高分子材料の温度伝導率の異方性に関する研究*

(第2報, 熔融流動場における流動パターンと異方性の関係)

宮 本 博 文^{*1}, 堀 江 嘉 彦^{*2}
殿 下 恭 宏^{*3}, 長 島 昭^{*1}

Anisotropic Behavior of the Thermal Diffusivity of Polymer Materials (2nd Report, Dependence of the Anisotropy on Flow Patterns of Molten Polymer between Parallel Walls)

Hirofumi MIYAMOTO, Yoshihiko HORIE,
Yasuhiro TONOSHITA and Akira NAGASHIMA

In the previous report, we have studied an anisotropy of the thermal diffusivity of molded PMMA spiral-flow samples by means of the forced Rayleigh scattering method. This anisotropy of thermal properties was caused by the orientation of polymer molecules under shear flow field in the mold. In the present paper, the anisotropy of the thermal diffusivity due to molecular orientation in shear flow was experimentally measured for the sample in molten and flowing condition. One-dimensional flow of molten polymer was created in a thin rectangular visualized conduit with a plunger extruder, and the anisotropic behavior was investigated for molten polystyrene at different temperatures and different velocity profiles. It was shown as possible to measure the thermal diffusivity of molten polymer in its flowing condition by mean of the forced Rayleigh scattering method. The ratio of $a_{\parallel}$, the thermal diffusivity in the direction parallel to the flow, to $a_{\perp}$, that rectangular to the flow, increases with a mean velocity increase. It was shown that all of measured thermal diffusivity can be correlated using Re number as a parameter.

Key Words: Anisotropy, Thermophysical property, Thermal diffusivity, High polymer material, Molecular orientation, Polymer flow, Forced Rayleigh scattering method, Polystyrene

1. 緒 言

高分子材料を光学材料あるいは精密部材など, 高度の先進材料として使うためには, 成形加工時の熱的挙動を正確に予測できなくてはならない。著者らは, そのため熱物性値情報の確立を目的とし, 特に, 高分子の分子配向によって生じる熱伝導率・温度伝導率の異方性に対する一連の研究を実施している。

前報⁽¹⁾においては, スパイラルフロー流動試験金型により射出成形された樹脂モデルについて, その流動方向の温度伝導率とそれに垂直な方向の温度伝導率とでは, 位置により, あるいは射出条件により大きな差異があることを明らかにした。この結果から, 高分子材料の熱的異方性には, 金型内で固定される前の熔融時のポリマの流動状態が, 分子配向の形成に大きく影響を及ぼしていることが確認された。

したがって, 高分子材料の異方性を完全に理解するためには, さらに一歩進めて, 熔融したままの状態での測定を行って, 樹脂の流動場が変化するに伴い分子配

向様相がどのように変動するのかを調べてみる必要がある。しかし, ポリマ融体が実際に流動している状態で, 瞬時に物性値異方性を計測することは極めて困難な問題で, 前例もまったくない。本報では, 著者らの開発した高速かつ非接触で測定可能な強制レイリー散乱法⁽²⁾により, 種々な流動場での温度伝導率の異方性を, 熔融・流動状態のままリアルタイムに初めて測定出来た。熔融高分子の配向の様相を推定し, 鎖状高分子材料成形への基本的な情報を得ることができたので報告する。

2. 熔融・流動実験の考え方と方法

高分子材料を加熱・熔融すると分子が相互に動きやすくなる。この状態で系内に強いせん断力場を生じさせると分子配向が生じる。分子配向の結果として熱の伝導に異方性すなわち方向依存性が生じることは, 固化試料については既報⁽¹⁾⁽³⁾で報告したとおりである。

今回は, これを熔融・流動状態のまま測定し, この異方性の大きさが流動パターンとどういう関係にあるかを定量的に研究する。

実験系としてはせん断力との対応を考えやすいように, 2枚の平行平板間において一方向へ向かう定常流を用いる。したがって装置には, まず試料をを熔融す

* 原稿受付 平成4年1月28日。

^{*1} 正員, 慶應義塾大学理工学部(〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

^{*2} 東京電力(株)(〒100 千代田区内幸町1-1-3)。

^{*3} 慶應義塾大学大学院。

る加熱部, これを押し出して定常流を作り出す押出し流動部, 光学的な観測部, 温度伝導率の測定装置, ならびに記録・解析装置が必要となる。

温度伝導率の測定には, 第1報と同様に, 長坂・長島らによる強制レイリー散乱法⁽¹⁾⁽²⁾を用いる。この方法は光学的非接触測定法で, 1 ms 以内の極めて短時間の測定ができる。

