

# プラスチックの破壊機構とタフニング

-2019年8月26日-

山形大学 名誉教授 石川 優

プラスチックの破壊は欠陥等に由来するひずみの拘束によって生じる応力集中の大きさが、配向した高分子のフィブリルを破断する凝集強度に達することにより始まる。応力集中の大きさは体積弾性率に強く依存する。ひずみの拘束を解放して応力集中の大きさを凝集強度より小さく調整すれば、高いタフネスを持つプラスチックが実現出来る。

1. 固体の変形と破壊の基礎	1
1.1 理論強度とグリフィスキ裂	1
1.2 ひずみの拘束による応力集中	1
1.3 応力集中の緩和とタフニング	3
2. 高分子の破壊のマイクロメカニクス	4
2.1 せん断変形支配の破壊	4
2.2 体積変形支配の破壊	5
2.2.1 ボイドの非線形弾性変形による拡張	5
2.2.2 ボイドの塑性変形による不安定拡張	6
3. プラスチック構造体の強度と境界条件依存性	8
4. 微細構造の調整によるタフニング	11
4.1 数平均分子量がクレイズ強度と降伏応力に及ぼす影響	11
4.2 分子量分布の幅がクレイズ強度と粘度に及ぼす影響	13
4.3 i-PPの立体規則性がクレイズ強度に及ぼす影響	14
4.4 共重合がクレイズ強度と降伏応力に及ぼす影響	15
5. ひずみの拘束の開放によるタフニング	15
5.1 ボイドによるひずみの拘束の解放と体積弾性率の緩和	15
5.2 エラストマーのブレンドによるタフニングの効率に影響する因子	17
5.2.1 分散相の強度がタフネスに及ぼす影響	18
5.2.2 マトリックス樹脂の配向硬化とタフネス	19
6. 高い剛性とタフネスが両立したプラスチック複合材料の強度設計	21
6.1 無機微粒子のブレンドによるタフニング	21
6.1.1 i-PPのCaCO <sub>3</sub> 粒子によるタフニング	21
6.1.2 ゴムのCB粒子によるタフニング	23
6.2 繊維の充填によるタフニング	25
6.2.1 繊維と樹脂の界面の滑りによるタフニングのモデル	25
6.2.2 界面強度の調整によるタフネスの改善の例	26
6.2.2.1 酸変性低分子量PE改質材によるガラス繊維充填PCのタフニング	26
6.2.2.2 アラミド繊維によるPLAの弾性とタフネスの改善	28
7. 終わりに	29

## はじめに

構造体の破壊はひずみの拘束に起因して発生する応力集中の大きさがその固体の凝集力を超えたときに始まる。負荷により構造体に発生する応力は、固体の変形の二つの基本様式であるせん断変形と体積変形により支配される。プラスチックの構造体のタフニングには、負荷により構造体に発生する応力状態を力学的に安定な変形が可能な構造に改質する必要がある。固体力学、連続体力学を基本としてその概要を解説する。

## 1. 固体の変形と破壊の基礎

### 1.1 理論強度とグリフィスキ裂

原子間、分子間に作用する凝集力によって固体は形成される。材料の強度はこの凝集力を断ち切る負荷であると考えられることは自然であろう。図 1-1 に示す結晶モデルの凝集力 ( $\sigma_{th}$ ) (理論強度) は

$$\sigma_{th} = \frac{1}{2\pi} \frac{\lambda}{C_0} E \approx \frac{E}{3} \sim \frac{E}{10} \quad (1-1)$$

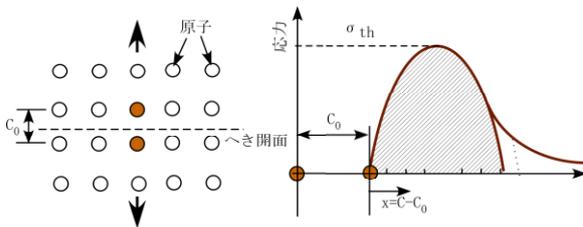


図 1-1 結晶の理論強度モデル

と表すことができる<sup>1)</sup>。E は弾性率、C<sub>0</sub> は原子間距離、λ は材料定数である。このモデルで推測される理論強度は大変大きく、例えば Fe では 196GPa と算出される。現実の強度に比べて極めて高い値である。

グリフィスは図 1-2 に示す長さ 2a のき裂を持つ弾性

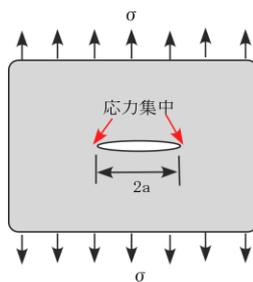


図 1-2 グリフィスキ裂

固体の無限平板が一軸引張を受ける場合について理論強度と実測値の大きな相違の機構を説明している。負荷によって、き裂の先端は応力集中により理論強度に到達し、き裂は進展を起こす。き裂の成長に伴いき裂を含む平板の全エネルギー ( $E_T$ ) が低下するとき、き裂は不安定に伝播し破壊に至る。W<sub>T</sub> を平板に蓄積された弾性ひずみエネルギー、U を外力の仕事、E<sub>s</sub> をき裂形成の表面エネルギーとすると E<sub>T</sub> は次式で表すことができる。

$$E_T = W_T - U + E_s$$

平面応力の弾性体について、W<sub>T</sub> と U は

$$W_T = \frac{\pi a^2 \sigma^2}{E} \quad U = \frac{2\pi a^2 \sigma^2}{E}$$

である。単位面積の表面エネルギーを γ とすると長さ 2a のき裂の表面エネルギーは

$$E_s = 4a\gamma$$

であるので、E<sub>T</sub> は

$$E_T = 4a\gamma - \frac{\pi a^2 \sigma^2}{E}$$

と表すことができる。E<sub>T</sub> はき裂の長さの凸の関数であるので、その最大値は  $\frac{\partial E_T}{\partial a} = 0$  で求めることができる<sup>2)</sup>。それより破壊応力は

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (1-2)$$

と表すことができる。負荷応力がこの条件に到達するときき裂は自発的に不安定に伝播する。破壊応力は微細なき裂の存在によって理論強度より大きく低下することが分かる。塑性変形等が可能な一般の構造体において W<sub>T</sub> そして U はその形状、そして塑性変形の挙動に大きく依存することは言うまでもない。構造体の破壊は境界条件に敏感な境界値問題である。

### 1.2 ひずみの拘束による応力集中

き裂あるいは欠陥があると応力集中が発生する。き裂の先端の応力集中がひずみの拘束に由来する機構を説明する。構造体に変形を加えるとその内部には応力が発生する。連続体力学では図 1-3 に示すように、この応力は体積を変えずにその形のみが変化するせん断変形と、形は相似形を維持し、体積のみが変化する体積変形に分離して表すのが一般的である。それによって発生する応力はそれぞれせん断応力、膨張応力と呼ばれている。その変形が弾性変形であるとき、せん断弾性率 (G) と体積弾性率 (K) によって

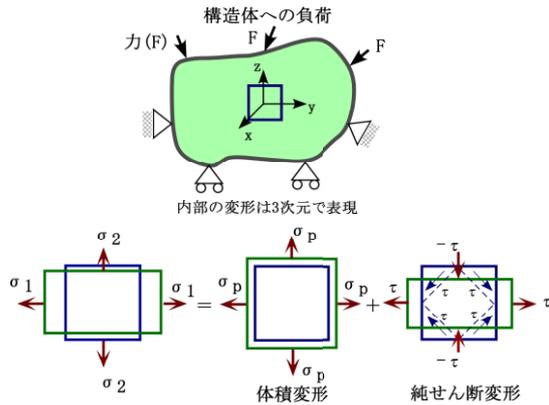


図 1-3 固体の基本的な二つの変形様式

変形に対する抵抗の大きさが特徴づけられる。密度変化のないせん断変形に対して、密度が変化する体積変形に対する抵抗は極めて大きいので、一般に多くの固体の体積弾性率(K)はせん断弾性率に比較して圧倒的に大きな値を持つ。

せん断弾性率(G)と体積弾性率(K)を直接実験で評価することは簡単ではない。弾性率の評価に最も良く用いられるのは一軸引っ張り試験(単純伸張あるいは一軸伸張)であろう。一軸引っ張り試験では独立な弾性定数として、縦弾性率(E)とポアソン比( $\nu$ )を評価することが出来る。それを用いるとせん断弾性率(G)と体積弾性率(K)は

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (1-3)$$

$$\nu \rightarrow 1/2 \quad G \rightarrow E/3 \quad K \rightarrow \infty$$

と表すことが出来る。反対に縦弾性率(E)とポアソン比( $\nu$ )はせん断弾性率(G)と体積弾性率(K)を用いて

$$E = \frac{3G}{1+G/3K} \quad \nu = \frac{1-2G/3K}{2(1+G/3K)} \quad (1-4)$$

$$G/K \rightarrow \text{小} \quad E \rightarrow 3G \quad \nu \rightarrow 1/2$$

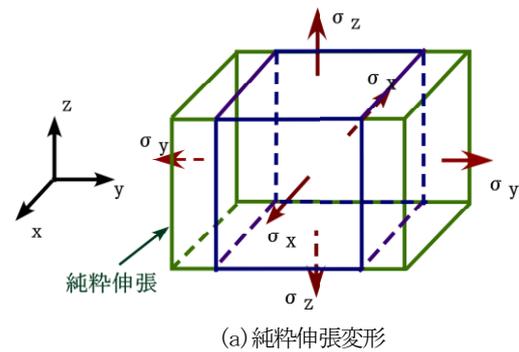
と表すことが出来る。発生する膨張応力の小さい一軸伸張では、体積変形は小さく、せん断変形が支配的である( $E \rightarrow 3G$ )。

純粋な膨張応力あるいは体積変形のみを試験片に負荷するのは難しい。図 1-4(a)に示す純粋伸張と呼ばれる引っ張り方向に対して垂直方向のポアソン収縮によるひずみを完全に拘束( $\epsilon_x = \epsilon_z = 0$ )した変形が強いひずみの拘束の下で膨張応力を負荷する方法として知られている<sup>3)</sup>。図 1-4(b)

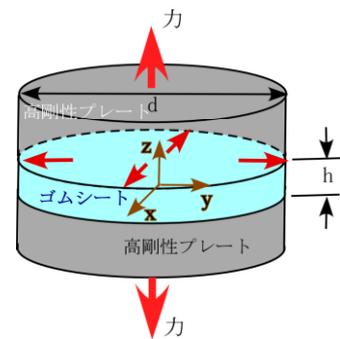
に示す試料の厚さ h の十分に小さい Pancake 型試験片の伸張試験により純粋伸張に近い変形を評価出来る。この変形の見掛けの弾性率( $E_y$ )は

$$E_y = \frac{E(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} = \frac{4}{3}G + K \quad (1-5)$$

と表すことが出来る。連続体の体積弾性率(K)はせん断弾性率(G)と比較して圧倒的に大きいのでこの変形は体積変形支配である。



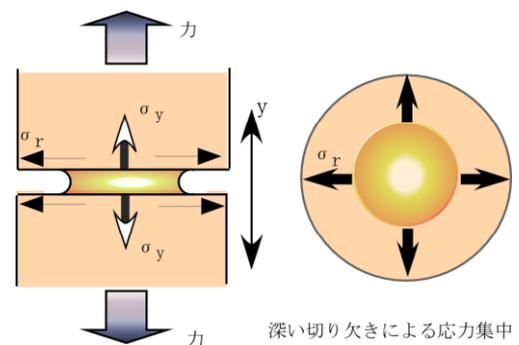
(a) 純粋伸張変形



(b) Pancake 試験片

図 1-4 体積変形が支配的な変形

ひずみの拘束に起因する膨張応力は図 1-5 に示す丸棒に



深い切り欠きによる応力集中

図 1-5 切り欠きに起因するひずみの拘束による応力集中

深い切り欠きを導入することにより発生させることが出来る。切り欠きの部分は断面積が小さいのでその上下の部分に比べて軸方向に高い平均応力が発生する。この応力により切り欠き部分の断面積はポアソン収縮により減少する。しかし一様な断面を持つ柱の一軸引張りの場合と異なり、切り欠きの上下の部分での変形が小さいためにこの切り欠き部分のポアソン収縮による変形は切り欠き部分の上下の半径方向の応力  $\sigma_r$  により拘束され、体積膨張が生じ、高い膨張応力が発生する。切り欠き、あるいは欠陥による応力集中はこのようなひずみの拘束によって発生する。

切り欠きでのひずみの拘束による応力集中の大きさは、応力状態が、平面応力状態にあるかあるいは平面ひずみ状態にあるかによっても大きく異なる。図 1-6 は切り欠きを

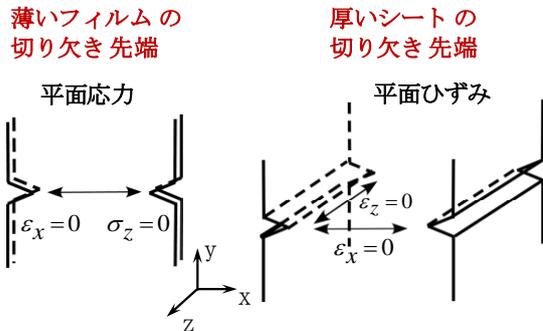


図 1-6 シートの厚さと切り欠きの先端のひずみの拘束

持つ薄いフィルムと厚いシートについて、ひずみの拘束の相違が切り欠きの先端の見掛けの弾性率にどのように影響するかを解説する。薄いフィルムで厚さ方向の応力が零 ( $\sigma_z=0$ ) の平面応力状態では、ひずみ拘束はシートの切り欠き面の幅方向 ( $\epsilon_x=0$ ) のみであるので、切り欠きの先端での見掛けの弾性率は

$$E_y = \frac{4G(1+\frac{G}{3K})}{1+\frac{4G}{3K}} \left( = \frac{E}{1-\nu^2} \right)$$

$$\nu \rightarrow 0 \quad E_y \rightarrow 2G, \quad \nu \rightarrow 1/2 \quad E_y \rightarrow 4G \quad \text{-----} \quad (1-6)$$

で示される。一方、厚いシートの厚さ方向の中央では、切り欠きにより z 方向のひずみも拘束 ( $\epsilon_x=0, \epsilon_z=0$ ) されるので切り欠きの先端は純粋伸張となり見掛けの弾性率は

$$E_y = \frac{4G}{3} + K$$

$$\nu \rightarrow 0 \quad E_y \rightarrow 2G, \quad \nu \rightarrow 1/2 \quad E_y \rightarrow \infty \quad \text{-----} \quad (1-7)$$

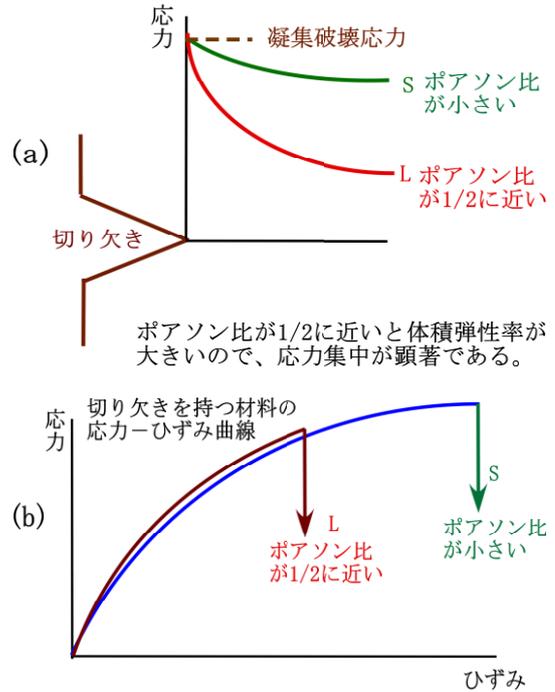


図 1-7 (a) 切り欠きの先端の応力集中にポアソン比が及ぼす影響, (b) 切り欠きを含む試験片の応力-ひずみ曲線と強度にポアソン比が及ぼす影響

となる。ひずみが拘束されている切り欠きの先端の見掛けの弾性率はポアソン比に大きく影響される。ポアソン比が 0 のときには何れの負荷の形式においても見掛けの弾性率は  $2G$  であり、ひずみの拘束は働かない。変形において体積変化の出来ない  $1/2$  にポアソン比が近づくと薄いフィルムでは見掛けの弾性率は有限の  $4G$  に近づくが、厚いシートでは極めて大きな値 (無限大) となる。ポアソン比が応力集中に及ぼす影響を図 1-7 (a) に模式的に示す。ポアソン比が  $1/2$  に近い場合、強くひずみが拘束される切り欠きの先端では高い体積弾性率により大きな応力集中が発生し、その結果、図 1-7 (b) に示すように巨視的には小さなひずみ、低い負荷応力で凝集構造の破壊が始まる事が理解出来る。

### 1.3 応力集中の緩和とタフニング

一般的には高い凝集強度を持つ材料から作られる構造体では優れた強度が表現されると期待される。しかし解説したように、その構造体の体積弾性率が大きい場合には、通常構造体には欠陥が含まれるので、そこではひずみの拘束により極めて大きな応力が発生する。そのような場合には

巨視的には小さなひずみ、応力で欠陥からき裂の伝播が開始して容易にぜい性破壊が起きる。ガラスはその典型的な例である。欠陥が在っても、高い強度と優れた伸度の構造体を実現するタフニングのためには、大きな凝集力と共に図1-7で説明したように体積弾性率を低く(ポアソン比を小さく)調整して応力集中を緩和する必要がある。

## 2. 高分子の破壊のマイクロメカニクス

### 2.1 せん断変形支配の破壊

せん断変形が支配的な一軸伸張、あるいは平面応力の変形では、体積変形の寄与は小さい。高分子固体では弾性変形がある限度の応力を超えると分子鎖の一部の滑りあるいはコンフォメーションが変化して塑性変形が開始する。非晶性ガラス状高分子では絡み合い間を結ぶ分子鎖が塑性変形によりその一部を最大主応力の方向へ向きを変えることにより降伏し、配向が起きる<sup>4)</sup>。配向した局所的な分子鎖の数はひずみの増加に伴い徐々にその数を増す。絡み合い間の分子鎖はそれに伴い次第に緊張し、それが更なる塑性ひずみの増加に対する抵抗(配向効果)を大きくすると推察されている。

図2-1に非晶性ガラス状高分子の一軸伸張における塑性変形とそれに引き続く配向硬化、クラックの形成過程をPCの真応力-ひずみ曲線と対応して示す。塑性変形は長い分子鎖の一部のコンフォメーションの変化により開始する(A)。このコンフォメーションの変化によるひずみの増加に伴い分子鎖が最大主応力方向に配向したフィブリル構造が形成される。分子鎖の局所的な配向はコンフォメーションの変化が可能分子の数を低下させるので、降伏応力を増加させ、配向硬化を導く(B)。配向硬化の程度は絡み合い間の分子量に影響されるであろう<sup>5)</sup>。絡み合い間の分子鎖の長さには分布があり、絡み合い間の分子量が小さい部分では、小さなひずみで分子鎖の緊張が起き(図2-

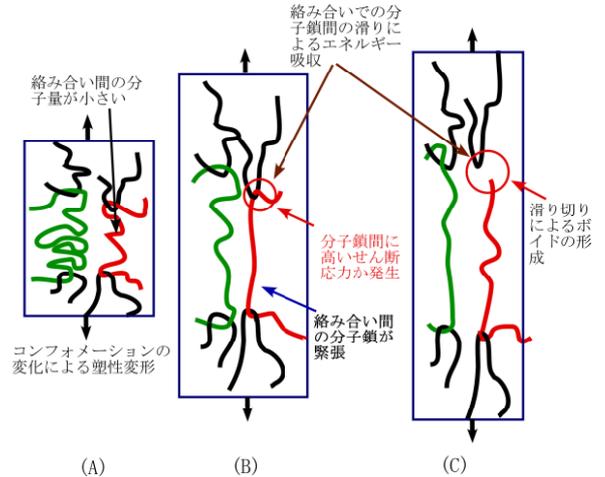
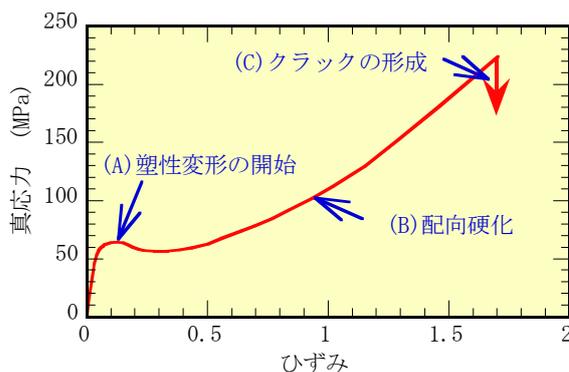


