

博士学位論文

**改質したポリカーボネートの
強度特性と強化機構に関する研究**

2014年2月

九州工業大学工学府 博士後期課程

機械知能工学専攻

安藤 誠人

目次

第1章 緒論	5
1.1 ポリカーボネートについて	5
1.2 ガラス繊維の複合化による強度・弾性率の改良	9
1.3 軟質成分の複合化による耐衝撃性の改良	11
1.4 本論文の目的と構成	14
第2章 PC / GF 界面の最適化による静的，および疲労強度の向上	16
2.1 緒言	16
2.2 実験方法	18
2.3 引張破壊過程	23
2.3.1 引張特性	23
2.3.2 モデル材を用いた引張損傷過程の観察	26
2.4 疲労破壊過程	28
2.4.1 疲労特性	28
2.4.2 モデル材を用いた疲労損傷過程の観察	34
2.4.3 実用材を用いた疲労損傷過程の検証	36
2.5 GF の界面状態分析	38
2.6 結言	44
第3章 PDMS 共重合による衝撃強度の向上	45

3.1 緒言	45
3.2 実験方法.....	47
3.3 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	50
3.4 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.....	63
3.5 結言.....	68
第4章 動的応力集中とひずみ速度集中の解析による衝撃試験への時間温度 換算則の適用.....	69
4.1 緒言.....	69
4.2 試験片と静的応力集中	72
4.3 動的応力集中.....	77
4.4 ひずみ速度集中について	82
4.5 最小断面の応力分布とひずみ速度分布	86
4.5.1 動的応力集中係数.....	86
4.5.2 ひずみ速度集中係数	90
4.6 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	93
4.7 結言.....	99
第5章 PDMS 共重合による静的，動的強度の両立	101
5.1 緒言.....	101
5.2 実験方法.....	103
5.3 材料の引張および衝撃特性	107
5.4 材料の疲労特性.....	111

5.5 損傷機構に与える各種要因の考察	115
5.5.1 GF 界面の接着強度について	115
5.5.2 GF の界面剥離と分布き裂の進展について	119
5.6 破壊寿命の比較について	124
5.7 結 言	126
第 6 章 結 論	127
参考文献	131
謝辞	137

第 1 章 緒 論

1.1 ポリカーボネートについて

ポリカーボネート(Polycarbonate 以下 ,PC)は ,1953 年に Bayer 社の Schnell らによって発明された [1] , 図 1.1 に示すような炭酸エステル (-OCOO-R-) の繰返し構造を持つ樹脂の総称である . 工業的にはビスフェノール A を原料として ,1959 ~ 61 年にかけて当時の旧西ドイツ Bayer 社 , 米国 General Electric 社 , Mobay 社および日本の帝人化成 , 出光石油化学 , 江戸川化学工業が相次いで生産を開始し [2] , 現在では世界で年産 400 万トンを超える主要な樹脂材料の一つとなっている .

PC は加熱と冷却により溶融・固化が繰返し可能な熱可塑性樹脂であり , 耐熱性が 393K 以上であることからエンジニアリングプラスチックに分類され [3] , 次に示す特徴を持つ [4] .

- 1 . 耐衝撃性 : 樹脂材料中で最高の衝撃値を持つ .
- 2 . 透明性・耐候性 : 樹脂材料中では数少ない優れた透明性を持ち , 長期の屋外使用が可能である .
- 3 . 電気特性 : 幅広い使用温度範囲で変化がなく絶縁材料として優れた特性を示す .
- 4 . 寸法安定性 : 優れたクリープ特性を持ち , 吸湿・温度・時間による寸法の変化はほとんどない .
- 5 . 耐燃性 : 優れた耐燃性を持ち , UL 規格を取得している .

これらの特徴を活かしたバランスの良い材料として ,PC は電気電子分野や

OA 分野のみならず，光学分野や自動車分野など様々な用途で使用されている．

しかし，PC を使用する上での実用上の問題点もある．一つは強度・弾性率の絶対値が低く，強度部品への適用が難しいという点である．図 1.2 に引張強度と弾性率について代表的な金属材料との比較を示すように，PC は引張強度で 1～2 桁，弾性率では 2～3 桁程度も低い値となる．もう一つは粘弾性を示す材料であるため，使用環境の温度や付与される荷重の速度によりその特性が大きく変化することである．PC は樹脂材料中で最高の衝撃値を持つ材料ではあるが，Izod 試験などの衝撃試験では低温脆性を有することが報告されている [5] [6] ．

このような実用上の問題を解決するため，PC について様々な材料改良が為されており，その中の一つが複合材料化である．複合材料とは，素材をへだてる明瞭な界面を有する，少なくとも 2 つの化学的に異なった物質を組み合わせさせて成形することによって，素材単独ではもつことのできない性質を発揮しえるようにした材料のことである [7] ．その構成は，ある材料を特殊な微小形にして他の材料中に分散させた形をとり，前者を分散相，後者をマトリクス相と呼ぶ．次節以降ではこの材料改良について述べる．

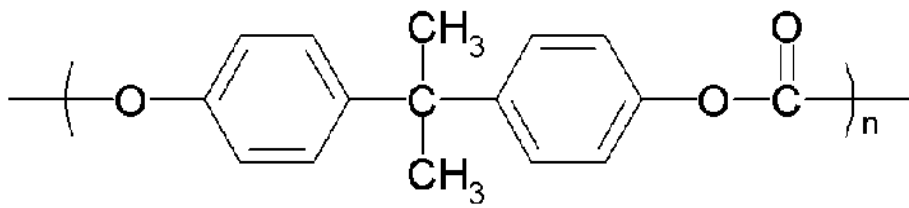


Fig. 1.1 The chemical structure of PC.

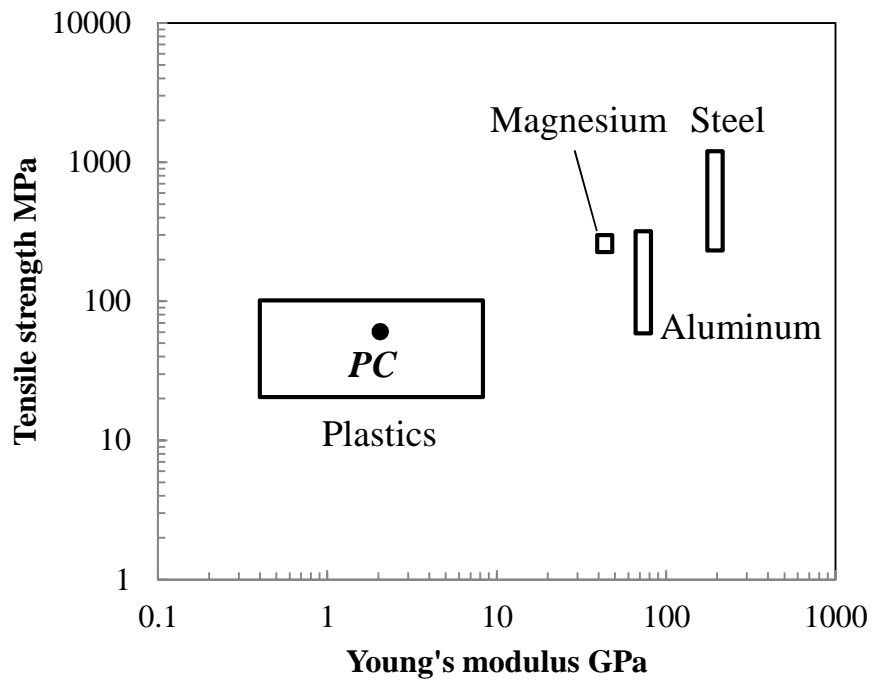


Fig. 1.2 Tensile strength and Young's modulus of typical materials.

1.2 ガラス繊維の複合化による強度・弾性率の改良

強度部品への適用に対して強度・弾性率の絶対値が低いという問題点は多くの樹脂材料が抱える問題でもある。この問題点を解決するための一般的な手法として、ガラス繊維(Glass Fiber, 以下 GF)との複合化が行われている。その歴史は、1942年アメリカで航空機向けガソリンタンクの素材として開発されたガラス繊維強化プラスチック(GFRP: Glass Fiber Reinforced Plastics)に始まる [8]。その後、世界的に樹脂材料の開発と、強化材となる繊維の開発が行われ、軽量・高強度の FRP が実用化され、あらゆる分野でなくてはならない材料となっている [9] [10] [11]

FRP の開発は繊維による複合効果について、マイクロメカニクスの解明と共に進められている。FRP に期待される高強度・高弾性という物性を発揮するためには、マトリクス樹脂から界面を介し繊維へ力が伝達されなければならない。特に、PC のような熱可塑性樹脂をマトリクスとした不連続繊維強化複合材料では、繊維がその機能を発揮するためにある長さが必要となり、十分な力が作用するために必要な長さを臨界繊維長 l_c という。繊維中の引張応力と界面せん断応力の繊維に沿った変化は Cox [12] によって解析され、また、Kelly ら [13] によって FRP の強度を表す複合則に繊維の形態要因である l_c と界面の接着要因である τ_i を盛り込むことが次式のように提唱された。

$$\sigma = K\sigma_f V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma_m (1 - V_f) \quad (1.1)$$

$$l_c = \frac{d\sigma_f}{2\tau_i} \quad (1.2)$$

ここで、 σ_f 、 σ_m ：繊維とマトリクスの強度、 V_f ：繊維の体積含有率、 K ：繊維の配向度、 l ：繊維の長さ、 l_c ：臨界繊維長である。

また、繊維がマトリクスに対して補強効果を発揮するには、マトリクスとの界面において破壊を起こさないための十分な強度を発揮しなくてはならない。そこで化学的処理が必要となり、ガラスと類似構造を持つシラン剤が樹脂とのカップリング剤として注目された。繊維へのシラン剤処理時には、水溶液中で形成されたシラノール基(Si-OH)が他のシラン剤やガラス繊維上のシラノール基と反応し、シロキサン結合(Si-O-Si)を形成することで界面強度が向上すると考えられている [14]。

PC においても同様の開発が行われ、1960 年代後半よりガラス繊維強化 PC (Glass Fiber Reinforced Polycarbonate, 以下 GFPC) として実用化されている。また、GF の処理剤についても種々の検討が行われ、アミノシランを主としたシランカップリング剤が用いられている [15]。近年の研究では、GF を PC へ熔融混練によって複合化する際に、界面改質材としてシラン剤 [16] やエポキシ樹脂(Epoxy, 以下 EP) [17]を後添加することで、より高い界面強度を付与する試みが行われている。

このように、GF 複合化によってより高い強度・弾性率を得るためには、改質剤により界面強度を向上させることが必要であり、その改質の結果、破壊過程がどのように変化するのかを解明することが重要となる。

1.3 軟質成分の複合化による耐衝撃性の改良

耐衝撃性の改良においては，ガラス転移温度 T_g が低く軟質なゴム成分を複合材料化して多相構造を形成させるポリマーアロイ手法 [18]が多く用いられている．ポリマーアロイによる耐衝撃性改良の原理は，衝撃的な外力が負荷された際に，マトリクスとなる樹脂相と分散したゴム相の界面においてクレイズと呼ばれる微細な破壊を発生させ，マトリクス相内全域へ成長させることでエネルギー吸収を促進させることにある [19]．そのためにはゴム相が均一でミクロな分散状態に安定化させること [20]とマトリックス/ゴム界面での相互作用 [21]が必要となる．

PC に対しては 1960 年代前半からアクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (Acrylonitrile Butadiene Styrene, 以下 ABS) を用いたポリマーアロイの実用化がなされている [22]．ABS は PC に対して分散性が良く，ABS 内の AS 成分が PC と相互作用を発揮する [23]ため耐衝撃性の改良効果 [24] [25]が発現される．また，この効果以外にも耐薬品性や成型加工性が向上する [26]ことが知られている．しかし，そのメリットの一方で，PC の特徴である透明性が失なわれたり，耐熱性の指標である荷重たわみ温度が低下する [27]ことも確認されている．

近年では，ポリマーアロイとは異なる複合化手法として，共重合化による耐衝撃性の向上が行われている．共重合とは 2 種類以上のモノマーを用いて重合を行うことにより，樹脂材料の主骨格中や側鎖に異なる構造を持つ成分を組み込む手法であり，樹脂材料自身の高性能化手法として実用化が広がっ

ている．この共重合法を PC に適用し，シリコン化合物の一種であり図 1.3 に示すシロキサン結合(Si-O-Si)を持つ軟質なモノマー成分であるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane ，以下 PDMS) を共重合した 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見出され [28] [29] ，工業生産が開始されている．

また，このようにして得られた材料の耐衝撃性について粘弾性特性を踏まえて評価する試験法の研究も行われている．従来用いられてきた材料の衝撃強度試験法としては，Izod 試験や Charpy 試験などの振り子式試験が一般的であるが，試験速度を任意に設定することができないため，強度の速度依存性が高い樹脂材料では実用製品の衝撃特性と必ずしも相関が良くないことが指摘されている．そこで近年では新たな試験法として，試験速度を空気圧や油圧で制御することによって，様々な速度域における試験が可能な高速引張法が提案されている [30] ．

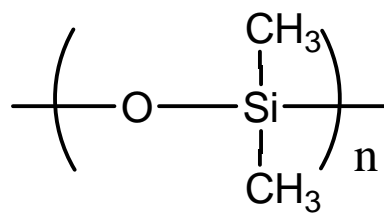


Fig. 1.3 The chemical structure of PDMS.

1.4 本論文の目的と構成

本論文では、PC を使用する上での実用上の問題点である強度・弾性率の絶対値の低さ、および低温域における衝撃特性の低下を改良するために、近年開発が行われている材料に対して、その特性を詳細に検証すると共に強化機構を解明することを目的とした。

強度・弾性率を改良した材料として、マトリクスとなる PC と類似構造であるビスフェノール A を主骨格に持つ EP を界面改質材として添加した GF 強化 PC を選定した。また、衝撃特性を改良した材料としては、シリコーン化合物の一種でありシロキサン結合を持つ軟質なモノマー成分である PDMS を共重合した PDMS-PC を選定した。

本論文ではまず第 1 章で緒論を述べ、第 2 章では GFPC における樹脂/繊維界面および繊維端の微視的な損傷に着目し、EP を界面改質材として添加することによる樹脂/繊維界面の強度変化が破壊過程に及ぼす影響について検討した。

第 3 章では、油圧によって試験速度を制御することで任意速度での衝撃試験が可能な高速引張試験法を用いることで、PDMS を共重合することによる衝撃特性の試験温度と速度に対する変化を詳細に検証した。

第 4 章では、有限要素法を用いて高速引張試験時のひずみ速度集中解析を行うとともに、その結果を用いて第 3 章で得られた衝撃特性に対して時間-温度換算則を適用することで成形品の強度設計に活用可能な粘弾性を考慮したぜい性破壊指標を得ることを試みた。

第 5 章では静的強度である引張強度・弾性率と動的強度である衝撃強度と疲労強度を両立した材料として期待される，PDMS-PC をマトリクスとした GF 複合材料について，その強度特性と破壊過程を詳細に検証した．

最後の第 6 章では結論として，本研究論文全体のまとめを述べる．

第 2 章 PC / GF 界面の最適化による静的 , および疲労強度の向上

2.1 緒言

ガラス繊維強化ポリカーボネート（以下，GFPC）に代表される短繊維強化熱可塑性プラスチック材料は，その比強度，比剛性の高さと容易な加工性から，自動車や OA，家電など，様々な分野における部材として広く活用されている．これら短繊維強化複合材料はマトリクス・界面・繊維の 3 相構造を持った材料であり，外力が付与された際には，マトリクスから界面を通じて繊維に荷重が伝えられ，繊維がその荷重を負担する．このため，破壊に至る因子としては，

- a.マトリクスが外力に耐え切れなくなり損傷が生じる
- b.繊維がマトリクスからの荷重負担に耐え切れなくなり損傷が生じる
- c.界面に剥離強度以上の負荷がかかり損傷が生じる

という 3 つが挙げられる．

しかし，繊維強化複合材料では，これらの損傷が負荷条件やひずみ速度などによって変化し [31]，非常に複雑な様相を示すため破壊過程の明確なメカニズムについては未だ不明な点が多いのが現状である．マトリクスや繊維から破壊が生じる場合は，その複合系での限界強度に達していると考えられるが，c.の様に界面から破壊が生じる場合，樹脂/繊維界面の改質によって強度向上の余地が残されていると考えることができる．界面改質の方法としては，ガラス繊維を製造する際に，カップリング材やフィルムフォーマーを GF 表

面へ塗布する，または，GF をマトリクス樹脂へ溶融混練によって複合化する際に界面改質材を後添加する手法があり，その結果，力学的特性が変化することが知られている [16] [32] [33] [34] [35]．しかし，その改質の結果，破壊過程がどのように変化するのかを詳細に検討した研究は少ない [36] [37]．

本章では，GFPC における樹脂/繊維界面および繊維端の微視的な損傷に着目し，損傷の起点となる最弱部の明確化，および破壊過程のメカニズム解明を試みた．また，樹脂/繊維界面の改質による界面強度の変化が破壊過程に及ぼす影響についても検討した．

2.2 実験方法

供試材には、マトリクス樹脂としてポリカーボネート（以下 PC）、強化繊維にはガラス短繊維（E ガラス、アミノシラン処理、直径 13 μ m、以下 GF）を用い、熔融混練によって GF を 30wt% 複合化した GFPC を作製し、図 2.1 に示す JIS1 号ダンベル試験片へ射出成形によって加工した。また、界面強度の変化が損傷の起点に及ぼす影響を検討するため、GFPC 系で界面強度の向上効果が知られているエポキシ樹脂（以下 EP） [17] を界面改質材とし、未添加の系（以下 GFPC）、および 2wt% 添加した系（以下 GFPC-EP）の 2 種を作製した。図 2.2 に、研磨によって作製した GFPC、GFPC-EP の断面を光学顕微鏡（Nikon 製 EPIPHOTO 200）により観察を行なった結果を示す。GFPC、GFPC-EP 共に、マトリクスとなる PC 内に丸い断面形状を有する GF が分散していることが分かる。また、GFPC-EP へ改質材として添加した EP はドメイン構造を取ることなく PC 中へ分散していることが確認される。

得られた試験片を、室温大気中にて、万能試験機（島津製作所製 AUTOGRAPH AG-10TC）を用いた引張速度 2mm/min の変位制御引張試験、および電気油圧サーボ式疲労試験機（島津製作所製 EHF-EB100KN-20L）を用いた応力比 $R=0$ の正弦波荷重、周波数 5Hz の荷重制御疲労試験に供した。試験後の破壊状態は、四酸化オスミウムを蒸着後に走査型電子顕微鏡（KEYENCE 製 VE-7800、以下 SEM）を用いて観察した。なお、疲労試験中の剛性低下挙動を比較するため、試験片平行部にクリップゲージを取り付け、最大応力 $\sigma_{\max}=40, 50, 60, 70\text{MPa}$ （応力振幅 $\sigma_a=20, 25, 30, 35\text{MPa}$ ）

の 4 水準にてオシロスコープを使用した応力-ひずみ計測を行い , 繰返しに伴う剛性変化を測定した . 疲労試験後の破壊状態はマイクロスコープ (HiROX 製 KH-7700) , および四酸化オスミウムを蒸着後に走査型電子顕微鏡 (KEYENCE 製 VE-7800 , 以下 SEM) を用いて観察した .

また , 材料内部の損傷状態を観察するため , GF 含有量を 0.1wt% として , 同様の試験片 (以下 GFPC0.1wt% 材 , GFPC-EP0.1wt% 材) を作製し , 引張試験 , および疲労試験に供した . なお , GFPC-EP0.1wt% 材はマトリクスに使用している PC を用いて , GFPC-EP を所定の GF 量となるように希釈しているため , EP 量は 0.01wt% となっている . 両試験において , 所定のひずみ量 , もしくは繰返し数で試験を中断し , 内部損傷の観察を行なった . 観察には , 図 2.3 に示すように , 透過照明を用いることで試験片内部の損傷を黒い影として可視化させ , 損傷の発生・進展過程を実体顕微鏡 (Nikon 製 SMZ1500) により観察した . また , EP 添加による GF 界面状態の変化を分析するため , 熔融混練後のペレット 2g をクロロホルム 200ml へ溶解させ , 5hr のソックスレー抽出により GF を分離抽出し , X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy , 以下 XPS , ULVAC-PHI 製 Quantum2000) による表面分析を行った .

Table 2.1 Material composition and Mechanical properties.

material	PC content wt%	GF content wt%	EP content wt%	Stress at break σ_b MPa	Stiffness E GPa	Strain at break ϵ_b %
PC	100	0	0	73	2.3	111
GFPC	70	30	0	129	7.3	2.6
GFPC-EP	68	30	2	144	7.6	2.8
GFPC0.1wt%	99.9	0.1	0	62	2.4	66.2
GFPC-EP0.1wt%	99.9	0.1	0.01	62	2.4	72.3

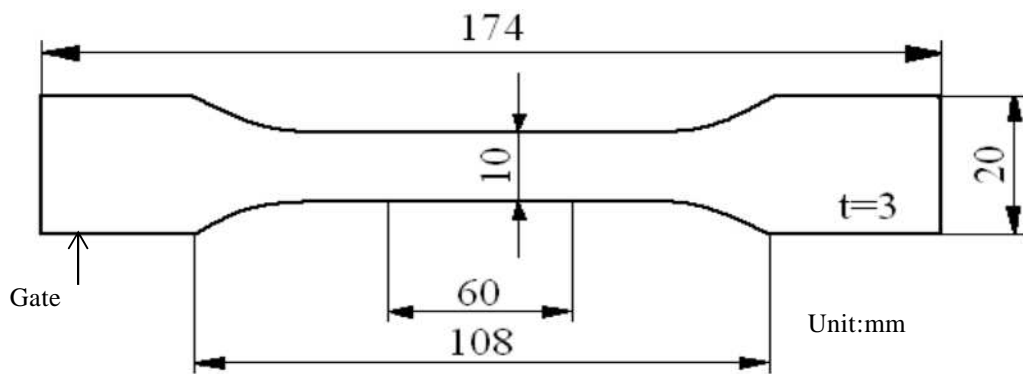


Fig. 2.1 Shape of specimen.



(a) GFPC



(b) GFPC-EP

Fig. 2.2 Appearance of cross section of specimens.

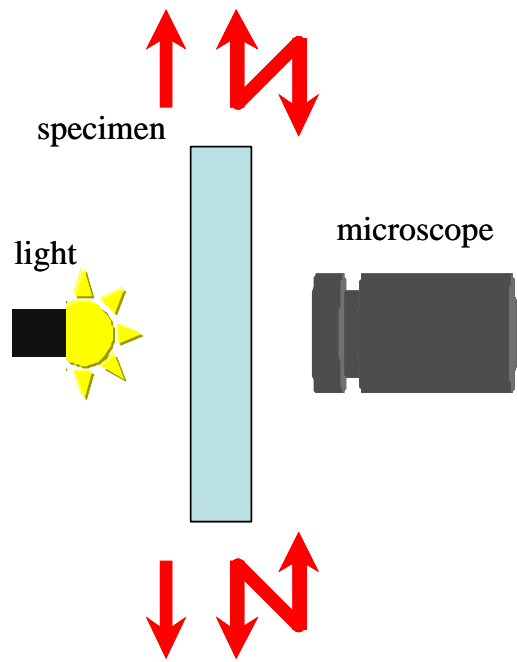


Fig. 2.3 Observation method of damage process.

2.3 引張破壊過程

2.3.1 引張特性

各材における材料組成と引張試験結果を表 2.1 に、また、GFPC、GFPC-EP での応力 - ひずみ線図を図 2.4 に示す。基準となる GFPC の応力 - ひずみ曲線は、変位の増加に伴って 40MPa 程度までは線形性を示すが、その後は徐々に傾きが低下し、130MPa 程度で破断に至る。それに対し、樹脂/繊維界面を改質した GFPC-EP では、初期の弾性率に大きな変化は認められないものの、応力 - ひずみ曲線の線形性は 80MPa 程度まで維持されており、弾性限度が大幅に向上していることが分かる。また、破断応力 σ_b は 145MPa 程度に達しており、GFPC と比較すると、樹脂/繊維界面を改質することで、 σ_b は 1 割程度の向上効果を発揮している。

引張試験後の破面観察を行なった結果を図 2.5 に示す。GFPC では、破面の全域に引き抜けを起こして、マトリクスである PC 面から露出した GF が多く認められる。露出した GF の根元には PC との間に空間が形成されており、樹脂/繊維界面が剥離していることを示している。それに対し、GFPC-EP では引き抜けを起こした GF は確認することができず、破断した繊維が多く認められた。また、その界面には剥離がほぼ認められず、GFPC とは全く異なった破面を形成することが明らかとなった。

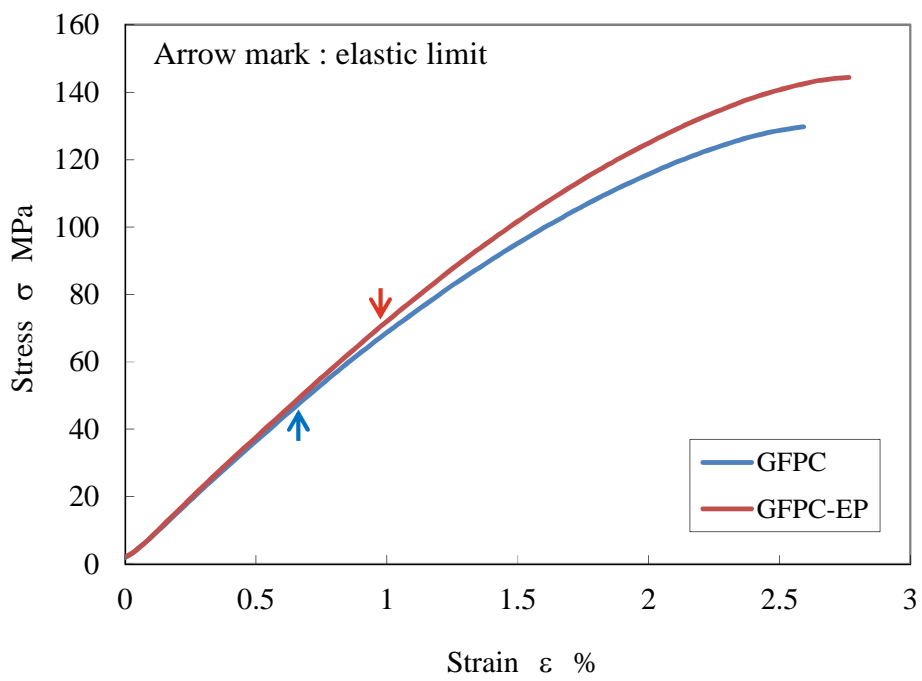
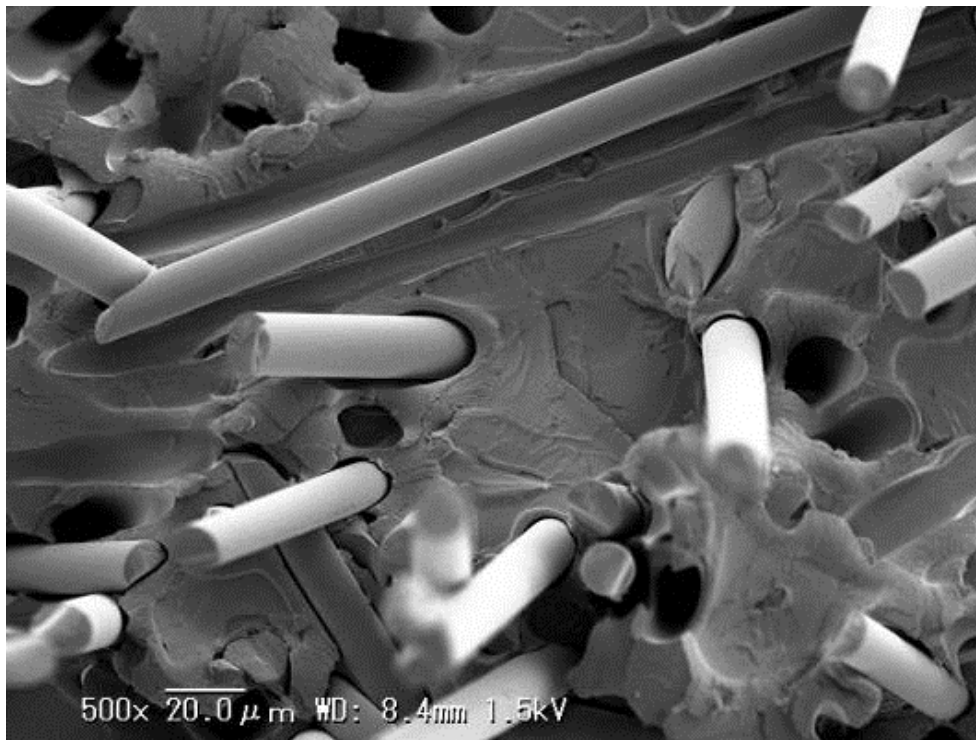
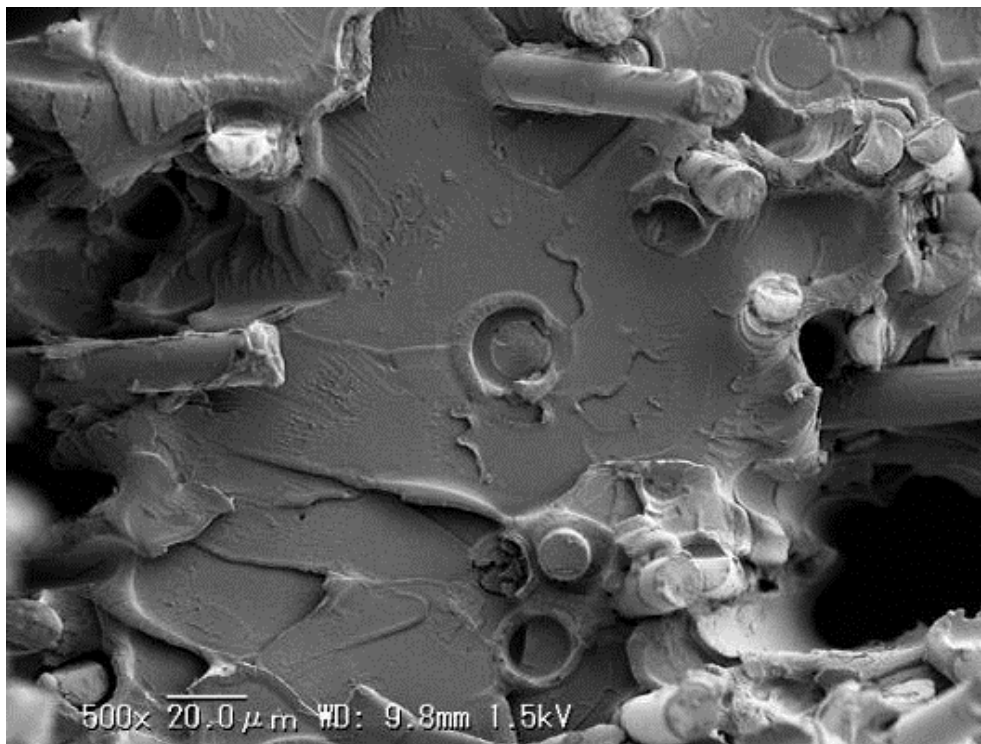


Fig. 2.4 Stress-Strain curves of GFPC and GFPC-EP



(a) GFPC



(b) GFPC-EP

Fig. 2.5 SEM micrographs of fracture surfaces of tensile test.

