PC および CA の破壊挙動に及ぼす高温高湿暴露の影響†

納 富 充 雄* 岸 本 喜 久 雄**
渋谷 寿 一** 小 泉 堯*

Effects of High Humidity and High Temperature Exposure on Fracture Behaviour of Polycarbonate and Cellulose-Acetate

by

Mitsuo NOTOMI*, Kikuo KISHIMOTO**, Toshikazu SHIBUYA**
and Takashi KOIZUMI*

Effects of high humidity and high temperature exposure on polycarbonate (PC) and cellulose-acetate (CA) were investigated. After the specimens were exposed under 85°C 40% or 85°C 85% for 8 days, tension tests and fracture toughness tests were carried out. The fracture behavior of the specimens was studied by fractography using a video microscope. The results were summarized as the tensile strength-failure strain diagram and the fracture toughness-crack extension resistance diagram. The failure strain decreased because a mechanical scratch at the corner of the specimen had grown during the exposure. Specimens which were finished smoothly after exposure showed an increase in failure strain. The appearance of fracture surface in CA specimens was influenced by the location of initial defects which causes them fracture. The change in tensile strength of PC was small while that of CA decreased with the increase of exposure humidity. For the case of PC, the exposure increased the fracture toughness but diminished the crack extension resistance. For the case of CA, the exposure did not so much influence the fracture toughness while it diminished the crack extension resistance significantly. The difference in fracture behavior between two materials was discussed by use of the crack extended model in an ideally plastic solid.

Key words : Polymer, Fracture, High humidity, Fractography, Crack extension resistance

1 緒 言

高分子材料の温度や湿度による劣化を評価する際に引張強さ、曲げ強度¹⁾、密度、酸素吸収量等が通常用いられる。しかし、これらの材料を構造部材として使用する場合にはき裂や欠陥の存在に対する配慮も必要となるので破壊じん性を評価することが重要となってくる。高分子材料の劣化を破壊じん性で評価した研究は既にいくつか行われているが、引張強さと破壊じん性の両特性を同時に検討した研究はほとんどなされていない。また、同じ熱可塑性高分子材料であっても、熱や温度が機械的性質に及ぼす影響は材料ごとに同一ではないので、数種類の材料の結果を相互比較することは重要と考えられる。

本研究では高温高湿環境で暴露した2種類の熱可塑性高分子材料を供試材料として引張試験と破壊じん性試験を行い、引張強さ、破断ひずみ、破壊じん性ならびにき裂進展抵抗を測定し、破面観察を行った。さらに、それらの結果を引張強さ-破断ひずみ関係と破壊

じん性-き裂進展抵抗関係に整理し、高温高湿暴露がそれぞれの材料に及ぼす影響について検討した。

2 試 験 方 法

2・1 試験片および暴露条件

ポリカーボネイト(PC)およびセルロースアセテート(CA)を供試材とした。PCはビスフェノールAを原料とする非晶性の透明な熱可塑性樹脂である。本研究で用いたPCの数平均分子量は28500であり、ガラス転移点温度は150°Cである。CAは天然セルロースに無水酢酸を反応させてできるセルロース誘導体である。本研究で用いたCAは、酢化度が53.9%、重合度が164であり、可塑剤としてジエチルフタレート(28.8 pHR 含んでいる。両供試材の分子構造をFig. 1に示す。射出成形によって成形された板(PC: 25×25×5 mm, CA: 25×20×5 mm)より試験片を切り出し、フライス加工によって成形した。また、破壊じん性試験片は精密切断機によって幅0.1 mmのノッチを施した。その後、試験に供されるまで低湿槽内(約

† 原稿受理 平成5年11月29日 Received Nov. 29, 1993

* 東京工業大学工学部機械知能システム学科 〒152 東京都目黒区大岡山, Dept. of Mech. & Intelligent Systems Eng., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152

** 正 会 員 東京工業大学工学部機械知能システム学科 〒152 東京都目黒区大岡山, Dept. of Mech. & Intelligent Systems Eng., Tokyo Inst. of Tech., Meguro-ku, Tokyo, 152

Fig. 1. Molecular structure of PC and CA.

