ポリ塩化ビニルの疲労き裂伝ばに及ぼす 重合度, 安定剤および改質剤の影響*

鈴木 恵** 岩本 正治** 北 宗 城***

Effects of Degree of Polymerization, Stabilizer and Reformer on Fatigue Crack Propagation of Polyvinyl Chloride

by

Megumu SUZUKI, Masaharu IWAMOTO and Muneki KITA

(Department of Mechanical Engineering, Kyoto Institute of Technology, Kyoto)

The effects of the degree of polymerization, stabilizer and reformer on the fatigue crack propagation of polyvinyl chloride were studied from the view point of fracture mechanics and fractographic consideration. The fatigue crack growth rate decreased with an increase in the degree of polymerization at the same stress intensity factor range. The rate for the specimen PVC(Pb) was lower than that of PVC(Sn). This result was explained by macroscopic and microscopic observation on fracture surface. The rate for the specimen PVC(Pb)/MBS increased with an increase in the amount of reformer MBS, but that for the specimen PVC(Sn)/MBS depended upon both the quantity and the dispersion state of reformer.

Striations and tear lines were observed on the fatigue fracture surface of PVC(Sn). Ripple-like and tear patterns were observed on the fracture surface of PVC(Sn)/MBS, while, dimple patterns were observed on the fracture surfaces of PVC(Pb) and PVC(Pb)/MBS.

(Received July 28, 1980)

キー・ワード: ポリ塩化ビニル, 疲労き裂伝ば, 重合度, 安定剤, 改質剤

1 緒 言

ポリ塩化ビニルが工業材料として多くの分野に使用されてから, その機械的性質の改善のため多くの試みがなされている¹⁾。しかし, 機械的性質のうち疲労破壊については, $S-N$ 線図を求めることが主体で, 破壊力学や破面解析による研究は少いようである。それゆえ, 本研究では重合度, 分解劣化防止のために配合した安定剤, 耐衝撃性向上のために配合した MBS 改質剤が疲労き裂伝ば挙動に与える影響について調べることが目的とした。既に著者の一人がポリ塩化ビニルの疲労き裂伝ば機構について報告したように^{2,3)}, 疲労破壊過程はき裂の発生過程, その伝ば過程および最終破壊過程に分けられるが, 疲労破壊過程の大半を占めるき裂伝ば過程が疲労破壊で最も重要であるから, 初期切欠きのある試験片で, 疲労伝ば過程を破壊力学的観点と破面観察から研究することにした。

2 実験試料および実験方法

2・1 実験試料

実験に使用した供試材は懸濁重合によりえたポリ塩化ビニルを原料とし, ヘンシルミキサでかく拌し, ロールによって混練した厚さ 1 mm のシートを積層プレスにより作成した厚さ 5 mm の平版である。これらは, それぞれ 3 phr (樹脂 100 部当りの重量部数を表す) のすず系安定剤を含有する PVC(Sn) と, 鉛系安定剤を含有する PVC(Pb) で, 平均重合度は 800, 1050, 1300 の 6 種類である。また, 平均重合度は 1050 とし, 上述の 2 種類の安定剤に加え耐衝撃性向上のためゴム状 MBS 改質剤を 10, 20 phr 含有した 4 種類のものである。以後, これらを PVC(Sn) 800, PVC(Sn) 1050, PVC(Sn) 1300, PVC(Pb) 800, PVC(Pb) 1050, PVC(Pb) 1300, PVC(Sn)/MBS(10), PVC(Sn)/MBS(20), PVC(Pb)/MBS(10), PVC(Pb)/MBS(20) と呼び, 改質材の影響を考察するときには, 重合度は一定ゆえ 1050 は省略する。これらの機械的性質を Table I に示す。また, 疲労試験片の形状と寸法は Fig. 1 に示す片切欠き試験片で, 初期

