

Rheometers

レオロジー分析によるプロセス条件の最適化とプラスチックの最終製品要件の確保

著者

Fabian Meyer, Senior Rheology
Application Specialist

Nate Crawford, Rheology
Applications Specialist

キーワード

ポリマー、メルト、粘弾性、分子量、
プロセス、DMTA、拡張試験

はじめに

プラスチックは、幅広い用途やさまざまな製品に使用されるポリマー材料です。通常、これらを製造するために、ポリマーは一熔融状態の高温で加工されます。これらの溶融物がどのように変形し、流れるかを理解することは、それらを効果的に処理し、私たちがすぐに使用できる最終製品に変える方法を知るための鍵となります。化学構造と高分子量により、ポリマーメルトは複雑な流動と変形挙動を示します。これらは粘弾性材料とみなされ、粘性（液体状）と弾性（固体状）の両方の特性を示します。ポリマー材料の粘弾性特性についての十分な知識は、処方やブレンドの最適化など特定の材料の特性にプロセスを適応させたりするためには不可欠です。ポリマーメルトの分子構造と試験または加工条件によって、どの挙動が支配的になるか（粘性または弾性）が決まります。弾性が高すぎると、一般的な多くの処理ステップ中に流れの異常や望まない影響が発生する可能性があります¹。一例としては押出機の狭いダイから出る溶融ストリームの膨潤が挙げられます。ポリマー流体の弾性特性によって引き起こされる流れの異常について他の例を図1に示します。



図1. 粘弾性ポリマー流体の典型的な流れ異常

すると、これらの包括的な特性の調査が可能になります。このレポートは、回転式レオメーターで実行できるさまざまなレオロジー試験の概要を示し、得られた結果がさまざまな加工条件や最終製品の特性にどのように関連するかについて説明することを目的としています。

キャピラリー粘度計とメルトフローインデクサーは、ポリマーの熔融粘度を測定するためによく使用されます。ただし、これらの機器は、試験されたサンプルの粘弾性特性に関する情報を提供しません。

一方、小さな振動振幅でレオロジー試験を実行できる回転式レオメーターを使用す

回転試験と振動試験—コックス・メルツ則

レオロジーは、ポリマーのさまざまな物理的状態における機械的特性を分析するための優れた手法であることが証明されています。ポリマー材料のレオロジー挙動を完全に特徴付けるために、さまざまな試験方法があります。定常せん断速度試験では、希薄および半希薄ポリマー溶液の非ニュートン粘度を測定できますが、ポリマーメルト（および固体）の望ましい試験方法は、振動せん断変形です。これは、弾性が高く、回転レオメーターで大きな変形にさらされた場合に結果としてエッジ破損が発生するためです。コックス・メルツ則によれば、角周波数 (ω) に対してプロットされた周波数依存測定から導出された複素粘度 (η^*) は、せん断速度に対してプロットされた回転試験からの定常せん断粘度とほぼ同一と考えられています²。コックス・メルツ則は、多くのポリマーメルトおよびポリマー溶液に有効な経験則です。図2は、回転モードと振動モードでのレオロジー試験から得られた粘度データの比較を示しています。

ニュートン（ゼロせん断粘度）プラトーの終わりに達し、粘度が低下し始めると、せん断粘度（赤色）は急激に低下し、連続的で滑らかな挙動を示していません。観察された低下は、二次流れ場によって引き起こされる測定ジオメトリーのエッジでのサンプル破損によるものです¹。一方、周波数依存測定（緑色）は、より広い周波数範囲にわたってよりなめらかなデータを示しています。周波数依存測定の測定データが改善されたのは、加えられた振動せん断の振幅が小さいためです。結果として、周波数依存を測定し、コックス・メルツ則を適用することが、ポリマー材料のせん断粘度データを取得するための良い方法となります。

線形粘弾性範囲の特定 - 歪依存測定

周波数依存測定から同等の粘度データを取得するには、適用される正弦波振動変形が比較的小さく、材料の線形粘弾性範囲 (LVR) 内の必要があります。この範囲では、材料の微細構造は変化しないため、貯蔵弾性率と損失弾性率（それぞれ G' と G'' ）または複素粘度などのレオロジー特性は一定であり、加えられた応力や変形に依存しません。臨界歪または応力値に達すると、材料の微細構造が変化し始め、レオロジーパラメーターが変化し始めます。

