

低密度ポリエチレンのクリープ特性

渡 辺 修 三
江 村 徳 昭
植 村 勝
小 坂 勇 次 郎

Creep Properties of Low Density Polyethylene

Shuzo Watanabe
Noriaki Emura
Masaru Uemura
Yujiro Kosaka

Tensile creep behaviors, up to 100 hours, under the condition at various stresses and temperatures were studied for eight types of low density polyethylene having different melt index and density.

The Larson-Miller method of obtaining master curves for creep time under the constant strains could successfully be applied. And it was found that the material constant, C , in the parameter $T(C+\log t)$ showed about 55 for 10% total strain, independent of density and melt index of the materials.

It was also clarified that the creep strength increases with decreasing melt index and remarkably increases with increasing density.

1. ま え が き

一定温度、一定応力のもとで時間の経過とともに材料の変形が進行する現象をクリープという。一般に高分子材料は耐熱性が低く温度に対して敏感なために、金属材料に比べ常温でも相当はげしくクリープ変形を起こす。したがって高分子材料にとって引張試験の結果とともにクリープ特性を知ることはきわめて重要である。

ポリエチレンのクリープについてはすでにいくつかの報告があるが^{1) 2) 3)}、ポリエチレンの種類とくにメルトインデックスや密度などの影響について詳しく検討した例は見当たらない。

本報では8種類の低密度ポリエチレンについてクリープ試験を行ない、クリープのデータ整理の方法、およびクリープ特性とメルトインデックスおよび密度の関係を調べた結果を報告する。

2. 実 験

〔1〕原 料

使用したポリエチレンのメルトインデックスおよび密

Table 1 Sample Characterization

Sample	Melt Index (gr./10min)	Density (gr./cc)
PE-A	0.38	0.9195
PE-B	7.91	0.9170
PE-C	22.7	0.9156
PE-D	38.3	0.9148
PE-E	55	0.9140
PE-F	2.99	0.9210
PE-G	3.11	0.9233
PE-H	3.11	0.9340

度を Table 1 に示した。メルトインデックスは ASTM D 1238—65 T、密度は ASTM D 1248—65 T に記載の条件でコンデショニングしたのち ASTM D 1505—68 記載の方法で測定した値である。

〔2〕試 験 片

原料ペレットはロール混練したのち、厚さ 1 mm に圧縮成形し、これより J I S 1 号ダンベル試験片 (Fig. 1) を打抜き使用した。

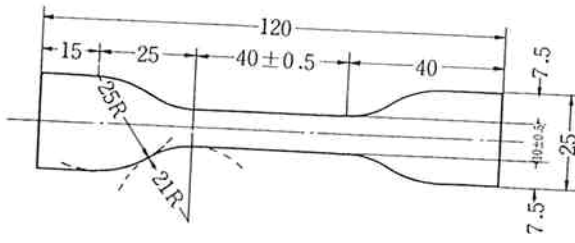


Fig. 1 Test Specimen

[3] 試験機

東洋精機製プラスチックフィルム・シート用引張クリープ試験機を用いた。試験機の仕様は次の通りである。

荷重；定荷重引張り 0~10kg (1kg 間隔)
6ヶ掛け

測定温度；室温~150°C

チャック間隔；0~150cm

変位検出法；差動トランス式 (チャックの変位より)

自動記録計；変位記録 0~50mm

(最小目盛 2 mm : 変位 1 mm)

0~100mm

(最小目盛 2 mm : 変位 2 mm)

[4] 測定法

主として ASTM D 674-56 に従った。チャック間は 50mm とした。試験片は試験温度で 40 時間コンディショニングしたのち、上下チャックに固定する。取付け 1 時間後に差動トランスを調整し記録計指示を 0 に合わせる。記録計のフルスケールは 100mm とした。

荷重は各温度により適当に変え、5ヶの荷重のうち最も小さい荷重による歪が 50 時間で 5% 程度となるよう選んだ。なお 6ヶ掛けの内 1ヶは常に 0 点補正用として無荷重で運転した。負荷による瞬間歪の測定は荷重を加えて 1 分後の値を読んだ。測定温度は 30°, 40°, 50°, 60° および 70°C、時間は最高 100 時間まで行なった。

