

固体高分子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

はじめに	1
1. 材料強度の基礎	1
1.1 固体の理論強度とグリフィスの理論	1
1.2 固体の変形と応力集中	2
1.2.1 せん断変形が支配的な変形	2
1.2.2 体積変形が支配的な変形	3
1.2.3 ひずみの拘束による応力集中の機構	4
1.3 応力集中の緩和とタフニング	6
2. 高分子材料の変形と破壊	7
2.1 せん断変形支配の高分子材料の変形と破壊	8
2.1.1 高分子固体の塑性変形	8
2.1.1.1 結晶性高分子材料の塑性変形	8
2.1.1.2 非晶性ガラス状高分子材料の塑性変形	9
2.1.2 高分子材料のソフトニングとネッキング	10
2.1.3 配向硬化	12
2.1.4 せん断変形支配の下での破壊	14
2.1.4.1 熱可塑性高分子の破壊	14
2.1.4.2 熱硬化性高分子の破壊	16
2.1.5 変形速度が一軸伸張の塑性変形に及ぼす影響	18
2.1.6 クリープ負荷での塑性変形	19
2.2 体積変形支配の高分子材料の変形と破壊	19
2.2.1 ボイドの形成とその拡張の安定性	19
2.2.1.1 ボイドの塑性変形による拡張	20
2.2.1.2 ボイドの非線形弾性変形による拡張	20
2.2.2 ひずみの拘束とボイドの不安定拡張	21
2.2.3 切り欠きのひずみの拘束によるボイドの不安定拡張	23
2.2.4 ひずみの拘束による高分子材料のぜい性の破壊	25
2.2.4.1 非晶性ガラス状高分子のぜい性の破壊	25
2.2.4.2 結晶性高分子のぜい性の破壊	27
2.2.5 変形速度が破壊挙動に及ぼす影響	29
2.2.6 切り欠きを持つ結晶性高分子のクリープによるぜい性破壊	31
2.2.7 アルミニウム合金の破壊との比較	31
2.2.8 高分子材料の破壊条件と破壊力学	32
3. 非線形弾性解析による高分子構造体の強度設計	36
3.1 高分構造体の強度の境界条件依存性とタフニング	36
3.2 非晶性ガラス状高分子(ポリカーボネイト(PC))の強度予測	37

3.2.1 PCの真応力-ひずみ曲線の推定	37
3.2.2 PC構造体の破壊条件の推定	38
3.2.3 種々の境界条件でのPC構造体のタフネスの予測	39
3.2.3.1 切り欠き先端半径の効果	39
3.2.3.2 リガメントの厚さの効果	40
3.2.3.3 試験片の幅の効果	41
3.3 結晶性高分子(ポリオキシメチレン(POM))の強度	41
3.3.1 POMの真応力-ひずみ曲線とボイドの形成と拡張状態の推定	42
3.3.2 POMの破壊条件の推定	43
3.3.3 種々の境界条件でのPOM構造体のタフネスの予測	44
3.3.3.1 切り欠きの先端半径の効果	44
3.3.3.2 リガメントの厚さの効果	45
3.3.3.3 試験片の幅の効果	45
3.4 プラスチックのタフネスの評価方法と境界条件	46
4. 微細構造の調整によるタフニング	47
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	47
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	50
4.3 i-PPの立体規則性がクレイズ強度に及ぼす影響	51
4.4 共重合がクレイズ強度と降伏応力に及ぼす影響	51
5. ひずみの拘束の解放によるタフニング	53
5.1 ボイドによる体積弾性率の緩和とひずみの拘束の解放	53
5.1.1 ボイドの分散状態が塑性不安定に及ぼす影響	57
5.1.2 Gursonモデルを用いた非線形解析(関連流動則)によるポリマーアロイのタフネスの予測	60
5.1.3 修正Gurson(非関連流動則)モデルによるポリマーアロイのタフネスの予測	61
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	62
5.2.1 分散相の強度がタフネスに及ぼす影響	63
5.2.2 複合構造のエラストマーをブレンドした樹脂のタフネス	65
5.2.3 マトリックス樹脂の配向硬化とタフネス	66
5.2.3.1 部分架橋による配向硬化の調整	67
5.2.3.2 結晶化条件による配向硬化の調整	68
5.2.4 熱可塑性エラストマーと樹脂の相溶性がタフネスに及ぼす影響	69
5.2.5 流動による分散相のエラストマーの配向がタフネスに及ぼす影響	71
5.2.6 表面劣化によるぜい性化のエラストマーブレンドによる抑制	72
5.3 他の体積弾性率の緩和についての試み	75
6. 高い剛性とタフネスが両立した高分子複合材料の強度設計	76
6.1 微粒子の充填によるタフニング	76
6.1.1 無機微粒子のブレンドによるタフニング	76
6.1.2 カーボン粒子のブレンドによるゴムのタフニング	79
6.2 繊維の充填によるタフニング	81
6.2.1 繊維と樹脂が強い界面強度を持つ場合	81
6.2.2 繊維と樹脂の界面が適切な強度ではなく離	82
6.2.2.1 はく離強度がタフネスに及ぼす効果	83
6.2.2.2 繊維長のアスペクト比がタフネスに及ぼす効果	84

6.2.2.3 繊維への締め付け力がタフネスに及ぼす効果	85
6.2.3 界面強度の調整によるタフネスの改善の例	86
6.2.3.1 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	86
6.2.3.2 アラミド繊維によるPLAの弾性とタフネスの改善	88
7. 終わり	89

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

携帯電話 090-4630-1384

E-Mail m_ishikawa_1945@ybb.ne.jp

はじめに

プラスチックの成型品に力を加えると図1に模式的に示すように変形する。負荷による変形によって発生する反力(F)は高分子材料の種類、負荷の条件、そして製品の形状に依存する。負荷を増加するとある変位で反力が急速に低下するぜい性破壊を起こすか、あるいはある力を維持しながら大きく変形した後に、反力が徐々に減少する破壊、所謂延性破壊が起きる。このような高分子構造体の変形と破壊の挙動は成型品の形状(境界条件)に極めて敏感である。連続体力学では固体の変形は体積一定のせん断変形と、膨張、収縮の体積変形により支配されることを示している。このような変形の境界条件への依存性は、境界条件によってせん断変形と体積変形の負荷の荷重への寄与が異なる為に起きる現象である。

高分子材料の力学特性の評価はダンベル型に加工した試験片の一軸引張り試験が一般的である。例えばポリカーボネイト(PC)あるいはポリエチレン(PE)に常温で、通常の規格の速度で伸張を加え、小さなひずみで負荷を除くと元の形に戻る弾性変形が生じる。その後降伏応力以上の負荷を加えると負荷を除いても元の形には戻らない塑性変形が起きる。さらに加える変形を大きくすると破壊に至る。対照的にポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PSt)は巨視的な降伏を起こす前に小さなひずみで破壊を

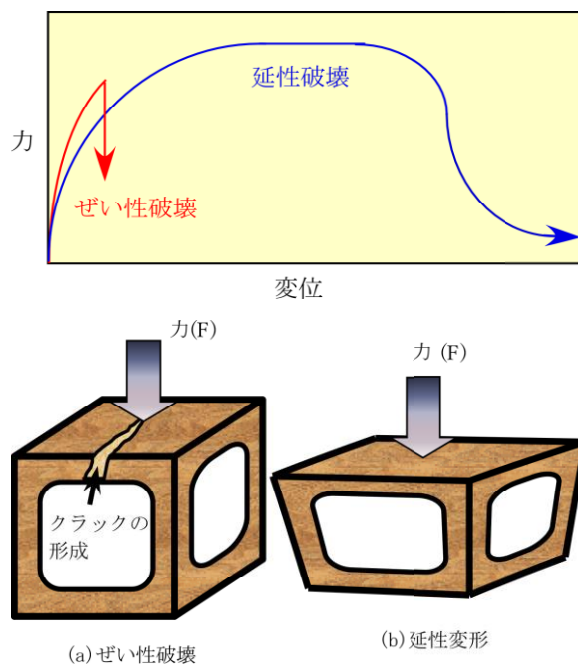


図1 ぜい性破壊と延性変形

起こすことが多い。良く知られた破壊のこのような様相は材料固有の性質ではない。それは試験の温度、負荷の速度によって変化する。延性破壊と言われている高分子材料でも試験の温度を下げる、あるいは変形速度を速くして衝撃的な負荷を加えるとぜい性破壊へと変化する。反対にぜい性破壊と言われている高分子材料は試験の温度を高くする、あるいは変形速度を遅くすると延性破壊へと変化する。

試験の温度、負荷速度が同じであっても、成型品の形(境界条件)が異なると破壊の様相は変化する。ダンベル試験片を用いた一軸伸張試験で延性的であっても、この高分子材料を用いた成型品が鋭い角を持ち、応力集中があると、小さな変形でぜい性的に破壊する例は数多くある。破壊の様相が成型品の形により大きく変化することは最も本質的である。応力集中の大きさは材料に体積ひずみをもたらすひずみの拘束に敏感であり、その為に破壊の様相は負荷あるいはその形状等の境界条件に依存して複雑に変化する。この解説では対象とする構造体の破壊に応力集中の関与を意識した強度の表現としてタフネスと言う用語を用いる。大きな負荷を担い、安定して大きな変形が可能な高いタフネスの高分子材料の成型品を設計するためには弾性、塑性変形そして破壊を支配するひずみ拘束に由来する応力集中の機構を理解しなければならない。

1. 材料強度の基礎

1.1 固体の理論強度とグリフィスの理論

原子間、分子間に作用する相互作用によって固体は形成される。固体材料の理論強度はこの相互作用を断ち切る応力と考えることは自然であろう。図1-1に示す結晶モデルでへき開面で破壊が起きる凝集力(σ_{th}) (理論強度)は

$$\sigma_{th} = \frac{1}{2\pi} \frac{\lambda}{c_0} E \approx \frac{E}{3} \sim \frac{E}{10} \quad (1-1)$$

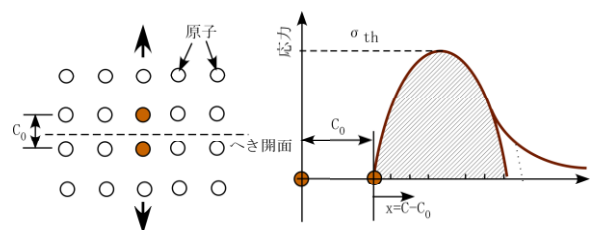


図1-1 結晶の理論強度モデル

と表すことが出来る¹⁾。Eは弾性率、C₀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。それは現実の強度に比べて極めて高い値である。

グリフィスは塑性変形を起こさない図1-2に示す長さ2aのき裂を持つ弾性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。負荷によつて、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_T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_Sをき裂形成の表面エネルギーとするとE_Tは次式で表すことが出来る。

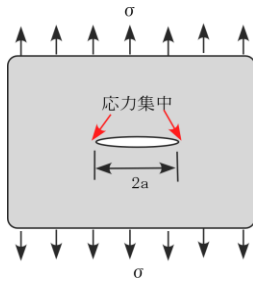


図1-2 グリフィスのき裂

$$E_T = W_T - U + E_S$$

平面応力の弾性体について、W_T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_Tは

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

と表すことが出来る。E_Tはき裂の長さについて凸の関数であるので、その最大値は $\frac{\partial E_T}{\partial a} = 0$ で求めることが出来る²⁾。それより破壊応力は

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

と表すことが出来る。この応力条件を満足すると、さらなる負荷の増加なしに、き裂は自発的に不安定な伝播を開始する。破壊応力は微細なき裂の存在により凝集力(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_T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。しばしば指摘されているように破壊は境界条件に敏感な境界値問題である。

1.2 固体の変形と応力集中

き裂あるいは欠陥によって応力集中が発生する。応力集中の由来はひずみの拘束にあることを解説する。ある形状の構造体に負荷を加えたときその内部の応力は一般に三次元で表示される。図1-3は固体内部の立方体に応力σ₁、σ₂(σ₃は省略)が作用したときの変形を模式的に示した。一般に固体の変形はその変形機構と関連して二つの基本的な変形様式に分けることが出来る。一つは変形において体積変化を伴わず、原子間、分子間の相対的な位置が変化するせん断変形である。他は原子間、分子間が相対的な配置関係を保ったまま、その距離が単純に変化する体積変形である。負荷を除くと元に戻ることを出来る範囲に変形があるとき、変形に対する抵抗は弾性率で示される。立方体の固体の弾性定数には上記で説明した変形様式に対応して独立な弾性率が二つある。一つはせん断弾性率Gであり、他方は体積弾性率Kである。固体は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大きな値を持つ。

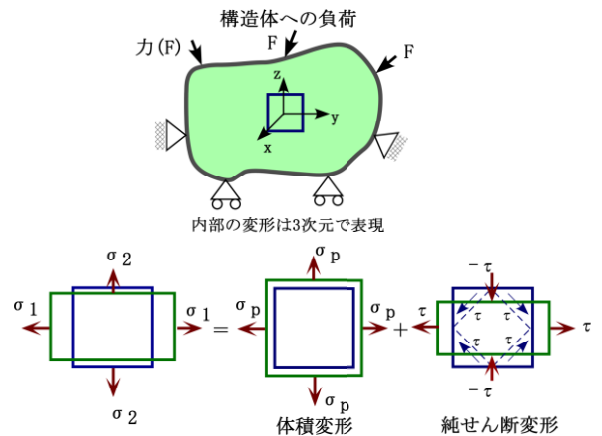


図1-3 固体の基本的な二つの変形様式

1.2.1 せん断変形が支配的な変形

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

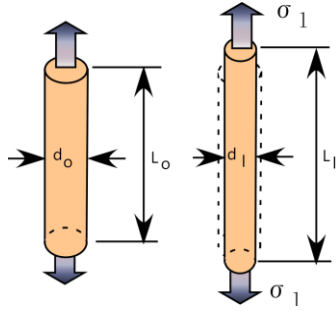


図 1-4 一軸伸張(単純伸張、せん断変形が支配的)

のは図 1-4 に示す一軸引っ張り試験(単純伸張)であろう。この試験では試料に伸張負荷を加えたとき、引っ張り軸方向と垂直な方向は自由に変形出来る所謂ひずみの拘束が小さい変形である。等方固体の変形を表すのに必要な独立な弾性率は二つであるので、この試験方法では縦ひずみ ϵ_1 に対する応力と試料の幅の測定から縦弾性率(E)とポアソン比(ν)が独立な弾性率として求めることが出来る。

$$\text{縦ひずみ } \epsilon_l = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \quad \text{横ひずみ } \epsilon_d = \frac{d_1 - d_0}{d_0}$$

$$\text{縦弾性率 } E = \frac{\sigma_l}{\epsilon_l} \quad \text{ポアソン比 } \nu = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_l}$$

せん断弾性率(G)と体積弾性率(K)は縦弾性率(E)とポアソン比(ν)を用いて

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

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

から求めることが出来る。また反対に縦弾性率(E)とポアソン比(ν)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。負荷に対して体積変化が小さい固体では、ポアソン比は1/2に近いので、体積弾性率Kは式 1-3 から分かるように大きな値を持つ。一軸引っ張り試験の変形では、比(G/K)が小さくなり、Eは3Gに近づき、変形に対する抵抗はせん断弾性率の寄与が大きいことが分かる。

1.2.2 体積変形が支配的な変形

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こともまた難しい。図 1-5 に示すように、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を完全に拘束($\epsilon_x = \epsilon_z = 0$)した変形がひずみの強い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¹⁾。

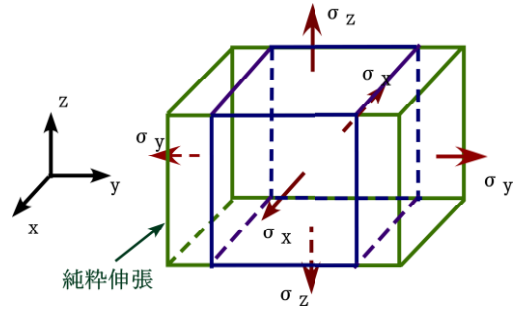


図 1-5 純粋伸張変形

固体の弾性体に応力($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$)が負荷されたときに生じるひずみ($\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$)は

$$\epsilon_x = \frac{1}{E} \{ \sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z) \}$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E} \{ \sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z) \} \quad (1-5)$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} \{ \sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y) \}$$

と表させる。これより応力をひずみで表すと

$$\sigma_x = \frac{E}{1+\nu} \left(\epsilon_x + \frac{\nu}{1-2\nu} \right) e$$

$$\sigma_y = \frac{E}{1+\nu} \left(\epsilon_y + \frac{\nu}{1-2\nu} \right) e \quad (1-6)$$

$$\sigma_z = \frac{E}{1+\nu} \left(\epsilon_z + \frac{\nu}{1-2\nu} \right) e$$

$$e = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$$

となる。純粋伸張では引っ張り軸方向のひずみ(ϵ_y)以外のひずみの成分は零($\epsilon_x = \epsilon_z = 0$)に拘束されているので、

$$\sigma_y = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \epsilon_y = \left(\frac{4}{3} G + K \right) \epsilon_y \quad (1-7)$$

$$\sigma_x = \sigma_z = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \varepsilon_y = \left(K - \frac{2}{3}G \right) \varepsilon_y \quad (1-8)$$

と示すことが出来る。y 軸方向以外のひずみが拘束された条件でのひずみと応力の関係式(1-7)から純粋伸長の見掛けの弾性率 E_y は

$$E_y = \frac{E(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} = \frac{4}{3}G + K \quad (1-9)$$

となる。この見掛けの弾性率の値は勿論縦弾性率 E の値より大きい。1-3 式から推察出来るように体積弾性率 (K) はせん断弾性率 (G) に対して大きな値を持つので一軸引っ張りとは異なり、純粋伸長の弾性率 (E_y) は体積弾性率の寄与が支配的となり、小さなひずみで高い応力が発生する。

図 1-6 は見掛けの弾性率 (E_y) にポアソン比 (ν) の及ぼす効果を示した。ポアソン比が小さいときには見かけの弾性率は小さいけれども $1/2$ に近づくとき急速に大きくなる。ポアソン比が $1/2$ に近づくとき式(1-3)から分かるようにせん断弾性率への影響は小さいが、体積変化に対する抵抗である体積弾性率 (K) は急速に大きくなり、その結果純粋伸長の見掛けの弾性率 (E_y) もまた大きく増加する。ポアソン比が $1/2$ に近づくとき変形における体積変化は抑制されるので、強制的に体積変化をもたらす純粋伸張では当然の結果であることは容易に理解出来る。

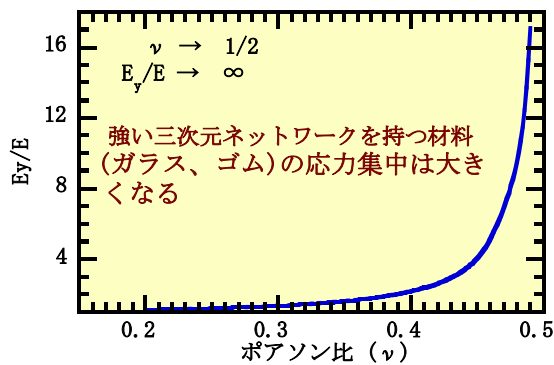


図 1-6 純粋伸張の見掛けの弾性率 (E_y) にポアソン比 (ν) の及ぼす効果

ひずみの拘束の強い変形には図 1-7 に示す Pancake 型の試験片の伸張が知られている。試料の厚さ (h) がその直径 (d) に対して十分に小さいとき、伸張方向に対して垂直方向のポアソン収縮によるひずみは剛性の高い板によりほぼ完全に拘束される。図 1-8 はカーボンブラック (CB) を充填したスチレン-ブタジエン (SBR) のシートの厚さを変えた

ときの公称応力-ひずみ曲線を示す²⁾。シートの厚さが十分に薄くなると純粋伸張に近づき弾性率の値は大きく増加することを確かめることが出来る。

体積膨張が支配的な変形では原子間、あるいは分子鎖間の距離は単純に負荷の膨張応力により広がり、その抵抗はせん断変形と比較して極めて大きい。ある限界の応力が作用すると凝集構造の破壊が始まる。

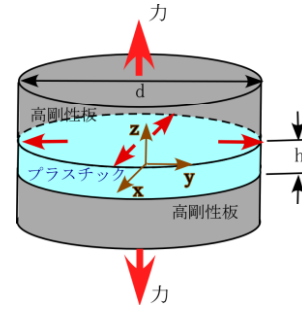


図 1-7 剛性の高い板によるプラスチックのひずみの拘束 (Pancake 型試験片)

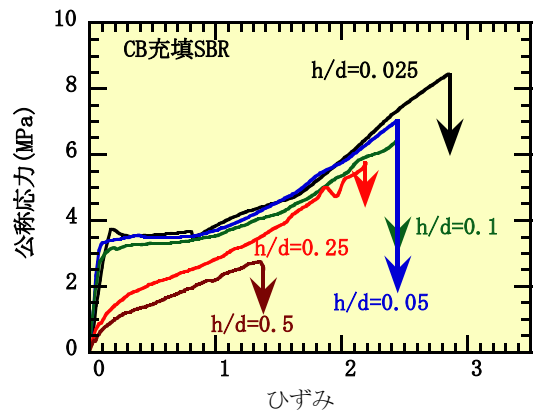


図 1-8 CB を充填した SBR の Pancake シートの厚さを変えたときの公称-応力ひずみ曲線

1.2.3 ひずみの拘束による応力集中の機構

ひずみの拘束に起因する膨張応力は図 1-9 に示す丸棒に深い切り欠きを導入することによっても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方向に変化する。しかし様な断面を持つ柱の一軸引っ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 σ_r により拘束さ

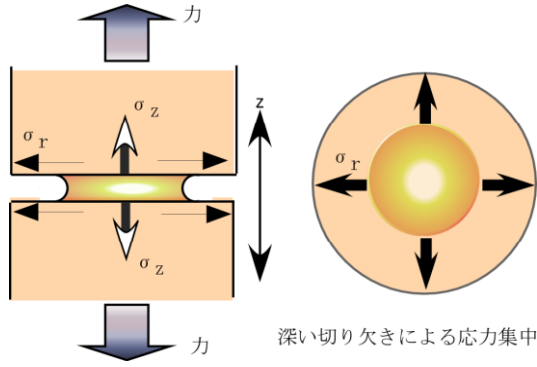


図1-9 切り欠き起因するひずみの拘束による応力集中

れ、体積膨張が生じ、高い膨張応力が発生する。切り欠きによる応力集中はこのようなひずみの拘束の機構によって発生する。

切り欠きでのひずみの拘束による応力集中の大きさは切り欠きの先端半径により大きく変化することは良く知られている。それはまた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1-10は切り欠きを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した。

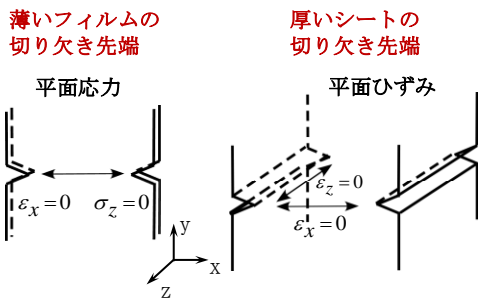


図1-10 シートの厚さと切り欠きの先端のひずみの拘束

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、ひずみの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式1-5と式1-6から

$$E_y = \frac{4G(1+\frac{G}{3K})}{1+\frac{4G}{3K}} \left(= \frac{E}{1-\nu^2} \right) \quad (1-10)$$

$$\nu \rightarrow 0 \quad E_y \rightarrow 2G, \quad \nu \rightarrow 1/2 \quad E_y \rightarrow 4G$$

が導かれる。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

$$E_y = \frac{4G}{3} + K \quad (1-11)$$

$$\nu \rightarrow 0 \quad E_y \rightarrow 2G, \quad \nu \rightarrow 1/2 \quad E_y \rightarrow \infty$$

となる。ひずみの拘束による切り欠きの先端の見掛けの弾性率の増加の程度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(式1-10)、厚いシートでは極めて大きな値(無限大、式1-3と式1-11)となる。ポアソン比が応力集中に及ぼす影響を図1-11(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する。その結果、図1-11(b)に示すように巨視的には小さなひずみ、低い応力で凝集構造の破壊が始まることを理解出来る。

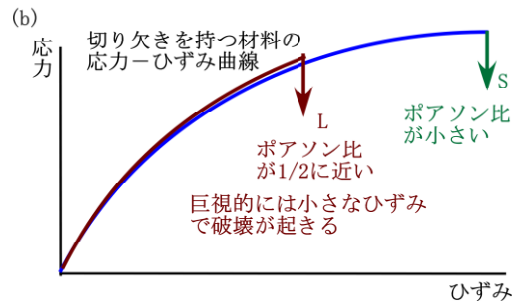
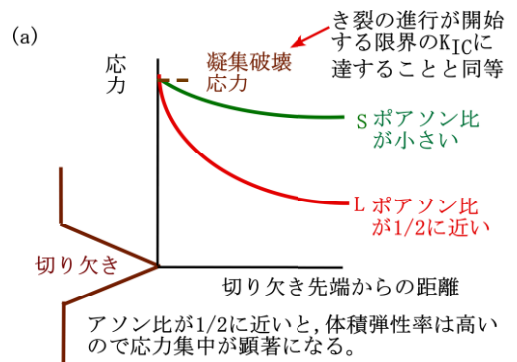


図1-11 (a)切り欠きの先端の応力集中にポアソン比が及ぼす影響、(b)切り欠きを含む試験片の応力-ひずみ曲線にポアソン比が及ぼす影響

対象とする材料の凝集構造が分かればその凝集構造を壊すための力である理論強度を推察することが出来る。その推定は古くから種々の材料に関して検討されている。推測された理論強度は現実に引っ張り試験等で評価される値と比較して一桁以上大きな値である。この極めて大きな相違は実在する材料には欠陥があり、その欠陥に起因してひずみの拘束が起り、負荷された応力は小さくとも、欠陥の周辺に発生する局所的な応力はその材料の凝集強度に到達するためと理解されている。

欠陥から始まる破壊の評価として良く知られているグリフィスの理論から始まった破壊力学では図 1-12 に示す鋭いき裂を欠陥としてモデル化している³⁾。材料が線形弾性

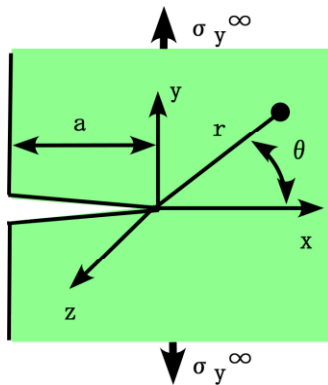


図 1-12 切り欠き先端の座標の定義(モード I)

体であるとき切り欠きの先端の応力分布は切り欠きの先端からの距離 r と図に示される θ により式 1-12 に示される。変形は式 1-13 によって示される。 u は y 方向の変

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \begin{Bmatrix} 1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \\ 1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \end{Bmatrix} \quad \text{---(1-12)}$$

$$\begin{Bmatrix} u \\ v \end{Bmatrix} = \frac{K_I}{2G} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \begin{Bmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \cdot \left(\chi - 1 + 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \\ \sin \frac{\theta}{2} \cdot \left(\chi + 1 - 2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \right) \end{Bmatrix} \quad \text{---(1-13)}$$

位、 v は x 方向の変位を表している。ここで K_I は切り欠き面に垂直に負荷が加わる引っ張りの変形モード I のときの応力拡大係数で無限遠方の y 方向に応力 σ_y^∞ が作用しているとき、次のように表される。

$$K_I = \sigma_y^\infty \sqrt{\pi a} \quad \text{---(1-14)}$$

χ は負荷の応力状態とポアソン比に依存する係数で次のように表される。

$$\chi = \begin{cases} (3 - \nu)/(1 + \nu) & \text{平面応力} \\ 3 - 4\nu & \text{平面ひずみ} \end{cases} \quad \text{---(1-15)}$$

r が零のとき、切り欠きの先端は特異点で応力は ∞ となり、意味を持たない。そこで破壊力学では応力拡大係数 (K_I) を導入して、切り欠きの先端の応力状態を特徴づけている。負荷により応力拡大係数がある限界値 (K_{IC})、言い換えると切り欠き先端の応力がその材料の凝集力を越えたとき、破壊が開始するとしている。この限界値に到達するまでの変位は応力状態 (χ) に依存する。 K_{IC} に達するまでの切り欠きの先端の破断での変位 $u(\nu, \text{break})$ は図 1-13 にポアソン比が零のときの破断変位 $u(\nu=0, \text{break})$ に対する比で示すようにポアソン比が $1/2$ に近づくとき小さくなることを示すことが出来る。勿論それは図 1-11 の説明と一致している。

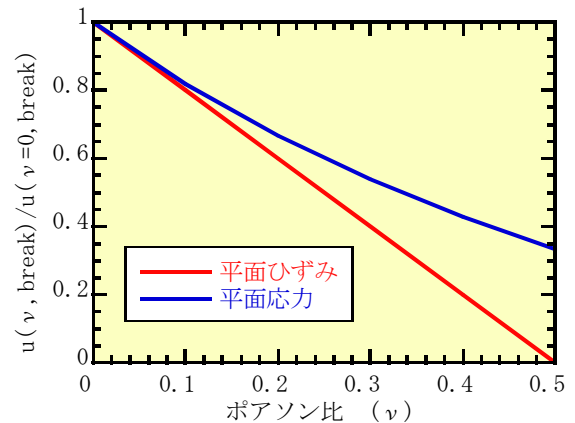


図 1-13 弾性体の切り欠きの先端が破断条件に到達するまでの変位のポアソン比による変化

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。強いネットワーク構造を持つガラスはその典型的な例である。

ひずみの拘束による応力集中の大きさは体積弾性率あるいはポアソン比に極めて敏感に影響されることを上記の検

討は示している。図1-11に示すように、体積弾性率あるいはポアソン比を小さくすることが出来れば欠陥あるいは切り欠きの先端の応力集中を低減させ、応力分布を均一化することが出来る。それは図1-11に示すように材料が均等に高い応力を担うことを可能にすることを意味するので強度の改善が可能であることを示唆している。この解説で用いるタフニングという用語は、このような強度の改質を意味する。

2. 高分子材料の変形と破壊

高分子材料は、長い分子鎖の極めて強い共有結合、分子鎖内そして分子鎖間の相互作用によりその凝集構造が影響される。図2-1に(A)共有結合、(B)分子内相互作用、(C)分子間相互作用、そしてその長い分子鎖により形成される分子鎖間のからみ合い(E)を模式的に示した。

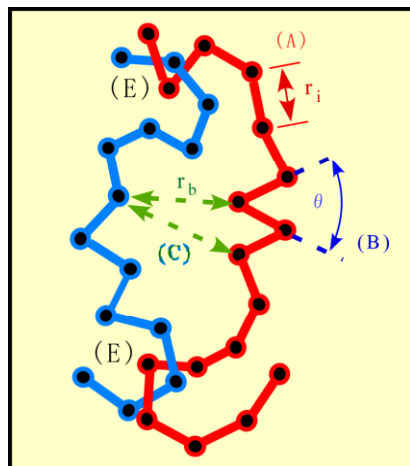


図2-1 非晶性ガラス状高分子の構造モデル

(A) 分子鎖の共有結合のポテンシャルエネルギー

$$U_{FRNE}(r) = \frac{kR_0^2}{2} \ln \left\{ 1 - \left(\frac{r_i}{R_0} \right)^2 \right\} \quad \text{---(2-1)}$$

300 ~400KJ/mol

(B) 分子鎖の曲げのポテンシャルエネルギー

$$U_{bend}(r) = k_{bend}(1 - \cos\theta) \quad \text{---(2-2)}$$

(C) 近接する分子鎖との相互作用のポテンシャルエネルギー

$$U_B(r) = 4u_0 \left\{ \left(\left(\frac{a}{r_b} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r_c} \right)^{12} \right) - \left(\left(\frac{a}{r_b} \right)^6 - \left(\frac{a}{r_c} \right)^6 \right) \right\} \quad \text{---(2-3)}$$

a : molecular diameter rc=1.5a

0.01~1KJ/mol

(E) 分子鎖間の絡み合い

分子鎖の曲げのポテンシャルエネルギー等の分子内相互作用は絡み合いの状態、近接する分子鎖との相互作用のポテンシャルエネルギーと分子内相互作用は結晶、非晶ガラスの凝集構造に参与している。主鎖の共有結合は近接する分子鎖間の相互作用に比べて圧倒的に大きい。高分子材料は上記のような様々な強度の異なる凝集力によって構築され、その構造の多様性に特徴がある。

一般に固体材料に負荷を加えると変形する。負荷を担うことがその製品の最も重要な機能である金属等に代表される構造材料では、結晶を構成する原子は負荷の無いとき金属結合により支配される安定位置にある。負荷が加わるとその安定位置から変位することによりポテンシャルエネルギーが大きくなるので反力が発生する。勿論負荷が除かれれば安定位置に戻る。このようなポテンシャルエネルギーに支配される可逆的な変形はエネルギー弾性と言われる。結晶性高分子の結晶部分あるいは分子鎖の巨視的な熱運動が抑制されているガラス状非晶性高分子の弾性はエネルギー弾性により主に支配されている。

高分子材料にはこのエネルギー弾性の他に高分子鎖の熱運動に起因するエントロピー弾性と呼ばれる高分子特有の弾性の発現機構がある。ゴムあるいはガラス転移温度より高い温度での結晶性高分子のラメラ結晶間にある非晶分子鎖がそのような弾性を発現する。ガラス転移温度以上では、分子鎖が近接する分子鎖との相互作用に打ち勝って激しい熱運動を起し、液体のような挙動を示す。このときゴムでは架橋、結晶性高分子で分子鎖の両端が結晶により拘束されているので、分子鎖の熱運動による力が架橋、結晶に作用する。それは丁度気体の分子が容器の壁に衝突して力を圧力として発揮するのと同様である。エントロピー弾性に起因するゴムの初期弾性率はエネルギー弾性に起因するそれよりは一桁以上小さい。伸張に伴う分子鎖の大きな形状変化を伴うゴムのエントロピー弾性は代表的な非線形弾性である。この変形は負荷を除くとほぼ完全に回復する。

ゴムなどの高分子材料の力学解析において、しばしばポアソン比を 1/2 とする場合がある。しかし高分子材料において絡み合い間あるいは架橋間の近接する分子鎖との相互作用のポテンシャルエネルギーは式 2-3 に示されているように小さいので、膨張応力により容易にこの分子鎖間は広がるであろう。体積弾性率を無限大と仮定することには明らかに無理がある。ゴムのポアソン比(ν)が 1/2 に近い値を持つのは、それは他の樹脂あるいは構造体と比較して G/K が小さいことの結果である。

固体の基本的な変形様式であるせん断変形と体積変形は勿論その凝集構造に影響される。高分子の凝集構造を支配するポテンシャルエネルギーは多様である。それらはそれぞれの基本の変形様式に異なった効果を与えるであろう。本章では高分子の 2 つの基本的な変形様式で、弾性変形を超えた非線形の変形と破壊までの機構を解説する。

2.1 せん断変形支配の高分子材料の変形と破壊

高分子材料に一軸伸張のようなせん断支配の変形が付加されたとき変形の小さいときは弾性変形、変形が大きくなると非線形な塑性変形を伴う変形が生じる。さらに変形が増加すると凝集構造が壊れて破壊に至る。

2.1.1 高分子固体の塑性変形

熱可塑性、あるいは一部の熱硬化性高分子では負荷の大きさを増すと金属等と同様に降伏を起こし、負荷を除いても変形が元には戻らない塑性変形が観察される。塑性変形には膨張応力の関与は小さく、体積変形が無視出来る純せん断変形が支配的である。金属では結晶の原子が相互に滑ることにより、高分子材料では分子鎖のコンフォメーションが変化し、分子鎖が最大主応力方向に向きを変えること

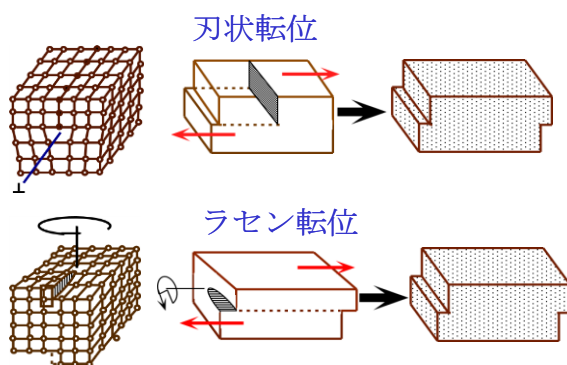


図 2-2 結晶の転位による塑性変形

により塑性変形は起きる。金属をはじめとする結晶性の材料の降伏そして塑性変形は図 2-2 に示す刃状転位、ラセン転位の局所運動によって矛盾なく説明出来ることは一般によく知られている。高分子材料の塑性変形の機構には粘弾性を基礎にした検討等があるが、降伏応力の分子量への依存性が極めて小さいことから、塑性変形に伴う分子鎖の運動への分子鎖の長さの関与は小さく、転位の原子の局所運動と類似して、分子鎖の一部の局所運動と考えることが妥当のようである。本解説では分子鎖の局所運動を基本とする高分子の塑性変形の機構を説明する。

2.1.1.1 結晶性高分子材料の塑性変形

図 2-3 に結晶性高分子であるアイソタクチックポリプロピレン (i-PP) の公称応力-ひずみ曲線 (a) と降伏応力の分子量への依存性 (b) を示す。降伏後に塑性ひずみの不安定な集中によりネッキングが形成される。さらにひずみが増加するとき、分子鎖が最大主応力方向に向きを変える配向に伴い、降伏応力は増加する。それは配向硬化と呼ばれ、安定したネッキングの伝播をもたらす。結晶性高分子材料にある限界以上の大きさの純せん断応力が負荷されると塑性変形が起きる。Crist⁴⁾は結晶性高分子の塑性変形の開

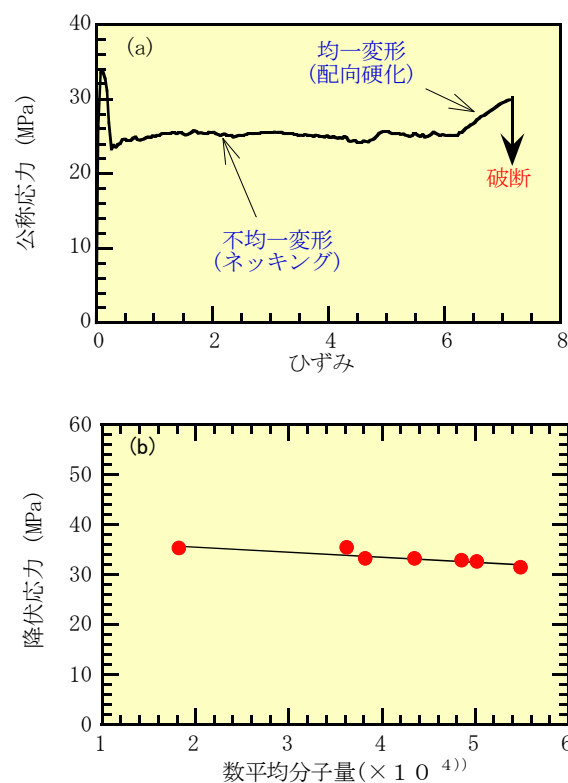


図 2-3 i-PP の公称応力-ひずみ曲線と降伏応力の分子量依存性

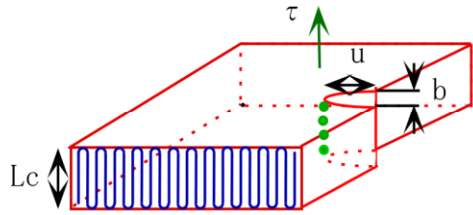


図 2-4 高分子ラメラ結晶のラセン転位による塑性変形

始は図 2-4 に示されたラメラ結晶の C 軸方向のラセン転位による滑りであるとしている。それは流動のように分子鎖全体の相対的な位置の変化を伴う運動ではなく、分子鎖の一部の局所運動である。降伏応力の大きさはラメラ結晶の厚さ(結晶化度)に依存し、図 2-3(b) に示す i-PP の数平均分子量による降伏応力の変化から分かるようにその運動が局所変形であるので降伏応力は分子鎖の長さである数平均分子量には依存しない。

2.1.1.2 非晶性ガラス状高分子材料の塑性変形

図 2-5 はポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリカーボネイト (PC) と急冷によりほぼ非晶構造を形成したポリ乳酸 (PLA) の一軸引張り試験から評価した公称応力-ひずみ曲線を示す。PC は降伏後にネッキングを形成して大きなひずみまで塑性変形することが出来る。PLA は降伏直後のネッキングの形成により破壊する。PMMA は巨視的には塑性変形を示さずにぜい性的に破壊する。

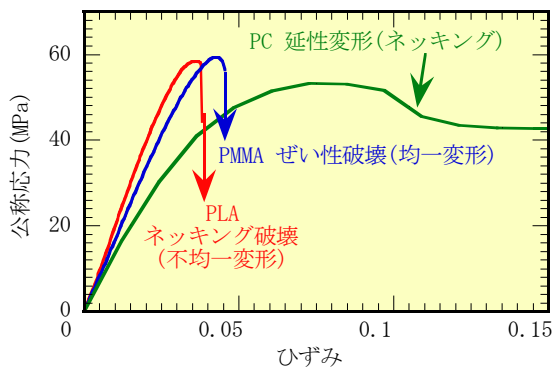


図 2-5 PC, PMMA, PLA の公称応力-ひずみ曲線

ガラス状の非晶性高分子では分子鎖の向きは統計的にランダムに配置している。そのような構造を持つ非晶性ガラス状高分子に荷重が加わると、図 2-6 に示すように分子鎖の一部のキンクによるコンフォメーションの変化により降伏が開始するモデルを Argon は 1973 年に提案している。

その向きが最大主応力の方向とは異なる方向にある分子鎖の一部はキンクの形成により最大主応力方向に回転する⁵⁾。ガラス状非晶性高分子の塑性変形の開始は分子鎖の局所的なコンフォメーションの変化により起こるので初期降伏応力の大きさは図 2-7 に示すように分子量には依存しない。一方、図 2-8 に示すように溶融した高分子の流動は分子鎖の長さ全体にわたるミクロブラウン運動による相対運動であり、その抵抗が拡散に支配される粘度の大きな分子量依存性とは極めて対照的であることが分かる⁶⁾。

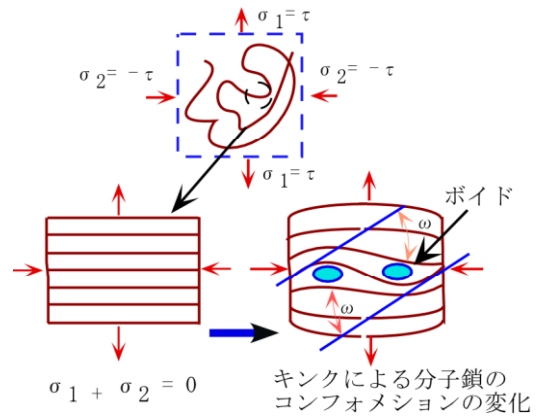


図 2-6 非晶性ガラス状高分子のキンクの形成による塑性変形の開始

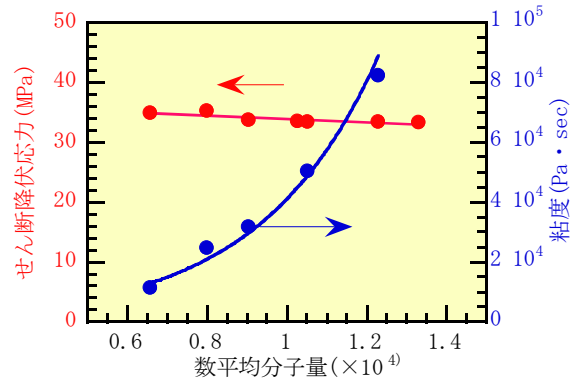


図 2-7 ポリカーボネイト (PC) のせん断降伏応力と粘度の分子量依存性

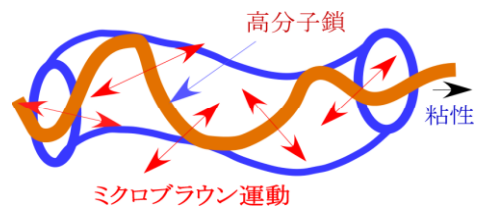


図 2-8 高分子融体の流動(粘性の発現)

2.1.2 高分子材料のソフトニングとネッキング

一軸引張りの変形において、初期降伏応力を越えてひずみが増加すると多くの高分子材料では局所的に塑性ひずみが集中したネッキングが形成される。図2-9はi-PPに形成されたネッキングを示す。引張試験片の一部でくびれが形成される。

ネッキングはVincentによって検討された最大負荷での形成条件が良く知られている。図2-9から分かるようにこの条件は必要条件であり⁷⁾、具体的に不安定な塑性ひずみの集中化が起きるためには、図2-10に示すように試料の一部で生じた塑性ひずみの増加 $d\Delta$ により試験片に蓄えら

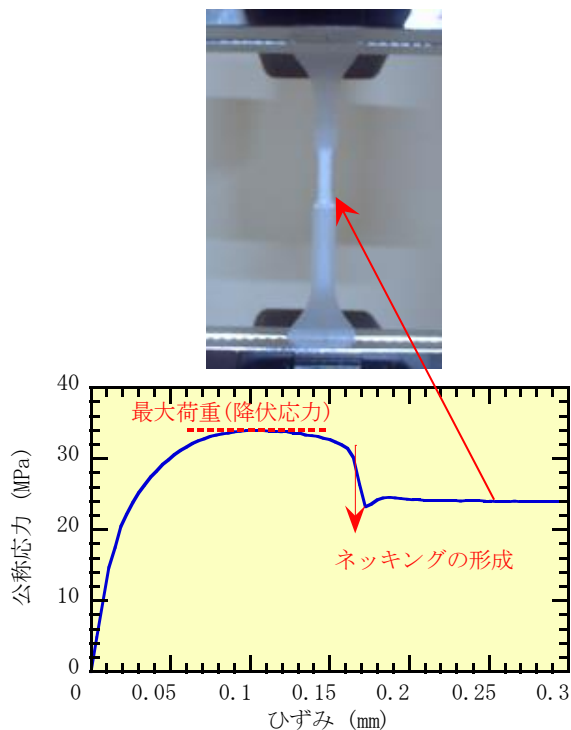


図2-9 i-PPの公称応力-ひずみ曲線とネッキング

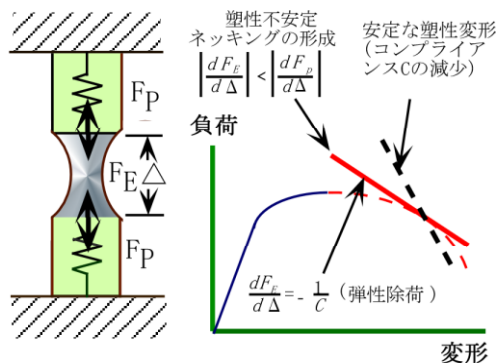


図2-10 塑性不安定によるネッキングの形成機構の説明

れた弾性ひずみエネルギーの解放が局所的な塑性領域の拡張のためのエネルギーの変化より大きくなり、負荷の上昇を停止しても試験片に蓄えられた弾性ひずみエネルギーが自発的に塑性ひずみの増加をもたらすことが十分条件として必要である。図2-10はこの関係をネッキングに伴う除荷の条件を用いて示している。局所的な塑性領域の拡張($d\Delta$)に伴う弾性領域での除荷の変化率($|dF_E/d\Delta|$)が塑性領域での除荷の変化率($|dF_P/d\Delta|$)より小さいとき明らかに前述したエネルギー条件は満足され、塑性領域はその拡張に必要な負荷以上の過大荷重にさらされ、局所のひずみが加速的に増加してネッキングを形成する。試験温度の上昇は多くの高分子材料のネッキングを抑制し、変形を安定化することが知られている。温度の上昇は弾性率に対する降伏応力の比を低下に導く。それは弾性領域での除荷の変化率($|dF_E/d\Delta|$)が塑性領域での除荷の変化率($|dF_P/d\Delta|$)より大きくなる方向に変化する結果として理解することが出来る。この塑性不安定条件が延性材料の破壊条件となる場合もある。図2-5に示されたPLAはその例である。

ネッキングの形成条件には降伏後の真応力の変化が関与することは容易に理解出来るであろう。ネッキングを形成する高分子材料では変形が不安定になるために真応力の変化を一軸伸張試験で評価することは困難である。図2-11(a)に示すダイスを用いた平面ひずみ圧縮試験では変形中のダイスの接触面積は一定であるので、塑性変形が開始したときの真の降伏応力の変化を評価することが出来る⁸⁾。ただし、評価された圧縮応力には摩擦の影響がある。

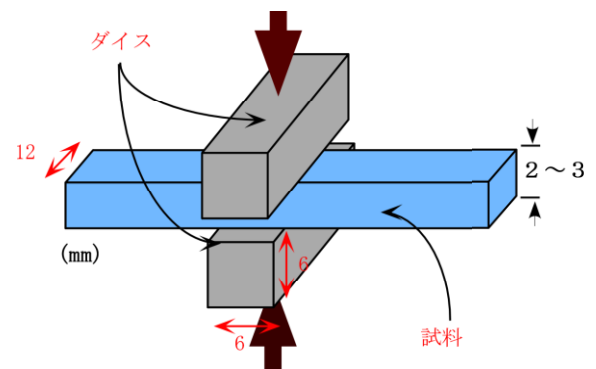


図2-11(a) ダイスを用いた平面ひずみ圧縮試験による真応力-ひずみ曲線の評価

i-PPでは図2-11(b)に示すように塑性変形が開始した後降伏の真応力の低下であるソフトニングが観察される。

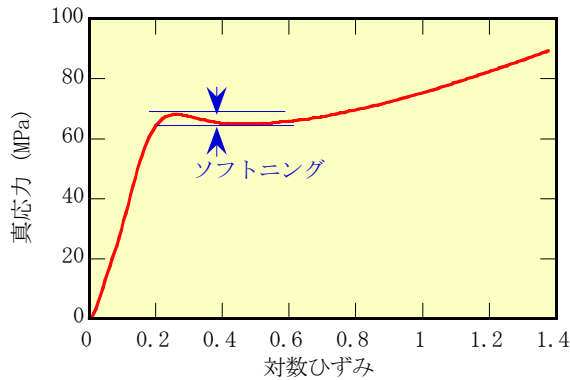


図2-11 (b) 平面ひずみ圧縮試験による i-PP の真応力-ひずみ曲線とソフトニング

ソフトニングは $d\sigma/d\epsilon$ を減少に導くのでネッキングの形成を導く。その後ひずみの増加により分子鎖が配向すると配向硬化により降伏応力は増加し、変形は安定化される。

熔融状態から冷却により結晶化した結晶性高分子は図2-12に示すように球晶構造を形成するので、それが降伏する条件はラメラ結晶のそれよりは複雑である。球晶構造を持つ結晶性高分子材料に負荷された力はラメラ結晶の間を結んでいるタイ分子鎖によってラメラ結晶相互に伝達される。その結果球晶は最大引っ張り応力方向に伸張し、それと垂直方向にはポアソン効果による収縮のひずみが生じる。しかしこの方向のひずみは図に示すように折り畳まれた分子鎖間の距離を縮める方向のひずみであるのでその抵抗は極めて大きく、ポアソン効果による収縮は抑制され

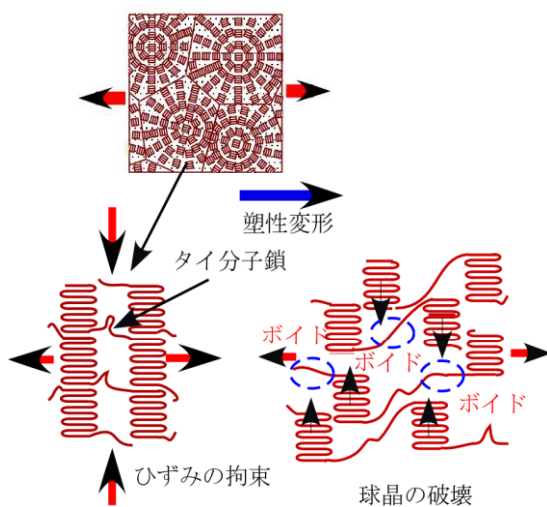


図 2-12 結晶性高分子のラメラ結晶の滑りによる塑性変形の開始とポイドの形成

る。球晶では伸張方向と垂直方向にひずみの拘束が発生する。その結果、球晶の見かけの弾性率は大きくなる。巨視的には一軸伸張であるが、局所的には大きな体積弾性率が変形に関与する。球晶がその構造の異方性により、赤道方向に強いひずみの拘束が発生することは、近年変形過程を X 線で検討することにより実験的に確かめられている⁹⁾。

負荷の大きさが増加して、ラメラ結晶の厚さ方向である C 軸方向の滑りへの抵抗より、応力が大きくなると塑性変形が開始し、球晶構造は壊れて、図のようにマイクロボイドが形成される。このボイドの形成はボイドの間のポアソン収縮を可能にするので、ひずみの拘束は緩和し、真の降伏応力の低下であるソフトニングが起きる。ソフトニングは塑性変形が開始した領域でのひずみの局所的な集中化をもたらし、クレイズの形成を助長する。一軸伸張の変形ではソフトニングは降伏応力を低下させるので、容易に不安定条件を満足してネッキングの形成を導く。図2-13は i-PP フィルムについて、切り欠きの先端に形成された塑性領域を示す。ボイドの形成、拡張を伴うソフトニングによりクレイズ降伏が起き、ネッキングと類似して試料の厚さが大きく減少している。