2.3.2 モデル材を用いた引張損傷過程の観察

前節に示した強度向上効果を破壊過程から明確にするために、GFPC0.1wt%材、GFPC-EP0.1wt%材における引張試験時の繊維周辺の損傷観察を行なった結果を図 2.6、2.7 に示す。GFPC0.1wt%材では、5%のひずみ付与までは GF 周辺に損傷は発生しておらず、6%に達した時点で繊維端部に黒い影が認められ、剥離が発生したことを示している。その後のひずみ増加に伴って繊維界面沿いに剥離が進展していき、最終的には剥離長さが数 100 μ m まで達している。GFPC の破面では、これらの剥離した GF が破断の際に引き抜けとして破面に露出したものと考えられる。なお、ひずみ 8%の観察像では繊維が破断しているように見えるが、重なった 2 本の繊維の端部剥離である。

一方 GFPC-EP0.1wt%材では、7%のひずみ付与までは GF 周辺に損傷が発生することはなく、8%のひずみに達した時点でようやく GFPC0.1wt%材同様の繊維端部の剥離が発生する。その後、マトリクスひずみ増加により損傷はわずかに空孔として拡大するものの、繊維界面に沿った剥離が進展することなく、繊維の強度を最大限に引き出して破断に至っていることが確認された。この結果より、GFPC-EP における弾性限度の大幅な増加は、樹脂/繊維界面の改質効果によって剥離が抑制され、より高い応力域まで GF への荷重伝達が可能になったためと考えられる。

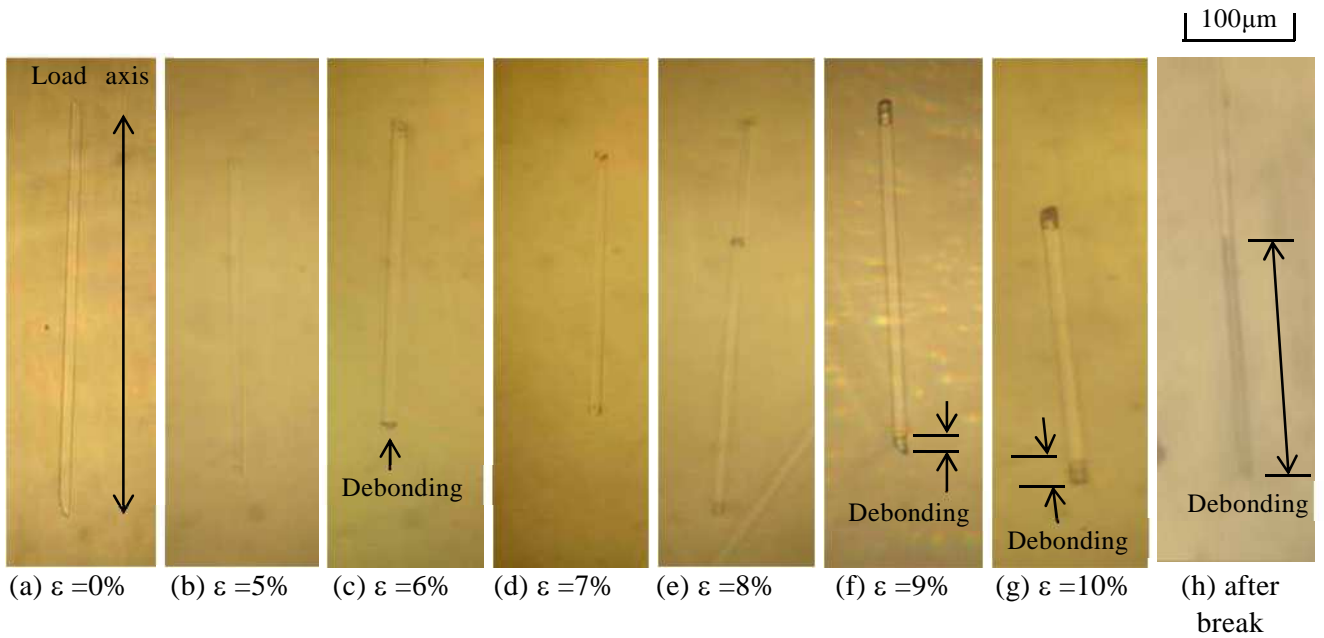


Fig. 2.6 The damage process of tensile test of GFPC.

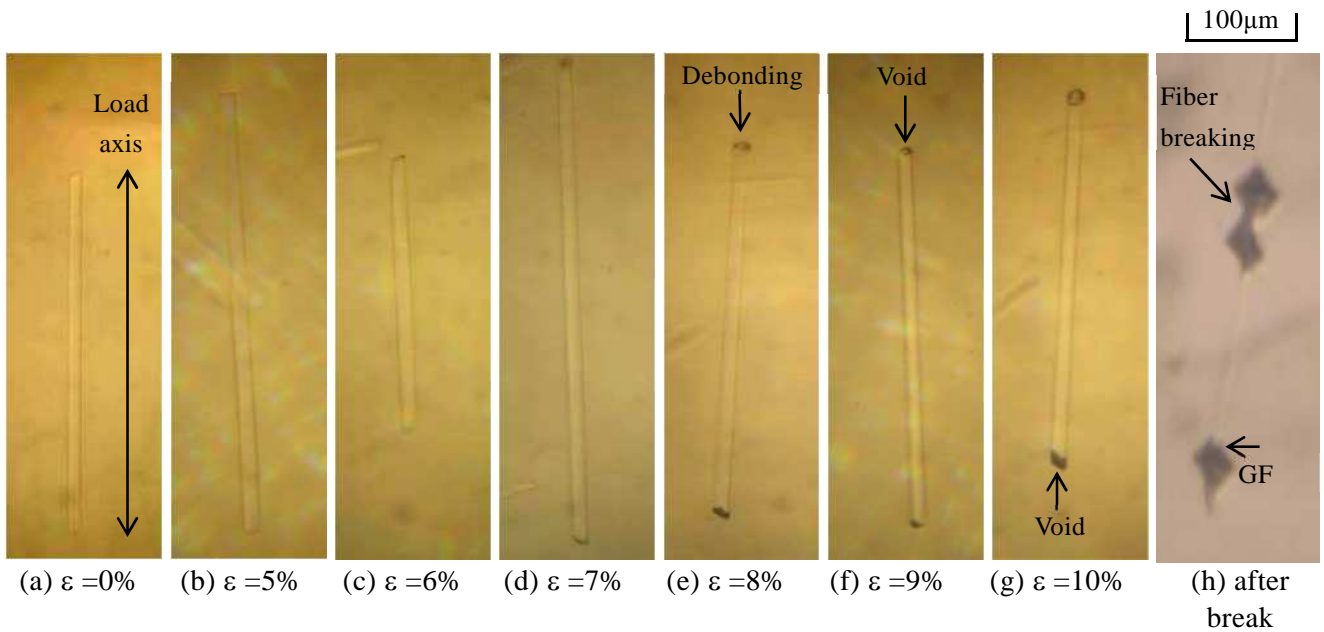


Fig. 2.7 The damage process of tensile test of GFPC-EP.

2.4 疲労破壊過程

2.4.1 疲労特性

GFPC, GFPC-EP における疲労試験を行なった結果の応力 - 破断繰返し数線図を図 2.8 に示す。GFPC と比較し、樹脂/繊維界面を改質した GFPC-EP では、曲線が高寿命側へシフトしており、疲労特性についても界面改質による向上効果が発現することが分かる。特に、応力振幅の増加に伴ってその効果が大きくなり、 $\sigma_{\max}=80\text{MPa}$ では、破断繰返し数 N_f が 1 桁増加している。図 2.9 に各材の高応力 ($\sigma_{\max} = 70\text{MPa}$) における疲労試験後の試験片について、マイクロスコープによるマクロ観察を実施した結果を示す。図より GFPC は比較的平坦な破面となっており、試験片左側面よりき裂が発生・進展していることが分かる。これに対し、GFPC-EP では、GFPC と比較して凹凸の激しい破面となっていることがわかる。次に、試験片表面付近の破面について、SEM による詳細な観察を実施した結果を図 2.10 に示す。GFPC の破面には、引張試験後の破面と同様に、引き抜けを起こした繊維が多く認められ、露出した繊維の界面には剥離が形成されていることが確認できる。樹脂/繊維界面を改質した GFPC-EP では、き裂面とほぼ同一の面に GF 端面がみられ、この部分がき裂の発生源と考えられる。また、破面には多数の段差を確認することができる。このことから、GFPC では単一の主き裂により破面を形成しているのに対し、GFPC-EP では GF の端部から発生した分布き裂が連結することで破面を形成していると推定される。これは、改質材として添加した EP が樹脂/繊維界面の強度を向上させることで、GF の引き抜けを抑制したことが関

係していると考えられる。

また、GFPC と GFPC-EP では応力振幅が低くなるにつれて寿命差は小さくなっている。これは、負荷される応力振幅が低下することで、GFPC でも GF の引き抜けが生じにくくなり GFPC-EP と同様の損傷機構になるためと考えられる。このことは、低応力 ($\sigma_{\max} = 40\text{MPa}$) の GFPC 破面を観察した結果を図 2.11 に示すように、多数の段差からなる図 2.9 (b) と同様の破面様相となっていることから裏づけられる。これらのことから本供試材の疲労損傷の進展には主き裂の進展によって GF が引き抜ける場合 (GFPC の高応力) と GF/樹脂界面の剥離が生じがたく繊維端から発生した多数の分布き裂が進展・連結する場合 (GFPC の高応力以外) があると考えられる。

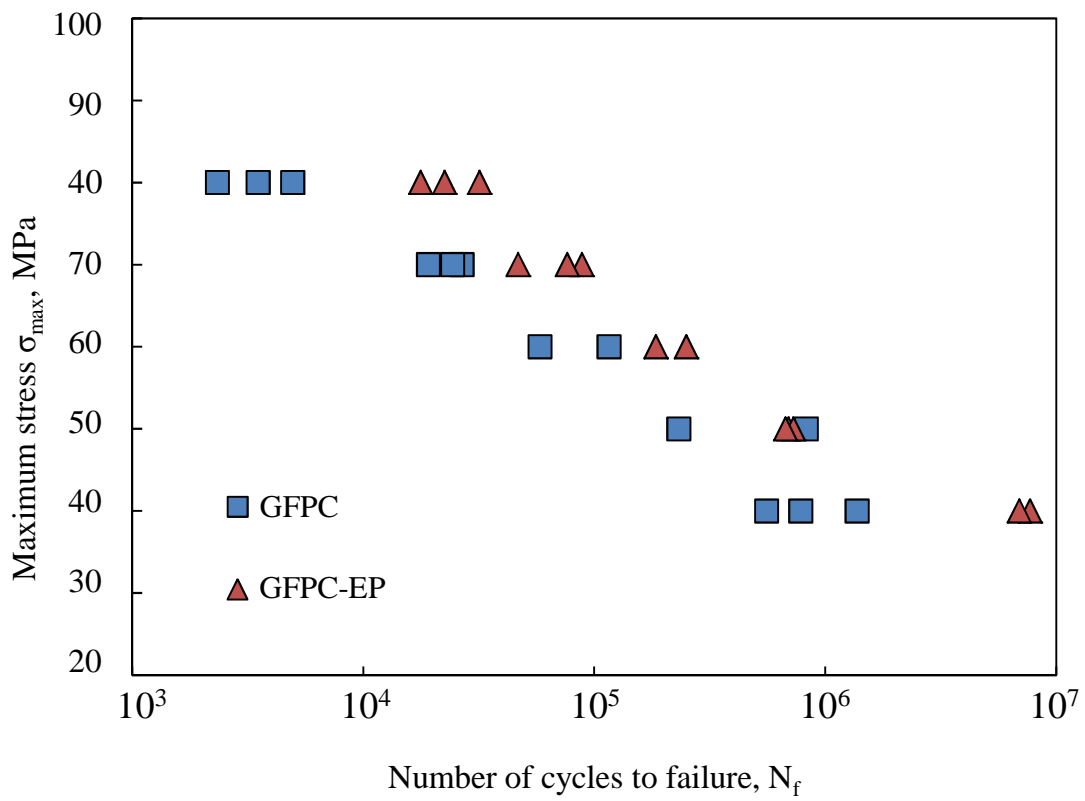


Fig. 2.8 S-N curves of fatigue test at stress rate $R=0$ and frequency $f=5\text{Hz}$.

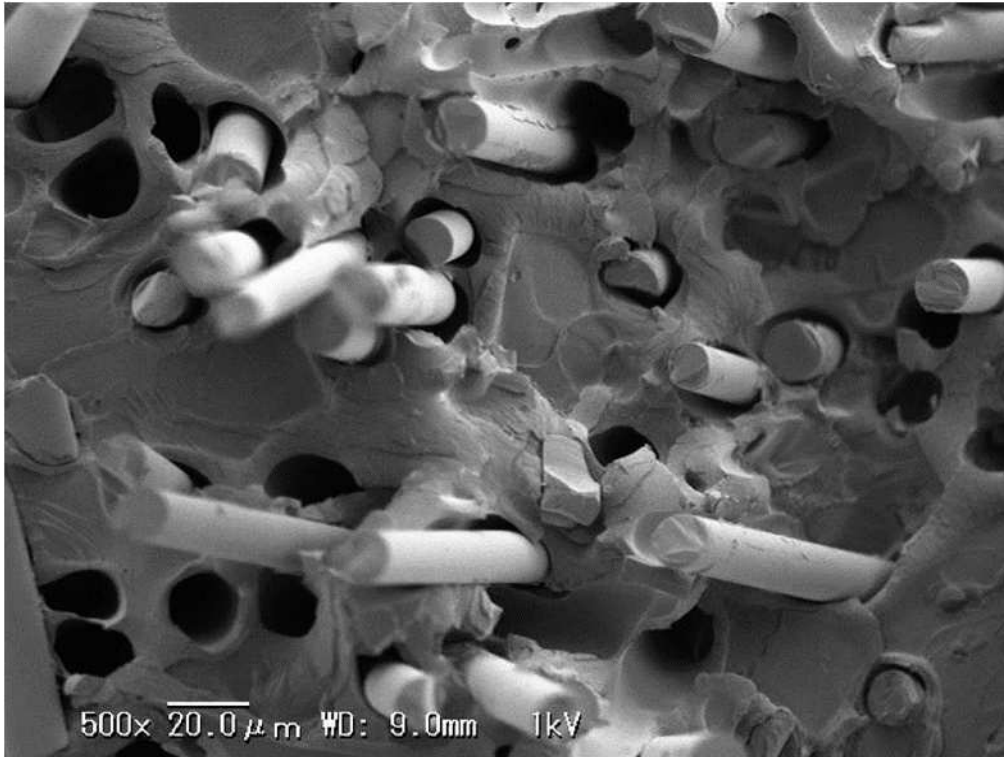


(a) GFPC

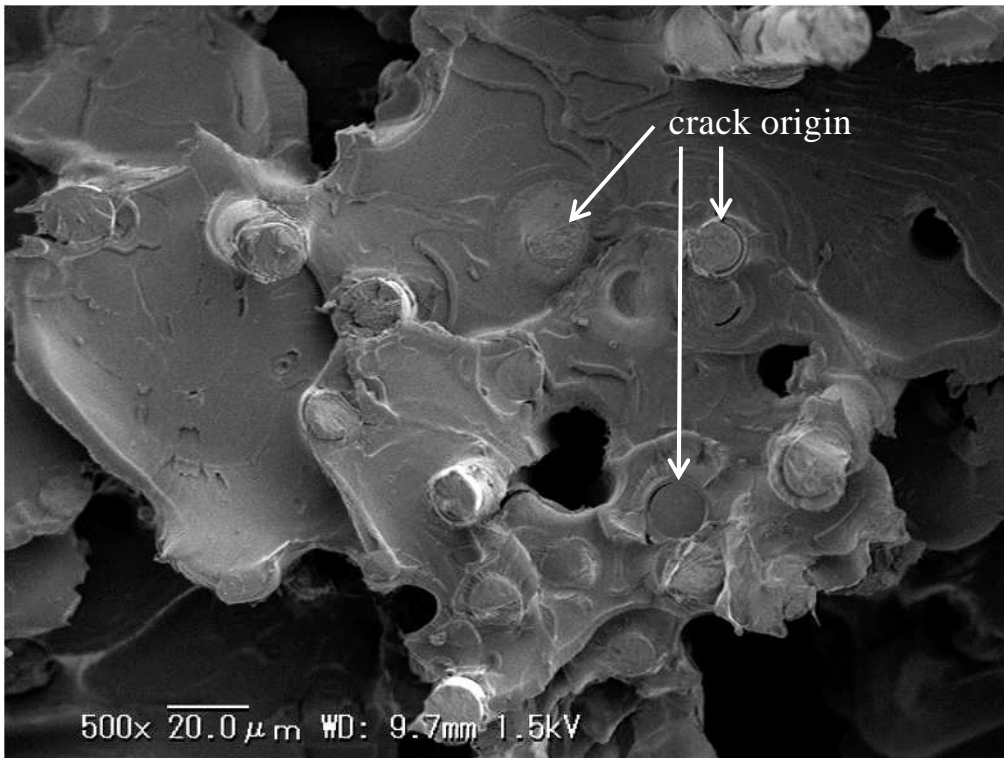


(b) GFPC-EP

Fig. 2.9 Microscope micrographs of fracture surfaces of fatigue test. ($\sigma_{\max} = 70\text{MPa}$).



(a) GFPC



(b) GFPC-EP

Fig. 2.10 SEM micrographs of fracture surfaces of fatigue test. ($\sigma_{\max}=70\text{MPa}$).

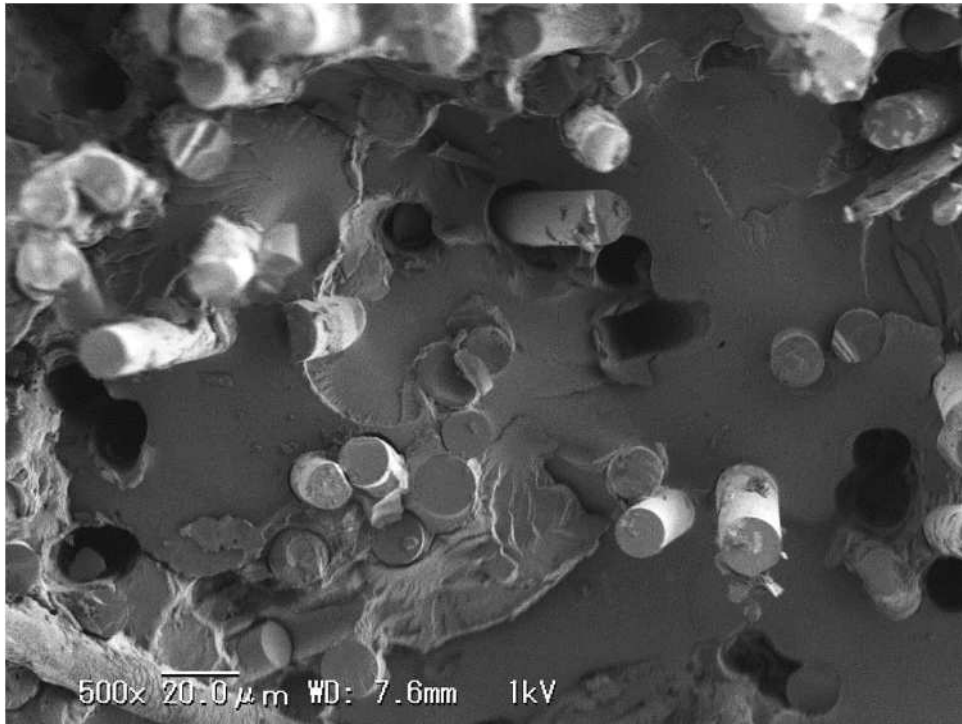


Fig. 2.11 SEM micrographs of GFPC fracture surfaces of fatigue test. ($\sigma_{\max}=40\text{MPa}$).

2.4.2 モデル材を用いた疲労損傷過程の観察

疲労損傷過程を明確にするため、引張試験と同様に GF 含有量の少ない GFPC0.1wt%材, GFPC-EP0.1wt%材を用い、応力振幅 $\sigma_a=10\text{MPa}$ の疲労負荷を与えた際の繊維周辺の損傷過程観察を行なった。その結果を図 2.12 に示す。GFPC0.1wt%材では、疲労負荷のごく初期段階である $n/N_f=0.02$ の段階で損傷が発生しており、繊維端部の剥離を起点としていることが確認された。その後は負荷の繰り返しに伴って剥離が進展し、最終的には $100\mu\text{m}$ 以上の長さに達している。このことから、繊維の補強効果は負荷の繰返しに伴って徐々に低下していき、最終的に引き抜けを起こして破断に至ると考えられる。

GFPC-EP0.1wt%材では、 $n/N_f=0.02$ のごく初期段階で、GFPC0.1wt%材同様に繊維端部を起点とした剥離が発生していることが確認されるものの、 $n/N_f=0.8$ の時点でも繊維界面に沿った剥離の進展は認められなかった。また、破断後にも界面剥離を確認することはできず、GF 自体の破断も認められなかった。これは、本試験時の負荷が低く、GF が破断するほどの応力ではなかったためと推定される。この結果から、GF による補強効果は破断時まで維持されているが、端部もしくは破断した GF から分布き裂が発生・連結することで破断に至っていると考えられる。

これらの結果から、疲労負荷による損傷過程も、引張損傷過程と同様に、繊維端面を起点とした剥離の発生と、それに続く繊維界面への剥離進展による補強効果の低下であることが明らかとなった。

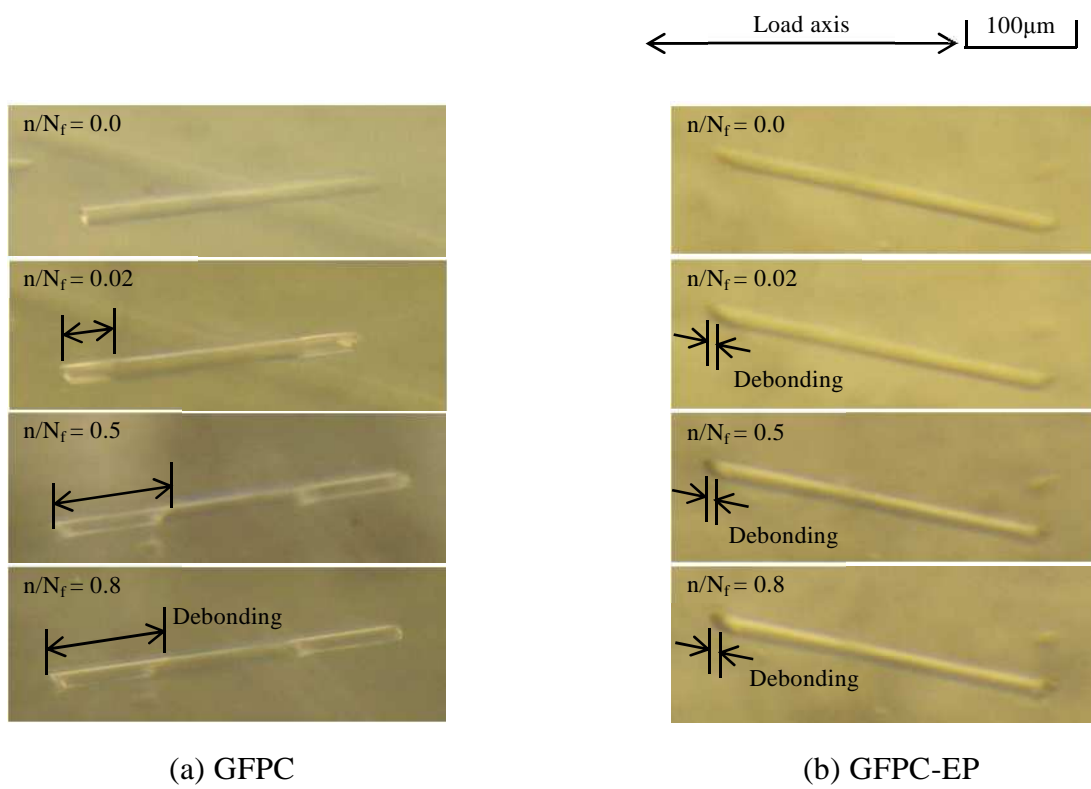
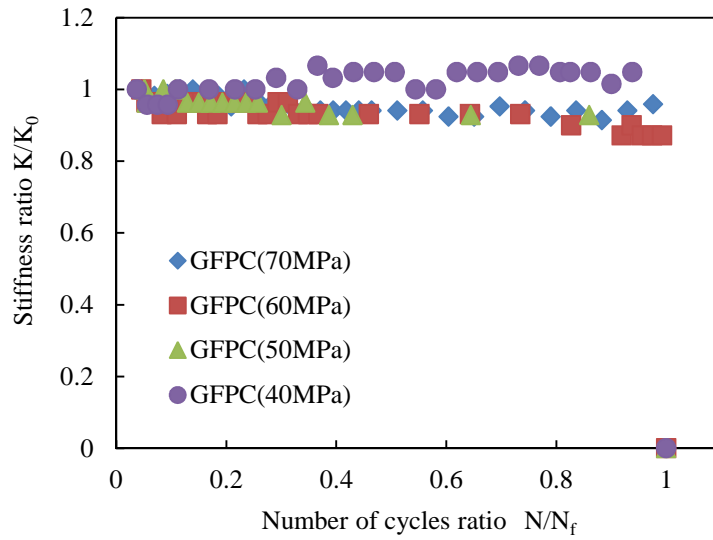


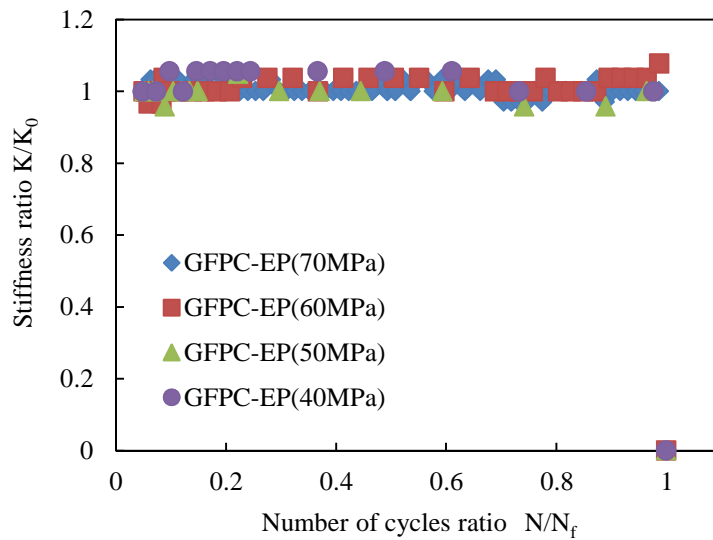
Fig. 2.12 The damage process of fatigue test of GFPC and GFPC-EP.

2.4.3 実用材を用いた疲労損傷過程の検証

前節までの結果から，破断繰返し数の違いは，界面強度変化による樹脂/繊維界面で起こる剥離損傷の進行と分布き裂の発生・連結挙動に起因していると考えられる．樹脂/繊維界面に剥離損傷が生じる場合は実質的に荷重を負担する GF の長さが減少し，また，GF 端部から分布き裂が生じる場合は実質的に荷重を負担するマトリクスの断面積が減少するため，材料全体としては剛性が低下すると推定される．そこで疲労試験中の剛性低下挙動をクリップゲージにより測定し，剛性保持率と破断繰返し数比の関係を整理した結果を図 2.13 に示す．なお，剛性保持率は破断寿命の 5% 時の剛性を K_0 として計算している．GFPC-EP および GFPC の低応力では，引き抜けが起こりにくいため，分布き裂の進展のみで剛性はほとんど低下していない．一方，破面上で顕著な引き抜けが認められるような GFPC の高応力域では，剛性は徐々に減少しており，繰返しに伴う剥離の進展と対応するものと考えられる．



(a) GFPC



(b) GFPC-EP

Fig. 2.13 Stiffness ratios of fatigue test at stress rate $R=0$ and frequency $f=5\text{Hz}$.

