特集-プラスチック成型加工における圧力効果-

高圧における高分子材料の物性値計測

Measurement of Physical Properties of Polymeric Materials under High Pressure

小山清人

Koyama, Kiyohito

Understanding the properties of polymeric materials under high pressure is of great importance in polymer processing. This is because high pressure has a large effect on the behavior of the resin (such as flow, crystallization, compatibility, etc.) during the molding processes, and thus strongly influences the quality of the molded products. In this review, we report on measurements of the various properties of polymeric materials under high pressure which have been recently carried out. Examples include: (1) specific volume of resins under high pressure and rapid cooling rate corresponding to the actual molding conditions. (2) the pressure dependence of thermal conductivity, Young's modules and Poisson's ratio measured by modified PVT apparatus. (3) the pressure dependence of viscosity.

[polymer processing, polymeric material, high pressure, CAE, PVT, thermal conductivity, Poisson's ratio, viscosity]

1. はじめに

“高分子材料は高圧下においてどのように振る舞うか”を理解することはプラスチック成型加工において非常に重要である。なぜならほとんどの場合プラスチックは高温、高圧下で賦形されるために、成形過程における温度、圧力の変化や分布が材料の結晶化、流動性、相容性などすべての振る舞いを変化させ、プラスチック成形品の寸法精度や力学的特性などを左右するからである。従ってこの振る舞いを制御することが、高品質なプラスチック成型加工への第一歩と考えられる。

近年、高分子のレオロジデータやP-V-T(Pressure-Volume-Temperature)データなどの物性値を用いて成形加工過程におけるCAE(Computer Aided Engineering)が盛んに行われている。しかし、これらのシミュレーションの結果は現実のものとは必ずしも一致していない。これらの要因として、成形過程における様々な現象の単純化による誤差もあるが、入力する材料データの測定方法が確立されていないことも上げられる。また現

実的な成形加工条件下、例えば高速冷却・高圧・高速流動下での測定例が著しく少なく、その振る舞いの理解に乏しい点も指摘できる。そこで、このような問題を打破すべく、ここでは最近報告されている高圧下における高分子材料の物性値計測に関する話題を中心に報告する。

2. P-V-T測定

2.1 測定の原理と方法

高分子を成形するときに圧力によってガラス転移点(T_g)、融点(T_m)、結晶化温度(T_c)などが変化することはよく知られている。これらの転移温度の圧力依存性を求める方法の一つにPVT測定がある。この測定では高圧下での高分子材料の体積変化が測定できる。Fig. 1に示すようにPVTの測定方法は直接試料を加圧する直接法と、水銀などの液体中に試料を入れて加圧する間接法の2種類に大別でき、いずれも一般的に温度制御可能な溶融炉と数100 MPaまで加圧できる圧力タンク

と試料の変位量を測定する差動トランスで構成されている。この測定の結果から例えば、結晶性高分子では結晶化過程の体積変化から相対結晶化度も算出できる。ポリプロピレン(PP)のPVT測定の結果をFig. 2に示す(1995)[1]。PPの T_g は圧力増加により $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$ で高温側に移動しており、比容積は減少していくことがわかる。これらのPVTデータは射出成形CAEの保圧冷却過程における成形品の収縮量予測に欠かせないものとなっている。

Fig. 1. Schematic diagram of P-V-T apparatus.

Fig. 2. Specific volume vs. temperature for polypropylene. [1]

2.2 冷却速度依存性

プラスチック成形では高圧下だけでなく成形サイクル向上のために高速冷却を要求される。例えば、CDの成形時間はおよそ4秒程度である。高分子の物性はこの冷却速度にも強い依存性を示すので、PVT測定においてもこのような条件下での高分子の振る舞いの理解が必要となる。MengesとThienel(1977)[2]はポリアセタールの最大 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ での比容積の冷却速度依存性を測定しており、冷却速度が結晶化に大きく影響することを確かめている。また森ら(1996)[3]は水冷法

Fig. 3. Relative crystallinity vs. time under 10 MPa at cooling rate of $-3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. [2]

Fig. 4. Relative crystallinity vs. time under 10 MPa at cooling rate of $-100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