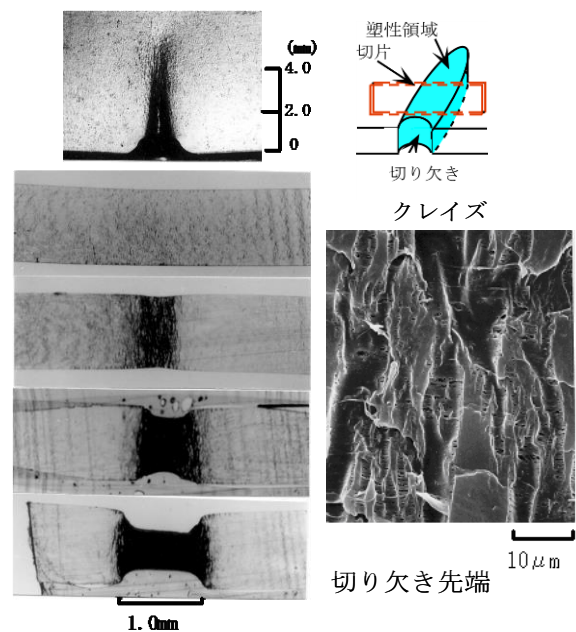


図2-13 i-PP フィルムのソフトニングに伴うクレイズの形成

非晶性のガラス状高分子においても初期降伏を越えてひずみがさらに増加すると、真の降伏応力が低下し、ソフト

ニングが起きる場合がある¹⁰⁾。図2-6に示すように局所的な分子鎖のキックはその部分に密度の減少したナノポイドを形成する。このときこのキックを起こしたすぐそばに近接する分子鎖は、密度の減少したポイドによりキックの形成に抵抗するポテンシャル障壁が低下するので、当初のそれよりも低い応力でキックの形成が可能になる。図2-14は切り欠きを導入した薄いPCフィルムにおいて、一軸引っ張り試験によって切り欠き先端に形成された塑性領域の切片の偏光顕微鏡写真である¹¹⁾。ソフトニングに由来するシェアーバンドの形成が観察される。多くの非晶性ガラス状高分子は先の例のi-PP等の結晶性高分子と比較して絡み合い間の分子量は小さい。その為、ひずみの拘束の弱い一軸伸張のような変形では形成されたナノポイドの拡張は配向硬化により抑制されるので、体積変化はほとんど出来ない。そのためソフトニングによる降伏応力の低下に起因する塑性ひずみの集中は体積一定の塑性変形が可能な最大主応力に対して45°の方向に伝播することになる。

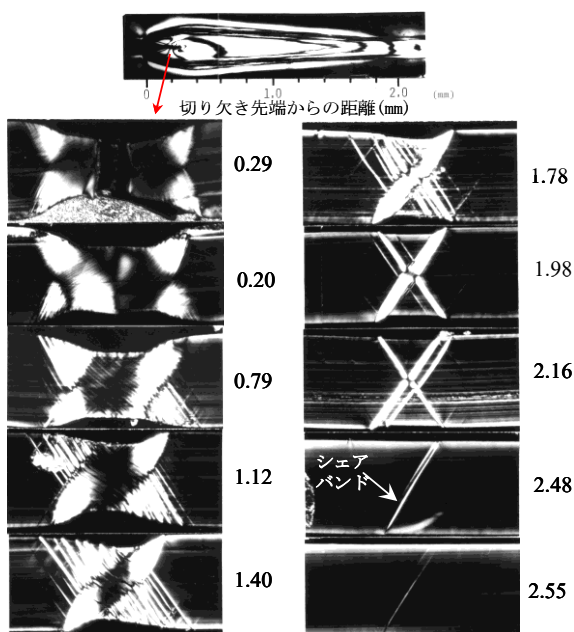


図2-14 切り欠きを導入したPCフィルムにおいて、一軸引っ張り試験によって切り欠き先端に形成された塑性領域

分子構造とソフトニングの強さの関係の検討は数少ない。図2-15にPC, PMMA, PLAの平面ひずみ圧縮試験による真応力-ひずみ曲線を示す。PLAは非常に強いソフトニングを示し、その後のひずみの増加により顕著な配向硬化

を示す。一方、PMMAはソフトニングをほとんど起こさない。顕著なソフトニングを示すPLAは一軸引っ張り試験で塑性変形の開始直後に不安定な局所変形であるネッキングを形成し、その後、塑性ひずみ速度は降伏の開始までに蓄積された弾性ひずみエネルギーの解放により大きく加速される。その結果、配向した塑性領域には高い応力が発生する為に破壊に至ることを図2-5の応力-ひずみ曲線は示している。図2-16はPLAのネッキング破壊の形態を示す。塑性変形の開始以前までに蓄えられた弾性ひずみエネルギーはソフトニングを起こした後の塑性ひずみの増加には過剰であるので、ひずみ速度は加速されそれはネッキング部分の応力の増加をもたらし、破壊を導くと推察される。

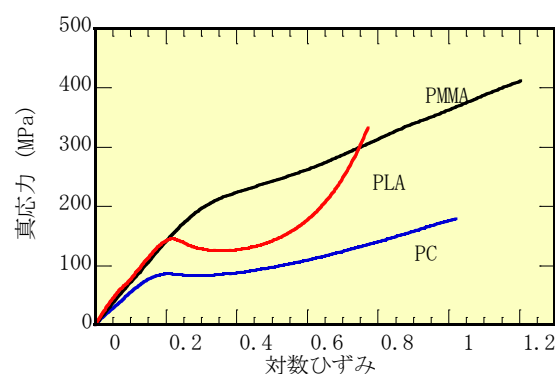


図2-15 平面ひずみ圧縮試験によるPC, PMMA, PLAの真応力-ひずみ曲線の比較

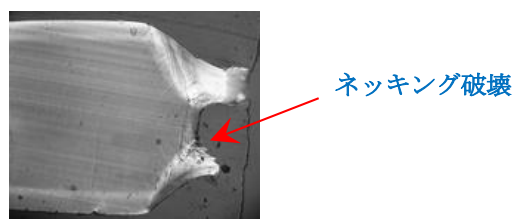


図2-16 PLAの一軸引っ張り試験によるネッキング破壊の形態

2.1.3 配向硬化

高分子材料では一般に図2-15の真応力-ひずみ曲線が明確に示すように、降伏応力を越えてひずみが増加するとソフトニングの後に降伏の真応力が増加する配向硬化が起きる。一軸引っ張り試験では図2-3(a)の応力-ひずみ曲線から分かるように、ネッキングの伝播が試料の長さ全体に広がると配向硬化により再び応力の増加が起きる。配向硬化の速度は勿論高分子の種類に依存する。その機構の検

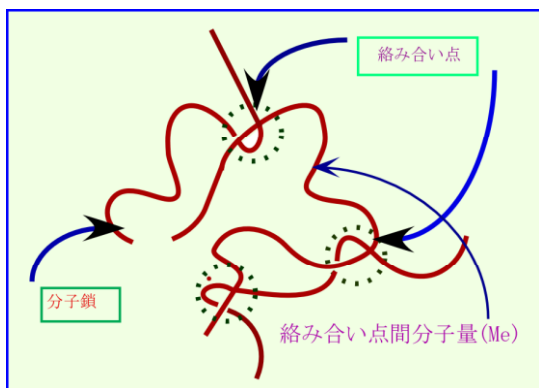


図 2-17 高分子鎖の絡み合いモデル

討には古くは R. N. Haward¹⁰⁾ の高分子鎖の絡み合いを基礎にした取り組みがある。ゴムの分子鎖の変形挙動から類推して、図 2-17 に示した絡み合い間の分子量が小さいほど、言い換えると絡み合い密度が高いほど小さな変形で分子鎖の緊張が強くなるので降伏応力は高い値を持つと推察される^{12,13)}。

表 2-1 はこの推察を確かめるために用いた相溶性のポリスチレン (PSt) とポリフェニレンエーテル (PPE) をブレンドしたときの絡み合い間の分子量の変化を示す。絡み合い間の分子量の小さい PPE の添加量が増えると絡み合い間の

表 2-1 PSt と PPE ブレンドの絡み合い間の分子量の変化

PPE/PSt	絡み合い分子量
100/0	4550
95/5	5300
80/20	7500
60/40	10400
0/100	19100

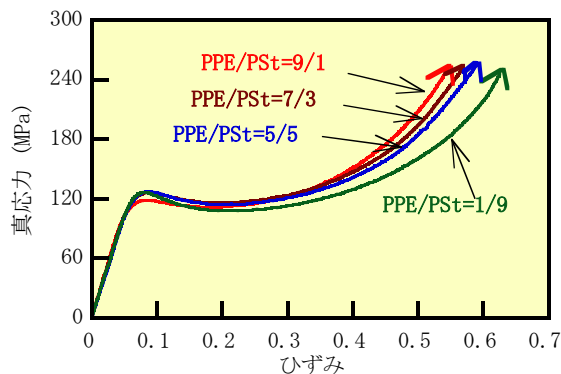


図 2-18 PSt と PPE ブレンドの平面ひずみ圧縮試験から求めた真応力-ひずみ曲線

分子量は低下する。図 2-18 はこれらのブレンド試料の平面ひずみ圧縮試験から求めた真応力-ひずみ曲線を示す。PPE のブレンド比の増加に伴い絡み合い間の分子量は小さくなり、それに伴い小さいひずみで絡み合い間の分子鎖は緊張する。その結果、降伏応力は大きくなり、ひずみの増加に対する配向硬化の速度は大きくなることを示されている。

ガラス状非晶性高分子の構成式には M. C. Boyce¹⁴⁾ によるゴムの 8 チェーンモデルを基礎にした提案がある。R. Hoy^{15~17)} は異なる絡み合い密度を持つガラス状非晶性高分子について、エネルギー弾性を基礎にして応力の発現機構を検討している。分子鎖の熱運動はほぼ凍結されているので、分子鎖間の相互作用(図 2-1(C))を shifted Lennard-Jones potential (式 2-3)、連続する分子鎖内の交互作用(図 2-1(A))を finitely extensible nonlinear elastic potential (FENE) (式 2-1)、そして分子鎖の曲げに対する抵抗(図 2-1(B))を式 2-2 の弾性ポテンシャルで表すことにより、塑性変形の分子シミュレーションを実施している。小さな絡み合い間の分子量では小さなひずみで配向硬化が始まることを結果は示している。エントロピー弾性であるゴムの応力-ひずみ曲線に極めて良く類似している。この事実は弾性の発現がエネルギー弾性であっても、それが絡み合いのようなネットワーク構造を持てば、ゴムと似た応力-ひずみ曲線を示すことを意味している。

高い配向硬化を持つ高分子材料ではシェアーバンドあるいはネッキングの形成は抑制される。図 2-19 は U 字形切り欠きの先端に形成された PMMA の塑性領域を PC と比較して示す。図 2-15 に示されているように PMMA ではソフトニングは観察されず、強い配向硬化を持つので、PC のような塑性ひずみが集中したシェアーバンドは形成されず均一な塑性領域が広がる。

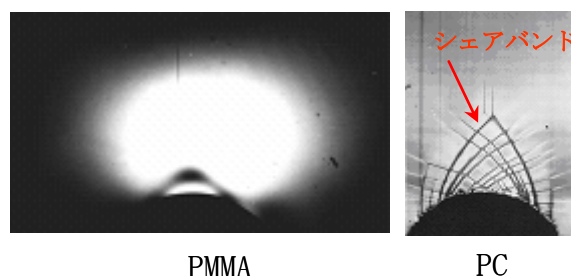


図 2-19 PMMA の塑性領域を PC のそれとの比較

図 2-20 は β 型結晶を形成する核剤を添加した i-PP の応力-ひずみ曲線を核剤の添加のない α 型結晶のそれと比較して示した。 β 型結晶 i-PP は初期降伏応力が低く、降伏までに蓄積される弾性ひずみエネルギーは小さい。また

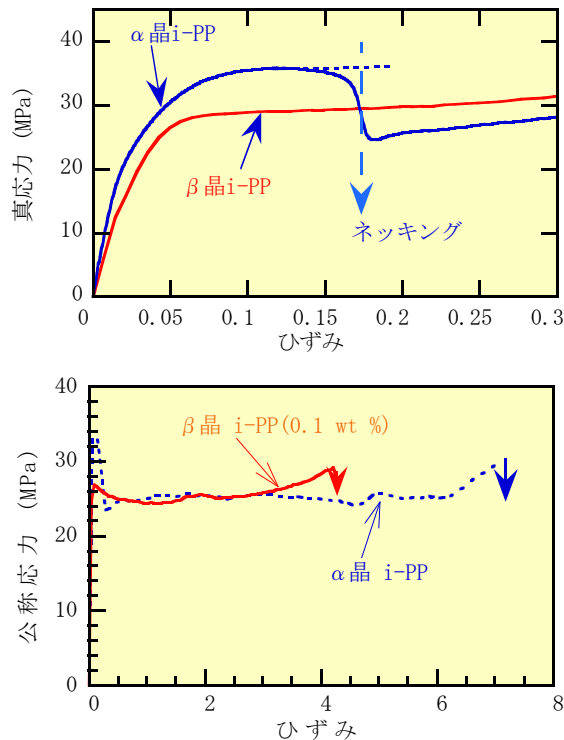


図 2-20 β 型結晶を形成する核剤を添加した i-PP の応力-ひずみ曲線と α 型結晶 i-PP との比較

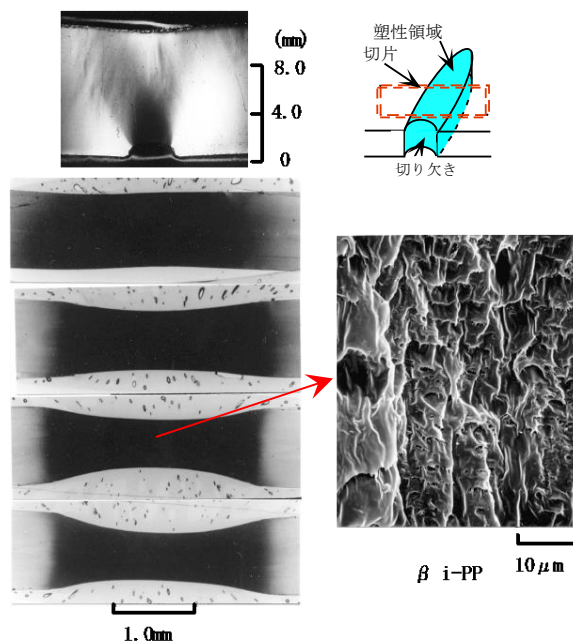


図 2-21 β 晶 i-PP フィルムの安定な塑性変形

配向硬化が発現するひずみも小さく、ネッキングを形成することはない。図 2-21 は図 2-13 と同様なフィルムの切り欠き先端の塑性領域を示す。 α 型結晶 i-PP とは対照的にクレイズは形成されることはなく、安定で均一なボイドの発生を伴う塑性領域が形成されていることが分かる。小さなひずみでの配向硬化の発現には、結晶化条件が絡み合い間の分子量の低下に関与していると推察される。

2.1.4 せん断変形支配の下での破壊

せん断変形が支配的な一軸伸張では、分子鎖の引っ張り方向への配向によりフィブリルが形成される。塑性ひずみの増加に伴い配向硬化が顕著になる。一軸伸張(せん断変形支配)の破壊はこのフィブリルの破断により始まる。

2.1.4.1 熱可塑性高分子の破壊

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配向が起きる。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を大きくすると推察されている。

図 2-22 に非晶性ガラス状高分子の塑性変形とそれに引き続き配向硬化、クラックの形成過程を 3 章で求めた 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な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)。配向硬化した分子鎖の応力は近接する分子鎖との間に働くせん断応力により伝達される。主鎖の分子鎖に作用する応力がその結合力を越えればフィブリルは切断され破壊が導かれる。分子鎖の長さの増加に伴い、主鎖の分子鎖にせん断力により伝達される応力が増加し切断が起きれば、それ以上の分子量の増加に対して、フィブリル強度の改善はないであろう。第 4 章で示した分子量の増加によるフィブリル強度の改善は検討した分子量の範囲で確認されるので、巨視的な破断までに大規模な分子鎖の切断は起きないと考えることが妥当であろう。

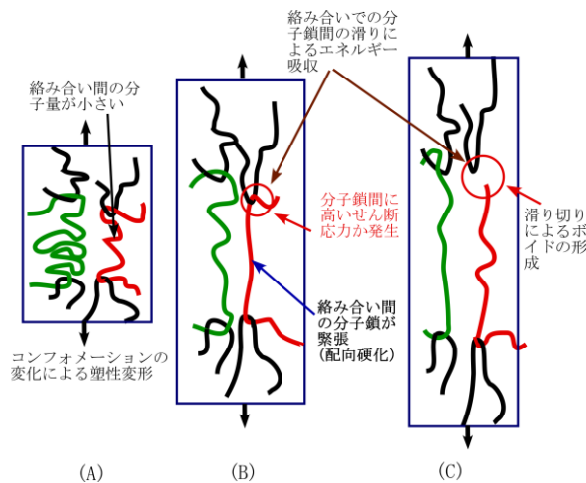
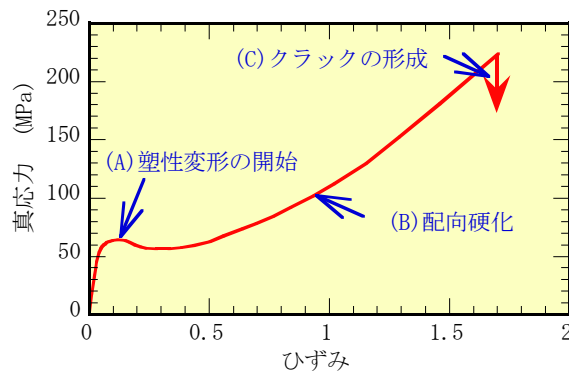


図 2-22 非晶性ガラス状高分子の塑性変形、配向硬化後の分子鎖間の滑りによる破断モデル

ひずみの増加に伴い配向硬化により降伏応力の増加が起きる。2 章 1.3 で検討したように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。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、図 2-22 (A) に示すように、小さなひずみで分子鎖の緊張が起き(図 2-22 (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 2-22 (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。それに伴いボイドが形成される。ひずみの増加に伴いこのボイドの体積は増加し、近接するボ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 2-22 (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、絡み合いでの滑りに必要な応力は増加し、それには大きなエネルギーを必要とする。その結果、分子量の増加は

不安定にボイドが拡張するひずみを増加させ、破断強度と伸度の増加をもたらす。D. K. Mahajan¹⁸⁾そして A. Makke¹⁹⁾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、そしてボイドの形成の過程を検討している。それはここ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。

通常、結晶性高分子の i-PP の一軸伸張はソフトニングに起因するネッキングを伴う不均一変形であるのでこの評価より真応力-ひずみ曲線を求めることは出来ない。図 2-23 に示した真応力-ひずみ曲線は圧延で約 3 倍程度予備延伸し、ひずみの拘束をもたらす球晶構造を壊すことにより変形を安定化した試料を用いて一軸引張り試験でそれを評価している。ひずみに対する真応力の値には分子量による大きな差はない。破断伸びそして強度は明らかに分子量の増加により大きくなり、改善されている。

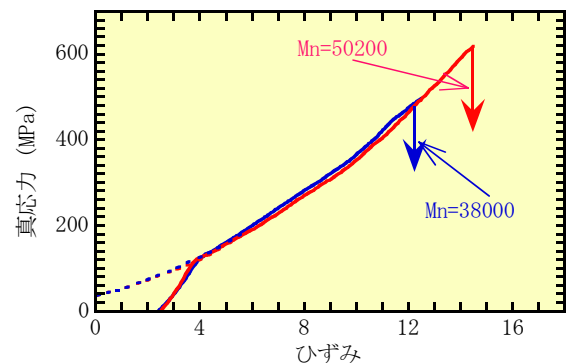


図 2-23 i-PP の真応力-ひずみ曲線と破断強度に及ぼす分子量の効果

結晶性高分子ではラメラ結晶の分子鎖の C 軸方向の滑りにより、塑性変形が開始する。それは分子鎖の長さ全体にわたる運動ではなく、ラメラ結晶での局所的な分子鎖の滑りである。図 2-24 (A) に示すようにこの塑性変形によりひずみが増加すると球晶構造が破壊されるので、塑性変形の開始と伴にボイドが形成される。結晶性高分子の絡み合い間の分子量は非晶性ガラス状高分子のそれと比べて大きいので、絡み合いの間にはラメラ結晶を含む。ひずみの増加はこのラメラ結晶の塑性変形によるボイドの形成をさらに促進し、ボイドと分子鎖の配向を導くであろう (B)。配向により絡み合い間の分子鎖が緊張すると配向硬化する。先の非晶性ガラス状高分子と同様に、配向硬化による高いせん断応力が絡み合いの部分に発生し、絡み合いで分子鎖間の滑りが始まると推察される。絡み合い間での滑り切りは

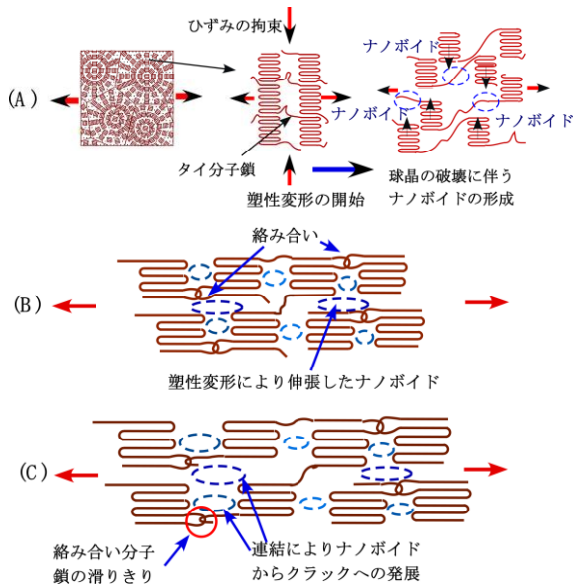


図2-24 結晶性高分子の塑性変形、ボイドの形成、ボイドの連結による破断モデル

ボイドの拡張を加速し、近接するボイド間でフィブリルを破断する(フィブリル強度)(C)。結果としてクラックが形成され、破壊に至る。上記は変形の過程の一つの可能性の説明であり、塑性変形の開始後、結晶性高分子の破壊までの機構は解明されていない部分が多い。

配向した結晶性高分子の破断はラメラ結晶間を結ぶタイ分子鎖の切断に起因すると考える機構が良く知られている。結晶性の配向高分子の破壊において分子鎖の切断が起きていることは、破断の時にラジカルが検出されることから事実であろう。このモデルでは破断強度はラメラ結晶間を結ぶタイ分子鎖の数に依存するので、高分子量の i-PP ではタイ分子鎖の数は大きい必要がある。塑性変形のひずみの増加に伴い負荷の担うタイ分子鎖の数の増加が進行し、それにより降伏応力は増加し、配向硬化する。図 2-23 の真応力-ひずみ曲線は分子量によって破断伸び、破断強度は変化するが、配向硬化には変化がないことを示している。高分子量での高い破断強度と変位は分子鎖間をスリップさせる抵抗が増加したためと理解することが妥当であろう。配向した結晶性高分子においても、破断は分子鎖間の相対的滑りが主体的に関与している可能性が大きい。

非晶性ガラス状高分子、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する。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ボイドが形成され、クラックはそのボ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ため、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 1-10 で説明したように、クラックによるひずみの拘束は図 2-25 に示す大きな膨張応力の発生を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。

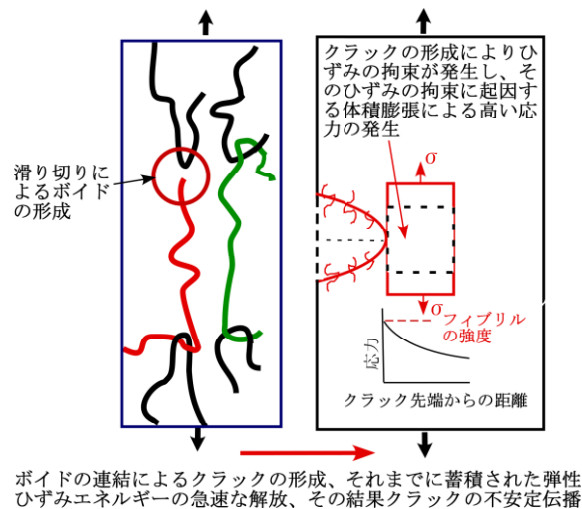


図 2-25 延性樹脂の一軸引っ張りでのぜい性破壊の機構

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び度は図 2-22 と図 2-23 の比較が示すように長い絡み合い間の分子鎖を持つ i-PP が圧倒的に大きい。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。従ってそれが始まる負荷ひずみは平均の絡み合い間の分子量から予測されるそれよりは小さいと推察される。

2.1.4.2 熱硬化性高分子の破壊

熱可塑性高分子材料では分子鎖の局所的な滑りあるいはコンフォメーションの変化を基本とする塑性変形により変形が起こり、エネルギーが消費されるであろうことを指摘した。破壊はこの塑性変形により配向した分子鎖の絡み合いが分子鎖の相互の滑りにより消失して、クラックが形成されることにより始まる。一方、エポキシ樹脂あるいはゴムなどの熱硬化性高分子では分子鎖が架橋により連結されている。ガラス転移温度が常温より高いエポキシ樹脂では架橋高分子の種類に依存するが、負荷による分子鎖のコンフォメーションの変化によって塑性変形は熱可塑性高分子と同様に可能である。例えば硬化剤にピペリジンをういたエポキシ樹脂では明確な降伏により塑性変形を起こす。この塑性変形により配向硬化が進むとき、緊張した架橋間の分子鎖の切断あるいは架橋の破断が起きるのであろう。図2-26はその過程を示す。架橋間の分子鎖の長さには分布

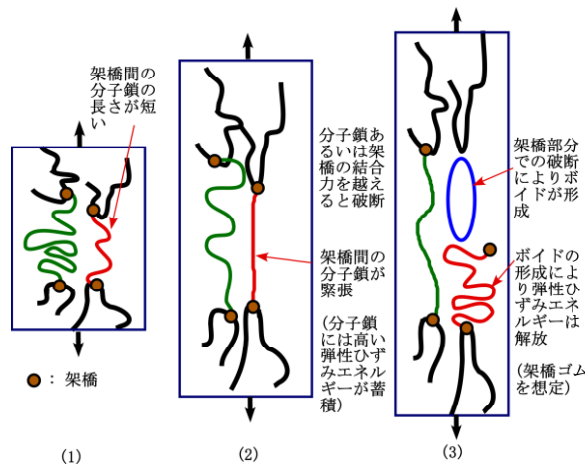


図2-26 熱硬化性高分子の架橋間分子鎖の緊張と破断によるポイドの形成

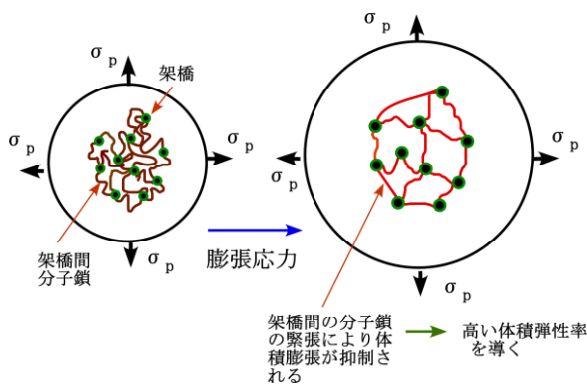


図2-27 架橋構造がもたらす高い体積弾性率

がある。短い架橋間の分子鎖は小さなひずみで緊張し、優先して破断し、それはナノポイドを形成するのであろう。ナノポイドの周辺はひずみが拘束され、その結果、応力集中により膨張応力が発生する。高い架橋密度を持つエポキシ樹脂ではせん断変形に対する抵抗のせん断弾性率が熱可塑性高分子と同程度であっても、図2-27に示すように体積膨張は架橋により分子鎖間が大きく広がるのが阻害されているのでポアソン比は1/2に近い値、あるいは体積弾性率は高い値を持つ。その結果、架橋の切断によるナノポイドの形成は周辺には極めて高い応力の発生と弾性ひずみエネルギーの蓄積をもたらす。それによりクラックの不安定伝搬条件が満足され、ぜい性的な破壊が起きる。エポキシ樹脂のぜい性破壊を抑制するのに鎖延長剤による架橋間の分子量の増加が有効であることが報告されている²⁰⁾。

一方、エポキシ樹脂ほど大きな架橋密度を持たないゴムのせん断弾性率は低い値を持ち、伸張による分子鎖のコンフォメーションの変化により大きくせん断変形することができる。しかし変形により緊張した分子鎖が切断しナノポイドが形成されると、ナノポイドの周辺にはひずみの拘束により高い膨張応力が発生する。それが大きな変形の下でゴムをぜい性的な破壊へと導くと推察される。図2-28はCBをブレンドしたSBRのゴムの架橋の密度を変化させたときの応力-ひずみ曲線の代表的な変化を示す²¹⁾。架橋密度が増加するとせん断弾性率の向上により剛性は改善されるが、破断の強度そして伸度は低下する。図2-27から推察出来るように架橋密度が大きくなると小さな体積ひずみの増加で架橋間の分子鎖は緊張し、それは体積弾性率を増加させる。図2-29は体積弾性率が架橋の切断により形成されるクラックの先端に発生する応力集中に与える影響

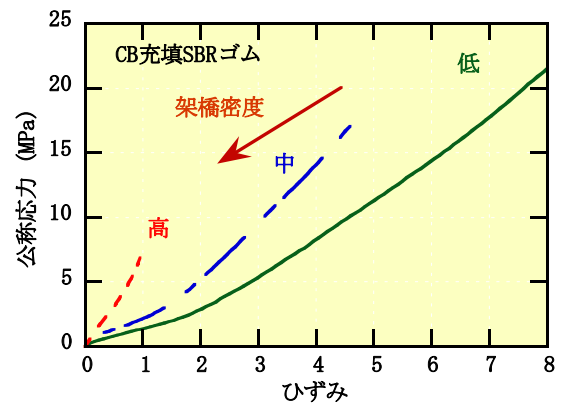


図2-28 CBを充填したSBRゴムの破断強度、伸度に架橋密度が及ぼす影響

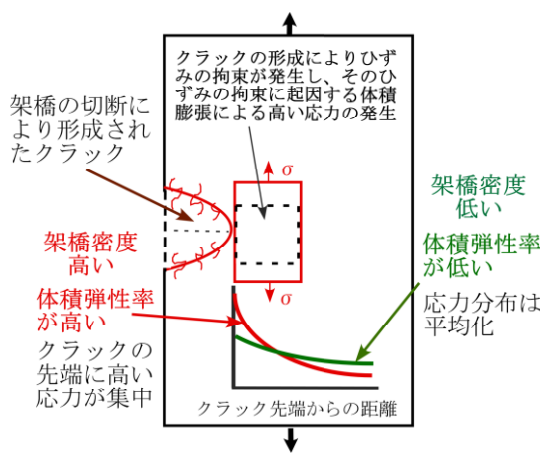


図2-29 架橋の切断により形成されたクラックの先端の応力分布に架橋密度による体積弾性率の変化が及ぼす影響

を模式的に示す。架橋の密度が高く、体積弾性が大きい場合には応力集中の程度が著しいことが理解出来るであろう。それは小さな負荷応力、ひずみでゴムを不安定な破壊に導く。ゴムの変形に伴うボイドの形成と拡張の過程を実験的に検討した例が報告されている^{2, 22)}。

せん断変形支配の一軸伸張で分子鎖のコンフォメーションの変化により大きく変形出来る高分子は延性材料とされているが、破断における破壊のモードは不安定なぜい性破壊がほとんどである。それは分子鎖の配向により変形が弾性へと変化することによると推察される。

2.1.5 変形速度が一軸伸張の塑性変形に及ぼす影響

高分子材料の塑性変形の挙動は勿論温度そして変形速度に敏感に依存する。図2-30はi-PPの応力-ひずみ曲線のひずみ速度による変化を示す。降伏により塑性変形が開始する。ひずみ速度が低いとき、塑性変形の開始直後、ソフトニングによって降伏応力が低下する。塑性変形の進展に伴う分子鎖の配向は配向硬化を導くのでソフトニングによる降伏応力の低下は抑制され、安定したネッキングが伝播する。ネッキングが試験片全体に広がった後、図2-22あるいは図2-23で説明した機構による分子鎖の間の滑りにより破壊に至る。ひずみ速度の増加は試験温度を低下させたときと類似して弾性率、そして図2-31に示すように降伏応力の増加をもたらす。あるひずみ速度以上ではネッキングの安定な伝播は図2-30に示されているように喪失する。弾性率と降伏応力の増加により、降伏までに大きな弾

性ひずみエネルギーが蓄積され、降伏後のソフトニングにより塑性ひずみの集中が始まる。それまでに蓄えられた弾性ひずみエネルギーが大きいほどひずみを局所的に集中させる速度は加速されると推測出来る。この加速により局所的な塑性変形により形成されたフィブリルへの負荷応力は大きくなり、それがそのフィブリル強度に到達すると図2-32に示したネッキングの形成直後に破壊が起きると推

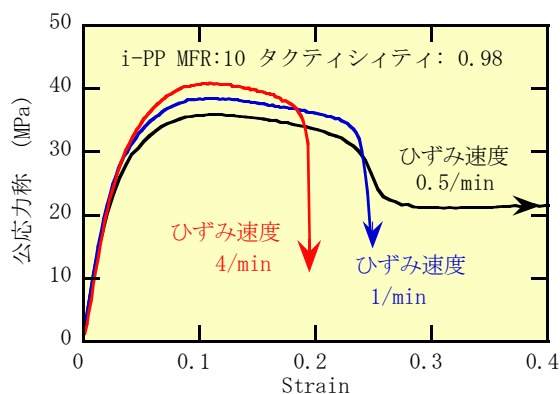


図2-30 変形速度が公称応力-ひずみ曲線に及ぼす影響

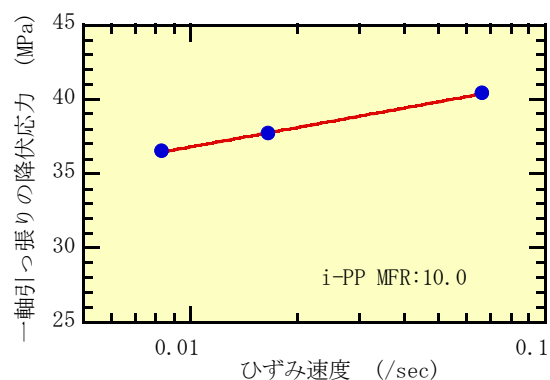


図2-31 一軸引っ張り降伏応力のひずみ速度による変化

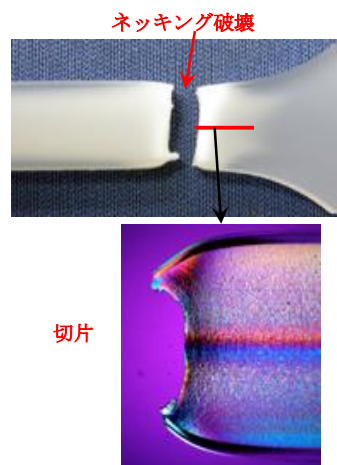


図2-32 早いひずみ速度におけるi-PPのネッキング破壊

測することが出来る。

PC, PMMA 等の非晶性ガラス状高分子では分子鎖の一部が T_g 以下で局所的な熱運動を示す β 緩和が知られている。PC の緩和温度は -100°C 、PMMA では 50°C であると言われている。 β 緩和は降伏応力の大きさに影響する。この温度以下では温度の低下に対する降伏応力の増加速度が大きくなる。変形速度に対する降伏応力の依存性にも同様な変化が表れる。局所的な分子鎖の熱運動が分子鎖のコンフォメーションの変化に対する抵抗を小さくしているため、 β 緩和温度以下での局所的熱運動の凍結がその効果を抑制するためと推察される。

2.1.6 クリープ負荷による塑性変形

分子鎖のコンフォメーションの変化により高分子材料の塑性変形は起きる。粘弾性体である高分子材料ではあるポテンシャル障壁を越えてのコンフォメーションの変化は負荷応力が高いと短い時間で起こり、負荷応力が小さい場合にはその逆である。一軸引っ張りで一定の負荷の下での時間の経過に伴うクリープ変形を図 2-33a に示す。一定の変形速度によって評価された降伏応力より低い負荷を中間分子量の *i*-PP に加えると、時間の経過に伴いコンフォメーションの変化によりひずみが増加し、クリープ破壊に至る。破壊はその寸前にいわゆる加速クリープと言われ、ひずみ速度が急速に増加し、ネッキング(あるいはクレイズ)を形成する塑性不安により起きる。分子鎖のコンフォメーションの変化あるいはラメラ結晶の転位の運動による滑りにより局所的にボイドが形成されると降伏応力の低下であるソフトニングが始まる。このソフトニングの生じている領域がクリープ負荷の下で時間の経過に伴い拡大し、ひずみの増加に伴う塑性変形によるエネルギーの消費速度は低下する。そのときのそれがポテンシャルエネルギーの変化速度より小さくなるとネッキングが形成される。図 2-33b はクリープ破壊が起きるまでの時間(寿命)が負荷の荷重の低下とともに加増することを示す。4 章の図 4-6(a)に示すように、この一軸引っ張り負荷によるクリープ寿命は、一定速度の負荷の一軸引っ張り試験により評価された降伏応力と同様に数平均分子量には依存しない。一軸引っ張り負荷でのクリープ寿命は塑性不安定条件 ($|dF_e/d\Delta| < |dF_p/d\Delta|$) により支配されることが分かる。一定速度の負荷ではネッキングの形成により除荷が起き、ポテンシャルエネルギーの低下により不安定な塑性ひずみの増加は抑制される。一

方、一定負荷のクリープではネッキングの形成によりポテンシャルエネルギーの低下は起きないので、塑性ひずみ速度は加速され、配向したフィブリルの分子鎖が滑り切るることにより破断に至る。

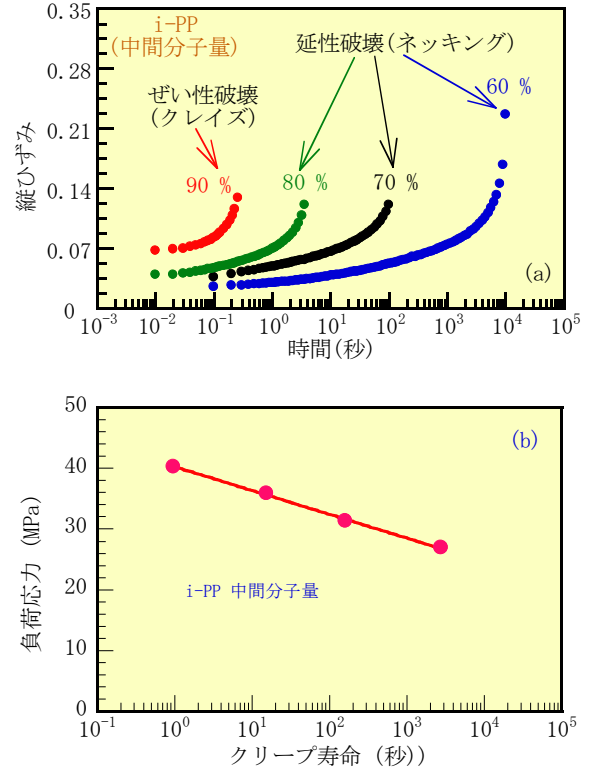


図 2-33 *i*-PP の一軸伸張によるクリープ変形と寿命

2.2. 体積変形支配の高分子材料の変形と破壊

2.2.1 ボイドの形成とその拡張の安定性

密度の減少をもたらす体積膨張では分子鎖のコンフォメーションの変化は小さいので変形は線形な弾性変形により支配される。その変形に対する抵抗は密度変化のないせん断変形と比較して圧倒的に大きい。

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(図 2-1 (C)) $0.01 \sim 1\text{KJ/mol}$ は主鎖の共有結合のエネルギー(図 2-1 (A)) $300 \sim 400\text{KJ/mol}$ と比較すると圧倒的に小さな値である。分子鎖の隣接する分子鎖との凝集力が極めて低いことは強く配向したフィルムに垂直な強度が小さいことから実感することが出来る。そのような固体高分子に膨張応力が負荷されると図 2-34 に模式的に示すように容易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。ボイドの内壁ではせん断変形による分子鎖のコンフォメーションの変化が可能となる。その結果ボイドは

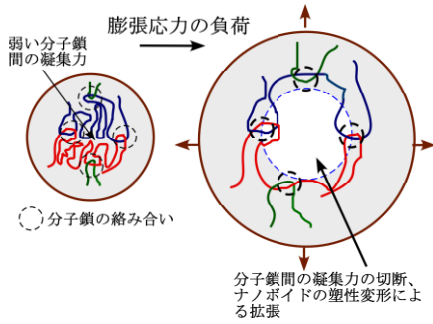


図 2-34 非晶性ガラス状高分子のナノボイドの形成モデル

材料の構成関係に支配されて、膨張応力により拡張するであろう。

熱可塑性高分子のクレイズそしてひずみの拘束の強い変形の Pancake 試験片のゴムの伸張試験におけるボイドの拡張を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解析した例がある。A. S. Argon²³⁾は膨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塑性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. Gent²⁴⁾によって指摘されたゴムのボイドの拡張の条件は J. M. Ball²⁵⁾, S. Biwa²⁶⁾ らによって非線形弾性解析により検討されている。ここで仮定された先天的ボイドは、ひずみの拘束があれば、膨張応力により容易に形成されるであろう。

この二つの例はボイドを含む高分子材料の応力分布、そして破壊挙動に関して本質的であるので解説する。

2.2.1.1 ボイドの塑性変形による拡張

図 2-35 は体積分率 β のナノボイドを含む半径 r の領域が塑性変形により拡張するモデルを示す。非線形の構成関係はせん断降伏応力 τ が一定の弾塑性体を仮定している。領域 r がすべて降伏するのに必要な膨張応力は

$$\sigma_p = \frac{2}{\sqrt{3}} \tau \ln\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (2-4)$$

で表すことができる。この半径 r の領域がさらに dr だけ塑性変形によって拡張するときの膨張応力の変化は

$$\frac{d\sigma_p}{dr} = \frac{2\sqrt{3}}{\beta r} \tau (1 - \beta) \quad (2-5)$$

と表すことができる。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

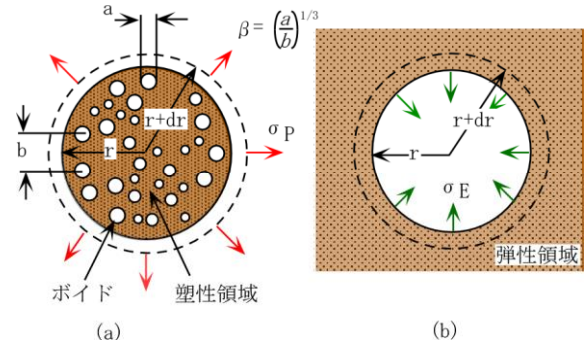


図 2-35 体積分率 β のボイドを含む領域の膨張応力による不安定な塑性拡張

$$\frac{d\sigma_E}{dr} = -\frac{G}{r} \quad (2-6)$$

と表すことができる。G はせん断弾性率である。ネッキングの形成のときの不安定変形と同様にこの変化が

$$\left| \frac{d\sigma_E}{dr} \right| \leq \left| \frac{d\sigma_p}{dr} \right| \quad (2-7)$$

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は過剰な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 τ/G を持つ樹脂が式 2-7 を満足してボイドが不安定に拡張する条件は

$$\beta < \frac{1}{1+2/\sqrt{3}(G/\tau)} (= \beta_{crit}) \quad (2-8)$$

で示すことができる。膨張応力に起因して形成されたボイドの含有量がこの β_{crit} 以下で膨張応力が式 2-4 で与えられる全面降伏応力に到達すると、ボイドは局所的に不安定な拡張を起こす。ボイドの塑性変形による拡張の安定性はナノボイドの形成密度と比 τ/G に依存する。高い試験温度の非晶性ガラス状高分子では比 τ/G の低下により β_{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。

2.2.1.2 ボイドの非線形弾性変形による拡張

変形が非線形弾性体であるゴムの場合のナノボイドの膨張応力による拡張を説明する²⁶⁾。図 2-36 に示すように外径 A、内径 R_c の球殻のボイドに外圧 P が作用する場合を J. M. Ball はゴムのモデルとし、その拡張を検討した。その後 S. Biwa 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。

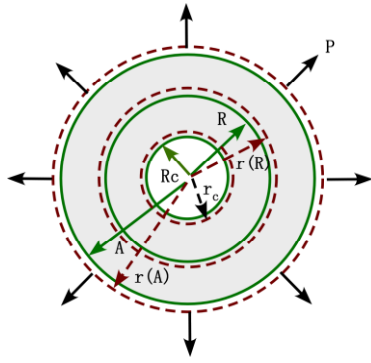


図2-36 外径A、内径Rcのゴムの球殻のボイドに外圧Pが作用するモデル

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。I₁は球殻の弾性ひずみエネルギー、I₂は外圧Pによってなされる仕事、I₃はボイドの表面エネルギーである。ゴムの構成式W(λ₁, λ₂, λ₃)を圧縮性Noe-Hooken

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) =$$

$$\frac{G}{2} \{ \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 - 2(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - 1) + \beta(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - 1)^2 \} \quad \text{--- (2-9)}$$

で表し、表面エネルギーをΦ(λ_c)とすると、I₁, I₂, I₃はそれぞれ以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_R^A 4\pi R^2 W \left(\frac{R^2}{r^2}, \frac{r}{R}, \frac{r}{R} \right) dR \\ I_2 &= 4\pi A^3 (\lambda - 1) P \\ I_3 &= 4\pi r_c^2 \Phi(\lambda_c) \end{aligned} \quad \text{--- (2-10)}$$

Gはせん断弾性率、β=1/(1-2ν)、νはポアソン比、λ=r(A)/Aである。

$\hat{w}(t) \equiv w(t^{-2}, t, t)$ t=r(R)/R, Φ' = dΦ/dλ_cとし、
平行条件 dl/dr_c = 0より、ボイドの拡張比λに対する膨張応力Pは

$$P = \lambda^2 \int_{\lambda}^{\lambda_c} \frac{d\hat{w}/dt}{t^3 - 1} dt + \lambda^2 \left\{ \frac{2\Phi(\lambda_c)}{r_c} - \frac{\Phi'(\lambda_c)}{R_c} \right\} \quad \text{--- (2-11)}$$

と表すことができる。

図2-37はRc/Aを無限小に外挿したときのボイドの拡張λ=r(A)/Aに対する外圧Pの変化を示す。λの増加に伴い

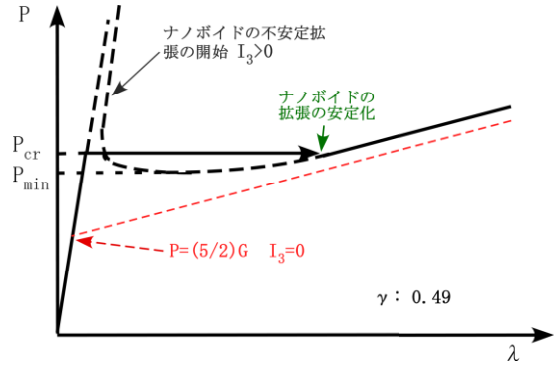


図2-37 Rc/Aを無限小に外挿したときのボイドの拡張λ=r(A)/Aに対する外圧Pの変化

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斷すると、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為の膨張応力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²⁷⁾。

ゴムの近接する架橋分子鎖間のような凝集力の弱い部分等で形成されるナノボイドは膨張応力によりボイドの周辺のせん断変形により拡張し、そのとき蓄積された弾性ひずみエネルギーの解放の速度(弾性除荷の速度)がボイドの拡張に必要なエネルギーの変化速度(ボイドの拡張に必要な応力の変化速度)より大きく(小さく)なると不安定に急速に拡張する。

2.2.2 ひずみの拘束とボイドの拡張の安定性

ボイドの形成と拡張は体積ひずみが負荷されることにより起こる。負荷により発生する体積ひずみの大きさはひずみの拘束に依存する。体積ひずみによるボイドの拡張はその材料の構成関係はもちろんであるが、製品の形、負荷の条件等の境界条件に依存する。特に高い膨張応力をもたらすひずみの拘束、例えば製品表面の傷等はボイドの拡張による変形を局部的に不安定に導く可能性が高い。図2-38はひずみの拘束の大きさを念頭に置いて、ボイドを含む塑性領域の変形の安定性の概念をグリフィスのクラックの不

安定伝播の条件と同様にエネルギーのバランスを基礎に整理して示した²⁸⁾。ポイドが膨張応力による塑性変形によって拡張するとき、構造体に蓄えられた弾性ひずみエネルギーのポイドの拡張に伴う除荷による解放の速度 ($|\partial U_E/\partial V|$) がポイドの拡張により費やされる塑性ひずみエネルギー

変化率 ($|\partial U_P/\partial V|$) より式(2-12)に示すように

$$\left| \frac{\partial U_P}{\partial V} \right| > \left| \frac{\partial U_E}{\partial V} \right| \quad (2-12)$$

小さい場合、ポイドの拡張には外からさらにエネルギーが供給される必要があるため、負荷の増加を停止すると、ポイドの拡張は止まり、変形は安定に保たれる。負荷 (F_1) の大きさが小さい、図 2-38(a) がこの状態の変形である。

負荷の増加により構造体に蓄積される弾性ひずみエネルギーが増加し、そのときポイドの拡張によって解放される弾性ひずみエネルギーの変化速度がポイドの形成と拡張に必要なエネルギーの変化速度を上回ると

$$\left| \frac{\partial U_P}{\partial V} \right| \leq \left| \frac{\partial U_E}{\partial V} \right| \quad (2-13)$$

負荷のさらなる増加なしに自発的に塑性ひずみの増加をもたらすポイドの不安定な拡張が起こる。図 2-38(b) はこの条件を満足したときの変形を示す。ひとたび上記の条件に到達すると、外からのひずみあるいは応力の調整により変形を制御することは不能になり、ひずみは急速に局部的に集中を開始する。金属等ではこのような塑性不安定が起こると、図 2-38(c) に見られるようにポイドの間は塑性変形により滑り切りを起こすので、それはクラックを形成し、構造体をぜい性的な破壊に導く。勿論ひずみの拘束が大きい (F_2 が大きい) 構造体の場合には、体積弾性率の寄与が大きく、小さなひずみで大きな弾性ひずみエネルギーが蓄積されるのでこのような不安定変形が生じる変位は小さい。高分子材料の場合には不安定変形によりひずみが局部的に集中化し、その後、塑性ひずみの増加により配向硬化が起こり、ポイドの拡張に伴う塑性変形のエネルギー変化率 ($\partial U_P/\partial V$) が蓄えられた弾性ひずみエネルギーの解放の変化率 ($\partial U_E/\partial V$) より、式 2-12 ように大きく成ると、ひずみの集中化は安定化されそれは図 2-39 に示すクレイズと

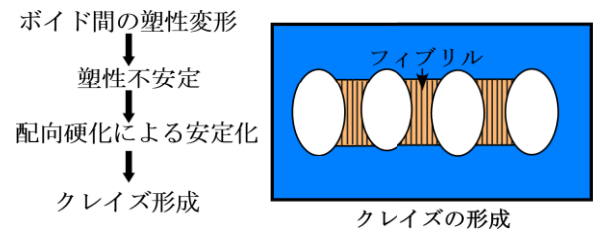
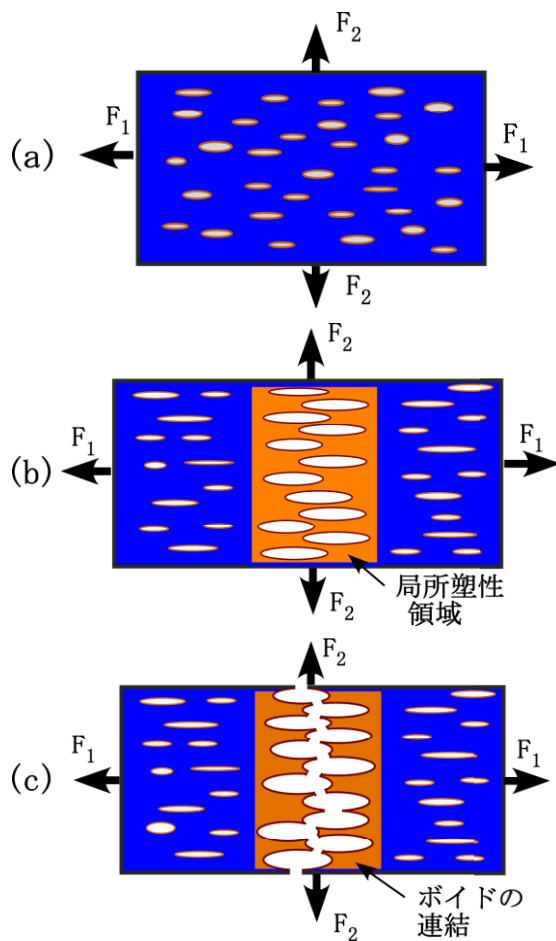
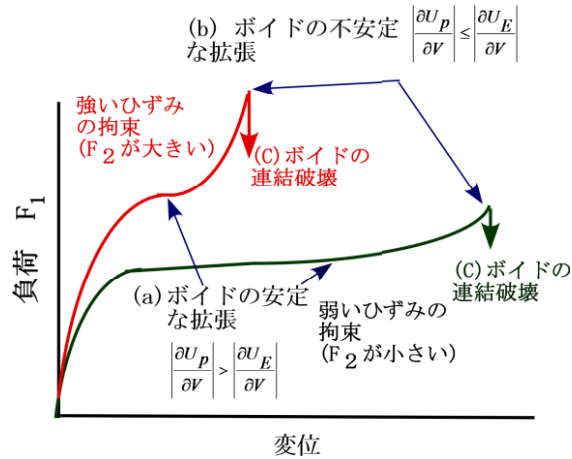


図 2-38 ポイドの塑性変形による拡張とひずみの拘束

図 2-39 高分子材料のポイドの不安定な拡張によるクレイズの形成

呼ばれるボイドと配向組織を持った不均一で局所的な塑性変形を導く。高分子のぜい性破壊はこのクレイズを形成しているフィブリルの破断によりクラックが形成され、式 2-13 と類似したクラックの伝播の不安定条件が満足されることにより起こる。配向した分子鎖から構成されるフィブリルの破断は 2 章 1.4.1 の延性破壊で解説した機構と同様に絡み合いでの分子鎖間の滑りによると推察される。

上記の説明は弾塑性体を想定しているが、それは非線形弾性体のゴムにおいても基本的には変わらない。

強いひずみの拘束の下でのボイドの拡張の安定性を実験的に検討することは、高分子材料の破壊を理解する上で本質的である。Pancake 試験片を用いた純粋伸張変形はそれを評価するのに適している。図 2-40 は Pancake 試験片の伸張での CB を充填した SBR の公称応力-ひずみ曲線とそのときの X 線 CT による観察を示す。ボイドを想像させる密度の減少した領域が 2 章 2.1.2 で検討した 5G/2 に近い膨張応力で発生することが確認出来る。その後負荷の増加に伴い塑性変形のように応力の増加速度は急速に小さくなる。変形が体積変形支配からボイドの周辺でのせん断変形支配に変化した結果である。ボイドの領域が局所的に発達す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でボイドの拡張が優先的に起きるためと推察される。熱可塑性高分子のクレイズはナノボイドが塑性変形により不安定に拡張することにより形成される。ゴムの場合はクレイズと異なり多くの場合変形は安定で、負荷を除くと可逆的に回復する。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、ボイドの拡張への抵抗が増加するので、純粋伸張の公称応力の安定な増加が観察される。破断は緊張した架橋分子鎖の破断に

