ゴムのオゾンきれつ性とポリエチレンの環境応力きれつは従来それぞれの立場からながめられ検討されてきた感が深い。しかし共通性を有すると思われる諸現象の解明にあたり、もっと積極的に他の分野の知見を取り入れたら、その発展に寄与するのではなかろうかと考え、主として応力の及ぼす影響に関する考察方法を比較する試みを通じ、相互交流の必要性を論じたものである。

占 部 誠 亮*

1. は し が き

合成ゴムの登場により、ゴムとプラスチックの境界がだんだん不明りょうになってきた。SBR, BR などでも天然ゴムに比べればだいぶエラストマーらしさが希薄になっているのに、近々大量の使用が予想されているエチレン-プロピレン系ゴムに至っては、むしろプラスチックの範ちゅうに入れるべきじゃないかというひがみすら起こってくる。このように、きわめて近い間がらであるにもかかわらず、両派の研究者はそれぞれ各自の殻に閉じこもり、共通に近いと思われる現象の解明に際しても、相手方の知見を進んで取り入れようとする気風に乏しい。筆者は 20 年近くほとんどゴム工場の製造現場に勤務して来た関係上プラスチックにおける動向は全く見当がつかなかったが、最近たまたま必要に迫られてポリエチレン関係の報文を調査した結果、いっそうその感を深くした。しかし、これは単に素人のひとり合点かもしれないと思いかえたので、現在ゴム工業において焦点となっているオゾンきれつ現象と、ポリエチレンの使用にあたって最も問題とされている環境応力きれつにおける研究経過の比較考察を試みて大方のご批判を仰ぐことにした。まずゴムのオゾンきれつから記述を進めることにする。

2. オゾンきれつの方向性

近年わが国のゴム技術者のオゾンきれつに対する関心は非常に高まってきているが、この分野における研究はそう新しいものでない。今、その研究史をひもといてみると、1945 年ごろあたりに一つのピークがあったと思われる。

この年を前後して画期的な報文が相次いで発表され、

* Nobuaki URABE 藤倉電線株式会社研究部（東京都江東区木場 1-5-1）

Relation between Ozon Cracking and Environmental Stress Cracking

それまでの論争に終止符を打つとともに、以降現在に至るまでの研究路線を確立したのであった。その時代の多くの研究者の代表ともみられる Newton¹⁾ が、オゾンきれつに関して提出した一連の定義は、その後長らくこの分野の教典として信奉されてきたが、今その中から本稿に関係あるものを選び出してみよう。「オゾンきれつはオゾンを含んだ大気中に伸張したゴムの放置するとき、生じる割れ目のことをいう。ところが従来しばしば誤って日光によるきれつと誤認されてきた。しかしこのオゾンによるきれつはゴムに（単軸）応力を与えた場合、その直角方向にのみ起こるものであって、光による接触作用の下に酸化された表面層においてあらゆる方向に割れを生じるいわゆる「ひび割れ」とは明確に区別しなければならぬ」。

このように単軸応力下の方向性あるきれつ——オゾンきれつと、無応力下の無方向性のきれつ——日光きれつとの相違を明確に定義づけたことは、以後の発展に対し無二の指針とされてきた。そしてこれに対し一応異説をたてたのはわずかに Norton²⁾ のみであって、それも、ほとんど黙殺され、なんら問題にされなかったようであ

第1図 きれつとひび割れ

る。ところが Ossefort ら³⁾ が 1 ページにも満たない報文を出すや非常に好評を博し、Ganghan⁴⁾ などのように“正に敵の牙城にとどめをさした”などという最大級の賛辞すら現われるに至ったのである。