により冷却速度 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ でのPVT測定を行い、冷却速度を考慮したPVTデータを射出成形CAEに用いることで、その収縮の解析精度が向上できたと報告している。伊藤ら(1995)[4]は直接式PVT装置内における温度分布を計算し、温度分布を考慮したPPの結晶化シミュレーションを行った。その結果、熔融温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ・冷却速度 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ における試料内の温度分布を考慮した場合にはFig. 3に示すように結晶化の開始が正しく予想できるのみならず、結晶化挙動もよりよく再現できることがわかっている。さらにこの方法によって実際の成形条件により近い冷却速度 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で予測した結果をFig. 4に示す。この場合、試料の中心と表層では $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ を越えるような温度分布をもつため、結晶化の進行が非常に緩やかになることが理解できる。この方法は実験的に難しい条件下での物性値を把握する上で非常に有効な方法である。

3. 圧力下での熱伝導率測定

3.1 研究の背景

プラスチック材料の熱伝導率は金属などに比べて極めて低い。そのためプラスチック成形では成形品のスキン・コア構造、ウェルドライン、そり・ひけなどの成形不良の原因となる温度分布を生じやすい。このような理由から熱伝導率は射出成形CAEの流動解析や金型冷却解析の温度計算で非常に重要な材料定数である。熱伝導率の測定法は現在においても数多くの報告がされており、IR, NMR, DSCなどに比べるとその測定法が確立していないのが現状である[5]。熱伝導率測定法の多くは試料に温度勾配を任意に作り定常状態で測定する定常法と、熱エネルギーを与えその時間変化を測定する非定常法の2種類に大別できる。前者には Fuller(1971)[6], Dietz(1976)[7]の円筒型測定装置による測定がある。また、後者の測定ではLobo(1990)[8], 大柳ら(1992)[9]が熱線と熱電対を内蔵したプローブを溶解樹脂中に挿入することにより熱伝導率を求めている。このほかにも熱伝導率の測定方法は多く提案されているが、これらの測定はすべて熱伝導率の温度依存性を検討したものであり、圧力依存性に関する報告例は極めて少ない。ここでは、その中でも高分子溶融体の熱伝導率測定に広く用いられている非定常法の一つであるプローブ法をPVT測定装置に応用し、熱伝導率の温度依存性だけでなく圧力依存性の測定も可能にした菊地ら(1996)[10]の報告例を紹介する。

Fig. 5. Thermal conductivity measurement system.

3.2 測定原理

Fig. 5 に装置図を示す。K-System II (AC technology 製)はヒータと熱電対を内蔵したプローブで構成されている熱伝導測定システムである。このプローブを樹脂が充填されたシリンダー中に挿入することによって非定常法で熱伝導率が測定できるようになっている。まず、プローブ中のヒータから発生した熱は、プローブから法線方向に樹脂に流れる。この時の温度変化をプローブ中央部に内蔵された熱電対により測定し、時間-温度曲線から熱伝導率(λ)を計算する。計算式を以下に示す。

$$\lambda = 18.37 \cdot \frac{W}{\Delta\theta \cdot L} \log \left(\frac{t_2}{t_1} \right) \quad (1)$$

ここで、 W J/sは供給電力、 L cmはプローブ長さであり、 $\Delta\theta$ は任意の時間 t_1 と t_2 における温度差である。この装置の熱伝導率の測定範囲は、0.02~2.0 W/m・Kで

Fig. 6. Thermal conductivity vs. temperature for PP at 0.1013, 9.8, 49, 98 and 147 MPa. [11]

Fig. 7. Specific volume dependence of thermal conductivity at 100, 120, 180, 200 and 220 °C. [11]

