ポリカーボネート押出丸棒の力学的挙動

佐野村 幸夫*

Mechanical Behavior of Polycarbonate Rods by Hot Extrusion

Sanomura, Yukio*

The dependence of the mechanical behavior of an amorphous polymer on processing conditions was experimentally investigated. Hot rods of polycarbonate were extruded and cooled rapidly under constraint of strain recovery. Rods were extruded at elevated temperature close to the glass transition temperature. Uniaxial tensile tests and shear tests were made at room temperature. The stress-strain curves were affected by extrusion processing conditions, such as extrusion ratio, extrusion temperature and constraint of strain recovery. The Young's modulus, tensile strength and shear strength of extrudates below the glass transition temperature increased with increasing extrusion ratio. The mechanical properties of extrudates under free strain recovery were smaller than that under constraint of strain recovery at the same extrusion ratio. Since marked strain recovery appeared in products under free strain recovery, products with high extrusion ratio could not be obtained with increasing extrusion temperature and extrusion rate. The mechanical properties of extrudates above the glass transition temperature hardly depended upon the extrusion ratio and the degree of strain recovery. A high degree of molecular orientation was exhibited by polycarbonate extruded at high extrusion ratio below the glass transition temperature under constraint of strain recovery. The mechanical properties of extrudates followed a linear trend with increasing birefringence. The stress-strain curve of a cold drawn sample was almost coincident with that of an extrudate at the same drawing ratio.

Key words : Mechanical Properties/Stress-Strain Curves/Ram Extruded Rods/Processing Conditions

1. 緒 論

熱可塑性高分子材料の大きな塑性変形は、延伸方向の分子配向と高次構造変化を生じ、その力学的性質が著しく向上する¹⁾。このような塑性加工によるバルク材の強度改善は、まずラム押出しが数多く報告されている^{2)~5)}。つづいて、静水圧押出し^{6)~10)}、引張りを付加した押出し¹¹⁾、ダイ形状の工夫により2軸延伸する押出し¹²⁾などがある。

このような延伸高分子材料を構造材料として使用する場合、その力学的性質を明らかにする必要がある¹³⁾。特にその性質は、成形加工条件に依存するので、材料設計の際に注意を要する¹⁴⁾。すなわち成形加工条件と力学的性質の関係を明らかにし、成形加工条件を考慮した材料データベースの確立と材料設計技術の開発を進めていく必要がある。

前報では、ラム押出し直後、拘束冷却する手法を提案し

た¹⁵⁾。これを結晶性高分子材料に適用して、一層の強度向上が計れることを確認した。この加工法の概要は、まず変形の容易な温度領域で一軸伸長変形させて分子鎖の高配向と高次構造変化をもたらし、次に拘束冷却によってその形状と内部構造を凍結することにある。

本研究では、上記成形法を非晶性高分子材料のポリカーボネートに適用し、その力学的挙動を明らかにする。まずラム押出し後のひずみ回復挙動を調べる。次に、押出材料の力学的挙動（応力-ひずみ曲線、縦弾性係数、引張強さ、せん断強さ）に及ぼす成形加工条件（押出比、押出温度、拘束冷却条件）の影響を詳細に検討する。最後に、冷延伸材と押出材の応力-ひずみ曲線を比較する。

2. 供試材料と実験方法

2.1 供試材料

供試材料は、ポリカーボネート PC (ユーピロン E 2000, 三菱エンジニアリングプラスチック株) を用いる。この市販丸棒 (直径 16 mm) を素材とする。これを直径 15.8 mm, 長さ 50 mm に旋削してビレットとした。この材料のガラス転移点は、150℃ である。

* 玉川大学 工学部 機械工学科
東京都町田市玉川学園 6-1-1 (〒194-8610)
Department of Mechanical Engineering, Tamagawa University
6-1-1, Tamagawagakuen, Machida, Tokyo, 194-8610, Japan
2000. 6. 29 受理

2.2 ラム押し方法

油圧プレスと図1のラム押し装置¹⁵⁾によって、ポリカーボネートビレットの押しを行った。このとき、10.5～13.0 mmの押しダイ径 d_D を使用した。押しダイ径 d_D とサイジングダイ径 d_S を等しく($d_D = d_S$)した場合と押しダイ径よりも大きなサイジングダイ径($d_D < d_S$)のラム押しを行った。なお押し比 R_A と公称押し比 R_N は、それぞれ $R_A = (d_B/d_E)^2$ ならびに $R_N = (d_B/d_D)^2$ で定義する。ここで d_B と d_E は、それぞれビレットと押し材の直径を表す。

