

令和6年度 機械知能・航空実験II A班

ファイナ 6
熱可塑性高分子材料の
機械的特性の測定

東北大学 機械知能・航空工学科
ファイナメカニクスコース 高・松隈研究室

学籍番号 C2TB1505

千葉 匠

共同実験者 川口朋也，蔦森公亨，吉村悠太，張山 真歩

実験日 2024年1月8日

提出日 2024年1月15日

連絡先 chiba.takumi.s4@dc.tohoku.ac.jp

目次

1	目的	2
2	原理	2
2.1	結晶性熱可塑性高分子材料	2
2.2	球晶の形成過程	3
3	実験装置	4
3.1	熱プレス機	4
3.2	引張試験機	4
3.3	偏光顕微鏡	5
4	実験方法	5
4.1	試験片の作製	5
4.2	単軸引張試験	6
4.3	材料組織観察	7
5	実験結果	7
5.1	引張試験	7
5.2	組織観察結果	10
6	考察	11

1 目的

高分子材料は長い分子鎖の集合体から構成される材料であり，材料の巨視的変形挙動は分子鎖の化学構造のみならず，分子鎖の絡合いや配列など，集合体としての高次構造にも強く依存する．そのため，一般的な金属材料とは異なり，応力ひずみ応答における降伏前の非線形粘弾性応答，降伏後のネッキング (局所的なくびれの発生および伝ば) を伴うひずみ軟化，ネッキング後の分子鎖配向を原因とするひずみ硬化など，複雑な力学挙動を示す．また，高分子材料は成形時の温度や圧力，流動によって異なる材料微細組織を形成し，力学応答も変化する．本実験では，異なる温度で成形された高分子材料に対して組織観察・引張試験を行い，微視的組織と力学特性の関係について理解を深める．

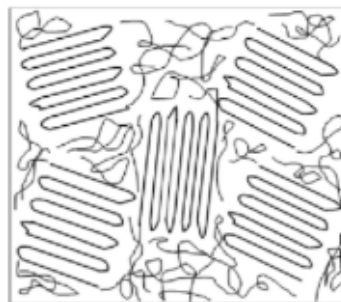
2 原理

2.1 結晶性熱可塑性高分子材料

熱すると溶けて冷却すると硬化する高分子材料は熱可塑性高分子材料と呼ばれる．熱可塑性高分子材料でも，硬化する際に分子鎖が秩序をもって配列するものがあり，このような材料は結晶性を有するといわれる．ただし，金属材料のような広範囲の規則正しい配列ではなく，図 1b のような分子鎖が折りたたまった構造となっている．この領域を高分子の結晶相とし，それ以外の不規則に分子鎖が絡まり合った領域は非晶相と呼ばれる．また，一部の結晶性高分子材料は図 2 のような結晶相と非晶相が積み重なり，核から放射状に成長することによって形成される球晶と呼ばれる微細組織を形成する．球晶の大きさはおおよそ数十 数百 μm 程度であり，偏光顕微鏡観察によって観察することができる (図 3)．



(a) Amorphous polymer



(b) Crystalline polymer

Fig.1: Amorphous and crystalline polymer materials.

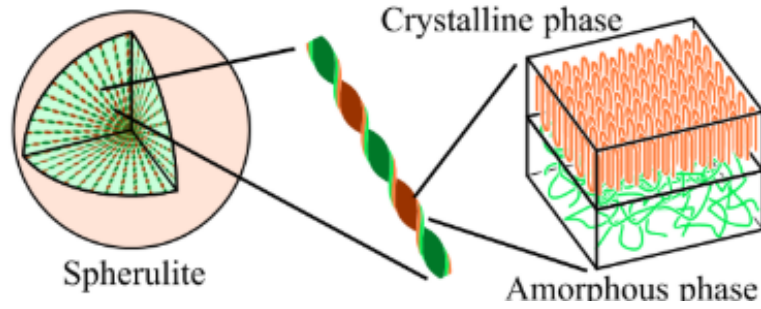


Fig.2: Hierarchical structure of spherulite.