ある。この方法によって高圧、冷却過程での熱伝導率の測定が可能になっている。

3.3 熱伝導率の圧力依存性

試料にはPP(三井東圧化学製, JHHG)を用いた。PPの熱伝導率の各圧力下における降温過程での温度依存性をFig. 6に示す。熱伝導率は熔融状態よりも固体状態のほうが高く、圧力増加により増加する。熱伝導率の変曲点とPVTデータから求めた T_c の圧力依存性は一致している。Fig. 7に熱伝導率の比容積依存性を示す。同じ密度で比較すると熔融および固体状態ともに高圧時の方が高くなっている。これは、同じ比容積であっても、高温・高圧時の方が分子の運動性が高いために熱伝導率は高くなっていると解釈されている。熱伝導率の圧力依存性は結晶部と非晶部の圧縮による分子間距離の低下とその時の分子の運動性に左右される物性値と理解できる。

4. 圧力下での音速測定

4.1 研究の背景

超音波を物体にあてた時に起こる透過、吸収、反射という特性を利用することで、プラスチック成形時の樹脂状態の計測や流動制御への応用が可能である。例えば、村田ら(1995)[11]は強力な高周波超音波を熔融した高分子材料に照射し、攪拌することで成形品で問題となるウェルドラインの除去に関する基礎研究を行っている。また、西脇らは超音波の音速値から実際の射出成形品の結晶化度(1993)[12]や熔融樹脂温度(1993)[13]などを測定している。プラスチック材料のそり・ひけに関する解析は、充填・保圧冷却解析などその前段階の解析エラーも蓄積されているせいもありもっとも予測が難しいが、最終成形品の品質に強く影響するため重要となる。この解析に用いられる物性値としてはヤング率、ポアソン比、線膨張係数などがあるが、現段階ではそれらの物性値の圧力依存性は考慮されていない。特にポアソン比の圧力依存性については測定された例もない。筆者ら[14]は、直接式PVT測定装置のピストン部およびストッパー部に超音波振動子を取り付けることによって、圧力下での比容積とヤング率およびポアソン比が計測できる装置を開発した。この装置では圧力制御だけでなく、冷却速度の制御もでき

るので結晶化過程など実際の成形に近い条件での材料物性を計測ことができる。

4.2 測定原理

音波にはFig. 8のように縦波と横波の2種類の伝播形式がある。縦波は媒体の体積弾性によって伝わる波で、固体・液体・気体のいずれにおいても伝播できる。横波はずり弾性によって伝わる波で固体のみ伝播できる。この2つの波が固体中を伝播する場合、縦波の音速(V_L)は

$$V_L = \sqrt{\frac{E}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)}} \quad (2)$$

横波の音速(V_T)は

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2(1+\sigma)\rho}} \quad (3)$$

で表すことができる。この2式をヤング率(E)とポアソン比(σ)について解くとヤング率は

Fig. 8. Longitudinal and transverse waves.

Fig. 9. Measurement system.

$$E = \frac{\rho V_T^2 (4V_T^2 - 3V_L^2)}{V_T^2 - V_L^2} \quad (4)$$

ポアソン比は

$$\sigma = \frac{2V_T^2 - V_L^2}{2(V_T^2 - V_L^2)} \quad \rho: \text{密度} \quad (5)$$

と表すことができる。従って、縦波および横波の音速と密度を求めることができれば、ヤング率とポアソン比は算出できる。

Fig. 9 に実験装置を示す。プランジャー型PVT測定装置のピストンおよびストッパー部に超音波振動子を取り付け、高温・高圧下にある樹脂の縦波および横波の音速測定が可能となっている。縦波の振動子には圧電性を示す高分子であるP(VDF-TrFE)を用いており、また横波の振動子にはセラミックスであるPZTを用いている。周波数は5 MHzである。また波の伝播効率を向上させるためピストンおよびストッパー部の中心に

Fig. 10. Pressure dependence of Young's modulus for polystyrene. [16]

Fig. 11. Pressure dependence of Poisson's ratio for polystyrene. [16]

