

プラスチック製品の用途は、情報家電、自動車、航空機、光学機器、医療機器、食料品包装など多岐にわたる。各種用途に応じて、射出、押出、圧縮などさまざまな成形方法によって原料に一次元、二次元、または三次元の成形加工が施される。製品の多機能化や高性能化など、ますます高まる要求に応えるため、レオロジーと成形加工に関する基礎的研究から成形用材料の最適化、繊維複合化、CAE解析、成形機械の精密化・高度化、またこれらの技術の複合化・一体化とシステム管理手法に至るまで、技術開発が進められている。本特集では、プラスチック成形加工技術の現状と課題について取り上げる。

(編集担当：田中俊輔)†

高分子の分子伸長と成形加工性

増淵 雄一

1. 成形加工に関するレオロジーは何か

溶けたプラスチックのレオロジー（流動物性）のうち、プラスチックの成形加工性に大きく影響するものがいくつか知られている¹⁾。重要な点は、想定する成形法によって、見るべきレオロジーが異なることである。

単純に考えれば、粘度が低いほど樹脂が流れやすく、成形性が良いように思われる。例えば射出成形のように金型に樹脂を流し込む場合を考えれば、粘度が低いほど型内を早く充填する。この考えに従えば、高分子は分子量が低いほど粘度が低いので、低分子量グレードほど成形性がよい。実際、射出成形グレードの樹脂は一般に分子量が低い（ただし固化した材料の機械物性が勘案される必要はある）。

しかし、樹脂の粘度を下げるのが成形性の向上につながる場合もある。上述の射出成形でいえば、単純に粘度が低い樹脂はバリが生じやすい。また、フィルムを成形する場合やブロー成形の場合のように、樹脂自身で形を保つ必要がある成形法の場合、樹脂が流れて成形中に破断すると成形ができない。このような成形に用いられるグレードは一般に分子量が高く粘度も高いが、粘度が高ければ成形性が良いかといえどそのような単純な関係にはない。



Polymer Elongation and Polymer Processing
Yuichi MASUBUCHI
1996年 名古屋大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士後期課程修了
現在 名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻 教授
連絡先：〒464-8603 名古屋市千種区不老町
E-mail mas@mp.pse.nagoya-u.ac.jp

2017年12月6日受理

後者においては、溶融樹脂が示す粘弾性、すなわち、液体でありながらも固体のように振る舞う性質、に注目する必要がある²⁾。溶融樹脂は風船を作ることができるチューインガムに似ており、素早く変形させるとゴムのように固体として振る舞い、上手くやれば風船を膨らますことができる。一方、ゆっくり変形させるとハチミツのように液体として振る舞い、例えば風船を作った後でも不定形にまとまる。フィルム成形やブロー成形ではまさに溶融樹脂で風船を作る作業をしているので、溶融樹脂には液体であっても適度な弾性が必要である。

本稿では以降、レオロジーのうちでも粘弾性、さらに粘弾性の中でも伸長粘度に着目して論を進める。

2. 伸長粘度とひずみ硬化

溶融樹脂の粘弾性を評価する方針には2つあり、一つは線形粘弾性の評価、もう一つは非線形粘弾性の評価である³⁾。

線形粘弾性とは、物質が平衡状態近傍で示す挙動であり、流動や変形には依存しないので、物質そのものを評価するために用いられる。測定結果は貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' の周波数依存性のグラフで示されることが多い。当該のグラフから作図によって粘弾性を特徴付ける様々な指標が得られる。これらの指標は成形加工性の評価の指標にも使われることがある。例えばゼロせん断粘度 η_0 は、物質の粘度指標である。しかし、成形加工性の評価には必ずしも適さない。

非線形粘弾性とは、物質が強い非平衡状態にあるときに

† Tanaka, S. 平成29, 30年度化工誌編集委員(4号特集主査)
関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科

示す挙動であり、物質の性質だけでなく、どのような流動／変形を与えるかによって大きく変化する。成形加工においては樹脂が非平衡状態になるような高速で大きな変形が与えられるため、線形粘弾性よりも非線形粘弾性を評価すべきである。

