高分子粉体の圧縮成形体のレオロジー的特性*

梅 屋 薫** 原 隆 一** 井 上 孝 夫***

Rheological Characteristics of Compact of Plastic Powders

by

Kaoru UMEYA, Ryuichi HARA and Takao INOUE

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Powdered polystyrene was compacted into the specimens having various void fractions at 100°C. In order to compare with these compaction-molded specimens, injection-molded specimens having no void were prepared too. The rheological characteristics of these specimens were examined by the vibration test method, that is, the temperature dependences of dynamic storage modulus E' and dynamic loss modulus E'' were investigated. The results obtained were summarized as follows:

(1) The value of E' was found to increase with decreasing void fraction at various temperatures, which was mainly attributable to the effect of void volume.

(2) Glass transition temperature T_g , which corresponded with the temperature where the value of E'' took the maximum, was found to rise with decreasing void fraction.

(3) The values of E' and T_g of the compaction-molded specimens having the least void fraction were different from those of the injection-molded specimens, because both differed in the history of heat and strain.

(4) From the results of temperature and frequency dependences of E'' at 95~100°C, the relaxation mechanism of polystyrene powder compact was presumed not only to be dominated by the response of polymer segments but also to be influenced by the macroscopic mechanism due to the unstematic strain recovery of predeformed particles.

(Received Dec. 23, 1977)

キー・ワード：粉体の圧縮，動的測定，粉体のレオロジー，高分子粉体

1 緒 言

熱可塑性プラスチックは、温度を上げると流動性をもつようになるために、所定の形状や寸法に成形加工することが容易であり、射出成形を始め多くの成形加工法が開発されてきた。これらの成形加工は、粉状、あるいは粒状のプラスチックを原料として行われるものであるが、次の二つに大別できる。一つは、射出成形や押出成形のように、温度を上げて粒子を十分に溶融させた後、流動させて所定の形状に加工する方法で、原料の粉体は、溶融し混合される。これに対して、圧縮成形、焼結成形などは、成形金型内に粒子を充てんして昇温、加圧する方法で、原料の粉体粒子の表面は、空げき、あるいは粒界として成形体中に残っているといえる^{1,2)}。後者の方法で作られた多孔質の高分子成形

体は、プラスチックフィルターとして利用されつつある。このようにして得られた成形体の力学的特性は、一般に成形加工時に受けた応力やひずみ、温度、成形に要した時間などの成形履歴の影響を受けることが良く知られている。

本報告では、ポリスチレン粒子の充てん層を金型内で圧縮して種々の空げき率の成形体を作り、振動実験によって粘弾性関数を測定した。その結果を射出成形によって作った成形体と比較し、高分子粉体の圧縮成形体の特徴を検討した。

2 実 験

2・1 試料

圧縮成形および射出成形に用いた試料は、ポリスチレン粒子（エスブライト T-8 ビーズ，日本ポリスチレン製）を凍結粉砕して得たもので、平均粒径 90 μ ，軟化点約 100°C，真密度 1.087 (25°C)，重量平均分子量 300 000 であった。Fig. 1 に凍結粉砕した試料の粒度分布を示した。

* 原稿受理 昭和52年12月23日

** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

*** 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

Fig. 1. The cumulative undersize distribution of particle diameter of powdered polystyrene.

2・2 圧縮成形および射出成形

圧縮成形に使用した金型は、Fig. 2 (a)に示した寸法の長方形の成形体を作ることができる矩形金型である。これを Fig. 2 (b)のように、ダイセットに取り付けて保温チャンバーに入れ、インストロンタイプの圧縮試験機（岩本製作所製、マイクロメリティックステスター）に組み込んだ。

圧縮成形の手順は、Fig. 2 (c)に示した。ポリスチレン粉末を金型内に均一に充てんし、100℃に30分保温した後、2 mm/minの圧縮速度で圧縮し、所定の圧縮変位（所定の空げき率 n ）に達したとき圧縮試験機の

スイッチを切り、一定変位のまま、1 000 秒間圧縮応力を緩和させた。その後金型から試料を取り出し、0℃の空气中で放冷した。結果の整理には、放冷後の空げき率を用いた。射出成形の場合は、射出成形機を220℃にセットし、160℃の成形金型内に射出した後、そのまま徐冷して、圧縮成形体と同じ寸法で空げきを含まない射出成形体を作った。この成形体は内部に熱応力をもっていないことを、偏光による観察で確認した。

