

有機液体環境下における高分子固体の破壊挙動

富山県立大学工学部 機械システム工学科 川越 誠¹

1. はじめに

プラスチックという総称で日用品から精密機械部品に至る広い範囲で使われている固体の高分子のうち、特に熱可塑性を示す一群の高分子は有機液体（蒸気）環境に曝された状態で外力を受けると、大気中に比べてかなり低い応力、ひずみでき裂が発生し成長する。これは環境応力き裂（Environmental Stress Cracking; ESC）と呼ばれ、プラスチック製品における実用上のトラブル原因の約 30%をなすと言われている。ESC 現象はプラスチック製品が世の中で広く使われるようになった 1960 年代はじめから本格的に研究され始め、今日まで 40 年近くも調べ続けられている[1,2]。しかし、現象に関するより詳しい知識は得られたものの、肝心の機構解明には今なお至っていない。それはこのような破壊を分子レベルで実験的に検討しようとしても、特に非晶性高分子に対しては有力な構造解析手段がないためだろうと考えられる。

一方、き裂が発生・成長する上記の話とは反対に、何らかの原因で高分子固体表面に与えられたき裂（外傷）が有機液体（蒸気）の助けを受けて自然消失する現象があり、これは時に自己治癒（self-healing）と呼ばれる。非 Fick 型の case II 拡散が観測される一部の高分子／液体系でこのような現象が観察されている[3]。Case II 拡散では大量の液体分子の浸入により高分子固体表面が大きく膨潤することが特徴で[4]、後述するように、表面き裂の消失は表面膨潤層における内部圧縮応力の形成と分子鎖の熱運動の両者による一種の接着と考えられる。自己治癒（修復）能はメンテナンスフリーのスマート材料を可能とする近未来の機能として期待されている。

本稿では筆者が行ってきたこれら ESC と自己治癒（の原型）の実験的研究について述べる。解釈については今のところ不十分な点が多く、諸学の発展とともに今後修正・改善されるべきものと考えている。

2. クレイズ：環境応力き裂の前駆

本研究では熱可塑性高分子を対象とする。この種の高分子の破壊では通常クレイズ(craze)と呼ばれる局所的な塑性変形領域の形成がき裂の前駆現象として観察される。クレイズの形成はガラス転移温度より低い高温空気中でも起きるが、有機液体環境下でより促進され、大きく成長したクレイズはき裂化して ESC を引き起こす。図 1 の SEM 像は n-プロパノール中（室温）で単軸引張を受けたポリエチレン(PE)表面に発生したクレイズを示す。延伸繊維と空孔から成る構造を呈している。クレイズ形成の素過程が延伸繊維の形成なのか、空孔の形成なのかは未だ明らかになっていない。空孔説は図 1 の形態と Sternstein らの実験結果[5]が主な根拠となっている。彼らの研究はクレイズ形成（この場合には光学顕微鏡で観察し得る大きさになるまでの初期成長）に対する力学的臨界条件（クライテリオン）を実験的に求めたもので、ポリメチルメタクリレー