Fig. 2. Dimension of specimen (up: tensile specimen, down: cracked specimen).

30% RH) で保管した。引張試験および破壊じん性試験の試験片の形状を Fig. 2 に示す。

試験片を恒温恒湿槽内で暴露した。暴露条件は 85°C 40% 8 日間と 85°C 85% 8 日間である。先の条件で暴露された試験片を 85°C 40% 試験片、後の条件で暴露された試験片を 85°C 85% 試験片と以下では呼ぶことにする。暴露後、空気中にて冷却し、室温 (22°C) にて引張試験あるいは破壊じん性試験を行った。また、比較のために暴露を受けない試験片も試験に供した。この試験片は Original 試験片とする。なお、暴露条件ごとの PC および CA の重量変化を Table I に示す。PC は暴露によって重量が増加し、高湿度での暴露の方が重量の増加率が大きくなっている。一方、CA は

Table I. Change of weight.

	PC [%]	CA [%]
85°C 40% 8 days	0.111	-2.71
85°C 85% 8 days	0.368	-1.74

暴露によって重量が減少し、高湿度での暴露の方が重量の減少率が小さい。PC の場合は重量変化は吸水率に相当するが、CA の場合は、高温高湿暴露によって材料中の可塑剤が飛散することが知られているので⁶⁾、重量変化は直接吸水率に相当しないと考えられる。

引張試験は定格容量 49 kN の材料試験機を用いて、変位制御で行った。クロスヘッドスピードは 2.4 mm/min で行い、荷重と変位を測定した。そのデータから公称応力-公称ひずみ関係を求めた。

予き裂の導入は ASTM の規格を参考にしてタッピング法によって暴露後に行った。なお、き裂先端部を簡易光弾性縞測定器により観察し、残留応力が少ないことを確認した。破壊じん性試験はスパン長さを 40 mm とする 3 点曲げで行い、定格容量 490 N の材料試験機を用いた。本研究では破壊じん性を評価するために複数試験片方法⁸⁾を採用した。すなわち、複数の試験片を用いて R 曲線を求め、これより破壊じん性値を算定した。

破面観察と予き裂長さの測定にはビデオマイクロスコープを用いた。本装置は、焦点深度を通常の光学顕微鏡より深くするために、プラスチックファイバによって伝達された強力な光をレンズ周囲より対象面に照射する構造になっている。

3 引張試験結果

3・1 PC の応力-ひずみ関係

引張試験によって得られた典型的な PC の応力-ひずみ関係を Fig. 3 に示す。Original 試験片の応力-ひずみ関係に特徴的なことは、降伏後、応力がいったん減少するが、ある値に止まり、ひずみが増加してもくびれの伝ば中はその値を保つことである。85°C 40% 試験片はくびれの伝ばが開始した直後に破断し、85°C 85% 試験片はほぼ最大応力で破断した。

Fig. 4 は引張試験後の PC 試験片の写真である。暴露を受けた試験片はいずれも側面角部のき裂が破壊起点となっており、破断した後に試験片の側面を観察すると多数の微小き裂が認められた。そこで、破断ひずみの減少は試験片加工時の傷の影響と考え、85°C 85

Fig. 3. Stress-strain curves of PC.

Fig. 4. Photograph of PC specimens after tensile testing (up : 85°C 85% 8 days, down : 85°C 40% 8 days).

% で暴露後に Fig. 2 の形状に加工した試験片 (以後, 85°C 85% [A] 試験片とする) を用いて引張試験を行った. その結果を Fig. 3 に示す. 85°C 85% [A] 試験片の応力-ひずみ関係は降伏応力や降伏後の挙動に若干の相違が認められるものの, Original 試験片とほとんど等しくなった. この結果から, 85°C 85% 試験片の破断ひずみが減少するのは, フライス加工している際に生じる傷が暴露中に成長し, 試験片がくびれの開始あるいは進展時の応力に耐えられなくなったことによると考えられる.