3. 高分子熔融押出装置および測定手順

流動状態での測定を行うため, 図1に示すような高分子材料の熔融・押出流動装置を設計製作した。735 W の可変速モータによりボールねじを回転させ, ねじの先端部に連結したステンレスプランジャを前進させ, 図1の左方へ向かって熔融試料を押し出す機構になっている。樹脂ペレットの加熱熔融部および流動観測部の詳細図を図2に示してある。試料容器③から2×5 mm のゲートを通過した後, 2枚のパイレックスガラス間で形成される2×15 mm の流路⑧内を流動中の試料に, レーザ光を照射し, 温度伝導率の測定を行う。

実験手順は, まず試料容器に満たされた樹脂ペレットを, 測定流路⑧部を上方にして垂直に保持された状態で, 設定温度まで加熱・熔融させる。その際, 熔融樹脂内の空気泡は重力により上部に排出される。設定温度で熔融が完了し試料が安定すれば, 装置を水平にし, レーザ光を測定部に入射し, 温度伝導率の測定を行う。全体の測定システムの概要は図3に示すとおりである。測定原理は既報⁽¹⁾でも述べたので, ここでは簡単に測定原理を説明する。加熱用 Ar⁺ レーザ光を2本に分割し, 測定部で再び集光・交差させ, 測定部に干渉じまをつくり, 熱的に回析格子を生成させる。短い加熱時間(400 μ s)が終了した後, この格子部の周期的な温度分布が減衰平均化してゆく様子を, 一次回析光強度に着目し, 観察用 He-Ne レーザで計測することにより温度伝導率を求めた。さらに詳細については, 前報⁽¹⁾⁽²⁾などを参照されたい。

図1 試料熔融流動装置

熔融流動場では, 流れにより各部の変形速度が異なるため, 各部に異なった応力場が生じる。本実験のような簡単な二次元の速度分布をもつ流れでは, 壁面に平行にせん断変形が生じるため, 流れ方向に伸張応力が働き, ポリマ分子を引っ張り, 流動方向に配向を生じさせると考えられる。したがって, 流動場での異方性の計測は, 流れ方向とそれに垂直な方向の温度伝導率を, 図4に示すように, 加熱用レーザ光の干渉じまの方向を変えることにより測定した。

今回の実験では, 押出し温度の設定を132°Cから177°C, 平均流速は17 mm/sから200 mm/sまでの範囲内で, 計34点の測定を行った。

また, 試料はポリスチレン(出光スチロール, NF 20)を用い, Ar⁺ レーザ光を吸収させるため, 少量の赤色顔料(色調8 A 007)を含んでいるものを使用した。

4. 測定結果および検討

流動方向およびそれに垂直な方向のそれぞれについて

図2 加熱熔融部と流動観測部

図3 測定システム図

て、温度伝導率と平均流速の関係を、図5と図6に示した。

流れと垂直な方向の温度伝導率($a_{\perp}$)は平均流速に影響を受けずほぼ一定の値が得られたが、流れ方向の温度伝導率($a_{\parallel}$)は平均流速の増大とともに大きくなっている。これは流れによって、溶融分子に伸張応力が働き、分子が配向しているためと考えられる。分子配向に平行な方向の温度伝導率に顕著な変化が生じるのに対して、配向に垂直な方向の値がほとんど変わらないことは固化試料の場合と一致している。

また、実験データ各点は約10点の測定値の平均であり、同一点での実測測定点のばらつきは $\pm 10\%$ 以内となっている。

図7は、温度伝導率の比 $a_{\parallel}/a_{\perp}$ と平均流速の関係を表したものである。平均流速が大きくなればなるほど、また押し出し温度が高くなればなるほど、温度伝導率に異方性が大きく現れる傾向がみられる。

図4 異方性の測定方法

図5 溶融PSの温度伝導率
(流れに平行な方向)

図6 溶融PSの温度伝導率
(流れに垂直な方向)

