応力負荷状態における高分子材料の環境劣化*

奥 田 聡**

Environmental Degradation of Plastics under Stressed Conditions

by

Satoshi OKUDA

(Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyoto)

1 緒 言

高分子材料の応力負荷状態での環境劣化現象のうち、静的負荷については、環境応力割れとして、ポリエチレンについてはかなり多くの研究報告があるが、ポリエチレンだけでなく、他の樹脂にも一般に認められるものである。¹⁾ De Coste らはポリエチレンの板にスリットを切って、180° に曲げて薬液中につけ、スリットよりさらにクラックが発展するかどうかをみて、アルコール、せっけん水、脂肪油などの中で応力割れを調べ、分子量の大きいものほど、クラックに対する抵抗が増し、またイソブチレンあるいはブチルゴムを混入することによって、ポリエチレンのクラックに対する抵抗性を増しうることを示している。このように180° に板を曲げて試験液に浸漬する方法は、ASTM および JIS にもとり入れられているが、応力状態を正確に定めることができず、したがって定量的な測定には、単軸引張りによるクリープ破断試験が種々の環境下で行なわれている。ポリエチレンに関する空気中および水中でのクリープ破断試験や著者らによる硬質塩化ビニルの各種化学的環境下のクリープ破断試験および環境応力割れ試験は^{2,3)}このような観点からなされたものであるが、ここではさらにポリプロピレンや ABS 樹脂など広範囲の種類の樹脂について、その後の結果をまとめて紹介したく思う。また、環境応力割れおよび応力負荷状態での樹脂の挙動に大きい影響を有するクレーズ (Craze) について触れたい。⁴⁻⁷⁾

次に、変動応力ないし周期的変動応力を受けた状態での環境劣化が問題になる。一般に、プラスチックおよびゴムでは低周波の繰返し応力によって、疲労強度が高周波の場合よりも低下しやすいといわれているので、環境剤中での応力変動の影響について、ここでは主として低周波で試験された結果を紹介したい。^{8,9)}

さらに、同じ応力負荷状態でも、変形量一定での応力緩和状態で、薬液に浸漬された場合には、その応力

緩和挙動はどのように変化するかは興味ある問題である。¹²⁾ 環境薬液中での応力緩和曲線より、高分子材料の耐薬品性を判定する方法が著者らによって、最近提案されている。^{12,13)} これらの最近の研究について、主として材料研究連合講演会の Proceedings に発表された著者らの研究を中心にして述べたい。

2 薬液浸漬状態でのクリープ試験

2・1 クリープ破断試験

Fig. 1 はポリプロピレンの 40°C の各種薬液中でのクリープ破断曲線を示す。破断時間としては、個々の応力でのクリープ曲線が第 2 期より第 3 期にはいる時間をとってある。⁹⁾ Table 1 はこの試験の環境剤の作用

Fig 1 Chemical creep rupture curve under various environments (40°C).⁹⁾

Table I. Actions of environmental reagents⁹⁾

Classification	A	B	C	D
Environmental reagents	Water 10%, 40% NaOH 50% H ₂ SO ₄	Noigen	50% iso-propanol	Conc H ₂ SO ₄
Kinds of actions	No action	Decrease of surface energy	Swelling	Oxidation
Type of fracture	Ductile (Brittle)	Brittle	(Ductile) Brittle	Brittle
Number of cracks	Many ←————→ Few			
Appearance of specimens	Whitening	—	Whitening at cracks	Slightly browning
Characteristic photograph	Fig 2	Fig. 5	Fig 7	Fig 8

* 原稿受理 昭和43年 5月15日

** 正 会 員 同志社大学工学部 京都市上京区今出川通鳥丸東入

*1 JIS Z1703—1959.

