ポリカーボネート樹脂の応力-歪み曲線に及ぼす電子線照射の影響

高橋 辰也* 森下 忠衛 西 義武

東海大学工学部材料科学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 759–762
© 2005 The Japan Institute of Metals

Effect of Electron Beam Irradiation on Stress-Strain Curves of Tensile Test of Polycarbonate Resin

Tatsuya Takahashi*, Tadae Morishita and Yoshitake Nishi

Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

Influences of electron beam irradiation on stress-strain curves of tensile test were studied for polycarbonate resin. The electron beam (EB) irradiation enhanced the tensile strength and ductility. The maximum values were found at 0.2 MGy of EB-irradiation. On the other hand, excess EB irradiation decreased the tensile fracture stress and ductility. To discuss the effect of electron beam on tensile strength and ductility, the dangling bonds formation was evaluated by ESR signals. The enhancements of ductility and fracture stress can be explained by stress relaxation induced by increase in density of dangling bonds.

(Received April 25, 2005; Accepted July 25, 2005)

Keywords: polycarbonate resin, electron beam, fracture stress, ductility, electron spin resonance

1. 緒 言

現在の生活において、高強度、低コストで加工性に優れているプラスチック材料は必要不可欠な材料である。その使用用途としては土木建設材料、精密機械材料から航空機用窓材料の構造材料としてだけでなく幅広い分野で応用されている。これらのことから機械的性質を向上させることはさらなる産業分野の発達につながり、常に要求されている。ところで、低エネルギーの電子線照射は高分子材料の耐摩耗性や光沢の向上に工業的に広く使用されている。本研究グループにおいては炭素繊維、C/C, CFRP における強靱化¹⁻³⁾、セラミックス材料においては脆性改善⁴⁾、ぬれ性の向上⁵⁾、さらに、高分子材料においては防曇効果発現⁶⁾に関する表面改質を報告している。一方、建材、機械材料や窓材料には引張強度や衝撃強度に代表される機械的性質に優れていることが求められる。ポリカーボネート樹脂はこれらの特性に優れているため、多くの分野で使用される。そこで本研究では、幅広い分野で使用されているポリカーボネート樹脂に電子線照射処理を行い、機械的性質として引張試験を用いて電子線による応力-歪み曲線に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 電子線照射処理

電子線照射処理装置は Fig. 1 に示すエレクトロカーテンプロセッサー(岩崎電気㈱ Type CB175/15/180L, 東京)を用いた。この装置の特徴は、大気圧下の窒素ガス気流中で、電子線照射を行える点である。また、照射処理はコンベア上で短時間に電子線を照射することから表面温度の上昇を極力抑えることができる。本研究での電子線照射処理条件は加速電圧 170 kV, 照射電流 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mA, コンベアスピード 9.56 m/min, 電子線照射処理雰囲気は酸素濃度 400 ppm 以下の窒素雰囲気である。また電子線照射線量は照射回数および照射電流を変化させることで制御した。なお、照射線量の校正は RCD ナイロン線量計(FWT-60-00: 線量フィルム, FWT-92D: 吸光度測定専用リーダー, FAR WEST TECHNOLOGY, 米国)を用いた。また、電子線照射処理による電子線の侵入深さ $D_{\text{epth}}(\mu\text{m})$ の算出は式(1)により行った⁷⁾。

$$D_{\text{epth}} \cdot \rho = 66.7 V^{5/3} \quad (1)$$

式中の V は加速電圧(kV), ρ は密度(kg/m³)である。

Ti 薄板と窒素ガス層を電子線が通過する時に非弾性散乱による運動エネルギーの減衰がある。本研究において、試料に対する電子線の侵入深さを求める場合、電子の電子線源から試料に到達するまでの、電子の運動エネルギーの減衰を考慮する必要がある。本装置の電子線照射窓は Ti 製(4540

* 現在: 東海大学大学院生 (Graduate Student, Tokai University)

Fig. 1 Schematic diagram of electron curtain processor.

kg/m³)であり、厚さが 10 μ m の薄板を使用している。また照射窓から試料までの距離は約 30 μ m であり、照射窓から試料の間は大気圧の窒素ガス(1.13 kg/m³)が存在している。このことから、式(1)を基に試料表面での電子の平均運動エネルギーを求めると 128 keV となる。今回用いたポリカーボネート樹脂の密度 ρ は 1200 kg/m³ であることから電子線の侵入深さは 0.185 mm (1.85×10^{-4} m)である。ところで、本研究での試料の厚さは 2.0 mm であるため、電子線は表面層のみ照射された状態である。

