

論文

ポリカーボネートの亀裂成長の予測方法

清水 研一^{*1)} 阿部 聡^{*2)}

Estimation Method concerning the Growth of Crazeing in Polycarbonate

Kenichi SHIMIZU and Satoshi ABE

Abstract It was proposed that by immersing polycarbonate(PC) under the stress in the crazing agent of benzyl alcohol(BA)/ethylene glycol(EG), the degree of growth of the craze in PC under the stress in the air could be estimated quickly. This estimation was based on the following experimental results: the PC was not swollen and not soluble in a range of less than 80vol% concentrations of BA. The crazing features in PC in the crazing agent apparently looked like in the air. The length of craze linearly increased in the logarithm of time both in the crazing agent and in the air. The formation and growth of crazing was more rapid in the crazing agent than in the air. The length of craze in the PC immersed in the crazing agent during the 10 minute period was linearly dependent on concentrations of BA in the crazing agent.

Keywords Polycarbonate, Craze, Crazing agent, Benzyl alcohol, ethylene glycol,

1. はじめに

ポリカーボネート(PC)は、通常の引張試験において降伏後に大きな伸びを示す延性的な材料である。しかし、大きな力が継続的に負荷されるような状況では脆性的に破壊することがある。こうした破壊の再現には長時間を要するため、促進試験方法の確立が強く望まれている。

脆性的に破壊した破面には、破壊の起点に図1右下のように平坦な領域が広範囲に広がっている。この平坦領域は微細なひび(クレイズ)中を破壊が進行したことを示している¹⁾。このことから、PCの脆性破壊は破壊に先立って成長したクレイズに応力集中が起こって生じるものと考えられる。したがって、クレイズの成長をあらかじめ予測することはPCの脆性破壊寿命の推定に寄与するものと考えられる。

一方、PCに限らずプラスチックが液体や気体の有機薬品に触れて表面にクレイズを発生したり、射出成形品が破壊したりする現象が広く知られている。このことは有機薬品がクレイズの発生や成長を著しく加速することを物語っている²⁾。

そこで、クレイズの発生や成長への促進度が大きく異なる有機薬品(促進環境剤と非促進環境剤)を組み合わせた環境剤に応力下のPCを浸漬することにより、クレイズの発生や成長を促進させるとともに、応力の検出やクレイズが一定の大きさに成長する時間が予測できるものと考えた。本研究では、ベンジルアルコール(BA)/エ

チレングリコール(EG)を環境剤に用い、同じ応力のPCが同じ長さのクレイズを生じるときの環境剤中のBA濃度と空気中の時間を対応づけたので報告する。

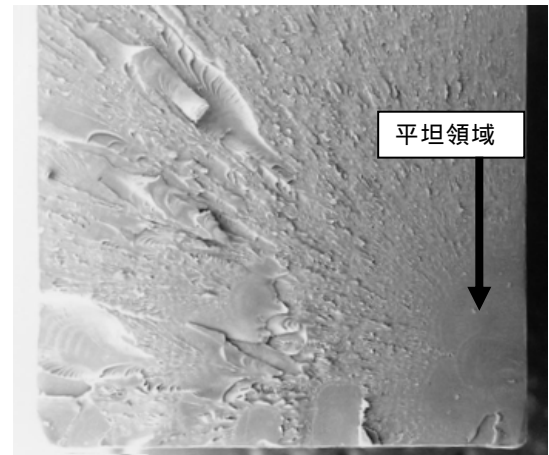


図1 クレイズを起点とした破面

2. 実験方法

2.1 試料

市販の高流動グレードのPCからJIS K7113の1号型ダンベル状試験片を射出成形し、必要に応じて平行部から矩形試験片(3×10×55mm)を切断した。いずれの試験片とも110℃で240時間アニーリングして試料とした。

2.2 環境剤の検討

促進環境剤と非促進環境剤の相溶性を目視により確認した。また、ダンベル状試験片を環境剤に浸漬し、試料の質量変化を測定した。

2.3 荷重負荷

*1) 材料技術グループ *2) 材料技術グループ(現城南地域中小企業振興センター)

