

高分子材料の塑性変形機構および変形後の材料特性

富山県立大学 工学部 機械システム工学科

助手 邱 建輝

(平成6年度奨励研究助成 AF-94034)

1. 研究の背景

金属材料では圧延加工により所定の製品形状、寸法にすることと同時に材質の改善、力学特性の向上などがはかられている。熱可塑性高分子材料も常温あるいは高温で圧延することにより、材質の改善、深絞り加工性の向上などが昔から知られている。岡井らは熱可塑性高分子の強度が冷間圧延と急速焼き鈍し処理により改善されることを報告した¹⁾。また、町田・神田らは高分子材料特有の延伸強化特性を利用して、圧延加工により新しい性質が生まれることを報告している²⁾。最近では、高分子材料成形品を射出成形の他に圧延、絞りなどの手段で材料の特性を生かして作り出す方法が検討されており³⁾、圧延した高分子板の深絞りなどによる製品化の研究もある^{4),5)}。しかし、いずれの場合においても材料の塑性変形機構および変形後の材料物性に関する検討は少ないようである。本研究では主に結晶性高分子PPを用い、圧延による材料内部の微細組織・結晶化度・配向性および動的粘弾性などの変化を調べると共に、圧延加工が高分子材料の疲労特性に与える影響を検討した。これらの特性を明らかにし、高分子材料の塑性加工に有用なデータを提供することを試みる。

2. 実験方法および装置

2.1 実験材料

市販のPPペレット(旭化成(株)製・M1700)を用いて、射出成形機(日本製鋼(株)製、J75SS2)によりJIS1号ダンベル型試験片(試験片の形状および寸法は図1に示した)を成形した。成形条件はシリンダ温度200℃、ノズル温度180℃、金型温度40℃、射出速度22cm³/sec、射出圧力56.4MPa、冷却時間20secである。ダンベル型試験片の中央部(長さ90mm、幅10mm、厚さ2mm)を切り出し、圧延用試料とした。

2.2 圧延加工

ロール圧延は直径54mm、有効幅100mmのローラを持つ加熱ローラ-延伸機(日東反応機(株)製)を用いた。圧延方法としては試料の長手方向を圧延方向とし、ロール間の隙間をマイクロゲージで50μmずつ段階的に調整することにより、所定の圧延率まで繰り返し圧延した。圧延は室温(25℃)、周速度3m/minで行った。圧延率は下式に示

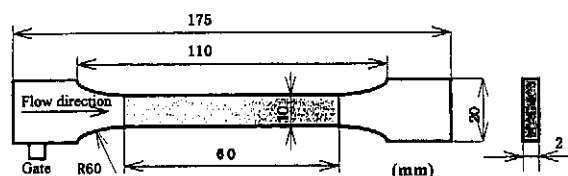


図1 試験片の形状および寸法

したように試料板厚の減少率で表示する。

$$f = (H_0 - H) / H_0$$

(H_0 : 初期の板厚、 H : 圧延後の板厚)

2.3 内部組織および破断面の観察

射出成形した試料の内部構造(結晶状態・スキンとコア部の違い・高次構造など)を調べるため、試料からロータリーマイクロトム(Microme製、HM325)で厚さ10μmの薄片を切り出し、偏光光学顕微鏡(ZEISS(株)製)により観察した。試料断面における各層の力学特性の違いを調べるにはマイクロビッカース硬度計(アカシ(株)製、MVK-3)により硬さで評価した。測定は荷重0.098N、保持時間20secで行った。測定面はエメリー紙で研磨した後、バフ研磨で仕上げた。疲労試験で破断した試料の破断面の様相をSEM(日立製作所(株)製、S4000)で観察した。

2.4 結晶化度と配向性の測定

圧延による試料の結晶化度と配向性の変化を調べるために、圧延方向に沿ってロータリーマイクロトムで厚さ10μmの薄片を切り出し、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR、日本分光工業(株)製FT/TR-8900μ)により測定した。測定は表面から中央まで3回繰り返し、測定範囲は100μm×50μmとした。結晶化度については、結晶性ピークである998cm⁻¹と内標準とする974cm⁻¹のピーク比がポリマーの結晶化度と比例関係が存在しているので、ピーク比の変化から結晶化度の相対的な変化が求めた。配向性の測定については、吸収位置998、899、841および809cm⁻¹における平行と垂直吸収ピーク($A_{//}$ 、 A_{\perp})の強度比R(二色比、 $R = A_{//} / A_{\perp}$)の変化を求め、配向関数

$$f = \frac{R-1}{R+2} \cdot \frac{2}{3\cos^2\alpha-1}$$

(ただし、吸収位置 998、841 cm^{-1} は $\alpha = 0^\circ$ 、899、809 cm^{-1} は $\alpha = 90^\circ$)により配向度を算出した。

