

JAERI-M

5 5 7 7

放射線重合ポリエチレンの機械的物性

1974年3月

須郷高信・武久正昭・町末男

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

放射線重合ポリエチレンの機械的物性

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

須郷 高信 ・ 武久 正昭

町 末男

(1974年1月31日受理)

放射線重合ポリエチレン(タカセン)の溶融成形品の機械的物性を測定し、基礎物性との相関関係について検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 機械的物性は主に結晶化度(密度)および分子量(メルトインデックス)の関数である。
- (2) 放射線重合ポリエチレンの機械的強度はほぼ市販の高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間の値を示した。
- (3) 気相放射線重合と濡壁式反応器による第3ブタノールを溶媒とした放射線重合で得られたポリエチレンの機械的物性にはほとんど相異がみとめられなかった。
- (4) 放射線重合ポリエチレンには長鎖分岐と放射線照射の二次効果による少量の架橋構造が存在するため特徴的な破壊現象を示した。

Mechanical Properties of Radiation-Polymerized Polyethylene

Takanobu SUGO, Masaaki TAKEHISA and Sueo MACHI

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received January 31, 1974)

Mechanical properties of the radiation-polymerized polyethylene "Takathene" were examined in relation of its primary properties.

(1) Mechanical properties are determined mainly by crystallization(density) and molecular weight(melt index).

(2) Mechanical strength is intermediate between that of high-density and low-density polyethylene.

(3) There is no appreciable difference in mechanical properties between polyethylenes radiation-polymerized in gas phase and that in the presence of t-butanol in a wet-wall type reactor.

(4) Radiation-polymerized polyethylene exhibits peculiar fracture because of the long chain-branch and the small amount of crosslinking structure due to secondary effect of the irradiation.

## 目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	1
2.1 試 料	1
2.2 引張試験	1
2.3 衝撃強度	2
2.4 曲げ剛性度	2
2.5 表面硬度	2
2.6 ストレスクラッキング	2
2.7 引張りクリープ	2
2.8 耐熱性試験	3
2.9 耐候性試験および熱老化試験	3
3. 実験結果および考察	3
3.1 基礎物性と実用物性の関係	3
3.2 耐熱性と脆化温度	6
3.3 ポリエチレンの劣化と機械的強度の関係	6
4. ま と め	7

# 1 緒 言

高崎研究所において開発したエチレンの放射線重合法は気相重合法と濡壁式重合法の二つである。前者ではポリエチレンはやわらかい塊状あるいは微粉末で得られ、後者ではブタノール水系のスラリーから溶媒を除くことにより微粉末で得られる。いずれの方法で得られるポリエチレンも多孔質で著しく比表面積の大きいことが特徴である。<sup>1)</sup>またこれらのポリエチレンは高圧法ポリエチレンに比べ分岐数が少なく、長鎖分岐を有し、<sup>2)3)</sup>中密度ポリエチレンに属する。<sup>4)</sup>

本報告は放射線重合ポリエチレンの溶融成形試料の機械的特性を明らかにしたものである。機械的特性として引張強度、衝撃強度、曲げ剛性度、表面硬度、引張クリープ、ストレスラッキングを測定し、それぞれ基礎物性との相関関係を明らかにした。また機械的物性におよぼす温度効果と紫外線および熱劣化についても測定し、市販のポリエチレンとの比較検討を行なった。

# 2 実 験 方 法

## 2.1 試 料

放射線重合ポリエチレンの粉末と比較のために市販のポリエチレンを所定の形状に溶融成形して試験片を作った。放射線重合ポリエチレンは反応容積10ℓの気相重合装置(P)と反応容積10ℓおよび50ℓの濡壁式重合装置(PCWおよびPICW)の二つの開発試験装置により製造したものである。

気相重合は重合温度30~95℃、重合圧力225~400Kg/cm<sup>2</sup>、エチレン流速9~27.5Kg/hr、線量率 $3.8 \times 10^5$ rad/hrの条件で行ない、<sup>5)</sup>塊状および粉末で得られたポリマーをそのまま成形した。

濡壁式重合は濡液として20~60wt%の第3ブタノールの水溶液を用いて重合温度30~80℃、重合圧力200~300Kg/cm<sup>2</sup>、線量率 $1.7 \times 10^5$ rad/hrで行ない<sup>6)</sup>ポリエチレンをブタノール水溶液のスラリー状で反応器よりとりだし、既報<sup>7)</sup>の方法により脱ブタノールを行ない、微粉末としてから成形した。

これらの放射線重合ポリエチレンの主な基礎物性値を表1にまとめた。

## 2.2 引張試験

試験片の製作はポリエチレン粉末をミキシングロールを用いて150℃で数分間混練したのち板状にし、これを細かく切ってペレット状にした。このペレットをアルミ製金型に入れ160~180℃で5分間予熱し、10分間加圧したのち、急冷して所定の厚さのシートに成形した。このシートからJIS2号ダンベルを打ちぬき、これを23℃で24時間コンディショニングしたのち試験に供した。

試験はASTM-D638に準じて行ない、引張速度10~50mm/minで試験し、次式により引張強度( $\sigma_t$ )を算出した。

$$\sigma_t \equiv \frac{P}{tWc} \quad (1)$$

# 1 緒 言

高崎研究所において開発したエチレンの放射線重合法は気相重合法と濡壁式重合法の二つである。前者ではポリエチレンはやわらかい塊状あるいは微粉末で得られ、後者ではブタノール水系のスラリーから溶媒を除くことにより微粉末で得られる。いずれの方法で得られるポリエチレンも多孔質で著しく比表面積の大きいことが特徴である。<sup>1)</sup>またこれらのポリエチレンは高圧法ポリエチレンに比べ分岐数が少なく、長鎖分岐を有し、<sup>2)3)</sup>中密度ポリエチレンに属する。<sup>4)</sup>

本報告は放射線重合ポリエチレンの熔融成形試料の機械的特性を明らかにしたものである。機械的特性として引張強度、衝撃強度、曲げ剛性度、表面硬度、引張クリープ、ストレスラッキングを測定し、それぞれ基礎物性との相関関係を明らかにした。また機械的物性におよぼす温度効果と紫外線および熱劣化についても測定し、市販のポリエチレンとの比較検討を行なった。

# 2 実 験 方 法

## 2.1 試 料

放射線重合ポリエチレンの粉末と比較のために市販のポリエチレンを所定の形状に熔融成形して試験片を作った。放射線重合ポリエチレンは反応容積10ℓの気相重合装置(P)と反応容積10ℓおよび50ℓの濡壁式重合装置(PCWおよびPICW)の二つの開発試験装置により製造したものである。

気相重合は重合温度30~95℃、重合圧力225~400Kg/cm<sup>2</sup>、エチレン流速9~27.5Kg/hr、線量率 $3.8 \times 10^5$ rad/hrの条件で行ない、<sup>5)</sup>塊状および粉末で得られたポリマーをそのまま成形した。