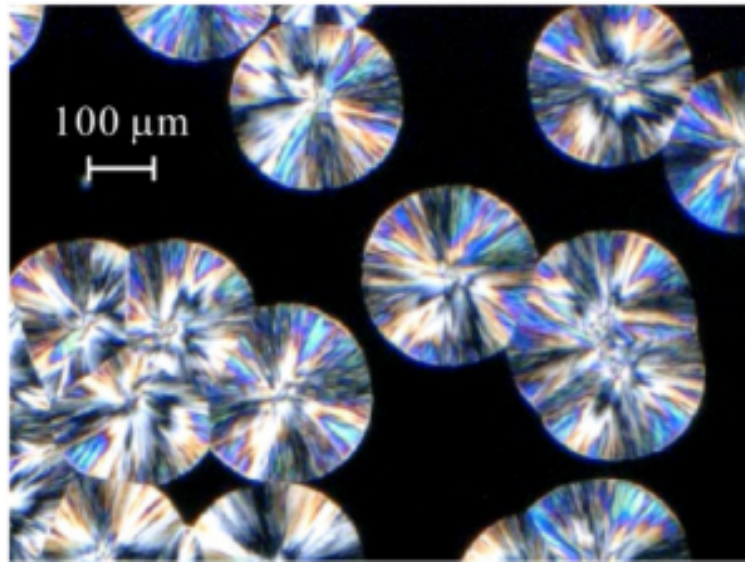


Fig.3: Spherocrystalline structure of polylactic acid.

2.2 球晶の形成過程

球晶が形成される際の核の形成速度 \dot{n} と球晶の成長速度 \dot{d} は次の式を用いてモデル化されている．ここで \dot{n}_0 はエネルギー障壁がないときの核形成速度， ΔE_1 は液相中の分子鎖が核になるまでの輸送にかかる運動エネルギー， R は Boltzmann 定数， T は絶対温度， K_1 は核形成因子パラメータ， T_m は完全結晶の融点 (平衡融点)， \dot{d}_0 はエネルギー障壁がないときの球晶成長速度， ΔE_2 は液相中の分子鎖が球晶に組み込まれるまでの輸送にかかる運動エネルギーおよび K_2 は球晶成長因子パラメータである．式 (1)，式 (2) および実験などから決定される適切なパラメータを用いれば，核形成速度および球晶成長速度が図 5 のように表される．核形成速度と球晶成長速度が温度によって異なるため，球晶の

数や大きさは成形温度に依存する．

$$\dot{n} = \dot{n}_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta E_1}{RT} - \frac{K_1 T_m^2}{RT(T_m - T)^2} \right\} \quad (1)$$

$$\dot{d} = \dot{d}_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta E_2}{RT} - \frac{K_2 T_m^2}{RT(T_m - T)^2} \right\} \quad (2)$$

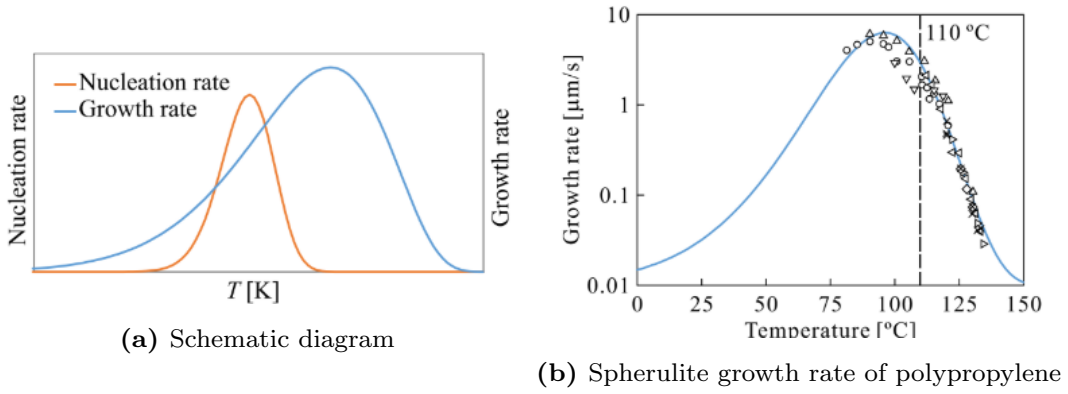


Fig.4: Nucleation rate and spherulite growth rate.

