

ポリカーボネートの衝撃特性における時間 温度換算則の適用

著者	野田 尚昭, 赤木 大地
雑誌名	塗装工学
巻	51
号	4
ページ	96-102
発行年	2016-04-30
その他のタイトル	Time-temperature Superposition Principle for Evaluating Impact Strength of Polycarbonate
URL	http://hdl.handle.net/10228/00008006

昭和46年11月18日第三種郵便物認可（毎月未発行）
平成20年9月22日特許法第30条第1項指定学術団体
ISSN 0285-3787
平成28年4月30日発行 第51巻 第4号

塗装工学

JCOT 日本塗装技術協会
Japan Coating Technology Association

2016 / VOL. 51 NO. 4

- 〈巻頭言〉 先人の偉業と今後の塗装技術協会
.....柴藤 岸夫
- 〈技術資料〉 ポリカーボネートの衝撃特性における時間—温度換算則の適用
.....野田 尚昭、赤木 大地
- 〈技術資料〉 超音波スペクトロスコピーによる濃厚系粒子計測技術
.....武田 真一
- 〈総 説〉 イオニックポテンシャルと等電点から
クロムフリー表面処理を考える（I報）
—酸塩基理論による金属酸化物皮膜の耐食性と
塗装密着性—
.....島倉 俊明

〈技術資料〉

ポリカーボネートの衝撃特性における時間－温度換算則の適用

Time-temperature Superposition Principle for Evaluating Impact Strength of Polycarbonate

野田 尚昭*¹、赤木 大地*²

Abstract

In this study, high-speed tensile testing for notched specimen is conducted to investigate the impact property of Polydimethylsiloxane copolymerized Polycarbonate (PDMS-PC) compared with Polycarbonate (PC). Depending on the test temperature and tensile speed, brittle or ductile fractures are observed for PC. However, only ductile fractures are seen for PDMS-PC even at the high speed 7000 mm/s and low temperature 243 K. The impact properties are also considered in terms of the time-temperature superposition principle. Then, master curves for the final fracture elongation for both PC and PDMS-PC are constructed in terms of the strain rate at the notch in conjunction with shift factors. The fracture behavior can be predicted for the wide range of impact speed under various temperatures from these master curves.

キーワード：ポリカーボネート、高速引張試験、衝撃強度、ひずみ速度集中、時間－温度換算則

Keywords: Polycarbonate, High-speed tensile test, Impact property, Strain rate concentration, Time-temperature superposition principle

1. 緒 言

自動車用高分子材料はバンパーやインパネへの使用にとどまらず軽量化技術の1つとしても使用の拡大が期待されている。その強度は温度と速度によって変化し、材料によっては特定の条件下でぜい性破壊へと遷移する^{1~3)}。この性質の変化により衝撃強度が著しく低下し、思わぬ破壊に繋がる可能性があるため、実用上の課題

となっている。特に応力集中がある場合には平滑材では延性を示す温度でも切欠き底でぜい性破壊を起こす場合があり、その原因が切欠き底で部分的に高いひずみ速度が生じるためと考えられる。これまでの材料の衝撃強度試験法としては振り子式試験（アイゾットシャルピー衝撃試験）が一般的であるが、実際の製品の衝撃試験結果と必ずしも相関が良くないことは、製品・材料開発者がしばしば経験するところである。そこで、最近では現象解明のため、高速引張試験機を用いて、切欠き試験片に様々な引張速度を負荷した際のぜい化温度変化の測定が行われている（図1）。