濡壁式重合は濡液として20~60wt%の第3ブタノールの水溶液を用いて重合温度30~80℃、重合圧力200~300Kg/cm<sup>2</sup>、線量率 $1.7 \times 10^5$ rad/hrで行ない<sup>6)</sup>ポリエチレンをブタノール水溶液のスラリー状で反応器よりとりだし、既報<sup>7)</sup>の方法により脱ブタノールを行ない、微粉末としてから成形した。

これらの放射線重合ポリエチレンの主な基礎物性値を表1にまとめた。

## 2.2 引張試験

試験片の製作はポリエチレン粉末をミキシングロールを用いて150℃で数分間混練したのち板状にし、これを細かく切ってペレット状にした。このペレットをアルミ製金型に入れ160~180℃で5分間予熱し、10分間加圧したのち、急冷して所定の厚さのシートに成形した。このシートからJIS2号ダンベルを打ちぬき、これを23℃で24時間コンディショニングしたのち試験に供した。

試験はASTM-D638に従って行ない、引張速度10~50mm/minで試験し、次式により引張強度( $\sigma_t$ )を算出した。

$$\sigma_t \equiv \frac{P}{tWc} \quad (1)$$

ここでPは引張荷重(Kg), tは試験片の厚さ(cm), Wcは試験片の巾(cm)である。

## 2.3 衝撃強度

### 2.3.1 アイゾット衝撃強度

アルミ製金型を使用し、180℃にて厚さ13mm×巾13mmの試験片をプレス成型した。これを試料作製機で0.5×0.5×2 in. に切削加工し、プレス方向に対して直角に0.1 inのノッチを入れ24時間コンディショニングした。

測定はASTM-D256に準拠して1ft-lbおよび3ft-lbの荷重を用いて行なった。衝撃強度は単位面積当たりの吸収エネルギー(Kg.cm/cm<sup>2</sup>)で表わした。

### 2.3.2 引張衝撃強度

試験片としては引張試験用試料片と同様な方法で成型したものをを用いた。

試験はASTM-D-1882法に準拠して行なった。

## 2.4 曲げ剛性度

試験片としては引張試験と同様な方法でプレス成型したシートを長さ4 in. 巾0.5 in. 厚さ0.04 inの短冊形としたものをを用いた。

試験法はASTM-D-747に準拠した。剛性度(E)は次式により算出した。

$$E = \frac{4s}{\omega d^3} \times \frac{M W}{100 \phi} \times 2$$

E : 曲げ剛性度 (Kg/cm<sup>2</sup>)

s : スパン長さ (5.08 cm)

ω : 試料巾 (1.75 cm)

d : 試料長さ (cm)

M : 分銅重さ (Kg)

φ : 偏位角度 (radian)

W : 実測値

## 2.5 表面硬度

表面硬度の測定はASTM-D676およびASTM-D224に準拠して行なった。

## 2.6 ストレスクラッキング

引張試験と同様の方法で長さ38.1 mm, 厚さ3.175±0.127 mm, 巾12.7 mmのシートをプレス成型して、深さ0.51~0.64 mm, 長さ19.1 mmのキズを中央につけて試験片とした。試験はASTM-D1963法に準拠して行ない、環境試薬として第一工業製薬製のノイゲンEA120の30%溶液を用いた。試験片10個の内5個に亀裂を生ずるまでの時間をF50値とした。

## 2.7 引張りクリープ

厚さ2 mmのシートをプレス成型し、ダンベル刀形で打抜いたものを試料とした。60℃, 11 Kg/cm<sup>2</sup>の荷重での歪量をダイヤルゲージの読みにより測定した。



## 2.8 耐熱性試験

Vicat軟化点(針入度試験)はASTM-D-1525に準拠し昇温速度 $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

加熱変型温度はASTM-D542に準拠して昇温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、荷重 $4.64\text{ Kg}/\text{cm}^2$ で測定した。

脆化温度は上島製作所製脆化温度試験機を使用し、ASTM-D746に準拠して測定した。

## 2.9 耐候性試験および熱老化試験

### 2.9.1 ウェザリングテスト

Standard Sun Shine Weather Meterを使用し、ブラックパネル温度 $5.0\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、アーク電流 $15\sim 18\text{ A}$ 、アーク電圧 $120\sim 145\text{ V}$ の条件下で照射した。

光源の波長特性を図1に示す。

### 2.9.2 熱老化試験

$120\sim 180\mu$ にプレス成型したシートをガラス板上にのせ、これを熱風乾燥器中に入れ、 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ で所定時間加熱する。冷却後ガラス板よりフィルムを引剝し、再びプレス成型した。

ウェザリングテストおよび加熱試験とも所定時間処理したのち引張速度 $300\text{ mm}/\text{min}$ で引張り試験を行ない、強度、伸び率の低下を測定した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 基礎物性と実用物性の関係

#### 3.1.1 引張時間

表2に引張試験測定により求めた降伏点応力、破断点応力および、破断点伸び率の結果を示す。

放射線重合ポリエチレンの降伏点応力は引張速度に依存するが、 $120\sim 220\text{ Kg}/\text{cm}^2$ の範囲にある。また、破断点応力も降伏点応力とほぼ同程度であり、市販のポリエチレンの破断点応力が通常降伏点応力よりも $40\sim 50\%$ 高い値であるのとは異なっている。

放射線重合ポリエチレンの伸び率は小さく $20\sim 500\%$ であり、市販の高密度ポリエチレンよりもネッキングを起こしやすかった。高密度ポリエチレンの伸びの様子は、ネッキングの個所から伸び始めて試験片全体に延伸し白化が起こるが、放射線重合ポリエチレンはネッキングした部分のみが伸びてすぐ破断する。

図2は降伏点応力と密度の関係をプロットしたものである。引張速度 $10\text{ mm}/\text{min}$ の場合の降伏点応力は放射線重合ポリエチレンおよび市販のポリエチレンともに密度に比例して増大し同一の直線で表わすことができた。放射線重合ポリエチレンの降伏点応力は高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間の値を示した。引張速度 $50\text{ mm}/\text{min}$ の降伏点応力と密度の関係はほぼスベラッティ<sup>(8)</sup>の実験式( $500\text{ mm}/\text{min}$ )に一致した。一般に降伏点応力は引張速度とともに増加することが知られているが、 $500\text{ mm}/\text{min}$ 以上の引張速度での降伏点応力はほぼ一定となる。

図3に破断点伸び率と密度の関係を示した。引張速度 $10\text{ mm}/\text{min}$ の場合には伸び率と密度の

## 2.8 耐熱性試験

Vicat軟化点(針入度試験)はASTM-D-1525に準拠し昇温速度 $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

加熱変型温度はASTM-D542に準拠して昇温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、荷重 $4.64\text{ Kg}/\text{cm}^2$ で測定した。脆化温度は上島製作所製脆化温度試験機を使用し、ASTM-D746に準拠して測定した。

