特集-プラスチック成型加工における圧力効果-

高分子の PVT の基礎 PVT Behavior of Polymers

扇澤 敏明

Ougizawa, Toshiaki

Pressure-Volume-Temperature (PVT) properties of polymers are very important data for polymer processing, especially, injection molding. The coefficients of thermal expansion in polymers are much larger than those of metals and inorganic materials. So the changing of specific volumes in polymers is very large under processing, i.e., for changes of temperature and pressure. In this paper we describe the relationship between PVT behavior and processing in polymers.

[polymers, PVT behavior, polymer processing, glass transition temperature, melting point]

1. はじめに

高分子の圧力-体積-温度 (PVT) 挙動は、材料を成形加工する上でなくてはならない基礎的なデータである。高分子の熱膨張係数は金属および無機材料に比べて著しく大きく、また、圧力による圧縮率も大きい。高分子の固化挙動は、主としてガラス化および結晶化により引き起こされ、液体状態から固体状態（溶融はその逆）に変化する相転移現象としてとらえることができる。特に、比容積はガラス転移温度 T_g あるいは結晶の融点 T_m を境界として大きく変化することから、これらの挙動を詳細に知ることが必要である。つまり、成形加工工程における加熱・冷却及び加圧・減圧による比容積の変化も著しく、大きな残留応力のために反りや引けが生じることがある。そのために、実際の高分子の PVT 挙動を正確に測定し、そのデータを基に成形加工に役立てていくことが必要である。特に射出成形には、高分子の流動特性・熱的な性質と並んで重要なデータであるとともに、CAE (Computer Aided Engineering) による成形加工技術の重要な入力データでもある。

一方、 PVT 特性は物質の最も基礎的な性質の1つであることから、成形加工などの工学的分野だけでなく、系を構成する分子の構造および分子間相互作用などを解明するための有力な情報を提供する。

ここでは、いくつかの高分子の PVT 挙動を基にしてその特徴と溶融・固化挙動について説明する。そして、 PVT 挙動と高分子の成形加工との関係について述べる。

2. PVT 挙動の測定法

PVT 挙動の測定法として、3変数 P , V , T のうち1つを他の2変数の関数として測定する直接的測定法と、密度が変化することによって生じる他の物理量（浮力、音速、屈折率など）の変化を測定して PVT 関係を明らかにする間接的測定法に大別することができる。間接的測定法の方が装置の簡略化に適しているが、測定精度の面からは直接的測定法の方が優勢であると考えられる。しかし、コンピュータを含むエレクトロニクスの進歩により、間接的測定法の測定精度が著しく向上してきている。また、直接的測定法においても、どのパラメータを一定にして測定するかにより等圧・等容・等温法といった分類があり、場合によっては時間も考慮する必要がある。さらに、圧力媒体である液体を用いるかどうかで直接法・間接法といった分類の仕方もあり、種々様々なものがある[1]。高分子の PVT 測定については、直接的測定法が主流を占めていると思われる。市販の装置では、ピストン法あるいはバロウズ法により温度と圧力を変化させた場合の

Fig. 1. Apparatus of PVT measurement. (a) sample cell and (b) general drawing[2].

体積変化を測定するものが多い。

Fig. 1 は、ベローズを用いた市販の PVT 測定装置を示している[2]。測定原理は簡単であり、 PVT 測定前にサンプルの 25°C での密度を測定しておき、温度と圧力変化に伴う体積の増減を測定するものである。固体用は構造的に液体用と同じであるが、水銀を封入液体として用い、高分子サンプル量は $1 \sim 1.5 \text{ cm}^3$ 程度である。Fig. 1 (a) に示したサンプルセルは、完全密閉型でその一端は蛇腹状になっており、サンプルの膨張・収縮がこの蛇腹の膨張・収縮を引き起こす。これにより、サンプルの体積変化を測定することができる。完全密閉型であり水銀でキャリブレーションを行うことから、ピストン法に比べて精度的に高いと考えられる。等温モードにおいて、試料の体積は、一定間隔の圧力（通常 10 MPa ）ごとに加圧され、加圧中に体積が測定される。その後、温度を上げて同様にして体積測定を繰り返すことにより、試料の PVT 挙動が得られる。また、等圧モードの測定も可能である。この昇温（降温）・加圧（減圧）は、全てコンピュータにより制御される。

これらの測定において時間に依存するパラメータもあり注意を要するが、等温モードと等圧モードでの測定値にほとんど差がないという報告もあることから[3]、上記の等温モードでの測定についても精度的には問題がないと思われる。

3. 代表的な高分子の PVT 挙動

Fig. 2 ~ 4 に代表的な高分子の PVT 測定例を示す。Fig. 2 は未架橋のポリブタジエンゴムの PVT 挙動を

Fig. 2. PVT behavior of polybutadiene[4].

