

## 耐衝撃性 PVC の衝撃強さ

渡 辺 修 三  
中 谷 和 彦  
江 村 徳 昭

## Impact Strength of High Impact PVC

Shuzo WATANABE  
Kazuhiko NAKATANI  
Noriaki EMURA

Impact resistance of rigid plastics differs depending on the evaluation methods used. Thus, it is important to select the most suitable test method and testing conditions for a given material in evaluation of its impact resistance.

A systematic investigation carried out to know the effect of test methods and conditions on the impact strength of PVC/ MBS blends revealed the following:

- 1) It is advisable to determine not only the impact strength but also the brittle transition temperature in the evaluation of impact resistance of polymers.
- 2) The specimens used for impact strength determination should be as thick as possible in order to minimize the interfering effect of the brittle transition temperature.
- 3) Good correlations among the brittle transition temperatures determined by the various impact tests (Izod, Charpy, tensile impact, and falling weight impact) and low temperature brittleness test endorses the usefulness of the brittle transition temperatures as a measure to evaluate the impact resistance of high impact PVC.

## 1. ま え が き

PVC, ABS, PP, 高密度 PE, ポリスチレンなど汎用硬質プラスチックの耐衝撃性を表わすには多くの方法がある。そのうち最終製品を対象として実用テストをするものは別として、一般プラスチック材料としての評価を行なう場合は、適用する試験法あるいは試験条件により、判定が異なることがある。したがって試験法あるいは試験条件が適切でないで誤った判断をくだすことにもなる。

本報では、材料として PVC/MBS ブレンド物を用い、試験法としては一般によく用いられている、アイゾット衝撃試験、シャルピー衝撃試験、引張衝撃試験、落錘衝撃試験および低温脆化試験をとりあげ、異なる耐衝撃性を持つ材料が、各種試験法により、また、試験条件により、評価がどのように変わってくるかについて検討した。

## 2. 実 験

## 〔1〕試料

PVC は、Geon 103 EP-8 (日本ゼオン製、重合度 800) を、耐衝撃性改良剤は、カネエース B-11 (鐘淵化学工業製、以下 MBS と略称する) を使用した。これらを次の割合で配合し、パウダーミキサーを用いて充分混合した。

ブレンド比 : MBS/PVC = 0/100, 5/95, 10/90, 15/85, 20/80。

|              |      |
|--------------|------|
| 配合 : PVC+MBS | 100部 |
| 安定剤*         | 3部   |
| ブチルステアレート    | 1部   |

この配合物 300 g を、所定の温度に保った 6"φ×15" スチームロールで、5 分間または 10 分間混練した。ロー

\* 東亜理化学製, Advastave T-17 MJ

ル温度は、150°C、160°C、170°C および 180°C とし、また、ロール間隙は、すべて 1 mm とした。この混練シートを 175°C に保った圧縮成形機に入れ、5 分間予熱した後、100 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で 5 分間、圧縮成形した。加圧したまま水冷し試料を取出した。試験片の厚みは 1 mm、2 mm、3 mm、および 6 mm とした。

## 〔2〕 衝撃試験

### (1) シャルピー衝撃試験

JIS K 7111 に準じて測定した。厚さ 2 mm、3 mm および 6 mm の圧縮成形板から、エッジワイズに 1 号試験片を切削加工し、試験に供した。

### (2) アイゾット衝撃試験

JIS K 7110 に準じて測定した。シャルピー衝撃試験と同様に、厚さ 2 mm、3 mm および 6 mm の圧縮成形板から、エッジワイズに試験片を切削加工した。

### (3) 引張衝撃試験

ASTM D 1822-68 により測定した。厚さ 1 mm、2 mm および 3 mm の圧縮成形板から、S 型試験片を打抜き、試験に供した。

### (4) 落錘衝撃試験

デュボン式衝撃試験機により測定した。試験片の厚さは、1 mm、2 mm および 3 mm、大きさは、20 mm×20 mm とした。撃芯尖端の半径は、1/4"、落錘重量は、試料の衝撃強さに応じ、300 g、500 g および 1000 g の中から選んだ。Dixon-Mood 法<sup>1)</sup>により、試料が 50% 破壊する落錘の高さを求め、破壊エネルギーを得た。