## 2.9 耐候性試験および熱老化試験

### 2.9.1 ウェザリングテスト

Standard Sun Shine Weather Meterを使用し、ブラックパネル温度 $5.0\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、アーク電流 $15\sim 18\text{ A}$ 、アーク電圧 $120\sim 145\text{ V}$ の条件下で照射した。

光源の波長特性を図1に示す。

### 2.9.2 熱老化試験

$120\sim 180\mu$ にプレス成型したシートをガラス板上にのせ、これを熱風乾燥器中に入れ、 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ で所定時間加熱する。冷却後ガラス板よりフィルムを引剝し、再びプレス成型した。

ウェザリングテストおよび加熱試験とも所定時間処理したのち引張速度 $300\text{ mm}/\text{min}$ で引張り試験を行ない、強度、伸び率の低下を測定した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 基礎物性と実用物性の関係

#### 3.1.1 引張時間

表2に引張試験測定により求めた降伏点応力、破断点応力および、破断点伸び率の結果を示す。

放射線重合ポリエチレンの降伏点応力は引張速度に依存するが、 $120\sim 220\text{ kg}/\text{cm}^2$ の範囲にある。また、破断点応力も降伏点応力とほぼ同程度であり、市販のポリエチレンの破断点応力が通常降伏点応力よりも $40\sim 50\%$ 高い値であるのとは異なっている。

放射線重合ポリエチレンの伸び率は小さく $20\sim 500\%$ であり、市販の高密度ポリエチレンよりもネッキングを起こしやすかった。高密度ポリエチレンの伸びの様子は、ネッキングの個所から伸び始めて試験片全体に延伸し白化が起こるが、放射線重合ポリエチレンはネッキングした部分のみが伸びてすぐ破断する。

図2は降伏点応力と密度の関係をプロットしたものである。引張速度 $10\text{ mm}/\text{min}$ の場合の降伏点応力は放射線重合ポリエチレンおよび市販のポリエチレンともに密度に比例して増大し同一の直線で表わすことができた。放射線重合ポリエチレンの降伏点応力は高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間の値を示した。引張速度 $50\text{ mm}/\text{min}$ の降伏点応力と密度の関係はほぼスペラッティ<sup>(8)</sup>の実験式( $500\text{ mm}/\text{min}$ )に一致した。一般に降伏点応力は引張速度とともに増加することが知られているが、 $500\text{ mm}/\text{min}$ 以上の引張速度での降伏点応力はほぼ一定となる。

図3に破断点伸び率と密度の関係を示した。引張速度 $10\text{ mm}/\text{min}$ の場合には伸び率と密度の

間にはよい直線関係が得られた。市販の高密度ポリエチレンの値もほぼ同一直線上にのった。しかし、引張速度  $50\text{mm}/\text{min}$  の場合伸び率は  $10\text{mm}/\text{min}$  よりも低い値を示し、密度との相関関係がみとめられなかった。

引張速度  $50\text{mm}/\text{min}$  の場合の破断点伸び率をメルトインデックスの対数に対してプロットした結果を図4に示す。メルトインデックスの大きいポリマーほど破断伸び率は小さい。この結果から引張速度が高い場合の破断点伸び率はポリマーの結晶化度(密度)よりもむしろ分子量(MI)に依存することがわかった。

図5に引張り速度と伸び率の関係をプロットした。市販ポリエチレンに比べ放射線重合ポリエチレンの伸び率は引張り速度の影響を受けやすい。

結晶性高分子の延伸は非晶部分の伸縮と結晶内に折りたたまれた分子鎖がほぐれ、繊維状に配向する現象であり、タカセンは結晶内の分子鎖のからみ合いが高密度ポリエチレンよりも多く、分子鎖がほぐれだしていくために伸び率が低いものと推定される。分子のからみ合いの度合いが大きいのは長鎖分岐および若干の橋かけ構造によるものと考えられる。

### 3.1.2 衝撃強度

表3と表4にアイゾット衝撃強度および引張り衝撃強度を示す。放射線重合ポリエチレンのアイゾット衝撃強度は  $1\sim 4\text{Kg-cm}/\text{cm}^2$  であり、引張衝撃強度は  $50\sim 150\text{Kg-cm}/\text{cm}^2$  である。この値は市販のポリエチレンとほぼ同じである。

図6はアイゾット衝撃強度とMIの関係をプロットしたものであるが、いずれもよい相関関係が得られた。ここで上の直線は気相重合で得られたポリエチレンに関する値であり、下の直線はぬれ壁式重合によって得られた試料に関する結果である。気相重合およびぬれ壁式重合で得られるポリエチレンはいずれも密度が同じであり、このような衝撃強度の相異は分子量分布のちがいに起因すると考えられる。

図7に引張り衝撃強度とMIの対数の関係を示した。アイゾット衝撃強度と同様、MIが大きい試料ほど引張り衝撃強度は小さい。この結果から考えて衝撃による破壊現象は引張試験による破壊と異なり破断の速度が分子間のすべりを許さないほど速く、したがって結晶化度よりも分子量に依存するものと考えられる。

### 3.1.3 曲げ剛性度

偏位角  $15^\circ$  における曲げ剛性度を表5に示す。放射線重合ポリエチレンの曲げ剛性度は  $3000\sim 6000\text{Kg}/\text{cm}^2$  の範囲にある。図8に示すように、曲げ剛性度は密度の増加につれ直線的に増加している。図中の直線はスペラッティ<sup>8)</sup>の実験式にしたがったものであるが、市販のポリエチレンおよび放射線重合ポリエチレン、共にほぼこの直線上にプロットされた。図で明らかのように放射線重合ポリエチレンは市販の高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンのほぼ中間の値を示した。また、放射線重合ポリエチレンの曲げ剛性度は、同じ密度でも分子量が高いほど高くなる傾向を示した。

曲げ剛性は弾性限界内の挙動であり、非晶部分の伸縮によるものである。したがって、曲げ剛性度は密度(結晶化度)と直線関係を示すものと考えられる。

### 3.1.4 表面硬度

表面硬度の測定には種々の方法があるが、本法では一定面積をもつ針を表面に立ててその反

発力を測定した。

ポリエチレンの表面硬度は成型条件により若干異なるが、図9に示すように密度との間にほぼ比例関係がある。図に示すように市販のポリエチレンも放射線重合ポリエチレンも同一の直線上にのる。すなわち放射線重合ポリエチレンの密度は、中密度であり、表面硬度は高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間の値を示す。

### 3.1.5 引張クリープ特性

低温におけるポリマーの流動性に関する知見を得るため引張クリープ特性を測定した。一定荷重の下に試料を保ち時間と歪量の関係を調べ破断までの時間を測定した。

図10に単位時間内に生じた歪量と密度の関係をプロットした。密度の高いポリエチレンほど歪量が小さく、放射線重合ポリエチレンの歪量は高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間にある。

