

プラスチックの 実用強度と耐久性

1

本間技術士事務所・本間 精一

プロローグ

「迷ったら原点に帰れ」という言葉がある。しかし、原点を知らない人は原点に帰りようがない。技術に関しては、原点は基本技術と読み替えてもよいであろう。技術開発を進めるには、基本技術を身につけておくことが大切である。クライスラー社を再生させた経営者であるリー・アイアコッカ氏の「8つの戒め」の1つに、「基本、基本、そして基本」という戒めがある。経営においても基本の大切さは変わらないようである。

さて、プラスチック材料の強さの問題を考える場合、基本になる技術の裾野は非常に広い。例えば、強さを発現する原理は原子や分子などの化学結合論に、材料の強さについては材料力学や機械設計に、材料の破壊に関しては破壊工学に、プラスチックの物性の基本については高分子物性論などに関係している。

本連載では、「プラスチックの強さと耐久性」について、上述の分野に関する基本的な考え方から実際に現場で起こる強さに関するトラブルまで、集大成してみようと考えている。最初の数回の連載では、基本的な考え方を中心に述べるので、本連載は、学術的解説のような印象を受けるかもしれない。しかし、執筆の意図はまったく逆である。筆者は過去にエンジニアリングプラスチック、とりわけポリカーボネートの技術サービスを担当したときに、客先での強さに関するトラブルの解決に材料メーカーの立場として参画する体験をした。もちろん現場で起こる問題は、時間の制約があるので、対症療法的にすぐに対策を立てて製品の生産を再開させなければならないことが多かった。このため、そのトラブルの真の原因を追求することができず、筆者の頭の中に

は、「あのとき何故あのようなトラブルが発生したのであろうか」という疑問はいつまでも残っていた。後になって、いろいろな基礎的な専門書を調べてみると、その問題について解答を与えてくれるような考え方や実験事実に出会うことが多かった。

このような知見をもとに、解説の進め方としては、基本的な考え方や技術の解説から始め、現場のトラブルの解決策に向かってまとめたいと考えている。強さに関するテーマについて、学問的に研究した経験はないので、間違ったとらえかたをしているところがあるかもしれない。お気付きの点があれば、ご指摘い頂ければ幸甚である。

1. 強 さ

「強さ」と、「強度」という2つの用語がある。両方の用語とも、英語では Strength であり、同じ意味であるが、JIS 規格の用語では、引張強さ、曲げ強さ、衝撃強さなどのように「強さ」という用語が用いられているので、本連載でも、基本的には「強さ」という用語を用いることにする。ただ、「高強度材料」のように「強さ」という表現がふさわしくない場合は「強度」という用語を用いることにする。

さて、材料に力を加えると、内部には応力が発生する。応力によって材料は変形し、ひずみが生じる。引張試験片の場合には、加える力 P と発生する平均応力 σ の関係は、試験片の断面積を S とすると、以下の式で表される。

$$\sigma = P/S \dots\dots\dots (1-1)$$

また、ひずみ ϵ は、試験片の初期長さ L に対し、 ΔL だけ伸びたとすると、以下の式で表される。

$$\epsilon = \Delta L/L \dots\dots\dots (1-2)$$

フックの弾性限界内では、応力 σ とひずみ ϵ の関係は、引張弾性率（ヤング率または縦弾性係数）を E とすると、以下の式で示される。

$$\sigma = E \times \epsilon \dots\dots\dots (1-3)$$

* Seiichi HONMA 本間技術士事務所 所長
〒254-0811 神奈川県平塚市八重咲町19-23

表1 物質の結合の強さ

物質	分子式	結合の強さ (kJ/mol)
ヘリウム	He	0.10
二酸化炭素	CO ₂	25.2
ヨウ素	I ₂	62.3
ふっ化リチウム	LiF	1,014
塩化ナトリウム	NaCl	764
ヨウ化リチウム	LiI	744
ダイヤモンド	C	718
けい素	Si	459
炭化けい素*	SiC	592
リチウム	Li	155
銅	Cu	341
アルミニウム	Al	165
金	Au	345