* 原稿受理 昭和55年7月28日

** 正 会 員 京都工芸繊維大学工芸学部

京都市左京区松ヶ崎御所海道町

*** 京都工芸繊維大学大学院 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Table I. Mechanical properties of specimens.

Series of stabilizer (3 phr)	Degree of polymerization	MBS reformer (phr)	Elastic modulus E (kg/mm ²)	Yield stress σ_Y (kg/mm ²)	Breaking stress σ_B (kg/mm ²)	Elongation (%)
Sn	800	0	2.8×10^2	6.1	3.9	50
	1050		2.8×10^2	6.3	4.1	73
	1300		2.8×10^2	6.2	4.3	91
Pb	800	0	2.6×10^2	5.6	4.0	90
	1050		2.6×10^2	5.6	4.1	77
	1300		2.6×10^2	5.6	4.3	86
Sn	1050	10	2.7×10^2	5.6	4.3	176
		20	2.2×10^2	5.0	4.4	181
Pb	1050	10	2.4×10^2	5.1	4.0	140
		20	2.1×10^2	4.6	4.7	179

(Test condition: 10 mm/min, 20±2°C, 60±5% RH)

Fig. 1. Shape and dimension of test specimen.

切欠き長さ 9 mm (バイトを使用し切欠き先端の 2 mm は特に注意して機械加工した) を有するピン荷重形式のものである。

2.2 実験方法

試験機は電気油圧式疲労試験機 (島津サーボペット Lab 5 形) で、疲労試験は全て応力比 $R=0$ の片振り引張疲労、応力波形は三角波で、繰返し速度は毎分 300 回とした。疲労き裂長さの測定は一定の繰返し数ごとに繰返しをとめ、読取顕微鏡を転用した望遠鏡で行った。疲労き裂伝ば速度 da/dN は疲労き裂長さ a と繰返し数 N との関係を示す疲労き裂伝ば曲線を描き、この曲線のこう配から求めた。つぎに、疲労き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK との関係は、その対数表示の直線部分で

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m \quad (1)$$

が多くの材料で成立することが知られている。⁴⁾ ここで、応力比 $R=0$ であるから $\Delta K=K_{\max}$ となり、⁵⁾ 応力拡大係数 K は Brown らによる次式を使用した。

$$K = \frac{P\sqrt{a}}{BW} \left\{ 1.99 - 0.41 \left(\frac{a}{W} \right) + 18.70 \left(\frac{a}{W} \right)^2 - 38.48 \left(\frac{a}{W} \right)^3 + 53.85 \left(\frac{a}{W} \right)^4 \right\} \quad (2)$$

ここに、 P は作用荷重 (kg)、 B は板厚 (mm)、 W は板幅 (mm)、 a はき裂長さ (mm) である。これらの試験はすべて恒温恒湿室 (20±2°C, 60±5% RH) で行った。

つぎに、破面の微視的観察は疲労破面を走査形電子顕微鏡 (日本電子 JSM50A および日立 S-410) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 疲労き裂伝ば速度と応力拡大係数範囲の関係

3.1.1 重合度および安定剤による影響 Fig. 2, 3 は重合度および安定剤を変えた試料についてのき裂伝ば速度と応力拡大係数範囲の関係を示す。これらの図の対数表示した直線部分に(1)式を適用して求めた m 、 C 値を Table II に示す。ここに、 m 値は直線部分でき裂伝ばの初期と最終破壊に近い実験点を除き最小自乗法により求めてさらに C 値を求めた。Table II によると、すず系安定剤の試料の m は鉛系安定剤の試料

Fig. 2. Relation between fatigue crack growth rate and stress intensity factor range of specimen PVC (Sn).

Fig. 3. Relation between fatigue crack growth rate and stress intensity factor range of specimen PVC (Pb).

Table II. Values of m and C .

Series of stabilizer (3 phr)	Degree of polymerization	MBS reformer (phr)	m	C
Sn	800	0	3.8	4.6×10^{-9}
	1050		3.8	2.0×10^{-8}
	1300		3.8	7.1×10^{-7}
Pb	800	0	1.8	1.3×10^{-5}
	1050		1.8	1.0×10^{-5}
	1300		1.8	7.9×10^{-6}
Sn	1050	10	2.8	4.4×10^{-6}
		20	2.7	6.6×10^{-6}
Pb	1050	10	2.2	5.7×10^{-6}
		20	3.3	9.1×10^{-7}

(kg, mm unit)

の m 値より大きい, C 値は逆になっている。それゆえ, 同じ応力拡大係数範囲でき裂伝ば速度を比較すると, 重合度の高い試料の方が低い試料よりき裂伝ば速度は低く, すぐ系安定剤を配合した試料の方が鉛系安定剤を配合した試料よりき裂伝ば速度は高い。このことは次の理由による。

