ポリイミド樹脂の引張特性ならびに破壊靱性の分子量依存性*

納 富 充 雄^{*1}, 稲 葉 尚 士^{*2}, 岸 本 喜 久 雄^{*3}
渋 谷 寿 一^{*3}, 森 田 淳^{*4}, 吉 田 育 紀^{*4}

The Effect of Molecular Weight on Tensile Property and Fracture Toughness of the Polyimide Resin

Mitsuo NOTOMI, Hisashi INABA, Kikuo KISHIMOTO,
Toshikazu SHIBUYA, Atsushi MORITA and Yasunori YOSHIDA

The effects of molecular weight on mechanical properties of the thermoplastic polyimide are investigated. The specimens which have 4 different molecular weights (M_w) ranging from 2.5×10^4 g/mol to 3.8×10^4 g/mol are prepared. Young's modulus, tensile strength and Poisson's ratio are determined by the tensile tests. To obtain the fracture toughness, J_{IC} the multiple specimen method is applied since the crack propagation occurs in a stable manner. Although Young's modulus, tensile strength and Poisson's ratio are almost constant over the range of M_w tested, the J_{IC} increases with the increase of molecular weight. The rib-like pattern and the river-like pattern are observed on the fracture surfaces of lower and higher M_w specimen, respectively. These observations indicate that the crazes significantly grow for the specimens with higher M_w . This is considered to be the reason for the increase of fracture toughness. The relationship between the fracture toughness and molecular weight is obtained based on Kusy and Turner.

Key Words: Polymer Materials, Material Testing, Tensile Properties, Fracture Toughness, Polyimide, Molecular Weight, SEM Observation

1. 緒 言

高分子材料は金属材料と比較して、重量比強度の点で優れており、なかでも熱可塑性高分子材料は射出成形加工が可能であり、寸法安定性が高い等の利点を有していた。しかし、剛性や耐熱性に関する使用条件の制約が厳しく、破壊靱性や疲労特性が十分に把握されていないため、構造部材としての使用するのに不利な点もあった。最近、高温や真空状態においても十分な強度を維持するポリイミド(PI)系の熱可塑性高分子材料が開発され、航空・宇宙構造部材としての利用が期待されている。この材料を金属材料の代替部材として使用するためには、その引張特性、破壊靱性ならびに疲労特性等を明らかにすることが不可欠である。一般に熱可塑性高分子材料の機械的特性は分子量、架橋、枝分かれ、結晶化度、結晶形態、分子配向などの高次構造因子の影響を強く受けることが知られている⁽¹⁾。特に分子量は、射出成形における加工性という点

において、その流動性を決定する重要な因子であるだけでなく、最終製品における材料の機械的特性に影響を及ぼすので、この因子と機械的特性の関係を解明することが重要となる。

Berry⁽²⁾は、PMMAにおける分子量 M と破壊エネルギーの関係を測定した。また、Kusy と Turner⁽³⁾は、高い分子量のPMMAを照射劣化させることで分子量をコントロールし、広範囲にわたる分子量の試験片を作製し、破壊試験を行っている。その結果、破壊エネルギーは上向きに凸の分子量依存性を有することを示した。彼らは後にこの結果を基にして、破壊エネルギーの分子量依存性を理論的に導いている⁽⁴⁾。

このように比較的分子量の操作しやすいPMMAを用いた研究は幾つかなされており、破壊靱性が分子量に大きく依存することが示されている。しかし、PIに関して、引張特性、破壊靱性、疲労特性など機械的特性全体にわたる分子量依存性についての報告はほとんどない。そこで、本研究では分子量の異なる熱可塑性PIを供試材として、引張試験ならびに破壊靱性試験を行い、分子量が材料の引張特性および破壊靱性におよぼす影響について調べた。さらに、破壊に必要なエネルギーは新たに創成される面

* 1996年10月3日 平成8年度材料力学部門講演会において講演、原稿受付 1998年2月9日。

^{*1} 正員、明治大学理工学部(☎214-8571 川崎市多摩区東三田1-1-1)。

^{*2} 東京工業大学大学院 [現:三井化学(株)]。

^{*3} 正員、東京工業大学工学部(☎152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)。

^{*4} 三井化学(株)(☎247-8567 横浜市長区笠間町1190)。

E-mail: notomim@isc.meiji.ac.jp

の表面エネルギーと分子鎖の引き抜きに費やされるエネルギーの和で表されると仮定して分子量と破壊靱性の関係を求め、試験結果と比較した。

2. 方 法

2.1 供試材 本研究で用いた材料は、重量平均分子量の異なる4種類の熱可塑性ポリイミド樹脂である。光散乱法で測定した重量平均分子量を表1に示す。各材料は便宜上A,B,C,Dの記号で表わす。この分子量の範囲は、A材よりも小さい分子量の材料は常温で個体を維持することが困難であり、D材よりも大きい分子量の材料は射出成形加工が不可能となるという理由から定められた。なお、D材は射出成形上の理由から10%の流動改良剤が添加されている。

