論文

Study on Reaction and Heat Transfer of Reactive Polyurethane System
for Reaction Injection MoldingAkihiko KOIWA, Takaaki MATSUOKA, Hideroh TAKAHASHI^{*1},
Yorihide KUBOTA, and Hagemu KATO^{*2}^{*1}*Toyota Central Research and Development Laboratories, INC.
Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken, 480-11, Japan*^{*2}*Toyota Motor Corporation, Toyota-shi, Aichi-ken, 471, Japan*

A rheometer with a wide-gap Couette geometry was developed to study reactive kinetics and rheological properties of the reactive polyurethane systems for a reaction injection molding (RIM). Viscosity and temperature changes during the adiabatic reactions were measured for three different polyurethane systems which had gelation times of a few seconds. The viscosity and temperature changes during the RIM process were predicted by a simple rheo-kinetic theory using the material parameters determined from the adiabatic measurements.

A one-dimensional heat transfer analysis program of the RIM system was developed and the temperature profile in the urethan plate was calculated by the pre-determined material parameters. A good agreement was obtained between the measured temperature and the calculated one.

Key words: Reaction Injection Molding / Polyurethan / Reactive Kinetics / Heat Transfer Analysis

ポリウレタン反応射出成形における反応・熱解析

小岩井明彦・松岡 孝明・高橋 秀郎^{*1}・久保田依秀・加藤励^{*2}

(原稿受理：1989年11月16日)

1. 緒 言

ポリウレタンの反応射出成形（以後、RIM と称する）¹⁾は、ポリオールを主剤とするA液（粘度約 1 Pa·s）と、イソシアネートを主剤とするB液（粘度 1 Pa·s 以下）の2液を高圧で衝突混合後金型へ射出し、金型内で反応・固化させる成形プロセスである（Fig. 1）。硬質ウレタン材料は、工業的には自動車の外装部品等に使用されている。RIM では、ボイド（エア溜り）、ピンホール、流れ模様、ショートショット等の成形不良があり、試行錯誤によりこれらの成形不良に対処する場合が多い。

近年、計算機の進歩によりプラスチックの成形過程における

Fig. 1 Schematic diagram of the reaction injection molding.

^{*1} (株)豊田中央研究所 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41-1

^{*2} トヨタ自動車(株) 〒471 愛知県豊田市元町 1

樹脂流動等のシミュレーションに関する研究が盛んになりつつある。中でも、熱可塑性樹脂の射出成形に関しては、流動・冷却・反り等を総合的に解析し、金型および成形品の設計・製作、成形条件の選定等を支援する CAE (Computer Aided Engineering) システムが実用に供されている。

RIM に関しても、成形不良を金型・成形品の設計段階で予測するために、材料の化学反応、型内流動等を総合的に解析し、金型・成形品の設計を支援し成形条件の最適化を行う CAE システムの開発が望まれる。RIM は、射出液が低粘度であり、また、金型内流動中に化学反応による材料の温度・粘度変化を伴う点で熱可塑性樹脂の射出成形と相違し、熱可塑性樹脂の射出成形 CAE システムをそのまま RIM に利用することはできない。従って、RIM 独自の CAE システムを開発する必要がある。

ポリウレタン、エポキシ等の RIM における樹脂流動解析^{2)~10)}、化学反応機構解析^{11)~15)}、熱伝導解析^{16)~18)}は多くの研究者によって報告されている。しかし、これらは熱可塑性樹脂の射出成形 CAE システムと比較して研究段階にとどまっており、工業的に利用できるシステムは未だ発表されていない。また、活性が高くゲル化時間が短い材料系についての研究例は少ない。