Fig. 3. PVT behavior of polystyrene[5].

示している。測定範囲内には T_g や T_m が存在せず、単純液体と同様の挙動を示している。Fig. 3 は非晶性高分子であるポリスチレン (PS) の PVT 挙動を示している。典型的なガラス転移挙動が現れており、 T_g の圧力依存性が見られる (直線 B)。高分子により異なるが、500 MPa 程度までは、 T_g が圧力の増加に対して直線的に増加し、その割合は $0.2 \sim 0.4$ $^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$ 程度である。また、熔融状態のみならずガラス状態においてさえ、圧力負荷により大きな体積収縮が起きていることがわかる。Fig. 3 は等温モードでの測定結果を示しているため、直線 A と B との間で体積が下方に膨らんでいる現象がみられる。これは、常圧での T_g (100 $^{\circ}\text{C}$) 以上で、いったん熔融状態になったものを加圧することにより再度ガラス化が起きるため、オリジナルのガラスとは異なる挙動を示したものと考えられる。

Fig. 4 は結晶性高分子であるポリエチレン (PE) の PVT 挙動を示している。結晶性高分子は、非晶性高分子の T_g 前後と比べて T_m 前後で大きな比容積の変化が生じる。また、 T_m の圧力依存性が見られており、高分子の T_m の多くは、圧力に対して $0.15 \sim 0.3$ $^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$ 程度で上昇する。 T_m の圧力依存性は後で記述するように相転移前後の熱力学量と密接に関連している。

4. PVT 測定から観た高分子ガラス

高分子液体は平衡状態であり、ガラスは非平衡状態にあると考えられる。高分子ガラスは非平衡であるがゆえに、熱処理条件の影響を受ける。

Fig. 5 は、分子量 (M_w) 分布の狭い PS ($M_w=99,000$) を用いて液体状態から異なる冷却速度でガラス化させた試料を同じ昇温速度 (4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) で PVT 測定 (等圧モード) を行った結果を示している。ゆっくりと冷却された試料は、ガラス状態で比容積が小さくあり、体積緩和が起こったものと考えられる。この試料は、より高い温度でガラス転移を起こし、体積の不連続な変化を示す。この体積の不連続な変化は、エンタルピー緩和に対応するものと考えられる。また、Fig. 6 は、同じ試料の等圧モードで履歴を与えた場合の測定結果を示している。圧力一定で、高温の液体 (平衡) 状態から始めると同じ冷却・昇温速度で測定する限り、 $V-T$ 曲線は完全に重なる (10、100 MPa でそれぞれ A-B-C、D-E 上をたどる)。C で 200 MPa まで昇圧し (C→D)、保圧したまま室温まで冷却し (D→E)、それを 10 MPa に戻した場合 (E→F)、A に戻らず F となる。つまり、高密度ガラスが形成され、元のガラスと比べると 1 %

Fig. 4. PVT behavior of polyethylene[4].

Fig. 5. $V-T$ curves of glassy PS formed with different cooling rate. Heating rate is 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [4].

Fig. 6. PVT behavior of densified PS glass[6].

Fig. 7. Pressure dependence of specific volume in PS at 35 °C[4].

以上の比容積の差が生じている。この差は精密な成形加工を行う上では無視できない大きさである。このガラスを 10 MPa で昇温すると(F→G→H→I→C)、明らかに 3 つの屈曲点(G, H, I)が現れている。これは、高密度ガラス(F-G)が異なる状態のガラス(H-I)に変化した後に熔融状態となることを示している。熔融状態の V-T 直線をガラス状態に外挿した線に近づくのではなく、10 MPa のガラスの挙動(H-I)に重なるのである。この図から、高压下で冷却することにより得られた高密度化ガラスは、ガラス転移温度以下でも均一化しながら測定圧力において疑似安定と考えられるガラスへと変化していくと考えられる。

Fig.7 は、10 および 200 MPa で冷却して作製されたガラスの 35 °C での V-P 曲線を表している。加圧・減圧により大きな変化がみられるが、この挙動はほとんど時間に依存しない。つまり、圧力に対してかなりの収縮を示すにもかかわらず、圧力を除去すると完全に元の体積に戻ってしまう。これは、高分子液体と同様の挙動である。さらに、200 MPa に 100 h 程度保持しても比容積はそのままの値を保持する。高密度ガラスにおいても同じであり、高分子ガラスは T_g から比較的離れた温度では圧力に対してかなり弾力的であるといえる。また、この測定から等温モードでの測定の有効性も妥当であるといえる。