### (5) 脆化温度試験

JIS K 6723 に準じて測定した。試験片厚さは、1 mm、2 mm および 3 mm を使用した。

## 3. 結果と考察

### 〔1〕 測定温度と衝撃強さの関係

160°C で 10 分間ロール混練後圧縮成型した 2 mm 厚みの PVC/MBS ブレンド試験片の衝撃強さを、Fig. 1~4 に示した。このうち Fig. 1~3 に示したアイゾット、シャルピーおよび引張衝撃強さは、測定後の試験片の破壊面を観察して、脆性破壊したものと延性破壊したものを区別してプロットした。すなわち、同一温度で 5 回試験

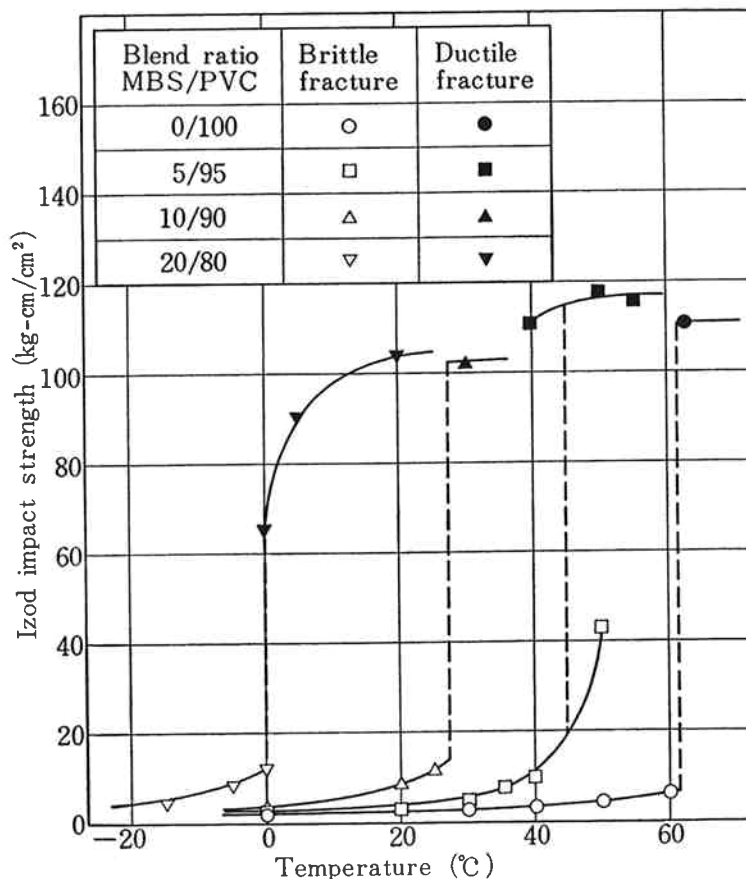


Fig. 1 Variation in Izod impact strength of various unplastized MBS/PVC blends with temperature.