樹脂成形 CAE システムでは、計算手法の確立と同時に、樹脂の粘度等の材料特性値の測定が必要不可欠である。RIM では、成形過程で重合反応による平均分子量（反応率）の増加に伴い粘度が増加し、また、反応に伴う発熱により材料の温度が上昇する。このため、RIM 成形過程のシミュレーションのためには、反応機構の解明と粘度の温度・反応率依存性の測定が必要である。RIM 材料の反応機構は、断熱条件下での重合反応（断熱反応）に伴う材料の温度変化の測定により研究されている^{11)~15)}。また、RIM 材料の重合反応に伴う粘度変化は、等温条件下^{19)~22)}と断熱条件下²³⁾での研究が報告されている。

断熱条件下では、材料の粘度変化と同時に温度変化を測定することにより反応機構の解析ができる。さらに、現実の自動車外装部品に用いられているウレタン材料は活性が高く短いゲル化時間を持つので、断熱条件に近い状況で成形が行われていると考えることができる。従って、自動車の外装部品用のウレタン材料に対しては、断熱条件下での測定が望ましい。

本研究では、解析に必要な RIM 材料の特性値を測定することを目的として、RIM 成形機に接続可能で、断熱条件下で測定を行う回転二重円筒型の RIM 用レオメータを開発した。また、Macosko ら²⁴⁾により半経験的に導出された粘度式と n 次の反応速度式^{11), 12)}を用いて、RIM 材料の 1 次元熱伝導解析プログラムを開発した。

このレオメータを用いて、数秒のゲル化時間を持つウレタン材料の断熱反応に伴う粘度・温度変化を測定し、粘度式および反応速度式に含まれる材料パラメータを決定した。また、決定したパラメータを用いて RIM 材料の 1 次元熱伝導計算を行った。

2. 実 験

2・1 試 料

自動車の外装部品用である 3 種類の非発泡系ウレタン材料 (S_1 , S_2 , S_3) について、レオメータを用いて断熱反応に伴う粘度・温度変化を測定した。これらの材料は架橋剤が異なり、材料 S_1 はエチレングリコールとアミンを、 S_2 はエチレングリコールを、 S_3

はアミンを架橋剤として用いた。

2・2 RIM 用レオメータの構成

開発した RIM 用レオメータは、内筒回転式の二重円筒型粘度計である。このレオメータは、内筒回転数を一定に保持し一定の剪断速度下で粘度測定を行う。

内筒が受けるトルクを一定に保持して測定を行う粘度計²³⁾では、内筒のトルク変化を回転制御部へフィードバックし内筒の回転数を制御する必要があるのに対して、一定の剪断速度下で測定を行う粘度計では、トルク変化とは独立に内筒の回転数を制御することができるため、内筒のトルク測定部と回転制御部とを分離することができ、システムの構築が容易である。

システムは回転制御部 (DC サーボモータ、速度制御器)、測定部 (トルク・回転数検出器、熱電対) およびデータ処理部 (マイクロコンピュータ) より構成され、内筒回転数を一定に保持して、トルク検出器でトルク M 、回転数検出器で回転数 Ω 、熱電対で材料の温度 T を測定し、A/D コンバータで信号変換した後マイクロコンピュータでデータ処理を行う (Fig. 2)。また、このレオメータは RIM 成形機 (新潟鉄工所製) と接続される。レオメータの仕様を Table I に示す。

レオメータの回転二重円筒部を Fig. 3 に示す。断熱条件下で測定するために、外筒 (直径 $\phi=85\text{mm}$) にポリプロピレン製ビーカーを、内筒 ($\phi=40\text{mm}$) に薄肉の SUS 製円柱またはガラス瓶を用いる。内筒の浸液長 L を一定に保持するために、外筒の上部は開口とし、過剰の射出液はビーカー上部より外部へ流出させる。また、材料内の温度分布を測定し、材料の温度測定と同時に反応の不均一性を評価することを目的として、熱電対 (直径 0.5mm 、シース型アルメル・クロメル製) をビーカー下部に 3 本設置する。

ニュートン流体であると仮定すると、材料の粘度 η はトルク M

Fig. 2 Outline of the apparatus for measuring temperature and viscosity during adiabatic reaction in RIM system.