図2-1 非晶性ガラス状高分子の塑性変形、配向硬化後の分子鎖間の滑りによる破断モデル

1(B))、配向硬化の増加を導く。緊張した絡み合い分子鎖の絡み合いの部分には高いせん断応力が発生するであろう。それが限界値に達すると絡み合いの部分での滑りが起きる(図2-1(C))。ひずみの増加に伴い、絡み合いでの滑りは進行し、ついには絡み合いの分子鎖は滑り切りを起こし、絡み合いは消失する。それに伴いナノポイドが形成される。ひずみの増加に伴いこのポイドの体積は増加し、近接するポイドの間が分子鎖の滑り切りにより連結を起こすとクラックへと発展する(図2-1(C))。分子鎖の長さが長いほど、すなわち数平均分子量が大きいほど、絡み合いの消失には大きなひずみが必要なので、分子量の増加は破断強度と伸度の増加をもたらす。

D. K. Mahajan<sup>6)</sup>そしてA. Makke<sup>7)</sup>らは分子シミュレーションにより分子鎖の絡み合いの消失そしてポイドの形成の過程を検討している。それは図2-1(C)で紹介した絡み合いの滑り切りによる破壊の過程を良く表現している。

非晶性ガラス状高分子、そして結晶性高分子のいずれにおいても、塑性変形の配向硬化により弾性体へと変化し、強く配向したフィブリルの分子鎖の長さ全体での滑りによってポイドが形成され、クラックはそのポイド間の滑り切りによる連結により形成される。強く配向したフィブリルの弾性率は大きく増加しているので、クラックの形成までに大きな弾性ひずみエネルギーが蓄積される。分子鎖の緊張により蓄積された弾性ひずみエネルギーはクラックの形成による除荷により解放される。この弾性ひずみエネルギーの解放により、クラックの先端のひずみ速度は急速に加



速される。その結果、図1-6で説明したように、クラックによるひずみの拘束は図2-2に示す大きな膨張応力の発生に伴う高い応力集中をもたらす。クラックの先端のひずみ速度が、膨張応力により絡み合い間の分子鎖の近接分子との相互作用を断ち切る為の緩和時間より早いと、高い応力集中が維持されて急速なき裂の伝播が起こり、破壊に至る。延性高分子は拘束の小さい一軸伸張で大きく変形することが出来るけれど、強い配向硬化による弾性体への変化はひずみの拘束が小さなこの変形においてもぜい性的な破壊を導く。せん断変形が支配的な一軸伸張の変形での破断までの伸度は絡み合い間の分子量に依存する。多くの場合、絡み合い間の分子量の大きい結晶性高分子はガラス状非晶性高分子より破壊の伸度は大きい。勿論絡み合い間の分子量には分布がある。分子鎖の相互の滑りによる絡み合いの消失はこの絡み合い間の分子量が短いところで最初に起こるのである。

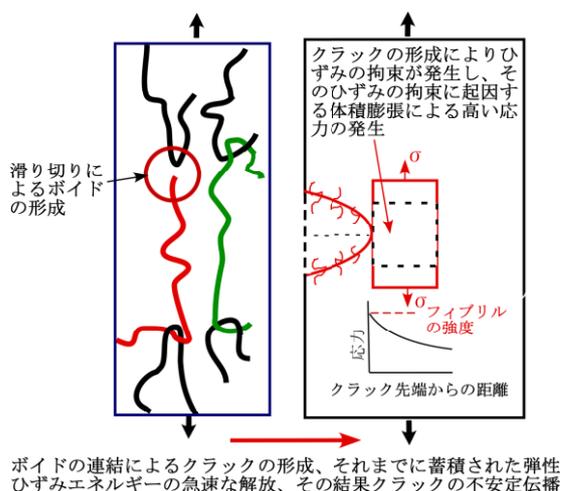


図2-2 延性樹脂の一軸引っ張りでのぜい性破壊の機構

## 2.2 体積変形支配の破壊

絡み合い間あるいは架橋間を繋ぐ分子鎖の隣接分子との相互作用のポテンシャルエネルギー(0.01~1kJ/mol)は主鎖の共有結合のエネルギー(300~400kJ/mol)と比較すると圧倒的に小さな値である。そのような固体高分子に膨張応力が負荷されると図2-3に模式的に示すように隣接分子鎖との相互作用は切断されて、ナノボイドが形成されるであろう。そのようなボイドはその材料の構成関係に支配されて、膨張応力により拡張すると推察される。

高分子材料には先天的にナノスケールのボイドが存在するとしてその拡張を解析した例がある。A. S. Argon<sup>9)</sup>は膨

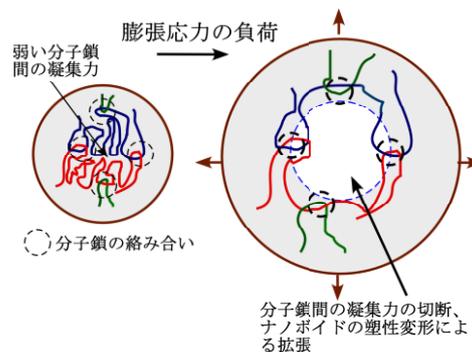


図2-3 非晶性ガラス状高分子のナノボイドの形成モデル

張応力により蓄積された弾性ひずみエネルギーの大きさが不安定条件を満足する限界値に達したとき熱可塑性高分子のボイドは急速な拡張を起こすことを指摘し、その条件を弾塑性解析により検討している、また A. N. Gent<sup>9)</sup>によって指摘されたゴムのボイドの拡張の条件は J. M. Ball<sup>10)</sup>, S. Biwa<sup>11)</sup>らによって非線形弾性解析により検討されている。

### 2.2.1 ボイドの非線形弾性変形による拡張

J. M. Ball<sup>10)</sup> はゴムを非線形弾性体としてモデル化し、膨張応力によるその拡張を検討した。その後 S. Biwa<sup>11)</sup>はボイドの表面エネルギーを考慮した検討を行っている。

図2-4は外径A、内径R<sub>c</sub>の球殻のボイドに外圧Pが作用する場合を示す。

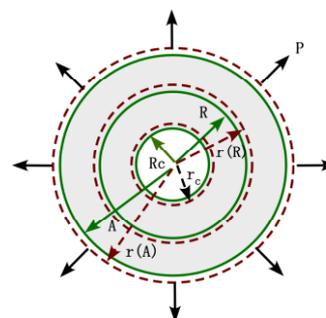


図2-4 外径A、内径R<sub>c</sub>のゴムの球殻のボイドに外圧Pが作用するモデル

外圧Pによるこの球殻のポテンシャルエネルギー(I)を

$$I = I_1 - I_2 + I_3$$

と表す。I<sub>1</sub>は球殻の弾性ひずみエネルギー、I<sub>2</sub>は外圧Pによってなされる仕事、I<sub>3</sub>はボイドの表面エネルギーである。ゴムの非線形弾性体の構成式W(λ<sub>1</sub>, λ<sub>2</sub>, λ<sub>3</sub>)を圧

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \frac{G}{2} \{ \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 - 2(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - 1) + \beta(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - 1)^2 \} \quad (2-1)$$

で表し、表面エネルギーを  $\Phi(\lambda_c)$  とすると、 $I_1, I_2, I_3$  はそれぞれ以下のように表すことが出来る。

$$I_1 = \int_R^A 4\pi R^2 W \left( \frac{R^2}{r^2}, \frac{r}{R}, \frac{r}{R} \right) dR$$

$$I_2 = 4\pi A^3 (\lambda - 1) P \quad (2-2)$$

$$I_3 = 4\pi r_c^2 \Phi(\lambda_c)$$

$G$  はせん断弾性率、 $\beta = 1/(1-2\nu)$ 、 $\nu$  はポアソン比、 $\lambda = r(A)/A$  である。 $\hat{W}(t) \equiv w(t^{-2}, t, t)$   $t = r(R)/R$ 、 $\Phi' = d\Phi/d\lambda_c$  とし、平行条件  $dl/dr_c = 0$  より、ボイドの拡張比  $\lambda$  に対する膨張応力  $P$  は

$$P = \lambda^2 \int_{\lambda}^{\lambda_c} \frac{d\hat{W}/dt}{t^3 - 1} dt + \lambda^2 \left\{ \frac{2\Phi(\lambda_c)}{r_c} - \frac{\Phi'(\lambda_c)}{R_c} \right\} \quad (2-3)$$

と表すことが出来る。

図 2-5 は  $R_c/A$  を無限小に外挿したときのボイドの拡張  $\lambda = r(A)/A$  に対する外圧  $P$  の変化を示す。 $\lambda$  の増加に伴い  $I$  の値が正から負に変化し、表面エネルギーの抵抗を越えてボイドの拡張が始まる。架橋間の隣接する分子鎖の相互作用が切断すると、負荷  $P$  の急速な低下とボイドの拡張が起きる。ボイドの拡張に伴い、その周辺のひずみの増加により応力が増加し、釣り合いの状態になるまで急速にボイドの径は拡張する。赤い破線は表面エネルギーを考慮しなかったときのそれであり、このときのボイドの拡張は安定である。Gent より指摘されたボイドの拡張の膨張応

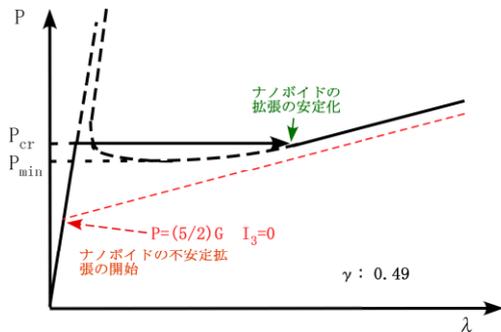


図 2-5  $R_c/A$  を無限小に外挿したときのボイドの拡張  $\lambda = r(A)/A$  に対する外圧  $P$  の変化

力  $5G/2$  を適切に予測している。S. Mishra は縦弾性率に対する表面エネルギーの比が大きいときボイドの拡張の膨張応力は  $5G/2$  より大きくなることを指摘している。ゲル等のボイドの拡張がそれに相当している<sup>27)</sup>。

純粋伸張に近い変形は図 1-4 に示す Pancake 型の試験片を用いた伸張試験である。ゴムではこの試験片を用いて体積変形が支配するボイドの形成そして破壊までを実験的に検討することは可能であり、幾つかの検討の例が示されている。図 2-6 は Pancake 試験片の伸張での CB 充填した SBR の公称応力-ひずみ曲線とその変形過程の CT による観察を示す<sup>13)</sup>。試験片 (h) の厚さを薄くし、収縮ひずみを強く拘束すると見かけの弾性率が大きく増加していることが分かる。負荷が  $5G/2$  に近づくと、せん断変形による塑性変形と類似して応力の増加速度は小さくなり、それと同期してナノボイドの拡張を想像させる領域が観察される。そのような領域が局所的に発達しているのはゴムの凝集構造にはその強さに相当程度の分布があり、弱い凝集構造の部分が優先的に不安定変形を導く為と推察される。負荷のひずみが大きくなると拡張するボイドの周辺の分子鎖が緊張し、変形に対する抵抗は大きくなるので、Pancake 試験片の公称応力の増加が観察される。その後架橋分子鎖の切断により破壊が起きる。この試料では表面エネルギーを考慮した図 2-5 に示す伸張に伴う応力の減少は観察されないため、表面エネルギーの寄与は小さいと推察される。分子鎖間の相互作用は小さな応力で破断している。ボイドの拡張を伴うこの変形過程は可逆的である。

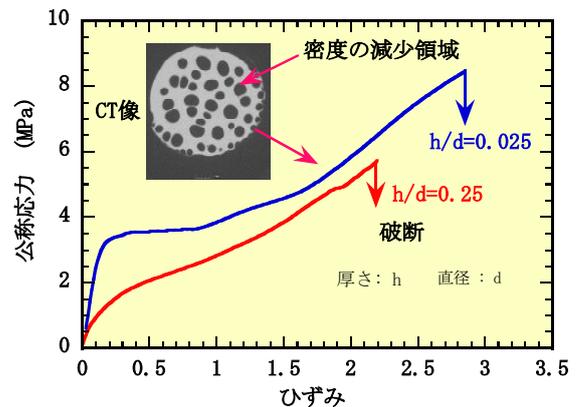


図 2-7 Pancake 試験片の伸張での CB 充填 SBR の公称応力-ひずみ曲線と CT 像

### 2.2.2 ボイドの塑性変形による不安定拡張<sup>8)</sup>

図 2-8 は膨張応力による負荷によりナノボイドを形成

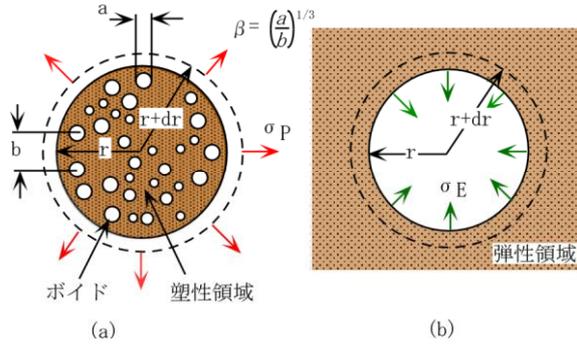


図 2-8 体積分率  $\beta$  のボイドを含む領域の膨張応力による不安定な塑性拡張

し、それが塑性変形により拡張する非晶性ガラス状高分子のモデルを示す。半径  $r$  の領域に体積分率  $\beta$  のナノボイドを含んでいる。この領域のナノボイドが膨張応力により拡張する。構成関係はゴムとは異なり塑性変形は一定の降伏応力  $\tau$  を維持すると仮定する。ボイドの領域  $r$  がすべて塑性変形するのに必要な応力は

$$\sigma_p = \frac{2}{\sqrt{3}} \tau \cdot \ln\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (2-8)$$

と表すことが出来る。この拡張によりボイドを含む塑性領域の回りを取り囲む弾性領域の膨張応力(弾性除荷)の変化は

$$\frac{d\sigma_E}{dr} = -\frac{G}{r} \quad (2-9)$$

で表すことが出来る。この半径  $r$  の領域がさらに  $dr$  だけ塑性的に拡張するときの膨張応力の変化は

$$\frac{d\sigma_p}{dr} = \frac{2\sqrt{3}}{\beta r} \tau(1 - \beta) \quad (2-10)$$

と表すことが出来る。G はせん断弾性率である。式 2-9 と式 2-10 で示される膨張応力の変化速度が

$$\left| \frac{d\sigma_E}{dr} \right| \leq \left| \frac{d\sigma_p}{dr} \right| \quad (2-11)$$

の条件を満足すれば、ボイドを含む塑性領域には塑性変形によるボイドの拡張に過負荷の膨張応力が作用することになり、更なる負荷の増加なしにボイドの急速で不安定な拡張が起きる。ある  $\tau/G$  を持つ樹脂が式 2-11 を満足してボイドが不安定に拡張する条件は

$$\beta < \frac{1}{1 + \frac{2}{\sqrt{3}}(G/\tau)} (= \beta_{crit}) \quad (2-12)$$

で示すことが出来る。膨張応力が負荷されることにより形成されたナノボイドの含有量が  $\beta_{crit}$  以下の条件で膨張応力が式 2-8 で与えられる全面降伏応力に到達すると、ボイドは不安定な拡張を起こす。高い温度、低い変形速度で  $\tau/G$  が低下すると  $\beta_{crit}$  は減少するので、ボイドの塑性変形による拡張は安定化される。

剛性と強度の高いプラスチックでは Pancake 試験片を用いて純粋伸張によりナノボイドの拡張を検討することは、高剛性のプレートと樹脂の界面での離れが起きるので、難しい。図 1-6 のような切り欠きの導入によりその先端に強いひずみの拘束を発生させることは可能である。具体的には図 2-8 に示す既知の先端半径を持ち、平面ひずみを満足するのに十分な試料の幅を持つ試験片に三点曲げ試験で負荷を加えると、切り欠きの先端には塑性領域が優先して形成される。形成された塑性領域の応力は平面ひずみが満足されるとき、図 2-9 に示す応力分布となり、それは形成された塑性領域の先端で最も高い応力となる。試料の幅方向の応力( $\sigma_y$ )はこの方向のひずみを拘束するのに必要な

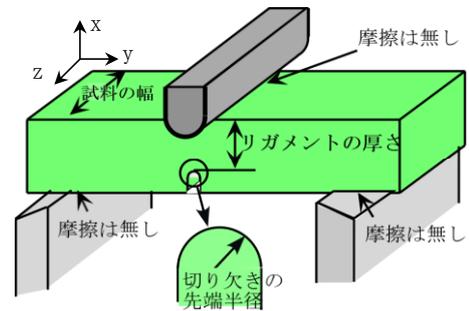
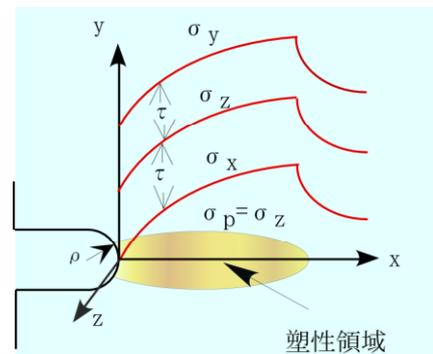


図 2-8 U 字形切り欠き試験片の形状



塑性体の切り欠き先端の応力分布

図 2-9 U 字型の切り欠きを持つ板の切り欠き先端に形成される塑性領域の応力分布

応力である。絡み合い間の分子量の大きい結晶性高分子では、この塑性領域先端の応力がボイドの不安定拡張条件(式2-12)に到達すると、クレイズが形成されると推察される。一方、絡み合い間の分子量の短い非晶性高分子では絡み合い間の滑り切りが起きるときにボイド拡張の不安定条件が満足される。クレイズの配向したフィブリルの破断により破壊が始まる。この塑性領域先端の応力が推測出来れば、強いひずみの拘束のもとで形成されるクレイズからの破壊応力が評価出来る。有限要素法を用いた非線形弾塑性解析が精度の点で適当であろうが、簡単には弾性変形を無視した降伏条件である剛塑性体を仮定すると、切り欠き先端の半径を  $\rho$ 、切り欠きの先端からの距離を  $x$ 、せん断降伏応力を  $\tau$  として、塑性領域の内部の応力分布は

$$\sigma_p = \sigma_z = \tau \left( 1 + 2 \ln \left( 1 + \frac{x}{\rho} \right) \right) \quad \text{----- (2-13)}$$

$$\sigma_y = \sigma_p + \tau$$

$$\sigma_x = \sigma_p - \tau$$

で表すことが出来る<sup>14)</sup>。

図2-10は先端半径0.5mmのPCの三点曲げ試験による変位-曲げモーメント曲線の例を示す。PCは一軸引つ張り試験では図2-1から推察出来るように1~1.5程度のひずみまで大きく伸張することができるが、このように強いひずみ拘束の下での変形では僅か2mmの変位でぜい性的な破壊を起こす。切り欠きの方向のひずみが完全には拘束されてはいないが、相当程度に強い拘束の下でのクレイズの形成応力を検討することがこの方法で可能である。切り欠きの先端から広がった塑性領域の先端の応力が分子鎖間の滑りの応力に到達すると、クレイズが形成される。その応力はクレイズが形成されるまでに広がった塑性領域の大きさ(x)とせん断降伏応力から式2-9を用いて評価することが

