

高せん断レオメータを用いた溶融樹脂の粘度測定*

佐々木 英幸**、大道 渉***

射出成形機を改良した高せん断レオメータを用いて、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリアセタール(POM)、ポリカーボネート(PC)の $10^0 \sim 10^5$ に渡る広範なせん断速度における粘度測定を行った。LDPEは全てのせん断速度領域において擬塑性非ニュートン流動の粘度曲線を示した。POMは同様に擬塑性非ニュートン流動曲線を示すものの 10^4 以上の高せん断速度領域ではせん断応力が再び増加し粘度一定となる傾向を示した。PCは低せん断速度領域で極小値を持つ粘度曲線を示した。

キーワード：溶融粘度、射出成形、高せん断速度、レオメータ

Viscosity Measurement of Polymer Melts by High-shear Rheometer

SASAKI Hideyuki and DAIDO Wataru

Viscosity of low-density polyethylene (LDPE), polyacetal (POM) and polycarbonate (PC) were measured by high-shear capillary rheometer made by assembling an injection molding machine. LDPE had characteristics of hemiplasticity non-Newtonian flow in the range of shear rate $10^0 \sim 10^5$. POM had characteristics of hemiplasticity non-Newtonian flow in the range of shear rate $10^0 \sim 10^5$ and exhibited constancy of viscosity in the shear rate of 10^4 or more. PC showed the viscosity curves with a minimum value in the low shear rate region.

keywords: viscosity, injection molding, high-shear rate, rheometer

1 緒言

コンピュータを応用した金型内樹脂流動解析(CAE)は、プラスチック製品や金型の高精度化、短納期化、低コスト化をはかる上で必要不可欠な手段となってきた。CAEで樹脂流動をシミュレーションすることにより成形品の良否を予測し金型の最適化が図られる。この解析で最も重要なのはシミュレーションのための近似式とその計算に使われる粘度パラメータである。特に近年の高速射出成形においては、高せん断速度領域の正確な樹脂粘度データが必要である。しかし、実際の射出成形時に到達すると考えられる 10^4 以上の高せん断速度領域における粘度データは皆無である。そこで本研究では、射出成形機を改良した細管流動式レオメータを用いて $10^0 \sim 10^5$ に渡る広範なせん断速度における溶融樹脂の粘度測定について検討した。

2 実験方法

2-1 装置

射出成形機を改良した細管流動式レオメータは東洋精機製作所(株)製のハイシェアカピログラフを用いた。本装置は電動式射出成形機の型締機構を無くし、シリンダーヘッドにキャピラリーと圧力センサーを取り付けたもの

である。その構造を図1に示す。通常の射出成形と同様にホッパーから投入された樹脂ペレットはシリンダー中のスクリュの回転により前方(キャピラリー側)に送られ、同時にシリンダーに巻かれたヒーターにより加熱溶融される。スクリュは回転と同時に後退しシリンダー先端部に溶融樹脂が一定量溜まったところで前進し樹脂を押し出す(射出する)。溶融樹脂はキャピラリーを通して流出し、圧力がセンサーにより測定される。

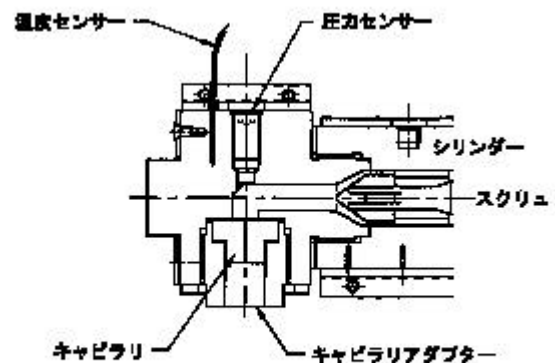


図1 ハイシェアカピログラフのシリンダーヘッド部分の構造

* 射出成形技術の高度化に関する研究(第1報)