[5] データの整理

クリープ測定結果のデータ整理の手法およびクリープの長時間推定の方法については多くの方法があるが、簡単な測定で確実に表現できるものはない。クリープ現象をレオロジー的に分解すると、

$$\text{全歪} = \text{瞬間弾性歪} + \text{遅延弾性歪} + \text{永久歪}$$

に分けることができる。クリープの定義は ASTM によると「一定温度の下で固体に一定の応力を加えた結果生じる歪の時間に依存する部分」ということであり、全歪から負荷時の瞬間歪を差引いたもので表わされる。さらに瞬間弾性歪を示したのちのクリープ曲線は、遅延弾性歪の関与する第一期クリープおよび粘性流動の関与する

第二期クリープ部分に分かれる。これらをそれぞれに分けて解析した報告も多い^{2) 4) 5)}。本報では比較的大きい歪について行ない、データ整理はすべて全歪について行なった。

長時間推定の方法は、長時間強さの推定を行なう簡便法として、クリープ破壊などによく用いられる Larson-Miller 法^{6) 7)} を適用した。Larson-Miller 法は次式で示される。

$$r = Ae^{-Q/RT} = 1/t \quad (\text{応力一定})$$

$$T(C + \log t) = Q/2.3R = \text{Const.} \quad (\text{応力一定})$$

ここに、 $C = \log A$

r ; クリープ速度

t ; 一定歪を与える時間

T ; 絶対温度

Q ; 活性化エネルギー

R ; ガス定数

C, A ; 材料定数

この式より一定応力で、一定歪を生じる温度と時間の間で $T(C + \log t) = \text{const}$ を満足する C を求めればよいことになる。

[6] データの整理手順

(1) 変形量—時間曲線

自動記録計で測定中の、変形量—時間曲線が記録される。各樹脂、各温度、各荷重についてこの曲線を記録する。(Fig. 2)

(2) 全歪—時間 (対数) 曲線

Fig. 2 から全歪 (%) を時間の対数に対してプロットすると Fig. 3 が得られる。このプロットは温度、荷重のいかんによらず、歪の小さい場合はほぼ直線となるが、歪が大きくなると第一期クリープ、第二期クリープの違いおよび試験片の断面積減少の影響が現われて下に凸の曲線となる。このグラフによりその材料のクリープ特性の大体を知ることができるため、一般によく用いられるプロットである。

(3) 全歪—応力曲線

一定歪を一定時間に生じさせる応力を求めるため Fig. 3 をプロットし直したものが Fig. 4 である。各温度、各時間について曲線を得る。

(4) 応力—時間 (対数) 曲線

Fig. 4 より各温度について任意の歪を任意の時間に生じさせる応力を求めることができる。その結果を、応力—時間 (対数) 軸にプロットしたものが Fig. 5 である。このグラフは各温度について一定歪を与える応力と時間の関係を表わしたものである。

(5) 定数 C の算出

Fig. 5 で応力—時間 (対数) グラフが各温度について求められた。これらの直線の同一応力下の各点の温度と時間の関係は $T(C + \log t) = \text{Const.}$ で表わされ、この式を満足するCを算出することができる。また図から求めるには、上式において $\log t$ と $1/T$ の関係が直線