以上のように、異なる冷却速度あるいは異なる圧力でガラスを形成させた場合、異なるガラス状態が得られ、その挙動も大きく異なっている。精密成形を行う場合、上記で示したことも考慮に入れる必要がある。

高分子ガラスの構造・ガラス化については古くから

多くの研究がなされてきたが、その複雑さゆえになかなか進展がみられなかったが、最近、理論・実験の側面からの進歩が著しく[7,8]、さらに、コンピュータの発達にともないシミュレーションについても興味ある結果が出されている[9]。

5. 結晶性高分子の結晶化・融解挙動

Fig. 4 に直鎖状の PE ($M_w=115K$) の融解挙動を示したが、 T_m 前後で大きな体積変化が生じていることがよくわかる。ガラス転移挙動と異なり、 T_m 前後で体積に飛びがあり、比容積が大きく変化する典型的な熱力学の一次転移を示している。PE やポリプロピレン(PP)などの結晶性高分子は、室温で結晶部分と非晶部分が共存している。結晶部分が占める分率を結晶化度といい、この値が比容積に大きな影響を及ぼす。結晶は、高分子鎖が規則正しく配列された状態であることから、比容積は熔融状態よりもかなり小さい。結晶性高分子の T_m 以下での比容積は、結晶化度・結晶形態により大きく異なり、また、非晶の部分はガラス転移を起こす。結晶化速度は、熱力学的因子によって大きく変化し、冷却速度にも大きく影響を及ぼされることから、 T_m 以下での比容積は熱履歴に大きく左右される。

相転移の圧力依存性は、次式で示す Clausius-Clapeyron の式により熱力学的に記述される。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1)$$

ここで、 ΔH と ΔV は、それぞれ相転移のさいのエンタルピーと体積の変化量である。通常、結晶化に伴い ΔV が負になる場合は、圧力の増加にともない T_m が増加する。 ΔH と ΔV は結晶形態に依存し、結晶化度との関係も重要である。

Fig. 8 は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の相図を示している[10]。圧力と温度により様々な相転移が現れている。柔軟な分子鎖を有する高分子からなる結晶は、温度だけではなく圧力によってもいろいろな結晶系・分子鎖形態を取りうるため、数多くの相転移が出現する。これらの相転移点の圧力依存性は(1)式によって説明づけられる。Fig. 9 は、Fig. 8 において縦の点線で示されている圧力での相転移点近傍における体積変化 ΔV を示している[10]。Fig. 9 に示されている相転移でのエンタルピー変化の符号はすべて同じであることから、相転移温度の圧力依存性の符号は、(1)式から ΔV の符号に従うことになる。予想通り、550 MPa での低温域での相転移では温度の上昇にともない体積

Fig. 8. Phase diagram of PTFE[10].

の減少（つまり、 $dT_m/dP < 0$ ）がみられており、その他では増加している。このように、 T_m は圧力に大きく依存することから、比容積も複雑な挙動を示し、その P V T 特性が重要となる。

6. 高分子の状態方程式

Fig. 9. Temperature dependence of volume change at some pressure in PTFE[10].

高分子の P V T 関係を記述する状態方程式として様々なものが提案されており、主なものを Table1 に示す。これらのほとんどは、平衡状態である液体状態についてのものである。

Tait の式は経験式であり、ガラスあるいは液体状態それぞれについて常圧での体積の温度変化 $\{V(0, T)\}$ を T の多項式で正確に与え、 B_1 と B_2 を最小二乗法等によ

Table 1. Equations of state for polymers.

Tait（ガラスおよび液体状態）	$V(P, T) = V(0, T) \{1 - 0.0894 \ln[1 + \frac{P}{B_1 \exp(-B_2 T)}]\}$
Spencer-Gilmore[10]	$(P + \pi)(V - b) = \frac{RT}{M}$
(参考)van der Waals（換算式）	$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = \frac{8\tilde{V}}{3\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{T}\tilde{V}}$
Flory[13]	$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{T}\tilde{V}}$
Sanchez-Lacombe(SL)[14]	$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = -\tilde{V}[\ln(1 - \frac{1}{\tilde{V}}) + (1 - \frac{1}{x_p})\frac{1}{\tilde{V}}] - \frac{1}{\tilde{T}\tilde{V}}$
Cell Model(CM)[15]	$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 2^{-1/6}} - \frac{2}{\tilde{T}\tilde{V}^2}(1.2045 - \frac{1.011}{\tilde{V}^2})$
Modified Cell Model(MCM)[16]	$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1.07 \cdot 2^{-1/6}} - \frac{2}{\tilde{T}\tilde{V}^2}(1.2045 - \frac{1.011}{\tilde{V}^2})$
Simha-Somcynsky(SS)[17]	$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = \frac{(y\tilde{V})^{1/3}}{(y\tilde{V})^{1/3} - y2^{-1/6}} - \frac{2y}{\tilde{T}(y\tilde{V})^2}(1.2045 - \frac{1.011}{(y\tilde{V})^2})$