高分子材料の衝撃強度を高速引張試験を用い

2016年1月29日受付

*¹ NODA Nao-Aki

九州工業大学大学院 工学研究院 機械知能工学研究系

*² AKAGI Daichi

九州工業大学大学院 工学研究科

(〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

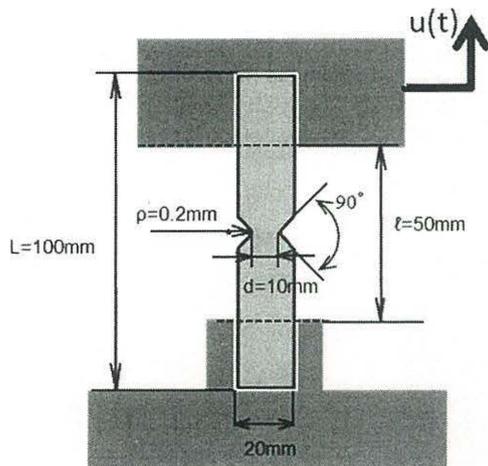


図1 高速引張試験

て正確に評価するには切欠き底のひずみ速度が重要な要素となる。一般に動的応力に関する研究は多くなされているが、ひずみ速度に関する研究は少ない。そこで著者らは先に、実験的に測定不可能な高速引張試験の切欠き底の動的応力やひずみ速度を求め、境界条件や引張速度との関係を調べ⁵⁾、ポリカーボネート（以下PC）および、PCとポリジメチルシロキサン（以下PDMS）を共重合したPDMS-PC両材の衝撃試験の各温度による破断ひずみと切欠き底ひずみ速度の関係に、時間-温度換算則の成立を検討した。

2. ポリジメチルシロキサンを共重合したポリカーボネート

PCの低温におけるぜい性遷移は、温度の低下に伴って大きくなる降伏応力が、ある温度以下になるとクレイズ形成応力を上回るようになり、クレイズを伴うき裂生成・進展が先行してぜい性破壊を生じるためである⁶⁾。この欠点を補うために、これまでアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）など、軟質なポリマーとのアロイ化が行なわれてきた^{7, 8)}。これらの手法は、PCへ新たな特性を付与できる点でメリットが大きい一方で、透明性や耐熱性などのPCの特徴が損なわれる欠点もある。

これらの欠点を克服するため、PCが本来有する特徴を向上させたり、その特徴を保ったま

ま新たな機能を付与する目的でPCに異なるモノマーを共重合する研究開発が行われており、近年ではこの共重合PCの工業的な生産が行われている。これら共重合PCのなかに、シリコン化合物の一種であるPDMSを共重合したPDMS-PCがある。PDMSは、主鎖にシロキサン結合をもつため結合回転が容易で柔軟性に富んだ特性を持ち、ガラス転移温度が150Kと低く耐寒性に優れている。このため、PDMS-PCは、PCの持つ透明性や耐熱性などの特性を大きく損なうことなく、低温域でのIzod衝撃強度を維持した材料となっていることが報告されている⁹⁾。

3. 実験方法

供試材には、PCおよびPDMS-PC（PDMS含有率5wt%）を用いた。JIS K 7161、7162に基づいた1A形平滑試験片（ゲージ長さ115mm）、引張速度50mm/min（ひずみ速度 0.007 s^{-1} ）による両材の応力-ひずみ線図を図2に、機械的性質を表1に示す。試験片を、油圧サーボ型高速引張試験機（鷺宮製作所製TS-4000）により変位制御引張衝撃試験に供した。この際、衝撃特性の温度および速度依存性を得るため、試験温度は243、253、263、273、296Kの5水準、引張速度100、350、3500、7000mm/sの