** 化学部

*** (株)トーノ精密

このとき、見かけの粘度 a 、見かけのせん断応力 a 、見かけのせん断速度 a は以下のように算出される。

$$a = a / a \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$$

$$a = 4Q / r^3$$

$$a = Pr / 2L$$

$$Q = dS$$

P:樹脂圧力 (Pa)

r:キャピラリ半径 (m)

L:キャピラリ長さ (m)

S:射出速度 (シリンダー押出速度) (m/s)

d:シリンダー半径 (m)

シリンダ半径は12.5mm、スクリュストロークは80mmである。(スクリュがシリンダー先端に達した位置(熔融樹脂を出し切った位置)が0mm、スクリュが最も後退した位置(シリンダー先端に熔融樹脂を最も溜め込んだ位置)が80mmとなる。)

2 - 2 材料

低密度ポリエチレン樹脂(LDPE)は三井化学(株)製ミラソン12を、ポリアセタール樹脂(POM)はポリプラスチック製ジュラコンM90-02を、ポリカーボネート樹脂(PC)は帝人化成(株)製パンライトL-1250Yをそれぞれ所定の温度で12時間以上乾燥して用いた。

2 - 3 測定

LDPEは230、POMは200及び220、PCは300及び330で測定した。射出速度は0.01~150mm/sに設定した。粘度測定のためのキャピラリは、長さ(L)と径(D)の比(L/D)が40/2、20/1、10/0.5、15/1、10/1、5/1の6種類を用いた。これらのキャピラリと射出速度を組み合わせることにより、見かけのせん断速度で $6.25 \times 10 \sim 6 \times 10$ の領域の測定が可能となる。

2 - 4 樹脂温度の均一性とスクリュ回転数

天野はスクリュ回転数がシリンダリザーバー内の樹脂温度の均一性に影響を及ぼすことを述べている¹⁾。熔融樹脂の温度が均一であれば射出速度が一定のとき測定される樹脂圧力は一定となるはずである。そこで、樹脂温度の均一性を、樹脂圧力を測定することにより検討した。樹脂圧力はスクリュが70mm、55mm、40mm、25mm、10mmに到達したときの5ポイントで測定した。

図2~図4にスクリュ位置と樹脂圧力の関係を示す。LDPEとPOMはスクリュ及び回転数に関係なく圧力が一定である。このことは、熔融樹脂の温度が回転数に影響されずかつ均一であることを示す。一方、PCは回転数により圧力が大きく変化し70rpm以上の回転数でほぼ安定する。以上のことから回転数を70rpm一定として粘度測定を行った。

