

有機溶媒がポリメチルメタクリレートの破壊現象に 及ぼす影響について

荒木 真由美（化学技術部 環境安全グループ）
田中 聡美（化学技術部 環境安全グループ）
羽田 孔明（化学技術部 材料化学グループ）
栃木 勲（川崎技術支援部 材料解析グループ）
阿久津 康久（事業化支援部）

1. はじめに

ポリメチルメタクリレート樹脂（PMMA）はその高い透明性や硬度、耐候性に優れていることなどから様々な用途に用いられている。一方で、非晶性プラスチックである PMMA においては、応力存在下、有機溶媒が存在すると、いわゆる環境応力き裂が生じることが知られており¹⁻⁵、その発生過程について議論されている。本研究では、極性の異なる 2 種類の有機溶媒により、PMMA 板に環境応力き裂を生じさせた時の破断面及び、PMMA 板を有機溶媒に浸漬した後に引張破壊した時の破断面形状を観察し、それぞれの破壊メカニズムについて考察する。

2. 実験

2-1. 試料

市販の PMMA の厚さ 1 mm の押出成形板（デラグラスTM A、旭化成テクノプラス^株）を用いた。溶媒は非極性溶媒および極性溶媒としてヘプタンおよびエタノール（いずれも試薬特級、ナカライテスク^株）を用いた。

2-2. 環境応力き裂試験

以降の実験は室温で行った。155×20×1 mm の短冊型試験片を切り出し、図 1 に示すようなハタ金を加工した器具を用いた。A、B の 2 箇所試験片を固定してたわませ、破断するまで AB 間の距離を縮めつつ溶媒を滴下した。

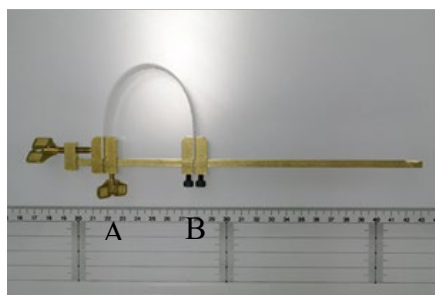


図 1 試験片を固定した状態

2-3. 溶媒浸漬後の引張破壊試験

JIS K7139 の多目的試験片タイプ A2 の厚さを 1 mm に変更したダンベル型試験片を切削加工し、溶媒に 10 日間浸漬後、取り出して 1 日風乾させた。引張試験は、5565 型 5 kN 容量万能材料試験機（インストロン・ジャパン^株）にて、引張速度 10 mm/min、試験数各 n=10 で実施した。溶媒に浸漬していない試験片を対照試験片として、同様に引張試験を実施した。

2-4. 観察

得られた破断面について、実体顕微鏡（SteREO Discovery V20、カールツァイス^株）による観察を行った。

3. 結果及び考察

3-1. 環境応力き裂試験

ヘプタンを滴下した場合は AB 間距離 40~70 mm、液量 300~1200 μ L で破断した。一方、エタノールを滴下した場合は AB 間距離 60~150 mm、液量 200~400 μ L で破断した。アルコール環境下ではアルカン環境下より PMMA のクレイズ発生応力が低く、また、クレイズが急速に成長して破断に至ることが報告されており¹、本研究でも、エタノールと接触させた場合、小さいたわみ且つ少ない液量で破断することが確認できた。得られた破断面を図 2、3 に示す。いずれの溶媒でも、環境応力き裂の特徴である、起点付近が無特徴な鏡面となる破断面^{2,3}が得られた。

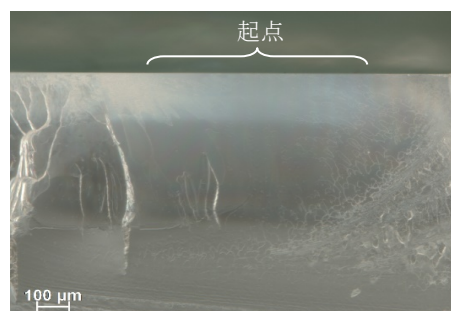


図 2 ヘプタンによる環境応力割れ

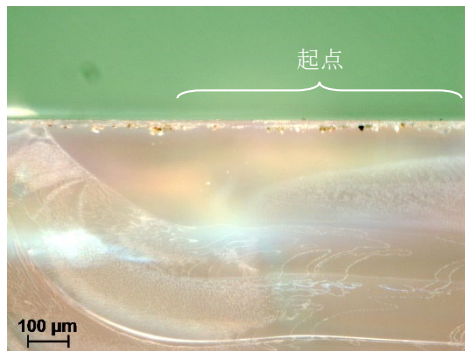


図3 エタノールによる環境応力割れ

環境応力き裂が生じる機構としては、応力により歪みや配向が生じている箇所へ溶媒分子が浸透し、高分子鎖と溶媒分子とが相互作用することにより分子の運動性が高まり、高分子鎖間のファンデルワールス結合に乖離が生じ、き裂に至ると考えられている¹⁻⁵。