表6に引張クリープ試験における破断時間を示す。低密度ポリエチレンは5～20時間、高密度ポリエチレンは8～100時間に対して、放射線重合ポリエチレンでは160時間でも破断しなかった。放射線重合ポリエチレンは引張試験の結果からも変形しにくいことが示されているが、クリープの結果もこれと一致する。この原因は分子量分布が狭く、<sup>9)</sup>低分子量部分が少ないこと、若干の架橋構造および長鎖分岐<sup>2B)</sup>が存在することであると推論される。

### 3.1.6 耐ストレスクラッキング(ESC)性

耐ストレスクラッキング性は環境試薬の浸透性や、長時間のストレスによる分子間の低温流動性などの因子によって支配される複雑な性質である。図11にストレスクラッキング値( $F_{50}$ )をMIに対してプロットした。MIが低いほどストレスクラッキング値は高い値を示した。放射線重合ポリエチレンの場合MIが1以上では耐ストレスクラッキング性は著しく低い。MIの小さい放射線重合ポリエチレンでは $F_{50} = 1000$ 以上のストレスクラッキングのものが得られた。

以上放射線重合ポリエチレンの基礎物性と機械的強度との関係について検討した結果、主に密度(結晶化度)に支配されるものとMI(分子量)に支配されるものに大別された。

密度によって決まるものは降伏点応力、伸び率、曲げ剛性度、表面硬度、およびクリープの変形速度である。これらはいずれも分子破壊以前の降伏現象をとらえた値であり、密度(結晶化度)に依存することがうかがえる。

一方、分子量(またはMI)によって決まる物性は衝撃強度、高速引張の伸び率およびストレスクラッキングである。

結晶性高分子の変形および破壊現象は次の過程から成る。<sup>10)11)</sup>

- (1) 非晶部分の伸縮の結晶部分の回転およびひずみによる降伏現象
- (2) 結晶内に折りたたまれた分子鎖がほぐれだし繊維状に配向する過程すなわち延伸
- (3) 分子間のすべりまたは主鎖の切断による、巨視的な破壊現象である

(1)と(2)の現象は結晶化度または密度に深く関連しており、(3)の現象は分子量および分子量分布に大きく影響されるものである。

一般に伸び率とストレスクラッキングは密度の影響を大きく受けることが知られているが、放射線重合ポリエチレンでは密度の依存性がほとんど確認されなかった。したがって放射線重

合ポリエチレンの場合上記の(1)と(2)の現象の効果が少なく、(3)の効果が大きいことを示して居り、放射線重合ポリエチレンは分子間のからみあいが大きく、他のポリエチレンとは異なった分子構造をしていることを示唆している。放射線重合ポリエチレンには長鎖分岐と放射線照射の二次効果による少量の分子間架橋構造が存在するため巨視的な破壊現象においても従来のポリエチレンとは異なった特性を示すものと推察される。

放射線重合ポリエチレンの製造方法には気相重合と液相重合(ぬれ壁式重合)の二種類があるが、両者の方法で作られた試料の機械的強度の差はほとんどない。

### 3.2 耐熱性と脆化温度

放射線重合ポリエチレンの軟化温度、加熱変形温度、脆化温度の測定結果を表7と表8に示す。放射線重合ポリエチレンの軟化温度は約100~120℃であり、加熱変形温度は59~63℃脆化温度は-20~-76℃程度であった。

市販低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンの軟化温度はそれぞれ70~115℃および120~127℃である。すなわち放射線重合ポリエチレンの軟化温度は高密度および低密度ポリエチレンの間である。加熱変形温度は約60℃で、ほぼ低密度ポリエチレンに近い値を示した。

市販ポリエチレンの脆化温度は低密度ポリエチレンで約-70℃、高密度ポリエチレンで約-30℃である。

放射線重合ポリエチレンの脆化温度は分子量が低い程高い結果となっているが、ほぼ低密度ポリエチレンに近い値を示した。

以上の結果から放射線重合ポリエチレンの軟化温度、加熱変形および脆化温度、いずれも高密度と低密度ポリエチレンの間もしくは低密度ポリエチレンに近い値を示すことが明らかとなった。

### 3.3 ポリエチレンの劣化と機械的強度の関係

図12と図13に耐候性試験の結果を示す。図12は紫外線照射前の破断点強度を100として照射後の変化率をプロットしたものである。全体に引張り試験の破断点強度の大きな変化はみとめられなかったが、低密度ポリエチレンはわずかに増加の傾向を、タカセンと高密度ポリエチレンは低下の傾向を示した。変化の程度は低密度ポリエチレン、タカセン、高密度ポリエチレンの順に大きくなった。図13は引張り試験における破断伸びの変化率を示した。低密度ポリエチレンの伸び率の低下は1,000時間まで、あまりみとめられなかったが、タカセンと高密度ポリエチレンは500時間附近から急激に低下した。

紫外線照射によるタカセンの耐候性は破断点強度および伸び率、ともに高密度ポリエチレンと同程度であった。

ポリエチレンの劣化の機構についてはBaun,<sup>12)</sup> Cotten<sup>13)</sup>らの報告が知られているが、分子構造の変化は紫外線の波長によって異なる。

図14に示すように低密度ポリエチレンの熔融流動性は紫外線照射とともに低下するのに対し、高密度ポリエチレンは逆に増加する。流動性の低下は照射による橋かけの生成によるもの

であり、流動性の増加は分子切断による分子量低下によるものと考えられる。しかし、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンで全く異なった照射効果が観察される理由は明らかでない。低密度ポリエチレンの場合、紫外線照射とともにゲル化の生成が確認されている。

図15に紫外線によるカルボニル基の増加を示した。カルボニル基はポリエチレンの種類にかかわらず照射時間とともに増加する。増加の速度は高密度ポリエチレンとタカセンが同程度であり、低密度ポリエチレンはそれよりもわずかに小さかった。

低密度ポリエチレンは紫外線照射による分子構造の変化が少ないのに対し、高密度ポリエチレンは分子切断とともに分子量の低下が起こる。したがって機械的強度に対する紫外線の影響もポリエチレンの種類によって異なるものと考えられる。

図16と図17に空気中加熱による各種ポリエチレンの破断強度および破断点伸び率の変化を示した。空気中で、190℃に加熱するとポリエチレンの種類にかかわらず破断点強度は加熱とともに低下する。この劣化の速度は大きく、3時間の加熱により加熱前の60%以下となった。ポリエチレンの種類による劣化の差はあまりみとめられないが、タカセンの劣化は他のポリエチレンよりも比較的少なかった。

空気中加熱による破断点伸び率の低下は破断点強度の低下よりも著しく大きく、3時間で加熱前の30%以下となった。

低密度と中密度ポリエチレンの低下は特に大きく、3時間で加熱前の5%以下となった。タカセンの伸び率の低下は高密度ポリエチレンと同程度であり、3時間で加熱前の30%に低下し、その後、9時間までほとんど変らなかつた。