*カーボランダム

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 \dots\dots\dots (1-4)$$

総吸収エネルギー U は、エネルギー吸収の能力を示すものであり、後述するように衝撃強さを表すものである。

2. 原子、分子の結合力

1項で述べた材料の強さは、本質的に考えれば、材料を構成する原子や分子の結合力に関係するものであり、これは物質の化学結合論の考え方による。ここでは、強さの本質を知るという意味で、材料の強さについて化学結合論的に考えてみる。

また、自然化学の立場からすれば、金属材料もプラスチックもその本質としては、同じ原理・原則に基づいており、構成する元素によって、実用特性は異なった挙動を示すので金属材料との違いも併せて考えてみる¹²⁾。

2-1. 金属の結合

金属は、その構成原子が規則正しく立体的に配列した結晶構造をとっている。結晶構造は面心立方格子、六方最密構造、体心立方格子の3種類があり(図2)、金属によって、その結晶構造は決まっている。金属は、図からわかるように構成している原子が蜜につまって並んでいるため、それぞれの最外原子核は互いに重なり合い、原子の価電子(最外電子核の電子)を共有し合って結合している。この価電子は、重なり合って電子核を伝わって自由に移動することができるため、金属を構成しているすべての原子に共有されていると考えられる。この自由に移動する電子が自由電子である。自由電子の移動があるため、導電性、熱伝導性、酸素との結合による酸化(錆)

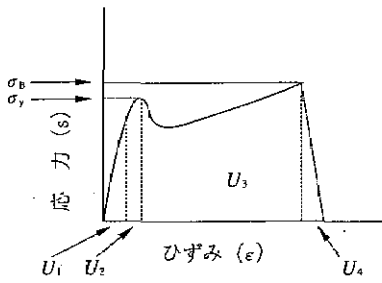
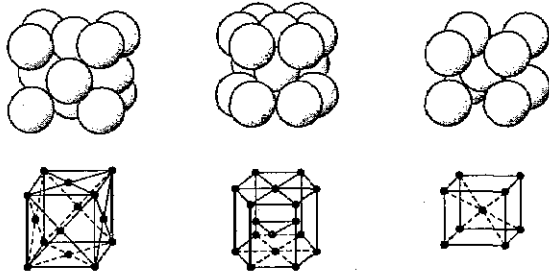


図1 応力-ひずみ曲線



- | | | |
|--|---|---|
| 面心立方格子
銅(Cu)、銀(Ag)
カルシウム(Ca)
アルミニウム(Al)
など | 六方最密構造
マグネシウム(Mg)
亜鉛(Zn)
カドミウム(Cd)
など | 体心立方格子
ナトリウム(Na)
カリウム(K)
鉄(Fe)
など |
|--|---|---|

図2 金属の結晶状態

ところで、材料に破壊するまで引張力を加えると、引張応力(Tensile Stress)と引張ひずみ(Tensile Strain)の関係、つまり応力-ひずみ曲線(S-Sカーブ)は、1つの例としては、図1に示すような曲線となる。引張応力によって降伏する応力 σ_y が引張降伏強さで、破壊する応力 σ_B が引張破壊強さである。

また、材料に力を加えるとそのエネルギーをどのように吸収するか図1に示してある。同図からわかるように、フックの弾性限界内では弾性ひずみエネルギー(U_1)として吸収される。 U_1 は力を除けば、元の長さに回復する可逆的なひずみエネルギーである。次に、弾性と塑性変形を伴う遅延弾性ひずみエネルギー(U_2)の部分である。 U_2 は、力を除いても、弾性部分しか回復せず、塑性変形の部分は不可逆なひずみエネルギーとなる。さらに、塑性変形は塑性ひずみエネルギー(U_3)として吸収される。当然これも不可逆なひずみエネルギーである。さらに、 U_4 は亀裂が発生しこれが伝播して破壊に至る過程で、亀裂伝播エネルギーとして吸収される。