2・3 動的特性の測定

得られた成形体の動的特性は、スペクトロメータ（岩本製作所製）を用いて測定した。この測定機の原理は、Fig. 2 (a)に示した試料の両端をチャックで固定し、一定の引張応力を与えた上で、一端から一定振幅の振動ひずみ（ひずみの振幅 $\Delta\epsilon$ ）を与え、他端における振動応力（応力の振幅 $\Delta\sigma$ ）を検出するものであり、絶対弾性率 $|E^*| = \Delta\sigma / \Delta\epsilon$ と、ひずみの位相おくれ δ を測定することができる。これより動的貯蔵弾性率 $E' = |E^*| \cos \delta$ と、動的損失率 $E'' = |E^*| \sin \delta$ を計算した。

E' および E'' の温度分散を求めるときは、振動ひずみの周波数を $f = 100 \text{ Hz}$ とし、0.3℃/minで昇温しながら各温度における $|E^*|$ と δ を測定した。周波数分散を求めるときは、0.15℃/minで昇温しながら各温度において3.5～100 Hzの範囲で周波数を変化させて測定した。

3 結果および考察

3・1 動的貯蔵弾性率 E' と動的損失率 E'' の温度分散

Fig. 3 (a), (b)に、各空げき率の圧縮成形体と、射出成形体について得られた動的貯蔵弾性率 E' 、動的損失率 E'' の温度分散の測定結果をそれぞれ示した。ここで空げき率 $n=0$ の曲線は、射出成形体を示している。圧縮成形体は閉空孔が存在するため、 $n=0$ にならなかった。圧縮成形体の特徴として以下の3点を挙げる事ができる。(1)一般に E' は軟化温度約100℃から減少しはじめ、ガラス領域からガラス-ゴム転移領域へ移ってゆくことが知られているが、空げき率 n の小さいほど E' は全体的に大きくなる結果を得た。(2) E'' は115℃付近で最大値をもつが、これは高分子の主鎖セグメントのミクロブラウン運動に基づく緩和機構であることが知られている。ここで、 E'' が最大値となるときをガラス転移温度 T_g を考えると、空げき率が小さくなるにつれて T_g は高温側へ移ってゆく結果を得た。(3)圧縮成形体の E'' は、 T_g より低温側の97℃付近において不規則に変化し、小さなピークを示した。

以下、この3点についてそれぞれ検討した。

Fig. 2. (a) Dimensions of molded specimen. (b) Apparatus for compaction molding. (c) Schematic diagram of the processes for compaction molding.

Fig. 3. Temperature dependence of the complex dynamic modulus for the compaction-molded specimens ($n > 0$) and the injection-molded specimen ($n = 0$).

3・2 動的貯蔵弾性率 E' の空げき率依存性

Fig. 4 に、 E' と空げき率 n の関係を示した。空げき率が大きくなるにつれて E' は減少する。 E' の値は最も安定した 30°C における結果を用いたが、他の温度でも同じ傾向を得た。球形の気泡が分散している多孔質弾性体の弾性率は、Kerner⁶⁾によって理論的に導かれている。射出成形体から得られた E'_0 を用いて、各空げき率 n における E' を計算した結果も同図に示し

Fig. 4. Dependence of the dynamic storage modulus E' on void fraction n .

た。計算値および実験値のこう配が類似しているのは、 E' が空げきの体積効果によって変化することを示している。しかし、顕微鏡で粒子間の空げきを観察すると、不規則なクラック状になっており、これは弾性率の減少に寄与すると考えられる。また射出成形体と、圧縮成形体内部の粒子とは、熱および応力履歴が異なっているため弾性率が異なることが考えられる。そのため、計算値と実験値の一致はみられなかった。

3・3 ガラス転移温度 T_g の変化

各空げき率の圧縮成形体を用いて得られたガラス転移温度 T_g の変化を Fig. 5 に示した。空げき率が減少するにつれて、 T_g は増加する結果を得た。圧縮成形体を切断研磨して薄片を作り、偏光顕微鏡で観察すると、空げき率が最小の場合でも粒界がはっきり残っており、粒界の近くで著しい複屈折が観察された。また一般に高分子の主鎖の配向によって T_g が上昇するという結果から考えると、空げき率の小さい試料ほど圧縮中に粒子同志の接触面近くでひずみが大きく、主鎖の配向などによってセグメントの易動度が下がり、 T_g が上昇すると考えられる。射出成形によって作った試料は、アニールによって内部の熱応力を除いたにもかかわらず、空げき率の大きな圧縮成形体の T_g と一致しなかった。圧縮成形体のポリスチレン粒子は、懸濁重合後、100°C の熱履歴しか受けていないが、射出成形体は、220°C で溶融させたという著しい熱履歴を受けているためと考えられる。

Fig. 5. Dependence of the glass transition temperature T_g on void fraction n .