ビレットを押し温度 T_E (金型の設定温度)で約20分間加熱後、押しを開始した。このときパンチ速度は100 mm/minで加工した。一方サイジングダイには、20℃の冷却水を循環した。潤滑剤としてシリコンを用いた。

2.3 引張試験とせん断試験

まず、テンシロン万能試験機で引張速度0.5 mm/min、室温で引張試験を実施した。引張試験片は、平行部直径8 mm、平行部長さ10 mm、肩半径20 mmに旋削した。このとき、自作の伸び計とグリッパを用いた。

次に、図2のような引張式両面せん断装置を用いて押し材のせん断試験をした。移動刃の速度0.5 mm/min、室温で行った。

2.4 複屈折の測定

押し方向と平行に薄板を切出した後、両面を研磨して170 μ mの板厚に加工した。また、干渉次数を確認するため端面を斜めに切断した。この試料で偏光顕微鏡にコンペンセータ (補償子) を付与して測定した。なお、測定波長

は589 nmである。

3. 実験結果と考察

3.1 ラム押し後のひずみ回復

一般に高分子のガラス状態は、熱力学的に非平衡な準安定状態である。したがって、 T_g よりも十分に低い温度では、擬平衡な状態として取り扱うことができるが、 T_g 近くでは体積やエンタルピーなどの熱力学量が緩和する。すなわち T_g 以上の温度で、体積やエンタルピーの急激な平衡状態への回復が観察される¹⁶⁾。このとき、分子鎖はミクロブラウン運動を活発に行い、ゴム弾性の性質を持つようになる。

図3は、押しダイ径 $d_D = 10.5$ mmを一定にしてサイジングダイ径 d_S を増加させたときの円周方向のひずみ回復状況を示す。図中の各記号は、実験結果を表す。ここで回復ひずみは、 $\epsilon_R = (d_E - d_D)/d_D \times 100(\%)$ で定義した。図から押し後の拘束が最も緩やかな $d_S = 13.0$ mmの場合、低い押し温度ではサイジングダイまでひずみ回復しないが、 T_g 近傍では急激にサイジングダイまで形状回復する。これは、上述の理由に起因する。すなわち、分子鎖が活発なミクロブラウン運動をしており、押しダイで延伸された分子鎖が縮もうとする傾向が顕著になり、これが弾力的な回復力となって現れると考えられる。また、分子鎖が集合して、高次構造を形成したときは熱力学的に非平衡状態にあり、時間と温度の関数として高次構造の変化を伴いながら安定状態に移行する。このような安定状態への移行は、 T_g 以上の温度で特に著しくなる。

一方拘束冷却($d_D = d_S$)すれば、押し直後の著しいひずみ回復が抑制され、形状が凍結できることがわかる。ただし、押し温度の低下に伴って形状凍結が困難となり、結果として回復ひずみが増加する傾向にある。

3.2 力学的挙動に及ぼす押し比の影響

図4は、押し温度 $T_E = 135^\circ\text{C}$ を一定にして種々の押し比で押ししたPCの応力-ひずみ曲線を示す。いずれの押し材も拘束冷却($d_D = d_S$)を行った。参考のために、素材の応力-ひずみ曲線を一点鎖線で示す。図から押し材の応力-ひずみ曲線は、押し比によって著しく変化することがわかる。すなわち、押し比の増加に伴って強度が増加し、延性が低下する。また素材では、くびれの伝播後破断したにもかかわらず、押し材では平行部がくびれることなく破

Fig. 1 Schematic representation of extrusion apparatus

Fig. 2 Shearing tool

Fig. 3 Variation of recovery strain immediately after extrusion of PC with extrusion temperature

断した。これは、3.3節で後述するように、押出比の増加による巨視的伸長変形量の増加に伴って、個々の分子鎖が高配向するとともに、伸長方向の負荷に対する塑性不安定が生じ難くなっているためであると考えられる。

図5および図6は、それぞれ縦弾性係数ならびに引張強さに及ぼす押出比の影響を示す。図中の□は $T_E = 135^\circ\text{C}$ の結果を示す。図には他の押出し温度の結果（○： $T_E = 115^\circ\text{C}$ ，◇： $T_E = 160^\circ\text{C}$ ）も列記した。ここで縦弾性係数は、応力-ひずみ曲線の初期勾配から求めた。また引張強さは、応力の最大値を表す。図から縦弾性係数と引張強さは、