3 実験装置

3.1 熱プレス機

板材の成形は小型熱プレス機 (アズワン AH-1TC) を用いて行った．熱線の入った金属板で荷重を加えながら対象物を挟むことによって，所望の温度・荷重にて対象物を保持することができる．通常，対象物はペレット等の元となる材料を型に敷き詰めたものであり，温度が上昇することによってペレットが溶け，荷重が加えられて型に流れ込むことで試料が作製される．

3.2 引張試験機

材料の力学特性を測定するのに一般的に行われるのが引張試験である．この試験では棒状の試料に引張荷重を付与することによって荷重と棒の伸びの関係を計測し，それらを応力とひずみの関係に変換した．引張試験には万能試験機 (東洋精機製ストログラフ VG20 kN) を用いた．

3.3 偏光顕微鏡

図5に偏光顕微鏡の光学系を示す。試料の下に光源がある場合、試料の上下にそれぞれ偏光子および検光子と呼ばれる偏光板が配置される。偏光子および検光子を透過した直線偏光の振動面が直行する状態を直交ニコルと呼び、この状態において偏光顕微鏡のステージに試料が無い場合は暗視野となる。一方、直交ニコルの状態で結晶性高分子を偏光顕微鏡 (KEYENCE デジタルマイクロスコープ VHX-6000) のステージに置くと、図3のような結晶組織が観察できる。

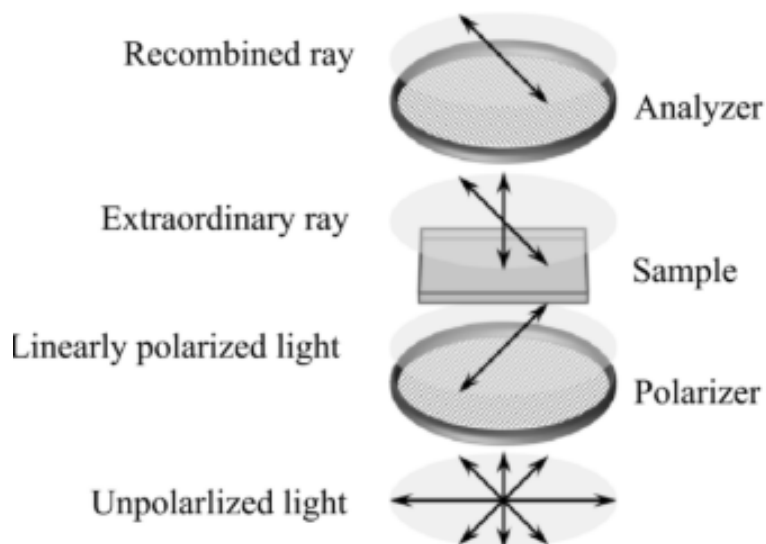


Fig.5: Optics of Polarizing Microscope.

4 実験方法

4.1 試験片の作製

1. ポリプロピレン (サンアロマー PM600A) のペレットをおよそ 11.2g-11.5g 用意し、ステンレス板の上に置いた型枠に入れた。この際、気泡が生じないようにできる限りペレットを敷き詰めた。
2. 型枠の上に別のステンレス板を置き、熱プレス機の下部ヒータの上に設置した。
3. 上のステンレス板が上部ヒータに触れるまで下部ヒータを上げ、そのまま 1 分程度

- 保持した。ペレットが解け始めたらゆっくりと 15MPa まで圧力をかけてそのまま 3 分待機した。
4. 型枠ごと 2 枚のステンレス板をクランプで挟み、すぐに水中に入れて急冷した。
 5. 2 枚目の板材は 1-4 の手順を同様に言い、さらに型枠ごと 2 枚のステンレス板を 65°C に設定された別の熱プレス機で 10 分間 15MPa で保持した。その後水冷した。
 6. 3 枚目は保持する温度を 120°C に設定して作成した。
 7. 作成した板材に打ち抜き加工を実施し、ISO37-3 試験片の形に成形した (図 6)。
 8. 試験片に対して
 9. 標線とつかみ部を示すマーキングを施した (図 6 赤線)。
 10. 標線間距離および平滑部の幅・厚さをノギス・マイクロメータで測定した。

