

プラスチックの高温固相加工

玉川大学 工学部 機械工学科

助教授 佐野村幸夫

(平成7年度奨励研究助成 AF-95031)

1. 研究の目的と背景

汎用のエンジニアリングプラスチックすなわち熱可塑性高分子材料は、熱硬化性樹脂を母材とするFRPと比べて、廉価でリサイクル性があるばかりでなく、成形性や生産性に優れており、広範囲に用いられている。しかし、一般に強度が重視されない用途に限られている。

他方、熱可塑性高分子材料は、塑性変形することによって、分子鎖が引張りひずみの方向に配向して、著しく強化される。このため従来超延伸加工によって高弾性率・高強度の繊維やフィルムが得られており、市場に出回っている。しかし、バルク材に関しては十分な成果が報告されていない。したがって、廉価な熱可塑性高分子材料が、構造材料として使用されるためには、簡便な生産加工技術の開発とその強度評価技術の確立が最も重要な要件となる。

従来一軸延伸の塑性加工では、固相押し出しに関する研究が数多く報告されている。例えば、前田ら¹⁾と牧野内ら²⁾は、常温で結晶性高分子のラム(直接)押し出しを行い、加工力・寸法精度・強度について明らかにした。つづいて中山ら³⁾は、常温の静水圧押し出しによって非晶性材料の加工が可能であることを示した。また今田ら⁴⁾は、高温での固相押し出しを試み、結晶の配向と寸法安定性を明らかにした。さらに中山ら⁵⁾は、結晶性高分子の静水圧押し出しを高温で行い、X線回折によって微視的な内部構造に及ぼす温度と押し出し比の影響を詳細に検討した。最近中山ら⁶⁾は、温度分布を与えたテーパダイを用いて液・固相押し出しを行い、一層の強度向上を報告している。また、押し出し方向と垂直な方向にも延伸できるようにダイス形状を工夫したL.MasciaとJ.Zhaoの研究も報告されている⁷⁾。

この他、圧延⁸⁾⁹⁾、ダイ引抜き¹⁰⁾、ロール引抜き¹¹⁾などの塑性加工を利用して、バルクな強化材料が得られている。しかし、拘束冷却の影響については、これまでほとんど報告されていない¹²⁾。

そこで本研究では、高温で固相押し出しを行い、直ちに拘束して冷却すれば、押し出し材の形状・精度と強度の改善がなされることを詳細に検討する。特に、安価な高分子材料を用いて、その固相加工に及ぼす拘束冷却の効果ならびに各種成形条件の影響を明らかにする。このような力学的性質に及ぼす塑性加工の影響とその評価に関する研究は従来ほとんどなされていない。

2. 実験方法

2.1 供試材料

供試材料は、市販の熔融押し出し丸棒ならびに押し出し成形機(大栄エンジニアリング(株)製、EX3024AUCF)によって自作した熔融押し出し丸棒

を用いた。市販の丸棒は、高密度ポリエチレン(HDPE-1: HI-ZEX 5100B, 三井石油化学工業(株)、ポリアセタール(POM: ジュラコン M90, ポリプラスチック(株)、ポリカーボネート(PC: ユーピロン E1000, 三菱エンジニアリングプラスチック(株)、ならびにアクリル(PMMA: デルペット 60N, 旭化成工業(株))である。自作の丸棒は、直径32mm程度の高密度ポリエチレン(HDPE-2: HI-ZEX 5000SR, 三井石油化学工業(株)、HDPE-3: HI-ZEX 2100JP, 三井石油化学工業(株))とポリプロピレン(PP-1: グランドポリプロ J106W, 欄)グランドポリマー, PP-2: ハイボール F601, 三井石油化学工業(株))である。市販の丸棒は、直径15.8mm, 長さ50mm, また自作の丸棒は、直径31.8mm, 長さ60mmに旋盤加工して、ピレットとした。

2.2 高温固相押し出し

2.2.1 押し出し装置 図1(a)(b)は、押し出し装置の模式を示す。市販の丸棒と自作の丸棒は、それぞれ同図(a)ならびに同図(b)の装置を用いた。コンテナと押し出しダイは、バンドヒーターで加熱し、K熱電対とPID温度調節器によって一定温度に保った。一方サイジング装置には、冷却水を流して、サイジングダイの金型を冷却した。一般に熱可塑性プラスチックは、高温で塑性加工後、直ちに著しいひずみ回復を生じる。すなわちプラスチックが押し出しダイから押し出された場合、押し出し材の直径は押し出し径よりも著しく増加するだけでなく、押し出し方向に縮む。サイジングダイで拘束冷却することによって、このひずみ回復をできるだけ抑制しながら凍結した。

ここでは工具押し出し比をコンテナと押し出しダイの断面積比として $R_N = (d_c/d_p)^2$ と定義する。また、実際の押し出し比 R_A を $R_A = (d_b/d_s)^2$ と定義する。ここで押し出しダイとサイジングダイの穴径をそれぞれ押し出し径 d_b ならびにサイジング径 d_s と呼び、また d_c はコンテナ内径を表す。さらに d_p と d_e は、ピレット径および押し出し材の直径を表す。

また表1は、使用する押し出し径 d_p とサイジング径 d_s の寸法を示す。主として、押し出し径とサイジング径を等しくして、押し出しを行った。よって、押し出し後のプラスチックのひずみ回復を完全に抑制することができるため、同じ押し出し径で最大の強度向上が計れる⁹⁾。拘束条件の影響を調べる際には、種々の押し出しダイとサイジングダイを組合わせて押し出しを行った。このとき、押し出し径とサイジング径が等しい場合($d_p=d_s$)には、押し出し後のプラスチックのひずみ回復を完全に抑制しながら形状を凍結することになる。一方押し出し径よりも十分に大きなサイジング径($d_b < d_s$)を用いれば、全く拘束されずにひずみ回復が生じるので、単純な固相押し出しに相当する。なお、押し出しダイのダイ角度