Fig. 2. Craze created by chemical creep test of polypropylene.⁸⁾

を分類して表にまとめたものである。環境剤の作用には、表面エネルギーの低下、膨潤作用、化学反応（特に酸化）およびほとんど作用がなくて、材料自身の物理的クリープによる場合があるが、クリープ破断曲線を解釈するにあたって、環境剤の作用機構の差によって分類することは意義深いと考えられる。

分類Aはポリプロピレンが安全に使用できる環境剤であり、破断曲線は水の場合を中心にして、Fig. 1に斜線で入れられた範囲内にあり、はば素材の空気中におけるクリープ破断曲線に近い挙動を示す。したがって、環境剤の作用はほとんどないか、軽微と考えてよい。ただし、この分類に属する試片も、顕微鏡観察によるとFig. 2に示すように、多数のクレーズ(Craze)を有しており、30~40°Cの比較的低温の場合には、そのクレーズの形もそれほど鋭くないが、60°C(c)になると(a), (b)と異なるかなり鋭いクレーズが現われる。このクレーズはかなり短時間破断の試験片でも、すでにFig. 3に示すように現われており、高分子材料の応力負荷状態の環境劣化に後述のように、大きい影響を有する。

分類Bは界面活性剤ノイゲンの場合で、表面エネルギーの低下によると考えられる。Fig. 4に示すように、静的浸漬試験による重量変化はわずかで、膨潤作用はほとんどなく、破断の様子は伸びを伴わないぜい性破壊である。クリープ試験後の試験片には、数は少ないが、大きく鋭いき裂がFig. 5に例示するようにはいっている。

分類CはFig. 4に示したように、浸漬試験における重量変化がかなり大きく、膨潤作用によって、強度

Fig. 3. Craze appeared in early time by the stress under the environment of 40°C, water (Okuda).

Fig. 4. Immersion test of polypropylene (70 x 32 x 3).⁹⁾

($\times 100 \times 1/2$)
 $\sigma = 1.1 \text{ kg/mm}^2$, $t_r = 3.5 \text{ hr}$

Fig. 5. Microscopic photograph of polypropylene of specimen tested in noigen.⁹⁾

が低下したと考えられる。多くの有機溶媒は界面張力を低下させるので、分類Bに属することも考えられるが、クリープ破断において、環境応力割れを起こさず、膨潤のみによって強度低下を起こす場合がある。たとえば、ポリプロピレンはミシン油およびケロシンの中ではき裂の発生はみられず、膨潤のみによって強度を著しく低下する。50%イソプロパノール中ではFig. 6に示したように、比較的高応力で、クリープ破断曲線の傾斜の大きい範囲ではぜい性破壊、傾斜の小さい小応力の部分では一般のクリープ破断の場合と異なり、Fig. 7に示すような延性破壊を示した。これは長時間浸漬により、膨潤を起こし、分子相互が流動しやすくなることからクレージング（後述のようにクレーズは試験片中の局部的分子配向部である）を発生し、さらにクレーズ部の空隙率が大きいことから、この部への環境剤の侵入が著しく、局部的膨潤作用によって、大きい伸びを示したものと考えられる。

分類Dに属する濃硫酸は本実験中で最も激しい強度

($\times 2/5$)
 $\sigma = 1.8 \text{ kg/mm}^2$, $t_r = 1 \text{ hr}$

Fig. 6. Ruptured specimen in 50% iso-propanol (40°C) (Okuda).

($\times 2/5$)
 $\sigma = 1.1 \text{ kg/mm}^2$, 17.5 hr

Fig. 7. Failed specimen in 50% iso-propanol (40°C).⁹⁾

($\times 2/5$)
 $\sigma = 0.7 \text{ kg/mm}^2$, $t_r = 200 \text{ hr}$

Fig. 8. Ruptured specimen in conc. H_2SO_4 (40°C).⁹⁾

低下をもたらした媒体で、Fig. 8に示すように1個または数個のきわめて鋭いき裂の急速な生長によって、短時間に破断を起こしている。指示薬法によると、濃硫酸がポリプロピレン中に侵入していることがわかるのにもかかわらず、Fig. 4に示した温度60°Cでの浸漬試験による重量変化は時間に対して負にでていることから考えて、濃硫酸によって酸化作用を受けて分解し、さらに応力の共同作用によって急激に強度が低下したと推察できる。50%硫酸は分類Aに属し、薬液の作用はほとんど受けなかったが、これは50%硫酸には酸化作用がほとんどないためである。