2.5 GF の界面状態分析

2.3 節で実施した GFPC0.1wt%材および GFPC-EP0.1wt%材引張試験後の繊維破断状況の観察結果を図 2.14 に示す。GFPC0.1wt%材では繊維界面が剥離しているのみだが、GFPC-EP0.1wt%材では荷重軸に対して平行に近い方向へ配向した GF は、そのほとんどが繊維破断を起こしている。EP 添加による樹脂/繊維界面の改質効果を定量的に把握するため、引張試験後の GFPC-EP0.1wt%材内部で荷重軸方向と一致した GF180 本について、破断した繊維長さ l を実測し、GF の破断応力を $\sigma_f=2940\text{MPa}$ 、直径を $d=13\mu\text{m}$ とし、次式を用いて臨界繊維長 L_c 、および界面せん断強度 τ_f を算出した。 [38]

$$\tau_f = \frac{\sigma_f d}{2L_c}$$

(2.1)

$$L_c = \frac{4}{3}l \quad (2.2)$$

得られた結果を表 2.2 に示す。なお、GFPC0.1wt%材では繊維が破断に至っておらず、 L_c を実測できないため、一般的な GFPC の τ_f 報告値 [39]より、 L_c を計算した値を比較として示す。この表より、一般的な GFPC では、 τ_f が 32.4MPa 、 L_c が $590\mu\text{m}$ であるのに対し、GFPC-EP0.1wt%材では τ_f が 91.4MPa と界面の強度が大幅に増加し、 L_c が $223\mu\text{m}$ と $1/3$ 程度の長さには達していることが明らかとなった。これは、GFPC-EP の弾性限度が GFPC に対して大幅に向上していることにも対応している。

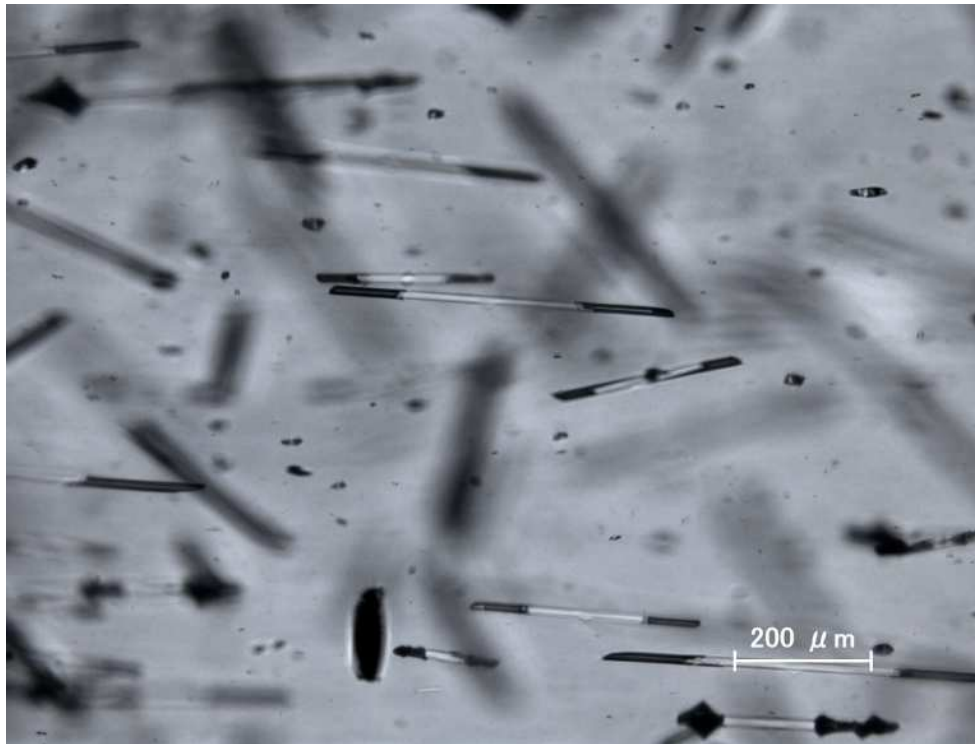
本章で用いた供試材は EP の添加量 2wt%であるにもかかわらず、大幅な界面強度の向上効果が得られており、また Fig.2.2 に示す通り、EP はドメイン

形態を取っていないことから、GF 界面に EP が偏在している可能性が示唆される。そこで、GFPC と GFPC-EP のペレットからソックスレー抽出により GF のみを抽出し、XPS による解析を実施した。その結果を図 2.15 に示す。PC 材から抽出された GF 表面から、炭素と酸素が検出されている。これは、射出成型後の GF にもカップリング剤であるアミノシランが残存していることを示している。また、GFPC-EP から抽出された GF 表面からも炭素と酸素が検出されているが、炭素、酸素共に高結合エネルギー側の強度が強くなっている。このことから、EP の添加により GF 表面の分子状態が変化していることが明らかとなった。また、ソックスレー抽出でも溶出していないことから、EP は GF 外周に強固な物理吸着、もしくは化学結合をしていることが予想される。EP はマトリクスである PC と類似の構造を持つため、界面での PC との相溶性が高くなると推定される。このため界面強度が向上し、剛性保持率の低下抑制に寄与していると考えられる。

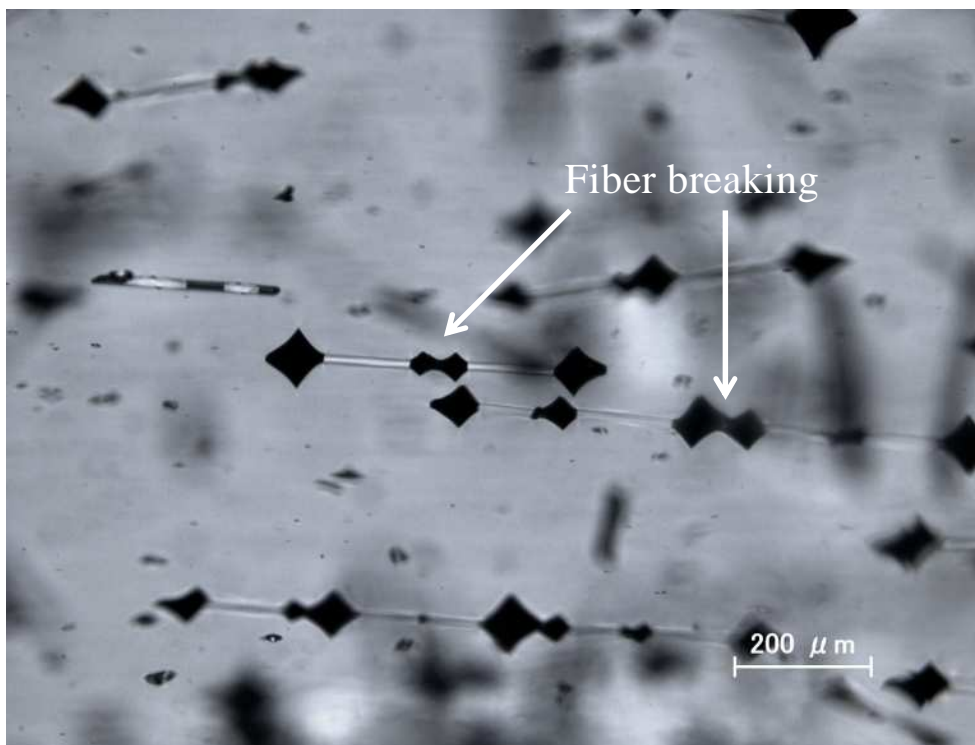
以上の結果より、GFPC に対して EP を添加することで、大幅な樹脂/繊維界面の改質効果が発揮され、 τ_f が 3 倍程度まで増加することが明らかとなった。その結果、引張損傷過程においては樹脂/繊維界面の剥離が抑制され、弾性限度、および σ_b を向上させる効果を発現したと考えられる。射出成形によって製品化された GFPC では、最終的に材料内で残存する平均繊維長が $400\mu\text{m}$ 程度であり、樹脂/繊維界面の改質による $L_c=223\mu\text{m}$ という値は、実用製品においても GFPC 系での限界強度を引き出せることを示唆している。

また、疲労損傷過程においても τ_f を大幅に向上させることで破壊モードが

分布き裂型へと変化し、破断繰返し数の向上効果が発現したものと考えられる。このことは、本試験において疲労破壊を生じた σ_{\max} の範囲が、表 2.2 に示した一般的な GFPC での τ_f 以上であり、かつ、GFPC-EP の τ_f 以下であることから裏付けられる。また、GFPC-EP の損傷過程において、樹脂/繊維界面の剥離が発生していないことから、GFPC-EP の疲労特性は、本試験の範囲で GFPC 系での限界に達していると考えることが可能である。



(a) GFPC



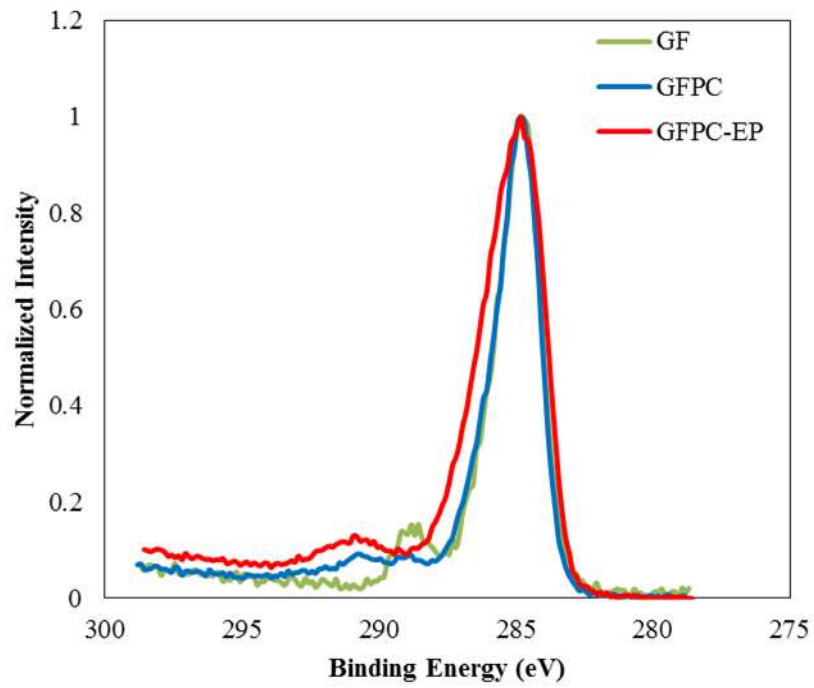
(b) GFPC-EP

Fig. 2.14 Optical microscope micrographs of the fiber fracture state after tensile test.

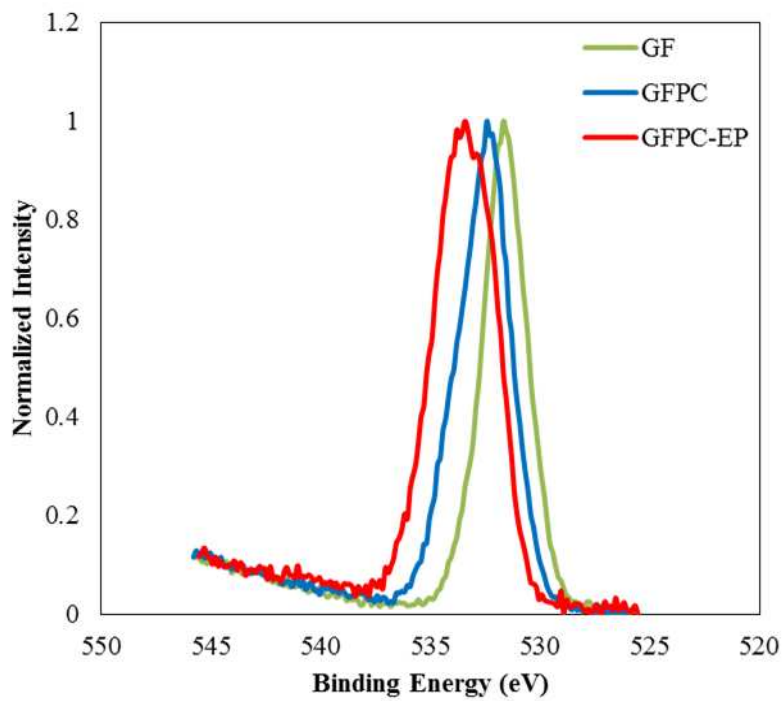
Table 2.2 Critical fiber length and interfacial shear strength estimated by formulas (2.1) and (2.2).

	Critical fiber length		Interfacial shear strength
	μm		MPa
GFPC*	590		32.4
GFPC-EP	Ave.	223	91.4
	S.D.	54	25.6

* Expected data from reference 39.



(a) Carbon 1s



(b) Oxygen 1s

Fig. 2.15 XPS spectra of GF soxhlet extracted from the pellet of GFPC and GFPC-EP.

2.6 結言

GFPC における樹脂/繊維界面および繊維端の微視的な損傷に着目し、破壊過程のメカニズム解明と界面強度の変化が破壊過程に及ぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 引張負荷、疲労負荷共に、損傷は繊維端部の剥離を起点として発生し、
それ続く繊維界面への剥離進展を経て破壊に至る。
- (2) GFPC に対して、EP を添加して樹脂/繊維界面を改質することにより、
大幅な界面せん断強度 τ_f の向上効果が得られる。
- (3) 上記の改質効果により、樹脂/繊維界面に沿った剥離の進展が抑制され、
引張強度及び破断繰返し数が大幅に向上し、本試験範囲においては
GFPC 系での限界に達する。
- (4) EP は GF 外周に偏在しており、界面強度向上に寄与すると考えられる。

第 3 章 PDMS 共重合による衝撃強度の向上

3.1 緒言

第 1 章でも述べたとおり ,ポリカーボネート(以下 PC)は透明性 ,耐熱性 ,自己消火性などに優れたエンジニアリングプラスチックであり ,プラスチック中で最も高い衝撃特性を有する材料のひとつである . 現在ではこれらの特性を活かし ,OA・家電製品のハウジングや自動車の内外装部品など様々な分野で用いられている . しかし ,その問題点として , Izod 試験などの衝撃強度は常温以下の低温域において , ぜい性破壊へモード遷移するために著しく低下することが挙げられる [5] [6] . こ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 [40] . 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 (以下 ABS) など , 軟質なポリマーとのアロイ化が行なわれてきた [41] [42] . 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ポリジメチルシロキサン (以下 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ることが報告されている [28] [29]。しかし、Izod 試験などの一般的な衝撃試験法である振り子式試験では、試験速度を任意に設定することができないため、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。

そこで本章では、油圧によって試験速度を制御することで任意速度での衝撃試験が可能な高速引張試験法 [30]を用いることで、PDMS を共重合することによる衝撃特性の試験温度と速度に対する変化を詳細に検証した。

3.2 実験方法

供試材には、PC および PDMS-PC (PDMS 含有率 5wt%) を用いた。ペレット状の材料をシリンダー温度 553K、金型温度 353K の成形条件にて、インラインスクリー式射出成形機(東芝機械製 IS150E)により試験片へ加工した。なお、供試材の引張試験は 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 にて実施し、得られた両材の応力 - ひずみ線図を図 3.1 に、機械的性質^{*1}を表 3.1 に示す。高速引張試験は図 3.2 に示す $\rho=0.2\text{mm}$, 深さ 5mm, 開口角度 90° の両側切欠きを持つ板状試験片を用い、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、引張速度は 100, 350, 3500, 7000mm/s の 4 水準とした。なお、試験温度は冷凍機式恒温槽により制御している。また、試験片の切欠き形状 $\rho=0.2\text{mm}$ および 3500mm/s の引張速度は、樹脂材料の一般的な衝撃強度の指標である Izod 試験と概ね同等の条件設定としており、計装化により公称応力 - 公称ひずみ応答を計測することで、試験時の挙動を詳細に比較することが可能となる。また、衝撃破壊挙動の動的連続観察を行なうため、高速度カメラ(ナックイメージテクノロジー製 MEMRECAM GX-1)により、試験片の切欠き部分を 5000 フレーム/sec にて撮影した。

高速引張試験後の破壊状態は、四酸化オスミウムを蒸着後に走査型電子顕微鏡(KEYENCE 製 VE-7800 ,以下 SEM)を用いて観察した。また、PDMS-PC

*1:弾性率は、JIS K 7161 に規定の通り、引張試験時に得られる応力 - ひずみ線図のひずみ 0.05~0.25%における応力-ひずみ曲線の傾きより求めている。

については、衝撃破壊前後における PDMS ドメインの変形状態を確認するため、凍結ミクロトームにより超薄切片を作製し、透過型電子顕微鏡（JEOL 製 JM-2100，以下 TEM）による観察を行った。

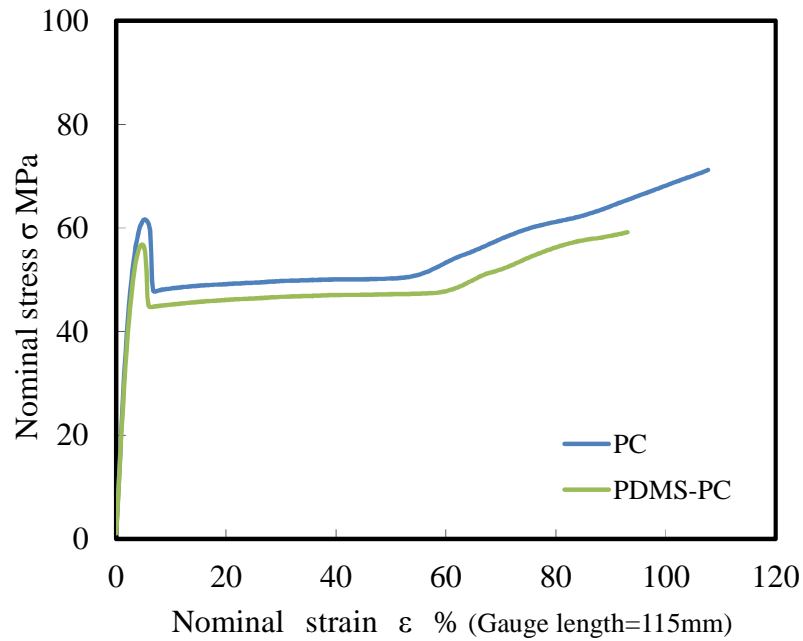


Fig. 3.1 Stress-Strain curves at deformation rate 50mm/min(strain rate 0.007s⁻¹) of PC and PDMS-PC implemented in accordance with JIS K 7161 and 7162.

Table 3.1 Mechanical properties implemented in accordance with JIS K 7161 and 7162.

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

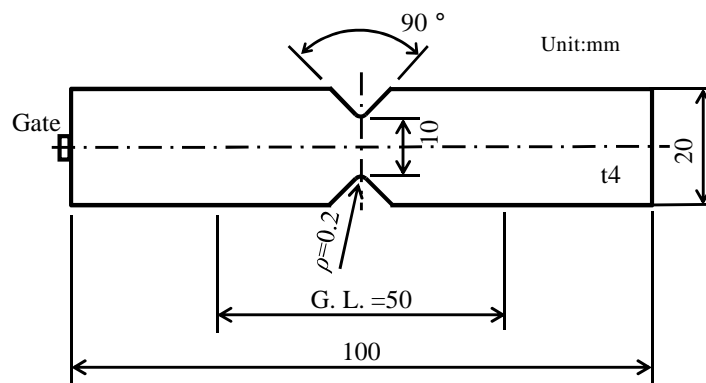


Fig. 3.2 Shape of double-edge-notched specimen. Gauge length=50mm

3.3 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

一般的な衝撃強度の指標である Izod 試験と概ね同等の条件である引張速度 3500mm/s , 切欠き半径 $\rho=0.2\text{mm}$ 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 3.3 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. = 50mm) 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 296K の応答において , 応力 100MPa , 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 , 273K 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 , 粘弾性体である樹脂材料では , 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 , 263K 以下では温度に依存せず破断ひずみが大幅に低下し , 296K 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 , 296K 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 90MPa 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 253K 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 243K 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．

これらの挙動について，Izod 試験と同様に破壊エネルギー値を指標とし，その温度依存性をまとめたのが図 3.4 である．この図より，PC では 296K から 273K に温度が低下した場合にはエネルギー値の増加が見られるが，263K 以下の温度になると極端に低下し 296K の値と比較し 25% 程度の値となる．それに対し，PDMS-PC では，253K までエネルギー値の増加が見られ，243K で低下傾向を示し始めるが，その値は 296K の場合と比較しても 80% 以上の保持率となっており，低温域での耐衝撃性に優れていることが分かる．

両材の 296K および 243K における高速引張試験時の破壊過程について，高速カメラにより観察した結果を図 3.5 および 3.6 に示す．296K では，公称ひずみ $\varepsilon=1.0$ 程度で切欠き底に降伏領域が形成されるが，PC，PDMS-PC 降伏応力の差はわずかであるため，この降伏開始はほとんど同時となる．その後，ノッチ底の降伏領域はひずみ増加に伴って拡大していき，PC ではノッチ底から約 45° 方向にせん断降伏領域として成長していく．それに対し，PDMS-PC では，白化を伴った降伏域が，PC よりも狭い範囲で成長していく様子が観察された．さらにひずみが増加していくと， ε が 4.5% を超えたところで最小断面部の全域が塑性変形を生じ，切欠き底からクラックが発生し，破断に至る．243K になると，PC では切欠き底の塑性変形を形成することなく， ε が 2.1% を超えたところで切欠き底からクラックが発生し，ぜい性的に破断している．

それに対し、PDMS-PC では 296K と同様に ε が 1.0% 程度で切欠き底に白化を伴った降伏領域が形成され ε の増加と共に成長していくが、最小断面部の全域が塑性変形を生じる前に切欠き底からクラックが発生し、破断に至る。また、この際に形成された塑性変形領域は 296K の場合よりも小さくなっている。

両材の 296K および 243K の高速引張試験後の破面について、SEM による観察を実施した結果を図 3.7, 3.8 に示す。なお、図中左側にある直線部が切欠き底に相当している。試験温度 296K の PC では、切欠き底が延性材料に特有の試験片厚みの中央を中心とした塑性変形を起こしており、その点から破壊が生じている。破面は比較的滑らかであり、延性的な破壊となっている。243K になると、切欠き底の塑性変形は見られず、やや内部に形成されたクレイズを起点とした凹凸の激しい脆性破面へと変化しており、Izod 試験と同様の傾向を示している。それに対し、PDMS-PC では、296K では PC と同様の延性破面であるが、243K になると試験片厚みの中央を中心とした塑性変形はほとんど見られなくなり、切欠き底よりやや内部を起点とした破壊に変化しているものの比較的滑らかな破面を形成しており、延性破壊を維持していることが明確となった。そこで、PDMS-PC について、衝撃破壊前後の PDMS ドメインの状態を確認するため、TEM により試験片内部を観察した結果を図 3.9 に示す。なお、高速引張試験後のサンプルについては塑性変形を生じた部分より超薄切片を採取した。図より、共重合された PDMS は、高速引張試験前では数 10nm 程度のクラスターを形成したナノ層分離構造を取っている

ことが分かる．また，高速引張試験後の塑性変形領域では，PDMS クラスタは荷重軸方向に引き伸ばされていることが確認された．

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，高い衝撃強度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 150K 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．このため，PDMS 共重合量が増加することで PDMS-PC としても低温域での変形性が変化すると考えられるため，PDMS 共重合量を 3wt%とした同様の両側切欠き板状試験片を作製し，試験温度 243K，試験速度 3500mm/s の衝撃試験を行った．その結果を図 3.10 に示す通り，低温下での破壊エネルギーの値は PDMS 量の変化に伴って増加しており，PDMS の持つ低温領域での良好な変形性がぜい性破壊への遷移を抑制していることが示された．

また，破壊エネルギー値の温度に対する変化を引張速度 100，7000mm/s についてもまとめたのが図 3.11 である．この図より，100mm/s では両材ともに 243K まで破壊エネルギーは増加を続けるのに対し，7000mm/s になると PC は 273K 以下で極端な破壊エネルギーの低下が認められる．すなわち遷移温度は 3500mm/s の 273K から 100mm/s では 243K 以下まで低下し，7000mm/s は 296K まで上昇する．それに対し，PDMS-PC では，実験範囲において明確な遷移温度が認められず，263K を境に徐々に破壊エネルギーが低下を始める．

これらの結果から、PC では試験温度と引張速度の双方に依存してぜい性破壊への遷移が起こっていることが明確に示された。

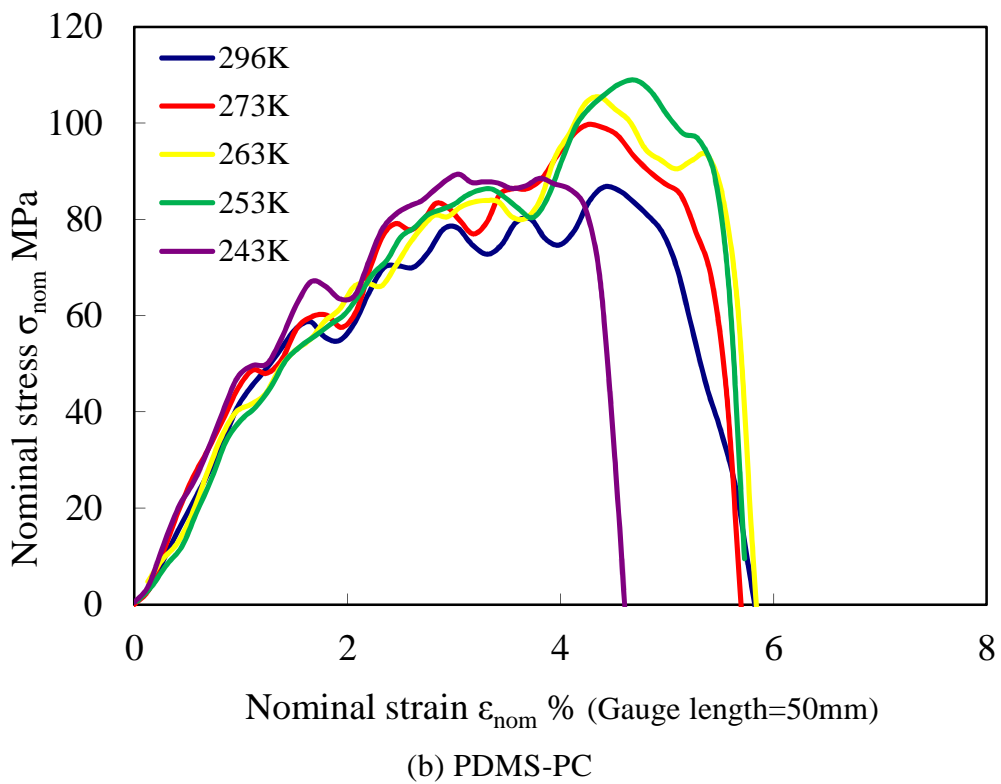
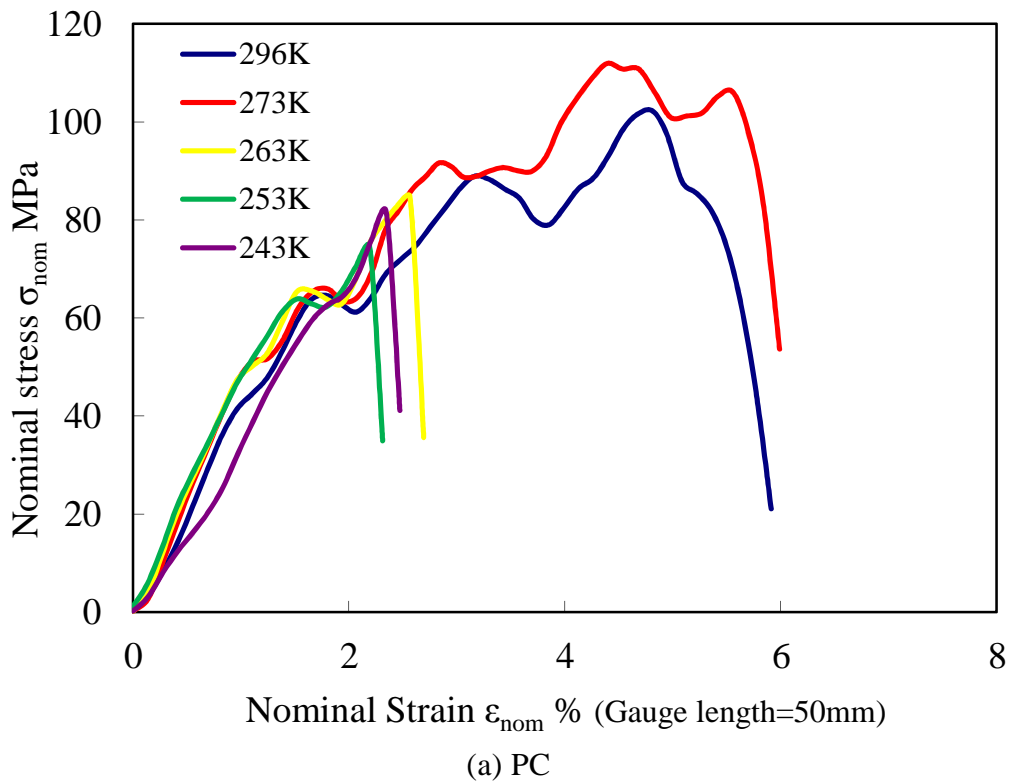


Fig. 3.3 Stress-Strain curves at deformation rate 3500mm/s in various temperatures of PC and PDMS-PC.

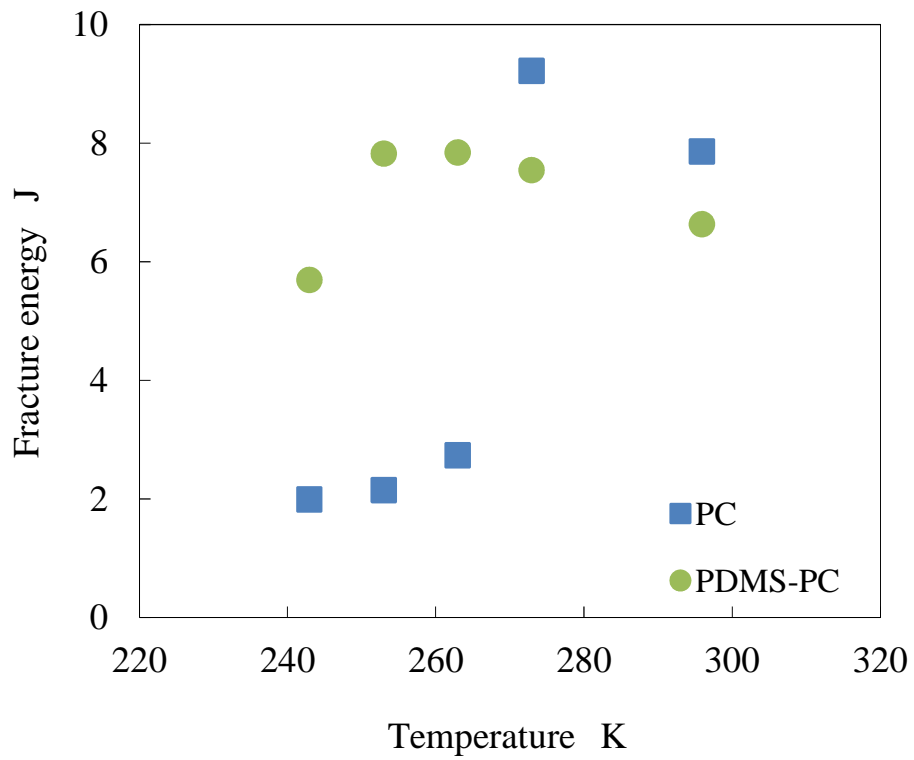
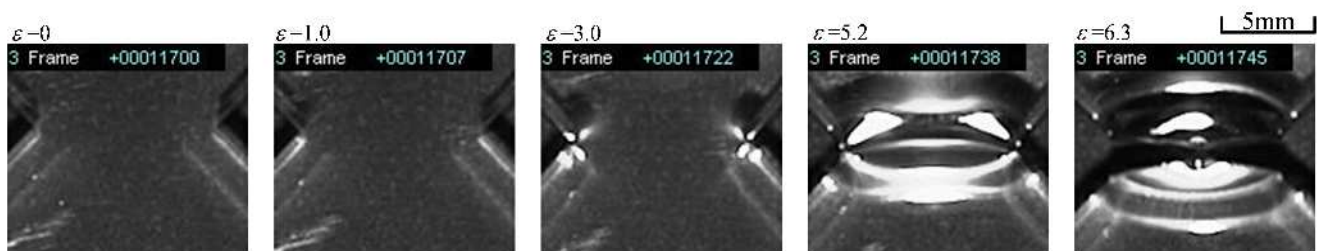
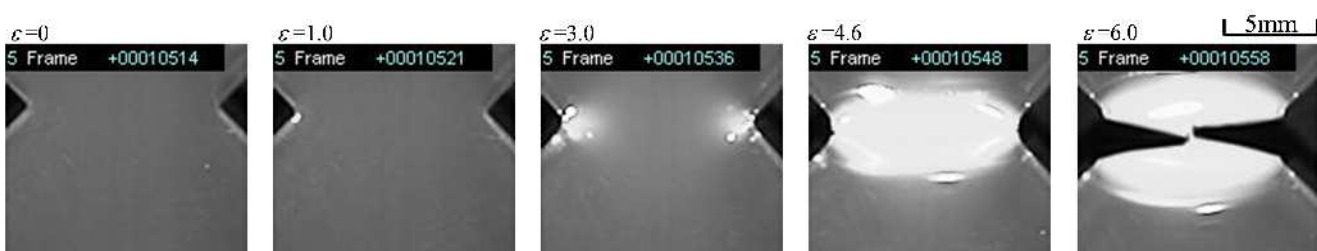


Fig. 3.4 Fracture energy at deformation rate 3500mm/s as a function of temperature by high-speed tensile test.

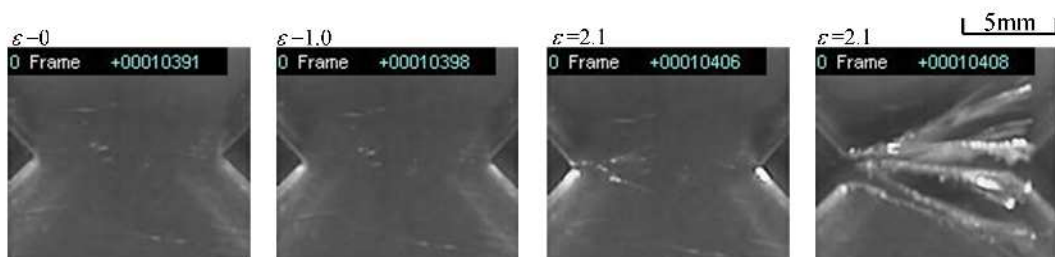


(a) PC



(b) PDMS-PC

Fig. 3.5 Fracture process of high-speed tensile test of PC and PDMS-PC at deformation rate 3500mm/s in 296K.