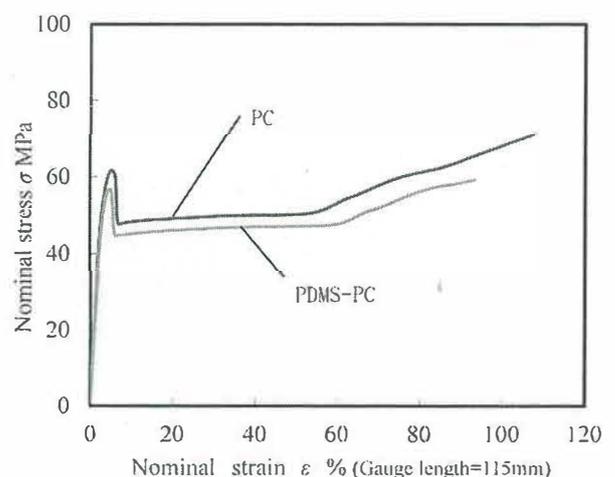


図2 PCとPDMS-PCの引張速度50mm/min（ひずみ速度 0.007 s^{-1} ）における応力ひずみ線図

表 1

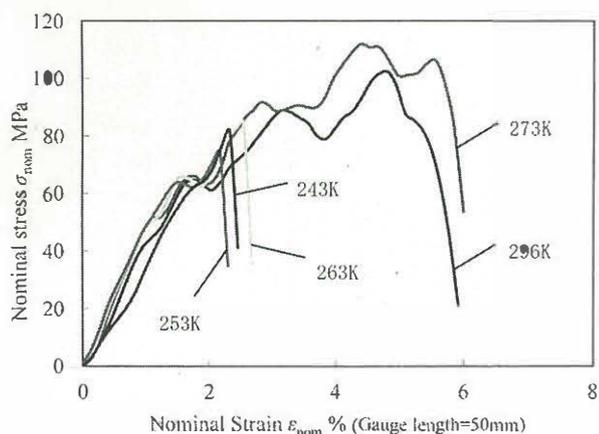
material	Yield stress σ_y MPa	Stress at break σ_b MPa	Stiffness E GPa	Nominal strain at break ϵ_b % (Gauge length=115 mm)
PC	62	73	2.3	111
PDMS-PC	57	65	2.1	109

4 水準とした。

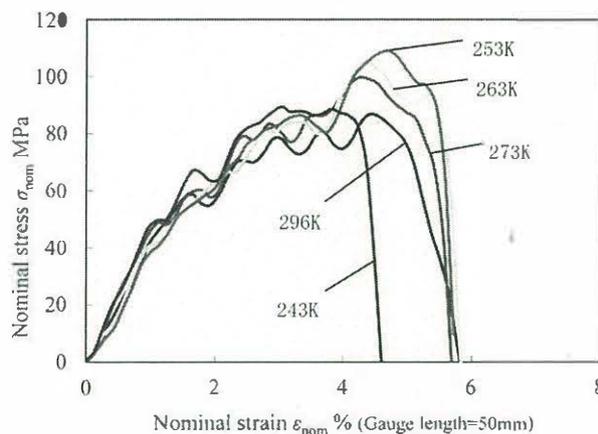
4. 切欠き試験片の応力-ひずみ応答と破壊エネルギーの温度依存性

一般的な衝撃特性の指標である Izod 試験と概ね同等の条件である引張速度 3500 mm/s、切欠き半径 $R=0.2$ mm の高速引張試験により得られた温度に対する両材の応力-ひずみ応答変化を図 3 に示す。切欠き底の応力とひずみを正確に計測するのは困難なため、応力は最小断面部での公称値=荷重/初期の断面積、ひずみは平滑材同様の公称値=変形量/初期のゲージ長さ (G. L.=50 mm) を用いている。また、高速の試験であるため、応力-ひずみ応答には若干の振動ノイズが含まれているものの、挙動を比較するための十分な精度が得られている。まず PC では、基準となる 296 K の応答において、応力 100 MPa、ひずみ 5% 程度で降伏挙動を示し、その後わずかではあるが塑性変形を生じていることが分かる。次に、273 K に温度を低下