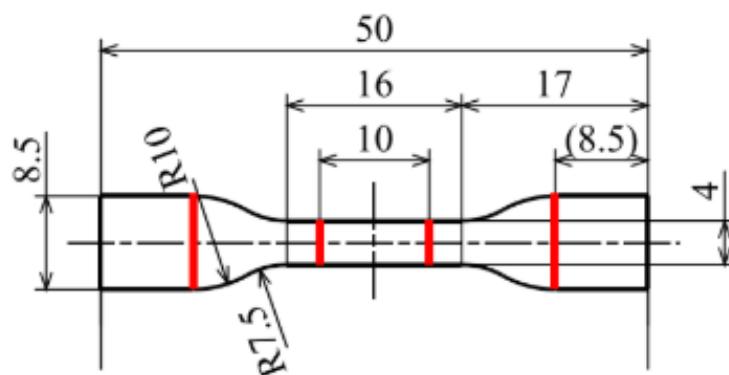


Fig.6: ISO37-3 Specimen Shape.

4.2 単軸引張試験

1. 引張試験機の「ZERO」ボタンを長押しして「LOAD」の表示を「0.00」にした。
2. 試験片を引張試験機の上部治具，下部治具の順に設置した。
3. カメラの位置で画角を調整し，レンズ部分のつまみで最適なピント・明るさに設定した。
4. カメラの直線検出範囲を画像認識システムコントローラで設定した。
5. 制御用 PC のデスクトップにある「ストログラフ」アイコンから「ストログラフデータ処理」を起動して環境設定を行った (ロードセル容量 1,000N, 試験速度 5mm/min)。

6. 制御用 PC のソフト上で試料設定項目の入力 (試験本数, 試料サイズ) を行った.
7. 制御用 PC のソフトから「たるみとり」を実行し, 引張試験機の「ZERO」ボタンを押して「STROKE」を「0.00」にした.
8. 制御用 PC の「GL-connection」(起動済み) で記録を開始し, 即座に「ストログラフデータ処理」で試験を開始した.
9. 試験終了後すぐに「GL-connection」で記録を停止した.

4.3 材料組織観察

1. 作製した板材をミクロトームで薄片化してスライドガラスに挟んだ.
2. 透過偏光顕微鏡を用いて材料組織の観察を行った.

5 実験結果

5.1 引張試験

表 1 に各実験条件で用いた試験片の寸法を示す.

Table1: Specimen width and thickness.

	幅 h[mm]	厚さ t[mm]
急冷	3.90	0.832
65°C	3.91	0.867
120°C	3.91	0.866

図 7, 図 8, 図 9 にそれぞれ急冷, 65°C で 10 分間保持, 120°C で 10 分間保持したときの応力-ひずみ線図を示す.

本実験では, 応力とひずみをカメラで測定する方法と試験機側で測定する方法の 2 種類を用いた. 試験機で測定した結果には, 試験機のツメや試験片の標線外の伸びによる誤差が含まれるため, カメラで測定した結果の方が正確である. しかし, カメラでは測定可能範囲に限られるため, 測定範囲を超える領域は試験機側の測定結果で補う必要がある.

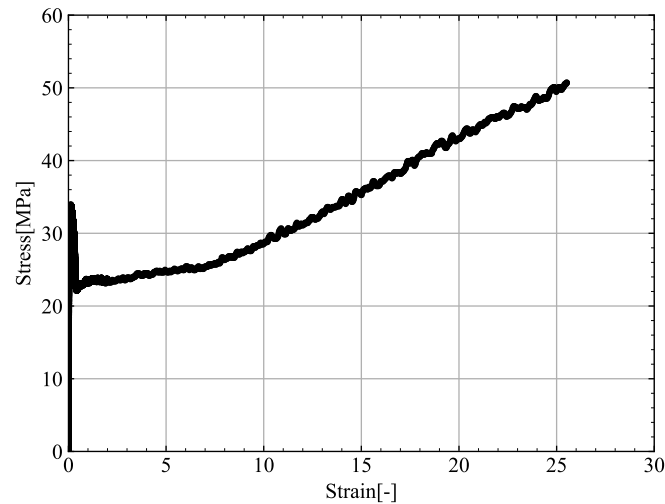


Fig.7: Stress-strain diagram (rapid cooling).