したがって、材料に力を加えて破壊するまでに吸収されるエネルギーの総和 U は(1-4)式で表される。

などの特性として表れる。

金属の価電子は原子を離れて移動するため、原子核は陽イオンとなっているが、自由電子が、原子間を絶えず移動して、陽イオン同士の反発を抑えて結合している。金属はこのように強固な結合状態になっているため、高い強さを発揮する。原子の結合エネルギーをいろいろな物質と比較すると、表1のとおりである。この表から分かるように結合強さでは金属は中程度の結合強さを示している。

2-2. プラスチック分子の結合

プラスチックは、主として炭素、酸素、水素などの元素を分子骨格にもつ、ヒモ上の長い巨大分子である。これらの原子の結合は共有結合と呼ばれる結合状態をとっており、一方分子間の結合は、水素結合やファンデルワールス結合と呼ばれる比較的弱い結合状態になっている。

共有結合は、価電子をもつ原子が電子を出し合い、原子間で電子を共有し合って結合する方式である。原子の共有によって生じた粒子が分子である。ほとんどのポリマーの原子結合は共有結合によっている。共有結合による結合エネルギーは、表2に示すように、かなり高い値を示しており、表1に示した金属原子の結合エネルギーとほぼ同等の値を示している。

したがって、ポリマーの分子鎖自体の強さは、金属と比較してほぼ同等の強さを有していると考えられる。しかし、プラスチックは巨大分子の集合体であり、プラスチックに力が増えられた場合、ポリマー分子の切断が起こる前に、ポリマー分子間の結合力は弱いのので、分子間での滑りが起こると考えられる。

このポリマー分子間の結合力としては、先に述べた水素結合やファンデルワールス結合などがある。水素結合は、ふっ素、酸素、窒素原子のように電気陰性度（共有結合している原子が共有電子対を引きつける強さ）が大きい分子の場合に起こる結合である。例えば、水のように非共有電子対（共有結合に使われていない電子対）をもつ酸素原子と水素原子とが結合している分子では、正に帯電した水素原子が、負に帯電した電気陰性度の大きい酸素原子の非共有電子対に引かれて結合することになる。これが水素結合である。また、無極性の分子でも、分子内で電子は動きまわっているため、瞬間的に双

表2 化学結合の強さ

結合の種類	平均結合エネルギー (kJ・mol ⁻¹)	結合の種類	平均結合エネルギー (kJ・mol ⁻¹)
H-H	436	H-F	563
C-C	344	H-Cl	432
C=C	615	H-Br	366
C≡C	812	H-I	299
O-O	143	C-O	350
S-S	266	C=O	725
F-F	158	C-Cl	328
Cl-Cl	243	C-N	292
Br-Br	193	N-N	159
I-I	151	N=N	418
C-H	415	N≡N	946
N-H	391	Si-Si	187
O-H	463	Si-O	432
S-H	368	Si-Cl	396

表3 ポリマーと他の材料の引張酸性率（近似概略値）

物性 形態	引張弾性率 E (N/m ² ×10 ⁹)	密度 ρ (kg/m ³) ×10 ⁻³	比弾性率 $E \times \rho$ (×10 ⁻⁶)
ポリマー			
①通常成形された HDPE	1~7	1	1~7
②押出延伸 HDPE 繊維	~70	1	~70
③特殊冷延伸 HDPE 繊維	68	1	68
④デュボン社ケブラー繊維	132	1.45	92
⑤ HDPE, PVA 以外のポリマー理論限界値	<140	~1	<140
⑥ HDPE, PVA の理論限界値	240~250	1	240~250
他の材料			
①アルミニウム合金	<70		
②E ガラス繊維	63	2.54	35
③スチール	~200		
④RAE カーボン繊維	420	2.0	210