空気中加熱による機械的強度の劣化は熔融状態での分子切断が主な原因と考えられ、その量は分岐度の大きいポリエチレン(低密度ポリエチレン)ほど大きい結果となった。

#### 4 ま と め

放射線重合ポリエチレン(タカセン)の熔融成形物の機械的物性を測定し、市販のポリエチレンとの比較検討をした結果、次のことが明らかになった。

- (1) 気相重合法で製造したタカセンと漣壁式重合法とで製造したタカセンとの機械的物性には大きな差異はみとめられない。
- (2) 主な機械的強度と基礎物性との間に相関関係が見出された。引張強度、低速引張の破断点伸び率、曲げ剛性度、表面硬度、クリープは密度と相関関係が得られ、高速引張の破断点伸び率、衝撃強度、ストレスクラッキングは分子量との間に相関関係が成立した。
- (3) タカセンの密度は0.93~0.94 g/cm<sup>3</sup>であり、中密度ポリエチレンに属するため、密度と相関関係が得られる物性値については高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間の値を示した。
- (4) タカセンの軟化温度、加熱変形温度、脆化温度はともに高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間もしくは低密度ポリエチレンに近い値を示した。
- (5) タカセンの耐候性および熱劣化はほぼ市販のポリエチレンと同程度であった。

であり、流動性の増加は分子切断による分子量低下によるものと考えられる。しかし、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンで全く異なった照射効果が観察される理由は明らかでない。低密度ポリエチレンの場合、紫外線照射とともにゲル化の生成が確認されている。

図15に紫外線によるカルボニル基の増加を示した。カルボニル基はポリエチレンの種類にかかわらず照射時間とともに増加する。増加の速度は高密度ポリエチレンとタカセンが同程度であり、低密度ポリエチレンはそれよりもわずかに小さかった。

低密度ポリエチレンは紫外線照射による分子構造の変化が少ないのに対し、高密度ポリエチレンは分子切断にともなう分子量の低下が起こる。したがって機械的強度に対する紫外線の影響もポリエチレンの種類によって異なるものと考えられる。

図16と図17に空気中加熱による各種ポリエチレンの破断強度および破断点伸び率の変化を示した。空気中で、190℃に加熱するとポリエチレンの種類にかかわらず破断点強度は加熱とともに低下する。この劣化の速度は大きく、3時間の加熱により加熱前の60%以下となった。ポリエチレンの種類による劣化の差はあまりみとめられないが、タカセンの劣化は他のポリエチレンよりも比較的少なかった。

空気中加熱による破断点伸び率の低下は破断点強度の低下よりも著しく大きく、3時間で加熱前の30%以下となった。

低密度と中密度ポリエチレンの低下は特に大きく、3時間で加熱前の5%以下となった。タカセンの伸び率の低下は高密度ポリエチレンと同程度であり、3時間で加熱前の30%に低下し、その後、9時間までほとんど変らなかった。

空気中加熱による機械的強度の劣化は熔融状態での分子切断が主な原因と考えられ、その量は分岐度の大きいポリエチレン(低密度ポリエチレン)ほど大きい結果となった。

#### 4 ま と め

放射線重合ポリエチレン(タカセン)の熔融成形物の機械的物性を測定し、市販のポリエチレンとの比較検討をした結果、次のことが明らかになった。

- (1) 気相重合法で製造したタカセンと漣壁式重合法とで製造したタカセンとの機械的物性には大きな差異はみとめられない。
- (2) 主な機械的強度と基礎物性との間に相関関係が見出された。引張強度、低速引張の破断点伸び率、曲げ剛性度、表面硬度、クリープは密度と相関関係が得られ、高速引張の破断点伸び率、衝撃強度、ストレスクラッキングは分子量との間に相関関係が成立した。
- (3) タカセンの密度は0.93~0.94 g/cm<sup>3</sup>であり、中密度ポリエチレンに属するため、密度と相関関係が得られる物性値については高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間の値を示した。
- (4) タカセンの軟化温度、加熱変形温度、脆化温度はともに高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの中間もしくは低密度ポリエチレンに近い値を示した。
- (5) タカセンの耐候性および熱劣化はほぼ市販のポリエチレンと同程度であった。

## 謝

## 辞

本報告をまとめるに当り、機械的物性の測定に御協力をいただいた下記の各社に感謝いたします。

住友化学工業株式会社中央研究所  
 日本オレフィン 化学株式会社開発研究所  
 三菱油化株式会社開発研究所  
 日東電気工業株式会社技術研究所

## 文

## 献

- (1) 須郷, 武久: 材料 21, 524 (1972)
- (2) 須郷, 和田, 武久, 第19回高分子討論会 21B15 (1970)
- (3) K.Yamaguchi et al.: J.P.S.Polymer Phys.Ed 11, 1573 (1973)
- (4) S.Machi, T.Sugo, et al.: J.Appl. Polym.Sci. 12, 2639 (1968)
- (5) 武久正昭他: 第8回日本アイソトープ会議報文集 A/RC-6 (196 )
- (6) 武久正昭他: 第9回日本アイソトープ会議報文集 B/4-4 (1969)
- 武久正昭他: 第10回日本アイソトープ会議報文集 S5-5 (1971)
- (7) 須郷, 武久, 町, JAERI-M 5451 (1973)
- (8) C.A.Sperati, et al.: J.Am.Chem.Soc., 75, 6110 (1953)
- (9) K.Yamaguchi, et al.: J.Polymer Sci.Polymer Phys.Ed. 11, 1573 (1973)
- (10) 中田: 化学と工業 18, 545 (1965)
- (11) B.D.Coleman, : J.Appl.Phys., 29, 968 (1958)
- (12) B.Baum, : J.Appl.Polymer Sci. 11, 281 (1959)
- (13) G.R.Cotten, W.Sacks, : J.Polymer Sci. Part A, 1, 1345 (1963)
- (14) 松田, 栗原, : 高分子化学 22, 610 (1965)



表 1. 放射線重合ポリエチレンの物性

試料名	密度 g/cc	平均分子量 $\bar{M}_n \times 10^{-4}$	メルトインデックス g/10min
PICW- 3	0.9362	4.3	2.5
PICW- 4	0.9373	3.5	2.5
PICW- 6	0.9400	4.8	0.4
PICW- 7	0.9358	5.5	0.15
PICW- 8	0.9349	5.5	0.05
PICW- 9	0.9350	2.1	3.5
PICW-14	0.9340	6.2	0.023
P -23	0.932	9.2	0.0015
P -12	0.9342	3.5	2.1
P -14	0.9329	13.5	-
P -15	0.9343	2.3	3.26
P -25	0.9317	7.5	0.0064
P -29	0.9332	8.4	0.005
P -22	0.9370	4.4	0.0425
P -31	0.9330	12.0	-
CW - 2	0.945	2.9	1.4
CW - 3	0.936	5.3	-
CW - 5	0.937	5.8	0.54
CW - 6	0.935	11.8	-
CW - 7	0.932	4.4	-
CW - 8	0.938	3.0	0.64
CW - 9	0.935	6.0	-
CW -14	0.941	2.4	1.91
CW -13	0.940	3.3	0.86

