ゴム粒子分散スチレン系ポリマーブレンドおよび
その PC ブレンドの機械的特性*納 富 充 雄^{*1}, 長 岡 健 吾^{*2}
岸 本 喜 久 雄^{*3}, 王 鉄 軍^{*4}Mechanical Properties of Styrene-based
Rubber Modified Polymer Blends and Its PC BlendsMitsuo NOTOMI^{*5}, Kengo NAGAOKA,
Kikuo KISHIMOTO and Tie-Jun WANG^{*5} Department of Mechanical Engineering, Meiji University,
1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa, 214-8571 Japan

The tensile and fatigue properties of styrene-based rubber modified polymer blends and its PC blends were investigated and their morphology and profile of fracture surface were observed using by TEM and SEM. It is concluded as follows: the ductility of the polymer blends were improved by PC added. The fatigue crack properties of all polymer blends were dominated by Paris rules. Their Young's modulus and the reduction of area decreased with the increase of diameter of rubber particle. There are no correlation between the properties of tensile and fatigue in all the polymer blends. The fatigue crack propagations of the polymer blends having the island-sea structure were affected by their morphology than materials of island structure. The extension of sea structure along with the orientation of crack propagation made the resistance of crack propagation weak. Furthermore, the increase of ligament in sea tends to make the increase of crack propagation resistance.

Key Words: Polymer Blends, ABS, PC/ABS, Styene-based Rubber Modified Polymer Blends, Tensile Properties, Fatigue Crack Propagation, TEM Observation

1. 結 言

ポリマーブレンドとはいくつかの高分子種をミクロンオーダーで混合して作られる高分子材料で、なかでも非相溶同士のブレンドでは、様々な機械的特性が改善されることが知られている。汎用高分子材料の代表である Acrylonitrile-Butadiene- Styrene (ABS) はポリマーブレンドの一種であるが、最近では ABS にさらに Polycarbonate (PC) をブレンドした PC/ABS が広く用いられるようになってきた。例えば、家電部品、自動車部品、建材用品の材料として利用されている。これは PC/ABS の高温安定性と耐衝撃性のバランスが良いことに依っている⁽¹⁾。

PC/ABS の機械的特性を調べた研究はすでに数多くあり、1994 年の Greco らのレビュー論文⁽²⁾にまとめられている。その結論では「影響する因子の多さゆえ機械・衝撃特性を一般化することは困難である。」と述べられている。従って、今なお研究が続けられている。例えば、Ishikawa⁽³⁾は、変形モードが塑性変形の不安定性に関する理論に従うこと、靱性が界面の結合強度の減少に強い影響を受けることを示した。また、Husaini ら⁽⁴⁾は PC と ABS の配合比によるモルフォロジの違いが混合モード破壊靱性におよぼす影響を、Wang ら⁽⁵⁾は低サイクル疲労特性におよぼす影響を、さらに Notomi ら⁽⁶⁾は疲労き裂進展特性におよぼす影響を調べている。一方、Bureau ら⁽⁷⁾は PS/HDPE ブレンドの疲労き裂進展特性を調べ、破壊形態を SEM により観察している。しかし、いずれの論文においても、ある特定のポリマーブレンドに対して研究を行っており、数種類以上のポリマーブレンドを同一の条件で試験した結果は見当たらない。

本研究では、ABS およびスチレン系樹脂にゴム系粒

* 原稿受付 2006 年 5 月 9 日。

^{*1} 正員、明治大学理工学部 (〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1)。^{*2} 三菱鉛筆(株) (〒221-8550 横浜市神奈川区入江 2-5-12)。^{*3} 正員、東京工業大学大学院機械物理工学専攻 (〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1)。^{*4} Xi'an Jiaotong University (Xi'an 710049 R. P. China)。

E-mail: notomim@isc.meiji.ac.jp

子を分散した 2 相系ポリマーブレンド 4 種類と、PC に先の 4 種を 40wt%あるいは 20wt%でブレンドした 3 相系ポリマーブレンド 8 種類の計 12 種類に対して、弾性特性、静的破壊特性および疲労き裂進展特性を調べ、モルフォロジ、引張特性、疲労き裂進展特性の三者の関係について比較、検討を行った。