3-2. 溶媒浸漬後の引張破壊試験

図4に引張試験で得られた応力-ひずみ曲線の例を示す。引張試験初期では、いずれの試験片でも一致した弾性変形挙動を示した。対照試験片では、降伏点に達するとともに破断した。ヘプタン浸漬は、対照試験片に近い挙動を示したものが多かった。エタノール浸漬においては、降伏点で一箇所にくびれが生じて、そのくびれ箇所が両方向に伸展して広がるネッキング現象が観察されるものが多かった。有機溶媒に浸漬することによって、脆いPMMAが粘りのある性質に変化したと考えられる。

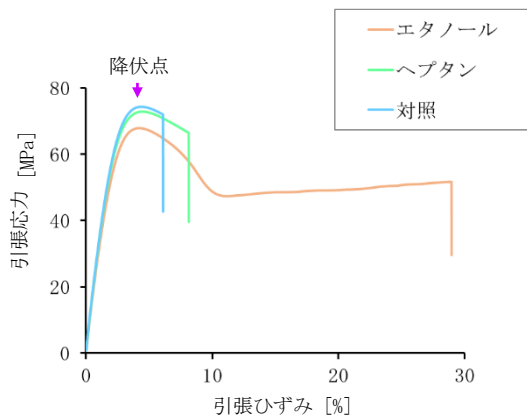


図4 応力-ひずみ曲線の例

図5に引張試験で得られた降伏応力の箱ひげ図を示す。ヘプタン浸漬では対照試験片と比較して降伏応力の中央値に変化は見られなかったが、エタノール浸漬では降伏応力の中央値は低下した。ヘプタンとPMMAの間ではファンデルワールス力が働くのみだが、エタノールはPMMAのエステル部位と水素結合しうるため、エタノールの高分子鎖間への浸透・拡散による分子間力の低下・

分子の絡み合いの減少が起こり、軟化し、降伏応力が低下したと推察される^{1,2,4,6}。

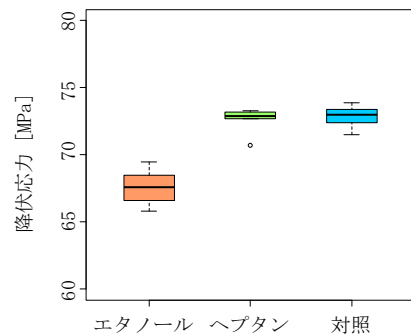
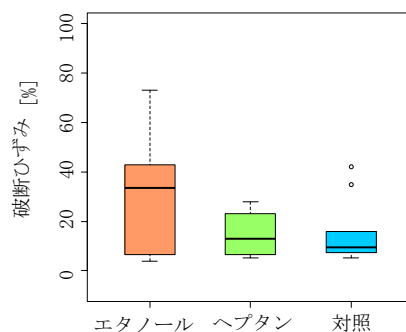


図5 溶媒による降伏応力の違い

図6に引張試験で得られた破断ひずみの箱ひげ図を示す。ヘプタン浸漬では、対照試験片と比較して、破断ひずみの中央値に変化は見られなかった。一方、エタノール浸漬によって、破断ひずみの中央値は増大した。メタノールにPMMAを浸漬すると、破壊に要するモーメントが増大したという川越らの報告がある¹。その理由としては、メタノールがPMMA表面に膨潤層を形成すると、表面キズからのクレイズ発生が抑制され、せん断による流動とき裂発生に変形・破壊モードが遷移するため、と述べられている。本研究においても、同様に、エタノールによる膨潤によって流動性が高まり、クレイズの発生に対する抵抗性が生じ、破断ひずみが増大したことが示唆される。破断ひずみのバラつきは、溶媒分子の吸着・浸透を含む試験片の表面状態に関する個体差に起因すると考えられる。



箱ひげ図において箱の下端は分布の25%点、上端は75%点を示し、箱の中の線は分布の50%点(中央値)を示す。ひげの下端は10%点、上端は90%点を示し、そこから外れた点は○で示す。

図6 溶媒による破断ひずみの違い

引張破壊後の破断面を図7～9に示す。対照試験片の破

断面では、図7のように、平坦な起点と、塑性変形を伴いつつ亀裂の進展と停止が繰り返されるスティックスリップ模様が観察された³。溶媒に浸漬したものでは、図8、9のように、起点付近で放射状模様を示す破断面が見られた。この放射状模様は、溶媒に浸漬していないポリカーボネートの引張破断面に類似するものであった^{3,7}。

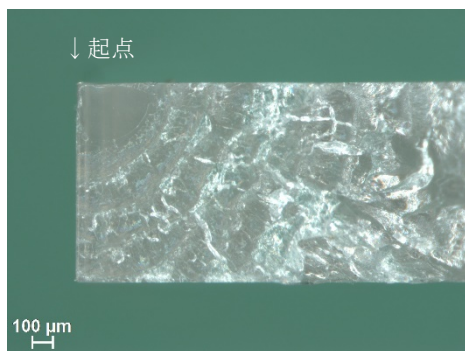


図7 対照試験片の引張破断面
(降伏応力 73.8, 破断ひずみ 11)

