

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の衝撃特性と
時間 - 温度換算則の適用安藤 誠人^{*1}, 野田 尚昭^{*2}, 黒島 義人^{*3}, 石川 康弘^{*4}, 竹田 英俊^{*4}Impact properties of polydimethylsiloxane copolymerized polycarbonate and application of the
time-temperature superposition principleMakoto ANDO^{*1}, Nao-Aki NODA^{*2}, Yoshihito KUROSHIMA^{*3},
Yasuhiro ISHIKAWA^{*4} and Hidetoshi TAKEDA^{*4}^{*1,*4} Idemitsu Kosan Co., Ltd. Advanced Technology Research Laboratories
1-1 Anesakikaigan, Ichihara-shi, Chiba 299-0193 Japan^{*2,*3} Department of Mechanical and Control Engineering, Kyushu Institute of Technology,
1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8550 Japan

Received dd mm yyyy

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 7000mm/s and low temperature 243K. 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.

Key words : Polycarbonate, High-speed tensile test, Impact property, Ductile fracture, Time-temperature superposition principle

1. 緒 言

ポリカーボネート（以下 PC）は図 1 に示すような炭酸エステル（-OCOO-R-）の繰返し構造を持ち、ガラス転移温度 423K、引張強度 73MPa を有する熱可塑性エンジニアリングプラスチックである。その特性は透明性、耐熱性、自己消火性などに優れ、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（Chang, et al., 1992）。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（Ishikawa, et al., 1981）。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（納富他, 2000, Husaini, et al., 2001）。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。

* 論文 No..xx-xxxx [DOI: 10.1299/trans-j2014smm000x]

^{*1} 正員, 出光興産 (〒299-0193 千葉県市原市姉崎海岸 1-1)

^{*2} 正員, フェロー, 九州工業大学大学院工学研究院機械知能工学研究系 (〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

^{*3} 正員, 九州工業大学大学院工学研究院機械知能工学研究系

^{*4} 出光興産

E-mail of corresponding author: makoto.ando@idemitsu.com

[DOI: 10.1299/transjsme.2014xxx000x]

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、図 2 に示す通り、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（石川, 2008, 青木, 石川, 2010）。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。

そこで本研究では、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（竹田, 2008）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。また、得られた高速引張試験結果に対して時間 - 温度換算則を適用することで、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。

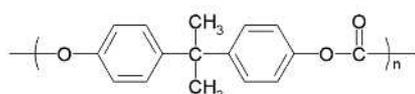


Fig. 1 The chemical structure of PC.

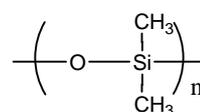


Fig. 2 The chemical structure of PDMS.

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。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 $0.007s^{-1}$ ）による両材の応力 - ひずみ線図を図 3 に、機械的性質を表 1 に示す。ペレット状の材料をインラインスクリー式射出成形機（東芝機械製 IS150E）により、シリンダー温度 553K、金型温度 353K の成形条件にて、図 4 に示す $R=0.2mm$ 、深さ 5mm、開口角度 90° の両側切欠きを持つ板状試験片へ加工した。図 4 中には射出成形時の注入口（ゲート）も合わせて示した。得られた試験片を、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 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 $R=0.2mm$ 、および 3500mm/s の引張速度は、高分子材料の一般的な衝撃特性の指標である Izod 試験と

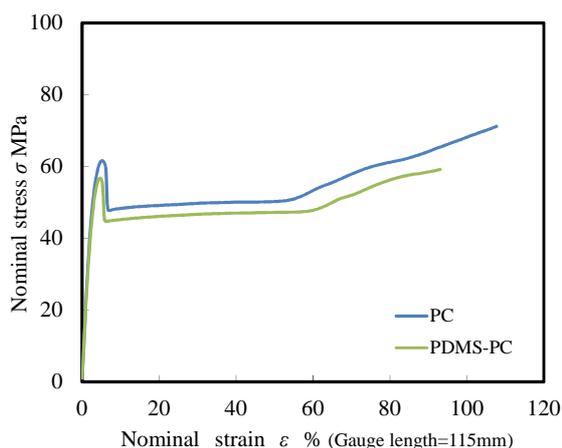


Fig. 3 Stress-Strain curves at tensile speed 50mm/min (strain rate $0.007s^{-1}$) of PC and PDMS-PC implemented in accordance with JIS K 7161 and 7162. The results for PC and PDMS-PC are plotted with the solid blue and green curves, respectively.

Table 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

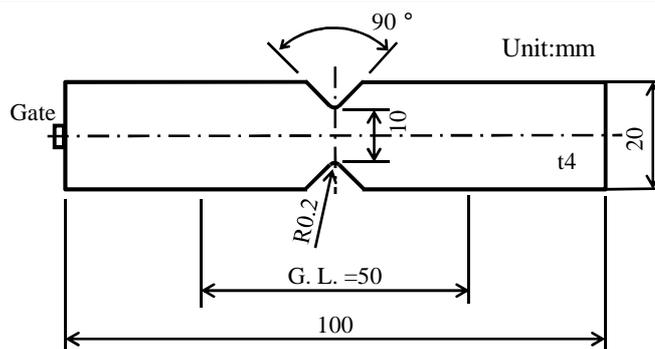


Fig. 4 Shape of double-edge-notched specimen. Gauge length=50mm, $K_t=6.14$, $K_d=8.72$ (Noda, et al., 2013)
© 2014 The Japan Society of Mechanical Engineers