非線形粘弾性の評価のためには、本来は対象となる成形加工プロセスを再現するような流動／変形を樹脂に与える必要がある。しかし実際のプロセスは複雑な流動／変形場の組み合わせになっており、仮に再現できたとしても解析が困難になる。そこで、いくつかの加工プロセスにおいて重要と考えられる流動／変形場を端的に取り出して測定する試みが古くからおこなわれてきている。例えば、装置上比較的容易なため、大変形階段状せん断変形とスタートアップせん断流動下での測定は広くおこなわれている。これらの測定では試料に強いせん断変形／流動を与えるので、射出成形のような金型内の流動を評価するには向いている。

フィルム成形やブロー成形のように、金型ではなく樹脂自体で形を保つ必要がある成形プロセスの評価においては、伸長粘度測定が有効とされている。伸長変形にもいくつか方法があるが、以降、図1に示すような一軸伸長変形を対象とする。変形様式は固体の強度や弾性率を評価する伸長変形と同じであるが、液体として扱うため、変形量(ひずみ)の定義が異なる。すなわち、伸長前の試料の長さを L_0 、伸長後の長さを L とすると、伸長ひずみは $\varepsilon \equiv \ln(L/L_0)$ で定義する。また、伸長応力 σ_E の算出には、固体の場合は、伸長前の断面積を使うことが多いのに対して、液体の場合は変化が大きいので、伸長途中の各時刻での断面積 A を用いる。伸長粘度は、このようにして得られた σ_E と、 ε の時間微分である $\dot{\varepsilon}$ から、 $\eta_E \equiv \sigma_E / \dot{\varepsilon}$ で定義される。

一軸伸長粘度の測定例を図2に示す。上述した粘弾性により、粘度は時間とともに徐々に上昇し、最終的には一定値となる。粘度が上昇するのは、あたかもゴムのように変形量の増大によって応力が増すためである。十分に長時間が経過したのちには、ハチミツのように振る舞うので、粘度は時間によらない一定値となる。ひずみ速度が小さいとき、試料は平衡状態に近いので、線形粘弾性を示す。このとき粘度は(その時間変化も含めて)ひずみ速度に依存しない。この粘度の時間変化を、線形粘度成長曲線(Linear viscosity growth curve)と呼ぶ。一方、ひずみ速度が大きくなると、試料が非平衡状態になるため、粘度がひずみ速度に依存するようになり、非線形粘弾性となる。このとき、時間とともに粘度が上昇し、かつ線形粘度成長曲線よりも粘度が高くなる。この挙動を、変形が進むことで粘度が上昇するという意味で、ひずみ硬化(Strain hardening)と呼ぶ⁵⁾。

3. ひずみ硬化と成形性の関係

伸長粘度がひずみ硬化性を示す材料は、フィルム成形やブロー成形などでの成形性が良い場合が多い。例えばフィルム成形においてひずみ硬化する材料はフィルムの破断を

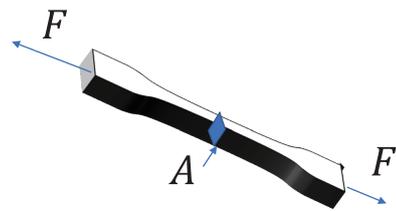


図1 一軸伸長変形概念図

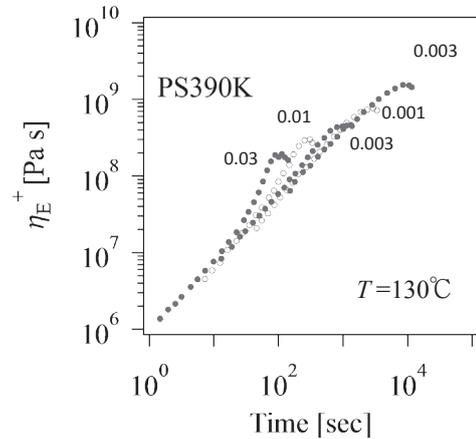


図2 単分散ポリスチレンメルト(分子量390 K)の伸長粘度の測定例⁴⁾。図中の数値はひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ (単位は sec^{-1})

防ぎプロセスを安定化させる。フィルム厚みにはプロセス途上でムラが生じる。ムラがある状態で引っ張ると、薄い場所に応力が集中して変形が進み、ムラが拡大してフィルムが破断する。ところがひずみ硬化性がある材料では、薄くなった場所(変形が進んだ場所)の粘度が高くなる。このため周囲の厚い場所(変形が進んでおらず粘度が低い場所)の変形が進み、破断に至らない。ひずみ硬化する材料はブロー成形や発泡成形もフィルム成形と同様の仕組みでプロセスを安定化させる。