第2表 放射線重合ポリエチレンの引張特性

試料名	降伏点応力 Kg/cm <sup>2</sup>	破断点応力 Kg/cm <sup>2</sup>	破断点伸び %	試料名	降伏点応力 Kg/cm <sup>2</sup>	破断点応力 Kg/cm <sup>2</sup>	破断点伸び %
P-12	192	192	54	PICW-4	203	203	20
P-14	196	196	186	PICW-6	202	202	71
P-15	234	234	44	PICW-7	194	194	227
P-25	206	225	441	PICW-8	195	195	222
P-29	198	202	253	PICW-9	194	194	
P-22	211	211	290	PICW-14	187	187	333
P-31	196	196	150	P-1*	155	128	630
CW-2	206	206	80	P-4*	138	163	440
CW-3	200	200	200	P-8*	140		
CW-5	210	210	155	P-10*	118	115	550
CW-6	203	203	185	P-11*	150	125	600
CW-7	194	194	210	P-12*	128		
CW-8	204	204	80	M-61*	136	131	340
CW-9	183	183	290	M-84*	122	123	340
CW-10	151	151	140	P-7*	160	128	600
PICW-3	197	191	28				

引張速度 50 mm/min \*引張速度 10mm/min

第3表 アイソット衝撃強度

試料名	アイソット衝撃値 Kgcm/cm
PICW- 3	1.6
PICW- 4	1.4
PICW- 6	1.9
PICW- 7	2.3
PICW- 8	2.5
PICW- 9	1.0
PICW-14	2.8
P - 7	3.8
P -12	2.7
P - 9	2.1

第4表 放射線重合ポリエチレンの引張衝撃強度

試料名	引張衝撃値 Kgcm/cm	試料名	引張衝撃値 Kgcm/cm
P-23		CW- 3	107
P-12	59	CW- 5	102
P-14	133	CW- 6	133
P-15	54	CW- 7	129
P-25	117	CW- 8	59
P-29	127	CW- 9	148
P-22	101	CW-10	160
P-31	128	CW- 2	65

第5表 放射線重合ポリエチレンの曲げ剛性度

試料名	オルゼン剛性度 Kg/cm	試料名	オルゼン剛性度 Kg/cm
PICW-3	6877	P-22	4431
PICW-4	6306	P-31	3593
PICW-6	5241	CW-2	4518
PICW-7	5365	CW-3	4147
PICW-8	4887	CW-5	4300
PICW-9	5898	CW-6	3799
PICW-14	4590	CW-7	3484
P-11	4530	CW-8	4432
P-12	4128	CW-9	3504
P-14	3866	CW-10	2391
P-15	5570		
P-25	4539		
P-29	4043		

第6表 引張クリープ試験における破断時間

Sample No	Reaction Temp °C	Mol. Wt. ×10	Time, hr
高压法ポリエチレン	-	2.2	5~20
中圧法ポリエチレン	-	4.5	80~100
放射線重合ポリエチレン	P-11	3.0	160<
	" 12	7.0	160<
	" 14	3.0	160<
	" 15	3.0	160<

第7表 放射線重合ポリエチレンの軟化点温度

試料名	Vicat 軟化点 ℃	試料名	Vicat 軟化点 ℃
PICW- 3	114.5	P - 22	118.2
PICW- 4	113.5	P - 31	118.8
PICW- 6	115	CW - 2	114.0
PICW- 7	115	CW - 3	114.5
PICW- 8	116	CW - 5	114.0
PICW- 9	109.5	CW - 6	116.0
PICW-14	115.	CW - 7	115.5
P -29	119.3	CW - 8	115.0
P -12	110	CW - 9	116.0
P -14	118.5	CW - 10	104.0
P -15	117.3		
P -25	119.1		

第8表 加熱変形温度と脆化温度

試料名	加熱変形温度 ℃	脆化温度 ℃
PICW- 3	62.5	-26
" - 4	59.5	-20
" - 6	63.0	-76 >
" - 7	62.5	-76 >
" - 8	63.0	-76 >
" - 9	59.	-42
" -14	60	-76

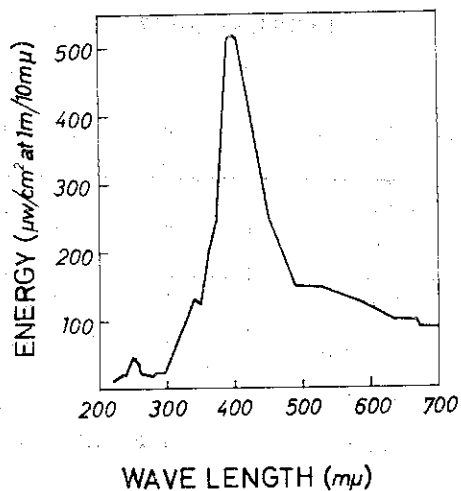


図1. ウェザオメーターの波長分布曲線

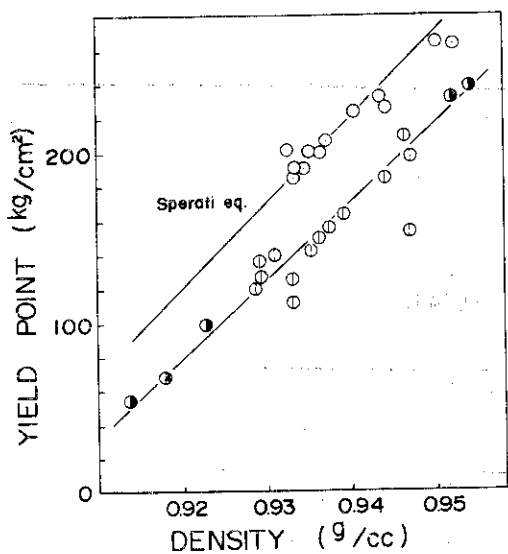


図2.

引張試験の降伏点応力と密度の関係  
 タカセン ; 引張速度 10 mm/min (⊙), 50 mm/min (○)  
 市販ポリエチレン ; 引張速度 10 mm/min (●)

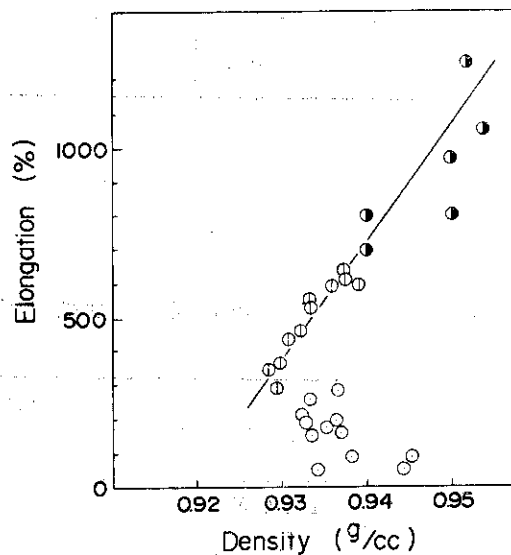


図3.