3・2 CA の応力-ひずみ関係

CA の応力-ひずみ関係を Fig. 5 に示す. Original 試験片の応力-ひずみ関係に関して PC と異なる点は, 降伏後の応力の低下はわずかであり, くびれの伝播中も応力は徐々に増加することである. 85°C 40% 試験片の応力-ひずみ曲線は Original 試験片とほぼ等しくなったが, 85°C 85% 試験片は Original 試験片より弾性状態における傾き (縦弾性係数) が減少し, 引張強さも減少した. 85°C 85% [A] 試験片の応力-ひずみ関係の挙動は Original 試験片よりも 85°C 85% 試験片のそれとほぼ等しくなっており, 加工傷の影響は PC に比べて少なく, 材質そのものに変化が生じたと考えられる.

Fig. 5. Stress-strain curves of CA.

(1) 85°C 40% 8 days.

(2) 85°C 85% 8 days.

(3) Side view of (2).

(4) 85°C 85% [A].

Fig. 6. Fracture surface photograph of CA specimens after tensile testing.

試験片の破面の写真を Fig. 6 に示す. 85°C 40% 試験片の破面は微小き裂を起点とした高分子材料の典型的なぜい性破壊の破面を示した. ここには示していないが, Original 試験片も同様の破面形態であった. 一方, 85°C 85% 試験片の破面はクレイズが引き伸ばされて破壊する高分子材料特有の延性破壊の破面を示した. (3) は引き伸ばされたクレイズ中のフィブリル⁹⁾の破断した様子を示している. なお, 破断部以外の試験片角部に存在するき裂においても同様にフィブリルが観察された. したがって, 85°C 85% 試験片の破壊は

試験片角部に発生したき裂を起点にしたものと考えられる。一方、(4)に示したように、85°C 85% [A] 試験片の破面には、フィブリルは観察されず、また、Original 試験片のようなぜい性破壊の破面とも異なっていた。このように、85°C 85% 試験片と 85°C 85% [A] 試験片で破面形態が異なった原因については次節で検討する。

4 破壊じん性試験結果

4・1 PC の破壊じん性

PC の R 曲線を Fig. 7 に示す。図中には最小自乗法によって各条件ごとに求めた直線も併記した。図より、暴露条件が厳しくなるにしたがって直線の傾きがわずかに減少していることが分かる。

Fig. 7. Variation of R curves of PC specimens.

(1) Original.

(2) 85°C 85% 8 days.

Fig. 8. Fracture surface of PC. (The arrows denote the direction of crack extension.)

PC の Original 試験片の破面と 85°C 85% 試験片の破面を Fig. 8 に示す。Original 試験片の破面に比べて 85°C 85% 試験片の破面は白く濁っているが、これは破面直下に生成されたクレーズ中のボイドによるものと考えられる。すなわち、85°C 85% 試験片では Original 試験片よりボイド生成領域が広がっていると考えられる。

4・2 CA の破壊じん性

CA の R 曲線を Fig. 9 に示す。Original 試験片と 85°C 40% 試験片の直線の傾きはほぼ同じであることが分かる。それに対して、85°C 85% 試験片の傾きは

Fig. 9. Variation of R curves of CA specimens.

(1) Original.

(2) 85°C 85% 8 days.

Fig. 10. Fracture surface of CA. (The arrows denote the direction of crack extension.)

他の2つより大きく減少している。

CA の Original 試験片と 85°C 85% 試験片の破面の写真を Fig. 10 に示す。Original 試験片の破面には細かいパラボラが観察されるが、85°C 85% 試験片の破面には大きな凹凸の間に 85°C 85% [A] 引張試験片の破面と類似の破面が観察され、85°C 85% 引張試験片の破面のようなフィブリルは観察されなかった。これは、破壊じん性試験によって生成される破面が 85°C 85% [A] 試験片のそれと近いことを示している。そこで、85°C 85% 試験片と 85°C 85% [A] 試験片の破面形態の相違の原因を以下のように考えた。フィブリルは最大主応力方向に分子鎖が配向することによって生じるので、1 軸引張応力状態のときに生じやすい。85°C 85% 試験片のように側面角部よりき裂が進展を開始する場合はき裂周辺は平面応力状態に近いので、上記の理由により、破面にフィブリルを生じることになる。フィブリルを含むき裂先端の応力状態は、通常のき裂先端の応力状態と異なっているので、いったんフィブリルを含むき裂が生成されると、き裂先端で連続的にフィブリルが生成されると考えられる。一方、じん性試験の場合はき裂先端で変形の拘束が大きいためフィブリルは生じにくい。85°C 85% [A] 試験片の場合には、側面角部の欠陥ではなく表面欠陥が破壊起点になっており、欠陥周辺の応力状態は破壊じん性試験におけるき裂周辺の応力状態に近くなっていると考えられる。このため、85°C 85% [A] 試験片はフィブリルを生成することなく破断に至ったと考えられる。

