高分子材料の衝撃強さに 関連した二三の問題

中 村 孝 一*

本特集において、他の著者のふれていない問題について上記題目の下で少し述べてみたい。ここで取り扱う衝撃測定は特に断わり書のない場合は衝撃引張りに関するものである。

1. ぜい性の示度としての衝撃測定

ぜい性 (Brittleness) なる言葉はあらゆる材料に使われるその材料の強じん性、場合によっては耐衝撃性を知る一つの示度となっているが、その定義をはっきりして使われる場合はむしろ少ない。

プラスチックの場合はシャルピー、アイゾットなどの衝撃試験機で衝撃強さを測ることができるが、それが真の意味においてぜい性の示度であるかどうかについては若干の疑問が残る、本特集においても二三の著者が問題にされている。フィルム、またはシート状試料の場合は簡単な試験機もなく、また得られた測定値がいかなる意味を持つのか不明の場合が多い。

一般に Brittle という言葉は、破断伸度が小さい、衝撃抵抗が小さい、柔軟性がない、また強じん性、すなわちねばっこさを欠く場合に使われている。

フィルムは常温あるいは引張速度が非常に遅い(数mm～数10cm/min)試験ではかなりタフと思われても、試験速度が速くなったり低温になったりするとともに弱くなる場合が多い。たとえば、無定形のポリエチレンテレフタレート皮膜の破断伸度は、引張速度が100%/minの場合は約400%であるが引張り速度が500%/minに上ると15%前後に低下する。これと同じようなことが温度が低くなった場合、あるいは湿度が低下した場合にも認められる。強じんと思われるフィルムが取扱中に破れたり、包装中にクラックの入ることなどは皆きびしい環境条件下でのもろさに起因するものである。ポリエチレンは通常の試験条件では600%以上の破断伸度を持つが、

Rice bag drop 試験ではもちろん、通常の引張試験からは予想されたものとは相違する。ここで測定タイムスケールが材料のもろさを規定するための大きな要因になることがわかり、衝撃測定の必要性が認識された。ガラス転移域またはぜい化点を一つの境とし、それより高温では材料はタフであり、それより低い温度ではもろくなるという型式的な論も行なわれたこともあるが、ガラス転移点以下でも材料必しももろくならないことが多くの材料について調べられた。たとえば、マイラー・フィルムは-196°Cでもタフな性質を失わない。フィルムのぜい性判断の材料となる測定法として、高速引張試験(引張速度数m/secより数km/secまで)の他にRice bag drop test(米をつめた袋を約9ftの高さから落すもの)、衝撃抵抗の測定(弾丸により試料を破断し、その前後の弾丸の持つ運動のエネルギーの差から衝撃抵抗を求める)、破裂試験(圧搾空気を利用し試料の一定面積を破るに要する圧力を求める)などがある。上記のうち引張試験以外はいずれも2次元の引張りが行なわれるので、一次元の場合と相違して分子の配向の自由が押えられて塑性変形は起こりにくくなる。またタイムスケールに敏感となり、それぞれ材料のもろさの一面を表わすものと思われる。

Amborski, Mecca¹⁾らの結果にしたがってフィルムぜい性判断の測定法について考えてみたい。

第1表にRice bag drop testにおいてbagが床にふれ破断するまでの時間を示す。その時間が長いほどタ

第1表 Rice bag 落下試験による
フィルム破損時間

フ イ ル ム	時間間隔 (m-sec)
無定形ポリエチレンテレフタレート	3～4
線状ポリエチレン	3～4
高密度ポリエチレン (デュポン)	3～4
マイラーポリエステルフィルム (0.5mil)	5～7
サランコートセロハン (1.0mil)	5～7
サランコートマイラー (1.0mil)	12

* Koichi NAKAMURA 小西六写真工業株式会社化学
研究所応用物理研究室室長・工博
Some Problems on Impact Strength of High
Polymers

フであるが、サランを塗布した Mylar がいちばん値が高い。

次にぜい化速度あるいは限界ひずみ速度 (Critical strain rate, CSR と略記) の測定である。一般に測定タイムスケールを変更して測定をおこない、tough な物質が brittle に変わる速度をぜい化速度と呼んでいるが、Amborski¹⁾ らはひずみ速度でいい表わし、限界ひずみ速度と呼んでいる。第1図に示すごとく、あるひずみ速度で急激に破断伸度が低下する。線状および無定形ポリエチレンではCSRは明確である。他の試料ではCSRははっきりしない。