2.2 引張試験

引張試験の試料片は JIS の K7113-1995 の 1 号型小型試験片を参考に機械加工を用いて作製を行った。試料形状は幅 10.0 mm、厚さ 2.0 mm、全長 75.0 mm、評点間距離 30.0 mm である。引張強度の測定にはインストロン(3367 model: Instron Company, 米国)を用いた。引張試験の測定は $21.5 \pm 2.0^\circ\text{C}$ の雰囲気で行った。また引張試験速度は JIS の K7113-1995 より 1 mm/min とした。

2.3 電子スピン共鳴装置

ダングリングボンドの測定には電子スピン共鳴装置(ESR)(JES-FA100: 日本電子㈱, 東京)を用いた。使用したマイクロ波は X バンドであり、磁場精度は 5 μ T である。

3. 結 果

3.1 SEM による破断面観察

Fig. 2 にポリカーボネート樹脂の引張試験による破断面の SEM 像を示す。それぞれ(a)は電子線照射前の引張破断面、(b)は電子線照射後(0.0216 MGy)の引張破断面である。この写真より、引張試験の破断は表面から破断することが確認できた。また、この写真からポリカーボネート樹脂の破壊は延性破壊であることが確認できた。一方で、電子線照射処理による破断の起点の変化においては、特に電子線の影

Fig. 2 SEM micrographs before (a) and after electron beam (b) of polycarbonate.

Fig. 3 Stress-strain curves of polycarbonate resin at different electron beam irradiation dose.

響を及ぼさない事が分かった。

3.2 応力-歪み曲線とその電子線照射の影響

Fig. 3 に電子線照射したポリカーボネート樹脂の応力-歪み曲線を示す。この図より、0.0216 MGy 以下の低照射線量において曲線の変形抵抗が増大し、破断するまでのひずみが増大し、延性の向上を確認した。一般の軟鋼の応力-歪み曲線に形状が似ているので、変形抵抗の特徴的な点を、下降伏強度(σ_Y)、破断強度(σ_F)、破断ひずみ(延性: ϵ_f)とし、各因子の電子線照射の影響について検討を行った。

Fig. 4 にはポリカーボネート樹脂における電子線照射における σ_U , σ_Y , σ_F の関係を示す。この図より、電子線照射はポリカーボネート樹脂の各応力値を増大し、0.02(正確には 0.0216)MGy の電子線照射量で最大値を示すことを見出した。一方、このことから低電子線照射によりポリカーボネート樹脂の引張強度の向上が見られた。

一方、過剰な電子線照射により各応力は低下し、0.2 MGy 以上の照射量における各応力の値は照射前の値以下になることを確認した。

Fig. 5 には電子線照射に伴う破断ひずみの変化を示す。応力と同じように電子線照射により破断ひずみが増大し、0.02

Fig. 4 Changes in upper yield stress (σ_U), lower yield stress (σ_L) and fracture stress (σ_F) of polycarbonate resin sample at different electron beam irradiation dose, together with σ_U of irradiated part.

Fig. 5 Change in fracture strain of polycarbonate resin at different electron beam irradiation dose.

MGy 電子線照射において最大値を示した。0.02 MGy 以下の低電子線照射線量において延性は向上することが分かった。一方、最大値を越える過剰な電子線照射により破断ひずみは低下し、0.2 MGy 以上の照射量における値は照射前の値以下になることを確認した。

3.3 ダングリングボンドの評価

一般に電子線照射処理はポリマーの重合・架橋、さらに、分解する場合がある。本電子線照射処理は、結合が切れダングリングボンドが生成することが推定できる⁴⁾。そのため、ESR 測定を行いポリカーボネート樹脂中のダングリングボンドの有無について検討した。Fig. 6 に電子線照射前後による ESR スペクトルの変化を示す。この図より、電子線照射前のポリカーボネート樹脂ではダングリングボンドの生成を確認できなかった。一方、電子線照射処理により ESR スペクトルのピークを確認した。このことから、電子線照射によりダングリングボンドが生成することを確認した。

4. 考 察

4.1 延性の増大と引張強度の増大のメカニズム

Fig. 7 に、電子線照射処理による高分子材料のビッカース硬さの変化を示す⁸⁾。一般に柔らかい高分子材料は、電子線照射処理を施しダングリングボンドが生成したと仮定しても、元々が応力緩和されやすいため、延性の増大や強度の増大は起こらない。さらに過剰に結合が切断されることから、延性、強度は減少するとされる。このことは以前より、低密度ポリエチレンの電子線照射処理による硬さの低下ですでに確認している⁸⁾。一方で、ポリカーボネート樹脂は硬い高分子材料で、分子間の結合強度が高く、タイトな高分子材料の構造をもっている。このような材料は変形による応力緩和が小さく、比較的延性が低い可能性が高い。そのため、電子線

Fig. 6 ESR signals of polycarbonate resin before and after 0.0216 MGy electron beam irradiation.