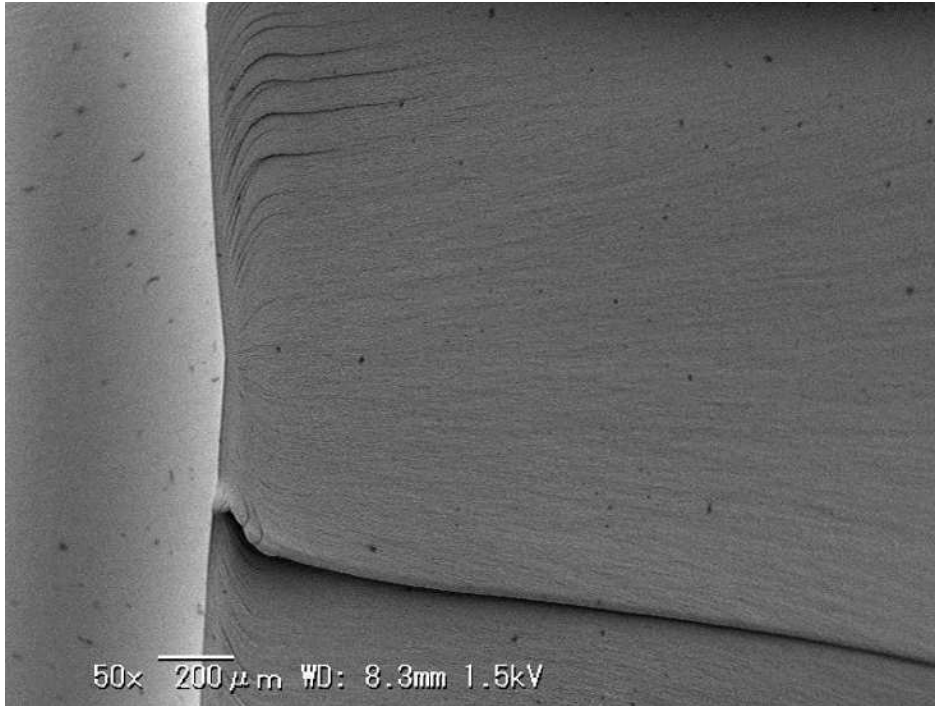
(a) PC



(b) PDMS-PC

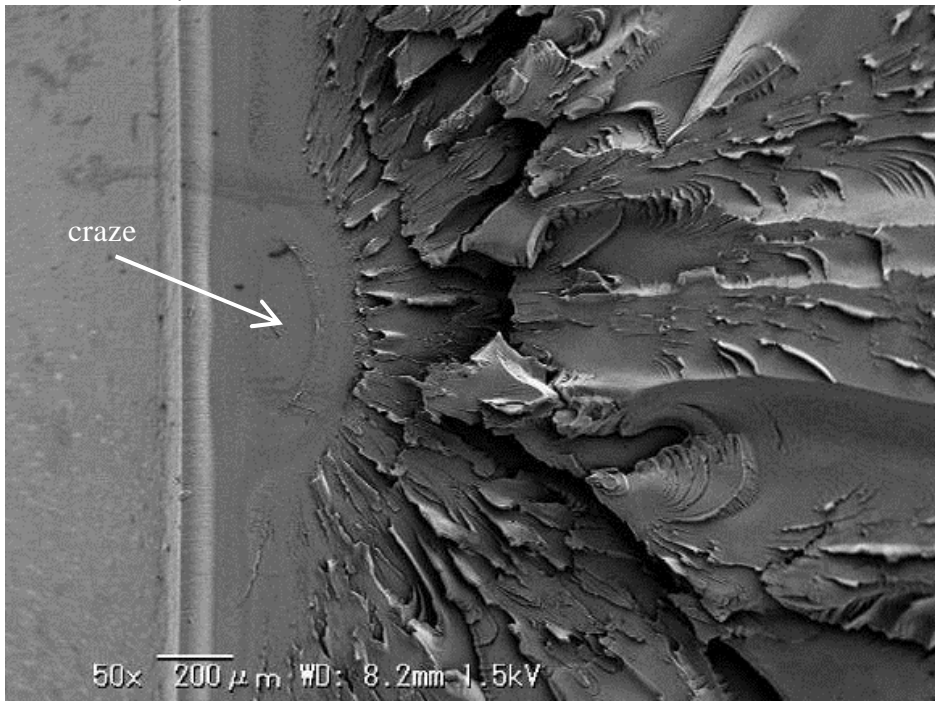
Fig. 3.6 Fracture process of high-speed tensile test of PC and PDMS-PC at deformation rate 3500mm/s in 243K.

Notch root ▼



(a) 296K(ductile fracture)

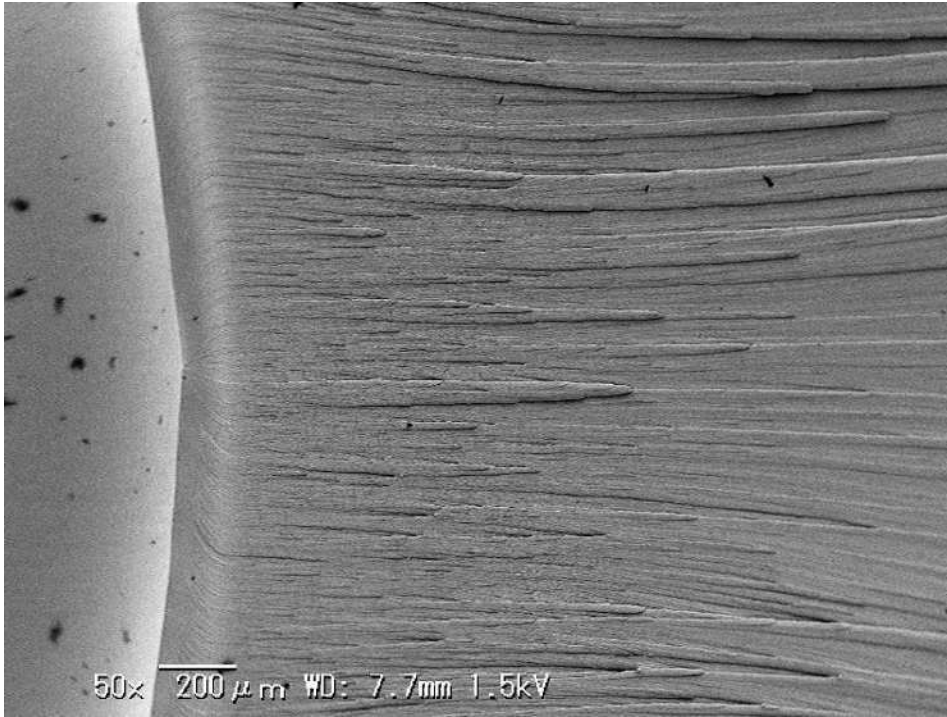
Notch root ▼



(b) 243K(brittle fracture)

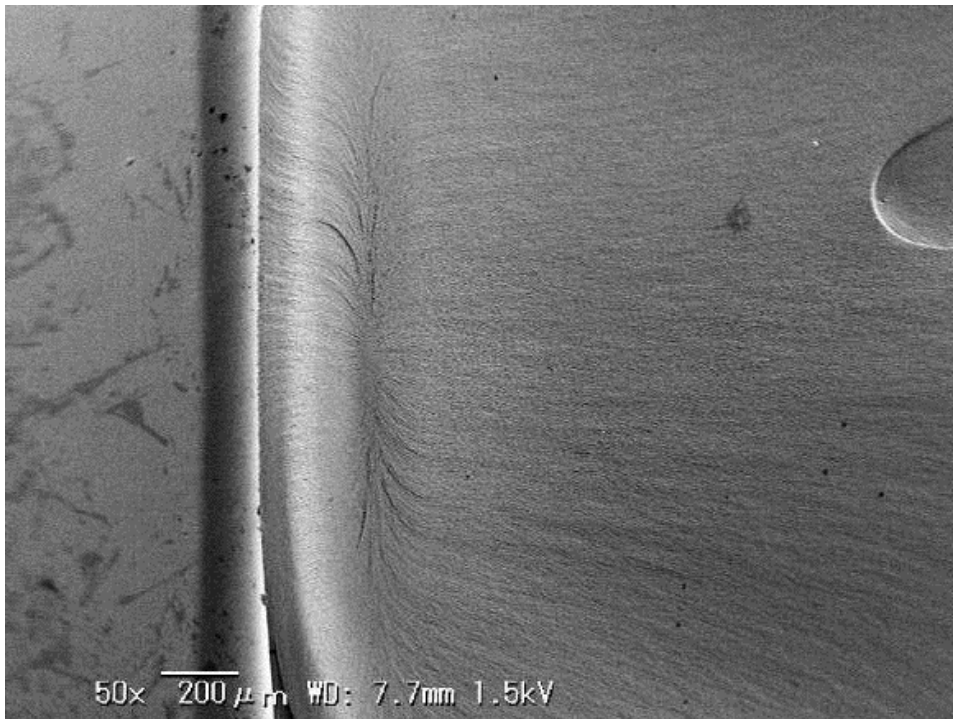
Fig. 3.7 SEM micrographs of PC fracture surface at deformation rate 3500mm/s.

Notch root ▼



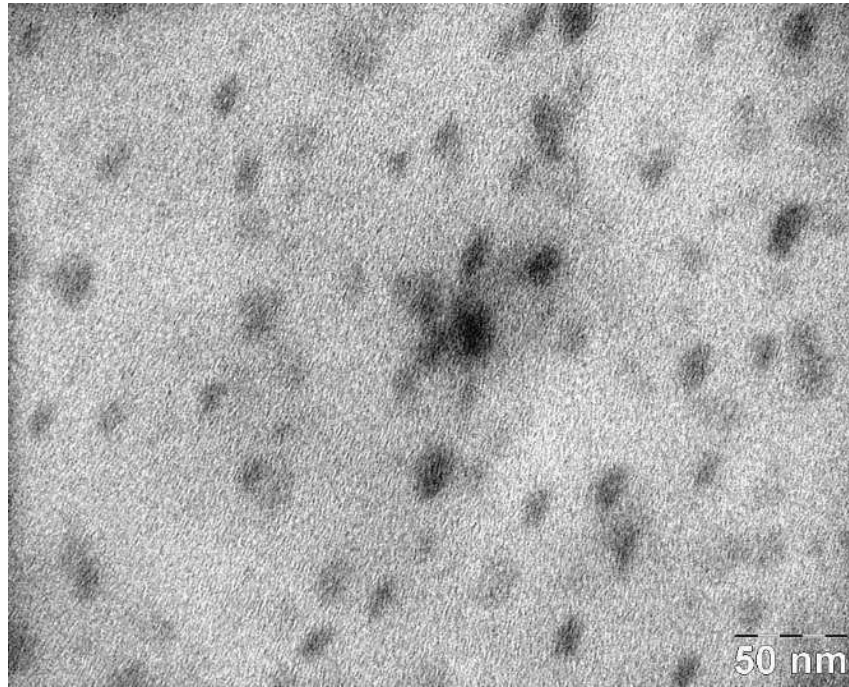
(a) 296K(ductile fracture)

Notch root ▼

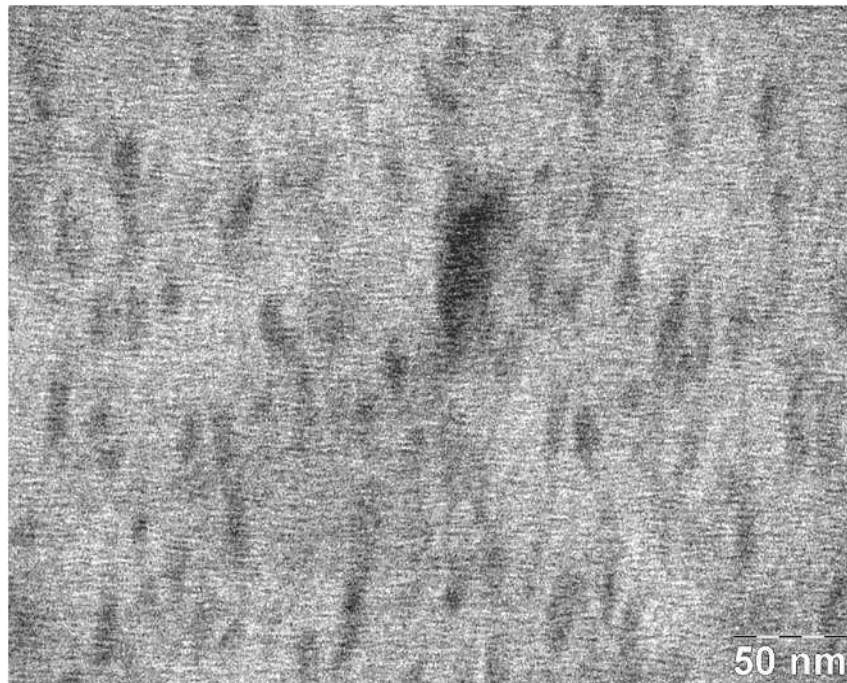


(b) 243K(ductile fracture)

Fig. 3.8 SEM micrographs of PDMS-PC fracture surface at deformation rate 3500mm/s.



(a) Before high-speed tensile test



(b) After high-speed tensile test

Fig. 3.9 TEM micrographs of PDMS-PC in the cross-cut section at deformation rate 3500mm/s.

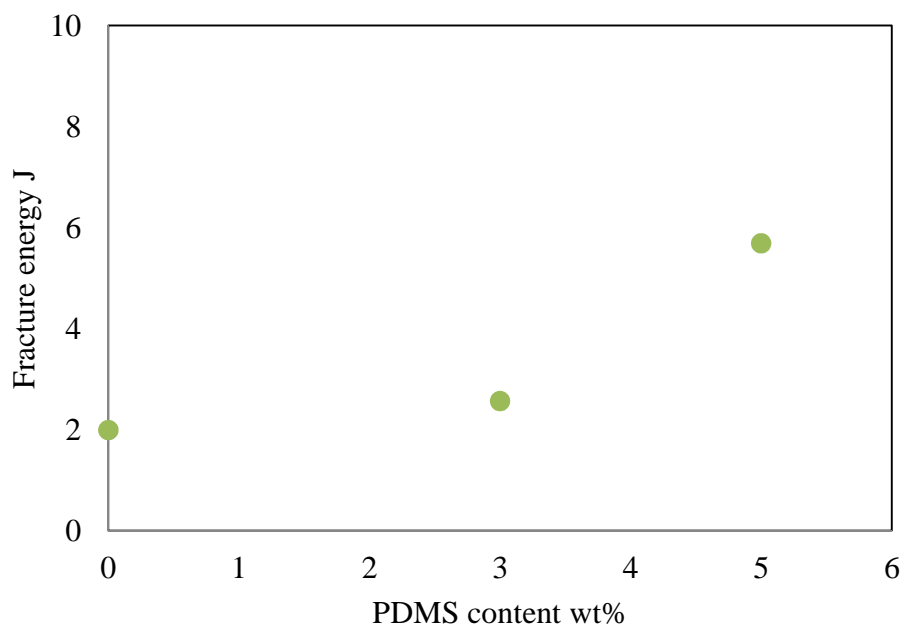
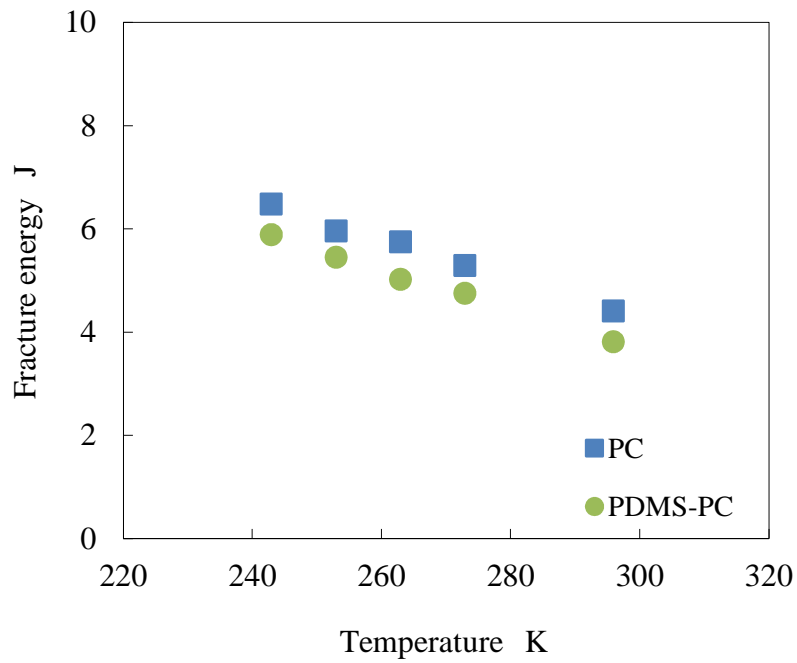
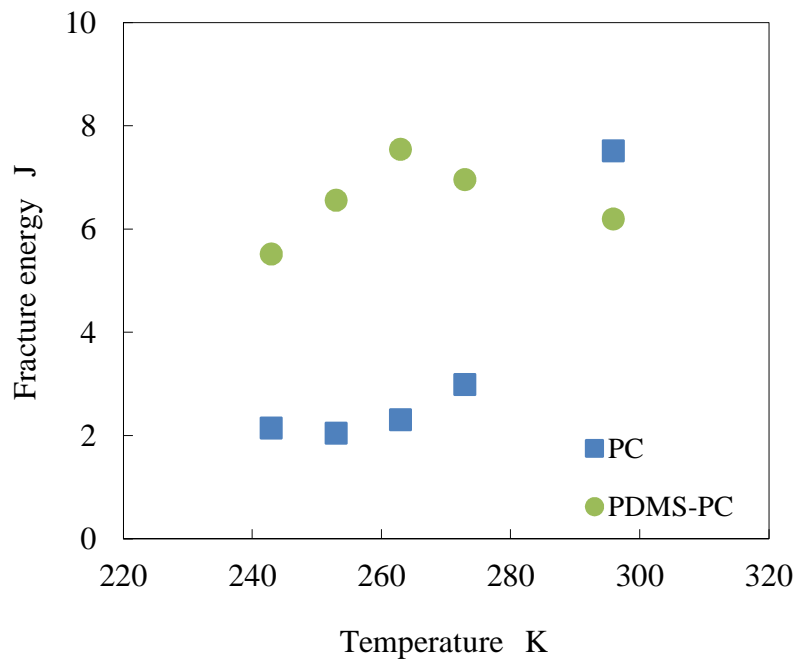


Fig. 3.10 Fracture energy at temperature 243K and deformation rate 3500mm/s as a function of PDMS content by high-speed tensile test.



(a) Deformation rate 100mm/s



(b) Deformation rate 7000mm/s

Fig. 3.11 Fracture energy at deformation rate 100mm/s and 7000mm/s as a function of temperature by high-speed tensile test.

3.4 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 243K とし，引張速度を 100mm/s から 7000mm/s まで変化した場合の応力 - ひずみ応答変化を図 3.12 に示す．まず PC では，基準となる 100mm/s の応答において，応力 100MPa，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，350mm/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，粘弾性体である樹脂材料では，温度低下と同様に，速度上昇により塑性流動を起こし難くなることに対応している．さらに速度を増加させると，3500mm/s 以上では破断ひずみが大幅に低下し，100mm/s の半分以下のひずみ量で破断していることが分かる．それに対し，PDMS-PC では，100mm/s，350mm/s の応答において，PC と同程度のひずみ 5%程度で明確な降伏挙動を示さずに破断に至っているが，その際の降伏応力は 90MPa とやや低い値となっている．その後，試験速度を 7000mm/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こしていない．試験温度 243K における両材の 100mm/s の高速引張試験後の破面について，SEM 観察を実施した結果を図 3.13 に示す．なお，3500mm/s の破面については，図 3.7，3.8 の(b)となる．図より，試験速度 100mm/s の PC，PDMS-PC とともに，厚み中央を中心として塑性変形を起こし，切欠き底表面から延性破壊を生じていることが分かる．3500mm/s の破面では前述の通り，PC はぜい性破壊，PDMS-PC では延性破壊となっている．これらの結果から，PC では 243K，100mm/s で

は延性破壊，3500mm/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．

これらの挙動について，試験温度毎に破壊エネルギー値の速度依存性をまとめたのが図 3.14 である．この図より，PC では 296K において引張速度 7000mm/s でやや破壊エネルギーの低下があるが明確なぜい性破壊へのモード遷移は認められないものの，263K で 350mm/s，243K になると 100mm/s を境に極端な破壊エネルギーの低下が認められ，試験温度低下に伴って延性/ぜい性遷移速度が低速化していることがわかる．それに対し，PDMS-PC では，243K まで試験温度を低下させても，実験範囲において試験速度による明確なぜい性破壊へのモード遷移は認められない．これらの結果からも，PC では試験温度と引張速度の双方に依存してぜい性破壊への遷移が起こっていることが明確に示された．

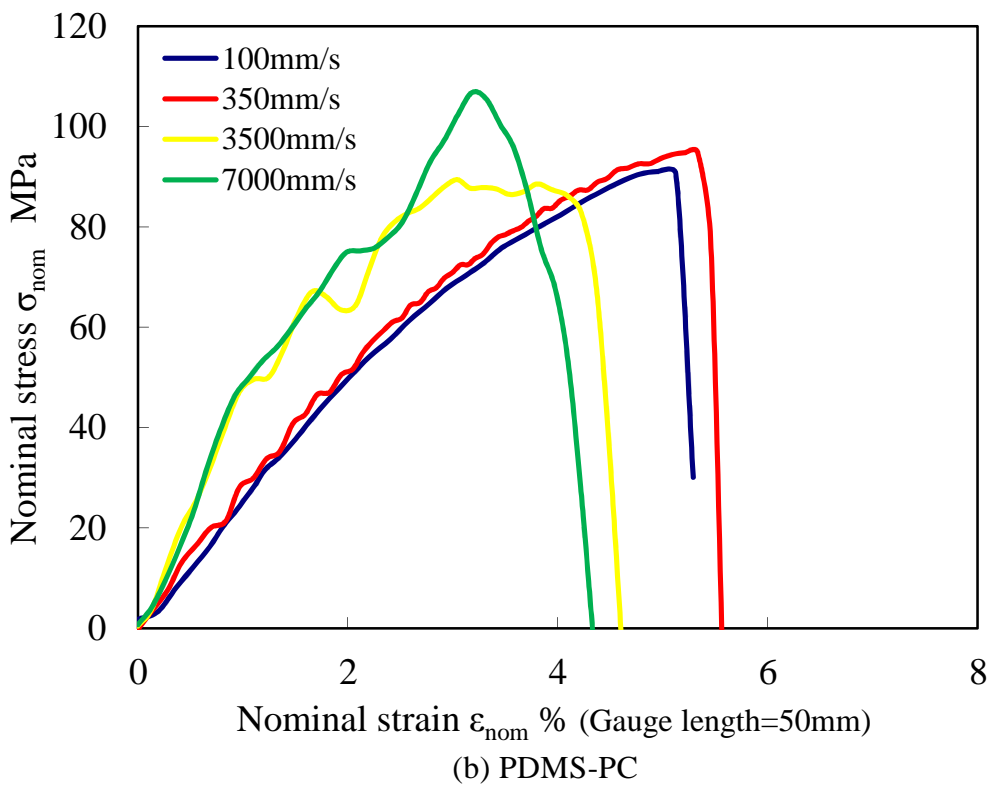
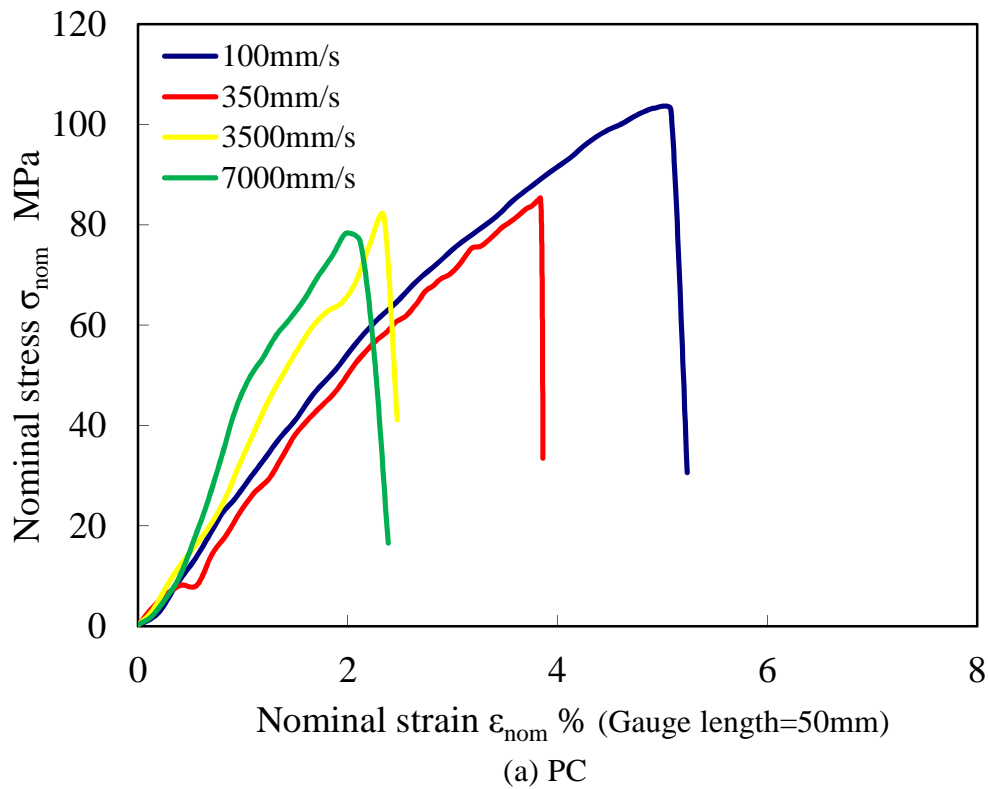
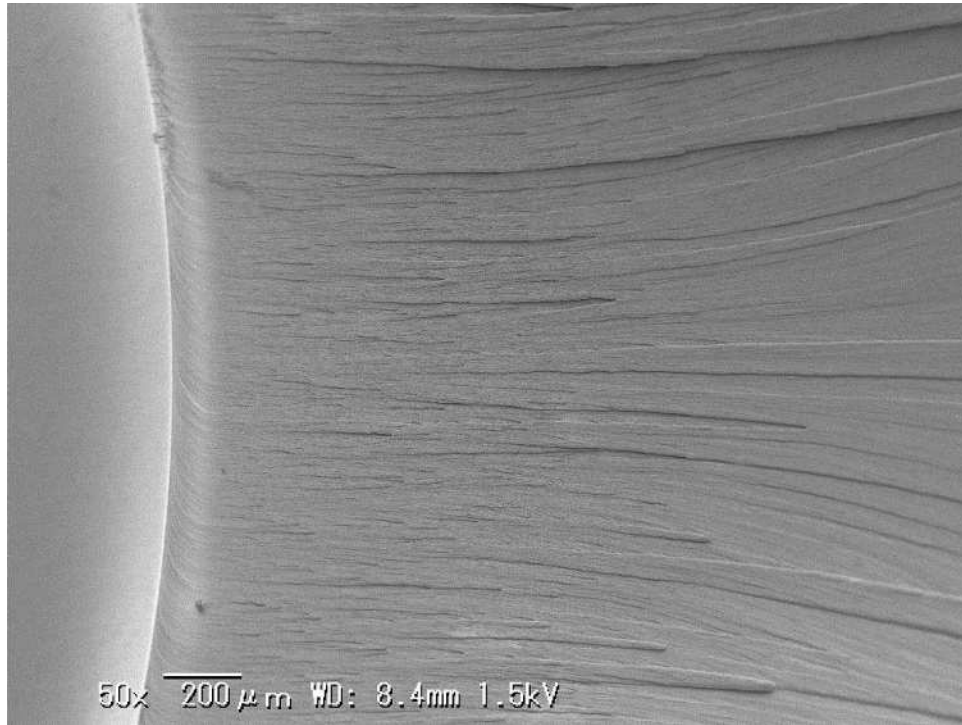


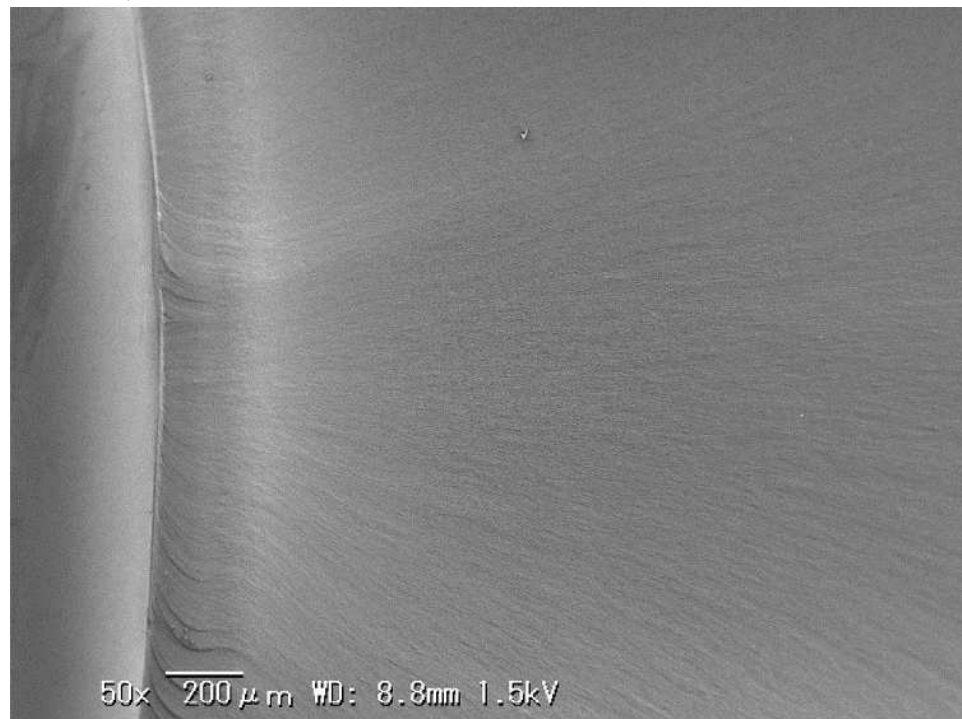
Fig. 3.12 Stress-Strain curves at temperature 243K in various deformation rate of PC and PDMS-PC.

Notch root ▼



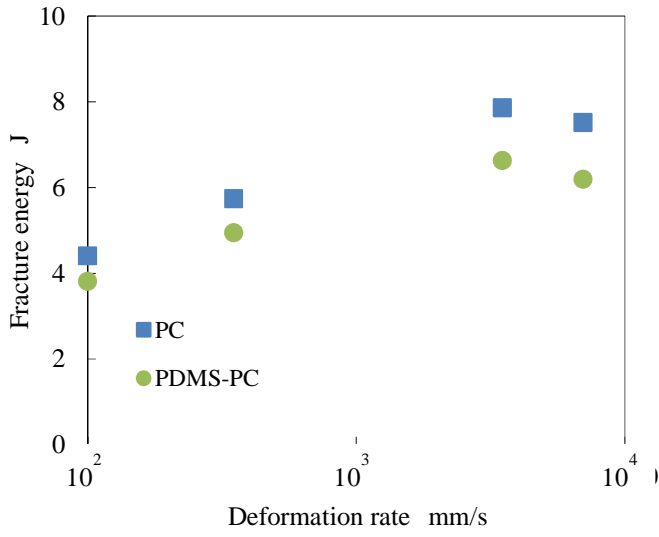
(a) PC (ductile fracture)

Notch root ▼

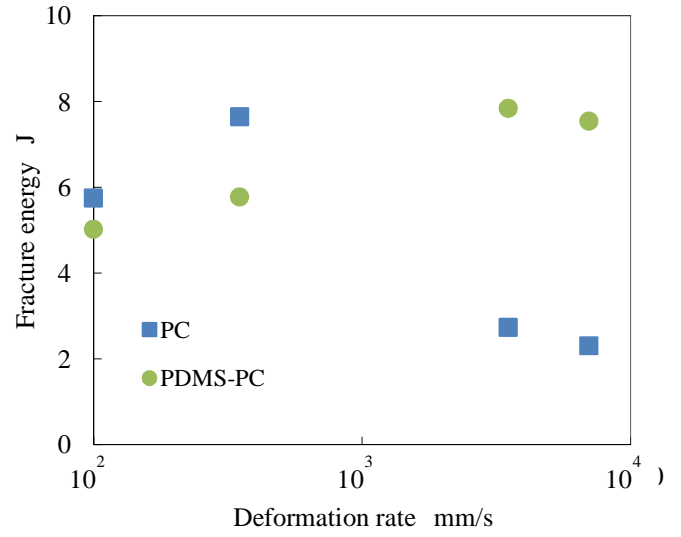


(b) PDMS-PC (ductile fracture)

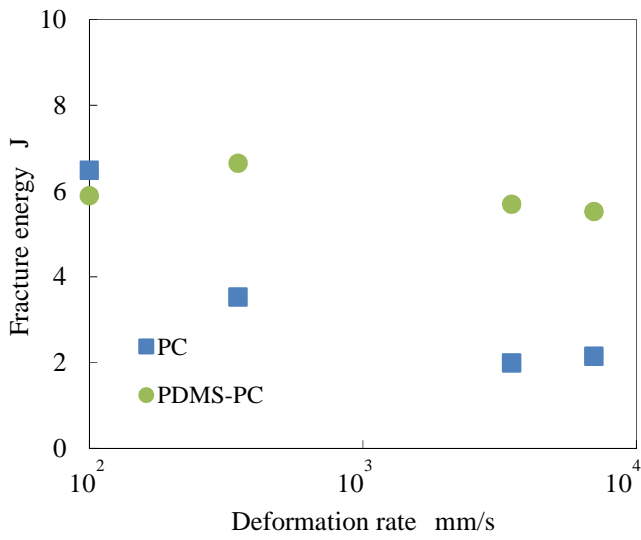
Fig. 3.13 SEM micrographs of PC and PDMS-PC fracture surface at the temperature 243K and the deformation rate 100mm/s.