2.5 疲労試験

実験に使用した装置は粘弾性追従型疲労試験機（オリエンテック（株）製、VFA-1KNA）である。この試験機により疲労過程における貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、力学的損失正接 $\tan \delta$ および試料の伸び、ひずみ振幅、試料の表面温度などを連続的に測定した。試験条件としては周波数5Hz、応力比（最小応力/最大応力）0.02、引張片振り加振荷を設定した。試験温度はガラス転移点（ T_g ）付近（ -10°C ）と室温（ 20°C ）とした。応力振幅は24MPaと14MPaとした。試験は設定温度まで冷却（液体窒素）・加熱（熱風）し、その温度で約15~20分間（試料内部も同一温度と見なす）保持してから測定を開始した。実験中における温度の変化は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内になるようにコントロールを行った。

2.6 動的粘弾性試験

実験装置は疲労試験と同じ試験機である。試験条件としては周波数1、5、10、35Hz、温度範囲 $-150\sim 170^\circ\text{C}$ を設定した。圧延率の違いにより試料の厚さが異なるので、昇温速度は $1^\circ\text{C}/\text{min}$ にした。

3. 結果および考察

3.1 試料の高次構造と動的粘弾性

図2には各圧延率における試料断面の偏光顕微鏡写真を示した。図(a)において、上および下部が試料の表面で中央部が中心である。射出成形試料の表面と内部では金型による冷却速度が異なるので、よく知られているように3層構造が形成される。上表面の結晶が見えない白い層（厚さ約 $30\mu\text{m}$ ）は射出成形する際に金型との接触により急冷されて、急速に生成されたスキン層である。少し内部の黒く観察される部分（厚さ約 $300\mu\text{m}$ ）は射出成形する時の流動層で、せん断力を受けながら生成された中間層である。さらに内部の部分では結晶が観察され、これは最後に凝固したコア層である。図5の結晶化度の分布から見ると、急冷されたスキン層の結晶化度が最も低い。中間層の冷却速度も速いと考えられ、結晶化が十分にできず、結晶化度はコア層より低くなっている。コア層の中心部ではゆっくり冷却されたため、結晶化度が一番高い。この試料に圧延加工を行うと、圧延の初期段階（圧延率20%まで）ではスキン層とコア層では明瞭な変化は観察されないが、中間層では恐らくは圧縮によるせん断降伏によって圧延方向とある角度を持つせん断帯の交差が見られる。圧延率を増やすと（例えば、圧延率40%まで）その交差したせん断帯が圧延方向に沿って傾斜が減少し、さらにコア層の結晶も圧延方向に