Table I. Specific description of the measuring condition of the rheometer for polyurethane RIM systems.

Rotational speed (rpm)	0~10 ³
Torque (kg·m)	0~0.2
Viscosity (Pa·s)	0~10 ²
Temperature (°C)	R.T.~160

Fig. 3 Outline of the wide-gap Couette geometry of viscometer.

と内筒角速度 $\omega (=2\pi Q)$ より次式で与えられる。

$$\eta = \frac{M}{4\pi\omega L} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (1)$$

ただし、 L は内筒浸液長、 R_1 、 R_2 はそれぞれ内筒、外筒の半径である。

なお、標準粘度を持つシリコンオイル (1, 10 Pa·s, 信越化学製) を用いて、内筒回転数約 100~500rpm の範囲で粘度を測定し、測定精度を検証した。粘度 1~10 Pa·s の範囲で測定精度は約 10% の誤差を持つことがわかった。しかし、RIM 用 CAE システムのためのデータとしては十分な精度であると考えられる。

2.3 測定

一定速度で内筒を回転させた状態で、RIM 成形機より材料をレオメータへ射出し、材料のゲル化直前までトルク測定を行った。また、材料の温度測定は最大温度に到達するまで実施した。成形条件および測定条件を Table II に示す。なお、マイクロコンピュータによるデータの測定間隔は 30ms とした。

重合過程におけるポリウレタンの粘度は、粘度約 4 Pa·s では剪断速度 ($\dot{\gamma}$) 約 10^3 まで $\dot{\gamma}$ 依存性を持たないことが報告されている¹⁹⁾。本研究にて用いた RIM 材料の粘度は、回転数 100~300 rpm ($\dot{\gamma}=27\sim81s^{-1}$) の範囲では $\dot{\gamma}$ 依存性を持たないことを確認した。

Table II. Molding conditions for viscosity measurement and rotational speed of the rheometer for various RIM systems: A and B indicate the components of the polyurethane RIM system (see Fig. 1).

Urethane system		S_1	S_2	S_3
Injection pressure (10^7 Pa)	A	1.80	1.78	1.71
	B	1.83	1.15	1.79
Injection temperature ($^{\circ}C$)		29	33	28
Mixing time (s)		0.88	1.00	0.70
Rotational speed (rpm)		300	300	300

3. 結果および考察

3.1 ポリウレタンの断熱反応における温度・粘度測定

材料 S_1 の断熱反応における温度・粘度の測定結果を Fig. 4 に示す。反応中の材料の温度分布は約 $\pm 5^{\circ}C$ 以内で反応はほぼ一様に進行し、Fig. 4 に示した温度は 3 本の熱電対による測定値の平均値とした。

トルクは射出終了後約 3 秒で材料のゲル化に伴い急激に上昇した。ゲル化時間が約 3 秒と短いこと、材料の熱伝導率が低いことより、測定中に系の断熱条件は充分成立していると考えられる。

次に、式(1)より計算した粘度を Fig. 5 に示す。材料の粘度は、反応初期には微減しその後ゲル化に伴い急激に上昇した。一方、材料の温度は、射出直後から急激に上昇し約 10 秒後に最高温度に到達した。これらの結果は、Macosko ら²³⁾の結果と一致する。重合過程における粘度変化は温度と反応率 (分子量) 依存性を持ち、反応初期の粘度の微減は、重合に伴う粘度上昇よりも温度上昇による粘度減少の方が勝ったためであると考えられる。材料 S_2 、 S_3 についても定性的には同じ結果が得られた。

各材料の最大温度 T_{ad} 、断熱温度上昇 ΔT_{ad} (T_{ad} と射出温度との差) を Table III にまとめる。材料 S_1 と S_2 は類似した性質を示した。一方、材料 S_3 は温度上昇が相対的に緩く、 S_1 、 S_2 と比較して約 $40^{\circ}C$ 低い ΔT_{ad} を示した。材料による差異は、主として架橋剤の違いによるものと考えられる。

Fig. 4 Changes of temperature, torque and rotational speed during adiabatic reaction of urethane system S_1 .