Ossefort ら³⁾ は第 1 図のような“マルタの十字架”型の試料を SBR トレッド配合加硫試料から切り取った。次にこの試料に直角 2 方向の張力を与えたのであるが、特に複雑な応力を生じる部分には図に示すようにあらかじめテープでもって被覆した。この試料に所定の張力を与えオゾン濃度 25 ± 5 ppm $100 \pm 2^\circ\text{F}$ の完全に光線からしゃへいされた実験槽の中に放置したところ、図に示すように二軸方向の応力を生じる真中の部分には方向性をもたないひび割れが、また単軸応力のみ生じる領域にはそれに直角方向にきれつが発生することが認められた。そこで彼らは単軸下の方向性を有するきれつも、二軸下の無方向性のきれつも本質的に相違ないものであって、単に無方向性きれつだからといってそれをもって即日光きれつだと断定するのは誤りであると主張した。彼の報告には多少批判の余地が残されているが⁵⁾、ともかくゴムのオゾンきれつにおいては応力方向が単軸でも多軸でも発生するきれつは本質的に同一だと考える理論は、すでに 1955 年に提出されていたということを強調しておきたい。

3. 環境応力きれつの定義

ポリエチレンの環境応力きれつに関する研究はオゾンきれつのそれに比しだいぶ遅れ、一応軌道にのったのは De Coste ら⁶⁾ が Bell Telephone 研究所型と呼ばれる Bent Strip 試験法を確立した 1951 年以降とみなすべきであろう。当時、主としてポリエチレン製通信ケーブルシースの表面活性剤によるきれつが問題化してきたため、最も熱心に研究したのが同研究所の精鋭達であった。この試験法は後 ASTM, JIS に採用され今日でも唯一の標準法として広く普及している。この試料は、第 2 図 A に示すような中央に長軸方向にノッチを入れたたんざく型の形状を有し、これを折り曲げ同図 B に示すごとくチャンネルにおさめて活性剤液中に浸せきする。試験片を検査しきれつが発生するまでの経過時間を記録するわけであるが、普通試料の半数にきれつが生ずるまでの時間を F_{50} の記号で表わし、耐きれつ性の目安として用いている。

その後、同研究所の Howard はこの試験法を用いて徹底的な研究を進め、現在なお旺盛な仕事を続けている⁷⁾。後述するように多くの批判はあるにせよ、この分野の研究は彼を中心として展開してきたといっても過言ではあるまい。そこで順序として、まず彼⁸⁾ の打ち出した定義に耳を傾けることにしよう。

環境応力きれつとは、媒体の接触下にて polyaxial な Stress に加えられたポリエチレン表面層に開始される

第 2 図 Bent Strip 試験法の試料と装置

ぜい化破壊であり、媒体のない場合においては polyaxial な Stress 下でもこの破壊は生じないものである。またこの Stress は外部または内部応力およびその組合せもこれに含まれ、促進媒体はガス状、液体状、半固体または固体であってもよい（以上は平岡氏⁹⁾ の訳による）。

以上の要約は多数の支持を受けているが、ただこの polyaxial な Stress 下においてのみ生じるという点——これは彼なりにいくつかの根拠に基くものであるが——が論争的となって今日に及んでいる。

4. 多軸応力と単軸応力

上述した Bent Strip 法は実用的見地から高く評価されている反面、古くより次のような批判が絶えない。すなわち

- 1) 測定値の再現性に乏しい。
- 2) 所定の応力を与えることができない。

の 2 点であるが、本稿においては紙数の都合上 1) を省略し、もっぱら 2) に焦点を絞ることとする。多くの批評のうち、今代表的なものとして奥田氏¹⁰⁾のそ

第3図 Hittmair の装置

れを引用しよう。「この方法は簡単な方法であるが、試料にかかる応力は高分子材料の種類によって非常に異なり、また同じ種類であっても低結晶度（低密度）で柔らかい場合は応力は小さく、結晶度の高い（高密度）試料では応力が大きく、装置にセットする以前に破壊してしまう場合がある。このように応力が不明であるから高分子材料による装置設計のための基礎データになんら寄与するところがない。応力きれつ現象も定量的にとらえられるべきである」と述べておられるのは全く至言であり、これに代わり応力分布を計算しようような方法が取りあげられるようになってきたのは当然の推移というべきであろう。今その一例として Hittmair ら¹¹⁾の方法をあげておきたい。