5 高温高湿暴露の影響

5.1 引張強さ-破断ひずみ関係

先に示した応力-ひずみ関係より、引張強さ (σ_B) と破断ひずみ (ϵ_f) を得た。その結果を Fig. 11 に示す。横軸は破断ひずみ、縦軸は引張強さである。図中の矢印は試験機のスロークが試験片の破断ひずみに達するのに十分でなかったため、試験が終了されていることを示している。PC の場合は暴露条件によらず σ_B がほぼ一定となっている。 ϵ_f は暴露によって減少しているが、先にも述べたように、これは加工傷が暴露によって成長したためである。実際、85°C 85% [A] 試験片の ϵ_f は Original 試験片のそれとほぼ等しいか増加傾向にある。

Fig. 11. Relationship between tensile strength and failure strain.

一方、CA の場合は高湿暴露によって σ_B が減少している。85°C 85% [A] 試験片の ϵ_f は、85°C 85% 試験片のそれよりも大きく、Original 試験片や 85°C 40% 試験片の ϵ_f とほぼ同じである。85°C 85% 試験片の ϵ_f が、85°C 85% [A] 試験片のそれよりも小さくなったのは、PC の場合と同様に加工傷の影響と考えられる。

5.2 破壊じん性-き裂進展抵抗関係

平面ひずみモード I で荷重が負荷された破壊じん性試験の結果から、き裂が進展を開始する時 ($\Delta a=0$) の $K_I(K_{in})$ と直線の傾き (dK/da) を求めた。Table II に各暴露条件ごとの K_{in} の値を引張試験により得られた降伏応力 σ_{ys} の値と共に示す。また、表には次式の平面ひずみ条件の判定式の右辺の値も示している。

$$a, B, b \geq 2.5 \left(\frac{K_{in}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 a は予き裂長さ、 B は試験片厚さ、 b はリガメント幅、 σ_{ys} は降伏応力である。CA 試験を 85°C 85% で暴露した場合の結果が板厚の 5 mm を越えており、式 (1) の寸法条件を厳密には満足していない。しかし、この場合もき裂進展開始点は荷重-変位関係のほぼ直線部に位置しているので、ここでは、他の結果と特に区別しないことにする。

Fig. 12 に破壊じん性 (K_{in})-き裂進展抵抗 (dK/da) の関係を示す。高湿度での暴露により PC については K_{in} は増加し、 dK/da は減少する傾向にあるのに対して、CA については K_{in} はほとんど変化せず、

Table II. K_{in} , σ_{ys} and $2.5(K_{in}/\sigma_{ys})^2$.

	PC			CA		
	K_{in} [MPa√m]	σ_{ys} [MPa]	$2.5(K_{in}/\sigma_{ys})^2$ [mm]	K_{in} [MPa√m]	σ_{ys} [MPa]	$2.5(K_{in}/\sigma_{ys})^2$ [mm]
Original	2.07	70.1	2.17	1.87	56.2	2.77
85°C 40%	2.49	73.7	2.85	1.73	57.8	2.24
85°C 85%	2.86	69.7	4.20	1.72	34.9	6.04

Fig. 12. Relationship between crack extension resistance and fracture toughness.

dK/da が減少していることが分かる。PC で K_{in} が増加したのは、 σ_b が変化していないことから、加工傷の影響を取り除いた試験片で ϵ_f が増加傾向にあるのに対応していると考えられる。それに対して、CA で K_{in} がほぼ一定になったのは、縦弾性係数 E が減少しているので、必ずしも 85°C 85% [A] 試験片で ϵ_f が変化していないのに対応づけることはできない。一般に降伏応力 σ_{ys} が低い材料ほど破壊じん性が高いことが通例であるので、CA においては E の減少による破壊じん性値の低下が σ_{ys} の減少によって相殺されたために、結果として、変化が生じなかったのではないかと考えられる。