¹ 939-0398 富山県射水郡小杉町黒河 5180 E-mail: kawagoe@pu-toyama.ac.jp

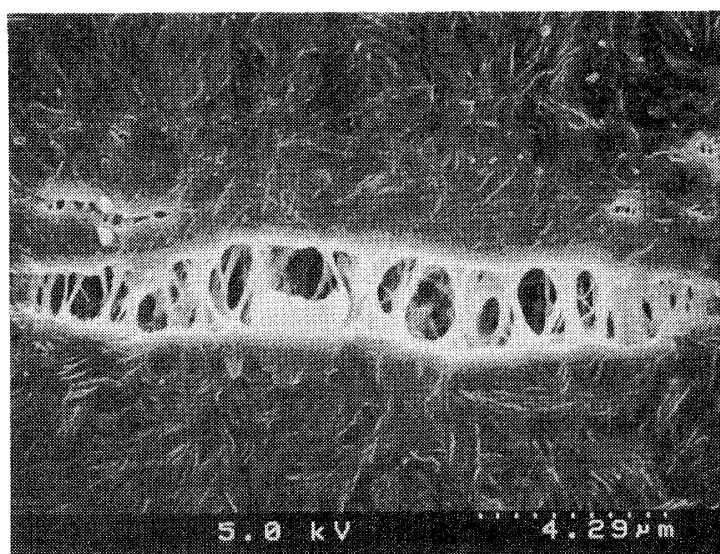


図1 n-プロパノール中（室温）でポリエチレン表面に形成されたクレイズ

ト(PMMA)の薄肉円筒試料に引張・内圧、引張・振りなどの複合静荷重を一定時間与えて、等時間的な臨界二軸応力を決定した。彼らの結果によれば、負荷応力の1次不変量 I_1 が正からゼロに近づくにしたがってクレイズ形成には高い応力を要し、 I_1 がゼロの純粋せん断状態でクレイズは生じなくなり、その代わりせん断流動(shear flow)が起きる。この結果は図1の多孔性形態と一見したところ矛盾しないと思われるので、彼らはクレイズの形成は $I_1 > 0$ の膨張性応力場でしか起きない空孔形成の塑性変形であると結論づけ、それは今日まで広く信じられている。

しかし、クレイズ形成が有機液体環境下で観察される場合には異なった挙動を示す。筆者は室温で灯油（ガソリンと並んで実用的観点からクレイズ試験剤として多用されてきた）を表面に塗布した状態で Strenstein らと同様の実験をより広い2次元主応力場で PMMA とポリカーボネイト(PC)を対象に実施した[6]。比較として高温空气中（＜ガラス転移温度 T_g ）でも実施した。実験結果の概要はおおよそ次のようである。単軸引張下での臨界応力 σ_c で規格化した2次元主応力座標において、第1象限では高分子の種類、試験環境によらず全てのデータはほぼ同じ曲線上にあるとみなせる。しかし、第2象限ではせん断流動の臨界線との関係から2つの異なる様相が見られる。すなわち、高温空气中ではクレイズ形成とせん断流動の各臨界応力は接近していて、上記の Strenstein らの観察傾向と同じである。一方、参考とした Argon らの結果では、室温空气中でもポリスチレン(PS)のようにせん断流動応力よりずっと低い応力でクレイズが生じる場合には、純粋せん断状態近くでのクレイズ応力の上昇は見られない。さらに、室温灯油環境下では $I_1 < 0$ の応力場でも明瞭にクレイズは発生し、その臨界応力は室温でのせん断流動応力よりかなり低く、上昇傾向は全く見られない。

これらの結果から筆者は、Strenstein らの観察結果（純粋せん断近くで見られる挙動）はクレイズ形成に対する膨張応力の不可欠性ではなく、せん断流動の介入によるクレイズ形成の抑制をむしろ意味するもの、と考える。そして、クレイズ形成の本来の挙動はせん断流動の影響を受け

ない Argon ら、および筆者らの実験結果により表され则认为。この解釈に基づいて、筆者らは次式で与えられるクライテリオンを提案する[7]。

$$\sigma_1 (J_2)^{1/2} = C \quad (1)$$

ここで、 σ_1 は引張の主応力、 J_2 は偏差応力の2次不変量であり、2次元の場合、

$$J_2 = 1/12 [3(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 + \sigma_2)^2] \quad (2)$$

で与えられる (σ_2 はもう一つの主応力)。これは結晶において粒界などで転位の集積によりき裂が発生し、それが引張応力の下で開口するという結晶塑性論のモデルをヒントにして得られたものである。クレイズで言えば、液体分子によって可塑化された局所領域(傷底などの応力集中域)と周囲の硬い非可塑化域との境界においてせん断ひずみの集積があり、それが分子間隙の大きい疎な部分を作り、そこで引張応力による分子鎖の伸張が起きる、というものである[8]。傷底の集中応力で上式を書き換えて計算すると、傷がピット状の場合と円筒試料上で周方向に溝状の傷が走る場合の二つの極端な場合に対してクレイズ形成の臨界応力線が描ける。実験結果はこれらの両曲線の近く、あるいは間に集中しているので、上式(1)はクライテリオンとして有効と考えられる。この筆者の考え方は言わば始めに述べたクレイズ形成の延伸繊維説に相当するものである。

以上のクレイズ形成に関する議論においては延伸繊維説にせよ空孔説にせよ、それを実証するクレイズ形成の極く初期段階の観察例が余りに乏しいので、両説ともに隔靴搔痒の感はどうしても否めない。今後の有力な観察手段の発展が必要である。