図7 平均流速に対する温度伝導率比の変化

今後詳しく検討を行う予定である。

図8に、キャピロメータにより求めたPS試料の各温度における流動曲線を示した。この流動曲線の形から、今回の熔融樹脂の流動挙動を、仮に前報の式(4)に従う擬塑性べき乗則流体の挙動に等しいと仮定して、その擬塑性粘性率 K と構造粘性率指数 n とを求めてみる。ここでは各等温線がせん断速度 10^0 および 10^2 と交わる点の τ の値を直線で結び、その直線のこう配と切片より2個のパラメータを決定した。なお、この近似直線による粘性率の誤差は、本実験条件範囲では5%以内に収まる。上記仮定より得た K , n の値を図8の表に示してある。

前報の場合と同様に流路部壁面のせん断速度を求め、整理したものが、図9である。この結果は、132°Cと145°Cでは同一直線上に一致する傾向を示すが、本質的には、平均速度をパラメータにとった図7と同一の傾向を示している。

いま、べき乗則流体の関係式(例えば、富田ら⁽⁴⁾)より次の関係が与えられる。

図8 PS流動曲線

図9 壁面せん断速度と温度伝導率

$$\frac{d\tau}{dy} = \frac{dp}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

$$U_m = \left(\frac{dp}{dx} \right)^{1/n} \frac{n}{(2n+1)K^{1/n}} \left(\frac{h}{2} \right)^{(n+1)/n} \dots\dots\dots (2)$$

ここで h : 流路幅 (2 mm), x : 流れ方向座標, y : 流路幅方向座標 (中心原点), U_m : 平均流速, p : 圧力である。

また、流れ場が温度一定の状態であるとして、代表速度 U_m , 代表長さ h にとり、運動方程式の無次元化を行えば、慣性力と粘性力が支配的な流れでは

$$Re = \frac{\rho U_m^2 h^n}{K} \dots\dots\dots (3)$$

が相似則の基盤になる。

まず、式(2)より平均流速 U_m から dp/dx を求め、式(1)より前報と同様 $d\tau/dy$ を求め、図示したものが図10である。

図7, 9と図10をくらべてみると、図10のほうが各温度における特徴を、それぞれ独立して表現している点では優れていると考えられるが、現象の相似性の表現という意味では各等温線がかけ離れている。前述したように、成形金型に押し出して固化する場合と、定常的に流動している場合の差が表れたものと考えられる。

次に式(3)より Re を求め、整理したものが図11である。すべての計測点がある幅をもって1本の線に整理される傾向を示す。温度の低い132°Cおよび145°Cでは、 Re 数の比較的小さい点より立ち上がる傾向はみられるが、実験結果のばらつきの範囲内で一致

図10 せん断力こう配と温度伝導率の異方性

図 11 Re 数と温度伝導率

していると考えてよいであろう。

ポリマ分子の絡み合いは本質的には三次元的であるため、本実験装置程度の狭い流路では、局所的に大きく変化するものではなく、平均的な流れの特性値に応じて、分子配向様相ならびに熱物性値異方性を表現して差し支えないことがわかる。

5. 結 言

平行 2 平面間で溶融流動中の高分子材料の温度伝導

率を、流動パターンを変え測定した結果、以下の結論を得た。

(1) 強制レイリー散乱法により、溶融流動場での温度伝導率のリアルタイム測定が可能であることが実証された。

(2) 流動方向とそれに垂直な方向との温度伝導率の比は、平均速度が大きくなるに伴い、また押出し設定温度が高くなるに伴い、増大する傾向が表れる。

(3) 流動特性がべき乗則モデルに従うと仮定して、非ニュートン粘性を表す 2 個のパラメータ K , n と平均速度 U_m , 流路幅 h により定義された Re 数を用いることにより、流動場の熱的異方性に相似則の適用できる可能性が見いだされた。

文 献

- (1) 宮本・堀江・長島, 高分子材料の温度伝導率の異方性に関する研究, 機論, 58-549(1992), 1518.
- (2) Nagasaka, Y. ほか 3 名, *Rev. Sci. Instr.*, **59**(1988), 1156-68.
- (3) Okuda, M. and Nagashima, A., *Thermal Conductivity*, 20 (ed. D. P. H. Hasselman and Thomass, Jr.) (1989), 227-34, Plenum Press.
- (4) 富田, レオロジー, (1987), 262, コロナ社.