(a) Test temperature 296K



(b) Test temperature 263K



(c) Test temperature 243K

Fig. 3.14 Fracture energy at the various temperatures as a function of deformation rate by high-speed tensile test.

3.5 結言

本章では、任意速度での衝撃試験が可能な高速引張試験法を用いることで、PC に PDMS を共重合することによる衝撃特性の試験温度と速度に対する変化を詳細に検証した結果、以下の結論を得た。

- (1) PC は延性/ぜい性遷移によって大幅な破壊エネルギーの低下を起こすが、その遷移条件は試験温度と引張速度の双方に依存している。
- (2) PDMS-PC は、本試験範囲の最大引張速度 7000mm/s、最低試験温度 243K においても破断ひずみの大幅な低下を生じることなく、破壊形態も延性状態を保つことで破壊エネルギーの低下を抑制している。
- (3) 上記の効果は柔軟なコモノマーである PDMS が低温・高速下でも良好な変形性を有しているため発揮されている。

第4章 動的応力集中とひずみ速度集中の解析による衝撃試験への時間温度換算則の適用

4.1 緒言

近年，樹脂材料は広く工業材料として使用されるようになり，その要求は多様化・高度化してきている．材料の強靱化に関連して，樹脂材料の強度は温度と速度によって変化するため，材料によっては特定の条件下で脆性破壊へと遷移する性質を考慮する必要がある [43] [44] [45]．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ため，実用上の問題となっている．PC，および PDMS-PC についても，第3章で述べたとおり，衝撃試験時の挙動は試験速度と温度の双方に依存性を示しており，単純な引張強度や衝撃強度のみでは設計指標として用いることが困難である．このように材料の物性値が時間と温度の双方に依存する場合の評価方法として，時間 - 温度換算則が挙げられる．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 [46]，クリープ特性の予測法として広く用いられ（例えば [47] [48] [49]，など），曲げ弾性率 [50] 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 [51] . 第 3 章の衝撃試験においても切欠き付試験片を用いていることから , 得られた結果について時間-温度換算則が適用できる可能性がある .

しかし , 応力集中がある切欠き底では部分的に高いひずみ速度が生じると考えられるため , 時間-温度換算則を適用するためには , まず切欠き底のひずみ速度を求める必要がある . 平滑材を用いた高速引張試験の場合 , 設定した引張速度 u/t (u : 変位 , t : 時間) に対するひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は試験長さ l から $\dot{\epsilon}=u/tl$ で求めることができる . 一方 , 切欠きを有する試験片の高速引張試験においては切欠き底の動的応力とひずみ速度を測定する場合 , 簡便な方法として切欠き底にひずみゲージを貼り測定を行う方法が用いられる . しかし , ひずみゲージではどうしてもゲージ幅の平均の値になってしまうため , 切欠き底で急激に大きくなる応力を正確に測定することは不可能である .

これまで , 動的応力集中については , 応力集中部の形状として円孔 [52] やだ円孔 [53] が考察され , 荷重としてステップ状荷重 [54] [55] やパルス状荷重 [55] [56] の研究がなされている . また , 衝撃問題に関する研究は展望 [57] [58] [59] にまとめられている . しかし , 切欠きを有する試験片の応力集中部において , 応力やひずみ速度集中に及ぼす境界条件や引張速度の影響を系統的にまとめた研究は見当たらない . そこで本章では有限要素法を用いて , 最近行われている樹脂材料切欠き試験片の高速引張試験を動弾性解析によってシミュレートし , 切欠き底の動的応力集中係数やひずみ速度集中係数を求め , 境界条件や引張速度との関係を調べた . なお , 実際の樹脂材料の衝撃強度を解析するには , その塑性変形を考慮した応力 - ひずみ関係を用いる必要

があるが、本研究では、まず高速引張試験における動的応力集中とひずみ速度集中の現象を明らかにするため弾性体を取り扱い、汎用有限要素法解析コード MSC.Marc Mentat 2005 を用いたシミュレーションを行った。試験片が動的荷重を受けるときに生じる応力振幅の減衰を表現するため、質量減衰係数 α と構造減衰係数 β をモーダル解析によって求めたものを使用した [60]。

また、得られたひずみ速度集中解析結果を用い、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-温度換算則の適用することで設計に活用可能なぜい性破壊指標を得ることを目的とした。

4.2 試験片と静的応力集中

本解析では材料として、樹脂材料中で最も高い衝撃特性をもつ材料のひとつであるポリカーボネートを対象とする。そのヤング率は $E=2.3\text{GPa}$ 、ポアソン比は $\nu=0.37$ である。図 4.1 に解析に用いた試験片の形状を示す。試験片は切欠き半径 $\rho=0.2\text{mm}$ 、 $\rho=0.03\text{mm}$ 、切欠き深さ $h=5\text{mm}$ 、切欠きの開口角度 90° の両側切欠きをもつ板状試験片である。 $\rho=0.2\text{mm}$ は一般にアイゾット・シャルピー試験で用いられる切欠き半径に近い値であり、 $\rho=0.03\text{mm}$ は製品のフィレット部での切欠き半径を想定している。実際の高速度引張試験は試験片端部を鉄鋼製チャック(試験片よりヤング率が 10^2 倍近く大きく、剛体と見なす)で固定し、もう一方の端部のチャックを一定速度で変位させるものである。図 4.2(a) (c)に切欠き半径 $\rho=0.2\text{mm}$ のモデル 1 $\rho=0.03\text{mm}$ のモデル 2 を示す。また、図 4.2(b) (d)にモデル 1, 2 の切欠き底の拡大図を示す。切欠き底の最小メッシュサイズ e はそれぞれ $e=\rho/243$ である。図 4.3 に解析モデル端部に与える境界条件を示す。

図 4.3(a)は剛体チャックにおける境界条件、(b)は一般的に用いられる均一引張応力の境界条件を示す。表 4.1 にこれら 2 種類の境界条件の違いが静的応力集中係数 K_{ts} に及ぼす影響を示す。ここでは有限要素法を用いて静的応力集中係数を求め、文献の近似式 [61]から算出した応力集中係数と比べて示す。表 1 よりチャックによる引張と均一引張応力における応力集中係数はほとんど変わりが無いといえる。また、表 4.1 より、図 4.2 のメッシュを用いた結果は、精度の高い体積法に準じる精度を有する近似式 [61]により算出した

応力集中係数に対して誤差 1%以内となっており，図 4.2 のモデル 1，2 は精度の高いメッシュであるといえる．以下の動的応力集中の解析では解析時刻幅も解析精度に関係するが，時刻幅を 1×10^{-6} 程度以下 [62]とすれば 3 桁程度以上の精度が得られることを確認した．

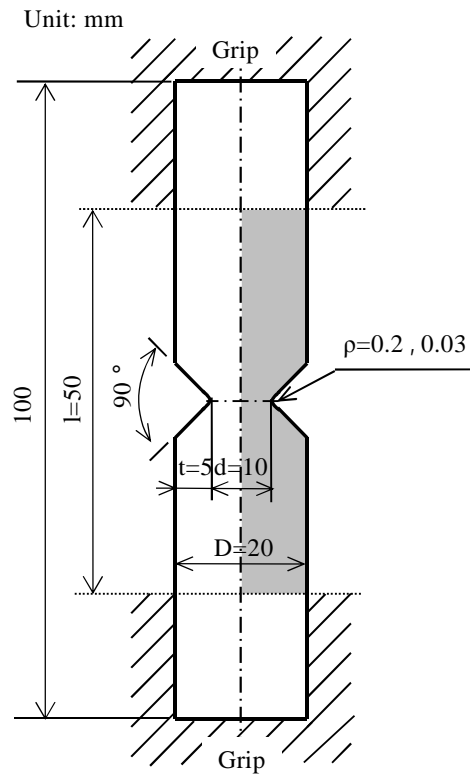
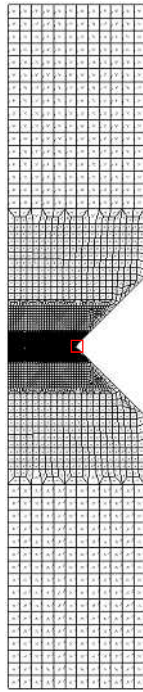
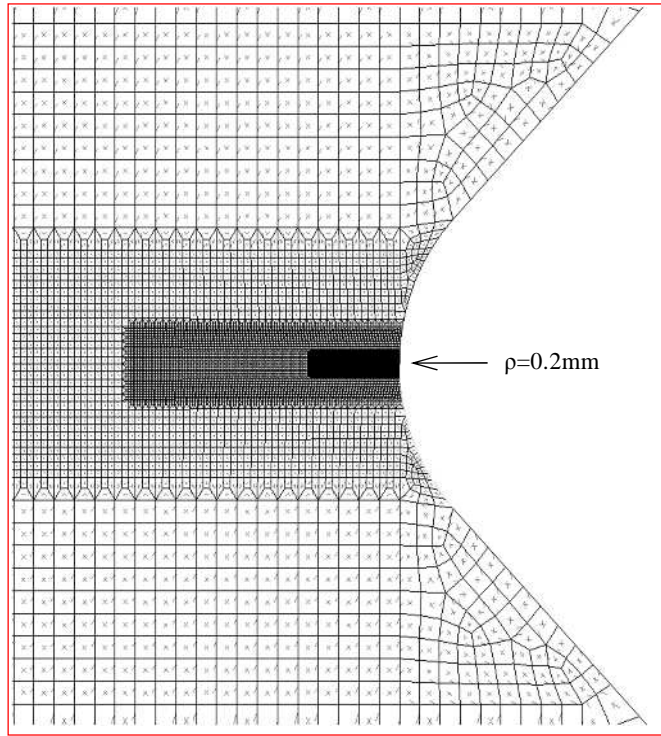


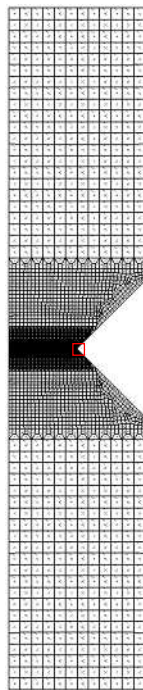
Fig. 4.1 Geometry of specimen



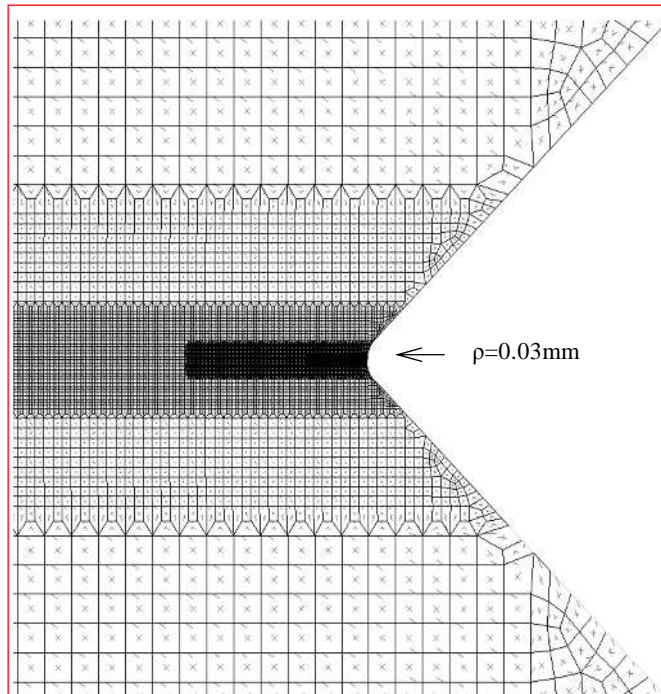
(a) Model 1



(b) Notch root detail in Model 1

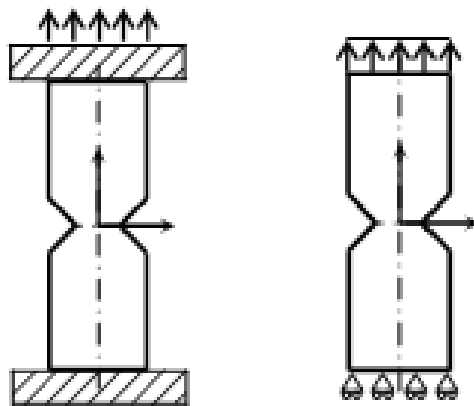


(c) Model 2



(d) Notch root detail in Model 2

Fig. 4.2 FEM model



(a)Grip tension (b)Simple tension

Fig. 4.3 Boundary conditions

Table 4.1 Static stress concentration factor K_{ts} by FEM

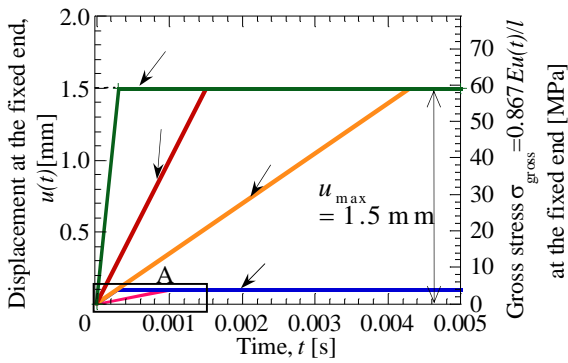
Notch (mm)	K_{ts} in Fig. 4.3(a)	K_{ts} in Fig. 4.3(b)	Reference for Fig.4.3(b) ⁽⁶⁰⁾
$\rho=0.2, h=5$	6.14	6.15	6.12
$\rho=0.03, h=5$	14.46	14.48	14.49

4.3 動的応力集中

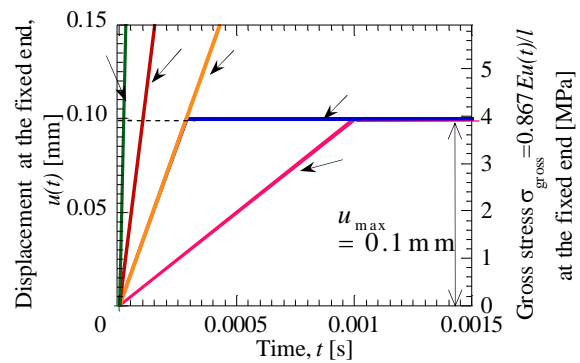
図 4.3(a)の境界条件で端部に与える強制変位 $u(t)$ と時間 t の関係を図 4.4 に示し、同時に端部における平均応力 σ_{gross} も示す。この端部の平均応力は解析によって得られた値であり、 $\sigma_{\text{gross}}(t) = 0.867E \cdot u(t)/l$ である。ここでは図 4.4 に示すように強制変位条件として 5 つの場合を考える。表 4.2 にそれぞれのケースにおける引張速度 u/t と最大変位 u_{max} および時間 t をまとめて示す。引張速度 $u/t = 5000 \text{ mm/s}$ は携帯電話等の製品の落下速度を想定しており、それ以下の引張速度 $u/t = 100 \text{ mm/s}$ 、 350 mm/s 、 1000 mm/s についても比較のために検討した。また、最大変位 $u_{\text{max}} = 1.5 \text{ mm}$ は実際的高速引張試験で脆性破壊を起こす伸びを想定しており、最大変位 $u_{\text{max}} = 0.1 \text{ mm}$ は破壊を生じない範囲の伸びを想定している。

図 4.5 にモデル 1 の切欠き底の動的応力 $\sigma_{yA}(t)$ と時間 t の関係、およびそれぞれのケースで生じる応力振動の拡大図を示す。図 4.5 に示すように切欠き底での応力は、端部に与える強制変位に対して直線的に増加し、端部が最大変位に達した時間とほぼ同時に最大値を示す。それぞれのケースにおける動的応力の最大値を最大動的応力 σ_{max} と定義する。動的応力は弾性波の効果で振動し、最終的にはそれぞれ静的な応力 σ_{st} に収束する。図 4.5(a)~(e)を比較すると引張速度が速くなるにつれ動的応力振動の振幅が大きくなっていることが分かる。また、図 4.5(b)と図 4.5(c)を比較すると、引張速度が等しいケースとにおいて、ケースは最大変位 u_{max} が 15 倍大きいにもかかわらず動的応力振動の振幅は等しい。そこで、それぞれのケースにおける切欠き

底での最大動的応力と静的な応力との差($\sigma_{\max}-\sigma_{st}$)に注目し、引張速度 u/t との関係を図 4.6 に示す。図 4.6 では最大変位 1.5mm として引張速度 $u/t=10^5, 10^6$ およびステップ荷重(引張速度 $u/t=\infty$)について行った追加計算結果も示す。図 4.6 に示すように高速引張試験の試験速度 $u/t = 5000\text{mm/s}$ では振幅($\sigma_{\max}-\sigma_{st}$)が引張速度に比例している。本解析で仮定したケース ~ における最大引張速度 5000mm/s は、携帯電話の落下する際を想定したもので、この程度の引張速度までは振幅が引張速度に比例して増加する。しかし、自動車などの衝突を想定した引張速度が $u/t = 10^5\text{mm/s}$ になるとひずみ速度は一定値へと収束していくことが明らかになった。これは応力波が音速で伝播することと関係している。



(a) Displacement vs. time



(b) Details of part A in Fig.4.4(a)

Fig. 4.4 Loading conditions

Table 4.2 Displacement u at the fixed end

	Case						
Condition	Maximum displacement	u_{\max}	0.1 mm $t=0.00100s$	0.1 mm $t=0.00029s$	1.5 mm $t=0.00429s$	1.5 mm $t=0.00150s$	1.5 mm $t=0.00030s$
	Tensile speed	u/t	100 mm/s $t<0.00100s$	350 mm/s $t<0.00029s$	350 mm/s $t<0.00429s$	1000 mm/s $t<0.00150s$	5000 mm/s $t<0.00030s$

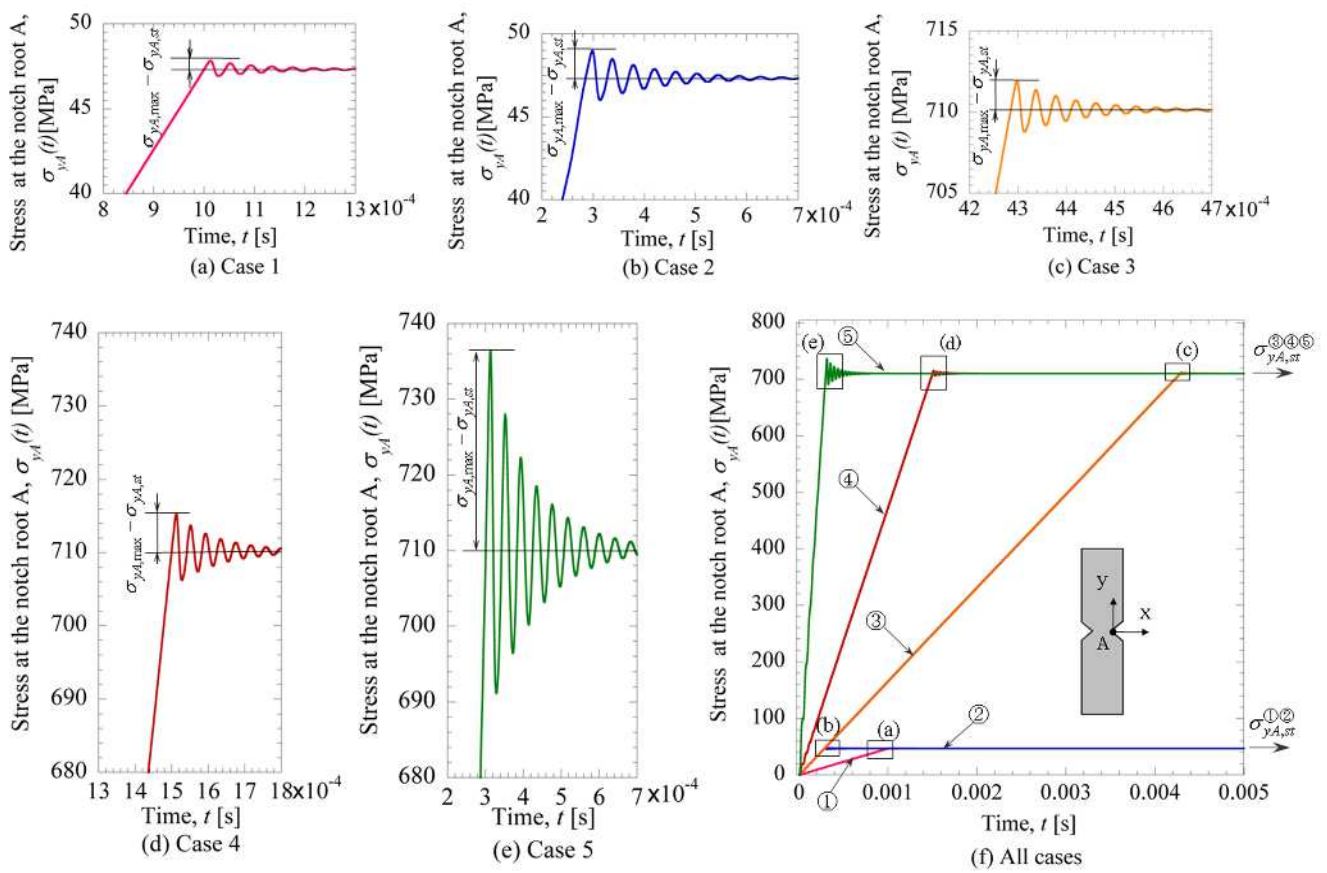


Fig. 4.5 Dynamic stress at notch root A for $\rho=0.2\text{mm}$

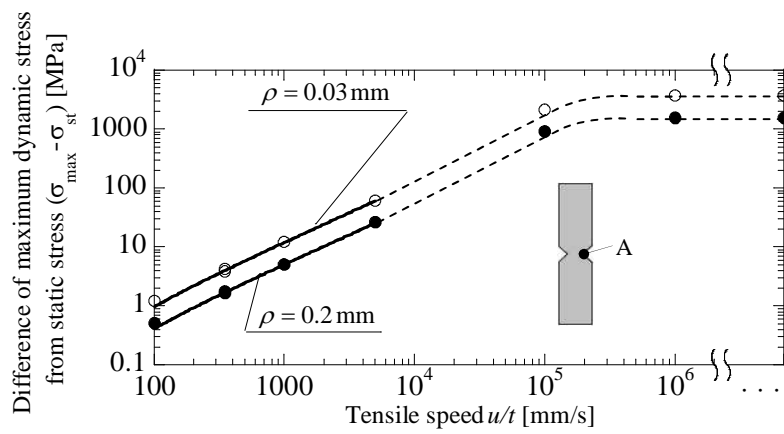
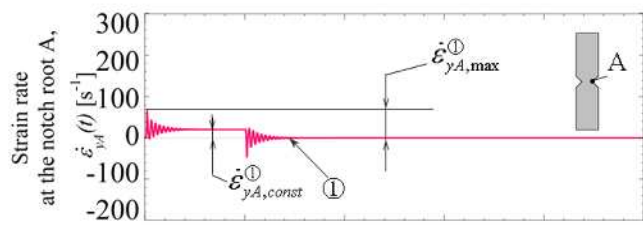


Fig. 4.6 Difference between the static and dynamic maximum stress concentration ($\sigma_{\max} - \sigma_{st}$) vs. tensile speed

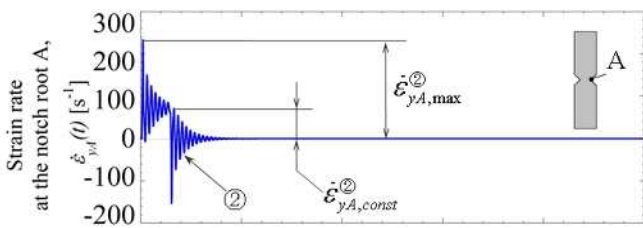
4.4 ひずみ速度集中について

~ のケースにおける $\rho=0.2\text{mm}$ の切欠き底のひずみ速度と時間の関係を図 4.7 に示す．図より，ひずみ速度は荷重を与えると同時に最大のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\max}$ を生じ振動する．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，一定の値へと収束し，引張速度が 0 になる(最大変位 u_{\max} で固定する)とひずみ速度は振動し 0 に収束する．ここで図 4.7(b)と図 4.7(c)を比較すると，引張速度の等しいケース と において，ケース は最大変位 u_{\max} が 15 倍大きいにも拘わらず，切欠き底の最大ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\max}$ と収束ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\text{const}}$ が等しい値を示す．よって，ひずみ速度は最大変位に依存せず引張速度によって決まることが分かる．また，荷重を加え始めの際のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{yA}(t)$ の振動の形態と，荷重が最大値に達した際に生じる振動の形態は全く同じである．なお図示していないが $\rho=0.03\text{mm}$ の切欠きに関しても $\rho=0.2\text{mm}$ と同様に切欠き底のひずみ速度は引張速度のみによって決まり， $\rho=0.2\text{mm}$ に対して $\rho=0.03\text{mm}$ の切欠き底の最大ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\max}$ は 2.33 倍大きい．また，最大ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\max}$ は収束ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\text{const}}$ の 3.21 倍である．ここで図 4.8 に切欠き半径 $\rho=0.2\text{mm}$ ， $\rho=0.03\text{mm}$ のそれぞれのケースにおける最大ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\max}$ および収束ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\text{const}}$ の引張速度 u/t との関係を示す．図 4.8 では最大変位 1.5mm として引張速度 u/t 5000mm/s およびステップ荷重(引張速度 $u/t=\infty$)について行った追加計算結果も示す．図 4.8 に示すように高速引張試験の試験速度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 u/t 10^5mm/s になるとひずみ速度は一定値へと収束していく．このような図 4.8

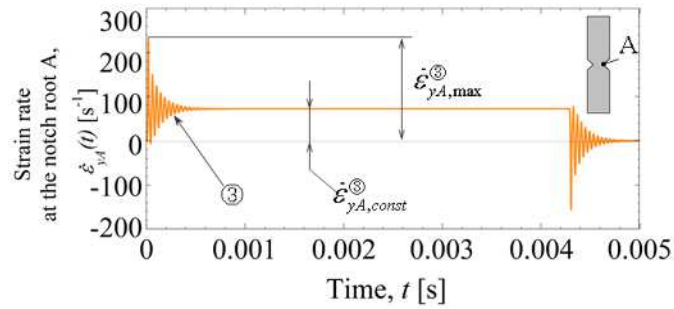
の傾向は図 4.6 と類似している .