矩形試験片を幅 3mm ,高さ 10mm となるように配置し , 支点間距離 48mm として定荷重を负荷した。図 2 はこの荷重负荷を空气中で行っている様子を示したものであり , この試験を環境剤中で行う場合は試料部分がすべて下部の環境剤中に浸漬されるようにした。

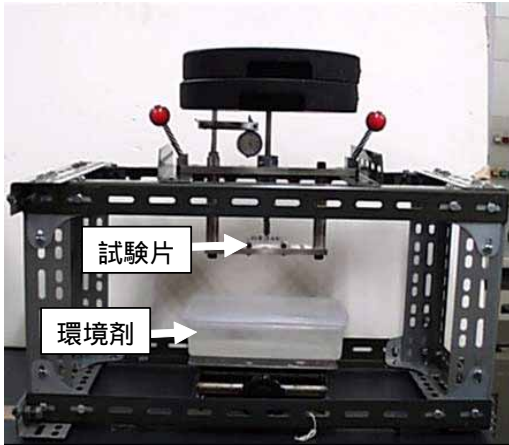


図 2 PC への荷重负荷

2.4 クレイズ長さの測定

クレイズ長さは投影機上で 10 倍に拡大して測定した。

2.5 曲げ試験

試料を幅 3mm ,高さ 10mm となるように配置し , 支点間距離 48mm として試験速度 5mm/min の条件で三点曲げ試験を行った。この試験は荷重负荷前後の試料について行い , 荷重负荷後の試料についてはクレイズを生じた面を引張面として行った。

3 . 結果と考察

3.1 促進度を任意に調整できる環境剤の組合せ

各種有機薬品中でポリカーボネートがクレイズを発生する最低ひずみ量についてはすでに研究があり , 溶解度パラメータの値 () が PC (=8.9) と近く , 分子容が小さいほどクレイズを発生させ易く , が PC の値と乖離し , 分子容が大きいほどクレイズを発生させにくいことが分かっている²⁾。この結果から , 水 (=23.4) , グリセリン (=17.1) , エチレングリコール (EG , =16.1) はほとんど促進効果が無く , 非促進環境剤として望ましい。水はクレイズを発生させる最低ひずみ量が空气中と同じ値とされ , が PC と大きく異なっている点では非促進環境剤として最も好ましいが , 任意に混合できる促進環境剤が明らかに限定される。また , グリセリンはクレイズを発生させる限界ひずみが EG に比べて小さいとの測定結果もあることから EG を選択した。

次に , EG を非促進環境剤として用いることを前提に促進環境剤の検討を行った。促進環境剤としては PC を膨潤あるいは溶解して変質させないこと , 並びに EG と任意の割合で混合して促進度を調整できることが要件となる。いくつかの有機薬品について検討した結果を表 1

に示す。表中 , 印は要件を満たしていることを , ×印は要件を満たしていないことを , また 印は長時間では要件を満たしていないことを表している。促進環境剤として BA が最も有力な候補であるが , 長時間には BA 中で PC が膨潤するため , 図 3 に示すように BA/EG 環境剤中での PC の質量変化を測定した。

表 1 促進環境剤の候補となる有機薬品の性質

促進環境剤	PCの膨潤 溶出がない	EGと任意の 割合で混合す
トルエン	×	×
酢酸ブチル	×	×
シクロヘキサン		×
四塩化炭素		×
アセトン	×	
メチルエチルケトン	×	
シクロヘキサノン	×	
ベンジルアルコール		

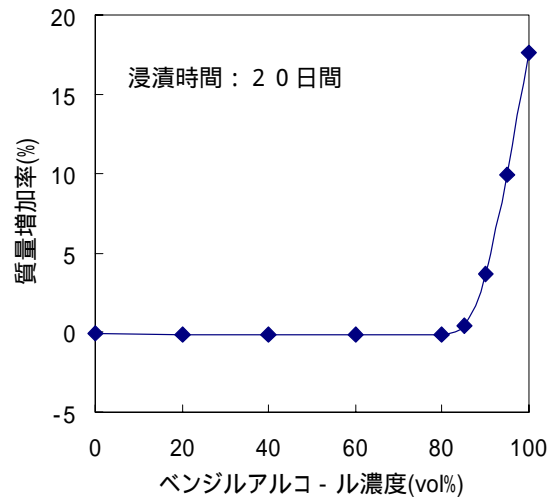


図 3 BA / EG 中での PC の質量変化

この結果 ,BA/EG 中の BA 濃度が低下するに従って PC の膨潤は起こりにくくなり , BA 濃度が 80vol% 以下では PC の変質がなく ,BA/EG はこの濃度以下で PC のクレイズの発生 , 成長を促進する環境剤として有効であることが分かった。

