

ガラス繊維強化ポリカーボネートのクリープ挙動に及ぼす フィジカルエージングの影響[†]

坂 井 建 宣* 宗 宮 詮**

Effect of Physical Aging on Creep Behavior of Glass Fiber Reinforced Polycarbonate

by

Takenobu SAKAI* and Satoshi SOMIYA**

An important thing of FRPs to use in structural member is to understand the visco-elastic behavior of them. In this study, creep behavior of glass fiber reinforced Polycarbonate (GFRPC) was researched. Before the creep test, GFRPCs were heated for various times at test temperature for aging treatment to research the effect of physical aging. The result shows that creep behavior of GFRPCs with various aging treatment could be able to make master curves of creep compliance on each aging conditions. And time-temperature shift factors with various aging conditions represented good agreement to time-temperature superposition principle of Arrhenius type plotting. To research the effect of physical aging quantitatively, it was compared with the master curves of various aging conditions. Therefore, the effect that the physical aging exerted on the visco-elasticity behavior was able to be understood including the existence of the fiber content.

Key words : Polycarbonate, Creep, Glass fiber reinforced composites, Time-temperature superposition principle, Physical aging

1 緒 言

高分子材料およびそれをマトリックスとする複合材料は、一般にガラス転移温度以下の使用環境で用いられる。この時間および温度依存性をもつクリープ挙動の発生は、構造材としての長期信頼性という点において大きな問題となる。高分子系材料の粘弾性挙動に関しては、宮野らが不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂と、それをマトリックスとする FRP について報告し¹⁾ また宗宮らはポリイミド系 CFRTP^{2)~3)} ステンレス繊維充てん変性 PPE^{4)~5)} などについて報告している。

熱可塑性樹脂においては、ガラス転移温度以下の温度における粘弾性挙動に影響をおよぼす因子の一つとして、フィジカルエージング現象が指摘されている。高分子系材料のフィジカルエージングについても、Knauss らによって自由体積と関連付けられて報告されている。⁶⁾ また、高分子材料のクリープ挙動の研究という観点から、クリープ試験はショートターム法^{7)~9)} に基づいて行われている。しかし実際にプラスチックが使用される際、ほとんどの場合は成形後に熱処理は施されない、もしくはごく短時間の熱処理のみを施して製品として使用されているため、使用中にフィジカルエージングの影響を受けることが考えられる。従って材料設計のためにはフィジカルエージングがクリープ挙動に及ぼす影響の定量的評価が必要不可欠である。

そこで本研究ではポリカーボネート樹脂 (PC) および、

3種類の繊維含有率のガラス繊維強化ポリカーボネート (GFRPC) を用い、クリープ挙動に影響を及ぼす因子、特にフィジカルエージングについて把握し、更に FRP におけるフィジカルエージングの影響に対する、繊維混入の影響について把握することを目的とする。

2 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

本研究で用いた供試材料は、熱可塑性樹脂であるポリカーボネート樹脂材料 (三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製ユーピロン S-2000) と、これをマトリックスとしてガラス繊維で強化した複合材料 (三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製ユーピロン GS-2010M, GS-2020M, GS-2030M) である。重量繊維含有率 W_f (体積繊維含有率 V_f) は 0% (0%), 10% (5%), 20% (10.6%), 30% (16.8%) の 3種類で、それぞれ G0 材, G10 材, G20 材, G30 材と記述することとする。このマトリックス樹脂である PC のガラス転移温度 (T_g) は約 150°C であることから、全ての試験片について熱履歴を消去するため、実験前に T_g 以上である 160°C において 20 分間の熱処理を行い、その後急冷した。この熱処理だけを行ったものを、以下急冷処理材と呼ぶ。

また、フィジカルエージングの影響を把握するために、あらかじめ急冷処理材に対して熱処理を行うことで、フィジカルエージングを進行させた材料を作製した。これらの熱処理はヤマト科学(株)製恒温器 DH42 (器内温度分布

† 原稿受理 平成 18 年 7 月 13 日 Received July 13, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 学生会員 慶應義塾大学大学院 〒223-8522 横浜市港北区日吉, Graduate Student, Keio Univ., Kouhoku-ku, Yokohama, 223-8522

** 正 会 員 慶應義塾大学大学院理工学研究科総合デザイン工学専攻 〒223-8522 横浜市港北区日吉, Dept. of Mech. Eng., Keio Univ., Kouhoku-ku, Yokohama, 223-8522

差 $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$) の中で行った. 熱処理条件は, 温度を各クリープ試験温度とし, 時間は 100, 300, 1000 分の処理を施した.

2・2 実験方法

2・2・1 クリープ試験 3点曲げクリープ試験はヤマト科学(株)製恒温器 DH42 の中に 3点曲げ試験装置を組み込み, JIS K7116 に準拠して行った. 荷重方法は 3点曲げ方法であり, 使用したスパン距離は 40mm, 荷重荷重は各繊維含有率の試験片の最大曲げ強さの 1/10 応力が発生するように定めた. 試験温度は $100^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ までとし, 10 秒ごとに 100 分まで測定した.