は図1に示すように20°とした。この値は、文献14)を参考にして決めた。

2.2.2 押出し方法 押出し装置を油圧プレスに組込み、ビレットをコンテナ内で十分加熱した後、押出しを開始した。このとき、金型の設定温度を押出し温度 T_w とした。また、パンチ速度は250mm/minで行った。なお潤滑剤は、カップグリース (HDPE, PP, POM) とシリコン (PC, PMMA) を用いた。

表 1(a) 押出しダイとサイジングダイの穴径

Extruding die d_0 /mm	6,	7,	8,	12
Sizing die d_s /mm	6, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 9.5, 12			

表 1(b) 押出しダイとサイジングダイの穴径

Extruding die d_0 /mm	10	12	14	16
Sizing die d_s /mm	10	12	14	16

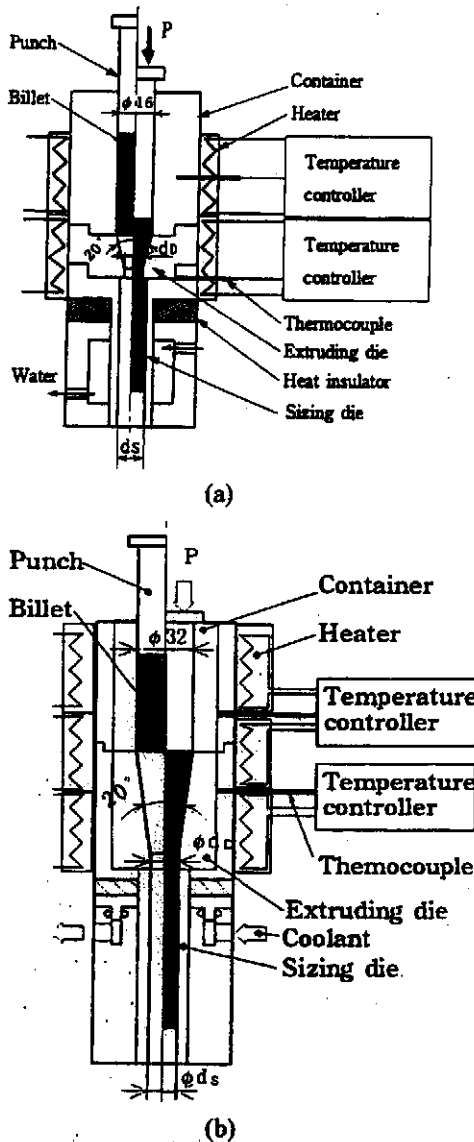


図1 固相押出し装置の模式

2.3 評価試験

2.3.1 比重 高精度電子比重計 (ミラージュ貿易株, MD-200S) を用いて、固相押出し材の比重を測定した。これは、水中で秤量する測定方法 (JIS Z 8807) に属する。

2.3.2 引張試験と圧縮試験 引張試験は、旋盤加工した (平行部 10mm, 肩半径 15mm) 試験片を引張速度 0.5mm/min の室温で実施した。このとき、図2のような自作の伸び計とグリップを用いた。つづいて圧縮試験は、図3のようなサブプレスに、旋盤加工した圧縮試験片 (直径 10 ± 0.1 mm, 高さ 10 ± 0.8 mm, 端面の平行度 0.01mm 以内) を挿入して行った。圧縮試験も引張試験と同様に圧縮速度 0.5mm/min の室温で実施した。

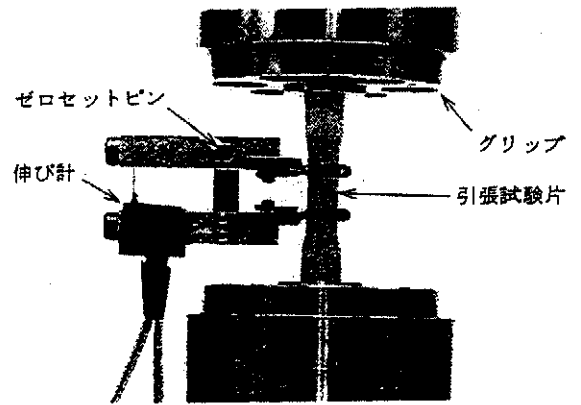


図2 引張試験で用いた伸び計とグリップ

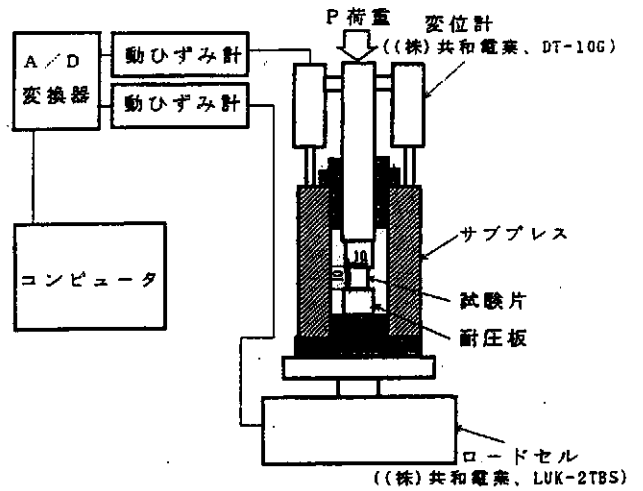


図3 圧縮試験で用いたプレス

2.3.3 せん断試験 テンシロン万能試験機に、図4のような引張式両面せん断装置を取り付けた。試験片と接触する部分には焼入れした固定刃、移動刃をはめ合わせ、引張ることによって固相押出し棒をせん断した。固相押出し材を長さ36mmに切断して試験片とした。このとき、固相押出し材の直径と同一の内径を有する固定刃と移動刃を使用した。また、試験片は止めネジから受けるクランプ力によって固定した。なお、移動刃の速度は3mm/minで実施した。

