低密度ポリエチレンの一軸配向が 環境応力破壊に及ぼす効果[†]

小形 信男* 南本 政司** 吉田 幸吉**

Effect of Uniaxial Orientation on Environmental Stress Cracking in Low-Density Polyethylene

by

Nobuo OGATA, Masashi MINAMIMOTO and Koukichi YOSHIDA

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui)

In order to evaluate the effect of uniaxial orientation on environmental stress cracking (ESC) in crystalline polymers, drawn samples were prepared from low-density polyethylene. The features of ESC in these samples were investigated under methanol environment. From the experiment, the following results were obtained: (1) The fracture angle increased with increasing the draw ratio and the change was distinct at low draw ratio. (2) In the experiment under a constant load, the crack length markedly increased to a critical value with increasing time. (3) The fracture surface was markedly changed with increasing the draw ratio. (4) The resistance to fracture increased with increasing the draw ratio and then decreased.

These experimental data were analyzed by considering the change of the stress distribution around a crack tip with drawing. Then, the following conclusions were reached: (1) The fracture angle is determined by the direction of largest negative hydrostatic pressure. (2) The resistance to cracking in uniaxially oriented samples can be qualitatively predicted from the calculation of the stress distribution around a crack tip.

(Received Mar. 16, 1982)

キー・ワード：異方性高分子，繊維化，負の静水圧

1 緒 言

筆者らは、繊維を含む結晶性高分子材料の破壊挙動について検討を行っており、この材料は、熱履歴および延伸により、著しくその機械的性質を変化させることがよく知られている。前報^{1)~3)}において、熱履歴が環境応力破壊 (ESC) に及ぼす効果を検討した。本報では、分子配向の効果について検討する。

分子配向が破壊に与える影響について、古くから多くの研究がなされており、延伸された方向にはクラックが容易に成長するのに対して、これと垂直方向には難しいことがよく知られている。この原因について多くの機構が提案されているが、不明な点も多いように思われる。分子配向が破壊に及ぼす効果をもっとよく理解するため、一軸延伸された低密度ポリエチレンの ESC について明らかにする。

2 実 験

2・1 試料

低密度ポリエチレン (昭和油化, sholex 141) を試料とした。このチップを 150℃でメルトプレスし、その後、水中で急冷し、厚さ約 0.5 mm の薄板を作製した。この薄板を約 2 週間、室温にて放置し、70×115 mm の矩形に切り出し、この試料を二軸延伸機 (岩本製作所, ビストロン) によりひずみ速度 27%/min で一軸延伸した。延伸温度は 60℃であり、任意の延伸率まで伸長された試料はその温度で 1 時間放置し、その後、温度を室温まで徐々に下げて延伸試料を得た。各試料の延伸率は、試料を延伸機よりはずし、2 週間後に、試料中央部のマーク長さ変化より求めた。このように延伸率を決めた理由は、試料全体の延伸率の増加に伴って、試料内の延伸率の不均一性が增大するためである。上記の方法により、おおまかに 5 種類の延伸率の異なる試料を作製した。Sample 1 は未延伸試料、Sample 2 は 5.4 %、Sample 3 は 16.6 %、Sample 4

[†] 原稿受理 昭和57年3月16日

* 正 会 員 福井大学工学部 福井市文京三丁目

** 福井大学工学部 福井市文京三丁目

は35%, Sample 5 は70%延伸試料である. これらの延伸率は平均値であり, これらの延伸率範囲内では, 試料はネッキングを生じなかった. 延伸に伴い, 当然, 試料厚さが減少し, 平面ひずみから平面応力状態に変化するはずであり, 実験結果の解析の際, 十分考慮されなければならない. 延伸率の異なる試料の広角X線回折写真を Fig. 1 に示す. 延伸率の増加に伴って, 結晶配向度が増加しているが, 完全な一軸配向状態ではない. 得られた延伸試料を延伸方向と垂直に 40 mm 幅に切り出し, その長辺の一端の中央に延伸方向と垂直に両刃カミソリ(厚さ約 0.26 mm)により初期ノッチ (5~7 mm) を入れ, いわゆる SEN 試料を作製し, その後, 2 週間室温にて放置した.