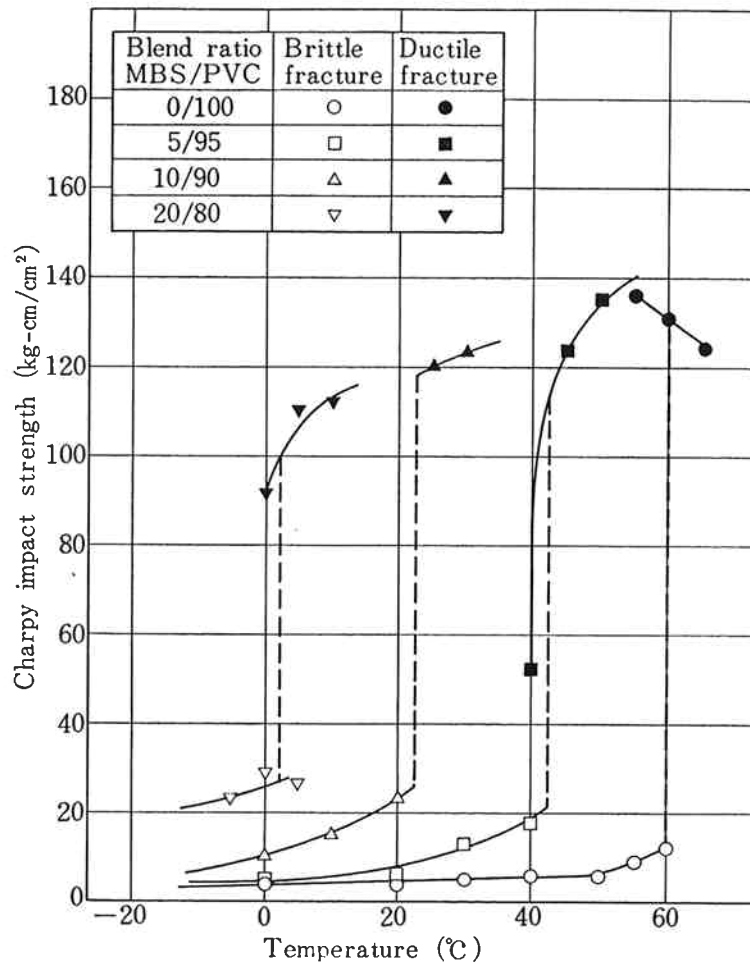


Fig. 2 Variation in Charpy impact strength of various unplasticized MBS/PVC blends with temperature.

したが、脆性破壊したものの平均値、延性破壊したものの平均値を求め別々にプロットした。なお Fig. 1 のアイゾット衝撃試験および Fig. 2 のシャルピー衝撃試験で、延性破壊する場合には、いずれも試験片は完全には破壊しなかった。従って Fig. 1 および Fig. 2 の延性破壊のプロットは、単に試験機の指示値を読みとったにすぎず、真の破壊エネルギーを示していない。Fig. 1～3 より明らかなように、温度が高い時には、すべて延性破壊するが、温度が下がるとある温度域を境に脆性破壊に変わる。そして衝撃強さは、小さくなる。このような延性破壊から脆性破壊へ変わる温度域は、引張衝撃ではやや広いが、アイゾットやシャルピー衝撃の場合はかなり狭く、例えば、シャルピー衝撃では 5°C 前後で延性破壊から脆性破壊に変わる。以下、この温度域の中心温度、すなわち脆性破壊が50%、延性破壊が50%発現するような温度を転移温度と呼ぶことにする。

一般に、アイゾットおよびシャルピー衝撃強さは、脆

性破壊時の衝撃値でもって表わされているが、これは Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 で示される如く、衝撃強さが小さく、しかも材料間の衝撃強さの差も小さい領域における評価である。したがって、この結果に基づいて耐衝撃性の比較をすると、判断を誤る可能性がある。これに対し、転移温度で比較した場合、アイゾット、シャルピーおよび引張衝撃試験のいずれの場合も、耐衝撃性の評価は明確であり、測定誤差で評価が逆転する可能性はない。Fig. 4 に示した落錘衝撃強さも、温度が下がると急激に値は小さくなる。この場合、脆性破壊と延性破壊との明確な区別はない。しかし、アイゾット衝撃などの転移温度と対比するために、便宜上 20 kg-cm の破壊エネルギーを示す温度を転移温度と呼ぶことにする。

このような転移温度については、すでにアイゾット衝撃<sup>2)</sup> や引張衝撃<sup>3)</sup> などについて報告されており、また機構についても論議されており<sup>4)</sup>、この温度が低い程、耐衝撃性は大きいと考えられている。