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。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。

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 3500mm/s, 切欠き半径 $R=0.2\text{mm}$ 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 5 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 ($G.L.=50\text{mm}$) 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 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、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

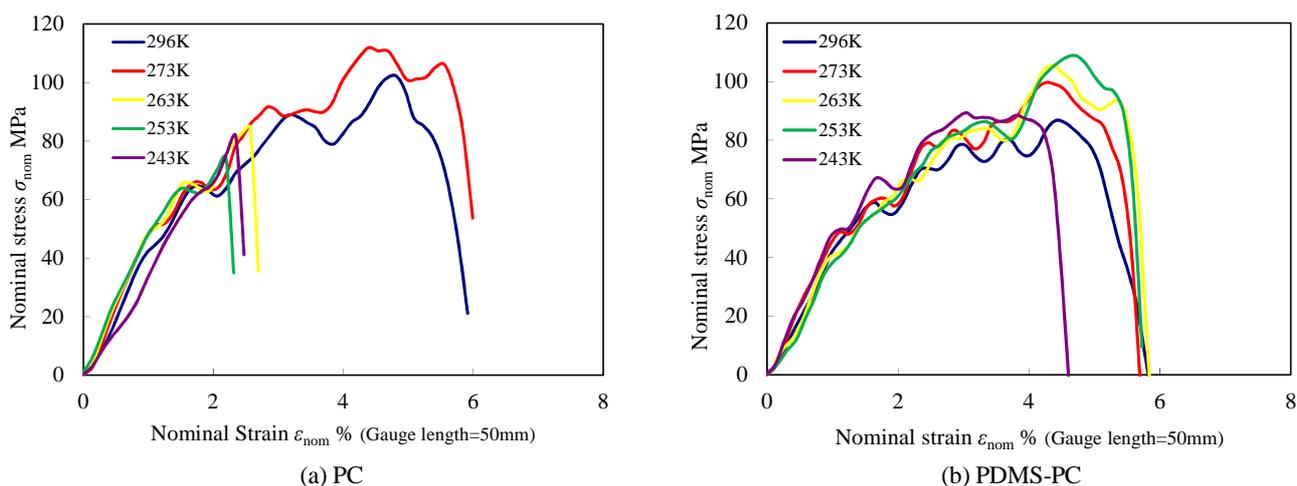


Fig. 5 Stress-Strain curves at deformation rate 3500mm/s in various temperatures of PC and PDMS-PC. The results for the test temperature 296, 273, 263, 253 and 243K are plotted with the solid blue, red, yellow, green and purple curves, respectively. In PC, the breaking strain decreases significantly around temperature lower than 263K.

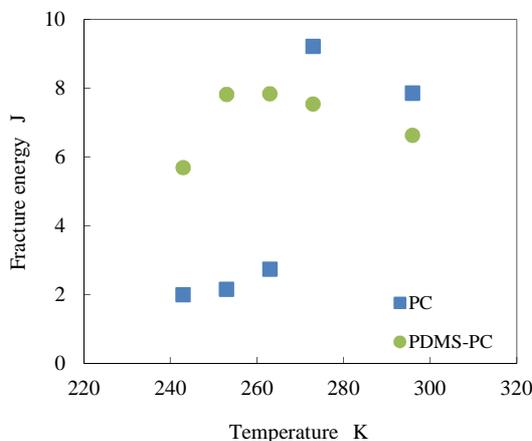


Fig. 6 Fracture energy at the deformation rate 3500mm/s as a function of temperature by high-speed tensile test. The results for PC and PDMS-PC are plotted with the square (blue) and circle (green), respectively. In PC, Fracture energy decreases significantly around temperature lower than 263K.

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 6 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 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 7、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ぜい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。

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、

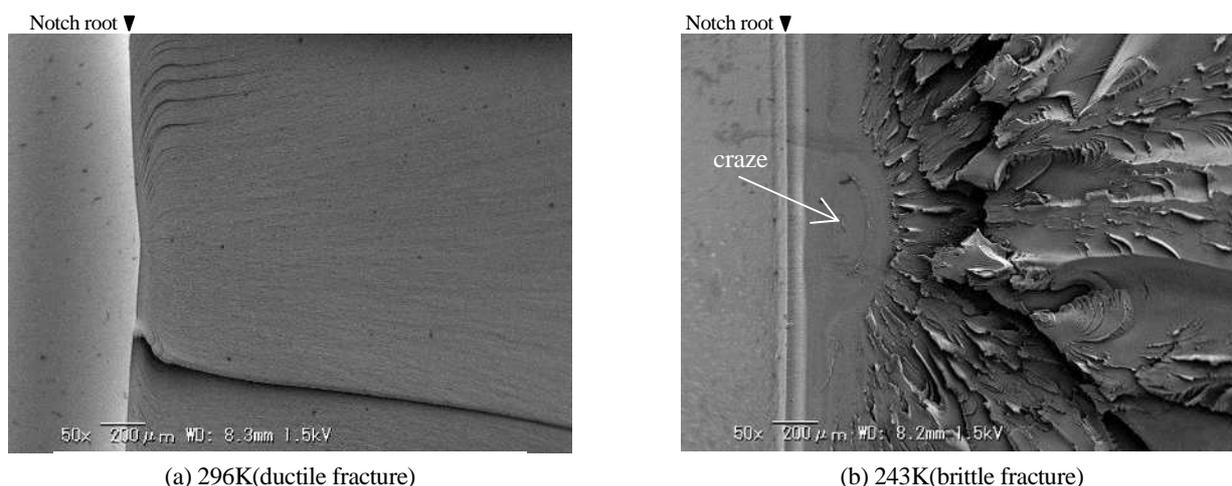


Fig. 7 SEM micrographs of PC fracture surface at the deformation rate 3500mm/s. The straight-line part on the left side of a figure shows the notch root. At 296K, a ductile fracture is seen, and a brittle fracture in 243K.