となることから、同一応力を示す温度と時間をプロットし $1/T = 0$ のとき $\log t = -C$ となることからCを求めることができる。

(6)一定歪に対するマスターカーブ

(5)によって求められた定数Cを代入して応力 $-T(C$

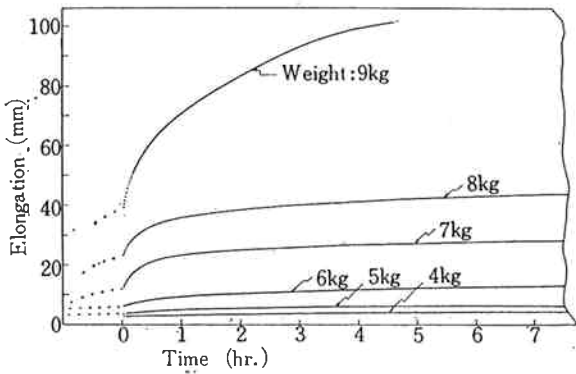


Fig. 2 Elongation-Time Curves at 30°C
Sample ; PE—C

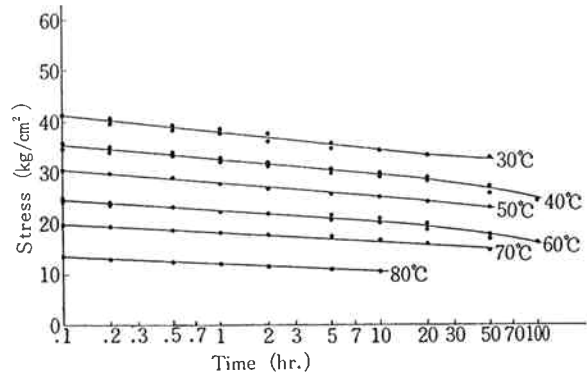


Fig. 5 Relation between stress and time under the constant strain at various temperatures.
Sample ; PE—C strain ; 10%

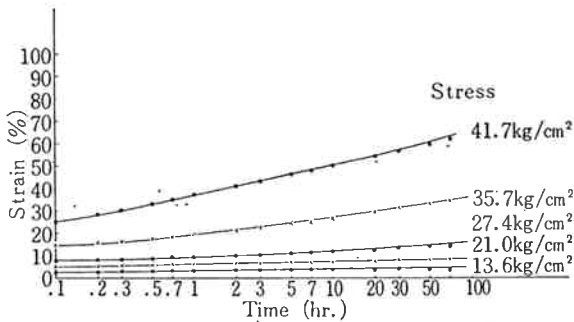


Fig. 3 Strain-Time Curves at 50°C
Sample ; PE—C

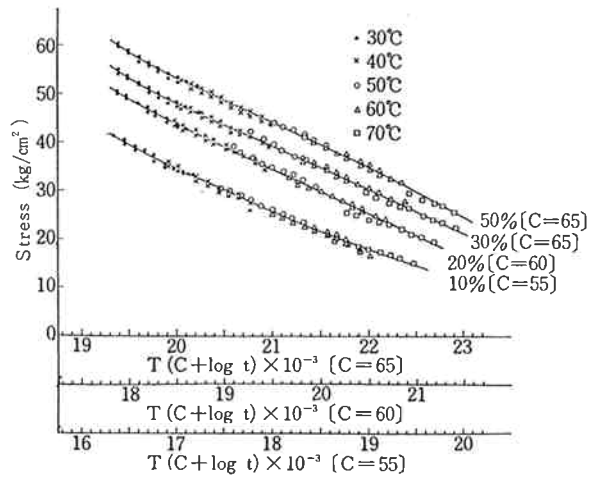


Fig. 6 Master Creep Curves for PE—C
Strain ; 10, 20, 30, 50%

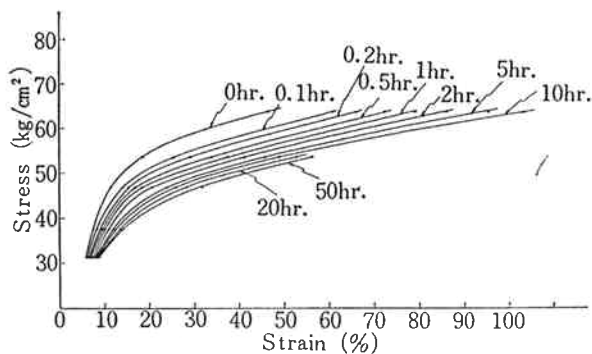


Fig. 4 Relation between stress and strain at various creep times.
Sample ; PE—C Temp. ; 30°C