2・2・2 密度測定 密度測定に用いた方法は液浸法で, 浸漬液には純水を用い JIS K7112 に準拠して行った. 測定に用いた装置は, 島津製作所(株)製, 上皿電子分析天びん AX-120 に比重キットを組み込み行った. 試験片は急冷処理材に対して $100, 120, 140^{\circ}\text{C}$ において, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 時間の熱処理を施した G0 材を準備し, 密度測定を行った.

3 実験結果および考察

3・1 クリープ特性および計算方法

クリープによる変形量の計算は, モデルを使って近似解を求めるか, 計算機を使用して有限要素法により行うことが多い. これらの計算では, あらゆる樹脂や FRP についての基礎データをそろえる必要がある. 材料の機械的性質の線形性を確認することにより, 最少データから広範囲の特性を算定できれば, 材料設計上望ましいが, その際有用と考えられている粘弾性理論の応用はあまり行われていないのが現状である. 材料の特性が理論に従えば, 成形後のクリープの発生量は, 外部応力の変化に従い, 一般に式 (1) で与えられる.¹⁰⁾

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t D_c(t-\tau, T) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \quad (1)$$

$\varepsilon(t)$ はクリープの時間的変化量を示している. $D_c(t, T)$ は外力の作用時の温度 T におけるクリープコンプライアンスの時間的変化を示している. $d\sigma/d\tau$ は, $t = \tau$ における応力 σ の時間に対する変化を表す値である. 実際には, 成形後のクリープ変形について考慮する場合には, 式 (1) は式 (2) のようになる.

$$\varepsilon(t) = D_c(t, T) \sigma(0) + \int_0^t D_c(t-\tau, T) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \quad (2)$$

ここで $\sigma(0)$ は, $t = 0$ に入力された応力の影響を示している. プラスチックの場合, 融点以上の温度にするため, 成形時以前の影響を考慮する必要はない. また, $D_c(t, T) \sigma(0)$ は, $t = 0$ における入力応力によるクリープ変形量を示している.

ところで粘弾性理論に基づき変形量を計算するためには, あらゆる温度条件における数秒から数年にわたる時間域の $D_c(t, T)$ の値を克明に求める必要があり, 実際には困難である. そのため時間-温度換算則を用いて短時間条件で実験から求めた $D_c(t, T)$ を時間軸の方向にシフトして, クリープコンプライアンスのマスター曲線を作成することが行われている. 高温になるとマスター曲線

は短時間側に移動し, $D_c(t, T)$ の値が大きくなりクリープが加速される. 逆に低温になるとマスター曲線は長時間側に移動し, $D_c(t, T)$ の値が減少しクリープの速度は減速される. すなわちクリープ変形量の算定はマスター曲線と温度に対するシフトファクターの決定が極めて重要となる. このシフトファクターから, 温度のクリープ変形に対する抑制効果を定量的に評価することが可能である.

本研究では, この時間-温度換算則を応用することにより, 温度以外の影響因子についても換算性が適用可能であると考えられる. また, 影響因子に対するマスター曲線を作成し, 作成する際に得られるシフトファクターから, 影響因子がクリープ挙動に及ぼす時間遅延効果を定量的に評価する.

3・2 PC および GFRPC クリープ挙動の把握

PC および GFRPC のクリープ挙動を把握するために, 試験中に起きるフィジカルエージングの影響をほぼ完了させるショートターム法に基づき, 試験時間の 10 倍エージング処理を施してから試験を行った.

試験時間は 100 分間と定めたので, あらかじめ試験温度において 1000 分間のエージング処理を施した PC およ

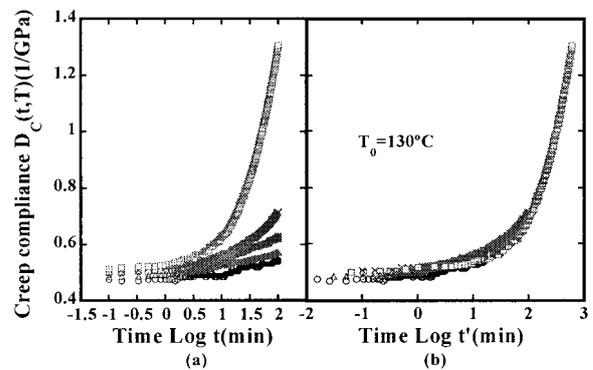


Fig. 1 (a) Creep compliance curves and (b) master curve of G0 with aging treatment for 1000min (Reference Temperature: $T_0 = 130^{\circ}\text{C}$).

Temperature: $\circ 100^{\circ}\text{C}$ $\triangle 110^{\circ}\text{C}$ $\square 120^{\circ}\text{C}$ $\times 130^{\circ}\text{C}$ $\ast 140^{\circ}\text{C}$

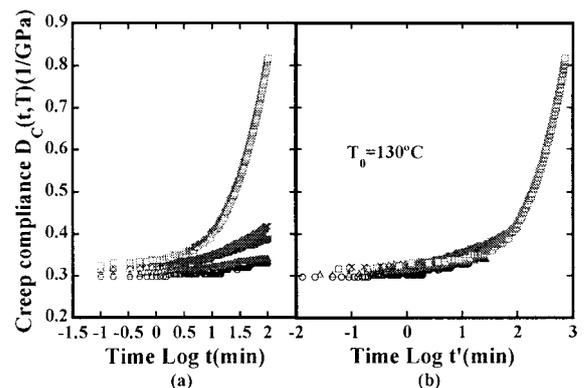


Fig. 2 (a) Creep compliance curves and (b) master curve of G10 with aging treatment for 1000min (Reference Temperature: $T_0 = 130^{\circ}\text{C}$).