り与えるとかかなり実験結果をよく記述する。しかし、この式は熱力学的な意味はなく、あくまでも経験的な式である。

次に、Spencer-Gilmore の式は、実在気体に対して提案された van der Waals の状態方程式と全く同じ形をしており、実際の高分子の挙動を正確に記述することはできない。しかし、簡便であることから射出成形のシミュレーションに用いるなど、工業的には多く用いられている。この他にも、実験結果に基づいて提案されたいくつかの経験式が用いられている[12,13]。

Flory から Simha-Somcynsky にいたる状態方程式は、分配関数から熱力学的に求められたものである。これらの式は、系固有の特性値を用いて換算された値($\bar{P}$, $\bar{V}$, $\bar{T}$)を用いることによりすべての高分子に当てはめることができる。これらの式は、自由体積に関する表現とセグメント間ポテンシャルのタイプの違いにより異なる形を持つが形式的にはよく似ている。Table 1 には、参考として van der Waals の状態方程式を換算値を用いて書き換えたものを示したが、この式が Flory の式とよく似ているのは、気体と液体の類似性によるものと考えられる。これらの状態方程式のなかで、実際の高分子の PVT 挙動を最もうまく説明しうるのは、やや複雑な形をしているが、MCM と SS である。SS 理論を用いてガラス状態に対して適用が試みられているが、実際の挙動をうまく説明することはできていない。非平衡状態に関する記述が難しいからであろう。また、液晶性高分子に対する状態方程式も提案されている[19]。これらの状態方程式を用いて、分子鎖の性質や各種の熱力学的挙動の説明が試みられている。 T_m 以下の結晶を含む状態については、結晶・非晶および結晶-非晶界面領域が混在しており、状態方程式による研究は全くなされていない。

CAE のシミュレーションにおいてもより精度の高い状態方程式を用いることが望ましく、結晶状態は無理としてもガラス状態（非平衡状態）までを含めた系統的な状態方程式の出現が期待される。

7. 成形加工と PVT 挙動

上で示したように、高分子では温度と圧力の変化に対して比容積が著しく変化することから、高分子を一度溶融して固める成形加工には、 PVT 特性がたいへん重要である。特に結晶性高分子は、Fig. 4 に示した PE の例のように非晶性高分子と比べて T_m 前後で大きな比容積変化が生じるため、反り・引けが生じやすい。

このことは、成形加工工程の高度な制御が寸法精度の向上には不可欠であること示している。しかし、結晶性高分子の T_m 以下での比容積は、結晶化度・結晶形態により大きく変化することから、結晶化度と PVT 挙動の詳細なデータを知る必要がある。また、金型内では、通常一定温度で結晶化させるわけではないので、冷却速度と結晶化速度の関係が重要となる。これに、圧力の効果も加わるので、これらすべてを含めた詳細な検討が必要である。つまり、金型に高分子を充填するさいの樹脂温度の経過と保圧力の大きさとその持続時間の関係が重要である。例えば、Fig. 4 からわかるように高圧ほど T_m 前後での比容積の差が小さいことから、樹脂全体が T_m 以下まで冷却されるまで大きな保圧力を負荷することにより結晶化による体積変化が小さい経路を選ぶといったことが重要になる。結晶化度の違いによる比容積の変化を考慮していないが、Fig. 10 に示したように PVT 関係を三次元的に表わした状態曲面を用いて、成形加工プロセスを検討するのも有用である。

以上のことを行うためにも、 PVT の関係が必要であり、研究の広がりとともにデータの蓄積が現在進んでいるが、まだ、不十分である。また、測定法による差も存在しており、問題は多い。精密成形が十分可能となるためには PVT 挙動を考慮した金型設計、操作条件の設定が必要となる。成形収縮率をいかに押さえるか、あるいは、成形品の寸法のばらつきをいかにおさえるかが重要である。状態方程式に関しても、より高分子の挙動をうまく説明しているものを用いるべきである。

また、材料の立場から考えると、分子量が大きくな

Fig. 10. 3 Dimensional PVT surface and processing in crystalline polymer[20].