図 7 ではひずみが 1.97 となる点までをカメラによるグラフにし，そこからひずみ方向にシフトさせた試験機で測定したグラフを応力が一致するように接続した．図 8 では，ひずみが 2.02 となる点から試験機で測定したグラフを接続した．図 9 ではカメラの測定範囲内で破断したため，グラフの接続は行っていない．図 7 より，急冷した試験片では 34MPa あたりで降伏した後，応力が一度減少し，その後大きく伸びながら応力が上昇していくのが分かる．破断時には応力 50MPa，ひずみ 25 程度にまで達している．図 8 より，65°C で保持した試験片では急冷したときよりも高い応力で降伏し，同様に一度応力が下がってからひずみが増加し始めるが，急冷のときよりも早く破断したことが分かる．破断時の応力は約 33MPa，ひずみは 11 程度であった．図 9 より，120°C で保持した試験片でも急冷したときよりも高い応力で降伏するが，その後あまりひずみが増加せずに応力がやや減少し，すぐに破断に至っている．破断時の応力は約 33MPa，ひずみは 0.2 程度であった．

表 2 に各試験片におけるヤング率と降伏応力を示す．ヤング率は応力が 0 から 20MPa となる範囲での傾きから算出した．ヤング率は急冷が最も高く，降伏応力は 65°C で保持したときが最も高いという結果となった．[1] によると，サンアロマー PM600A の標準値は引張弾性率 1650MPa, 引張降伏応力 38MPa であり，今回測定したどの試験片よりも高い値となっている．

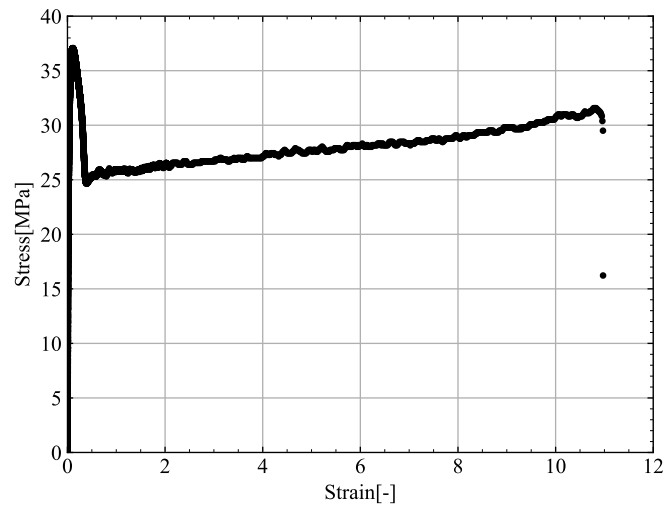


Fig.8: Stress-strain diagram (held at 65°C).

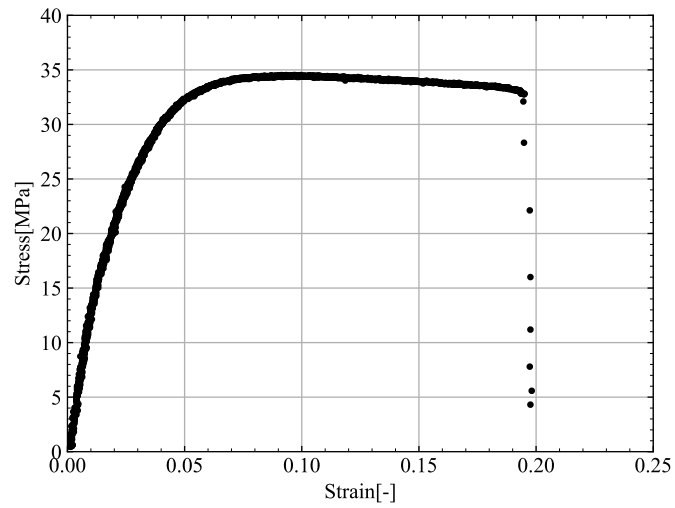


Fig.9: Stress-strain diagram (held at 120°C).