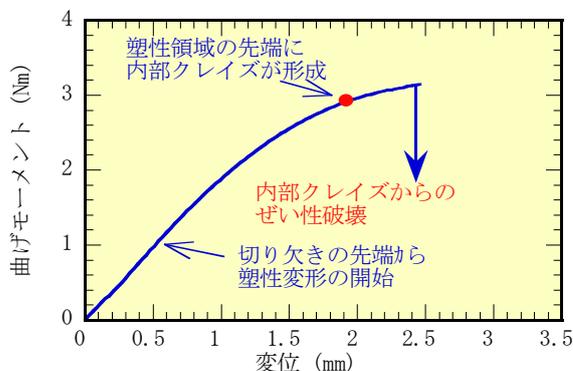


図2-10 ぜい性破壊を起こすU型切り欠きを持つPCの変位-曲げモーメント曲線

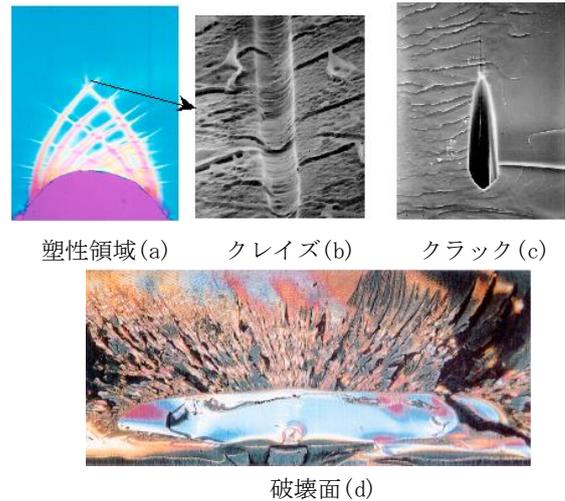


図2-11 PCの平面ひずみにおける切り欠き先端の塑性変形とクレイズ

出来る。図2-10に示したPCの例ではその値は約120MPaであり、ゴムのそれと比較すると2桁近く大きな値である。

図2-11は形成された塑性領域、その先端のクレイズ、その後クレイズから形成されたクラック、そしてその伝播により形成された破壊面を示す。

ボイドの拡張が起きるまでには大きな弾性ひずみエネルギーが蓄積される。その結果、ゴムのボイドの安定拡張とは異なり、PCの例ではボイドの拡張により解放される弾性ひずみエネルギーは大きいので、その拡張は極めて急速で不安定である。

### 3. プラスチック構造体の強度と境界条件依存性

プラスチック構造体の強度とその破壊の様式は他の材料から構成される構造体のそれと同様にその形に依存する。それはひずみの拘束の大きさが構造体の形に敏感に影響されるからである。一軸伸張では大きく塑性変形することが可能なPCについて、切り欠きを持つ試験片の三点曲げ試験での破壊の強度とその様式がどのように境界条件に依存するかを有限要素法による非線形弾塑性解析の結果と実験結果を比較することにより説明する<sup>15)</sup>。

切り欠きを持つ構造体の破壊様式とその強度に強く影響する因子として、切り欠きの先端半径と試験片の厚さの効果が良く知られている。これらの因子によって応力分布がどのように変化し、その結果としての強度と破壊様式の変

化を説明する。

有限要素法を用いた強度予測には体積変形支配の下でぜい性破壊が起きるときのクレイズ強度、せん断変形支配の下で延性破壊が起きるときのフィブリル強度の推定値を必要とする。試験片の厚さが12.7mm、切り欠きの先端半径0.5mmと1.5mmの試験片について実験によって得られた破壊までの変位-曲げモーメントと有限要素法による計算結果を比較することによりクレイズ強度とフィブリル強度を評価することが出来る。塑性変形の非線形弾塑性の構成関係は試行錯誤法により推定した。推定されたクレイズ強度は111.2MPa、フィブリル強度は235.3MPaである。この例は塑性力学を用いて、高分子構造体の凝集破壊の強度を実験的に推測した数少ない例である。

切り欠きの先端半径が強度に及ぼす影響を検討するために、先端半径を0.5、1.0、1.5mmに設定したときの変位-曲げモーメント曲線の実験と計算結果の比較を図3-1(a)に示す。リガメントと厚さを一定に保っている。切り欠きの先端半径を0.5mmから1.5mmにまで広げると、変位が3.67mmでこの試験片は切り欠き下の領域が塑性領域で連結する全面降伏を起こす。この変位での塑性領域先端の応力は図3-1(b)に示すようにクレイズ強度より低いので、

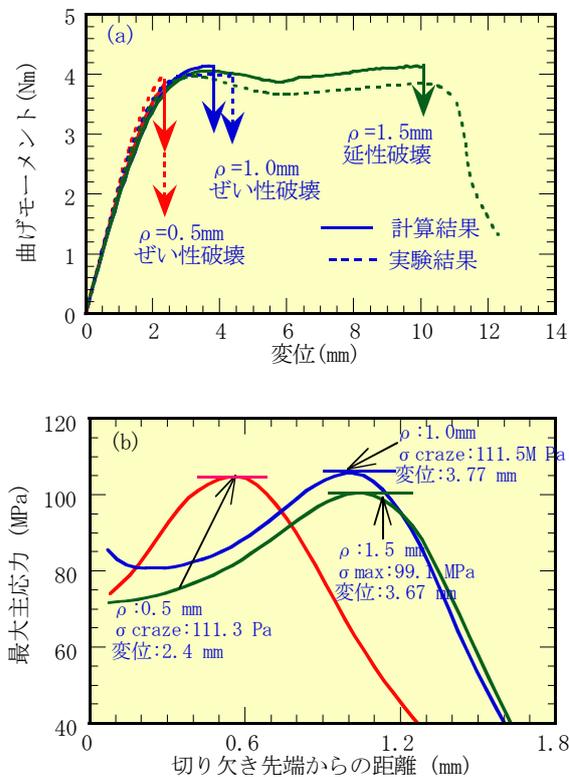


図3-1 切り欠きの先端半径がU字形切り欠き試験片の強度に及ぼす効果の予測

この切り欠き先端半径では塑性領域の先端の応力がクレイズ強度に到達する以前に全面降伏を起こし、大きく塑性変形することが出来る。破壊は切り欠きの先端での塑性領域の応力がフィブリル強度に到達することにより始まる。予測された破断変位は実験結果と良く一致している。

切り欠きを持つシートの幅が強度に及ぼす影響を検討するために、切り欠きの先端半径を0.5mm、リガメントを4.0mmに一定に保ち、試験片の幅を12.7、7.0、3.0mmと設定したときの変位-曲げモーメント曲線の実験と計算結果の比較を図3-2(a)に示す。図3-2(b)は曲げモーメントを試験片の厚さで規格化して示した。試験片の幅が7.0mmでは、変位2.47mmで切り欠きの先端に形成された塑性領域の先端の応力が図3-3(a)の応力分布が示すようにクレイズの強度を超えるのでぜい性破壊を起こすと予測される。この変形では試験片の厚さ方向の中央では試験片の幅が12.7mmのときと同様に、ほぼ平面ひずみの応力状態が達成され、切り欠きの先端に形成された塑性領域の先端にはひずみの拘束により高い膨張応力が小さな変位で発生している。予測されたぜい性破壊の変位は実験で得られた値とほぼ一致している。試験片の幅が3.0mmでは、変位が2.57mmで切り欠き先端の厚さ方向にわたって全面降伏

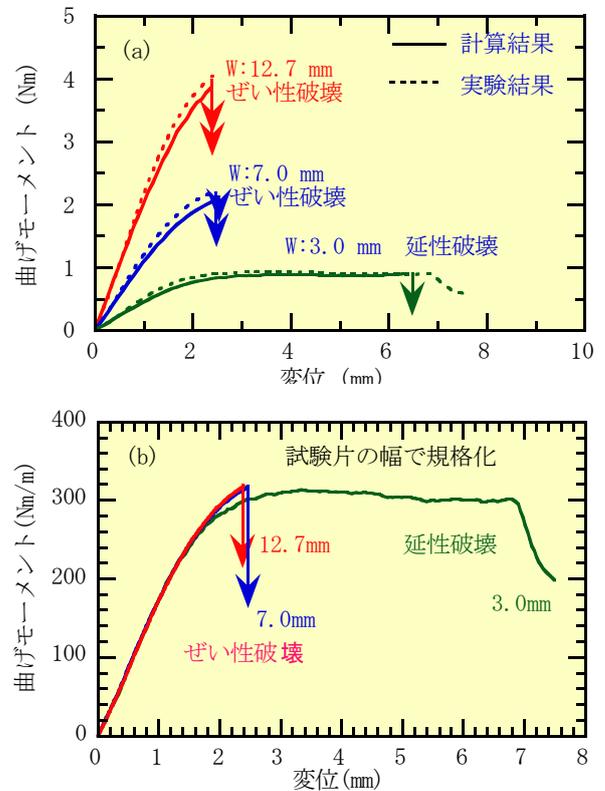


図3-2 PCの試験片の幅が変位-曲げモーメント曲線に及ぼす効果の計算結果と実験結果の比較

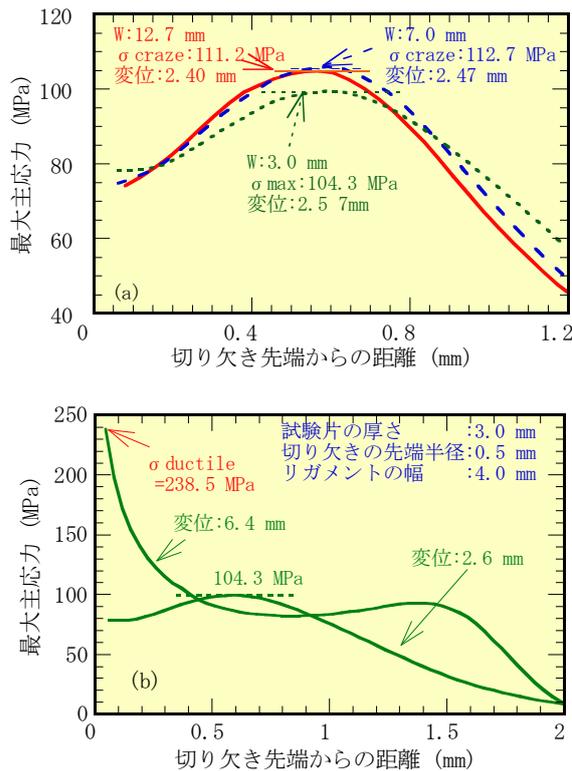


図3-3 PCの試験片の幅がU字形切り欠きの応力分布に及ぼす効果 (a)ぜい性破壊条件の検討 (b)延性破壊条件の検討

の条件に到達し、塑性変形による厚さの減少が起きる。このときの最大応力は図3-3(b)に示すように104.3 MPaであることを解析の結果は示している。したがって、この場合にはぜい性破壊を起こすことなく、大きく幅が減少して延性変形する。幅の大きな試験片と比較して大きい変位6.4 mmに達したとき切り欠きの先端の応力が繊維強度に到達して、延性破壊が始まる。推定された変位は実験の結果に近い値である。

試験片の幅を低下させると平面ひずみから平面応力へと変化する。図3-4(a)は試験片の幅が12.7mmについて、試

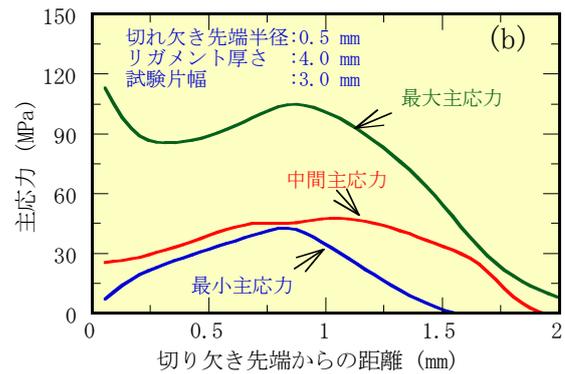
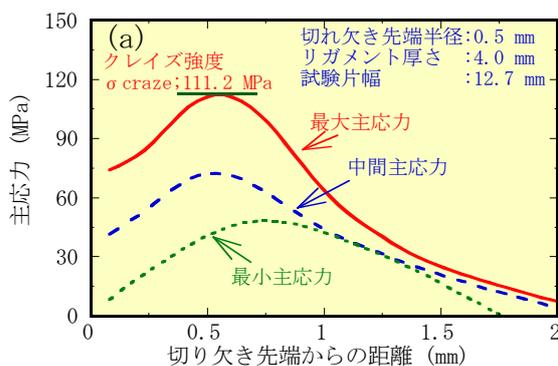


図3-4 試験片の幅が3.0 mmで、変位が3.56 mmのときの切り欠き先端の応力分布

験片の中央でほぼ平面ひずみが満足され、クレイズが形成される場合の応力分布を示す。図3-4(b)は幅が3.0mmについて、平面応力に近い、全面降伏後の切り欠きの先端の応力分布を示す。薄い試験片では幅方向の応力(中間応力)が減少するのでひずみの拘束が低下して応力集中の大きさは小さくなる。その結果、塑性領域先端の最大主応力がクレイズ形成応力に到達することはなく、全面降伏が起きる。

構造材料の切り欠きからの破壊の抵抗を評価する為に、鋭いき裂からの破壊の開始条件としてJ積分<sup>16,17)</sup>、またある先端半径を持つ切り欠きからの衝撃的な負荷による破壊の抵抗としてシャルピー衝撃試験が良く用いられる。何れの評価もクラックの伝播の抵抗をエネルギーで評価している。これらの評価においても図3-5に示すPCのシャルピー衝撃試験の結果が示すよう評価の値は試験片の幅に大きく依存する。クラックの伝播抵抗をエネルギーで評価すると、それは凝集構造の破断のエネルギーの他にクラックの進行に伴って形成される塑性変形のエネルギーをこの評価は含んでいる。破断までの塑性領域の広がりには試料の幅に依存するので、評価されたエネルギーを破壊の開始条件を表す

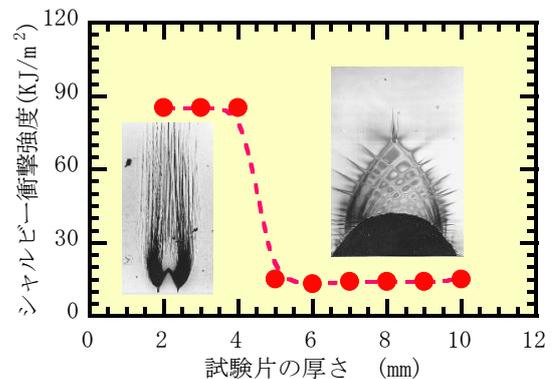


図3-5 PCのシャルピー衝撃試験の試験片の幅依存性

特性値として用いるのは不向きである。一方、クレイズ強度あるいはフィブリル強度を高分子材料の破壊の特性値として用いると、異なる境界条件での構造体の強度の予測はほぼ満足出来る精度で可能である

#### 4. 微細構造の調整によるタフニング

熱可塑性高分子の破壊はネットワークを構成している絡み合いでの高分子鎖が相互にすべり、絡み合いを消失することにより始まる。強いひずみの拘束が作用する平面ひずみでの変形はボイドの形成までに大きな弾性ひずみエネルギーが蓄積されるので、その変形は不安定な局所変形のクレイズとなる。破壊はクレイズのフィブリルが破断することにより起こり、そのひずみは拘束の小さな軸伸張と比較して極めて極めて小さい。

強度の境界条件依存性では、有限要素法を用いて、破壊が開始するとき塑性領域先端の応力からクレイズ強度を推定した。平面ひずみの変形では、U字型の切り欠きの先端で塑性変形が開始すると、塑性領域の先端の応力分布は剛塑性体の塑性変形を仮定すると式 2-13 で表すことが出来る<sup>18)</sup>。塑性変形が可能なガラス状非晶性高分子では定められた切り欠き先端半径を持つ試料で切り欠きから塑性変形を優先して形成させ、クレイズが形成されるまでの塑性領域の大きさと、降伏応力を評価するとクレイズの形成応力が検討できる。図 2-11 の破壊面の写真にはクレイズの形成が始まるときの核の位置が明確に示されている。切り欠きの先端から核までの距離は平面ひずみの変形でクレイズが形成されるまでに広がる塑性領域の大きさに相当する。降伏応力を一定にして高分子材料のクレイズの形成応力を大きく改善出来れば、クレイズが形成されるまでの変位は大きくなり、破断までの変位は大きくなるので、タフネスの改善が可能である。それに影響する幾つかの高分子の微細構造の調整を紹介する。

##### 4.1 数平均分子量がクレイズ強度と降伏応力に及ぼす影響

非晶性のガラス状高分子の PC と PMMA のクレイズ形成応力と降伏応力の数平均分子量による変化を図 4-1 に示した<sup>18)</sup>。クレイズ形成応力は数平均分子量の増加に対して明確に改善されることが示されている。一方、塑性変形は分子鎖の局所運動であるので、降伏応力は分子量の変化に対してほぼ独立であることが確かめられる。このクレイズ形成

応力と降伏応力の分子量に対する異なった依存性は、分子量の増加に伴い、降伏応力に対するクレイズ形成応力の比が大きくなり、破壊までに広がる塑性領域の大きさが拡大し、全面降伏が起こりやすくなることを意味している<sup>20)</sup>。図 4-2 は PC について高い分子量ではぜい性破壊が抑制されて、全面降伏が起きることを変位—曲げモーメント曲線(図 4-2(a))とそれに対応した塑性領域の写真(図 4-2(b))によって示した。高い分子量では塑性力学から予測される全面降伏のときの形態の塑性領域が形成されている。数平均分子量が増加するとき、クレイズ強度が改善されること

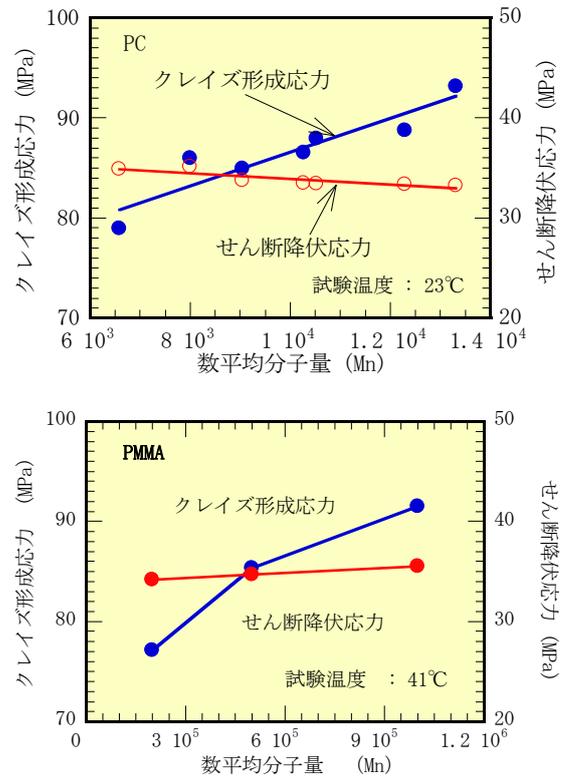


図 4-1 非晶性ガラス状高分子のクレイズ強度と降伏応力の分子量による変化

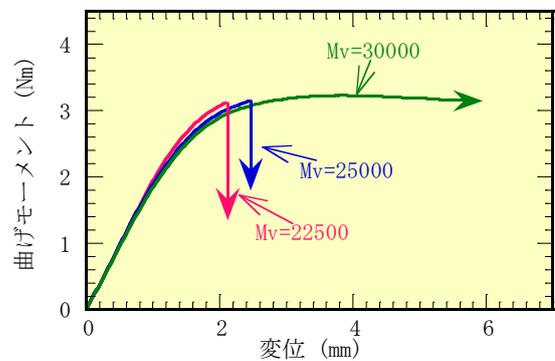


図 4-2(a) U字型切り欠きを持つ試験片の三点曲げ試験における変位—曲げモーメント曲線に及ぼす分子量の効果

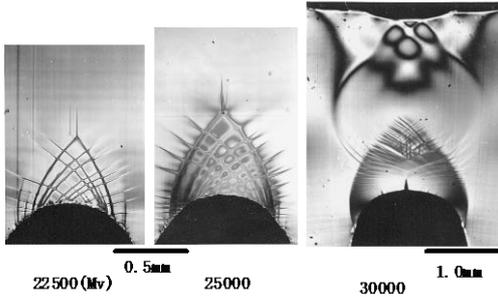


図 4-2(b) U 字型切り欠き試験片の三点曲げ試験で切り欠き先端に形成された塑性領域の形態に及ぼす分子量の効果

によるぜい性破壊の抑制は結晶性高分子においても非晶性高分子と同様に起こる。非晶性のガラス状高分子ではクレイズの形成条件は剛塑性体を仮定して式(2-13)を用いて推定した。塑性変形に伴いボイドの形成が起きる結晶性高分子ではこの仮定は適用出来ない。有限要素法による解析は破壊の様式がぜい性、延性破壊いずれであっても、配向したフィブリルの強度に到達したときに始まることを示唆している。配向したフィブリルのクレイズ強度は図 4-3 の一軸引っ張り試験の公称応力-ひずみ曲線における破断強度がそれに最も近い値を反映しているであろう。図 4-4 に i-PP のクレイズ強度の分子量による変化を示した<sup>21)</sup>。分子