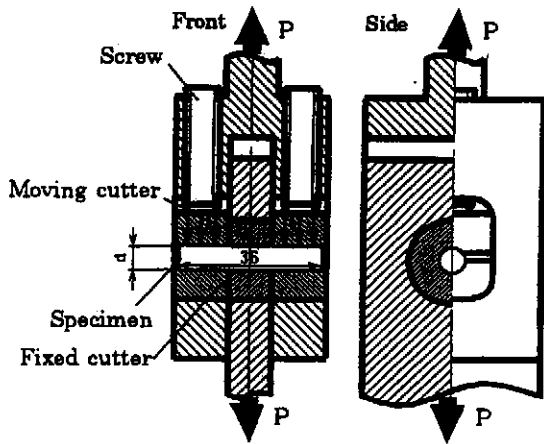


図4 引張式両面せん断装置

2.3.4 ビッカース硬さ試験 固相押し材を押し出し方向と平行に切断・研磨した。その中心軸から半径方向に硬さを求めた。ビッカース硬さ試験機は、を用いた。また、試験荷重と荷重保持時間は、それぞれ1kgfと30秒とした。

3. 実験結果

3.1 比重

図5に、HDPE-2とPP-1における比重と押し出し比の関係を示す。いずれの材料でも、処女材 ($RA=1.0$) と比べて固相押し材の比重は大きくなる。押し出し比の最も小さい $RA=1.9$ の比重が最も大きくなり、押し出し比が増加するに伴って比重が減少する。これは、大きな塑性変形を伴う固相押し出しによって材料の内部構造が著しく変化していることが考えられる。

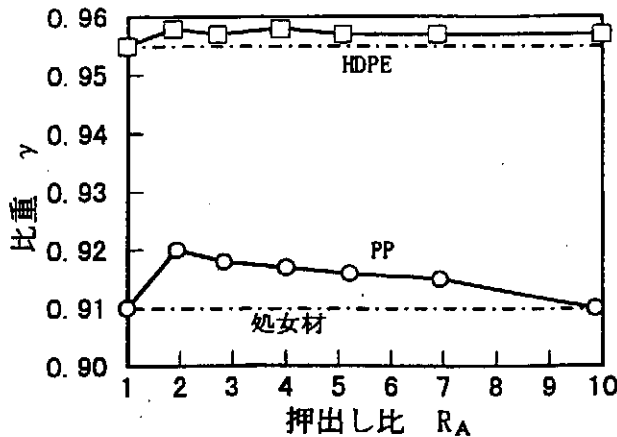


図5 押し出し比と比重の関係

3.2 応力-ひずみ曲線

図6は、引張りと圧縮における処女材の応力-ひずみ曲線の比較を示す。図から2%以下の小さなひずみ範囲では、引張りと圧縮の曲線がほぼ一致することがわかる。しかし、大きなひずみでは引張りよりも圧縮の方が大きな応力値になる。

図7(a)(b)は、固相押し材の応力-ひずみ曲線を示す。同図(a)の引張りでは、押し出し比の増加に伴って縦弾性係数だけでなく、降伏点や最終的な引張

強さが増加する。しかし、同図(b)のように圧縮挙動は引張りとは著しく異なる。特に、縦弾性係数だけは押し出し比の増加に伴って増加するけれども、最終的な圧縮強度は押し出し比に依存しない。これは、圧縮特有の現象であり、後述する。

このように、固相押し材は押し出し方向(延伸方向)の引張り荷重に対しては著しく強度が増加するけれども、圧縮荷重に対してはあまり強度向上が望めないことに注意する必要がある。すなわち応力状態依存性が顕著なので、一般の複合荷重を受ける構造材料として使用するためには、さらに静水圧依存性を詳細に検討する必要がある。