なお、このような回転数による樹脂温度あるいは圧力への影響は、実際の射出成形でもあることを留意すべきである。

3 実験結果及び考察

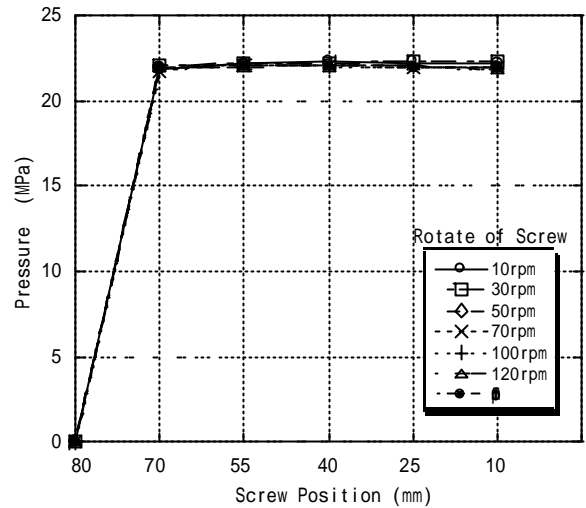


図2 スクリュ回転数及びスクリュ位置によるLDPEの圧力変化

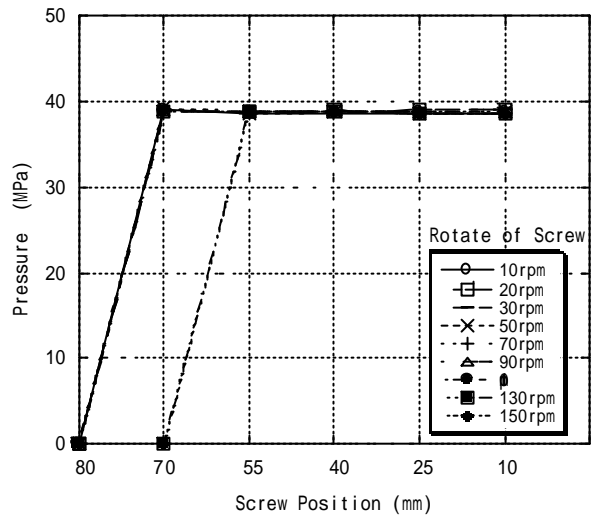


図3 スクリュ回転数及びスクリュ位置によるPOMの圧力変化

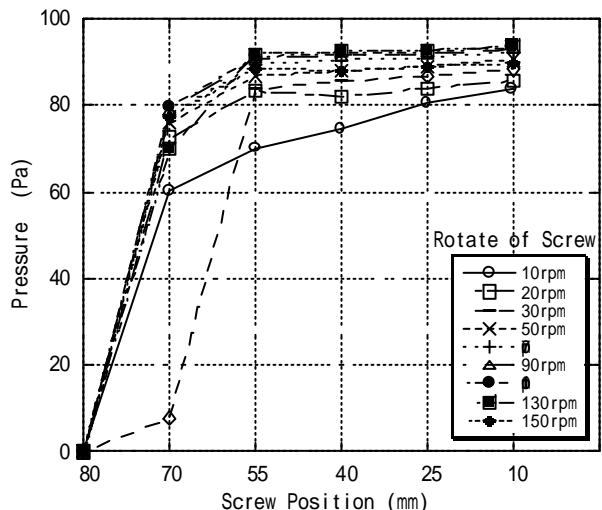


図4 スクリュ回転数及びスクリュ位置によるPCの圧力変化

3 - 1 見かけの粘度

図5~図7は、L/D=40/2、20/1、10/0.5の3種類のキャピラリを用いて測定したLDPE、POM、PCの見かけせん断応力と見かけ粘度を示す。長さ(L)と径(D)の比が同じ

高せん断レオメータを用いた溶融樹脂の粘度測定

で径が異なるキャピラリを用いることにより、樹脂の溶融粘度を安定的に測定可能か調べることができる。LDPE及びPOMは、3種類のキャピラリで測定した値が一つの曲線上に乗ってよく一致しており、滑り流動などの異常流動がないことを示している。また、POMでは粘度の温度依存性が小さい。これはPOMの粘性流動活性化エネルギーが6~8kcal/molと小さいため²⁾と考えられる。

一方、PCはせん断速度の低い領域において3種類のキャピラリで測定した値が一致しないところがある。また、最初に粘度が低下した後いったん増加し再び低下する変化を示す。これらはいずれも射出速度0.01~0.05mm/sでの結果であり、この領域で滑りなどの異常流動が発生する可能性があるが、あるいは樹脂の圧縮性にも起因する可能性もあり今後検討を要する。

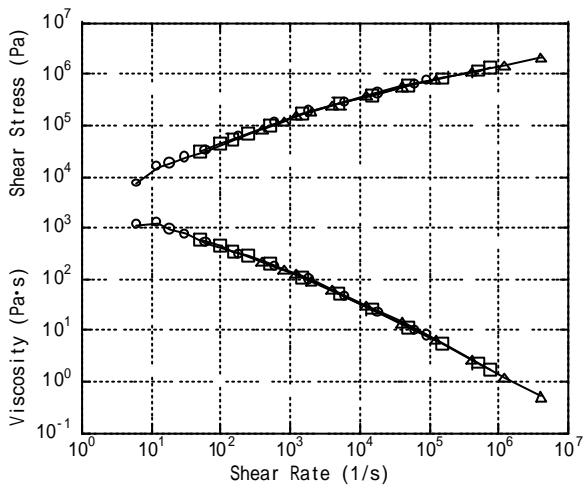


図5 LDPEの230 における見かけ粘度と見かけせん断応力
○ ; L/D = 40/2、 ; L/D = 20/1、 ; L/D = 10/0.5 (mm)