一般に, 高分子材料の破壊は分子間のすべりと主鎖の化学結合の切断によって起ると考えられる。重合度が小さいうちは前者が起り, 重合度が大になるにつれすべりの抵抗が増大するために十分大なる重合度では後者が起ると考えられる。⁶⁾ そのため, 重合度の高い試料の方がき裂伝ば速度が低くなったものと考えられる。この傾向はポリカーボネートの疲労き裂伝ばの分子量依存性と同じである。⁷⁾ しかし, 重合度 800 を 1050 に変えたときのき裂伝ば速度の差は, 1050 を 1300 に変えたときのき裂伝ば速度の差より大きい。⁸⁾ すなわち, 両者の重合度の差は同じであるが, 速度差があらわれるのは重合度が高くなるとからみあい効果が寄与し, さらに安定剤の作用も関係するので, 今後の研究課題と考えている。

また, 同じ重合度で安定剤について考えると, 懸濁重合によりえたポリ塩化ビニルは, 重合工程において分子鎖がかなり緻密に凝集した 200~500 Å の一次粒子が析出し, この一次粒子が集合して 1~2 μm の二次粒子に成長する。⁹⁾ 重合粉末はこれらの二次粒子のゆるい集合体であるから, これに液状すぐ系安定剤か粒子状鉛系安定剤を混練すると, その微細構造はすぐ系安定剤では塩化ビニルの分子鎖の空間構造間に比較的均一に入り, 鉛系安定剤では一次粒子間に不均一に入っていると考えている (前者と後者の応力集中部はオーダ的に異なる)。それゆえ, 繰返し応力により分子間凝集力の小さい部分を切断する PVC(Sn) の疲労き裂先端の塑性域すなわち白化部分は PVC(Pb) に比べ小さく, 繰返し応力によるエネルギーが主き裂伝ばに使われる。そのため, き裂伝ば速度は高くなったものと考え

られる。これに対し, 繰返し応力によるエネルギーがき裂先端の多くの粒子の分離に使われる PVC(Pb) では, そのエネルギーが塑性域の拡大に使われるため PVC(Pb) のき裂先端の塑性域は PVC(Sn) より著しく大きく, き裂伝ば速度は低くなったものと考えている。

3・1・2 改質剤による影響 MBS 改質剤は粒子状をしており, その改質剤をすぐ系安定剤または鉛系安定剤に加えて配合した試料のき裂伝ば速度と応力拡大係数範囲との関係を Fig. 4, 5 に示す。対数表示した図の直線部分に(1)式を適用して前述の方法により求めた m , C 値を Table II に示した。同じ応力拡大係数範囲でき裂伝ば速度を比較すると, PVC(Pb)/MBS では安定剤と改質剤とも粒子状であるので, 改質剤が増えるとそれらが内部欠陥となりき裂伝ば速度は高くなる。しかし, PVC(Sn)/MBS では改質剤の量と分散の度合いがき裂伝ば速度に複雑に影響するようである。^{*1} つぎに, 安定剤の効果について比較すると, PVC(Pb)/MBS の方が PVC(Sn)/MBS よりもき裂伝ば速度は高い。しかも, 改質剤が増えるとその差は大きく

Fig. 4. Relation between fatigue crack growth rate and stress intensity factor range of specimen PVC (Sn)/MBS.

Fig. 5. Relation between fatigue crack growth rate and stress intensity factor range of specimen PVC (Pb)/MBS.

*1 PVC(Sn)/MBS のき裂伝ば速度は PVC(Sn) のき裂伝ば速度より低くなる傾向がある。これは集塊したゴム粒子群の内部の粒子の分離に, 応力繰返しによるエネルギーがある程度吸収されることによると考えている。