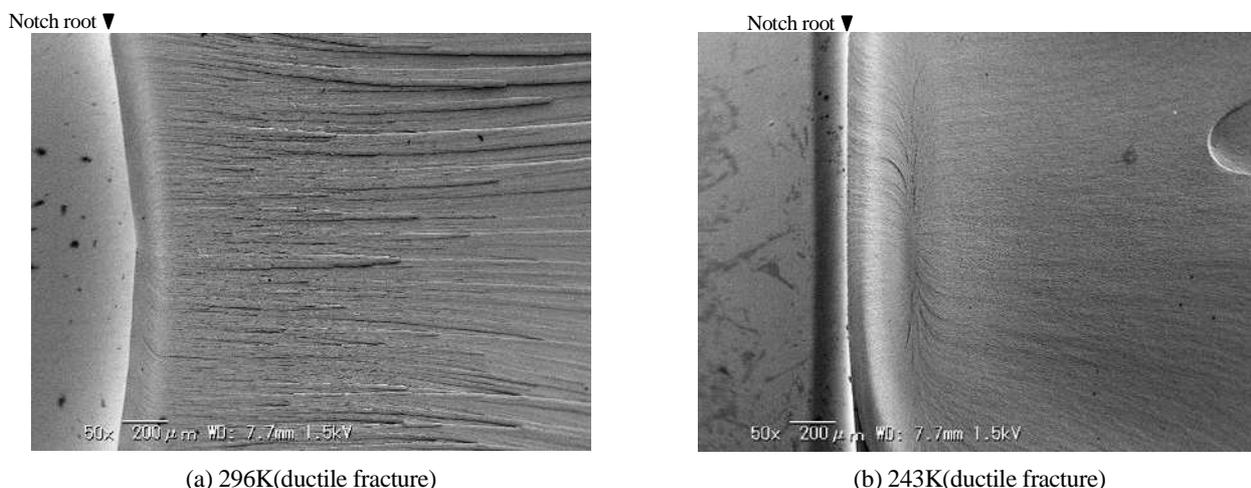


Fig. 8 SEM micrographs of PDMS-PC fracture surface at the deformation rate 3500mm/s. The straight-line part on the left side of a figure shows the notch root. Both at 296K and 243K ductile fractures are seen.

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 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。

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 9 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。

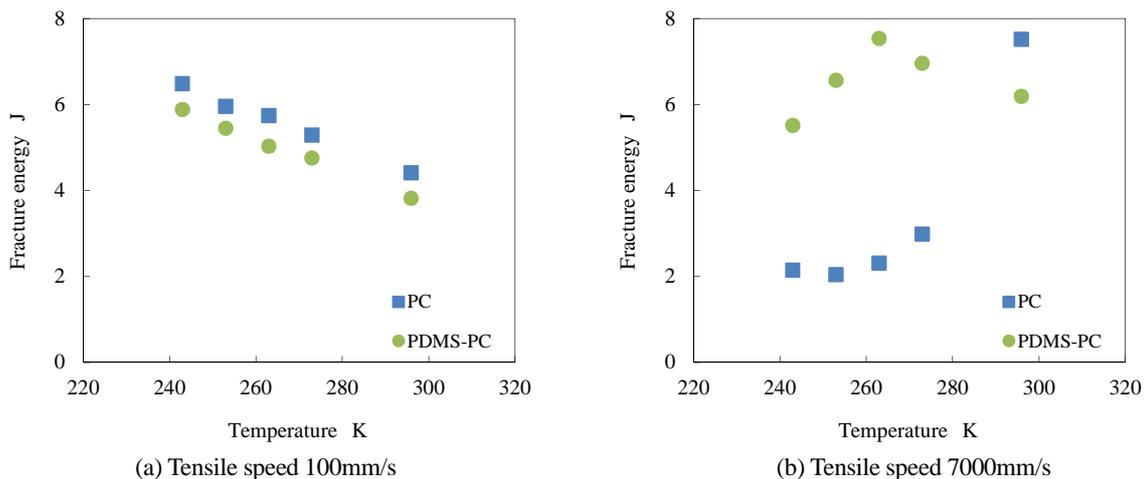


Fig. 9 Fracture energy at tensile speed 100mm/s and 7000mm/s as a function of temperature by high-speed tensile test. The results for PC and PDMS-PC are plotted with the square (blue) and circle (green), respectively. Fracture energy decreases depending on the test temperature and tensile speed.