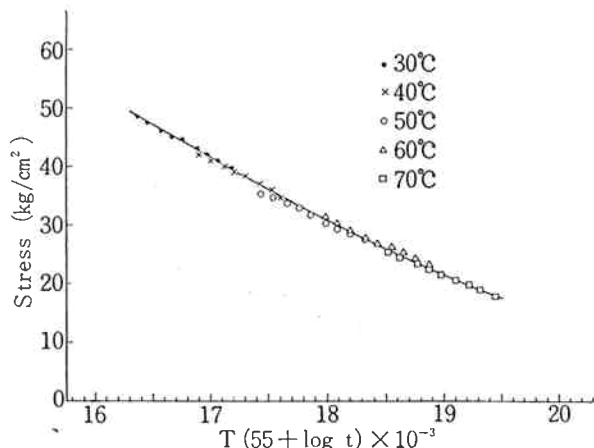


Fig. 7 Master creep curve for PE—A
Strain ; 10%

+log t) のプロットを行なうことにより 温度, 時間を同一軸におさめたマスターカーブを作ることができる。(Fig. 6)

3. 結果と考察

[1] 一定歪に対するマスターカーブ

一定歪を生じる時間について Larson-Miller 法を適用することによりマスターカーブを作ることができた。

この場合の定数Cは歪の大きさにより異なり全歪10~50%の範囲では55~65であった。また全歪10%に対するCはメルトインデックス, 密度のいかんによらずほぼ一定の値(C=55)を示し, いずれも満足できるマスターカーブを作ることができた。(Fig. 7~Fig. 13)

[2] 全歪一時間曲線の長時間推定値

一定温度, 一定荷重下の長時間クリープをマスターカーブより推定することができる。Fig. 14 に Sample ;