Fig. 5 Adiabatic temperature and viscosity changes of urethane system S_1 .

Table III. Adiabatic temperature rises for three urethane systems.

Urethane system		S_1	S_2	S_3
Maximum temperature	T_{ad} (°C)	149	152	108
Injection temperature	(°C)	29	33	28
Adiabatic temperature rise ΔT_{ad}	(°C)	120	119	80

このように、開発したレオメータにより各 RIM 材料の反応性の特徴をとらえることができた。

3・2 材料定数の決定

Macosko ら²⁴⁾は、RIM 材料の粘度 η の温度 T と反応率 χ 依存性として、次式を半経験的に導出した。

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{T_1}{T}\right) \cdot \left(\frac{\chi_g}{\chi_g - \chi}\right)^{a+b\chi} \quad (2)$$

ここで、 χ_g はゲル化時の反応率で、 η_{∞} 、 T_1 、 a 、 b は材料パラメータである。

また、RIM 材料の化学反応機構をアレニウス型の温度依存性を持つ n 次の反応速度式で近似すると、反応速度 R_A は

$$R_A = \frac{\partial \chi}{\partial t} = K(1 - \chi)^n \exp\left(-\frac{T_2}{T}\right) \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 t は時間、 K 、 n 、 T_2 は材料パラメータである。

本研究の目的の一つは、短いゲル化時間を持つ RIM 材料の式 (2)、(3) における材料パラメータを決定することである。これらのパラメータは、断熱反応における温度と粘度曲線とを用いて、カーブフィッティングの手法で計算することができる^{11), 12)}。Fig. 5 のデータを用いて、最小二乗法により得た材料 S_1 のパラメータを Table IV に示す。

なお、高粘度領域では測定液と内筒表面との剥離が生じ、粘度の測定精度が著しく低下した。このため、粘度式におけるパラメータの決定には $\chi < 0.5$ の低粘度領域のデータを用いた。また、ゲル化時の反応率 χ_g は材料パラメータであり、本来は材料ごとに決定されるべき値であるが、高粘度領域での測定精度が低く χ_g を決定することが不可能であった。そこで、 χ_g として Macosko ら¹⁶⁾によって 3 量体のポリオールと 2 量体のイソシアネート系で

Table IV. Rheological and kinetic parameters, which were determined by using the data in Fig. 5, for urethane system S_1 .

Parameters in eq. (2)	
η_{∞} (Pa·s)	2.13×10^{-9}
T_1 (K)	6.04×10^3
a	-1.88×10^{-4}
b	6.68
Parameters in eq. (3)	
K (s ⁻¹)	6.19×10^3
n	1.19
T_2 (K)	3.31×10^3

Fig. 6 Comparison between the experimental and the calculated values for temperature and viscosity changes.

の重合反応の場合に理論的に計算された値 ($\chi_g = 0.707$) を用いた。本研究では低粘度領域のデータを用いてカーブフィッティングを実行し、これは高粘度側の測定データに低い重みを乗じて最小二乗近似を行ったことに対応するが、RIM 成形過程の流動シミュレーションでは低粘度領域でのデータが重要であるため、適切な方法であると考えられる。

また、本研究に用いた材料は反応性が高く、ゲル化時間が約 3 秒と短い。これに対して、射出時間約 1 秒で断熱反応における材料の温度・粘度測定を実施した。このため、材料の射出中もすでにレオメータに射出された材料は反応が進行し、測定データは重合開始時間の異なる材料を混合した平均値である。しかし、現実の RIM においても重合開始時間の異なる材料が流動し、金型内流動中に対流等により材料の混合が生じるため、流動過程のシミュレーションのためのデータ測定としては充分であると考えられる。

断熱下における系の温度は次式に従う。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = H R_A \quad (4)$$