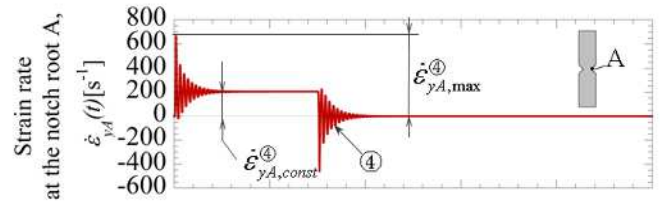
(a) Case 1



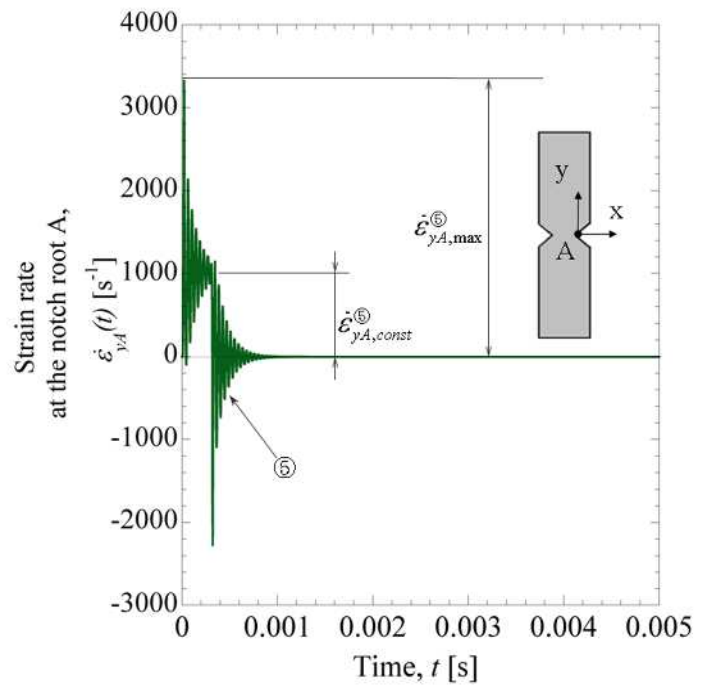
(b) Case 2



(c) Case 3



(d) Case 4



(e) Case 5

Fig. 4.7 Strain rate at notch root A for $\rho=0.2\text{mm}$

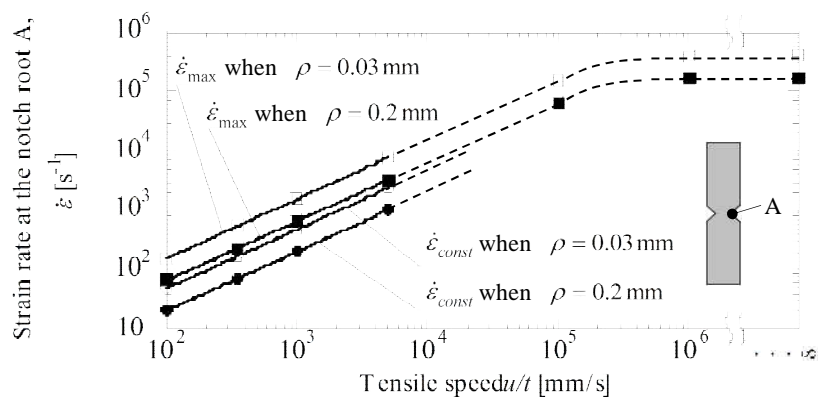


Fig. 4.8 Maximum strain rate and converged strain rate vs. tensile speed

4.5 最小断面の応力分布とひずみ速度分布

4.5.1 動的応力集中係数

最大動的応力 $\sigma_{yA}(t)=\sigma_{\max}$ が発生した時間 t における最小断面の最大動的応力分布を図 4.9 に示す．ここでは，ケース ， ， を比べて示す．図 4.9(a) と図 4.9(b)を比較すると，ケース と では引張速度は等しいが最大変位 u_{\max} が異なるため応力分布は大きく異なることがわかる．また図 4.9(b)と図 4.9(c)を比較すると，ケース と では最大変位は等しいが引張速度が異なるため応力分布は多少異なる．

これは図 4.6 に示したように引張速度 u/t が速くなると $(\sigma_{\max} - \sigma_{st})$ が大きくなり最大動的応力 (σ_{\max}) が変化するためである．つぎに動的応力集中係数 K_{td} を $K_{td}(t)=\sigma_{yA}(t)/\sigma_{nom}(t)$ と定義する．図 4.9 より， $\rho=0.2\text{mm}$ では $\sigma_{yA}(t)/\sigma_{nom}(t)=6.14$ となり，全てのケースで一致する．また $\rho=0.03\text{mm}$ においても $\sigma_{yA}(t)/\sigma_{nom}(t)=14.48$ となり，動的応力集中係数 $K_{td}(t)$ は全てのケースで一致する．これより最小断面における平均動的応力に対する切欠き底の動的応力の比，すなわち，動的応力集中係数 $K_{td}(t)$ が引張速度や最大変位によらず常に一定であることが分かる．図 4.10(a) に， $\rho=0.03\text{mm}$ ， 0.2mm の切欠き底の動的応力 $\sigma_{yA}(t)$ の時間変化と最小断面の平均応力 $\sigma_{nom}(t)$ の時間変化を比べて示す．図 4.10(b)に，任意の時間 t における K_{td} を示す．これより最小断面における平均動的応力に対する切欠き底の動的応力の比，すなわち，動的応力集中係数 $K_{td}(t)$ が時間によらず常に一定であることが分かる．これは切欠き底の応力 $\sigma_{yA}(t)$ と最小断面の平均応力 $\sigma_{nom}(t)$ が同様の周期で振動しているためである．

また $\rho=0.2\text{mm}$ における動的応力集中係数 $K_{td}(t)=6.14$ は表 1 の静的応力集中係数 $K_{ts}=6.12$ [61] に対して計算誤差の範囲で等しい。 $\rho=0.03\text{mm}$ における動的応力集中係数 $K_{td}(t)=14.48$ も表 4.1 の静的応力集中係数 $K_{ts}=14.49$ [61] に対して計算誤差の範囲で等しい。 よって、切欠き底で最大応力を求める場合、直接切欠き底で測定する必要はなく、最小断面上の中央部での平均的な応力が分かれば静的応力集中係数 K_{ts} を用いて算定することができる。

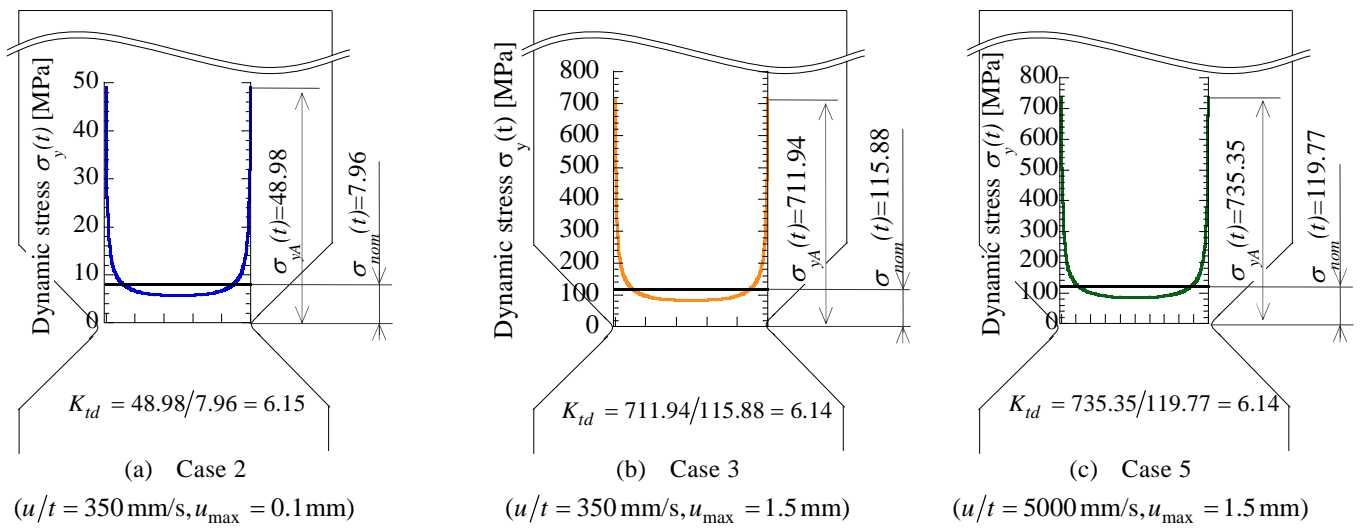
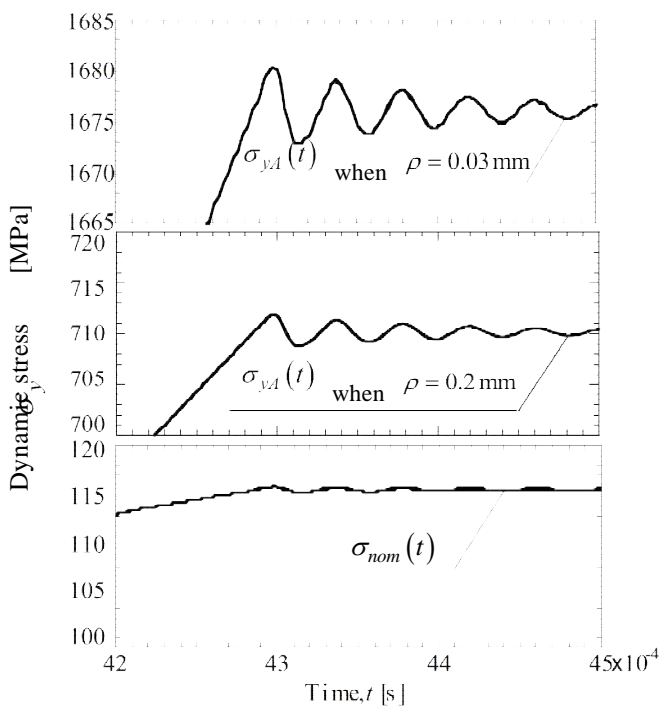
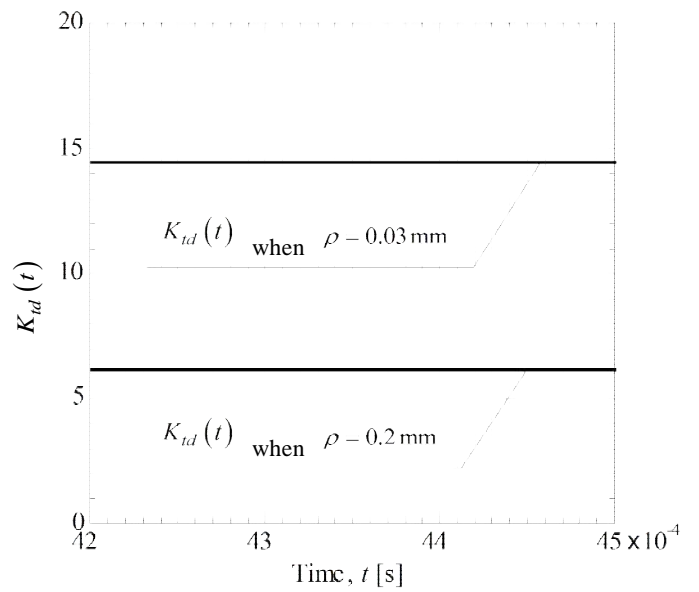


Fig. 4.9 Dynamic stress distribution along minimum section when the maximum dynamic stress appears for $\rho=0.2\text{mm}$



(a) Maximum dynamic stress and nominal dynamic stress.



(b) Dynamic stress concentration factor.

Fig. 4.10 Constancy of dynamic stress concentration factor.

4.5.2 ひずみ速度集中係数

荷重軸方向に最大ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{yA}(t) = \dot{\varepsilon}_{\max}$ が発生した時間 t における最小断面の最大ひずみ速度分布を図 4.11 に示す。図 4.11(a)と図 4.11(b)を比較すると、最大変位 u_{\max} は異なるが引張速度 u/t が等しいためひずみ速度分布は等しい。図 4.11(b)と図 4.11(c)を比較すると、最大変位 u_{\max} は等しいが引張速度 u/t が異なるためひずみ速度分布は異なる。これは第 4.4 節で述べたように、ひずみ速度は最大変位にかかわらず引張速度に依存するためである。

次に、ひずみ速度集中係数 $K_{t\varepsilon}(t)$ を $K_{t\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon}_{yA}(t) / \dot{\varepsilon}_{\text{nom}}(t)$ として定義する。図 4.11 より、 $\rho = 0.2\text{mm}$ では $K_{t\varepsilon}(t) = 8.65$ となり、全てのケースで一致する。また $\rho = 0.03\text{mm}$ においても $K_{t\varepsilon}(t) = 20.8$ となり、ひずみ速度集中係数 $K_{t\varepsilon}(t)$ が全てのケースで一致する。つまり、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であるひずみ速度集中係数 $K_{t\varepsilon}(t)$ は、引張速度に拘わらず切欠き形状で決まる値である。

図 4.12(a)に、任意の時間 t における $\rho = 0.03\text{mm}$ 、 0.2mm の切欠き底のひずみ速度と最小断面の平均ひずみ速度を示す。図 4.12(b)に、任意の時間 t における $K_{t\varepsilon}(t)$ を示す。図 4.12(b)より、 $K_{t\varepsilon}(t)$ が時間によらず常に一定であることが分かる。よってひずみ速度に関しても動的応力と同様、最小断面の中央で測定すれば切欠き底の最大ひずみ速度が確定する。

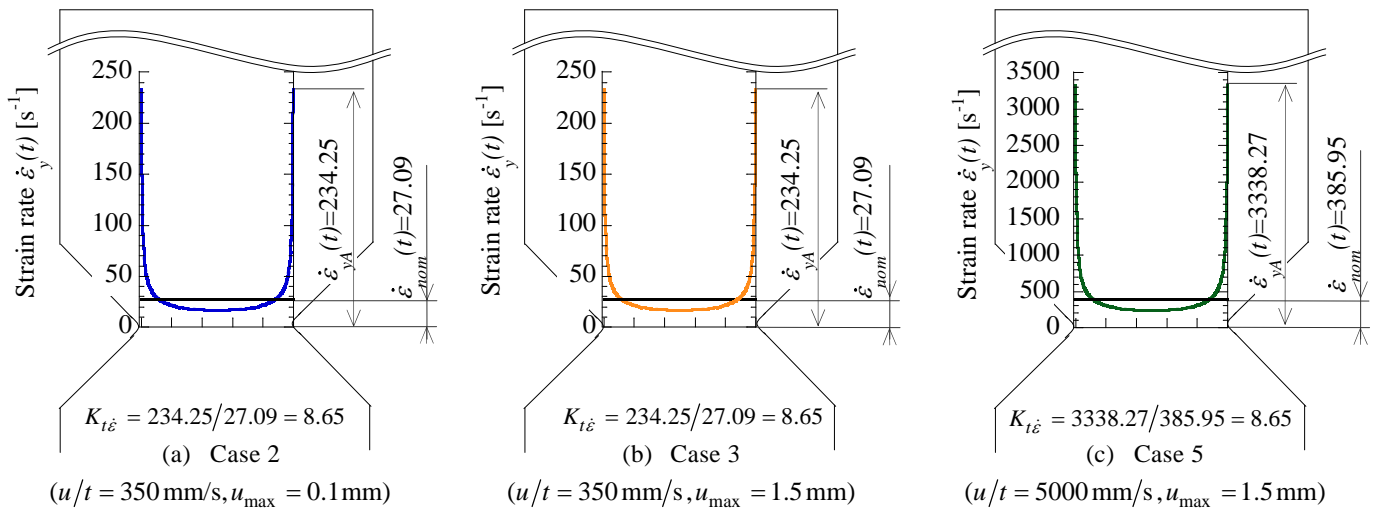
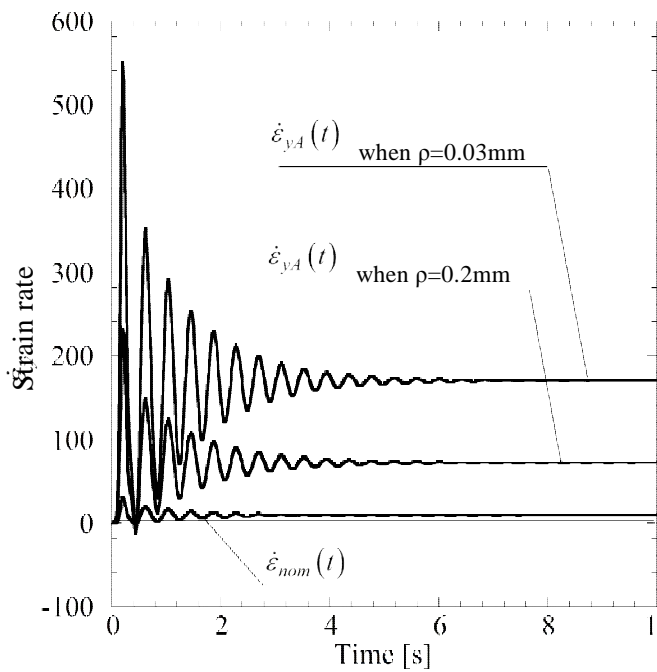
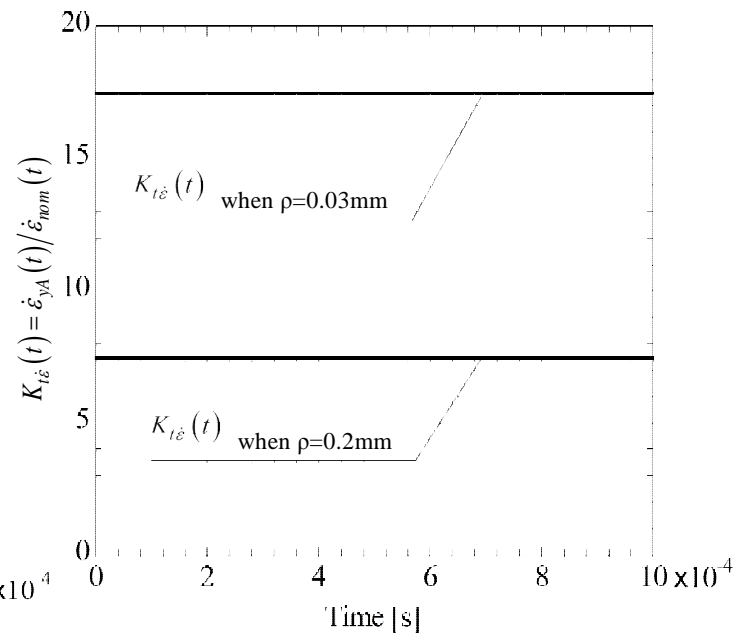


Fig. 4.11 Strain rate distribution along minimum section when the maximum strain rate appears for $\rho=0.2$ mm.



(a) Maximum strain rate and nominal strain rate



(b) Strain rate concentration factor

Fig. 4.12 Constancy of strain rate concentration factor.

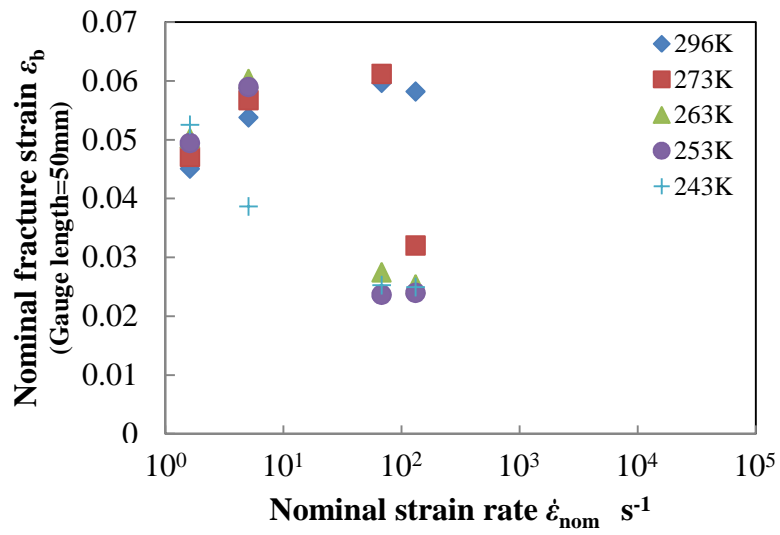
4.6 切欠き試験片の破断ひずみ変化への時間 - 温度換算則の適用

3 章にて実施した高速引張試験時の各温度における破断ひずみ（破断時の変位量 / ゲージ長さ=50mm）と公称ひずみ速度の関係を図 4.13 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。切欠き試験片では応力集中と同時に，ひずみ速度集中も発生するため，前節までの動的数値解析により得られたひずみ速度集中係数 $K_{t\epsilon}=8.72$ を用い，衝撃試験の各温度における破断ひずみと切欠き底ひずみ速度（変位量 / ゲージ長さ=50mm）の時間変化量 \times ひずみ速度集中係数 $K_{t\epsilon}$ ）の関係とした結果を図 4.14 に示す。切欠き底のひずみ速度とすることで，各プロットはひずみ速度集中係数 $K_{t\epsilon}$ 分だけ高速側へシフトする。さらに図 4.14 を基に，296K 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 4.15 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。両材のマスターカーブは，換算ひずみ速度

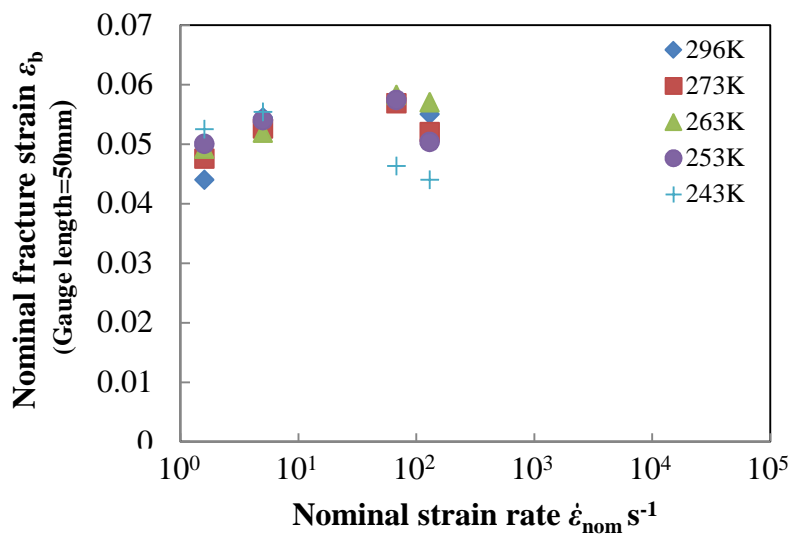
$10^3/s$ 程度までは降伏応力が大きくなることで破壊ひずみも増加しているが、PC では換算ひずみ速度 $10^3/s$ 程度を境としてぜい性破壊へ急激に遷移し、破断ひずみが極端に低下している。これは、ひずみ速度の増加に伴って大きくなる降伏応力がクレイズ形成応力を上回り、クレイズを伴うき裂生成・進展が先行してぜい性破壊へ遷移したためと考えられる。それに対し、PDMS-PC では換算ひずみ速度が $10^3/s$ を超えると破断ひずみが低下を始めているものの、ぜい性破壊への完全な遷移には至っていない。本研究に用いた高速引張試験機では測定範囲の限界に達しているため、切欠き半径の小さい試験片を用いて換算ひずみ速度がより高速となる試験を実施することで遷移領域が確認可能と推定される。また、マスターカーブを作成した際の両材のシフトファクター a_T と温度の逆数との関係を図 4.16 に示す。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 [63] に従うと考えられる。

$$\ln a_T = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (4.1)$$

ここで、 C_1 と C_2 は定数であり、 T_0 は基準温度である。 $T_0=296K$ としたときのそれぞれの値は、PC では 0.71 と 63.4、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。



(a) PC



(b) PDMS-PC

Fig. 4.13 Relationship between nominal fracture strain and nominal strain rate at various temperatures of PC and PDMS-PC by high-speed tensile test.

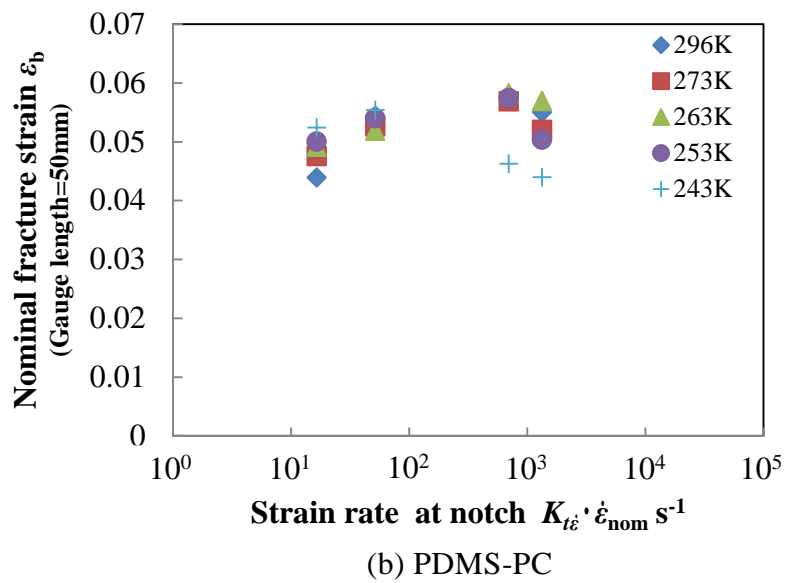
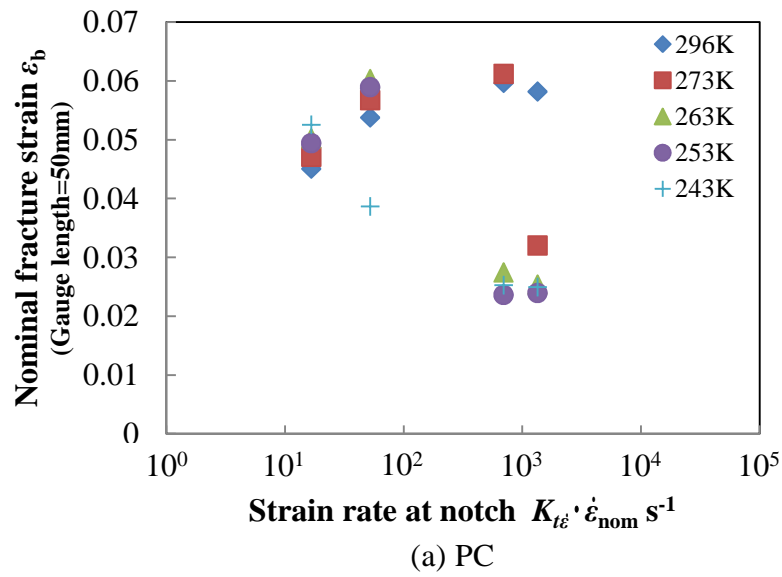
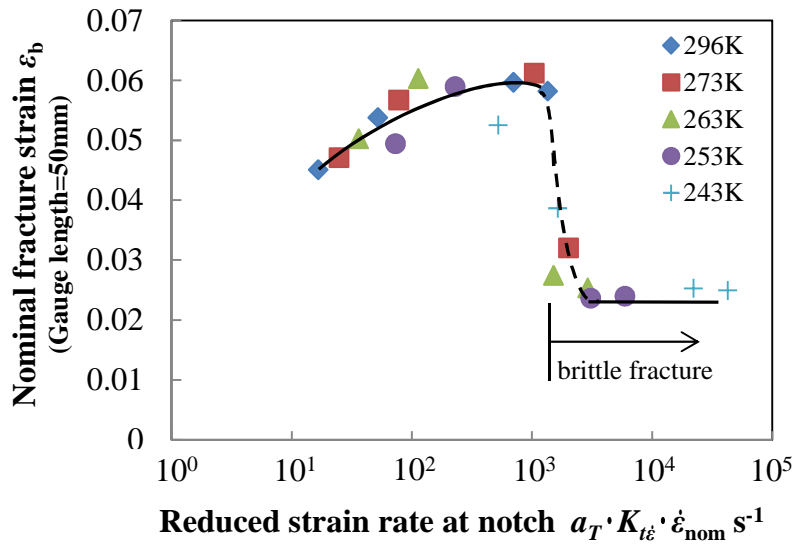
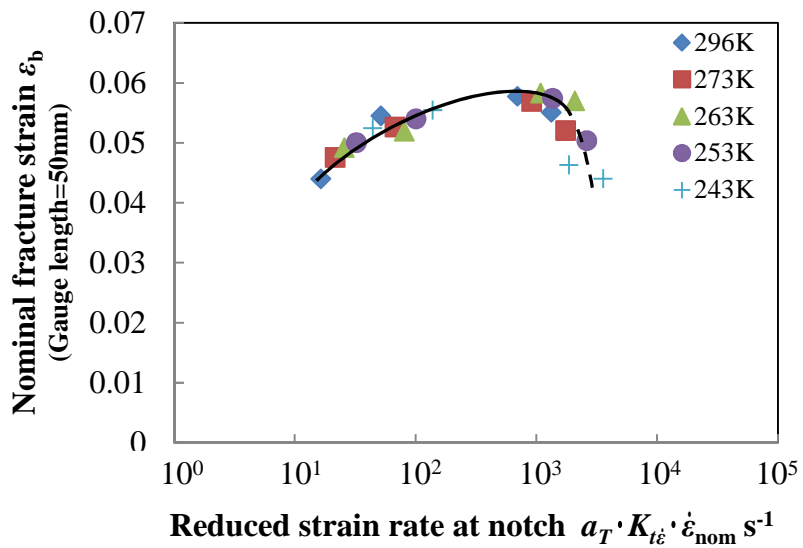


Fig. 4.14 Relationship between nominal fracture strain and notch root strain rate at various temperatures of PC and PDMS-PC by high-speed tensile test.



(a) PC



(b) PDMS-PC

Fig. 4.15 Master curves of the nominal fractured Strain of PC and PDMS-PC by high-speed tensile test, referenced to 296K.

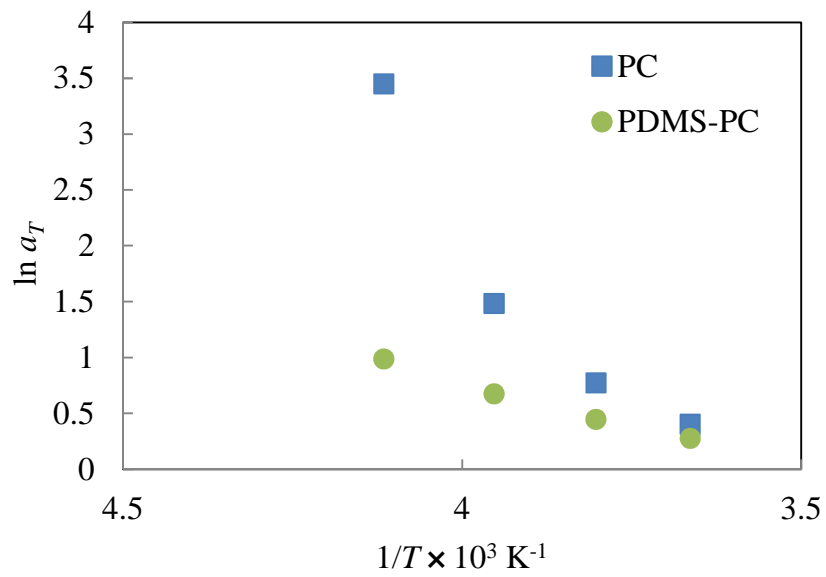


Fig. 4.16 Temperature dependence of time-temperature shift factor for nominal fracture strain of PC and PDMS-PC by high-speed tensile test.

4.7 結言

本章では，試験速度と温度の双方に依存性を示す衝撃特性について，設計に活用可能なぜい性破壊指標を得ることを目的とした．まず高速引張試験における動的応力集中とひずみ速度集中の現象を明らかにするため弾性体を取り扱い，有限要素法を用いた動的シミュレーションを行った．また，得られたひずみ速度集中解析結果を用い，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結果，以下の結論を得た．

- (1) ひずみ速度集中係数 $K_{tc}(t)$ は，引張速度に拘わらず切欠き形状で決まり，すべての時間において常に一定値を示す．
- (2) 動的応力集中係数 $K_{td}(t)$ は，静的応力集中係数 K_{ts} と計算誤差の範囲で等しく，すべての時間において引張速度や最大変位によらず常に一定値を示す．
- (3) 切欠き底のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と動的応力の振幅 ($\sigma_{max} - \sigma_{st}$) は，通常の高速度引張試験で用いる引張速度の範囲 ($u/t = 5000\text{mm/s}$) で，引張速度に比例する．
- (4) PC および PCMS-PC とともに切欠き底のひずみ速度と破断ひずみの関係に対して時間-温度換算則が成立する．これよりマスターカーブを作成することで広範囲のひずみ速度域ならびに温度域に対応する形状に依存しない延性/ぜい性破壊の予測を可能にした．
- (5) 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シフトファクター a_T は WLF 式に従う．また，PDMS-PC の a_T 値は PC の a_T 値と比較

して、温度に対する変化が小さいので、本試験の速度・温度範囲において衝撃特性の変化が少ない安定した材料であると言える。

第 5 章 PDMS 共重合による静的 ,動的強度の両立

5.1 緒言

前章までの検討により ,PC を使用する上での実用上の問題点である強度・弾性率の絶対値の低さ ,および低温域における衝撃特性の低下をそれぞれ改良した材料に対して ,その特性を詳細に検証すると共に強化機構を解明した .しかし ,GF を複合化することによって静的な強度・弾性率と疲労特性は向上するものの ,PC のようにマトリクス自体が高い衝撃特性を有する場合にはその衝撃強度を低下させてしまうことが問題となる [64] . PC 同様に高い衝撃性を有するポリプロピレン(polypropylene , 以下 PP)をマトリクスとした GFPP に対しては ,軟質なスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体(styrene-ethylene-butylene-styrene :SEBS)をブレンドしたものをマトリクスとし ,この SEBS をマレイン酸で変性させてガラス繊維との反応性を持たせることで耐衝撃性を付与し ,静的強度と動的強度の両立を図った研究 [65] なども為されているが ,ゴム成分を添加することにより引張強度や弾性率はある程度低下してしまう .