なる。このことから、安定剤よりも改質剤の方が疲労破壊に与える影響が大きいことがわかる。

3・2 巨視的破面の観察

PVC(Sn) と PVC(Pb) の巨視的破面を比較すると、破面のパターンが全く異なる。すなわち、PVC(Sn) 破面はよりぜい性的であった。また、PVC(Sn) の重合度の影響をみると、ポリカーボネートと同様に、重合度 800 の破面の安定き裂の長さは 1300 のものより短く、1300 では安定き裂の長さが長い部分にシアリップがわずかに表れている。さらに、重合度 800 の巨視的破面ではストライエーションはみられたが、1300 の破面ではテアラインのみ見え、ストライエーションはわからなかった。一方、PVC(Pb) の巨視的破面は直角破壊、直角破壊と傾斜破壊の混合モードおよびネッキングを起している領域からなっているが、前二者

の境界ははっきりしないため、それらの領域の破面に占める割合の重合度依存性は明らかでなかった。

つぎに、PVC(Sn)/MBS と PVC(Pb)/MBS の巨視的破面を観察すると、改質剤が多くなると両者の破面は良く似てくることがわかった。

3・3 微視的破面の観察

3・3・1 重合度および安定剤の破面への影響

Fig. 6, 7 は PVC(Sn) 800 と 1300 の微視的破面を示す。Fig. 6 (a)はストライエーション、Fig. 6 (b)はテアライン、および Fig. 6 (c)はパラボラ模様を示す。重合度の高い試料の方がストライエーションの阻止線がはっきりしている。Fig. 6 (a)より PVC(Sn) 800 のストライエーション間隔は 0.1 mm で、この位置における応力拡大係数範囲は $5.84 \text{ kg/mm}^{3/2}$ 、そのときの巨視的き裂伝ば速度は $2 \times 10^{-3} \text{ mm/c}$ であり、Fig. 7

Fig. 6. Microfractographs of specimen PVC (Sn) 800 by scanning electron microscope. (a) region A (2.5 mm from notch root), (b) region B (9 mm from notch root), (c) region C (13 mm from notch root). An arrow shows the direction of crack propagation.

Fig. 7. Microfractographs of specimen PVC (Sn) 1300 by scanning electron microscope. (a) region A (3 mm from notch root), (b) region B (6 mm from notch root), (c) region C (23 mm from notch root). An arrow shows the direction of crack propagation.

Fig. 11. Microfractographs of specimen PVC (Pb) 800 by scanning electron microscope. (a) region A (3.5 mm from notch root), (b) region B (11.5 mm from notch root), (c) region C (13 mm from notch root). An arrow shows the direction of crack propagation.

Fig. 12. Microfractographs of specimen PVC (Pb) 1300 by scanning electron microscope. (a) region A (3 mm from notch root), (b) region B (10 mm from notch root), (c) region C (15 mm from notch root). An arrow shows the direction of crack propagation.

さらに、Fig. 11, 12 は PVC(Pb) 800 と 1300 の微視的破面を示す。PVC(Sn) にみられるようなストライエーションやテアラインはみられず、金属の延性材料と似た形成機構によるディンプル状破面を示している¹⁵⁾。図中の白い部分を塑性変形部分、黒い部分をボイドとみなすと、PVC(Pb) 800 の試料は塑性変形部分が多いが、小さなボイドも多くみられることから、ボイドの合体がき裂伝ば速度を支配しているようである。一方、1300 の試料では白い部分が少く、ボイドの数も少いため、重合度の高い試料ほど分子間引力も強く、一次粒子の凝着性も強いから、塑性変形に対する抵抗が大きいのでき裂伝ば速度が低くなったものと思われる。

3・3・2 改質剤の破面への影響

Fig. 13 は PVC

(Sn)/MBS の微視的破面を示す。図に示すように、さざ波状模様とテアパターンが観察され、改質剤の増

Fig. 13. Microfractographs at 7 mm from notch root of PVC (Sn)/MBS by scanning electron microscope. (a) 10 phr, (b) 20 phr. An arrow shows the direction of crack propagation.

