固体熱物性テスターによる 樹脂成形加工品の品質検査技術

QUALITY INSPECTION IN POLYMER PROCESSING BY A THERMOPHYSICAL HANDY TESTER

越川康之*，加藤和憲*，鹿野一郎**，高橋一郎**

Yasuyuki Koshikawa，Kazunori Kato，Ichiro Kano，Ichiro Takahashi

固体熱物性テスターを用いた熱伝導率のその場計測によって，成形加工された高分子樹脂製品の高度な品質検査技術が提供できることを示す。品質に影響を与えることが知られている結晶化度を变化させた場合，およびフィラー濃度を変えた場合のポリエステル樹脂成形品について測定した結果，その熱伝導率は結晶化度やフィラー濃度の変化と良い相関性が確認された。本テスターを用いた熱伝導率の局所測定技術によって，製品の密度の均質度合いを検査することができる。一例として，射出成形されたポリプロピレン樹脂製の矩形板について，射出ゲートを中心とした密度分布に相当すると考えられる熱伝導率分布の大きさを示した。

This paper presents the applicability of a thermophysical handy tester for quality inspection and diagnostic technique such as in-situ measurement of polymeric resin products. Influence of crystallinity known as a rating factor of quality, or filler-concentration upon thermal conductivity is determined for the case of unsaturated polyester resin-products by using the tester. Consequently, good correlations between the thermal conductivity and the crystallinity or the filler concentration are certificated. The variation or the distribution of thermal conductivity of the products molded under various conditions can be detected nondestructively by the tester. As an example, the thermal conductivity distribution around the forming gate is demonstrated, indicating the density-uniformity of the resin product.

[Keywords: Nondestructive quality inspection, Measurement method, Polymeric resins, Thermal conductivity]

1. 緒言

点接触式温度プローブによる固体熱3定数の同時測定法[1-3]は，近年，固体熱物性テスターとして実用化されており，小型で携帯が容易，簡単に固体材料のその場測定が可能などの特徴がある。そのため，このテスターによって，これまで難しいとされてきた成形加工時における高分子樹脂製品の品質検査技術が提供できる。高分子樹脂の成形加工条件としては，圧力，流速，温度など，さまざまなパラメータが挙げられる。成形加工品の品質管理は，従来，密度や硬度の測定を行っているが，非破

壊的測定が困難であり，ほとんど目視と勘で管理している。それゆえ，成形加工現場では品質検査を短時間で非破壊的に行える技術が求められている。

高分子樹脂成形品の品質低下は，一般に分子鎖配向や密度の変化によるものと考えられている。特に，熱伝導率は加工条件に敏感な物性値であるから，製品の熱伝導率をその場測定できれば高度な品質管理も可能となる。

本研究では一般的な樹脂材を用いて，それらの加工温度条件を変化させた場合の熱伝導率変化を調べた。アニールによって結晶化度を变化させた試料を用いて，熱伝導率変化を調べ，それらの間の相関性を明らかにした。熱伝導率の局所測定により，射出成形品のゲート位置を中心とした熱伝導率分布の様相を調べた。それらによって，本テスターによる熱伝導率測定技術が樹脂成形品の非破壊的品質検査技術として有効であることを示した。

* 山形大学大学院理工学研究科機械システム工学専攻

** 山形大学工学部機械システム工学科，〒992-8510 米沢市城南4-3-16. Department of Mechanical Systems Engng., Yamagata University, Yonezawa, 992-8510, Japan
Corresponding author's Tel : 0238-26-3236, Fax : 0238-26-3205, E-mail : it @ yz. yamagata-u. ac. jp