材料の線形粘弾性範囲は、歪依存測定を実行することによって決定します。一定の周波数で実行されるこの試験中に、レオメーターによって加えられる正弦波の変形または応力を徐々に増やします。図2は、190 °CでのLDPEの歪依存の結果を示しています。このLDPE溶融物の線形粘弾性範囲は、レオメーターのソフトウェアによって自動的に計算され、歪55%ほどになります。周波数、温度、または時間温度依存測定などの振動モードでのさらなる試験は、この臨界値を下回る歪で実行する必要があります（試験がLVRの外側を意図している場合を除く）。周波数依存測定をより広い周波数範囲（数桁）にわたって実行する場合は、選択した歪が周波数範囲全体にわたってLVR内にとどまることを確認するために、異なる周波数で複数の歪依存測定を実行することをお勧めします。

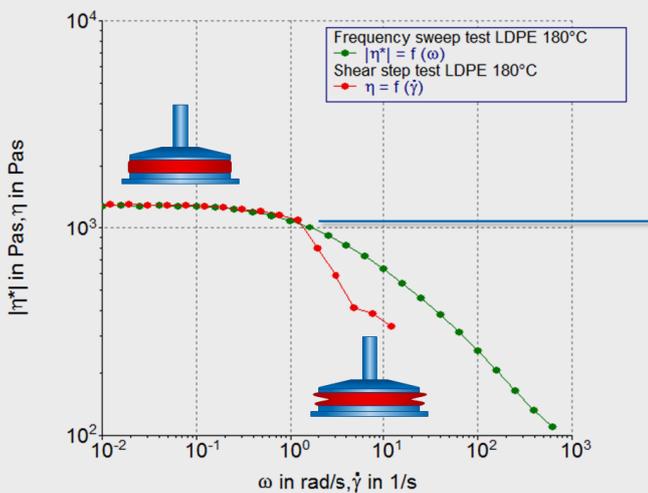


図2. 定常状態のせん断測定（色）と振動周波数依存測定（緑色）から得られた粘度データの比較

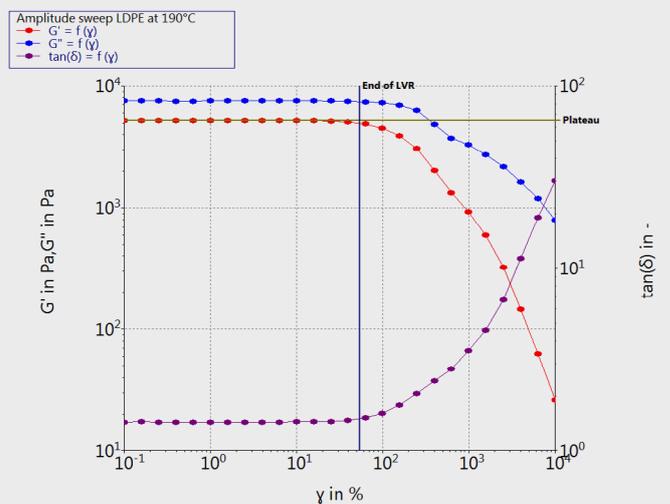


図3. LDPE溶融物を1 Hz 190 °Cで測定した際の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' および複素粘度 η^*

材料の粘弾性識別 - 周波数依存測定

振動モードでのレオロジー試験から得られる情報は多岐に渡ります。たとえば、周波数依存測定から得られた粘度データをコックス・メルツ則の利用により、せん断速度に依存する粘度を押し出成形や射出成形などの高せん断加工用途における材料の流動抵抗に定量化できます。一方、低周波数および低せん断データ（ゼロせん断粘度 η_0 ）は、以下に従ってポリマーメルトの重量平均分子量 (M_w) を計算するために使用できます：

$$\eta_0 = k \cdot M_w^{3.4} \quad (1)$$

ファクター k はポリマーの分子構造に依存します³。式 (1) は、直鎖構造を持ち、分子量が臨界値 (M_c) を超えるポリマーに当てはまります。図4は、ポリスチレン溶融物の典型的な粘度曲線と、一般的な加工用途に対応するせん断速度の範囲を示しています。