彼は Carey¹²⁾ のクリープ装置を改良して第3図に示すような装置を考察し、中心に円孔をうがったたんざく型の試料を活性剤で充満した恒温槽中へ浸せきした。これは Bent Strip 法試料のノッチ底と異なり、円孔周辺のずれ応力と、引張の応力は容易に算出されうからだとしている。もっともこれに対し奥田氏¹⁰⁾は高分子材料塑性変形を起こしやすいから適当な方法とはいえないが、と批評されていることをつけ加えておこう。

ではなぜ Hittmair ら¹¹⁾はわざわざ円孔をうがったのであろうか、それは彼もまた当時主流を占めていた Howard 論、すなわち応力きれつは多軸応力下においてのみ発生するという見解を強力に支持していたからにはかならない。これに対し同様に Carey¹²⁾の装置に端を発生しながら、特に円孔などがたず、そのまま単軸応力

第4図 Lander の試料

第5図 Lander の装置

第6図 低密度ポリエチレン (0.918) の耐きれつ性に及ぼす応力の影響 60°C

下のきれつを追求したのが Lander¹³⁾であった。

彼が用いた試料形状は第4図に示すようなもので、これを第5図で示す装置に取り付けた。所定応力は水平棒で下端を固定し、上端に連結した重錘によって与えられる。活性剤液中に浸せきした試料が切断すると重錘は落下し、マイクロスイッチを押すことにより、それまでの経過時間を正確に測定することができる。この方法は近年ようやくその真価が認められるようになり、Larsen¹⁴⁾を長とする ASTM 委員会でこの詳細な検討を行なっている。

彼はこの装置を用いて幾多の興味ある知見を得ているが、今その代表的なものを求めれば第6図があげられよう。最初は応力を減らしても切断寿命はそう向上しないが、終に曲線は平衡に達し、わずかに減少させるだけで寿命は著しく延長される。換言すれば臨界応力が存在していることを表わしている。

彼の実験はその後 Dukess¹⁵⁾によって詳細に検討され、また未沢氏ら⁴⁾のようにパイプによる試験法からも Lander の主張した「きれつ応力は単軸応力下でも発生する」という見解が漸次支持されるようになってきている。これらを総合し、岡田氏¹⁷⁾は次のごとく述べておられる。「Howard の議論は首肯しがたいものを含んでいる。第6図、第7図(次項で説明する)に見られるように、単純引張りクリープによって与えられる応力で、環境きれつは生じている。Howard によると、これらの場合でも試料の角ではボアソン比による収縮その他の応力が作用して、応力は単軸性を失っているのではないかという推定がなされているが説得力は弱い。むしろ単軸応力下でも環境応力きれつは生じるとする方が自然であろう」。以上のように多軸応力が単軸応力かをめぐって論争が行なわれていた際、すでにゴムのきれつの研究において成果をあげた Ossefort ら⁸⁾の試料——多軸応力と単軸応力を同時に具現する試料——の登場が当然期待されると思われるのにこの実現をみるまでには実に7カ年の長い歳月が空しく流れすぎたのであった。

5. 環境応力きれつに及ぼす密度の影響

ところで Howard らの Bent Strip 法で得られた結

第1表 耐応力きれつ性に及ぼす密度の影響

試料	M 1	密度 (23°C)	F ₅₀ (時間)
A	0.60	0.9218	>1,000
B	0.76	0.9320	7
C	0.71	0.9415	>1,000
D	0.62	0.9472	130
E	0.52	0.9492	200
F	0.74	0.9502	12
G	0.69	0.9573	72
H	0.68	0.9613	12

第7図 ポリエチレンの密度ならびに MI の耐きれつ性に及ぼす影響

果と Lander¹³⁾らの単純クリープ法による試験結果の最も大きな相違は、密度の及ぼす影響の異なることである。Howard⁹⁾は耐応力きれつ性に及ぼす因子について検討した結果、密度の影響は他のなんらかの原因によってカバーされてしまうことは認められるが、もし他の条件が同一ならば密度の増加とともに耐きれつ性は低下してゆくであろうと結論した。