Temperature: $\circ 100^{\circ}\text{C}$ $\triangle 110^{\circ}\text{C}$ $\square 120^{\circ}\text{C}$ $\times 130^{\circ}\text{C}$ $\ast 140^{\circ}\text{C}$

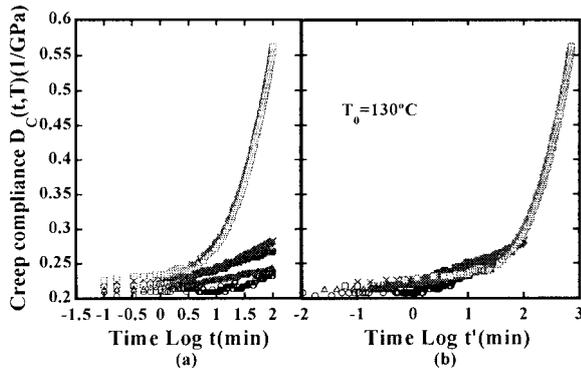


Fig. 3 (a) Creep compliance curves and (b) master curve of G20 with aging treatment for 1000min (Reference Temperature : $T_0 = 130^\circ\text{C}$).

Temperature : $\circ 100^\circ\text{C}$ $\triangle 110^\circ\text{C}$ $\square 120^\circ\text{C}$ $\times 130^\circ\text{C}$ $\boxplus 140^\circ\text{C}$

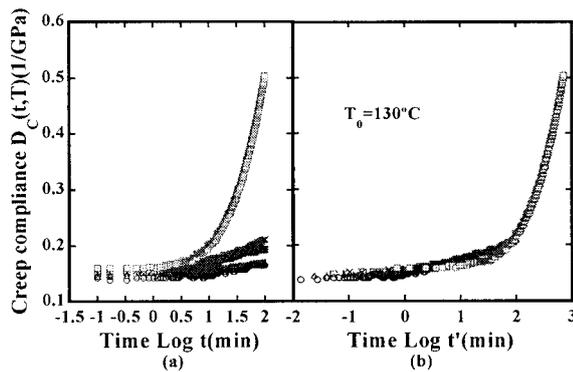


Fig. 4 (a) Creep compliance curves and (b) master curve of G30 with aging treatment for 1000min (Reference Temperature : $T_0 = 130^\circ\text{C}$).

Temperature : $\circ 100^\circ\text{C}$ $\triangle 110^\circ\text{C}$ $\square 120^\circ\text{C}$ $\times 130^\circ\text{C}$ $\boxplus 140^\circ\text{C}$

び GFRPC を用いて試験を行った。Fig. 1 (a)～4 (a)に、それぞれ G0, G10, G20, G30 材のクリープ試験結果を示す。縦軸は、本研究でクリープ挙動の指標として用いている、単位応力あたりのひずみ量を表すクリープコンプライアンスを、横軸は試験時間の対数を用いて示す。それぞれの繊維含有率において、時間の経過、温度の上昇とともにクリープコンプライアンスが上昇する時間-温度依存性が確認された。

次に温度および時間がクリープ挙動に及ぼす影響を把握するために、 130°C のクリープコンプライアンス曲線を基準曲線として、それ以外のクリープコンプライアンス曲線を時間軸方向、コンプライアンス軸方向に平行移動させることによって、マスター曲線の作成を試みた。その結果、Fig. 1 (b)～4 (b)のような1本の平滑なマスター曲線を作成することができた。これにより、クリープ挙動は、基準温度におけるクリープ挙動と同じ挙動を示すことが確認され、PC および GFRPC のクリープ挙動は時間-温度換算性があることが明らかとなった。

これらのマスター曲線を作成する際に用いた時間軸方向のシフトファクターである時間-温度依存因子を Fig. 5 に示す。縦軸に時間-温度依存因子、横軸には絶対温度の逆数を示す。なお、マスター曲線作成の際のコンプラ

イアンス軸方向への移動量は、マスター曲線のコンプライアンス値に対して0.5%程度ととても小さいため移動しないこととする。Fig. 5より時間-温度依存因子は 130°C 以下では繊維含有率によって傾きの異なる4本の直線として表すことができたが、 130°C 以上では直線関係から外れる結果が得られた。これらの結果は温度の逆数に対して直線的であることから、アレニウス型の時間-温度換算則の成立が確認された。また、 130°C 以上の高温における試験結果の時間-温度依存因子の値は、繊維含有率にほぼ依存しない傾向が得られた。これはガラス転移温度が 150°C で試験温度に近いことから、樹脂の流動性が高まり、繊維の影響が無視できるほど樹脂の影響を大きく受けたことが原因であると考えられる。ここで、Fig. 5の結果が 130°C を境として高温側と低温側に別の機構で変化しているため、基準温度を 130°C としてFig. 1～4のマスター曲線を作成した。