Table2: Mechanical properties of each specimen.

	ヤング率 [GPa]	降伏応力 [MPa]
急冷	1.16	34.0
65 度	1.09	37.1
120 度	1.07	34.5

5.2 組織観察結果

図 10 に急冷したときの組織観察結果を倍率 200 倍と 500 倍で示す．同様に 65°C で 10 分間保持したときの結果を図 11 に，120°C で 10 分間保持したときの結果を図 12 に示す．

図 10 では球晶がほとんどみられない非晶質構造だが，図 11 では小さい球晶が成長しており，直径は約 30 μm 程度である．図 12 では球晶が大きく成長しており，直径は約 100 μm 程度になっている．

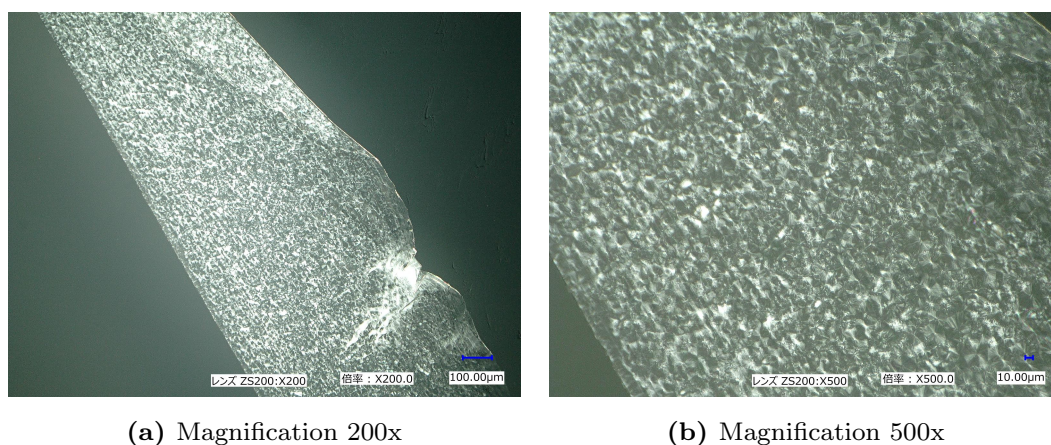


Fig.10: Rapidly cooled specimen.

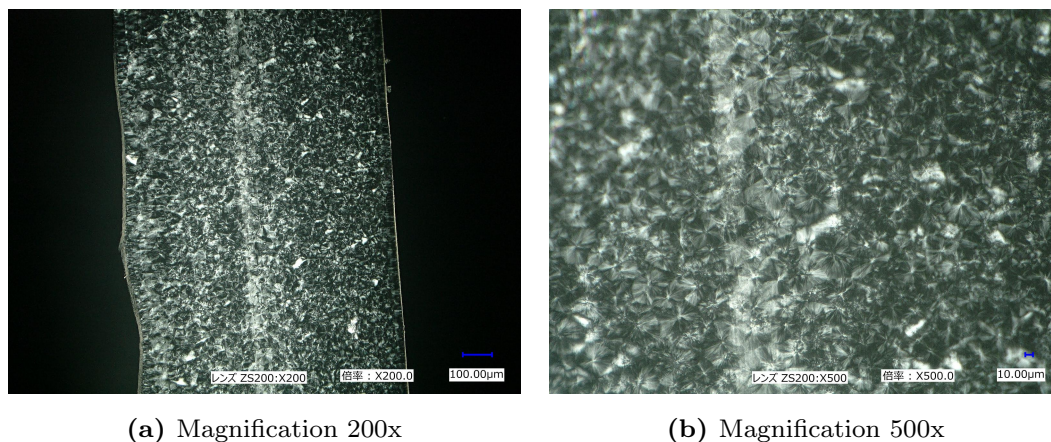


Fig.11: Specimen held at 65°C for 10 minutes.