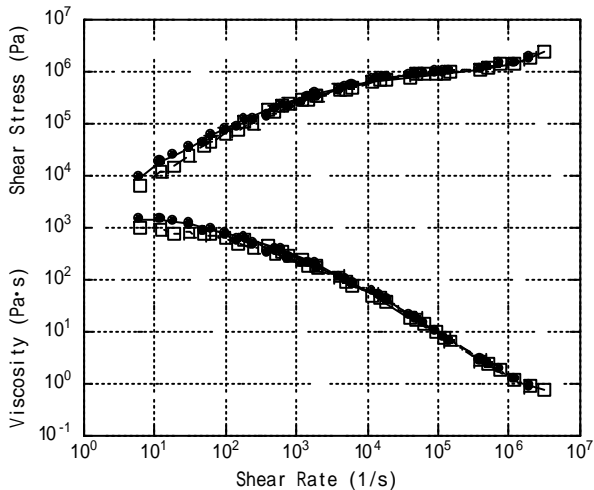


図6 200 及び220 におけるPOMの見かけ粘度及び見かけせん断応力
(L/D = 40/2、20/1、10/0.5で測定した値を重ね書き)
; 200、 ; 220

3 - 2 Bagley補正

キャピラリレオメータではシリンダーからキャピラリへの流動においてキャピラリ入り口部で流路の縮小部があり、出口部で大気開放される流路の形状変化がある。

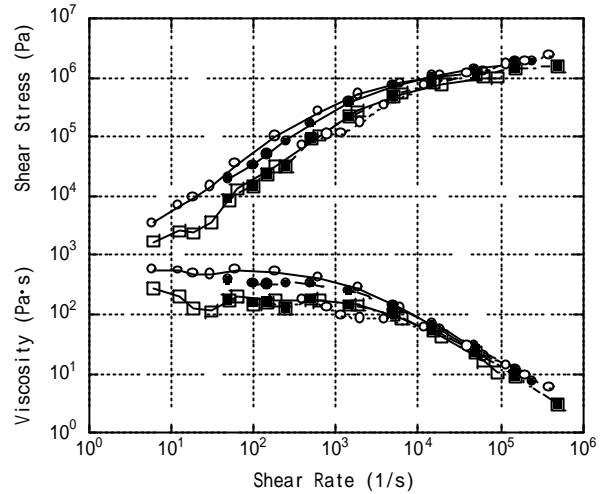


図7 300 及び330 におけるPCの見かけ粘度および見かけせん断応力
(L/D = 40/2、20/1、10/0.5で測定した値を重ね書き)
、 ; 300、 ; ; 330

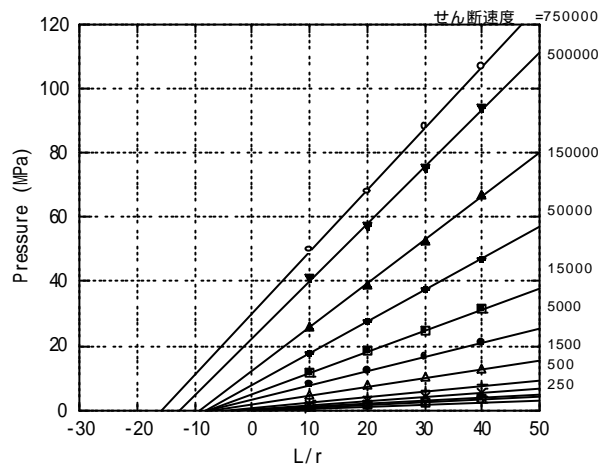


図8 230 におけるLDPEのBagleyプロット

これらの部分では圧力損失があるので、粘度測定時には補正が必要となる。

Bagleyによると同一せん断速度において次式が成立する³⁾。

$$c = P/2 \{L/r + \} = P_c/2(L/r)$$

$$P = P_c + P_e$$

c 補正せん断応力

末端補正係数

P_c ; キャピラリ内圧力損失

P_e ; 流入端圧力損失

ここで、rが同じでL/rの異なるキャピラリ数種類を用いてせん断速度を変えて樹脂圧力を測定し、横軸にL/rを縦軸に樹脂圧力をプロットすると、L/rが異なるキャピラリに対して直線関係が得られる(Bagleyプロット)。このとき、縦軸の切片が P_e を、横軸の切片が末端補正係数を示す。