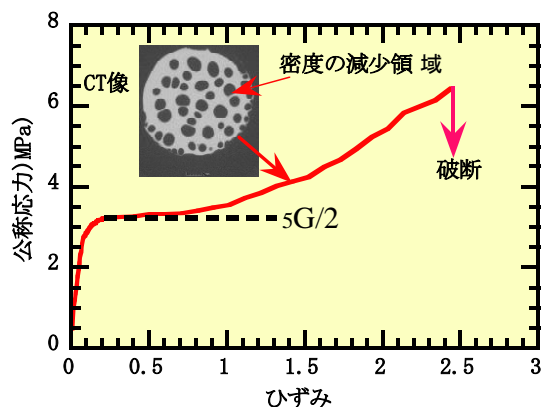


図 2-40 Pancake 試験片の伸張での CB 充填 SBR の公称応力-ひずみ曲線と CT 像

よると推察される。

先天的なナノボイドの存在を仮定した Pancake の伸張モデルについてせん断変形の構成式を非圧縮性のゴムとして FEM による伸張解析が報告されている。この場合のボイドの拡張は安定変形である²⁹⁾。

2.2.3 切り欠きのひずみの拘束によるボイドの不安定拡張

体積弾性率の効果が支配的な純粋伸張変形に近い Pancake 試験片を用いたボイドの拡張の検討は図 2-40 に示すようにゴムの場合は可能である。しかし降伏応力が高く、ボイドの拡張に高い応力を必要とする熱可塑性高分子では、ボイドの拡張以前に接着面の破壊が優先するのでそれは不可能である。図 1-9 のように試験片に深い切り欠きを導入すれば、切り欠きによるひずみの拘束により高い膨張応力を実現することが出来る。具体的には図 2-41 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三点曲げ試験が試験片の製作等の観点から便利である。図 2-3(a) に示した i-PP の一軸引っ張りの変形は延性で、破断までのひずみが 7 を超える。切り欠きにより強

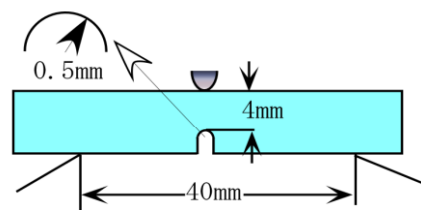


図 2-41 ぜい性破壊を検討するための U 字型切り欠き試験片の三点曲げ試験

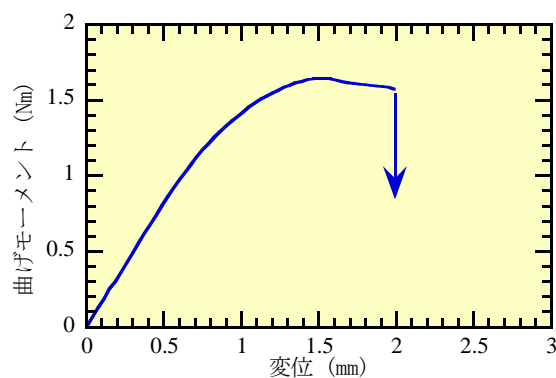


図 2-42 i-PP の U 字型切り欠き試験片の三点曲げ試験によるぜい性破壊

いひずみの拘束の下での三点曲げ試験による変形ではこの i-PP は図 2-42 に示すように僅か 2 mm の変位でぜい性破壊を起こす。強いひずみの拘束によりナノボイドが局所的に不安定に拡張してクレイズを形成し(図 2-46 参照)、クレイズを構成する配向したフィブリルに、絡み合いでの分子鎖を滑らせるのに必要な応力が負荷された結果である。

切り欠きの先端の応力が計算出来れば、ボイドの不安定な拡張条件を推定出来る可能性がある。構造が微視的に均一なガラス状非晶性高分子を除いて、それを一般的に実施することは難しい。

ボイドが不安定拡張を起こすまで、巨視的なボイドの形成が確認されないガラス状非晶性高分子において、塑性変形について適当な構成式を仮定することにより、塑性力学的にボイドの不安定な拡張条件を検討する方法が提案されている。図 2-43 のようなある先端半径を持つ切り欠き試験片を検討に用いる。負荷は引っ張りであっても曲げであっても良いが、曲げ試験の試験片がコンパクトである。試料の厚さは平面ひずみが満足出来る厚さとする。外から加える力を大きくすると切り欠きの先端では弾性変形(図 2-43(a))に引き続き塑性変形(図 2-43(b))が起きる。塑性変形している部分の構成方程式は弾性部分とは異なっている。普通この降伏条件には圧力の影響は小さい。体積が一定で形状が塑性変形するための純せん断応力の大きさである Mises の条件

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = 6\tau^2 \quad (2-14)$$

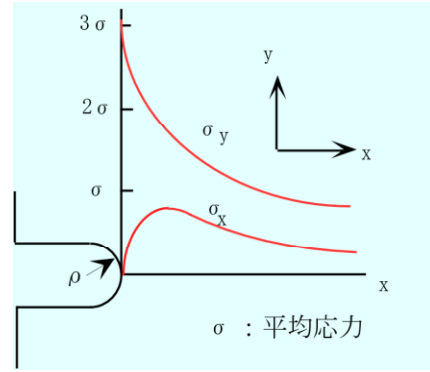
によって、プラスチックを含め固体材料の降伏条件は表されることが多い。 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 は主応力、 τ はせん断降伏応力である。高分子材料の降伏条件は圧力に依存するが、式 2-14 ではそれを無視して示している。平面ひずみの変形では、U 字型の切り欠きの先端で塑性変形が開始すると、塑性領域の応力分布は剛塑性体(弾性変形を無視した塑性体)を仮定すると、

$$\sigma_p = \sigma_z = \tau \left(1 + 2 \ln \left(1 + \frac{x}{\rho} \right) \right) \quad (2-15)$$

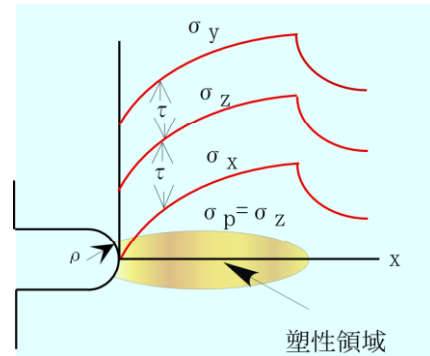
$$\sigma_y = \sigma_p + \tau$$

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

のように表すことかできる³⁰⁾。 σ_p は平均応力、 τ はせん



(a) 弾性体の切り欠き先端の応力分布



(b) 塑性体の切り欠き先端の応力分布

図 2-43 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応力分布

断降伏応力を示す。 x は切り欠き先端から塑性領域先端までの距離、 ρ は切り欠きの先端半径である。図 2-43(b) に応力分布の形を示す⁹⁾。弾性変形のとき最大応力は切り欠きの先端に発生する。負荷の増加に伴い切り欠きの先端で塑性変形が開始する。図 2-43(b) は平面ひずみを想定しているので、切り欠きの先端の応力は平面ひずみでの降伏条件を満足している。負荷の増加に伴い塑性領域は拡大する。塑性変形の体積変形は不変に近いので、強いひずみの拘束が発生する。塑性領域の拡大に伴い塑性領域先端の膨張応力(σ_z)は増加する。その結果、最も高い応力は切り欠きの先端から広がった塑性領域の先端に発生する。このように局所的な塑性変形に原因して発生する応力集中を塑性拘束による応力集中と呼んでいる。

負荷により塑性領域が広がりその先端の応力がボイドの不安定な拡張条件を満足すればクレイズが形成される。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ボイドの不安定拡張条件が検討出来る。

ナノボイドを含む塑性体において、切り欠きでのひずみの拘束に起因する膨張応力によってボイドの塑性的な不安定拡張によるクレイズの形成過程は、ボイドを含む塑性体の降伏条件に Gurson モデル³¹⁾を用いて、弾塑性体の有限要素法解析によりシミュレーションすることが可能である³²⁾。降伏後に僅かに配向硬化を示し、ボイドの体積含有率が 5 vol % の弾塑性体について、図 2-44 に U 字形切

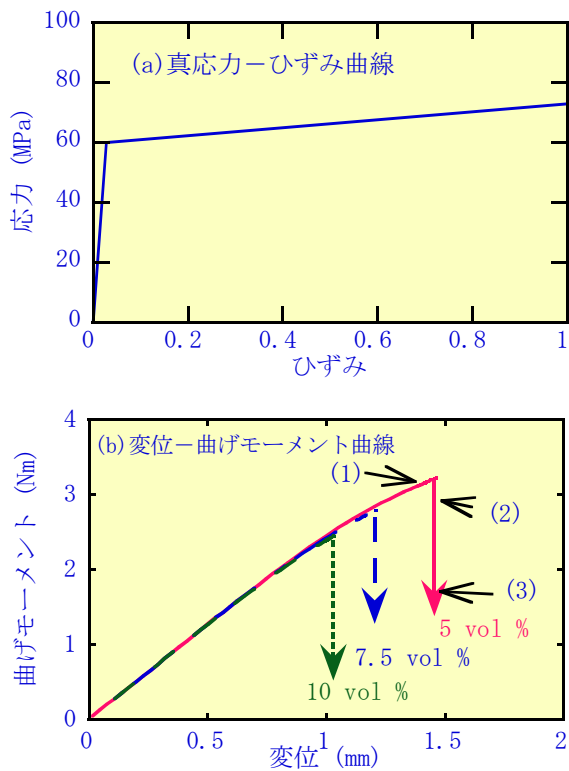


図 2-44 ボイドの不安定な拡張による高分子材料の破壊のシミュレーション

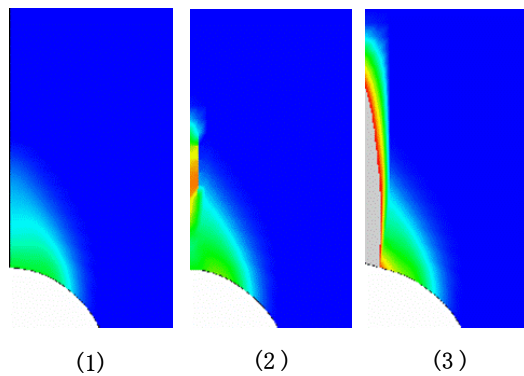


図 2-45 5 Vol % のボイドを含む場合の高分子材料について切り欠きの先端に形成された塑性領域の変形過程

り欠き持つ三点曲げ試験の解析結果を示す。図 2-44 (a) に計算に用いた真応力-ひずみ曲線、図 2-44 (b) に変位-曲げモーメント曲線を示す。切り欠き先端に形成される塑性領域の形態の変位の増加に伴う変化を図 2-45 に示す。負荷が増加すると切り欠きの先端には塑性領域が形成される。その大きさは負荷の曲げモーメントの増加に伴い式 2-12 の条件を満足して安定に広がる。ある限界の変位に到達すると曲げモーメントは急速に低下を起す。このとき図 2-45 (2) のように塑性領域の先端ではボイドの拡張を伴うひずみの集中化が始まる。この変化は負荷の増加に伴う弾性ひずみエネルギーの増加 ($\partial U_E / \partial V$) とボイドの拡張に必要なエネルギー ($\partial U_P / \partial V$) の低下により、式 2-13 に示したボイドの拡張の不安定条件が満足されることにより起こる。それは図 2-45 (3) のように急速に切り欠き方向に伝播を起すと同時に曲げモーメントが低下して破壊に至る。ボイドの含有量が大きくなると塑性不安定を満足する変位は小さくなる。ゴムの非線形と比較して、多くの熱可塑性高分子では変形の増加に伴う分子鎖のコンフォメーションの変化に対する抵抗の増加 (配向硬化) が小さいことがこの不安定変形を導いていると推察される。

強いひずみの拘束の下では巨視的には小さな変形で不安定な破壊に至ることが理解出来る。図 2-52 に示したポリメチルペンテン (PMP) はこの計算のような変形とクレイズの形成を示す良い実例である。

2.2.4 ひずみの拘束による高分子材料のぜい性的破壊

2.2.4.1 非晶性ガラス状高分子のぜい性的破壊

一軸引っ張りでは延性変形するポリカーボネイト (PC) が塑性拘束による応力集中でぜい性的に破壊する例を紹介しよう³³⁾。図 2-41 に示す先端半径が 0.5 mm の切り欠きを加工した PC の板に 3 点曲げ試験により力を加える実験を行う。図 2-46 はそのときの変位-曲げモーメント曲線を示す。PC は透明であるので、切り欠きの先端での変形の過程は肉眼で観察出来る。負荷の大きさが増加すると最初に切り欠き先端から塑性領域の形成が図 2-47 (a) のように起る。PC は塑性変形の開始直後に僅かにソフトニングを起すので、形成された塑性領域にはシェアーバンドが観察される。負荷の大きさが増加すると塑性領域も大きくなり、やがてその先端には図 2-47 (b) のクレイズが形成され、そのクレイズからフィブリルの切断により図 2-47 (c) のクラックが発生する。それが伝播することによりぜい性

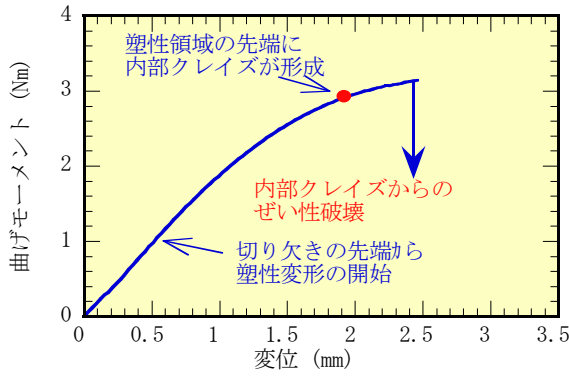


図2-46 ぜい性破壊を起こすU型切り欠きを持つPCの変位—曲げモーメント曲線

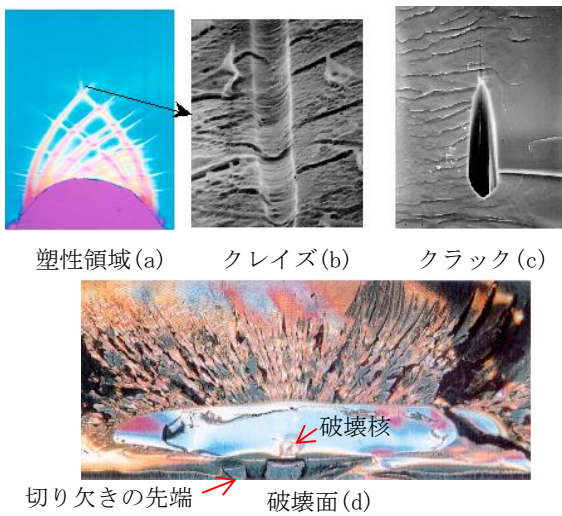


図2-47 U字形切り欠きの先端に形成された塑性領域、クレイズ、クラックそして破壊面

的な破壊が起き、図2-47(d)の破壊面が形成される。非晶性のガラス状高分子では多くの場合、クレイズの形成応力とその破断応力は極めて接近している。

PCのように、クレイズが形成されるまで広がる塑性領域においてボイドの形成が無視できる高分子材料では、クレイズが形成されるまでに広がる塑性領域の大きさと、一軸引っ張り試験から求めたせん断降伏応力から式2-15を用いてクレイズ形成応力を推定出来る。検討したPCのクレイズの形成に必要な膨張応力は大きく83MPaと推定される。このような高い応力でのナノボイドの拡張はそれまでに大きな弾性ひずみエネルギーが蓄積されるので、ナノボイドの形成そして拡張により解放される弾性ひずみエネルギーの変化速度($\partial U_e / \partial V$)はそのときのナノボイドの拡張に費やすエネルギーの変化速度($\partial U_p / \partial V$)より大きな値を持つと推察される。その結果、高い応力でのボイドの形成

はそれと同時に不安定で局所的なボイドを含む塑性変形であるクレイズの形成、そしてぜい性破壊をもたらす。

ガラス状非晶性高分子のポアソン比は1/2より小さいので式2-15を用いて推定されたクレイズの形成応力は過大評価となることに注意しなければならない。それはこの式が体積不変を前提としていることに由来する。

図2-48(b)はPMMAのクレイズの形成応力を曲げ速度と試験温度について、降伏応力と図2-48(a)の破壊核の位置から推定した結果を示す。PMMAのポアソン比はPCより小さいのでこの推定値はPCと比較してさらに過大評価の可能性を含むことに注意が必要である。試験温度が高くなるに従い、クレイズが形成されるまでの塑性領域の大きさは図2-48(a)に示すように増加するので、破壊までの変位は増加する³⁴⁾。試験温度がある温度を超えると、塑性領域の先端にクレイズを形成するのに必要な応力が発生する以前に図3-5で示す試験片の厚さ全体が塑性変形する全面降伏が起きるので、延性な変形へと変化する。反対に、試験温度の低下あるいは変形速度の増加は降伏応力そしてクレイズ形成応力を増加させる。それは図2-48(b)に示すように降伏応力に対するクレイズ形成応力の比を低下させるの

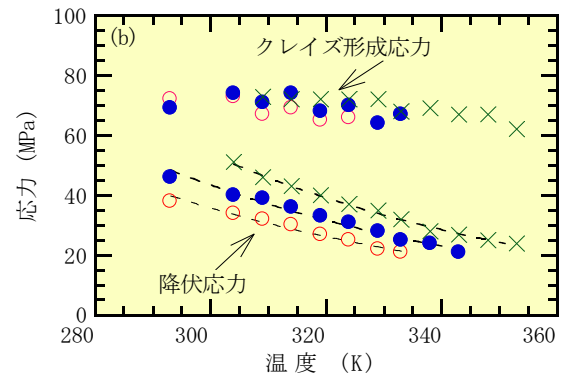
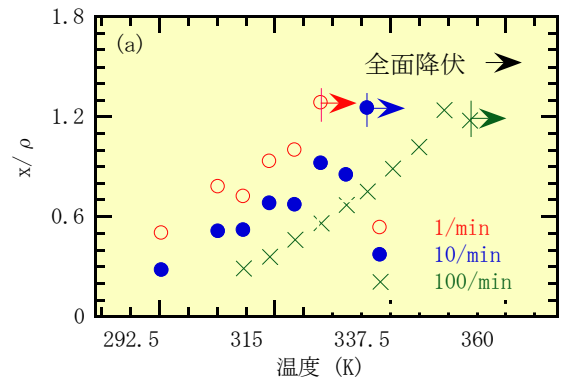


図2-48 PMMAのクレイズが形成されるまでに広がる塑性領域の大きさ(x)と降伏応力から求めたクレイズ形成応力の温度と変形速度依存性

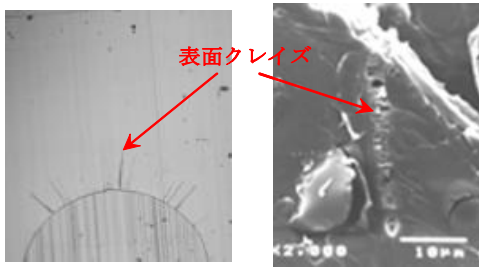


図2-49 非晶PLAのU字型切り欠きの先端に形成された表面クレイズ

で、ついには図2-48(a)から分かるように塑性変形の開始と共に試料の表面からクレイズの形成が起きる。常温でのポリスチレン(PSt)あるいは図2-49に示した非晶PLAの破壊はこの表面クレイズからのぜい性破壊である。この二の樹脂は極めて強いソフトニングを示し、塑性変形の開始は不安定なひずみの集中化をもたらし、表面クレイズの形成にはこのソフトニングが強く関与している。

非晶性ガラス状高分子ではせん断弾性率に対する降伏応力の比は試験温度の上昇に伴い低下することが知られている。式2-8に示されたボイドの不安定拡張によるクレイズの形成条件によれば、試験温度の上昇はボイドの不安定拡張を抑制し、ボイドを含む安定変形に変化することを予測している。実験による検討は切り欠きから形成された塑性領域の先端に形成されるクレイズは試験温度の上昇に伴いその位置は切り欠きの先端から離れるが、クレイズの形成は抑制されず、維持していることを示している。それは図2-53に示す結晶性高分子のPEEKが、試験温度が高い場合には微細なボイドが安定に塑性変形する例とは明確に異なっている。

非晶性ガラス状高分子の破壊条件の分子量依存性の検討(4.1)から明らかになるが、絡み合い間の分子鎖が短い非晶性ガラス状高分子では図2-34に示す近接分子鎖との相互作用の破断により形成されたナノボイドの内壁の周りの分子鎖の配向硬化がボイドの拡張を抑制している。負荷応力が増加し、この配向硬化した分子鎖間の絡み合いでの相互の滑りが始まると、ボイドの拡張に対する抵抗は減少するので、それがボイドの不安定拡張によるクレイズの形成を支配していると推察することは妥当である。

2.2.4.2 結晶性高分子のぜい性的な破壊

結晶性高分子材料では塑性変形の開始により図2-12に示すように球晶構造が破壊され、マイクロボイドが形成される。図2-50はナイロン6の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と切り欠きの先端に形成された塑性領域を示す。球晶は赤道に対して垂直方向の変形が強く拘束されているので、マイクロボイドは、その伝播が球晶内部に制限されたマイクロクレイズへと降伏の開始と共に変化する^{35,36}。マイクロクレイズは最もひずみの拘束の大きな球晶の赤道で形成される。塑性変形が進行し、球晶の形態が大きく破壊され、マイクロクレイズの体積分率が大きくなると球晶の最大主応力に垂直方向ひずみの拘束は開放されるので、降伏応力の低下であるソフトニングをもたらす。ソフトニングは式(2-13)に示されたボイドの不安定な拡張条件($|\partial U_e/\partial V| > |\partial U_p/\partial V|$)を満足しやすくするので、クレイズのような不安定な変形を導くことがある。このソフトニングの大きさは結晶性高分子の種類に依存する。ポリエチレンテレフタレート(PET), i-PPは強いソフトニングを示す。図2-51はU字形切り欠き先端に形成されたi-PPの塑性領域を示す。切り欠きの先端での塑性変形の開始と同期してボイドが形成され、それは強いソフトニングによりクレイズへと変化する。高い分子量を持つi-PPの破断強度、伸度は図2-23(あるいは図4-4(a))に示されているように大きいので、クレイズで構成

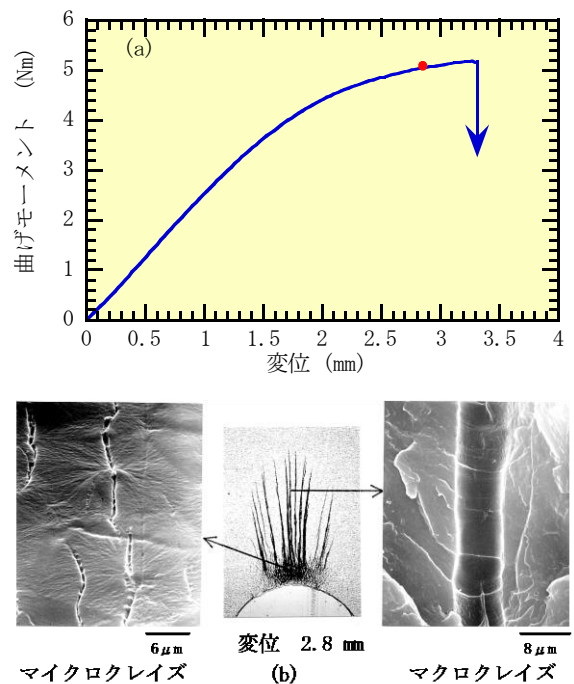


図2-50 ナイロン6の変位-曲げモーメント曲線と変位2.8mm (●)での塑性領域の形態

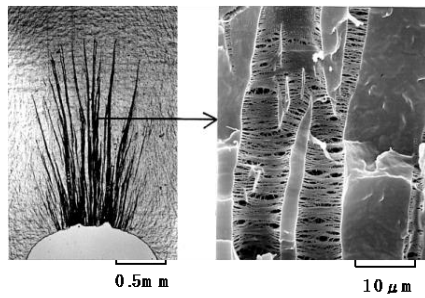


図 2-51 U 字形切り欠き先端に形成された i-PP の塑性領域

される塑性領域が切り欠きの先端に広がること出来る。破壊はクレイズのフィブリルに作用する応力が破断応力であるフィブリルの強度に到達したときに起きる。

一方、ポリエチレン(PE)、ポリオキシメチレン(POM)、ポリメチルペンテン(PMP)等の結晶性高分子ではソフトニングの程度がさほど大きくないので切り欠きの先端に形成される塑性領域は膨張応力が低い時にはボイドを含む安定した塑性領域を形成する。図 2-52 は U 字形切り欠きを持つ PMP の三点曲げ試験による変位-曲げモーメント曲線と切り欠きの先端に形成された塑性領域を示す³⁷⁾。切り欠きの先端にはボイドを含む塑性領域が安定して広がり、それが大きさに達したときに先端からクレイズの形成が起きる。破壊はこのクレイズから開始する。それは図 2-44 でシミュレーションによって検討したボイド含む構造体の

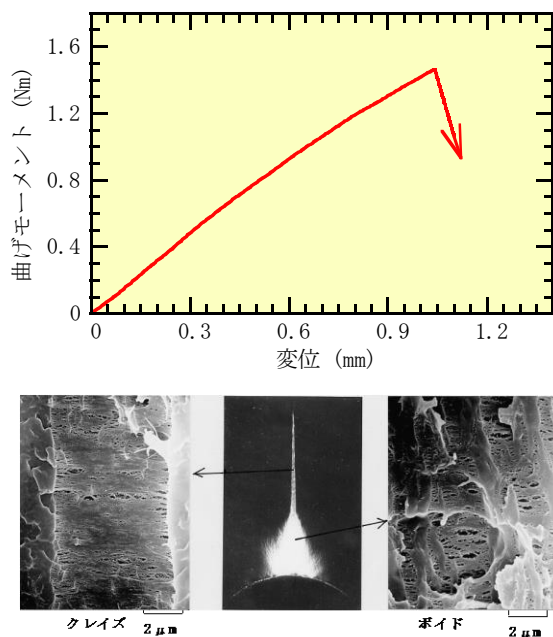


図 2-52 切り欠きの先端に形成されたポリメチルペンテン(PMP)の塑性領域

塑性変形が塑性不安定に至る過程と良く一致している。

図 2-53 は U 字形切り欠きを持つポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の三点曲げ試験による変位-曲げモーメント曲線の温度による変化とそのときに切り欠きの先端に形成された局所塑性領域の試験温度による変化を示す³⁸⁾。試験温度の低いとき、ナイロンのぜい性破壊の検討で観察されたのと同様に、最初に切り欠きの先端の塑性領域の形成に伴いマイクロクレイズが形成される。負荷の増加に伴いこのマイクロクレイズを含む塑性領域がある限界の大きさに拡張するとその先端から局所的に大きくひずみが集中したマクロなクレイズが形成される。ぜい性破壊はこのマクロなクレイズが大きく広がった後に起きる。PC、PMMA などの非晶性ガラス状高分子のクレイズと大きく異なるのはフィブリルの破断が始まるまでに伝播するその大きさである。明らかに結晶性高分子のクレイズは大きく広がることが出来る。試験温度が上昇すると、不安定なマクロなクレイズを形成するまでに広がるマイクロクレイズ(あるいはナノボイド)を含む塑性領域の大きさは拡大し、ぜい性破壊が始まるまでの変位は大きくなる。試験温度が T_g を越えてさらに高くなると、マイクロクレイズあるいはナノボイドを含む塑性領域の拡大はさらに顕著となり、ついには塑性領域が安定なナノボイドを含む全面降伏へと変化する。

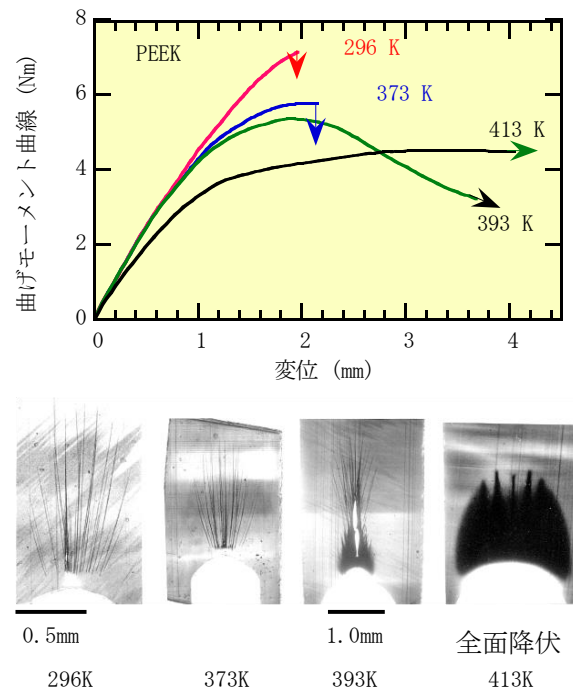


図 2-53 切り欠きを持つポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の破壊の温度依存性

試験温度の上昇に伴い切り欠き試験片の破壊様式がぜい性破壊から延性変形に変化することは結晶性高分子の共通した性質であるが、試験温度によるマイクロクレイズから不安定な局所変形であるマクロクレイズへの変化は樹脂により異なる。図 2-54 は数平均分子量 3.3×10^4 の U 字型切り欠きを持つポリブチレンテレフタレート (PBT) の曲げモーメント曲線の試験温度による変化、そして図 2-55 は破壊の直前あるいは最大負荷での切り欠きの先端の変形状態を示す³⁾。勿論高い温度では延性的に変形することが出来る。一方、切り欠きの先端の変形はガラス転移を越えた高い温度でも、ナイロン、PEEK とは異なり明確に不安定変形であるクレイズの形成が観察される。

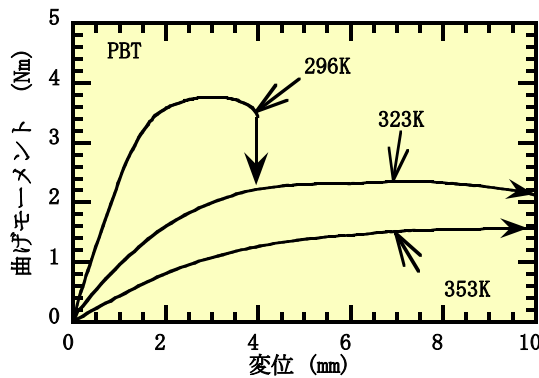


図 2-54 U 字型切り欠きを持つ PBT の変位-曲げモーメント曲線の試験温度による変化

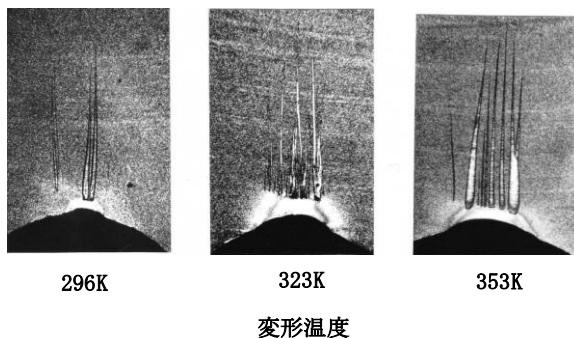


図 2-55 U 字型切り欠きの先端に形成され PBT の塑性領域とクレイズ形態の試験温度による変化

非晶性の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、塑性変形により形成されたポイドは膨張応力によるポイドの塑性変形による拡張は可能である。拡張するポイドの変形の安定性は式 2-8 によればせん断弾性率に対するせん断降伏応力の比 (τ/G) に依存する。非晶性ガラス状高分子の場合それは試験温度の上昇に伴い低下することが知られているが、結晶

性高分子のそれは複雑である。ナイロンではガラス転移温度を超える範囲に亘って比 (τ/G) の変化は小さいが、マイクロクレイズからマクロクレイズへの変化は PEEK と同様に抑制され、試験温度の上昇は変形を安定化させる。この場合の変形の安定性には試験温度の上昇に伴うポイドの形成密度 (ポイドの体積分率) の増加により、式 2-7 のポイドの不安定拡張条件が満足されなくなったと推察される。一方、PBT では試験温度の上昇は図 2-56 に示すように比 (τ/G) の増加をもたらす。それが高い試験温度においてもマクロクレイズの形成が抑制されない理由であろう³⁾。

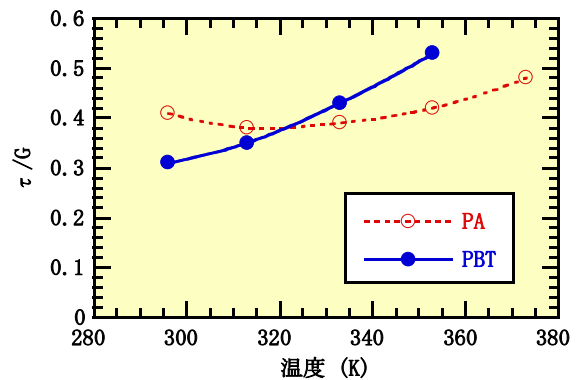


図 2-56 PBT のせん断弾性率 (G) に対するせん断降伏応力 (τ) の比 (τ/G) の試験温度による変化

非晶性ガラス状高分子と結晶性高分子の形成されたクレイズの特徴的な相違は、結晶性高分子では塑性変形による球晶の破壊に起因するポイドの拡張の塑性不安定によりクレイズが形成され、それは大きく伝播が可能なのに対して、非晶性ガラス状高分子では分子鎖間の滑りによるポイドの不安定拡張によりクレイズが形成され、その直後に破壊に至ることである。それは多くの場合結晶性高分子の絡み合い間の分子量は非晶性ガラス状高分子のそれと比較して大きいので、図 2-57 に模式的に説明するように、ポイドの内

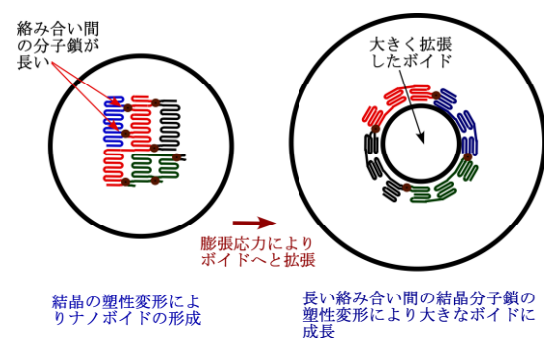


図 2-57 結晶性高分子のポイドの拡張モデル

壁の応力がフィブリル強度に到達するまでのひずみが大きいことに起因していると推察される。

2.2.5 変形速度が破壊挙動に及ぼす影響

強いひずみの拘束の下でのボイドの形成とその不安定な拡張による破壊挙動も勿論変形速度に影響される。図2-58はi-PPのU字形切り欠き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の変形速度による変化を示す。変形速度の増加に伴い、全面降伏モーメントは増加し、破断変位は低下する。変形速度がある限界を越えて増加すると、クレイズの形成後に全面降伏条件を満足する以前にクレイズのフィブリルへ作用する応力がその強度に到達し、所謂ぜい性的な破壊に変化する。更なる変形速度の増加は破壊強度の低下をもたらす。変形速度の増加は試験温度の低下による弾性率の増加に相当し、ボイドの拡張を小さな変位で不安定($|\partial U_p / \partial V| > |\partial U_p / \partial V|$)に導く。図2-59は可能な限り破断の直前で、ひずみを固定して切り欠きの先端の塑性領域を検討した結果を示す。変形速度の

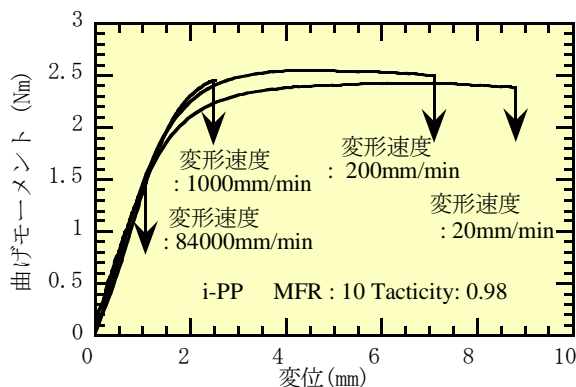


図2-58 U字形切り欠き試験片の三点曲げ試験における変位-曲げモーメント曲線の変形速度による変化

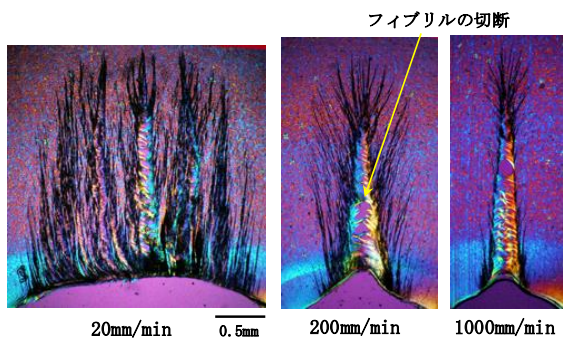
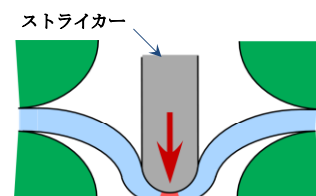


図2-59 破断までに広がる切り欠きの先端の塑性領域の変形速度の影響

増加に伴い塑性領域の集中化が顕著になることが分かる。破壊様式がぜい性的に変化した後の更なる変形速度の増加は、降伏応力に対するフィブリル強度の比が図2-48に示したPMMAの場合と類似して減少するので破断強度の低下をもたらす。塑性変形の不安定性の助長はクレイズ形成によるエネルギーの消費をさらに減少に導くであろう。

変形速度が大きくなると降伏応力が増加し、その結果図2-48に示すように小さな塑性領域の形成でその先端の応力がフィブリル強度に到達して不安定な破壊が始まる。それ故、十分に速い変形速度では、切り欠きが無くとも、試料の表面の欠陥による応力集中でフィブリル強度に到達することが可能になる。図2-60はi-PPシートの破壊挙動の変形速度による変化を打ち抜き試験のストライカーの速度を調整することにより検討した結果を示す。図2-60(b)はそのときの反力-変位曲線の変化をストライカーの速度について示した。速度が低いときには樹脂はストライカーにより二軸に伸張され、降伏による塑性変形により大きく二軸配向する。破壊は図2-61(a)に示すように配向シートの応力がフィブリル強度に到達すると開始する。ストライカーの速度がある限界を超えるとシート表面にある欠陥での応力集中がフィブリル強度を超えるために小さい変位で不安定な破壊を開始する。検討に用いたシートは射出成型により製作され、表面の分子鎖は流動方向に配向しているの



(a) 高速打ち抜き試験

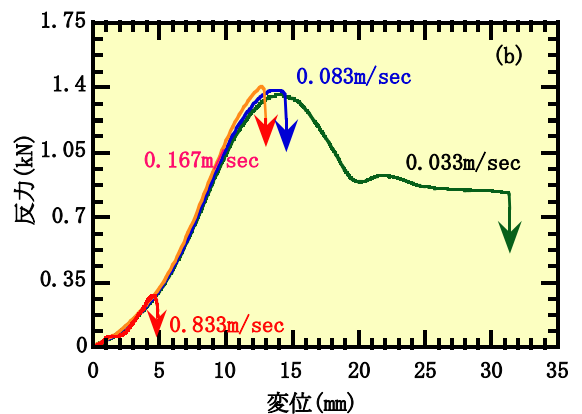


図2-60 i-PPシートの高速打ち抜き試験

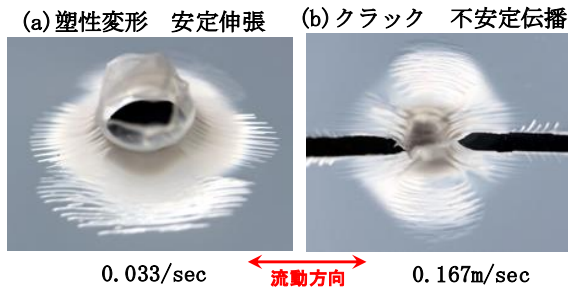


図 2-61 i-PP シートの打ち抜き試験の破壊形態の速度依存性

で、図 2-61 (b) に示すように流動方向に垂直方向の応力に対しては容易にクラックを形成する。表面の配向はそれに垂直方向の応力に対して表面欠陥となっている。

非晶性ガラス状高分子の変形速度の増加、試験温度の低下は降伏応力に対するクレイズ強度の比を低下させるのでタフネスは低下する。試験温度、あるいは試験速度がβ緩和に由来する局所的な熱運動を凍結した試験温度、速度の条件ではタフネスの低下はさらに顕著である。

2.2.6 切り欠きを持つ結晶性高分子のクリープによるぜい性破壊

塑性変形に伴いポイドが形成される切り欠きを持つ結晶性高分子の PE では、全面降伏条件より小さな負荷を加え

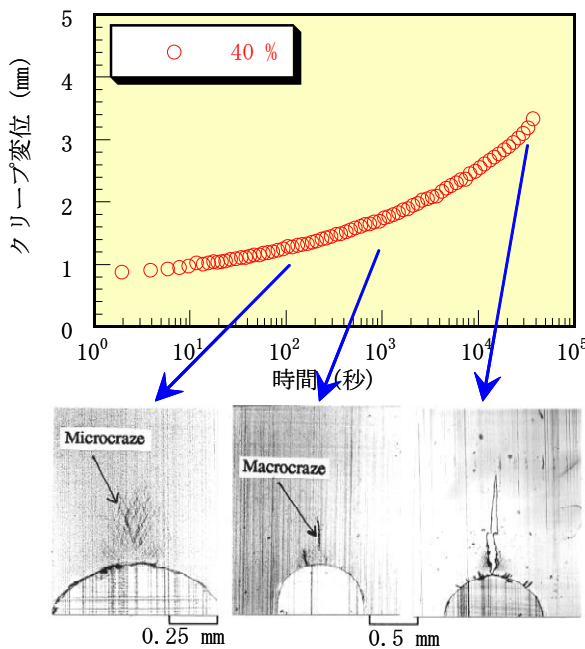


図 2-62 切り欠きを持つ PE のクリープ負荷によるぜい性破壊

ると、ある時間が経過するとぜい性破壊が起きることがある。図 2-62 は全面降伏条件の 40 % の負荷によるクリープ変形とその変形過程を示す。切り欠きに起因するひずみの拘束による膨張応力を伴う応力集中によって、小さな変位で切り欠きの先端には最初にポイドを含む塑性領域が形成される。時間の経過に伴いポイドそして塑性領域は拡大する。負荷時間が短い時にはポイドを含む塑性領域は

$$\text{安定条件 } |\partial U_p / \partial V| \geq |\partial U_E / \partial V|$$

を満たしている。時間の経過に伴う応力緩和により降伏応力は低下し、 $\partial U_p / \partial V$ が減少するので

$$\text{不安条件 } |\partial U_p / \partial V| \leq |\partial U_E / \partial V|$$

が満足されたとき、ポイドを含む塑性領域のひずみは局部的に増大する。ポイドの内面で強く配向したフィブリルの分子鎖間の滑りにより破壊に至る。

2.2.7 アルミニウム合金の破壊との比較

図 2-63 に U 字形切り欠きを持つアルミニウム合金の三点曲げ試験における変位—曲げモーメント曲線を示す。図 2-64 は曲げモーメントが最大値に達した直後に除荷し、それを切り欠きに垂直に研磨した面の走査型電子顕微鏡写真を示す。図 2-65 は破断後の破面を示す。アルミニウム合金には種々の第 2 相粒子を含み、負荷による変形によりそこからポイドが形成されることが指摘されている。破壊はこのポイドが塑性的に拡張して、連結することにより起こると考えられている。図 2-65 の破面には第 2 相粒子からのポイドの形成に起因するデンプルが明確に観察されている。ポイドの形成は非晶性高分子では局所塑性領域の先端の最大応力により、結晶性高分子では塑性変形の開始による球晶構造の破壊により起こる。アルミニウム合金の場合、ポイドの形成条件は明らかに最大応力、あるいは塑

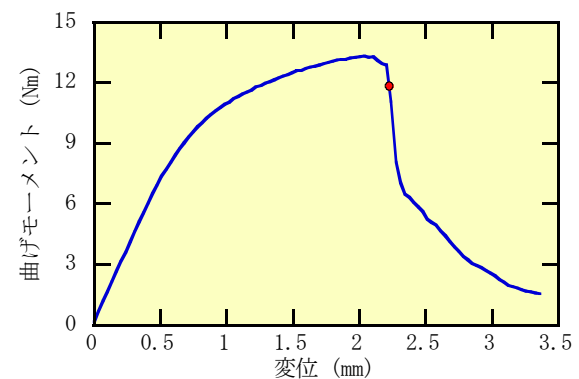


図 2-63 U 字形切り欠きを持つアルミニウム合金の三点曲げ試験における変位—曲げモーメント曲線

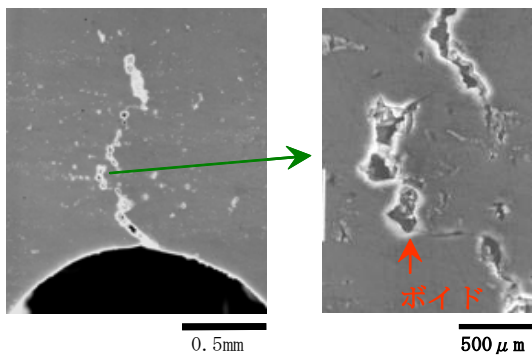


図2-64 切り欠きに垂直に研磨した面の顕微鏡写真

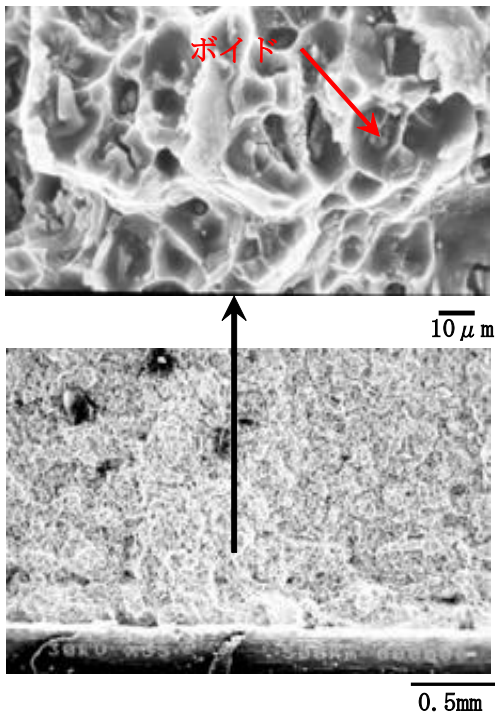


図2-65 アルミニウム合金の破断面

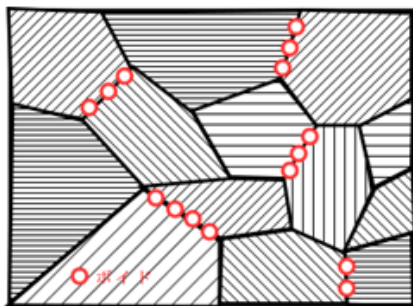


図2-66 多結晶金属結晶の塑性変形によるポイドの形成

性変形の開始にはよらない。アルミニウム合金の塑性変形に伴うポイドの形成条件は解明されていないようである。組織が均一で等方性の非晶性ガラス状高分子のポイドの不安定な拡張は明らかに膨張応力の大きさに依存し、それが

限界応力に達したときに起きる。アルミニウム合金の切り欠きの先端近傍でのポイドの形成はその形成が最大応力よりもひずみの大きさに関係していることを示している。その組織が図2-66に示すような多結晶より構成されるとき、塑性変形により移動する転位が結晶界面に集積してポイドの形成を導くのにある程度の大きさの塑性ひずみが必要なかもしれない。相当程度の大きさを持つ球晶構造からなる結晶性高分子では球晶間の界面を結ぶタイ分子鎖が応力の伝達を担い、変形の均一化に寄与しているのであろう。高分子材料は長い分子鎖が広い範囲に広がり、それが応力伝達の主体であるので、変形とポイドの形成の均一化をもたらし、ポイドの形成条件、そしてその不安定拡張の条件を応力支配とし、金属と比較し単純化している可能性がある。

2.2.8 高分子材料の破壊条件と破壊力学

金属、セラミック、高分子材料等の多くの構造材料において、破壊を構造材料に存在する種々の欠陥での応力集中によるき裂の成長現象として議論する破壊力学が用いられる。

多くの構造体が破壊まで線形弾性体であることは無い。そのため線形弾性体を仮定し、式1-12で用いた応力拡大係数(K_{IC})で破壊条件を表すのは難しい。破壊力学では、き裂が伝播するときに解放されるエネルギーを用いて破壊を特徴づけることが行われている。図2-67に示す線形弾性体についてそれを説明する。僅かに長さの異なる a と $a+\Delta a$ のき裂を考える。二つのき裂を持つ弾性体を δ だけ変形させたとき、それぞれに蓄えられるポテンシャルエネルギー

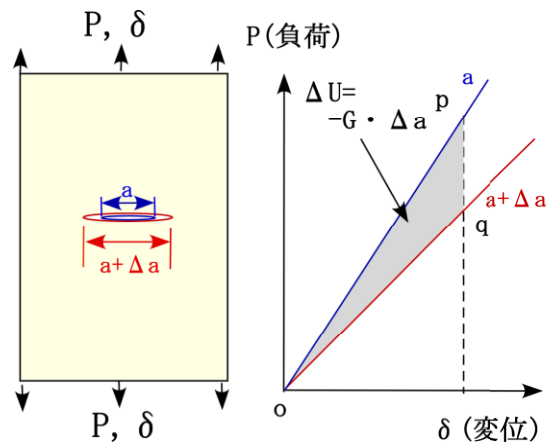


図2-67 弾性体のエネルギー解放率(G)

はき裂の長さによりコンプライアンスが相違するので異なる。その差を ΔU (面積 opq) とし次式によりき裂長さの変化によるひずみエネルギーの解放率(G)を表す。

$$G = - \lim_{\Delta a \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta a} \right)_{\delta} = \left(\frac{dU}{da} \right)_{\delta} \quad (2-16)$$

切り欠きの先端の応力が凝集力に到達し、切り欠きの伝播が開始するときのGを臨界エネルギー解放率 G_c として破壊の開始を表す特性値としている。その意味は単位長さの切り欠きの伝播に必要なエネルギーである。それは先に検討したポイドが塑性的に不安定拡張を起こす条件を示した式2-13と基本的には同様の意味合いにある。単位長さの切り欠きを伝播させるのに必要なポテンシャルエネルギーの解放速度が新たなき裂の単位長さの拡張に必要なエネルギーより大きくなるとき裂の不安定な伝播が起きる。線形弾性体ではひずみエネルギー解放率(G)と応力拡大係数(K)は以下の関係が知られている。

$$G = \frac{1}{E} K^2 \quad (2-17)$$

$$E = \begin{cases} E & \text{平面応力} \\ E/(1-\nu^2) & \text{平面ひずみ} \end{cases}$$

ほとんどの構造材料では破壊まで線形弾性体を保つことはない。材料が弾塑性体の場合、図2-68に示すJ積分によりき裂長さの変化によるエネルギー解放率で破壊の開始条件を表すことが提案されている。

$$J = - \left(\frac{dU}{da} \right)_{\delta} \quad (2-18)$$

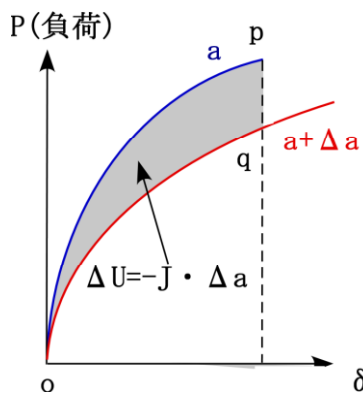


図2-68 弾塑性体のエネルギー解放率(J積分)について

破壊力学ではき裂の伝播が開始するときのGあるいはJ

を G_c, J_c としてその材料の破壊の開始条件を表すのに用いている。特にJ積分は弾塑性体の破壊の開始条件にまでそれは拡張されている。この場合ポテンシャルエネルギーの解放としての意味は失われる。弾塑性体で評価されるJは切り欠きの伝播に伴う弾性ひずみエネルギーの解放と塑性変形に費やされたエネルギーから構成される。

図2-69に弾塑性体においてき裂が面積 dA 広がったときのエネルギーの変化を示す。弾塑性体では、塑性変形が始まってからの除荷の経路は負荷のそれとは異なる。外力による仕事は弾性ひずみエネルギーとして蓄積される部分と塑性仕事として費やされる部分からなる。その割合は境界条件により大きく異なる。き裂の伝播が始まる前の状態 a から負荷を除くと弾性的に b に戻る。 bac が弾性ひずみエネルギー、 $0ab$ が塑性仕事である。き裂が伝播し負荷が d に移動する。その状態からの除荷が de である。それを平行移動してして出来る三角形 bad' がこのき裂の進展 ΔA に伴う弾性ひずみエネルギーの解放である。J積分は $0ad$ とエネルギー $0ad = J \Delta A$ によって関係づけられる。エネルギー $0ad$ からエネルギー bad' を引いたエネルギーが塑性変形に費やされたエネルギーである。き裂の伝播の開始での J_c は単位面積のき裂の伝播の弾性エネルギーの解放とそのときき裂の伝播により成される塑性変形のエネルギーからなる。切り欠きの長さの異なる試験片を用意し、その荷重-変位曲線からき裂の伝播の開始のJ積分を実験的に求める方法が提案されている³⁹⁾。

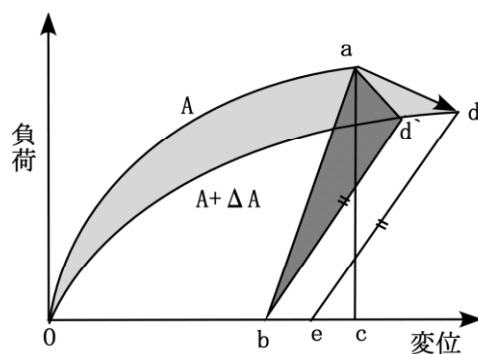


図2-69 弾塑性体のき裂の伝播に伴うエネルギーの変化

十数年前から高分子フィルムの引き裂き強度あるいはタフネスの評価に Essential work of fracture(EWF)が用いられている⁴⁰⁾。それは図2-70に示すリガメント長さLの切り欠きに対して以下のように定義されている。

$$w_f = w_e + \beta w_p L \quad \text{--- (2-19)}$$

- w_f : 切り欠きの伝播によって単位面積の破壊面を形成するとき成される全エネルギー
- w_e : 切り欠きの伝播により消費されるエネルギー(プロセスゾーン)
- w_p : 切り欠きの間が不安定に全面降伏した後、破壊までに塑性変形が成すエネルギーの単位体積当たりの値
- β : 塑性領域の形状係数 (安定な塑性領域)