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 まで変化させた場合の応力 - ひずみ応答変化を図 10 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こし難く

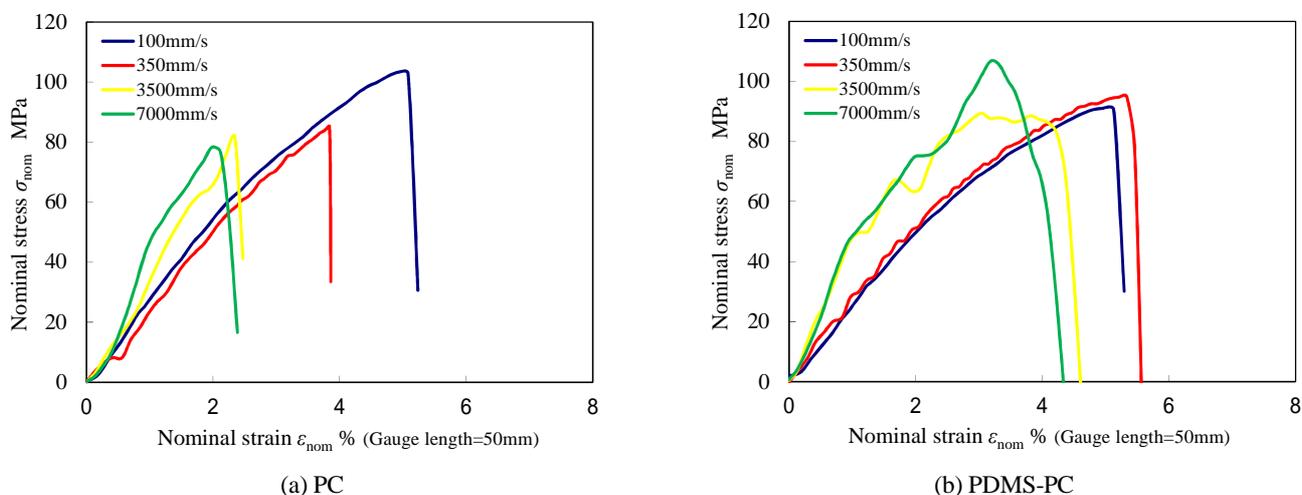


Fig. 10 Stress-Strain curves at temperature 243K in various deformation rates of PC and PDMS-PC. The results for the deformation rate 100, 350, 3500 and 7000mm/s are plotted with the solid blue, red, yellow and green curves, respectively. In PC, the fractured strain decreases significantly around the deformation rate faster than 350mm/s.

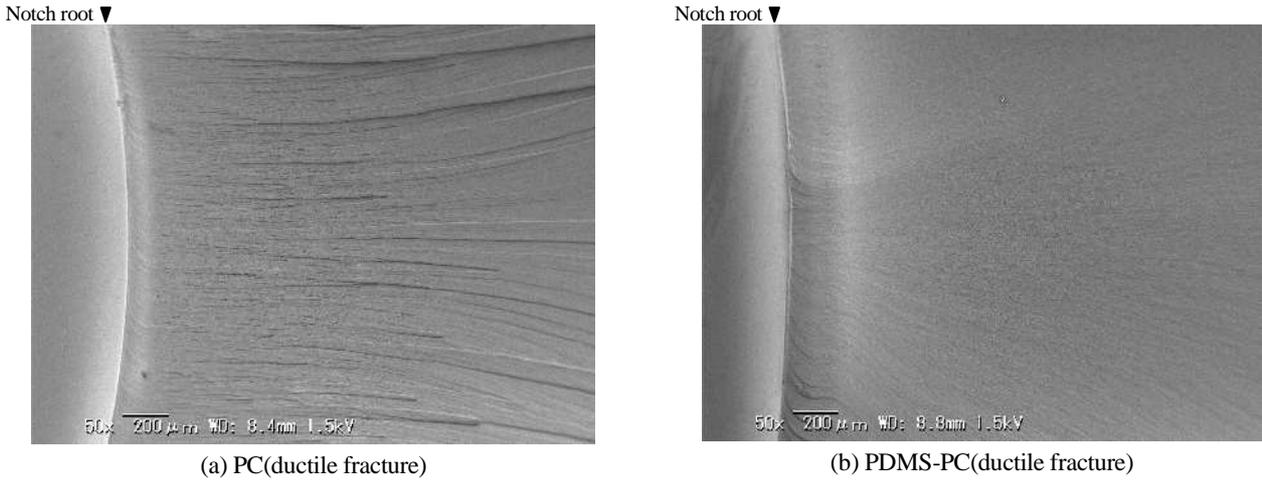


Fig. 11 SEM micrographs of PC and PDMS-PC fracture surface at the temperature 243K and the deformation rate 100mm/s. The straight-line part on the left side of a figure shows the notch root. Both for PC and PDMS-PC ductile fractures are seen.