させても、同様に降伏挙動を示し、破断ひずみに大幅な変化はないが、降伏応力が増加する。これは、粘弾性体である高分子材料では、温度を低下させることで分子の運動性が低下するため、塑性流動を起こし難くなることに対応している。さらに温度を低下させると、263 K 以下では温度に依存せず破断ひずみが大幅に低下し、296 K での降伏応力以下で破断していることが分かる。それに対し、PDMS-PC では、296 K の応答において、PC と同程度のひずみ 5% 程度で降伏挙動を示すが、その際の降伏応力は 90 MPa とやや低い値となっている。これは、共重合している PDMS が、PC と比較して低弾性率であるため、わずかながら強度低下を起こしているものと考えられる。その後、試験温度を 253 K まで低下させても降伏挙動を示しており、その際の降伏応力は温度に伴って増加する。そして、試験温度を 243 K まで低下させた時点で破断ひずみの低下が起こり、それに伴い破断応力の低下が生じる。



(a) PC



(b) PDMS-PC

図 3 引張速度 3500 mm/s の高速引張試験により得られた温度に対する PC と PDMS-PC の応力-ひずみ応答変化

以上のことから、PC での破壊エネルギー低下は、低温域でぜい性的な破壊形態へ遷移することで生じているが、PDMS を共重合することにより、このぜい性遷移が抑制され、低温域でも塑性変形による十分なエネルギー消費が為されるために、高い衝撃特性を有することが確認された。これは、共重合された PDMS が柔軟性に富んだ特性を持ち、ガラス転移温度が 150 K とごく低く、低温域でも良好な変形性を有するためと推定される。

5. 切欠き試験片の応力-ひずみ応答と破壊エネルギーの引張速度依存性

次に、試験温度を 243 K とし、引張速度を 100 mm/s から 7000 mm/s まで変化させた場合の応力-ひずみ応答変化を図 4 に示す。まず PC では、基準となる 100 mm/s の応答において、応力 100 MPa、ひずみ 5% 程度で明確な降伏挙動を示さずに破断に至っている。次に、350 mm/s に速度を増加させると、破断応力、破断ひずみともに低下を示す。これは、粘弾性体である高分子材料では、温度低下と同様に、速度上昇により塑性流動を起し難く 90 MPa とやや低い値となっている。その後、試験速度を 7000 mm/s まで増加させても PDMS-PC では 4% 程度の破断ひずみを保っており、PC のような大幅な破断ひずみの低下を起していな

い。この結果から、PC では 243 K、100 mm/s では延性破壊、3500 mm/s ではぜい性破壊と破壊形態が変化するが、PDMS-PC は高速度域でもぜい性遷移が抑制され、高い衝撃特性を有することが確認された。これは、粘弾性特性として低温域と等価と考えられる高速度域でも PDMS が良好な変形性を有するためと推定される。

6. ひずみ速度集中係数

切欠き試験片では応力集中と同時に、ひずみ速度集中の発生も予測されるが、切欠き底のひずみを正確に計測するのは困難である。このため、動的数値解析により最小断面部のひずみ速度分布を求めた。高速引張試験における切欠き底のひずみ速度は、図 5、図 6 に示すように荷重を与えると同時に最大のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{max}$ を生じた後に振動する。そして、切欠き底でのひずみ速度は引張速度を与え続ける間、一定の値 $\dot{\epsilon}_{const}$ へと収束する。最大ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{max}$ および収束ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{const}$ の引張速度 u/t との関係は、図 7 に示すように高速引張試験の試験速度範囲である 10^5 mm/s 以下ではひずみ速度が引張速度に比例している。しかし引張速度が 10^5 mm/s 以上になるとひずみ速度は一定値へと収束していく。また、最少断面におけるひずみ速度分布は、図 8 に示す様に切欠き底付近で