Fig. 1. Wide angle X-ray photographs of the samples used.

2・2 実験装置および実験方法

定荷重および定速伸長破壊が環境剤中で行えるように浸漬装置を作製し, これをテンシロンに取り付けた. 環境剤としてメタノールを選び, 破壊実験は次の要領で行った. 試料の延伸軸方向に荷重方向を一致させ, ゲージ長 80 mm でテンシロンのチャックに試料を取り付け, その後, メタノールを注ぎ, 10分間, 試料を環境中に放置し, 実験条件に従って, 試料に荷重を与えた. 環境温度は15℃であり, 定速伸長速度は5mm/min である.

3 結果および考察

3・1 破壊の特長

空気中および環境剤中でクラックが成長する様子を Fig. 2 に示す. 空気中では, クラック先端が丸くなり

Fig. 2. Photographs of the crack tip of the samples subjected to constant load: (a) Sample 5 in air; (b) Sample 1 in environment; (c) Sample 4 in environment; (d) Sample 5 in environment.

応力集中が生じにくく, 環境剤中では, 応力集中が生じていることがわかる. 未延伸試料の場合, 初期ノッチの延長線方向にクラックが成長するのに対し, 高延伸試料の場合, 初期ノッチとある角度をもって, クラックが成長することがわかる. このようなクラック成長の特長を明らかにするため, 定荷重下で, クラック成長速度を測定した. 高延伸試料では, クラックは初期ノッチ方向とある角度をもって成長するため, クラック成長長さは初期ノッチ方向にクラック長さを投影して求めた. Fig. 3 に見られるように, 未延伸試料では, その長さが連続的に増加し, 一方, 延伸試料では, クラック成長長さは急激に増加し, その後, 一定になっている. 延伸試料において, クラックが成長しなくなる原因は, クラック先端の形状が, クラックの成長に伴って複雑になり, 応力集中が生じにくくなるためであろう. この形状変化も, 延伸材料の延伸方向と垂直方向の破壊抵抗が大きい理由の一つと考えられる.

延伸率の異なる5種類の試料を環境中で定速伸長し, クラックが成長開始する時間を読み取り顕微鏡でクラック先端を観察して求め, この値よりクラックが成長開始するときの試料ひずみ ϵ_0 および応力 σ_0 を求めた. Fig. 4 は, この際の試料の応力・ひずみ曲線を示

Fig. 3. Change of crack growth length with time: Sample 1, $\sigma=0.17\text{kgf/mm}^2$; Sample 4, $\sigma=0.33\text{kgf/mm}^2$; Sample 5, $\sigma=0.37\text{kgf/mm}^2$.

Fig. 4. Stress-strain curves of the samples. The arrow indicates a critical point where a crack starts to grow.

す。Sample 1 および 2 の応力・ひずみ曲線の傾向は、少し傾きが Sample 2 の方が低いようであるが、他の曲線と少し違いが見られた。すなわち、この二つの試料を除くと、延伸率の増加に伴って、曲線の傾きは増加している。初期ノッチ長さは 5~7 mm の範囲内でばらつきがあるため、これを補正する意味で、次式により、クラックの成長開始時の臨界応力拡大係数 K_c を求めた。

$$K_c = \sqrt{a_0 \sigma_c} Y \quad (1)$$

$$Y = 1.99 - 0.41(a_0/W) + 18.70(a_0/W)^2 - 38.48(a_0/W)^3 + 53.85(a_0/W)^4$$

ただし、 a_0 は初期ノッチ長さ、 W は試料幅を示す。

Fig. 5 は試料の延伸率と ϵ_c および K_c の関係を示す。延伸率 20% 前後で ϵ_c は最大を示し、 K_c は明確ではないが、40% 程度で最大を示す。予備実験においても、同様な傾向が見られたため、この結果は正しいと

Fig. 5. Changes of K_c and ϵ_c with elongation of the sample.