極子のゆらぎ（正電荷と負電荷の中心のズレ）が生じることがある。このため、分子間に弱い引力が生じて結合する。これをファンデルワールス結合という。共有結合、金属結合、イオン結合などに比較すれば、ファンデルワールス結合は相当弱い結合力である。ただ、ファンデルワールス結合は、分子間の距離によっても、大きく変化する。ファンデルワールス結合力 F は、分子間の距離 r によって、以下の式で示される³⁾。

$$F \sim 1/r^6 \dots\dots\dots (2-1)$$

ポリマーが結晶化して、緻密な結晶構造をとる場

合に、ポリマー分子間の距離は小さくなるため、ポリマー間の結合力は6乗の関係で増大し、強さや剛性が向上すると考えられる。

3. 理論強さと実際の強さ

いろいろな材料を用い、引張弾性率を調べた結果を表3に示す⁴⁾。この表では、ポリマーの結合力から、引張弾性率を計算したり、ケブラーのように、ポリマーを分子配向させることによって、理論値に対しどこまで近づけるか検討している。同表から次の知見が得られる。

①延伸したHDPEの理論値は、スチール、カーボン繊維に匹敵する値を示している。

②延伸配向させたケブラー繊維の実測値もかなりHDPEの理論値に近い値を示している。

③通常に成形されたHDPEでは、理論値に対し、1/100強の値になっている。

このようにポリマー分子の理論弾性率に対し、実際の成形品では1/100程度の値になる理由は、ポリマー原子間の結合力ではなく、分子間の結合力に依存するためと考えられる。つまり、ポリマーは巨大分子の集合体であり、ポリマー分子自体は強固は共有結合で結合しているが、ポリマー分子間は水素結合、ファンデルワールス結合のような、比較的弱い結合力により結合しているためと考えられる。

4. 破壊のメカニズム

材料が本来もっている強さを発揮できない理由として、次のような破壊工学的な考え方がある。

4-1. 応力集中体の存在

材料に存在する応力集中体としては、クラック、切り欠き、異物、ポイドなどがある。このような応力集中体が存在すると、応力集中によって平均応力よりはるかに大きな応力が局部的に負荷されること

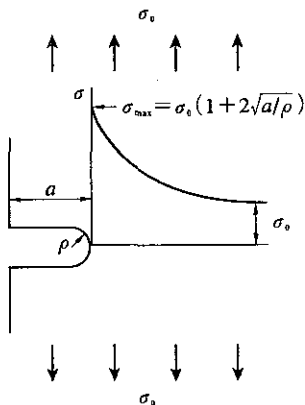


図3 応力集中による発生応力の状態

になる。このような応力集中によって材料の破壊が起こる。

図3は、先端半径 ρ 、切り欠きの長さ a の試験片に応力が作用している状態を示している。この試験片に平均応力 σ_0 が作用した場合、切り欠き先端に発生する最大応力 σ_{max} は、近似的に次式で示される⁵⁾。

$$\sigma_{max} = \sigma_0(1 + 2\sqrt{a/\rho}) \dots\dots\dots (4-1)$$

ここで、 $\alpha = (1 + 2\sqrt{a/\rho})$ を応力集中係数という。例えば、円孔の場合は $a = \rho$ であるから、応力集中係数は3となる。

(4-1)式において、クラックの場合、先端半径 ρ は限りなく0に近いので、 σ_{max} は大きくなるため、クラックは急速に伝播して破壊に至ることが理解できる。さらに、(4-1)式から、クラックの先端から x の距離だけ離れた個所での応力は近似的に次式で示される。

$$\sigma = \sigma_{max} \sqrt{\frac{\rho}{\rho + 4x}} \dots\dots\dots (4-2)$$

クラックの場合は、先に述べたように、 $\rho \rightarrow 0$ と考えられ、 $\rho \ll a$ であるので、(4-1)式と(4-2)式から