第1表の結果は、その間の事情を端的に物語っているように思われる。

これに対し Lowder は melt index の異なる各種密度の影響をうかがい、第7図に示すような結果を得た。図中の斜線は melt index によるバラツキを示すものであるが、ともかく密度が増加すれば、耐きれつ性が上昇することははっきりしている。このくい違いに対し、Howard¹⁸⁾は次のように解釈した。密度の増加に伴い、当然 Stiffness モジュラスは増加する。

彼が行なった Bent Strip 法においては、この増加は高度の局部的応力集中度を上昇させ、破壊を生じやすくする。これに反し、Lander¹³⁾のような一定応力条件下においては、モジュラスの増加は、すなわち、荷重に耐える能力を意味するから寿命は増加するのであろうと。

今筆者は彼の解釈に対し、格別批評しようと思わないが、これと類似の現象に対してとった Gent ら¹⁹⁾の解釈を比較のため掲げてみよう。

6. オゾンきれつにおける臨界エネルギー

現在オゾンきれつにおける最高の権威者を求めれば、

まず Gent に指を屈しなければなるまい。彼の研究の特徴は、

(1) 従来広く行なわれていた一定伸度でなく、一定応力下で行なったこと。

(2) 同一試料に同時に多数のきれつを発生させると。それらが相互に干渉しあって現象の解析が困難になるので、単一きれつの生長速度を追求したこと。

に尽きよう。すなわち第8

図のような 1.5 cm×7 cm のたんざく型の薄いゴムシートのかみそりで一定の深さの切り傷をつけた。次にこの切り傷以外のところからオゾンきれつが発生しないように全面(側壁も含む)をシリコーングリースで十分被覆した。これをガラス容器に入れ下端におもりをつるし、わずかの引張応力を生じさせる。

第8図 Gent の装置

一方酸素をオゾン発生機の

中を通じ、出て来た流れに別口より酸素を加えて所定オゾン濃度に薄めて、ガラス容器中に送り込む。きれつの生長が始まると外から望遠鏡でのぞきながら生長速度を測定すると、試料が切断するまでだいたい一定速度を保つことがわかった。この実験において、彼は一つの応力がある一定値を越えた場合には、きれつはきり傷の尖端からすぐ生長を開始し、それ以上かなり応力が増加しても、その生長速度はほとんど変わらないのに反し、もしそれ以下にすると、いくら時間がたっても、きれつは一向に生長しないことを見出した。彼はこの必要最小限度の応力を臨界応力と名づけたが、これは第6図で示したポリエチレンの曲線が示す意味と同一のことを示唆しているものと思われる。ただ Lander¹³⁾はこの現象についてなんら説明を加えなかったが、Gent ら¹⁹⁾はこれに対し臨界エネルギーという概念を打ち出した。それによるときれつが生長を続けるには最小限度のエネルギーが必要であり、これは変形試料に弾性的に貯えられるエネルギーによって充足される。この最小限度のエネルギーを与えるのに要する応力が、実験的に見出された臨界応力にほかならない。そしてゴムの硬度(ポリエチレンの密度に相当しよう)と耐オゾンきれつ性の関係を次のごとく述べている。

1) 一定応力条件下では(Gent ならびに Lander のような測定方法)モジュラスの大きいゴムほど伸びにくいから臨界エネルギーは充足しにくい。つまりきれつ発生に必要な臨界応力は大きくなる。彼の場合のように特に切り傷を入れない試料(たとえば Lander 型試料)に

においては、その代わり表面に存する小さなきずよりきれつが生長するが、臨界応力が大きくなると、それに合格するきずは少なくなるから、全体としてきれつの発生が少なく、切断までの寿命が長くなる。

2) 一定伸度条件(普通のオゾン試験法ならびに Bent Strip 型試験法)ではモジュラスの大きいゴムほど変形エネルギーは大きくなり、臨界エネルギーを越える傷の数が多くなるからきれつは発生しやすくなる。