考えている。 ϵ_c および K_c の最大を示す位置が異なる原因は、現在、不明である。いずれにしても、 K_c および ϵ_c が最大を示すため、延伸率の低い場合、破壊に対する抵抗力が大きく、さらに延伸率が増加すると、この抵抗力は減少すると考えられる。 K_c の算出の際、弾性体を仮定したが、ポリエチレンのような材料にはその適用性に本質的に問題があると考えられる。しかし、 ϵ_c の値は Fig. 5 に見られるように、最大でも 3% 以下であるため、ある程度、弾性体を仮定しても合理的であろう。

延伸率の異なる試料を定速伸長破壊させ、クラック成長方向を求めるため、顕微鏡下で、落射法により、クラック先端近傍の写真を破壊終了後、撮った。Sample 4, 5 は初期ノッチ方向に対して、対称に 2 方向にクラックが成長したのに比べ、Sample 3 では、一方向にしかクラックが成長しない場合も多く見られた。これらの写真より、初期ノッチの延長線とクラックのなす角を破壊角と定義し、試料の延伸率と破壊角の関係を調べた。Fig. 6 に見られるように、破壊角は延伸率の低い所では、0 度を示し、さらに延伸率が増加すると急激に増加し、その後、単調に増加している。Sample 3 の結晶配向状態がほとんど等方的であるの

Fig. 6 Change of fracture angle with elongation of the sample.

Fig. 7. Fracture surfaces of the samples.

に、破壊角が大きいことは注目に値する。Curtis¹⁰⁾の実験結果を考慮すると、破壊角が急激に変化することが、結晶性高分子材料の特徴であるかも知れない。

Fig. 7 は、延伸率の異なる試料の破面を走査型電子顕微鏡で観察した結果である。延伸試料は、イオンスパッタの際、変形を生じ、特に、高延伸試料 (Sample 5) で著しかった。未延伸試料 (Sample 1) の場合、破面のあらさは全体にわたって均一であり、Sample 1 と 2 のそれぞれの破面の間には明確な差異は見られなかった。Sample 3 の破面には、大きく塑性変形した物質がフィルム両面近傍に見られ、破壊抵抗が大きいと推定され、Fig. 5 の ϵ_e の変化によく対応している。

Sample 4, 5 には、よく発達したフィブリル構造が、ところどころに見られた。これは光学顕微鏡でも一部観察された。また、これらの試料では、Sample 3 の

ような著しい塑性変形の跡は見られず、比較的ぜい性的に破壊したと考えられる。

3・2 クラック先端近傍の応力分布

延伸による前述の破壊特性変化を考察するため、クラック先端近傍の応力分布を求める。高分子材料は一般に非線型粘弾性体であるが、本研究では、線型弾性体を仮定し、また、一軸延伸により、材料は直交異方性になるとする。以上の仮定より、 x - y 方向に直交異方性を示す¹¹⁾弾性体の応力・ひずみの関係は次式で与えられる。

$$\begin{Bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{21} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} \quad (2)$$

ただし、 $A_{11} \sim A_{66}$ はコンプライアンスを示す。

式(2)で示される材料のクラック先端近傍の応力は次式¹²⁾で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= \frac{K_{Ia}}{\sqrt{2\pi r}} R_e \left[\frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \left\{ \frac{\mu_2}{(\cos \theta + \mu_2 \sin \theta)^{1/2}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\mu_1}{(\cos \theta + \mu_1 \sin \theta)^{1/2}} \right\} \right] \\ \sigma_y &= \frac{K_{Ia}}{\sqrt{2\pi r}} R_e \left[\frac{1}{\mu_1 - \mu_2} \left\{ \frac{\mu_1}{(\cos \theta + \mu_2 \sin \theta)^{1/2}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\mu_2}{(\cos \theta + \mu_1 \sin \theta)^{1/2}} \right\} \right] \\ \tau_{xy} &= \frac{K_{Ia}}{\sqrt{2\pi r}} R_e \left[\frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \left\{ \frac{1}{(\cos \theta + \mu_1 \sin \theta)^{1/2}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{(\cos \theta + \mu_2 \sin \theta)^{1/2}} \right\} \right] \\ K_{Ia} &= \sqrt{\pi a} \sigma_\infty \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ただし、サフィクス x は初期ノッチ方向、 y は荷重方向をそれぞれ示す。 R_e は実部、 θ は x 軸からの方位角、 r はクラック先端からの距離、 a はクラック長さ、 σ_∞ は応力をそれぞれ示す。また、 μ_1 および μ_2 は次式の解である。