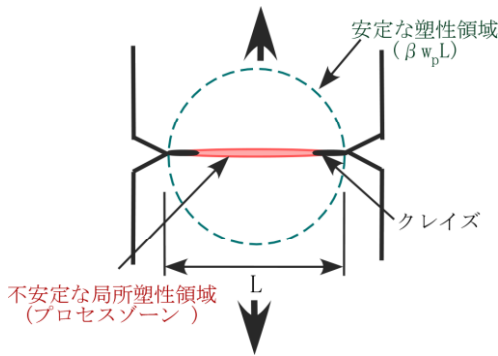


図 2-70 EWF の評価モデル

リガメントの長さ(L)を変えて、そのときの破壊エネルギー(w_f)を評価し、リガメントの長さをゼロに外挿すれば EWF(w_e)を求めることが出来る。J積分 の評価方法と比較して容易である。

破壊の開始条件を凝集構造の破断応力として評価することは塑性変形を伴う材料においては特に難しい。破壊力学ではクラックの伝播開始のJ積分(J_c)を用いてそれを評価している。き裂の伝播が始まるまでの塑性変形の広がりはずみ拘束に由来する応力集中の大きさに敏感に依存する。従って評価される J_c も評価を実施する境界条件に依存して変化する。例えばシートの厚さを変えて J_c を評

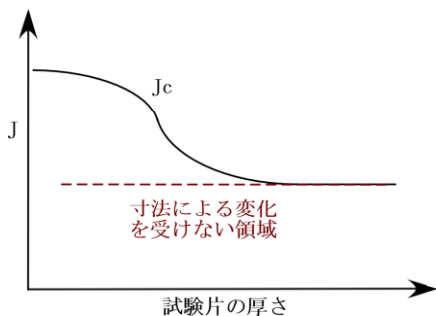


図2-71 J_c の試験片の厚さによる変化

価すると図 2-71 のようにシートの厚さが大きくなると J_c は低下し、ある厚さ以上で一定値となることが指摘されている。

図 2-72 (a)は鋭い切り欠きの先端に形成された塑性変形領域を示す。切り欠きは厚さが 0.3mm の PC のシートにカミソリ刃を用いて導入した。切り欠きを持つシートへの負荷は切り欠きの伝播が始まる少し前の負荷を加えることにより実施した。観察は切り欠きに対して垂直に切片を切り出し、切り欠きの先端からの距離について顕微鏡写真により示した。初期切り欠きの先端には厚さ方向のひずみが拘束された下で形成されたボイドとフィブリルから構成される不安定な局所塑性領域であるクレイズがフィルムの厚さ全域で形成されているのが観察される。初期切り欠き先端から離れるに従い、ひずみの拘束は低下するので、クレイズの形成は厚さの中央に限られる。これとは対照的に体積膨張の少ないせん断塑性変形支配の領域が表面から内部へと広がっている。図 2-72 (b) は、このような切り欠きの先端に形成された塑性領域をクラックの伝播によって形成された変形の状態をクラックの伝播方向に垂直な切片を観察することにより示す。クラックの伝播の開始はクレイズが破断することにより始まる。クレイズ領域を進展したとき裂はその後せん断変形の塑性変形により厚さの大きく減少

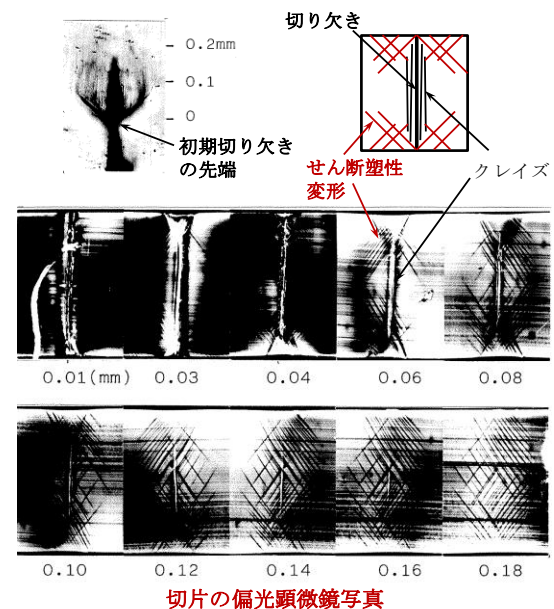


図 2-72 (a) 厚さが 0.3mm の PC のシートでクラックの伝播が始まる前の鋭い切り欠き先端に形成されたクレイズとせん断塑性変形

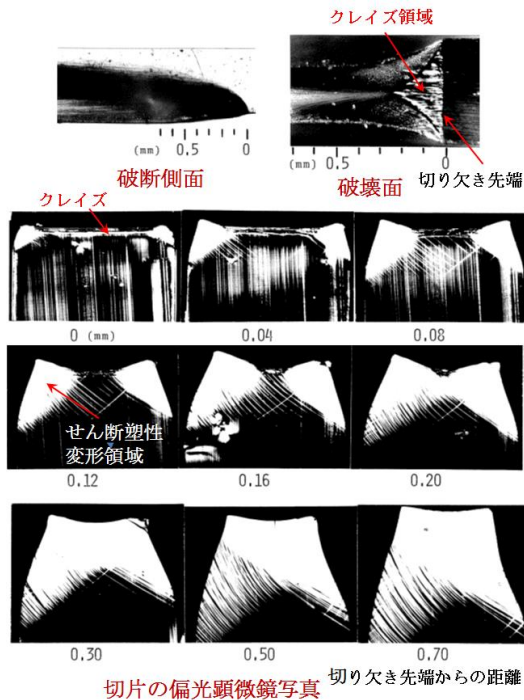


図 2-72(b) 0.3mm 厚さのシートの切り欠きからの破断試料に観察されるクレイズとせん断塑性領域

した塑性領域を伝搬してフィルムは破断する。切り欠きの伝播の開始条件を示す J_c の評価にはそのき裂の伝播によるクレイズ領域のフィブリルの切断に伴う弾性ひずみエネルギーの解放とこのき裂の伝播に伴う塑性領域(クレイズ)の拡張のエネルギー変化が寄与している。フィルムの厚さが薄いと切り欠きの先端での厚さ方向のひずみの拘束は小さくなり、クレイズの形成は抑制されることが期待されるが、0.3mm 厚さの PC においては、この厚さでもボイドの不安定拡張は観察される。もちろん試料の厚さが薄くなると拘束による膨張応力は低下し、応力集中は小さくなるので、フィブリルが破断するまでの応力に達するまでのひずみは増加し、その結果クレイズによる塑性変形のみ裂の伝搬開始までに費やされるエネルギーは増加すると推察される。

表 2-2 に Block-PP, 非晶 PET (PET-G), Polyetherimide (PEI) の薄いシートを用いて評価した破壊開始の J_c , EWF そして降伏応力を示す⁴⁾。最も高い J_c を示したのは Block-PP であり、PET-G がそれに続き、PEI が最も小さい。Block-PP の破壊の開始を特徴づけるフィブリルの強度は小さいけれど、PE をコア相とする EPR が分散相としてあるので、そこでは容易に低い応力でボイドが形成される。

その結果体積弾性率が減少するので図 1-11 で指摘したよ表 2-2 Block-PP, 非晶 PET (PET-G), Polyetherimide (PEI) の破壊開始のエネルギー解放率(J_c), EWF そして降伏応力

	J_c (KJ/m ²)	EWF (KJ/m ²)	降伏応力 (MPa)
Block-PP	46.7	43.8	25
PET-G	26.3	29.2	58
PEI	8.2	26.4	92

うに応力集中は小さくなる。破断開始までの変位は大きくなり、タフネスは改善される。PET-G, PEI は PC と類似している。これらの樹脂のクレイズの形成を導くボイドの形成応力は高く、それが形成されると不安定なぜい性破壊を導く傾向が強い。PEI のフィブリル強度は PET-G と比較して高いと推察されるが、降伏応力もまた高く、降伏応力に対するフィブリル強度の比が低く、小さな変位でクレイズが形成されるのでタフネスは小さくなる。それは図 6-73 に示す切り欠きの伝播のときの切り欠きの開口角度に表れる。表 2-3 に検討した樹脂の開口角を示す。最も大きな開口角度を持つのは Block-PP である。

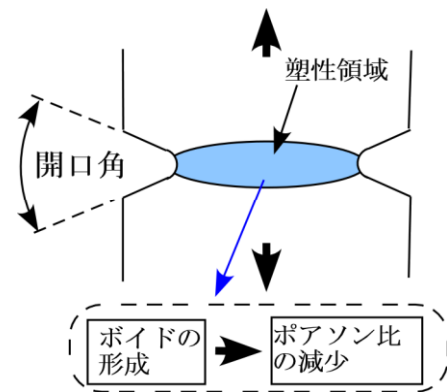


図 2-73 伝播する切り欠きの開口角

表 2-3 切り欠きが進行するときの開口角

	Block-PP	PET-G	PEI
開口角	109°	41°	19°

評価された EWF の値は J_c と比較して同等か大きな値を示している。EWF はき裂が試料を横切って伝搬するときの平均的な値を示していると推察出来る。従って評価された値にはフィブリルの破断に費やされたエネルギー以外に塑性変形が関連したエネルギーが含まれていると推察するこ

とは妥当であろう。切り欠きの先端に広がった塑性領域の塑性ひずみの分布は力の釣り合いにより決まり、その塑性ひずみの大きさはき裂の伝搬を導くフィブリルの強度に相当する破断ひずみよりは小さな値と推察される。塑性領域を伝搬するき裂はその先端のひずみの拘束による膨張応力により、クレイズと同様にポイドの形成を含む不安定で局所的な変形領域(プロセスゾーン、図 2-70)を形成する可能性がある。き裂先端のプロセスゾーンの応力がフィブリルの強度に到達することにより破断は進行する。

高分子材料の破壊の開始条件の直接的な表現は配向した分子鎖のフィブリル強度あるいはクレイズ強度であろう。しかしそれを直接求めることは非晶性のガラス状高分子を除くと難しい。そのようなときに、破壊力学によるJ積分を評価方法として用いるにはその評価値には塑性変形の寄与が大きく含まれること、そしてそれは評価を実施するときの境界条件に敏感に依存することに注意する必要がある。

3. 非線形弾塑性解析による高分子構造体の強度設計

3.1 高分子構造体の強度の境界条件依存性とタフニング

高分子構造体の破壊は2章2.4.1の非晶性ガラス状高分子の例が明確に示すように、応力集中により構造体の局所的な応力がある限界値に達すると、そこで凝集構造の破壊が起こり、それがクラックとして伝播することにより生じる。2章2.4.1では剛塑性体を仮定してその限界応力を推測した。非晶性ガラス状高分子の構成関係は図 2-18の例が示すように非線形弾塑性関係を示す。有限要素法による応力分布の解析をこの非線形弾塑性関係を用いて実施することは可能であり、高い精度で凝集構造の破壊の開始条件を推定できる可能性がある。一般に構造体の凝集強度の推定は破壊力学の解説で示したように難しいが、幾つかの非晶性ガラス状高分子では塑性解析により可能の場合がある。もちろんこの破壊条件を用いれば任意の形状を持つ構造体の強度の境界条件依存性を検討することが出来る。

高分子構造体の破壊の開始までの最大荷重と変位はその形状等の境界条件に由来する応力状態に敏感である。構造体の形状がひずみの拘束が小さく、せん断変形が支配的な場合は大きく塑性変形により変形することが一般的に可能である。一方、ひずみの拘束が大きく、高い膨張応力が発生する構造体の形状ではポイドの不安定拡張によりフィブ

リルが破断するまでの変位は小さく、破壊はぜい性的である。ぜい性破壊を防ぐにはどうすれば良いか?。その答えは明白である。塑性拘束によって成型品に発生する最大応力をフィブリルの破断応力より小さくすれば、その製品のぜい性破壊は起こらず、タフである。塑性拘束による応力集中の大きさは成型品の形状(境界条件)によって違ってくる。図 3-1 に対称な切り欠きを持つ平板の平面ひずみの引っ張りにおいて、切り欠きの角度によるひずみの拘束の大きさの調整が破壊様式に及ぼす効果の例を示すことによって、境界条件の調整によるタフニングを解説する。荷重が増加すると切り欠きの先端に塑性領域の形成が開始される。最大応力はこの塑性領域の先端に発生するので、その値は塑性領域の拡大に伴い増加する。PCの場合、2章2.4で検討したように、強いひずみの拘束が生じる切り欠きの先端の角度(ω)がゼロのときには、図 3-1(a)に示すように塑性領域が切り欠きの先端半径の1.2倍距離だけ広がったときに、その先端の最大主応力は120MPa(膨張応力83MPa)に到達し、クレイズが形成されてぜい性破壊が起きる。勿論 ω が180°の場合は一軸引っ張りであるのでひず

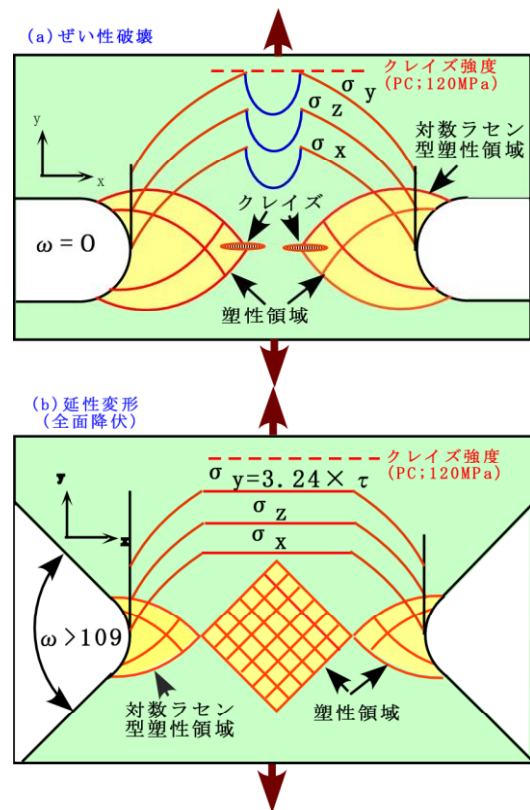


図3-1 対称なU字形切り欠きを持つ平板の破壊様式の切り欠きの角度による調整(平面ひずみでの引っ張り変形)

みの拘束は小さく塑性変形により大きく延性変形する。切り欠きの先端のひずみの拘束の大きさは切り欠きの角度に依存する。切り欠きの角度がゼロから大きくなるとその先端のひずみの拘束の大きさは低下する。図 3-1 (b) に示すように ω が 109° のとき、板の中央部の y 方向の主応力は $3.24 \times \tau$ であり、PC の場合それはクレイズ強度に相当する。切り欠きの角度がさらに大きくなるとぜい性破壊は抑制され全面降伏をへて延性変形が可能となる。

定量的にぜい性破壊を防止する為の成型品のデザインを設計するためには有限要素法を用いた弾塑性解析が有効であろう。その際、図 2-11 からも分かるように、高分子材料は塑性変形の開始の直後の真応力の低下であるソフトニング、その後の分子鎖の配向に依存して大きく降伏応力が増加する配向硬化が顕著である。それは精度の高い定量的な破断強度、破断変位の予測には非線形な真応力-ひずみ関係(構成関係)の推測の必要性を要求している。

非晶性ガラス状高分子材料を用いた構造体の強度を予測するためには塑性変形とそれによる応力集中を支配する真応力-ひずみ曲線とクレイズからの破壊応力を推定する必要がある。非晶性ガラス状高分子の PC と結晶性高分子の POM の強度設計を例にデザインの調整によるぜい性破壊の防止を解説する。

3.2 非晶性ガラス状高分子(PC)の強度設計

3.2.1 PC の真応力-ひずみ曲線の推定

初期の断面積で規格化して応力を表し、この過程を記録すると公称応力-ひずみ曲線が得られる。非線形弾塑性有限要素法を用いて構造解析を実施する為には真応力-ひずみ関係を評価することが必要である。そのためには図 3-2 に示すようにして、変形に伴う断面積の変化を評価し、そのときの断面積で負荷を規格化して真応力を求める必要がある。

一軸引っ張り試験によるネッキングは図 3-3 に示すようにひずみの分布を不均一に導くので、その場合断面積の評価には困難を伴う。また PC では降伏後のひずみの増加により降伏応力が低下するソフトニングが観察され、それは塑性ひずみの不均一な集中を助長するので真応力-ひずみ曲線を求めることはさらに困難となる。そこで適当に仮定した真応力-ひずみ曲線を用い、非線形弾塑性有限要素法によって一軸引っ張り試験における公称応力-ひずみ曲線を計算し、その結果を引っ張り試験より評価された公称応力-ひ

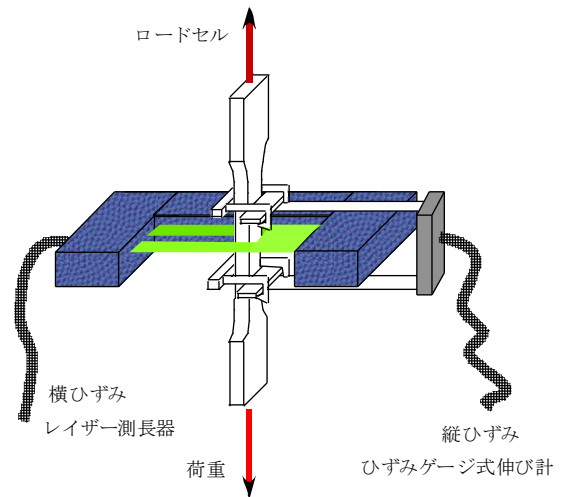


図 3-2 一軸引っ張り試験における断面積の測定

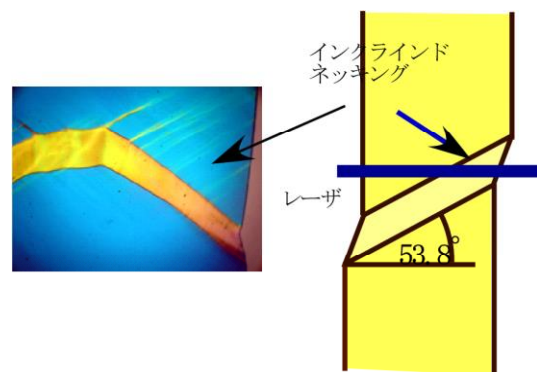


図 3-3 ネッキングによる不安定変形

ずみ曲線と比較して最も良く一致する真応力-ひずみ曲線を試行錯誤法によって推測する⁴²⁾。

また多くの高分子材料の降伏応力は静水圧応力の成分に依存する。膨張の静水圧応力の大きさが極端に大きくないときには、せん断降伏応力(τ)は静水圧応力の大きさに比例して変化し、以下の式で表せる(線形 Drucker-Prager モデル)⁴³⁾。

$$\tau = \mu \sigma_p + \tau_0 \quad \text{----- (3-1)}$$

ここで σ_p は

$$\sigma_p = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 \text{ は主応力}) \quad \text{--- (3-2)}$$

μ は静水圧依存性の係数、 τ_0 は静水圧の負荷が無いときのせん断降伏応力である。 μ と τ_0 は一軸引っ張り試験と圧縮試験の降伏応力から決めることができる。

図 3-4 に一軸引っ張り試験によって評価した PC の公称

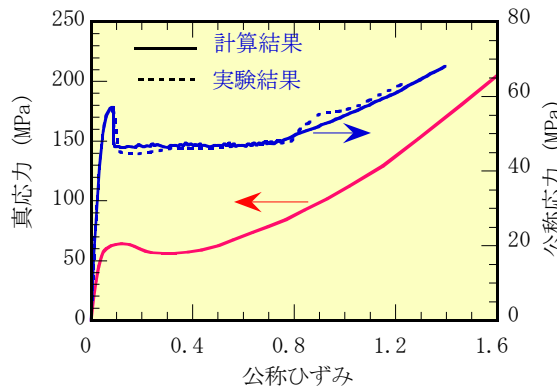


図 3-4 試行錯誤法を用いて推定された真応力-ひずみ関係とそれを用いて計算した一軸引っ張り試験の公称応力-ひずみ曲線とその実験結果の比較

応力-ひずみ曲線を試行錯誤法による計算によって得られた結果と比較して示した。図に示した真応力-ひずみ曲線を用いたときに計算された公称応力-ひずみ曲線は実験結果と最も良く適合している。なお圧力依存性の係数は 0.02、ポアソン比は 0.33 である。降伏後に真応力の低下が起これ、ソフトニングが起きていることが分かる。

構造体の応力と変形の解析には三次元の応力-ひずみ関係を表現する必要がある。弾塑性体ではそれには多くの場合、Mises の降伏条件が仮定され、一軸伸長で評価された応力-ひずみ関係を 3 次元に拡張している。5 章 1.2 のボイドを含む系の大変形ではこの仮定は 3 次元での配向硬化を適切に表現することが出来ないことを示している。L. Anand⁴⁴⁾は M. C. Boyce の 8 チェーンモデルの構成式を用いて切り欠きのある PC の変形を検討している。

3.2.2 PC 構造体の破壊条件の推定

高分子材料の破壊様式はひずみの拘束の大きさに依存して 2 つある。一つは塑性変形を伴う拘束による応力集中により塑性領域の先端からクレイズが形成され、そこからのぜい性破壊(体積変形支配)である。他のそれは塑性拘束による応力集中がぜい性破壊の応力まで到達することなく全面降伏を起こす延性変形(せん断変形支配)の場合である。破壊は切り欠きの先端の応力が繊維強度に到達した時に起きる。これらの破壊条件の推定には U 字形切り欠きを持つ三点曲げ試験が便利である。

図 3-5 は剛塑性体について求めた U 字形切り欠きを持つ三点曲げについての全面降伏のときの塑性領域の形態と応力分布を示す。切り欠き先端半径が 0.5 mm の場合には図

2-46 に示すように、全面降伏を起こす以前に対数ラセン型塑性領域の先端からぜい性破壊を起こすので、それはクレ

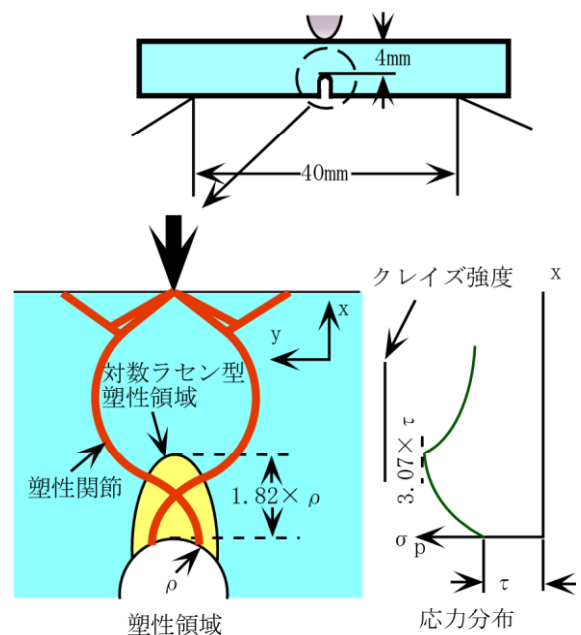


図 3-5 U 字形切り欠き試験の三点曲げ試験での全面降伏のときの塑性領域と応力分布

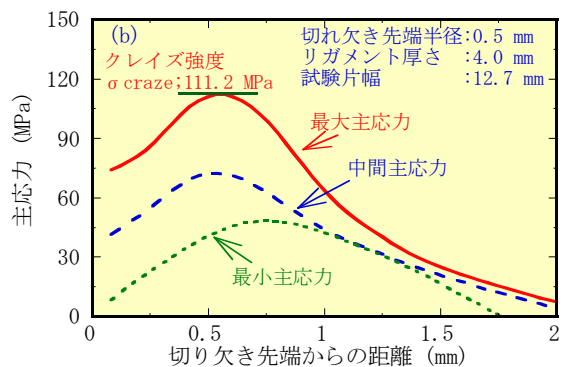
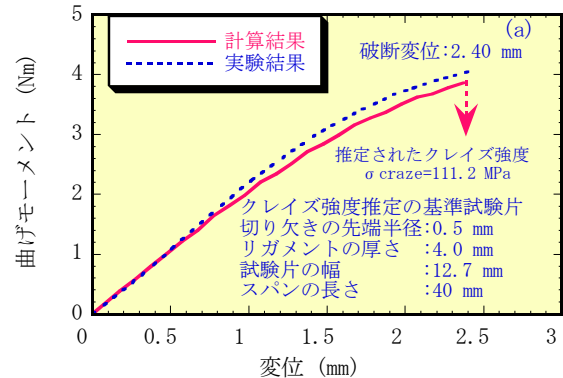


図 3-6 (a) ぜい性破壊の基準試験片の変位-曲げモーメント (b) 変位 2.4 mm での切り欠き先端の応力分布とクレイズ強度の推定

イズ強度を推定するための基準試験片に用いることが出来る。図 3-6(a)は推定した真応力-ひずみ関係を用いて非線形弾塑性有限要素法解析により計算した変位-曲げモーメント曲線と実験結果の比較を示す。計算結果は実験の結果に極めて良く一致していることが分かる。実験は変位 2.40mm でぜい性破断が起ることを示している。この変位での切り欠き先端の応力分布を図 3-6(b)に示す。最大主応力の大きさの最大値は 111.2 MPa であり、この値が推定されたクレイズ強度である。

切り欠きの先端半径が 1.5 mm では全面降伏を起し、4章、図 4-2 に示すように延性変形をする。その形態は図 3-5 とほぼ一致している。図 3-7(a)に示すように、それは変位が約 10 mm で切り欠きの先端から延性破壊が開始するので、この形状は延性破壊条件を推定するための基準試験片として用いることが出来る。このときの切り欠きの先端からの距離による最大主応力の分布の変位による変化を図 3-7(b)に示す。変位が 3.67 mm のとき塑性領域先端の応力は 99.1 MPa で、この値が最大値である。それはクレイズ強度より小さいので切り欠きの先端半径が 1.5 mm ではぜい性破壊は起らないことを解析は示している。変位が 10.06 mm まで増加したときの切り欠き先端の最大主応力

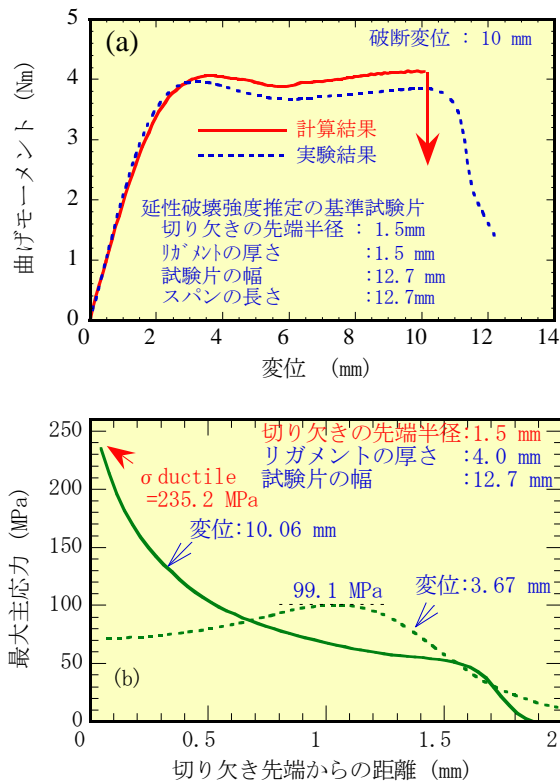


図 3-7 (a) 延性破壊の基準試験片の変位-曲げモーメント曲線 (b) 切り欠き先端の応力分布と延性破壊応力

は 235.2 MPa であり、この値が延性破壊条件の推定値である。クレイズ強度の推定値 111.2 MPa は延性破壊を起こすフィブリルの強度の推定値 235.2 MPa の半分程度の値である。クレイズは膨張応力によって形成されたボイドが不安定な塑性変形により急速に拡張することにより起こる。このときボイドの拡張によりその密度は約半分程度に減少する。従ってクレイズを構成するフィブリルに加わる応力はクレイズ形成応力の倍程度であると推測される。それは PC の場合延性破壊の強度に近接した値である。解析結果は、延性、ぜい性破壊の何れにおいても PC の破壊は配向したフィブリルに加わる応力が限界値に達したときに起こることを示し、示唆的結果である。

3.2.3 種々の境界条件での PC 構造体のタフネスの予測

プラスチック成型品には種々の形状が要求される。形状が複雑であっても、その応力集中の大きさは基本的にひずみの拘束に依存する。成型品の変形そして破壊の予測は推定された真応力-ひずみ関係と破壊条件を用いて非線形弾塑性有限要素法解析により実施することか出来る。予測された PC の破壊条件と成型品の実際の強度との検証には、図 3-8 に示す U 字形切り欠きを持つ三点曲げ試験片の切り欠きの先端半径、リガメントの厚さ、そして試験片の幅を変えることによってひずみの拘束の大きさを調整して実施した。

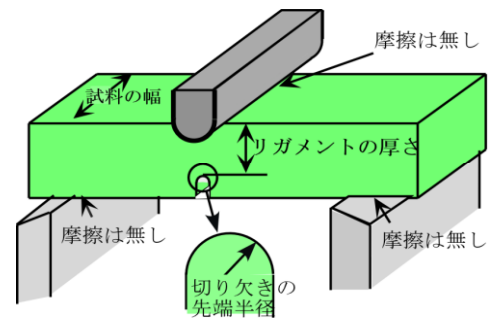


図 3-8 U 字形切り欠き試験片の形状

3.2.3.1 切り欠き先端半径の効果

リガメントと厚さを一定に保ち、切り欠きの先端半径 0.5、1.0、1.5 mm 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 3-9(a)に示す。ぜい性破壊の条件を推定した基準の先端半径 0.5 mm から、切り欠きの先端半径を 1.0 mm に広げると、図 3-9(b) に示すように切り欠きの先端の応力分布は変位が 3.77 mm で塑性

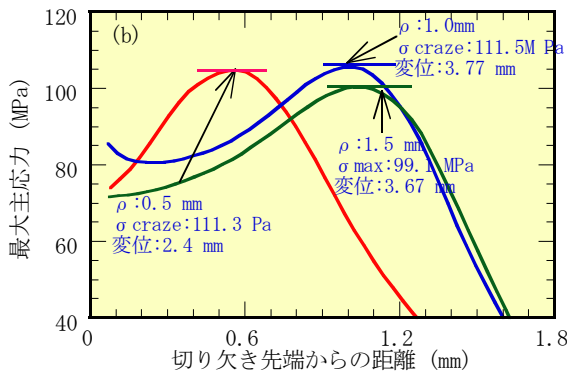
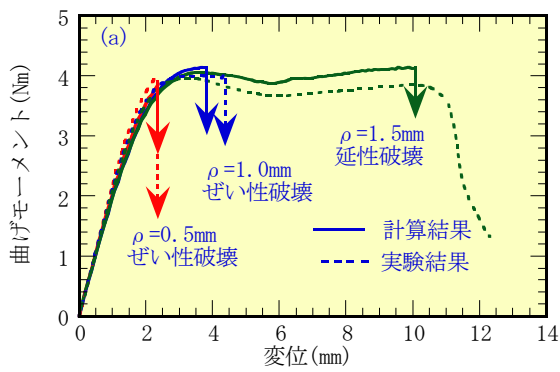


図3-9 切り欠きの先端半径がU字形切り欠き試験片の強度に及ぼす効果の予測

領域の先端での応力が最大値 111.5 MPa に達する。この値はクレイズ強度より高いのでこの切り欠きの先端半径ではぜい性破壊を起こすことを計算結果は予測している。この計算結果は実験の結果を良く予測している。さらに切り欠きの先端半径を大きくすると塑性領域の先端の最大応力はクレイズの強度以下に低下し、ぜい性破壊は抑制出来ることが分かる。全面降伏の後の推定された曲げモーメントは実験値より高い

3.2.3.2 リガメントの厚さの効果

平面ひずみが支配的な状態で、リガメントの厚さが減少するとき、切り欠きの先端半径に対するリガメントの厚さの比が減少するので、切り欠きの先端半径の増加と同様な効果が期待出来る。切り欠きの先端半径を 0.5 mm、試料の幅を 12.7 mm 一定に保ち、リガメントの厚さ(L)を 4.0、3.0、2.0 mm 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 3-10 に示す。図 3-11(a)の切り欠き先端の応力分布が示すように、リガメントの厚さが 3.0 mm では、変位 2.67 mm 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最大値 112.7 MPa に

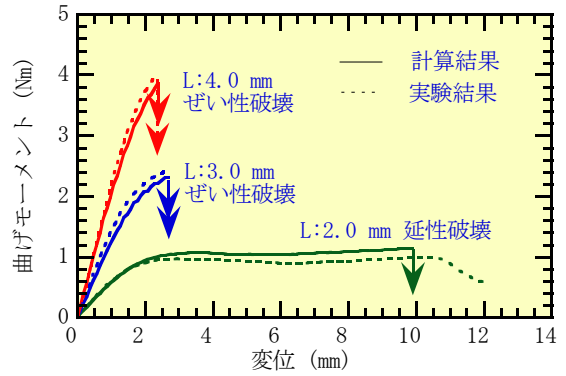


図3-10 リガメントの厚さが変位-曲げモーメント曲線に及ぼす効果の計算結果と実験結果の比較

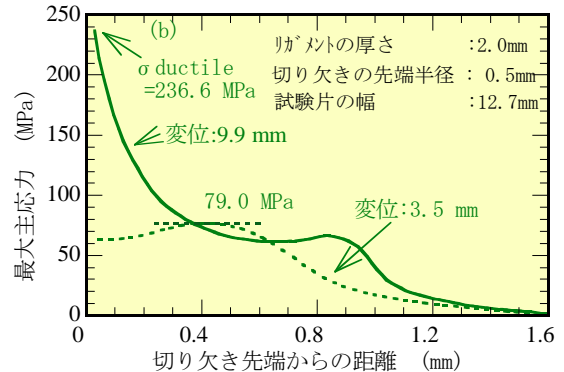
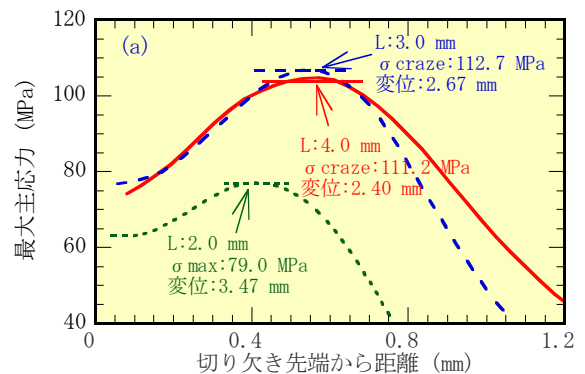


図3-11 リガメントの厚さがU字型切り欠き試験片の応力分布に及ぼす効果 (a)ぜい性破壊の条件の検討 (b)延性破壊条件の検討

到達する。この値はクレイズの強度より大きいので計算はこの変位でぜい性破壊を予測する。解析結果は実験結果を精度良く予測している。リガメントの厚さが 2.0 mm では変位 3.47 mm で全面降伏に到達し、そのときの最大応力は図 3-11(b) に示すように 79.0 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はなく、大きく延性変形する。解析は変位が

9.9 mmで切り欠きの先端の応力が延性破壊の条件に到達することを予測している。実験の示す変形挙動を良く説明している。

3.2.3.3 試験片の幅の効果

試験片の幅が小さくなると平面応力状態に近づくのでひずみの拘束の程度は低下する。その結果応力集中は減少し、延性変形に変化する。切り欠きの先端半径を0.5 mm リガメントを4.0 mmに一定に保ち、試験片の幅を12.7、7.0、3.0 mm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3-12に示す。試験片の幅が7.0 mmでは、変位2.47 mm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3-13(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が、曲げモーメントは実験結果より幾分小さい。試験片の幅が3.0 mmでは、変位が2.57 mmで全面降伏条件に到達し、このときの最大応力は図3-13(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、大きく延性変形する。変位が6.4 mmに増加

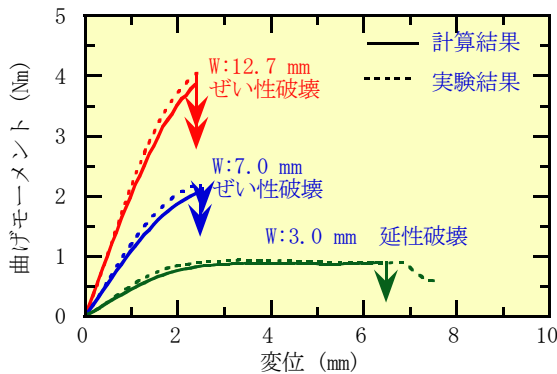


図 3-12 試験片の幅が変位-曲げモーメント曲線に及ぼす効果の計算結果と実験結果の比較

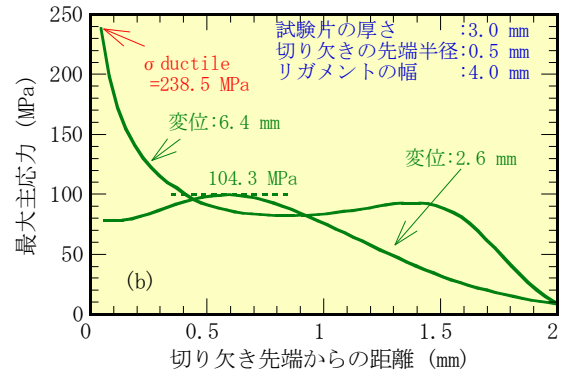
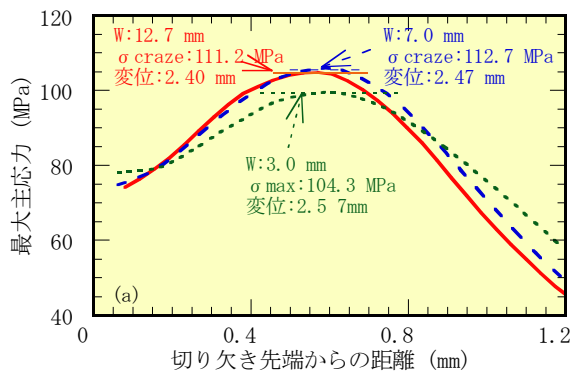


図 3-13 試験片の幅がU字形切り欠きの応力分布に及ぼす効果 (a)ぜい性破壊条件の検討 (b)延性破壊条件の検討

したとき、切り欠きの先端は延性破壊の条件に到達する。推定された破断の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応力状態は平面ひずみから平面応力へと変化する。このとき厚さ方向の応力(中間応力)は図3-6(b)の厚さが12.7mmの場合と比較して3.0mmでは図3-14に示すように減少する。結果として、ひずみの拘束が小さくなるので応力集中は低下し、ぜい性-延性転移が起きる。

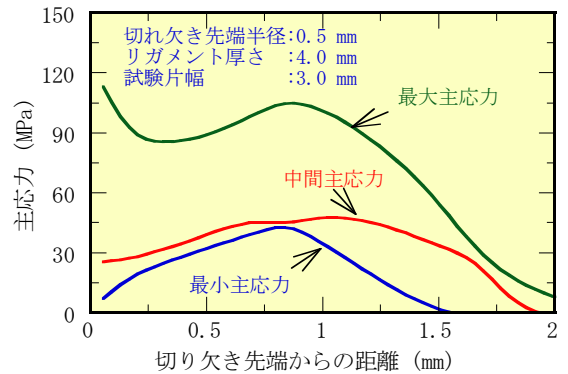


図 3-14 試験片の幅が3.0 mmで、変位が3.56 mmのときの切り欠き先端の応力分布

3.3 結晶性高分子(POM)の強度設計

図2-51のi-PP, 図2-52のPMPの例が示すように、結晶性高分子材料では塑性変形が開始したとき、球晶構造の破壊に伴いポイドが形成される。従って形成される塑性領域の応力分布を連続体の解析により検討することは出来ない。2章2.3でポイドを含む塑性体の応力分布の解析にはGursonモデル³¹⁾が有効であることを指摘した。ポイドを含む塑性体は高い膨張応力により塑性不安定条件を満足するとひずみの集中が起きることを示している。非線形弾塑

性有限要素法解析ではこの不安定な速度が大きいとき、計算はそれを表現することが難しく、計算不能になることが多い。結晶性高分子の i-PP では降伏の開始後に真応力の低下であるソフトニングを起こすことが多く、このような場合、計算はさらに不安定となり解析は難しい。

POMは強い配向硬化を持つ。図3-15はU字形切り欠き先端に形成されたPOMの塑性領域を示す。強い配向硬化をもつPOMではボイドからひずみが集中したクレイズの形成を起こすことはなく、写真に示すようにボイドを含む安定に広がった塑性領域を形成する⁴⁵⁾。切り欠きの先端半径が0.5mmの場合、このボイドを含む塑性領域が負荷の増加により拡張し、その先端の応力がフィブリルの強度を越えると、図3-16(a)の破面に示すように切り欠きの先端から離れた位置からクラックが形成されて破壊が起きる。このときの塑性領域先端の応力をぜい性破壊強度と呼ぶことにする。一方、切り欠きの先端半径が大きいときには、切り欠きの先端に形成されたボイドを含む塑性領域の先端の応力がフィブリルの強度に到達する以前に全面降伏が起きる。図3-16(b)に切り欠きの先端半径が1.5mmのU字形切り欠き試験片の破面を示す。負荷変位の増加より切り欠きの先端のひずみが増加し、それが配向したフィブリルの強度を越えると、写真に示すように切り欠きの先端からクラック

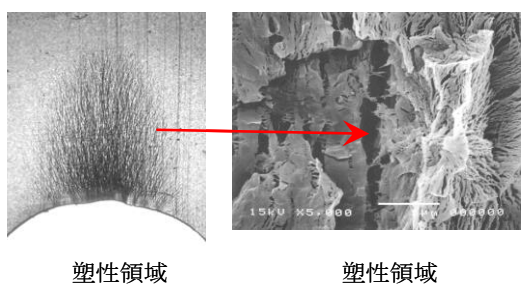
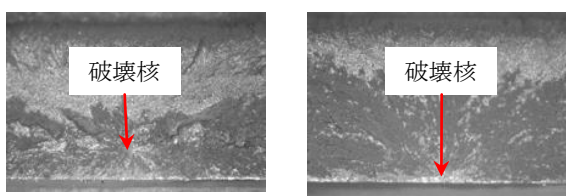


図3-15 切り欠きの先端に形成された塑性領域とボイド (切り欠き先端半径:0.5 mm, リガメント厚さ:4.0 mm, 試験片幅:12.7 mm)



(a) ぜい性破壊 ($\rho=0.5\text{mm}$) (b) 延性破壊 ($\rho=1.5\text{mm}$)

図3-16 切り欠きの先端半径が破壊洋式に及ぼす効果

クが形成され、破壊に至る。

3.3.1 POM の真応力-ひずみ関係とボイドの形成と拡張状態の推定

図3-17は評価されたPOMの公称応力-ひずみ曲線と体積ひずみを示す。初期降伏応力を越えて塑性ひずみが増加すると、図に示すように公称応力で表示した降伏応力は単調に低下し、約0.44のひずみに到達すると破壊した。このとき破断までネッキングの形成は観察されない。ひずみの増加に伴い体積ひずみの増加は降伏後にその傾きが大きくなることから、POMの塑性変形に伴いボイドの形成が始まると推測出来る。POMが降伏後、破断までにネッキングを形成しないのは、大きな配向硬化によると推察するのは妥当であろう。

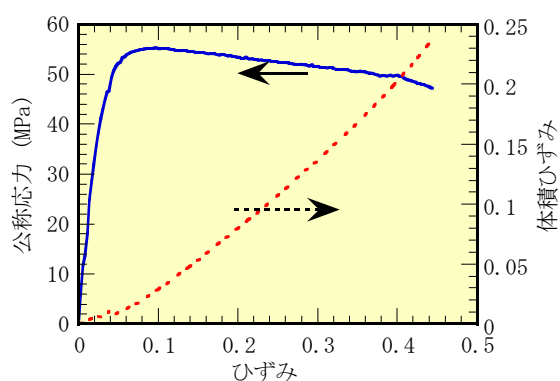


図3-17 一軸引っ張り試験で評価したPOMの公称応力-ひずみ曲線と体積膨張

ボイドの形成を伴う構造体を解析するにはボイドを含まない材料の応力-ひずみ関係を知る必要がある。図3-18(a)は強度設計に用いたボイドを含まないPOMの真応力-ひずみ関係を示す。ボイドの形成が降伏時に5 vol %と仮定して、図3-18(b)示した一軸引っ張りの真応力-ひずみ曲線と最も良く一致するように試行錯誤法を用いた解析によりこの曲線は推定された。ボイドを含む塑性変形の解析にはGursonモデルを仮定した。ボイドの形成は塑性変形の開始に伴い起こり、その発生のひずみはガウス分布に従うとした。このボイドを含む一軸引っ張り試験の計算では、実験から推定された破断ひずみに近いひずみ0.5で塑性不安定となり、ひずみの集中化が起こることを予測している。なお実験から推定した真応力はレーザー測長器により測定した実断面積を用いて計算した。図3-19は計算から推定された体積膨張を実験結果と対比して示す。実験と

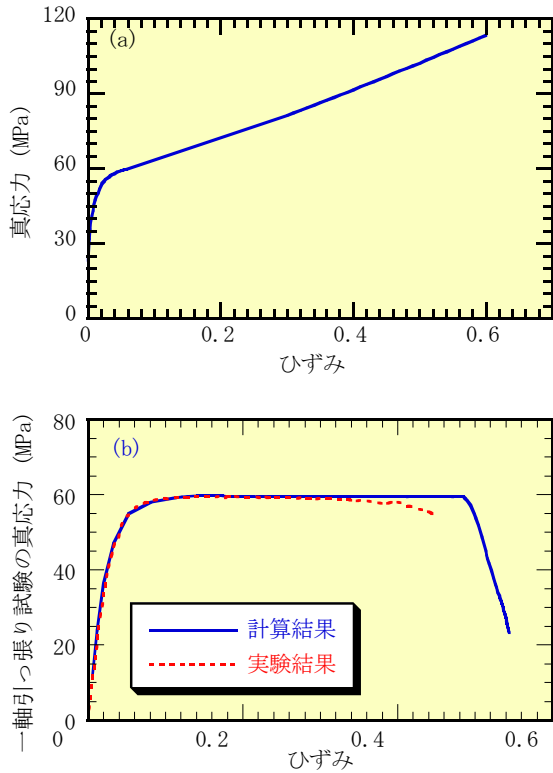


図 3-18 試行錯誤法により推定されたボイドのない POM の真応力-ひずみ関係とそれを用いて計算した一軸引っ張り試験の真応力と実験結果との比較

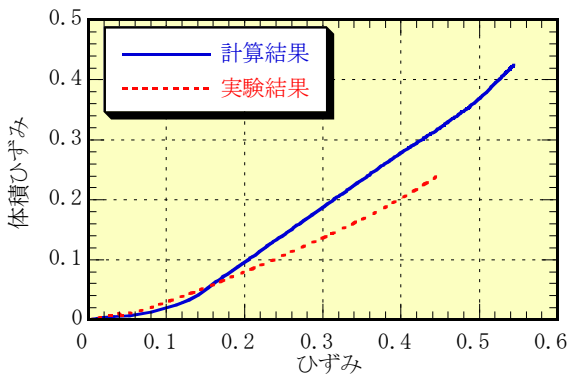


図 3-19 Gurson モデルを用いた計算から推定された一軸引っ張り試験の体積膨張と実験結果の比較

比較して降伏後のひずみの増加に伴う体積ひずみの増加が実験値より大きく推定されている。ラメラ結晶の C 軸の滑りにより塑性変形が始まるのと同期してボイドが形成される(図 2-12 参照)。このボイドは膨張応力により拡張する。この拡張によりボイドの内壁の塑性ひずみは大きく増加し、このとき内壁には 2 軸の塑性ひずみが生じる。縦ひずみが同じであれば、一軸の塑性変形の場合より 2 軸伸張では分子鎖の伸張は大きい可能性がある。そのような場

合、それは配向硬化を助長させ、ボイドの拡張を抑制する可能性が指摘出来る。

3.3.2 POM の破壊条件の推定

POM の破壊条件の検討は U 字型切り欠きを持つ試験片の三点曲げ試験により実施した。試験片は幅 12.7mm、厚さ 6.55mm、長さ 50mm の矩形試験片を用いた。切り欠きから広がる塑性領域の先端で開始するぜい性破壊の強度は先端半径 0.5mm、リガメントの厚さ 4mm の切り欠き試験片を用いて検討した。また切り欠きの先端から延性破壊を開始させるためには先端半径が 1.5mm の U 字型切り欠き試験片を用いた。図 3-20(a)は図 3-19(a)の真応力-ひずみ曲線と、初期ボイドの含有率が 5vol.%として計算した切り欠きの先端半径 0.5 mm、リガメントの厚さ 4.0mm、巾 12.7mm、スパンの長さ 40mm の変位-曲げモーメント曲線を実験の結果と比較して示した。支点の摩擦係数は実験値である 0.2 を用いた。変位-曲げモーメント曲線の計算結果は実験結果と良く一致している。この形状の試験片は変位 2.57mm でぜい性破壊を起こす。この破断変位に最も近い変位 2.55 mm における切り欠きの先端の応力分布を図 3-

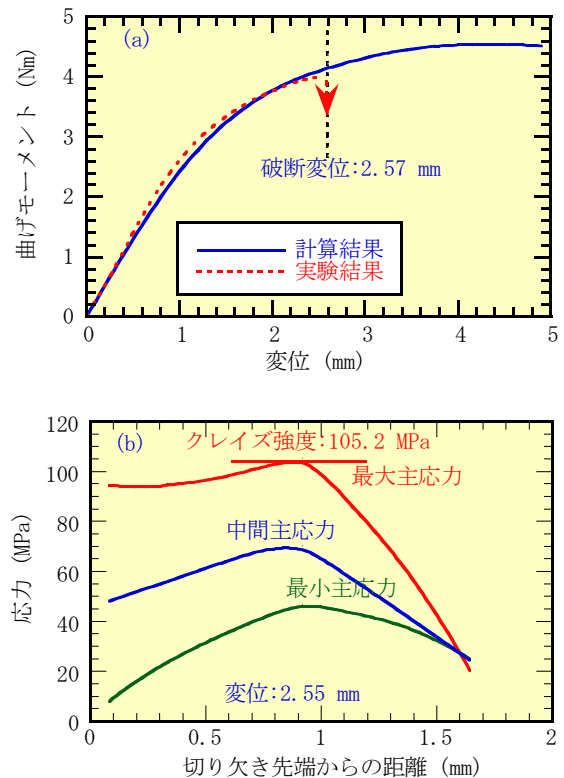


図 3-20 (a)ぜい性破壊の基準試験片の変位-曲げモーメント (b)変位 2.55 mm での切り欠き先端の応力分布とぜい性破壊強度の推定

20(b)に示す。そのときの切り欠き先端の応力分布から、切り欠き先端半径に対しておよそ1.6倍だけ切り欠きの先端から離れた位置で最大応力が発生し、その値は最大主応力で105.2 MPaであることが分かる。この値がPOMのぜい性破壊強度の推定値である。

切り欠きの先端半径を大きくすると塑性領域先端からのぜい性破壊は抑制され、切り欠き先端からのクラックの形成が起きる。図3-21(a)は切り欠きの先端半径が1.5mmについての計算結果の曲げモーメントと実験結果を比較した結果である。図3-21(b)はこのときの切り欠き先端の応力の分布を示す。切り欠き先端の延性破断応力は106.3MPaと推定され、その値は先に推定したぜい性破壊強度に近い値である。POMは極めて大きな配向硬化を示す。そのため形成されたボイドからの不安定に塑性ひずみの集中したクレイズの形成が抑制される。結果として塑性領域先端からの破壊はクレイズの形成を伴わずに、応力が繊維強度に到達することにより起こる。

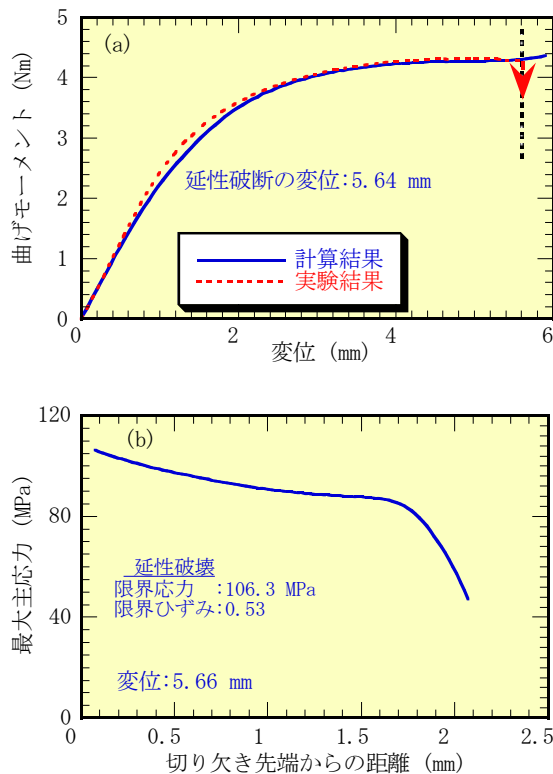


図3-21 (a) 延性破壊の基準試験片の変位—曲げモーメント曲線 (b) 切り欠き先端の応力分布と延性破壊応力

3.3.3 種々の境界条件でのPOM構造体のタフネスの予測

3.3.3.1 切り欠きの先端半径の効果

切り欠きの先端に形成される塑性領域の応力分布は切り

欠きの先端半径に対する比に依存するので、切り欠きの先端半径が大きくなると応力集中は低下する。その結果、切り欠き先端半径の増加に伴い塑性領域先端からの破壊は抑制され、切り欠き先端のひずみは増加することが予測される。リガメントと厚さを一定に保ち、切り欠きの先端半径を0.5、1.0、1.5 mm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3-22に示す。破断