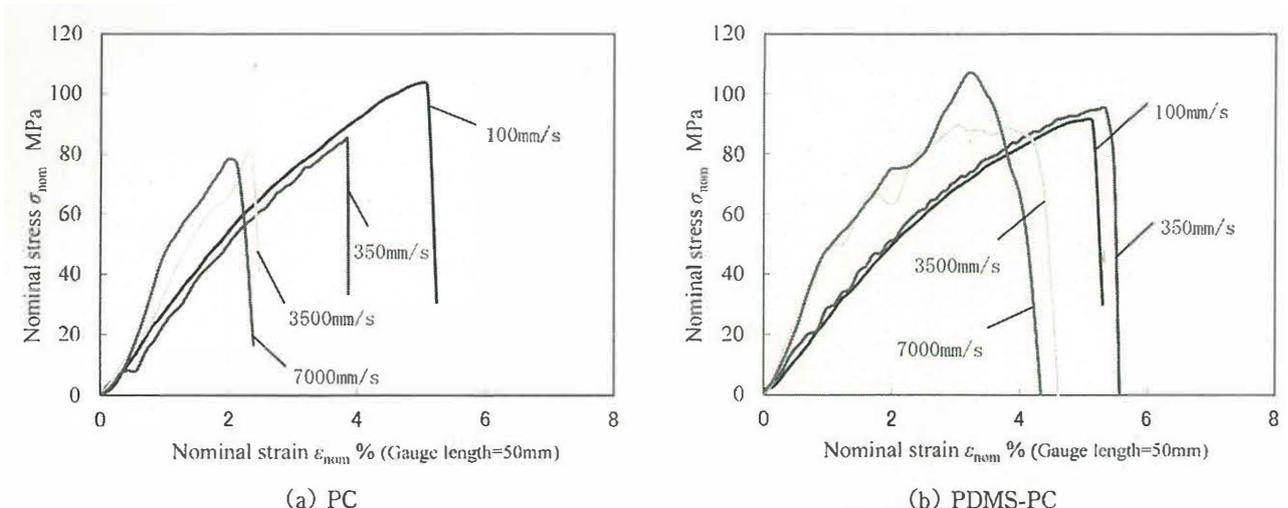


図 4 試験温度 243 K の高速引張試験により得られた引張速度に対する PC と PDMS-PC の応力-ひずみ応答変化

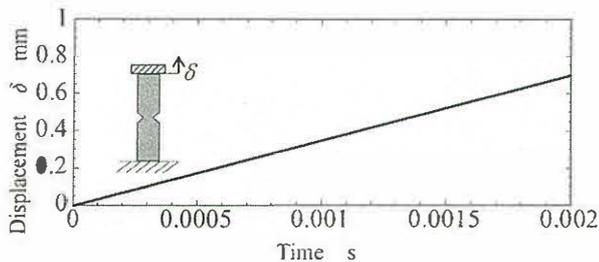


図5 試験片の時間変位 δ

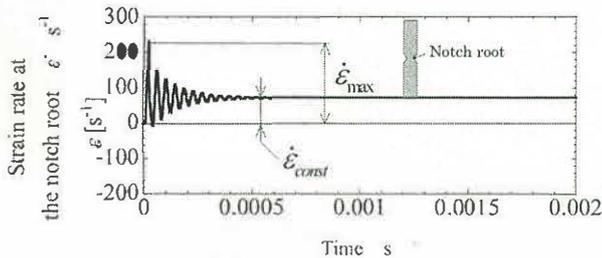


図6 最大ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\max}$ と収束ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\text{const}}$ の定義