3. ESC 挙動と環境液体の諸性質

ここでは主にアルコール類あるいはアルカン類の中での PMMA の ESC 挙動について述べる。円筒試料を横にして直径方向に加圧すると(diametral compression)、端面中心部には圧縮応力と引張応力(大きさは 1/3)が生じ、二軸状態となる。この状態でアルコールに浸漬すると中心部で ESC が起き、両加圧部へ進展して円柱試料は割断される(圧裂と呼ばれる)。割断時に荷重・変位図には荷重のピークが現れるから、これをアルコールの分子容(モル体積)に対して整理すると図2を得る[9]。破断に要する荷重は環境アルコールの分子容とともに全体的に上昇する。

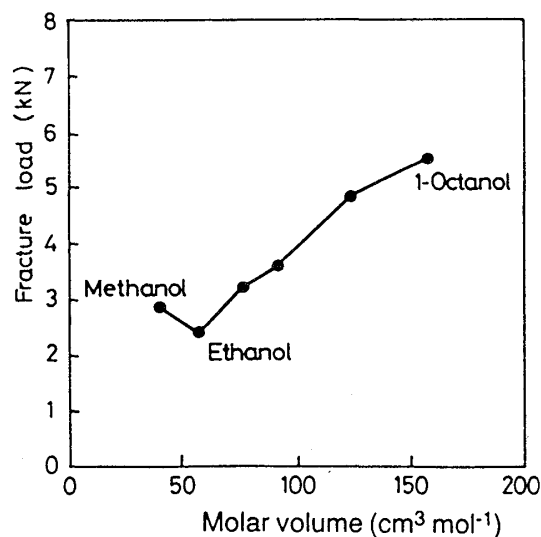


図2 PMMA の圧裂荷重と
環境アルコールの分子容

メタノールで若干高く観測されるのは後でも述べるように、大量の拡散に伴う応力集中の緩和が一因と考えられる。図3に割断した試料の破断面を示す。大別して縞状あるいは段段畑のように粗く見える周囲の領域と樹枝状模様あるいは半円形の滑らかな面が見える内側の領域から成っている。内側の樹枝状パターンは破断荷重が最も低く観測されたエタノール中で最もよく発達して

