

プラスチックの環境応力割れ NO.98037

キーワード：環境応力割れ、溶剤クラック、溶剤クレイズ、ソルベントクラック、耐薬品性

はじめに

日用品をはじめ、家電製品、精密機器などにはプラスチックが大いに活躍しているが、これらプラスチック製品、部品の割れに関するクレームの発生が年々増加している。当研究所にもプラスチックの割れの原因と、その対策についての相談が数多く持ち込まれているが、この割れに関するクレームの原因の中で、その発生件数の8割以上を占めるのが、環境応力割れ (Environmental Stress Cracking, ESC) である。ここでは、このESCのメカニズムとその対策について解説する。

環境応力割れ(ESC)とは

ESCはプラスチックに力が加わった時に、ある種の外部環境物質(特に有機溶媒分子)が存在すると、クラックやクレイズ(高分子材料特有の変形降伏挙動で、クラックの前駆体とも考えられる)の発生・伝播により破滅的な破壊を起こす現象である。有機薬剤が関係することが多いので、ESCは耐薬品性の一つとも考えられる。一般に高分子材料の場合、耐薬品性には1.化学反応をとともなうもの、2.溶解や膨潤が生じるもの、3.ESCの三つに分けて考えることが大切である。前二者は材料供給メーカーの技術資料に記載が多いが、ESCは成形品の歪み依存性が大きいために、公開されるデータは比較的少ない。

一般にプラスチックは2%前後の歪みで、塑性変形を開始(降伏強度)するが、ESCではこの値より遥かに小さい0.1%程度の歪みで破壊するまでになる。ESCはポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル樹脂といった透明な非晶質プラスチックについて研究されてきている。表1に、これらの有機溶媒存在下での、クレイズ発生歪みを示す。ポリエチレンなどの結晶性プラスチックについても同様のESCが

認められている。

表1 有機溶剤存在下におけるプラスチックの溶剤クレイズ発生歪み

プラスチック	有機溶媒	歪み(%,%)
ポリフェニレン オキサイド	nヘプタン	0.264
	四塩化炭素	0.08
アクリル樹脂	nヘプタン	0.86
	四塩化炭素	0.31
塩化ビニル樹脂	nヘプタン	1.18
	四塩化炭素	0.69
ポリスルフォン	nヘプタン	0.89
	アセトン	0.14
ポリスチレン	nヘプタン	0.12
	nペンタン	0.1
ポリカーボネート	nヘプタン	0.84
	四塩化炭素	0.245

ESCのメカニズム

図1に示すように、高分子材料特有の降伏変形現象であるクレイズは引っ張り方向に対して垂直に発生する。クレイズは数十nmのフィブリルとポイドからなるが、このクレイズのフィブリルが切断されることによって、クラックが成長するのである。すなわちクレイズはクラックの前駆体といえる。この溶剤クレイズは、

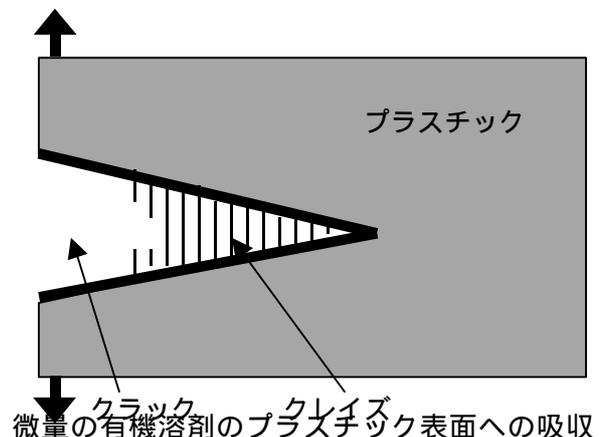


図1クラックの先端に形成されるクレイズ

によるクレイズ発生応力の低下（可塑性効果）や、表面エネルギーの低下のために発生しやすくなると考えられている。クレイズが発生すればクラックがこの後を追って成長するわけである。すなわち ESC では溶剤クレイズの発生が問題となるのである。クレイズが発生すれば、ほとんどの場合、脆性的に破壊することになる。

ESC の特徴、原因、対策

ユーザーサイドにおけるプラスチック成形品の ESC の現象とその原因、及びその対策を表 2 にまとめる。

表 2 プラスチック成形品の ESC

現象	<ul style="list-style-type: none"> ・かなり低い応力(歪み)レベルでクラックが発生 ・瞬間にクレイズ・クラックが発生することがある ・輸送中、保存中、など、製造後かなりの時間が経過して割れる(遅れ破壊) ・鏡面のような破断面が見られる
原因	<ul style="list-style-type: none"> ・潤滑オイル、溶剤、洗剤の付着 ・洗浄剤、接着剤、メッキ液、化学薬品、食品、スプレー式殺虫剤との接触(液体だけでなく、ガスも影響する) ・可塑性を含んだプラスチック(軟質塩化ビニルシート・ホースなど)との接触
対策	<ul style="list-style-type: none"> ・接触金属部品の脱脂 ・無溶剤型接着剤、塗料の使用 ・アニーリングなどによる、残留応力などの低減 ・外部からの負荷の低減

表 3 材料の特性と ESC の内部因子

結晶性	結晶性プラスチックより非晶性プラスチックの方が ESC は生じやすい。
平均分子量	<ul style="list-style-type: none"> ・平均分子量が大きくなるほど破断時間は長くなる ・HDPE は LDPE にくらべて平均分子量依存性は小さい。
分子量分布	単分散ポリマーの方が ESC に対する抵抗が強い
結晶化度	結晶化度が高いほど ESC に対する抵抗が強い
球晶の大きさ	球晶が小さい方が ESC に対する抵抗が強い
分子配向性	配向方向に平行方向が ESC に対する抵抗が強い

材料サイドからみた ESC の中で、内部因子を表 3 に、外部因子を表 4 に、材料面からの対策を表 5 にまとめる。

表 4 ESC の外部因子

応力と歪み	応力の存在しないときは ESC は発生しない。
温度	温度が高くなると、ESC に対する抵抗が弱くなる。
環境物質	<ul style="list-style-type: none"> ・表面エネルギーの低下(水のようにプラスチックの表面を濡らしにくい液体は ESC を起こしにくい) ・溶剤の吸収による可塑性(プラスチックの溶解性パラメータ(SP 値)に近い SP 値をもつ溶剤が存在すれば、クレイズ、クラックが容易に発生する) ・金属も原因となる(PE-Cu)

表 5 材料面での ESC 対策

油脂の配合(PE にステアリン酸やオレイン酸を添加すると、耐 ESC が向上する)
界面活性剤の配合(金属石鹸の添加、成形時に表面に侵出して、薬液の進入を抑制するためか)
ゴムの配合
高分子量化
低分子量成分の除去
共重合化

おわりに

プラスチックは耐水性には優れているが、その化学構造が類似した、オイル、有機溶剤には極めて敏感で弱い一面がある。表 6 にはその他のプラスチックの ESC の組み合わせを示しておく。プラスチックは熱、紫外線、酸素に加えて有機薬品にも弱いことを忘れずに使用することが大切である。

表 6 その他のプラスチックの ESC

ポリエチレン	界面活性剤
ポリアミド	塩化亜鉛水溶液
ポリアセタール	塩素溶存水道水、塩化水素水
ポリエステル	シンナー類
ポリウレタン	アルコール類