引張試験の破断点伸び率と密度の関係  
 タカセン ; 引張速度 10 mm/min (⊙), 50 mm/min (○)  
 市販ポリエチレン ; 引張速度 10 mm/min (●)

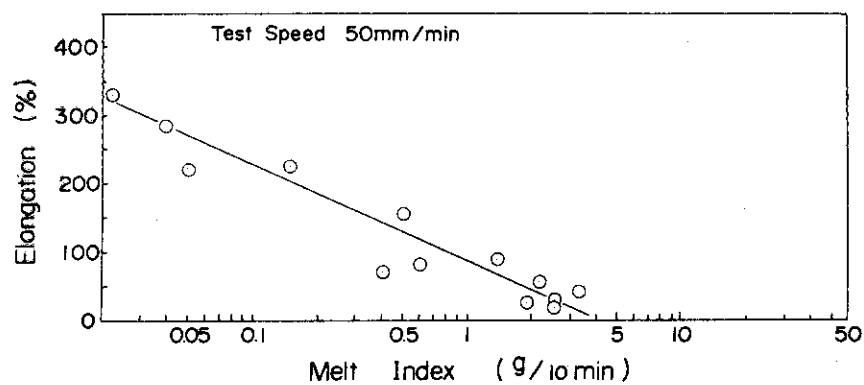


図 4. 引張試験の破断点伸び率とメルトインデックスの関係

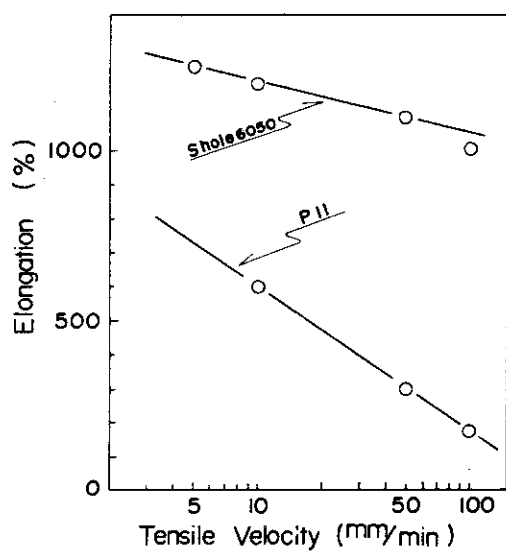


図 5. 破断点伸び率の引張速度依存性

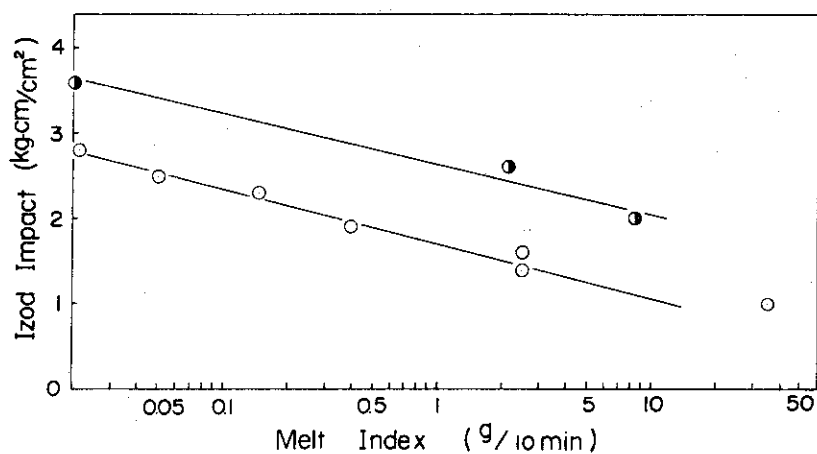


図 6. アイゾット衝撃強度とメルトインデックスの関係  
気相重合ポリエチレン(●), 濡壁重合ポリエチレン(○)

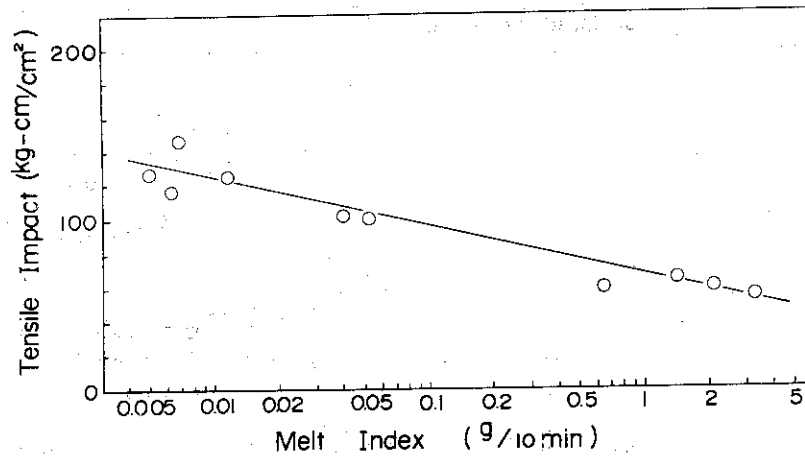


図7. 引張衝撃強度とメルトインデックスの関係

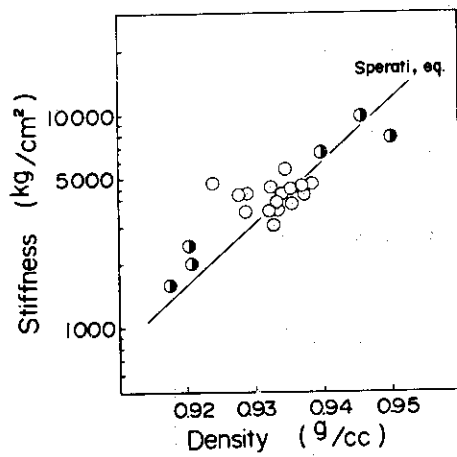


図8.  
 曲げ剛性度と密度の関係  
 タカセン(○), 市販ポリエチレン(●)

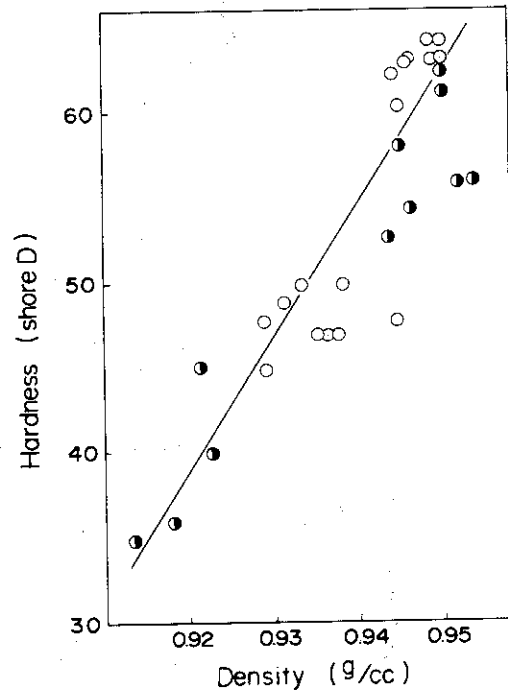


図9.  
 表面硬度と密度の関係  
 タカセン(○), 市販ポリエチレン(●)