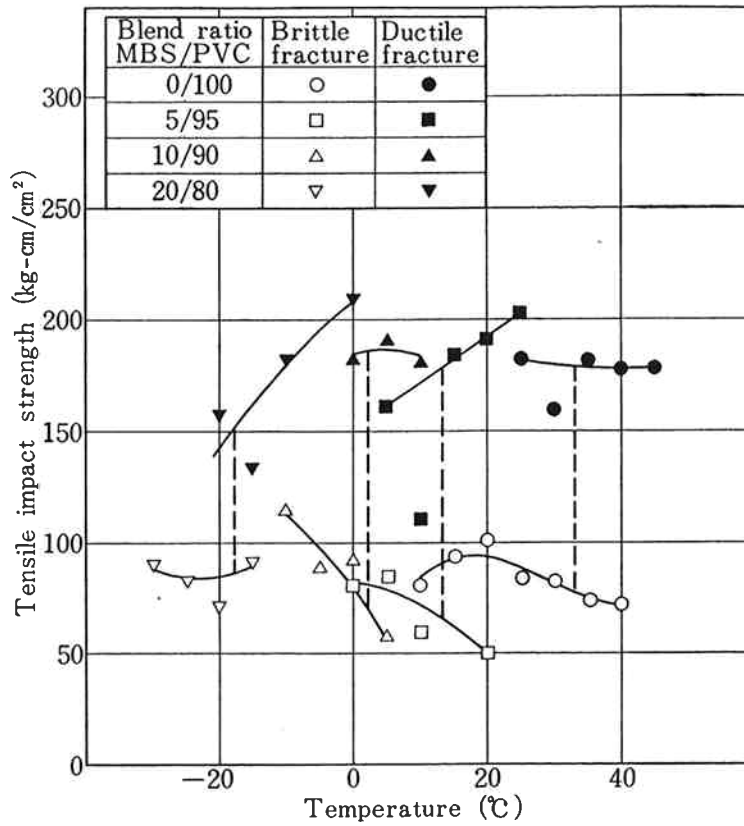


Fig. 3 Variation in tensile impact strength of various unplasticized MBS/PVC blends with temperature.

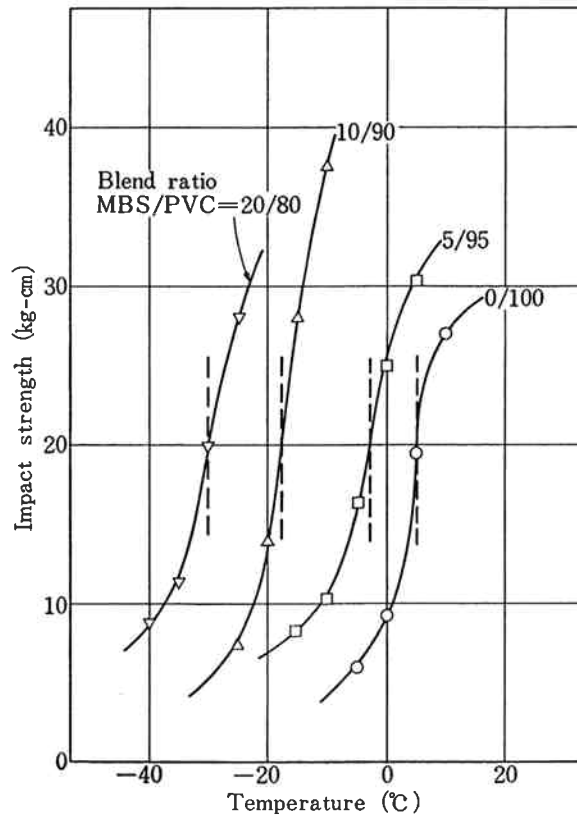


Fig. 4 Variation in falling weight impact strength of various unplasticized MBS/PVC blends with temperature.

## 〔2〕試験片の巾と衝撃強さの関係

JIS K 7110 で規定されているアイゾット衝撃試験および JIS K 7111 のシャルピー衝撃試験片の巾は、いずれも最小 2 mm まで許容されている。そこで試験片の巾が変化したとき、衝撃強さがどのように変化するかについて検討した。一例として、試験片の巾が異なる試料についてのアイゾット衝撃強さと温度の関係を Fig. 5 に示した。シャルピー衝撃強さも Fig. 5 とほぼ同様な傾向を示した。また、試験片の巾と転移温度の関係を Fig. 6 に示した。一般に、PVCのシャルピー衝撃強さは、巾に無関係といわれているが<sup>6)</sup>、これらの図から明らかなように、試験片の巾が大きくなると、衝撃強さはわずかに低下した。また、転移温度は、大巾に上昇した。したがって、試験片の巾が異なる試料の耐衝撃性を比較する場合は、転移温度付近で測定しないよう注意しないと評価を誤る可能性がある。また、JIS 法に従っ