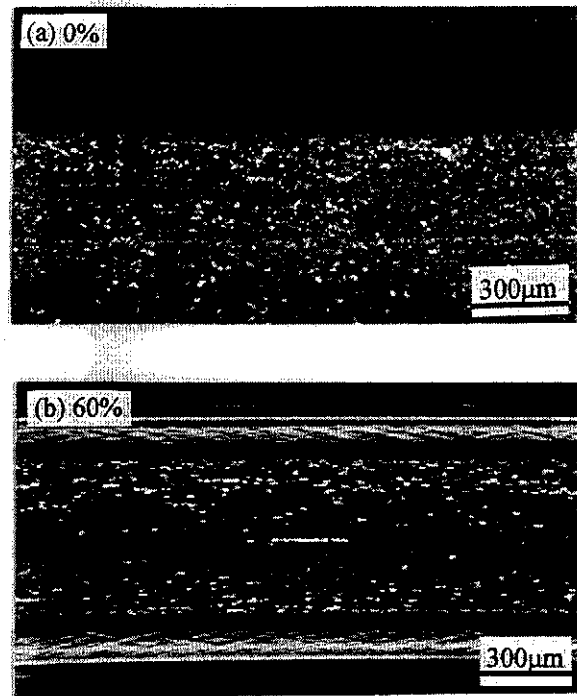


図2 試料断面の偏光顕微鏡写真

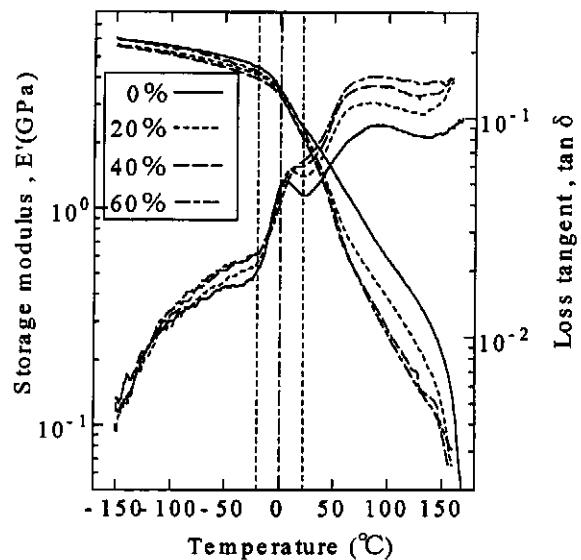


図3 各圧延率における粘弾性温度分散曲線

少し引き伸ばされているように観察される。さらに圧延を加えると、中間層のせん断帯の傾斜は小さくなってコア層の結晶もより扁平になっていく。

図3には圧延による動的粘弾性特性（温度分散曲線）の変化を示した。ただし、周波数が1Hzの場合である。まず、ガラス転移温度（ T_g ）より低い温度範囲で見ると圧延率の増加につれて損失正接 $\tan \delta$ は上昇、貯蔵弾性率 E' は低下している。この傾向は圧延率40%まで現れている。さらに圧延率が50%、60%のものでは変化が曖昧となり、特に60%の場合は $\tan \delta$ の低下と E' の上昇という逆の変化傾向を示している。 $-20\sim 20^\circ\text{C}$ のガラス転移の温度範囲では、

$\tan\delta$ が急上昇を開始する温度が圧延率と関係せずに約-20℃であるが、上昇の傾き（あるいは上昇速度）は圧延するほど緩やかとなっている。また、 $\tan\delta$ のピーク値も圧延率の増加につれて高くなっている。 $\tan\delta$ ピーク曲線は圧延率の増加につれて緩やかとなり、60%ではピーク値が見えなくなって、曲線全体が滑らかに上昇することが観察される。これは一つの原因として圧延により分子間の噛み合いが弛み、分子どうしがすべりやすく、分子運動性が大きくなったと考えられる。20℃以上の高温領域となると圧延率の増加に伴う $\tan\delta$ の上昇と E' の低下はより一層明瞭に観察される。

3.2 断面における硬さの分布

図4に各圧延率に対する試料断面の硬さ（マイクロビッカース硬さ）分布を示した。図より圧延率の増加につれて試料全体の硬さが低下していることがわかる。低下する程度は低圧延率の方が大きく、少し圧延を加えるだけで大きな材質の変化を得るということを示している。また、非圧延試料の硬さ分布から見ると、中間層とコア層の中心部は硬いが、両層の界面付近の接合部では軟らかい。このような硬さの分布は射出成形過程によるものと考えられる。すなわち、中間層は冷却速度が速く、せん断応力を受けながら形成されるので、緻密度が高く、残留応力もかなり高いため高硬度と考えられる。また、コア層は冷却速度が遅く、結晶が大きく成長しているため硬さはそれ程大きくならない。中間層の高硬度域は高弾性率域でもあるので、試料に負荷を加えたとき、この薄い中間層に応力集中が生じ、き裂またはクレイズが発生しやすくなると考えられる。また、中間層とコア層の界面部では両層の力学特性が異なるので、負荷を受けるとやはり応力集中が生じてき裂発生しやすく両層が分離する傾向を生むと考えられる。一方、圧延すると圧延率の増加につれて試料断面の硬さの分布は次第に一樣になっていく。このように圧延加工は試料内部の力学特性の不均一を改善し、結果的に破壊に対する抵抗も高くなると思われる。

3.3 結晶化度と配向性

図5には各圧延率に対する試料断面における結晶化度の分布を示した。ただし、横軸の左側は試料の表面、右側は中心を示す。各圧延率の試料の各層（スキン・中間・コア層）の相対位置を合わせるため、横軸の位置=表面からの距離の実測値/圧延率、という整理を行った（以下の配向度および硬さの分布も同じ方法で整理した）。非圧延試料ではスキン層は急冷のため結晶化度が一番低い。中間層は冷却速度の速い流動層で、分子の配向度が高いため、結晶の形成があまり進んでいないが、恐らくは非晶部において一定方向に配列している分子が擬似結晶となっているために、