この CSR を分子配向時間 (molecular orientation time) なる概念で解釈してみよう。ポリマーを引張降伏点を越えた後分子が応力の方向に配向するには、ある有限時間が必要である。これはポリマー分子の形によるばかりでなく、結晶性、空間障害など、まわりの分子の影響を受ける。したがって配向時間というのは、多くの原子グループ、セグメントに対応したものとしての分布を持ったものとなるであろう (一種の緩和時間と考えてもよい)。最大の配向時間は緩速の引張試験の伸度 (最大) の値から求められ、それを τ_{max} とすれば、最小の配向時間 τ_{min} は CSR の値から、ある値よりも小さいところにあるということ で計算することが可能である。

CSR の値と計算から求めた τ_{min} の値を第2表に示す。この表から τ_{min} の大きいもの (1000 m-sec 以上) のものはもろく、10 m-sec 以下のものはタフであるということになる。もちろんこれは室温での値であるから τ_{min} の温度依存性も考慮しておくことは必要であろう。

デュポンでは標準のフィルムぜい性のテスト方法の一つとして圧搾空気による衝撃試験を行なっているが、た

第2表 代表的なフィルムの限界ひずみ速度 (CSR) と最小配向時間

(23.5°C 相対湿度 50%)

フ イ ル ム	CSR (%/min)	最小配向時間 τ_{min} (m-sec)
テレフタル酸共重合ポリエステルフィルム	5	2.5×10^6
無定形ポリエチレンテレフタレート	100	2.4×10^5
線状ポリエチレン	4,000	9.0×10^3
サランコートセロハン	200,000	1.2
テスラー PVF フィルム	>900,000	<6.0
ポリプロピレン	400,000	2.0
50マイラーポリエステルフィルム	>1,000,000	<6.0
ポリエチレン	>900,000	<1.8

だ一つの衝撃速度での結果は、ポリマーのぜい性に対して有効な情報を与えないといわれている。したがって温度変化とタイムスケールを変えての測定が必要となる。粘弾性における換算則が破断現象にも成立することが認められており、これがすべてのポリマーについて成立するとすれば、いずれか一つの測定を行なうことにより他を予測しうるので便利である。これについては後で述べる。圧搾空気による衝撃抵抗と CSR の関係を第2図に示す。ポリスチレンを除いては曲線の上にスムーズに乗り、両者間にリニアではないけれども関係があることがわかる。

2. 充てん剤効果

熱硬化性樹脂の中にガラス繊維などを入れて成形すると、その耐衝撃性が向上することは良く知られている。

ところで、ゴムに充てん剤を入れた場合の強化の挙動

を調べるには高速引張測定を行なう必要がある。橋かけの行なわれたポリウレタンゴムに 62.5% 容積分率のガラス球を混じた場合を考えてみよう。ガラス球の大きさは60~70 μ である。

第3図²⁾に応力-ひずみ曲線に対する引張速度の効果を示す。引張速度はひずみ速度にして0.74~1850/minの範囲である。測定温度は-29°C (ガラス転移点は-41°C)である。

(x) 無定形ポリエチレンテレフタレート, (O) サランコート・セロハン, (Δ) テスラー PVF フィルム, (□) マイラーフィルム, (●) 線状ポリエチレン, (■) 低密度ポリエチレン

第1図 限界ひずみ速度¹⁾ (CSR)

第2図 空気衝撃抵抗と CSR の関係¹⁾

第3図 充てん剤を入れたポリウレタンゴムの応力、ひずみ曲線と引張速度の関係²⁾

ひずみ速度が 1850/min の場合は、ひずみが 0.2 付近の点で降伏現象に似た挙動が観測される。

この場合試長が 12 cm として引張速度は約 3.6 m/sec である。したがってこれは衝撃波の影響ではない。衝撃波の効果については後で述べる。多くの場合ひずみ速度が増すとある限界速度以上では急激に破断ひずみが低下するが、この場合は高ひずみ速度域ではかえって破断ひずみの値が大きく、傾向としては耐衝撃性となっている。すなわちガラス球とポリマーの間に物理的な結合を生じ強化が行なわれたと見るべきであろう。