Fig. 4 Stress-strain curves of PC extruded at various extrusion ratio ($T_E = 135^\circ\text{C}$)

Fig. 5 Variation of Young's modulus with actual extrusion ratio for PC extruded under constraint of strain recovery

Fig. 6 Variation of tensile strength with actual extrusion ratio for PC extruded under constraint of strain recovery

に及ぼす押出比の影響は、ほぼ同様な傾向であることがわかる。すなわち押出比の増加に伴って縦弾性係数と引張強さは直線的に増加する。例えば、素材で $E = 2.11\text{ GPa}$ ， $\sigma_{\max} = 58.3\text{ MPa}$ の材料が， $R_A = 2.22$ の押出しで $E = 3.28\text{ GPa}$ ， $\sigma_{\max} = 169.8\text{ MPa}$ となり、それぞれ約1.5倍、約2.9倍に向上する。しかし、 $T_E = 115^\circ\text{C}$ と $T_E = 135^\circ\text{C}$ はほぼ同様な傾向にあるにもかかわらず、 $T_E = 160^\circ\text{C}$ は押出し比によらずほぼ一定値をとる。このような押出温度依存性は、次節で詳細に検討する。

図7は、せん断強さに及ぼす押出比の影響を示す。縦弾性係数や引張強さと同様に、押出比の増加に伴って著しくせん断強さを増すことがわかる。例えば、 $\tau_{\max} = 42.5\text{ MPa}$ の素材を $R_A = 2.22$ 押出すことによって $\tau_{\max} = 78.7\text{ MPa}$ となり、約1.8倍向上する。したがって、押出材はピンや感温部品¹⁷⁾として、十分利用可能なことがわかる。 T_g 以下の温度で予変形（引張りや圧縮）したPCなどの非晶性高分子材料は、 T_g 以上に加熱すれば、変形前の元の状態に回復する現象がある。感温部品とは、このような形状記憶現象を利用して、例えば押出材のピンの両端を加熱してリベットにすることをいう。

3.3 力学的挙動に及ぼす押出温度の影響

図8は、公称押出比 $R_N = 2.06$ を一定にして種々の押出温度 T_E で押出したPCの応力-ひずみ曲線を示す。いずれの押出材も拘束冷却（ $d_D = d_S$ ）を行った。参考のために、素材の応力-ひずみ曲線を一点鎖線で示す。図から押出材

Fig. 7 Variation of shear strength with actual extrusion ratio for PC extruded under constraint of strain recovery

Fig. 8 Stress-strain curves of PC extruded at various extrusion temperature ($R_N = 2.06$)

の応力-ひずみ曲線は、 T_g 近傍の押出温度において最も著しく変化することがわかる。すなわち、 T_g 近傍では押出温度の低下に伴って強度が向上し、延性が低下する傾向にある。なお押出温度が 135°C 以下の押出材では、ほぼ応力-ひずみ曲線が一致する。また T_g 以上の押出材では、素材と同様に明瞭な降伏点が現れ、試験片平行部のくびれ発生とくびれの伝播が観察された。

図 9~11 は、それぞれ引張試験値（縦弾性係数、引張強さ）およびせん断試験値（せん断強さ）に及ぼす押出温度の影響を示す。なお図中の○ ($R_N=2.26$) と◇ ($R_N=2.06$) は、実験結果を表す。図から 135°C 以下の押出温度では、押出材の力学的性質が押出温度にかかわらずほぼ一定値となり、その値は素材よりも最も向上している。しかし、 T_g 近傍では押出温度上昇に伴ってその性質が減少し、 T_g 以上で素材の性質に近づいてゆくことがわかる。

文献 18) によれば、アタクチック・ポリスチレン（非晶性高分子材料）では、巨視的変形と個々の分子鎖の変形の程度は、試料の分子量と延伸温度によって大きく変化する。この原因として、非晶性高分子材料の塑性変形は、分子鎖の絡み合いが重要な因子と考えられる。分子量が十分に大きく、延伸温度が T_g 付近であれば、分子鎖間に多数の絡み合いが存在し、これら絡み合い点を通じて試料に加えられた力が個々の分子鎖に有効に伝達される。このとき、架橋ゴムの変形と同様に、巨視的試料と個々の分子鎖とは

