結晶性高分子の冷間加工法*

伊 藤 勝 彦**

Cold Processing of Crystalline Polymers

by

Katsuhiko Ito

(The Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo)

The cold processing of amorphous linear polymers is performed mainly due to the solid freezing of the deformation strain at room temperature. In crystalline polymers, the cold plastic deformation occurs, which is understood to have been caused by slip *etc.* in the crystalline domains at room temperature. It is added to the above mentioned frozen strain. Hence the residual strain in cold processing of crystalline polymers is more stable and more permanent than that of amorphous polymers. Such new cold-treatment of crystalline polymers is experimentally studied in the compression test of polyacetal resin (Delrin) and acetal-copolymer resin (Duracon) and is examined in terms of the practical cold working of upsetting and bulging. (Received Mar. 19, 1964)

1 はじめに

無定形高分子材料のプラスチックの如きは、室温でほとんど流れひずみを示さないゆえ、その冷間加工はひずみ凍結による不安定な加工以外困難である。しかしながら、結晶性高分子材料は金属に類似した結晶領域内、結晶領域間の滑りあるいは双晶等の永久塑性ひずみが室温付近で若干存在することが最近明かになりつつあるので冷間加工がかなり可能と考えられる。本実験はその基礎的検討と簡単な加工例を目的としたものである。

2 常温圧縮加工ひずみと焼鈍しによるそのひずみ回復

2・1 試験片

結晶性高分子材料の試験片としては、ポリアセタール樹脂およびその共重合樹脂で Delrin および Duracon の商品名の押出棒が用いられた。

2・2 方法

冷間加工法の基礎として室温における円筒試験片、($h_0/d_0=1$, $h_0=d_0=12\text{mm}$) の圧縮加工ひずみの焼鈍しによるひずみ回復を測定してその永久塑性ひずみいわゆる流れひずみとしての安定性を調べた。すなわち室温 (25°C) で約 3 時間以上保った円筒試験片に公称最大圧縮ひずみ ϵ_m をおのおの 30%, 50%, 70% を与え除荷する。除荷した試験片を加工温度より高い温度、50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C, 175°C の順に焼鈍し (焼鈍時間 3 時間) 各温度におけるひずみ回復量を測定する。

加工ひずみの回復率は次式により表現する。

除荷残留高さに対する加工圧縮ひずみのひずみ回復率

$$\epsilon'_r = \frac{ah_f - ah_i}{h_0 - ah_i} \times 100 (\%)$$

はじめの高さに対する加工圧縮ひずみの、ひずみ回復率

$$\epsilon_r = \frac{ah_f - ah_i}{h_0} \times 100 (\%)$$

最大圧縮加工高さに対する圧縮ひずみの全ひずみ回復率

$$\epsilon'_r = \frac{ah_f - h_0 \left(1 - \frac{\epsilon_m}{100}\right)}{h_0 \times \frac{\epsilon_m}{100}} \times 100 (\%)$$

はじめの高さに対する加工圧縮ひずみの全ひずみ回復率

$$\epsilon_r = \frac{ah_f - h_0 \left(1 - \frac{\epsilon_m}{100}\right)}{h_0} \times 100 (\%)$$

ただし

ah_f : 圧縮加工試験片の焼鈍し後の高さ (mm)

ah_i : 圧縮加工試験片の焼鈍し前の高さ (mm)

h_0 : 円筒試験片の最初の高さ (mm)

2・3 実験結果と考察

Duracon および Delrin に対して得られた結果は Fig. 1 ~ 8 のようである。比較のために無可塑ポリ塩化ビニル樹脂 (重量平均重合度 $p=1100$) の $\epsilon_m=50\%$ に関する同様な実験結果は Fig. 9 に示されている。充分高温で焼鈍した場合でもひずみ回復率は結晶性高分子では無定形高分子の場合より可成り小さく冷間加工性の優秀なことが裏付けされる。そうしてその傾向は Duracon と Delrin の比較でわかるように結晶化

* 原稿受理 昭和39年3月19日

** 正会員 理化学研究所 東京都文京区駒込上富士前町

Fig. 1. Strain recovery of cold-worked Duracon by annealing.

Fig. 2. Strain recovery of cold-worked Delrin by annealing.

Fig. 3. Strain recovery of cold-worked Duracon by annealing.

Fig. 4. Strain recovery of cold-worked Delrin by annealing.

Fig. 5. Strain recovery of cold-worked Duracon by annealing.