この場合各充てん剤容積について温度、時間換算則がなりたつことが知られた。したがってマスターカーブから高速の場合の挙動を衝撃波の影響のない範囲での予測が可能である。ここでは球形の充てん剤の結果であるが、繊維状の充てん剤は一般に熱硬化性樹脂などのものよりポリマーの衝撃強さを増す。これは繊維がノッチ点近傍の部分の応力を大きい容積にわたって分散させるためである¹²⁾。またクラックの伝播を停止させる役も演ずる。ポリスチロールに炭酸カルシウムのような充てん剤を入れた場合は衝撃強さを減ずることがある。これは充てん剤粒子の部分で応力集中が起こるためであろう。

3. Dry Adhesion の高速測定

これは直接高分子の衝撃強さということではなくてゴムの接着の問題に高速引張試験機を使った例である。

Dry Adhesion というのはタイヤ、あるいは消ゴムでも良いが、道路上あるいは紙の上でゴムを加圧し、それを動かそうと思ってもなかなかスリップしない。これはゴムと相手との間に接着が起こっているからであって、この現象を Dry Adhesion と呼ぶ。この現象を調べるにはゴムの変形回復速度よりも早い速度で引き上げなければならない。普通の手で引き上げたのではゴムの内部応力が回復を早める役割を演ずるからである。ゴムの回復速度は毎秒 4 m 程度であるからこの測定に必要な装置はゴムを物体に押しつけた後、高速度でサンプルを引離せ

るようなものでなければならない。Vickers³⁾ は Plastichon の衝撃試験機を使いこの測定を行なった。この試験機は最大 40 m/sec まで引張速度を上げうる。ブチルゴムを石の表面に 75 kg の圧力で押しつけた後、40 m/sec の速度で引離したときの時間と荷重の関係から、そのときの接着力は 150 kg であることがわかった。接着面積はコンタクトが必ずしも完全でないので正確に出すことはできないが、一平方 cm あたり 10.5 kg に相当する。

またブチルゴムを耐衝撃性のスチレンの表面に押しつけ約 17.5 kg/cm² の圧力を加えたとき、それを引き離すに要する力は 40 m/sec の引張速度のときに約 95 kg/cm²、38 m/sec の場合は 84 kg/cm² であることがわかった。

高速の引張試験機を使わなければこのような現象は観測できなかったであろう。第4図にブチルゴムと SBR の圧着時間 (圧力 1.8 kg/cm²) と接着力の関係を示す。

第4図 ブチルおよび SBR のスチレンに対する圧着時間と接着力の関係³⁾

4. 衝撃測定と強度予測

衝撃速度が数 m/sec 程度の場合は比較的簡単な装置で材料の衝撃強さを測ることができ、衝撃速度が 10 m を越えると装置が複雑となり、数 100 m 以上ともなれば衝撃波の影響が入り、信頼しうる値を知ることとはかなり困難と思われる。研究の途上あるいは高分子材料の設計資料を得る目的で、通常の引張試験の (数 cm/sec) の測定値から高速の場合を予知できうれば非常に便利であろう。

ところで、無定形ポリマーについて、いわゆる温度時間換算則が見出され、この法則を適用することにより多くの無定形高分子物の緩和時間分布の特徴を理論的、実験的に見出すことが可能になった。次に結晶性ポリマーについても同様の換算則が結晶化度の補正を入れることにより、成立することがわかった。

この法則は無定形ポリマーに対しては有名な W. L. F

の式⁴⁾として知られ、結晶性ポリマーに対しては永松ら⁵⁾の式がある。その詳細は多くの総説、成書に述べられているので省略するとして、一口にしていえば温度と時間とはポリマーの粘弾性挙動においては同等である。すなわち温度を下げて測定を行なうことと測定タイムスケールを短くするという事は同じことであるというのである。

ところで、破断現象についてもこれと同じ関係が Bueche⁶⁾, Smith⁷⁾ らによって見出された。ポリマーが力を受けて変形し破断に至る素過程は粘弾性的であるから破断の瞬間が確立過程であるとしても、この原理が成立することも首肯される。Smith の結果を説明すると次のごとくなる。