ひずみ硬化する材料は射出成形におけるバリの発生も抑止する。バリは広いキャビティから金型間の隙間に樹脂が侵入して発生する。このような急縮小流動においては樹脂に伸長流動がかかる。ひずみ硬化する材料は(伸長されると粘度が高くなるので)伸長されづらい性質を持つ。このためバリの発生が抑止される。

ひずみ硬化すると成形性が悪くなる場合もある。半導体封止材のように、狭隘な箇所樹脂を流し込む成形を考え

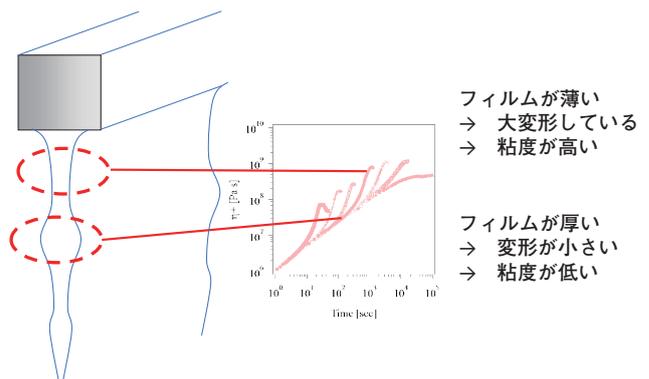


図3 フィルム成形とひずみ硬化

る。このとき樹脂は（上述のバリの生成の場合と同様に）伸長流動がかかる。ひずみ硬化する材料は伸長されづらいので流れ込まなくなり成形性が悪い。

4. ひずみ硬化と高分子の伸長

ひずみ硬化は樹脂を構成する高分子が伸長されると発生する。高分子は熔融状態では激しくブラウン運動している。このブラウン運動は、分子を等方的な糸まり状の状態に戻す力として作用する。また、分子を構成する原子間の相互作用により、分子が運動する方向と逆方向に抵抗力（摩擦力）が発生する。この摩擦力によって流動場下では分子は伸ばされる。よってブラウン運動と流動のせめぎあいによって分子が伸びるかどうかが決まる。流動速度が低ければ分子は伸ばされずに糸まり状の形態にある。すなわち平衡状態の近傍にあるため、線形粘弾性を示す。流動速度が高ければ分子が伸ばされ、非平衡状態となるため、非線形粘弾性を示す。このように、分子が伸長した非平衡状態の発露の一つがひずみ硬化である。

分子が伸ばされればひずみ硬化を示すので、ひずみ硬化を起こすための要件は、分子が縮む速さよりも速く引っ張ることである。分子が縮む速さは、Rouse緩和時間 τ_R で規定される。伸長ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ に対して、 $\tau_R \dot{\epsilon} > 1$ のとき分子が伸ばされ、ひずみ硬化が観察される。従って、ひずみ硬化を起こすには、 $\tau_R \dot{\epsilon}$ を大きくすればよい。すなわち、1) プロセスの速度を上げる、2) 温度を下げる、3) 分子量を上げる、4) 分岐を導入する、5) ガラス転移温度が高い材料にする、6) 可塑剤を減らす、のような対応をすれば、線形粘度成長曲線に沿わない、ひずみ硬化が得られる。

ただし、ひずみ硬化の程度、すなわち、どのくらい線形粘度よりも高い粘度となるか、については、分子の構造による。例えば以下のようなことがわかっている。

分子量分布は広いほうがひずみ硬化が強い⁶⁾。理想的な系としては、比較的分子量が低いマトリックスに、10倍以上の分子量をもつ高分子量成分が1%程度の微量入った系がある⁷⁾。このような系では、高分子量成分同士が独立に運動することにより、流動による配向と伸長の増加が同時に起きる⁸⁾。高分子量成分の濃度を上げてしまうと互いにかみあう。こうなると分子配向が増加したのちに伸長が増加するので、ひずみ硬化が強くなる。