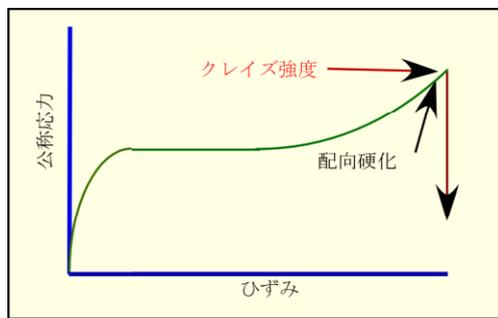


図 4-3 結晶性高分子材料のクレイズ強度の一軸引っ張り試験による評価

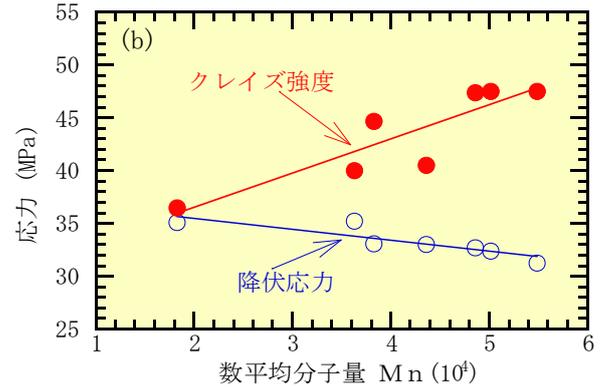
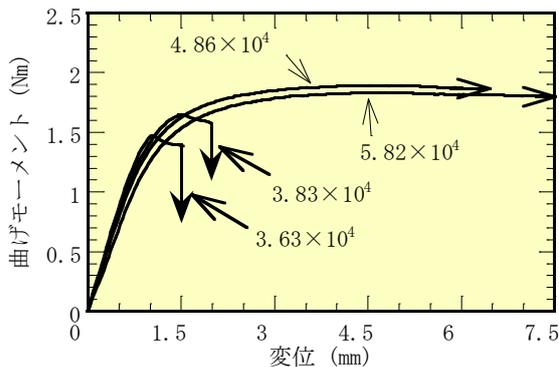


図 4-4 i-PP の数平均分子量が(a)タフネスそして(b)クレイズ強度、降伏応力(b)に及ぼす効果

量の増加により降伏応力が幾分低下するが、数平均分子量に比例したクレイズ強度の明確な増加が示されるのでタフネスは改善される。数平均分子量の増加によるタフネスの向上は非晶性ガラス状高分子と同様に降伏応力に対するクレイズ(あるいはフィブリル)強度の比が増加することにより成される。

非晶性ガラス状高分子では分子鎖の局所的なコンフォメーションの変化により塑性変形が始まる。その大きさには分子内相互作用そして分子間相互作用が関与している。また切り欠きの先端では形成された塑性領域の先端には塑性拘束により高い膨張応力が発生し、それにより共有結合と比較して、2桁程度低い分子鎖間の相互作用が切断してナノボイドが形成される。降伏応力と弾性率に依存した限界のボイドの密度以下で、そのボイド領域が降伏すると塑性的に不安定な拡張を起こしクレイズへと進展する機構が提案されている(式2-12)。このクレイズ形成機構によれば分子量はクレイズの発生条件にそれを支配する因子として含まれない。しかしここで塑性力学的に検討したPCとPMMAのクレイズ形成応力は明確に分子量依存性を持つ。

分子量により降伏応力、弾性率はほとんど変動しない。また分子鎖間の相互作用に依存するナノボイドの形成密度にも分子量により変化する機構は考えづらい。絡み合い間の分子量が比較的短い非晶性ガラス状高分子では、ナノボイドの膨張応力による塑性的な拡張は、ネットワークの分子鎖が緊張することにより抑制される。ボイドの内面は塑性変形による二軸配向により配向硬化を起し、それは高い降伏応力を導くのでボイドの不安定な拡張は抑制される。ボイド内面の高い応力により図 4-5 に示すような分子鎖の長さ全体に亘る滑りが起きれば、それがボイドの不安定な

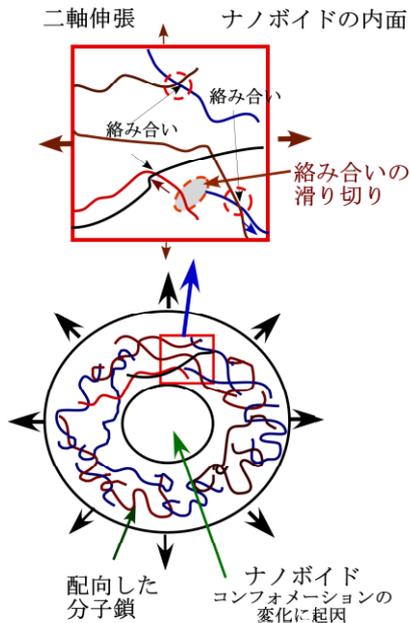


図 4-5 ボイドの拡張に伴う分子鎖間のすべりによる相対位置の変化

拡張を導くことは容易に想像できる。そのような機構によるボイドの不安定拡張によりクレイズが形成されればそれは明らかに分子量に依存する。もしそうであればこれらの樹脂のナノボイドからのクレイズの形成は一軸伸張において配向硬化の後に分子鎖間の滑りにより分子鎖の長さ全体に亘る移動によるボイドの形成と基本的には同じと推察される。切り欠きから始まる塑性領域の先端で形成されるボイドの異なる点は塑性拘束により小さな変位での極めて高い膨張応力によりフィブリルの破断が容易にクラックの形成を導くことにある。

一方、結晶性の高分子ではボイドの形成は塑性変形の開始による球晶の破壊により始まる。非晶性ガラス状高分子と比較して、絡み合い間の分子量が大きいと推察される結晶性高分子では、絡み合い間でラメラ結晶を構成している分子鎖の塑性変形により高いひずみまで大きな配向硬化を示さず塑性変形が可能であろう。その結果、形成されたボイドは式 2-12 の塑性拡張の不安定条件を満足すればクレイズとなると推察される。破壊はこのクレイズに作用する応力がフィブリル強度に到達することにより起きる。形成されたボイドは巨視的なポアソン比を小さくするので、ひずみの拘束を低減させ、応力集中を緩和する機能を持つ。それが長い絡み合い間の分子量を持つ i-PP 等の結晶性高分子を非晶性ガラス状高分子と比較して高いタフネスへと導いている。

#### 4.2 分子量分布の幅がクレイズ強度と粘度に及ぼす影響

プラスチックの分子量分布の広がりには成型加工の加工性に大きく影響する。分子鎖の長さが倍になるとその粘度は倍以上に大きくなる。一方、クレイズの強度に対する分子量分布の影響は粘度の場合とは異なる。数平均分子量をほぼ一定にして、分子量分布の幅のクレイズ形成条件に及ぼす効果を検討するために、分子量分布の幅の異なる PMMA をブレンドして表 4-1 の数平均分子量がほぼ一定で分子量分布の幅の異なる試料を調整した。図 4-6 は数平均分子量が一定のとき重量平均分子量が粘度に及ぼす効果とクレイズ強度そして降伏応力に及ぼす効果を示した。粘度は明らかに重量平均分子量に依存して急速に増加するが、クレイズ

表 4-1 数平均分子量がほぼ一定で分子量分布の幅の異なる試料をなる試料のブレンドによる調整

ブレンド	Mn	Mw	Mw/Mn
PMMA			
BPM-1	68000	286600	4.21
BPM-2	60400	222300	3.68
BPM-3	62500	147600	2.36
BPM-4	56900	100300	1.76
BPM-5	74100	225400	3.04

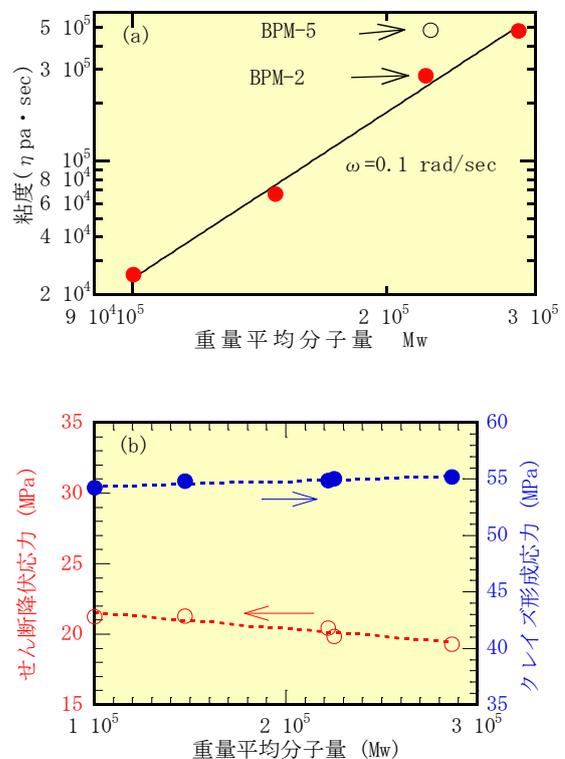


図 4-6 PMMA の数平均分子量が一定のとき重量平均分子量が粘度(a)とクレイズ強度そして降伏応力(b)に及ぼす効果

強度そして降伏応力はそれとは対照的に重量平均分子量には依存しないことが示されている。高分子材料の塑性変形は局所運動であるので、分子量分布の幅に降伏条件が影響されないのは当然である。粘度の発現は分子鎖の拡散に起源があり、それは分子の長さの3.4乗に比例して変化するので分子量分布の幅、言い換えると長い分子鎖の存在に強く影響される。一方、非晶性ガラス状高分子のクレイズの形成に必要な分子鎖間の滑りは分子鎖間の凝集力のような相互作用に依存し、分子鎖を滑らせるのに必要な力は分子鎖の長さに比例して大きくなるので分子量分布の形には依存しない。したがって、低い粘度で高いクレイズ強度を実現するには分子量分布の幅を狭くすれば良い。

分子量分布の幅の調整により良好な加工性とタフネスを両立した i-PP の例を示す。図 4-7 の試料(D)は MFR が 0.5 の i-PP を過酸化物により分子鎖を切断し、表 4-2 のように MFR を 8.8 に調整した。数平均分子量は試料(F)と比較して高く、重量平均分子量が低いので、粘度が低くタフネスの高い i-PP の調整が出来る。

表 4-2 過酸化物による分子の切断によって分子量分布の幅を調整した i-PP

M. F. R	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw ( $\times 10^5$ )	Mw/Mn	タクチシチー
E	10.9	3.83	1.74	0.93~0.94
D	8.8	6.14	1.67	0.92~0.93
F	5.2	4.86	2.15	0.93~0.94

PP(E), PP(F) : 標準の i-PP

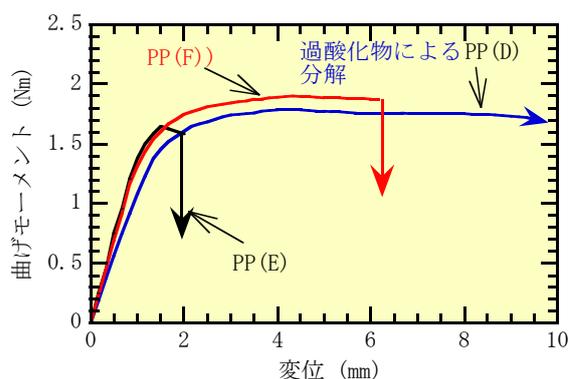


図 4-7 過酸化物を用いた分子量分布の調整による低粘度、高タフネス i-PP

粘度の発現が分子鎖の拡散運動に由来し、フィブリル強度の発現は分子鎖間の凝集力による相互作用に由来している。それぞれの発現機構が異なるので、分子量分布の幅の

調整による低い粘度で高いタフネスを実現することが可能となる。高分子が長い分子鎖を持つことによる特性と言える。工業的に重合により分子量分布の幅の狭い高分子を合成することは容易ではないようであるが、今後の合成技術の発展が望まれる。

### 4.3 i-PP の立体規則性がクレイズ強度と降伏応力に及ぼす影響

イソタクチックポリプロピレン(i-PP)の立体規則の分子構造を図 4-8 に示した。実際の i-PP にはこの規則性に部分的に乱れがあるのが普通である。触媒あるいは重合条件を調整することにより規則正しい立体規則性の程度であるタクチシチーを制御することが出来る<sup>22)</sup>。表 4-3 に示す僅かにタクチシチーの異なる i-PP の切り欠きを持つ試験片の変位-曲げモーメント曲線を図 4-9 に示す。タクチシチーの僅かな改善により変位-曲げモーメント曲線の破

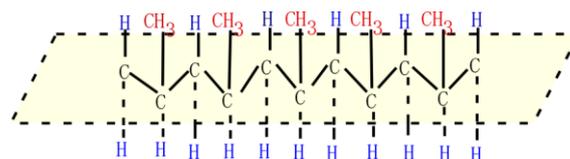


図 4-8 i-PP の立体規則構造

表 4-3 タクチシチーの異なる i-PP の粘度、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布の幅

	MFR	Mn ( $\times 10^4$ )	Mw ( $\times 10^5$ )	Mw/Mn	タクチシチー
A	4.9	4.8	2.17	4.5	0.93~0.94
B	4.7	4.3	2.01	4.7	0.94~0.95

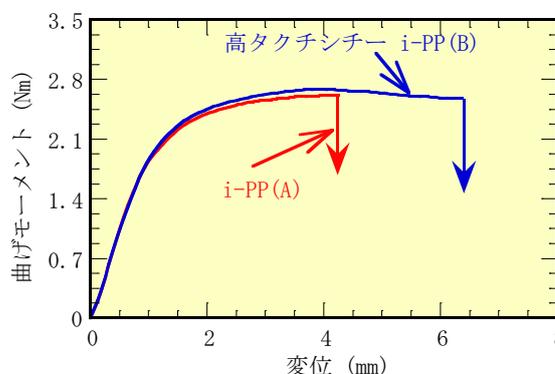


図 4-9 タクチシチーの異なる二種類の i-PP の U 字型切り欠きを持つ試験片三点曲げ試験により得られた変位-曲げモーメント曲線

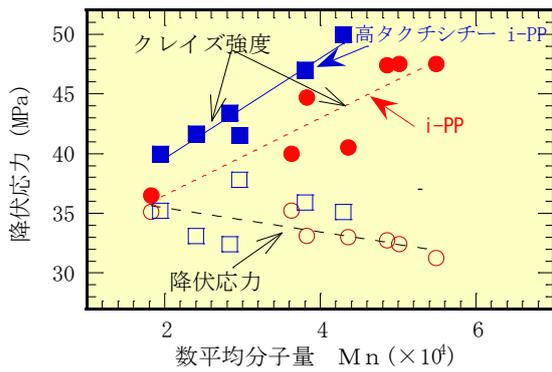


図 4-10 i-PP のタクチシティーがクレイズ強度と降伏応力に及ぼす効果 ■高タクチシティーi-PP ●i-PP

断の変位が大きくなっている。図 4-10 はタクチシティーの異なる i-PP のクレイズ強度の数平均分子量による変化を示す。分子鎖の立体規則性の欠陥を少なくする、すなわちタクチシティーの向上は分子鎖間に作用する凝集力に改善をもたらし、クレイズ強度の改良によりタフネスを改善することが出来る。

#### 4.4 共重合がクレイズ強度と降伏応力に及ぼす影響

高い剛直性の分子鎖から構成される高分子では、多くの場合、降伏応力も高い値を持つ。降伏応力の増大は塑性拘束による応力集中を大きくするので、タフネスを維持するにはクレイズ強度、すなわち配向した分子鎖の相互の滑りに対する抵抗は大きい必要がある。共重合により降伏応力とクレイズ強度を調整してタフネスの改善を試みた例を紹介する。図 4-11 には検討に用いた 2 種類の共重合 PC の分子構造を PC と比較して示した。嵩だかいフェニル基を側鎖に持つ分子を共重合した PC-C1 は分子鎖の剛直性が増大し、表 4-4 に示すように降伏応力が増加する。一方、嵩高い側鎖は分子鎖間の相互作用の大きさを低下に導くと推察

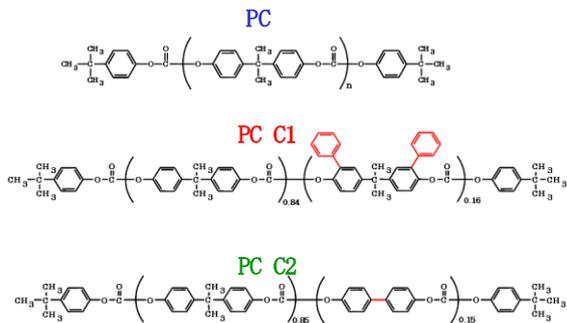


図 4-11 共重合した PC の分子構造

表 4-4 PC のガラス転移温度(Tg), せん断降伏応力(τ)そしてクレイズ形成応力(σ<sub>p</sub>)に及ぼす共重合の効果

	数平均分子量 Mw	ガラス転移温度 Tg(°C)	せん断降伏応力 τ (MPa)	クレイズ形成応力 σ <sub>p</sub> (MPa)
PC	10525	158	43.0	113.0
PC-1	10600	153	53.2	98.1
PC-2	11400	160	44.1	131.0

試験温度 (-35°C)

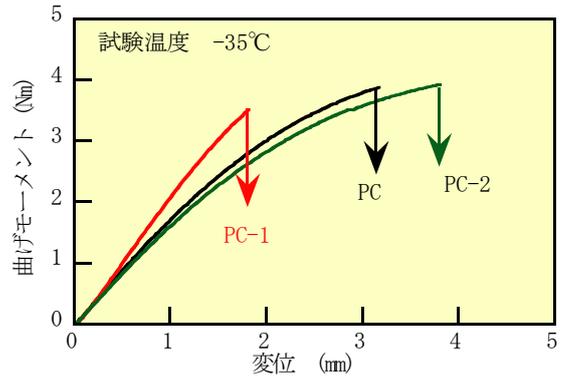


図 4-12 共重の分子の構造が PC のタフネスに及ぼす効果

され、分子鎖間の滑り抵抗に依存するクレイズ形成応力の低下を導くので図 4-12 に示すようにタフネスは低下する。一方、対称に近い分子を共重合した PC-2 ではガラス転移温度、降伏応力が僅かに増加し、それに比較してクレイズ形成応力が大きく増加したのでタフネスは改善される。共重合により分子鎖間の相互作用の改善が有効に作用した例と推察される。