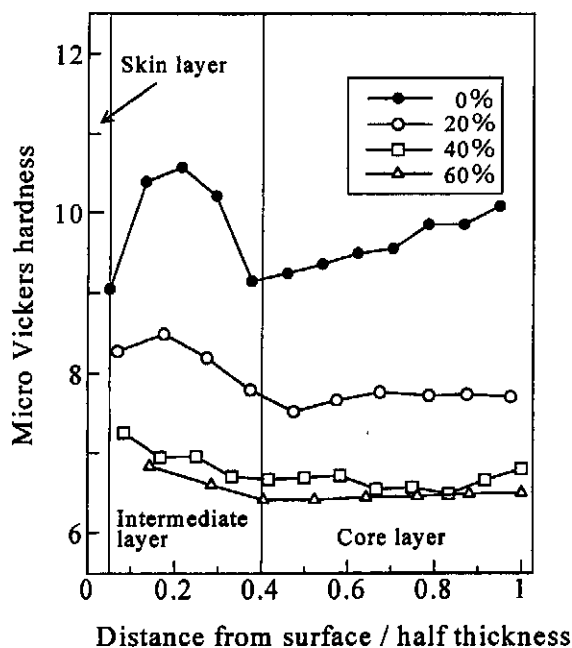


図4 各圧延率における試料断面の硬さの分布

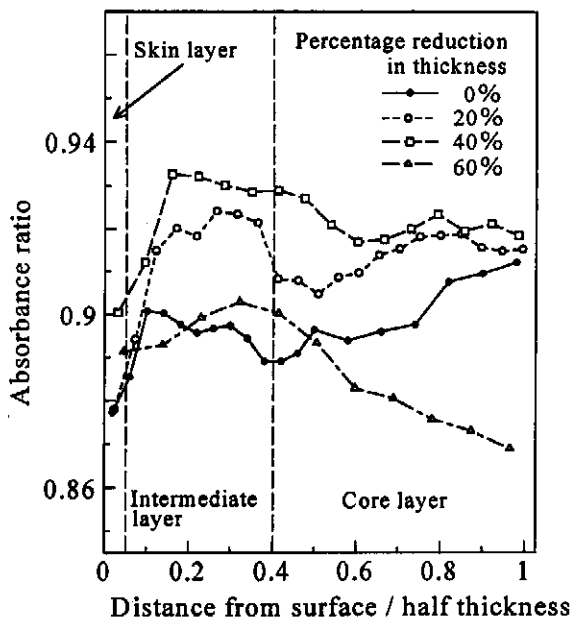


図5 各圧延率における試料断面の結晶化度の分布

結晶化度は割合高いレベルとなっている。コア層では中心部につれて冷却速度が遅いため結晶化度が高くなっている。さて、20、40%で圧延すると結晶化度は全体的に上昇しているが、中間層からコア層の中心部にかけては上昇率はそれほど高くない。これは圧延率があまり高くない40%までの場合、結晶（球晶）はそれほど潰されておらず、むしろ非晶部（中心部より外側部の方が割合多い）がある程度配向するため、結晶化度の上昇が見られると考えられる。しかし、60%という高い圧延率の場合では結晶はかなり潰されるため、結晶化度はコア層の中心に近いほど低下するのであろう。

図6には各圧延率に対する試料断面における配向度の分布を示した。図より非圧延試料では前に述べた射出成形試料の構造形成機構のため、スキン層より中間層の方は高い配向度を示し、コア層の配向度が一番低い。圧延率の増加につれてコア層の配向度は増加するが、中間層では圧延によるせん断降伏および残留応力の開放などによって射出成形する際に無理やりに流れ方向に配向された分子は向きを変化したために配向度は逆に低下している。その結果、中間層とコア層の配向度の差は次第に小さくなっている。圧延前の両層の配向度差は約15%であるが、60%圧延すると約5%以内に大きく低下した。したがって、圧延加工は試料断面各層の構造上のちがいを減らし、均質化する効果があると言える。