第 3 章にて速度・温度依存性も含めた衝撃特性の向上効果が明確となった PDMS-PC は ,共重合により PC の主骨格中にガラスと類似構造である Si-O 鎖を持っている .このため ,GF やカップリング剤として塗付されたシラン剤が形成したシロキサン結合(Si-O-Si)との親和性が高く ,GFPC に対して Izod 衝撃強度が向上することが見出されている [66]ものの単一の試験速度による評価であり ,また ,疲労強度について詳細に検討した研究は為されてい

い．

そこで本章では静的強度である引張強度・弾性率と動的強度である衝撃強度と疲労強度の両立性を詳細に検証するため，PDMS-PC をマトリクスとして使用し，GF を複合化した材料について，高速引張試験法による詳細な衝撃特性評価を実施すると共に，疲労特性と損傷機構の関係について，第 2 章により得られた GFPC および GFPC-EP の結果とも比較しながら検証した．

5.2 実験方法

供試材には、マトリクスとして PC、PC に EP を 2wt% 添加した PC-EP および PDMS を 5wt% 共重合した PC-PDMS の 3 種を用いた。強化繊維にはガラス短繊維（E ガラス、アミノシラン処理、直径 13 μ m）を用い、熔融混練によって GF を 30wt% 複合化した GF 強化 PC ペレットを作製した。ペレットをインラインスクリー式射出成形機（東芝機械製 IS100EN）により、シリンダー温度 553K、金型温度 353K の成形条件にて、図 5.1(a) に示す $\rho=0.2$ mm、深さ 5mm、開口角度 90° の両側切欠きを持つ板状試験片、および図 5.1(b) に示す JIS1 号ダンベル試験片へ加工した。材料組成と機械的特性を表 5.1 に示す。

切欠き試験片は、油圧サーボ型高速引張試験機（鷺宮製作所製 TS-4000）により試験温度 243、296K にて引張速度 100、350、3500、7000mm/s の 4 水準とした変位制御引張衝撃試験に供した。

ダンベル試験片は、室温大気中にて、電気油圧サーボ型疲労試験機（島津製作所製 EHF-EB100KN-20L）を用いた応力比 $R=0$ の正弦波荷重、周波数 5Hz の荷重制御疲労試験に供した。疲労試験中の剛性低下挙動を比較するため、試験片平行部にクリップゲージを取り付け、応力振幅 $\sigma_a = 20, 25, 30, 35$ MPa（最大応力 $\sigma_{\max} = 40, 50, 60, 70$ MPa）の 4 水準にてオシロスコープを使用した応力-ひずみ計測を行い、繰返しに伴う剛性変化を測定した。疲労試験後の破壊状態は、マイクロスコープ（HiROX 製 KH-7700）、および四酸化オスミウムを蒸着後に走査型電子顕微鏡（KEYENCE 製 VE-7800、以下 SEM）を用いて観察した。

また，母材のき裂進展特性を評価するため，マトリクスとして用いている PC および PDMS-PC のペレットを用い疲労試験用試験片と同条件にて， $150 \times 150 \times 2\text{mm}$ の平板を作成し，図 5.1(c)に示す形状へ加工した試験片を用い，室温大気中， $R=0$ の正弦波荷重，周波数 3Hz の荷重制御疲労試験を行った．応力拡大係数範囲 ΔK を $2.0 \sim 0.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ まで 0.1 ずつ低下させながら随時試験を中断してき裂長さを測定し，進展速度を評価した．き裂長さは移動式実体顕微鏡（Nikon 製 SMZ1500）を用い，応力拡大係数の計算は次式に示す等方性材料の中央き裂平板の式を用いた [67]．なお， ΔK として全範囲を採用し，式中の記号はそれぞれ， a :き裂半長， w :板幅半長， σ :負荷応力， K_{\max} ：最大応力拡大係数， K_{\min} ：最小応力拡大係数である．

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot F(\xi) \quad (5.1)$$

$$F(\xi) = \left(1 - 0.025\xi^2 + 0.06\xi^4\right) \sqrt{\sec\left(\frac{\pi\xi}{2}\right)} \quad (5.2)$$

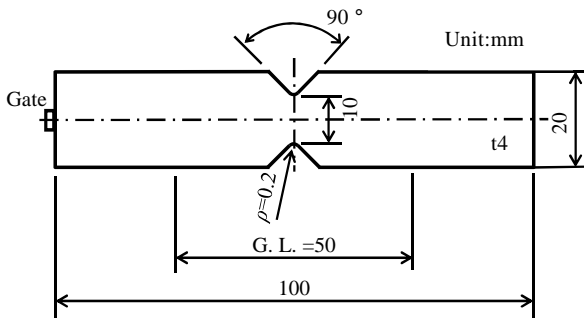
$$\xi = \frac{a}{w} \quad (5.3)$$

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (5.4)$$

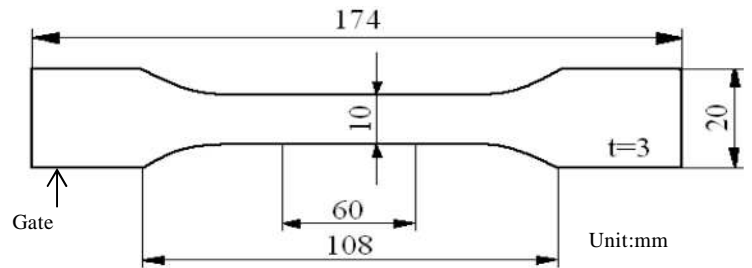
また，材料内部の損傷状態を観察するため，GF 含有量を 0.1wt%として，図 5.1(b)に示すダンベル試験片を作製して疲労試験に供し，所定の繰返し数で試験を中断して内部損傷の観察を行なった．観察には，図 5.2 に示すように，透過照明を用いることで試験片内部の損傷を黒い影として可視化させ，損傷の発生・進展過程を移動式実体顕微鏡により観察した．

Table 1 Material composition and Mechanical properties.

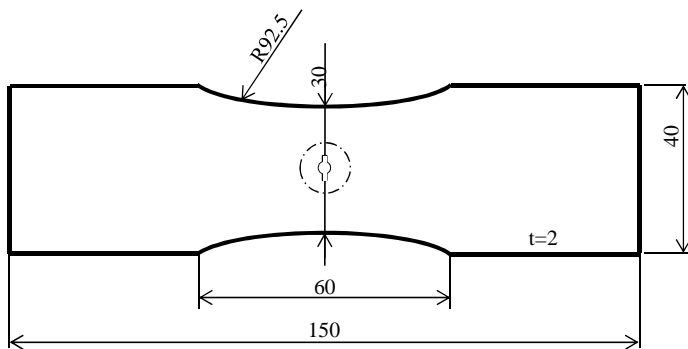
material	PC content wt%	GF content wt%	EP content wt%	PDMS content wt%	Stress at break σ_b MPa	Stiffness E GPa	Strain at break ϵ_b %	Fatigue crack propagation rate, Fig. 5.11 $\Delta K=1$ m/cycle
PC	100	0	0	0	73	2.3	111	3×10^{-8}
PDMS-PC	95	0	0	5	65	2.1	109	7×10^{-8}
GFPC	70	30	0	0	129	7.3	2.6	-
GFPC-EP	68	30	2	0	144	7.6	2.8	-
GFPDMS-PC	66.5	30	0	3.5	126	7.1	2.8	-



(a) Shape of double-edge-notched specimen for impact test.



(b) Shape of dumbbell specimen for tensile and fatigue test.



(c) Shape of specimen for fatigue crack propagation rate test.

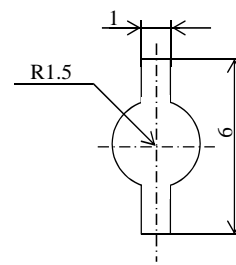


Fig. 5.1 Shape of specimens

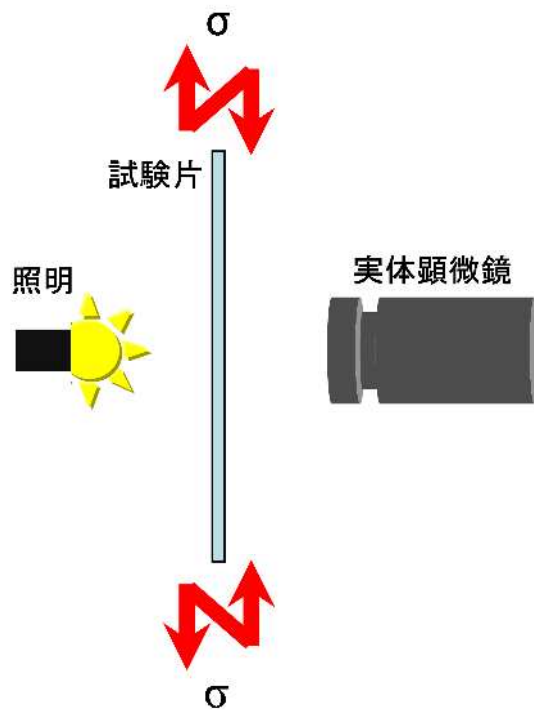


Fig. 5.2 Observation method of damage process.

5.3 材料の引張および衝撃特性

GFPDMS-PC の引張試験における応力 - ひずみ曲線を第 2 章で得られた GFPC ,GFPC-EP と共に図 5.3 に示す .GFPDMS-PC の結果を基準となる GFPC の応力 - ひずみ曲線と比較すると , 弾性率がわずかに低下しているものの , 破断ひずみ ϵ_b は 1 割程度の向上している . また , GFPC-EP のような弾性限度の向上効果は得られていないことがわかる . これは , 共重合された PDMS が軟質な成分であるため , 複合則に基づいて弾性率はわずかに低下するものの , PDMS の高い変形性によって破断ひずみが増加したものと推定される .

図 5.4 に試験温度 296K と 243K で実施した衝撃試験における GFPC , GFPC-EP と GFPDMS-PC の破壊エネルギー値の速度依存性をまとめた結果を示す . 図中には , 3 章で得られた PC のみの結果も合わせて示しているが , GF を複合化した 3 種の材料では PC と比較して大幅な破壊エネルギーの低下が認められる . これは , GF による補強効果により表 5.1 に示す通り破断強度と弾性率が大幅に向上する代わりに , 破断ひずみは大幅に低下し , ぜい性的な挙動になることを反映している . GF を複合化した材料を比較すると , GFPC-EP および GFPDMS-PC は GFPC に対して破壊エネルギーが約 1.5 倍程度の値となっており , 衝撃強度の向上効果が認められる . また , GFPC-EP では試験温度 243K の試験速度 3500mm/s を超える高速域において破壊エネルギーの低下傾向を示し始めて GFPC に近い値となってくるが , GFPDMS-PC では同領域においても破壊エネルギーの低下挙動を示していない . これは , 第 3 章にて述べた PDMS の低温・高速領域でも変形性を保つ特性が GF を複合

化した後にも発揮されているためと考えられる。

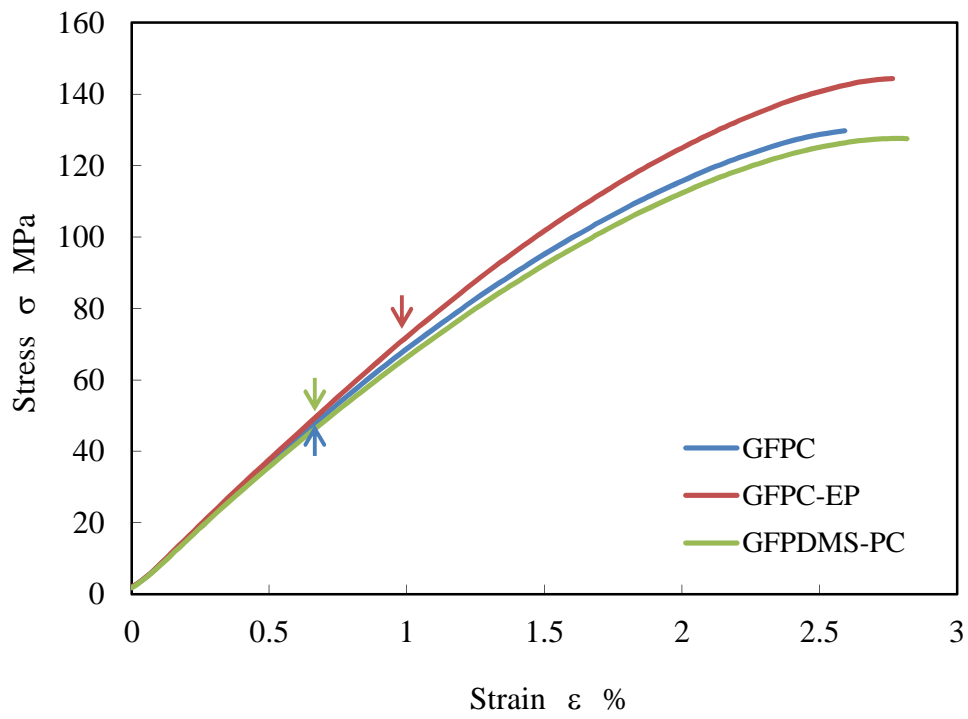
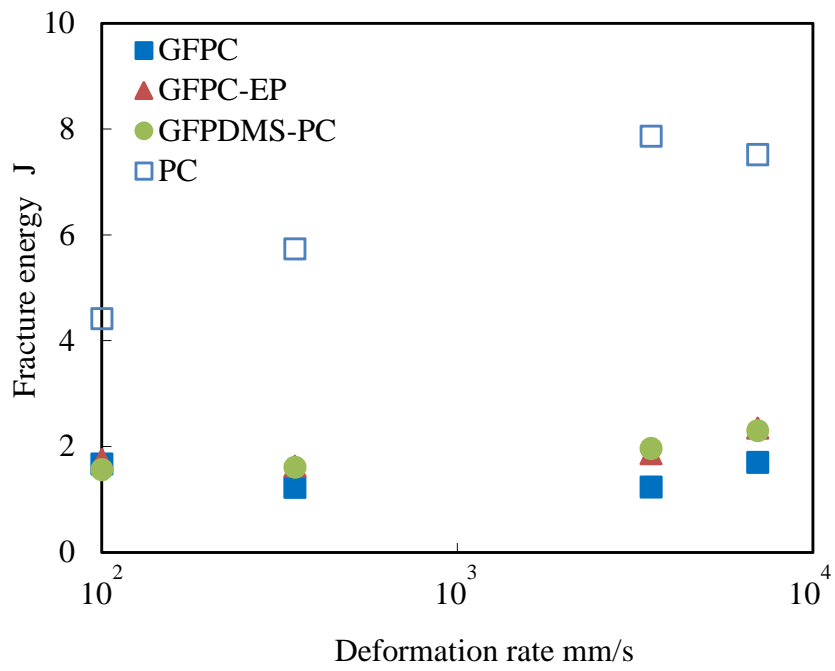
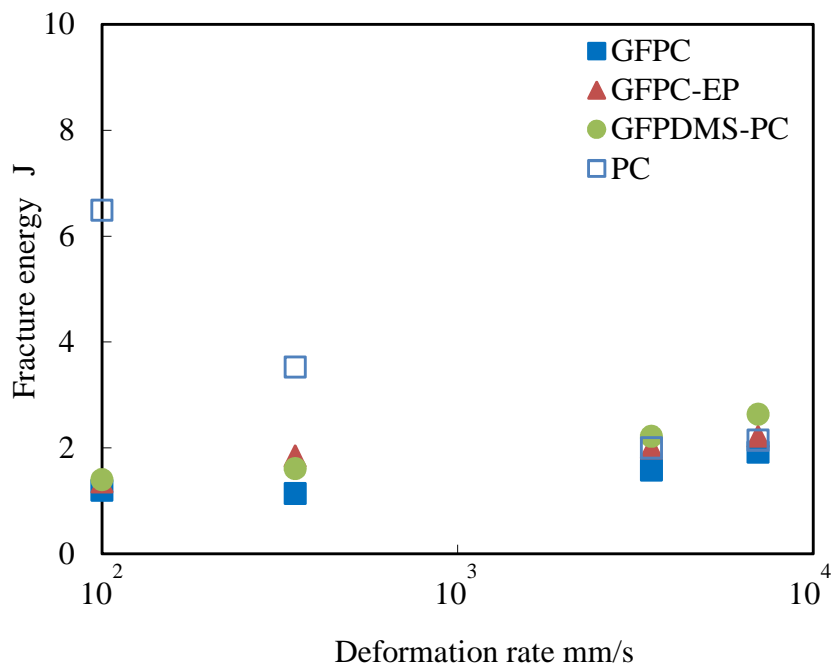


Fig. 5.3 Stress-Strain curves of GFPC, GFPC-EP and GFPDMS-PC.



(a) Temperature 296K



(b) Temperature 243K

Fig. 5.4 Fracture energy at temperature 296K and 243K as a function of deformation rate by high-speed tensile test.

5.4 材料の疲労特性

GFPDMS-PC について疲労試験結果の応力 - 破断繰返し数線図を図 5.5 に示す。なお、図中には第 2 章で実施した GFPC および GFPC-EP を合わせて示している。GFPC と比較し、GFPDMS-PC では疲労強度が全体的に低い傾向がみられる。これは、表 5.1 に示した材料特性からも分かるように、GFPC に比べ GFPC-PDMS のき裂進展速度が大きい事との関連が考えられる。これらの考察については、次節で述べる。

図 5.6 に GFPDMS-PC の高応力 ($\sigma_{\max} = 70\text{MPa}$) における疲労試験後の試験片について、マイクロスkoopによるマクロ観察を実施した結果を示す。図より、GFPDMS-PC では第 2 章で述べた GFPC と比較して凹凸の激しい破面となっていることがわかる。次に、試験片表面付近の破面について、SEM 観察を実施した結果を図 5.7 に示す。GFPDMS-PC では多少の引き抜けを起こした GF が認められるものの、き裂面とほぼ同一の面にき裂発生源とみられる GF 端部が存在しており、また多数の段差を確認することができる。この破面様相は第 2 章で述べた GFPC-EP と同様の傾向であり、GFPDMS-PC も GF の端部から発生した分布き裂が連結することで破面を形成していると推定される。これは、共重合されている PDMS が改質材としての効果も発揮し、樹脂/繊維界面の強度を向上させることで、GF の引き抜けを抑制したことが関係していると考えられる。

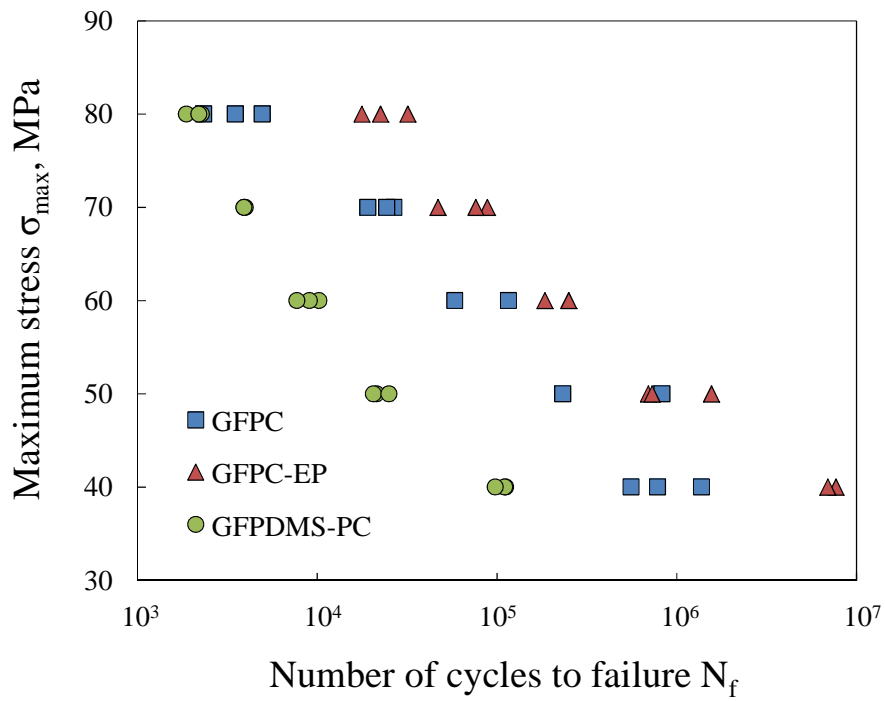


Fig. 5.5 S-N curves of fatigue test at stress rate $R=0$ and frequency $f=5\text{Hz}$.

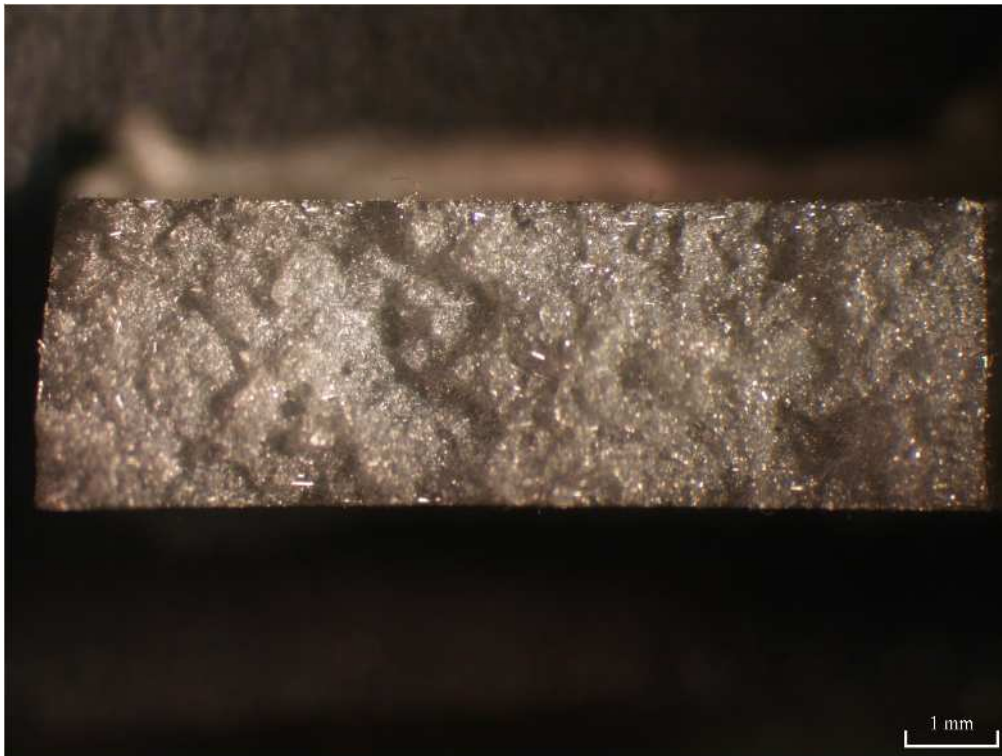


Fig. 5.6 Microscope micrographs of fracture surfaces of fatigue test.
($\sigma_{\max}=70\text{MPa}$).

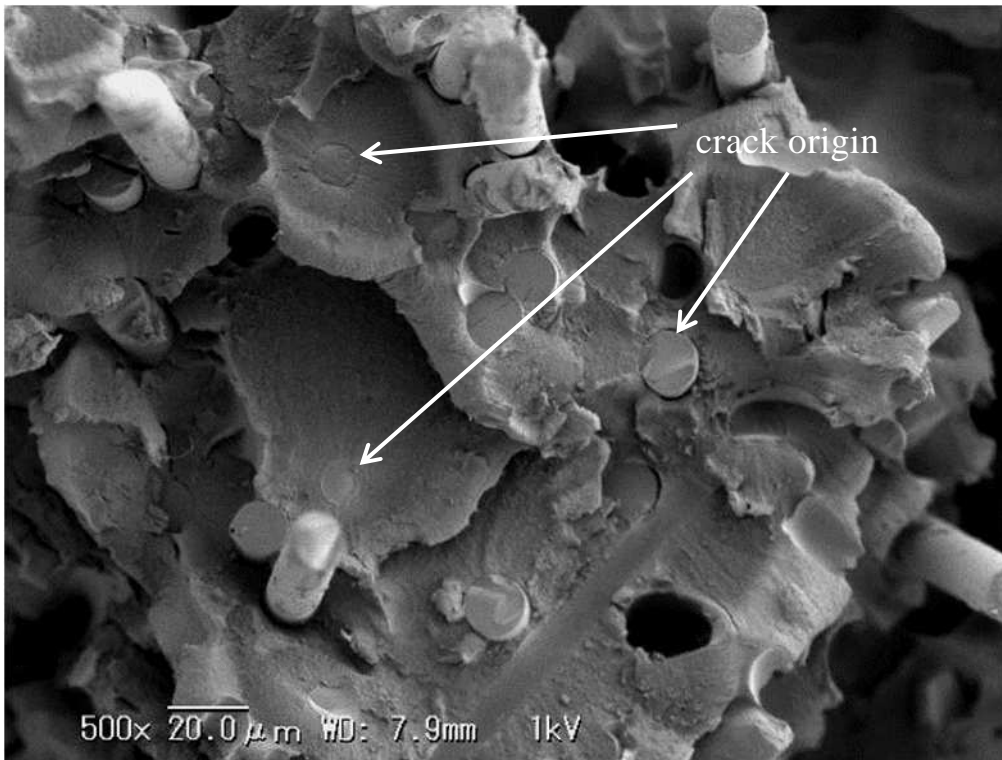


Fig. 5.7 SEM micrographs of fracture surfaces of fatigue test. ($\sigma_{\max}=70\text{MPa}$).

5.5 損傷機構に与える各種要因の考察

5.5.1 GF 界面の接着強度について

GF 含有量を 0.1wt% としたモデル材を用い，応力振幅 $\sigma_a=10\text{MPa}$ の疲労負荷を与えた際の GF 周辺の損傷過程観察結果を図 5.8 に示す。GF/PDMS-PC では， $n/N_f=0.02$ のごく初期段階で GF 端部を起点とした剥離が発生しているものの $n/N_f=0.8$ に至っても界面に沿った剥離の進展を確認することはできず，第 2 章で述べた GF/PC-EP と同様の損傷挙動を示した。

この結果から GF/PDMS-PC も GF/PC-EP 同様，GF による補強効果は破断時まで維持されているが，端部もしくは破断した GF が分布き裂の発生起点となっていると考えられる。そこで，樹脂/繊維界面の改質効果を定量的に把握するため，GF0.1wt% の試験片を引張試験により破断させ，臨界繊維長 L_c の実測を試みた。引張破壊後の試験片内部を観察した結果を図 5.9 に示す。GF/PC-PDMS では界面が剥離せず，破断した GF が多く観察された。破断した GF のうち荷重軸方向と一致したものについて，破断繊維長さ l を実測し，次式を用いて L_c ，および界面せん断強度 τ_f を算出した [38]。

$$\tau_f = \frac{\sigma_f d}{2L_c} \quad (5.5)$$

$$L_c = \frac{4}{3} l \quad (5.6)$$

ここで，GF の破断応力を $\sigma_f=2940\text{MPa}$ ，直径を $d=13\mu\text{m}$ とし，得られた結果を表 5.2 に示す。なお，表中には第 2 章で実施した GF/PC および GF/PC-EP の結果を合わせて示している。この表より，GF/PC-PDMS も τ_f が 80.9MPa ，

L_c が $256\mu\text{m}$ となっており，GFPC-EP ほどではないが，GFPC に対して界面強度が大きく向上していることが分かる．このことから，GFPC-EP 同様，GFPDMS-PC においても界面強度の向上が疲労損傷過程における界面剥離の抑制効果を発揮していると考えられる．

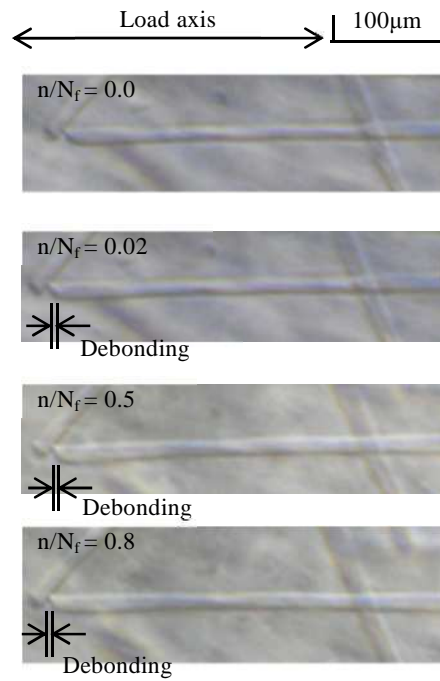


Fig.5.8 The damage process of fatigue test of GFPDMS-PC.

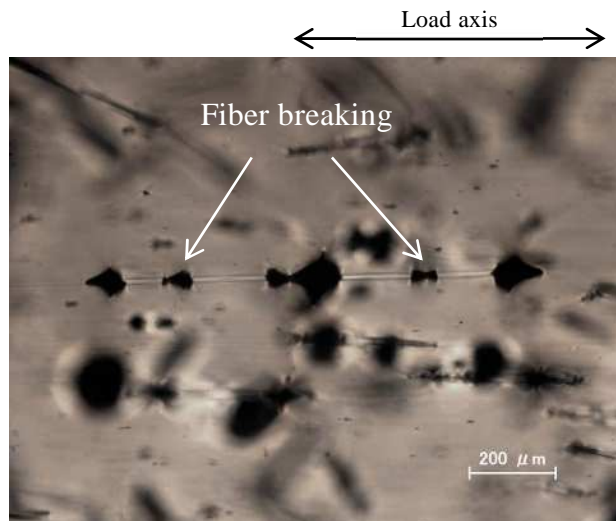


Fig.5.9 Optical microscope micrographs of the fiber fracture state after tensile test.

Table 5.2 Critical fiber length and interfacial shear strength estimated by formulas (5.5) and (5.6).

	Critical fiber length		Interfacial shear strength
	μm		MPa
GFPC*	590		32.4
GFPC-EP	Ave.	223	91.4
	S.D.	54	25.6
GFPC-PDMS	Ave.	255	80.9
	S.D.	68	24.7

* Expected data from reference 39.