#### 5. ひずみの拘束の開放によるタフニング

プラスチックの破壊は応力集中により局所的にフィブリング強度以上の応力が負荷されることにより始まる。応力集中の大きさは式 1-5 で示すように体積弾性率に強く影響される。多くの連続体は高い体積弾性率を持つので、欠陥によるひずみの拘束は大きな応力集中をもたらす。ひずみの拘束の解放による体積弾性率の緩和を基礎にした、プラスチックのタフニングを解説する。

##### 5.1 ボイドによるひずみの拘束の解放と体積弾性率の緩和<sup>23)</sup>

応力集中はひずみの拘束に由来する。ひずみの拘束による応力集中の大きさは、そのときの体積弾性率に敏感に依存する。ポアソン比が 1/2 に近いと小さな体積ひずみで極

めて大きな膨張応力が発生する。構造体が連続体の場合、図1-6に示すように切り欠きの先端での強いひずみの拘束による膨張応力により高い応力集中と大きな弾性ひずみエネルギーが蓄えられる。この場合切り欠きの先端の応力が凝集力に到達する変位は図1-7に示したように、ポアソン比が1/2に近づく急速に小さくなる。図2-10で検討したPCのクレイズの形成条件のような高い膨張応力の下でポイドが形成されると、弾性ひずみエネルギーのポイドの拡張に伴う解放の変化率(| $\partial U_e / \partial V$ |)はポイドの塑性変形による拡張に必要なエネルギー変化率(| $\partial U_p / \partial V$ |)より大きくなる可能性が高く、そのような場合にはクレイズの形成、そしてそれに引き続いて不安定なクラックの伝播が起きる。欠陥等による応力集中を小さくし、蓄積される弾性ひずみエネルギーの大きさを低くするには材料の体積弾性率を小さく調整する必要がある。均質な連続体のせん断弾性率として体積弾性率を独立にそれを調整するのは難しいであろう。体積変化の出来ない構造体(ポアソン比は1/2)の体積弾性率は勿論無限大である。このような構造体について図5-1に示すように体積分率( $\beta = (a/b)^3$ )のポイドを含む球体を考える。それに膨張応力( $\sigma_p$ )が作用したとき、このポイドを含む球体の体積ひずみ( $\varepsilon_v$ )に対する膨張応力( $\sigma_p$ )は以下ようになる。

$$\sigma_p = \frac{4G}{3} \left( \frac{1}{\beta} - 1 \right) \varepsilon_v \quad K_v = \frac{4G}{3} \left( \frac{1}{\beta} - 1 \right) \quad (6-1)$$

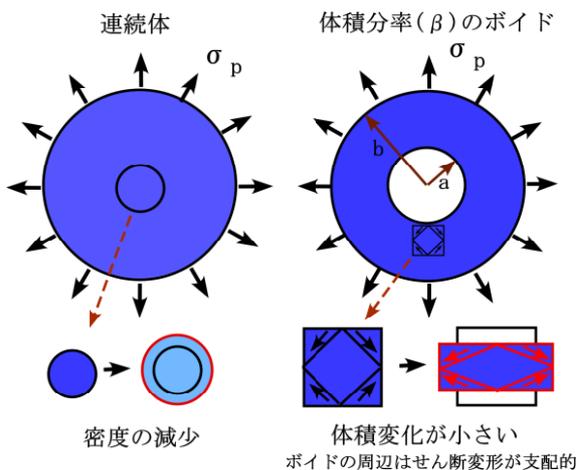


図5-1 ポイドを含む球体の体積弾性率

このポイドを含む球体の体積ひずみに対する膨張応力

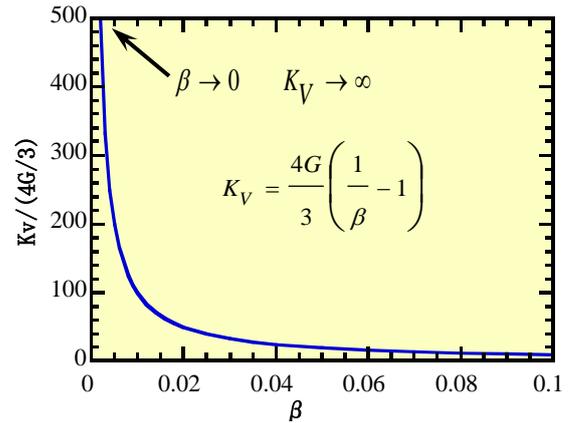


図5-2 ポイドによる体積弾性率( $K_v$ )の緩和

の比、言い換えると巨視的な体積弾性率( $K_v$ )は有限の値である。図5-2はポイドの体積分率( $\beta$ )が増加すると急速に $K_v$ が低下することを示す。それは変形が固体の密度を減少させる変形からポイドの周りの純せん断変形が支配的なポイドの拡張の形式に変化したことに由来する。

体積弾性率が無限大でポアソン比が1/2であっても、ポイドの導入によりそれを含む構造の巨視的な体積弾性率を小さく調整し、応力集中を緩和することが出来る。

上記の弾性体を対照とした検討は切り欠き等から形成される局所的な塑性領域によって発生する応力集中についてもその基本的な機構は成立する。図5-3はポイドを含む塑性領域の先端の応力分布に均一に分布するポイドが及ぼす効果について有限要素法を用いた弾塑性解析により示す。ポイドの含有量の増加に伴い応力集中が緩和していることが分かる。

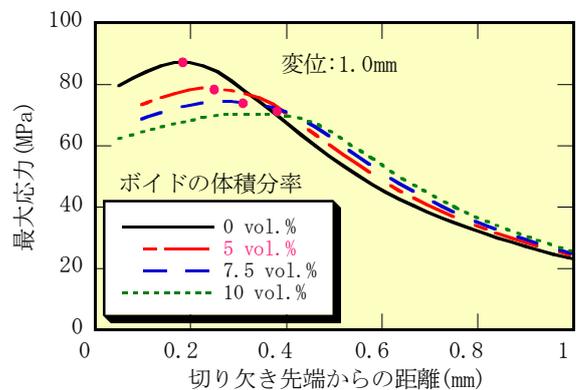


図5-3 ポイドによる応力集中の緩和についての有限要素解析による検討(配向硬化が小さい場合の解析)

ポイドの導入により体積弾性率を小さく調整し、その

結果としてひずみの拘束が緩和されてタフネスが改善された例を紹介する。図 5-4(a)はポリ塩化ビニール(PVC)にボイドの形成応力の低いシリコンアクリルモディファイヤーの添加によるタフネスの改善を変位-曲げモーメント曲線により示した。図 5-4(b)は同様のブレンドのアイゾット衝撃強度を示した<sup>24,25)</sup>。無添加の PVC は図 2-10 に示した PC と同様にぜい性的に破壊するが、モディファイヤーの添加により応力集中はフィブリル強度以下に緩和され、全面降伏が可能となり、破壊様式は延性に変化することが分かる。衝撃強度はそれ伴に大きく改善される。図 5-5 は切り

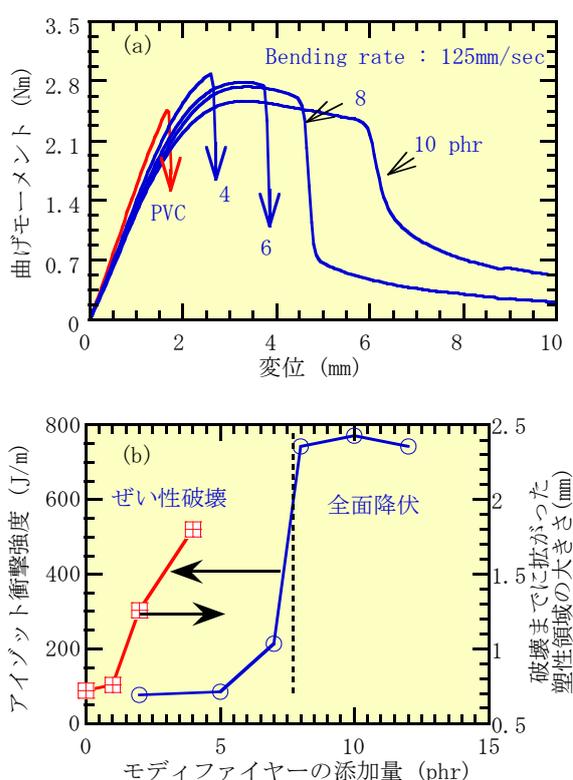


図 5-4 PVC へのシリコンアクリルモディファイヤーのブレンドによるタフネスの改善 (a)変位-曲げモーメント曲線 (b)アイゾット衝撃強度

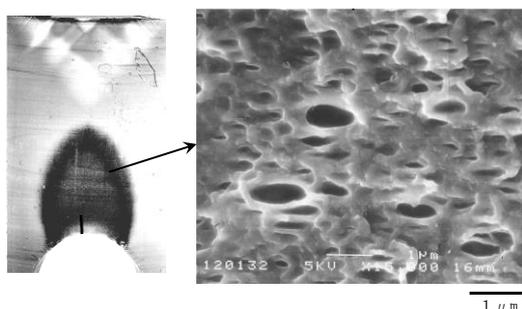


図 5-5 シリコンアクリルモディファイヤーをブレンドした PVC の切り欠き先端に形成された塑性領域とボイド

欠きの先端に形成された塑性領域とその内部でのボイドの形成を示す。エラストマーはマトリックス樹脂と比較して圧倒的にその強度が低いので、ボイドが優先して形成される。このボイドの塑性変形による拡張は、ボイドの拡張に伴う塑性変形のエネルギーの変化速度が蓄えられた弾性ひずみエネルギーの解放速度より大きく ( $|\partial U_p / \partial V| > \partial U_e / \partial V$ )、安定である。全面降伏が優先して起きる。

## 5.2 エラストマーのブレンドによるタフニングの効率に影響する因子

高分子材料の力の伝達は主に共有結合で連結された分子鎖の絡み合いあるいは架橋を介して行われる。高分子連続体にボイドを導入するには部分的に絡み合いあるいは架橋を形成しない構造を作る必要がある。図 5-6 は架橋の密度の低い領域を均一に分散させたモデルを示す。ボイドはその領域から低い応力で形成出来るであろう。それは体積弾性率を低く緩和し、破断までの変位を改善してタフネスが改善出来る可能性がある。しかしこのような微細構造を作るのは現実的には難しい。強度あるいは弾性率の低いエラストマーを樹脂中に分散させ、そこから優先的にボイドを発生させることは容易であろう。タフネス改善のためのブレンドは多くの場合、分散相からボイドが形成されている。その結果として、本書で解説したひずみの拘束の解放によりタフネスが改善される。勿論ボイドの形成を担う分散相は可能な限り均一に分布していることが必要であり、その為には分散相とマトリックス樹脂の親和性は高くなければいけない。エラストマーの分散によるタフニングには

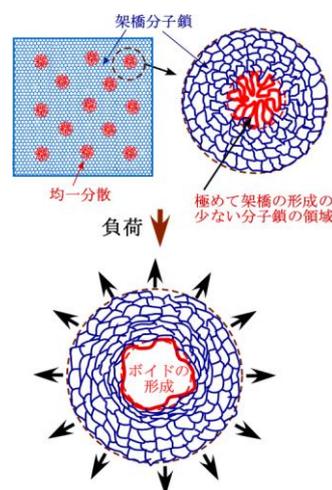


図 5-6 架橋密度の低い領域でのボイドの形成モデル

幾つかの因子がその効率に影響する。

### 5.2.1 分散相の強度がタフネスに及ぼす影響

形成されたボイドによるひずみの拘束の解放が応力集中の緩和の基本である。また形成されたボイドの変形が安定であるためには、その形成は蓄えられた弾性ひずみエネルギーでのボイドの拡張が不安定条件( $|\partial U_e/\partial V| > |\partial U_p/\partial V|$ )に至る以前でなければならない。したがって、分散相からボイドの形成を期待するとき、その強度は小さいほど好ましいことは当然推測できる。分散相に架橋ゴムを用いると、その架橋の程度あるいは構造の調整によりゴムの強度を調節することが出来る。その例としてエラストマーとしてシリコン・アクリルモディファイヤーを用いた場合を紹介しよう<sup>25)</sup>。表5-1にその組成と、それに対応する弾性率を示す。2.2.1での検討が示すようにエラストマーからのボイドの形成応力は5G/2と推測出来る。このモディファイヤーをPVCに添加しその添加量によるアイゾット衝撃強度と破壊までに広がる塑性領域の大きさの変化を図5-7に示す。予測の通り、ボイドの形成応力の低いモディファイヤーを用いると少ない添加量で効率良く衝撃強度が改善される(図5-7a)。そしてそれに対応して破壊までに広がる塑性領域の大きさも低いボイドの形成応力のモディファイヤーほど少ない添加量で全面降伏に向かって急速に広がる事が分かる(図5-7b)。それはボイドの形成応力

表5-1 シリコン・アクリルモディファイヤーの組成と強度

モディファイヤー	組成	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)
A	0.0/84.1/0.9/15.0	10.9	9.08
B	0.0/83.4/1.8/15.0	14.8	10.82
C	21.3/62.5/1.2/15.0	4.9	4.08

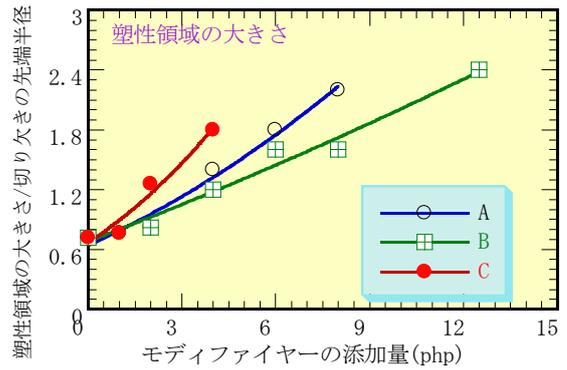
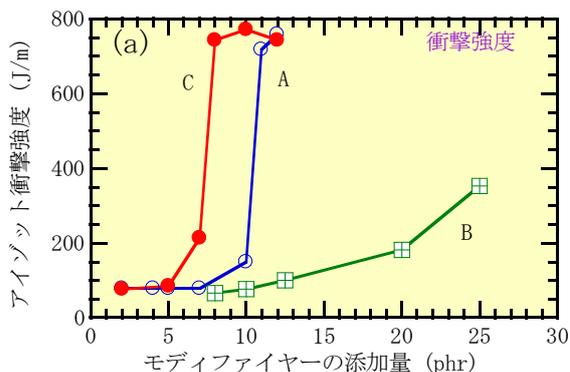


図5-7 PVCにブレンドしたシリコン・アクリルモディファイヤーの強度が衝撃強度に及ぼす効果

の低いモディファイヤーによるひずみの拘束の解放が始まるまでに蓄積される弾性ひずみエネルギーが少なく、ボイドの塑性拡張の安定条件が容易に満足されることによる。

図5-2のボイドの体積分率による体積弾性率の緩和の推測値は少量のボイドの導入により応力集中は大きく緩和する可能性が示唆している。図5-8はPCと比較して強度が1.3MPaと極めて小さな酸変性低分子量PEを2wt%添加したブレンドPCのタフネスの変化を一軸伸張とU字型切り欠き試験片の三点曲げ試験の変位-曲げモーメント曲線で

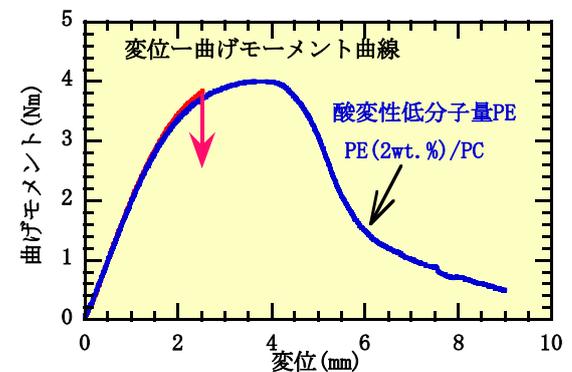
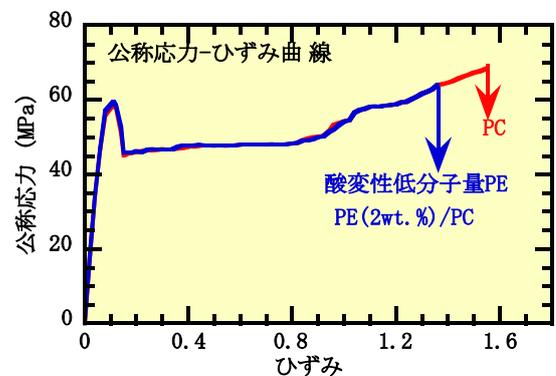


図5-8 酸変性低分子量PEを2%添加したブレンドPCのタフネス

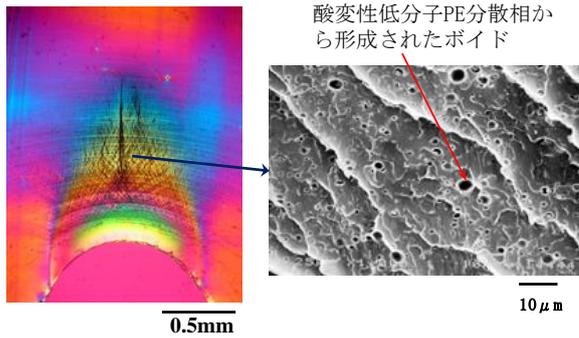


図 5-9 酸変性低分子量 PE の分散相を含む PC の全面降伏での塑性領域とその分散相から形成されたボイド。酸変性低分子量 PE の添加量 2wt. %

検討した結果を示す。酸変性低分子量 PE の添加により伸張試験の応力-ひずみ曲線は添加量が少ないのでほとんど変化しないが、三点曲げ試験での PC のぜい性破壊はブレンドにより全面降伏へと変化し、破断の変位は大きく改善される。図 5-9 は全面降伏した試料の切り欠きの先端の塑性領域とその塑性領域に酸変性低分子量 PE から低い応力で形成されたボイドを示す。この少量のボイドによる体積弾性率の低下が、PC をタフ化することが確かめられた。

PC のポアソン比は 0.33 程度であり、それは PC において近接する分子鎖の間の相互作用の反映としての体積膨張のひずみの結果である。したがって PC の体積弾性率はある有限な値を持つことを意味している。そのような状況で、切り欠き先端が平面ひずみの下では拘束による応力集中によって形成される PC のボイドはフィブリル間の滑りにより不安定に拡張し、図 2-10 に示すようにぜい性的な破壊に至る。強度の低い酸変性 PE の添加は、小さなひずみでのボイドの形成をさらに促進し、ボイドの安定拡張が可能な適切な大きさまで応力集中を緩和させたことを意味している。

### 5.2.2 マトリックス樹脂の配向硬化とタフネス

ボイドの塑性変形による拡張が安定であるためにはその拡張に伴う塑性変形のエネルギー変化率が弾性ひずみエネルギーのそれより大きいことが必要である ( $|\partial U_p / \partial V| > |\partial U_e / \partial V|$ )。そのためには高分子材料の配向硬化の変化率が大きいことを必要としている。図 5-10 は配向硬化の異なる PC, PET そして PBT の平面ひずみ圧縮試験で評価した真応力-ひずみ曲線を示す<sup>26)</sup>。ひずみの増加に伴う配