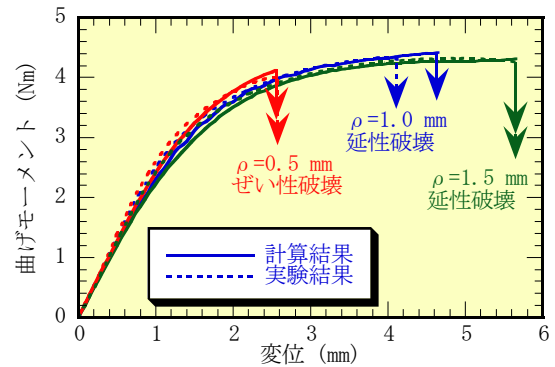


図3-22 切り欠きの先端半径を変えたとき計算から予測される変位—曲げモーメント曲線と実験結果の比較

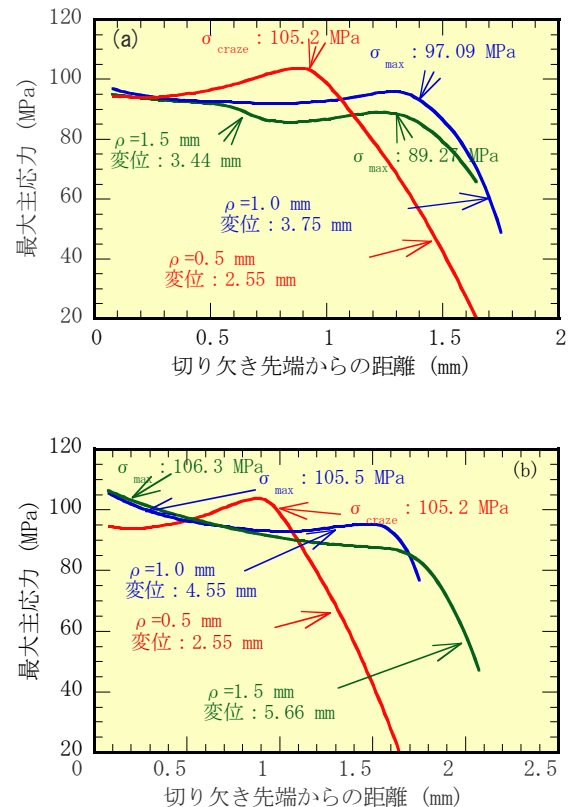


図3-23 切り欠き先端の最大主応力分布の先端半径による変化 (a) 切り欠きの先端に形成された塑性領域の先端の応力が最大値を持つとき (b) 切り欠きの先端の応力が延性破壊の強度に到達したとき

までの変位は切り欠きの先端半径の増加に従って増加する。図3-23(a)は切り欠き先端に形成された塑性領域の先端の応力が最大値となるとき応力分布を最大主応力について示す。示された最大値の値は切り欠きの先端半径に依存する。したがってこの最大値がぜい性破壊の強度 105.2 MPa を越えると、この先端半径を持つ切り欠きではぜい性破壊を起こすことが予測される。切り欠きの先端半径が 1.0 mm では変位が 3.75 mm で、最大値は 97.1 MPa であるので、この切り欠き先端半径ではぜい性破壊を起こさずに全面降伏することを計算結果は予測している。負荷の変位が増加すると切り欠き先端の応力は増加する。図3-23(b)は切り欠き先端の応力が変位の増加により、延性破壊の強度 106.3 MPa に到達したときの応力分布を示す。切り欠きの先端半径が 1.0 mm のとき、その変位は 4.55 mm と推定された。予測された曲げモーメントの大きさは実験結果と極めて良い一致を示している。

3.3.3.2 リガメントの厚さの効果

リガメントの厚さが減少するとき、切り欠きの先端半径に対するリガメントの厚さの比が減少するので、切り欠きの先端半径の増加と同様な効果が期待できる。切り欠きの先端半径を 0.5 mm、巾を 12.7 mm に一定に保ち、リガメントの厚さを 4.0、3.0、2.0 mm 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3-24に示す。解析から予測された曲げモーメントの大きさは実験の結果と良く一致している。図3-25(a)は切り欠き先端に形成された塑性領域の先端の応力が最大となるとき応力分布を示す。示された最大値はリガメントの厚さに依存する。リガメントの厚さが 3.0 mm では、そのときの変位は 3.25 mm であり、切り欠き先端から形成された塑性領域の先端の応力は 103.8 MPa である。この値はぜい性破壊強度より僅かに低い応力であり、ぜい性破壊は起こらないことを予測している。このリガメントの厚さではぜい性、延性の両方の破壊様式が観察される。リガメントの厚さが、2.0mm では、変位が 4.03 mm のとき切り欠きの先端の応力は最大値 94.9 MPa に達する。解析結果は延性変形を予測し、それは実験結果と一致している。図3-25(b)は切り欠き先端の応力が変位の増加により、延性破壊応力 106.3MPa に到達したときの応力分布を示す。リガメントが 3.0 mm では変位 3.65 mm で延性破壊の条件に達する。この推測された延性破壊の変位は実験値と極めて良い一致

を示している。

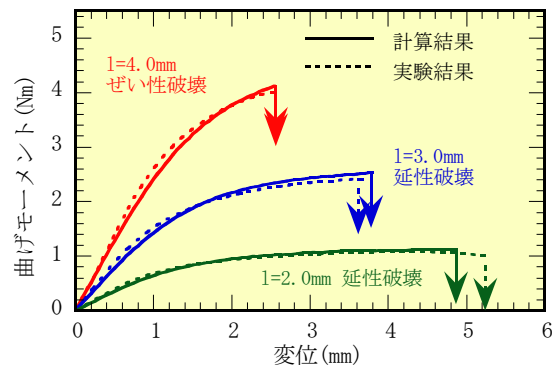


図3-24 リガメントの厚さを変えたとき計算から予測される変位-曲げモーメント曲線と実験結果の比較

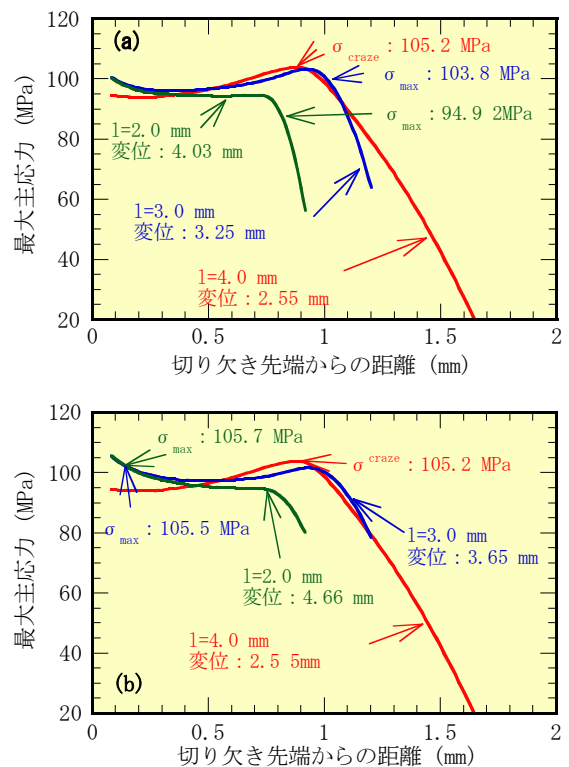


図3-25 切り欠き先端の最大主応力分布のリガメントの厚さによる変化 (a)切り欠きの先端に形成された塑性領域の先端の応力が最大値を持つとき (b)切り欠きの先端の応力が延性破壊の強度に到達したとき

3.3.3.3 試験片の幅の効果

切り欠きの先端半径を 0.5 mm、リガメントを 4.0 mm に一定に保ち、試験片の幅を 12.7、7.0、3.0 mm 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3-26示す。試験片の幅が 7.0 mm では、変位 2.55 mm

で切り欠きに形成された塑性領域の先端の応力は図3-27の応力分布が示すようにぜい性破壊の強度を超えるのでぜい性破壊を起こすと予測される。予測されたぜい性破壊の変位は実験で得られたひずみと比較して幾分小さい。曲げモーメントの大きさは良い一致を示している。試験片の幅が3.0 mmでは、応力状態が平面応力に近づくので形成された塑性領域の先端で応力が最大値となることはない。変位の増加に伴い切り欠き先端の塑性ひずみが増加し、延性破断応力 106.3 MPa を用いて推定された破断の変位は 3.45 mm である。この推定された延性破壊の変位は実験結果と良く一致している。

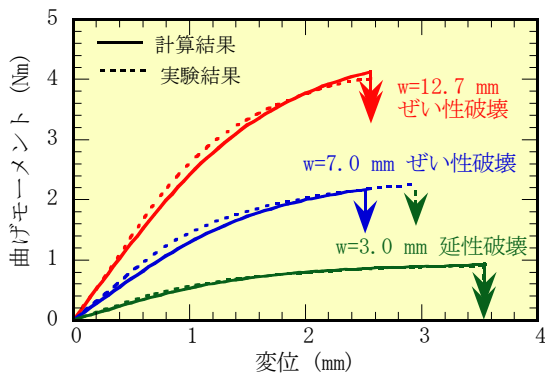


図3-26 試験片の幅を変えたとき計算から予測される変位—曲げモーメント曲線と実験結果の比較

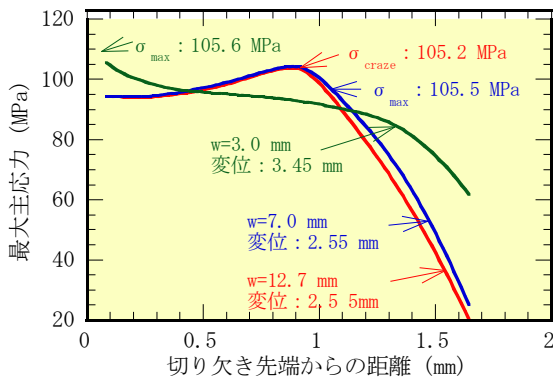


図3-27 切り欠き先端の最大主応力分布の試験片の幅による変化

3.4 プラスチックのタフネスの評価方法と境界条件

アイゾット、シャルピー等の切り欠きを持つ試験片の衝撃試験はそれらの試料を破壊するのに必要なエネルギーで破壊への抵抗を評価する。破壊力学では2章2.8で説明した J_c をき裂が伝播を開始する破壊の開始条件としている。また引き裂き試験ではき裂を持つフィルムに加えられた負荷の最大値を破壊の抵抗値として評価する。高分子材

料の破壊の開始は塑性変形により配向したフィブリルを構成する分子鎖の絡み合いが解けて相互に滑ることにより始まることを説明した。フィブリル強度を破壊の開始条件とした有限要素法による解析は満足出来る精度で構造体の強度予測が可能であることを示している。それが始まるまでの変形そして負荷の大きさは試験片の形に強く依存する。それは良く知られているように破壊は境界値問題であるので当然である。

図3-28にPCのシャルピー衝撃試験の試験片の厚さ依存性を示す。試験片の幅をある大きさ以上に増やすと衝撃強度は劇的に低下する。図2-70に示されているように J_c による評価においても同様な傾向は確認することが出来る。有限要素法による弾塑性解析はこの変化の機構を明確に説明している。厚いシートの切り欠きの先端はひずみの拘束の強い平面ひずみの条件に近い応力状態にある。その結果小さな負荷変位で大きな膨張応力が発生し、容易にクレイズのフィブリルの強度に到達する。それまでに切り欠きの先端に広がる塑性領域の大きさは小さいので、破壊のエネルギーに占める塑性変形の寄与は小さい。一方、切り欠きを持つ薄いシートではひずみの拘束が小さいので応力状態は平面応力に近い。その結果、膨張応力が小さいので応力集中は低く、小さな変位でクレイズのフィブリルが破断する応力に到達することは出来ない。図2-14あるいは図2-71(a)に示したように、変位の増加に伴いシートの表面から始まった塑性変形はシートの厚さ内部へと進行し、切り欠きの先端から離れた領域は平面応力となり、シートの厚さが減少した塑性領域が大きく広がる事が出来る。破壊は切り欠き先端の塑性ひずみが増加し、応力が配向硬化によりフィブリル強度に到達することにより始まる。このき裂の伝播が始まるまでに切り欠きの先端には大きく塑性領域が広がるので、エネルギーで評価したタフネスには切り

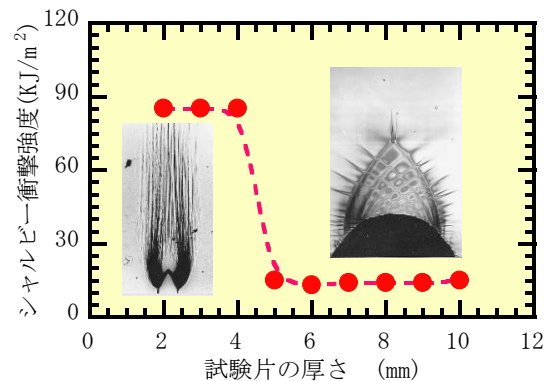


図3-28 PCのシャルピー衝撃試験の試験片の厚さ依存性

欠きの先端に広がった塑性変形の寄与が極めて大きい。薄いシートを用いた J_c 、あるいは厚さの薄いシートを用いたアイゾット、シャルピーの衝撃値が高く評価されるのはこの理由による。

高分子材料の破壊の開始条件はフィブリル強度である。しかしそれを直接評価することは一般的には難しい。そこで破壊のエネルギーを評価する J_c あるいは衝撃エネルギー等が用いられるがその値はそれを評価する境界条件に敏感に依存することに留意しなければならない。

4. 微細構造の調整によるタフニング

高分子材料の変形と破壊がその凝集構造あるいは微細構造に依存するのはもちろんである。2章で検討したように“(A)共有結合、(B)分子内相互作用、(C)分子間相互作用、そして長い分子鎖により形成される分子鎖間のからみ合い(E)”高分子の凝集構造を支配するポテンシャルエネルギーは多様である。それらはせん断変形そして体積変形の基本の変形様式に異なった影響を与える。本章では熱可塑性高分子の破壊、特にクレイズからの不安定破壊を高分子の微細構造を分子量、分子量分布の幅、立体規則性、そして共重合をどのように調整すれば防ぐことが出来るかを解説する。絡み合いでの分子鎖間の滑りに必要な応力(凝集強度)が作用するとナノボイドのが形成され、その塑性変形による拡張が不安定になるとクレイズが形成される。破壊はこのクレイズのフィブリルが破断することにより起きる。塑性変形が可能な熱可塑性高分子の応力集中は、塑性拘束によるのでその大きさは降伏応力に依存する。

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

評価を行った温度で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⁴⁶⁾。クレイズ形成応力は数平均

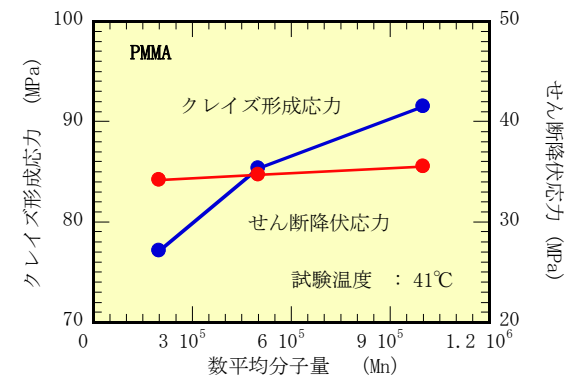
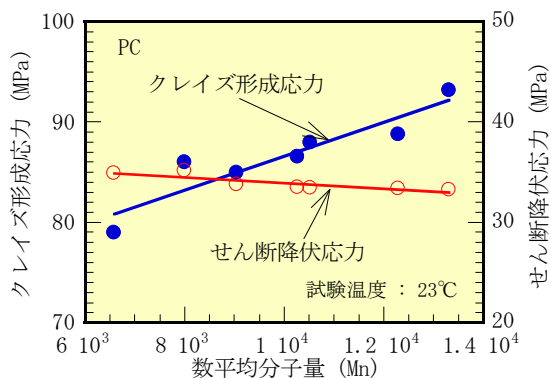


図 4-1 非晶性ガラス状高分子のクレイズ強度と降伏応力の分子量による変化

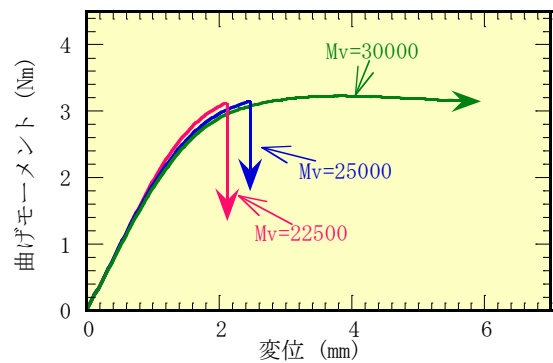


図 4-2(a) U字型切り欠きを持つPC試験片の三点曲げ試験における変位—曲げモーメント曲線に及ぼす分子量の効果

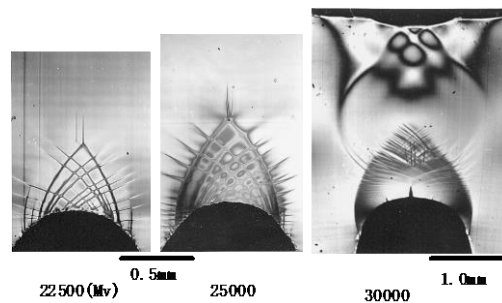


図 4-2(b) U字型切り欠きを持つPC試験片の三点曲げ試験で切り欠き先端に形成された塑性領域の形態に及ぼす分子量の効果

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た。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⁴¹⁾。図4-2(a)は分子量を増やすことによるぜい性-延性転移の例をPCについて示した。PCのぜい性破壊は高い分子量($M_v=30000$)では抑制される。分子量が22500と25000のぜい性破壊する場合にはその直前、分子量が30000で延性変形するときには全面降伏での塑性領域の形態を図4-2(b)に示す。高い分子量では図3-5で予測した通りの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(2-15)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。3章の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起こ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-ひずみ曲線から評価される破断強度がその目安として用いることが出来るであろう。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⁴⁷⁾。分子量の増加により降伏応力が幾分低

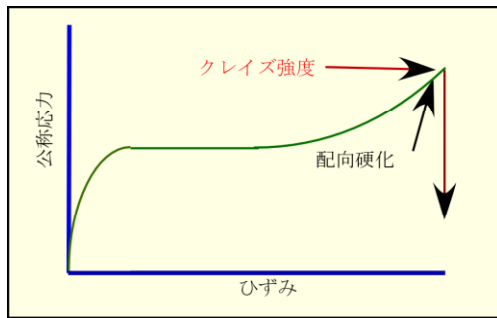


図4-3 結晶性高分子材料のクレイズ強度の一軸引っ張り試験による評価

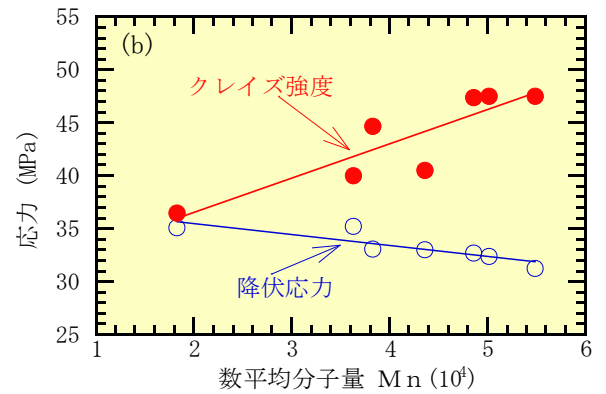
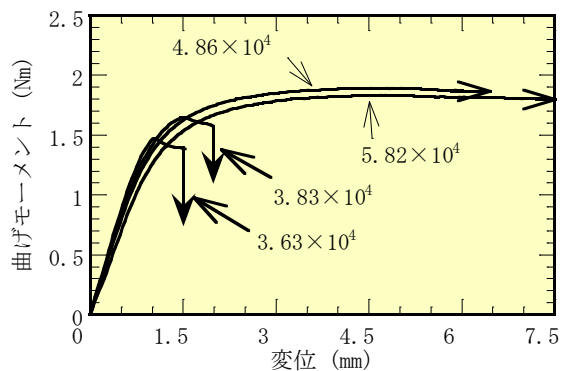


図4-4 i-PPの数平均分子量が(a)タフネスそして(b)クレイズ強度、降伏応力(b)に及ぼす効果

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。

クレイズ形成応力あるいはクレイズ強度は分子量の増加により改善される。その機構を考察する。非晶性ガラス状高分子では分子鎖のコンフォメーションの変化により塑性変形が始まるであろうことを2章1で解説した。降伏応力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塑性拘束により高い膨張応力が発生し、この膨張応力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されてナノボイドが形成される可能性が指摘できる。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、そのナノボイド領域が降伏すると塑性的に不安定な拡張を起しクレイズへと進展する機構を2章2.1.1(式2-8)で説明した。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す。それは高い降伏応力を導くのでボイドの不安定拡張は抑制される。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拡張を導くことは容易に想像出来る。そのような機構によるボイドの不

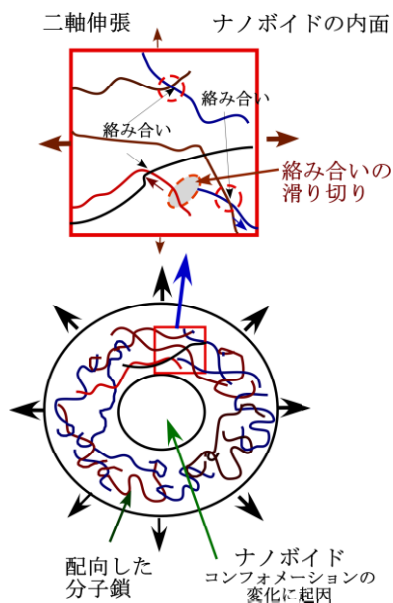


図 4-5 ボイドの拡張に伴う分子鎖間のすべりによる相対位置の変化

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が一軸伸張のそれと異なる点は塑性拘束により小さな変位での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。それは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に変形出来ることを示唆している。その結果、形成されたボイドは式 2-8 の塑性変形による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体積弾性率(ポアソン比)を小さくするので、それは 5 章でその機構の詳細が説明されるように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 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。

表 4-1 に示す PE と i-PP のクリープ負荷による寿命に数平均分子量が及ぼす効果を図 4-6 に示す。一定速度の負荷の場合と同様に、一軸引っ張りの負荷形式(図 4-6(a))ではクリープ寿命は分子量の大きさには依存しないことが分かる。一軸引っ張り試験ではネッキングの形成による塑性不安定が寿命を支配している。一方、U 字型切り欠きの三曲げ試験(図 4-6(b))では明らかにそのクリープ寿命は数平均分子量が大きい場合には改善される。高い膨張応力が作用すると絡み合いでの分子鎖間の滑りを伴うボイドの不安定な拡張が寿命を支配していることが分かる。

表 4-1 クリープ試験に用いた PE, PP の分子量

	Mn ($\times 10^3$)	結晶化 度 Xc (%)	降伏 力 σ_Y (MPa)	クレイズ強 度 σ_{Craze} (MPa)	$\sigma_{Craze} / \sigma_Y$
A	3.80	40.9	33.8	39.5	1.17
PP B	4.80	38.9	33.0	40.0	1.21
C	5.02	35.9	32.4	43.4	1.35
A	0.89	70.0	25.5	25.5	1.0
PE B	1.22	71.6	25.9	30.0	1.17
C	1.30	67.4	25.9	33.1	1.29

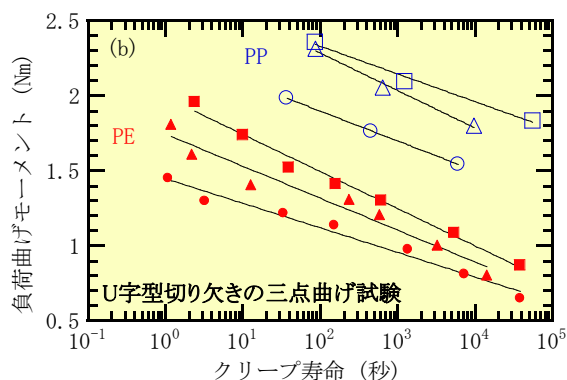
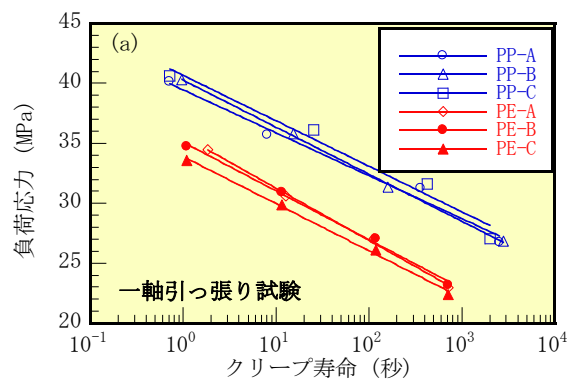


図 4-6 PE, PP のクリープ寿命の分子量と負荷形態への依存性

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や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 4-2 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 4-7 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、クレイズ強度そして降伏応力はそれとは対称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

表 4-2 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

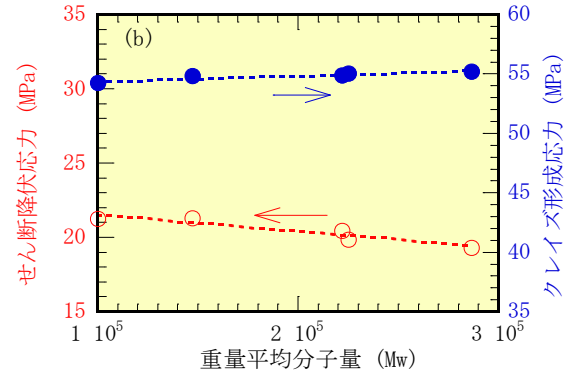
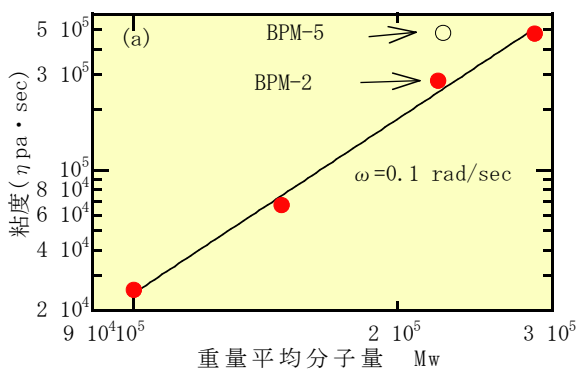


図 4-7 PMMA の数平均分子量が一定のとき重量平均分子量が粘度(a)とクレイズ強度そして降伏応力(b)に及ぼす効果

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 4-8 に MFR が 0.5 の i-PP を過酸化物により分子鎖を切断した試料(D)のタフネスを示す。長い分子鎖が優先的に切断される。表 4-3 に示すように MFR は 8.8 に調整された⁴⁸⁾。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 4-3 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	1.74	4.54	0.93~0.94
D	8.8	1.67	2.72	0.92~0.93
F	5.2	2.15	4.43	0.93~0.94

PP(E), PP(F) : 標準の i-PP

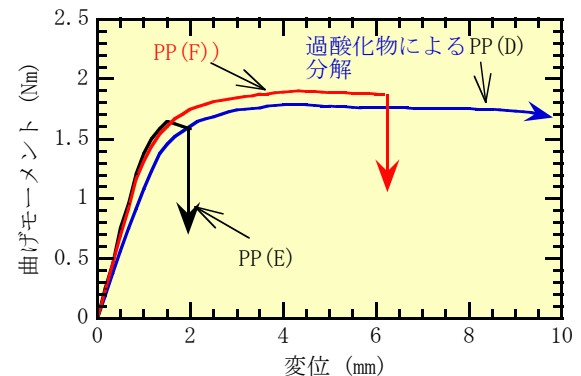


図 4-8 過酸化物を用いた分子量分布の調整による低粘度、高タフネス i-PP

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4-9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ティーを制御することが出来る⁴⁹⁾。表4-4に示す僅かにかにタクチシティーの異なるi-PPの切り欠きを持つ

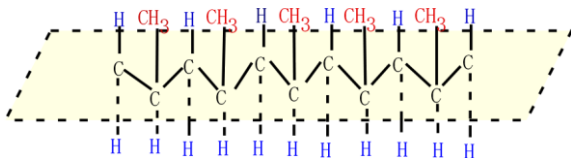


図4-9 i-PPの立体規則構造

表4-4 タクチシティーの異なる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	タクチシティー
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

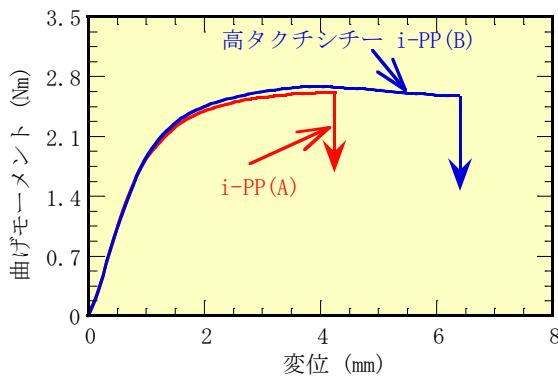


図4-10 タクチシティーの異なる二種類のi-PPのU字型切り欠きを持つ試験片三点曲げ試験により得られた変位一曲げモーメント曲線

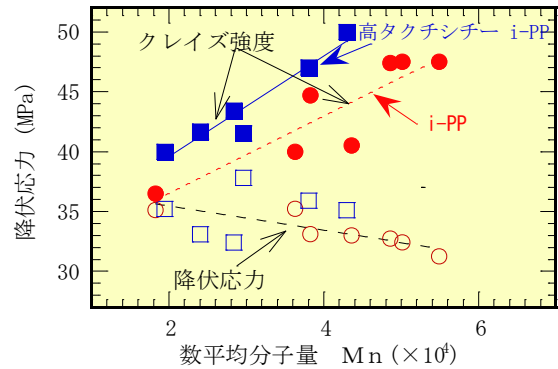


図4-11 i-PPのタクチシティーがクレイズ強度と降伏応力に及ぼす効果 ■高タクチシティーi-PP ●i-PP

試験片の変位-曲げモーメント曲線を図4-10に示す。タクチシティーのわずかな改善により変位-曲げモーメント曲線の破断の変位が大きくなっている。図4-11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

タフネスの大きさは配向した高分子鎖の強さであるファイブリン強度と応力集中の大きさを左右する降伏応力に依存する。共重合はこれらの特性値を調節する有力な方法であろうが系統的な検討は少ない。

結晶性高分子の共重合では、結晶の乱れを誘発し、それは結晶化度の低下による降伏応力の減少を導くことが多い。共重合がクレイズ強度に及ぼす効果は様々である。オキシエチレンを共重合したPOMではそのクレイズ強度に及ぼす効果は小さく、降伏応力は低下するのでタフネスは大きく改善される。PPにエチレンをランダム共重合する

表4-5 エチレン・プロピレンランダム共重合のエチレンコモノマーの含有量と結晶化度

エチレンコモノマーの含有量 (wt%)	M.F.R	Mn ($\times 10^4$)	Mw ($\times 10^5$)	Mw/Mn	結晶化度 Xc (%)
A 0	3.82	2.03	5.31	2.62	42.9
B 0.3	4.92	1.96	3.89	1.98	42.0
C 2.5	5.36	2.08	3.89	1.87	35.8
D 4.0	6.30	2.11	3.55	1.68	31.0

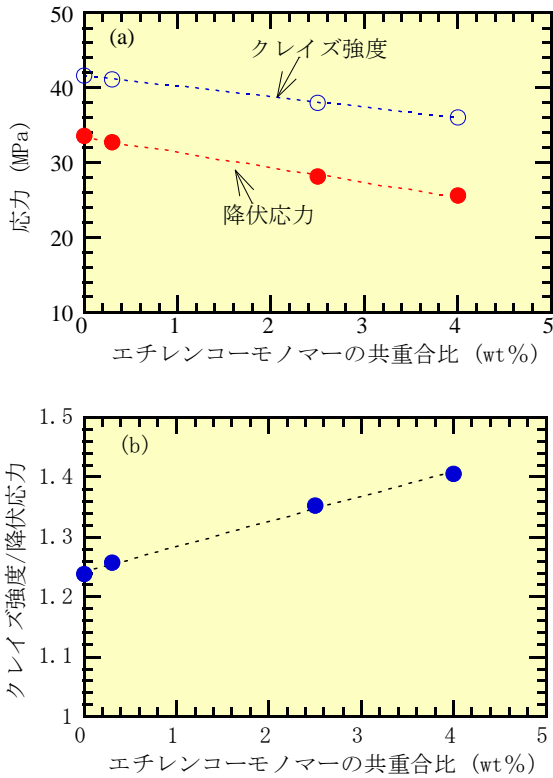


図4-12 エチレン・プロピレンランダム共重合のクレイズ強度(a)、降伏応力及びクレイズ強度の降伏応力に対する比(b)のエチレンコーモノマー含有量の効果

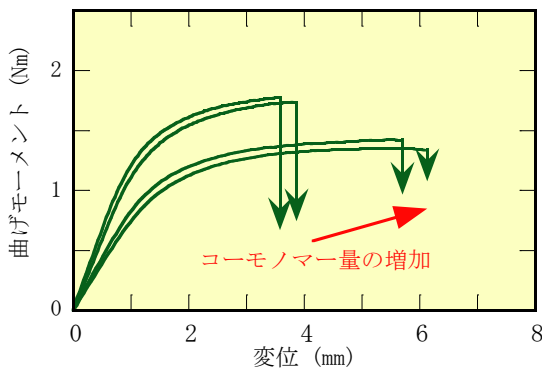


図4-13 エチレン・プロピレンランダム共重合体のタフネスに及ぼすエチレンコーモノマー量の効果

と、エチレンは結晶の成長を阻害するので、その共重合比の増加に伴い結晶化度が低下することが表4-5に示されている。結晶化度の低下は図4-12(a)に示すように降伏応力の低下を導く。またエチレンの共重合は分子間の相互作用を減少させるようでクレイズ強度は減少するが、図4-12(b)に示すよう降伏応力に対するクレイズ強度の比は改善されるので、図4-13に示すように破断の変位が増加し、タフネスは改善される。

非晶性ガラス状高分子での共重合は分子鎖の剛直性と配向したフィブリルにおける分子鎖間のスリップの抵抗に関与すると思われる。PMMAにメチルアクリレート(MA)を数%共重合すると降伏応力が僅かに低下する。局所的に分子鎖のコンフォメーションの変化に対する抵抗を低くし、β緩和のように塑性変形が低い応力で開始する引き金としての機能を持つと推察される。それはフィブリル強度を低下させる可能性はあるが降伏応力に対するクレイズ強度の比が低下するのでタフネスは幾分改善される。

分子鎖の剛直性を大きくした共重合では降伏応力が増加するので、局所塑性変形による応力集中は大きくなる。タフネスを維持するためには、それに見合うクレイズ強度(分子鎖間の相互作用)の改善が必要とされる。図4-15は図4-14に示す対称なイミドのモノマー分子に非対称なモノマー分子を共重合した場合の応力-ひずみ曲線の共重合比による変化を示す⁵⁰⁾。対称構造を持つイミドのみの合成は粉化が起こる為に成膜は難しい。10 wt %の非対称イ

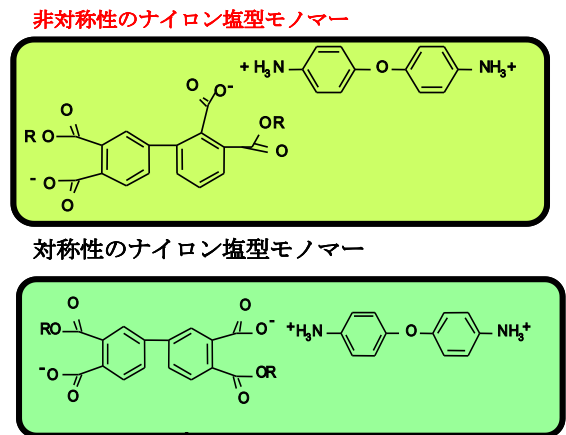


図4-14 対称、非対称のイミドモノマーの分子構造

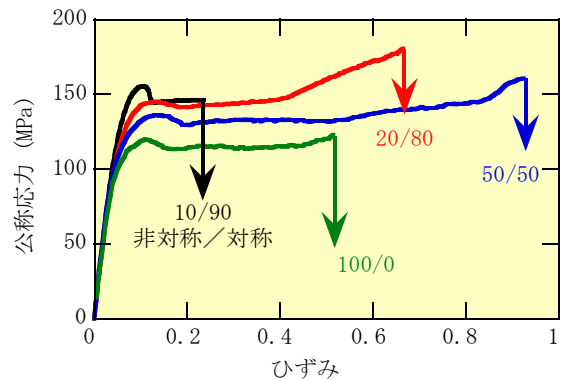


図4-15 ポリイミドの応力-ひずみ曲線に及ぼす非対称イミドの共重合比の効果

ミドと対称イミドの共重合により直接重合による製膜が可能になる。非対称成分の共重合比の増加に伴い降伏応力は低下する。クレイズ強度と強い相関があると推察される破断応力は、共重合比の増加に伴い、最初に増加し、最大値を経て減少する。

共重合により分子鎖の剛直性が高くなると、多くの場合それは降伏応力の増加をもたらす。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の改善を同時に実施する必要がある。PCの共重合でそのような例を紹介する。図4-16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。嵩高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4-6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され、分子鎖間の滑りに対する抵抗であるクレイズ形成応力の低下を導くので図4-17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-C2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の増加が大きい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

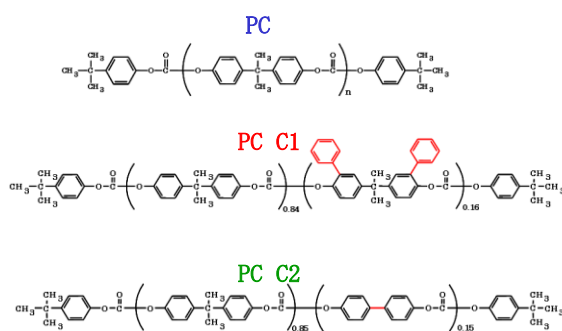


図4-16 共重合したPCの分子構造

表4-6 PCのガラス転移温度(T_g), せん断降伏応力(τ)そしてクレイズ形成応力(σ_p)に及ぼす共重合の効果

	数平均分子量 M _w	ガラス転移温度 T _g (°C)	せん断降伏応力 τ (MPa)	クレイズ形成応力 σ _p (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)

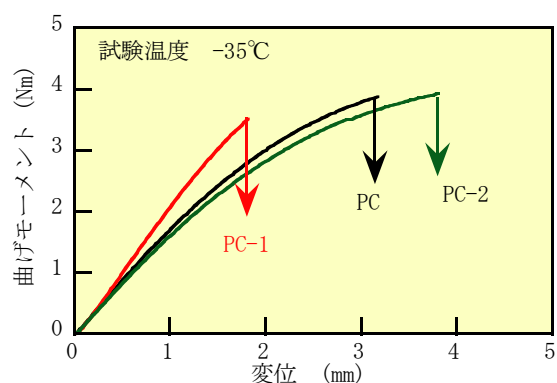


図4-17 共重の分子の構造がPCのタフネスに及ぼす効果

作用の改善が有効に作用した例と推察される。

L. R. Middleton^{51, 52)}はポリエチレンとアクリル酸の共重合体をアクリル酸の等間隔の配置、周期性等を精密重合により制御して作成した。アクリル酸の共重合の調整により共重合体の凝集構造は大きく変化し、その結果、一軸伸張の応力-ひずみ曲線は劇的に変化することが示されている。結晶、クラスター構造などその凝集構造は多様である。結晶、あるいはクラスター構造の形成は試料の内部に大きな剛性の不均一をもたらす、ひずみの拘束による局所的な応力集中を結果している。それは負荷によるナノボイドが形成を促進する。ボイドの形成、拡張は5章で説明するように応力集中、そして緩和に本質的である。これらの検討では拘束の強いひずみの場での検討は試みられていないが、共重合が強度に及ぼす効果を明らかにするためにはその検討を必要としている。

5. ひずみの拘束の解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分子鎖間の絡み合いでの滑りを伴うフィブリルの破断あるいは架橋の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1-11で示すように体積弾性率に強く影響される。高分子の構造を調整することにより、体積弾性率を低く調整出来れば、応力集中を抑制してタフネス改善が期待出来る。本章では、ひずみの拘束の解放によってこの体積弾性率の緩和することを基礎とした変形の安定性とタフニングを力学的見地から解説する。

5.1 ボイドによる体積弾性率の緩和とひずみの拘束の解放

1章で応力集中はひずみの拘束に由来することを学ん

だ。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に近いと体積弾性率が大きいので、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1-10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1-13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2-46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ボイドが形成されると、それまでに蓄積された弾性ひずみエネルギーが大きいので、ボイドの拡張に伴う弾性ひずみエネルギーの解放の変化率(|∂U_E/∂V|)はボイドの塑性変形による拡張に必要なエネルギー変化率(|∂U_P/∂V|)より大きくなる可能性が高く、そのような場合には2章2.4で検討したクレイズが形成される。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。高分子材料の体積弾性率の大きさにはポテンシャルエネルギーの小さな分子鎖間の相互作用の関与が大きいであろう(図2-1(C))。均質な連続体の体積弾性率を独立にそれを調整するのは難しく、現在そのような試みも無いようである。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(β)のボイドを含む球体を考える。それに膨張応力(σ_p)が作用したとき、このボイドを

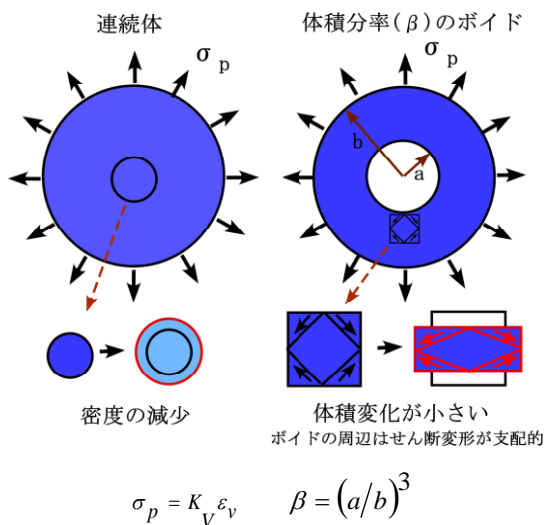


図5-1 ボイドを含む球体の体積弾性率

含む球体の体積ひずみ(ε_v)に対する膨張応力(σ_p)は

$$\sigma_p = \frac{4G}{3} \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \varepsilon_v \quad K_V = \frac{4G}{3} \left(\frac{1}{\beta} - 1 \right) \quad (5.1)$$

のようになる。このボイドを含む球体の体積ひずみに対する膨張応力の比、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はボイドの導入により、ボイドの体積分率(β)が増加すると急速にK_Vが大きく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体積変形支配の変形からボイドの周りの純せん断変形が支配的なボイドの拡張の形式に変化したことに由来する。

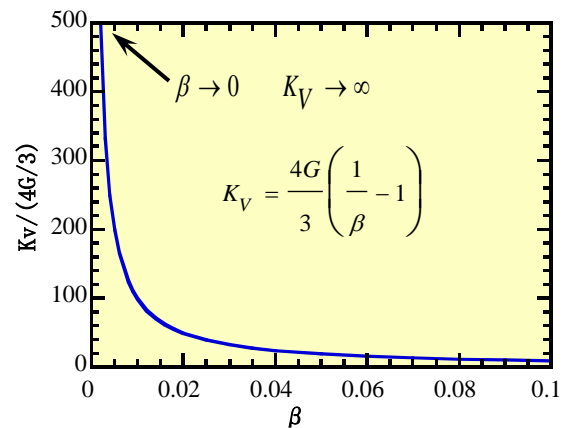
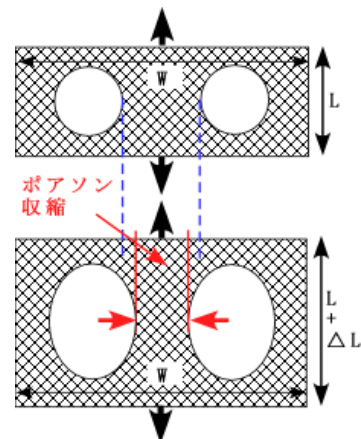


図5-2 ボイドによる体積弾性率(K_V)の緩和

体積弾性率が無限大でポアソン比が1/2であっても、ボ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。例えば、純粋伸張、あるいは図1-10の平面ひずみでの切り欠きの先端の連続体の変形はひずみの拘束により見掛けの弾性率が式1-11に示すように体積弾性率に依存して高い値となる。その様な連続の固体に均一に分布するボイドがあると図5-3に示すように膨張応力によりボイドの周辺では



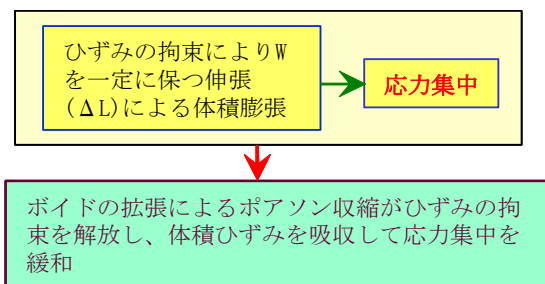


図 5-3 ひずみの拘束の解放による応力集中の緩和

せん断変形が起りボイドの拡張が可能となる。その結果、ボイドの拡張に必要な体積弾性率は図 5-2 に示すように大きく緩和するので応力集中は小さくなる。ボイドによる体積弾性率の緩和の効果はボイドの密度の低い範囲で極めて大きい。

M. Drass はボイドの含有量による弾性率の変化を森-田中の平均場理論を適用して検討し、ここで紹介した結果と同様な結論を指摘している⁵³⁾。

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を伴う応力集中についてもその基本的な機構は成立する。図 5-4 は図 2-45 で有限要素法解析により検討したボイドからの不安定変形によるクレイズの形成においてボイドを含む塑性領域の先端の応力分布にボイドの含有量が及ぼす効果を示す。0.5mm の先端半径の切り欠きの三点曲げ試験を想定し、変位が 1.0mm での応力分布を比較した。ボ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。

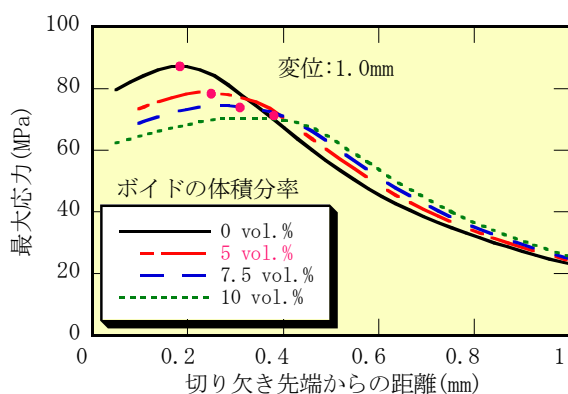


図 5-4 ボイドによる応力集中の緩和についての有限要素解析による検討 (配向硬化が小さい場合の解析)

ボイドの存在は塑性領域の応力集中を緩和させるが、図

5-4 に示す検討例の場合には 2 章 2.3 で検討したように負荷が進行し、ボイドの拡張による弾性ひずみエネルギーの解放の速度 ($\partial U_E / \partial v$) がボイドの拡張に必要とするエネルギーの変化率 ($\partial U_P / \partial v$) を上回ると塑性不安定が優先し、クレイズが形成される。高分子材料は塑性変形により分子鎖は最大主応力方向に配向する。一般に降伏応力はこの配向の程度が増加するに伴い増加を起し、いわゆる配向硬化を示す。2 章 1.3 の配向硬化で検討したように多くの高分子材料の真応力-ひずみ関係は、降伏後にひずみの増加に伴い大きく降伏応力が増加していることがわかる。この降伏応力の増加はボイドの拡張に必要な塑性エネルギーの変化率 ($|\partial U_p / \partial V|$) を大きくするのでひずみの不安定な集中を抑制すると期待出来る。図 5-5 (a) に示すように降伏後の配向硬化を線形とし、その傾きを変化させ、配向硬化の大きさがボイドを含む塑性変形の安定性に及ぼす効果を検討した結果を図 5-5 (b) に示した。配向硬化の程度が高くなるに従って、不安定な局所塑性変形の起きる変位が増大している。図 5-6 に検討した配向硬化の中で最も高い値を持つ場合について切り欠き先端に形成される塑性領域の形態を示した。ボイドを含む塑性領域が安定して拡大していることを解析は示している。図 5-7 は最も高い配向硬化

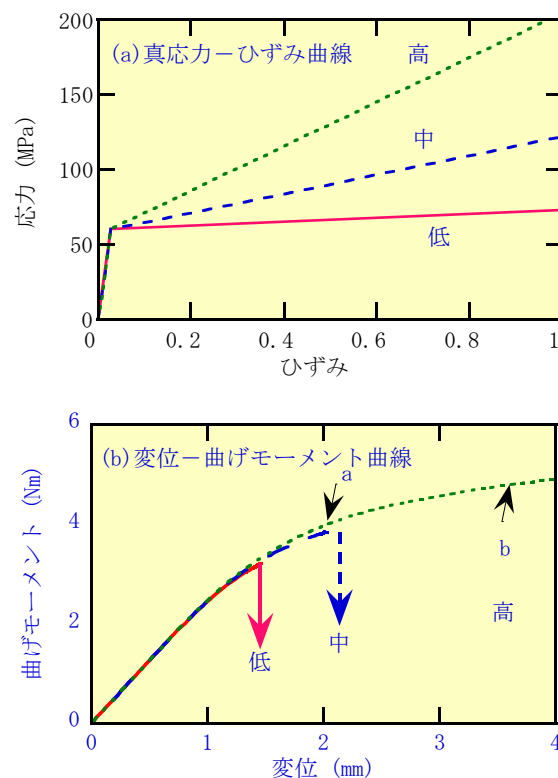


図 5-5 配向硬化がボイドを含む塑性体の塑性変形の安定性に及ぼす効果(ボイドの含有量; 5 vol %)

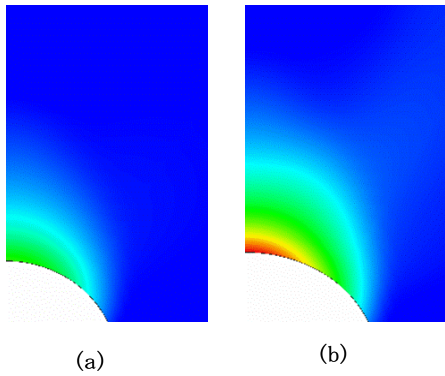


図5-6 最も高い配向硬化を持つ場合について切り欠きの先端に形成された塑性領域の変形過程

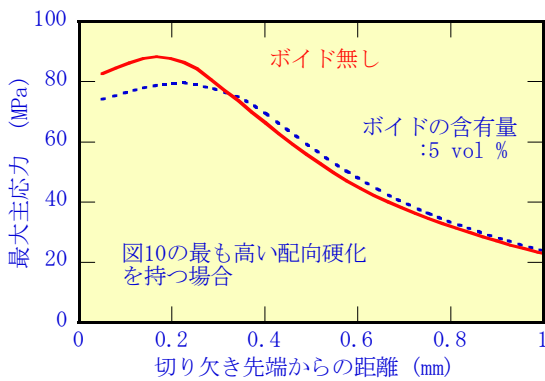


図5-7 ボイドによる切り欠き先端の応力集中の緩和

を持つ場合について切り欠き先端に形成された塑性領域の応力集中を示す。安定なボイドの形成は局所塑性領域の先端に発生している応力集中の緩和に寄与している。

均一に一樣に分散したボイドの形成によりタフネスが改善される機構を説明した。ボイドは変形の安定性は相反する効果を持つことに注意する必要がある。その効果を図5-8に示す。ボイドの形成は図5-3に示すようにひずみの拘束の解放による応力集中の緩和により蓄えられる弾性ひ

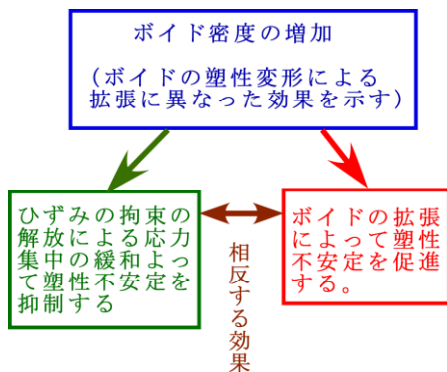


図5-8 変形の安定性に関するボイドの相反する効果

ずみエネルギーを小さくする。その結果、塑性不安定が抑制されるのでボイドの拡張を安定化する。その一方、ボイドの拡張はその体積分率を増加させ、拡張に伴う塑性ひずみエネルギーの変化率は低下するので、図5-8に示すようにボイドの密度の増加は塑性不安定を助長する。ボイドの拡張による塑性不安定の発生は配向硬化に依存するので、タフネスの設計ではマトリクス樹脂の配向硬化の大きさを考慮する必要がある。

ボイドの導入により体積弾性率を緩和し、その結果としてひずみの拘束が解放されてタフネスが改善された例を紹介する。図5-9(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5-9(b)は同様のブレンドのアイゾット衝撃強度を示した^{54,55)}。無添加のPVCはぜい性的に破壊するが、モディファイヤーの添加により破壊様式は全面降伏を起こし、延性に変わることが分かる。衝撃強度はそれと伴に大きく改善される。図5-10は切り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クス樹脂と比較して圧倒的にその強度が低

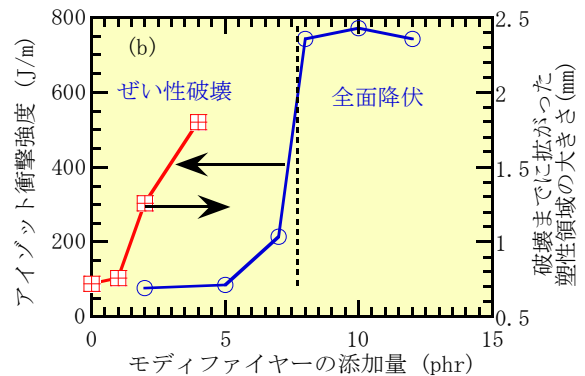
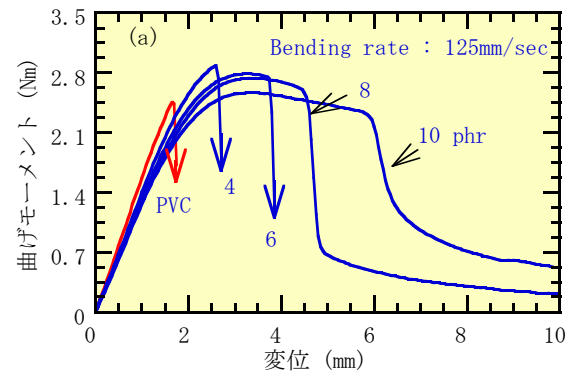


