γ 線照射ならびに圧延をうけたポリエチレンの 引裂抵抗特性について*

恒川義徳**, 栗谷丈夫**, 小島公平**

Effects of Irradiation and Rolling on the Tearing Properties of Polyethylene

by Yoshinori TSUNEKAWA, Jōbu AWATANI, and Kōhei KOJIMA

1. 緒 言

ポリエチレンの物理的および化学的性質に及ぼす放射線照射効果の研究は海外はもちろん、国内においてもかなり多くなされていて、その成果が次々に発表されている。たとえばポリエチレンの弾性率⁽¹⁾や引張強さ⁽²⁾は照射によって次第に大きくなり、特に高温特性の改善が著しい。またポリエチレンを長期にわたって使用する場合に問題になる応力き裂⁽³⁾も照射によって改善される。これらの性質変化は照射によってポリエチレンの分子間に架橋が生じたことに起因している。

一方ポリエチレンを圧延すれば、その分子は配向し圧延前のそれとは異なった性質になる。著者らはポリエチレンにγ線を照射し、また圧延を施してその引張試験⁽⁴⁾を行なったが、さらに引裂試験を行なってその特性を調べた。その結果を報告する。

2. 試験片および試験方法

厚さ 2 mm, 23°C における密度が 0.927 の低圧法ポリエチレンの板および、この板に圧延と照射のいずれかか、または両方を与えたものを試料として用いた。圧延したものについては圧延方向に対して引張りの方向が 0°, 45° および 90° であるように試験片を打抜いた。圧延加工は 5 in の径、周速が 11 cm/min の 2 段ロールを用い圧延温度が 115°C の下で行なった。γ線照射は Co⁶⁰ を用いて水中で行なった。線量率は照射後圧延した試料では 1.5×10^5 r/h, 圧延後照射した試料および圧延をしない試料では 1.2×10^5 r/h である。この線量率の差は故意につけたものではなく、照射装置の関係上やむをえず生じたものであって同じであるのが望ましい。しかしこの程度の差は照射効果に

影響しないとみてよい^{(5)~(7)}。なおγ線照射、圧延、試験片の打抜きなどの加工後は、すべての試料について 100°C 1 時間の熱処理を行なって加工後の材質の安定化をはかった。

引裂試験の方法は日本工業規格にしたがった。すなわち、規定の形状の引裂試験片を打抜刃で打抜き、それに 20 cm/min の一定速度で引張りを与え、その試験片が切断したときの荷重 kg をもとの試験片の厚さ mm で割った値を引裂抵抗 kg/mm とした。なお圧延も照射もしない試験片の引裂抵抗に対する各試験片のその比を引裂抵抗比と呼ぶことにした。これらの試験はすべて 30°C の一定温度の下で容量 100 kg のインストロン試験機を用いて行なった。

3. 試験結果

3.1 照射された試験片 試料に照射のみ与えた場合には第 1 図に示されるように、引裂抵抗比は照射量が増すにつれて逆に減少している。同図には引張試験の結果における降伏応力比も併記されているが、図より明らかなように引裂抵抗比とは逆に降伏応力比は増大している。

3.2 圧延された試験片 圧延を施せば試料は圧延率とともにしだいに方向性を増す。第 2 図に示されているように圧延方向に対して 0° 方向に打抜いた試験片の引裂抵抗比は圧延率の増加とともに急激に上昇している。45° 方向の試験片では、はじめはゆるやかに上昇し、ある圧延率の下で最大値になってのち減少している。これに対して 90° 方向の試験片では圧延率とともに抵抗比はゆっくり減少する。

3.3 照射および圧延された試験片 50% 圧延後照射された試験片についての試験結果を第 3 図に、また照射後 50% 圧延された試験片の試験結果を第 4 図に示す。照射量が増すにつれてポリエチレンの架橋度がしだいに進むので、そのために圧延の加工が困難に

* 昭和 35 年 4 月 3 日 第 37 期通常総会講演会において講演、原稿受付 昭和 35 年 5 月 30 日。

** 正員、大阪大学産業科学研究所(堺市北花田町 555)。

なってくる。第4図では最大照射量が 80 Mr (Mega roentgen) であり, これ以上の照射量をうけた試験片についての試験結果が省かれている。これは 80 Mr 以上に照射した試料では, もはや 50% の圧延ができなくなったためである。

4. 考 察

ポリエチレンは放射線の照射によってその分子に架橋を生じその結果, 引張強さは線量とともにある限度まで上昇するが, 照射と圧延の二つの加工を施した場合にもやはり引張強さは上昇⁽⁴⁾する。しかしながら引裂抵抗は照射のみを施した場合でも, 照射と圧延をと

もに施した場合でも, 照射量が増すにつれて減少している。それは引裂抵抗試験では切欠き効果が大きく影響するためであろうと考えられる。ただ例外として, 圧延方向に対して 90° 方向の試験片では照射量が 40 Mr のところで, かって引裂抵抗比が上昇しているが, その理由は明らかでない。