2. 測定方法および装置

適当に加熱し定常状態を保った温度プローブ先端を被測定物に接触させ、そのときの温度応答を解析することにより熱物性値が求められる。すなわち、温度プローブと被測定物が微小接触面積のほぼ点接触とする。球座標系で表した熱伝導方程式を解くと接触直後のプローブ側温度変化が分かる。温度プローブ先端と被測定試料間では半径 r_0 の球面状伝熱面でのみ熱伝導が生ずるものとする、任意の点 r_1 におけるプローブの無次元温度、すなわち $T_p^* = (T_p - T_{p0}) / (T_{s0} - T_{p0})$ は次式で与えられる[1]。

$$T_p^* = \frac{1}{\eta} \frac{\beta}{\beta+1} \operatorname{erfc}\left(\frac{C}{\sqrt{t}}\right) + \frac{1}{\eta} \frac{\zeta - \beta}{(\zeta+1)(\beta+1)} \exp\left(X^2 - \frac{C^2}{t}\right) \operatorname{erfc}(X) \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 $X = \frac{C}{\sqrt{t}} + \frac{(\beta+1)(\eta-1)}{2C(\zeta+1)} \sqrt{t}$ 、 $\eta = \frac{r_1}{r_0}$ 、 $C = \frac{r_1 - r_0}{2\sqrt{a_p}}$ 、

$\beta = \frac{k_p}{k_s}$ 、 $\zeta = \frac{h_p}{h_s}$ とする。また、 k : 伝導率、 h : 熱浸透率、 a : 熱拡散率である。添字は s : sample, p : probe, であり、 T_{s0} : 試料側初期温度、 T_{p0} : プローブ側初期温度をそれぞれ表している。

接触半径と感温位置との比 η とプローブ定数 C は未知量であるが、それらと熱伝導率比 β 、熱浸透率比 ζ の関係は知られている[1]。実測の温度応答と式(1)によるそれを、 β と C をパラメータとしてカーブフィットさせれば、 β 、 ζ が同時に求まり、温度プローブ側の熱物性が既知なので熱伝導率 k_p と熱浸透率 h_p が求まる。

測定装置構成[3]の概略を Fig.1 に示す。プローブホルダによって外気から断熱された熱電対(TC) プローブが測定物より 10 mm 程度だけ高温に保たれている。このプローブの感温部を測定物に 10 秒間だけ点接触させ、そのときの温度変化を 100ms の周期で計測する。その温度応答を CSV 形式データとしてノートパソコンに送り Excel のマクロ機能を用いて解析する。この解析は通常 1 分以内の計算時間で終了する。

Fig. 1 Schematic diagram of measuring system

本テスターの熱伝導率測定誤差は標準試料による検定から 5%以下であることを確認している。本実験の樹脂材測定の再現性のばらつきは 5%より十分小さく、試料の熱伝導率の相対的な変化を十分とらえることも確認している。そこで、各測定は、同一位置で 5 回測定し 5% 以内の再現性であることを確認し平均値をとっている。

3. 加工条件および製品形状による影響

3.1 測定試料

予め成形加工条件の違いが分かっている試料を特別に製作し、それらと熱伝導率測定結果との関係を調べる。高分子樹脂試料は、低密度ポリエチレン(low density polyethylene : LDPE)、ポリプロピレン(polypropylene: PP)、ポリカーボネート(polycarbonate: PC) の 3 種類とし、各材料の成形加工条件として温度及び肉厚を変えた。加工温度のメーカー推奨値 T_2 に対し、それより低温 T_1 および高温 T_3 で成形した各 3 種類を用いた。これらの加工温度を Table 1 に示す。ゲート圧は 40 MPa で共通とし、金型内の樹脂流速の影響を調べるため、肉厚が 0.8 mm と 1.5 mm の 2 種類を製作し比較する。ここで、厚さの違いの表記は、例えば PP の場合、肉厚 0.8 mm を PP1、1.5 mm を PP2 とする。各種樹脂で 50 × 70 mm の板状試料を各 6 枚取り金型によって射出成形する。試料厚さが測定に及ぼす影響を調べるため、肉厚が 1.0 mm、3.0 mm、10 mm の各アクリル樹脂(非晶性)板を測定した。その結果、各熱伝導率値が測定誤差 5%以内で一致した。それにより、10 秒後の温度変化到達深さ[2]が板厚を多少超えても測定結果に影響しないことが分かった。この理由は、温度変化が接触点から試料内へ半球状に伝播することから、プローブ側の温度変化にはその影響が現れ難いためと考えられる。