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt{a/x} \dots\dots\dots (4-3)$$

となることがわかる。つまり、クラックの先端の応力分布はクラック先端からの距離の平方根に反比例し、クラックの長さの平方根に比例する。

4-2. Griffithの理論

Griffithは、材料が理論強さを発揮できないのは、クラックのためであると仮定して、脆性材料の強さ理論を提唱している⁶⁾。外部から力が加わると、材料内部で弾性エネルギーが貯えられる。クラックが長

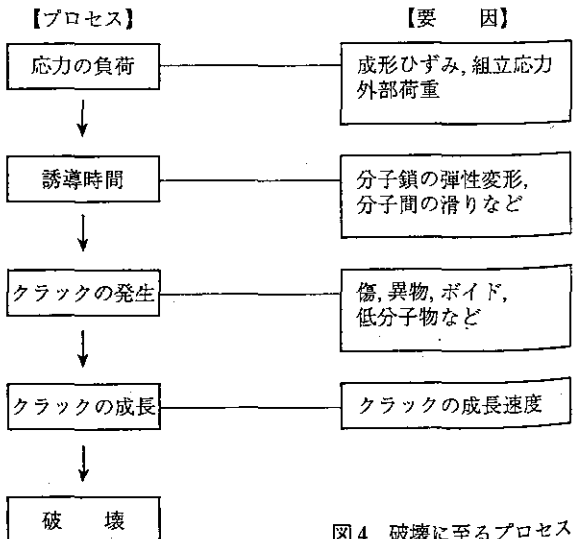


図4 破壊に至るプロセス

くなるためには、材料内部で弾性エネルギーの減少する速度が、クラックの成長によって表面エネルギーが生じる速度と、少なくとも等しくなければならない。この条件が満たされるときは、破壊強さ σ_B は近似的に次式で示されるとしている。

$$\sigma_B = (2\gamma E/\pi a)^{1/2} \dots\dots\dots (4-5)$$

この式で、 γ は単位面積当たりの表面エネルギー、 E はヤング率、 a はクラックの長さである。また、クラックの先端において、次の倍率で応力は集中する。

$$\sigma_{max}/\sigma_0 = 2\sqrt{a/\rho} \dots\dots\dots (4-6)$$

ただし、 σ_{max} はクラック先端における最大応力、 σ_0 は平均応力、 a はクラックの長さ、 ρ はクラック先端の半径である。つまり、(4-6)式からわかるように、クラック先端アール ρ が小さく、クラック長さ a が大きい場合にクラック先端での σ_{max} は著しく大きくなる。この式は、(4-1)式で $\sqrt{a/\rho}$ の項が1に比較して著しく大きいと考えた場合の省略式と同じである。

4-3. 破壊プロセス

クラックが発生して、これが成長して破壊に至る過程を微視的のまとめると図4に示すようなプロセスと考えられる。

製品に応力が負荷されても、すぐクラックが発生して破壊に至るとは限らない。応力が負荷されてクラックが発生するまでの時間を誘導時間という。誘導時間が長くて、製品の使用寿命内でクラックが発生しないのが、もっとも安全な設計といえる。次に応力レベルが高い場合には誘導時間を経て、クラックが発生する。クラックが発生するということは、ひずみエネルギーが開放されるということである。また、破壊工学の考え方では、クラックが発生するという現象は化学反応と同様に速度過程であり、クラックが発生するかしないかは確率的現象といわれている。つまり、クラックの発生は基本的にバラツキやすいものであり、製品の

表4 プラスチック関連用語の定義 (JIS K 6900, ISO 472)