て、アイゾットおよびシャルピー衝撃強さを脆性破壊時の衝撃値で評価する場合は、転移温度の影響をさけるため、また、できるだけ高い絶対値を得るために、試験片の巾は、大きく取るべきである。

このように巾が小さくなると衝撃強さが大きくなり、転移温度が低下する現象は、Hyndman<sup>2)</sup> も報告している。原因としては、巾が小さいと破壊に至るまでの変形が大きく、この間に、エネルギーが吸収され、また、巾が大きくなると試験片の内部応力が大きくなる等が考えられるが、詳細は不明である。

## 〔3〕ブレンドの混練状態と衝撃強さ

PVC に耐衝撃改良剤をブレンドする場合、混練の条件により、得られる材料の衝撃強さは非常に異なることが知られている<sup>6) 7) 8) 9)</sup>。ここでは MBS/PVC のブレンド比を 15/85 に固定し、ロール温度を 150~180°C に変えて、混練程度の異なる試料を作成し、各種試験法に

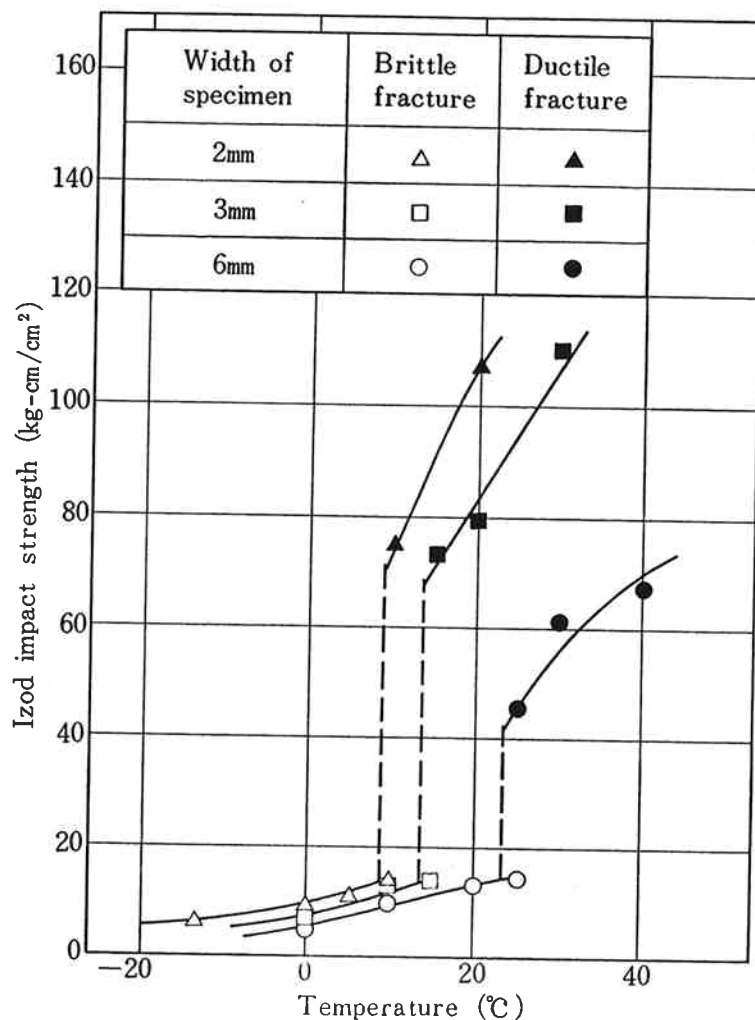


Fig. 5 Effects of width of specimen and temperature on Izod impact strength of unplasticized MBS/PVC blends.