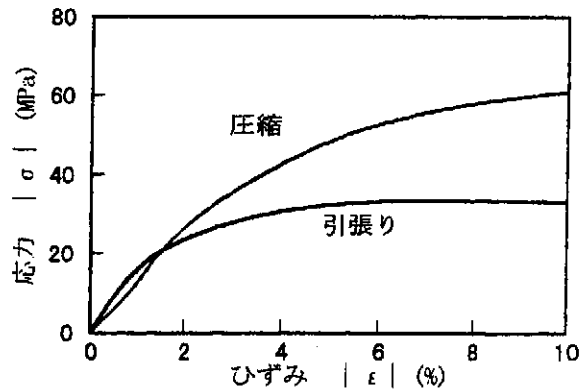


図6 引張と圧縮における処女材の応力-ひずみ曲線

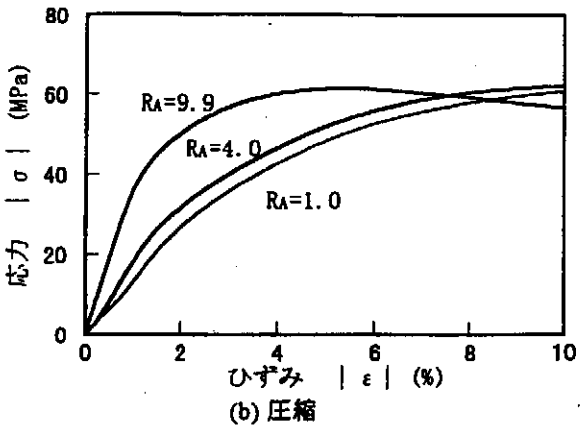
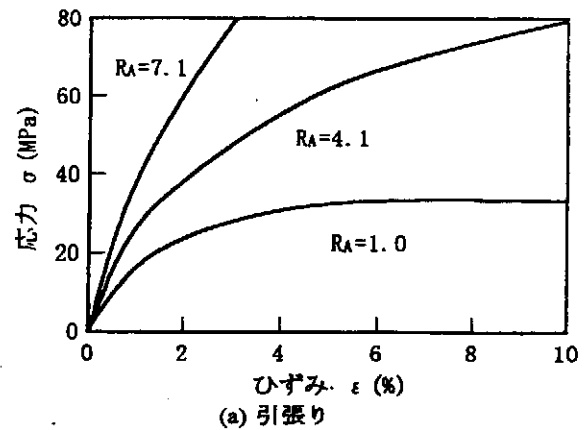


図7 応力-ひずみ曲線 (PP)

3.3 縦弾性係数

図8は、縦弾性係数に及ぼす押し比の影響を示す。なお、縦弾性係数は応力-ひずみ曲線の初期勾配から求めた。

図から、いずれの材料でも押し比の増加に伴って縦弾性係数がほぼ直線的に増加することがわかる。次に、圧縮の場合よりも引張りの縦弾性係数の方が大きい。特に、処女材 ($R_A=1.0$) における引張りおよび圧縮の縦弾性係数がほぼ等しいにもかかわらず、固相押しによって引張りおよび圧縮における値の差が大きくなる。従来、プラスチックにおける引張りおよび圧縮の弾性率がことなることはすでに指摘されている¹⁹⁾。しかし、一般に圧縮の弾性率の方が、引張りよりも大きいとことが報告されている。また、ここで述べたように固相押しをすることによってその差が一層顕著になることは、これまで報告されていない。

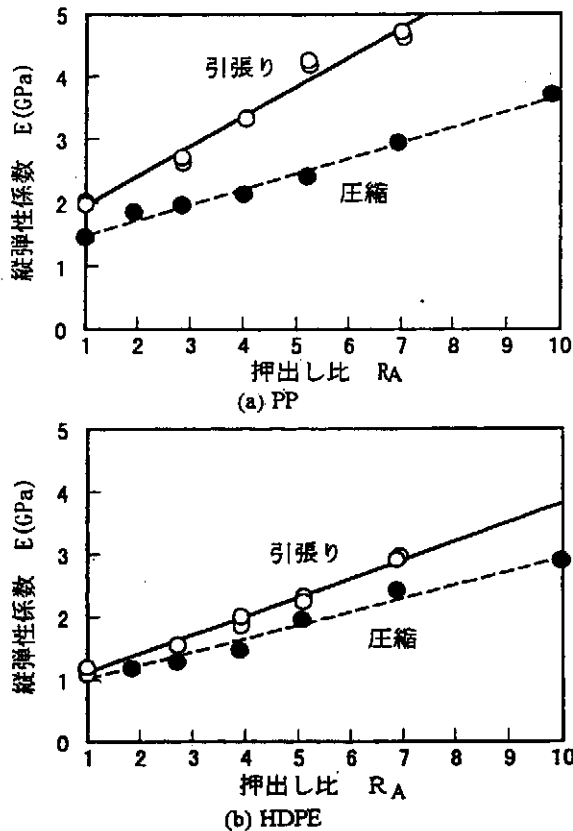


図8 縦弾性係数に及ぼす押し比の影響

3.4 引張強さに及ぼす押し比の影響

図9は、結晶性材料 (HDPE-1, POM) の場合を示す。工具押し比 $R_R=4.0$ を一定にして、種々の押し温度で得られた押し材の引張強さを示す。図からいずれの材料でも融点までは押し温度と無関係に、ほぼ一定の引張強さとなる。しかし、融点を越えれば強度が著しく低下し、処女材の強さになることがわかる。したがって、融点以下の固相状態で押し加工をすれば、処女材と比べて引張強さが大幅に向上することがわかる。

一方図10は、非晶性材料 (PC, PMMA) の場合を示す。ガラス転移点より高い温度では、押しして

も引張強さは処女材のそれとほとんど変わらない。しかし、ガラス転移点より低い温度で押し加工をすれば、強度は急に大きくなる。すなわち強度を改善するためには、ガラス転移点よりも低い温度で加工する必要がある。