以上の Gent ら¹⁹⁾の解釈の方が前項の Howard¹⁸⁾のそれより4年も早く発表されたにかかわらずはるかにすっきりしているように思われるのは、一介のゴム技術者としての“仲間ほめ”にすぎないであろうか。

ここで当初にさかのぼってみると、Bent Strip 法は多軸応力-一定伸度の組合せであり、クリープ法は単軸応力-一定応力の組み合わせなので、4.で問題にした多軸-単軸の論争は一定伸度-一定応力の試験条件の優劣にすりかえられるおそれがないでもない。したがって多軸応力-一定応力の場合を改めて検討する必要がある。これに気がついて、忘れられていた Ossefort²⁾の試験法に「はたき」をかけて取り出したのが McFedries ら²⁰⁾であった。

7. マルタ十字架型試料の再登場

あえて「はたき」をかけたといったのは、Ossefort らが単に定性的な結果に満足したのに対し、定量的な追求を試みたからにはほかならない。第1図で示したようにオゾンきれつ検討の場合には試料のエッジ効果を防ぐためわざわざテープを貼ったが、McFedries は活性剤のしみ込んだパットを必要領域においたり、活性剤液を塗布したりする方法を用いたので、別にその必要はなかったと述べている。彼はこの十字架型試料においては、前述した Hittmair 法¹¹⁾と異なり所定応力の計算が非常に簡単であるとしている。なぜなら第9図において、4方向の荷重 $L_1=L_2=L_3=L_4$ とするのは容易だし、さらに試料が全く対称的で厚さが均一の場合には縦横方向の応力、すなわち図中の S_1, S_2 は等しいとおくことができる。また真中の多軸応力領域中のずれ応力 S_3 は0だ

第9図 マルタ十字架型試料

第10図 ポリエチレンの密度ならびに MI の耐きれつ性に及ぼす影響

し、法線応力 S_n は S_1 に等しくなることが導き出されるからである。

彼らはこの試料が所定応力下において、活性剤を塗布した表面が切断するまでの時間を求め、応力きれつに及ぼす各種因子の影響を詳細に検討した。その中から密度および melt index のそれを第10図で示そう。これによると低密度(0.910)の場合、melt index の及ぼす影響はかなり著しいものが認められるが、高密度(0.960)になるとその度合はかなり低下してくることがうかがわれる。これは前述した、Lander 法すなわち単軸応力の場合認められる結果(第7図)と同一の傾向を示すものである。5.で問題になった密度の影響は多軸、単軸を問わず、ただ一定伸度が一定応力かだけによって決定されるものであると結論づけられよう。

彼は以上の結果は試料のモジュラスが支配的な因子であることを示すものであり、従来採用されている試験法すなわち試験中試料が曲げられたり伸ばされたりする方法で得られたデータを密度と関係づけても意味がないと主張している。その反面、この傾向が実用試験と彼の試験結果との結びつきを困難にしていることも認めているようである。たとえばブローモールドビンの実用試験では、“detergent grade”が“bleach grade”に比べはるかにまざっているという判定が下されているが、彼の試験法では優劣の差が認められなかった。ただ同一変形条件の場合について比較すれば、より高モジュラスの後者の方が、確かにきれつまでの時間が短いはずだといいうるだけである(皮肉なことに Bent Strip 法の測定値は実用試験のそれと一致する)。

ここで筆者に欲を言わせていただければ、彼らはさらにもう一歩進んで、腕の部分の単軸応力下と真中の多軸応力領域のきれつ発生状況の差をもっと細かく観察し報告してもらいたかったということである。それにより単軸応力下のきれつ発生は多軸応力下のそれに比べ、単に比較的発生しにくいだけであって、Howard が前述したような定義を下したのはたまたま彼の行なった単軸応力型の試験条件下での発生が認められなかったにすぎなか

ったのだということが——たとえ定性的であっても——裏づけできたような気がするからである。もっとも Ossefort³⁾ の結果を熟知していた彼らとしては、あまりにも自明すぎることで、別にその必要を認めなかったためかも知れない。