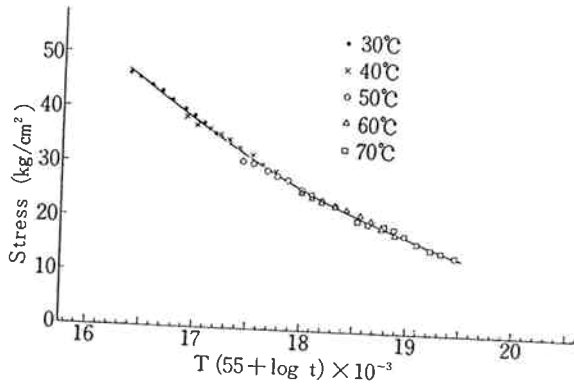


Fig. 8 Master creep curve for PE—B
Strain ; 10%

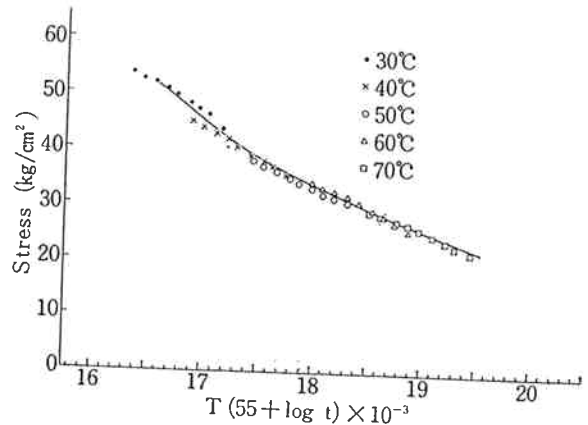


Fig. 11 Master creep curve for PE—F
Strain ; 10%

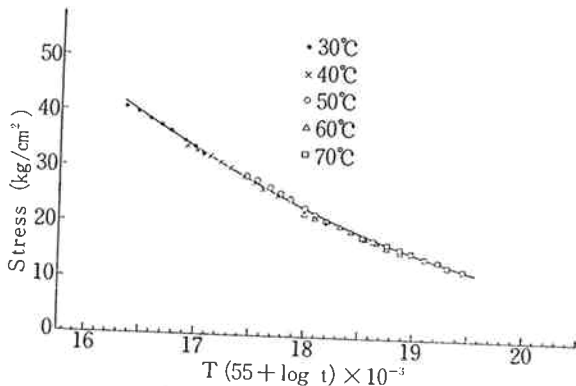


Fig. 9 Master creep curve for PE—D
Strain ; 10%

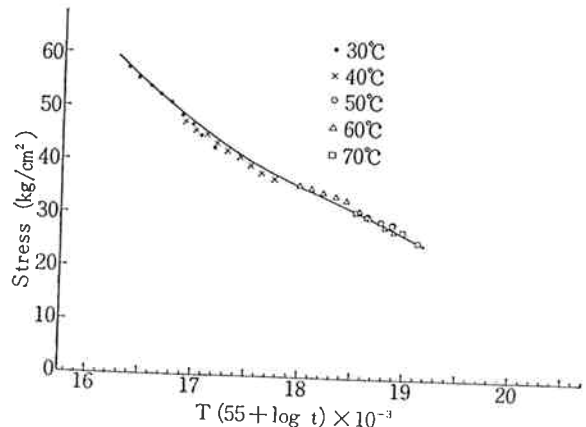


Fig. 12 Master creep curve for PE—G
Strain ; 10%

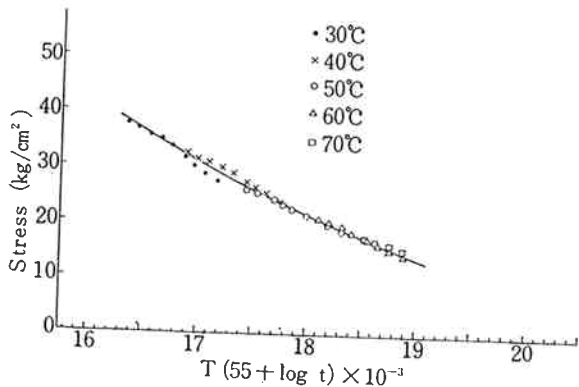


Fig. 10 Master creep curve for PE—E
Strain ; 10%

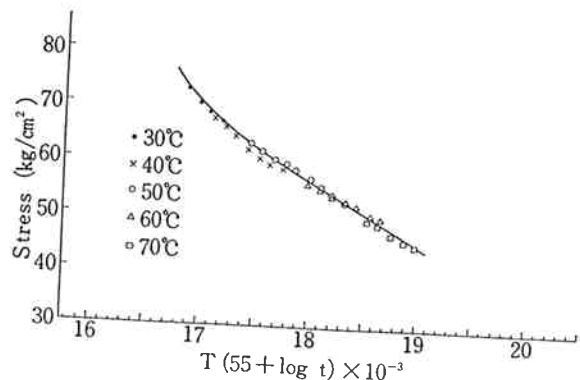


Fig. 13 Master Creep Curve for PE—H
Strain ; 10%

PE—C の 30°C でのクリープ推定曲線を示す。これにより大体の長期クリープ特性を知ることができる。

[3] クリープ特性とメルトインデックスの関係

クリープ特性の表示の方法としては、一定温度、一定荷重で一定歪を生じる推定時間であらわす方法、あるいは一定温度下で一定歪を一定時間に生じさせる応力(荷重)で表示する方法等がある。ここでは 30°C で歪 10%

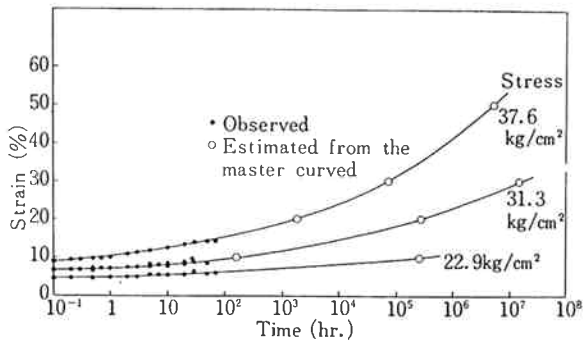


Fig. 14 Strain-time curves estimated from the master curves plotted in Fig. 6
Sample ; PE—C Temp. ; 30°C