2. 方 法

本研究で使用した材料は、ABS、AES (Acrylonitrile (Ethylene Propylene diene) terpolymers) Styrene), ASA (Acrylonitrile Styrene Acrylate), SX (Silicone Acrylonitrile Styrene) の ABS およびスチレン系ポリマーブレンド(以後 ABS 系と称する)と PC/ABS, PC/AES, PC/ASA, PC/SX で PC 配合比が 60wt%と 80wt%の PC/ABS 系ポリマーブレンド(以後それぞれ PC/ABS 系(60/40)と PC/ABS 系(80/20)と称する)である。これらはテクノポリマー株式会社製である。なお、ABS 系ポリマーブレンドと PC 配合比が 60wt%の PC/ABS 系ポリマーブレンドの ABS 系中のゴム配合比は 10wt%であり、80wt%の PC/ABS 系ポリマーブレンドの ABS 系中のゴム配合比は 5wt%となっている。観察および実験で用いる全ての試験片は一般物性測定用の金型で成形した。この金型は一度に小板 (20×100×3mm)、板 (40×80×3mm) とダンベル板 (JIS K 7113 に準じている)の射出成形が可能となっている。

モルフォロジ観察は透過型電子顕微鏡 JEM2010 (日本電子株式会社製)を使用した。小板から図 1 に示す射出成形時の樹脂の流れ方向に対し観察面が平行方向 (平行面: Parallel) と、垂直方向 (垂直面: Transverse) になる 2 箇所からサンプルを切り出し、ウルトラミクロトームによりコア部分の超薄切片 (100nm) を採取した。なお、コントラストを上げるため、四酸化オスミウムと四酸化ルテニウムによる 2 段階染色を行って

Fig. 1 Sampling position for TEM observation

Fig. 2 Static mechanical test specimen

Fig. 3 Fatigue crack propagation test specimen

いる。別途、試験片の内部構造を観察した結果、スキン相に対してコア相の占める割合が高く、また、引張試験における破壊は延性的な傾向を示し、かつ、疲労き裂が中心部 (コア) から進展することから、観察は全てコア相を対象とした。

次にダンベル板 (図 2 参照) を引張試験に供した。材料試験機 (島津製作所製 AUTOGRAPH AGS-H 5kN) を用い、ひずみはひずみ測定器 (東京測器研究所製 TDS-303) で測定した。試験速度は、Young 率等の弾性特性を調べる際は 2mm/min、破断試験の際は 20mm/min に設定した。

さらに板から図 3 に示す CT (Compact Tension) 試験片を切削加工にて作成し、油圧式疲労試験機 (MTS Systems Corporation 製, 810 Material Test System, MTS) を用いて疲労き裂進展試験を行った。片振り 120N の引張荷重を周波数 1Hz、応力比 0 で繰り返し与え、1 cycle あたりのき裂進展長さを読み取り顕微鏡で測定し、疲労き裂進展量を求めた。なお、いずれの試験も室温にて実施した。

3. 結 果

3・1 モルフォロジ 透過型電子顕微鏡にて観察

Fig. 4 Transverse plane morphology of ABS series of polymer blends

Fig. 5 Transverse plane morphology of PC/ABS series

Fig. 6 Stress-strain curves of ABS series of polymer blends

したABS系の垂直面のモルフォロジ写真を図4に示す。灰色が染色されたゴム相で、どのサンプルにおいても母材であるAS相内にゴム相がランダムに分散する海島構造を取り、それぞれ異なるモルフォロジを有することがわかる。これは平行面でも同様であった。PC/ABS系(60/40)とPC/ABS系(80/20)の垂直面のモルフォロジ写真を図5に示す。ゴム相が濃く、PC相が薄く染色されている。PC/ABS系は、PC/配合比が60wt%の時はPC相とABS系相が連続して層をなす共連続相構造で、80wt%の時は母材であるPC相内にABS系相がランダムに分散する海島構造であることがわかる。これは平行面でも同様であり、PC/AES, PC/ASA, PC/SXにおいても同様のモルフォロジを有していた。

ABS系では、ゴム相を楕円で近似して長径、短径、断面積、およびゴム相間の距離(リガメント)を測定し、長一短径比、ゴム断面積率、リガメント一長径比、リガメント一短径比を求めた。PC/ABS系(60/40)では、ゴム相の長径、短径、断面積、断面積率を求めるとともに、PC相の相厚さ(図5参照)を測定し、相厚さの比を求めた。PC/ABS系(80/20)では、ゴム相の長径、短径、断面積、断面積率、および、ABS系相を楕円で近似して(図5参照)長径、短径、断面積、断面積率、さらに、ABS系相間の距離(リガメント)を測定し、リガメント一長径比、リガメント一短径比を求めた。いずれの値も数回から十数回の測定結果を平均してい