5.5.2 GF の界面剥離と分布き裂の進展について

第 2 章でも述べた通り，疲労特性の違いは，界面強度変化による樹脂/繊維界面で起こる剥離損傷の進行と分布き裂の発生・連結挙動に起因し，樹脂/繊維界面の剥離損傷により GF の荷重負担長さが減少，もしくは GF 端部からの分布き裂によりマトリクスの荷重負担断面積が減少するため，材料全体としては剛性が低下すると推定される．そこで GFPC-DMS-PC についても疲労試験中の剛性低下挙動をクリップゲージにより測定し，剛性保持率と破断繰返し数比の関係を整理した結果を図 5.10 に示す．なお，剛性保持率は破断寿命の 5% 時の剛性を K_0 として計算し，第 2 章で実施した GFPC および GFPC-EP の $\sigma_{\max} = 70\text{MPa}$ の結果を合わせて示している．GFPC-PDMS は GFPC-EP と同様に引き抜けが起こりにくいにもかかわらず，繰返しに伴って剛性が徐々に減少することが確認された．前述のとおり，剛性が低下する原因は GF の剥離もしくはマトリクスへのき裂進展と考えられることから，引き抜けが起こりにくい GFPC-DMS-PC は，GF 端からの分布き裂発生と進展が疑われる．そこで，GFPC-EP と GFPC-DMS-PC の高応力 ($\sigma_{\max} = 70\text{MPa}$) 疲労試験後の破面について，広範囲の SEM 観察を行った結果を図 5.11 に示す．両材とも多数の段差を形成しているが，GFPC-EP ではいくつかの GF 端から $100\mu\text{m}$ 程度の分布き裂を形成しているのに対して，GFPC-DMS-PC ではほとんどの GF 端をき裂の起点として円形状の分布き裂が $30 \sim 50\mu\text{m}$ 程度まで単独で進展し，周囲のき裂と連結していることが確認された．次に，両材のマトリクスとなる PC および PDMS-PC について，き裂進展速度を測定した結果を図 5.12 に

示す．ややバラつきがあるものの，PC と比較すると PDMS-PC のき裂進展速度が速くなっており，き裂進展抵抗が低くなっていることが明確となった．

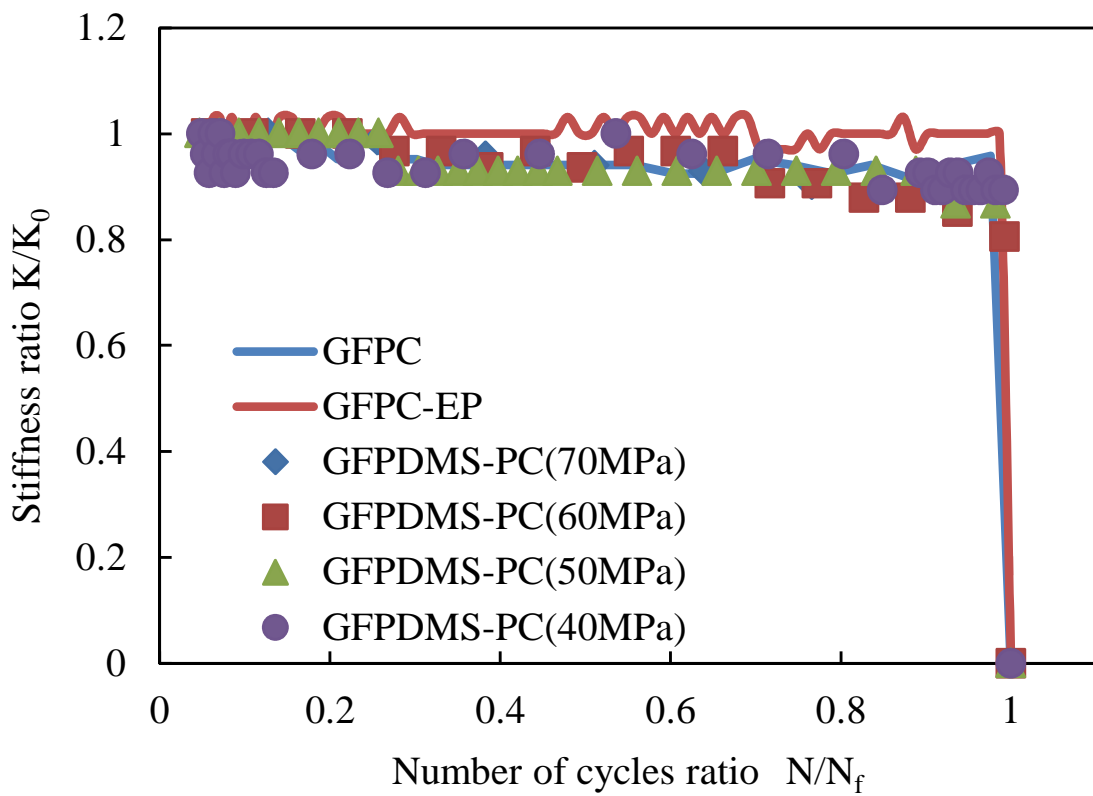
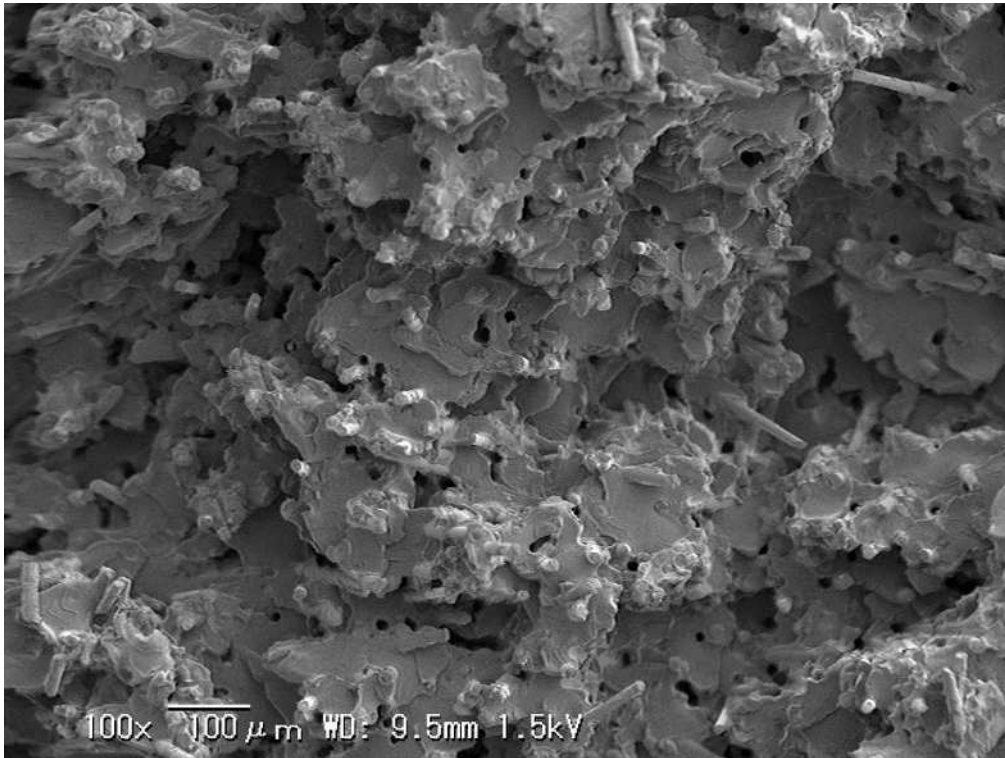
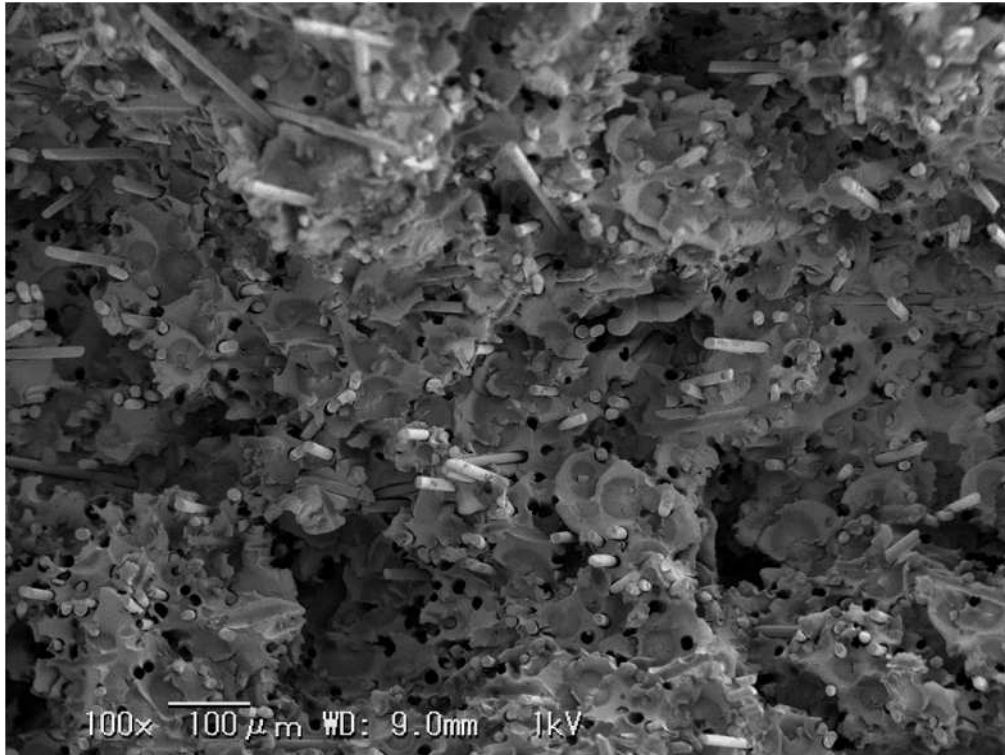


Fig. 5.10 Stiffness ratios of fatigue test at stress rate $R=0$ and frequency $f=5\text{Hz}$.



(a) GFPC-EP



(b) GFPDMS-PC

Fig. 5.11 SEM wide area observation images of the fracture surfaces of fatigue test.
($\sigma_{\max}=70\text{MPa}$)

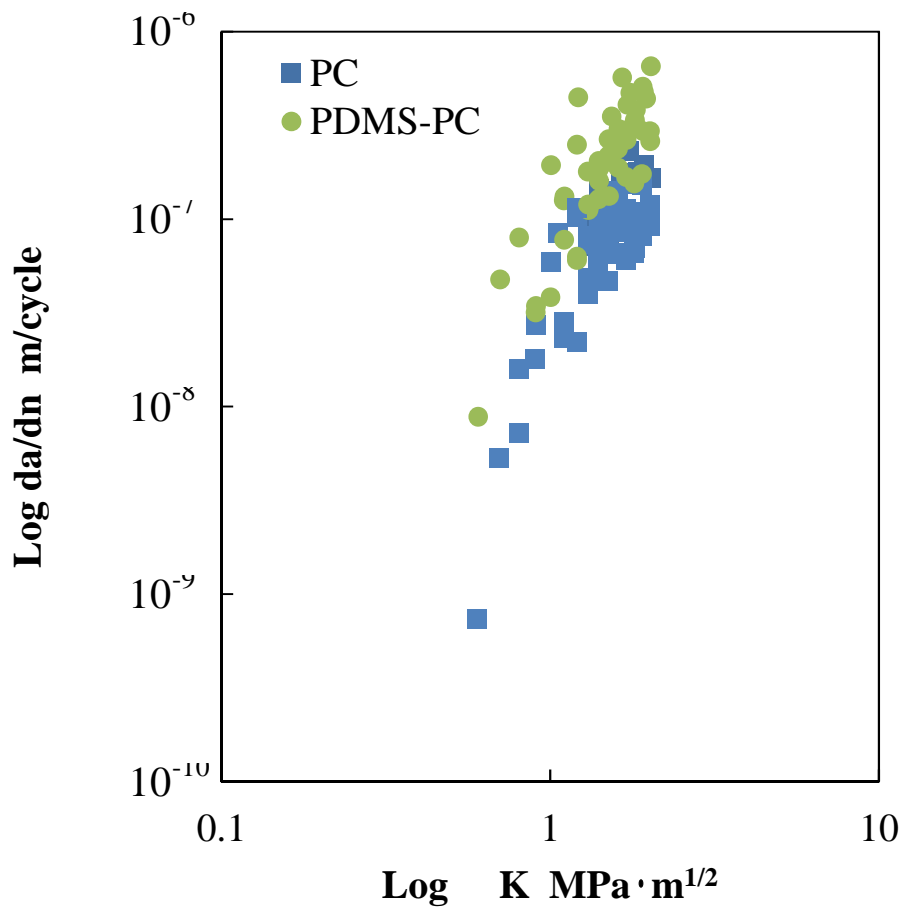


Fig. 5.12 Fatigue crack propagation rate of PC and PDMS-PC matrix as a function of stress intensity factor range.

5.6 破壊寿命の比較について

これらの結果と前節までに得られた疲労特性および界面強度の違いから、各材料における高応力振幅域の疲労破壊過程は図 5.13 に示すように考えることができる。なお、図中の N は繰返し数であり、 $N_1 < N_2 < N_3$ である。まず、GFPC は界面強度が弱いことから、「界面剥離>GF 端のき裂」によって損傷の進行が支配されるため主き裂型の破壊過程となり、特に高応力域では多数の GF が剥離を生じて実質的に荷重を負担する GF の長さが減少し、剛性保持率が低下する。次に、GFPC-EP は界面強度が強く「GF 端のき裂>界面剥離」によって損傷の進行が支配され分布き裂型の破壊過程となるが、き裂進展速度が遅く、界面剥離も生じない。よって周囲のき裂との連結も破断直前までほとんど起こらないため GF 端のき裂による剛性保持率の低下はほとんど生じず、疲労寿命も GFPC と比較して向上する。最後に、GFPDMS-PC も界面強度が強いため「GF 端のき裂>界面剥離」によって損傷の進行が支配され分布き裂型の破壊過程となるが、マトリクスのき裂進展抵抗が低いため、PC と比較して 2 倍以上の速度でき裂が成長する。このため、複数の GF 端き裂が連結し、実質的に荷重を負担するマトリクスの断面積が減少するため剛性保持率の低下が生じ、疲労寿命も GFPC と比較して低下する。

	N_1	N_2	N_3
GFPC	 debonding GF		 main crack
GFPC-EP	 crack GF		
GFPC-PDMS	 crack GF		

Fig. 5.13 Fatigue damage models at high stress amplitude of GFPC, GFPC-EP and GFPC-PDMS.

5.7 結 言

本章では静的強度である強度・弾性率と動的強度である衝撃強度と疲労強度を両立した材料として期待される，通常の PC よりも耐衝撃性が高い PDMS-PC をマトリクスとした GF 複合材料の強度特性と損傷機構の関係について，第 2 章により得られた GFPC および GFPC-EP の結果とも比較しながら検証した．その結果，以下の結論を得た．

- (1) GFPC-EP および GFPC-DMS-PC は GFPC に対して破壊エネルギーが約 1.5 倍程度の値となり，衝撃強度の向上効果が認められる．
- (2) GFPC-DMS-PC では試験温度 243K の試験速度 3500mm/s を超える高速域においても破壊エネルギーの低下挙動を示さない．
- (3) 疲労損傷は，樹脂/繊維界面で起こる剥離損傷挙動とそれに次いで生じる主き裂の進展，もしくは繊維端部からの分布き裂の発生・連結挙動に支配されており，界面強度の大きさによって変化する．
- (4) 各材料の疲労破壊機構は，GFPC は主き裂型，GFPC-EP と GFPC-DMS-PC は分布き裂型であったが，破断繰返し数は GFPC-EP > GFPC > GFPC-DMS-PC という結果を得た．
- (5) GFPC-DMS-PC の破断繰返し数の低下は，マトリクスのき裂進展抵抗が PC と比較して低下するため，GF 端のき裂が進展・連結し易いことに起因している．

第 6 章 結 論

PC は衝撃特性に優れ、透明性や耐燃性を併せ持つため、これらの特徴を活かしたバランスの良い材料として電気電子分野や OA 分野のみならず、光学分野や自動車分野など様々な用途で使用されているが、実用上の問題として強度・弾性率の絶対値の低さ、および低温域における衝撃特性の低下が挙げられる。

本論文では、これらの問題点を改良するために近年開発が進められている、PC と類似構造であるビスフェノール A を主骨格に持つ EP を界面改質材として添加した GF 強化 PC、およびシリコン化合物の一種でありシロキサン結合を持つ軟質なモノマー成分である PDMS を共重合した PDMS-PC について、その特性を詳細に検証すると共に強化機構を解明するために種々の検討を行った。

以下に各章で得られた結果を示す。

第 2 章では、GFPC における樹脂/繊維界面および繊維端の微視的な損傷に着目し、破壊過程のメカニズム解明と界面強度の変化が破壊過程に及ぼす影響について検討した結果、次の知見を得た。

- (1) 引張負荷、疲労負荷共に、損傷は繊維端部の剥離を起点として発生し、
それ続く繊維界面への剥離進展を経て破壊に至る。
- (2) GFPC に対して、EP を添加して樹脂/繊維界面を改質することにより、
大幅な界面せん断強度 τ_f の向上効果が得られる。

(3)上記の改質効果により、樹脂/繊維界面に沿った剥離の進展が抑制され、引張強度および破断繰返し数が大幅に向上し、本試験範囲においてはGFPC系での限界強度に達する。

(4)EPはGF外周に偏在しており、界面強度向上に寄与すると考えられる。

第3章では、任意速度での衝撃試験が可能な高速引張試験法を用いることで、PCにPDMSを共重合することによる衝撃特性の試験温度と速度に対する変化を詳細に検証した結果、次の知見を得た。

(1)PCは延性/ぜい性遷移によって大幅な破壊エネルギーの低下を起こすが、その遷移条件は試験温度と引張速度の双方に依存している。

(2)PDMS-PCは、本試験範囲の最大引張速度7000mm/s、最低試験温度243Kにおいても破断ひずみの大幅な低下を生じることはなく、破壊形態も延性状態を保つことで破壊エネルギーの低下を抑制している。

(3)上記の効果は柔軟なコモノマーであるPDMSが低温・高速下でも良好な変形性を有しているため発揮されている。

第4章では、まず高速引張試験における動的応力集中とひずみ速度集中の現象を明らかにするため弾性体を取り扱い、有限要素法を用いた動的シミュレーションを行った。また、得られたひずみ速度集中解析結果を用い、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-温度換算則を適用し、設計に活用可能なぜい性破壊指標を得ることを試みた結果、次の知見を得た。

- (1) ひずみ速度集中係数 $K_{\text{te}}(t)$ は、引張速度に拘わらず切欠き形状で決まり、すべての時間において常に一定値を示す。
- (2) 動的応力集中係数 $K_{\text{td}}(t)$ は、静的応力集中係数 K_{ts} と計算誤差の範囲で等しく、すべての時間において引張速度や最大変位によらず常に一定値を示す。
- (3) 切欠き底のひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ と動的応力の振幅 ($\sigma_{\text{max}} - \sigma_{\text{st}}$) は、通常の高速度引張試験で用いる引張速度の範囲 ($u/t = 5000\text{mm/s}$) で、引張速度に比例する。
- (4) PC および PCMS-PC とともに切欠き底のひずみ速度と破断ひずみの関係に対して時間-温度換算則が成立する。これよりマスターカーブを作成することで広範囲のひずみ速度域ならびに温度域に対応する延性/ぜい性破壊の予測を可能にした。
- (5) 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シフトファクター a_T は WLF 式に従う。また、PDMS-PC の a_T 値は PC の a_T 値と比較して、温度に対する変化が小さいので、本試験の速度・温度範囲において衝撃特性の変化が少ない安定した材料であると言える。

第 5 章では静的強度である強度・弾性率と動的強度である衝撃強度と疲労強度を両立した材料として期待される、通常の PC よりも耐衝撃性が高い PDMS-PC をマトリクスとした GF 複合材料の強度特性と損傷機構の関係について 第 2 章により得られた GFPC および GFPC-EP の結果とも比較しながら検証した。その結果、次の知見を得た。

- (1) GFPC-EP および GFPDMS-PC は GFPC に対して破壊エネルギーが約 1.5

倍程度の値となり，衝撃強度の向上効果が認められる．

- (2) GFPDMS-PC では試験温度 243K の試験速度 3500mm/s を超える高速域においても破壊エネルギーの低下挙動を示さない．
- (3) 疲労損傷は，樹脂/繊維界面で起こる剥離損傷挙動とそれに次いで生じる主き裂の進展，もしくは繊維端部からの分布き裂の発生・連結挙動に支配されており，界面強度の大きさによって変化する．
- (4) 各材料の疲労破壊機構は，GFPC は主き裂型，GFPC-EP と GFPDMS-PC は分布き裂型であったが，破断繰返し数は GFPC-EP > GFPC > GFPDMS-PC という結果を得た．
- (5) GFPDMS-PC の破断繰返し数の低下は，マトリクスのき裂進展抵抗が PC と比較して低下するため，GF 端のき裂が進展・連結し易いことに起因している．

本研究により，PC の実用上の問題である強度・弾性率の絶対値の低さ，および低温域における衝撃特性の低下について，それぞれを改良した材料の詳細な特性とその強化機構を明らかにし，またひずみ速度集中を考慮することにより広範囲のひずみ速度域ならびに温度域に対応した形状に依存しない延性/ぜい性破壊の予測を可能にした．静的強度と動的強度の両立を目指した材料開発は今後の課題でもあり，各強度の強化機構を指針とした更なる改良に期待したい．

参考文献

1. H. Schnell, *Angew. Chem.*, Vol. 68, pp. 633, 1956. [S.I.].
2. 本間精一, "ポリカーボネート樹脂ハンドブック", 日刊工業新聞社, 1992.
3. 山尾忍, "熱可塑性樹脂の基礎", *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol. 7, No.2, pp.186-193, 2004.
4. 黒田浩次, "ポリカーボネートについて", *繊維工学*, Vol. 44, No. 5, pp. 227-235, 1991.
5. F. C. Chang, J. S. Wu and L. H. Chu, "Fracture and impact properties of polycarbonates and MBS elastomer-modified polycarbonates", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 44, No. 3, pp. 491-504, 1992.
6. 大谷郁二, *成形加工*, Vol. 7, No. 6, pp. 366-370, 1995.
7. 藤井太一, "複合材料 (I)", *材料*, Vol. 24, No. 267, pp. 1153-1157, 1975.
8. 田部井清, "FRPの現状と将来", *日本複合材料学会誌*, Vol. 1, No. 1, pp. 20-24, 1975.
9. 松井醇一, "航空宇宙分野における高分子基複合材料", *日本複合材料学会誌*, Vol. 20, No. 1, pp. 5-11, 1994.
10. 栗原雄毅, "自動車産業における高分子基複合材料", *日本複合材料学会誌*, Vol. 20, No. 1, pp. 12-18, 1994.
11. 劔持潔, "一般産業分野における高分子基複合材料", *日本複合材料学会誌*, Vol. 20, No. 1, pp. 19-26, 1994.
12. H.L. Cox, "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials", *Br. J. Appl. Phys.*, Vol. 3, pp. 72-79, 1952.
13. A. Kelly and W. R. Tyson, "Tensile Properties of Fiber-Reinforced Metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum", *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 13, pp. 329-350, 1965.
14. 中西洋一郎, 幾田信生, "FRPにおける界面相とその化学的制御", *材料*, Vol. 45, No. 12, pp. 1307-1315, 1996.

15. 田伏宗雄, "シランカップリング剤による無機フィラーの表面処理技術", フラインケミカル, Vol. 18, No. 21, pp. 10-19, 1989.
16. 坪倉豊, 菅浩一, 野村学, "GF強化PCにおける界面反応と引張強度の関係", 最新の複合材料界面科学研究, Vol. 2004, pp. O.19.1-O.19.2, 2004.
17. 出光興産株式会社, 特開 2009-292953, 2009.
18. 島岡悟郎, "わが社のポリマーアロイ技術", プラスチックス, Vol. 41, No. 10, pp. 93-100, 1990.
19. B. C. Buckwell and R. R. Smith, Polymer., Vol. 6, pp. 437, 1965. [S.I.].
20. 伊澤楨一, "エンジニアリングプラスチックのポリマーアロイ", 日本ゴム協会誌, Vol. 62, No. 9, pp. 576-585, 1989.
21. 井出文雄, "耐衝撃性樹脂", 応用物理, Vol. 53, No. 4, pp. 350-356, 1984.
22. Borg Warner Co., Ltd., 特公昭 38-15225, 1963.
23. J. J. Herpeles and L. Mascia, "Effects of styrene-acrylonitrile/butadiene ratio on the toughness of polycarbonate/ABS blends", Eur. Polym. J., Vol. 26, No. 9, pp. 997-1003, 1990.
24. R. Greco and A. Sorrentino, "Polycarbonate/ABS blends: A literature review", Advanced polym. Tech., Vol. 13, No. 4, pp. 249-258, 1994.
25. 岸本喜久雄, 井上裕嗣, 納富充雄, 渋谷壽一, "PC/ABS樹脂の衝撃破壊じん性評価", 材料, Vol. 47, No. 8, pp. 836-840, 1998.
26. 井上隆編, "ポリマーアロイの活用ノート", 工業調査会, 1992.
27. R. D. Deanin and C. W. Chu, "Polyblends of Polycarbonate with ABS", J. Elastomers Plast., Vol. 18, No. 1, pp. 42-49, 1986.
28. 青木佑介, 石川康弘, "PDMS-PC の特性と用途開発", 出光技報, Vol. 53, No.1, pp. 23-28, 2010.
29. 石川康弘, "低温下の耐衝撃性, 耐候性を向上したポリカーボネートの開発

- ", プラスチックエージ, Vol. 56, No. 10, pp. 46-49, 2010.
30. 竹田英俊, "樹脂材料の高速引張試験法", マテリアルライフ学会誌, Vol. 20, No. 3, pp. 118-124, 2008.
 31. 北川正義, 小山 信次, 近松 努, M. T. Takemori, "極微少ガラス短繊維を含んだポリカーボネイト材の疲労破壊機構", 材料, Vol. 43, No. 492, pp. 1094-1099, 1994.
 32. 泊清隆, 幾田信生, "繊維強化ポリカーボネート射出成形におけるウレタン集束剤の効果", 最新の複合材料界面科学研究, Vol. 1997, pp. 417-424, 1997.
 33. 柳川晃, 田中玄通, 幾田信生, 竹下順, 川田宏之, "ガラス繊維強化熱可塑性複合材料におけるウレタンバインダーの界面効果", 繊維学会誌, vol. 57, No. 11, pp. 306-310, 2001.
 34. J. L. Thomason and G. E. Schoolenberg, "An investigation of glass fibre/polypropylene interface strength and its effect on composite properties.", Composites, Vol. 25, No. 3, pp. 197-203, 1994.
 35. E. Feresenbet, D. Raghavan, and G. A. Holmes, "The Influence of Silane Coupling Agent Composition on the Surface Characterization of Fiber and on Fiber-Matrix Interfacial Shear Strength", J. Adhes., Vol.79, No.7, pp. 643-665, 2003.
 36. B. Z. Jang and Y. K. Lieu, "Fracture behavior of short fiber reinforced thermoplastics. I. Crack propagation mode and fracture toughness", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 30, No. 9, pp. 3925-3942, 1985.
 37. 濱田泰以, 泊清隆, 肖建宇, 前川善一郎, "短繊維強化ポリカーボネート射出成形品の疲労挙動の解析", 材料, vol. 43, No. 495, pp. 1525-1531, 1994.
 38. T. Ohsawa, A. Nakayama, M. Miwa and A. Hasegawa, "Temperature Dependence of Critical Fiber Length for Glass Fiber-Reinforced Thermosetting Resins", J. Appl. Polym. Sci., vol. 22, No. 11, pp. 3202-3212, 1978.
 39. 幾田信生, 田中玄通, "熱可塑性樹脂複合材料における表面処理剤が及ぼす界面強化", FRP CON-EX 講演要旨集, 43rd, pp. 104-105, 1999.

40. M. Ishikawa, H. Ogawa and I. Narisawa, "Brittle Fracture in Glassy Polymers", J. Macromol. Sci. (B) Phys., Vol. 19, No. 3, pp. 421-443, 1982..
41. B. S. Lombardo, H. Keskkula and D. R. Pau, "Influence of ABS type on morphology and mechanical properties of PC/ABS blends", J. Applied Polym. Sci., Vol. 54, No. 11, pp. 1697-1720, 1994.
42. Husaini, Kishimoto K., Notomi M., Shibuya T., "Fracture behaviour of PC/ABS resin under mixed-mode loading", Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Vol.24, No.12, pp.895-903, 2001.
43. J. Radin and W. Goldsmith, "Normal missile penetration and perforation of layered plates", International Journal of Impact Engineering , Vol. 7 , pp. 229-259, 1988.
44. 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, Vol. 36 , No. 413, pp. 665-670, 1995.
45. 本間精一, "プラスチックの実用強さと耐久性(4)", プラスチックス, Vol. 55, No. 1, pp. 174-182, 2004.
46. R. D. Andrews, N. Hoffman-Bag and A.V. Tobolsky, "Elastoviscous properties of polyisobutylene. I. Relaxation of stress in whole polymer of different molecular weights at elevated temperatures", J. Polym. Sci., Vol. 3, pp.669-692, 1948.
47. 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", 材料, Vol.43, No.487, pp. 441-444, 1994.
48. 宮野 靖, 山本 俊浩, 中田 政之, 石黒 武, "一方向 CFRP 積層板の曲げによる静的, クリープおよび疲労の破壊挙動の時間および温度依存性", 日本複合材料学会誌, Vol. 24, No. 4 , pp. 130-136, 1998.
49. J. L. Sullivan, "Use of Plastics and Plastic Composites:Materials and Mechanisms Issues", ASME, 1993.
50. 濱田泰以, 網沢啓, "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, Vol. 46, No. 1, pp. 89-95, 1997.
51. 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,

- Vol. 51, No. 6, pp. 251-255, 2002.
52. (茶谷明義, 内山進, "帯板の円孔および半円切欠き部の動的応力集中", 材料, Vol. 21, No. 226, pp. 636-640, 1972.
 53. W. Altenhof, N. Zamani, W. North and B. Arnold, "Dynamic Stress Concentrations for an Axially Loaded Strut at Discontinuities Due to an Elliptical Hole or Double Circular Notches", International Journal of Impact Engineering, Vol.30, No.3, pp. 2004..
 54. 河田幸三, 橋本彰三, "動的引張りをうける長い切欠き弾性棒での動的応力集中について", 東京大学宇宙航空研究所報告, Vol. 8, No. 2, pp. 377-384, 1972.
 55. 松本浩之, 中原一郎, "内外面に等分布衝撃圧力を受ける有孔円板および円筒", 日本機械学会論文集, Vol. 32, No. 237, pp. 709-717, 1966.
 56. H. G. Georgiadis, "Dynamic Stress Concentration Around a Hole in a Viscoelastic Plate", Acta Mechanica, Vol. 111, No. 1-2, pp. 1-12, 1995.
 57. 谷村眞治, "材料・構造物の衝撃問題研究(これまでの推移と今後の展望)", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 63 , No. 616, pp. 2466-2471, 1997.
 58. 武田展雄, "先進複合材料/構造の衝撃損傷と破壊", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 63, No. 616, pp. 2472-2477, 1997.
 59. 井上裕嗣, 岸本喜久雄, 青木繁, "衝撃問題における逆解析", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 63, No. 616, pp. 2478-2484, 1997.
 60. MSC. Marc 2005, VolA-Z, MSC.Software Co., p.5, 2004.
 61. 野田尚昭, 高瀬康, "設計に活かす切欠き・段付き部の材料強度", 日刊工業新聞社, p. 187, 2010.
 62. 内藤正鄰, 台丸谷政志, "衝撃荷重下における金属材料の動的降伏について

- ", 材料, Vol. 33, No. 370, pp. 801-807, 1984.
63. M. L. Williams, R.F. Landel, and J.D. Ferry, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 77, pp. 3701-3707, 1955.
 64. 山城誠一, "プラスチック系繊維強化熱可塑性樹脂(FRTP)", *繊維学会誌*, Vol. 40, No. 11 pp. 639-646, 1984.
 65. S. C. Tjong, S. A. Xu, R. K. Y. Li and Y. W. Mai, "Preparation and performance characteristics of short glass fiber / maleated styrene-ethylene-butylene-styrene / polypropylene hybrid composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 86, pp. 1303-1311, 2002.
 66. Masaya Okamoto, "Impact Resistance of Fibrous Glass Reinforced Plastics Using Polycarbonate-Polydimethylsiloxane Block Copolymer", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 86, pp. 1123-1127, 2002.
 67. H. Tada, Paul C. Paris, and George R. Irwin, "The Stress Analysis of Cracks Handbook", ASME Press, p.41, 2000.

謝辞

本研究の遂行にあたり，終始懇切丁寧なご指導とご援助を頂き，研究に関して多岐にわたるご教示を頂きました，指導教官 九州工業大学工学府 野田尚昭教授に謹んで感謝申し上げます．また，本論文をまとめるにあたり，ご多忙の中，ご校閲と有意義なご討論と貴重なご助言・ご指導を頂きました，九州工業大学工学府 赤星保浩教授，佐野義一研究員，生命体工学研究科 山田宏教授に心から感謝の意を表します．さらに，本研究を進めるにあたり，研究計画および課題の解決まで一貫したご指導を頂きました九州工業大学工学府 黒島義人准教授に心より感謝の意を表します．

本研究を進めるにあたり，ご尽力を頂き，お世話になった九州工業大学工学府 高瀬康技官，川原忠幸技官，弾性力学研究室および材料力学研究室の諸氏に心より感謝いたします．

本研究に関する懇切なるご討議と公私にわたり多くの助言をして下さった岡山県立大学情報工学部 福田忠生准教授に心より感謝いたします．

今回の九州工業大学工学府博士後期課程への入学の機会を与えて頂いた九州工業大学 原田昭治名誉教授，出光興産株式会社 福島淳部長，橋本和人所長，齋藤一仁課長に心より感謝いたします．

研究に関する懇切なるご討議と実験のご協力を頂いた出光興産株式会社 竹田英俊主任研究員，中江貢主任部員，石川康弘主任部員に心より感謝いたします．また，在学中に疎かになりがちであった現業をフォローして下さいた同 第二解技術室 柴崎明室長をはじめとする室員の皆様に心より感謝い

たします。

最後に、私事ではありますが、今回の論文をまとめるにあたり、暖かく励ましてくれた家族の支援に感謝いたします。

2014年2月

安藤誠人