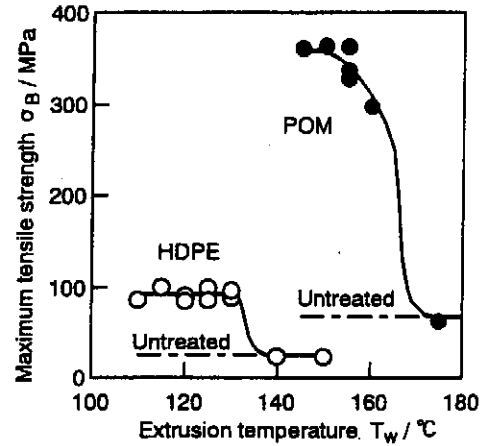


図9 結晶性高分子材料の引張強さに及ぼす押し温度の影響

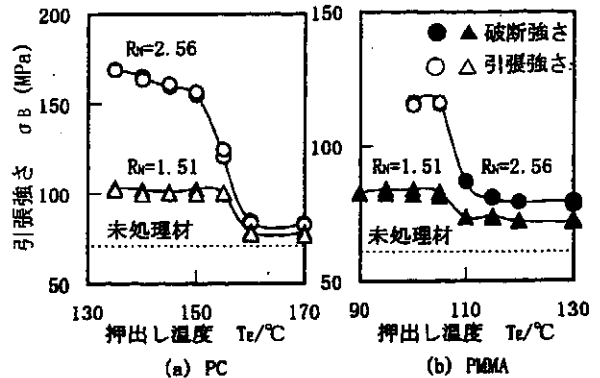


図10 非晶性高分子材料の引張強さに及ぼす押し温度の影響

3.5 結晶性材料における引張強さに及ぼす押し比と拘束条件の影響

図11は、引張強さに及ぼす押し比の影響を示す。図からいずれの材料でも押し比の増大に伴って引張強さはほぼ直線的に増加する。このように結晶性材料の引張強さは押し比に著しく依存することがわかる。

HDPE-1では、引張強さ26MPaの処女材 ($R_A=1.0$) を押し比 $R_A=6.7$ で固相加工することによって174MPaになり、約6.7倍強度が向上する。同様にPOMでは68.2MPaの処女材が約6.9倍の473MPaにまで達する。バルク材料におけるこのような大きな強度改善は、単純な固相押しでは得られない²⁰⁾。また、押し比の増大に伴って引張強さだけでなく、押し材の透明性も向上した。この現象は、常温での押しや高温での静水圧押しと同様である¹⁹⁾⁻²⁰⁾。

単純な固相押し材における微視的な強化機構は、分子鎖が延伸され、高度に配向し、結晶化するためである¹⁹⁾。したがって拘束冷却は、押し

加工中に生じた内部構造変化すなわち伸ばされた分子鎖が再び折りたたまれないようにする効果があると考えられる。押し出し後のひずみ回復が生じる緩和過程では、高分子鎖の配向と高次構造が一部元に戻ろうとする。結晶性高分子材料は、結晶相と非晶相からなり、一般に非晶領域での回復が特に著しいことが知られている¹⁷⁾。したがって、拘束冷却では主に非晶領域の分子配向を固定する効果があると考えられる。次節で述べる非晶性の場合には、この効果が一層顕著となる。一方押し出し比を極端に高くすれば、フィブリル間のタイ分子が著しく増加した繊維構造に変化して、ひずみ回復は小さくなる⁹⁾ので、拘束冷却の効果は減少すると考えられる。

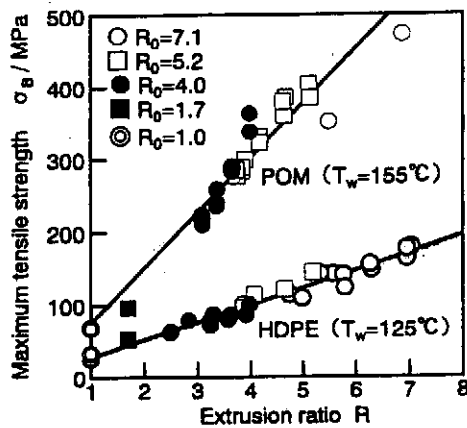


図 11 結晶性高分子材料の引張強さに及ぼす押し出し比の影響

3.6 非晶性材料における引張強さに及ぼす押し出し比と拘束条件の影響

図 12 は、PC と PMMA における引張強さに及ぼす押し出し比の影響を示す。図には拘束条件の影響を見るために、完全に拘束冷却した場合 ($d_D = d_S$) の他にほとんど拘束しない場合 ($d_D < d_S = 13\text{mm}$) の結果も示す。拘束条件を同じにすれば、いずれの材料でも引張強さはほぼ実際の押し出し比に比例する。しかし、同じ押し出し比でも拘束条件によって、引張強さは著しく異なる。このことは、前節で述べたメカニズムを裏付けるものであり、従来全く報告されていない。

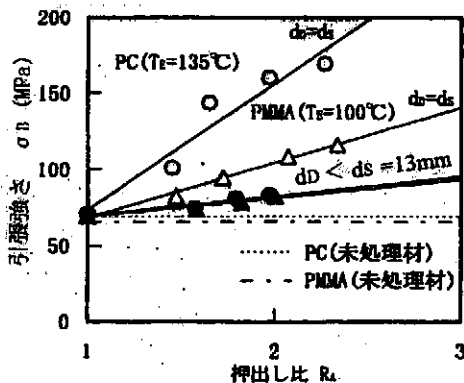


図 12 非晶性高分子材料の引張強さに及ぼす押し出し比の影響

3.7 圧縮に見られる変形の特徴

圧縮挙動を明らかにするために、変形挙動をカメラで撮影した。図 13(a)(b)は、その一例として最も押し出し比の高い場合 ($R_A=10.0$) の結果を示す。

同図(a)の PP-1 における応力-ひずみ曲線は、約 61MPa で最大となり、その後応力が減少する不安定な現象が見られる。圧縮試験片の形状は、ひずみが小さいときにはほぼ一樣な変形をしており、ひずみが大きくなっても若干たる型になる程度である。すなわち、圧縮による座屈は生じていない。したがって、応力減少の原因の 1 つとして、圧縮変形に伴う内部構造の変化が考えられる。なお、このような現象は、押し出し比の小さい HDPE-2 の場合にも見られた。