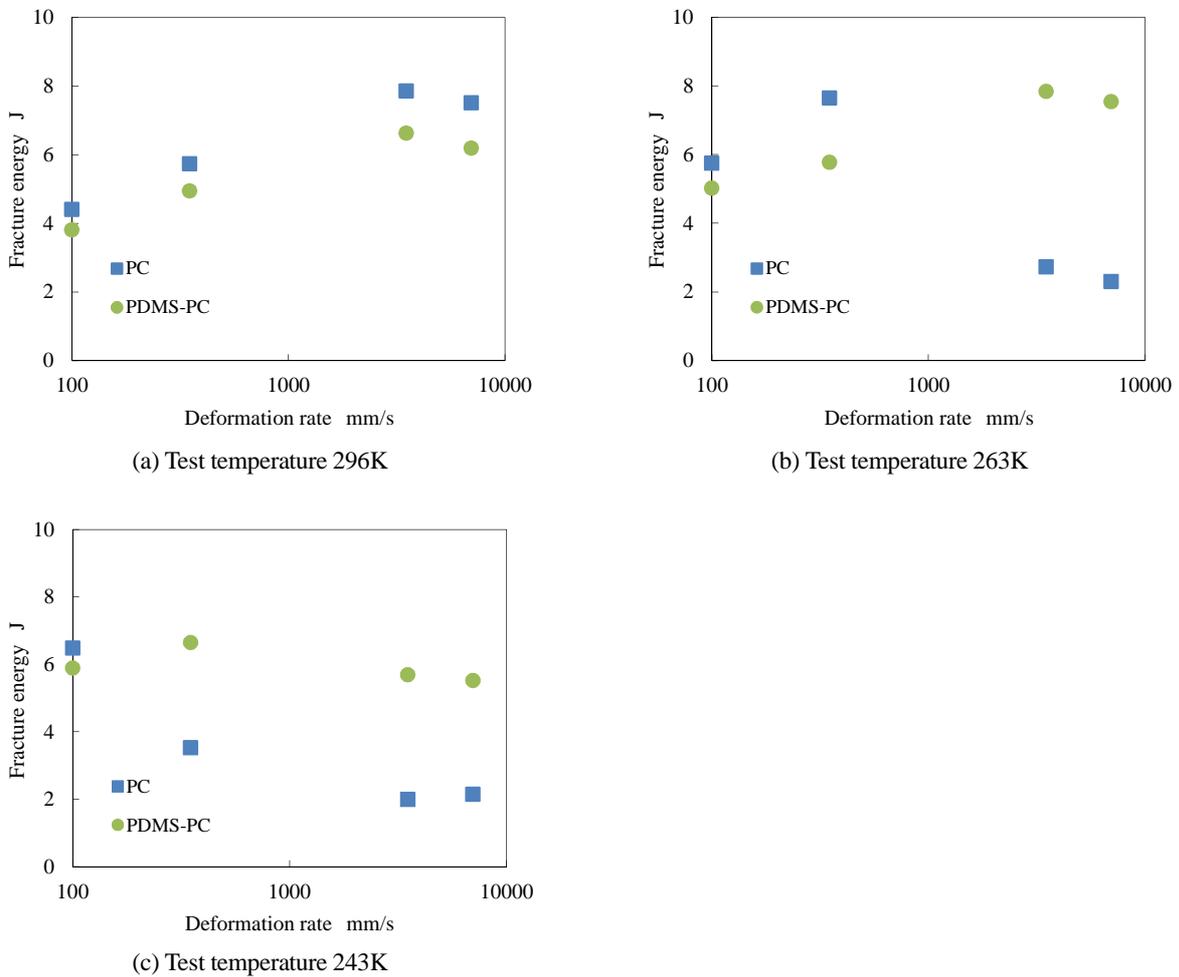


Fig. 12 Fracture energy at the various temperatures as a function of deformation rate by high-speed tensile test. The results for PC and PDMS-PC are plotted with the square (blue) and circle (green), respectively. In PC, Fracture energy decreases depending on the test temperature and tensile speed.

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 11 に示す。なお、3500mm/s の破面については、図 7, 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 12 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。

5. 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(Andrews, et al., 1948), クリープ特性の予測法として広く用いられ(例えば古江, 1994, 宮野他, 1998 など), 曲げ弾性率(濱田, 網沢, 1997)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(新田, 石風呂, 2002)。本研究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。

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、前述の通り、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、前報において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(野田他, 2013)。高速引張試験における切欠き底のひずみ速度は、図 13(a), (b)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 $\dot{\epsilon}_{\text{const}}$ 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 $\dot{\epsilon}_{\text{const}}$ の引張速度 u/t との関係は、図 13(c)に示すように高速引張試験の試験速度範囲である 10^5mm/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 10^5mm/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 14 に示す様に切欠き底付近で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_{ic} で定義できる。

この解析より得られたひずみ速度集中係数 $K_{ic}=8.72$ を用い、衝撃試験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)と切欠き底ひずみ速度((変位量/ゲージ長さ=50mm)の時間変化量×ひずみ速度集中係数)の関係性をまとめた結果を図 15 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。これらの図を基に、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 16 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