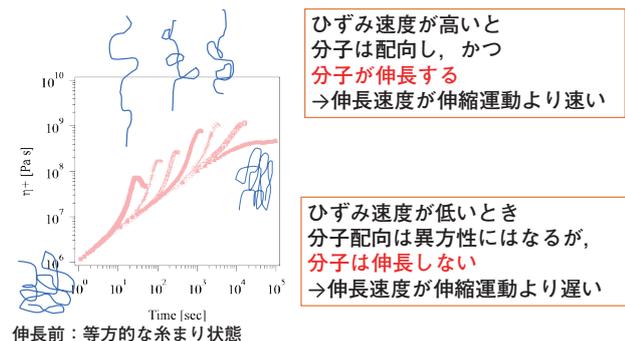


図4 ひずみ硬化と分子伸長の関係

長鎖分岐があるとひずみ硬化が強い⁶⁾。例えば低密度ポリエチレンは包装材やゴミ袋、いわゆるプチプチと呼ばれる緩衝材に使われているが、多数の長鎖分岐を持つために強いひずみ硬化性を示し、当該製品の成形に向いている。分岐点に挟まれた部分鎖は、流動の下で伸長と配向が同時に増加する⁹⁾。これがひずみ硬化を強くする。

アイオノマーのように疑似架橋として働く部位があると強いひずみ硬化を示す¹⁰⁾。この機構は分岐点をもつ場合と同じである。すなわち、疑似架橋点に挟まれた部分鎖は、流動の下で伸長と配向が同時に増加する。

濃厚溶液のほうがメルトよりもひずみ硬化が強い¹¹⁾。この理由は、メルトでは分子の配向により伸長流動下で分子摩擦の低下が発生するためである¹²⁾。溶液では伸長流動下でも摩擦は変化しない。

固体フィラーが入るとひずみ硬化は弱められ、むしろひずみ軟化を示す^{13,14)}。特に繊維のように異方性が強いフィラーが入るとひずみ軟化が見られるようになる。粒子により流動が乱され、分子が伸ばされづらくなるためと考えられているが、上述の摩擦低下にも関係する可能性がある。ブロックポリマーや非相容ポリマーブレンドの場合もひずみ硬化しないか、弱い場合があるが、これも二相の粘度の違いにより変形場が乱されるためと考えられている。

5. おわりに

伸長粘度を媒介として、成形加工と分子伸長の関係を述べた。伸長粘度が重要なのは主にフィルム成形、ブロー成形、発泡成形のように樹脂がそれ自体で形を保つ必要があるプロセスである。伸長粘度が示すひずみ硬化性の有無や強度がそれらの成形における安定性を左右する。ひずみ硬化が起きるのは分子が流動場によって伸ばされるときであるから、分子運動を遅くするか流動を早くすればひずみ硬化を発生させられる。分子運動を遅くするには、温度を下げる、分子量を上げる、分岐を持たせる、などをすればよい。また、ひずみ硬化が起きる条件とは別に、ひずみ硬化の程度を決める種々の条件が知られている。すなわち、分子量分布が広いこと、長鎖分岐があること、溶媒が多いこと、疑似架橋すること、これらはいずれもひずみ硬化を高める。逆に固体微粒子の導入やマイクロ相分離がある系ではひずみ硬化が弱められ、場合によってはひずみ軟化する。

参考文献

- 1) Tadmor, Z. and C. G. Gogos : Principles of Polymer Processing, 2nd ed., Wiley, NY, US(2006)
- 2) 増潤雄一：おもしろレオロジー，技術評論社(2010)
- 3) 日本レオロジー学会：講座・レオロジー，高分子刊行会(1992)
- 4) Bach, A. et al. : *Macromolecules*, **36**, 5174-5179 (2003)
- 5) Koyama, K. and O. Ishizuka : *Sen'i Gakkaishi*, **36**, T472-478 (1980)
- 6) Münstedt, H. and H. M. Laun : *Rheol. Acta*, **20**, 211-221 (1981)
- 7) Minegishi, A. et al. : *Nihon Reorogi Gakkaishi*, **25**, 215-216 (1997)
- 8) Takeda, K. et al. : *AMSES*, **2**, 11 (2015)
- 9) Masubuchi, Y. et al. : *Macromolecules*, **47**, 3511-3519 (2014)
- 10) Nishioka, A. et al. : *Polymer*, **42**, 7907-7910 (2001)
- 11) Costanzo, S. et al. : *Macromolecules*, **49**, 3925-3935 (2016)
- 12) Yaoita, T. et al. : *Macromolecules*, **45**, 2773-2782 (2012)
- 13) Takahashi, T. et al. : *Polymer Composites*, **20**, 357-366 (1999)
- 14) Uematsu, H. et al. : *Rheol. Acta*, **50**, 433-439 (2011)