加とともに白い塑性変形と考えられる部分は少くなる。さらにき裂長さが大きくなると、図には示していないがやや大きなボイドがみられた。これは改質剤を配合すると、配合した粒子が凝集して、大きなボイド形成の原因となったものと考えられた。それゆえ、四酸化オスミウム固定染色法で調べた結果、20 phr の試料は10 phr の試料と比較すると、改質剤の分散の悪いところで粒子は凝集し、その部分で大きなボイドが発生してボイドが合体しやすくなっていることがわかった。¹⁵⁾¹⁶⁾

つぎに、Fig. 14 は PVC(Pb)/MBS の微視的破面を示す。この図から、金属材料の延性破壊においてみられるディンプル状破面と良く似たパターンを示していることがわかる。この破面は改質剤がふえるにつれて、塑性変形していると思われる白い部分が少なくなっている。このことは、粒子の分散状態を四酸化オスミウム固定染色法で調べたところ、改質剤が多くなると改質剤粒子が凝集していることに起因しているようである。

Fig. 14. Microfractographs at 7 mm from notch root of PVC (Pb)/MBS by scanning electron microscope. (a) 10 phr, (b) 20 phr. An arrow shows the direction of crack propagation.

4 結 論

本研究はポリ塩化ビニルの重合度、配合した安定剤、改質剤が疲労き裂伝ば過程にどのように影響するか破壊力学的観点と破面観察より研究したものであるが、得られた結果を次に示す。

(1) 重合度を増加させると、同じ応力拡大係数範囲ではき裂伝ば速度は低くなり、安定剤については、鉛系安定剤を配合した試料のき裂伝ば速度は、すず系安定剤を配合した試料の速度より低くなる。このことは、巨視的および微視的破面からも説明できる。

(2) 鉛系安定剤に加え MBS 改質剤を配合すると、ともに粒子状であるので改質剤が多くなるときき裂伝ば速度は高くなる。しかし、すず系安定剤に加え MBS 改質剤を配合すると、改質剤の量と分散の度合いがき裂

伝ば速度に影響するようである。

(3) PVC(Sn) の破面にはストライエーション、テアラインが観察され、PVC(Sn)/MBS の破面にはさざ波状模様とテアパターンが観察される。これに対し、PVC(Pb) と PVC(Pb)/MBS の破面には金属材料の延性破壊にみられるディンプルと似たパターンが観察される。

終りに、試料を提供して下さった会社、原稿をまとめるにあたりご注意をいただいた中西博助手、実験に協力してくれた芦田範里、上山 均、安田修三、山田良博の4君に感謝します。

(昭和54年3月17日 日本機械学会関西支部第54期定時総会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 古谷正之, “塩化ビニル樹脂”, p. 119 (1978) 日刊工業新聞社
- 2) 鈴木 恵, 矢田誠規, 馬淵伸明, 斉内和夫, 松谷悠二, 高分子化学, **28**, 920 (1971).
- 3) 鈴木 恵, 矢田誠規, 馬淵伸明, 高分子化学, **29**, 490 (1972).
- 4) 北川英夫, 日本機械学会誌, **75**, 1068 (1972).
- 5) Brown, W.F., and J.E. Srawley, ASTM STP410, p. 12 (1966).
- 6) 高分子学会編, “高分子の物理学”, p. 310 (1968) 地人書館
- 7) Pitman, G., and I.M. Ward, J. Mat. Sci., **15**, 635 (1980).
- 8) 岡 小天, 近久芳昭, “高分子物性”, p. 95 (1974) 朝倉書店
- 9) 文献 1) の p. 112
- 10) 北川英夫, 小寺沢良一, “フラクトグラフィ”, p. 119 (1978) 培風館
- 11) Skibo, M.D., R.W. Hertzberg, J.A. Manson, and S.L. Kim, J. Mat. Sci., **12**, 531 (1977).
- 12) 安田尚記, 清水真佐男, 上田芳伸, 国尾 武, 日本機械学会講演論文集 No. 784-1, 70 (1978).
- 13) Berry, J.P., “Fracture Processes in Polymeric Solids” ed. by B. Rosen, p. 195 (1964) Interscience Pub.
- 14) 立石哲也, 白崎芳夫, 野中勝信, 宮永 豊, “最新整形外科バイオメカニクス資料集成”, p. 106 (1978) 朝日サイエンス社
- 15) Nielsen, L.E., “高分子と複合材料の力学的性質”(小野木重治訳) p. 249 (1976) 化学同人
- 16) Kato, K., Polymer Letters, **4**, 35 (1966).
- 17) 鈴木 恵, 岩本正治, 梅村 馨, 中島雄治, 北 宗城, 日本機械学会講演論文集, No. 804-7, 115 (1980).