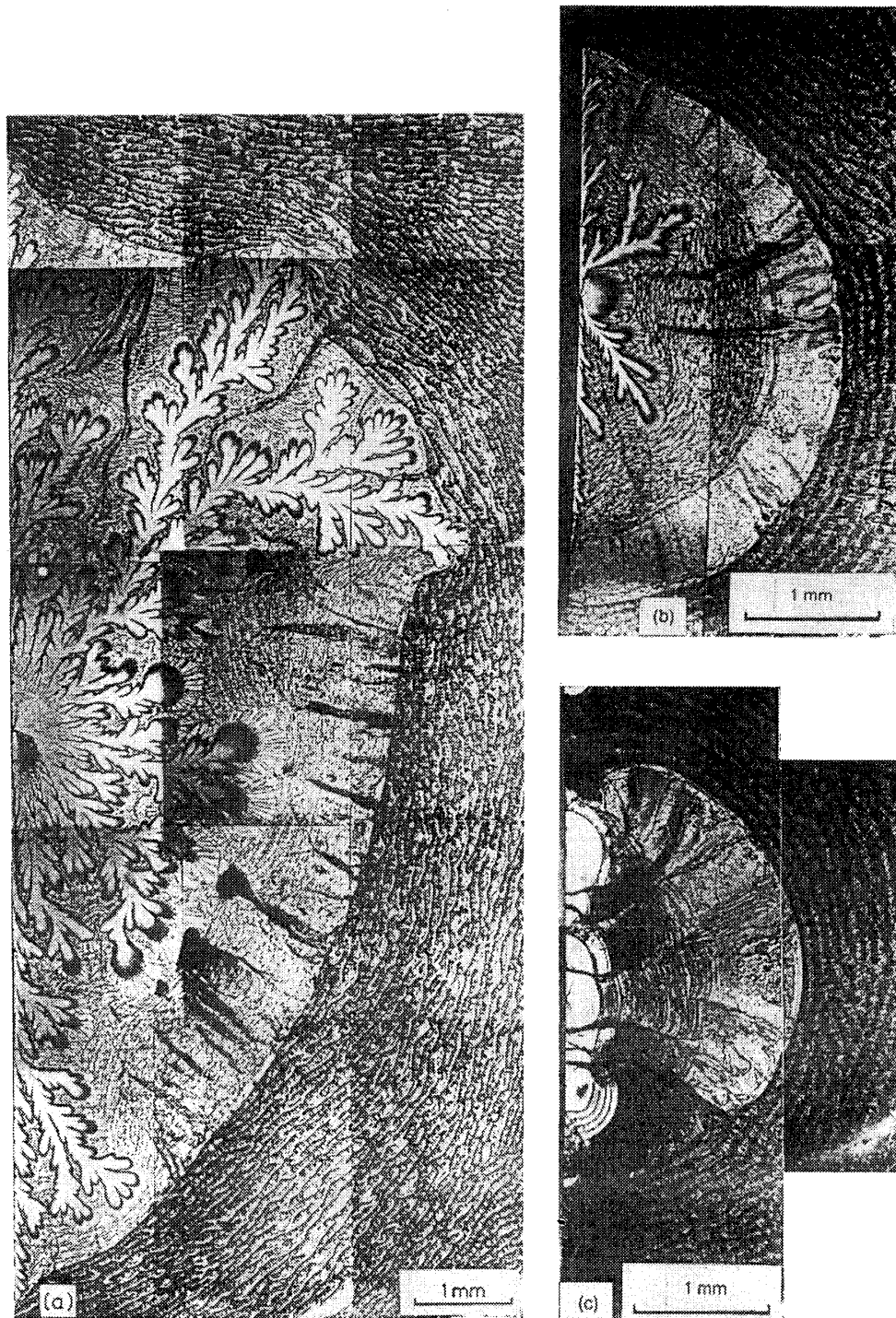


図3 PMMAの圧裂破断面（室温）

(a)エタノール中、(b)2-エチル1-ブタノール中、(c)1-オクタノール中

いる。このようなパターンの形成機構は今のところ不明であるが、高粘性流体中に空気が注入されたときに形成されるヴィスコースフィンガリングと呼ばれる現象との類似性が興味を引く。PMMA は非晶性だから、これを極めて粘性の高い液体とみなせば、そこに低粘性のアルコールがき裂の開口に伴って浸入していく時に樹枝状パターンが形成されるのかも知れない。今後の研究に期待したい。

図4はアルコールおよび *n*-アルカンに浸漬した PMMA の中実円筒試料に静的振りモーメントを与えたときの等時的な (20 分) クレイズ形成臨界応力 (ここではせん断応力で表示) と液体分子容との関係を示す[10]。負荷の印加と液体浸漬はほぼ同時としたから、予めの変形や液体の拡散はないものとみなせる。アルコール中での結果は図2の圧裂試験での結果とほぼ同じ傾向であり、アルカン中での臨界応力値もやはり液体分子容の増大とともに上昇する。しかし、アルコール中とアルカン中を比較すると、前者の値がかなり低い (同じ分子容に対して最大 10MPa)。クレイズ形成に要する応力が分子容の大きい液体中ほど高いのは、これらの液体の高分子中への拡散速度が小さいという実験事実と相関するものであろう。つまり、ある負荷時間において2章で述べたクレイズ形成の舞台となる局所領域の可塑化が液体分子の浸入量 (単位時間当たり) が少ないために充分でなく、その結果そこでのせん断流動に要する外応力が高くなると考えられる。また、アルコール中でクレイジングがより促進される結果については、顕微 FTIR による同環境下での引っ掻き傷底の分析から、今のところ、アルコール分子の PMMA 側鎖エステル基への水素結合に伴って高分子鎖間の相互作用が弱まる結果ではないかと考えている[10]。

さて、以上のような環境クレイズの挙動については環境液体 (蒸気) の平衡溶解度あるいは溶解度パラメタと相関があると信じられている。Kambour らによれば、溶解度が高い、あるいは溶解度パラメタが高分子のそれに近い液体中ほど低いひずみでクレイズが形成される。図5は彼