Fig. 7 Stress-strain curves of PC/ABS (60/40) series of polymer blends

Fig. 8 Stress-strain curves of PC/ABS (80/20) series of polymer blends

る。これらのモルフォロジ特性値を、後に示す引張試験や疲労試験によって得られた特性値と比較・検討する。

3・2 引張特性 ABS系, PC/ABS系(60/40), PC/ABS系(80/20)の応力一ひずみ曲線を図6から8に示す。全ての試験片において、ネッキングとその伝播が認められた。ABS系はいずれもひずみが0.1程度で破断したが、PC/ABS系は高い延性を示した。なお、試験機の変位容量のためにひずみが0.5に達した時点で試験を中止した。これらの試験結果から、Young率、Poisson比、降伏応力、絞り(試験前後の断面積の変化)を求め、引張特性値とする。なお、ネックの伝播時の応力はABS, AES, ASA, SXの間でほとんど差がなく、PC量の増加に伴い上昇する傾向を示した。

3・3 疲労き裂進展特性 各材料毎に複数のCT試験片を供し、疲労き裂進展試験を実施した。1cycleあたりの応力の変化とき裂進展長さから算出した応力拡大係数範囲 ΔK をX軸、き裂進展速度 da/dN をY軸にとり、両軸を対数にして試験結果を図9から11に示す。安定き裂進展時では、分散は大きいが両者の間に線形の関係が認められたことから、全ての材料におい

Fig. 9 ΔK - da/dN curves of ABS series Fig. 11 ΔK - da/dN curves of PC/ABS (80/20) series Fig. 10 ΔK - da/dN curves of PC/ABS(60/40) series Fig. 12 Young's modulus vs $da/dN_{\Delta K=1.6}$

て疲労き裂進展特性はパリス則に従うと考えた。安定き裂進展時のき裂抵抗を評価するために、各材料毎に安定き裂成長時の全データを以下の式に代入し係数 C と m を決定した。

$$da/dN = C(\Delta K)^m \quad (1)$$

これらの係数を用いて求めた直線も先の図 9 から 11 に示す。疲労き裂進展抵抗を表す特性値として、先の係数 C , m , さらに、全ての材料においてパリス則に従った ΔK の範囲に位置する $\Delta K = 1.6$ の時の da/dN の値 (以後、 $da/dN_{\Delta K=1.6}$ と称す。)を用いる。

4. 考 察

4・1 引張特性と疲労特性の関係 ABS 系および

PC/ABS 系ポリマーブレンドのヤング率と降伏応力、絞り、および、 $da/dN_{\Delta K=1.6}$ を表 1 に示す。これら 4 種類の特性は ABS 系の種類にかかわらず 2 相ブレンドから 3 相ブレンドにすることによって向上することがわかる。しかし、ヤング率は PC 含有率の影響は小さいが、降伏応力と絞りは PC を 80% 含む方が 60% の場合よりも向上する。ABS 系のいずれの樹脂よりも PC の方がこれらの特性値が高いので、この結果は単純に PC の含有率を反映したものである。一方、疲労特性は PC を 60% 含む方が 80% の場合よりもき裂進展抵抗が高い。すなわち、疲労き裂進展特性はモルフォロジの影響を大きく受けることを示唆している。

降伏応力と疲労き裂抵抗の関係を、降伏応力を縦軸に、 $da/dN_{\Delta K=1.6}$ を横軸にとり図 12 に示す。この図を見るとデータの分散は大きく、特定の傾向を示していない。

Table 1 Tensile and fatigue properties

Minor phase	ABS			AES			ASA			SX		
PC [wt%]	0	60	80	0	60	80	0	60	80	0	60	80
Young's modulus E [MPa]	2164	2605	2513	2210	2349	2383	2481	2398	2471	2031	2198	2371
Yield stress σ_y [MPa]	43.1	52.0	56.4	44.2	51.1	53.9	53.4	54.5	56.9	39.9	46.5	52.9
Reduction of area ϕ [%]	28.1	45.6	48.3	26.7	47.9	48.5	39.0	46.7	51.4	12.2	41.8	45.1
$da/dN_{\Delta K=1.6}$ [$\mu\text{m}/\text{cycle}$]	1.87	0.35	0.83	3.46	0.73	1.25	2.88	0.55	1.00	1.64	0.64	0.53

Fig. 13 Young's modulus vs. rubber area per unit cross-section area (using the same marks in Fig. 11)

い、一般に降伏応力はき裂先端の塑性域の大きさを決定する。その為、破壊靱性値とは相関が見られる。しかし、疲労き裂進展試験の場合は負荷の最大値が破壊靱性試験と比較して大きくないため、き裂先端の塑性域は発達しない。このことが図 12 に特定な傾向が認められなかった原因と考えられる。また、ここでは示していないが、Young 率と $da/dN_{\Delta K=1.6}$ の間にも相関は認められなかった。