破断試験にパイプを用いた例として、Ehrbar¹⁶⁾はポリエチレンパイプ中に試験媒体を入れ、圧縮空気で圧力をかけ、破断試験を行なっている。結果の整理のしかたとしては、同じ応力で水の場合の破断時間を基準として、抵抗係数 f_{CR} を次のように定義した。

$$f_{CR} = \frac{\text{試験環境中での破断時間}}{\text{水中での破断時間}}$$

また、ポリエチレンパイプが実用になる範囲をFig. 9のように示し、 f_{CR} が0.1以下では使用するのには適当でないとしている。この方法によってGaubert¹⁷⁾の行なった試験結果をFig. 9に示す。未沢らは同じくパイプを用いて、組合せ応力下のIgepal中での破断試験を行なっている。

Air	$f_{CR} = 10$
50% caustic soda	" 15
10% chromic acid	" 0.5
65% nitric acid	" 0.01
33% hydrochloric acid	" 0.35
Methanol	" 1
Acetic acid	" 0.07
Octanol	" 0.55

Fig. 9. Ruptured time of polyethylene pipe.¹⁷⁾

Fig. 10. Chemical creep rupture curves of ABS resin.⁸⁾

($\times 100 \times 1/2$)
Applied stress $\sigma = 1.3 \text{ kg/mm}^2$
Ruptured time $t_r = 32 \text{ hr}$

Fig. 11. Craze appeared on the specimen of ABS resin in 60°C, water.¹⁹⁾

Fig. 12. Environmental tensile creep PVC in *n*-hexane (73°F).²⁰⁾

Fig. 13. Environmental tensile creep ABS resin in *n*-hexane (73°F).²⁰⁾

ABS 樹脂の水およびノイゲン中でのクリープ破断曲線を Fig. 10 に示す。ABS 樹脂は吸水性が大きい

ので、応力負荷状態でももちろん水吸収が大で、試験片全面が白色化し、顕微鏡によると Fig. 11 に示すようなクレーズを全面に発生している。

2.2 限界ひずみ

クリープ曲線において、環境剤の影響によって、き裂の発生する限界ひずみを測定し、それ以下で高分子材料を使用するようにする考え方がある。すなわち Fig. 12 は硬質塩化ビニル、Fig. 13 は ABS 樹脂の 23°C の *n*-ヘキサン中での引張クリープ曲線を示す。実線は空気中のクリープ曲線であるが、*n*-ヘキサン中では一定のクリープひずみ ϵ に達すると、破線で示したように急速に破断に向かう。この限界ひずみ量は実用上の設計においても、安全性の限界値を定めるものとして重要であると考えられる。

3 薬液浸漬状態での疲労試験

ゴム、プラスチック類は割合におそい繰返しによる疲労寿命が短い傾向がある。著者らは Fig. 14 に示

Fig. 14. Experimental apparatus.¹¹⁾

ような繰返し引張りによる疲労試験機を用いて、硬質塩化ビニルの低周波繰返しによる環境媒体中での疲労挙動を測定した。¹¹⁾ この試験機で試験片⑦は薬液ポット⑥の中で上部のクランク機構②によって繰返し引張荷重が加えられる。試験片に加わるひずみ振幅はダイヤルゲージ④で監視されながら、その動的クリープ量は試験片下部チャックを降ろしていくことにより測定される。荷重周波数は10~30サイクル/分である。Fig. 15に空気、水、ノイゲン中での応力振幅-繰返し数曲線を示す。疲労強度は水、空気、ノイゲンの順で、水中においては繰返し負荷による発熱が空気中の場合よりも水の伝導によって冷却されるため、強度的に水中のほうが空気中よりも大きく現われたのではないかと

Fig. 15. The relation between the stress amplitude and the number of repeated cycle (Specimen : PVC, 40°C)¹¹⁾ (24 cycle/min).

考えられる。予応力（あらかじめ平均応力として一定の応力を負荷し、さらにその上に周期的変動応力を加える場をさす）の影響は繰返し数 $N=2 \times 10^3$ 以下の場合と、 $N=10^4$ 以上の場合に大きいようである。

これを静的クリープ破断による強度と比較するため、次のような等価応力 σ_e を考えた。すなわち、応力 $\sigma(t)$ は時間 t によって次のように $\sin$ 波状に変化するため、

$$\sigma(t) = \sigma_m + \sigma_a \sin \omega t = \sigma_m (1 + A \sin \omega t) \quad (1)$$