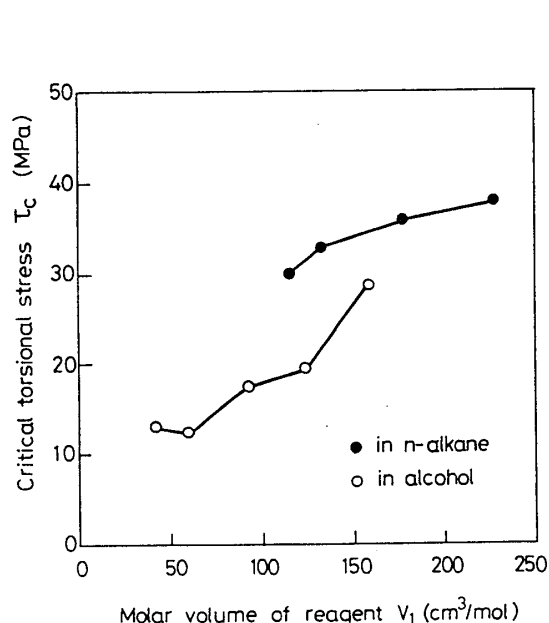


図4 PMMA におけるクレイズ形成応力とアルコール、*n*-アルカンの分子容

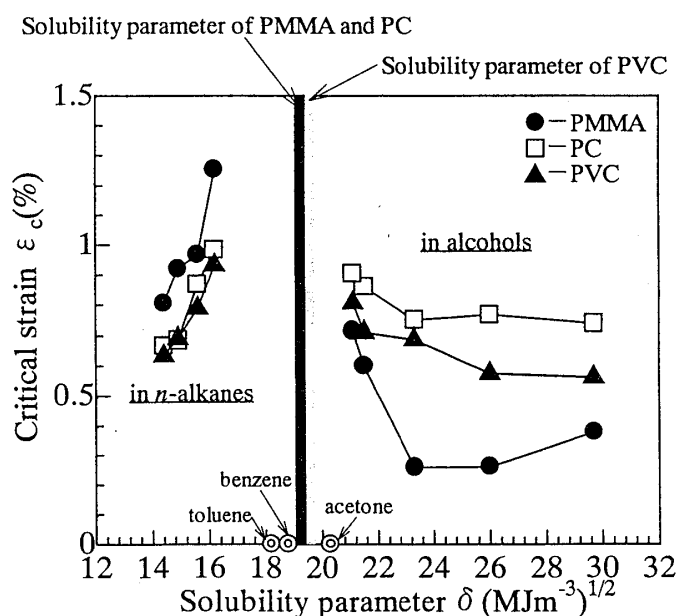


図5 クレイズ形成の臨界ひずみと環境液体の溶解度パラメタ

らに倣って、1/4 楕円治具を用いて種々の液体中で測定した PMMA、PC、PVC（ポリ塩化ビニル）のクレイズ形成ひずみを液体の溶解度パラメタに対して整理したものである[11]。Kambourらの主張は当てはまらない。ベンゼンなどのいわゆる有機溶剤は溶解度パラメタがこれらの高分子とほぼ同じであり、その中でひずみ値は殆どゼロとなって確かに彼らの言うようになるけれども、光学顕微鏡レベルではクレイズ類似の形態でも SEM 観察ではそれとは全く異なる構造を呈していることが明らかになっており、同列の比較は妥当とは言えないであろう。

現在、筆者は図5の臨界ひずみと関連する液体の性質が何であるかを検討している[11]。以上の議論から、それは恐らく高分子への拡散速度と正の相関がある動的因子で、粘性率、表面張力、分子容などから成る複合因子であろうと推測される。さらに、液体と高分子の各誘電率も何らかの寄与をしているものと思われるが、まだ検討が充分でなく、明確な形に整理されていない段階である。この因子は ESC による損害を小さくする意味で実用上も重要なので、早い確立が望まれる。

4. Case II 拡散と自己治癒

PMMA/メタノール系では 10～50℃の温度範囲で case II 拡散と呼ばれる非 Fick 型拡散が観察される[4]。この種の拡散が進行するとき、高分子表面は平衡溶解度に達する大量の液体分子の浸入により大きく膨潤し、可塑化の程度も大きい。興味深いのは表面膨潤層が明確に内部の非膨潤域と境界づけられていることで、そのことにより特に境界付近で互いの変形拘束による内部応力の形成がある。つまり、表面層では圧縮、内部には引張の応力がバランスして生じている。