引張試験で用いた試験片はプラスチックの引張試験方法(JIS K7113)に準じたダンベル型試験片で、射出成形によって最終形状に加工した。一方、破壊靱性試験では3点曲げ試験片とCT試験片を用いた。外形はフライス盤によって、ノッチは幅0.1mmあるいは0.6mmのブレードを用いて高精度精密切断機によって加工した。試験片形状は弾塑性破壊靱性 J_{IC} 試験方法(JSME S 001)で規定されている形状に準じた。それぞれの試験片形状を図1に示す。引張試験片と破壊靱性試験片の板厚はそれぞれ3.1mmならびに3.3mmである。

2.2 引張試験 試験は室温にて変位制御の負荷速度3.0mm/minで行った。試験片中央部に二軸ひずみゲージを貼付して負荷軸とその垂直方向のひずみを測定し、縦弾性係数 E とポアソン比 ν を決定した。また、応力-ひずみ関係から引張強さ σ_B を求めた。

2.3 破壊靱性試験 予き裂はノッチ先端にスライディング法(ASTM D5045-91a)にて導入した。試験は負荷速度を1mm/minとし、室温にて行った。全ての試験片においてき裂が安定成長したため、複数試験片方法(ASTM E813-89)によって破壊靱性値を決定した。除荷後、液体窒素で冷却して、試験片を破断し、ダイヤルゲージを備えたビデオマイクロスコープによって、初期き裂長さおよびき裂進展量を測定した。また、スパッタリング装置で試験片の破断部表面に金蒸着を施し、走査型電子顕微鏡(SEM)でき裂

(A) Tensile specimen

(B) Three point bend specimen

(C) CT specimen

Fig. 1 Dimensions of the specimens.

進展によって生成される破面形態を観察した。

3. 結 果

3.1 引張特性 引張試験より得られた各試験片における典型的な応力-ひずみ関係を図2に示す。応力が最大となるところで試験片はくびれを開始し、応力がひずみに対して一定となるところでくびれは両側に広がっている。D材は他の材料と比較して最大応力が大きく、破断ひずみが極端に小さくなった。

各試験片の E , σ_B ならびに ν を表2に示す。ここでは、数回行った試験によって求められた値の平均値を示している。これら引張特性の分子量依存性を示すために、それぞれの値をA材の値で無次元化した値と重量平均分子量の関係を図3に示す。これらの値はA,B,C材において、ほとんど相違がみられなかった。D材において E と σ_B が若干増加しているが、これはD材に添加されている流動改良剤の影響であると考えられる。これらの結果から、今回の重量平均分子量の範囲において、引張特性は分子量に依存しないと考えられる。

3.2 破壊靱性 図4に3点曲げ試験におけるC材の J 積分

Table.1 Molecular weight of the specimens.

Type	Molecular weight [g/mol]
A	2.5×10^4
B	2.8×10^4
C	3.0×10^4
D	3.8×10^4

Fig.2 Typical nominal stress-nominal strain curves of the specimens.

Table 2 Tensile properties of the specimens.

	A	B	C	D
E [GPa]	3.18	2.98	3.14	3.68
σ_B [MPa]	88.3	88.3	86.6	110
ν	0.395	0.399	0.390	0.382

Fig.3 Normalized tensile properties against molecular weight.

値とき裂進展量 Δa の関係を示す。各データ点を指数関数回帰線で近似することによって、き裂進展抵抗曲線を求め、0.2mm オフセットラインとの交点からき裂が進展を開始するときの J 積分値 J_{IC} を求めた。さらに、全ての試験片が寸法条件を満足していることを確認し、 J_{IC} を弾塑性破壊靱性値 J_{IC} とした⁽⁵⁾。このようにして得られた各試験片の J_{IC} を表3に示す。さらに、これら破壊靱性の分子量依存性を示すために、それぞれの値をA材の値で無次元化した値と重量平均分子量の関係を図5に示す。本研究における分子量の範囲では、重量平均分子量の増加とともに破壊靱性値が増加することが分かった。

3.3 破面観察 破壊靱性試験後の試験片に対して破面観察を行った。き裂進展部の形態はA材とB, C, D材で大き

Fig.4 Typical J_R curve of the specimens. This shows J_{IC} for SENB of material C equals to 6.8 kJ/m.