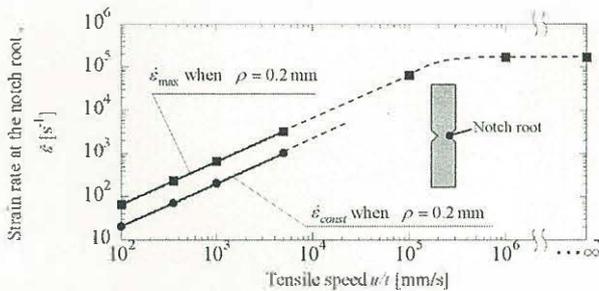


図7 引張速度に対する最大ひずみ速度と収束ひずみ速度

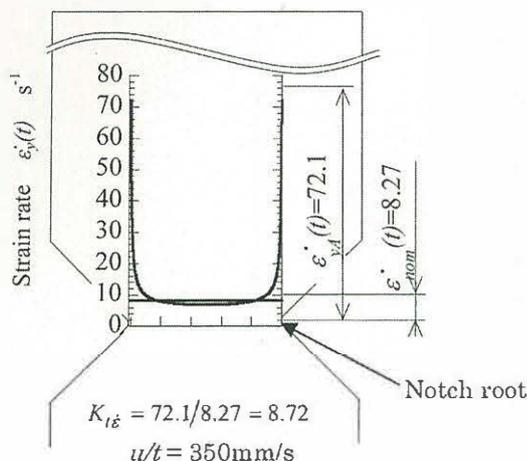


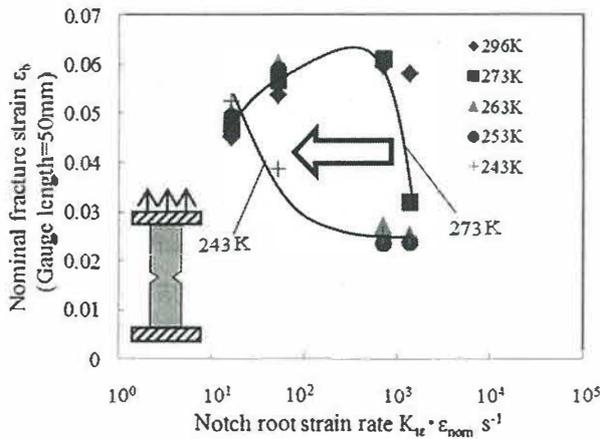
図8 最小断面におけるひずみ速度分布

急激にひずみ速度が上昇し、その上昇率は形状に依存した切欠き底の最大ひずみ速度と最小断面の平均ひずみ速度の比であるひずみ速度集中係数 $K_{t\dot{\epsilon}}$ で定義できる。また、切欠き底に生じる最大ひずみ速度と最小断面の平均ひずみ速度の比、ひずみ速度集中係数 $K_{t\dot{\epsilon}}(t)$ は、引張速度に拘わらず切欠き形状で決まる値である⁵⁾。

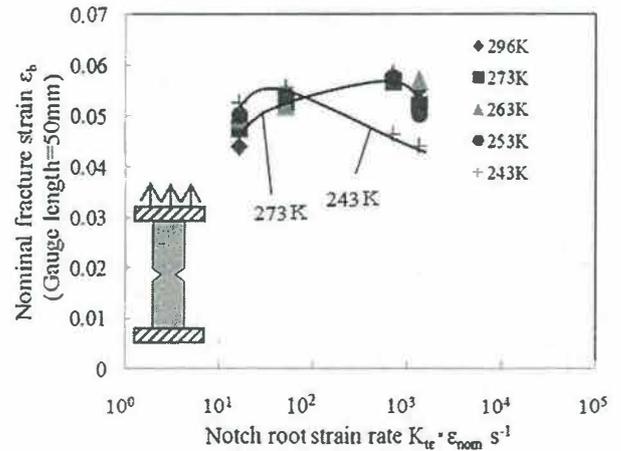
7. 切欠き試験片の破断ひずみ変化への時間-温度換算則の適用

前節までに述べたとおり、PC、および PDMS-PC の高速引張試験時の挙動は、温度と試験速度の双方に依存性を示しており、時間-温度換算則の適用可能性が示唆される。時間-温度換算則とは、時間と温度スケールには等価性があり、短時間の現象は低温の現象、長時間の現象は高温の現象にそれぞれ対応するという線形粘弾性理論に基づいた考え方であり⁸⁾、クリープ特性の予測法として広く用いられ⁹⁾ 曲げ弾性率¹⁰⁾ などへも適用が広がっている。時間-温度換算則は線形性の保たれる領域での適用に限られてきたが、近年では大変形かつ非線形性の強いポリエチレンの引張破壊特性に対し、切欠き付試験片を用いてネッキング領域を最小限に抑えることで時間-温度換算則の適用が可能であることが報告されている¹¹⁾。今回の場合でも切欠き付試験片を用いていることから、得られた衝撃試験結果についても時間-温度換算則が適用できる可能性がある。そこで、延性/ぜい性遷移により衝撃特性に大きな影響を与えている破断ひずみに対して時間-温度換算則の適用を試みた。