ここで、 σ_a は応力振幅、 σ_m は平均応力で、 $A = \sigma_a / \sigma_m$ である。もし予応力 σ_p が負荷されている場合には平均応力は次式で定められる。

$$\sigma_m = (\sigma_p + \sigma_{\max}) / 2 \quad (2)$$

ここで、 $\sigma_{\max}$ は最大ピーク応力である。すなわち、

$$\sigma_{\max} = \sigma_m + \sigma_a \quad (3)$$

静的クリープ試験における最小クリープ速度 $(d\epsilon/dt)_{\min}$ と応力 σ との間には一般に次式で表わされる関係がある。〔文献 11〕 Fig. 5〕

$$(d\epsilon/dt)_{\min} = c \cdot \exp(\alpha \sigma) \quad (4)$$

(1)式を(4)式に代入すると、

$$(d\epsilon/dt)_{\min} = c \cdot \exp\{\alpha \sigma_m (1 + A \sin \omega t)\} \quad (5)$$

この式を積分して、

$$\epsilon = \left[\int_0^{2\pi} \exp\{\alpha \sigma_m (1 + A \sin \omega t) \cdot d(\omega t)\} \right] c t / 2 \quad (6)$$

一方、(4)式の σ を σ_e で置き換えると、

$$(d\epsilon/dt)_{\min} = c \cdot \exp(\alpha \sigma_e) \quad (7)$$

これを積分して次式を得る。

$$\epsilon = c \cdot \exp(\alpha \sigma_e) \cdot t \quad (8)$$

(6)式と(8)式とを比較すると、 σ_e として次式を得る。

$$\sigma_e = \left[\ln \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\{\alpha \sigma_m (1 + A \sin \omega t) \cdot d(\omega t)\} \right\} \right] / \alpha \quad (9)$$

この等価応力 σ_e のもとでの静的クリープ破損は、(1)式で示される繰返し応力のもとでの動的クリープ破損

と等価であると考えられるので、Fig. 16 に示すような比較をしてみる。この図をみると、高応力の範囲においては、繰返し応力による破断曲線は静的クリープ破断曲線に近づいているが、低応力の領域では動的な強度は静的クリープ強度よりも、さらに低下するものであることが確かめられた。また、プラスチックの疲労試験においては、金属の高温の場合と同じように、動的クリープ効果が大きく現われてくる。Fig. 17 は硬質塩化ビニルの40°Cの空気中の動的クリープ曲線の一例を示す。

Fig. 16. The relation between the equivalent creep stress and number of repeated cycle or rupture time (Specimen : PVC, 40°C).¹¹⁾

Fig. 17. The dynamic creep curve (Specimen : PVC, 40°C).¹¹⁾

疲労寿命の推定のため、 $2\sigma_a N$ と繰返し数 N とをプロットすると、Fig. 18 に示すように直線関係が得られ、

$$2\sigma_a N = K N^m \quad (10)$$

で表わされる。¹¹⁾ ここで K と m とは材料定数で、ここでは $m=0.75$ が得られた。Manson²⁰⁾ は疲労損傷の割合として1サイクルごとに生ずる塑性ひずみ $d\epsilon_p$ をとり、繰返し数 N との間に $d\epsilon_p N^m = \text{一定}$ の関係を与えてい

Fig. 18. $2\sigma_a N$ vs. N curve (PVC, 40°C).¹¹⁾ Fig. 19. Stress relaxation curves of rigid PVC under various environments at 40°C.¹²⁾ Fig. 20. Stress relaxation curves of polypropylene under air and water at 40°C.¹²⁾ Fig. 21. Stress relaxation curves of polypropylene under various environments at 40°C.¹²⁾

るが、この $\Delta \varepsilon_p$ を $2\sigma_a$ で置き換えると、 $2\sigma_a N$ で疲労損傷の程度を表わし、それが繰返し数とともに Fig. 18 または (10) 式に従って変化することを示している。