$$A_{11}\mu^4 + (2A_{12} + A_{66})\mu^2 + A_{22} = 0 \quad (4)$$

x 軸上のみに注目すると

$$\sigma_x = \frac{K_{Ia}}{\sqrt{2\pi r}} \sqrt{\frac{A_{22}}{A_{11}}}, \quad \sigma_y = \frac{K_{Ia}}{\sqrt{2\pi r}} \quad (5)$$

を得る。 y 方向に延伸された試料では、 $A_{22} < A_{11}$ が成立すると考えられるため、 x 軸上の σ_x は異方性化が進むと減少し、応力集中が生じにくくなる。等方性材料の場合、 $A_{11} = A_{22} = 1.0$ 、 $A_{12} = -\nu$ 、 $A_{66} = 2(1+\nu)$ である。ただし、 ν はポアソン比であり、 A_{11} 以外のコンプライアンスは A_{11} との比で示してある。 y 方向に延伸することにより、上記の四つのパラメータは変化すると考えられるが、本研究では、 A_{22} のみが減少する場合を考える。Fig. 8 は $A_{11} = 1.0$ 、 $A_{12} = -0.3$ 、 $A_{66} = 2.6$ として、 A_{22} を変化させた場合の主応力の和

Fig. 8 Calculated values of P as a function of azimuthal angle θ and A_{22} .

$P = \sigma_1 + \sigma_2$ を角度 θ に対してプロットした結果である。ただし、真の値はグラフの P の値に $K_{Ia}/\sqrt{2\pi r}$ を乗じなければならない。 A_{22} の減少に伴って、 P の値が最大になる位置が明確になり、この位置も高角側に移行している。また、この位置の P の値は、はじめ減少し、その後、増加している。もちろん、 A_{22} の減少は y 方向の弾性率が x 軸方向のそれよりも大きくなることを意味し、延伸率の増加に対応する。本研究では、 $A_{11} \sim A_{66}$ の測定は行わなかった。この理由は、延伸による残留応力が当然無視できなく、実験値と計算値の一致が期待されないからである。以上の計算では、 A_{22} を変化させた場合のみであるが、この計算より、 y 方向の延伸により P の最大を示す位置が高角側に移動し、 P の値がはじめ減少し、その後、増加することが実際に生ずる可能性があることは認めてよいと思われる。

Fig. 9 は $A_{22} = 1.0$ 、 $A_{13} = -0.3$ 、 $A_{66} = 2.6$ の値に固定し、 A_{11} を減少させた場合の、 P の値を x 軸からの方位角 θ の関数として、求めた結果である。 A_{11} が減少することは、 x 方向の弾性率が増加することを意味し、延伸方向と初期ノッチ方向が一致することを示唆している。 P の値は x 軸上で最大を示し、この値は A_{11} の減少に伴って増加し、応力集中が起きやすくなることが考えられる。Fig. 8, 9 により、延伸がクラック成長に及ぼす効果がある程度推測できる。

Fig. 9. Calculated values of P as a function of azimuthal angle θ and A_{11} .

分子配向が破壊に及ぼす効果についての総説が Kambour⁵⁾ によりなされており、延伸された方向には破壊抵抗が小さいこと、および、その理由として、分子レベルの機構が種々提案されている。しかし、上記の議論よりわかるように、延伸による破壊抵抗の変化は、クラック先端の応力分布状態が延伸により変化する

るためであるとも考えられ、このような機構も重要な因子であろう。Ivanova¹⁰⁾らは、近年、分子鎖と垂直方向のクラック成長抵抗の大きくなる原因を検討し、その原因は配向強化機構にあるとしているが、その機構の生ずる原因はかならずしも明確でないように思われる。