つぎに、弾完全塑性体中を安定き裂成長するき裂に対する解析に基づいて、 dK/da の変化について検討する。すなわち、き裂の先端で Prandtl 場と類似のすべり線場が形成されるとすると、き裂長さ a に対する J 積分の増分は次式で与えられる。

$$\frac{dJ}{da} = \frac{\beta \sigma_{ys}^2}{aE} \ln \left(\frac{\rho}{eR} \right) \quad (2)$$

ここで、 $R = \lambda EJ / \sigma_{ys}^2$ である。また、 α と ρ と λ はき裂先端形状に関するパラメータで、安定き裂進展中にき裂先端の幾何学的形状が不変の時定数となる。 β はポアソン比 ν によって定まる定数、 e は自然対数の底である。小規模降伏状態では、 $J = (1-\nu)K^2/E$ なので、 $\Delta a \approx 0$ の時、式 (2) は

$$\left. \frac{dK}{da} \right|_{\Delta a \approx 0} = \frac{\beta \sigma_{ys}^2}{2a(1-\nu^2)K_{in}} \ln \left(\frac{\rho \sigma_{ys}^2}{e\lambda(1-\nu^2)K_{in}^2} \right) \quad (3)$$

となる。上式は σ_{ys} が一定で、 K_{in} が増加すると dK/da が減少することを示しており、PC の結果と符合している。また、上式は K_{in} が一定で σ_{ys} が減少しても dK/da が減少することを示しており、これは CA

の結果に符号している。

6 結 論

本研究では得られた結論は以下のとおりである。

(1) 高温高湿暴露が高分子材料に及ぼす影響を評価するために、引張強さ-破断ひずみ関係と破壊じん性-き裂進展抵抗関係の両方を調べることは有効である。

(2) PC の場合、暴露によって破断ひずみが減少したがこれは加工傷の影響である。また、高温で暴露するほど、 K_{in} は増加し、 dK/da は減少する傾向にある。

(3) CA の場合、高温暴露によって引張強さが減少する。高温暴露した試験片は破壊起点の位置によって破面形態が変化する。また、高温で暴露することにより K_{in} はほとんど変化しないが、 dK/da は減少する。

本研究を進めるに当たり供試材料を提供していただいた(株)ダイセルクラフトならびに帝人化成(株)、および実験に協力してくれた本学卒業生の殿原浩二君ならびに中島誠君にここに記して謝意を表する。

(平成 5 年 9 月 22 日 日本材料学会第 7 回破壊力学シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 大石不二夫, 成沢郁夫, “プラスチック材料の寿命”, 27 (1986) 日刊工業新聞社
- 2) 大澤善次郎, “高分子の劣化と安定化”, 23 (1992) 武蔵野クリエイト
- 3) J. J. Laverty, Poly. Eng. and Sci., 28, 6, 360 (1988).
- 4) A. J. Hill, K. J. Heater and C. M. Agrawal, Jour. of Poly. Sci., 28, 387 (1990).
- 5) T. W. Cheng, H. Keskkula and D. R. Paul, Jour. of Appl. Poly. Sci., 45, 3, 531 (1992).
- 6) 小泉 堯, 岸本喜久雄, 納富充雄, 下河内芳真, 日本機械学会論文集, A-57, 2264 (1991).
- 7) D5045-91a, Annual Book of ASTM Standards, 14.02, 752 (1992).
- 8) JSME S 001, 日本機械学会基準, 19 (1981).
- 9) 横堀武夫, 成沢郁夫, “高分子材料強度学”, 111 (1982) オーム社
- 10) L. E. Nielsen, 小野木重治訳, “高分子と複合材料の力学的性質”, 114 (1976) 化学同人
- 11) M. F. Kanninen and C. H. Popelar, Advanced Fracture Mechanics, 378 (1985) Oxford Science Publications
- 12) D. Broek, Elementary Engineering Fracture Mechanics, 312 (1986) Martinus Nijhoff Publishers