Table 1 Molding process temperature [°C]

	T_1	T_2	T_3
LDPE	170	200	230
PP	180	210	240
PC	290	310	340

Table 2 Measured thermal conductivities [Wm⁻¹ K⁻¹]

	T_1	T_2	T_3
LDPE1	0.306(3.2%)	0.328(3.0%)	0.315(3.1%)
LDPE2	0.383(7.8%)	0.381(5.2%)	0.385(7.7%)
PP1	0.185(5.4%)	0.188(10.6%)	0.186(5.3%)
PP2	0.22(0%)	0.216(4.6%)	0.221(9.0%)
PC1	0.201(4.9%)	0.198(5.0%)	0.195(5.1%)
PC2	0.245(4.0%)	0.241(12.4%)	0.246(8.1%)

Fig. 2 Relationship between process temperature and thermal conductivity of LDPE

Fig. 3 Relationship between process temperature and thermal conductivity of PP

Fig. 4 Relationship between process temperature and thermal conductivity of PC

	T_1	T_2	T_3
LDPE1	905.5	905.5	905.3
LDPE2	906.9	907.8	908.2
PP1	899.1	899.4	899.7
PP2	901.66	900.5	900.8
PC1	1195.8	1195.8	1193.2
PC2	1191.6	1192.0	1192.0

3.2 熱伝導率と加工温度の相関性

LDPE, PP, および PC のそれぞれ 2 種類の肉厚試料について熱伝導率測定を行なった。どの板状試料でもほぼ同じ位置の四隅と中央点で測定し、それらの 5 点の平均値を各熱伝導率の代表値とした。Table 2 にその結果を示す。各熱伝導率測定における 5 点のばらつきも表中に示した。このばらつきは各試料内に分布があることを示している。これは、推奨温度で加工しても板面内に密度分布が生じ、それが 5 箇所のばらつきとして現れたものである。この結果を図示した Fig. 2~4 から分かるように、いずれの樹脂材でも同じ肉厚では加工温度の影響がほとんど見られない。その一方で、肉厚の違いによって熱伝導率に差が見られ、厚い方がいずれも高くなっている。この理由は以下のように考えられる。すなわち、高分子樹脂材の固化領域では熱伝導率の圧力依存性が強く現れることが報告されている[4]。それは、高压化で結晶化が進むことと、非晶部が圧縮されて密度が高くなって分子間距離が小さくなることから熱伝導率が上昇すると考え

Fig. 5 Relationship between process temperature and density of LDPE

Fig. 6 Relationship between process temperature and density of PP

Fig. 7 Relationship between process temperature and density of PC

られる。加工圧力の大きさを共通にした本実験では、板厚の大きい方が高密度となったため、熱伝導率が高くなったものと考えられる。

3.3 密度と熱伝導率の相関性

各樹脂材料の密度をアルキメデス法により測定した。その結果を Table 3 に、またそれらを図示して Fig. 5～7 に示す。密度測定における不確かさは全て 0.1% 以下である。これらの結果では、密度の加工温度依存性が明確に現れていない。しかし、肉厚による比較では各材料とも少し差が見られる。Fig. 5～6 に示した LDPE と PP においては、それぞれ 1.5 mm 厚の方がやや高密度となっている。これは各試料とも共通の大きさの圧力で射出成形したことによる加工時の樹脂の流速の差の影響と考えられる。Fig. 2～3 の熱伝導率の結果と比較すると、密度の増加と熱伝導率の増加は対応している。しかし、PC においてはそれが顕著に現れていない。その理由として、PC は他の 2 種類と違って非晶性樹脂であることを考慮しなければならない。つまり、板厚増加によって樹脂流速が遅くなり分子鎖配向が熱伝導率を高める方向に変化したことが考えられ、その一方で密度に影響するほど分子間距離は変化しなかったものと考えられる。