なお、材料の密度を ρ 、比熱を C_p 、反応熱を H とした。式 (4) を積分することによって $H/\rho C_p = \Delta T_{ad}$ なる関係が得られ、式 (4) は次式のように変形することができる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T_{ad} R_A \quad (5)$$

Table IV の材料パラメータを用いて、式 (2)、(3)、(5) より差分法により温度・粘度を計算した結果を Fig. 6 に示す。計算値と実測値とは良く一致した。

3・3 RIM 材料の 1 次元熱伝導解析

RIM における熱伝導解析は、反応に伴い材料が発熱する点で熱可塑性樹脂の射出成形における熱伝導解析と相違する。RIM 成形品は 3 次元形状を持つが、一般に薄肉であり、材料の熱伝導率 λ が低いいため成形品の熱伝導計算は 1 次元で充分であると考えられる。

z 軸方向を肉厚方向とすると、材料の温度 T は次の支配方程式に従う。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + H R_A \quad (6)$$

ここで、右辺第2項が発熱項である。

式(3)、(6)を差分法で解く FORTRAN プログラムを開発し、Table IV の材料パラメータを用いて、肉厚 10mm を持つ平板の肉厚方向の熱伝導計算を実施した。なお、計算には次に示す条件および近似を用いた。

- (a) 材料は時刻 $t=0$ で一様に混合され、温度は 29°C である。
- (b) 金型温度は一定温度 29°C を保つ。
- (c) 金型と材料との界面は、熱伝達率 $2.5 \times 10^2 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s}$ の熱伝達境界である。
- (d) 比熱、密度、熱伝導率、反応熱は反応により変化しない。
- (e) $\alpha = \lambda / \rho C_p = 8.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}^{(4)}$
- (f) $H / \rho C_p = \Delta T_{ad} = 120^{\circ}\text{C}$

なお、条件(a)、(b)における温度は、断熱反応における温度・粘度測定時の材料の射出温度である。また、(d)における物性値は厳

密には反応率依存性を持つ。しかし、RIM における樹脂流動過程は短時間であり重合度(粘度)も低いことより、(d)の近似は樹脂流動過程では十分な近似であると考えられる。

肉厚方向の材料温度と反応率の時間変化をそれぞれ Fig. 7, 8 に示す。反応初期には反応率の増加に伴う発熱により材料温度が上昇し、反応終了後金型への熱流出のため材料温度が低下する様子を計算することができた。

Fig. 7 において反応初期(約10秒まで)には、材料の中央部付近では温度勾配がなく、ほぼ断熱状態が保持されていることを示している。これは反応速度と比較して材料の熱伝導率が低いことに起因する。また、断熱条件下では系の温度は式(5)に従い、Fig. 7 の計算に用いた比熱、密度は文献値であるが、断熱条件が成立する領域ではこれらのデータは参照されない。そこで、計

Fig. 7 Calculated temperature distributions of 10mm thick polyurethane plate at the various elapsed times.

Fig. 8 Distributions of calculated conversion ratio for 10mm thick polyurethane plate at the various elapsed times. ($0 \leq t \leq 6\text{s}$)

Fig. 9 Comparison between the experimental (Fig. 5) and calculated (Fig. 7) temperature profiles.

算した Fig. 7 の材料中央部の温度変化と Fig. 5 に示した断熱条件下での温度測定値との比較により、開発した熱伝導解析プログラムを検証することができる。計算値と実測値との比較を Fig. 9 に示す。両者は良く一致した。なお、計算には射出時間が含まれていないため、計算と実測における時間の原点を一致させることができない。そこで、以下に述べる操作を行った。

断熱反応における温度・粘度測定において、材料の射出中は外筒内で反応中の材料に更に未反応液が射出され混合される。このとき反応率を単純平均し、反応が混合後も式(8)に従うと仮定すると、射出中の材料の反応率は次式に従うことが示される。