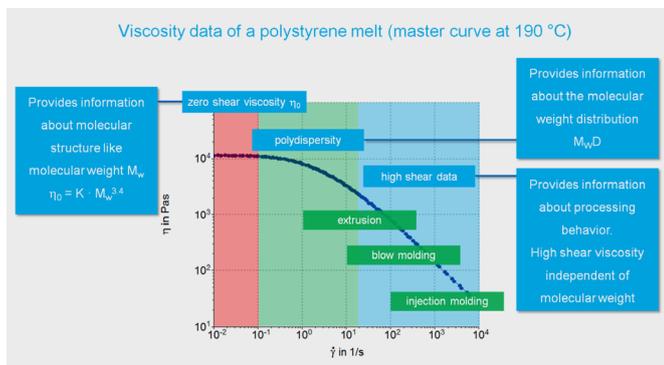


図4. ポリスチレン溶融物の粘度に対するせん断速度と一般的な用途

全体的な流動抵抗に関する情報に加えて、周波数依存データは、ポリマーの粘性および弾性特性の直接的な測定値も出力されます。これらは、異なる周波数および時間スケールで測定された貯蔵弾性率と損失弾性率（それぞれ G' と G'' ）によって表されます。データは材料の一般的な構造を明らかにし、分子量(M_w)と分子量分布 (MWD) の情報も提供します。従って、クロスポイントを含む狭い周波数範囲での繰り返し周波数依存測定を使用して、 M_w およびMWD の変化を引き起こす熱劣化を検出できます。図5は、同一のポリマー溶融物の M_w またはMWDが変化した場合において、クロスポイント ($G' = G''$) がどのようにシフトするかを示しています。

すでに述べたように、ポリマーメルトの弾性によって生じる流れの異常は、押し出などのポリマー加工用途において製品品質の低下につながる可能性があります。

図6は、異なるメルトフローインデックス (MFI) を持つポリエチレンサンプルの与えた周波数の関数としての貯蔵弾性率データの比較を示しています。3つのPEサンプルを、同じ条件下で16 mm平行二軸押し出機で処理しました。押し出機パレルの端で、溶融物を直径1 mm、L/比10の垂直ロッドキャピラリーダイに押し込みました。出てきたサンプルのダイスウェル効果をレーザーマイクロメーターで測定しました。MFIが最も高く（約20）最小の分子量をもつPEでは、0.5 mmのダイスウェルが見られ、合計ストランド直径は1.5 mmになります。図6に見られるように、ストランドは表面欠陥の兆候のない均一なストランドとして押し出し口から出てきました。

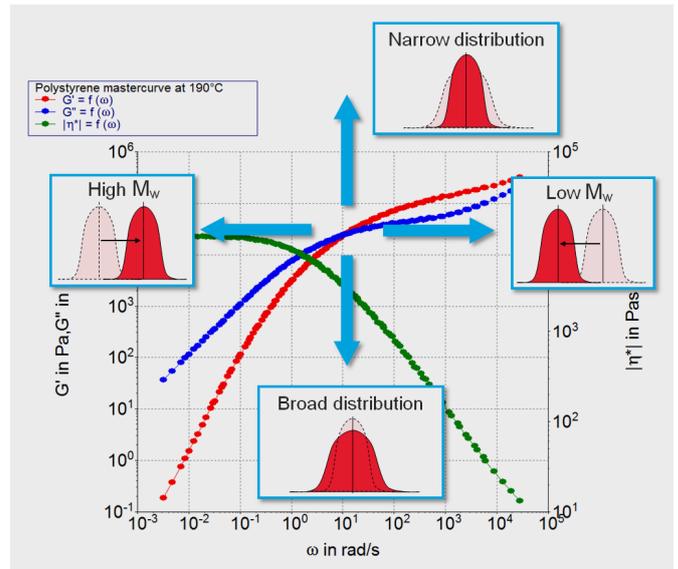


図5. 190 °Cで溶融したポリスチレンの角周波数 ω に対する貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、および複素粘度 η^*