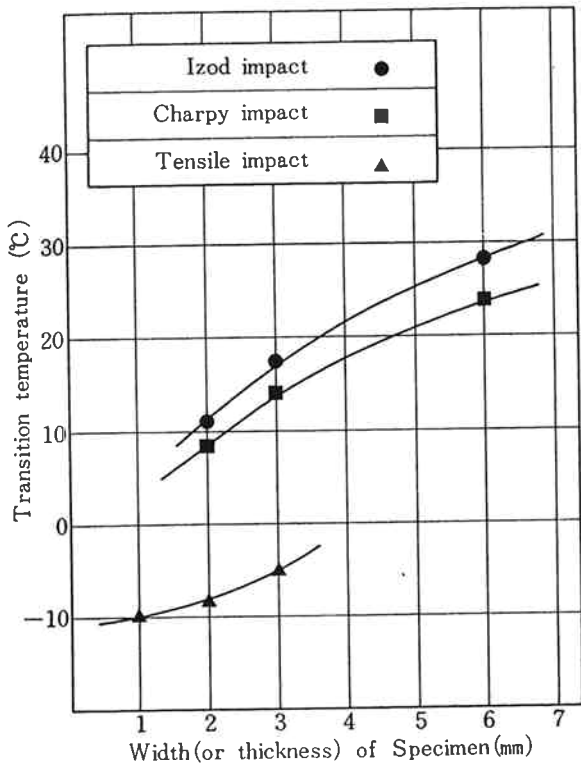


Fig. 6 Effects of sizes of specimen on brittle transition temperature of unplasticized MBS/PVC blends.

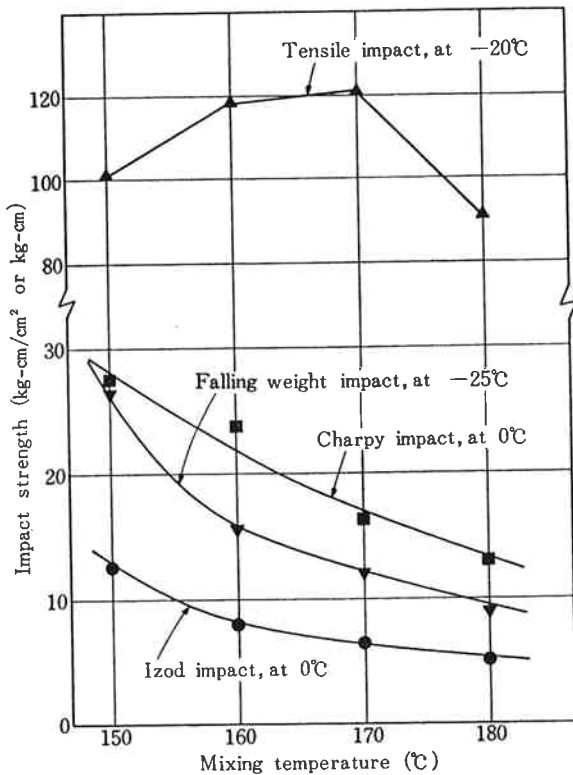


Fig. 7 Effect of mixing temperature on various impact strength of unplasticized MBS/PVC blends.

よる耐衝撃性の評価を比較した。ロール時間は、いずれも10分間とした。Fig. 7 に混練温度と衝撃強さの関係を示した。この図から明らかなように、混練温度が上昇すると、アイゾット衝撃強さ、シャルピー衝撃強さ、および落球衝撃強さはともに低下した。しかし、引張衝撃強さは、はっきりした傾向を示さなかった。また、Fig. 8 に混練温度と転移温度の関係を示した。混練温度が高くなると、いずれも若干転移温度は上昇し、耐衝撃性が低下していることを示している。以上いずれの試験法においてもほぼ同様な耐衝撃性の評価が得られているが、脆性破壊時の引張衝撃強さによる評価は好ましい方法とはいえない。

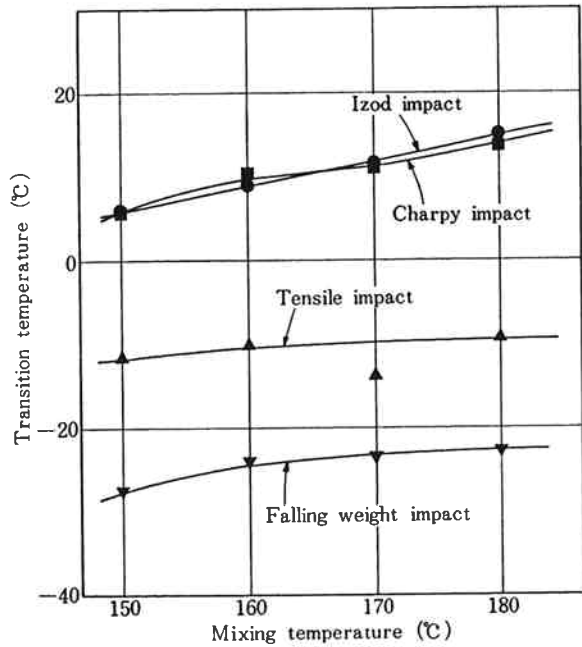


Fig. 8 Effect of mixing temperature on brittle transition temperature of unplasticized MBS/PVC blends.