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = -\frac{\chi}{t} + K(1-\chi)^n \exp\left(-\frac{T_2}{T}\right) \quad (7)$$

$$T(t) = \Delta T_{ad} \cdot \chi + T(0) \quad (8)$$

Table IV の材料パラメータを用いて、 $T(0)=29^\circ\text{C}$ として式(7)、(8)より射出終了時間 $t=0.88\text{s}$ での材料温度を計算すると $T=35.3^\circ\text{C}$ となる。そこで、温度が 35.3°C にて計算値と実測値とが一致するように Fig. 9 を作図した。

4. 結 語

本研究では、ウレタンの反応機構の解明および粘度の温度・反応率依存性の測定を目的として RIM 用レオメータを開発し、非発泡系ウレタン材料の断熱反応における温度・粘度測定を実施した。最小二乗法により決定した粘度式および反応速度式における材料パラメータを用いて行った断熱反応のシミュレーションの結果は、実測値とよく一致した。この結果、本レオメータにより RIM 材料の成形性を定量的に評価でき、ポリウレタンの RIM 過程を解析する CAE システムで必要な材料特性値を測定することができた。

また、RIM 材料の1次元熱伝導解析プログラムを開発し、決定した材料パラメータを用いてウレタン材料の1次元熱伝導計算を実施したところ、計算値と実測値とは良く一致した。

(年会にて一部発表済み)

発表年月日：平成元年5月18日

講演会名：日本レオロジー学会 第16年会

文 献

- 1) Becker, W.E., "Reaction Injection Molding", W.E. Becker ed., (1979), Van Nostrand Reinhold, New York, Ch. 1.
- 2) Castro, J.M., and C.W. Macosko, *AIChE J.*, **28**, 250 (1982).
- 3) Castro, J.M., S.D. Lipshitz, and C.W. Macosko, *AIChE J.*, **28**, 973 (1982).
- 4) Estevez, S.R., and J.M. Castro, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 428 (1984).
- 5) Lekakou, C.N., and S.M. Richardson, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1264 (1986).
- 6) Manas-Zloczower, I., J.W. Blake, and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1229 (1987).
- 7) Lack, C.D., and C.A. Silebi, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 434 (1988).
- 8) Vespoli, N.P., L.M. Alberino, A.A. Peterson, and J.H. Ewen, *J. Elast. Plast.*, **18**, 159 (1986).
- 9) Manzione, L.T., and J.S. Osinski, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 576 (1983).
- 10) Kim, D.H., and S.C. Kim, *Polym. Compos.*, **8**, 208 (1987).
- 11) Lipshitz, S.D., and C.W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2029 (1977).
- 12) Richter, E.B., and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 1012 (1978).
- 13) Steinle, E.C., F.E. Critchfield, J.M. Castro, and C.W. Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2317 (1980).
- 14) Pannone, M.C., and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 660 (1988).
- 15) Hsu, T.J., and L.J. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 955 (1988).
- 16) Broyer, E., and C.W. Macosko, *AIChE J.*, **22**, 268 (1976).
- 17) Lee, L.J., and C.W. Macosko, *Int. J. Heat Mass Trans.*, **23**, 1479 (1980).
- 18) Vespoli, N.P., and L.M. Alberino, *Polym. Proc. Eng.*, **3**, 127 (1985).
- 19) Lipshitz, S.D., and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 803 (1976).
- 20) Perry, S.J., J.M. Castro, and C.W. Macosko, *J. Rheology*, **29**, 19 (1985).
- 21) Biesenberger, J.A., R. Kumar, R. Garritano, and J.M. Starita, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 301 (1985).
- 22) Biesenberger, J.A., and R. Kumar, *Polym. Proc. Eng.*, **4**, 141 (1986).
- 23) Blake, J.W., W.P. Yang, R.D. Anderson, and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1236 (1987).
- 24) Castro, J.M., and C.W. Macosko, *SPE ANTEC Tech. Papers*, **26**, 434 (1980).