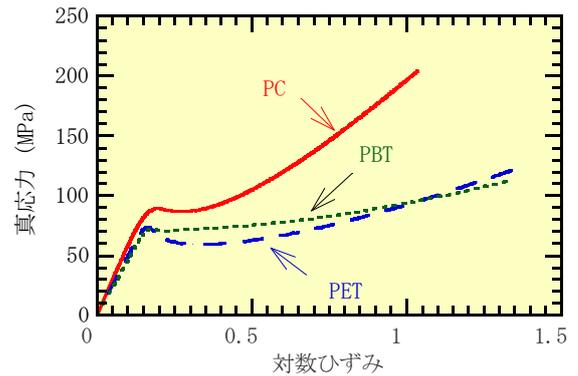


図 5-10 平面ひずみ圧縮試験により評価した PC, PET, PBT の真応力-ひずみ曲線の比較

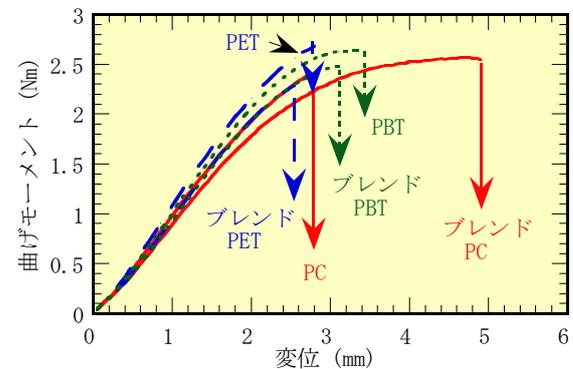


図 5-11 マレイン酸変性 SEBS を 5 wt% PC, PET, PBT にブレンドしたときの変位-曲げモーメント曲線の比較

向硬化による降伏応力の増加は PC が最も大きい。PET, PBT は配向硬化の程度は同等であるが、PET は PBT と比較して強いソフトニングを示す。図 5-11 は M-SEBS を 5 wt% これらの樹脂にブレンドしたときの変位-曲げモーメント曲線を示す。高い配向硬化を示す PC はタフネスが大きく改善されることが分かる。一方、配向硬化の速度が小さい PET そして PBT では、ブレンドによりむしろタフネスの低下が起きる。

熱可塑性高分子の配向硬化は絡み合い間の分子量に依存し、絡み合いの密度は架橋を導入することにより増加するであろう。図 5-12 (a) は動的架橋により部分架橋を施した i-PP とエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) のブレンドの真応力-ひずみ曲線を示す<sup>27)</sup>。部分架橋により降伏後の真応力の低下であるソフトニングが抑制され、真応力はひずみの増加に伴い単調に増加し、配向硬化が改善される。図 5-12 (b) は一軸伸張における体積ひずみを示す。部分架橋はボイドの拡張を阻害するので、ひずみの増加に伴う体積ひずみの増加は抑制されることが分かる。この部

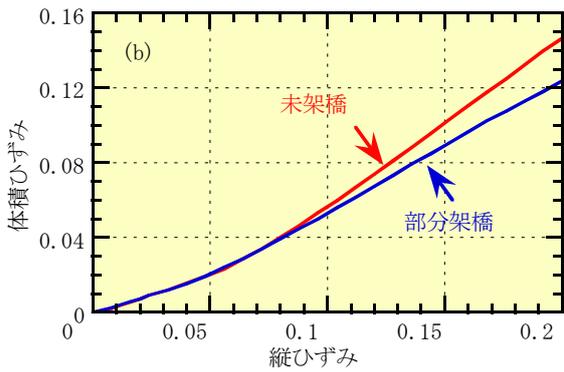
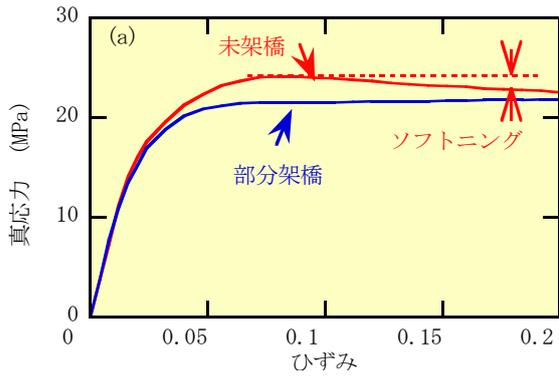


図5-12 部分架橋を導入した i-PP とエチレンプロピレングマ (EPDM) のブレンドの (a) 真応力-ひずみ曲線と (b) 体積ひずみ

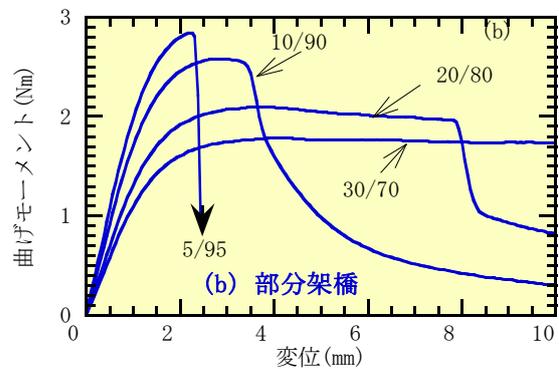
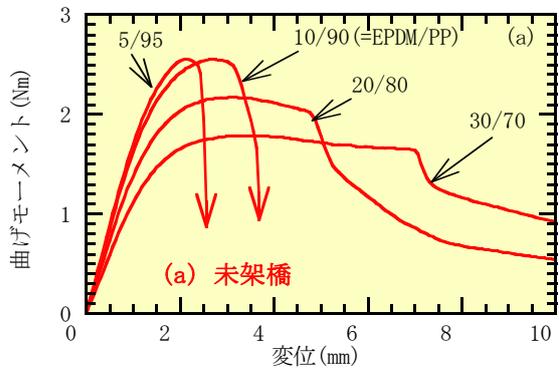


図5-13 EMPD/i-PP ブレンドの U 字形切り欠き試験片の変位-曲げモーメント曲線に及ぼす部分架橋の効果

分架橋が EMPD/i-PP ブレンドのタフネスに及ぼす効果を図 5-13 (b) に未架橋 (a) と比較して示す。配向硬化の改善により少ないエラストマーの添加により効率よくタフネスが改善されることが分かる。図 5-14 は EMPD/i-PP ブレンドのタフネスをアイゾット衝撃強度で検討した結果を示す。部分架橋の導入により効率よくタフネスが改善されることが明確に示されている。図 5-15 は三点曲げ試験において U 字形切り欠き試験片の切り欠き先端に形成された塑性領域の形態を示す。部分架橋を導入した EPDM/i-PP ブレンドでは配向効果によりボイドの拡張が抑制され、微細に分散していることが分かる。

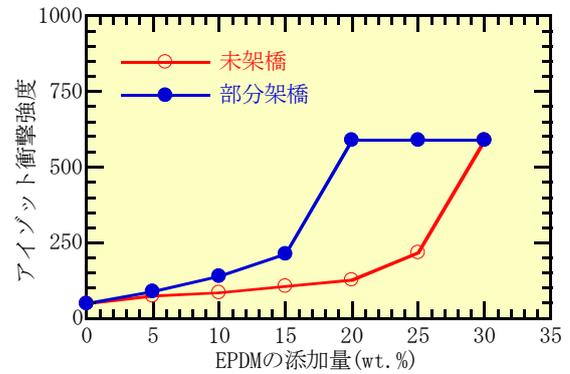


図 5-14 EMPD/i-PP ブレンドのアイゾット衝撃強度に及ぼす部分架橋の効果

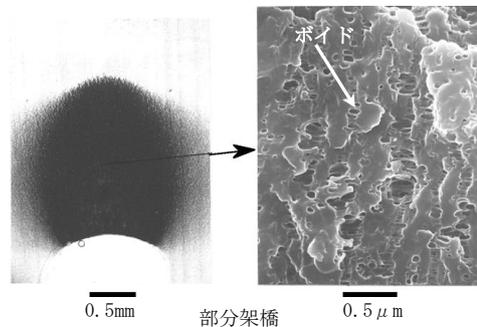
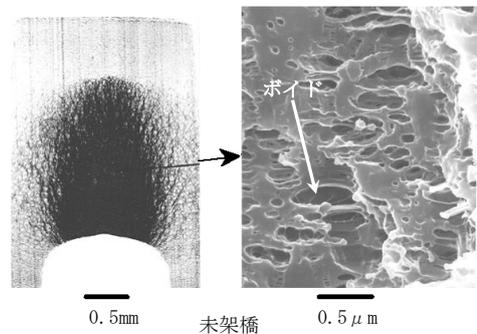


図5-16 三点曲げ試験において U 字形切り欠き試験片の切り欠き先端に形成された塑性領域の形態

## 6. 高い剛性とタフネスが両立したプラスチック複合材料の強度設計

プラスチックの剛性を高めるには一般に剛性の高い無機フィラーなどが充填される。高い剛性は蓄積される弾性ひずみエネルギーを増加させるので、欠陥からの不安定変形を促進し、タフネスの低下を導くことが多い。高い剛性とタフネスを両立させるためにはフィラーに起因するひずみの拘束を緩和させる工夫を樹脂あるいは樹脂とフィラーの間の界面に施す必要がある。

### 6.1 無機微粒子のブレンドによるタフニング<sup>28)</sup>

剛性の高い微細な無機粒子をプラスチックに均一に分散させることによりその剛性を改善することは可能である。通常剛性の向上はタフネスの低下を導く。大きな弾性エネルギーが蓄積させる以前に微細なボイド、例えば図 6-1 のように粒子界面での優先的な剥離によりボイドが形成され、そのボイドが安定に拡張出来れば、剛性の改善とタフネスが両立出来る可能性がある。

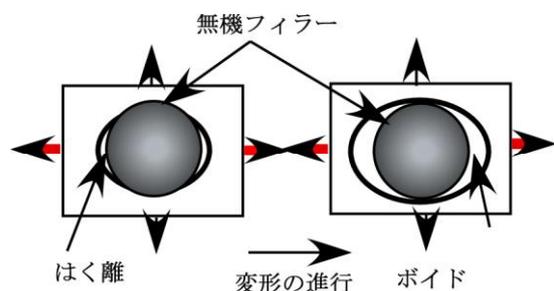


図 6-1 はく離による無機フィラーからのボイドの形成

#### 6.1.1 i-PP の CaCO<sub>3</sub> 粒子によるタフニング

無機微粒子による高い剛性と高いタフネスを実現した例として、脂肪酸族で表面改質した炭酸カルシウムの粒子をブレンドした i-PP についてひずみの拘束の解放によるタフニングを解説する。用いた炭酸カルシウムの粒子径は数  $\mu\text{m}$  である。微細な粒子は凝集構造を形成しやすく、そのような場合小さなひずみで不安定変形に陥りやすい。炭酸カルシウムを脂肪酸で改質する意味は、樹脂と粒子の界面強度を小さくすると共に、樹脂中に粒子を均一に分散させる役割を持つ。図 6-2 は脂肪酸族で表面改質した炭酸カルシウムの粒子をブレンドした i-PP の応力-ひずみ曲線 (a) とそれから推定した弾性率 (b) の添加量による変化を示す。硬い微粒子の添加による弾性率の改善機構は、粒子が

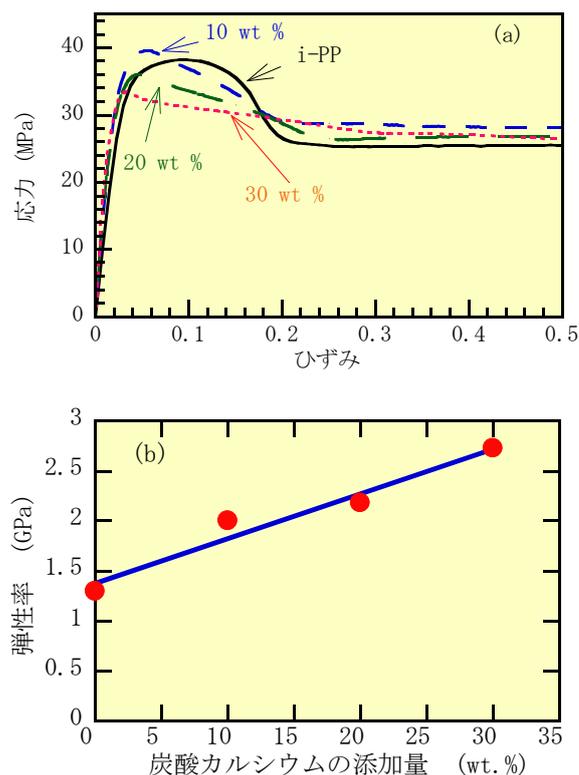


図 6-2 炭酸カルシウムを添加した i-PP の応力-ひずみ曲線 (a) と弾性率 (b) の添加量による変化

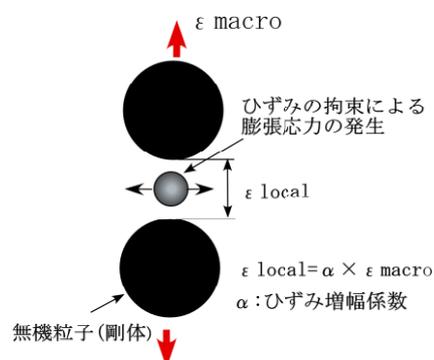


図 6-3 微粒子による強化機構

負荷によりほとんど変形しないとして、加えたひずみが樹脂領域に集中し、樹脂のひずみが巨視的なひずみに対して大きく増幅されることに起因するとして強化モデルがゴムを中心に提案されている。勿論そのような寄与もあるが、図 6-3 に示すように、硬い微粒子が分散すると、粒子の間の樹脂相の変形は硬い粒子により拘束され、言い換えるとポアソン収縮が抑制されるので膨張応力が発生する。この膨張応力に対する抵抗である体積弾性率は引っ張り弾性率に比較して大きいので、粒子を分散した樹脂の弾性率の向

上にはひずみの拘束が寄与している。降伏応力は添加量が10wt %を越えて増加すると減少している。勿論樹脂と界面が強固に接着していれば、界面のはく離の応力は大きく、それまでに高い弾性ひずみエネルギーが蓄積されるので、はく離と同時に変形の不安定条件を満足するのでぜい性的な破壊を導く傾向を助長する。

図6-1のような界面のはく離を過剰な弾性ひずみエネルギーが蓄積する以前に起こし、ポイドを形成させることが出来れば、剛性の低下を抑制し、エラストマーを添加したときと同様にひずみの拘束を解放出来る可能性がある。図6-4は一軸引っ張り試験で評価した炭酸カルシウムの添加による体積膨張(a)とU字形切り欠き試験片の三点曲げ試験により評価したタフネス(b)を示す。炭酸カルシウムの添加により体積膨張は明らかに増加する。それは樹脂と炭酸カルシウムとのはく離によるポイドの形成を示唆している。タフネスはそれと対応して添加量が20 wt %まではその改善が確認できる。添加量がさらに増え30 wt %ではタフネスは20 wt %と比較して低下した。一軸伸張において、ポイドの形成による体積膨張は全面降伏が起きる以前に始まっているので、微粒子の添加量の増加に伴う降伏応

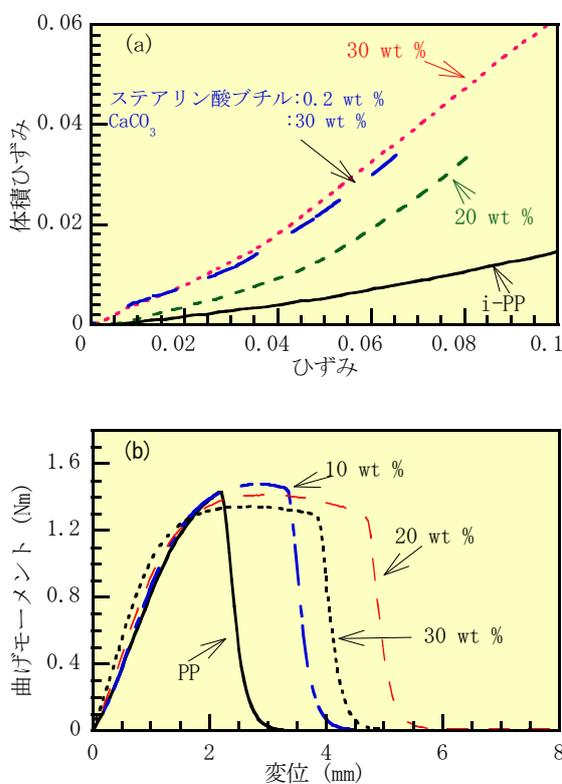


図 6-4 一軸引っ張り試験で評価した炭酸カルシウムを添加した i-PP の体積膨張(a)と U字形切り欠き試験片の三点曲げ試験により評価したタフネス(b)

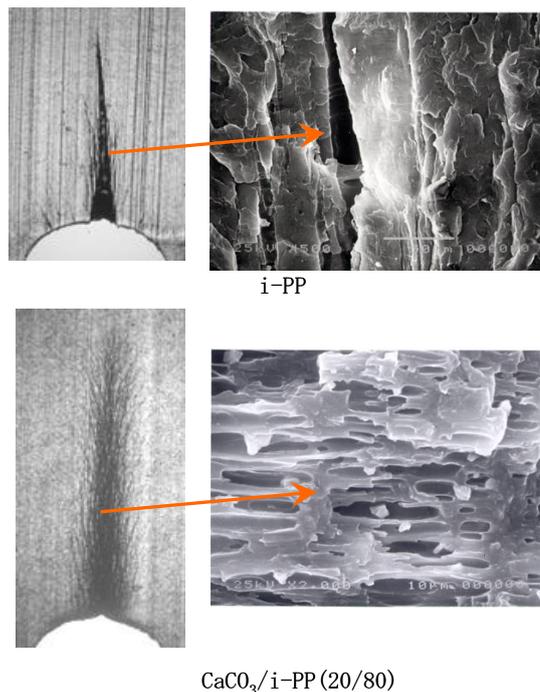


図 6-5 炭酸カルシウムを添加した i-PP の切り欠き先端の塑性領域の形態

力の低下は、ポイドの形成量の増加によると推察される。図6-5は炭酸カルシウムの添加量が20 wt %について、切り欠きの先端に形成される塑性領域の形態を i-PP と比較して示す。i-PP はソフトニング由来して、降伏後に不安定なクレイズを形成し、局所的にひずみが集中した塑性領域を形成する。一方、炭酸カルシウムの添加はそこからポイドの形成を促すことが分かる。多数のポイドはひずみの拘束を解放し、膨張応力を緩和するので、蓄積される弾性ひずみエネルギーが減少し( $\partial U_E / \partial V < \partial U_E / \partial V$ ) タフネスが改善される。添加量が30 wt %でタフネス改善が抑制されるのはポイドの密度が高くなりすぎ、塑性変形により消費されるエネルギーが低下するので、塑性不安定が優先されることによると推察される( $\partial U_E / \partial V > \partial U_E / \partial V$ )。

塑性不安定によるひずみの局所的な集中化、そして破壊を防ぐにはマトリックス樹脂の配向硬化の速度を大きくする必要があるのである。マトリックス樹脂に部分相溶するエラストマーをブレンドすると配向硬化の速度を向上させることが出来るが、それは一般に剛性の低下をもたらす。図6-6(a)は30 wt %、の炭酸カルシウムを含有した i-PP にステアリン酸ブチルを極僅か添加することにより、ソフトニングが僅かに抑制されると共に配向硬化の速度が大きくなることを示している。図6-6(b)はこの配向硬化の改善がタフネ

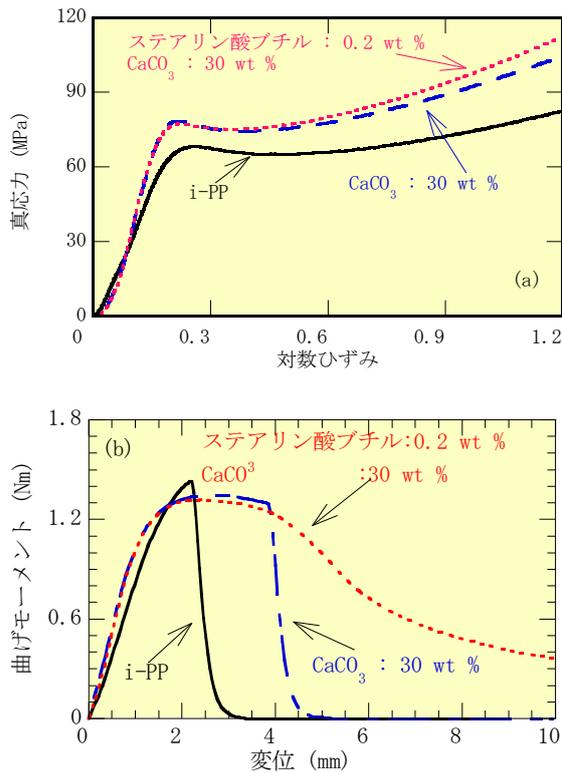
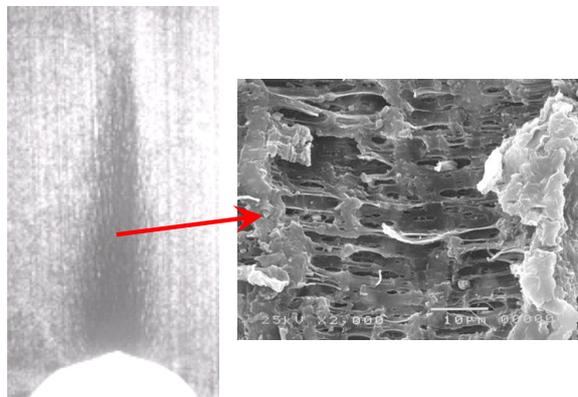