はチタン製のバッファーを挿入している。

4.3 ヤング率およびポアソン比の圧力依存性

試料には市販のポリスチレン(PS, 旭化成工業製, PS666)を用いた。測定方法は冷却過程で温度一定の状態では圧力を変化させる等温法を用いた。Fig. 10 にPSのヤング率の圧力依存性を示す(1996)[15]。ヤング率は圧力増加によって常に増加している。また、ヤング率の圧力依存性はガラス状態に比べてゴム状態のほうが大きいことがわかる。Fig. 11 にPSのポアソン比の圧力依存性を示す。ポアソン比は圧力増加によってゴム状態で減少し、ガラス状態ではわずかに増加することがわかった。ポアソン比のゴム状態での減少は圧力による自由体積の減少が原因でガラス転移点が測定温度に近づくため、またガラス状態での増加は圧力によって試料が体積変化のない($\sigma=0.5$)非圧縮性に近づくためと考察している。このようにヤング率は温度だけでなく圧力によって大きく変化する物性値であることがわかった。またポアソン比は圧力により樹脂の状態が増加したり減少する物性値であることも実験的に確認できた。

5. 高圧流動計測

5.1 研究の背景

高分子溶融体の温度依存性に関する流動特性は数々のレオメトリーによって確かめられている。射出成形などの成形加工では数100 MPaもの圧力を加えて成形するため高分子溶融体の粘度は温度だけでなく圧力依存性も非常に大きく無視できない。例えば、ポリスチレンでは100 MPaの加圧で 10^3 倍にも増加すると言われている。粘度の圧力依存性に対する議論は、低分子液体について温度依存性を自由体積の変化で理解したものを拡張することで数多くの報告がある。Doolittle (1957)[16]は低分子液体について流動のしやすさ、すなわち分子の動きやすさは自由体積に依存するとして次の粘度との関係式を導いている。

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B(V - V_f)}{V_f} \quad (6)$$

ここで、A, Bは実験定数、 V_f は自由体積、 V は観測体積、

f は自由体積分率である。そして圧力増加による自由体積の変化は線形であるものとして粘度の圧力依存性についても拡張し定式化した。しかし、自由体積の圧力依存性は直線性から非線形になることが知られている。Matheson(1966)[17]はこのことを考慮しDoolittleの粘度式を修正し、粘度の圧力依存性に関して次式を導いた。

$$\log \eta = A + \frac{B V_0^T f(P)}{V^P - V_0^T f(P)} \quad (7)$$

$$f(P) = 1 + a\Delta P + b\Delta P^2, \Delta P = P - 1$$

ここで、 V^P は与えられた温度での実験圧力条件における比容、 V_0^T は占有体積 V_0 が温度上昇によって増大した値、 A, B は液体分子の寸法や構造に関係する値である。この解析式による計算結果と実測結果を比較した例をFig. 12に示す。低分子溶液いづれにおいても非常に良い一致が得られている。このように低分子溶液については自由体積で議論することで実験的にも理論的にも良好な一致が得られているが、実際の成形で用いられるような高分子熔融体の場合には関係式が複雑になることや、著しい圧力増大による物性変化の測定が簡単でないため解析的検討が遅れている。そのため射出成形CAEにおいても温度依存性ほど圧力依存性は考慮されていない。このような背景のなかでKadijkら(1994)[18]はスリット粘度計を用いてPS, ABSおよびPPの粘度の圧力依存性の測定を可能にした。ここではこれらの報告を中心に解説する。

5.2 測定方法

Fig. 12. Viscosity of various liquids vs. pressure. [18]

Fig. 13に示した装置は樹脂を出入口で密閉したスリット-ダイを用いることによって圧力を制御した状態での樹脂の粘度が測定できる。P1, P2, P3は圧力センサーである。樹脂溜め部と測定域の2カ所に300℃

Fig. 13. Schematic drawing of the slit viscometer. The melt (black), pressurized at both sides, is pushed back and forth through the slit. Heating elements and temperature sensors are not shown. [19]

Fig. 14. Viscosity of PS vs. the shear rate (after Weissenberg-Rabinowitsch correction) at pressure levels of 200 bar (circles), 500 bar (triangles), and 1000 bar (squares) at temperatures of 162 °C (broken lines), 202 °C (solid lines), and 242 °C (dotted lines). The drawn curves are fits of the six-parameter WLF-Cross model ($\beta=0$, $\alpha=1-n$). [19]

まで昇温可能なヒータを取り付けており、温度センサーはスリット近くの2カ所に取り付けている。また高压溶融時の樹脂漏れを防ぐためにピストン先端にテフロンリングを取り付けている。この装置では標準的なキャピラリー型レオメータでは測定することのできない1000 barまでの圧力下での粘度計測が行える。