さて、PMMA の直方体試料を 20、40℃のメタノールに浸漬して case II 拡散を起こさせ、表面に膨潤層を形成させた後、速やかにナイフで表面にき裂（傷）を入れる。そうすると、膨潤層深さに対するき裂の相対長さ（傷深さ）および液温の選び方によって面白い現象が観察される[3]。図6は直交偏光下で得られた一連の観察結果を示している。(a)は 20℃での挙動である。挿入されたき裂は比較的短時間で閉じるけれども、その後かなり経てもそのまま残存している。(b)は挿入き裂長さと膨潤層厚さは(a)とほぼ同じで、液温を 40℃に上げた場合である。き裂は閉じた後で境界部付近において消失している。有限要素解析によれば、この部分でき裂面に垂直な方向に高い圧縮の内部応力が生じているという結果を得た。したがって、この圧縮応力の寄与が考えられる。有限要素解析はまた、表面膨潤層が薄いほどより高い圧縮応力が生ずることを教える。そこで、液温は 40℃のまま浸漬時間を短くして膨潤層を薄くし、そこにき裂を深くまで挿入したものが(c)である。き裂は数分の間に完全に消失している。因みに、40℃のメタノール中で試料全体を膨潤させた場合には(d)で見られるとおり、き裂は閉じるけれども初期長のまま残存する。以上の結果は表面膨潤層の境界部付近で高くなる内部圧縮応力の寄与を示唆している。

一方、示差走査熱量測定(DSC)を PMMA の膨潤薄片を Al パンに密封して実施したところ（昇温速度 10℃/min）、もともと 110℃前後であった PMMA のガラス転移温度 (T_g) の低下が見られた。すなわち、20℃のメタノール中で膨潤平衡に達したものは 43.5℃に、40℃のメタノール中で膨潤したものは 30.3℃にまで T_g は低下した。したがって、液温が 20℃の場合にはそうではないが、40℃のときには表面膨潤層内の PMMA 分子鎖は凍結から解放され、十分な熱運動が