Fig. 11. PVT behavior of PP[21].

ると T_m がほとんど変化しなくなるが、結晶の融解における比容積の挙動は分子量分布の影響を受ける。Fig.11 に分子量分布の違いによる PVT 挙動の変化を示した。 T_m 近傍で差があることがわかる。分子の流動特性などが PVT 挙動に影響を及ぼしていると考えられる。結晶化速度に関しては、結晶化促進剤などの使用によりこれを制御し、成形加工に適した材料を用いることも必要である。

実験的検討には限界があるので、物理的なモデルを構築してシミュレーションによる評価が、最近行われるようになってきた。引け・反りを最小にするため最適な冷却過程をコンピュータシミュレーションにより求めるシステムも開発されつつある。そのためにも、正確な PVT 挙動のデータベースが必要となる。

8. まとめ

以上、実際の高分子の PVT 挙動を基にして、いかに正確なデータが必要かを述べてきた。現時点では、測定法による差も存在しており、問題点が多い。より精密な測定や、様々な角度からの測定も必要となるであろう。さらに、これまでの現象論的な取り扱いのみならず、分子レベル、結晶レベルでの予想が可能となるような理論的、実験的さらには CAE レベルでのさらなる研究の進展が望まれる。

参考文献

- [1] 佐藤貞夫：第3回プラスチック成形加工基礎セミナーテキスト(1992)、“ポリマーの PVT 特性とその計測の基礎”。
- [2] Gnomix 社
- [3] 戒能憲幸、有吉秀穂：成形加工'91、175-176(1991)、“ PVT 測定—新型 PVT 測定装置の特性”。
- [4] 著者、未発表データ。
- [5] T.Ougizawa, G.T.De, D.J.Walsh: Polymer, **30**, 1675-1679(1989), “ PVT properties and equations of state of polystyrene: molecular weight dependence of the characteristic parameters in equation-of-state theories”。
- [6] 萩原和将、B.Rudolf、扇澤敏明、井上隆：高分子学会予稿集、**45**, 833(1996)、“ PVT 測定による高分子ガラスに関する熱力学的研究”。
- [7] 川崎恭治：日本物理学会誌、**48**, 870-877(1993)、“ガラス転移とモード結合理論”。
- [8] 例えば、高分子学会予稿集、**44**, 1765-1827(1995)、“ガラス状態およびガラス転移”。
- [9] R.-J.Roe, M.Mondello, H.Furuya, H.-J.Yang: Macromolecules, **28**, 2807-2818(1995), “Molecular dynamics simulation of atactic polystyrene. 3. Short range order”。
- [10] 松重和美、船津和守：「高分子の熱物性」、共立出版、1995年。
- [11] R.S.Spencer, G.D.Gilmore: J.Appl.Phys., **20**, 502-506(1949), “Equation of state for polystyrene”。
- [12] H.Breuer, G.Rehage: Kolloid z.-z.Polym., **216**, 159-179(1967), “Zur Thermodynamik der glasigen erstarrung”。
- [13] N.Kamal, N.Levan: Polym.Eng.Sci., **13**, 2-8(1973), “Equation of state for polymers”。
- [14] P.J.Flory, R.A.Orwoll, A.Vrij: J.Am.Chem.Soc., **86**, 3507-3514(1964), “Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons”。
- [15] I.C.Sanchez, R.H.Lacombe: J.Phys.Chem., **80**, 2352-2362(1976), “An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids”。
- [16] G.T.De, D.J.Walsh: Macromolecules, **21**, 811-815(1988), “Equations of state for polymer liquids”。
- [17] G.T.De, D.J.Walsh: Macromolecules, **21**, 815-817(1988), “A modified cell model equation of state for polymer liquids”。

- [18] T.Somcynsky, R.Simha: *Macromolecules*, **2**, 342-350(1969), "On the statistical thermodynamics of spherical and chain molecule fluids".
- [19] D.J.Walsh, G.T.Deer, P.W.Wojtkowski: *Polymer*, **30**, 1467-1471(1989), "PVT properties of main-chain liquid-crystalline polymers".
- [20] 大柳康：第2回プラスチック成形加工基礎セミナーテキスト(1991)、“成形加工の基礎特性と問題点”。
- [21] 伊東公正編；プラスチックデータハンドブック、工業調査会、p.26(1980).

[1996年9月30日]