

姫路工業大学
姫路工業大学大学院
姫路工業大学

正 村上 惇 吉識忠継
学 ○相坂 薫
久田知之 阿江晴彦

1. 緒言

ポリエチレン (PE), ナイロンは、界面活性剤, アルコール, 塩水溶液環境中で低応力が作用したとき、環境応力割れ (ESC) と呼ばれる脆性破壊が生じる。このESCが、しばしば実用上の問題となる。そこで本実験では分子量の異なる3種類のポリエチレンのメタノール環境中におけるESCについて、破壊力学的手法により検討した。あわせてESCに対する低ひずみ速度引張試験法の有効性について考察した。

2. 試料および実験方法

試料には、Table.1 に示す分子量の異なる3種類の高密度ポリエチレン (1300J: 3.5×10^4 , 3000B: 5.5×10^4 , 5000B: 6.5×10^4) を用い、180 °C, 200 Kg/cm²で5分間圧縮成形し、冷却したものを用いた。

定荷重き裂伝播試験および低ひずみ速度引張試験は、Fig.1 に示すシングルエッジノッチ試験片を用いて、20°Cのメタノール環境中で行った。低ひずみ速度引張試験は、ユニット型SERT試験装置を用いて、0.005, 0.0005, 0.00005mm/minの引張速度で測定した。またESCの機構を考察するため、走査電子顕微鏡 (SEM) により破面観察を行った。

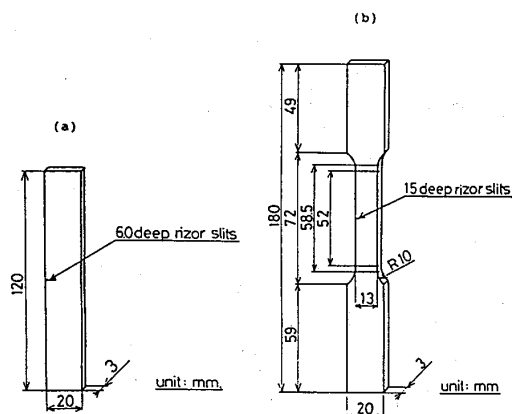
3. 結果および考察

3. 1 動力学的性質

Fig.2 は、1300J における、ドライ試料とメタノールに10日間浸漬したものの粘弾性スペクトルで、動的弾性率Gと対数減衰率Lossの温度特性を示したものである。Loss曲線には、3つのピークが出現していることがわかる。高温側のピークは、結晶層の融解ピークで、50°C近傍にあるピークは、結晶の厚化に対応するピークである。そして-20°C近傍のピークは無定形層の分子運動に対応するものである。これより、メタノールが無定形層に浸透し、その結果環境応力割れが引き起こされるものと考えられる¹⁾。

Table 1. Mechanical properties of PE

Resin	Melt flow index (g/10min)	Density (g/cm ³)	Yield stress (MPa)	Strain to break (%)
1300J	1.4	0.968	17.6	800
3000B	0.8	0.957	26.5	1200
5000B	0.4	0.957	26.5	1200



Stress intensity factor : K

$$K = \frac{P}{BW} a^{1/2} \left\{ 1.98 + 0.36 \left(\frac{2a}{W} \right) - 2.12 \left(\frac{2a}{W} \right)^2 + 3.42 \left(\frac{2a}{W} \right)^3 \right\}$$

P: Load a: Crack length B: Thickness W: Width

Fig.1 Single edge-notched specimen for constant load tests (a) and slow strain-rate tests (b).

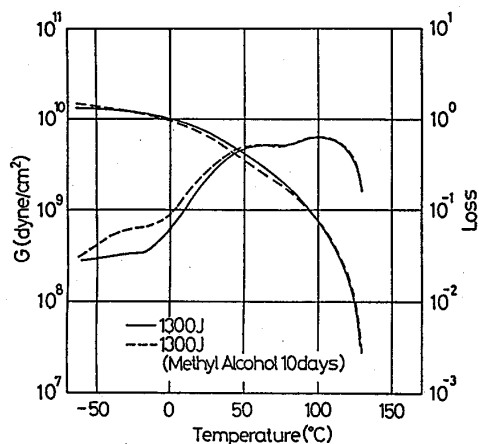


Fig.2 Temperature dependence of dynamic modulus G and loss for 1300J and 1300J (MeOH 10 days).