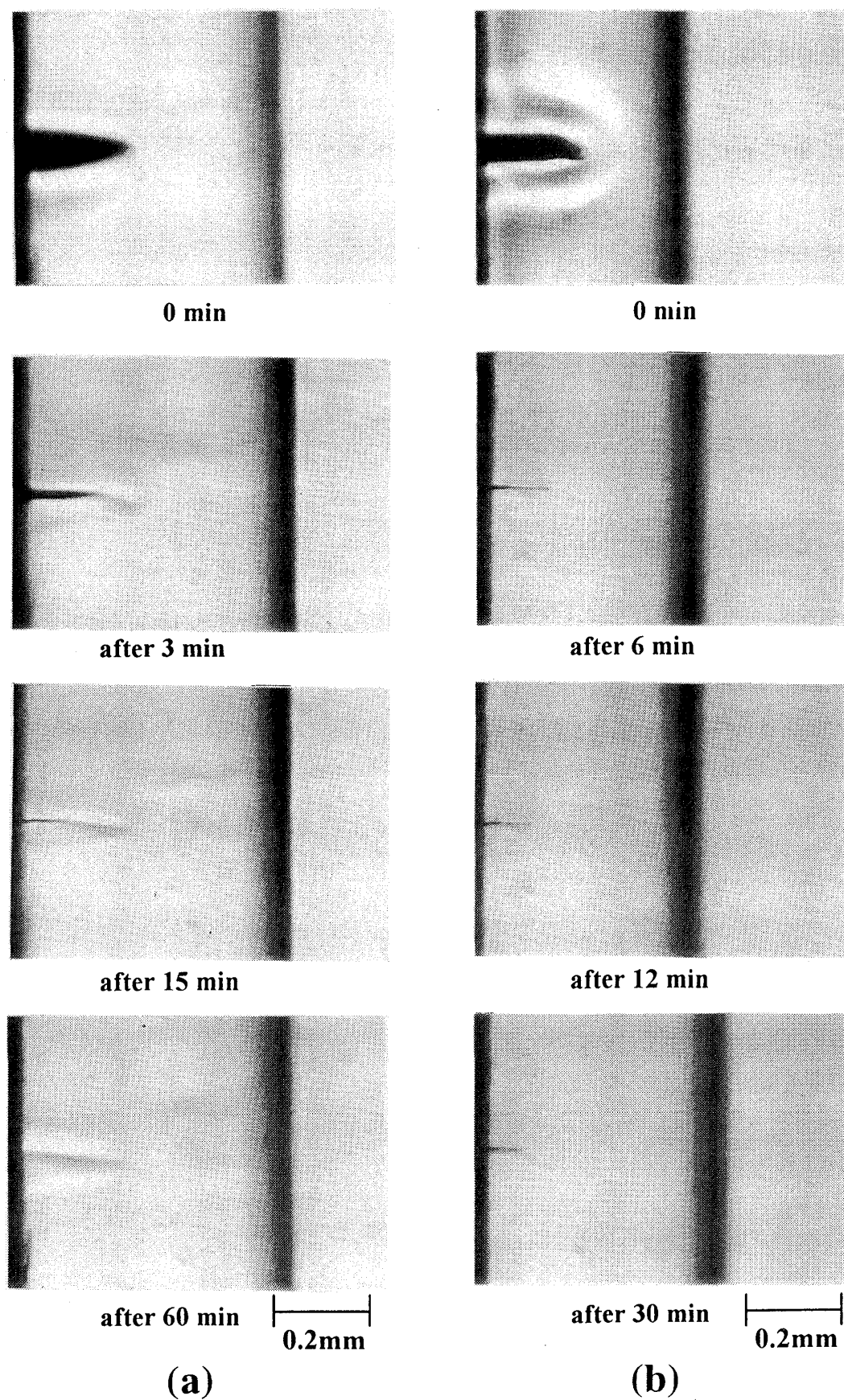


図6 PMMA/メタノール系における外傷の消失（自己治癒）

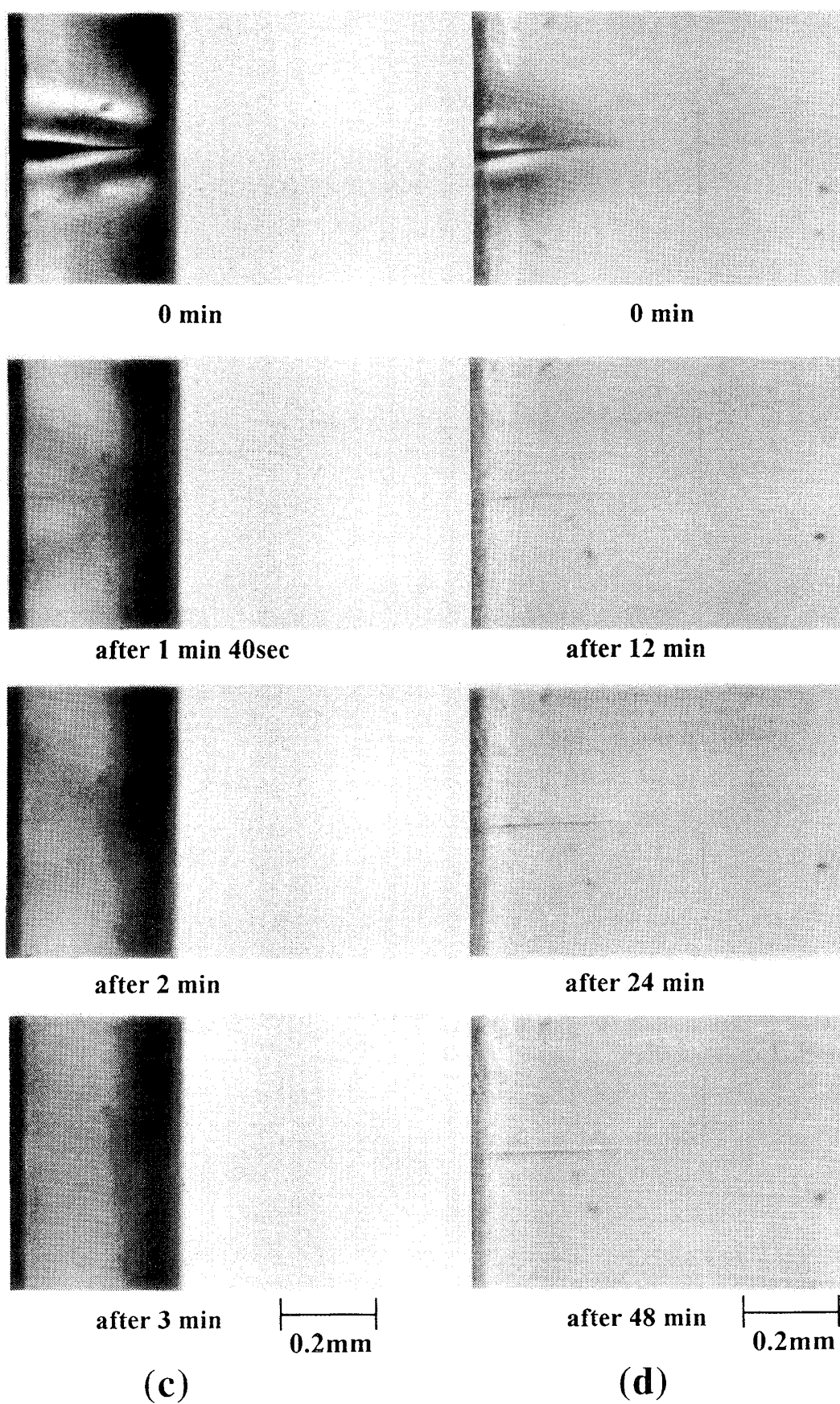


図6 . PMMA／メタノール系における外傷の消失（自己治癒）（つづき）

できる状態におかれていると推測される。

以上のことから、図6(c)で観察されたき裂の自然消失は高い内部圧縮応力によって上下のき裂面が接触して押し付けられ、そこで分子鎖の熱運動による相互移動が起きて(自着と呼ばれる接着現象と類似)界面の消失につながったのではないかと考えられる。因みに、き裂が自然消失した試料を真空乾燥した後で引張強度を測定すると、同じ深さの表面膨潤層にき裂を入れないで同じ処理を施した試料と殆ど同じ強度を示した。よって、この試料は外傷が癒え、性能も回復したと結論できよう。

5. あとがき

熱可塑性高分子のうち、特に非晶性高分子固体の環境応力き裂(ESC)の問題および環境液体のcase II 拡散に伴う高分子表面の自己治癒現象について筆者の得た知見を述べた。

クレイズに関する Sternstein や Kambour の実験はともにきちんと制御された条件下で行われたのであろうから、結果は信頼できると思われるが、その解釈において筆者にはいくつか疑問が残る。それを色々の角度からの実験によって晴らしていき、できれば新しい考え方を提示したいと思っている。

自己治癒現象はき裂の接触面における高分子鎖の挙動についてさらに興味深い問題を提供するのかも知れない。また、case II 拡散自体について分子鎖の配列や液体分子/高分子間相互作用の観点から考究することも意味があると思われる。

工学の研究は実用を科学する、といった感のところがある。技術は経験だけでも進歩はするが、科学的裏づけがあった方が安心でき、信頼もされる。また、ブレークスルーにもつながる。高分子の破壊に関する筆者の研究も大体そのようなところである。

参考文献