もにアフィン変形する。一方分子量が小さく、高温延伸の場合には、分子鎖の大きな運動性を反映して、分子鎖間の応力伝達機構としての絡み合いが解けたり、変形過程で受けた分子鎖形態の変化も急速な緩和によって消失するので、試料の巨視的変形量に比べて個々の分子鎖の変形量は小さくなる。

このような微視的変形機構を参考にして、ここでは次のように考える。すなわち押出温度 135°C 以下では分子鎖間に多数の絡み合いが存在するため、塑性変形によって生じる巨視的伸長変形が個々の分子鎖に伝達され最も配向する。一方 T_g 近傍の押出温度では分子鎖のミクロブラウン運動の活発化に伴い、分子鎖間の絡み合いがほどけやすくなったり、押出変形過程で受けた分子鎖の配向も急速な緩和によって消失しやすくなるので、分子配向が小さくなる。このとき、図 9~11 に見られる力学的性質の押出温度依存性は、押出材の分子配向の程度を表していると考えられることができる。しかし、このような微視的変形機構の詳細は今後実験的に検討する必要がある。

3.4 力学的挙動に及ぼす拘束冷却の影響

図 12 は、 $T_E = 135^\circ\text{C}$ を一定にして拘束冷却条件を変えて押出した PC の応力-ひずみ曲線を示す。図中の実線と点線は、それぞれ完全な拘束冷却 ($d_D = d_S$) および緩やかな拘束冷却 ($d_D \ll d_S$) における押出材を表す。図から押出比はほぼ同一の材料にもかかわらず拘束冷却条件に

Fig. 9 Variation of Young's modulus with extrusion temperature for PC extruded under constraint of strain recovery

Fig. 11 Variation of shear strength with extrusion temperature for PC extruded under constraint of strain recovery

Fig. 10 Variation of tensile strength with extrusion temperature for PC extruded under constraint of strain recovery

Fig. 12 Stress-strain curves of PC extruded under constraint and free of strain recovery ($T_E = 135^\circ\text{C}$)

よって応力-ひずみ曲線が変化することがわかる。また、緩やかな拘束冷却によって、素材と同様にくびれの発生と伝播が観察された。

図 13~15 は、それぞれ縦弾性係数、引張強さおよびせん断強さに及ぼす拘束冷却条件の影響を示す。図中の各記号 ($\square$: $d_b = d_s$, $\blacksquare$: $d_b \ll d_s$) は、実験結果を表す。いずれの力学的性質も拘束冷却条件によって、その影響が異なり、押出比だけで記述できない。このような強度に及ぼす拘束冷却条件の影響は、 $T_E = 135^\circ\text{C}$ のときが最も大きい。また押出温度の低下に伴って図 3 のように押出し後のひずみ回復が減少する傾向にあるので、拘束冷却条件の影響が小さくなり、主に押出比だけで表現できる。

つづいて完全拘束冷却 ($d_b = d_s$) ならびに緩やかな拘束冷却 ($d_b \ll d_s$) した押出材の複屈折を測定した。図 16 は、縦弾性係数と引張強さを複屈折で整理した結果である。拘束冷却条件にかかわらず、その力学的性質が複屈折とほぼ直線関係にあることがわかる。したがって、拘束冷却条件が分子配向に影響していたことがわかる。

非晶性高分子を延伸した場合の内部構造変化は、主に分子鎖の配向である。特に高温押出しの場合には、分子の大

きな運動性に伴って、分子鎖間の応力伝達機構としての絡み合いがほぐれやすくなり、押出変形中に受けた分子鎖の配向も著しいひずみ回復に伴って消失する。このため、押出変形過程で生じた分子鎖配向を拘束冷却によって凍結することが T_g 以下の高温で非常に有効であることがわかる。

3.5 ラム押出材と冷延伸材との比較

最後に、押出材と冷延伸材の力学的挙動を比較する。図 17 にその応力-ひずみ曲線を示す。図中の実線と点線は、それぞれ $T_E = 135^\circ\text{C}$ の押出材ならびに冷延伸材を表す。冷延伸材は、常温で引張り、平行部がくびれ伝播後、その平行部を試験片に加工したものである。平行部の直径から、体積一定と仮定して延伸比 $\lambda = 1.71$ とした。また、いずれの材料でも平行部がくびれることなく破断した。