3.4 疲労特性

図7にはそれぞれの圧延率における疲労破壊試験過程の $\tan \delta$ と E' の変化を示した。ただし、試験温度は20°C (T_g 以上)、応力振幅は14MPaである。非圧延材では繰り返しのつれてき裂が大量に発生し、 2.6×10^6 回で脆性的に破壊したが、圧延を加えると寿命は長くなり実験を終了するまでき裂が観察されなかった。 $\tan \delta$ と E' のレベルを見ると、圧延率40%までは $\tan \delta$ が高く (E' が低く) なっている。また、伸び率と繰り返し数の関係から見ると、圧延された試料は明らかに伸び易くなっており、圧延率40%までは圧延するほど伸び率が高くなる。したがって、圧延により試料が軟化されたことが考えられる。さらに、圧延された試料は疲労繰り返しのつれて約 10^3 回のところで $\tan \delta$ と E' のピーク値が存在している。すなわち、疲労試験の初期段階 (10^3 回まで) では $\tan \delta$ の上昇と E' 低下が観察され、繰り返しひずみ振幅の変化傾向も $\tan \delta$ と同様に上昇している。これは圧延により分子のからみ合いを弛めてしまうためと考えられる。しかし、疲労繰り返し数が増えると、試料の伸びにより、分子がだんだん配向し、 $\tan \delta$ と E' の変化は初期段階と逆に弾性的な傾向が強くなる。

図8には試験温度-10°C (T_g 付近)、応力振幅24MPaにおける疲労過程の $\tan \delta$ と E' の変化を示した。圧延による $\tan \delta$ と E' の変化傾向は20°Cの場合と似ている。大負荷振幅のため疲労開始後の初期段階でも $\tan \delta$ の急上昇 (E' が急低下) により圧延率0、20、40%の試料はすぐ破断したが、圧延された試料はくびれ発生してから破断したのに対し、非圧延材はき裂の発生により脆性的に破断した。特に注目すべきなのは60%圧延した場合は初期段階の $\tan \delta$ が急上昇 (E' が急低下) してから再び低下していくことである。繰り返しのつれて伸びが増え、分子の配向により弾性的な特性が強くなっていく。実験を中止するまで試料の変化が観察されなかった。

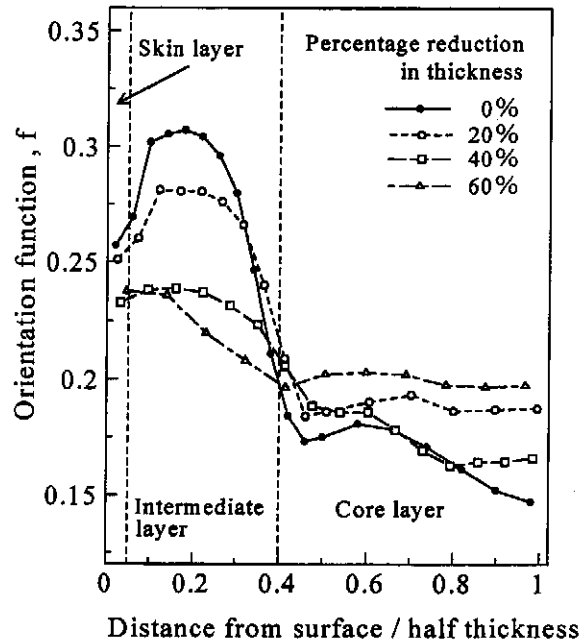


図6 各圧延率における試料断面の配向度の分布

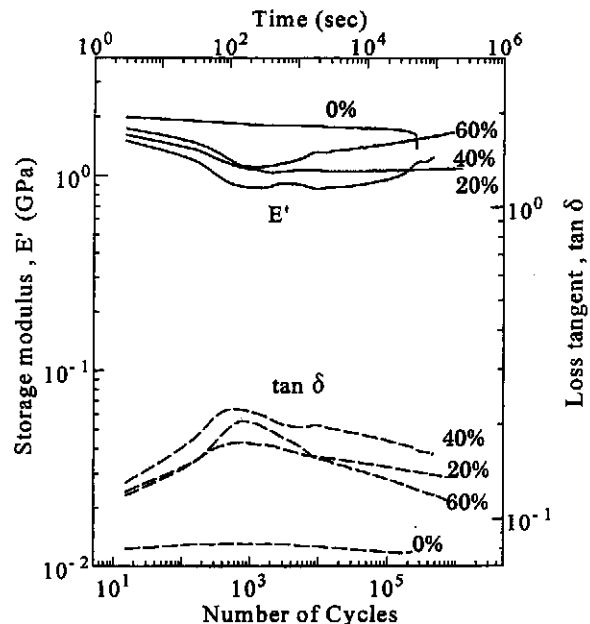


図7 各圧延率における疲労試験の結果 (20°C, 14MPa)