Table 3 Fracture toughness of the specimens.

J_{IC} [kJ/m]	A	B	C	D
SENB	3.0	5.7	6.8	**
CT	3.6	5.7	6.6	7.8

Fig.5 Normalized fracture toughness of SENB and CT specimens against molecular weight.

く異なり、B, C, D材はほとんど同じ形態を有していた。また、3点曲げ試験片とCT試験片の破面形態に相違はみられなかった。そこで、以下で示すSEM写真における破面の位置ならびに観察方向を図6に、3点曲げ試験片のA材からC材までの破面を図7に示す。A材では方向性のない短いフィブリルが数多く見られ、B, C, D材ではき裂進展方向に沿ったフィブリルが観察された。

4. 考 察

4.1 破面形態と分子量の関係 3.3節で示したように、破面は大きく分けて2つの形態があることが分かった。A材は方向性のない短いフィブリルが多数存在するものであり、B, C, D材はき裂進展方向に沿って成長したフィブ

Fig. 6 The direction and location of SEM observation shown in Fig. 7.

Fig. 7 SEM photographs of fracture surface. (a) shows the rib-like pattern of material A. (b) and (c) show the river-like pattern of material B and C, respectively.

リルが存在するものである。ここでは、前者をリブ状模様(Rib-like pattern)、後者を川状模様(River-like pattern)とし、それぞれの破面の特徴を図8に模式的に表す。

図8(a)で示されるリブ状模様は分子量が比較的低い試

Fig. 8 Schematic representation of fracture surfaces in obtained the rib-like pattern for material A and the river-like pattern for material B to material D. The bold arrows indicate the direction of crack growth.

験片の破面で観察される。分子量が低い試験片では、分子鎖一本あたりの絡み合い点の数が少ないため分子鎖の引き抜けが容易に起こる。そこで、試験片に負荷された荷重の増大とともに、き裂の先端の様々な場所で分子鎖の引き抜けによるフィブリルが生成する。これらのフィブリルが長く成長するためには、分子鎖末端等の欠陥が少ないことが必要であるが、低分子量の場合は材料中に含まれる分子鎖末端の確率が高くなるために、十分成長することができない。その結果、破面はフィブリル間隔が狭く、高さの低いリブ状模様を示すことになると考えられる。この破面形態はGrecoら⁽⁶⁾が行った衝撃破壊試験におけるPCの脆性破壊破面が示す形態と同様であり、本研究においてもA材試験片の破壊靱性値が他の試験片よりも低い値を示したことが、すなわち、 J_{IC} が低い値を示したことがと符合する。

一方、図8(b)で示される川状模様は分子量が比較的高い試験片の破面で観察される。分子量の高い試験片では、絡み合い点が多いため分子鎖の引き抜けが生じにくい。しかし、一旦引き抜けによってフィブリルが生成すると、分子鎖末端確率が低いため、フィブリル中に欠陥が存在する確率も低くなり、十分成長することができる。その結果、破面はフィブリル間隔が広く、高さの高い川状模様を示すことになると考えられる。また、リブ状模様が J_{IC} が低い値を示したことがと比較すると、川状模様は比較的延性に近い状態で試験片が破壊したことを示していると考えられる。

これら破面形態から、破壊靱性と分子量の関係を検討

する。分子量が高い試験片ほど、材料中に含まれる分子鎖末端確率が低くなる。分子鎖末端はフィブリル中において欠陥と考えられるので、この確率が低く抑えられている試験片ほど、破壊によって新生面が生成される際に、フィブリルが十分に成長する。フィブリルは分子鎖が表面から引き抜かれることによって生じ、この過程はエネルギーを消費するので、フィブリルが成長すればするほど材料の見かけの靱性が増大することになる。その結果、分子量が高い試験片ほど靱性が高くなったと考えられる。