一方押し出し比の高い HDPE-2 では、降伏後応力がほぼ一定値になって、変形が進行する。これは、応力-ひずみ曲線が非線形になり始めたところから、荷重方向から約 60° 方向にき裂が生じる。その後、圧縮変形に伴ってき裂の本数が増加する。これを確認するために、圧縮後の試験片を切断・研磨した。この光学顕微鏡写真を図 14 に示す。図から $\pm 60^\circ$ 方向に多数のき裂が見られる。

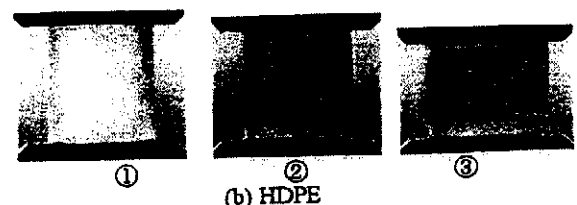
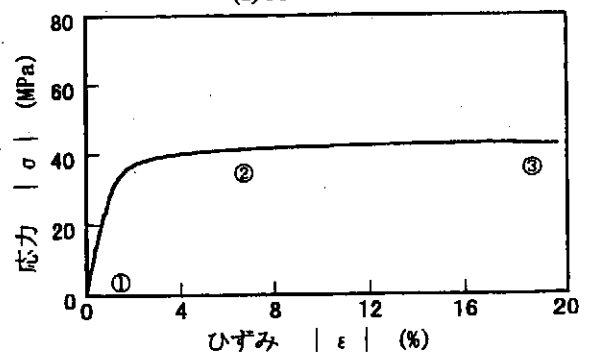
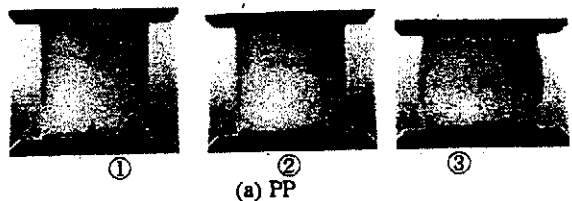
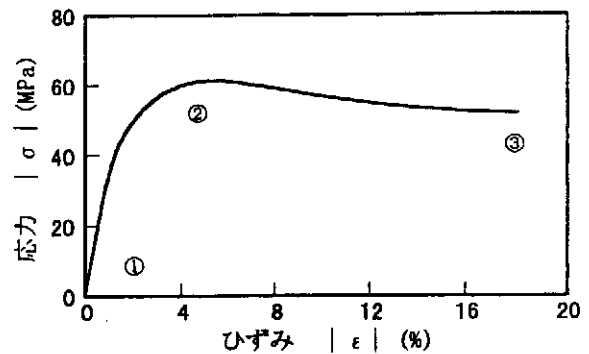


図 13 圧縮に見られる変形の状況

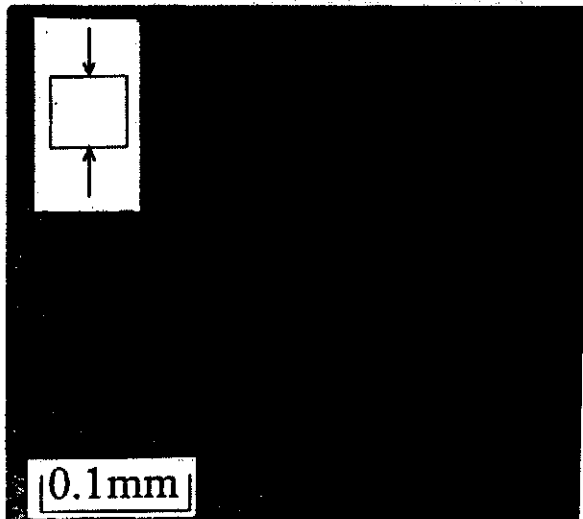


図14 圧縮試験片の光学顕微鏡写真(HDPE)

3.8 せん断強さ

図15は、せん断強さに及ぼす押出し比の影響を示す。図中のせん断強さは、 $\tau_B = 2P_{max} / (\pi d^2)$ で定義した。ここに P_{max} と d は、それぞれ最大荷重ならびにせん断試験片の直径を表す。

図から、いずれの材料でも押出し比の増加に伴って、せん断強さは直線的に増加することがわかる。せん断強さを向上するには、押出し比を大きくすればよい。この度の実験では、せん断強さが処女材と比べてHDPE-1で約5倍、POMで約2倍の向上した。このような傾向は、文献8)の強化板における打抜き試験でも得られている。

次にせん断試験片の直径の影響について検討する。図15では、固相押出し材を直径6mm旋削した場合と、削らずに固相押出し材そのままの直径でせん断試験を行った両方の結果を含んでいる。しかし、押出し比が同じであれば、直径にかかわらずせん断強さは、ほぼ一致した。したがって、この実験の範囲内であれば、固相押出し材がほぼ均質であることがわかる。