3.2 荷重负荷により生じるクレイズの概観

図 4 に荷重负荷後の試料の概観を示した。上は空气中で約 1.5 × 10⁵ 分 , 応力が 72MPa となるように负荷を与えた後の試料で , 下は BA40% の EG 溶液の環境剤中で 10 分間同じ负荷を与えた後の試料である。ただし , 応力の値は荷重负荷により最大引張応力面でひずみ量が最大となる部分の応力の計算値で ,

$$\sigma = \frac{3pL}{2bh^2}$$

により計算した。ただし , は応力(MPa) , p は负荷荷重(N) , L は支点間距離(mm) , b は試験片の幅(mm) , h

は試験片の高さ(mm)である。図中、白く見える部分がクレイズを生じた部分である(下の試験片中央の割れは荷重負荷後に行った曲げ試験により生じたもの)。空气中および環境剤中で生じるクレイズとも、試験片中央の最大ひずみ部分が最も長く、ひずみが小さくなるに従って短くなるという同様な現象を示す。また、環境剤中では、短時間にクレイズが大きく成長することが明らかである。

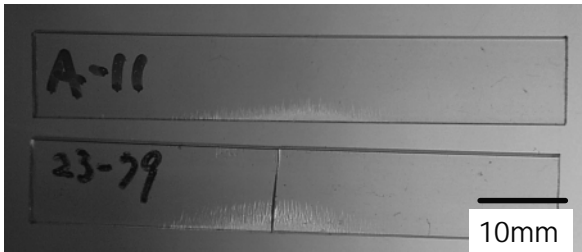


図4 荷重負荷により生じたクレイズ

3.3 クレイズ発生・成長への環境剤の促進効果

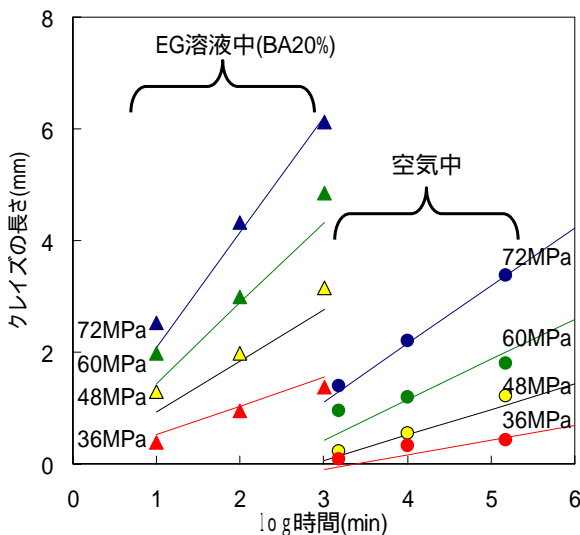


図5 クレイズ長さの時間変化

図5は空气中およびBA20%のEG溶液中で生じたクレイズのうち最も大きく成長したクレイズ長さの時間変化を測定した結果である。空气中・環境剤中ともクレイズの長さは時間の対数に対して直線的に長くなり、応力が大きいほどその傾きが大きくなる全く同じ傾向を示した。このことから双方の環境中において、クレイズが同じようなメカニズムで成長しているものと考えられる。一方で、クレイズの成長が観測される時間域は、環境剤中では空气中に比べて応力によらず短時間側に大きくシフトしている。これは環境剤中でクレイズの発生が促進されていることを示している。また、同じ応力下にある試験片に生じるクレイズ長さの時間の対数に対する傾きは空气中に比べて環境剤中で大きくなっていることから、環境剤中ではクレイズの成長も促進されると考えられる。