- [1] Kambour, R.P., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1973, 7, 1.
- [2] Kawagoe, M., in “*Polymeric Materials Encyclopedia*”, Salamone, J.C. Ed.; CRC Press, Boca Raton, 1996, 4, 2807.
- [3] Kawagoe, M., Nakanishi, M., Qiu, J. and Morita, M., *Polymer*, 1997, 38, 5969.
- [4] Thomas, N.L. and Windle, A.H., *Polymer*, 1981, 22, 627.
- [5] Sternstein, S.S. and Myers, F.A., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1973, B8, 539.
- [6] Kawagoe, M. and Kitagawa, M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 1423.
- [7] Kawagoe, M. and Kitagawa, M., *J. Mater. Sci.*, 1988, 23, 3927.
- [8] Kawagoe, M., Morita, M. and Nunomoto, S., *Kobunshi Ronbunshu*, 1994, 51, 149.
- [9] Kawagoe, M. and Kitagawa, M., *J. Mater. Sci.*, 1990, 25, 1043.
- [10] Kawagoe, M. and Morita, M., *J. Mater. Sci.*, 1994, 29, 6041.
- [11] 山田貢義, 川越 誠, 森田幹郎, 石見 猛, 日本機械学会北陸信越支部, 第37期総会・講演会論文集, 2000, 417.