図から冷延伸材の応力-ひずみ曲線は、降伏点が若干異なるけれども次第に押出材の応力-ひずみ曲線に近づいてゆくことがわかる。また、冷延伸材と押出材の引張強さは、それぞれ 115.5 MPa ならびに 112.2 MPa である。このことは巨視的変形量である延伸比と押出比が同じであれば、力学的挙動は延伸と押し出しという変形様式に大きく依存しないことを意味する。すなわちほぼ同じ分子鎖の配向を与えると考えられる。

Fig. 13 Relationships between Young's modulus and actual extrusion ratio of PC extruded under constraint and free of strain recovery ($T_E = 135^\circ\text{C}$)

Fig. 15 Relationships between shear strength and actual extrusion ratio of PC extruded under constraint and free of strain recovery ($T_E = 135^\circ\text{C}$)

Fig. 14 Relationships between tensile strength and actual extrusion ratio of PC extruded under constraint and free of strain recovery ($T_E = 135^\circ\text{C}$)

Fig. 16 Variation of Young's modulus and tensile strength with birefringence for PC extruded under constraint and free of strain recovery ($T_E = 135^\circ\text{C}$)

Fig. 17 Stress-strain curves of PC deformed by cold drawing and extrusion under constraint of strain recovery at $T_E = 135^\circ\text{C}$

4. 結 言

非晶性高分子材料のPCを種々の成形条件で、ラム押出し後、その力学的挙動を検討して、以下のことがわかった。

- (1) ガラス転移温度以下でラム押出しすることによって、著しく力学的性質が向上する。このとき押出比の増加に伴って、力学的性質が増加する。さらに、変形中の分子鎖配向が緩和しないように拘束冷却することが有効である。
- (2) 押出比が同じとき、押出温度が 135°C 以下の押出材では、ほぼ同一の力学的挙動を示す。また、この押出材と同一の延伸比をもつ冷延伸材の力学的挙動は、ほぼ一致する。さらに、押出温度がガラス転移点近傍では、力学的性質が急に減少し、ガラス転移点以上では、素材の力学的性質とほぼ一致する。
- (3) 押出材の力学的性質は、ほぼ複屈折で記述できる。

最後に、複屈折の測定に際し、実験装置のご便宜と懇切なご指導を賜った東京工業大学大学院 鞠谷雄士助教授ならびに伊藤浩志博士に深く感謝する。また本研究の一部は、玉川大学工学部機械工学科の卒業研究の結果に基づくものであることを付記し、実験に協力された森田倫史君に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 中山和郎, 海藤 彰: 高分子をならべる (1993), 共立出版
- 2) 今田清久, 山本恒夫, 上野恒一, 松隅大作, 高柳素夫: 材料, **19**(199), 302 (1970)
- 3) 牧野内昭武, 清水則之: 塑性と加工, **13**(134), 187 (1972)
- 4) 前田禎三, 八戸川紀夫: 塑性と加工, **14**(155), 1002 (1973)
- 5) 中村栄基, 中山和郎: 塑性と加工, **25**(287), 1075 (1984)
- 6) 中山登史男, 井上信雄: 日本機械学会論文集, **42**(362), (1976)
- 7) 中山和郎, 金綱久明: 塑性と加工, **17**(183), 337 (1976)
- 8) Gibson, A. G. and Ward, I. M.: *Journal of Polymer Science*, Polymer Physics Edition, **16**, 2015 (1978)
- 9) Nakayama, K. and Kanetsuna, H.: *Journal of Applied Polymer Science*, **23**, 2543 (1979)
- 10) Hope, P. S., Ward, I. M. and Gibson, A. G.: *Journal of Materials Science*, **15**, 2207 (1980)
- 11) Shimada, T., Zachariades, A. E., Watts, M. P. C. and Porter, R. S.: *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 1309 (1981)
- 12) Mascia, L. and Zhao, J.: *Polymer Engineering and Science*, **31**(9), 667, (1991)
- 13) Ward, I. M.: *Structure and Properties of Oriented Polymers*, **1** (1997), Chapman & Hall
- 14) 藤山光美: 合成樹脂, **43**(7), 9 (1997)
- 15) 佐野村幸夫: 塑性と加工, **36**(418), 1324 (1995)
- 16) 高分子学会編: 高分子物性の基礎, 315(1993), 共立出版
- 17) 岡井紀彦: 熱可塑性プラスチックの熱誘起変形現象とその利用に関する研究, 79(1987), 名古屋大学博士論文
- 18) 高分子学会編: 高分子物性の基礎, 334(1993), 共立出版