図 6-6 ステアリン酸ブチルの添加が i-PP の配向硬化と CaCO<sub>3</sub>/i-PP ブレンドのタフネスに及ぼす効果



CaCO<sub>3</sub>/i-PP=30/80

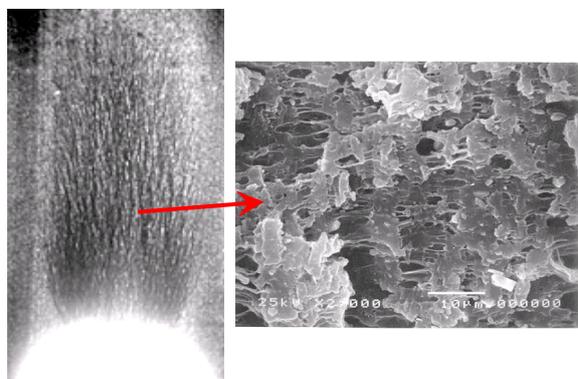


図 6-7 ステアリン酸ブチルの添加によって安定化した CaCO<sub>3</sub>/i-PP ブレンドの塑性領域

スに及ぼす効果を示す。炭酸カルシウムの添加量が 30 wt % においてもタフネスの改善がなされていることが分かる。

図 6-7 はステアリン酸ブチルの添加による切り欠きの先端に形成された塑性領域の形態の変化を同一の変位の下で観察した切片の顕微鏡観察により示す。切り欠きの先端に形成される塑性領域の大きさは未添加と比較して拡大し、形成されたボイドの拡張は抑制され、変形が安定化されたことが示されている。脂肪酸で処理し、界面の強度を低く調整された CaCO<sub>3</sub> の粒子を i-PP にブレンドすることにより、弾性率の改善と伴にひずみの拘束の解放によりタフネスの改善が可能であることを示した。

### 6.1.2 ゴムのカーボンブラック (CB) によるタフニング

このような試みで最も成功している例は CB ナノ微粒子を添加したゴムであろう。図 6-8 は CB を充填したゴムの応力-ひずみ曲線の CB の添加量による変化を示す<sup>2)</sup>。純ゴムはひずみ 1.5 程度まで伸長して破壊する。その破壊の形態は不安定にクラックが伝播するぜい性的である。純ゴムの架橋間の分子鎖は伸長により緊張し、限界の伸張を超えると架橋の破断が生じる。この破断によりクラックが形成され、その周辺には図 6-9 に示すひずみの拘束により応力集中が発生する。図 6-10 の一軸伸長での体積ひずみの評価が示すように、純ゴムでは破断までにほとんど体積ひずみは観察されないで、体積弾性率は相当程度の高い値を持つと推察される。架橋の切断により発生するクラック先端の変形速度が膨張応力によるナノボイド形成の緩和時間より速ければ、高い体積弾性率が維持され、応力

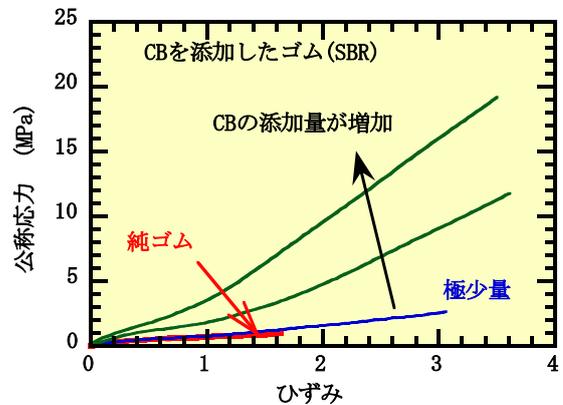


図 6-8 ゴム (SBR) への CB の添加による強度、破断伸度の改善

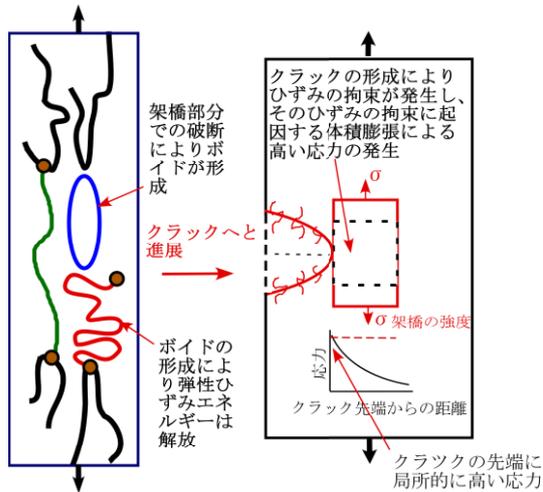


図 6-9 純ゴムの一軸伸張による架橋分子鎖の切断とぜい性破壊の機構

集中はその周辺の架橋の切断をもたらし、純ゴムをぜい性的な破壊へと導く。

純ゴムにCBを充填すると、その破断強度、伸度が改善されると共に図 6-10 に示すようにあるひずみ以上で体積膨張が観測される。体積ひずみが観測され始める伸張ひずみはCBの添加量が増えると低下する。この体積ひずみの増加はナノボイドの形成に由来すると推察される。その機構を以下のように説明する<sup>29)</sup>。図 6-11 に示すように一軸伸張の変形では、ポアソン収縮により試料の断面積は減少する( $W \rightarrow W_s$ )。それに伴いCBの凝集体の間の距離は近づき、ある限界のひずみで凝集体は相互に接触するであろう。さらに伸張が増加したとき、CBの凝集体は高い弾性率を持つのでポアソン収縮により変形することは出来な

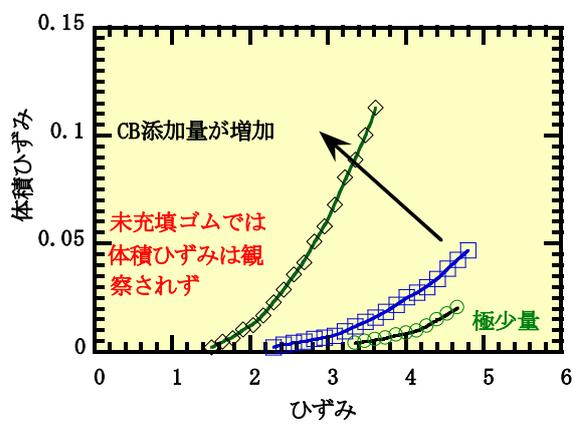


図 6-10 一軸伸張での体積ひずみに及ぼすCB添加量の影響

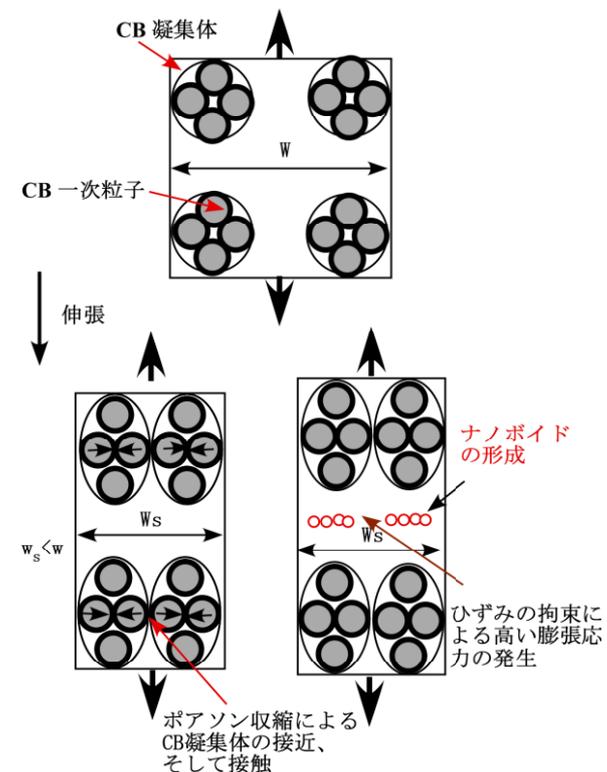


図 6-11 CB凝集体のひずみの拘束に由来する膨張応力の発生とナノボイドの形成

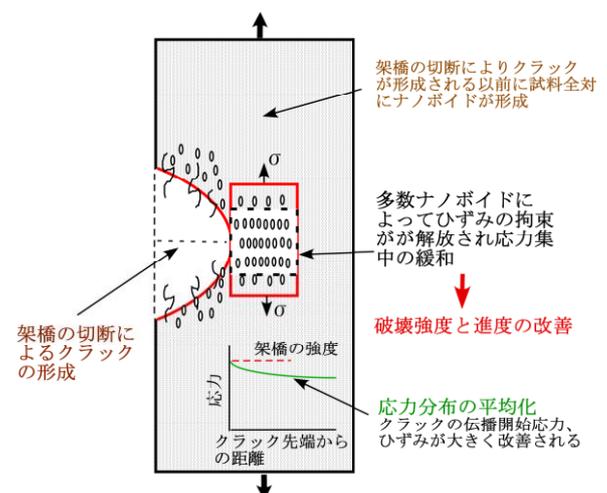


図 6-12 CB凝集体によるボイドの形成とそれによるひずみの拘束の解法に起因する応力分布の均一化

い。結果として図 1-4 に示す純粋伸張のようなひずみの拘束の下での変形により膨張応力が発生する。この膨張応力によりナノボイドが形成され、体積ひずみが観測される。CBの添加量が多いとき、当然小さなひずみで凝集体の接触が起き、体積の増加が始まる。このような状況で架橋が切断され、クラックが形成されると、応力集中がそのクラ

ックの先端に起きる。このとき純ゴムと異なるのは、図6-12に示すように多数のナノボイドが既に発生しているので、図5-2から分かるように応力集中をもたらす体積弾性率は低く、連続した架橋の切断は起こりづらい。その結果、純ゴムにCBを添加することにより、クラックの先端の応力分布は図6-12に示すように平均化され、破断の強度、伸度は改善される。CB充填ゴムの切り欠きの先端でのナノボイドの形成はH. Zang<sup>30)</sup>らによ検討されている。

## 6.2 繊維の充填によるタフニング<sup>31)</sup>

### 6.2.1 繊維と樹脂の界面の滑りによるタフニングのモデル

繊維強化複合材料に高い剛性とタフネスとの両立を求めるには、微粒子複合材料で検討したような界面強度の適切な配慮が必要である。図6-13は繊維と樹脂の界面のせん断応力が限界のせん断応力に到達したときにはく離が生じ、はく離した界面では摩擦により繊維に力が伝達されるモデルを示す。繊維に伝達される引張り応力は摩擦によるせん断応力により繊維の端から単調に増加し、臨界長さで繊維のひずみが樹脂のそれと等しくなり、一定の平衡引張り応力に達する。過大な弾性ひずみエネルギーが蓄えられる以前に樹脂と繊維の間で界面のはく離が起きれば、繊維により拘束されていた塑性変形が可能となる。樹脂の塑性変形と樹脂と繊維との滑りによりエネルギー( $U_p$ )が消費され、それが条件( $|\partial U_p / \partial V| < |\partial U_r / \partial V|$ )を満足していれば変形は安定である。

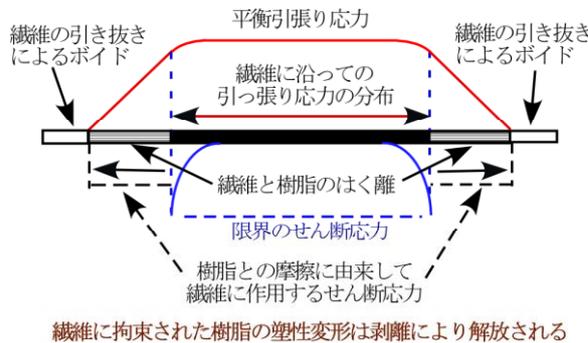


図6-13 過大な弾性ひずみエネルギーが蓄えられる以前に樹脂と繊維の間で界面はく離が起きる場合の樹脂から繊維への力の伝達

界面のはく離により形成されるボイドの塑性変形の拡張

の安定性にははく離が起きるまでに蓄えられた弾性ひずみエネルギーの大きさと、界面の摩擦により消費されるエネルギーが大きく関与すると推測される。摩擦力は図6-14に示すように繊維が充填された樹脂が冷却されるときに起きる熱収縮により生じる締め付け力を $N$ とし、摩擦係数を $\mu$ とすると

$$F = \mu N$$

と表すことが出来る。

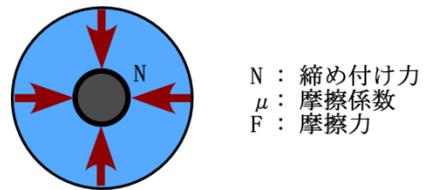


図6-14 熱収縮により発生する締め付け力

図6-15は界面のはく離のせん断応力が、降伏応力に達したときにはく離が起きる場合から、はく離を起こす為のせん断応力が降伏応力の1/4まで低下したときについて、それが変形の安定性に及ぼす効果を応力-ひずみ曲線により示した。計算に用いた繊維のアスペクト比は50、弾性率は70GPa、樹脂の弾性率は2.9GPa、降伏応力は80MPa、線膨張係数は $9.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ とした。繊維への締め付け応力は樹脂が210°Cの熔融状態から常温(20°C)まで冷却したことを想定して計算している。ポアソン比は繊維、樹脂ともに0.33とした。樹脂と繊維の間の摩擦係数0.1とした。界面のはく離応力を降伏応力として計算したとき、最大応力は界面の接着が塑性変形の開始後も維持されている場合と同程度であるが、明確な降伏を起こす。ボイドが

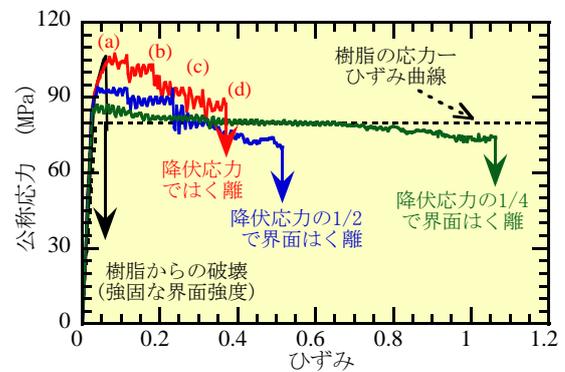


図6-15 繊維と樹脂の界面のはく離応力が変形の安定性に及ぼす効果の応力-ひずみ曲線による検討

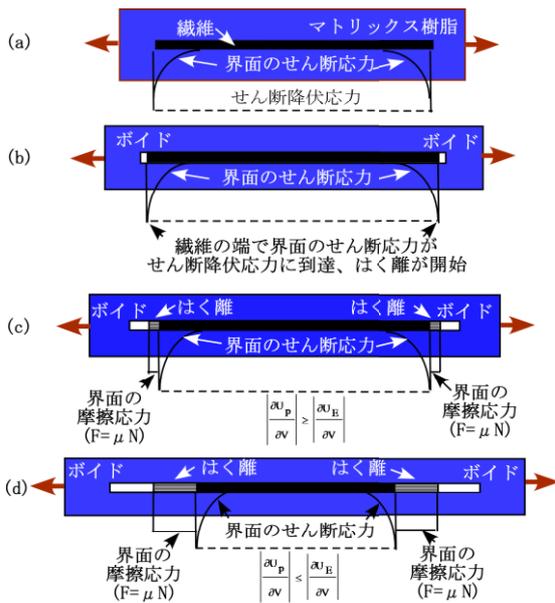


図 6-16 繊維と樹脂の界面のせん断応力が降伏応力に達したときにはく離が起き、はく離部分では界面の摩擦により繊維に応力が伝達されるモデルの変形過程

不安定に拡張するひずみは界面の接着を維持した場合と比較して明らかに大きなひずみまで変形が可能であるので、界面のはく離はタフネスを改善に導くと推測される。はく離強度が低下すると最大応力は低下するが不安定を起こすひずみはさらに大きく改善される。はく離までに蓄えられている弾性ひずみエネルギーが小さいほどボイドは大きなひずみまで安定に変形出来ることを示している。図 6-16 はせん断応力が降伏応力に達したときにはく離が起きるモデルの変形過程を示す。界面のせん断応力が降伏応力に到達すると界面ではく離が起き、ボイドが繊維の端に形成される。ひずみの増加に伴い、繊維の端に形成されたボイドは拡張し、塑性不安定条件 ( $du_p/dv > du_f/dv$ ) が満足されると、急速な拡張を起し破壊に至る。

図 6-17 はカーボンブラック (CB) 粒子と大きなアスペクト比を持つカーボンナノファイバー (VGCF) をジクロロメタンを溶剤に用いて PC に分散させた試料の応力-ひずみ曲線を示す。均一な分散構造を得るために混合にはビーズミルを用いた。CB を分散した PC では降伏応力は 12% 程度増加するが、降伏直後に破断を起す。CB から形成されたボイドの拡張による蓄えられた弾性ひずみエネルギーの解放の変化率がボイドの塑性変形によるひずみエネルギーの消費の変化率より大きい不安定条件が降伏直後に満足され

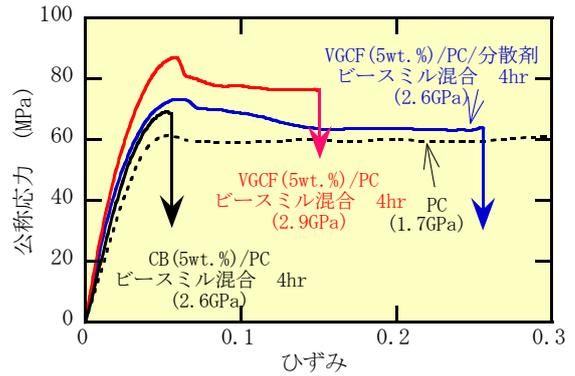


図 6-17 カーボンブラック (CB)、カーボンナノファイバー (VGCF) を分散させて PC の応力-ひずみ曲線

る為と推察される。VGCF では降伏応力の増加はさらに大きく PC の 1.5 倍近くに達しているけれども、降伏後ひずみが 0.15 程度まで安定した塑性変形を示す。大きな弾性ひずみエネルギーが蓄えられるが、繊維と樹脂のはく離によって形成されたボイドの塑性変形による拡張と界面での摩擦によるエネルギー消費が変形を安定化させている。図 6-15 の計算結果との対比から、はく離応力は降伏応力に近いであろうと推察される。VGCF の界面をアルミニウム系のカップリング剤で処理することにより、有機被膜を作り、樹脂との親和性を改善することが出来る。そのような処理により、降伏応力は処理を施さない場合と比較して低下するが破断の伸びは改善された。有機被膜の形成が界面のはく離応力の低下を導き、図 6-15 の計算結果から推測されるように変形の安定性を改善し、破断伸びが改善されたと推測される。

## 6.2.2 界面強度の調整によるタフネスの改善の例

### 6.2.2.1 酸変性低分子量 PE 改質材によるガラス繊維充填 PC のタフニング

一般に樹脂に充填する繊維の表面改質は樹脂との接着強度を改善する試みがほとんどであった。界面の接着力を降伏応力以下に調整してタフネスを改善した例を、ガラス繊維を充填した PC を例にして説明する<sup>32, 33)</sup>。先に示した i-PP と炭酸カルシウムのブレンドでは脂肪酸で炭酸カルシウムの表面を改質して接着強度を調整した。同様な試みを酸変性した低分子量ポリエチレンを用いてガラス繊維の表面の改質によるタフネスの改善を試みる。酸変性の低分子量 PE をガラスの表面に吸着させることにより樹脂とガラス繊維との間のはく離力の調整を図 6-18 に模式的に示し