ここで作成された各繊維含有率におけるマスター曲線を Fig. 6 に示す。マスター曲線は繊維の増加に従って下側に位置している。このことから、繊維の充てんによっ

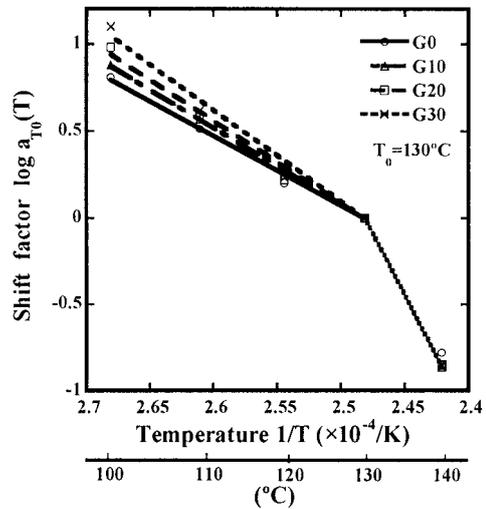


Fig. 5 Shift factors $a_{T_0}(T)$ of Polycarbonate resin and glass fiber reinforced Polycarbonate (T_0 : Reference Temperature).

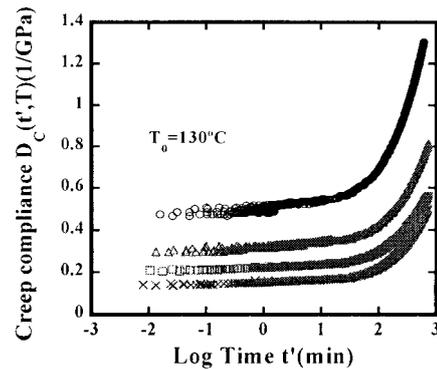


Fig. 6 Master curves of PC and GFRPC with heat treated for 1000min (Reference Temperature : $T_0 = 130^\circ\text{C}$).

Materials : \circ G0 \triangle G10 \square G20 \times G30

て耐クリープ性が向上していると分かる。さらに時間軸上で比較してみると、繊維の増加に従って、クリープ挙動が長時間側に移動している。時間軸方向への移動量は、G0-G30間において対数時間で0.55移動している。また移動量が最も少ないG20-G30間において0.05移動している。このことから、繊維充てんの影響は、同時刻におけるクリープコンプライアンスの値を抑える効果だけでなく、クリープ挙動に対する時間遅延効果があることが明らかとなった。

3・3 フィジカルエージングの時間-温度依存性

3・2節においてにフィジカルエージングが完全に進行した状態における粘弾性挙動を把握した。しかし、フィジカルエージングが物性および粘弾性挙動にどのような影響を及ぼすか、確認する必要がある。

ここで、実際にポリカーボネート樹脂がどれほどのフィジカルエージングの影響を受けるのかを調べるために、密度測定を行った。フィジカルエージングは自由体積の変化によると報告されている。この自由体積の変化は密度変化と関連付けられることが多い^{6), 11)}また、フィジカルエージングについての報告も密度変化を用いることが多いことから、本研究においても密度測定をすることで、フィジカルエージングの定量的評価を試みた。その結果をFig. 7に示す。試験片には100°C, 120°C, 140°Cのエージング処理を0~50時間施した。その結果、クリープ試験に用いた熱処理時間および熱処理温度の範囲において、全ての温度条件において密度の上昇が認められる。また、フィジカルエージングの処理時間の増加に伴い、密度が上昇している傾向が、温度が上昇するに従い、密度が早く上昇することが確認された。さらにエージング処理30時間程度で密度が安定する傾向が見られた。従って、この時間帯においてはフィジカルエージングが進行していること、そして高温であるほどフィジカルエージングが早く進行することから、時間-温度依存性が確認された。

3・4 異なるエージング状態におけるクリープ挙動

次に異なるフィジカルエージング状態における粘弾性特性を把握するため、クリープ試験を行った。

エージング処理条件は、急冷処理材および急冷処理材に対して、試験温度において100, 300分のエージング

処理を施したものを用意した。また、先ほどのショートターム法に基づいた試験結果は1000分のエージング処理を施したものであり、急冷処理材は0分のエージング処理として扱うこととする。

本論文では一例として急冷処理材における結果をFig. 8(a)~11(a)に示す。3・2節におけるショートターム法に基づく試験結果と同様に、時間依存性、および温度依存性が確認された。また、各繊維含有率において、それぞれ時間-温度換算則の適用を試みるため、マスター曲線の作成を行った。その結果、Fig. 8(b)~11(b)に示すようなマスター曲線を得ることができた。急冷処理材以外のエージング状態(100分材, 300分材)における材料についても、同様の結果を得ることが出来た。これらの結果より、得られたエージング処理条件(急冷処理材, 100分材, 300分材)において、時間-温度換算性が確認され、各曲線とも短時間領域において重ね合わせが成立することが明らかとなった。しかし長時間領域においてはマスター曲線に非線形部分が存在する。これはフィジカルエージングによるクリープ挙動抑制効果であることが知られている。

次に、急冷処理材, 100分材, 300分材においてマス

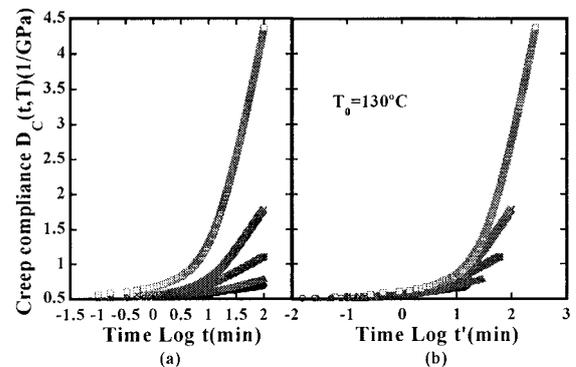


Fig. 8 (a) Creep compliance curves and (b) master curve of G0 with aging treatment for 0min (Reference Temperature: $T_0 = 130^\circ\text{C}$).