Fig. 6. Strain recovery of cold-worked Delrin by annealing.

Fig. 7. Strain recovery of cold-worked Duracon by annealing.

Fig. 8. Strain recovery of cold-worked Delrin by annealing.

Compressive working at room temperature

Fig. 9. Strain recovery of various thermoplastics by annealing.

度の大きい Delrin において著しい。

圧縮加工度の影響はあまり明確でない。

そうして結晶性高分子の中で無定形領域のひずみ機構は無定形高分子の従来のひずみ機構と類似するが、結晶領域のひずみ機構は理論的考察も開発されつつあるように、むしろ金属材料のひずみ機構に類似したも

のと思われる。この後者、すなわち結晶領域の存在のために結晶性高分子の充分高温焼鈍しにおいても常温加工ひずみの回復率が割合に小さいものと思われる。したがってFig.10に示されるように従来の無定形高分子材料に近似的に用いられた力学的模型に対応して、結晶性高分子ではかかる力学的挙動に滑り摩擦要素（摩擦係数はその降伏点に相当する）を付加したFig.11のように5要素模型が室温では定性的に妥当と考えられる。

Fig.10. Linear viscoelastic model of four elements.

Fig.11. Viscoelastic model for crystalline linear polymers.

3 簡単な冷間塑性加工実験

実際への応用を考慮して次のような簡単な冷間塑性加工実験を行なった。冷間加工温度は室温25°Cであった。

3・1 棒材の据込み (upsetting) 加工

Fig.12に示すように、棒材の直径 d 、据込み部分の長さ l 、および据込み固定部の深さ s を種々にして、据込み加工における圧縮荷重—行程曲線を測定し、圧縮据込み限界と限界据込み試験片寸法比 k 等を求めた。この場合平均圧縮据込速度は約0.2%/secであった。

Fig.12. Upsetting work of bar.

Fig.13. Compressive stress vs. strain curves in upsetting work of Duracon bar.

Fig.14. Compressive stress vs. strain curves in upsetting work of Delrin bar.

得られた結果は Fig. 13 および Fig. 14 に示されている。
Duracon に比べて Delrin のほうが結晶化度が高いだけ Fig. 15 に示されるように、圧縮荷重が大きい以

Fig. 15. Comparison of upsetting characteristics of Duracon and Delrin.

(a) Duracon

(b) Duracon

(c) Delrin

(d) Delrin

Fig. 16. Cold upsetting of crystalline polymers.

外は両者とも据込み加工特性は大体同様である。すなわち限界据込み試験片寸法比 k は 2.5 ぐらいでこの程度なら多少座屈するが荷重-行程曲線に示されるように荷重減少はあまり著しくなく据込み加工も一応成功するが、 k がこれ以上だと座屈が著しく、据込み加工不可能となる。つかみ固定部の深さ s の影響は余り明確でない。また、公称圧縮ひずみが 60% 程度になると、圧縮試験片の中心部に割れが生ずるようになる。これらのありさまは Fig. 16 の写真に示されるようで、ボルト程度の据込み加工は可能と思われる。

3・2 歯車の膨出 (bulging) 加工

Fig. 17 に示されるように内歯型中に円筒状試験片 ($11.8\phi \times 13\text{mm}$) を押入、ピニオン歯車 (モジュール: 1 歯数: 14) で圧縮荷重を加えて膨出加工を行なっ

Fig. 17. Working tool and test specimen of gear bulging.

Fig. 18. Compressive load vs. stroke curve in cold bulging of Delrin gear.

Fig.19. Cold bulging process of Delrin gear.

た。Fig.18は Delrin に関するその際の圧縮荷重—行程曲線である。Fig.18には圧縮中5回除荷したときの荷重—行程曲線が画かれていて、おのおのに対応する成形加工状態の試験片がFig.19の写真におのおの示されている。この場合ポンチ行程3 mmの以上になると

材料は内歯形によく馴染んで隙間の存在はほとんど無視できるようになり成形加工は完了する。ポンチ行程をさらに大きくすると圧縮荷重は急激に増加しFig.19の写真に示されるように雄雌歯車間隙より材料の洩出がはなはだしくなる。このようにして実用に差し支えない歯車の膨出加工ができる。

Duracon は大日本セルロイド 株式会社中央研究所のご好意によるもので厚くお礼申し上げる次第である。

参 考 文 献

- 1) K. Ito, J. Polym. Sci., **27**, 419 (1958).
- 2) 瀬戸恒夫, 高分子, **13**, 45 (1964).