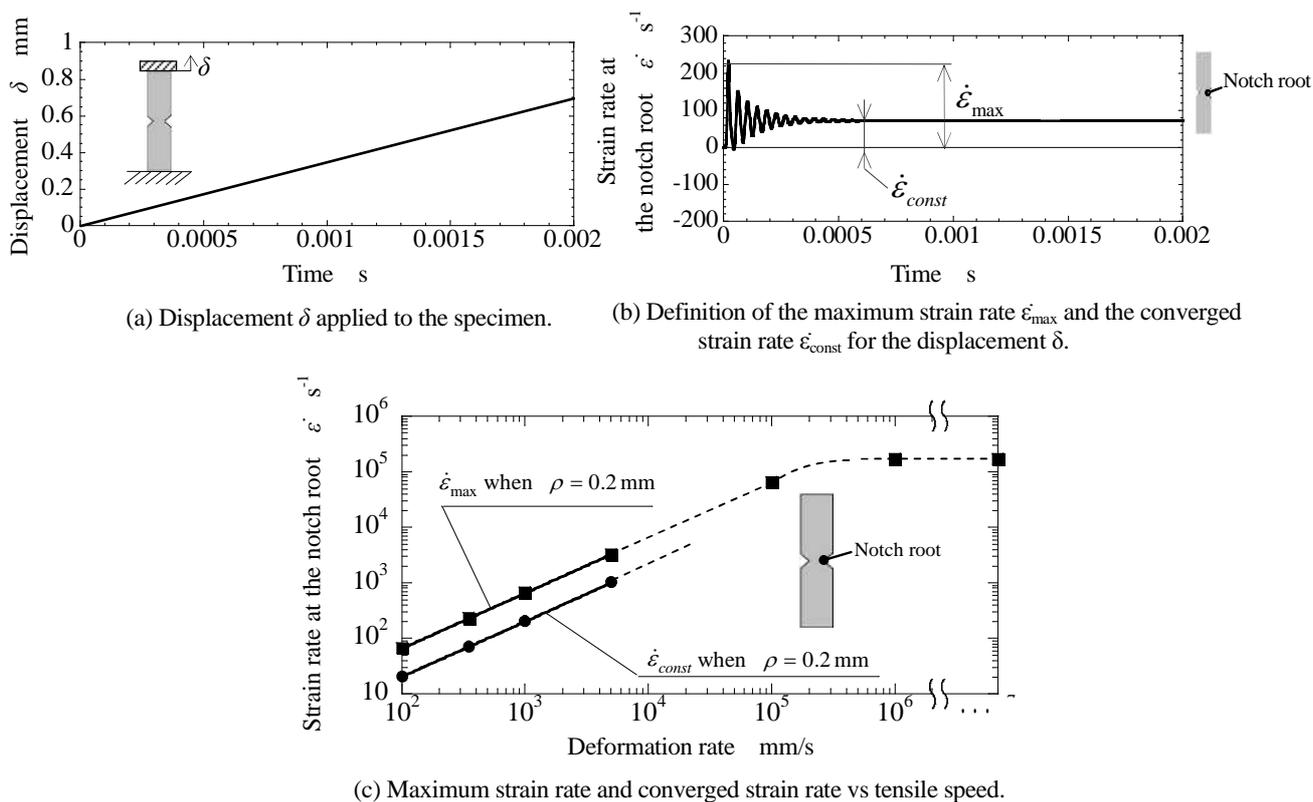


Fig. 13 When the displacement is applied to the specimen as shown in Fig. 11 (a). The strain rate at the notch appears as shown in Fig. 11 (b). The maximum strain rate $\dot{\epsilon}_{\max}$ and the converged strain rate $\dot{\epsilon}_{\text{const}}$ is proportional to the tensile speed as shown in Fig. 11 (c).

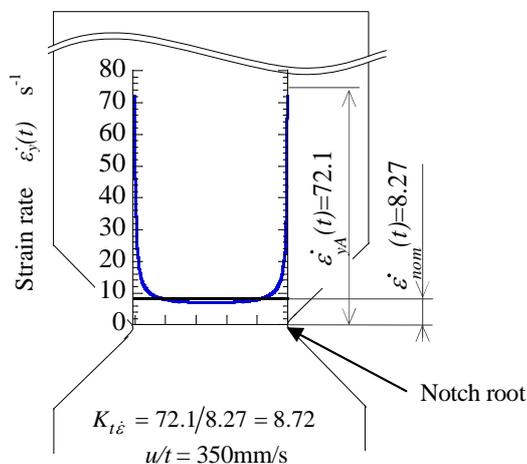


Fig. 14 Strain rate distribution along minimum section when the converged strain rate appears for $\rho=0.2\text{mm}$. The strain rate is plotted with the solid blue curve. Strain rate increases significantly around notch root.

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 $10^3/\text{s}$ 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 $10^3/\text{s}$ 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 $10^3/\text{s}$ 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