4・2 モルフォロジと引張特性の関係 図 13 に Young 率と断面ゴム面積率の関係を示す。ABS 系と PC/ABS 系のそれぞれに負の相関が認められた。ゴムは他の材料と比べて Young 率が低いので、ゴム量の増加が単純に Young 率の減少を導いているが、その寄与は系毎に異なった。次に図 14 に絞りと平行面ゴム面積率の関係を示す。この関係も負の相関を示したが、図 13 とは異なり系に依存していない。変形を拘束されたゴムはポアソン効果によって脆性を示すため、ゴム量だけが絞りの大小関係に影響を及ぼしたためと考えられる。

4・3 モルフォロジと疲労特性の関係 傾き m と、平行方向における楕円近似したゴム相の長径と短径の比（長一短径比）の関係を図 15 に示す。データの分散が大きく両者の間には特定な傾向が認められない。ゴム相の長一短径比が大きくなるに従い、ゴムは球からき裂進展方向に楕円に伸びた形状となる。このことがき裂の進展を凹凸にする効果を薄め、しいてはき裂進展抵抗を下げると予想されたが、そのようにはなっていない。これは、PS/ABS 系ポリマーブレンドではゴム相ではなく寸法の大きい ABS 系の島相が支配的となるためと考えた。

次に、ABS 系ではゴム相、PC/ABS(80/20)系では ABS

Fig. 14 Reduction of area vs. rubber area per unit cross-section area

Fig. 15 Ratio of major and minor axis length of rubber vs. Paris's factor m (using the same marks in Fig. 14)

系相の長一短径比を求め、さらに、平行面と垂直面の値の比をとった値と、 $da/dN_{\Delta K=1.6}$ の関係を図 16 に示す。前者は射出成形時の樹脂の流れによる島相の扁平の程度（島相扁平率）を表している。島相扁平率の増加とともに、き裂進展速度は増加した。この結果、島相が球から楕円に伸びることによって、き裂進展に対する抵抗が弱まることが示された。なお、PC/ABS(60/40)は共連続相構造であるので、ここでは除外した。

さらに、海相の相間距離、すなわち母材のリガメント長さに対する疲労き裂進展抵抗の影響について調べた。ABS 系ではゴム相間距離をリガメント長さとし、PC/ABS 系相では PC 相間距離をリガメント長さとして横軸に、 $da/dN_{\Delta K=1.6}$ を縦軸に取り図 17 に示す。いずれの場合もリガメント長さの増加とともに疲労き裂進展速度が増加した。ABS 系と PC/ABS 系では海相の構造が異なっているので単純に比較することはできないが、リガメント長さが大きくなると、微視的な凹凸がき裂進展に及ぼす影響が減少し、疲労き裂抵抗を低下させる結果になったと考えられる。

Fig. 16 Ratio of major and minor axis length of rubber and ABSs phase vs $da/dN_{\Delta K=1.6}$ (using the same marks in Fig.14)

Fig. 17 Ligament length of parallel surface vs $da/dN_{\Delta K=1.6}$ (using the same marks in Fig.14)

4・4 き裂進展によるモルフォロジの変化 以上の結果から、微視的な材料の特性は引張特性より疲労き裂進展特性に影響をおよぼすことが明らかとなった。そこで、疲労き裂進展による微視的な材料の特性、すなわちモルフォロジの変化について調べた。疲労き裂進展試験前後における ABS のき裂面直下垂直面のモルフォロジを図 18 に示す。試験後の ABS ではゴム粒子の変形と内部にボイドが観察された。これは ABS 以外でも同様であった。一般にボイドの生成は応力の遮蔽効果によって靱性を高める作用をもたらすが、先に示したようにゴム粒子の影響が小さいことから、疲労き裂進展に対しては効果は少ないと考えられる。

PC/ABS 系(60/40)のモルフォロジの変化として、PC/ASA(60/40)のき裂面直下平行面の TEM 像を図 19 に示す。本モルフォロジは海島構造ではなく共連続相構造であるが、ASA 相が大きく変形し、内部のゴム相はその変形に合わせる形となっている。これは PC/ASA 以外でも同様であった。図 17 の結果とあわせて考えると、PC/ABS 系(60/40)は ABS 系相の構造が疲労き裂進展特性に影響をおよぼしていると考えられる。

Fig. 18 Transverse plane of ABS underneath the crack plane after the tests observed by TEM