図5-9 PVCへのシリコンアクリルモディファイヤーのブレンドによるタフネスの改善 (a)変位-曲げモーメント曲線 (b)アイゾット衝撃強度

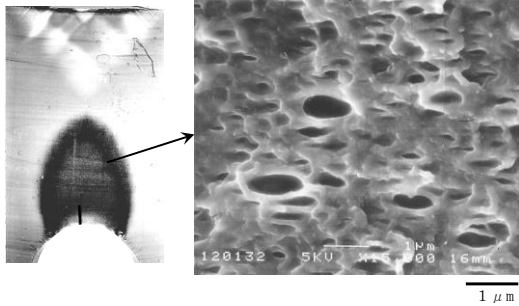


図5-10 シリコンアクリルモディファイヤーをブレンドされたPVCの切り欠き先端に形成された塑性領域とボイド

いので、ボイドが優先して形成される。図2-35において検討したようにこのボイドの塑性変形による拡張は式(2-12)の条件、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い場合($|\partial U_p / \partial V| > |\partial U_e / \partial V|$)には安定である。切り欠きの先端に形成された塑性領域の形状は図2-53に示した塑性変形により形成されたボイドを含む結晶性高分子が高い温度で安定に変形したそれと同じである。いずれの場合も、ボイドを含む塑性領域が切り欠きの先端で、安定に広がることを示している。

上記のボイドによるひずみの拘束の解放の解説は弾塑性体の高分子材料を念頭に置いている。弾塑性体の構成関係は非線形である。勿論ゴムもまた似たような非線形の構成関係を持つので、ボイドによるひずみの拘束の緩和によって応力集中は減少する。2章の図2-40示したPancakeの試験片を用いた引張り試験では、強いひずみの拘束により変形の初期では極めて高い剛性を示すけれど、ボイドの形成によりひずみの拘束が開放され、応力の増加が抑制され、破断の変位が大きくなることが明確に示されている。

5.1.1 ボイドの分散状態が塑性不安定に及ぼす影響

エラストマーの強度が低く、負荷により容易にそこからボイドが一様に形成される場合を想定して、形成されたボイドによるひずみの拘束の解放によりタフネスが改善される機構を解説した。現実のブレンドではエラストマーの分散相はその大きさあるいはその配置には分布を持っている。マトリックス樹脂にブレンドされたエラストマーはせん断流動により引き延ばされ、図5-11に示すように小さく分割する。しかしそれと同時に分割されたエラストマーの流動場での相互作用によりそれが合一することも同時に起きる。その結果、分散相は大きさ、そして配置に分布を

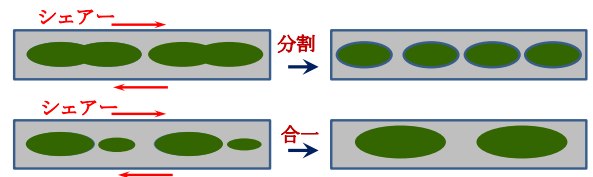
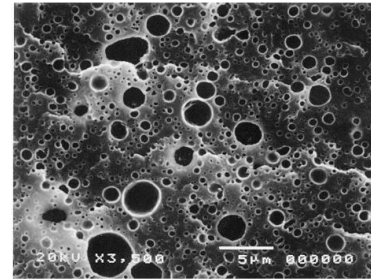


図5-11 ブレンドしたエラストマーのせん断流動による分割と合一のモデル

マレイン酸で変性したSEBSの Nylon66における分散状態



Nylon66/M-SEBS (80/20)
分散相の体積分率=21.26%
(エッチングによりエラストマー相を除去)

図5-12 マレイン酸で変性したSEBSをNylon66に一軸押し出し機を用いてブレンドしたときの分散状態

持つことになる。勿論それらから形成されるボイドの大きさ、配置も分布を持つであろう。図5-12はマレイン酸で変性したスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー(SEBS)をNylon66に一軸押し出し機を用いてブレンドしたときの分散状態を示す。ブレンド試料を液体チッソ中で破断し、その表面をキシレンでエッチングしてSEBSを除去した面を観察している。分散相の大きさそしてその距離は大きな分布を持つことが分かる。ボイドの拡張の塑性不安定条件($|\partial U_p / \partial V| > |\partial U_e / \partial V|$)が図5-13のように局所的に満足されたとき、そこに塑性ひずみが集中したクレイズの形成が導かれ、その不安定が持続すれば破壊が起きる。このボイドの拡張の塑性不安定条件はその分布の状態に依存すると察推される。現実のエラストマーのブレンドでは、 $Wu^{56)}$ によって分散粒子間の距離がタフネスに及ぼす効果あるいは分散粒子の大きさの分布⁵⁷⁾がタフネスに及ぼす効果が検討されている。分散粒子の大きさ、粒子間の距離の分布を考慮した変形の力学的な検討が複合材料を中心に幾つか提案されている。しかし解析的な構成方程式を求めるには困難を伴い、定量的な予測は難しいのが現実である。ボイドの分散状態の分布がボイドの塑

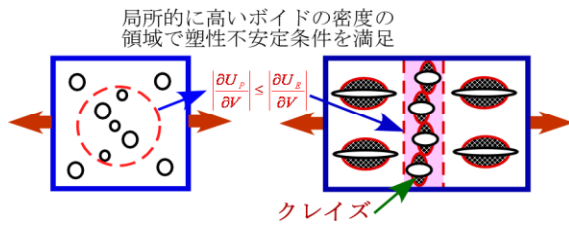


図 5-13 ボイド密度の不均一分布によるクレイズの形成モデル

性的拡張の安定性に及ぼす機構の検討をボイドの径の分布そしてボイド間の距離の分布を出来るだけ簡素にモデル化し、一軸伸張の変形で検討することは比較的容易である。勿論この場合のひずみの拘束は小さいので、ボイドの拡張は強いひずみの拘束の場合と比較して安定であるが、それらの効果の本質を検討することは可能であろう。ボイドの不均一な分布が塑性変形の安定性に及ぼす効果を一軸引っ張りの変形での検討により解説する⁵⁸⁾。

図 5-14(a) はボイドの中心間の距離 (d) が一定でボイドの径に分布がある場合のモデルを示す。ボイドの径に分布を持つ場合を表すために、中心にあるボイドの半径 (r_1) を増加させ、ボイドの体積率が変化しないように隣のボイドの半径 (r_2) を変化させる。図 5-14(b) はボイド径 (r) が一定で、配置が不均一に分布するときのモデルを示す。分散状態の変化は真ん中のボイドを一方のボイドに段々近づけることによって、ボイド間距離に分布を持つモデルを表す。ボイドの体積率は一定の 9.5 vol % として図 5-15 に示す弾塑性変形の応力-ひずみ曲線を用いて一軸引っ張り変

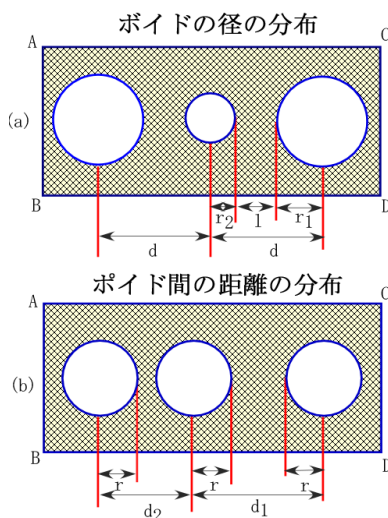


図 5-14 ボイドの分散状態のモデル

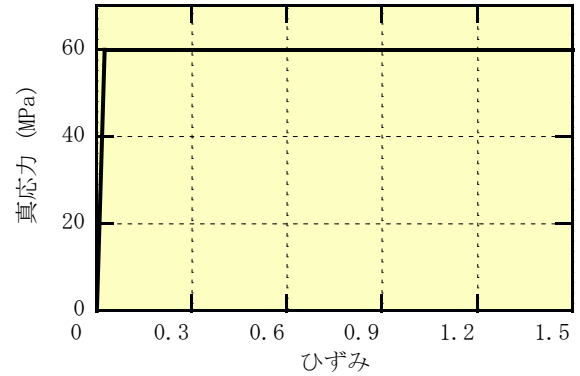
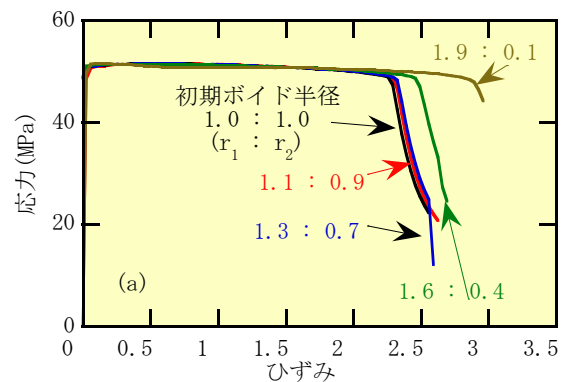


図 5-15 解析に用いた弾塑性体の真応力-ひずみ関係

形における塑性不安定が起きるひずみにボイドの分散状態が及ぼす効果を解析する。分散した多数のボイドの塑性変形による拡張の安定性の解析には適切なボイドの分布の対称性と境界条件を設定する必要がある。解析は図 5-14 のモデルのボイドが対称に分布することを仮定し、AB そして CD の面の負荷による変形は拘束され、連続性を維持する。

ボイド間の距離が一樣で径の分布が塑性変形によるボイドの変形の不安定性に及ぼす効果を検討するために、中心にあるボイドの径 (r_1) を増加させたときの応力-ひずみ曲線を図 5-16(a) に示す。 r_1 のボイドの径が増加するとき塑性不安定によって降伏応力が急速に低下を起す引っ張りひずみは、ボイドの径の変化が小さいときにはほとんどその変化は検出されない。 r_2/r_1 が 0.4/1.6 程度に変化すると塑性不安定が起きるひずみが増加することが分かる。図 5-16(b), 図 5-16(c) はひずみの増加に伴うボイドの体積分率とリガメントの比 ($1/(r_1+r_2+1)$) の変化に及ぼすボイドの径の分布の影響を示す。いずれも r_1 の小さいときその変化は小さく、 r_2/r_1 が 0.4/1.6 になるとボイドの体積分率の急速な増加、そしてリガメント距離の急速な減少が起きるひずみは大きくなる。図 5-17 は $r_2/r_1=0.1/1.9$ の



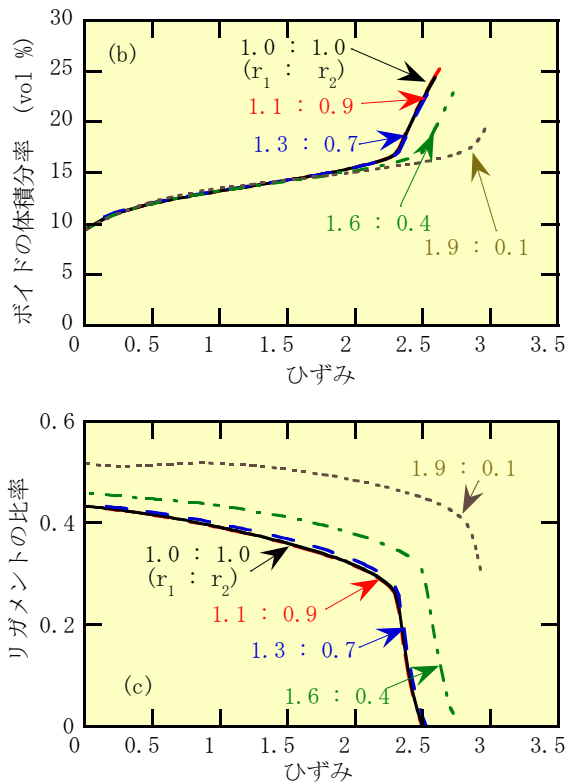


図 5-16 ボイド間の距離が一樣で径に分布を持つボイドの一軸引っ張り変形の解析 (a) 応力-ひずみ曲線 (b) ボイドの体積分率 (c) 1 リガメントの比率

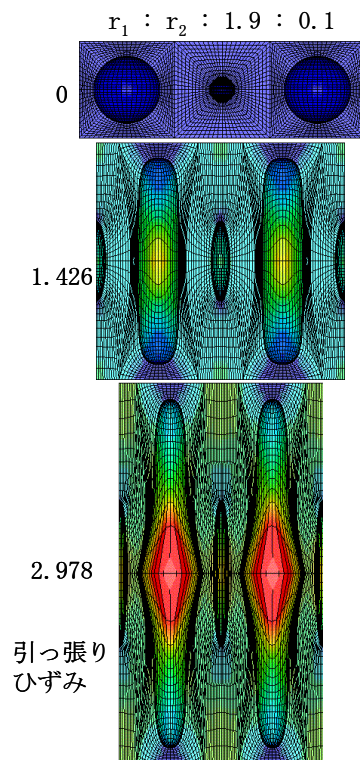
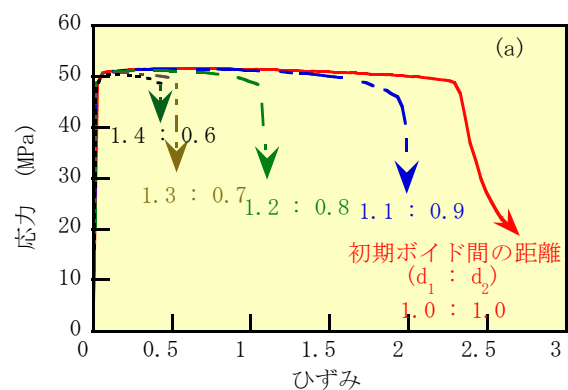


図 5-17 ボイドの径に分布を持つ場合の一軸引っ張りのボイド変形過程

ときの変形過程の解析結果を示す。ボイドの径が均一の場合、不安定変形は隣のボイドとの間でネッキングに似た局所的な細化により開始するが、ボイドの径の比 (r_2/r_1) が小さくなると楕円状のボイド間で起こる局所的な細化は小さい径のボイドとの間よりむしろその隣の大きな径のボイド間同士で起きる傾向に変化する。小さなボイドがボイドの塑性変形の不安定に寄与する程度は小さくなる。伊地知らは耐衝撃性ポリスチレンの変形過程の検討において、分散粒子に分布を持たせることによってタフネスが改善されることを報告している⁵⁷⁾。解析の結果はその機構を示唆している可能性がある。

径が一定でボイド間の間隔に分布がある場合の変形の安定性を検討する⁵⁸⁾。図 5-14 に示す 3 つのボイドが等間隔で配置されているとき $d_1:d_2 = 1.0:1.0$ とする。この中心のボイドがずれると距離に不均一性が現れこの比は変化する。このときの不均一性の増加に伴い、一軸引っ張り変形における塑性不安定の起きるひずみの変化を解析した結果を図 5-18 (a) に示した。図 5-18 (b) はこのときのボイドの占める体積ひずみの変化を示す。ボイドの配置が対称状態からずれ、一方のボイドに近接するに従って、等間隔であるモデルに比べて小さな伸びで塑性不安定が起きることが分かる。同じボイドの体積分率であっても分散状態が悪くボイド間の距離が短いところがあると小さな変位で塑性変形は不安定になりやすいことが分かる。図 5-19 は $d_1:d_2 = 1.2:0.8$ の場合の変形過程を示す。近接したボイド間の局所的な細化によりこの二つのボイドの変形は不安定となる。一方、反対側の離れたボイドの間ではこの段階では不安定変形には至っていないことが分かる。しかしその後の急速な応力の減少は、近接した二つのボイドの不安定変形が急速に離れたボイドにも波及することを示唆している。体積分率が同じボイドであっても分散状態が悪くボイド間距離が短いところがあると小さな変位で塑性変形によ



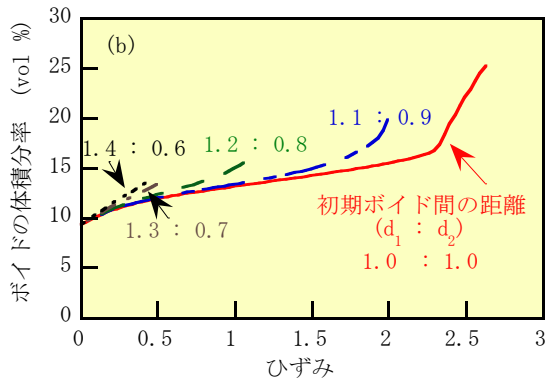


図5-18 径が一定で、ボイド間の距離に分布を持つ場合の一軸引っ張り変形の解析 (a)応力-ひずみ曲線 (b)ボイドの体積分率

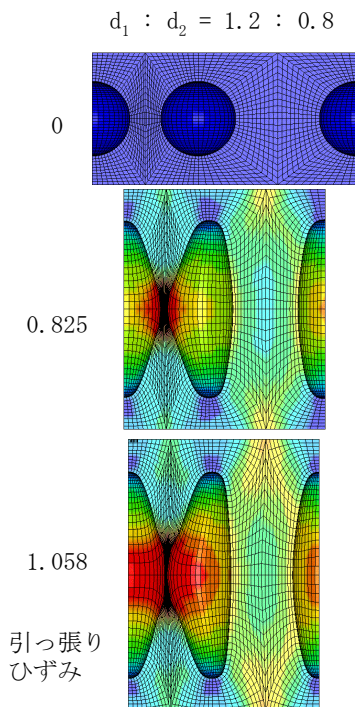


図 5-19 ボイド間の距離に分布を持つ場合の一軸引っ張り変形の過程

りボイドの変形は不安定になりやすいことが分かる。この解析結果は5章2.6で示す粒子径が一定のモディファイヤーの分散状態が均一になるとき、その破断伸度が改善される機構をよく説明している。

エラストマーのブレンドにおいてボイドの大きさの分布が延性あるいはタフネスに及ぼす影響は比較的小さい。一方、位置の分散性の影響は大きく、高い延性あるいはタフネスを発揮するには粒子間の距離の分布は可能な限り均一であることが望まれる。

5.1.2 Gurson モデルを用いた非線形弾塑性解析によるポリマーアロイのタフネスの予測

エラストマーからのボイドの形成を主要な機構としたタフネスの発現機構は、著者以外にも Backnall⁵⁰⁾などによっても検討が進められている。ひずみの拘束の解放とボイドの塑性変形の安定性を基礎とするポリマーアロイのタフニングの定量的な検討は有限要素法による非線形弾塑性解析が有効であろう。POMを対象として3章3でボイドの形成を伴う結晶性高分子材料の非線形解析をGurson モデルを用いて検討した。同様な検討はボイド形成の核としてのエラストマーをブレンドしたポリマーアロイにおいてももちろん可能である。図5-20(b)は5 wt %のマレイン酸変性スチレンエチレンブタジエンスチレン共重合(M-SEBS)をブレンドしたPCのU字型切り欠き試験片の変位-曲げモーメント曲線と図5-20(a)の真応力-ひずみ関係を用い、Gurson モデルを用いて計算した変位-曲げモーメント曲線の比較を示す。計算結果は実験結果より明らかに低い変位で塑性領域の先端のボイド領域が塑性不安定条件を満足

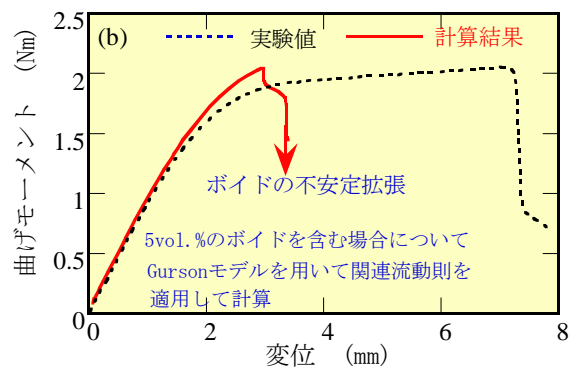
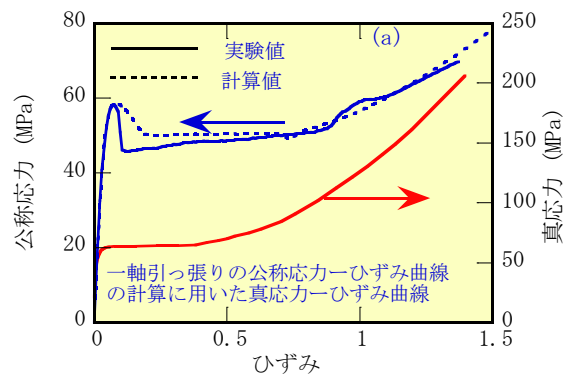


図 5-20(a) 一軸引っ張り試験の公称応力-ひずみ曲線へのフィティングより推定した PC の真応力-ひずみ関係 (b)Gurson モデルを仮定した計算した U 字形切り欠き試験片の三点曲げ試験における変位-曲げモーメント曲線の実験との比較

して、局所的にひずみの集中化が起き、破断に至ることを予測している⁶⁰⁾。計算に用いた真応力-ひずみ関係で示される程度の配向硬化ではボイドの変形の安定化は出来ないことを示している。その一方、用いたPCの真応力-ひずみ関係は一軸引っ張りの公称応力-ひずみ曲線をおおよそ予測出来ることを示している。この仮定での計算は膨張応力の下でのボイドの拡張の不安定性を予測出来ないことを示している。POMでの検討において、一軸引っ張り試験から推定した真応力-ひずみ関係を最も良く再現するように求められた図3-18(a)のボイドを含まない真応力-ひずみ関係を用いて計算された図3-19の体積ひずみは実験値より大きいことを示している。一軸引っ張り試験から推定した降伏条件を3次元に拡張して計算したボイドの体積変化は過大評価をもたらすことを示唆している。

5.1.3 修正 Gurson モデルによるポリマーアロイのタフネスの予測

高分子材料の降伏後のひずみの増加によって起こる配向硬化には分子鎖間の絡み合いが関与していると考えるのは妥当であろう。図5-21は絡み合いを持つ高分子材料の変形モデルを示す。一軸方向のみに応力が加わり、あるひずみに到達した場合を考える。この変形により絡み合い間の距離は広がり分子鎖は緊張する。この縦ひずみと同じ変位を引っ張り方向と垂直方向にあるひずみで固定された変形を考える。この場合絡み合い間の距離は一軸引っ張りより大きくなり、絡み合い間の分子鎖に生じる緊張は一軸引っ張りの場合より大きくなるであろう。このような検討は図5-22に示すように、変形が二軸の場合の塑性変形による配向硬化の速度は一軸変形の硬化をMisesの降伏条件を用いて形式的に二次元に拡張した場合と比較して高い値を持つと推測出来る。非線形の有限要素法による弾塑性解析では、多くの場合塑性ポテンシャルにMisesの条件を用い、ひずみ増分理論に従って解析が実施される。ひずみの増加により降伏応力が増加するときこの降伏条件の降伏曲面は図5-23の破線で示される。この降伏曲面では図5-21に示す高分子材料のように分子鎖の2軸の緊張による降伏応力のさらなる増加を表すことは出来ない。高分子材料の2軸変形におけるひずみの増加による配向硬化ではMisesのそれとは異なる図5-23の実線で示すような適切な塑性ポテンシャルを導入する必要がある。非晶性ガラス状高分子の2軸の高いひずみでの配向硬化を考慮した構成式はゴム弾

性を拡張したBoyceの提案した構成式がある¹⁰⁾。

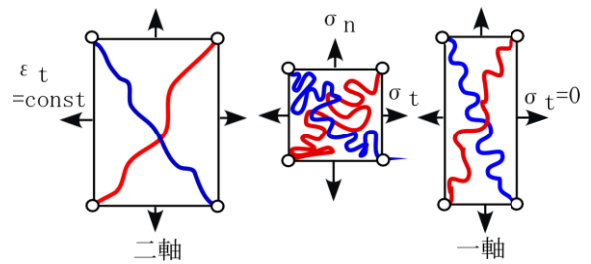


図5-21 高分子鎖の絡み合いモデルを基礎とした高分子材料の変形様式による分子鎖に生じる張力の相違

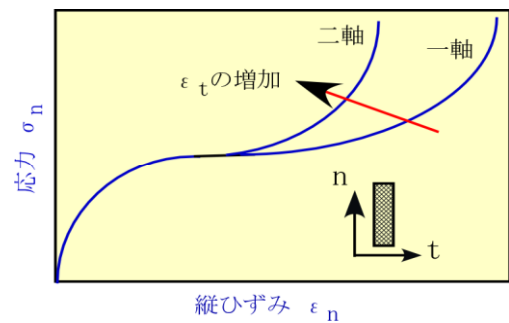


図5-22 高分子材料の変形様式による配向硬化の相違の概念

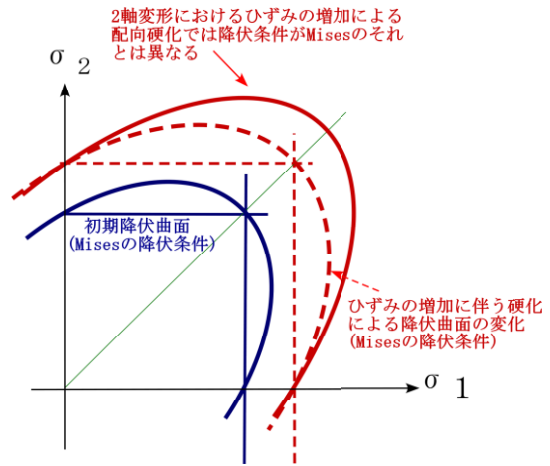


図5-23 2軸変形におけるひずみの増加による配向硬化での高分子鎖の緊張を考慮した降伏曲面

従来の二軸変形での配向硬化のGursonモデルによる設定では、体積増加の過大評価を招く結果となり、実現の体積変化を適切に再現することはできない。ボイドの体積変化の抑制を表現するための修正Gursonモデルを提案する。Gursonモデルを修正してボイドの拡張を抑制する簡

易的な方法を紹介する。微小変形，有限塑性を考慮し変形速度テンソル \mathbf{D} を弾性部分(\mathbf{D}^e)，塑性部分(\mathbf{D}^p)に分解し次のように定義する。

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^e + \mathbf{D}^p \quad \text{----- (5-2)}$$

変形速度テンソルの塑性部分 \mathbf{D}^p の方向成分には，一般的に降伏曲面の法線方向に塑性ひずみが発達するという関連流動則(associated flow rule)が用いられる。しかしながら従来の関連流動則では，体積増加の過大評価を招く結果となり，関連流動則では実現象の体積変化を適切に再現することはできない。そこでボイドの体積変化の抑制を表現するために簡易的な方法として非関連流動則(nonassociated flow rule)を導入する⁶¹⁾。ポリマーブレンド内部のボイドの成長を考慮したGursonモデルに静水応力依存を考慮したLazzeri & Bucknallによる提案を参考にして次式の塑性ポテンシャル関数を導入する⁵⁹⁾。

$$\Phi_p = \frac{\bar{\sigma}_e^2}{\sigma_F^2} + \frac{\mu_p \bar{\sigma}_m}{\sigma_F} \left(2 - \frac{\mu_p \bar{\sigma}_m}{\sigma_F} \right) + 2Q_p f \cosh \left(\frac{3\bar{\sigma}_m}{2\sigma_F} \right) \quad \text{----- (5-3)}$$

変形速度テンソル \mathbf{D}^p はこの塑性ポテンシャル関数 Φ_p を応力で微分することにより得られる。 μ_p 母材の体積増加を制御する係数で、実験から定められる。ここで

$\bar{\sigma}_e = \sqrt{3(\bar{\sigma} : \bar{\sigma})/2}$ は相当応力であり， σ_F は静水応力を考慮した母材の流れ応力， $\bar{\sigma}_m = \bar{\sigma} : \mathbf{I}/3$ は背応力を考慮した平均応力， f はボイド含有体積率である。また定数 Q_p は次式

$$Q_p = Q_{p0} \exp(-Q_{p1} \epsilon^p) \quad \text{----- (5-4)}$$

により定義される。 Q_{p0} ， Q_{p1} は定数で、実験から定められる。 Q_p を等価ひずみの増加に伴い図5-24のように次第に0に漸近させることで，ボイドの成長を抑制させ，体積変化が減衰する。PC/M-SEBSブレンドの一軸引っ張り試験における公称応力-ひずみ曲線の計算結果と実験との比較を図5-25に示す。一軸引っ張り試験によって求められた公称応力-ひずみ曲線に最も良く適合するようにパラメータ Q_{p0} ， Q_{p1} を設定した。 Q_{p0} は1.3， Q_{p1} は5.0である。図5-26はこの推定値を用いてU字形切り欠き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の計算結果と実験の比較を示す。二軸伸張によるボイドの拡張を非関連流動則を用いて抑制することにより，ボイドの変形が不安定条件を満たす変位が大きくなり，実験値との良い一致が得られることが分かる。

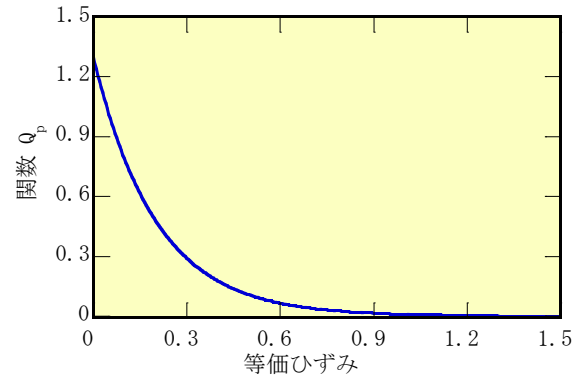


図5-24 関数 Q_p の等価ひずみによる変化

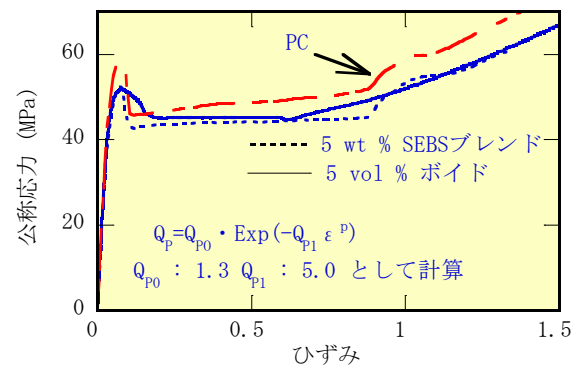


図5-25 ボイドの拡張を非関連流動則を用いて抑制した場合のU字形切り欠き試験片の三点曲げ試験における変位-曲げモーメント曲線の計算結果と実験との比較

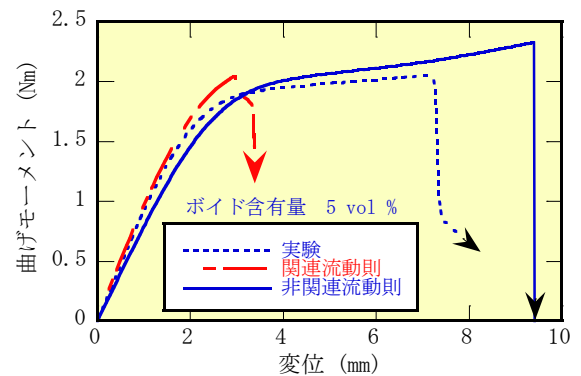


図5-26 ボイドの拡張を非関連流動則を用いて抑制した場合のU字形切り欠き試験片の三点曲げ試験における変位-曲げモーメント曲線の計算結果と実験との比較

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の少ない構造を作る必要がある。図5-27は架橋の密度の

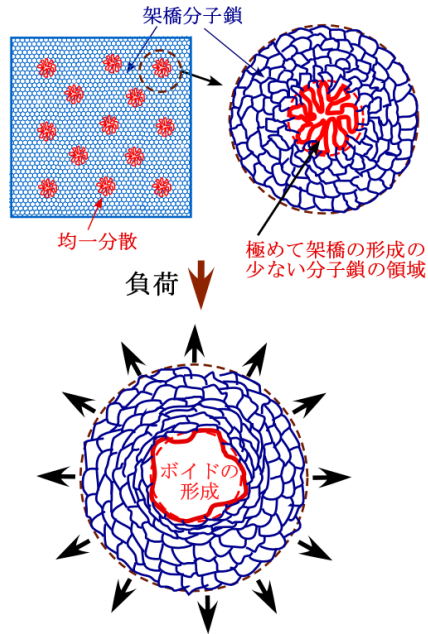


図 5-27 架橋密度の低い領域でのボイドの形成モデル

低い領域を均一に分散させたモデルを示す。架橋間を構成している分子鎖間の凝集力が小さく調整出来れば、ボイドはそのような領域から低い応力で形成出来るであろう。架橋間の分子鎖の長さを、ボイドが体積弾性率を緩和するのに必要な大きさまで拡張出来るように設定すれば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、分散相から形成された多数のボイドが観察されている。その結果として、本書で解説したひずみの拘束の解放の機構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図 5-18 から分かるように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。その例としてシリコン・アクリルモディファイヤーを用いたポリ塩化ビニールのタフニングを紹介しよう⁵⁴⁾。表 5-1 にその組成と、それに対応する弾性率と強度を示す。モディファイヤーからのボイドの形成応力は実測した弾性率(E)から、 $5E/6(5G/2)$ として推定した(2.2.1.2 参照)。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 5-28 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

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 Silicone/Acryl/AMA/MMA	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

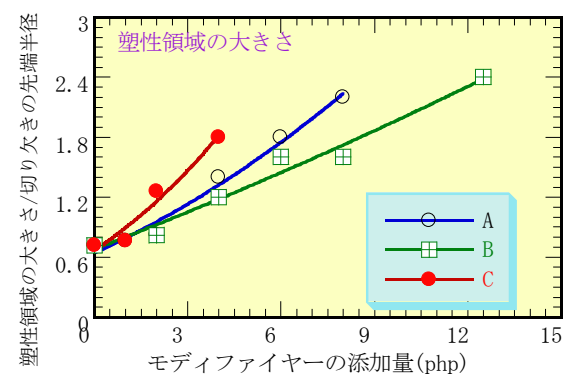
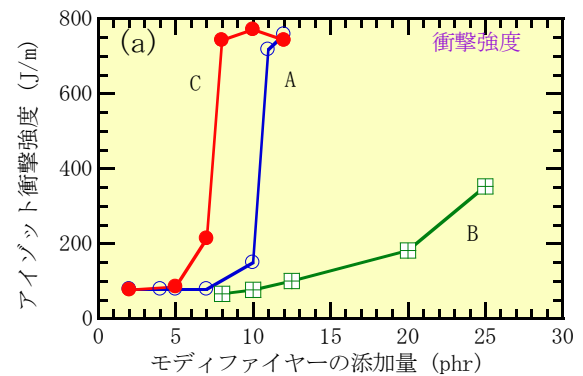


図 5-28 PVC にブレンドしたシリコン・アクリルモディファイヤーの強度が衝撃強度に及ぼす効果

添加量で効率良く衝撃強度が改善される(図 5-28a)。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大きく広がる事が分かる(図 5-28b)。それはボイドの形成応力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、ボイドの塑性変形による安定した拡張の条件 2-12 式が容易に満足されることによる。

分散相の強度とブレンドに形成されるボイドの密度の対応を示すデータがあると、ひずみの拘束の解放の機構を実感し易い。切り欠きの先端に発生したボイドの形成密度を直接調べるのは大変であるが、一軸引っ張り試験において体積膨張を調べると、ボイドの形成が起きやすいプラスチックほど大きな体積膨張を示す。図 5-29 にその例を示した²⁰⁾。ABS、メチルメタクリレート-スチレンブチレン共重合(MBS)と強度の異なる 2 種類のエステル系エラストマーをブレンドしたポリブチレンテレフタレート(PBT)の一軸引っ張り試験での体積ひずみの比較を示す(図 5-29b)。最も強度の低い MBS をブレンドした PBT が最も体積ひずみの増加が大きく、エラストマーの応力-ひずみ曲線から推測される強度と全く一致して変化することが分かる。これ

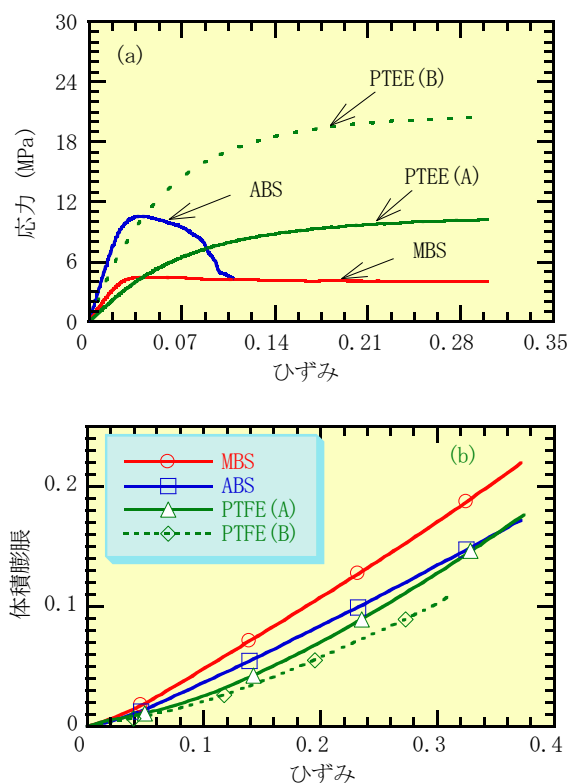


図5-29 エラストマーの強度がそれをブレンドしたPBTの体積膨張に及ぼす効果

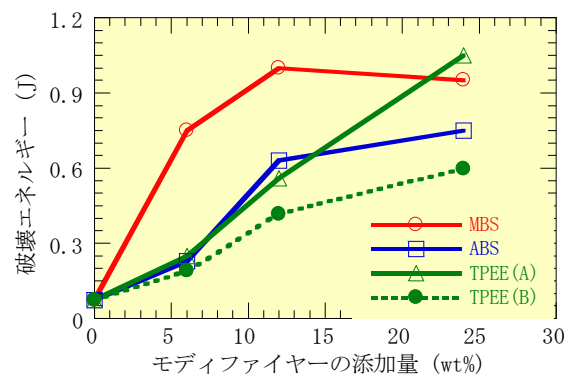
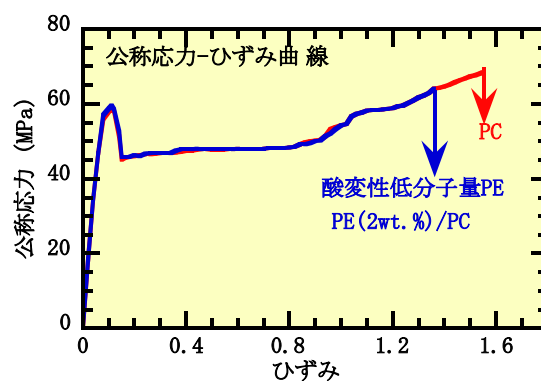


図 5-30 モディファイヤーの強度が PBT でブレンドのタフネスに及ぼす効果

らのブレンドの切り欠きを持つ三点曲げ試験の変位-曲げモーメント曲線から求めた破断エネルギーのエラストマーの添加量による変化を図 5-30 に示した。大きな体積膨張が観察されるブレンドほど明確に効率の良いタフネスの改善がなされていることが分かる。

図 5-2 のボイドの体積分率による体積弾性率の変化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を示唆している。図 5-31 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 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検討した結果を示す。酸変性低分子量 PE の添加量が少ないのでブレンドした PC の応力-ひずみ曲線は PC と比較して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、破断の変異は大きく改善される。図 5-32 は全面降伏した試料の切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。少量のボイドの形成による体積弾性率の低下が、PC のタフネスを大きく改善することが確かめられた。



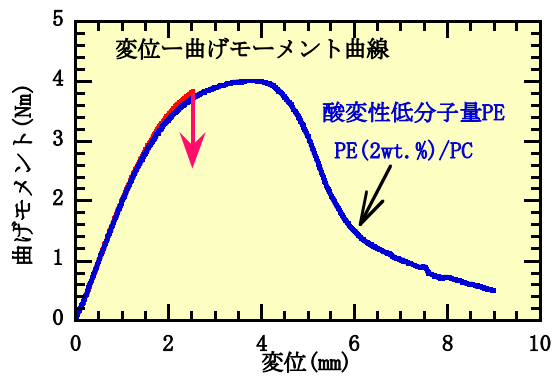


図 5-31 酸変性低分子量 PE を 2% 添加したブレンド PC のタフネス

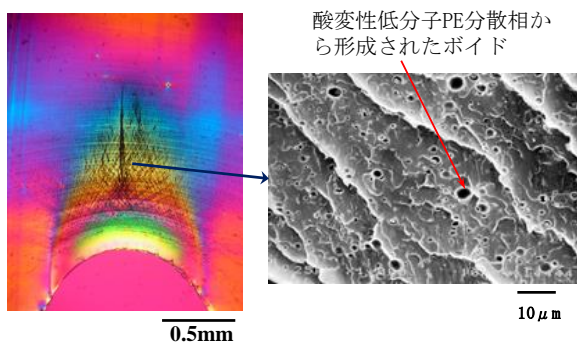


図 5-32 酸変性低分子量 PE の分散相を含む PC の全面降伏での塑性領域とその分散相から形成されたボイド。酸変性低分子量 PE の添加量 2wt. %

勿論、強度の小さな改質剤の樹脂への少量の添加は、高速変形における樹脂のぜい性化の抑制にも有効である。図 5-33 は 2wt. % の酸変性低分子量 PE を添加したナイロン 6 シートの 10m/sec での打ち抜き試験での反力-変位曲線、図 5-34 はそのときの破壊シートの形態を示す。高速変形で

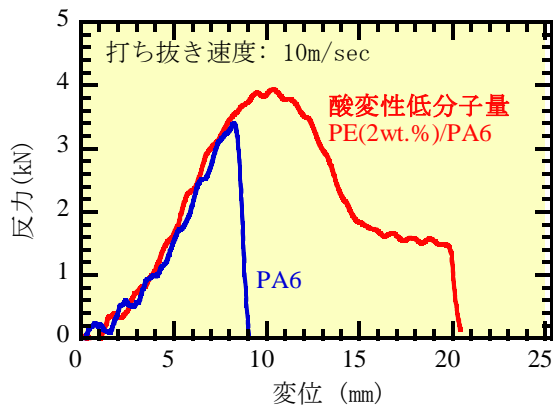


図 5-33 少量(2wt. %)の酸変性低分子量 PE の分散相を添加した PA6 シートの打ち抜き試験

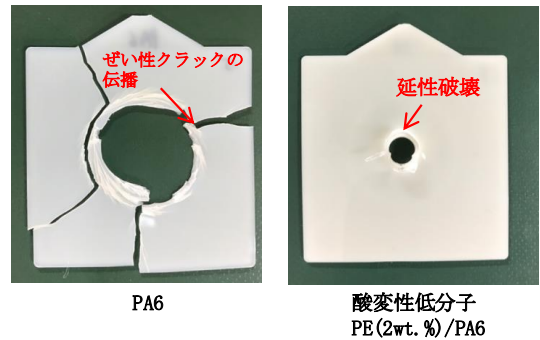


図 5-34 少量(2wt. %)の酸変性低分子量 PE の分散相を添加した PA6 シートの打ち抜き試験の破壊様式

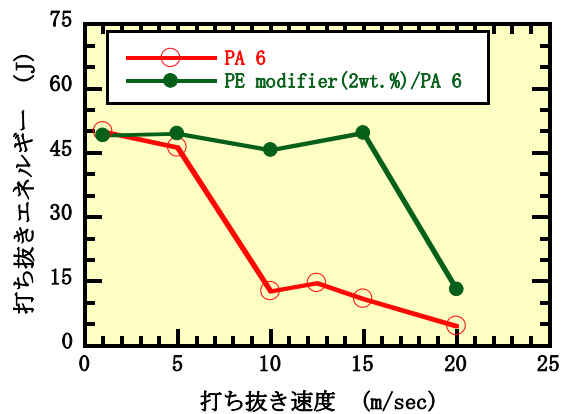


図 5-35 PA 6 および変性 PE を 2wt. % 添加した PA 6 シートの打ち抜き速度の増加に伴う延性-ぜい性転移の相違

破壊様式がぜい性的に変化したナイロン 6 は強度の低い改質剤の添加により、剛性はほとんど変化せず、タフネスの改善が成されたことが分かる。図 5-35 は打ち抜き速度の増加に伴うシートの破壊の延性-ぜい性転移を示す。変性 PE を 2wt. % 添加した PA 6 は速い変形速度まで延性変形が可能となることが示されている。

5.2.2 複合構造のエラストマーをブレンドした樹脂のタフネス

分散相のエラストマーが、複合構造を持つ場合がしばしば検討されている。例えば、PC への ABS の分散では、ABS はブタジエンとアクリロニトリルスチレン (AS) の複合構造であり⁶³⁾、その様な例はナイロン (PA6) に SEBS とポリフェニレンエーテル (PPE) のブレンドにも見ることが出来る。またブロック共重合 PP では分散相はコアシェル構造を持つことが知られている。多成分系の分散相のタフネスの発現機構を PA6 に SEBS と PPE をブレンドした場合につ

いて解説する。

分散相を構成する成分がタフネスに及ぼす効果を明らかにするために、PPE のみを PA6 に分散させた場合とこのブレンドに SEBS の分率を変化させて添加した場合についてのタフネスの変化を検討した。PPE には PA6 への分散性を良くするためにマレイン酸で変性してある。図 5-36 に PA6 に PPE のみを 50wt.% 添加した場合のタフネスと、PPE と SEBS を合わせて 50wt.% とし、SEBS の添加量を変化させた場合のタフネスの変化を示す。タフネスの評価は U 字型切り欠き試験片の三点曲げ試験による変位-曲げモーメント曲線で示す。PA6 に PPE をブレンドすることにより剛性は増加するがタフネスは低下する。それに SEBS を添加するとタフネスは改善され、SEBS の添加量が 5wt.% では全面降伏を起こす。図 5-37 はそのときの破壊の直前あるいは全面降伏で負荷を除いたときの塑性領域を示す。図 5-38 は PA6 と PPE のブレンドについて塑性領域の微細構造を示す。0.5 μm 程度の球状の粒子として PPE は均一に分散していることが分かる。切り欠きから広がる塑性領域の先端付近でマイクロクレイズの形成が確認され、それが不安定に伝播するとマクロなクレイズとなる。ぜい性破壊はこのマクロクレイズから始まると推察出来る。PPE 粒子内部あるいは界面にボイドの形成は観察されず、PPE 粒子はクレイズの形成に伴って PA6 樹脂と一緒に塑性変形していることを示す痕跡がある。この結果は PA6 と PPE の界面の親和性は良好ではなく離は起こらず、PPE は PA6 と一体になって塑性変形していることを示唆している。マイクロクレイズの形成までに広がる塑性領域の大きさは、PA6 と同程度かあるいは小さいので、PA6 と PPE のブレンドの弾性率

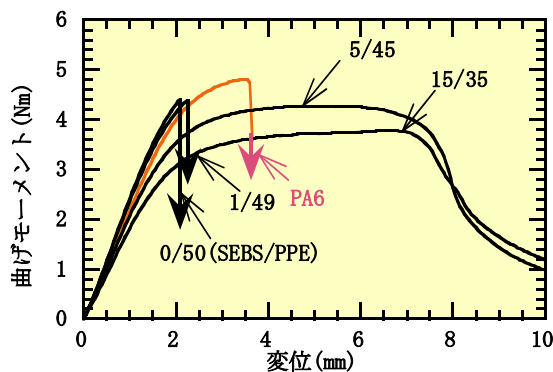


図 5-36 PA6 に PPE のみを 50wt.% 添加した場合と、PPE と SEBS を合わせて 50wt.% とし、SEBS の添加量を変化させた場合のタフネスの変化を U 字型切り欠き試験片の三点曲げ試験による変位-曲げモーメント曲線での評価

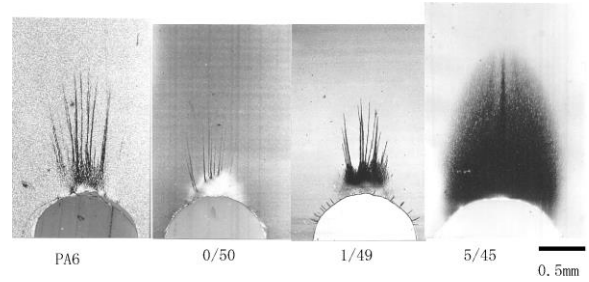


図 5-37 PPE と PA6 のブレンド^{*} に SEBS を添加したときの、添加量による切り欠きの先端に形成される塑性領域の変化 (破壊の直前あるいは全面降伏で負荷を除去)

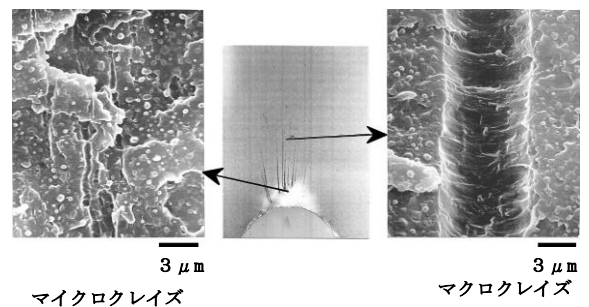


図 5-38 PA6 に PPE のみの添加したときの切り欠き先端に形成される塑性領域の微細構造

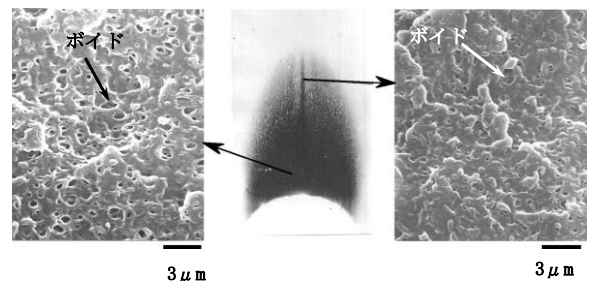


図 5-39 PA6 と PPE のブレンド^{*} に SEBS を 5wt.% 添加したときの切り欠き先端に形成される塑性領域の微細構造

は PA6 より大きく、マイクロクレイズの形成は容易にマクロクレイズの形成を導き、その結果このブレンドをぜい性破壊へと導く。図 5-39 は PA6 と PPE のブレンドに SEBS を 5wt.% 添加したときの塑性領域の微細構造を示す。SEBS は PPE との相溶性が高いのでそれは PPE 分散相の中に取込まれる。SEBS の強度は高くても 10MPa 程度であるので写真から明らかのように容易にボイドが形成され、それは塑性変形により拡大を起こし、ひずみの拘束を解放し、タフネスの改善を導く。一般に剛性の低いエラストマーのブレンド

ドはその剛性を低下させるが、エラストマーへの硬い樹脂の分散はそれを抑制する効果がある。そのような例はPCとABS にも見ることが出来、またコア層に硬い樹脂を含むコアシェル型の分散相にもこの効果は期待出来る。

5.2.3 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 ($|\partial U_p / \partial V| > |\partial U_e / \partial V|$) ことが必要である。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5-40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⁶⁴⁾。ひずみの増加に伴う配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5-41は5 wt%のM-SEBSを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、配向効果の速度が小さ

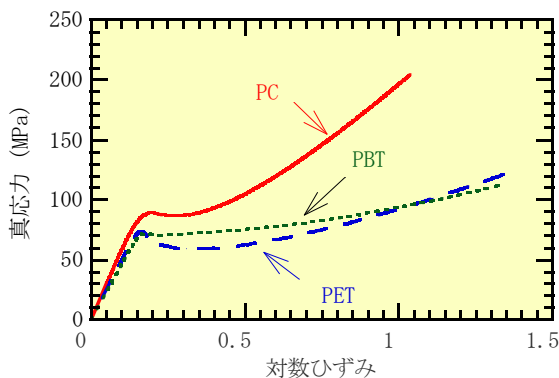


図5-40 平面ひずみ圧縮試験により評価したPC, PET, PBTの真応力-ひずみ曲線の比較

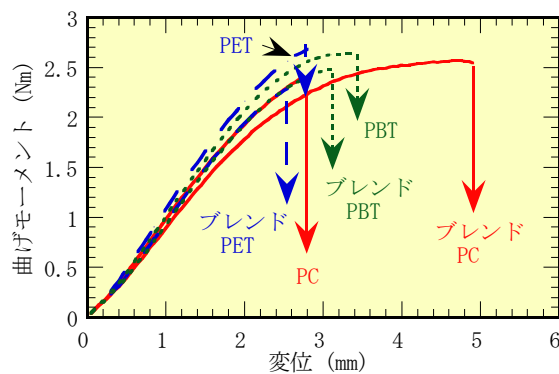


図5-41 マレイン酸変性SEBSを5 wt%PC, PET, PBTにブレンドしたときの変位-曲げモーメント曲線の比較

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。

5.2.3.1 部分架橋による配向硬化の調整⁶⁵⁾

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のである。図5-42(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。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5-42(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5-43(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5-44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

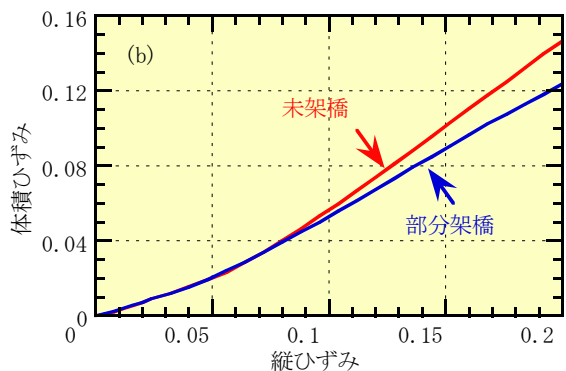
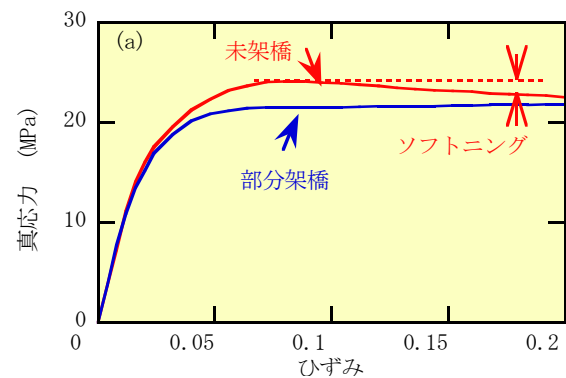


図5-42 部分架橋を導入したi-PPとエチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)のブレンドの(a)真応力-ひずみ曲線と(b)体積ひずみ