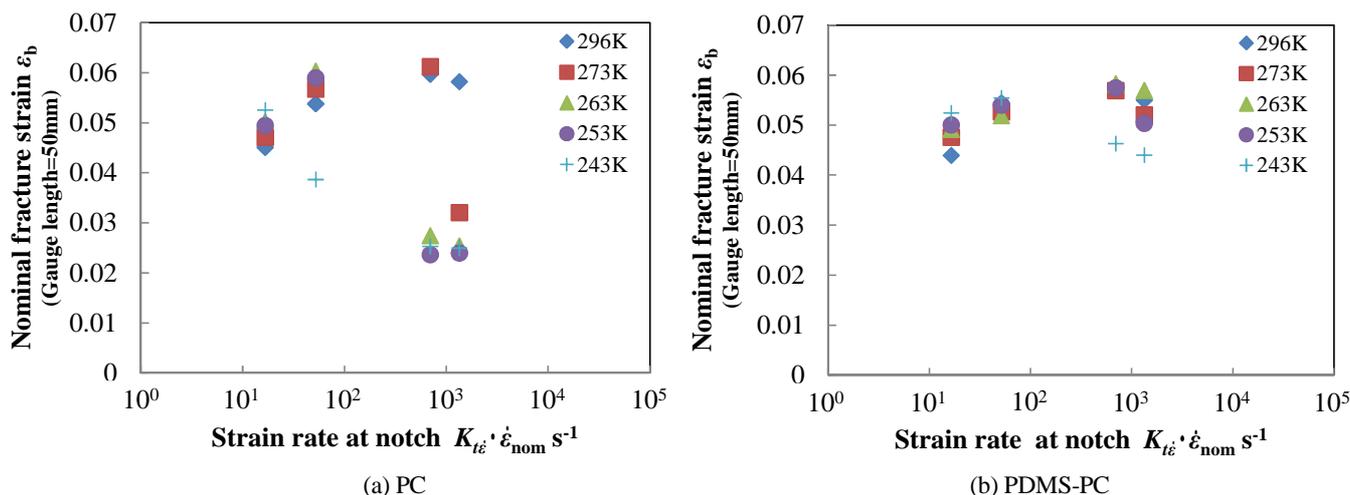


Fig. 15 Relationship between nominal fracture strain and notch root strain rate at various temperatures of PC and PDMS-PC by high-speed tensile test. The results for the test temperature 296, 273, 263, 253 and 243K are plotted with the diamond-shaped (blue), square (red) triangle (green), circle (purple) and cross-joint mark (light-blue), respectively. Both for PC and PDMS-PC, the fractured strain decreases depending on the test temperature and tensile speed.

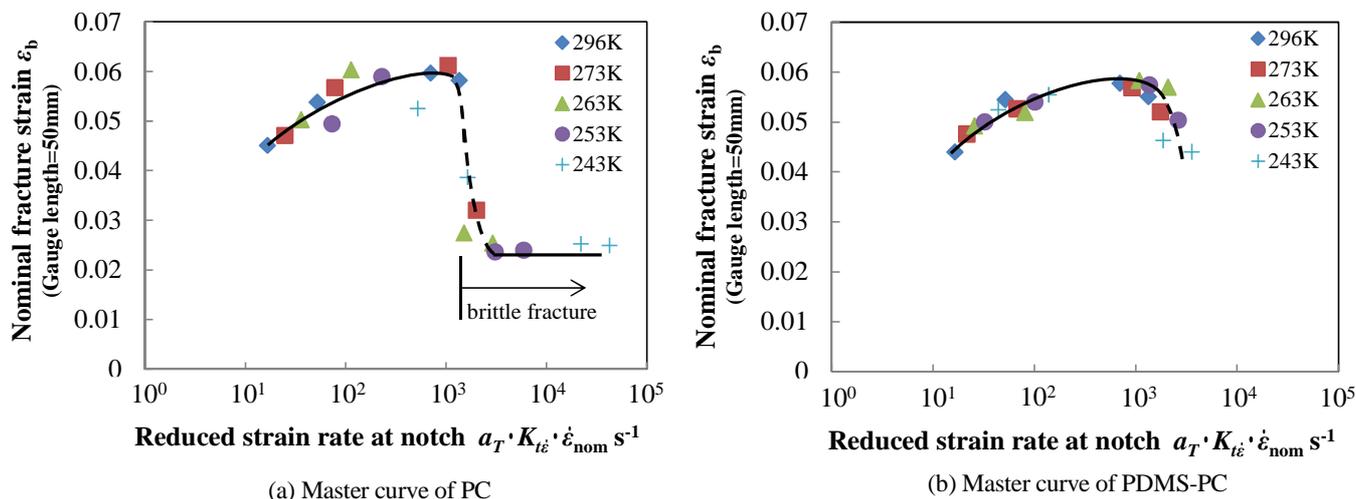


Fig. 16 Master curves of the nominal fractured Strain of PC and PDMS-PC by high-speed tensile test, referenced to 296K. The results for the test temperature 296, 273, 263, 253 and 243K are plotted with the diamond-shaped (blue), square (red) triangle (green), circle (purple) and cross-joint mark (light-blue), respectively. The time-temperature superposition principle may be applied to the nominal fractured strain of PC and PDMS-PC.

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 17 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(Williams, et al., 1955)に従うと考えられる。

$$\ln a_T = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (1)$$

ここで、 C_1 と C_2 は定数であり、 T_0 は基準温度である。 $T_0=296\text{K}$ 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。

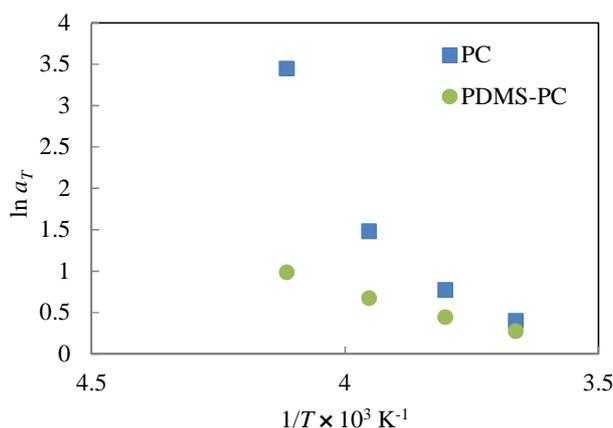


Fig. 17 Temperature dependence of time-temperature shift factor for nominal fracture strain of PC and PDMS-PC by high-speed tensile test. The results for PC and PDMS-PC are plotted with the square (blue) and circle (green), respectively. The temperature dependency of the shift factor is quite low for PDMS-PC as compared with PC.