また、非圧延試料は20°C、8MPaの応力振幅で約 1.68×10^6 回で中間層からき裂が発生し約 7.6×10^6 回で脆性的に破断したが、60%圧延した試料では12MPaの応力振幅で 10^7 回を越えても試料が透明のまま何の変化も観察されなかった。以上により圧延率40%を越えると試料の疲労特性がかなり改善されることがわかる。図9の非圧延材20°C、14MPaにおける疲労破断面から見ると、き裂が中間層からの発生し、中間層とコア層の界面には深い溝が観察される。射出成形試料の各層における構造および力学特性の違いがその原因であると考えられる。高圧延率加工では試料断面特性を改善して均質化したため、き裂が発生しにくく

なり、寿命が増加する。

4. 結 言

射出成形した結晶性高分子PPの圧延加工を行い、その内部微細構造の変化および圧延後材料の疲労破壊特性などについて検討した。本研究により以下の結果を得られた。

1. 圧延率の増大につれて動的粘弾性温度分散曲線のレベルが変化し、特に、主分散 (Tg) における $\tan \delta$ のピーク値が高くなっている。圧延加工は内部分子のからみ合いを弛め、運動性を大きくするものと考えられる。
2. 射出した試料のスキン層、中間層およびコア層の硬さ分布は不均一で、中間層とコア層の中心部が硬い。しかし、圧延につれて、全体的に軟化し、それに各層の硬さ分布も均一になる。
3. 非圧延試料の結晶化度はスキン→中間→コア層の順に高くなるが、40%まで圧延すると結晶化度が上がり、特に中間層とコア層の差も小さくなる。しかし、60%圧延すると結晶が壊れるため全体的に下がり、コア層の中心部ではかなり低下する。
4. 非圧延試料の中間層はコア層よりかなり配向しているが、圧延率につれて配向度は中間層では低下すると共にコア層で上昇している。中間層とコア層の差が小さくなり、試料断面は均一になっていく。
5. 低温および高温における疲労試験では、非圧延試料は繰り返しにつれてき裂が中間層発生・進展した後破断したが、圧延された試料はき裂の発生が観察されず、ほぼ試料の様な伸びを示して破壊した。高圧延率 (60%) の試料では強靱性の特性を持っており、耐疲労特性がかなり優れている。

以上ではPPに関する結果をまとめた。現在、POMおよびPP/LCPブレンド材の圧延に関する研究を行っている。

謝 辞

本研究の実施にあたって、天田金属加工機械技術振興財団より研究助成を頂き、深く感謝致します。

参考文献

1. 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

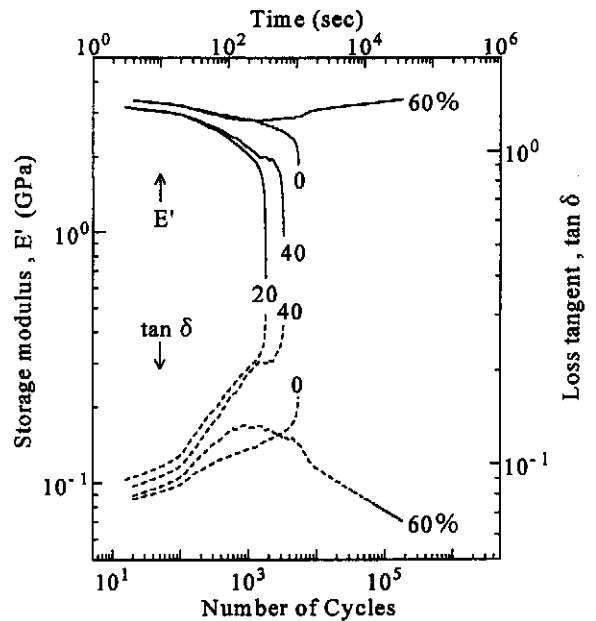


図8 各圧延率における疲労試験の結果 (-10°C, 24MPa)



図9 疲労破断面のSEM写真

2. 神田・渡辺・東田・菊間：平成元年、春期塑加講論、185
3. 真崎才次・久保勝司・松浦信三：平成6年塑性加工春季講演会、403
4. 中山登史男・藤田謙：第45回塑性加工連合講演会 (1994 - 10), 89
5. 町田輝史・倉持茂・吉松健太郎・岡田升宏・的場哲：第45回塑性加工連合講演会 (1994 - 10), 89.