[4] MBSブレンド量と衝撃強さの関係

MBS のブレンド量を変え衝撃強さの異なる5種の試料を作り、各衝撃試験法による耐衝撃性の評価をした。Fig. 9 に MBS ブレンド量と衝撃強さの関係を示した。MBS をブレンドすると衝撃強さは大きくなり、室温では破壊しなくなるので、低温において測定した。この結果、アイゾットおよびシャルピー衝撃強さは、共に MBS ブレンド量を多くすると大きくなることを示した。しかし、引張衝撃強さはこの場合もはっきりした傾向を示さなかった。これは、引張衝撃強さは他の衝撃強さと相関性がないとの報告<sup>10)</sup>と一致する。

Fig. 10 に MBS ブレンド量と転移温度の関係を示した。MBS ブレンド量が多くなると転移温度は、いずれ

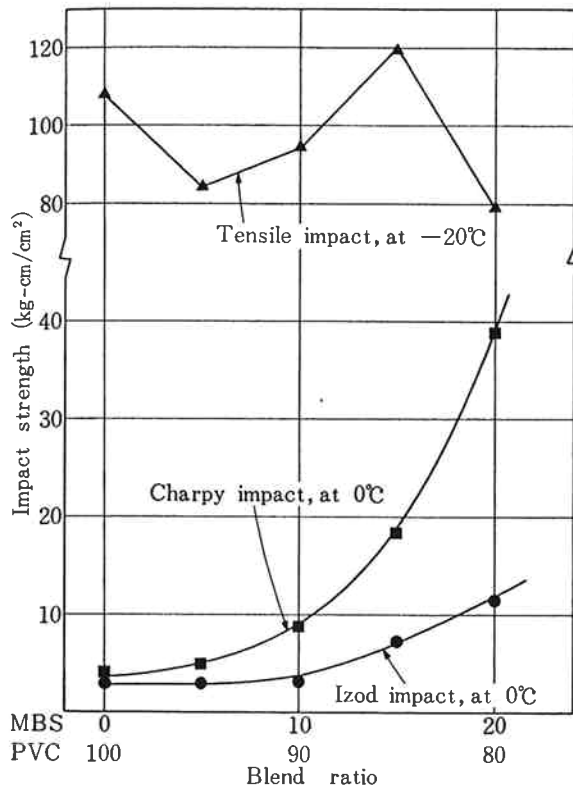


Fig. 9 Effect of blend ratio of MBS on various impact strength of unplasticized MBS/PVC blends.