3. 2 定荷重き裂伝播試験

定荷重き裂伝播試験は、き裂長さの時間的変化を読み取顕微鏡で測定することにより行った。き裂先端近傍の応力状態は、き裂伝播速度を強く支配すると考えられるため、線形破壊力学に基づき応力拡大係数 (K 値) を力学パラメータとした。分子量が35000, 55000, 65000 の高密度ポリエチレン (HDPE) では、き裂は安定的に伝播し、低密度ポリエチレン (LDPE) に観察される顕著な遅れ破壊は見られなかった。Fig. 3 は破断時間と初期荷重より求めた初期 K 値の関係を示したものである。また最近 R. A. Bubeck らが LDPE において求めた破断時間と初期 K 値の関係²⁾ も示した。これより分子量が高くなると破断時間が増加し、環境応力割れ抵抗 (ESCR) が大きくなることが明らかである。LDPE では、破断時間が初期 K 値に依存しない領域が観察されているが、この領域はき裂先端における分子鎖への環境剤の到達時間、すなわち環境剤の流動粘性により破断時間が決まることを意味するものであるが、本実験で使用した HDPE では、そのような領域は観察されにくいといえる。次に Fig. 4 は、き裂伝播速度と応力拡大係数の関係を示したものである。これより初期 K 値によらずき裂伝播速度と応力拡大係数の関係は、ほぼ同一曲線上にのっていることがわかる。従って K 値を使ってデータを整理することは有効な方法であるといえる。また分子量が高くなると、き裂伝播速度が小さくなり、このことから分子量が高いものほど ESCR が大きくなるといえる。

3. 3 低ひずみ速度引張試験

Fig. 5 は、メタノール環境中で1300J を用い、ひずみ速度0.005, 0.0005, 0.00005 mm/min で低ひずみ速度引張試験を行ったときの応力拡大係数と、き裂伝播速度との関係を示したものである。Fig. 4 と比較すると低 K 値での環境応力割れによるき裂伝播速度は、定荷重き裂伝播試験に比べ大きくなっている。このことは非常に興味ある現象である。この理由については、十分検討する必要があると思われるが定荷重き裂伝播試験では瞬時に荷重をかけるためき裂先端は、塑性変形による鈍化が生じることも一つの理由かもしれない。 K 値の高い領域でのき裂伝播速度が定荷重き裂伝播試験に比べ小さくなるのは低ひずみ速度引張試験

においては K 値の増加する速度が小さくなるためであると思われる。以上のことより低ひずみ速度引張試験法は、ESC挙動を検討する上で非常に有効な方法といえる。

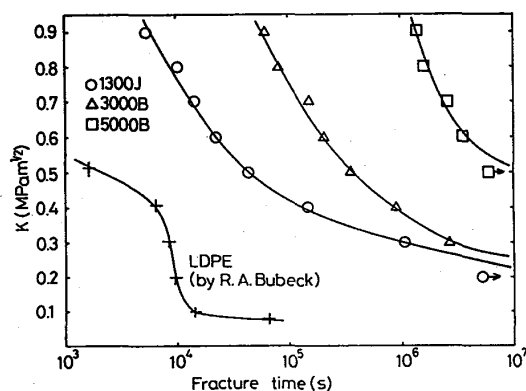


Fig. 3 Initial stress intensity factor K versus fracture time at the constant load tests in MeOH at 20 °C.

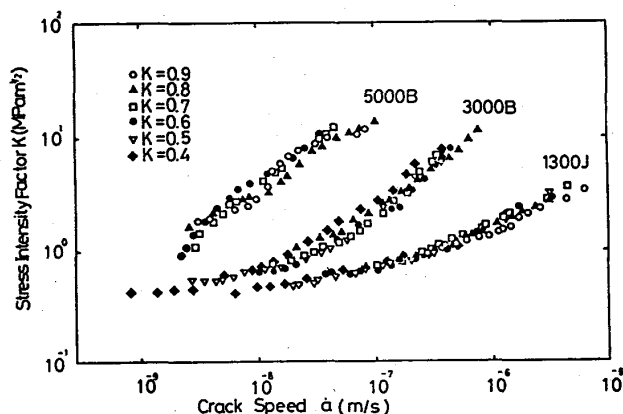


Fig. 4 Stress intensity factor K versus crack speed at the constant load tests in MeOH at 20 °C.

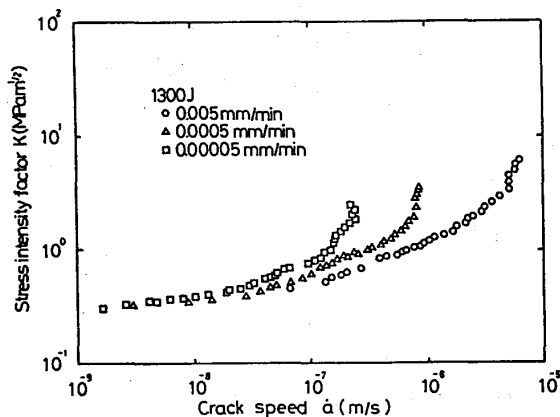
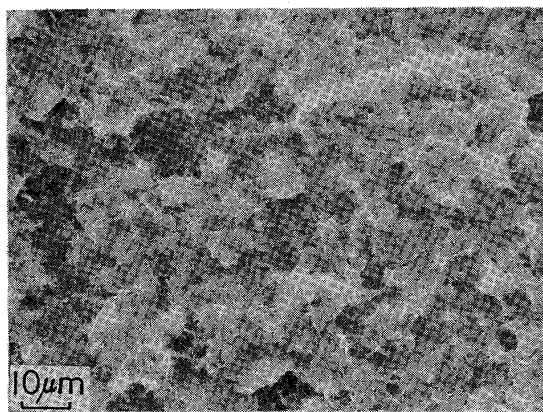