4. 熱伝導率と結晶化度の相関性

結晶化度は、結晶性高分子樹脂の結晶状態の部分が占める割合である。結晶化によって成形品の寸法精度が変わり、経時変化も起こり易いことが知られている。そこで結晶化度に対応した熱伝導率の変化が本テスターによって検出可能かを調べるとともに、ポリエステル樹脂 (unsaturated polyester resin: UP) の結晶化度と熱伝導率の相関性を明らかにする。

4.1 測定試料

Fig. 8 に示す形状の UP 試料を 5 本作成した。それぞれ結晶化度をアニール調整によって変化させた。各試料には Table 4 のように試料番号を付ける。表中の結晶化度は密度法により調べたものである。各試料の測定点数は、熱伝導率分布の有無をチェックするために、図中の 3 箇所とし、各箇所それぞれ 5 回ずつ測定した。

Fig. 8 Size and measuring sites of the samples of UP

Table 4 Crystallinities of the samples of UP

Sample	Processing	Crystallinity [%]
1-a	-	1
1-b	Annealing at 60	19
1-c	Annealing at 90	25
1-d	Annealing at 150	30
1-e	Annealing at 200	40

4.2 結果および考察

Table 5 および Fig. 9 に測定結果を示す。同一試料の各熱伝導率測定値は 5% 以下のばらつきで、顕著な分布は検出されなかった。Fig. 9 から分かるように、結晶化度と熱伝導率には強い相関性がある。文献[5]によれば、UP の密度は結晶部では 1431 kg/m^3 であり、非晶部では 1305 kg/m^3 であることから、結晶化度と密度の相関性を混合則によって見積もると Fig. 10 のようになる。これらより、結晶化度が 2 倍になると熱伝導率は約 5～10% 増加し、密度では約 0.7～2.3% の増加となることが分かる。つまり、熱伝導率の変化が大きく実際に検出し易い。このことから、結晶性樹脂の品質検査には熱伝導率の測定の方が密度測定より有利であると言える。

Table 5 Measured densities and thermal conductivities of the samples of UP

Sample	1-a	1-b	1-c	1-d	1-e
Crystallinity[%]	1	19	25	30	40
Density [kgm^{-3}]	1300	1320	1330	1330	1340
Thermal Conductivity [$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$]	0.203	0.213	0.219	0.221	0.231

Fig. 9 Influence of the crystallinity of UP upon the thermal conductivity

Fig. 10 Influence of crystallinity upon the density calculated from mixing rule

5. フィラー濃度による熱伝導率の変化

一般にフィラーを加えた多数の製品を成形加工する場合、フィラー混入割合のばらつきや、不均質混入が生じる可能性がある。また、混入させるフィラーの種類によっては樹脂材の熱物性に影響を与える。そこで、フィラーを添加した樹脂材において熱伝導率変化が検出できれば、その品質検査が可能である。そこで、フィラー材質や濃度が既知である試料を予め作成し、本テスターで熱伝導率の変化が検出可能かどうかを検討する。

5.1 測定試料および測定方法

Table 4 の UP 試料 1-c と同じアニール条件において、

Table 6 Samples of UP with various filler concentrations

Sample	Filler concentration [%]
1-c	0
2-a	Filler A, 40
2-b	Filler A, 60
2-c	Filler B, 60

Fig. 11 Sample size and measuring sites of UP with various filler concentrations

Table 7 Measured densities and the thermal conductivities of UP with various filler concentrations

	1-c	2-a	2-b	2-c
Filler concentration [%]	0	40	60	60
Density [kgm ⁻³]	1330	1690	1970	2240
Thermal conductivity [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	0.219	0.508	0.794	0.386

Fig. 12 Relationship between filler concentration and thermal conductivity of the samples