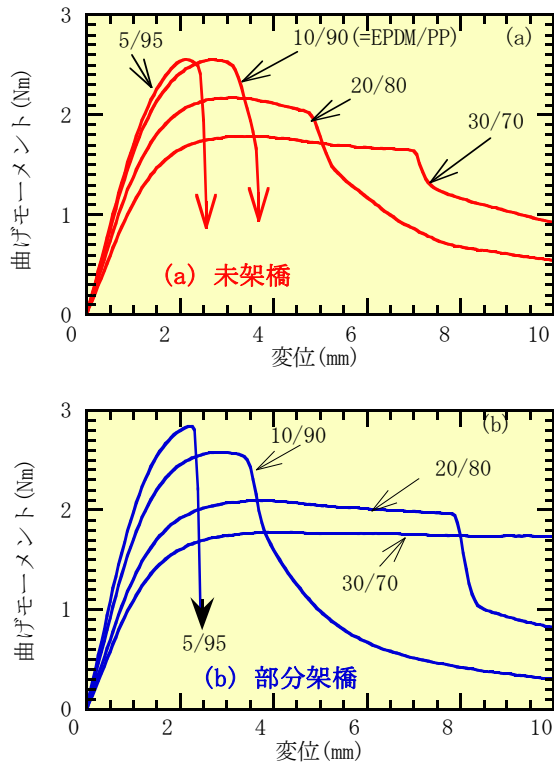


図 5-43 EMPD/i-PP ブレンドの U 字形切り欠き試験片の変位—曲げモーメント曲線に及ぼす部分架橋の効果

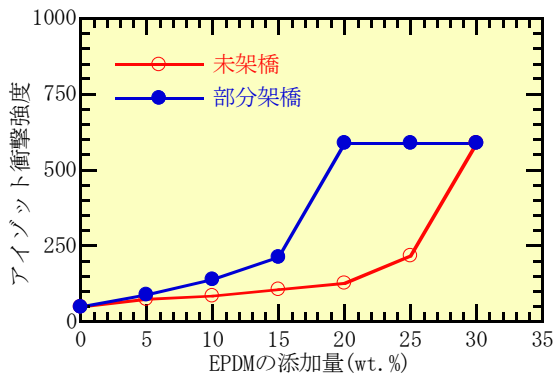


図 5-44 EMPD/i-PP ブレンドのアイゾット衝撃強度に及ぼす部分架橋の効果

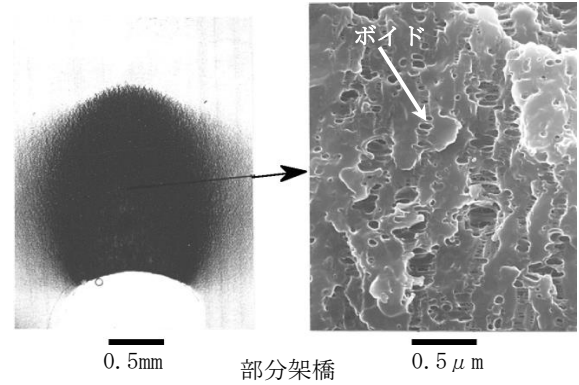
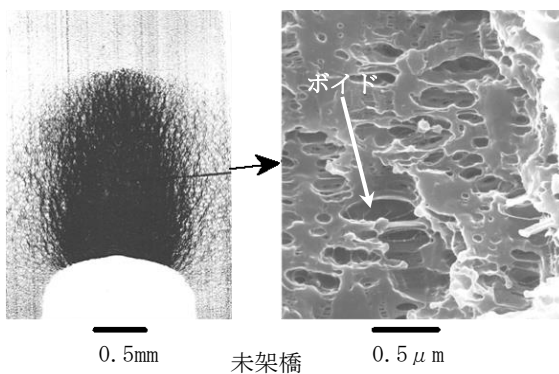


図 5-45 三点曲げ試験において U 字形切り欠き試験片の切り欠き先端に形成された塑性領域の形態

確に示されている。図 5-45 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 ブレンドではポイドの拡張が抑制され、分散は微細である。

5.2.3.2 結晶化条件による配向硬化の調整

配向硬化に強く関与する絡み合い間の分子量の大きさは、結晶性高分子では結晶化の条件によっても影響される。ポリ乳酸樹脂(PLA)によってその例を解説する⁽⁶⁾。図 5-46 は核剤を添加した PLA を金型温度 373K で成形した結晶化度が 36.1%の PLA、そして金型温度が 308K で成形された結晶化が 1%でほとんど非晶状態の PLA を 373K で 60 分間の熱処理により結晶化させた結晶化度 40.7%の PLA の真応力—ひずみ曲線を示す。非晶の PLA から熱処理により結晶化させた PLA の配向硬化の速度が核剤を用いて 373K で成形したそれより高いことが分かる。結晶化の方法による配向硬化の相違はそれによって形成された構造に依存すると推察することは妥当であろう。結晶核剤が添加された場合、結晶はその核剤から成長を開始する。図 5-47 は異なる

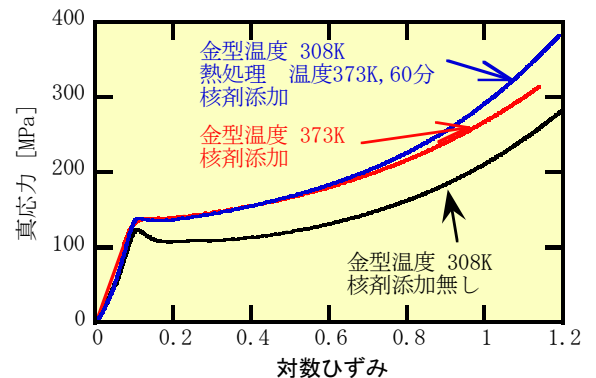


図 5-46 結晶化の方法が PLA の配向硬化に及ぼす効果

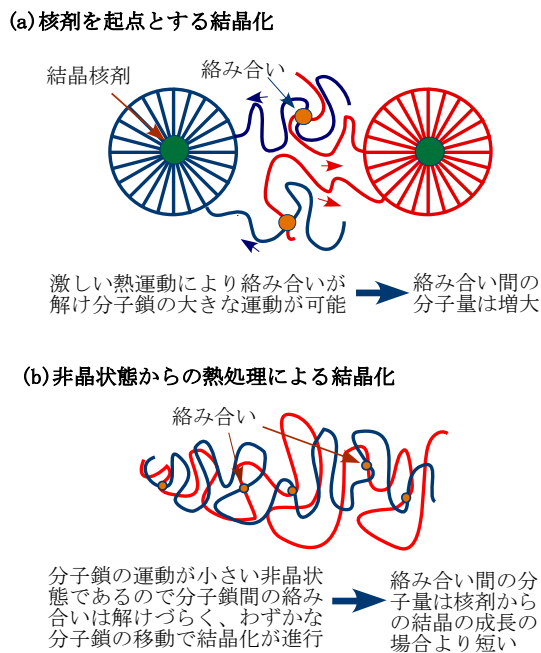


図 5-47 結晶化の条件が絡み合い間の分子量に及ぼす効果

る結晶化の条件が絡み合い間の分子量に及ぼす効果を説明するためのモデルを示す。熔融状態で成長する結晶は熱運動により活発に分子運動をしている分子鎖を結晶にたぐり寄せる(図 5-47(a))。このとき形成されている絡み合いは、その絡み合いを一度ほどき新たな絡み合いを形成するであろう。その結果、この条件での結晶形成と成長は、絡み合い点間の分子量を増加に導くと予想される。一方、金型温度 308K で成形された非晶 PLA の 373K での熱処理による結晶化では、その温度が融点以下であるので、分子鎖の大きな熱運動は抑制されている。熱処理による分子鎖の局所的な拡散運動により結晶化が起きるとき、熔融結晶化の場合とは異なり、分子鎖の大きな移動は難しいので、絡み合いがほどける可能性は低いと推測される(図 5-47(b))。これらの検討から、金型温度 308K で成形され、温度 373K での熱処理により結晶化した PLA の絡み合い間の分子量は金型温度 373K で成形されたそれより小さいと推測出来る。配向硬化の程度は絡み合い間の分子量に依存し、それが低い場合には配向硬化は大きいことが指摘されている。

図 5-48 はこれらの結晶化 PLA の公称応力-ひずみ曲線に及ぼす結晶化の条件、言い換えると配向硬化の相違の影響を示す。結晶化した PLA の弾性率は明らかに非晶の PLA と比較して増加する。それにより核剤を用いて結晶化した

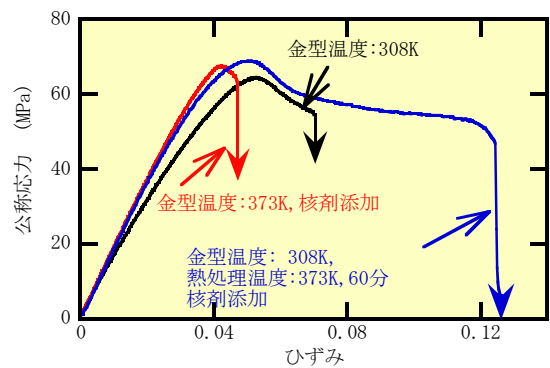


図 5-48 結晶化条件による配向硬化の相違が結晶化 PLA の公称応力-ひずみ曲線に及ぼす効果

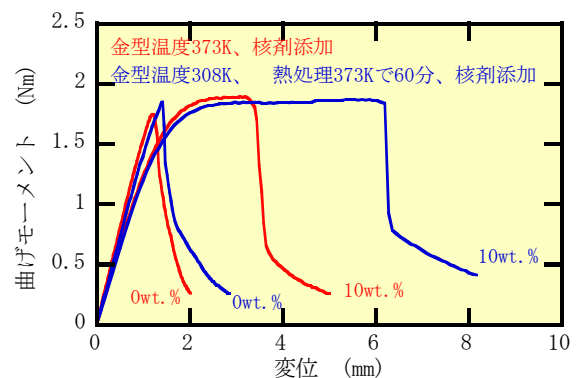


図 5-49 結晶化条件による配向硬化の相違がエラストマーをブレンドした結晶化 PLA のタフネスに及ぼす効果

その破断伸度は非晶のそれと比較して減少するが、非晶から熱処理により結晶化し、高い配向硬化の速度を持つ PLA の破断伸度は改善されていることが分かる。この配向硬化の改善のタフネスに及ぼす効果はシリコーン・アクリルエラストマーを 10wt%添加した PLA においても、図 5-49 に示すように顕著である。

5.2.4 熱可塑性エラストマーと樹脂の相溶性がタフネスに及ぼす影響

安定なブレンドの性能を得るためには、分散相は少なくとも境界条件に依存する応力分布の変化に対して十分に微細で均一に分布することが必要である。熱可塑性エラストマーとのブレンドによって微細な分散状態を得るために、マトリックス樹脂との相溶性の高いエラストマーが選択されている。しかしこの選択には十分の注意が必要なことを i-PP にエチレンプロピレンゴム (EPR) と SEBS のブレンドを例に説明しよう⁶⁷⁾。表 5-2 に用いた EPR と SEBS の組成と強度を示す。強度の異なる 2 種類の EPR (A) と (B) そし

表 5-2 エラストマーの組成と強度

エラストマー	MFR	強度 (MPa)	S/EB	プロピレンの含有量 (%)
SEBS	30	5.7	20/80	
EPR(A)	0.4	6.2		27
EPR(B)	0.7	2.1		28

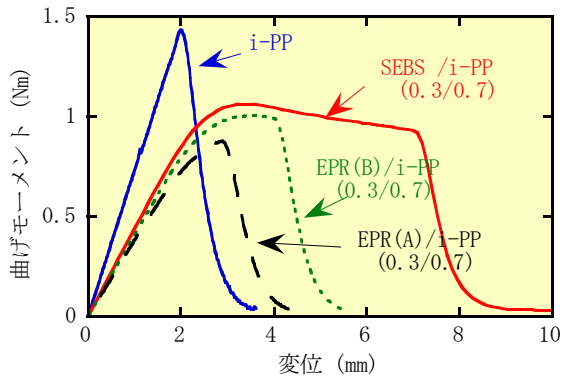


図 5-50 EPR あるいは SEBS を 30 wt % ブレンドした i-PP の変位-曲げモーメント曲線

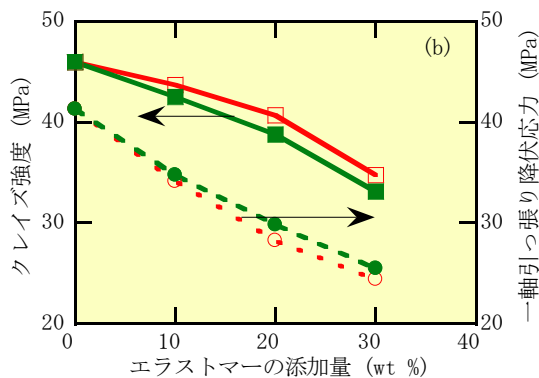
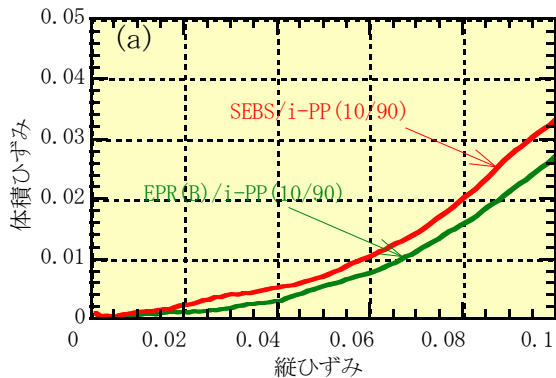
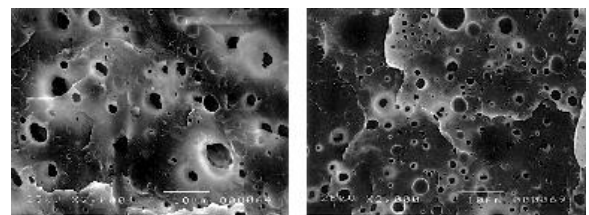


図 5-51 i-PP ブレンドの体積膨張、クレイズ強度そして降伏応力にエラストマーの EPR あるいは SEBS が及ぼす効果

で強度がこの二つの EPR の間にある SEBS をエラストマーとして選んだ。これらのエラストマーを MFR が 23 (g/10

min, 403 K) 程度の i-PP にブレンドし、そのタフネスを切り欠きを持つ三点曲げ試験により評価した変位-曲げモーメント曲線が図 5-50 である。エラストマーの強度が最も低いのは EPR(B) であり、SEBS、EPR(A) の順に、大きくなるので、タフネスの改善の効率もこの順序であると予測した。しかし検討の結果は SEBS が最も効率の良いタフネスの改善を示した。タフネスの改善はひずみの拘束の解放の程度とクレイズ強度そして降伏応力に依存するので図 5-51 にその検討結果を示す。予想に反して、SEBS をブレンドした i-PP の体積膨張が EPR(B) をブレンドしたそれらに比べて大きい。何故か、分散相の形態を調べてみよう。

図 6-52 はエッチングによりエラストマーの部分を除いて分散相の形態を観察した結果である。この写真から分散相の体積分率を推定すると表 5-3 の結果が得られた。SEBS の分散相の体積分率が EPR と比較して高いことが分かったが、その値は SEBS でさえも 10 vol % 程度であった。エラストマーのブレンド量は 30 wt % であるので、残りの部分はマトリックの i-PP の相に相溶していることになる。EPR(B) は SEBS との比較において i-PP との相溶性が良いので多くの成分が i-PP に相溶し、分散相の形成割合は SEBS と比較して少ない。したがって、EPR(B) はその強度が小さいにもかかわらず、ボイドの形成密度が低いのでタフネスの改善の効率は低下した。熱可塑性エラストマーを分散相にするときには相溶性は程々の調節を心がけねばならない。



EPR/i-PP:30/70

SEBS/i-PP:30/70

図 5-52 熔融状態から氷り水中に急冷したエラストマーの i-PP におけるエラストマーの分散状態

表 5-3 分散相の体積分率に及ぼすエラストマーの効果

エラストマー	分散相の体積分率 (vol %)	強度 (MPa)	S/EB	プロピレンの含有量 (%)
SEBS	11.8	5.7	20/80	
EPR(B)	7.4	2.1		28

*エラストマーの添加量は 30 wt %

5.2.5 流動による分散相のエラストマーの配向がタフネスに及ぼす影響

熱可塑性エラストマーを分散相するとき、マトリックス樹脂との相溶性を高めると形成される分散相の体積分率が減少するためにタフネスの改善の効率が落ちることを学んだ。それでは相溶性を単純に下げればよいのか？。答えは否である。ポリフェニレンサルファイド(PPS)をマトリックス樹脂とし、M-SEBS、未変性SEBSをエラストマーとして用いた場合を例にその説明をする⁶⁸⁾。表5-4に未変性のSEBSとマレイン酸による変性の程度異なる2種類のマレイン酸変性SEBSの組成を示した。エラストマーのSEBSの強度は一定である。これらのSEBSをPPSにブレンドしたときの添加量に対するタフネスの変化を図5-53に示した。奇妙

表5-4 マレイン酸で変性したSEBSの組成

SEBS	S/EB比	MFR	マレイン酸の変性度 (wt %)	強度
SEBS	30/70	5.0	0	21.6
M-SEBS (L)	30/70	5.0	0.5	21.6
M-SEBS (M)	30/70	5.0	0.8	21.6

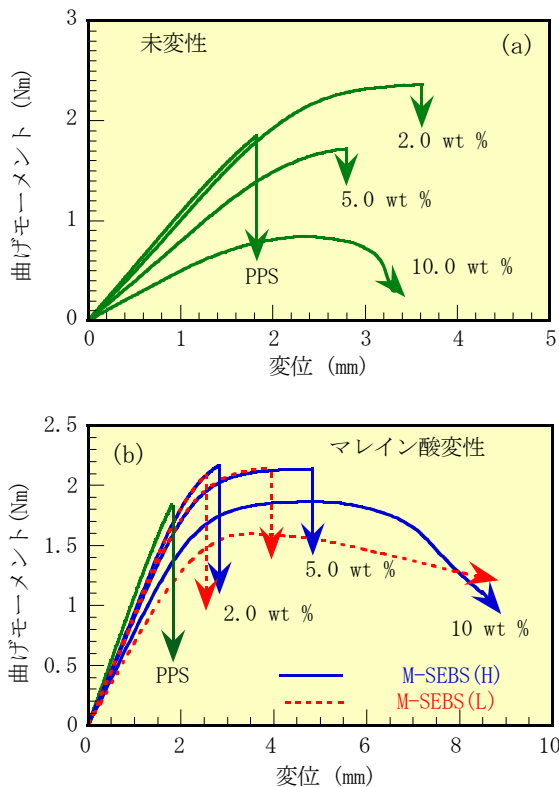


図5-53 エラストマーの添加量によると SEBS/PPS ブレンドのタフネスの変化(相溶性の効果)

なことに未変性のSEBSを用いると、添加量が2 wt %のときタフネスの改善が示されたが、添加量が増すとその改善は低下し、10 wt %では大きな剛性の低下が起きた。一方、マレイン酸で変性したSEBSをブレンドした場合には添加量の増加に伴いタフネスは改善されることが分かる。タフネスの維持に優れていることが示されている。この相違はなにによって生じたのであろうか。添加量が増加したときの塑性領域の形態を検討する。図5-54に未変性そしてマレイン酸で変性したSEBSの添加量によって切り欠き先端に形成される塑性領域の形態の変化を比較して示した。未変性のSEBSを2 wt %添加したときにはボイドの形成を伴う塑性領域が切り欠きの先端に安定に広がっている。エラストマーの添加量が5 wt %を越えると射出成型によって生じた樹脂の流れの方向に多数のクラックの発生が観察される。一方マレイン酸で変性したSEBSを添加した場合には、添加量の増加に伴い塑性領域の大きさは広がることが分かる。このような相違は分散相の形態に依存している。図5-55は添加量が2 wt %と10 wt %の場合について、変性の程度による分散相の形態の変化を電子顕微鏡での検討により示す。添加量が少ない2 wt %のときには変性の程度には無関係に分散粒子が均一に分布している。しかし添加量が10 wt %では未変性あるいはマレイン酸の変性の程度の低いSEBSでは樹脂の流れの方向にエラスト

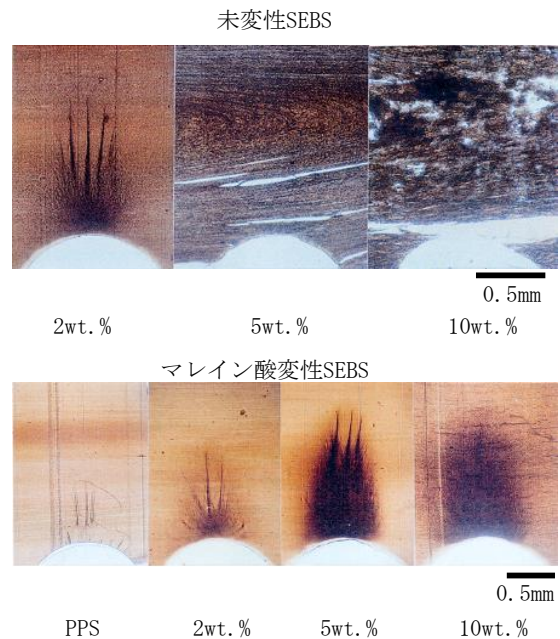


図5-54 SEBSをブレンドしたPPSの塑性変形の形態に及ぼす相溶性の効果

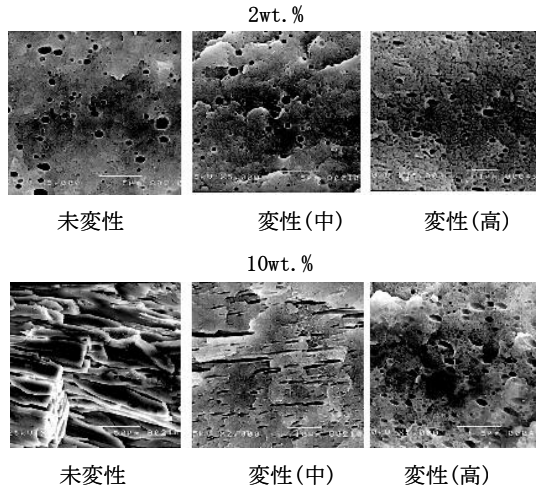


図 5-55 相溶性と添加量が PPS にブレンドした SEBS の分散状態に及ぼす効果

マーの長い配向が起きていることが分かる。切り欠きの先端にこのような強度の低いエラストマーの配向層があるとそれは垂直方向の力により簡単に破壊することが容易に推察出来る。未変性の SEBS でタフネスの改善がうまくいかないのはこの理由による。マトリックス樹脂との相溶性を改善するとエラストマーの配向構造の形成は抑制できる。

熱可塑性エラストマーをブレンドした成型品の分散相の形態は、図 5-11 に示すブレンド、成型加工の過程におけるエラストマーの分割、分散と合一の機構に依存する。溶

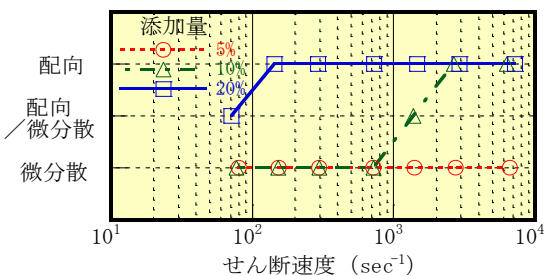


図 5-56 SEBS の分散構造のせん断速度依存性に及ぼす添加量の効果

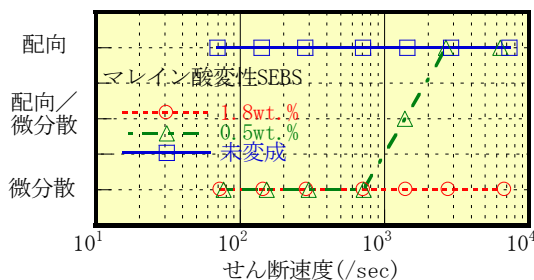


図 5-57 SEBS の分散構造のせん断速度依存性に及ぼす相溶性の効果

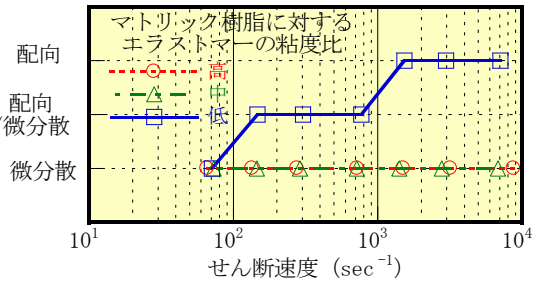


図 5-58 SEBS の分散構造のせん断速度依存性に及ぼす粘度比の効果

融状態でせん断変形により引き伸ばされたエラストマーは分割する。その分割の程度は相溶性が高いほど微細に分割される。この分割されたエラストマーはエラストマー同士が衝突すると合一される。ブレンドと成型加工の工程ではこの分割と合一が同時におき、合一が優先すると配向構造が形成される。この過程は古く友近⁶⁹⁾、Taylor⁷⁰⁾が検討しているように相溶性、エラストマーとマトリックス樹脂の粘度比、ブレンド比そしてせん断速度に依存する。図 5-56 にブレンド比、図 5-57 に相溶性、そして図 5-58 にマトリックス樹脂に対するエラストマーの粘度比が分散状態に及ぼす効果をキャピラリーレオメータを用いてせん断速度について検討した結果を示す。

高いせん断速度ではエラストマーの含有量が多い場合に配向構造が形成されやすい。一方、高い相溶性そしてマトリックス樹脂に対するエラストマーの高い粘度比は配向構造の形成を抑制することが出来る。

射出成型により配向構造が形成されると、成型品の剛性は著しく低下し、それは致命的である。熱可塑性エラストマーとマトリックスの相溶性そして粘度比は均一で等方の分散相の形成が可能な程度に調整することが必要である。このとき高い相溶性は分散相の形成割合を低下させることによりタフネスの低下を導くこと、そしてマトリックス樹脂に対するエラストマーの高い粘度比はブレンドの粘度を大きくし、加工性を低下させることに注意しなければならない。

5.2.6 表面劣化によるゼイ性化のエラストマーブレンドによる抑制

i-PP を硝酸水溶液に浸漬すると、試料の表面は酸化分解を受け、分子量の低下を起こす。図 5-59 は浸漬時間の経過に伴う酸化分解による試料表面近傍の分子量の低下と

その分子量に対応する未処理 i-PP の降伏応力とクレイズ強度を示す。浸漬時間が経過すると分解により分子量が低下し、21 日程度経過すると分子量の低下によりクレイズ強度は降伏応力に接近する⁷⁾。その結果、図 5-60 に示すように、負荷によって試料の表面からクレイズの形成が可能となり、それがクラックへと変化する。図 5-61 は硝酸による劣化処理した i-PP フィルムについて、一軸引っ張

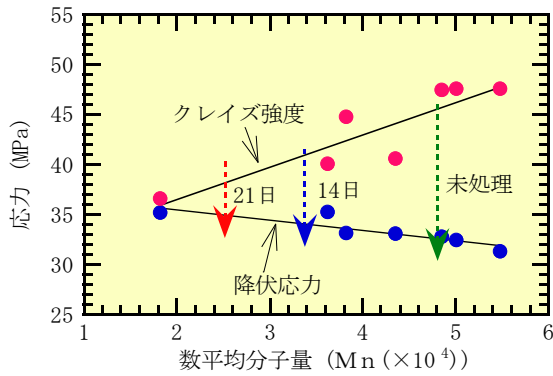


図 5-59 硝酸処理による i-PP の分子量の低下

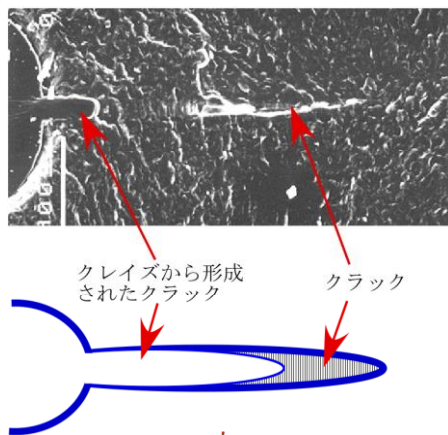


図 5-60 硝酸により 2 週間処理した i-PP のクレイズとクラック

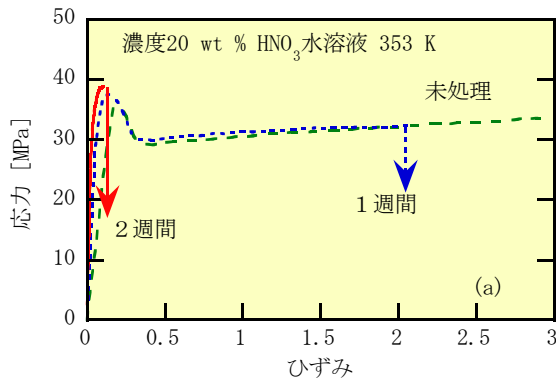


図 5-61 硝酸により劣化処理した i-PP の一軸引っ張り試験によって評価した応力-ひずみ曲線

り試験によって評価した応力-ひずみ曲線を示す。2 週間程度の処理より、応力-ひずみ曲線は延性変形からぜい性破壊へと変化する。硝酸処理による i-PP の分子量の低下は勿論試料の表面が著しい。その結果、図 5-60 のように試料がフィルムであってもその表面に発生したクラックは強いひずみの拘束をもたらす、その高い応力集中によりぜい性破壊をもたらす。

当然このような劣化によるぜい性化の抑制にはエラストマー等を分散させることによるひずみの拘束の解放が有効であろう。図 5-62 (a) は U 字形切り欠きを持つ i-PP を硝酸で処理したときのタフネスの変化、そして図 5-62 (b) はエチレンを共重合し、同程度の粘度に調整した Block PP の同様な処理に伴うタフネスの変化を示す。エラストマーの分散相の導入により明らかに劣化によるぜい性化が抑制されていることが分かる。

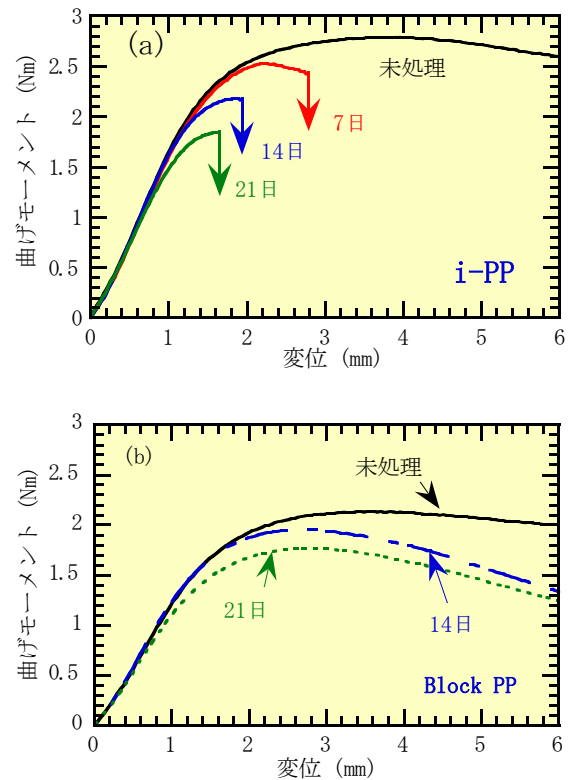


図 5-62 Block PP による劣化によるぜい性化の抑制

劣化に起因するぜい性化のエラストマーのブレンドによる抑制の効率にはタフネスの改善のとき同じように分散状態に強く依存する。ポリエーテルスルホン(PES)に対して平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 程度のアクリル系のエラストマー 10wt %を N メチルピロリドンに溶解し、セラミックのボールの間での強いせん断により攪拌混合(ビーズミル)したと

き、攪拌時間による分散状態の変化をフィルム断面の電子顕微鏡観察と溶液での光散乱によって評価し、その結果を

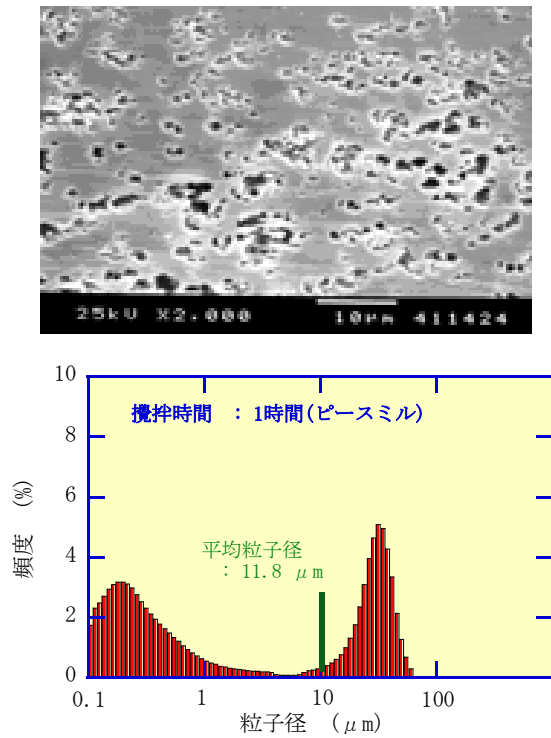


図5-63 ビーズミルによる攪拌時間が1時間の場合のPES中のエラストマーの分散状態

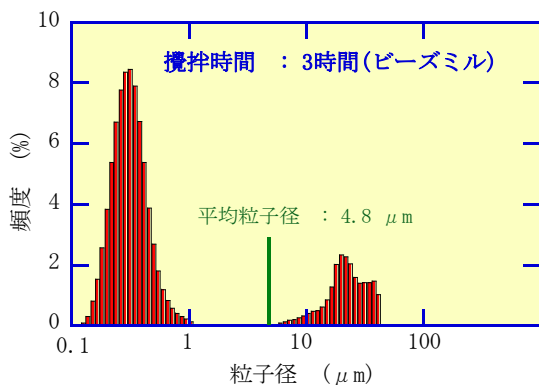
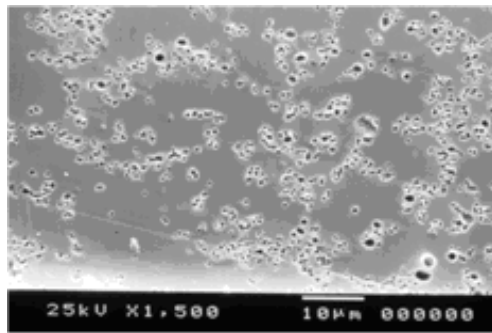


図5-64 ビーズミルによる攪拌時間が3時間の場合のPES中のエラストマーの分散状態

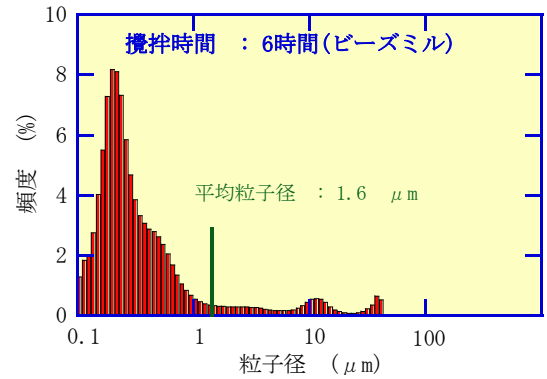
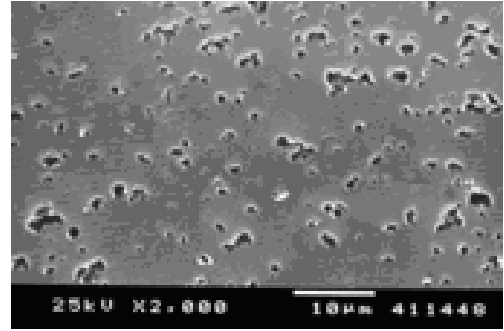
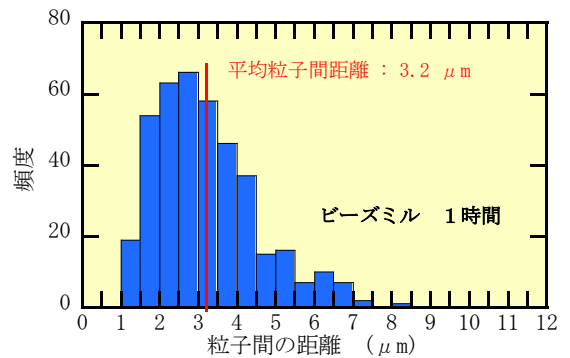


図5-65 ビーズミルによる攪拌時間が6時間の場合のPES中のエラストマーの分散状態

図5-63~65に示す⁷²⁾。攪拌時間の経過に伴い、大きなエラストマーの凝集構造は分割され、平均粒子径の減少が起きる。アクリル系のエラストマーの一次粒子の径はおおよそ0.5 μmである。凝集した構造を一次粒子径まで均一に分散させることが難しいことが示されている。

図5-66は電子顕微鏡の観察から推定した分散粒子間の距離の分布の攪拌時間による変化を示す。5章1.1で検討したボイドの分散状態が塑性変形の不安定性に及ぼす効果では、短い粒間距離を持つボイドが変形の不安定性に大きく影響することを示唆している。攪拌時間の経過は短い粒子間距離を持つ割合が少なくなる傾向を示しているようであるが、明確とは言い難い。



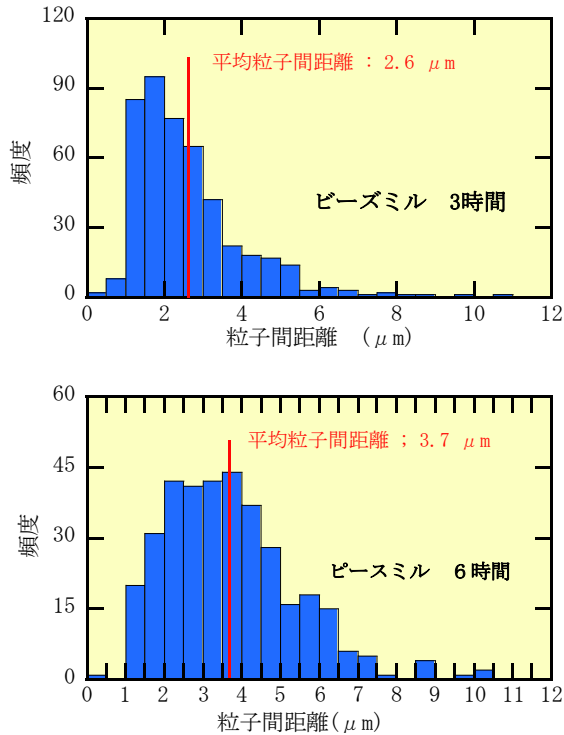


図5-66 攪拌時間の経過に伴う粒子間の距離の分布の変化

攪拌時間によるエラストマーの分散状態の相違がブレンドフィルムの破断伸度に及ぼす効果とそれが劣化の抑制に及ぼす効果を図5-67に示す。劣化処理はフェントン反応により発生したラジカルで試料表面を攻撃することによって実施した。PESはこの劣化処理により一軸伸張によりぜい性化する。エラストマーの分散が均一で微細になるに従い、ぜい性的な破壊は抑制され、破断伸度は改善されることが分かる。それは劣化処理試料についても同様である

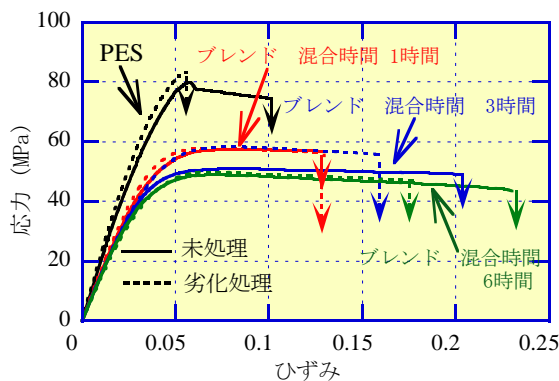


図5-67 エラストマー粒子をブレンドしたPESとそれを劣化処理した試料の応力-ひずみ曲線に及ぼす粒子分散の均一性の効果

5.3 他の体積弾性率の緩和についての試み

ひずみの拘束の解放によるタフニングは基本的には体積弾性率を低く調整し、その応力集中への寄与を小さくすることにある。均一材料のせん断弾性率そして体積弾性率はその材料の凝集構造に依存するので、それらを独立に制御することは困難であろう。この章では強度の低いエラストマーを微細に均一分散することにより巨視的な体積弾性率を調整し、タフネスが改善出来ることを示した。強度の低いエラストマーをブレンドすることにより勿論それを含んで配向した高分子材料の強度は低下する。効率の良いタフネスの改善の為にはこの強度の低下を小さくするか、無くすることが好ましいであろう。高分子の高次構造の調整によりその様なことが可能であるかは不明である。

近年、超分子により高分子の結合を制御し高分子材料のタフネスを改善する検討が提案されている⁷³⁾。その代表的な例に環状高分子のロタキサンがあり、環状高分子の中を分子鎖がスライドすることによるタフネスの改善が提案されている。その機構は5章2.3で説明した配向効果の最適化と基本的には同様であろう。この場合においても勿論ネットワーク構造に依存する体積弾性率はタフネスの発現には支配的であり、それにはこのネットワーク構造が容易にナノボイド等の形成により体積弾性率を緩和する機能を持つ必要がある。ネットワーク構造を調整してタフネスを改善したと推察される例が高分子ゲルにある、破断までの伸度が大きく異なり、共連続構造を持つ所謂ダブルネットワーク構造を持つゲルにより破断の伸度が大きく改善されることが知られている⁷⁴⁾。この例では小さなひずみで破断するネットワークにより分布が均一なボイドが形成され、それがひずみの拘束の緩和を可能にしていると推察出来る。これらの検討においてひずみの拘束の解放の概念はまだ取り入れられていない。

架橋構造を持ちそのため高い体積弾性率が予測されるエポキシ樹脂に部分的に架橋密度の極端に少ない構造を導入し、タフネスの改善に成功した例もある⁷⁵⁾。破断面には0.1μ以下のボイドが形成されているので、ひずみの拘束の解放がタフネスの改善に関与していると推察される。また破断伸度と強度が大きく改善されたカーボン粒子を添加したゴムにおいて、その変形において安定したボイドが形成されることも分かっている^{76,77)}。この例もひずみの拘束の解放が破壊特性の改善に有効であることを示唆している。

高分子の分子鎖はネットワークを形成している。この分子鎖が変形により配向すると配向硬化により応力の増加が起きる。凝集力の低い領域で形成されたボイドはその後拡張を起し、ボイドの内面は配向硬化を示す。それによりボイドの拡張に対する抵抗は増加し、再びひずみの拘束により応力は増加するであろう。破壊はボイドの内面の応力がフィブリル強度に到達したときに始まると推察される。それ故、小さなひずみで強い配向硬化が起きるであろう PMMA、あるいは架橋密度の高い高分子では破断までの変位を大きくすることは難しい。破断強度、伸度を改善するには形成されたボイドにより十分にひずみの拘束の解放が可能となる適切な配向硬化の調整を必要とする。

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樹脂とフィラーの間の適切な界面設計を工夫する必要がある。

6.1 微粒子の充填によるタフニング

6.1.1 無機微粒子のブレンドによるタフニング⁷⁸⁾

エラストマーのブレンドによるタフネスの改善は通常図 5-50 あるいは図 5-53 に示すようにタフネスは向上するが剛性の低下を伴うことが多い。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は改善出来る。このとき図 6-1 のように界面のはく離により、適当な応力でボ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

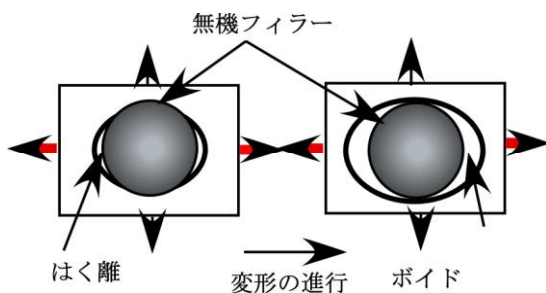


図 6-1 はく離による無機フィラーからのボイドの形成

ひずみの拘束を解放出来る可能性がある。

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 μm である。微細な粒子は凝集構造を形成しやすく、凝集体の分布が不均一の場合 5 章 1.1 で検討したように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図 1-7 のプレートによるひずみの拘束と同様に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

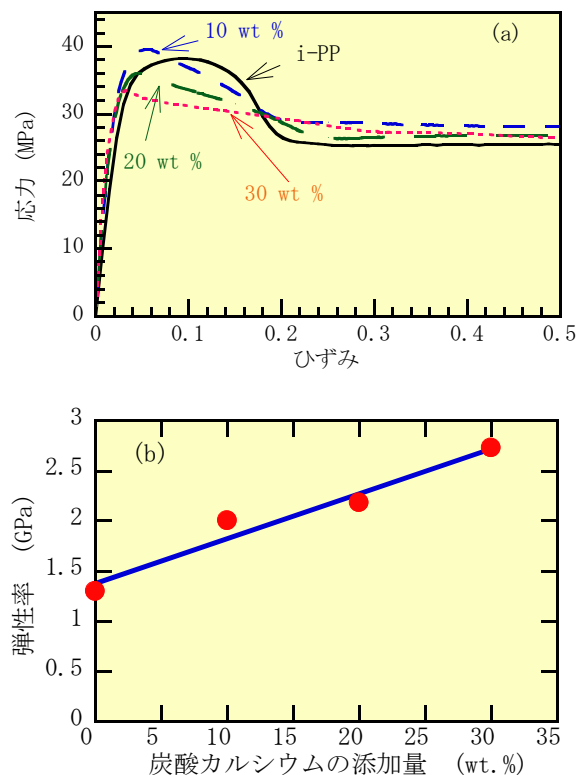


図 6-2 炭酸カルシウムを添加した i-PP の応力-ひずみ曲線(a)と弾性率(b)の添加量による変化

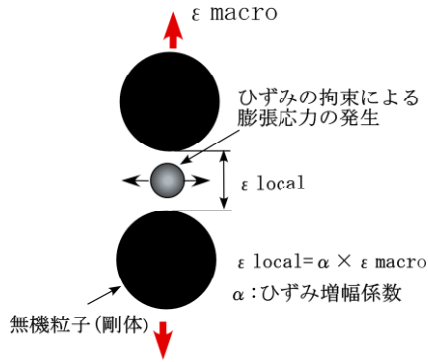


図 6-3 微粒子による強化機構

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。繊維等を用いた複合材料において、繊維により樹脂のひずみが拘束されることによる見掛けの弾性率の向上を検討した幾つかの研究がある^{79,80)}。降伏応力は添加量が 10 wt % 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

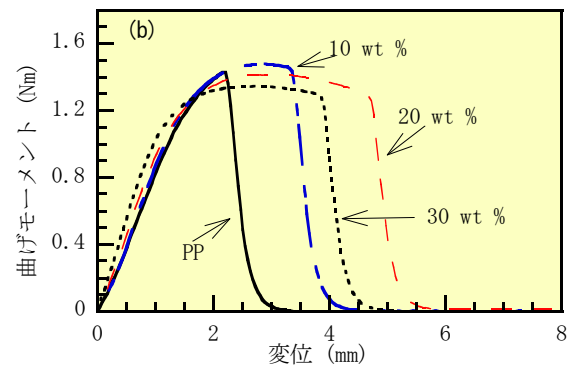
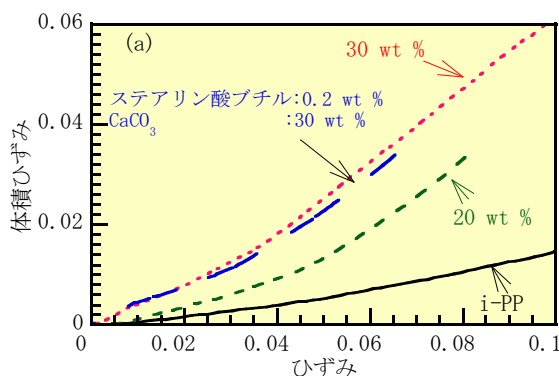


図 6-4 一軸引っ張り試験で評価した炭酸カルシウムを添加した i-PP の体積膨張(a)と U 字形切り欠き試験片の三点曲げ試験により評価したタフネス(b)

ではその改善が確認出来る。添加量がさらに増え 30wt % 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試験片が降伏す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 はソフトニングに由来して、降

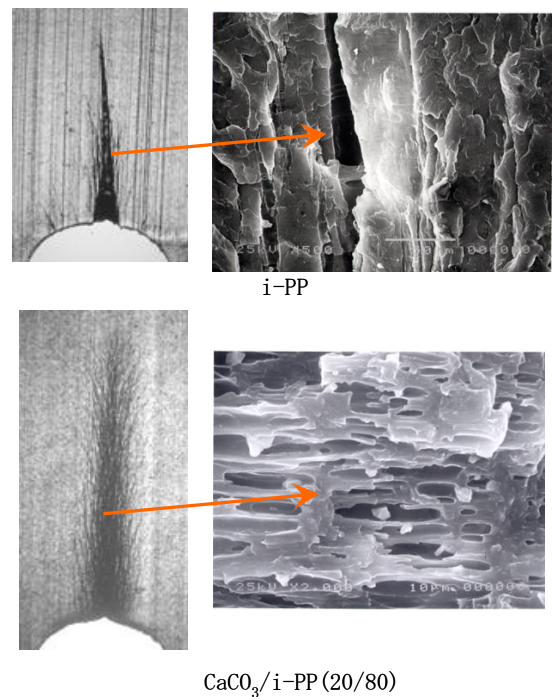


図 6-5 炭酸カルシウムを添加した i-PP の切り欠き先端の塑性領域の形態

伏後に不安定なクレイズを形成し、局部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ボイドの形成を促すことが分かる。多数のボ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($\partial U_E / \partial V < \partial U_P / \partial V$) タフネスが改善される。添加量が 30 wt % でタフネスの改善が抑制されるのはボイドの形成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、塑性変形によるボイドの不安定拡張($\partial U_E / \partial V > \partial U_P / \partial V$) が優先されることによると推察される。

塑性不安定によりひずみが局部的に集中化し、ボイドの不安定拡張、それに続く破壊を抑制するには図 5-5 で検討したように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。マトリックス樹脂に相溶し i-PP と比較して高い配向効果を持つ樹脂、あるいは i-PP の分子鎖の絡み合い間の分子量の低下に寄与出来る添加剤をブレンドすると配向硬化の速度を向上することが出来る。図 6-6(a) は 30 wt % の炭酸カルシウムを含有した i-PP に添加剤ステアリン酸ブチルを極僅か添加することにより、ソフ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

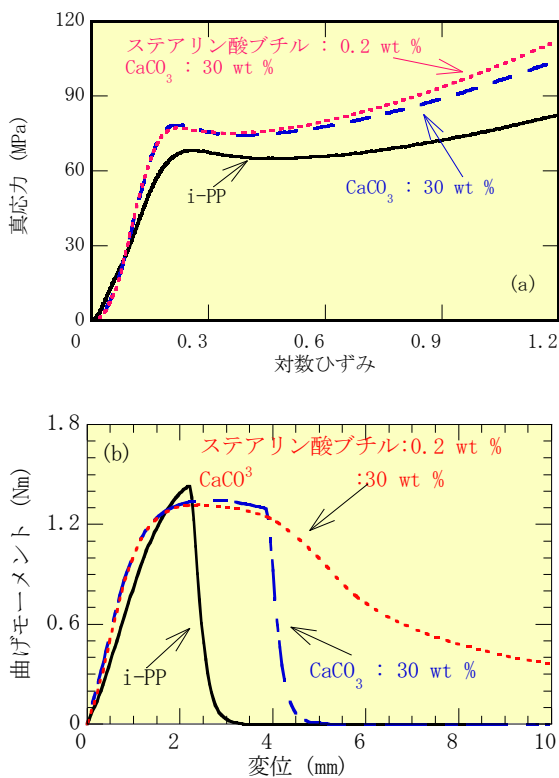
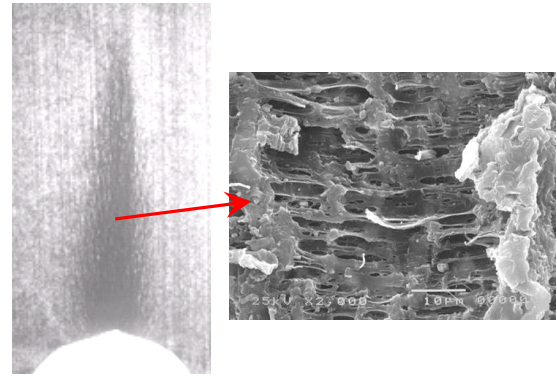
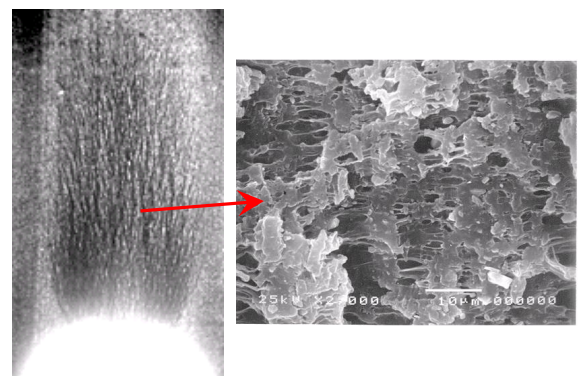


図 6-6 ステアリン酸ブチルの添加が i-PP の配向硬化と CaCO₃/i-PP ブレンドのタフネスに及ぼす効果



CaCO₃/i-PP=30/80



CaCO₃/i-PP=30/70+ステアリン酸ブチル(0.2)

図 6-7 ステアリン酸ブチルの添加によって安定化した CaCO₃/i-PP ブレンドの塑性領域

タフネ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的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。

剛性の高い微粒子をブレンドしたとき、分散性に不均一があるとタフネスに著しく低下する。分散性は樹脂と微粒子の界面の親和性に依存する。親和性が低く、界面強度が低いと分散性は低下する。樹脂との界面強度が強く、剛性の高い微粒子とのブレンドでは負荷により蓄積される弾性ひずみエネルギーは大きいので、タフネスを低下に導く。図 6-8 は CaCO₃ とエラストマーを芳香族ポリアミドにブレンドしたときの 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。CaCO₃ の添加により、弾性率を改善するこ

とができるが、強いひずみの拘束による応力集中によりタフネスは大きく低下する。このブレンドにエラストマーを添加することによりひずみの拘束を解放し、タフネスを改善することは可能である。剛性の高い微粒子が均一に分散するとその粒子の間には図 6-3 に示したようにひずみの拘束により大きな膨張応力が発生する。図 6-8(b) に示すようにこのひずみが拘束された領域に強度の低いエラストマーが微分散していると、その領域では巨視的には小さな負荷のひずみで優先して、エラストマーからボイドが形成される。このボイドの拡張による蓄積される弾性エネルギー (U_E) とボイドの拡張に費やされるエネルギー (U_P) が条件 $\partial U_E / \partial V < \partial U_P / \partial V$ を満足していればボイドの拡張は安定で、タフネスは改善される。