図8~10には、LDPE、POM、PCのBagleyプロットを示す。LDPEとPOMでは高せん断速度においても直線関係が得られるが、PCでは高せん断速度で直線関係が崩れ、以

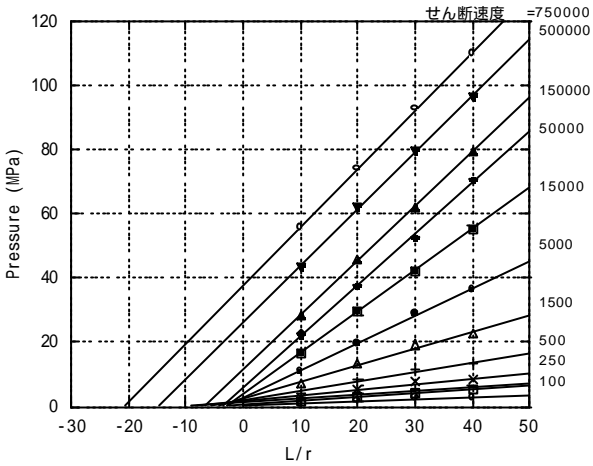


図9 220 におけるPOMのBagleyプロット

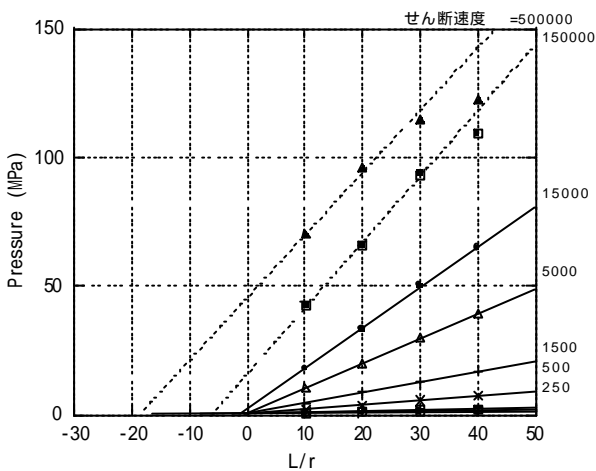


図10 330 におけるPCのBagleyプロット

降の補正に注意が必要である。

3 - 3 Rabinowitsch補正後の粘度

溶融樹脂の流動は一般に指数則あるいはべき法則に従う。このため、ニュートン流動と異なりせん断速度の補正が必要となる。これがRabinowitsch補正で、次式により補正せん断速度が導かれる⁴⁾。

$$c = a \{0.75 + 0.25(d \log a) / (d \log c)\}$$

ここで、 $(d \log a) / (d \log c)$ は $\log c$ を縦軸、 $\log a$ を横軸にプロットしたときのある限られた範囲での傾き $(d \log c / d \log a)$ の逆数である。

図10~12にはBagley補正によって得られた補正せん断応力を基にせん断速度を補正してプロットした粘度曲線を示す。どの樹脂でも見掛け粘度に比べ低粘度側に補正されている。

LDPEはせん断速度の全領域に渡って擬塑性非ニュートン流動の粘度曲線を示す。POMは同様に擬塑性非ニュートン流動曲線を示すものの 10^4 以上の高せん断速度領域で再びせん断応力が上昇し粘度が一定となる。PCは低せん断速度領域で極小値を持つ粘度曲線を示した。