4 薬液浸漬状態での応力緩和試験

一般のプラスチックの常温付近での応力緩和に対しては次式が適用できる。²¹⁾

$$S/S_0 = \alpha - \beta \log t \quad (11)$$

この式は一応、化学作用による分子構造の変化のない物理緩和の式として認める。環境剤の化学作用によって分子結合が破壊されるならば、当然その応力緩和曲線にも影響を及ぼすはずである。Tobolsky²²⁾ はゴムの架橋による構造変化に対して、応力緩和より調べている。著者らはこの考え方を化学的環境下のプラスチックの応力緩和に利用した。すなわち、線形ポリマーについては分子のからみ合いをも一種の弱い網目構造と考えて、分子鎖の破断にはこの意味の分子のからみ合いの破断をも含めて考えることにした。また、応力の減少比を分子結合数の減少比に等しいと仮定した。

$$S(t)/S_0 = N(t)/N_0 \quad (12)$$

ここで、 $N(t)$ は t 時間において荷重を負担している網目結合の数であり、 N_0 は、はじめのそれを示すものとする。 S_0 は初期応力、 $S(t)$ は t 時間の応力値である。次の仮定として、結合の減少速度は一次の速度式に従うものとすると、

$$dN(t)/dt = -kN(t) \quad (13)$$

ここで、 k は温度によって定まる定数である。

(12)式と(13)式を組み合わせると、

$$\begin{aligned} \log(N/N_0) &= \log(S/S_0) \\ &= -kt/2.303 \end{aligned} \quad (14)$$

この関係は Maxwell 模型による応力緩和式と同じであり、 $1/k$ は緩和時間 τ に相当する。

著者らは薬液浸漬状態での応力緩和試験が比較的短時間に、プラスチックの実用上の耐薬品性を判定する有力な手段であることを認め、種々のプラスチックの種々の環境剤中での応力緩和試験を実施している。

Fig. 19 は硬質塩化ビニルの40°Cの環境剤中での応力緩和曲線を示す。この空気、水、40% NaOH の環

境剤中では典型的物理緩和を示し、初期応力の影響についても、初期応力 $S_0=300 \text{ kg/cm}^2$ (40°C における降伏応力は 450 kg/cm^2 である) 以下では応力比 S/S_0 ～時間に影響がみられないが、初期応力が 300 kg/cm^2 以上になると、曲線は下に降って、緩和時間が短いほうへ移動する。この 300 kg/cm^2 という限界初期応力は環境剤の種類によって変化し、環境剤の存在下における耐久性判定の一つの基準となりうると考えられる。Fig. 20¹²⁾ は同様にポリプロピレンの 40°C の空気および水中における応力緩和曲線を示す。この場合の限界初期応力は 250 kg/cm^2 であった。

Fig. 21¹²⁾ はポリプロピレンの 40°C における 30% NaOH, 30% noigen, 濃硫酸, 50% 硫酸中での応力緩和曲線を示す。30% noigen の影響については、ポリプロピレンは硬化して、緩和時間が長くなる傾向が表われている。硫酸によっては、クラックの発生を伴う急激な化学的劣化が起こる。

応力緩和曲線による耐薬品性の判定には、空気中での緩和曲線を基準とし、それよりの偏倚によってFig. 22¹³⁾ に示したような分類によって耐薬品性を判定する。

Fig. 22. The classification of stress relaxation curves under various environments.¹³⁾

(a) 空気中の標準曲線で、この場合普通には長時間(100 hr 付近より)で緩和限らしいものが存在し、曲線は上に凹となる。

(b) いくぶん膨潤効果があり、空気中の曲線よりもその位置が下に降り、また限界初期応力も低くなるが、その曲線の傾向は(a)の場合と同様で、やはり緩和限らしいものがある。この場合には使用の限界応力(許容応力)を小さくすれば、まだ充分使用に耐えるものである。

(c) 化学的劣化により分子構造の弱体化が連続的に起こる場合である。

(d) 環境応力割れを発生し、急速に応力は零に近づく場合である。

5 クレーズ (Craze)

透明樹脂のポリカーボネート、硬質塩化ビニルなどのシートにある程度以上の長時間負荷が作用した場合

にみられる小さいキラキラ光る小さな「ひび」は高分子鎖が局部的に応力負荷方向に分子配向した領域であり、まだ充分応力をささえる点でき裂 (Crack) と異なっていることが確かめられ、クレーズ (Craze) と呼ばれている。高分子材料のクレーズ発生過程はある種のガス、液体の環境で加速され、または抑制される。機構について説明できるところまで解明されていないが、大まかにいって2種類の考え方があると思う。