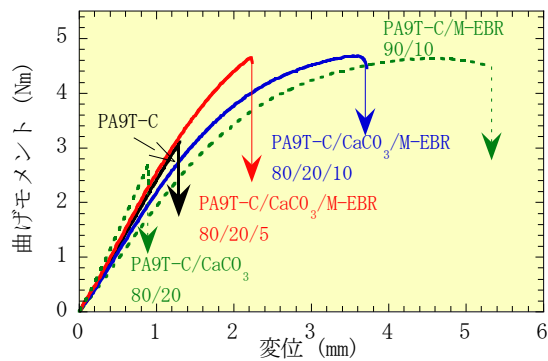


図 6-8(a) CaCO₃ とエラストマーをブレンドした芳香族ポリアミドの U 字型切り欠き試験片の変位—曲げモーメント曲線

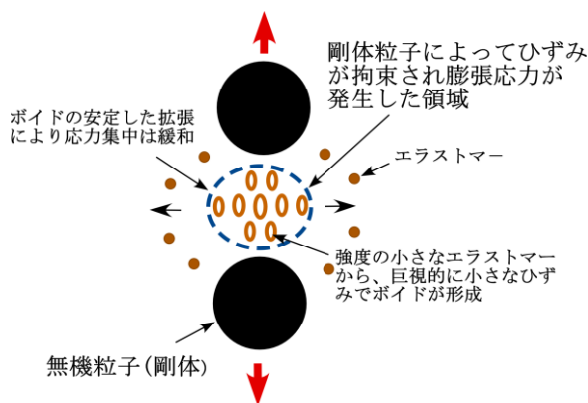


図 6-8(b) 剛性の高い微粒子間でのひずみの拘束とそこでのボイドの形成によるひずみの拘束の解放

図 6-8(a) で用いたエラストマーのボイドの形成応力は 10MPa 程度である。このボイドの形成応力を図 5-31 で示

した酸変成 PE 程度に小さく出来れば、タフネスの改善に必要な添加量を少なくすることが出来、改質剤の添加による剛性の減少はほとんど無視出来ると推察される。

樹脂に剛性の高い微粒子を充填して、剛性を改善することは古くから知られている。近年では微粒子の界面を処理して分散性を制御することにより、タフネスを改善することも試みられている^{81, 82)}。

6.1.2 カーボン粒子のブレンドによるゴムのタフニング

このような試みで最も成功しているのはナノ微粒子を添加したゴムであろう。著しい破壊強度の改善と伴に破断伸度も倍以上の改善が見られる。その機構については明確にはされていないが、近年、微粒子充填ゴムの変形においてボイドの形成とその安定変形が報告されている^{76, 77)}。それは本解説の主要テーマとして検討してきたひずみの拘束の解放機構と極めて強い類似性を持つ。

カーボン粒子 (CB) を充填したゴムを一軸伸長したとき、CB の凝集体はポアソン収縮により相互に接近し、あるひずみで接触する。その後の伸長の増加は CB の凝集体が変形しづらいためひずみの拘束により CB 凝集体の間のゴムの膨張応力は増加する。この膨張応力により多数のナノボイドが形成され、それは体積弾性率を低下させるので、CB 充填ゴムの破壊強度そして伸度が改善される。その機構を説明する⁸³⁾。

図 6-9 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²¹⁾。純ゴムはひずみ 1.5 程度の伸長で破壊する。その破壊の伸度は非晶性ガラス状高分子と比較する圧倒的に大きな値を示すが、その破壊の形態は不安定なクラックが伝播するのでぜい性的である。純ゴムの架橋間の分子鎖は伸長により図 2-26 に示すように緊張し、さらなる変形により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 6-10 に示すひずみの拘束により応力集中が発生する。1 章 2.3 で解説したように応力集中の大きさは純ゴムの体積弾性率に依存する。図 6-11 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の形成に必要な緩和時間より速ければ、応力集中はその周辺の架橋の切断に必要な応力を維持するので、純ゴムをぜい性的な破壊へと導く。

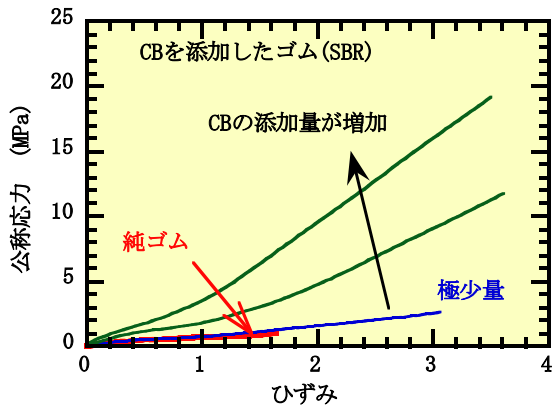


図 6-9 ゴム(SBR)へのCBの添加による強度、破断伸度の改善

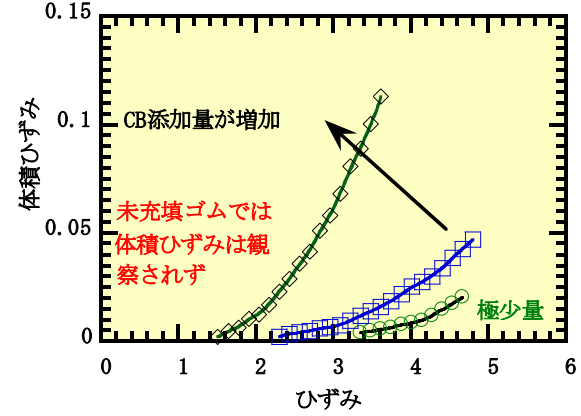


図 6-11 一軸伸張での体積ひずみに及ぼすCB添加量の影響

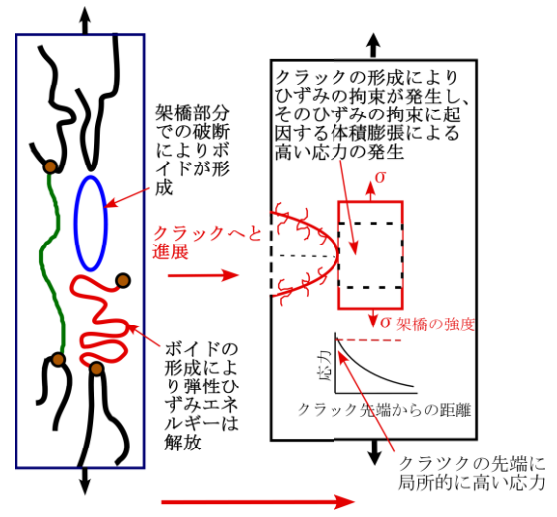


図 6-10 純ゴムの一軸伸張による架橋分子鎖の切断とぜい性破壊の機構

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伴に図6-11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。図6-12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CBの添加量に依存す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い。結果として図1-5に示す純粋伸張のよ

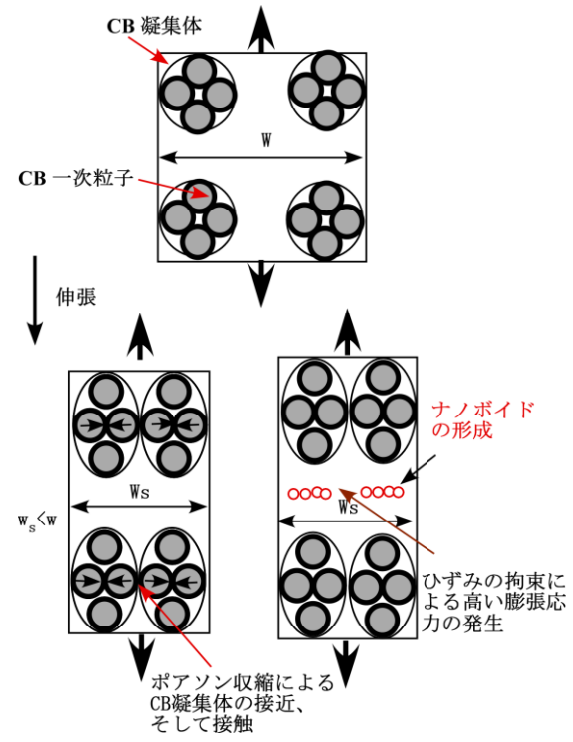


図 6-12 CB凝集体のひずみの拘束に由来する膨張応力の発生とナノボイドの形成

うなひずみの拘束の下での変形により図6-12に示すように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、図6-11に示すように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6-13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 6-13 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. Zang⁸⁴⁾らによ検討されている。

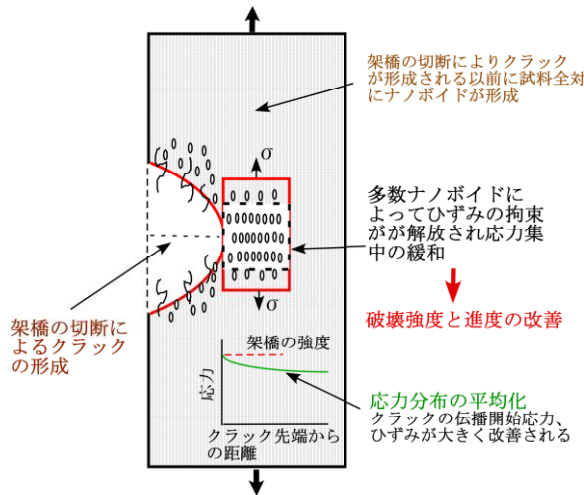


図 6-13 CB 凝集体によるボイドの形成とそれによるひずみの拘束の解法に起因する応力分布の均一化

CB 充填ゴムの一軸伸張で X 線による検討で形成されるナノボイドは 30nm 程度の大きさである。そのサイズは Pancake 試験片の伸張試験で X 線 CT により検討されたボイド状の領域のサイズと比較すると圧倒的に小さい。2 章 2.1.2 で示したように、この強いひずみの拘束の下で観察される巨視的ボイドは、微細なナノボイドが膨張応力により、ゴムの非線形弾性挙動に支配されて広がることにより形成されると推察される。

CB 凝集体の構造をせん断変形により壊れるようである。それは図 2-12 に示した結晶性高分子の球晶構造が塑性変形するとき、ラメラ結晶のせん断変形での滑りにより形成されるボイドと似ているかも知れない。凝集構造の破壊はナノボイドの形成を促進し、ひずみの拘束は失われる。凝集体のせん断変形による構造変化は負荷を除くことにより回復することは無く、再び負荷を加えても、先に加えた伸張までは体積ひずみは観察されない。一度壊れた凝集構造はひずみの拘束には関与しない。これが CB 充填ゴムのヒステリシスロスの原因の一つとなっている。

6.2 繊維の充填によるタフニング⁸⁵⁾

6.2.1 繊維と樹脂が強い界面強度を持つ場合

高分子材料の弾性率は金属等と比較すると勿論低い値を持つ。弾性率の改善を目的として、ガラス、炭素そして高配向によって高弾性率化した有機繊維の樹脂中へのブレンドが行われている。樹脂から繊維へ有効に応力が伝達されることを目的として、一般に繊維の表面は樹脂との接着強度を改善するシラン系などの表面処理が行われる。樹脂と繊維の界面強度が強固な場合、図 6-14 の示すように樹脂から繊維に弾性変形に由来するせん断応力により応力が伝達される。その一方、樹脂の塑性変形はそれが繊維に強固に接着しているので抑制される。高い応力の下での樹脂と繊維のはく離、あるいは樹脂から伝達された応力により繊維の切断が起きると、繊維そして樹脂に蓄えられた大きい弾性ひずみエネルギーは繊維の切断、樹脂と繊維とはく離により形成されたボイドあるいはクラックを容易に不安定 ($|\partial U_e / \partial V| > |\partial U_p / \partial V|$) な拡張あるいは伝播に導くので、ぜい性的な破壊が起こることが多い。充填され繊維は種々の方向に向いているので、それから形成されるクラックあるいはボイドの不安定な拡張による破壊条件を予測するのは現状では困難を伴う。しかし繊維の配向方向に負荷が加わる場合の解析は比較的容易である。図 6-15

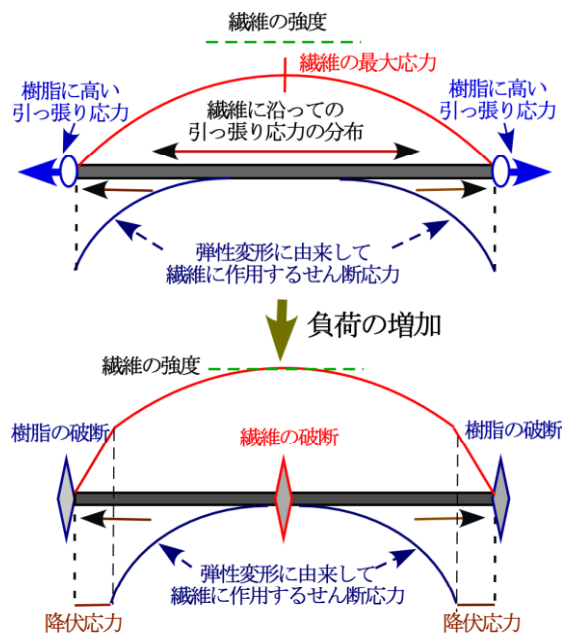


図 6-14 繊維と樹脂が強い界面強度を持つ時の樹脂から繊維への力の伝達形式と繊維あるいは樹脂の破断モデル

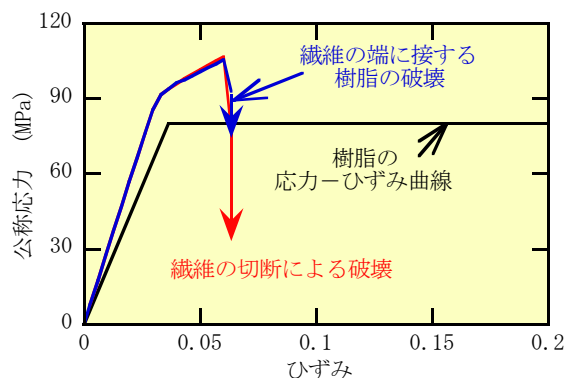


図6-15 樹脂に弾塑性を仮定し有限要素法解析により検討した繊維の切断により破壊が始まる場合と繊維の端に接する樹脂からのクラックの形成によって破壊が始まる場合の応力-ひずみ曲線

はガラス繊維で強化したナイロン66の破壊のモデルとして、弾性率70GPa、強度3GPaのガラス繊維、そして繊維の端に接する樹脂が240MPaでクラックを形成する場合について有限要素法解析により計算された応力-ひずみ曲線を示す。樹脂には弾性率2.2GPa、降伏応力80MPaの弾塑性を仮定し、ガラス繊維と樹脂の界面は塑性変形においても強固に接着し、はく離は起きないと仮定している。ガラス繊維の体積含有率は10vol.%とした。勿論弾性率は改善されるけれども、いずれの場合においてもクラックが形成されるまでに大きな弾性ひずみエネルギーが蓄えられているので、それが形成されたときにはクラックの不安定な伝播条件が満足され、ぜい性的な破壊が起きることを示している。ガラス繊維の強度を3GPaと設定しているので繊維が破断する前に繊維の端から降伏が起こり、塑性変形が始まる。

図6-16(a), (b)は表面処理により接着強度を改善したガラス短繊維を33wt.%充填したアミド系樹脂の応力-ひずみ曲線(a)とU字形切り欠き試験片の三点曲げ試験による

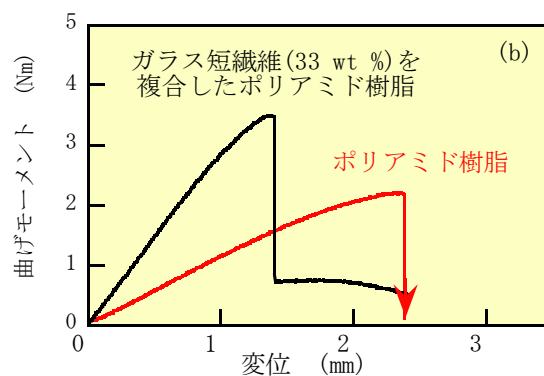
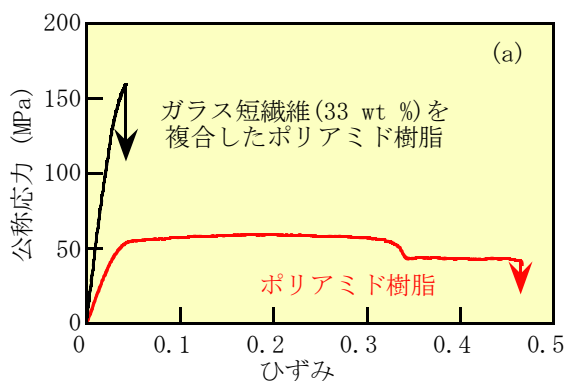


図6-16 ガラス短繊維(33 wt %)を充填したポリアミド樹脂の応力-ひずみ曲線とタフネス

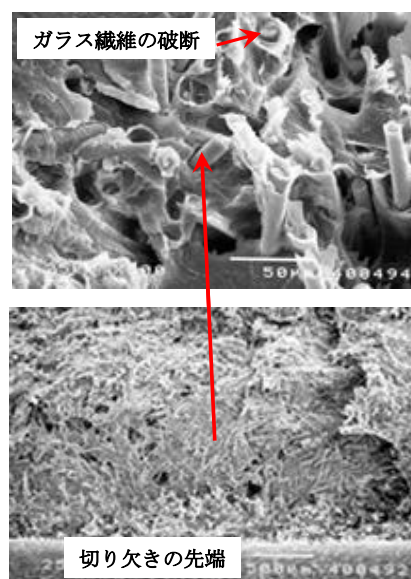


図6-17 ガラス短繊維(33 wt %)を充填したU字形切り欠きを持つポリアミド樹脂のぜい性破壊の破面

変位-曲げモーメント曲線(b)を示す。ガラス繊維の破断あるいは界面のはく離までに大きな弾性ひずみエネルギーが蓄積された結果、容易に不安定条件が満足され、極めてぜい性的な破壊が起きることが分かる。特に一軸引張り試験において、その傾向は顕著である。図6-17はぜい性的に破壊したときの三点曲げ試験の破面を示す。多くのガラス繊維は破断面で切断を起している。

6.2.2 繊維と樹脂の界面が適切な強度ではく離

このような繊維強化複合材料に剛性とタフネスとの両立を求めるときは、微粒子複合材料で検討したような界面強度の配慮が必要である。図6-18は繊維と樹脂の界面のせ

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 ($|\partial U_p / \partial V| < |\partial U_p / \partial V|$) を満足していれば変形は安定である。

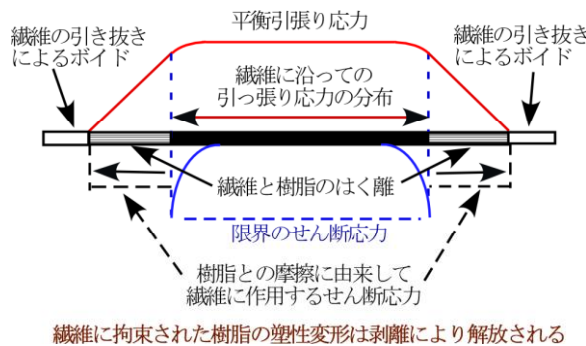


図 6-18 過大な弾性ひずみエネルギーが蓄えられる以前に樹脂と繊維の間で界面はく離が起きる場合の樹脂から繊維への力の伝達

界面のはく離により形成されるポ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 6-19 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 μ とすると

$$F = \mu N$$

と表すことができる。

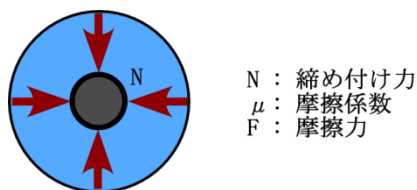


図 6-19 熱収縮により発生する締め付け力

6.2.2.1 はく離強度がタフネスに及ぼす効果

図 6-20 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、最大応力は図 6-15 に示した界面の接着が塑性変形の開始後に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。ポイドが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ポ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 6-21 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、ポ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ポイドは拡張し、塑性不安定条件が満足されると ($dU_p/dV > dU_p/dV$)、急速な拡張を起こし破壊に至る。

図 6-22 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

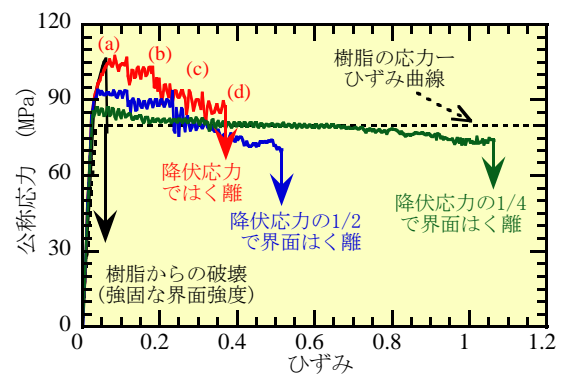


図 6-20 繊維と樹脂の界面のはく離応力が変形の安定性に及ぼす効果の応力-ひずみ曲線による検討

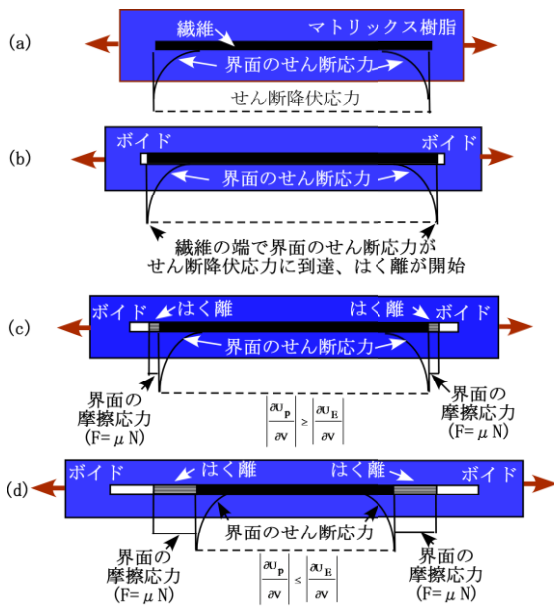


図 6-21 繊維と樹脂の界面のせん断応力が降伏応力に達したときにはく離が起き、はく離部分では界面の摩擦により繊維に応力が伝達されるモデルの変形過程

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こす。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

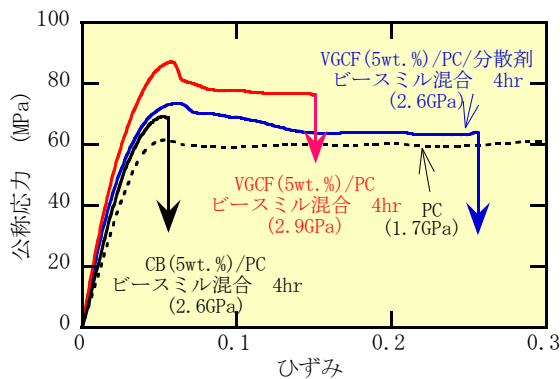


図 6-22 カーボンブラック (CB)、カーボンナノファイバー (VGCF) を分散させて PC の応力-ひずみ曲線

よるエネルギー消費が変形を安定化させている。図 6-20 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 6-20 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。

6.2.2.2 繊維長のアスペクト比がタフネスに及ぼす効果

繊維長を長くすると、摩擦によるエネルギー消費が大きくなり結果として $\partial u_p / \partial v$ が改善されるので変形は安定化されると期待出来る。図 6-23 は繊維のアスペクト比が変形の安定性に及ぼす効果を (a) 界面の強度が降伏応力と (b) 界面の強度が降伏応力の 1/4 の場合についてのシミュレーションの結果として示す。勿論界面強度が降伏応力の 1/4 の場合の破断のひずみは界面強度が降伏応力の場合と比較して大きい。予測したようにいずれの場合もアスペク

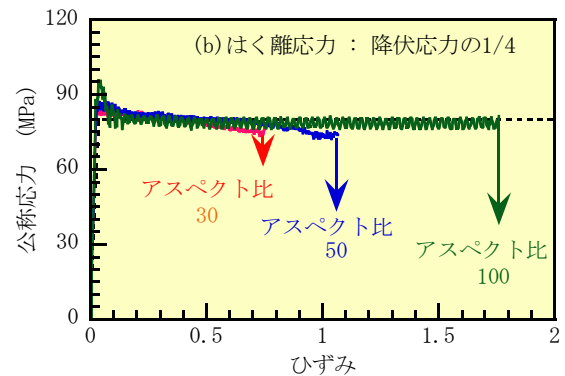
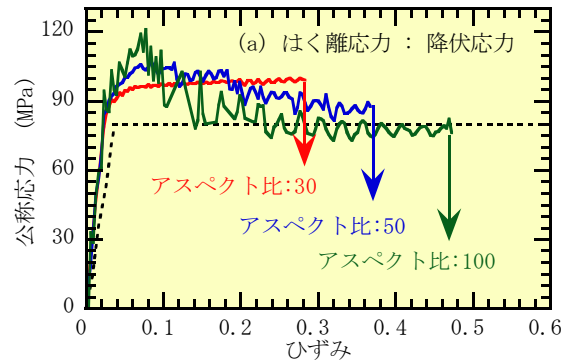


図 6-23 繊維のアスペクト比が破断伸びに及ぼす効果の応力-ひずみ曲線による検討 (a) はく離応力とせん断降伏応力 (b) はく離応力が降伏応力の 1/4

ト比の増加に伴い破断の伸度は改善されることが分かる。図6-18において示すように繊維の両端から繊維に働く応力が平衡引っ張り応力に達するまでの長さはアスペクト比によらず一定である。そのためアスペクト比が高いほど繊維の応力が平衡引っ張り応力に達している領域は長くなり、その結果複合材料の降伏応力は増加し、それまでに蓄えられる弾性ひずみエネルギーも増加する。しかし繊維の端から形成されたはく離によるボイドは繊維の中央に向かって進行し、大きなアスペクト比を持つ繊維では、大きなひずみまでその伝播は可能である。繊維の界面での摩擦によるエネルギーの安定した消費がタフネスの改善に寄与している。

界面での滑りにより、繊維長を長くすることによりタフネスが改善されたガラス繊維充填 PPS の例を図6-24に示す⁸⁶⁾。アスペクト比の調整は連続繊維の引き抜き成型機を用い、連続ガラス繊維に樹脂を含浸させ、ペレタイザー

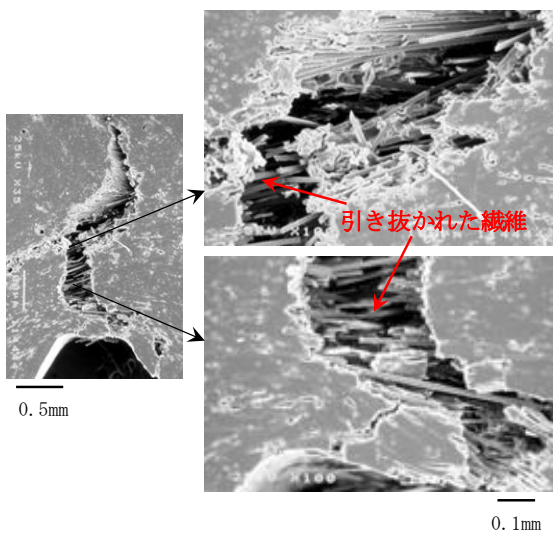
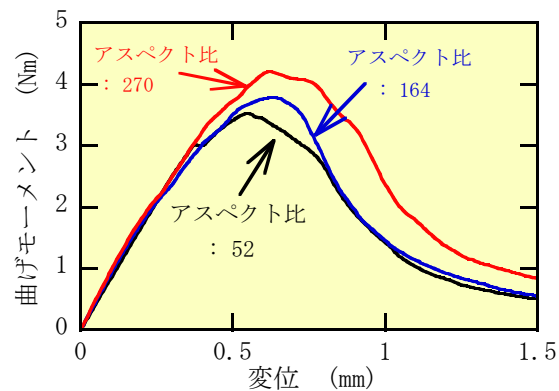


図6-24 ガラス繊維を充填した PPS のタフネスに及ぼすアスペクト比の効果

の速度を調整することにより実施した。ガラス繊維を充填した PPS は繊維のアスペクト比の増加に伴い破断のエネルギーが増加し、タフネスが改善される。形成されたクラックの内部には界面の滑りにより引き抜かれた繊維が観察される。

界面での滑りによるエネルギーの吸収を複合材料のタフネスの発現機構と関連させた論文は最近幾つか報告されている。しかしそれを本書で提案している変形の安定性の観点から検討している例はほとんどないようである。B. Fischer⁸⁷⁾らはクレイの界面を改質してその PMMA への分散性を大きく向上させた。それと同時にクレイの層間にはく離を促すことによりアスペクト比を大きくしたクレイを作り、それを PMMA に分散させ、アスペクト比がタフネスに及ぼす効果を検討した。高いアスペクトにおいて優れたタフネスが確かめられている。クレイの存在によるクラックのパス長の増加、界面でのはく離エネルギーなどがそれに寄与していると考察している。

6.2.2.3 繊維への締め付け力がタフネスに及ぼす効果

界面に作用する摩擦力は繊維に加わる締め付け力(N)に比例する。締め付け力は熔融状態の樹脂が冷却による収縮することにより発生するので、樹脂の線膨張係数、冷却の温度差、樹脂の弾性率に依存する。図6-25は表6-2に示した樹脂が不安定な破断を起こす伸度に及ぼす効果を界面の強度が(a)降伏応力と(b)降伏応力1/2の場合について示す。界面の強度が降伏応力の場合、応力-ひずみ曲線の最大応力は樹脂の降伏応力に依存する。破断の伸度は降伏までに大きな弾性ひずみエネルギーが蓄えられた PLA が僅かに小さいけれど、樹脂によるその差は小さい。一方、界面強度が低くなるとその伸度は PLA では改善されるが、PBT での改善はほとんど無い。図6-26に整理して示すように、破断の伸度は樹脂の繊維に対する締め付け力に依存し

表6-2 樹脂の成形温度、線膨張係数、弾性率

	PC	PLA	PP	PBT
成型温度 [°C]	270	210	220	200
熱膨張係数 [1/°C]	6.5 × 10 ⁻⁵	9.0 × 10 ⁻⁵	1.2 × 10 ⁻⁴	1.0 × 10 ⁻⁴
弾性率 [GPa]	2.5	2.9	1.3	2.2
降伏応力 [MPa]	60	80	30	40
ポアソン比	0.33	0.33	0.33	0.33

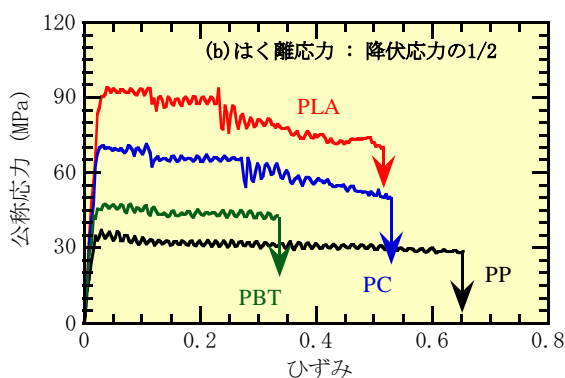
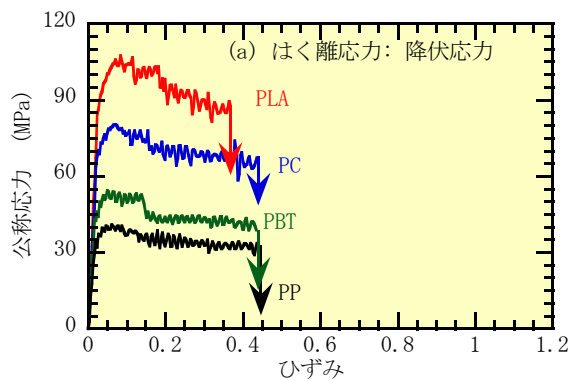


図 6-25 樹脂の線膨張係数、成形温度そして弾性率が破断の伸度に及ぼす効果の解析 (a)はく離応力がせん断降伏応力 (b)はく離応力が降伏応力の 1/2

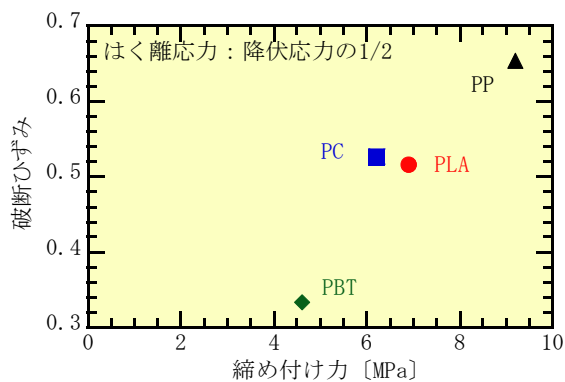


図 6-26 繊維への締め付け力が破断の伸度に及ぼす効果の解析

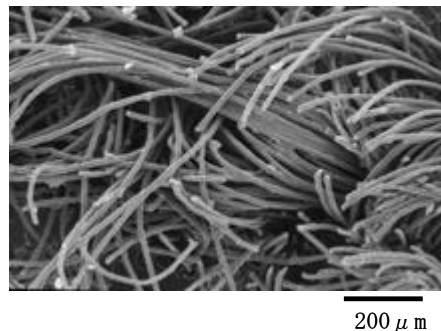
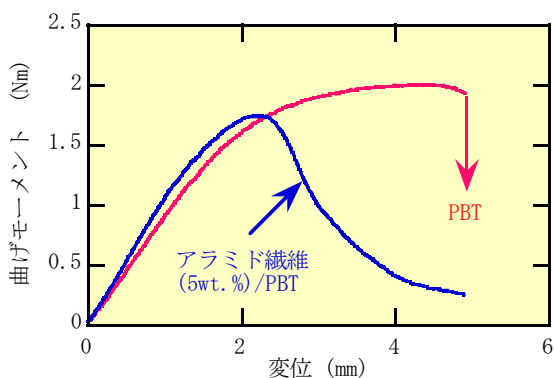


図 6-27 アラミド繊維を充填したPBTのタフネスと破壊面に観察される引き抜かれたアラミド繊維

ていることが分かる。図 6-27 のアラミド繊維を添加した PBT の切り欠き試験片の変位—曲げモーメント曲線と破壊面を示す。タフネスは改善されない。破壊面には引き抜かれたアラミド繊維が PC (図 6-28), PLA (図 6-30) と同様に多数観察される。しかし PBT の繊維へ締め付け力が小さいので界面での摩擦のタフニングへの寄与はないと推察される。

6.2.3 界面強度の調整によるタフネスの改善の例

6.2.3.1 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^{88, 89)}。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 6-28 に模式的に示した。図 6-29 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 6-30 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。PC は図 2-46 で説明したように、塑性変形は切り欠き

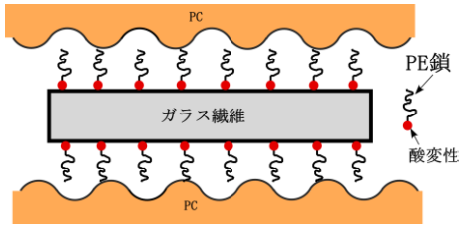


図 6-28 酸変性の低分子量PEをガラスの表面に吸着させることにより樹脂とガラス繊維の剥離力の調整

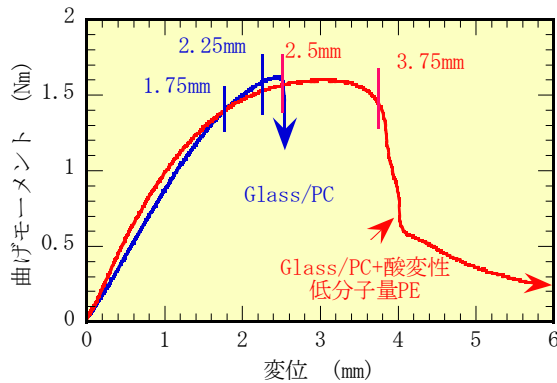


図 6-29 酸変性した低分子量ポリエチレン(PE)を用いて表面改質したガラス繊維を充填したPCと未処理のそののU字型切り欠き試験片の変位一曲げモーメント曲線

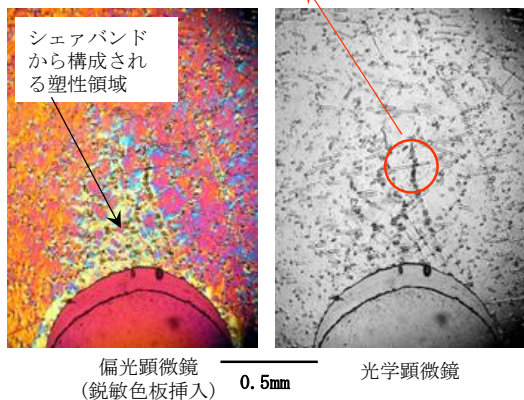
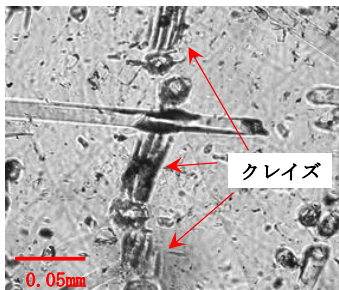


図 6-30 表面改質剤の添加がない場合のガラス繊維を充填したPCについて、1.75mmの変位での切り欠きの先端の変形状態

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 6-30 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 6-31 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。

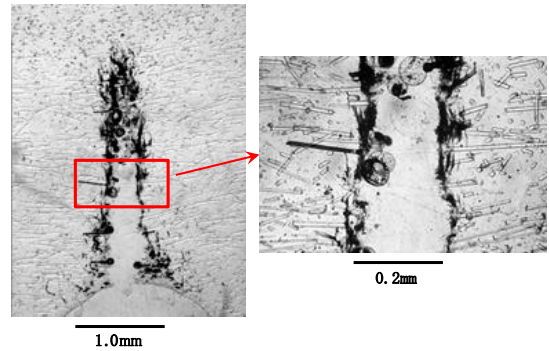


図 6-31 表面改質剤の添加がない場合のガラス繊維を充填したPCについて、2.25mmの変位での切り欠きの先端の変形状態

図6-32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

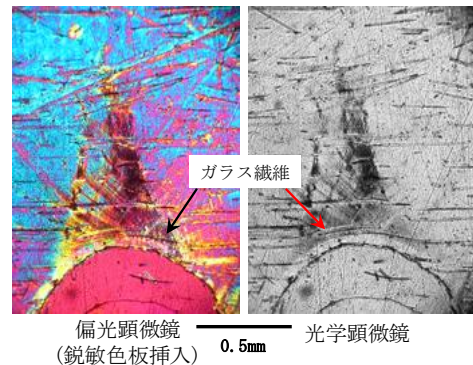


図 6-32 表面改質剤を添加した場合のガラス繊維を充填したPCについて、2.5mmの変位での切り欠きの先端の変形状態

かった図6-31と比較して大きな変位においても塑性領域にはシアー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度な応力ではく離を起し、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極めて低いため、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6-33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。

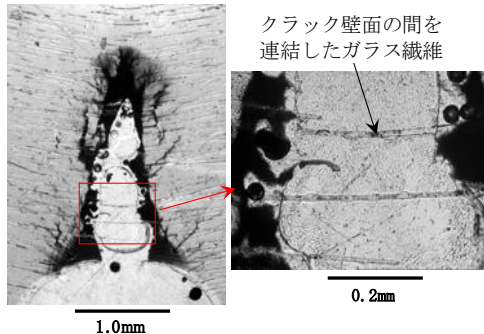


図 6-33 表面改質剤を添加した場合のガラス繊維を充填した PC について、3.75mm の変位での切り欠きの先端の変形状態

図6-34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出し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があることを示すことが出来た。

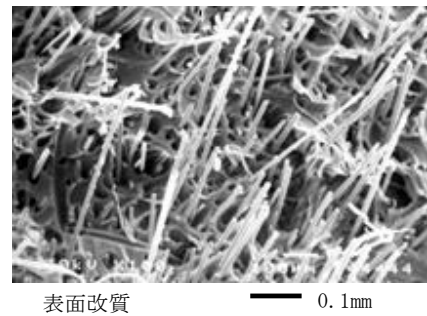
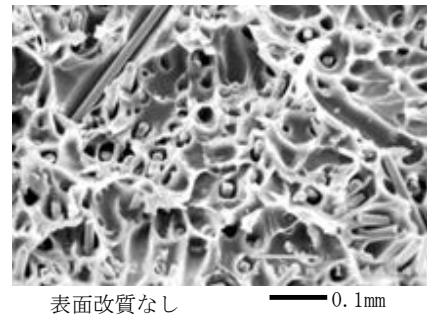


図 6-34 表面改質した場合のガラス繊維を充填した PC と未処理のその U 字型切り欠き試験片の三点曲げ試験により形成された破壊面の比較

6.2.3.2 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⁹⁰⁾。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 6-35 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 6-36 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。

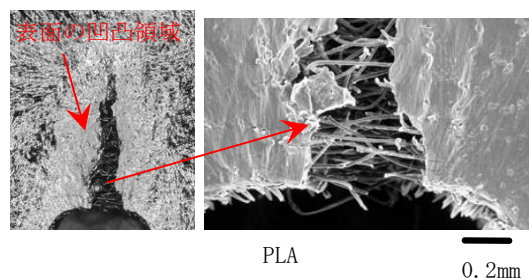


図 6-35 アラミド繊維を充填した PLA の切り欠き先端から伝播を開始したクラックとその壁面を連結

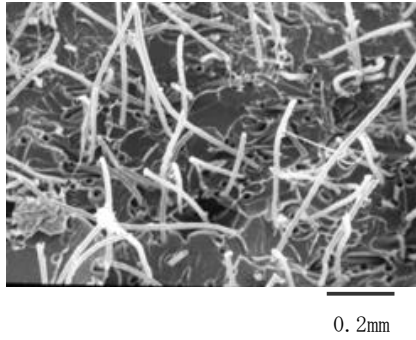


図 6-36 アラミド繊維を充填した PLA の破壊面

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 6-37 はアラミド繊維のポリ乳酸樹脂(PLA)への充填量そして繊維の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ので、一軸引っ張り試験では、降伏後に破断を起こす。アラミド繊維の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 6-3 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 6-20 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

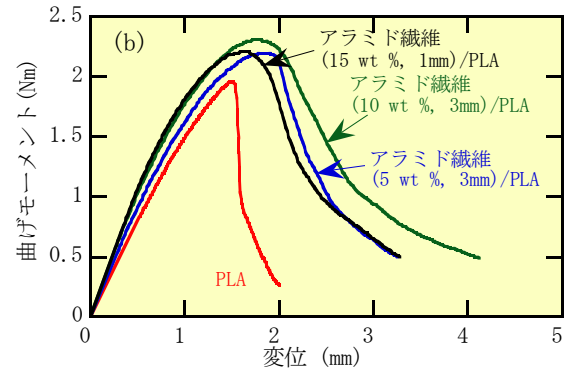
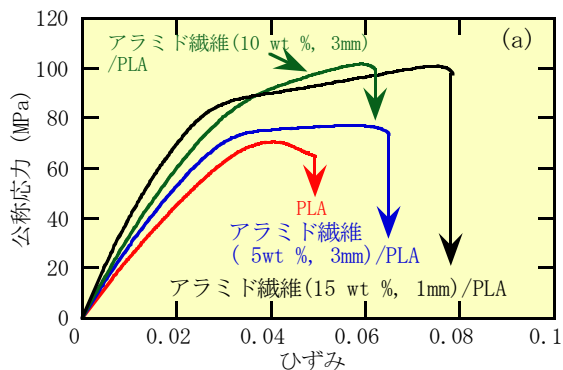


図 6-37 アラミド繊維の充填量そしてアスペクト比が応力-ひずみ曲線(a)とタフネス(b)に及ぼす効果

表 6-3 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

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。

8. 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を変形の安定性を基本にまとめました。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. 横堀 武夫, "材料強度学" 2版, 岩波書店 1974, 110(1974).
2. N. Ait Hoice, A. Hamdi, M. Nait Abdelaziz, P. Heuillet, F. Zairi, Inter. J. Solids and Structures, 48 1248(2011)
3. 東郷 敬一郎, 材料強度解析学 (2004) 内田老鶴圃
4. B. Crist, "Material Scinece and Technology,

- Vol. 12 Structure and Properties of Polymers” (Ed. by E.L.Thomas), VCH, p428(1993)
5. A.S.Argon, “Material Science and Technology, Vol.6(Ed. by H.Mughrabi), VCH, p461(1993)
 6. M. Ishikawa, Y. Sato and H. Higuchi, *Polymer*, 37, 1177(1996).
 7. P. I. Vincent, *Polymer*, 1. 7(1960).
 8. 山田 嘉昭, ” 塑性力学” 8版、日刊工業、254(1993).
 9. C. Millot, R. Séguela, O. Lame, L.-A. Fillot, C. Rochas, and P. Sotta, *Macromolecules*, 23, 1541 (2017)
 10. M. C Boyce and R. N. Haward, “The Physics of Glassy Polymers(2 edi., Ed. by R.N.Haward and R. J. Young)”, p. 213(1995).
 11. M. Ishikawa I.Narisawa and H. Ogawa, *Polymer J.*, 8, 391(1976)
 12. N. Heymans, *J. Mater. Sci.*, Vol. 21, 1919(1986).
 13. P. B. Bowden and J. A. Jukes, *J. Mater. Sci.*, Vol. 3, 183(1968).
 14. M. C. Boyce, D. M. Park, A. S. Argon, *Mechanics of Materials*, 7, 15(1988).
 15. R. S. Hoy, M. O. Robbins, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 99, 117801 (2007).
 16. R. S. Hoy, M. O. Robbins, *PHYSICAL REVIEW E* 77, 031801 (2008)
 17. R. S. Hoy, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS*, 49, 979(2011).
 18. D. K. Mahajan, B. Singh, and S. Basu, *PHYSICAL REVIEW*, 82, 11803(2010).
 19. A. Makke, M. Perez, J. Rottler, O. Lame, J. L. Barrat, *Macromol. Theory Simul.*, 20, 826(2011).
 20. Courtney L. Sherman, Robert C. Zeigler, Nikhil E. Verghese, Maurice J. Marks, *Polymer* 49 1164(2008).
 21. Yannick Merckel, Julie Diani, Mathias Brieu, Julien Caillard, *J. Appl. Polym. Sci.* 129: 2086(2013).
 22. Huan Zhang, Arthur K. Scholz, Jordan de Crevoisier, Fabien Vion-Loisel, Gilles Besnard, Alexander Hexemer, Hugh R. Brown, Edward J. Kramer and Costantino Creton, *Macromolecules*, 45 1529(2012)
 23. A. S. Arogn, *Phil. Mag.*, 36, 1195(1977)
 24. A. N. Gent *J. Mater. Sci.* 26. 3392(1991).
 25. J. M. Ball, *philosophical Transaction of Royal Society. London* A306 557(1982)
 26. S. Biwa, *International Journal of Non-Linear Mechanics* 41 1084 (2006)
 27. S. Mishra, T. E. Lacy, S. Kundu, *International Journal of Non-Linear Mechanics* 98 28(2018)
 28. A. A. Griffith, *Philosophical Transaction of Royal Society*, A221, 163(1920)
 29. Victor Lefèvre, K. Ravi-Chandar, Oscar Lopez-Pamies, *Int J Fract.*, 192, 1-23(2015)
 30. 石川 優, *高分子論文集*, 47, 83(1990).
 31. A. L. Gurson, *Trans. ASME, Ser. H*, 99, p2(1977)
 32. 金井 和博、石川 優、*JSPP `06 Tech. Paper*, 195(2006)
 33. M. Ishikawa I. Narisawa and H. Ogawa, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 15, 1791(1977)
 34. M. Ishikawa I. Narisawa and H. Ogawa, *J. Macromol. Sci.* B19(3), 421(1982).
 35. 石川 優、小林祐二、*高分子論文集*, Vol. 52、141(1995)
 39. I. Narisawa, M. Ishikawa, “*Advances in Polymer Science* 91/92, *Crazing in Polymers*, Vol. 2, Ed. By Kausch, p376(1989)
 37. M. Ishikawa and H. Takahash, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991)
 38. I. Narisawa, M. Ishikawa, “*Advances in Polymer Science* 91/92, *Crazing in Polymers*, Vol. 2, Ed. By Kausch, p378(1989)
 39. J. M. Hodgkinson, J. G. Williams, *J. Mater. Sci.*, 16, 50(1981)
 40. J. G. Williams, M. Rink, *Engineering Fracture Mechanics* 74, 1009(2007)
 41. M. Rink, L. Andena, C. Marano, *Engineering Fracture Mechanics* 127, 46 (2014)
 42. 岡崎 剛、石川 優、*JSPP `06 Tech. Paper*, 195 (2006)
 43. M. Ishikawa and I. Narisawa, *J. Mater. Sci.* 18, 1947

- (1983).
44. B.P. Gearing, L. Anand, International Journal of Solids and Structures, 41 827(2004).
 45. 吉田 敬、岡本 健三、石川 優、宮沢 康浩、鴨下 田 貴義, JSPP `06 Tech. Paper, 301(2006).
 46. M. Ishikawa , Y. Sato and H. Higuchi, Polymer, 37, 1177(1996)
 47. M. Sugimoto, K. Hatada and M. Ishikawa, Polymer, 36, 3675(1995)
 48. 石川優、杉本昌隆、畑田浩一、田中 直, 高分子論文集、52, 149(1995)
 49. 石川優、杉本昌隆、畑田浩一、田中 直, 高分子論文集、52, 134(1995)
 50. N. Nishiura, T. Murakami, K. Okamoto and M. Ishikaw, Polymer Journal, 37, 1-9(2005)
 51. L. R. Middleton, S. Szewczyk, J. Azoulay, D. Murtagh, G. Rojas, K. B. Wagener, J. Cordaro, and K. I. Winey, Macromolecules, 48, 3713(2015)
 52. L. R. Middleton, E. B. Trigg, E. Schwartz, K. L. Opper, T. W. Baughman, K. B. Wagener, and K. I. Winey, † Macromolecules, 49, 8209(2016)
 53. M. Drassa, J. Schneider, S. Kolling, Materials and Design 138, 71(2018)
 54. A. Yanagase, M. Ito and N. Yamamoto and M. Ishikawa, J. Appl. Polym. Sci., 60, 87(1996).
 55. A. Yanagase, M. Ito and N. Yamamoto and M. Ishikawa, J. Appl. Polym. Sci., 60, 1387 (1996)
 56. Hsu WU, Wu SH., Polym. Eng. and Sci., 33, 5, 293(1993)
 57. Y. Ijichi, T. Kojima, Y. Suzuki, T. Nishio, Y. Suzuki, M. Kakugo and Y. Memiya, MACROMOLECULES, 26, 829(1993)
 58. 一ノ瀬 則世, 石川 優, 森本 聖、成形加工 Vol. 23, No. 2, 124(2011)
 59. C. B. Bucknall, P. S. Heather and A. Lazzeri, J. Mater. Sci., 24, 2255(1989).
 60. 金井 和博、北村 広之、黒田 充紀、石川 優、JSPP `07 Sympo. Paper, 195(2006)
 61. H. Kitamura, K. Tsukiyama, M. Kuroda, M. Ishikawa, MODELLING AND SIMULATION IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING Vol. 6 (2008).
 62. 石川優、小林裕二, 高分子論文集 52, 141 (1995)
 63. M. Ishikawa and I. Chiba, Polymer 31, 1232 (1990)
 64. 中村 大生、岡本健三、石川 優、JSPP `05 Sympo. Paper, 75(2005)
 65. M. Ishikawa, M. Sugimoto and T. Inoue, J. Appl. Polym. Sci., 60, 1495(1996)
 66. M. Ito, S. Abe and M. Ishikawa, J. Appl. Polym. Sci., 115, 1459(2010)
 67. Y. Matsuda, M. Hara and T. Mano, K Okamoto, and M. Ishikawa, Polym. Eng. Sci. 46, 29(2006)
 68. T. Hisamatsu, S. Nakano, T. Adachi, M. ishikawa and K. Iwakura, Polymer. 41, 480(2000)
 69. S. Tomotika, Proc. R. Soc., London, A153, 302(1936)
 70. G. L. Taylor, Proc. R. Soc., London, A138, 41 (1932)
 71. H. Wada, Y. Suzuki, K. Okamoto and M. Ishikawa, Polymer J., 37, 877(2005)
 72. 河村 裕行、石川 優、JSPP `08 Tech. Paper, 45 (2008)
 73. S. Monemian and L. T. J. Korley, Macromolecules 48, 7146(2015)
 74. Etienne Ducrot, Yulan Chen, Markus Bulters, Rint P. Sijbesma, Costantino Creton, 11 APRIL 2014 VOL 344 SCIENCE,
 75. M. Sharifi, C. Jang, C. F. Abrams, and G. R. Palmese, Macromolecules 48, 7495(2015)
 76. N. Ait Hocine, A. Hamdi, M. Nait Abdelaziz, P. Heuillet, F. Zairi, International Journal of Solids and Structures 48 1248 (2011)
 77. H. Zhang, A. K. Scholz, F. Vion-Loisel, Y. Merkel, M. Brieu, H. Brown, S. Roux, E. J. Kramer, C. Creton, Macromolecules, 46, 900(2013)
 78. 鈴木 穂崇、石川 優, JSPP `05 Sym. Papers, 79(2005).
 79. Bin Liu, Lixian Zhang, Huajian Gao, Mechanics of Materials 38, 1128 (2006)
 80. Bin Liu, Xue Feng, Si-Ming Zhang, Composites Science and Technology 69 2198(2009)
 81. T. H. Hsieh, A. J. Kinloch, K. Masania, A. C. Taylor, S. Sprenger, Polymer 51 6284(2010)
 82. Bianca Fischer, Mazen Ziadeh, André Pfaff,

- Josef Breu b, Volker Altstädt, Polymer 53
3230(2012)
83. E. Euchner, K. Schneider, G. Heinrich, T. Tada
and M. Ishikawa. KGG 09 32(2018).
84. H. Zhang, A. K. Scholz, J. D. Crevoisier,
D. Bergherzab, TNarayanan, E. J. Kramer, C.
Creton, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.,
53. 422(2015).
85. N. Ichinose, M. Ishikawa, K. Morimoto, Polymer
Composites 32, 1617(2011)
86. H. Yasuda, Y. Chiba, M. Ishikawa, J. Polym. Eng., Vol.
31, 427-434(2011)
87. B. Fischer, M. Ziadeh, A. Pfaff, J. Breu,
V. Altstädt, Polymer, 53, 3230(2012)
88. 山崎 舞、川辺 邦明、石川 優, JSPP `10 Tech.
Paper, 378(2010)
89. 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)
90. 佐藤勲征, 武田浩司, 石川 優, 成型加工、
Vol. 23, 175(2011).