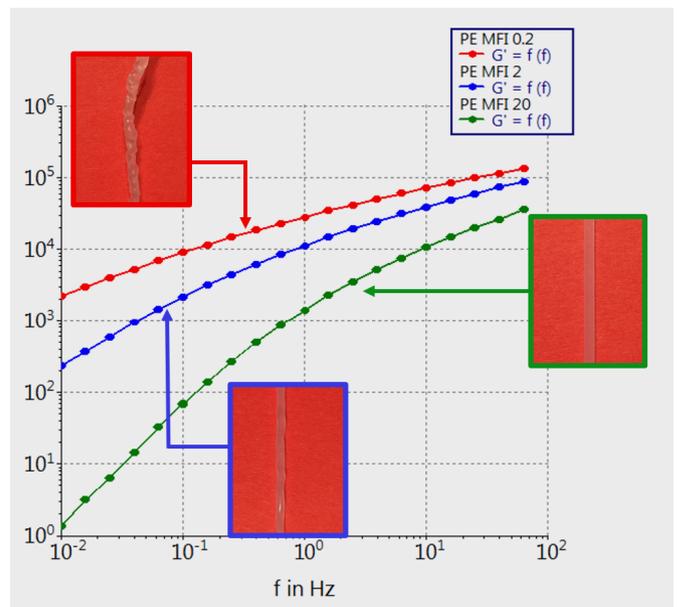


図6. 190 °Cで異なるMFIで溶融するポリエチレンの角周波数に対する貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' 画像は二軸押し出しプロセスで溶融物を使用して調整された押し出しストランドを示す

中程度の MFI (～2) のPEサンプルは、直径が変化する不均一な表面構造をすでに示していました。MFIが最も低く(約0.2)、分子量が最も高いPEサンプルは、他の2つのサンプルに使用したのと同じ条件下で押し出したところ、メルトフラクチャーの明らかな兆候を示しました。レオロジーデータを見ると、 G' で表されるように、3つのサンプルの弾性が明らかに異なることがわかります。特に最低周波数 (10^{-2} Hz) では、 G' の値が1桁以上異なります。

貯蔵弾性率は、高分子量によって取り込まれた弾性の非常に敏感な指標です。図7は、低分子量LDPEと、同じLDPEに高分子量PEを少量添加した2種類のブレンドについて、3回の周波数依存測定を行った結果の比較を示しています。低周波数領域では、 G' はこれら3つのサンプルで明らかな違いを示し、1 wt%のPE高分子量という少量でも検出できます。これらの小さな違いは、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) または同様の技術を実行して分子量分布を測定する場合には通常、目に見えませんが、キャピラリー粘度計を使用して測定したMFI 結果では、3つのサンプル間の差異は明らかになりませんでした。周波数依存測定から得られた貯蔵弾性率データは、ポリマー溶融物中の高分子量を示す最も敏感な指標です。たとえ少量の高分子量端数であっても、すでに流動異常を引き起こす可能性があり、最終的なポリマーランドの品質低下につながります。図5は、 10^{-2} rad/s未満から 10^4 rad/sを超える角周波数範囲にわたって取得されたレオロジーデータを示しています。このような広い範囲にわたるレオロジーデータを取得するには、複数の周波数依存測定が必要です。低周波数領域と高周波数領域は、時間の問題 (1周期の振動継続時間) とレオメーターの仕様 (最大限界周波数) によって制限されます。これらの制限を克服するために時間と温度の重ね合わせの原理を使用します。

測定範囲の拡大- 時間と温度の重ね合わせ原理

通常、2～4桁の周波数範囲であれば1回の周波数依存測定でカバーできます。データ範囲を超えてデータを取得するには、低周波数側と高周波数側で、時間温度重ね合わせ (TTS) 原理が適用できます。TTSは、温度と周波数 (時間) がポリマーメルトの粘弾性挙動に同様の影響を与えるという性質を利用したものです³。その結果、異なる温度で複数の周波数依存測定を実行することで広い範囲のデータを得られます。1つの温度データを基準温度として選択した後、マスターカーブを生成するために、他の温度のデータを基準温度曲線に向けてシフトさせます。TTS原理を使用すると、単一周波数依存測定と比較して、はるかに広い周波数範囲のレオロジーデータを取得することができます。TTSは多くのポリマーメルトやポリマーブレンドに対して機能しますが、通常は限られた温度範囲でのみ機能します⁴。

図8aは、異なる温度で実行されたいくつかの周波数依存測定の結果を示しています。次に、TTS原理が適用され、基準温度として 190 °C を選択しました。結果として得られるマスターカーブ (図8b) には、周波数がほぼ8桁にわたるデータとなっています。マスターカーブは3つの領域に分けられます。低周波数では、サンプルはニュートンフロー領域にあり、ポリマーメルトは主に粘性挙動を示します。ニュートンフロー領域では、材料の挙動は長い分子鎖の緩和プロセスによって支配されます。また、ニュートンフロー領域では、 G' と G'' は通常両対数プロットで2と1の傾きを持ちます。中程度の周波数では、 G' と G'' の間のクロスポイントで遷移が発生します。この範囲での粘弾性挙動は、ポリマーの分子量分布によって大きく左右します。最も高い周波数ではサンプルは主に弾性的に動作し、 G' が G'' よりも大きくなります。ここでの、ポリマーの挙動は、最も短いポリマー鎖の高速緩和運動によって支配されます。