6. 結 言

本研究では、任意速度での衝撃試験が可能な高速引張試験法を用い、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。また、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、得られた高速引張試験結果に対して時間-温度換算則の適用を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) Izod 試験と同程度の切欠き半径 0.2mm の試験片について、PC および PDMS-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(図 14)。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。
- (2) 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。
- (3) 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。それに対して、PDMS-PC は、本試験範囲の最大引張速度 7000mm/s、最低試験温度 243K においても延性破壊を保つことで破壊エネルギーの低下を抑制している。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、九州工業大学弾性力学研究室佐野義一博士のご助言を得た。また、切欠き底のひずみ速度集中の解析とそのまとめには同大学院学生大塚駿、田中賢、鄭宏彬各位のご協力を得た。記して深く謝意を表します。

文献

- Andrews, R.D., Hoffman-Bag, N. and Tobolsky, A.V., Elastoviscous properties of polyisobutylene. I. relaxation of stress in whole polymer of different molecular weights at elevated temperatures, *Journal of Polymer Science*, Vol.3 (1948), pp.669-692.
- 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 (2010), pp. 23-28.
- Chang, F. C., Wu, J. S. and Chu, L. H., Fracture and impact properties of polycarbonates and MBS elastomer-modified polycarbonates, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.44, No.3 (1992), pp. 491-504.
- 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 (1994), pp. 441-444.
- 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*, Vol.46, No.1 (1997), pp. 89-95.
- Husaini, Kishimoto, K., Notomi, M. and Shibuya, T., Fracture behaviour of PC/ABS resin under mixed-mode loading,

Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Vol.24, No.12 (2001), pp.895-903.

Ishikawa, M., Ogawa, H. and Narisawa, I., Brittle fracture in glassy polymers, Journal of Macromolecular Science B Physics, Vol. 19, No. 3(1982), pp. 421-443.

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 (2010), pp. 46-49.

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 (1998), pp.130-136.

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 (2002), pp.251-255.

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, Vol. 79, No. 804 (2013), pp. 1182-1190.

納富充雄, 岸本喜久雄, Wang T., 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, Vol. 66, No. 646 (2000), pp. 1151-1156.

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 (2008), pp. 118-124.

Williams, M.L., Landel, R.F. and Ferry, J.D., The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, Journal of the American Chemical Society, Vol.77 (1955), pp.3701-3707.

References

Andrews, R.D., Hoffman-Bag, N. and Tobolsky, A.V., Elastoviscous properties of polyisobutylene. I. relaxation of stress in whole polymer of different molecular weights at elevated temperatures, Journal of Polymer Science, Vol.3 (1948), pp.669-692.

Aoki, Y. and Ishikawa, Y., The characteristics of PDMS-PC, and application development., IDEMITSU GIHO, Vol. 53, No.1 (2010), pp. 23-28 (in Japanese).

Chang, F. C., Wu, J. S. and Chu, L. H., Fracture and impact properties of polycarbonates and MBS elastomer-modified polycarbonates, Journal of Applied Polymer Science, Vol.44, No.3 (1992), pp. 491-504.

Furue, H., Master Curves for Creep Properties of CFRP, GFRP and CF/GF Sandwich Laminates, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.43, No.487 (1994), pp. 441-444 (in Japanese).

Hamada, H. and Tsunasawa, H., Correlation between internal structure and time-temperature dependence on bending properties of PC/ABS blend injection moldings, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.46, No.1 (1997), pp. 89-95 (in Japanese).

Husaini, Kishimoto, K., Notomi, M. and Shibuya, T., Fracture behaviour of PC/ABS resin under mixed-mode loading, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Vol.24, No.12 (2001), pp.895-903.

Ishikawa, M., Ogawa, H. and Narisawa, I., Brittle fracture in glassy polymers, Journal of Macromolecular Science B Physics, Vol. 19, No. 3(1982), pp. 421-443.

Ishikawa, Y., Development of polycarbonate that improved the impact resistance under low temperature and weather resistance., PLASTICS AGE, Vol. 56, No.10 (2010), pp. 46-49 (in Japanese).

Miyano, Y., Yamamoto, T., Nakada, M. and Ishiguro, T., Time and temperature dependence on flexural static, creep and fatigue fracture behaviors of unidirectional CFRP laminates, Journal of the Japan Society for Composite Materials, Vol.24, No.4 (1998), pp.130-136 (in Japanese).

Nitta, K. and Ishifuro, T., Stretched fracture characteristic of polyethylene in solid state, Polymer application, Vol.51, No.6 (2002), pp.251-255 (in Japanese).

Noda, N-A., Ohtsuka, H., Ando, M., Sano, Y., Takase, Y., Shinozaki, T. and Guan, W., Analysis of dynamic stress concentration and strain Rate concentration for notched specimens used for high speed tensile test, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A, Vol. 79, No. 804 (2013), pp. 1182-1190 (in Japanese).

Notomi, M., Kishimoto, K., Wang, T. and Shibuya, T., Effect of morphology on crack extension property of PC/ABS polymer alloy, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A, Vol. 66, No. 646 (2000), pp. 1151-1156 (in Japanese).

Takeda, H., Dynamic tensile strength test of polymeric materials, Journal of Materials Life Society, Vol. 20, No. 3 (2008), pp. 118-124 (in Japanese).

Williams, M.L., Landel, R.F. and Ferry, J.D., The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, Journal of the American Chemical Society, Vol.77 (1955), pp.3701-3707.