まず第1の考え方は活性環境で界面エネルギーが低下し、分子配向過程が容易になったとするもので、Kambour²³⁾ はガラス質プラスチックのクレーズ部分の屈折率測定によって、クレーズ部分は40～60%の空隙率をもっており、しかもその値はクレーズの発生環境によって変化しないことを明らかにしている。したがって一度クレーズが発生すると、その部の空隙率が大きいことから、この部分に集中的に環境剤がはいり込むことになる。

第2に環境剤が高分子材料中に拡散浸透し、その可塑化作用によってクレーシングが起こりやすくなる場合が考えられる。液が表面層に侵入すると、一種の膨潤作用によって分子間隔が広がる。結果として分子間力が低下し、流動しやすくなるが、結晶などによって拘束されているので、比較的自由な部分、すなわち局部的分子配向が起こると考えられる。

6 結 言

以上、応力負荷状態での高分子材料の環境劣化の最近の研究状況を著者らの研究を中心にして述べたが、この方面の文献について述べるべくして頁数の関係上割愛したものが多くをおおむね。この方面の研究は、最近ようやく実用面での問題とも関連して注目されるようになってきたが、まだ多くの解決されるべき問題を含んでいるように思う。著者らの研究においても、次々と新しい興味ある現象が見いだされている。これらについてはなおまとめて別の機会に発表したい。この研究を続行するについて寄せられた次の諸機関、会社ならびに個人に深甚の謝意を表する。(同志社大学理工学研究所、三菱樹脂株式会社、住友ベークライト株式会社、木村鉛鉄化学機械株式会社、同志社大学井口高行氏、仁科修治氏、研究当時同志社大学工学部学生であった根来正明、西浦徹也、橋本祐弘、木下雅夫、灘和紀、平谷重光、竹内俊順、立石徹、山口剛史、中村進、中村好成、丹田育夫、谷脇弘一、青野俊弘、岩田慶一、水野政好、岡田義迪、大西正明、金正雄の諸氏)

参 考 文 献

- 1) De Coste, J.B., Industrial and Eng. Chem, **43**, 117 (1951).

- 2) Lander, L. L., SPE Journal, **16**, 1331 (1960).
- 3) Carey, R H *et al.*, Wire and Products, **32**, 999(1957).
- 4) 中川有三, 奥田 聡, 古賀満男, 化学工学, **27**, 703 (1963).
- 5) Nakagawa, Y., S. Okuda, M. Koga, S. Okubo, and T. Moriya, Proc. 4 th Japan Cong. on Testing Materials, p.113 (1961).
- 6) 奥田 聡, プラスチックス・エージ, 51 (1967-7).
- 7) 奥田 聡, プラント設計, 46 (1963-3).
- 8) Okuda, S, and T. Iguchi, Proc. 9 th Japan Cong. on Testing Materials, p.113 (1966).
- 9) Okuda S., and T.Iguchi, Proc. 11 th Japan Cong. on Materials Research, p.135 (1968).
- 10) 奥田 聡, 井口高行, 日本材料学会腐食防食部門委員会第30回委員会講演資料, 75 (1968).
- 11) Okuda S, and S Nishina, Proc. 9 th Japan Cong. on Testing Materials, p.109 (1966).
- 12) Okuda S., and S. Nishina, Proc. 10 th Japan Cong. on Testing Materials, p.157 (1967).
- 13) 奥田 聡, プラスチックス・エージ, 75 (1967-8).
- 14) Kambour, R. P., J. Polymer Science, **2**, A9, 4159 (1964).
- 15) Svoboda, M., B Knópek, J. Smrůkova, Farbe und Lack, **71**, 809 (1965).
- 16) Ehrbar, J. Kunststoffe, **53**, 845 (1963).
- 17) Gaube E., *et al.*, Kunststoffe, **56**, 673 (1966).
- 18) Suezawa Y., H. Hōjō, and T. Ikeda, Materials Research & Standards, **3**, 550 (1963).
- 19) 奥田 聡, 工業材料, **15**, 52 (1967).
- 20) Manson, S.S., NASA Tech. Note, **2**, 933 (1953).
- 21) Nakagawa, Y., J. Hashimoto, and S. Okuda, Proc. 2nd Japan Cong on Testing Materials, p.200 (1959).
- 22) 佐藤行彦, 高分子化学, **22**, 145 (1965).
- 23) Kambour, R.P., J. Polymer Sci., **4**, A2, 17 (1966).