これらの流動挙動の違いは樹脂の分子構造に由来すると考えられるが、詳細は不明であり今後さらに検討を要する。

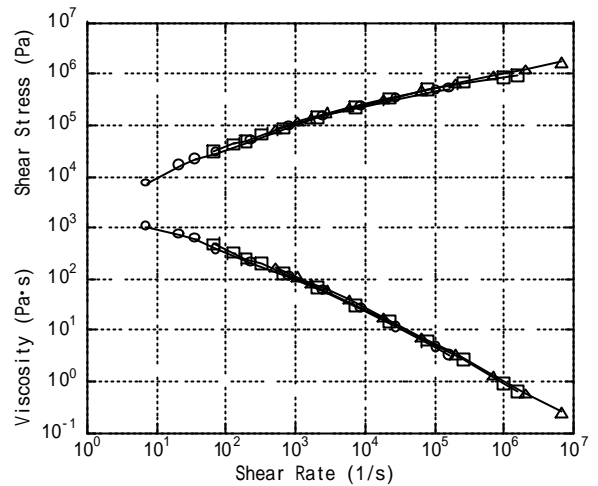


図11 230 におけるLDPEの補正せん断応力と補正粘度
○ ; L/D = 40/2、□ ; L/D = 20/1、△ ; L/D = 10/0.5 (mm)

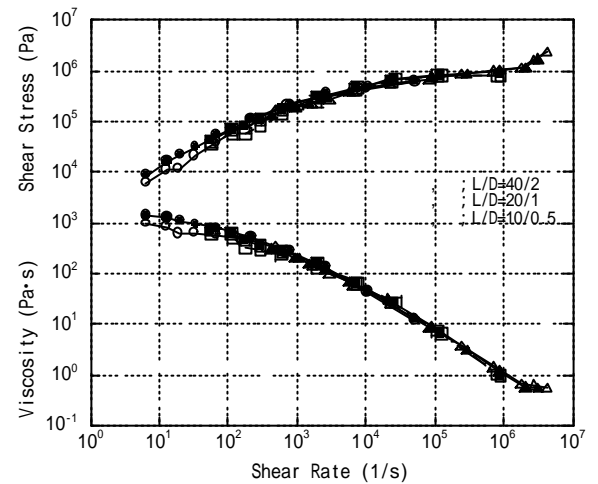


図12 200 及び220 におけるPOMの補正せん断応力及び補正粘度
(L/D = 40/2、20/1、10/0.5で測定した値を重ね書き)
○ ; 200、□ ; 220、△ ; 330

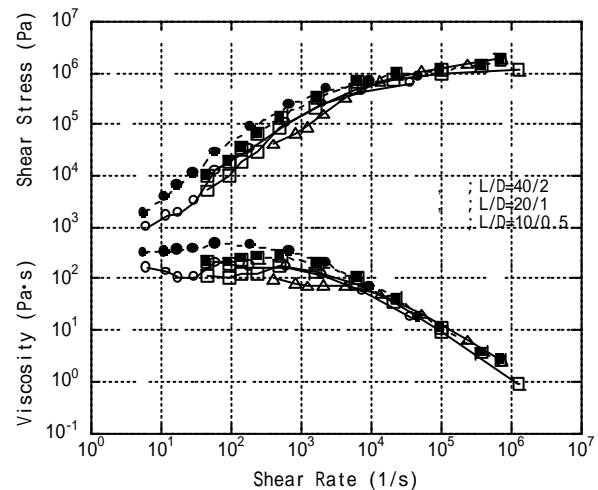


図13 300 及び330 におけるPCの補正せん断応力及び補正粘度
(L/D = 40/2、20/1、10/0.5で測定した値を重ね書き)
○ ; 300、□ ; 330

文 献

- 1) 天野修, 第1回射出成形討論会講演要旨集, 28(1992).
- 2) 佐々木, 瀬川, 坂下, 山崎, 田村, 岩手県工業試験場報告, 30, 39 (1989).
- 3) 高分子学会編, 'プラスチック加工の基礎', 工業調査会(1982)p.60
- 4) 高分子学会編, 'プラスチック加工の基礎', 工業調査会(1982)p.50