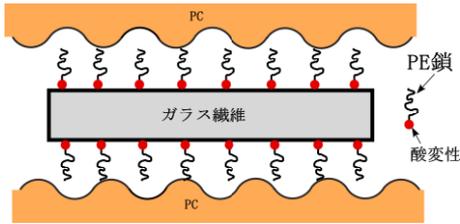


図 6-18 酸変性の低分子量PEをガラスの表面に吸着させることにより樹脂とガラス繊維の剥離力の調整

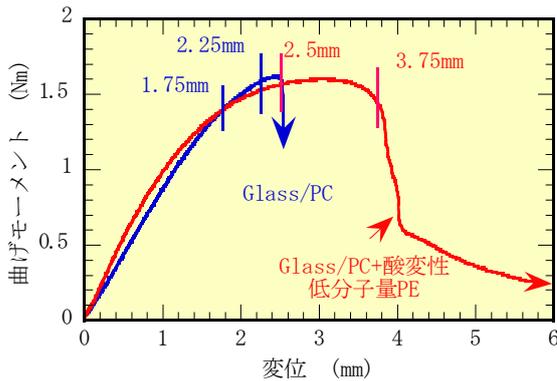


図 6-19 酸変性した低分子量ポリエチレン(PE)を用いて表面改質したガラス繊維を充填したPCと未処理のそれのU字型切り欠き試験片の変位—曲げモーメント曲線

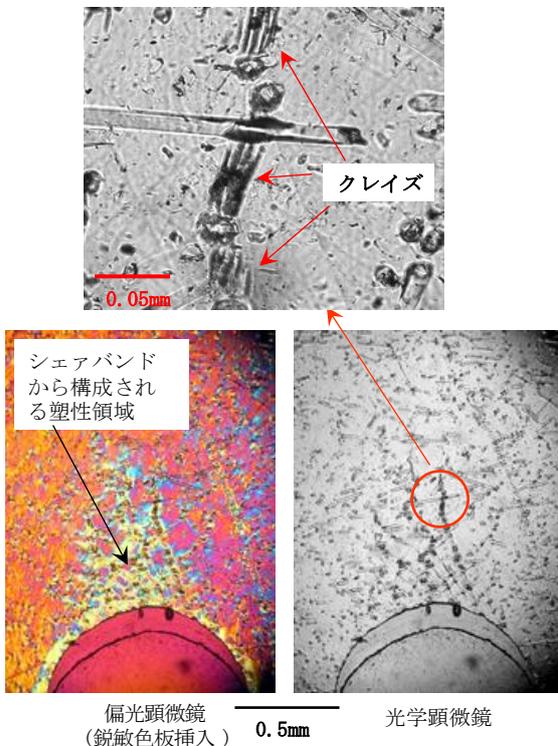


図 6-20 表面改質剤の添加がない場合のガラス繊維を充填したPCについて、1.75mmの変位での切り欠きの先端の変形状態

た。図6-19はこのような表面処理を施したガラス繊維を充填したPCと未処理のそれのU字型切り欠き試験片の変位—曲げモーメント曲線を示す。未処理のガラス繊維を用いた場合と比較して明らかに弾性率とタフネスの改善が達成されている。弾性率の向上は低いひずみでのガラス繊維と樹脂の接着とガラス繊維によるひずみの拘束が関与している。図6-20は改質剤の添加がない場合について、1.75mmの変位での切り欠きの先端の変形状態の検討を示す。切り欠きを持つPCの塑性変形はその先端から開始し、それがある大きさに到達したとき、塑性拘束による応力集中の大きさがクレイズの形成応力に到達し不安定な破壊が始まる。樹脂との接着強度が高いガラス繊維が充填された場合、繊維は樹脂の塑性変形を拘束するので降伏応力が高められ、その結果弾性ひずみエネルギーの蓄積が増加するのでぜい性的な破壊が助長されると推察される。改質剤の添加がない図6-20では、塑性領域の先端付近で、ガラス繊維近傍からクレイズが形成されることが示されている。変位の増加に伴い、このクレイズからクラックが形成される。図6-21はクラックが形成された変位2.25mmでの切り欠きの先端の変形状態を示す。多くのガラス繊維がクラックの伝播した面で切断されていることが分かる。

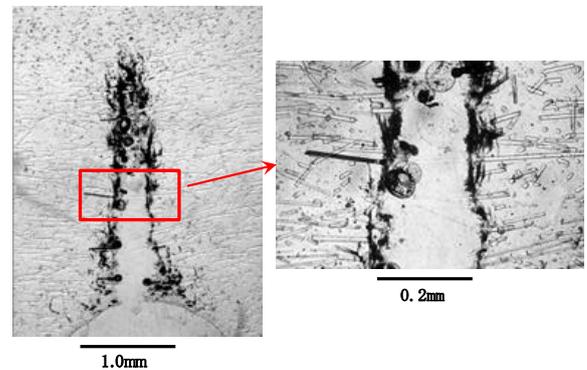


図 6-21 表面改質剤の添加がない場合のガラス繊維を充填したPCについて、2.25mmの変位での切り欠きの先端の変形状態

図6-22は改質剤を添加した場合について、2.5mmの変位での切り欠きの先端の変形状態を示す。改質剤を添加しなかった図6-20と比較して大きな変位においても塑性領域にはシヤアバンドのみが観察されクレイズの形成は確認されない。このような塑性変形が可能であるためには、ガラス繊維と樹脂は適当な応力ではく離を起こし、樹脂の

繊維によるひずみの拘束を解放する必要がある。樹脂と繊維ははく離後に相互に滑っていると推察される。それは相当大きなひずみが生じていると思われる切り欠きの先端においてもガラス繊維の切断が起きていないことから裏付けられる。低分子量のPEの強度はその分子量がきわめて

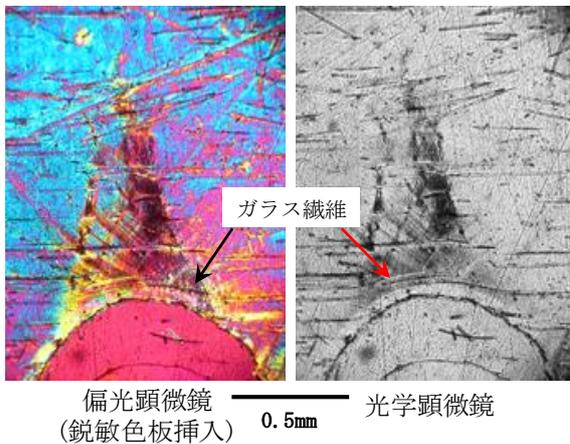


図 6-22 表面改質剤を添加した場合のガラス繊維を充填したPCについて、2.5mmの変位での切り欠きの先端の変形状態

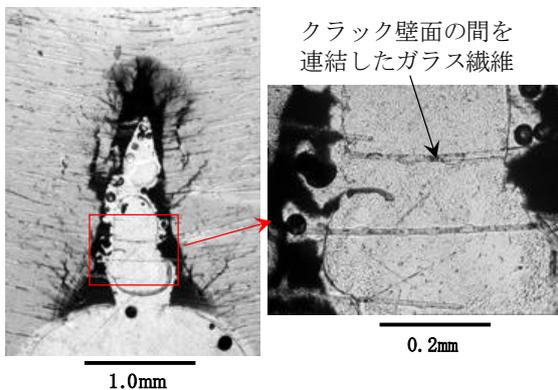
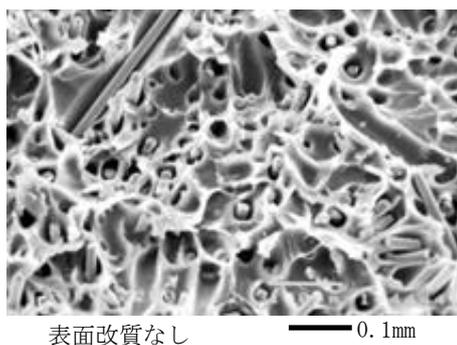
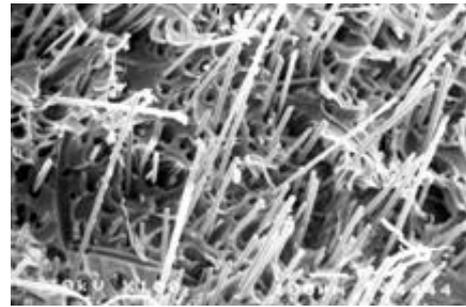


図 6-23 表面改質剤を添加した場合のガラス繊維を充填したPCについて、3.75mmの変位での切り欠きの先端の変形状態



表面改質なし



表面改質

0.1mm

図 6-24 表面改質した場合のガラス繊維を充填したPCと未処理のそのU字型切り欠き試験片の三点曲げ試験により形成された破壊面の比較

低いため、それが分散相を形成すると小さな応力で破断し、ポイドを形成する。酸変性したそれはガラス繊維の表面を覆い、その界面の強度を低下させることが出来ると推測される。図6-23は変位が増加し、クラックの安定した伝播が開始した後の変位が3.75mmでの切り欠きの先端の変形状態を示す。クラックが形成された後にも、クラックの壁面間を結ぶガラス繊維が力を支え、ぜい性的なクラックの伝播を抑制していることが分かる。勿論このクラック壁面間を結ぶガラス繊維は樹脂との間で滑り変形が可能になったことにより生じる。図6-24はさらに変位を加えたときに形成された破壊面を表面改質したガラス繊維を充填したPCと未処理のそれを比較して示した。表面改質剤の添加のない場合には、多くのガラス繊維が破壊面で切断を起こしている。対照的に表面改質剤を添加したその破壊面には樹脂との滑りにより抜けし出た多数のガラス繊維が観察される。

樹脂と繊維の界面強度が適切であれば、適当な低い負荷で界面の剥離が起き、タフネスの改善の可能性を示すことが出来た。

### 6.2.2.2 アラミド繊維によるPLAの弾性とタフネスの改善

適当な界面強度により樹脂と充填された繊維の間ではく離、そして滑りが起こることによるタフネスの改善の例はアラミド繊維を充填したポリ乳酸樹脂(PLA)においても確認することが出来る<sup>34)</sup>。PLAとアラミド繊維の組み合わせは、たまたまではあるが適切な界面強度を持つ。図6-25はアラミド繊維を充填したPLAの三点曲げ試験により切り欠き先端から伝播を開始したクラックを示す。その壁面間は多数の繊維により連結されていることが分かる。

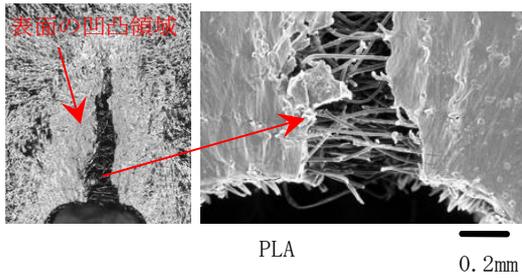


図 6-25 アラミド繊維を充填した PLA の切り欠き先端から伝播を開始したクラックとその壁面を連結

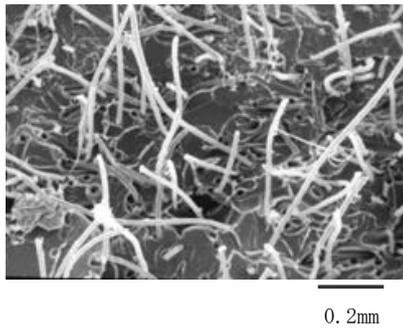


図 6-26 アラミド繊維を充填した PLA の破壊面

図 6-26 はクラックが伝播して形成された破壊面を示す。表面改質剤を添加した時のガラス繊維を充填した PC と同様に破壊面から抜け出た多くのアラミド繊維が観察され、繊維と樹脂の間の滑りが確認される。

図 6-27 はアラミド繊維のポリ乳酸樹脂(PLA)への充填量そしてアスペクト比が応力-ひずみ曲線(a)とタフネス(b)に及ぼす効果を示す。一般に繊維の充填は粘度の増加を導く。繊維のカット長が 3.0mm では 10wt %以上の充填はこの粘度増加により加工が困難となるが、カット長が 1.0mm では充填量が 15 wt %でも成形は可能である。PLA は降伏後のソフトニングにより変形が不安定に集中化する傾向が強いため、一軸引っ張り試験では、降伏後に破断を起こす。アラミド繊維充填ははく離後に起きる界面での滑りに対する抵抗がこのソフトニングを抑制するので、降伏後の破断を抑制し、破断伸度が改善される。高い充填量、高いアスペクト比は配向硬化の速度の向上をもたらす傾向にある。表 6-1 にアラミド繊維の充填による PLA の弾性率の改善を示す。PLA の弾性率は 2.5GPa である。15 wt% の繊維の充填は弾性率を PLA の 1.7 倍まで改善することが出来る。繊維の充填による降伏応力の大きな増加は繊維と樹脂のはく離応力が降伏応力に近いであろうことが図 6-15 のはく離強度についての計算結果から推察される。一般に高い弾性

率、降伏応力は構造体に大きな膨張応力を導くのでタフネスの低下をもたらす。アラミド繊維を充填した PLA では繊維への大きな締め付け力に起因する引き抜き抵抗によるひずみ硬化の改善により、弾性率、降伏応力の向上と共にタフネスの改善も可能であることが変位-曲げモーメントの評価から明らかである。界面のはく離強度を適切に調整出来れば、高い剛性とタフネスが実現出来る。

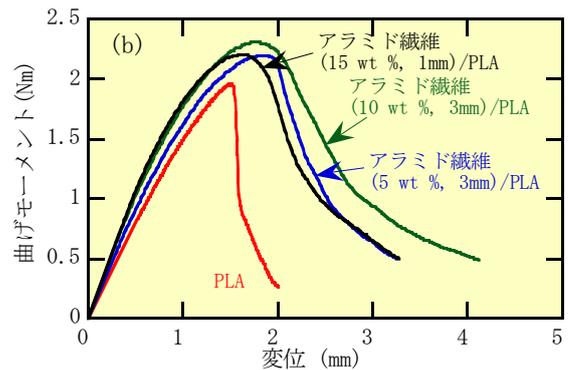
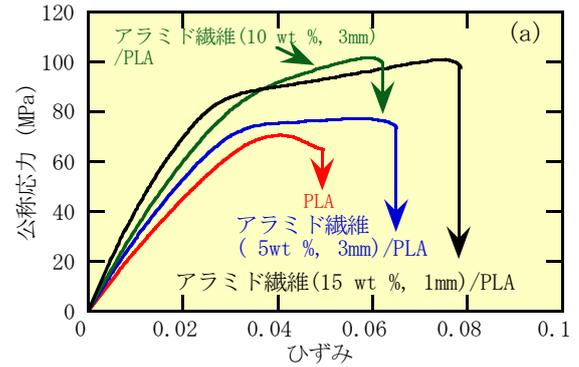


図 6-27 アラミド繊維の充填量そしてアスペクト比が応力-ひずみ曲線(a)とタフネス(b)に及ぼす効果

表 6-1 アラミド繊維の充填による PLA の弾性率の改善

(繊維の充填量、カット繊維長)	弾性率(GPa)
PLA	2.5
アラミド繊維(5 wt %, 3mm)/PLA	3.1
アラミド繊維(10 wt %, 3mm)/PLA	3.5
アラミド繊維(15 wt %, 1mm)/PLA	4.3

## 7. 終わりに

プラスチックの成型品がぜい性的な破壊を起さないためのタフニングの設計について体積弾性率を低減することによる応力集中の緩和を概念としてまとめました。信頼性のあるプラスチック成形品の強度設計の一助になることを願

っています。

#### 参考文献と図書

1. 東郷 敬一郎 “材料強度解析学” 内田老鶴圃 2004, 60
2. 横堀 武夫, ”材料強度学” 2版, 岩波書店 1974, 2060
3. A. A. Griffith, philosophical Transaction of Royal Society, A221, 163(1920)
4. A. S. Argon, “Material Science and Technology, Vol.6 (Ed. by H. Mughrabi), VCH, p461(1993)
5. M. C Boyce and R. N. Haward, “The Physics of Glassy Polymers(2 ed., Ed. by R. N. Haward and R. J. Young)”, p. 213(1995).
6. D. K. Mahajan, B. Singh, and S. Basu, PHYSICAL REVIEW, 82, 11803(2010).
7. A. Makke, M. Perez, J. Rottler, O. Lame, J. L. Barrat, Macromol. Theory Simul., 20, 826(2011).
8. A. S. Arogn, Phil. Mag., 36, 1195(1977)
9. A. N. Gent J. Mater. Sci. 26. 3392(1991).
10. J. M. Ball, philosophical Transaction of Royal Society. London A306 557(1982)
11. S. Biwa, International Journal of Non-Linear Mechanics 41 1084 (2006)
12. S. Mishra, E. L. Thomas, K. Santanu, Journal of Non-Linear Mechanics 98 23 (2018) .
13. N. Ait Hocine, A. Hamdi, M. Nait Abdelaziz, P. Heuillet, F. Zairi, International Journal of Solids and Structures 48 1248 (2011)
14. M. Ishikawa, I. Narisawa and H. Ogawa, Polymer J., 8, 391 (1976)
15. 石川 優 プライチックの破壊機構とタフニング HP [www.ishikawa-seiminar.com](http://www.ishikawa-seiminar.com), 35(2018)
16. J. M. Hodgkinson, J. G. Williams, J. Mater. Sci., 16, 50(1981)
17. M. Rink, L. Andena, C. Marano, J. G. Williams, Engineering Fracture Mechanics 127, 45(2014)
18. 石川 優, 高分子論文集, 47, 83(1990).
19. M. Ishikawa, Y. Sato and H. Higuchi, Polymer, 37, 1177(1996)
20. M. Ishikawa, I. Narisawa and H. Ogawa, Polymer J., 8, 391(1976)
21. M. Sugimoto, K. Hatada and M. Ishikawa, Polymer, 36, 3675(1995)
22. 石川優、杉本昌隆、畑田浩一、田中 直, 高分子論文集, 52, 149(1995)
23. 石川 優 プライチックの破壊機構とタフニング HP [www.ishikawa-seiminar.com](http://www.ishikawa-seiminar.com), 52(2018)
24. A. Yanagase, M. Ito and N. Yamamoto and M. Ishikawa, J. Appl. Polym. Sci., 60, 87(1996).
25. A. Yanagase, M. Ito and N. Yamamoto and M. Ishikawa, J. Appl. Polym. Sci., 60, 1387 (1996)
26. 石川 優、小林 祐二, 高分子論文集, Vol. 52, 141(1995)
27. M. Ishikawa, M. Sugimoto and T. Inoue, J. Appl. Polym. Sci., 60, 1495(1996)
28. 鈴木 穂崇、石川 優, JSPP '05 Sym. Papers, 79(2005).
29. E. Eucher, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada and M. Ishikawa. KGK 09 32(2018)..
30. H. Zhang, A. K. Scholz, J. D. Crevoisier, D. Berghezab, T. Narayanan, E. J. Kramer, C. Creton, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 53, 422(2015).
31. N. Ichinose, M. Ishikawa, K. Morimoto, Polymer Composites 32, 1617(2011)
32. 山崎 舞、川辺 邦明、石川 優, JSPP `10 Tech. Paper, 378(2010)
33. 太田好則、伊藤浩志、石川優、川辺邦昭、田中正和、成型加工、Vol. 26, 538(2014)
34. 佐藤勲征、武田浩司、石川 優, Vol. 23, 175(2011).

#### 連絡先

〒270-0163 千葉県流山市南流山 8-22-7 ルーチェ南流山 205号室

#### E-Mail

[m\\_ishikawa\\_1945@ybb.ne.jp](mailto:m_ishikawa_1945@ybb.ne.jp)