用語	定義
高重合体：高分子	高い相対分子質量の重合体から構成される物質 (注) 一般に、ある一連の直鎖状重合体の物理的特性(特に粘弾性)が相対分子質量によって、それほど著しく変化しない場合には、その重合体は高重合体とみなされる。この用語は習慣的に「重合体」と短縮される。
重合体：ポリマー	一種またはそれ以上の種類の原子または原子団(構成単位)の多数の繰り返しを、1つまたは少数の構成単位の付加、または切除では著しく変化しない一連の性質を与えるのに十分な量を互いに連結したことを特徴とする分子からなる物質
プラスチック	必須の構成成分として、高重合体を含みかつ完成製品への加工のある段階で流れによって形を与え得る材料

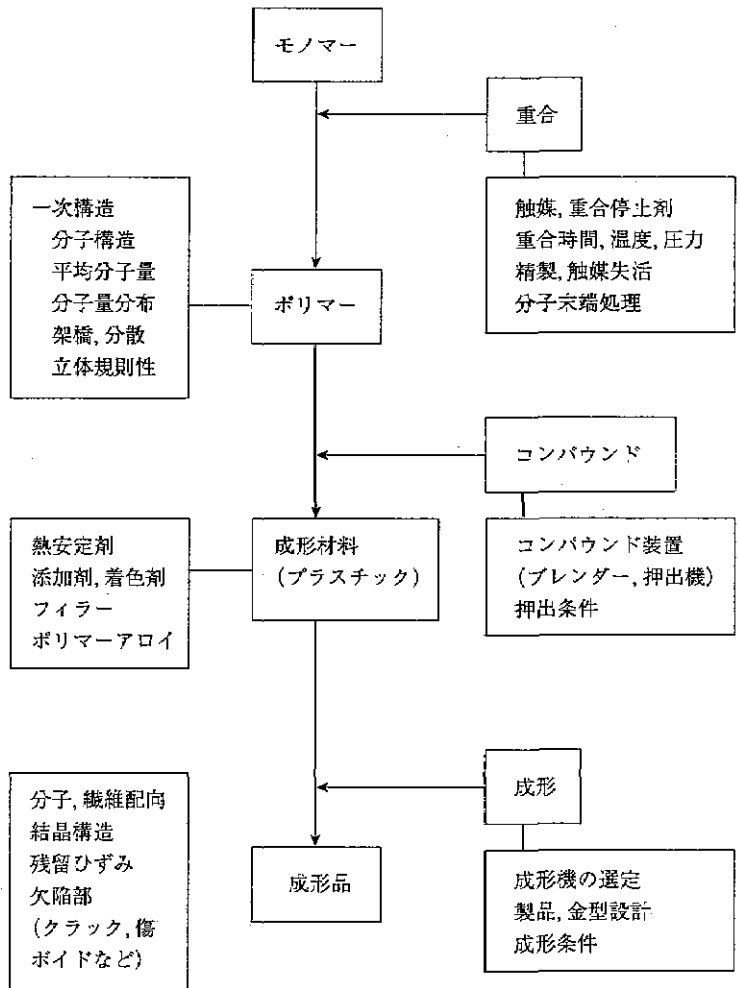


図5 強さに影響する諸要因

割れ事故などはクラック発生確率をもとに検討しなければならぬことを示唆している。クラックが成長する過程は、前項で述べたように、クラック先端のオールがきわめて小さいため、クラックが急速に伝播し、やがて破壊に至るものである。

衝撃力により製品が破壊する場合には、瞬間的に破壊することが多く、図4に示したプロセスを経て破壊するようにはみえないが、短い観測時間の中では、同様なプロセスを経て破壊していると考えられる。後述するが、衝撃強さを測定する装置の衝撃ハンマーにロードセルをセットし、動ひずみ計で破壊の過程を測定すると、このような過程を経て破壊することが理解できる。