3.4 クレイズ成長における促進環境剤濃度の影響

図6に促進環境剤であるBAの濃度が20%および40%

のEG溶液の環境剤中でのクレイズ長さの時間変化の差を応力36MPaと60MPaの場合について示した。いずれの応力の場合も試験片に生じるクレイズ長さの時間の対数に対する傾きはBA濃度が高い環境剤中でより大きくなっており、クレイズの成長が促進されることが明らかである。また、異なる応力下でのクレイズ長さの差は、いずれの環境においても長時間の浸漬ほど大きくなるが、10分間程度の浸漬によっても応力を反映した長さのクレイズを生じていることがわかる。

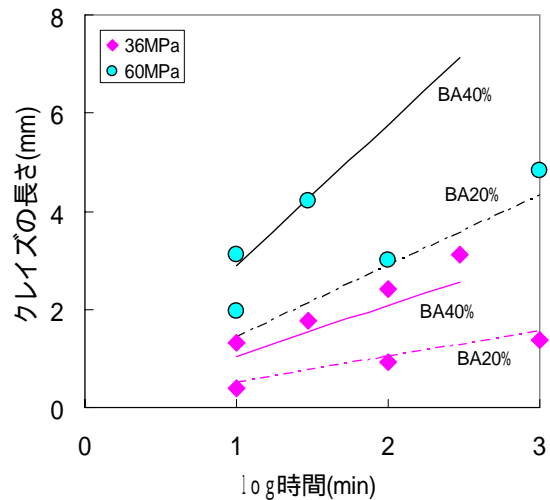


図6 ベンジルアルコール濃度とクレイズの成長

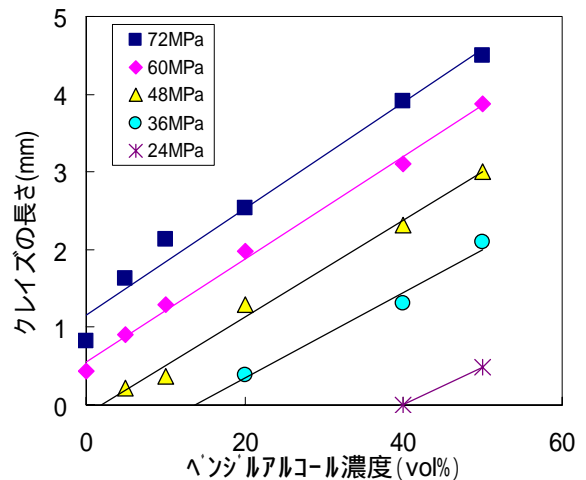


図7 クレイズ長さの濃度依存性(浸漬時間:10分)

各応力下にある試験片を様々なBA濃度のEG溶液の環境剤中に10分間浸漬し、BA濃度とクレイズ長さの関係を測定した結果を図7に示す。クレイズの長さは一定の応力下ではBA濃度に対して直線的に長くなり、傾きは応力によってほとんど変化しないことが分かった。

3.5 クレイズを持つ試料の曲げ強さ

荷重負荷前のクレイズを生じていない試料の曲げ強さは120MPaで、このとき試料は降伏を示した。図8に

BA40%のEG溶液の環境剤中での荷重負荷によりクレイズを生じた試料の曲げ強さをクレイズの長さとともに示した。クレイズを生じた試料の曲げ強さはクレイズの長さとともに低下する傾向があるが、長さに関わらずクレイズを生じていない試料の曲げ強さに比べて大きく低下し、またすべての試料が脆性的に破壊した。したがって、着色等により目視によってクレイズの検出が困難な場合には、環境剤に浸漬した後の試料を強度試験に供すれば、クレイズが生じたことを確認することが可能である。