解析より得られたひずみ速度集中係数 $K_{t\dot{\epsilon}} = 8.72$ を用い、衝撃試験の各温度における公称破断ひずみ（破断時の変位量/ゲージ長さ = 50 mm）と切欠き底ひずみ速度（(変位量/ゲージ長さ = 50 mm）の時間変化量 × ひずみ速度集中係数）の関係をまとめた結果を図9に示す。図より、破断エネルギーの変化挙動と同様、両材共に低温になるほど破断ひずみ低下を生じるひずみ速度が低速化しており、衝撃特性に対し

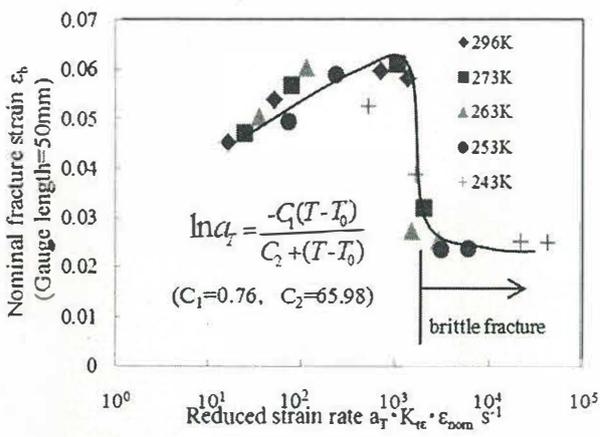


(a) PC

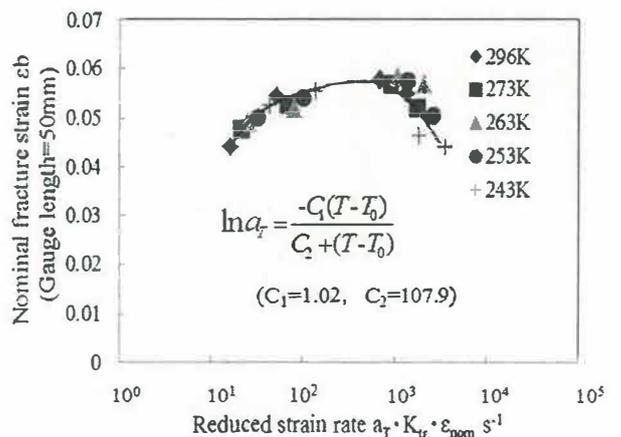


(b) PDMS-PC

図9 衝撃試験の各温度における公称破断ひずみと切欠き底におけるひずみ速度の関係



(a) PC



(b) PDMS-PC

図10 弾性解析に基づくマスターカーブ

て破断ひずみの変化が大きな影響を与えていることが分かる。これらの図を基に、296 Kを基準温度として時間-温度換算則を適用することにより、1本の滑らかな曲線となるように各温度のプロットを対数軸に沿って平行移動させ、マスターカーブを作成したものを図10に示す。なお、シフトファクター a_T は、マスターカーブを作成する際の時間-温度移動因子である。PCでは破壊様式の遷移に対応する換算ひずみ速度域でマスターカーブも急変するものの、それ以外では両材ともに滑らかな曲線が得られており、時間-温度換算則が成立することが明らかとなった。このことは広範囲のひずみ速度域において、延性破壊/ぜい性破壊の予測が可能