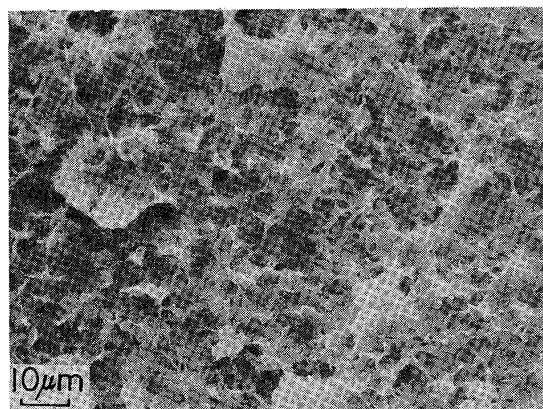
Fig. 5 Stress intensity factor K versus crack speed at the slow strain-rate tests in MeOH at 20 °C.

3. 4 破面形態

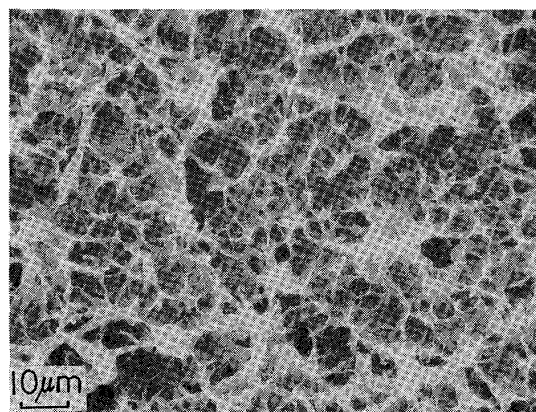
Fig.6 に分子量 35000の試料を用い、ひずみ速度0.00005mm/min の引張試験後の破面を走査電子顕微鏡観察した結果を示す。測定中最も低いK値 ($K=0.22$) の破面にはフィブリル構造が見られず非常に脆性的にき裂が伝播していることがわかる。すなわちき裂は球晶内部あるいは球晶界面を通り抜けたものと思われる。K値の増大とともにフィブリルが局所的に延伸破断し、ボイドおよびフィブリルが大きくなっているのが観察される。このような破面は、球晶構造から延伸構造への変形過程においてひずみの著しい集中化により局所的なフィブリルの切断が生じたことを示すものである。



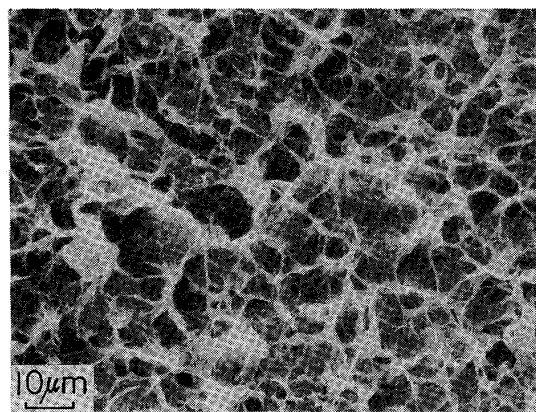
$K = 0.22$



$K = 0.38$



$K = 1.19$



$K = 2.19$

Fig.6 Scanning electron micrographs of fracture surface of 1300J at the slow strain-rate tests in MeOH at 20 °C.

4. 結論

- 1) 高密度ポリエチレンの定荷重き裂伝播試験では、低密度ポリエチレンにみられる破断時間が初期K値に依存しない領域は観察されない。
- 2) 環境応力割れ挙動を検討するうえで低ひずみ速度引張試験は非常に有効な方法である。
- 3) 低ひずみ速度引張試験でK値が非常に小さい領域の破面にはフィブリル構造が見られず脆性的にき裂が伝播し、き裂は球晶内部あるいは球晶界面を通り抜けたものと思われる。

参考文献

- 1) Soni, P. L. and Geil, P. H.: J. Appl. Polym. Sci., 23, P1167 (1979)
- 2) Bubeck, R. A.: Polymer, 22, P682 (1981)