Temperature: $\circ 100^\circ\text{C}$ $\triangle 110^\circ\text{C}$ $\square 120^\circ\text{C}$ $\times 130^\circ\text{C}$ $\boxplus 140^\circ\text{C}$

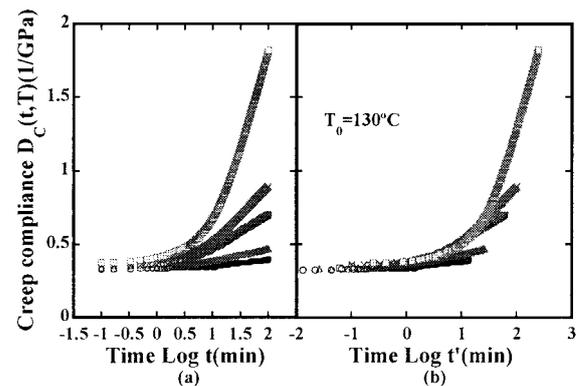


Fig. 9 (a) Creep compliance curves and (b) master curve of G10 with aging treatment for 0min (Reference Temperature: $T_0 = 130^\circ\text{C}$).

Temperature: $\circ 100^\circ\text{C}$ $\triangle 110^\circ\text{C}$ $\square 120^\circ\text{C}$ $\times 130^\circ\text{C}$ $\boxplus 140^\circ\text{C}$

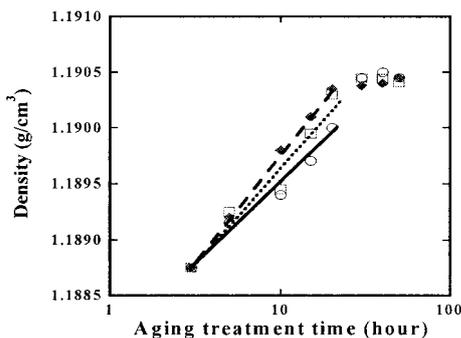


Fig. 7 Density dependency on aging treatment temperature and time on PC.

Aging treatment temperature: $\circ 100^\circ\text{C}$ $\square 120^\circ\text{C}$ $\blacklozenge 140^\circ\text{C}$

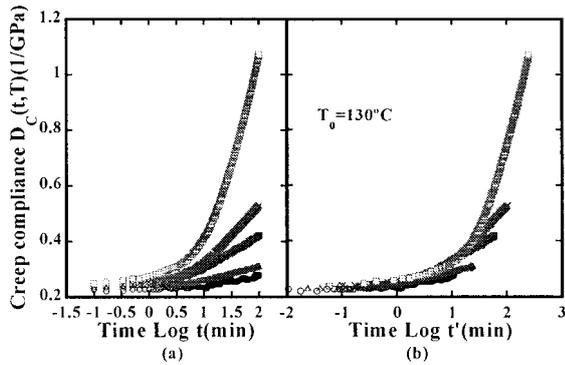


Fig. 10 (a) Creep compliance curves and (b) master curve of G20 with aging treatment for 0min (Reference Temperature : $T_0 = 130^\circ\text{C}$).

Temperature : \circ 100°C \triangle 110°C \square 120°C \times 130°C \boxplus 140°C

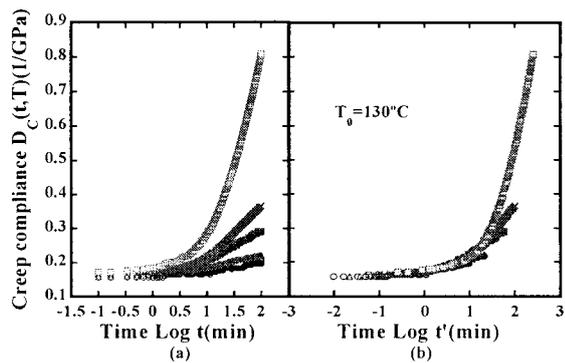


Fig. 11 (a) Creep compliance curves and (b) master curve of G30 with aging treatment for 0min (Reference Temperature : $T_0 = 130^\circ\text{C}$).