3・3 延伸材料の破壊機構

非晶性高分子材料の衝撃破壊試験において、破壊角は試料の複屈折率の増加に伴って、増加することが知られている。結晶性高分子材料の場合においても、前述したように、延伸率の増加に伴って破壊角が増加している。これらの事実は、破壊角を決める主因が結晶性材料特有の現象（フィブリル化¹³⁾）と直接結びつかないことを示唆している。ネッキング終了後にフィブリル構造ができることを考慮すれば、この結論は妥当であると考えられる。Fig. 8 に見られるように、材料の異方性が増すと、 P の最大を示す方位角が増加しており、これは Fig. 6 の実験結果と定性的に一致し、 P の最大方向にクラックが成長したと考えられる。一般に、ESC¹⁴⁾は負の静水圧により促進されることが知られており、この効果が延伸された材料にも見られたと考えられる。換言すると、延伸された材料の破壊角は、負の静水圧が最大を示す方向により決まると考えられる。延伸率の低い場合、比較的破壊に対する抵抗力が大きく、その後減少を示した (Fig. 5)。この理由は、Fig. 8 に見られるように、 P の最大値が A_{22} の減少に伴って減少し、その後増加するためであろう。

以上のように、簡単な材料の力学モデルで延伸された材料の破壊特性が、かなり推定できるようである。今後、北川¹⁵⁾や成沢¹⁶⁾らの研究結果を考慮し、二軸延伸された材料に前述の力学モデルを適用し、配向効果をさらに明らかにしなければならない。このような研究を通して塑性がポリエチレンの破壊に及ぼす効果が、もっと明らかにされると思われる。

4 結 論

結晶性高分子材料の延伸が、ESC に及ぼす効果を現象論的に明らかにした。(1)破壊角が延伸率の増加に

伴って、はじめ変化なく、その後急激に増加し、さらに単調に増加する。(2)定荷重下での実験において、延伸材料中のクラックは急激に成長し、その後成長が止まる。(3)破壊抵抗は延伸により増加し、その後減少する。(4)延伸率の増加に伴って、破面は著しく変化する。

これらの実験結果とクラックを取り囲む応力分布状態を考慮することにより、次の結論を得た。(1)破壊角は、延伸材料においても負の静水圧が最大になる方向により決まる。(2)延伸材料において、延伸方向と垂直方向に進むクラック成長の抵抗力が大きい理由として、クラックを取り囲む応力分布状態が分子配向により変化するためであることを推定した。

参 考 文 献

- 1) N. Ogata, S. Dougasaki and K. Yoshida, J. Appl. Polym. Sci., **24**, 837 (1979).
- 2) N. Ogata, S. Dougasaki and K. Yoshida, J. Text. Inst., **70**, 390 (1979).
- 3) 小形信男, 吉田幸吉, 材料科学, **18**, 240 (1982).
- 4) 小形信男, 吉田幸吉, 高分子論文集, 投稿中
- 5) R. P. Kambour, J. Polym. Sci., D, **7**, 1 (1973).
- 6) 成沢郁夫, プラスチック, **30**, 9 (1979).
- 7) G. Ivanova, M. Raab and Z. Pelzbauer, J. Mater. Sci., **16**, 3381 (1981).
- 8) H. A. EL-Hakeem and L. E. Culver, J. Appl. Polym. Sci., **22**, 2691 (1978).
- 9) H. F. Brown and J. E. Srawley, ASTM STP, 410 (1966).
- 10) J. W. Curtis, J. phys. D, **3**, 1413 (1970).
- 11) R. F. S. Hearmon, "An Introduction to Applied Anisotropic Elasticity", p. 33 (1961) Oxford University Press
- 12) P. C. Paris and G. C. Sih, ASTM STP, 30 (1965).
- 13) A. Peterlin, Int. J. Fract., **11**, 761 (1975).
- 14) 大出義仁, 高分子, **30**, 853 (1981).
- 15) 北川正義, 小河 弘, 材料, **25**, 38 (1976).
- 16) 成沢郁夫, 石川 優, 村上 勉, 小川敬之, 高分子論文集, **36**, 543 (1979).