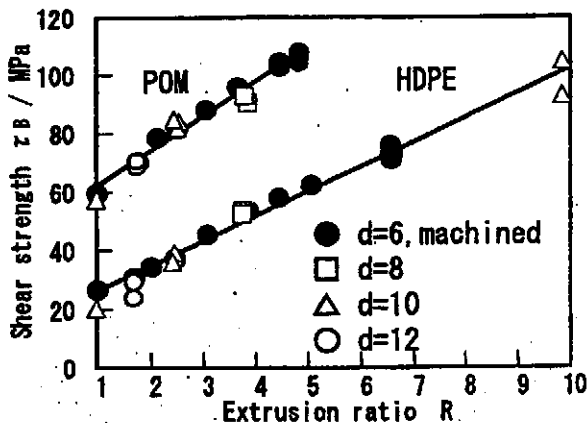


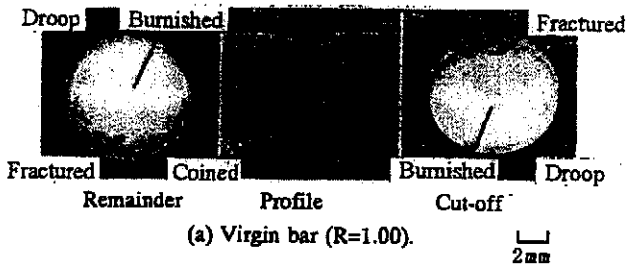
図15 せん断強さに及ぼす押出し比の影響

3.9 切口面形状

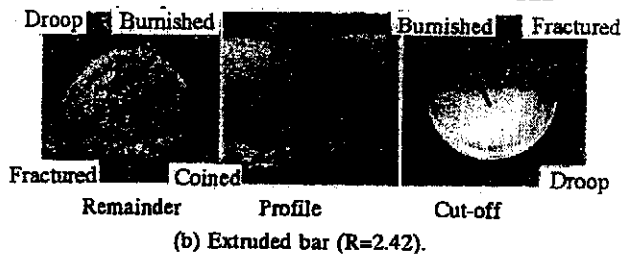
図16は、HDPE-1のせん断状況を示す。図のように、刃先の食い込みによるだれ、せん断面、破断面、圧印

が見られる。このうちせん断面が大部分を占めている。ただし、押出し比を上げれば、圧印と端面のゆがみが大きくなる。これは、せん断をするのにより大きな荷重を必要として、被加工材が圧縮されることに起因する。

次に図17は、POMのせん断状況を示す。せん断面と破断面の他にタンと2次せん断面が観察される。このうち破断面が大部分を占めており、HDPE-1との大きな違いである。材料の破断がHDPE-1と比べて脆性的なことに起因する。特に、押出し比によってき裂の進展する方向が異なることに注意を要する。

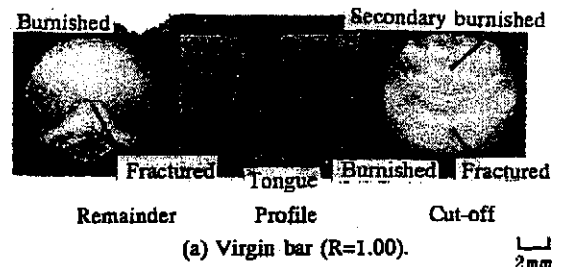


(a) Virgin bar (R=1.00).

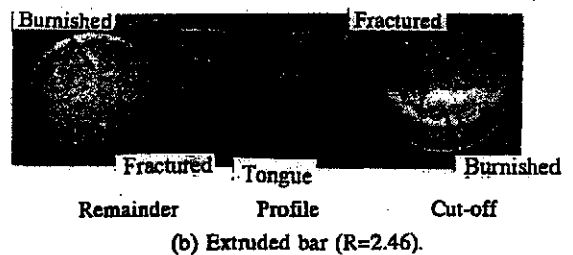


(b) Extruded bar (R=2.42).

図16 HDPE-1のせん断状況



(a) Virgin bar (R=1.00).



(b) Extruded bar (R=2.46).

図17 POMのせん断状況

3.10 ビッカース硬さ分布

図18は、HDPE-2の硬さに及ぼす押出し比の影響を示す。図中の○は、くぼみの押出し方向の対角線長さから算出した硬さを表す。また◎は、くぼみの対角線長さの平均から算出した硬さを示す。

図から押出し方向の対角線長さから算出した硬さは、押出し比と直線関係にあることがわかる。しかし、対角線長さの平均から算出した硬さは、大きな押出し比で硬さの値が小さくなる。すなわ

ち押し比の増加に伴って、くぼみの対角線長さは押し方向の長さが垂直な方向に比べて短くなる。これは押し材が分子鎖の配向に伴って、異方性を有するためである。したがって、押し方向の特性を評価するには、押し方向の対角線長さから算出した硬さを用いるのがよいことがわかる。以後は、この硬さを用いる。

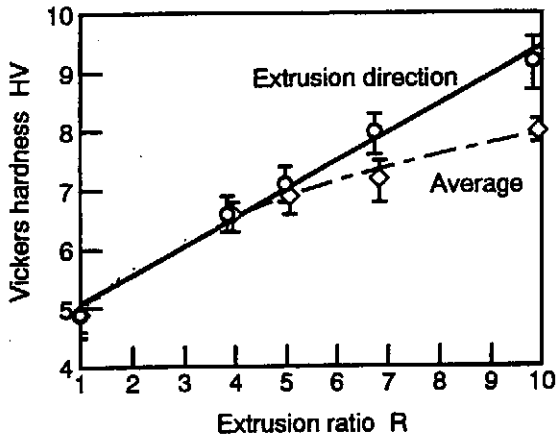


図 18 ビッカース硬さに及ぼす押し比の影響

図 19 は、HDPE-2 における押し材の半径方向の硬さ分布を示す。図中の各記号は実験値を示す。また r_0 は、押し材の外半径を表す。図から同じ押し比 R に対して、半径比 r/r_0 に関わらずほぼ一定の硬さが得られることがわかる。したがって、ほぼ均質な材料である。この傾向は PP-2 においても同様であった。