Temperature : \circ 100°C \triangle 110°C \square 120°C \times 130°C \boxplus 140°C

ター曲線を作成する際に得られるシフトファクターである、時間-温度依存因子を Fig. 12 に示す。全てのエージング状態において、時間-温度依存因子は 130°C を基準に 2 本の直線に表された。また、 130°C 以下ではどのエージング状態においてもほぼ一定の値を示し、各繊維含有率で異なる値を示す。

3・5 フィジカルエージングがクリープ挙動に及ぼす影響の定量的評価

3・3 節の密度測定の結果から高温であるほど、そしてエージング処理時間が長いほどフィジカルエージングの影響が大きいことが確認された。また、3・4 節よりフィジカルエージングがクリープ挙動に対する抑制効果を示すことが確認された。ここで、フィジカルエージングとクリープ挙動の関係を定量的に把握するため、異なるエージング状態における、各繊維含有率のマスター曲線の比較を、繊維含有率ごとに行った。

3・4 節において得られた各エージング処理材のマスター曲線に存在する非線形部分について考える。ショートターム法に基づき 1000 分の熱処理を施した材料に 100 分間の試験を行う場合、試験中に起きうるフィジカルエージングはほぼ完了した状態である。そのためマスター曲線にフィジカルエージングの抑制効果による非線形挙動は認められないと考えられる。しかし、100 分の熱処理を施した材料に 100 分間の試験を行う場合は、始めの 10 分間はフィジカルエージングが完了した状態であるが、それ以降の試験時間においてフィジカルエージングの影響が現れると考えられる。また、マスター曲線の重ね合わせを行う際には、フィジカルエージングがクリープ挙動と同時進行していないとされる短時間領域で重ね合わせを行っているため、ショートターム法で行っていない各熱処理時間の試験結果には、フィジカルエージングの影響である非線形部分が存在していたと考えられる。Fig. 13 に 100 分材の G0 材のマスター曲線を示す。この図に非線形部分が存在していることから、100 分材においてもフィジカルエージングの影響が確認された。よって、クリープ挙動について論じるには、非線形部分を取り除くことによりフィジカルエージングの影響をほとんど受けていない線形部分だけを議論する必要がある。

得られた各エージング状態におけるマスター曲線を、繊維含有率毎に Fig. 14 (a) ~ 17 (a) に示す。これらの図より、エージング処理時間が長いほどクリープ挙動が抑制されており、全ての繊維含有率においても同様の抑制効果があることが確認される。ここで、フィジカルエー

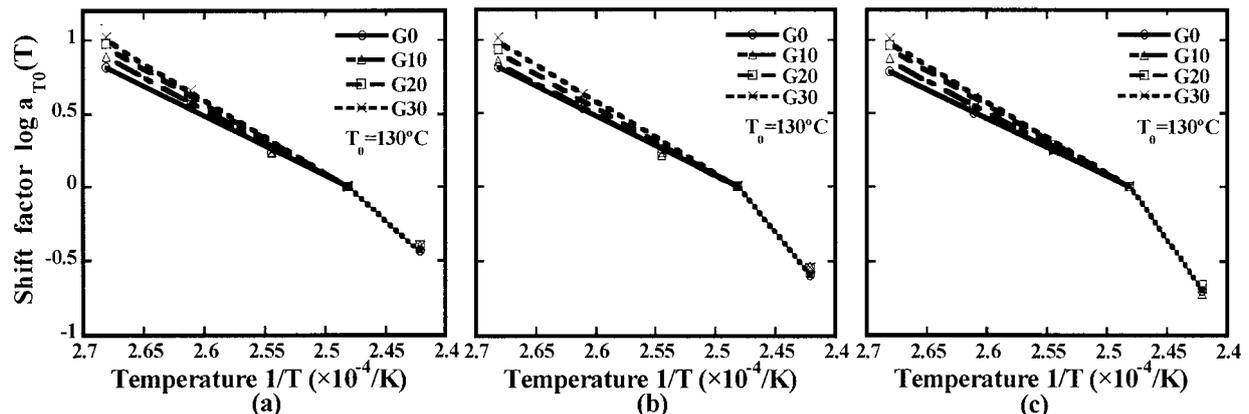


Fig. 12 Comparison of Time-temperature shift factors of GFRPC with various aging treatment time (a) quenched, (b) aging treatment for 100min, (c) aging treatment for 300min (Reference Temperature : $T_0 = 130^\circ\text{C}$).

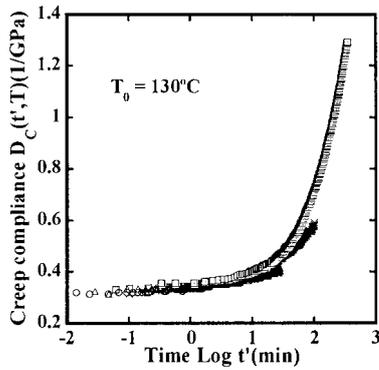


Fig. 13 Master curve of G10 with aging treatment for 100min (Reference Temperature : $T_0 = 130^\circ\text{C}$).
Temperature : $\circ 100^\circ\text{C}$ $\triangle 110^\circ\text{C}$ $\square 120^\circ\text{C}$ $\times 130^\circ\text{C}$ $\diamond 140^\circ\text{C}$

ジングによるクリープ挙動の時間遅延効果を確認するために、各繊維含有率においてマスター曲線の重ね合わせを行い、マスター曲線のマスター曲線を作成することを試みた。基準となる曲線を急冷処理材とし、それ以外のエージング状態の曲線を横軸方向に平行移動させた。なお、縦軸方向の移動量は微小であるため、考慮しないものとする。その結果を Fig. 14 (b)～17 (b)に示す。今回得られたフィジカルエージングに関するマスター曲線の

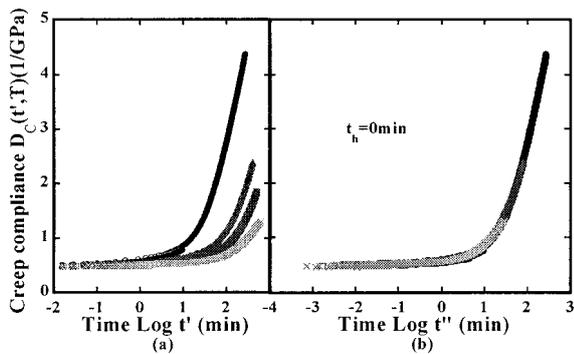


Fig. 14 (a) Master curves and (b) aging master curve of G0 with various aging treatment time (Reference aging treatment time : $t_h = 0\text{min}$).