照射のみ施した試験片の破断後の写真を第5図に示した。引張試験においてもそうであったように引裂試験においてもやはり照射量が増すにつれて伸びはしだいに減少し, 照射量が 80 Mr に達すれば伸びはほとんど生じないで破断に至っている。架橋によってポリエチレンが網状化したためであろう。

圧延のみを施した場合には第6図にみられるように, 圧延方向に対して 0° 方向の試験片では 0° 方向

第1図 照射された試験片

第2図 圧延された試験片

第3図 50% 圧延後照射された試験片

第4図 照射後 50% 圧延された試験片

すなわち引張方向と平行な方向に切断する。45° 方向の試験片では引張方向に対し 45°, 90° 方向の試験片では 90° 方向に切断し、それぞれ圧延方向に平行に切断している。これは圧延加工をうけたためにポリエチレンの分子が配向を示しその結果、配向方向に対して垂直な方向の強さが一番小さくなるためであろう。この破断の方向性は圧延率が小さくなればもちろん減少する。なお破断の方向性は照射量が増すにつれてしだいに減少し、0° 方向、45° 方向の試験片はともに、ある照射量以上になれば引張方向に対して垂直つまり

90° 方向の試験片と同じような破断を示すようになる。しかし照射によって破断の方向性が失なわれる傾向は、同一照射量および同一圧延率の下では、圧延後照射した試験片より照射後圧延した試験片のほうが顕著である。第 7 図および第 8 図はこれを示したものである。第 7 図は照射後 50% 圧延した試験片の破断後の写真であって、20 Mr 照射された第 7 図 (a) では、まだはっきり方向性が認められるが、照射量が増して 40 Mr 照射の (b), 60 Mr 照射の (c) としだいに方向性を失ない、80 Mr 照射された (d) ではほ

A : 0 Mr, B : 20 Mr, C : 80 Mr
第 5 図 照射のみをうけた試験片

D : 0° 方向, E : 45° 方向, F : 90° 方向
第 6 図 圧延のみをうけた試験片

G : 0° 方向, H : 45° 方向, I : 90° 方向
(a) 20 Mr

J : 0° 方向, K : 45° 方向, L : 90° 方向
(b) 40 Mr

M : 0° 方向, N : 45° 方向, O : 90° 方向
(c) 60 Mr

P : 0° 方向, Q : 45° 方向, R : 90° 方向
(d) 80 Mr

第 7 図 照射後 50% 圧延された試験片

とんど方向性は消失している。これに対して圧延後照射した第8図では、照射により方向性が失なわれる傾向は弱く、照射後圧延した試験片の方向性がほとんど消失したとみられる第7図(d)と同じ照射量の80 Mrを与えても、45°方向の試験片の方向性はまだはっきり認められる。さらに照射量を増して第8図(d)のように200 Mr照射してもなお方向性は消失しない。

以上の傾向は照射後圧延した試験片および圧延後照射した試験片の引裂抵抗比と照射量の関係曲線からも明らかに認められる。すなわち、20%圧延の場合でも50%圧延の場合でも、照射によって0°方向、45°方向および90°方向の試験片の引裂抵抗値が接近する傾向、つまり方向性が失なわれる傾向は、照射後圧延した試験片のそのほうが圧延後照射した試験片のそれよりも顕著である。著者らがさきに行なった引張試験⁽⁴⁾の結果においても以上のことがらを満足していた。これは配向した分子を架橋によって網状化したものと、さきに網状化した分子をそのち配向させたものという概念で比較して考えれば理解できよう。

5. 結 び

放射線照射および圧延がポリエチレンの引裂抵抗に及ぼす影響について調べ、特に照射後に圧延したものと圧延後に照射したものの性質の差異について調べ、それがさきに行なった引張試験の結果得られた傾向と同じであることを明らかにした。

おわりにのぞみ御懇切な御指導を賜った大矢根守哉助教授(現在、神戸大工)に厚くお礼申し上げる。

文 献

- (1) A. Charlesby & N.H. Hancock, *Proc. Roy. Soc. Lond., Ser. A*, **218** (1953), 245.
- (2) Elliott J. Lawton, J.S. Balwit & A.M. Bueche, *Indust. Engng. Chem.*, **46**, 8 (1954), 1703.
- (3) P. Hitmair, H.F. Mark, & Robert Ullman, *J. Polymer Sci.*, **33**, 126 (1958), 505.
- (4) 恒川, 大矢根, 小島, 第36期通常総会講演会前刷集, No. 2 (昭34-4-3), 95; *J. Polymer Sci.* に掲載の予定.
- (5) C.D. Bopp & O. Sisman, *Nucleonics*, **13**, 10 (1955), 51.
- (6) G.J. Atchison, *J. Polymer Sci.*, **34** (1959), 557.
- (7) B.G. Harper, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 6 (1959), 363.

第8図 50% 圧延後照射された試験片