GRS ゴムの強度、伸度を -67.8°C より 93.3°C の温度範囲で 7 水準で測定を行なった。タイムスケールはひずみ速度にして $0.158 \times 10^{-3}/\text{sec}$ から $0.158/\text{sec}$ の範囲で 11 水準である。これらの測定データから第 5 図および第 6 図のマスターカーブを得た。すなわち引張強さは引張速度が遅くなるにつれて漸次的に低下するのに対して、破断伸度はひずみ速度 $1000\%/ \text{sec}$ のへんに極大がある。ところでこのマスターカーブより得られる最大のタイムスケールはひずみ速度として $10^9\%/ \text{sec}$ 、したがって試長を 10 cm とすると 1000 km/sec となる。すなわち換算則が成立すると仮定すると 1000 km/sec で試料を衝撃したときの強度が予測されることになる。このタイムスケールでの引張強さは、クリープ破断と対比される非常に遅い引張速度 ($10^{-7}\%/ \text{sec}$) の場合の約 100 倍近い値となり、伸度は最高伸度の $1/60$ となる。しかしながら極く短いタイムスケールでの実測データとの比較検討が行なわれたわけではない。

また最近 Smith⁸⁾ は破断包絡面 (Failure envelope) なる概念を見出し、実際に SBR (スチレン、ブタジエン、ラバー) について温度によらない破断包絡面を求めた。第 7 図に Schematic なもの、第 8 図に実際に SBR について求められた破断包絡面を表わす。これを利用して非常に短いタイムスケールの破断強伸度の予測は可能と思われるが、後で述べる衝撃波の問題を考慮しなければいけないであろう。次に結晶性ポリマーについてはポリエチレンの降伏点に関して平井、中田⁹⁾ によって結晶化度の補正を入れることにより同様の換算則が成立することが認められた。第 9 図、第 10 図に降伏点、強伸度について得られたマスター曲線を示す。

この場合の最大タイムスケールはひずみ速度にして $1.6 \times 10^6/\text{sec}$ 、試長を 10 cm とすると引張速度は 16 m/sec となる。この速度範囲での衝撃測定とのデータとマスターカーブのそれとも一致することが認められた。降伏点強度は低速のときの約 2 倍となり伸度は $1/2$ 以下に低下するのがわかる。

5. 衝撃波の問題

本特集の他の著者達も述べているように、衝撃測定で引張速度が速くなった場合には衝撃波の影響を考えなけ

第 5 図 破断強度のマスター曲線 ($R a_T$ = 引張速度)⁷⁾

第 6 図 破断伸度のマスター曲線⁷⁾

第 7 図 破断包絡面の Schematic な表現⁸⁾

第8図 SBR-I について引張速度変化および温度変化から求められた破断包絡面⁸⁾

第9図 降伏点強度と変形速度の合成曲線 (平井・中田)⁹⁾

第10図 降伏点強度と変形速度の合成曲線 (平井・中田)⁹⁾

ればならない。

今、試料の一端を固定し、他端を衝撃的に速度 v で引張ったとする。その際発生するひずみパルスの大きさ (ε_p)

$$\varepsilon_p = v/c = v(\rho/E)^{1/2} \quad (1)$$

で与えられる。

ただし c は試料中の音速、 ρ は密度、 E はヤング率である。

衝撃の瞬間に衝撃波のひずみが破断ひずみに到達すると、試料中にひずみ波が伝播せずに直ちに衝撃端で試料が破断する。この限界速度を衝撃限界速度 (v_b) と呼ぶ。

今、Smith らの使った試料 (GRS) について v_b を計算すると、

$$v_b = \varepsilon_b \times 26.5 \text{ m/sec} \quad (2)$$

となる。ただし ε_b は破断伸度であり一般には引張速度 v の関数である。GRS が最大ひずみ 60 までのびて破断したと仮定すると、 v_b は約 1.6 km となる。実際の ε_b の値はそれ以下であるからそれよりも低い速度で v_b に到達する。したがって Smith が GRS について求めたマスターカーブも実用的には 1 km/sec 程度の引張速度のところまで意味があり、それ以上のところは実測の方法がないので通常の強度測定が可能という意味での強度は考えられない。

平井、中田の場合の c が約 1 km/sec であるとすれば引張速度が数 10m のオーダーでは ε_p は 1% 以下となり、衝撃波の影響はほとんど入らないので、マスターカーブの予想と実測との一致は当然と思われる。

6. 衝撃波の影響が現われた実例

ゴムの長方形の試料を急速に延伸した場合のひずみパルスの伝播状況を第 11 図に示す¹⁶⁾。非常にゆっくり引張った場合のように試料中のひずみは試料全体にわたって均一ではなく、図のごとくひずみが存在しない部分を生ずる。したがって荷重と時間の関係は第 12 図¹⁶⁾のごとくなる。