Aging treatment time : $\circ 0\text{min}$ $\triangle 1100\text{min}$ $\square 300\text{min}$ $\times 1000\text{min}$

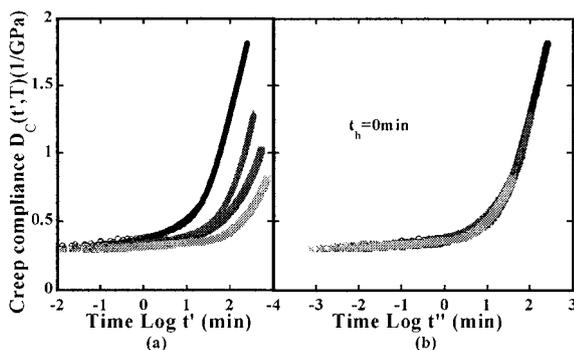


Fig. 15 (a) Master curves and (b) aging master curve of G10 with various aging treatment time (Reference aging treatment time : $t_h = 0\text{min}$).

Aging treatment time : $\circ 0\text{min}$ $\triangle 1100\text{min}$ $\square 300\text{min}$ $\times 1000\text{min}$

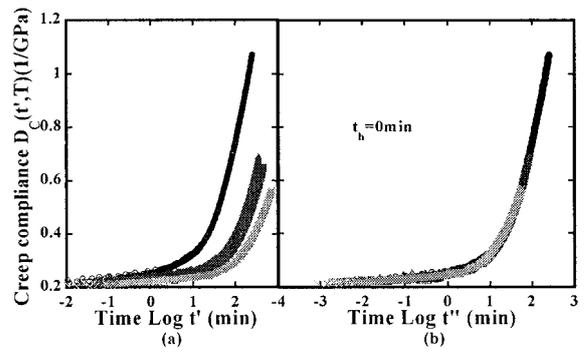


Fig. 16 (a) Master curves and (b) aging master curve of G20 with various aging treatment time (Reference aging treatment time : $t_h = 0\text{min}$).

Aging treatment time : $\circ 0\text{min}$ $\triangle 1100\text{min}$ $\square 300\text{min}$ $\times 1000\text{min}$

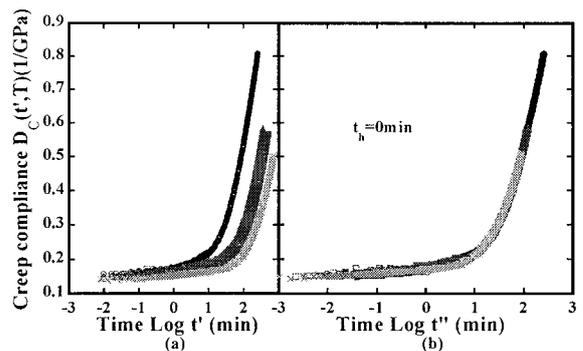


Fig. 17 (a) Master curves and (b) aging master curve of G30 with various aging treatment time (Reference aging treatment time : $t_h = 0\text{min}$).

Aging treatment time : $\circ 0\text{min}$ $\triangle 1100\text{min}$ $\square 300\text{min}$ $\times 1000\text{min}$

マスター曲線を、エージングマスター曲線と称することとする。その結果、エージングマスター曲線は、各繊維含有率において、きれいな一本の曲線として表された。このことから、フィジカルエージングのクリープ挙動に及ぼす影響は、各繊維含有率において同じ挙動を示すことが明らかとなった。

エージングマスター曲線を作成する際に用いた移動量である、エージングシフトファクターについて Fig. 18 に示す。横軸には、エージング処理時間の対数を用いて、繊維含有率ごとにプロットした。その結果、各繊維含有率において、一本の直線関係が得られた。また、繊維含有率が増えるほど移動量が減少していることが確認された。本研究ではフィジカルエージングの評価にクリープ挙動を用いているため、繊維強化材は繊維充填効果によって粘弾性挙動が抑制されている。これはフィジカルエージングを受ける樹脂部の割合が少ないことから、フィジカルエージングの影響は樹脂材に対して小さい値となっている。

ここで、フィジカルエージングの効果を、樹脂材においてフィジカルエージングが完全に進行した状態での試験結果と、成型直後と同じ状態であると考えられる急冷処理材から得られる試験結果を、エージングシフトファクターの値より比較した。ショートターム法に基づいた

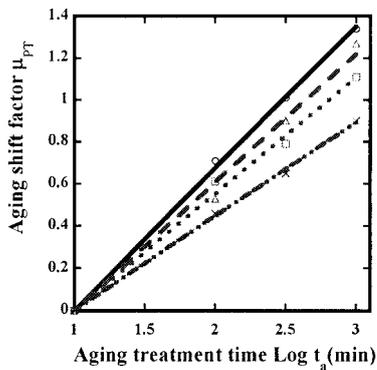


Fig. 18 Aging shift factor μ_{PT} of PC and GFRPC with various aging treatment time.