になったことを意味している。また弾塑性解析を用いた場合でも同様に時間-温度換算則が成立した。両材のマスターカーブは、換算ひずみ速度 $10^3/s$ 程度までは降伏応力が大きくなることで破壊ひずみも増加しているが、PCでは換算ひずみ速度 $10^3/s$ 程度を境としてぜい性破壊へ急激に遷移し、破断ひずみが極端に低下している。これは、ひずみ速度の増加に伴って大きくなる降伏応力がクレイズ形成応力を上回り、クレイズを伴うき裂生成・進展が先行してぜい性破壊へ遷移したためと考えられる。それに対し、PDMS-PCでは換算ひずみ速度が $10^3/s$ を超えると破断ひずみが低下を始めているものの、ぜい性破壊への完全な遷移には至っていない。

両材のシフトファクターとも温度の上昇に伴って低下する傾向を示したが、その変化には若干の非線形性が認められた。このことから、アレニウス型の温度依存ではなく、次式に示すWLF式¹²⁾に従うと考えられる。

$$\ln a_T = -\frac{C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0}$$

ここで、 C_1 と C_2 は定数であり、 T_0 は基準温度である。 $T_0=296\text{K}$ としたときのそれぞれの値は、PCでは0.76と65.98、PDMS-PCでは1.02と107.9となった。両材についてシフトファクターを比較すると、PDMS-PCの値が小さくなっており、温度に対するPDMS-PCの破断ひずみの変化がPCよりも小さいことを示している。

参考文献

- 1) J. Radin, W. Goldsmith: "Normal missile penetration and perforation of layered plates", *Int. J. Impact Engng*, **7**, pp. 229-259 (1998)
- 2) 綾哲也, 中山登史男: "高分子材料の縦弾性係数に及ぼすひずみ速度の影響", *塑性と加工*, **36**[413], pp. 665-670 (1995)
- 3) 本間精一: "プラスチックの実用強さと耐久性 (4)", *プラスチック*, **55**[1], pp 174-182 (2004)
- 4) M, Ishikawa, H. Ogawa, I. Narisawa: "Brittle fracture in glassy polymers", *Journal of Macromolecular Science B Physics*, **19**[3], pp. 421-443 (1982)
- 5) 野田尚昭, 大塚駿, 安藤誠人, 佐野義一, 高瀬康, 篠崎貴宏, 管文海: "高速引張試験における切欠き試験片の動的応力集中とひずみ速度集中の解析", *日本機械学会論文集 A 編*, **79**[804], pp. 1182-1190 (2013)
- 5) 納富充雄, 岸本喜久雄, T. Wang, 渋谷壽一: "PC/ABS ポリマーアロイのき裂進展特性に及ぼすモルフォロジの影響", *日本機械学会論文集 A 編*, **66**[646], pp. 1151-1156 (2000)
- 6) Husaini, K. Kishimoto, M. Notomi, T. Shibuya: "Fracture behaviour of PC/ABS resin under mixed-mode loading", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, **24**[12], pp. 895-903 (2001)
- 7) 青木佑介, 石川康弘: "PDMS-PC の特性と用途開発", *出光技報*, **53**[1], pp. 23-28 (2010)
- 8) R. D. Andrews, N. Hoffman-Bag, A. V. Tobolsky: "Elastoviscous properties of polyisobutylene. I. relaxation of stress in whole polymer of different molecular weights at elevated temperatures", *Journal of Polymer Science*, **3**, pp. 669-692 (1948)
- 9) 古江治美: "CFRP および CF/GF 三層 FRP の曲げクリープ特性に関する時間-温度換算則の適用 (1994)
- 10) 濱田泰以, 綱沢啓: "PC/ABS ブレンド射出成形品の曲げ特性における時間-温度依存性と内部構造", *材料*, **46**[1], pp. 89-95 (1997)
- 11) 新田昇平, 石風呂高志: "ポリエチレン固体の延伸破壊特性", *高分子加工*, **51**[6], pp. 251-255 (2002)
- 12) M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry: "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", *Journal of the American Chemical Society*, **77**, pp. 3701-3707 (1995)