Fig. 19 Parallel plane of PC/ASA(60/40) underneath the crack plane before and after the tests observed by TEM

疲労き裂進展試験後の PC/ABS(80/20)のき裂面直下平行面の TEM 像を図 20 に示す。本モルフォロジは海島構造であり、ゴム相を含む ABS 相が島相である。PC 相と ABS 相の界面には大きなボイドが観察され、ABS 相内のゴム相にはほとんど損傷が見られない。また、図 19 の結果と異なり、島相そのものが大きく変形している様子も観察されない。これは、PC/ABS 以外でも同様であった。

以上の結果から、ABS 系、PC/ABS 系(60/40)、PC/ABS 系(80/20)では、疲労き裂進展における損傷形態が異な

Fig. 20 Parallel plane of PC/ABS (80/20) underneath the crack plane after the tests observed by TEM

Fig. 21 Crack surfaces of ABS and PC/ABS (60/40) observed by SEM

っていると考えられる。そこで、き裂面を SEM にて観察した。ABS と PC/ABS(60/40)の疲労き裂進展を図 21 に示す。ABS の表面のプロファイルは、ABS が所々に長いフィブリルがありそれ以外は比較的滑らかなのに対して、PC/ABS(60/40)は細かいフィブリルが多数あり、さらにミクロンオーダーのうねりがあった。PC/ABS(60/40)の破面上のこの細かい凹凸がき裂の進展に対する抵抗となっていると考えられる。さらにこの凹凸は先の TEM 結果と合わせると、共連続相構造の結果として現れたものと推察される。

5. 結 言

2 相および 3 相ポリマーブレンド 12 種類に対してモルフォロジ観察、引張試験と疲労き裂進展試験を行い、引張特性および疲労き裂進展特性におよぼす相構造の効果について調べた。得られた結果を以下にまとめる。

- ・ 2 相ポリマーブレンドに PC を加えて 3 相にすることによって延性が大幅に改善される。
- ・ 本研究で用いた全てのポリマーブレンドの疲労き裂進展はパリズ則に従う。
- ・ ヤング率と絞りはいくつかのゴム粒子の寸法の増加によって減少する傾向がある。
- ・ 本研究で用いた材料においては、引張特性と疲労き裂進展特性の間には特定な傾向が認められない。
- ・ 海島構造をとるポリマーブレンドの疲労特性は島相の材質以上にモルフォロジの影響を大きく受け、海相がき裂進展方向に伸びると、き裂進展に対する抵抗が弱まる。
- ・ さらに、リガメントの増加とともに、き裂進展抵抗が増加する傾向にある。
- ・ これらモルフォロジが疲労き裂進展特性に及ぼす影響は 2 相と 3 相では異なっている。

以上のように、疲労き裂進展特性はブレンドされている材質だけでなく、モルフォロジについても最適化

することによって、その特性を向上することが可能であることが示唆された。

なお、引張試験ならびに疲労き裂進展試験の実施に際して、明治大学大学院（当時）清水真樹君、岸田博行君、宇佐美秀明君の協力を受けた。また、試験片はテクノポリマーの蔵田氏より提供を受けた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- (1) Greco R., Astarita M.F., et al., Polycarbonate/ABS Blends: Processability, Thermal Properties, and Mechanical and Impact Behavior, *Advances in Polymer Technology*, Vol.13, No.4 (1994), pp.259-274.
- (2) Greco R., Sorrentino A., Polycarbonate/ABS Blends: A Literature Review, *Advances in Polymer Technology*, Vol.13, No.4 (1994), pp.249-258.
- (3) Ishikawa, M., 1995. Stability of Plastic-Deformation and Toughness of Polycarbonate Blended with Poly(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) Copolymer, *Polymer*, Vol.36, No.11 (1995), pp.2203-2210.
- (4) 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 (2001), pp.895-903.
- (5) Wang T-J., Zong Z., Notomi M., Kishimoto K., Experimental investigation of the low cycle fatigue crack propagation in PC/ABS polymer blends, *Acta Mechanica Solida Sinica*, Vol.14, No.4 (2001), pp.344-348.
- (6) Notomi M., Kishimoto K., Wang T-J., Shibuya T., Effect of Morphology on Crack Extension Property of PC/ABS Polymer Blends, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.66, No.646 (2000), pp.1151-1156.
- (7) Bureau M.N., Di Francesco E., Denault J., et al., Mechanical behavior of injection-molded polystyrene polyethylene blends: Fracture toughness vs. fatigue crack propagation, *Polymer Engineering and Science*, Vol.39 No.6 (1999) pp.1119-1129.