Materials : —○— G0 —■— G10 —△— G20 —×— G30

試験結果は、エージング処理を施していない材料を用いた試験結果に対して、クリープ変形が同じ値に達するまでに $10^{1.34}$ 倍 (約 22 倍) の時間がかかることが明らかになった。また、繊維強化材についても同じ値に達するまでの時間を見ると、 $10^{0.9}$ 倍 (約 8 倍) がかかることが明らかになった。

以上の結果より、フィジカルエージングが粘弾性挙動に及ぼす影響について繊維を含めて把握した。また、材料設計を行う際にはフィジカルエージングを考慮することが重要であると言える。

4 結 言

ポリカーボネートおよびガラス繊維強化ポリカーボネートを用いて、完全にフィジカルエージングが進行した材料と、エージングが進行途中である材料のクリープ試験の対比を行うことにより、以下の結論を得た。

- (1) 様々なエージング状態・繊維含有率において、アレニウス型時間-温度換算則の成立が明らかになった。
- (2) シフトファクターの温度依存性を検討した結果、高温ではフィジカルエージング効果のみが大きく現れ、繊維充填効果が現れない。また、低温ではフィジカルエージングの影響がほとんど現れず、繊維充填効果が大きく現れることが明らかになった。
- (3) 樹脂材における密度の変化より、フィジカルエージングにおける定量的評価をすることができた。その結果、高温であるほどフィジカルエージングが進行することが確認された。
- (4) 異なるエージング状態の材料から得た繊維含有率ごとのマスター曲線が、それぞれ同じ形状を示し、時間軸方向に平行移動することで 1 本のエージングマスター曲線を得ることができた。また作成の際に用いた移動量が、エージング処理時間の対数と直線的な関係があることから、時間-エージング処理時間換算則が成立することが明らかになった。
- (5) ショートターム法に基づいた試験結果は、エージング処理を施していない材料を用いた試験結果に対して、クリープ変形が同じ値に達するまでに $10^{1.34}$ 倍 (約 22 倍)

の時間がかかること、そして繊維強化材については $10^{0.9}$ 倍 (約 8 倍) がかかることが明らかになった。

(6) フィジカルエージングが粘弾性挙動に及ぼす影響を繊維の存在性を含めて把握することができた。

最後に本研究は、文部科学省平成 15 年度 21 世紀 COE プログラム【知能化から生命化へのシステムデザイン】によるものであることを記し、謝意を示す。

参 考 文 献

- 1) Y. Miyano, M. Kasamori, M. Nakada and T. Tagawa, "Effect of Physical Aging on Creep Behavior of Epoxy Resin", Japanese Society of Material Science, Vol.42, No.476, pp.530-535 (1993).
- 2) N. Iwamoto and S. Somiya, "Effect of the Fiber Volume Fraction on Creep Compliance of Fiber Reinforced Thermoplastic Polyimide : #AURUM", Journal of The Japan Society of Mechanical Engineers, Vol.61, No.589, pp.1951-56 (1995).
- 3) S. Somiya, "Creep Behavior of a Carbon-Fiber Reinforced Thermoplastic Resin", Journal of Thermoplastic Composite Materials, Vol.7, No.2, pp.91-99 (1994).
- 4) K. K. Biswas, S. Somiya and J. Endo, "Creep Behavior of Metal Fiber-PPE Composites and Effect of Test Surroundings", Mechanics of Time-Dependent Materials, Vol.3, No.1, pp.85-101 (1999).
- 5) K. Igarashi and S. Somiya, "Effect of Fiber Volume Fraction on Creep Compliance of Composites of Metamorphic Poly-Phenylene Ether with Stainless Steel Fiber", Journal of The Japan Society of Mechanical Engineers, Vol.62, No.600, pp.1761-1766 (1996).
- 6) W. G. Knauss and I. Emri, "Volume Change and the Nonlinearly Thermo-Viscoelastic Constitution Polymers", Polymer engineering science, Vol.27, No.1, pp.86-100 (1987).
- 7) L. C. E. Struik, "Physical aging in amorphous and other materials" (1978) Elsevier Scientific Publishing Co., New York.
- 8) K. M. Bernatz, L. Girtl, S. L. Simon and D. J. Plazek, "Physical aging by periodic creep and interrupted creep experiments", Vol.111, No.5, pp.2235-2241 (1999).
- 9) L. C. Brinson and T. S. Gates, "Effect of physical aging on long term creep of polymers and polymer matrix composites", Int. Journals of Solids and Structures, Vol.32, No.6-7, pp.827-846 (1995).
- 10) T. Kunio, "Mechanical Behavior of Visco-elastic Body Dependent on Time and Temperature-Fundamentals of Visco-elasticity", Material System, Vol.6, pp.7-19 (1987).
- 11) D. Cangialosi, H. Schut, A. van Veen and S. J. Picken, "Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy for Measuring Free Volume during Physical Aging of Polycarbonate", Macromolecules, Vol.36, No.1, pp.142-147 (2003).