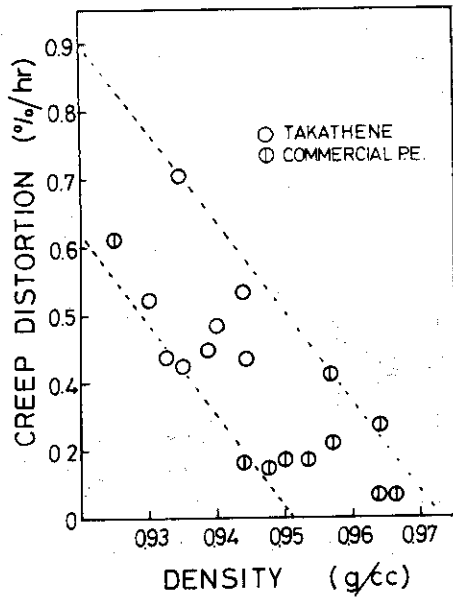


図 10.

クリープ試験の変形速度と密度の関係

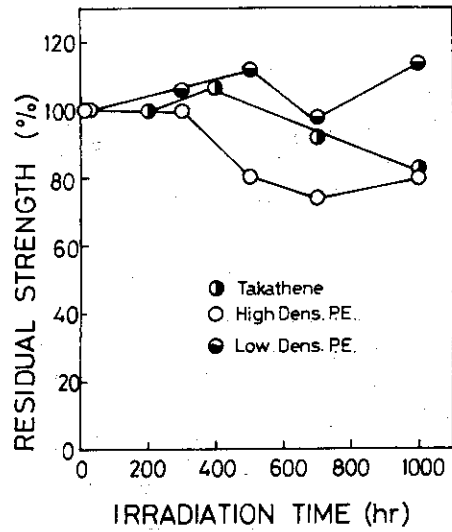


図 11. ストレスクラッキング値と[MT]の関係

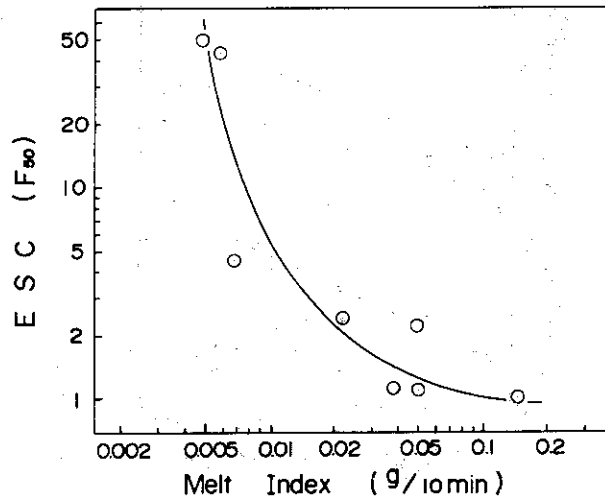


図 12.

破断点強度の残存率と紫外線照射時間の関係

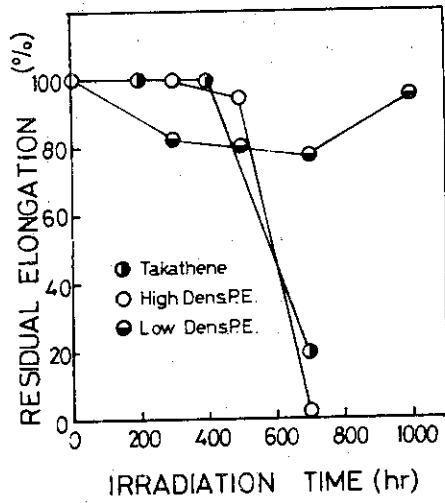


図13.

破断点伸びの残存率と紫外線照射時間の関係

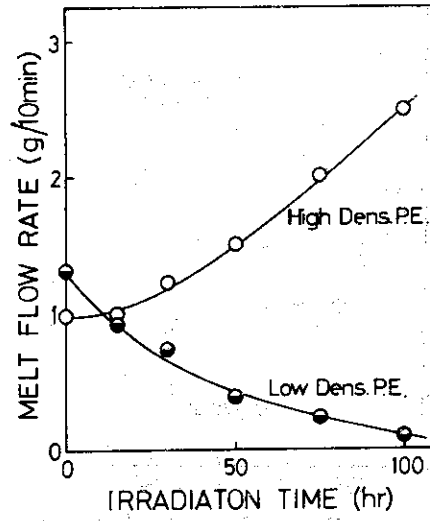


図14.

熔融粘度指数と紫外線照射時間の関係

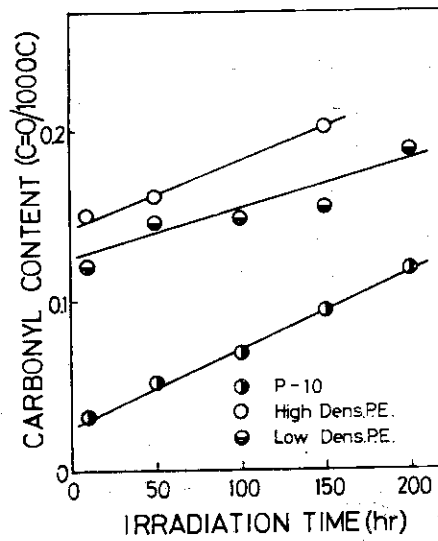


図15. カニボニル濃度と紫外線照射時間の関係

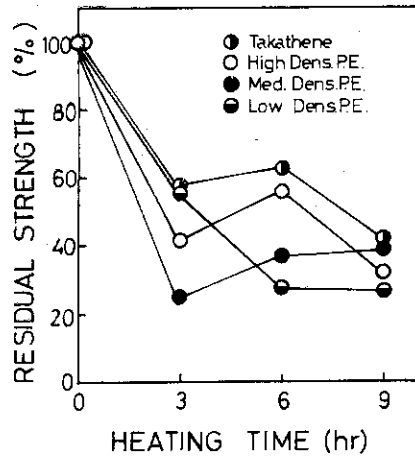


図 1.6. 破断点強度の残存率と加熱時間の関係

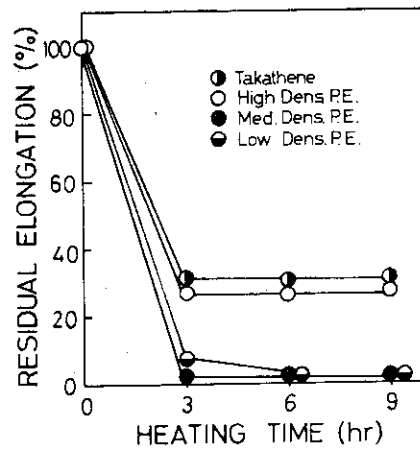


図 1.7. 破断点伸びの残存率と加熱時間の関係