5.3 粘度の圧力依存性

PS (Dow Chemical, styron 678E)の粘度の圧力依存性を求めた結果をFig. 13に示す。粘度は低せん断速度、高温になるほどせん断速度に依存しない。また粘度の圧力依存性は高せん断領域よりも低せん断領域で大きくなることが明らかになった。

またここではshear-thinning部分を合わせるためのCross-Carreau式

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left\{1 + \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau}\right)^a\right\}^{(1-n)/a}} \quad (8)$$

とゼロせん断粘度を合わせるためのArrhenius-WLF式

$$\eta_0 = A \exp \left\{ \frac{B}{T - T_r} + \frac{\kappa P}{T - T_r} + \beta P \right\} \quad (9)$$

によって実験値との比較を行っている。ここで、 τ , a , n はフィットパラメタ、 $\eta_0(T, P)$ はゼロせん断粘度、 A [Pa.s], B [K], β [Pa⁻¹], κ [K.Pa⁻¹], T_r [K]は定数である。また、8式は $a=1-n$ のときCrossモデル、 $a=2$ のときCarreauモデルとなる。そして(9)式は $T_r=0$ のときArrhenius則、 $\beta=0$ のときWLF則となる。PSの粘度の圧力依存性についてこれらの関係式を用いて実験値とフィティングさせた結果、非常に良い一致が得られている。

5.4 高速急縮小流動下における粘度の変化

射出成形では溶融樹脂はリザーバから急縮小部であるキャピラリーを通して金型内に押し込まれる。従って、金型内に押し込まれた溶融樹脂の粘度や押し込む圧力は急縮小部での樹脂の流動とこの時生じる発熱の相互作用に大きく左右されることが考えられる。そのため入り口部での高速急縮小流動の理解は重要である。せん断速度が 10^3 sec^{-1} 以下での急縮小部の流動については多

くの議論があるが、急縮小部のコーナー部では渦が発生することが確認されており、Cogswell[19](1972)はこの渦の発生と伸長粘度との関係を確認している。実際の射出成形においてはせん断速度 10^4 sec^{-1} 以上の高速急縮小流動下で成形される。この領域では流動の可視化による解析は現在のところ難しく、これまでの知見を生かして解析していく必要がある。岩佐ら(1994)[20]はFig. 14のように射出成形機の先端部を改良し、高速急縮小流動下における樹脂の圧力、せん断粘度、発熱挙動、押出物について高分子溶融体の伸長粘度との関連性を統一的に検討した。Fig. 15にL/D (急縮小

Fig. 14. Schematic diagram of experimental apparatus. [21]

Fig. 15. Bargley plots for PS. [21]

Fig. 16. Bargley plots for PS. [21]

部の直径に対する長さの比)に対する押出圧力Pを示した。この結果からPSではせん断速度およびL/Dが増加するほど入り口部での圧力は上昇することが理解できる。Fig. 16にL/Dに対する温度増加量を示す。せん断速度およびL/Dの増加によって温度は上昇する。このように高速急縮小流動下においては成形する上で無視できないほどの圧力・温度の増加をとまう。またこのような現象は各種ポリマーによって大きく異なるため高分子の振る舞いの理解は非常に困難であるが、ここでは伸長粘度の非線形性という一つの因子を導入することで統一化する試みがなされており、伸長粘度の非線形性が高速急縮小流動には大きく影響することが実験的に確かめられている。

6. おわりに

本稿では“高分子材料は高压下においてどのように振る舞うか”に着目し、高压下における高分子材料の物性値計測として1)実際の成形条件下でのPVT測定、2)PVT測定装置の改良による熱伝導率・ヤング率・ポアソン比の計測、3)粘度の圧力依存性の計測について報告した。プラスチックの射出成形では高速冷却・高压・高速流動下で短時間・高精度な製品作りが要求されている。従って、樹脂の物理的な挙動も複雑になっており、これらの現象を理解し予測することは至難の業である。しかし成形加工過程での高分子材料の振る舞いが実験および理論的に理解されれば、おのずとCAEの予測精度の向上にもつながり、より高品質なプラスチック加工が可能になると考えられる。至難の業がプラスチック成形の離れ業になることを期待する。