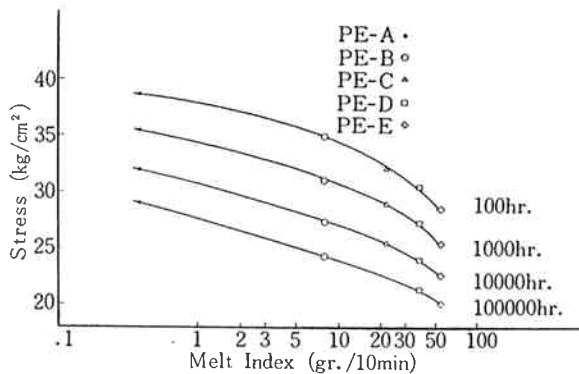


Fig. 15 Stress for 10% strain vs. melt index at constant time and temperature.
Temp ; 30°C Strain ; 10%
Time ; 100, 1000, 10000, 100000hr.

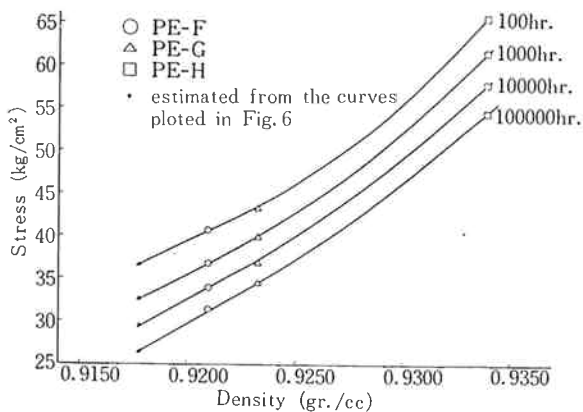


Fig. 16 Stress for 10% strain vs. density at constant time and temperature.
Temp. ; 30°C Strain ; 10%
Time ; 100, 1000, 10000, 100000 hr.

を一定時間 (100, 1000, 10000, 100000 hr.) に生じさせるに必要な応力をマスターカーブより推定しメルトインデックスとの関係を調べた。結果を Fig. 15 に示す。この図より明らかなようにメルトインデックスが大きくなるとともにクリープ強さは低下する。しかしここで比較したポリエチレンは Table 1 にも示したように、いくらかの密度の違いがあり密度の影響も若干含まれていると考えられるが、この点を考慮するとメルトインデックスの影響は、つぎにのべる密度の影響ほど顕著ではない。

[4] クリープ特性と密度の関係

メルトインデックスの影響を調べた時と同様にクリープ特性を、一定温度で一定歪を一定時間に与えるに必要な応力で表わした。密度との関係は Fig. 16 に示す。クリープ特性はメルトインデックスによっても影響したが、密度の影響はさらに大きく、密度が 0.02 大きくなることにより応力は約 2 倍となることがわかった。

4. ま と め

メルトインデックスおよび密度の異なる 8 種類の低密度ポリエチレンのクリープ変形について検討し、つぎの諸点が明らかになった。

1) いずれのポリエチレンも一定歪を生じる時間について Larson-Miller 法を適用してマスターカーブを作ることができた。

2) マスターカーブの材料定数 C は歪の大きさによりいくらか変わるが、全歪 10% の場合はいずれのポリエチレンについても約 55 でほぼ一定の値を示した。

3) マスターカーブを用い、クリープ特性として一定温度で一定歪を一定時間に与える応力(初期応力)を算出し、メルトインデックスおよび密度との関係を調べた結果、メルトインデックスが大きくなるとクリープ強さは次第に小さくなること、および密度が大きくなるとクリープ強さは非常に大きくなることがわかった。

最後に本実験に種々協力いただいた試験課松沢豊氏をはじめ試験課の諸氏に感謝する。

文 献

- 1) Carey, R. H ; *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1044(1958).
- 2) 栗谷, 峯垣 ; “材料”, 14, 205(1965).
- 3) G. R. Cohn and J. D. Cummings ; *ASTM Bulletin*, No. 247, 64(1962).
- 4) 中川, 奥田 ; “材料試験”, 11, 562(1962).
- 5) 大南 ; “材料試験”, 8, 198(1959).
- 6) F. R. Larson and J. Miller ; *Trans. ASTM*, 74, 765(1952).
- 7) 末沢, 北条 ; “材料試験”, 6, 434(1957).