3・4 ガラス転移温度以下の動的損失率 E'' の温度分散

Fig. 3 (b) に示したように動的損失率 E'' は T_g より低い約 97°C において小さなピークを示しており、とくに圧縮成形体の場合は明りょうである。この温度はポリスチレンの熱力学的緩和温度 (T_g^- とよばれる比容の変化点) 付近であることから次のように考えられる。圧縮成形体の内部の粒子は、著しい変形を受けたまま急速に冷却され、凍結された熱応力が不均一に分布している。これらは、 T_g 付近から高分子の比容の

増加に伴ってさまざまな方向に解放されはじめ、粒子の形状変化を伴うために見掛け上、ピークを示すものであろう。なお、90℃～110℃において、射出成形体に比べて圧縮成形体の E'' の値は、測定中に変動が激しいことや、測定中、空げき率が増加してくることも

Fig. 6. Frequency dependence of the complex dynamic modulus for the specimen of $n=0.187$ at various temperatures.

同じ理由によるものと考えられる。この不規則な緩和は、ガラス-ゴム転移領域で連続的に続くものであるが、 T_g におけるセグメントのミクロブラウン運動に基づく分子の単位での緩和とは異り、マクロな単位で不均質にひずみが回復することに基づく緩和機構であると考えられる。これについては周波数分散の測定によっても検討した。

3・5 周波数分散

Fig. 6 (a), (b)に E' , E'' の周波数分散の測定結果の一例として、空げき率 $n=0.187$ の圧縮成形体の場合を示した。一般に、高分子材料の各温度における粘弾性関数の時間的变化は、時間（周波数の逆数）-温度換算則に従って、時間の対数軸にそってシフトすることにより、任意の温度における広い範囲のタイムスケールの応答に換算することができることが知られている。Fig. 6 (b)の E'' の周波数分散の測定結果をみると、98℃, 95℃においては明らかに時間温度換算則が成立しない（シフトしても重ならない）ことがわかる。これは、3・4節で述べたように、95℃～100℃における E'' の分散は、振動実験によって通常観測される分子の単位の応答とは異ったものであることを裏づけるものである。100℃～125℃の結果は、時間温度換算則が適用可能と思われるので、試みに 115℃ を基準温度としてマスターカーブを求め、結果を Fig. 7 に示した。同図には空げき率 $n=0.058$ の圧縮成形体と射出成形体の結果も示した。これより、空げき率の小さな圧縮成形体の方が低周波数（長時間）側に E'' の最大値をもっており、緩和時間が長くなっていることがわかる。これは、空げき率の小さな成形体はガラス転移温度 T_g が高くなるという E'' の温度分散の測定結果 (Fig. 5) と同じ内容である。前述したように、圧縮成形体の緩和機構には、分子の単位の緩和機構と別に、ひずみの不均一な回復というマクロな緩和機構が広い範囲に渡って含まれており、時間温度換算則が正確には成立しない内容を含んでいることも考えられるので今後検討する予定である。

Fig. 7. The master curves of E' and E'' at 115°C for the specimens molded by compaction and injection.

4 結 論

ポリスチレン粒子の充てん層を金型内で圧縮して、種々の空げき率の成形体を作り、振動実験によって動的貯蔵弾性率 E' 、動的損失率 E'' の温度分散、周波数分散を測定した結果、次の点が明らかになった。

(1) 圧縮成形体の E' は、空げき率の減少とともに増加する。

(2) E'' の温度分散より求めたガラス転移温度 T_g は、空げき率の減少に伴い上昇する。

(3) 圧縮成形体の E' 、 T_g を空げき率 = 0 に外挿しても射出成形体の E' 、 T_g に一致せず、履歴の差がみられた。

(4) 圧縮成形体の T_g 以下の温度における E'' の温度分散、周波数分散の結果から、圧縮成形体内部の緩和機構は、分子の単位の緩和機構と別に不均一に凍結されていたひずみの回復に基づくマクロな緩和機構があると考えられた。

終りに、本研究に当り、実験の一部を担当された東

北大学工学部、苫本雅博氏に謝意を表します。

(昭和52年11月28日 第15回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Palmer, H. K., and R. C. Rowe, Powder Technol., **9**, 181 (1974); **10**, 225 (1974).
- 2) Kuczynski, G. C., B. Neuville, and H. P. Toner, J. Appl. Polymer Sci., **14**, 2069 (1970).
- 3) 梅屋 薫, 原 隆一, 木村知弘, 材料, **25**, 632 (1976).
- 4) Takayanagi, M., Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ., **23**, 1 (1963).
- 5) 畠山立子, 小川成夫, 高分子化学, **25**, 431 (1968).
- 6) Kerner, E. H., Proc. Phys. Soc. London, **69B**, 808 (1956).
- 7) Retting, W., J. Polymer Sci., Polymer Symposia, **42**, 605 (1973).
- 8) 木島 剛, 今田清久, 高柳素夫, 高分子論文集, **31**, 19 (1974).
- 9) 飯阪捷義, 高分子論文集, **32**, 21 (1975).