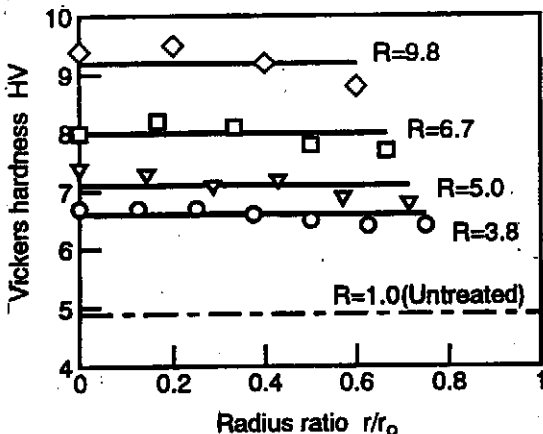


図 19 押し材の半径方向の硬さ分布

3.10 硬さと引張強さの関係

HDPE-2 のビッカース硬さと引張強さの関係を図 20 に示す。両者は、ほぼ直線関係にあることがわかる。よって、ビッカース硬さから押し出し方向の引張強さを推定することが可能となる。PP-2 の場合もほぼ同様な傾向にある。ただし、材料によって換算が著しく異なるので、注意を要する。

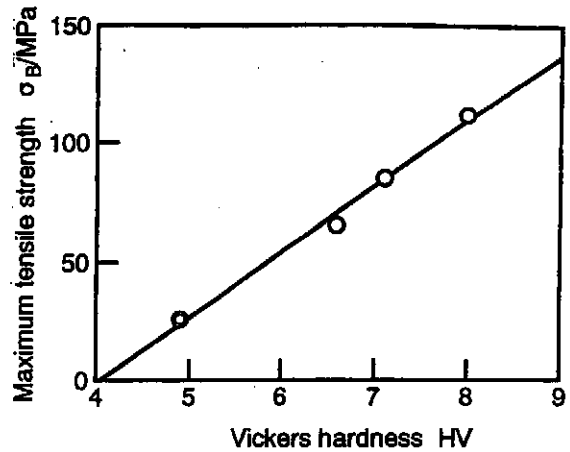


図 20 ビッカース硬さと引張強さの関係

4. 結論

熱可塑性高分子材料の固相押し出しを行い、その機械的性質を調べて、以下のことを明らかにした。

- (1) 固相押し出しすることによって、比重が若干変化する。材料の内部構造が変化していることが考えられる。
- (2) 固相押し出し材の引張りと圧縮の応力-ひずみ曲線は、著しく異なる。
- (3) 縦弾性係数は、押し比の増加に伴って増加する。しかし、その値は引張りと圧縮によって異なる。
- (4) 結晶性材料と非晶性材料は、それぞれ融点ならびにガラス転移点以下で加工することによって、強度が著しく向上する。
- (5) 引張強さは、押し比の増大に伴って、ほぼ直線的に増加する。
- (6) 結晶性材料では、引張強さが押し比だけに依存する。しかし、非晶性材料では、同じ押し比でも拘束条件によって、著しく異なる。
- (7) 高押し比材料は、圧縮変形によって、多数のき裂が生成する。
- (8) せん断強さは、押し比の増大に伴って、ほぼ直線的に増加する。
- (9) 固相押し出し材の半径方向の硬さ分布は、ほぼ一定となる。したがって、ほぼ均質な材料となる。

5. 謝辞

本研究は、天田金属加工機械技術振興財団の研究助成を受けて行われたものであり、心より感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 前田禎三・八十川紀夫：『塑性と加工』, 14-155(1973), 1002.
- 2) 牧野内昭武・清水則之：『塑性と加工』, 13-134(1972), 187.
- 3) 中山登史男・井上信雄：『機軸』, 42-362(1976), 3126.
- 4) 今田清久・山本恒夫・上野恒一・松岡大作・高柳素夫：『材料』, 19-199(1970), 302.
- 5) 中山和郎・金網久明：『塑性と加工』, 17-183(1976), 337.
- 6) 中山登史男・藤田謙：『塑性と加工』, 32-371(1991), 1503.

- 7)L.Mascia and J.Zhao : *Polymer Engineering Science*, 31-9(1991), 667.
- 8)町田輝史・岡井紀彦・濱吉福治・荒川泰治 : *塑性と加工*, 25-278(1984), 206.
- 9)中山和郎・望月政夫・金網久明 : *塑性と加工*, 25-278(1984), 233.
- 10)東田康宏・菊間敏夫・渡辺和夫 : *塑性と加工*, 36-418(1995), 1240.
- 11)C.C.Morath, A.K.Taraiya, A.Richardson, G.Craggs and I.M.Ward : *Plast. Rubber Compos. Process Appl.*, 19(1993), 55.
- 12)A.Kaito, K.Nakayama and H.Kanetsuna : *J. Appl. Polym. Sci.*, 30(1993), 1241.
- 13)佐野村幸夫 : *塑性と加工*, 36-418(1995), 1324.
- 14)仲村栄基・中山和郎 : *塑性と加工*, 25-287 (1984), 1075.
- 15)L.E.Nielsen(小野木重治訳) : *高分子と複合材料の力学的性質* (1976), 159.
- 16)日本材料学会編 : *繊維と材料*,(1991),142,裳華房.
- 17)高分子学会編 : *高分子物性の基礎*, (1993), 326, 共立出版.