未照射において応力緩和の効果が大きく硬化する。すなわち、この試料に電子線照射処理を施すとダングリングボンドが生成し、タイトな高分子材料の構造の物質に適度な応力緩和が生じると仮定すると、分子間の結合は切れにくく破断せず伸びるため、延性が向上したことが説明できる。

さらに、電子線照射により破断応力が向上する現象に関しても、硬い高分子材料においてタイトな高分子材料の構造に電子線照射処理を施すことにより発生するダングリングボンドの生成に伴う応力緩和が生じ、クラックの発生や成長を抑制し、結果として引張破壊強度が向上すると説明した。

一方、電子線照射により降伏点が向上する現象に関してはダングリングボンドによる応力緩和により説明可能である。すなわち、ポテンシャルカーブで最も安定な分子間距離(位置)が応力緩和により変化する可能性が高い。すなわち、電子線照射により結合力も高くなるため、降伏点が高まると考

Fig. 7 Vickers hardness (Hv) changes against irradiation dose of polycarbonate (PC), acrylic resin (PMMA) and low density polyethylene (LDPE).

Fig. 8 Estimated stress-strain curves of EB irradiated polycarbonate at different irradiation dose.

察した。

このことから適度に電子線照射されると、最適な応力緩和により延性が向上し、ポテンシャルカーブにおける理想的な位置に近い分子配置により高分子材料の構造が安定するため結合力は強くなり、ポリカーボネートの強度が向上すると考察した。

一方、適度に緩和されていた高分子材料の構造は過剰の電子線照射により結合がさらに多く切断されるために高分子材料の構造が破壊され、延性が低下し、強度も低下すると説明した。

4.2 複合則を用いた照射部分の強度変化

本研究では、電子線照射処理は、ポリカーボネート樹脂の表面層のみに照射されている状態である。そこで複合則を用いて、ポリカーボネート樹脂が完全に電子線照射処理されている場合における強度変化について考察を行った。複合則による応力、歪みの算出は式(2)より行った。

$$\sigma(\epsilon) = X_{EB}/(X_{EB} + X_0) \sigma_{EB}(\epsilon) + X_S/(X_{EB} + X_0) \sigma_0(\epsilon) \quad (2)$$

Fig. 8 に複合則を用いて算出した完全に電子線照射されたポリカーボネート樹脂の応力-歪み曲線を示す。さらに、照射した部分の上降伏点 σ_U を Fig. 8 の最大値から求めた。 σ_U の電子線照射による変化を Fig. 4 に示す。照射前の試料に比べ、0.0216 MGy 電子線照射した部分の σ_U が 40% 増大したことを確認した。

5. 結 論

本研究ではポリカーボネート樹脂に関して電子線照射処理

を行い、その応力-歪み曲線への影響について検討を行った。その結果、電子線照射処理による引張強度の向上を確認した。0.02 MGy の電子線照射量で最大値を示すことを見出した。応力と同じように電子線照射により破断ひずみが増大し、0.02 MGy の電子線照射において最大値を示した。さらに、これを説明するために ESR 測定を行った。この結果、電子線照射によりダングリングボンドの生成を確認した。以上の結果より、ポリカーボネート樹脂は電子線照射による化学的改質だけではなく、機械的性質においても有効なプロセスであることを見出した。

引張試験を指導した東海大学工学部の井上恵介修士、電子線照射装置の指導を受けた東海大学理学部の利根川 昭助教授に感謝の意を表す。

文 献

- 1) Y. Nishi, A. Mizutani, A. Kimura, T. Toriyama, K. Oguri and A. Tonegawa: J. Mater. Sci. **38** (2003) 89-92.
- 2) Y. Nishi, N. Uchida, A. Kimura, A. Mizutani, K. Oguri and A. Tonegawa: J. Mater. Sci. **38** (2003) 2215-2218.
- 3) A. Mizutani, N. Motai, K. Oguri, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Jan. Inst. Met. **67** (2003) 201-204.
- 4) N. Yamaguchi, K. Oguri, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Jan. Inst. Met. **68** (2004) 198-201.
- 5) K. Oguri and Y. Nishi: Materials Transactions. **45** (2004) 1346-1349.
- 6) K. Oguri, T. Takahashi, A. Kadowaki, A. Tonegawa and Y. Nishi: J. Jan. Inst. Met. **68** (2004) 537-539.
- 7) R. Christenhusz and L. Reimer: Z. angew. Phys. (1967) 397-404.
- 8) T. Takahashi, K. Oguri, A. Tonegawa and Y. Nishi: *Proceedings of SPIE*, (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers) 5648 (2004) pp. 345-350.