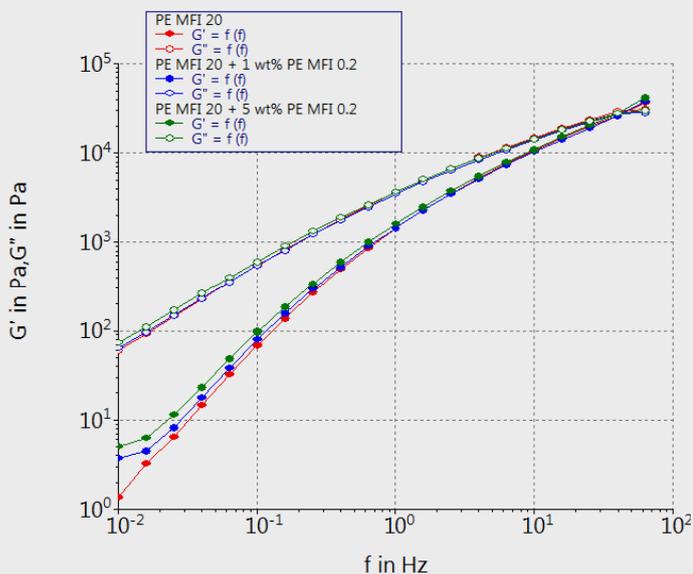


図7. 190 °Cでの低分子量ポリエチレン溶融物と2種類のポリエチレンブレンドの角周波数 ω に対する貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G''

さらに、広い周波数範囲に渡って取得された G' および G'' のデータを使用して、多くの熱可塑性ホモポリマーの分子量および分子量分布を計算できます。この計算を実行するには、テストされる周波数範囲に、低周波数のニュートンプラトー領域から高周波数プラトー領域の終わりまでのデータが含まれている必要があります。

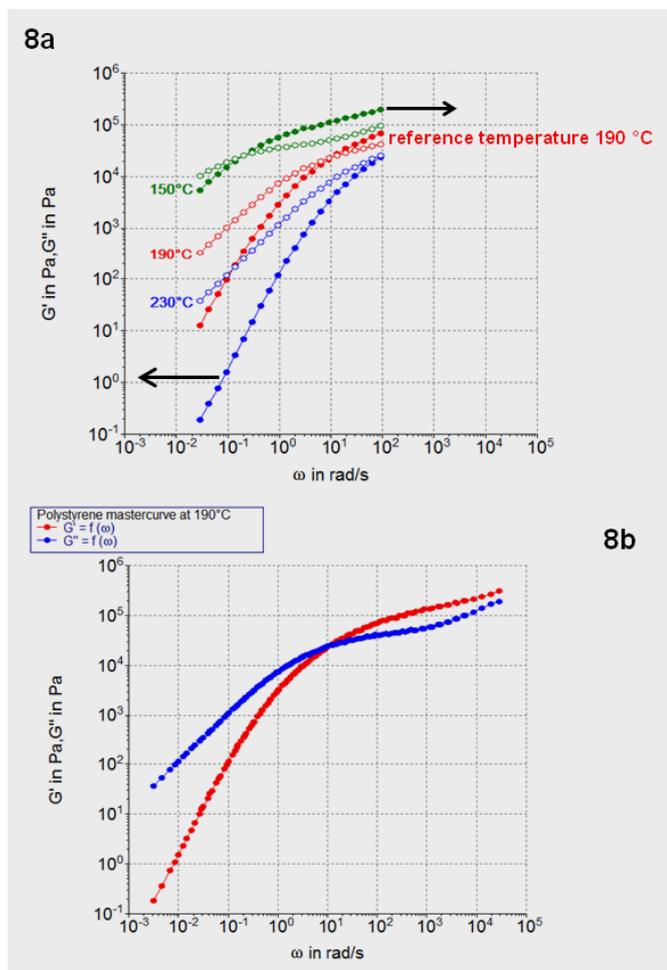


図8. 時間・温度・重ね合わせ原理のポリスチレン溶融物への応用

最終製品特性の調査 - 動的機械熱分析

回転式レオメーターは、固体長方形のポリマー試験片に対して動的機械熱分析 (DMTA) を測定することもできます。DMTA測定中、材料は温度が連続的に変化する間、機械的な振動にさらされます。得られたデータは、ポリマーマトリックス内でのガラス転移や熔融または結晶化の発生など、相転移を特定するために使用されます。さらに、DMTAを使用して、最終製品の性能を決定したり、剛性、脆さ、減衰、耐衝撃性など関連するアプリケーションの特性を調べたりすることができます。