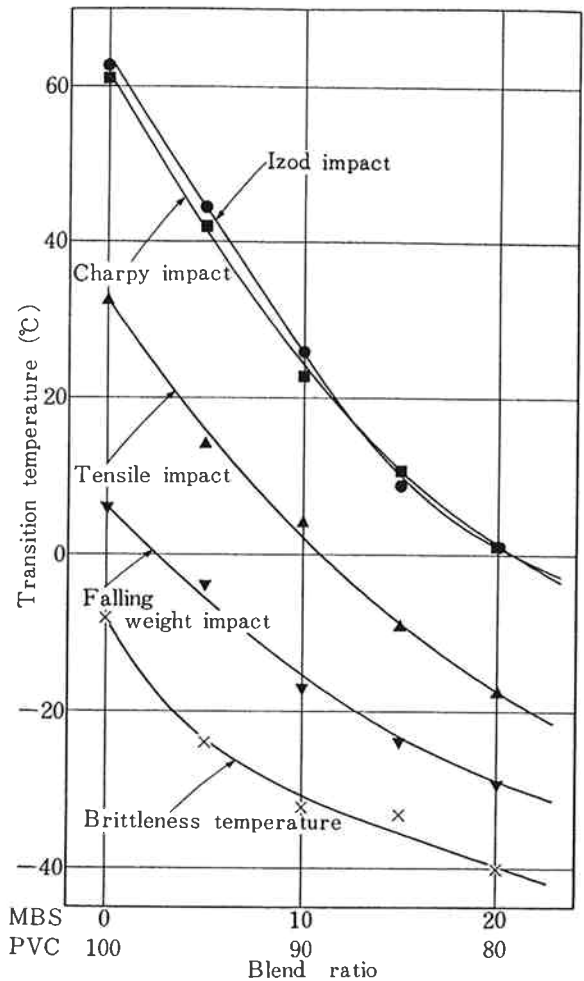


Fig. 10 Effect of blend ratio of MBS on brittle transition temperature of unplasticized MBS/PVC blends.

も同じ傾向で低下した。また、脆化温度も同じ傾向で低下した。この結果から、衝撃試験により転移温度を求めて比較すれば、いずれの試験法を用いても相関性のある耐衝撃性の評価が可能であることがわかる。この場合、引張衝撃試験の結果も他の試験結果とよい相関性を示している。また、衝撃試験により転移温度を求める代わりに脆化温度を求めることにより、衝撃強さを推定することも可能であることを示す。

一般に、ポリマーの衝撃破壊は、ガラス転移温度を境に、脆性破壊と延性破壊に分かれるものと考えられるが、実際には、ガラス転移温度と、ここでいう転移温度とは、同じではない。耐衝撃性改良剤を加えると破壊時に、この周辺に応力集中がおり、それに伴う、熱の発生により、局部的に温度が上昇したり<sup>11)</sup>あるいは、応力により体積が膨張し、ガラス転移温度が低下する<sup>12)</sup>等により、比較的低温でも延性破壊し転移温度を低下させるも

のと考えられるが、詳細については不明な点も多い。また、衝撃試験の方法によって、応力の方向および歪速度が異なるので、各種衝撃試験で得られた転移温度は、必ずしも同じ値ではない。しかし、PVC/MBSブレンド系では、いずれも非常によい相関性が確認された。これが他の材料まで拡張できれば衝撃強さの評価手段として面白いものと思う。

#### 4. ま と め

材料として、PVC/MBSブレンド系を用いて、各種衝撃試験について検討し、次の結果を得た。

1) 衝撃強さには、測定温度により転移領域があり、測定温度に対して直線的な変化をしないため、耐衝撃性の評価は、単に衝撃強さだけでなく、転移温度の測定もあわせて行なう必要がある。

2) 転移温度は、試験片の巾が小さくなると低温側に

シフトする。したがって JIS 法に従い衝撃強さのみで評価する場合は、転移領域の影響を少なくするため、できるだけ厚い試験片を用いる必要がある。

3) 引張衝撃試験法を PVC に適用する場合の評価は、転移温度のみで行なうべきであり、衝撃強さによる評価は適当でない。

4) 耐衝撃性を転移温度で評価した場合、アイゾット、シャルピー、引張、落垂の各衝撃試験および低温脆化試験の結果は、いずれも良好な相関性を示す。

## 文 献

- 1) W. J. Dixon, A. M. Mood; *J. Am. Statistical Association*, 43, 109 (1948).
- 2) J. R. Hyndman; *Polymer Engineering and Science*, April, 169 (1966).
- 3) 江村, 徳原, 植村, 小坂; “東洋曹達研究報告”, 13, 158 (1969).
- 4) P. Vincent; *Polymer*, 1, 425 (1960).
- 5) 小林, 山城, 植村; “材料”, 13, 110 (1964).
- 6) 角谷ら; “高化”, 23, 700 (1966).
- 7) R. R. Blanchard et al; *SPE Journal*, 24, 74 (1968).
- 8) 林; “プラスチック”, 20, (4), 7 (1969).
- 9) 星; “材料”, 19, 815 (1970).
- 10) 山口, 大柳, 村本, 近藤; “材料”, 17, 18 (1968).
- 11) S. Newman; *J. Polymer Sci.*, 27, 563 (1958).
- 12) R. E. Robertson; *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 443 (1963).