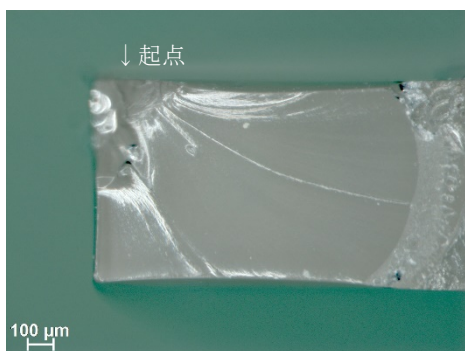


図8 ヘプタン浸漬後の引張破断面
(降伏応力 73.3, 破断ひずみ 23)

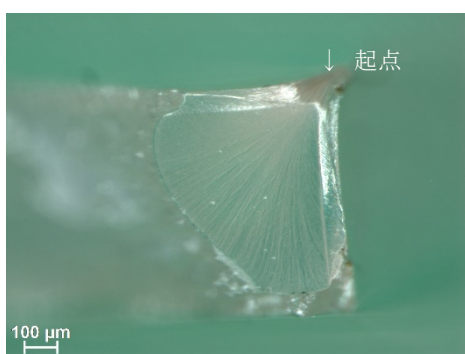


図9 エタノール浸漬後の引張破断面
(降伏応力 67.1, 破断ひずみ 6.6)

破断面のパターンと破断ひずみの関係をプロットしたものが図10である。ヘプタン浸漬のうち、7割は破断ひずみが15%未満であり、それらは対照試験片と同様のスティックスリップ模様を示した。残り3割は破断ひずみが15%以上であり、それらは放射状模様を示した。エタノール浸漬では、破断ひずみと破断面パターンとの間に相

関はなかったが、全体の7割の破断面が放射状模様を示した。PMMAを予め溶媒に浸漬することによって破断面が変化した理由としては、図4の応力-ひずみ曲線からも解釈されたように、脆いPMMAが粘りのある性質に変化したことが示唆され、その傾向はエタノール浸漬においてより強く見られた。

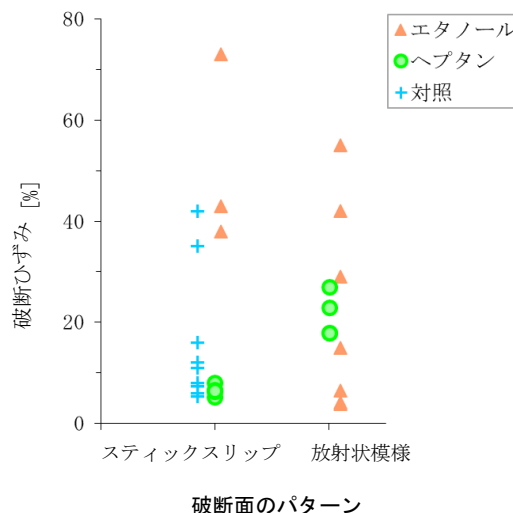


図10 破断面のパターンと破断ひずみの

4. まとめと今後の展開

本研究では、極性の異なる2種類の有機溶媒により、PMMA板に環境応力き裂を生じさせた時の破断面及び、PMMA板を有機溶媒に浸漬した後に引張破壊した時の破断面形状を観察した。

たわませたPMMA板にエタノール或いはヘプタンを滴下すると、起点付近が無特徴な鏡面となる、典型的な環境応力き裂の破断面が得られた。一方、PMMA板をこれらの有機溶媒に浸漬後、引張試験を行ったところ、ネッキング現象を生じ、起点付近に放射状模様を呈するものが観察された。硬くて脆いPMMAに有機溶媒が浸透することによって膨潤し、軟らかく粘りのある性質に変化したことが示唆された。

上記の実験から、応力と有機溶媒が同時に存在する時に起こる環境応力き裂と、有機溶媒浸漬後に引張応力を負荷することによる引張破壊とは、破壊過程が異なり、それが破断面の違いに現れることが明らかになった。

今回の結果は、有機溶媒を使用する環境下での、プラスチックの割れトラブルの把握に役立つものである。

今後も、種々の環境因子により、プラスチック材料がどのような影響を受けるのか、引き続き検討を行う。

【参考文献】

- 川越誠ほか、高分子論文集、Vol. 51, No. 3, pp.149-156 (1994)
- 成澤郁夫ほか、「高分子材料のフラクトグラフィ」S&T出版 (2011)

【化学技術部】

3. 藤木榮、萩原利哉、「プラスチック材料の破壊・破断面の見方」日刊工業新聞社(2015)
4. 徳満勝久ほか、成型加工、第29巻、第8号、pp. 302-308(2017)
5. 高橋 秀明、成型加工、32巻、2号、pp. 38-42(2020)
6. 中野詔彦、長谷川澄子、繊維学会誌、Vol.42, No.7, pp.59-66(1986)
7. 荒木真由美ほか、(地独)神奈川県立産業技術総合研究所 研究報告、pp. 59-60(2020)