Fig. 13 Relationship between filler concentration and density of the samples

異なる2種類のフィラーA, B (ガラス繊維質)をそれぞれ混入させた試料を作成し測定した。すなわち、Table 6 に示す濃度の3種類であり、試料形状を Fig.11 に示す。熱伝導率の分布が存在するかどうかチェックするために、各試料の測定点数は図中に示す3箇所とした。各箇所ではそれぞれ5回の測定を行い、その平均値を求めた。

5.2 結果および考察

熱伝導率および密度の測定結果を Table 7 に示す。また、熱伝導率とフィラー濃度の相関性を Fig. 12 に、密度とフィラー濃度の相関性を Fig. 13 にそれぞれ示す。Fig. 12 から明らかなように、フィラーA 濃度の増加に伴い熱伝導率が増加している。また、60%濃度のフィラーA と B とで比較すると、熱伝導率は A を含有した試料の方が約2 倍高い。また、フィラー0%の 1-c (90 アニール)と比較すると、フィラーを含有した方がいずれも熱伝導率は高くなっていることが分かる。Fig. 13 には密度変化を示した。フィラーB 混入の場合は密度は大きくなるが、熱伝導率はフィラーA の場合より低い。この理由は、フィラーB のガラス繊維の大きさや配向がA の場合とは異なっているため、濃度を増すことによって密度が増加しても、熱伝導率はそれほど増加しなかったものと考えられる。

Fig.14 Sample size and measuring sites of PP

Fig. 15 Measured distribution of thermal conductivity of the sample of PP

6. 均質度検査

成形加工では樹脂の流動状態の変化により、同一製品内でも密度分布が生ずる。それに伴って熱伝導率も変化

することから、本テスターを用いれば、その分布を検出できる可能性がある。そこで、Fig.14 のような肉厚 1.5 mmに成形した PP 板を測定した。射出ゲート位置(0, 0)を中心として x , y 軸方向に 10mm間隔で熱伝導率を測定した。熱伝導率の局所測定結果を 3 次元グラフ化したものが Fig.15 である。その結果、射出ゲート位置から斜め下の(10, -10)辺りで最大値を示すような熱伝導率分布の存在が明らかになった。PP の密度と熱伝導率の相関性は文献[5]からも明らかであり、ここで検出された熱伝率分布は密度分布に相当するものと考えられる。

7. 結 言

本実験で得られた結果をまとめると以下のようになる。

本実験では、射出成形時の加工温度による熱伝導率への影響は各種樹脂材料とも顕著に現われなかった。しかし、肉厚を変えた場合は熱伝導率の変化が検出された。その場合、密度と熱伝導率の変化において、PC は他の樹脂とは異なる傾向を示した。これは、他の樹脂が結晶性樹脂であるのに対し PC は非晶性であるためと考えられる。また PC の場合、密度の差が顕著にでなかったのは、本実験の加工条件では分子間距離が変わらなかったためと考えられる。

UP の結晶化度と熱伝導率の相関性を明らかにした。これによって、成形加工条件の違いによる結晶化度の変化が、本テスターによる熱伝導率測定によって、検出可能であることが分かった。また、この樹脂のフィラー濃度の変化も熱伝導率変化を測定することによって検出できることから、フィラー濃度診断などへの適用も可能である。さらに、射出成形品の熱伝導率分布がその場測定できるので、本テスターは均一度の非破壊検査技術として有効である。

〔 謝 辞 〕

試料の成形加工に協力いただいた世紀株式会社(米沢市)安藤秀俊氏に深謝致します。

参考文献

- [1] 高橋一郎, 榎森正晃; 熱物性 13(1999), 246-251.
- [2] 高橋一郎, 榎森正晃; 熱物性 13(1999), 252-257.
- [3] 高橋一郎, 佐藤健一; 熱物性 17(2003), 18-23.
- [4] 高分子学会編, 「高分子材料の安全性」, NTS (2002)
- [5] 菊池時雄, 長谷川隆, 渡部修, 小山清人; 成形加工 8(1996), 92-96.

[Received Aug. 1, 2005, Accepted Oct. 27, 2005]