破壊の様式に、延性破壊と脆性破壊という言葉がある。現象的には、延性破壊は伸びを伴いながら破壊する現象である。一方、脆性破壊では伸びは示さず、クラックが発生しそれが成長して破壊する現象である。したがって、クラックが発生するという事は、その材料が脆性体として破壊するという事を意味する。通常延性破壊を示す材料であっても、応力の負荷時間が長い場合、ひずみ速度が速い場合、応力集中する場合（ひずみ速度が速いことと同じ）、平面ひずみ状態である場合、低温である場合、化学的影響がある場合などには、脆性破壊する方向にシフトする傾向がある。なお、平面ひずみ状態とは、製品の肉厚が厚い場合に厚み方向の応力も加わり、応力が多軸に負荷される状態である。材料は応力の多軸負荷によって脆性破壊する傾向がある。

5. プラスチックの強さに影響する諸要因

ポリマーとプラスチックはJISの用語によると、表4のように定義されている。この定義は難しい表現であるので、わかりやすく表現すると、つぎのように考えてよいであろう。ポリマー（熱可塑性ポリマー）は、モノマーを反応させた重合体である。プラスチックは、ポリマーに種々の副原料を配合してコンパウンドした成形材料である。プラスチックの特性は、ポリマーの特性を反映しているが、プラスチックを作る段階の配合剤の種類や量、配合剤の混ぜ方などによっても大きく影響される。

図5にモノマーから、成形品までのフローと強さに影響する要因と工程での制御因子を示す。

ポリマーの重合法としては、付加重合法、重縮合法、重付加法、開環重合法など種々の方法がある。これらの重合段階で、分子構造、平均分子量、分子

量分布、架橋や分岐、立体規則性などによってポリマーの1次構造が形成される。また、これらの1次構造が、後の工程での2次構造（高次構造）の形成を支配することにもなる。また、重合工程で用いた反応助剤も分離、精製したり、触媒などは失活することも必要である。ポリマー中に残留する不安定分子末端、未反応モノマー、反応助剤、触媒などは、成形段階での熱安定性に影響を及ぼすことがある。

ポリマーに各種配合剤を混ぜて、ペレットと呼ばれる成形材料を製造する工程をコンパウンドという。コンパウンドは、基本的には一軸または二軸の押出機を用いたペレタイジング装置で製造される。この工程で使用される配合剤の種類、添加量、混合方法、コンパウンド条件などによって、成形材料の性能は左右される。

プラスチックの成形方法としては、射出成形、押出成形、ブロー成形、射出ブロー成形、真空・加圧成形など種々の方法がある。これらの成形工程で、成形品の強さを支配する高次構造が形成される。高次構造としては、分子配向やフィラーの配向、結晶構造および結晶化度、ポリマーアロイのモルホロジー、ナノコンポジットにおけるマイクロ分散などがある。また、成形時の熱劣化、残留ひずみ、異物、傷、ポイドなどの欠陥も強さの発現に大きく影響する因子である。成形時の熱劣化は、ポリマー主鎖を切断するものであり、これによって強さが低下する。残留ひずみはクラックを発生させる原因になるものである。異物、傷、ポイドなどは製品の欠陥部として、クラック発生の起点になるものである。

(次号に続く)

〈参考文献〉

- 1) 井口, 金属の話, p. 34, 培風館, 2000
- 2) 藤谷, 木野邑, 石原, 化学結合の見方, 考え方, p. 35, 172, オーム社 2002
- 3) Osswald/Menges 著, 武田訳, プラスチック材料工学 (Materials Science of Polymers for Engineer), p. 21, シグマ出版, 1997
- 4) Z. Tadmor/C. G. Gogos 著, 大柳訳, プラスチック加工原論 (Principle of Polymer Processing) p. 44, シグマ出版, 1981
- 5) 成澤, プラスチックの強度設計と選び方, p. 31, 工業調査会, 1986
- 6) Lawrence E, Nielsen 著, 小野木訳, 高分子の力学的性質 (Mechanical Properties of Polymers), p. 125, 化学同人, 1965