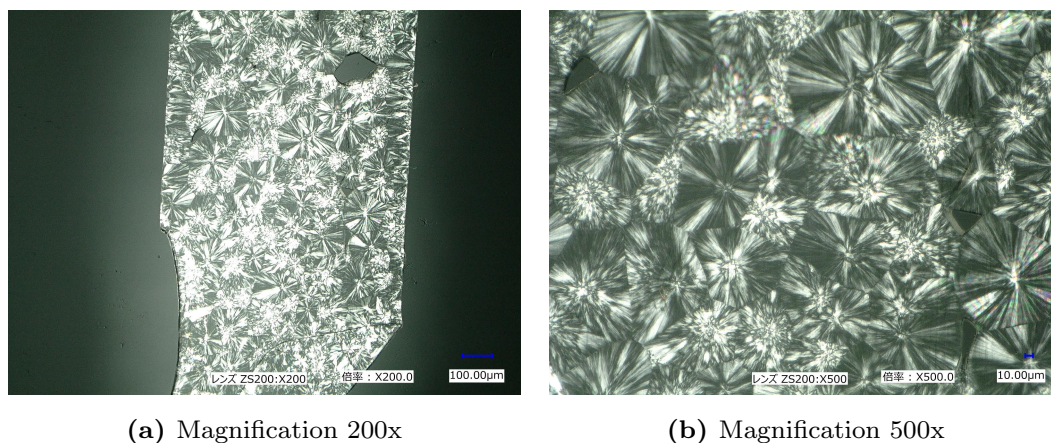


Fig.12: Specimen held at 120°C for 10 minutes.

6 考察

高分子材料の力学特性と微細構造の関係について考察する．急冷した試験片は一度降伏したあと、非常によく伸び、破断応力が大きくなる特徴が見られた．これは組織の大部分が不規則な分子鎖が絡まった非晶質であったことにより、応力に対して組織が柔軟に変形しやすかったことが原因だと考えられる．メカニズムとしては次のようになる．まず、引張応力を加えて塑性変形が始まると、応力が集中した場所でくびれが生じる．その領域では分子鎖の方向が揃っていき、周辺の組織よりも強度が向上する．すると分子鎖間ですべりが生じることでくびれが試験片全体に伝播していき、一部の領域に応力が集中することなく伸びるような挙動が現れる．この一連の変化が急冷した試験片の特性を生じさせたメカニズムだと考えられる．降伏応力が低くなった原因も分子鎖間の分子間力のみで結合しているため変形しやすかったためだと考えられる．一方ヤング率が高くなったのは、急冷による残留応力や分子鎖の整列による応力集中の軽減が影響したと思われる．

65°C で保持した試験片では、降伏応力は最も高くなった．これは微細な球晶をもつことで、隣接する組織に伝播する応力が減少し、塑性変形に必要な応力が増大したとこや、結晶粒界によってき裂や転位の進展が抑制された結果であると考えられる．

120°C で保持した試験片では、65°C で保持したときよりもヤング率、降伏応力ともに低い値を示し、破断するまでのひずみが非常に小さかった．これは、粗大化した球晶を持っていたことで、隣接する組織に伝播する応力が増加し、塑性変形に必要な応力が減少したとこや、結晶粒界の減少によってき裂や転位の進展を抑制する機能が低下した結果で

あると考えられる。

本実験で作成した試験片の強度が文献値よりも低かったのは、試験片の製作過程で不純物や気泡が混入したことや、引張試験を速く行ったことで材料組織の変形やくびれの伝播が十分に行われなかったことなどが原因だと考えられる。

以上の考察から、材料の強度と延性を両立させて向上させるには、65°C で保持した試験片で現れたような微細な結晶粒を持つ組織を作ることが重要であるといえる。そのような組織を得るためには、図 4a において、核形成速度が高く、球晶成長速度が低くなる成形温度に設定することが有効であると考えられる。

参考文献

- [1] サンアロマー株式会社. ”プロダクトデータシート一覧表（射出）1” .(2924/1/15 閲覧)

<https://www.sunallomer.co.jp/products/images/injection.pdf>