第 13 図に約 133 m/sec の速度でナイロンの織物を衝撃したときの力と時間および、伸度と時間の関係を示す¹⁰⁾。図からわかるごとく、荷重は図の斜線の範囲でノコギリの歯のごとく変化し、伸度は変化の範囲は少ないがやはり同じようである。このような状況下では破断時の強度伸度がいかなる意味を持つかは問題であろう。

7. 衝撃強さに影響を与える一般的な因子

まず第 1 にあげられるべきものはノッチであろう。ノッチがあると、得られた衝撃強さは著しく低い。これはノッチ点の狭い領域に応力集中が起こるためであって、ノッチ点の曲率によっても変わる。

もうい熱硬化性樹脂 (アスベスト充てんフェノール樹脂) は、ノッチ効果によって Izod 強度を約 $1/8$ に減じ、タフな木綿繊維充てんのフェノール樹脂では同じくノッチによって強度が 2.9 (ft-lb/in ノッチ) から 1.4 に低下する¹¹⁾。

熱硬化性樹脂の衝撃強さは広い温度にわたって変化が少なく、-80 から 200°C の範囲ではほとんど一定である。もしも有機の充てん剤が含まれた場合は、その分

第 11 図 ひずみ波の伝播の 1 例¹⁶⁾

第 12 図 時間と荷重の関係および平均的な荷重伸度曲線¹⁶⁾

ナイロンの織物 WN 1512
引張速度 133 m/sec

第 13 図 力および伸度と時間の関係¹⁰⁾

解による衝撃強さの低下が起こる場合がある。たとえば木綿繊維の場合は 200°C で分解が起こる。これに反して熱可塑性のポリマーでは温度依存性が大きく、ガラス転移点の近くでは温度の上昇に伴って急激に上る。ガラス転移点よりも十分低いところではポリマーの種別によってその挙動が相違する。たとえば、硝酸セルロースとポリカーボネートはポリスチロール、ポリメチルメタク

リレートに比較して高い衝撃強さを持つが、その相違は低温に副転移点を持つか持たぬかによるもので、低温に副転移点を持つと耐衝撃性が向上するといわれている¹³⁾。もろい物質にゴムのようなものを混じて、そのポリマーの主転移点の下に副転移点をつくるようにしてやると衝撃強さを増すのも同じ理由と思われる^{14), 15)}。結晶性ポリマーではそのガラス転移点が測定温度に比較して十分低ければ高い衝撃強さを持ち、結晶化度の増加、または球晶のサイズが大きくなるにつれて低下する。

一例として低压法ポリエチレン(結晶化度が $70\sim 80\%$)は近似的に 2 (ft-lb/in ノッチ) の衝撃強さを持つが、高压法ポリエチレン(結晶化度 50%)は 10 (ft-lb/in ノッチ) より高い。測定温度よりもガラス転移点が高いと、配向がない限り結晶化度の増加は耐衝撃性を減ずる¹²⁾。この場合クリスタリットは応力集中の役をしていると想像される。一般に衝撃強さの値は、その物質の定数ではなくてノッチ、分子の配向、結晶化度、成形方法、熱履歴などによって相違するのが普通である¹²⁾。

本稿を草する機会を与えられた大野泰雄教授、たえずご指導をいただいている当社化学研究所長 手島久治氏、文献その他でお世話になった友野信氏、田野倉正子さんに深謝する。

文 献

- 1) L. E. Amborski, T. D. Mecca: *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 332 (1960)
- 2) K. W. Bills: *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 259 (1960)
- 3) H. H. Vickers: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 316 (1962)
- 4) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1956)
- 5) 永松一夫他: 九大集報, **30**, 259 (1958)
- 6) F. Bueche: *J. Appl. Phys.*, **26**, 1133 (1955)
- 7) T. L. Smith: *J. Polymer Sci.*, **32**, 99 (1958)
- 8) T. L. Smith: *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3597 (1963)
- 9) 平井忠明, 中田修: 日本物理学会分科会および私信
- 10) R. J. Coskren et al: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 338 (1962)
- 11) D. Talfair, H. K. Nason: *Mod. Plast.*, **22**, 145 (1945)
- 12) L. E. Nielsen: "Mechanical Properties of Polymers", 125 (1962)
- 13) E. G. Bobolek, R. M. Evans: *Trans. Soc. Plast. Eng.*, **1**, 93 (1961)
- 14) E. H. Merz et al: *J. Polymer Sci.*, **22**, 325 (1956)
- 15) J. A. Schmitt, E. Sternberg: *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 132 (1960)
- 16) M. L. Dannis: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 283 (1962)