引用文献

- [1] H. Ito, Y. Tsutsumi, K. Minagawa, J. Takimoto and K. Koyama: Colloid & Polymer Science., **273**, pp.811-815 (1995), "Simulation of polymer crystallization under high pressure".
- [2] G. MENGES and P. THIENEL: Polym. Eng. Sci., **17**, 758-762 (1977), "Pressure-Specific Volume-Temperature Behavior of Thermoplastics under Normal Processing Conditions".
- [3] 森陽一郎、今村伸二、金田 勉: 成形加工' 96 要旨集 (東京) ., 399 (1996), "PVT測定精度の射出成形CAEへの影響の検証".
- [4] 伊藤浩志, 南川慶二, 滝本淳一, 小山清人: 成形加工' 95要旨集 (東京) ., 91 (1995), "PVT測定装置における熱分布を考慮した結晶化シミュレーション".
- [5] 橋本壽正: 高分子の熱拡散率・比熱・熱伝導率データハンドブック (1994)
- [6] Fuller, T.R. & Fricke, A.L.: J. Appl. Polym. Sci., **15**, pp. 179 (1971), "Thermal conductivity of Polymer Melts".
- [7] Dietz: Kunststoffe., **3**, 161(1976), "Bestimmung der Wärme-und Temperaturleitfähigkeit von Kunststoffen bei hohen Drucken".
- [8] Lobo, H. and Cohen, C.: Polym. Eng. Sci., **30**, 65 (1990), "Measurement of Thermal Conductivity of Polymer Melts by the Line-Source Method".
- [9] 大柳 康, 佐藤貞夫: 成形加工' 90., 139 (1990), "溶融ポリマーの熱伝導率と熱拡散係数".
- [10] 菊地時雄, 長谷川隆, 渡辺 修, 小山清人: 成形加工., **8** (1996), "ポリプロピレンの熱伝導率の圧力依存性".
- [11] 村田頼信, 木村 智, 南川慶二, 滝本淳一, 小山清人: 成形加工., **7**, 563-567 (1995), "超音波照射下における金型内高分子溶融体の流動".
- [12] 西脇信彦, 崔 愛玲, 今野政昭, 堀 三計: 成形加工., **5**, 786 (1993), "超音波によるプラスチックの結晶化度の測定".
- [13] 西脇信彦, 崔 愛玲, 今野政昭, 堀 三計: 成形加工., **5**, 772 (1993), "超音波による溶融温度の測定".
- [14] 中村 哲, 南川慶二, 太田義則, 小山清人: 成形加工' 94要旨集 (東京) ., 357 (1993), "圧力下での高分子の結晶化と音速測定".
- [15] H. Matsuoka, T. Nakamura, Y. Ohta, J. Takimoto and K. Koyama: The Twelfth Annual Meeting, the Polymer Processing Society Sorrento, Italy, Extended Abstracts, 669 (1996), "Poisson's ratio of Polystyrene and Polycarbonate under High Pressure".
- [16] Doolittle, A.K. and Doolittle, D. B.: J. Appl. Phys., **28**, 901 (1957), "Studies in Newtonian flow V. Further verification of the free-space viscosity equation".
- [17] Matheson, A.J.: J. Chem. Phys., **44**, 695 (1966), "Role of Free Volume in the Pressure Dependence of the Viscosity of Liquids".
- [18] Kadijk, S.E., Van Den Brule, B.H.A.A.: Polym. Eng.Sci., **34**, 1535 (1994), "On the Pressure Dependency of the Viscosity of Molten Polymers".
- [19] Cogswell, F. N.: Polym. Eng. Sci., **12**, 64 (1972), "Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies".
- [20] 岩佐泰雄, 小林正俊, 高橋辰宏, 南川慶二, 滝本淳一, 岩倉賢次, 小山清人: 第2回レオロジー討論会要旨集., **42** (1994), "スチレン系共重合体の高速急縮小流動における入口流れ".

[1996年9月30日受理]