文 献

- 1) R. G. Newton: *Rubber Chem. Tech.*, **18**, 504 (1945)
- 2) F. J. Norton: *Rubber Chem. Tech.*, **13**, 576 (1940)
- 3) Z. T. Ossefort, W. J. Tonhey: *Rubber Chem. Tech.*, **28**, 1119 (1955)
- 4) J. E. Ganghan: *Rubber World*, **133**, 803 (1956)
- 5) 近藤曉夫: ゴム, **15**, 23 (1968)
- 6) J. B. De Coste, F. S. Malm, V. T. Walleder: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 117 (1951)
- 7) J. B. Howard, H. M. Gilroy: *SPE J*, **24**, 68 (1968)
- 8) J. B. Howard: *SPEJ*, **15**, 397 (1959)
- 9) 平岡幸郎, 岡田雅詔: 大日電線時報, No. 18, 11 (Dec. 1960)
- 10) 奥田 聡, 井口高行: ポリマーの友, **4**, 699 (1969)
- 11) P. Hittmair, R. Ullman: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 1 (1962)
- 12) R. H. Carey: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1045 (1958)
- 13) L. L. Lander: *SPE J*, **16**, 1329 (1960)
- 14) H. R. Larsen: *Mat. Res. & Standard*, **6**, 334 (1965)
- 15) W. A. Dukes: *Brit. Plast.*, **34**, No. 3, 123 (1961)
- 16) Y. Suezawa: *Mat. Res & Standard*, **7**, 550 (1963)
- 17) 岡田雅詔: 大日本電線時報, No. 28, 58 (Dec. 1964)
- 18) J. B. Howard: *SPE Trans*, **4**, 217 (1964)
- 19) A. N. Gent, M. Braden: *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 90, 100 (1960)
- 20) Jr. R. McFedries, W. E. Brown: *SPE. Trans.*, **2**, 170 (1960)

海外文献紹介誌「海外高分子研究」内容紹介 Vol. 15. No.2 (通巻 138 号)

本誌は海外の高分子研究の情報をいちやくキャッチし、その内容を日本国内の会員の方々に迅速にお伝えするのを目的としております。今回いっそうのスピード・アップをはかるため、収録する雑誌を航空便で取り寄せることにし、すでに数カ月前より実施しております。したがって欧米からの雑誌の原本が到着する前に、すでに日本語の抄録が「海外高分子研究」誌に掲載されています。「海外高分子研究」を会員皆さまの海外文献図書室として大いにご利用下さい。

(18) 相互作用をもつ高分子存在下での重合に関するさらに進んだ研究	(26) 水素移動重合の機構
(19) 異節環状化合物の重合の熱力学 第Ⅱ報 ポリテトラヒドロフランの熱容量, エントロピー, エンタルピーおよび自由エネルギー	(27) スチレンの熱重合におけるオリゴマーの生成
(20) アルミニウムアルキル-共触媒系によるオレフィンの重合と共重合 I プレンジュテッド酸系による共触媒作用	(28) プロピレンオキシドの共重合体中の構造異性体分布
(21) 線状ポリエチレンの融解のエンタルピー	(29) ポリエチレンオキシド溶液のプロトン磁気緩和
(22) メタクリルアミドの水素移動重合	(30) 無機高分子の次元と力学的性質
(23) ビニルアルキルエーテルと環状エーテルとのカチオン共重合	(31) ポリアルキルメタクリレート系列における多重転移
(24) 有機ハロゲン化合物存在下での SO_2 とビリジンによる重合開始	(32) スチレンとイソブレンまたはブタジエンから ABA-形ブロック共重合体の合成およびその応力-ひずみ性質
(25) プチルリチウムによるメタクリル酸メチルの重合の機構と動力学	(33) 1, 2 アイソタクチックポリ-4-メチルペンタジエン-1,3の結晶構造

1968年10月, 11月号雑誌掲載論文題目

1968年2月号雑誌掲載論文題目