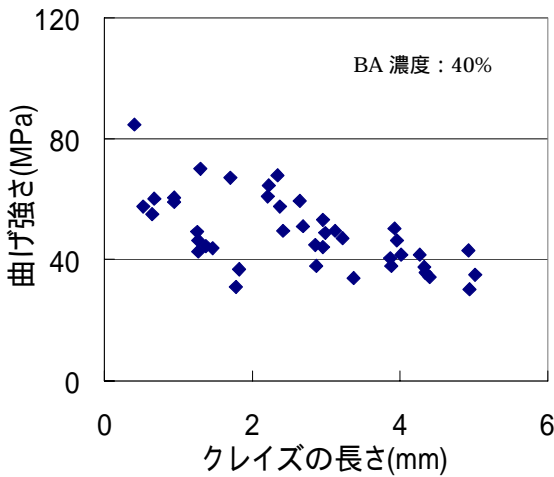


図8 クレイズによる曲げ強さの低下

3.6 環境剤浸漬による応力の見積もり

図7に示したクレイズ長さとBA濃度の直線関係を利用して、応力下にある試料を環境剤に10分間浸漬したとき一定の長さのクレイズを生じるBA濃度を求めることができる。図9には一例として10分間浸漬したとき1mmのクレイズを生じるBA濃度と応力の関係を示した。この図を用いることにより、10分間環境剤に浸漬する試験により1mmのクレイズを生じた環境剤中のBA濃度から試料に生じている応力を見積もることができる。

3.7 環境剤浸漬によるクレイズ成長の予測

図5の空気中のクレイズ長さと時間の対数の直線関係を用いて、ある応力下にある試料が空気中で一定長さのクレイズを生じる時間を求めることができる。こうして求めた応力と空気中で1mmのクレイズを生じる時間の関係と、図9の関係から応力を媒介変数として消去するとBA濃度と時間の関係が得られる(図10)。この関係を用いて、応力下にあるPCをBA濃度の異なるいくつかの環境剤に10分間浸漬し、1mmのクレイズを生じる環境中のBA濃度から、空気中で1mmのクレイズを生じる時間を予測することができる。

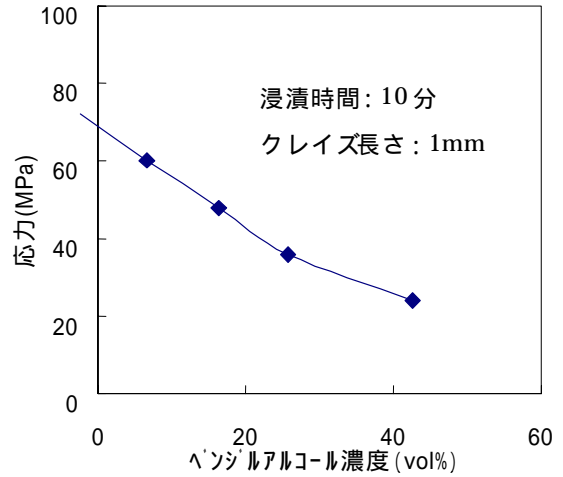


図9 BA濃度と応力の関係

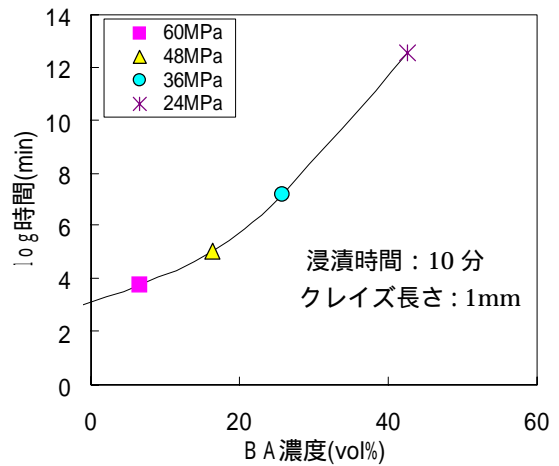


図10 空気中でのクレイズ成長と環境剤中のBA濃度の関係

4. まとめ

応力下にあるPCが空気中で脆性破壊することに関わるクレイズの成長を予測する手法として、BA/EG混合環境剤に10分間浸漬したときに生じるクレイズの長さを観測する方法を検討した。その結果、一定の長さのクレイズを生じる環境剤中のBA濃度と、PCの応力および空気中で同じ長さのクレイズを生じる時間を関連づけることができた。本法を製品に応用するにあたっては製品形状、材料のグレードおよびエージングの有無等の影響が未知であり、今後の課題である。

参考文献

- 1) 成沢郁夫著：高分子材料強度学, オーム社(1982)
- 2) G. A. Bernier, R. P. Kambour: Macromolecules, 1, 393(1968)他

(原稿受付 平成16年8月5日)