4.2 破壊エネルギーと分子量の関係 前節で述べたように破壊靱性はフィブリルの引き抜けによって表面で消費される破壊エネルギーと密接な関係がある。ここでは、破壊エネルギー γ と弾塑性破壊靱性値 J_{IC} は等しいと仮定する。高分子材料の破壊エネルギー γ を、臨界重合度 p_c 以上の重合度を有する分子鎖のみが寄与するとして、以下の式で表す⁽⁴⁾。

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (1)$$

ここで、 γ_1 は新たな表面が創成されるのに必要なエネルギー、 γ_2 はフィブリルの引き抜けに費やされるエネルギーである。 γ_2 は p_c 以上の重合度を持った分子鎖の体積率 v_2 と分子鎖一本あたりの塑性変形に費やされるエネルギー γ_c の積で表される⁽⁴⁾とすると、

$$\gamma = \gamma_1 + v_2 \gamma_c = \gamma_1 + (1 - w_1) \gamma_c \quad (2)$$

ここで、 w_1 は重合度が p_c より低い分子鎖の重量割合である。ここで分子量分布が最確分布で表されるとすると、重合度 p の分子鎖の重量割合 $w(p)$ は、

$$w(p) = p / p_n^2 \exp(-p / p_n) \quad (3)$$

となる。ここで、 p_n は数平均分子量 M_n とモノマーの分子量 M_0 の比 M_n / M_0 である。 w_1 は $w(p)$ を0から p_c まで積分することによって得ることができる。

$$w_1 = \int_0^{p_c} (r / p_n^2) \exp(-r / p_n) dr \quad (4)$$

式(2)を式(4)に代入すると、

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_c (1 + p_c / p_n) \exp(-p_c / p_n) \quad (5)$$

本研究では、粘度測定法を適用して粘度平均分子量 M_v を求めた。最確分布の場合、 $M_w \doteq M_v = 1.89 M_n = 1.89 p_n M_0$ であり、モノマーの分子量 M_0 は450であるので、

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_c (1 + 850 p_c / M_w) \exp(-850 p_c / M_w) \quad (6)$$

となる。式(6)はポリイミド樹脂における J_{IC} と M_w の関係を表していると解釈することができる。ここで、 $\gamma_1 = 4.5 \times 10^{-4} \text{ kN/m}^{(7)}$ とし、式(6)を先の試験結果にフィティングすることによって、 $\gamma_c = 60 \text{ kN/m}$ と $p_c = 135$ を得た。ここで、D材試験片の結果は可塑剤の影響を受けてい

Fig.9 Fracture energy as a function of molecular weight.

ると考えて除外した。図9に両対数で表される破壊表面エネルギーすなわち J_{IC} と分子量の関係を式(6)の結果と併せて示す。試験に供した材料の分子量の範囲は狭いが、式(6)で求めた曲線は試験結果とよく一致している。さらに、図9より本材料の靱性値の上限は 60 kN/m と推定される。一般に、広い範囲にわたる分子量を有する試験片を準備することは、射出成形加工上の問題から、大変困難である。そこで、今回行った手順によって式(6)の係数を決定すると、広い分子量の範囲において、その材料の持つ破壊靱性値を推定することが可能であり、靱性値の上限を予測する手法として大変有効であると考えられる。

5. 結 言

4種類の分子量を持つポリイミド樹脂の機械的特性の分子量依存性を調べた。本研究で用いた分子量の範囲では、縦弾性係数、ポアソン比ならびに引張強さは分子量に依存しなかったが、破壊靱性は分子量の増加とともに増加した。電子顕微鏡観察の結果から、き裂先端におけるフィブリルの引き抜けによるエネルギーの消費機構が靱性を向上させていると考えられた。さらに、破壊エネルギーと分子量の関係式を本試験結果に適用し、本材の破壊靱性値の上限値を推定した。

参考文献

- (1) 例えば、Nielsen L. E., 小野木重治訳, 高分子と複合材料の力学的性質, (1976) 25-39 化学同人
- (2) J. P. Berry, J. Polym. Sci., A, Vol. 29, (1964), 4069-4076.
- (3) Kusy R. P., Turner D. T., Polymer, 15, (1974), 394-395.
- (4) Kusy R. P., Turner D. T., Polymer, 17, (1976), 161-166.
- (5) Standard Test Method for JIC, A Measure of Fracture Toughness, ASTM-E813-89, (1989).
- (6) Greco R., Astarita M. F., Dong L., Sorrentino A., Adv. Polym. Tech. 13, (1994), 259-274.
- (7) Berry, J. P., J. Polym. Sci., 50, (1961), 107-115