図9は半結晶性ポリマーのポリエーテルエーテルケトン (PEEK) サンプルを使用したDMTA試験の例を示します。ガラス転移点以下から熔融温度付近まで測定が可能です。回転式レオメーター用の固体クランプツールを使用して行いました⁵。長方形

の試験片は実験室規模の射出成形システムを使用して作成しました⁶。レオロジー測定の場合、ガラス転移はさまざまな測定基準を使用して特定できます。最も一般的な表し方は損失弾性率 G'' の最大値を使用しますが、貯蔵弾性率 G' の初期減少または $\tan\delta$ の最大値 (G''/G') もガラス転移を示すために使用されることがあります。図9から分かるように、 G'' の最大値は広い遷移範囲の中央に位置していますが、 G' の減少の始まりは遷移の開始近くであり、 $\tan\delta$ の最大値は遷移の終わり近くにありま

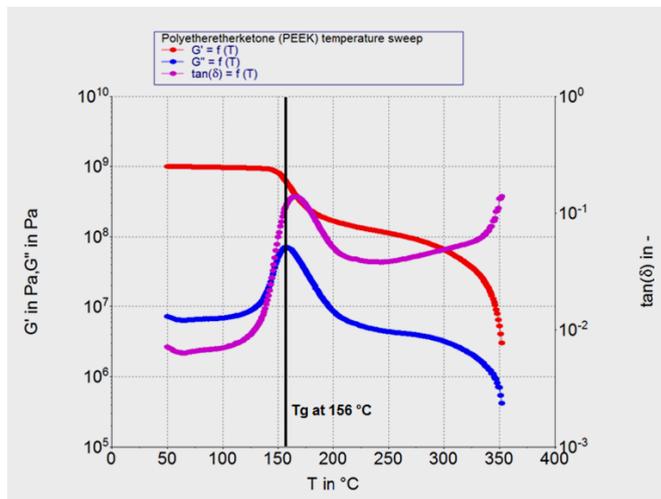


図9. ポリエーテルエーテルケトンの温度に対する貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、および $\tan\delta$

温度依存測定中のポリマーサンプルの一般的な挙動を図10に示します。すべての半結晶性ポリマーは、低温のガラス領域からゴム状のプラトーに移行し、最終的には高温で熔融状態になります。ガラス状の領域からゴム状の平坦部までの高さは、ポリマーの結晶化度によって異なります。ポリマー内部の結晶ドメインの割合が増加するにつれて、2つの領域間の段差の高さは減少します。

低分子量ポリマーはゴム状のプラトーを示しません。ガラス転移が完了すると、材料はソフトメルトとなり、温度の上昇とともに G' が減少します。架橋ポリマーは溶けません。代わりに、熱分解が起こるまでゴム状の状態を保ちます。

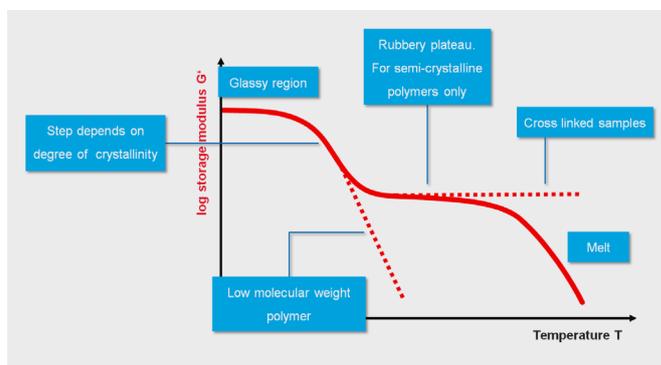


図10. DMTA 測定におけるポリマーサンプルの一般的な挙動

伸長測定

回転と振動に加えて、伸長はレオロジー的に調査できる3番目の主要なタイプの流動です。噴霧と容器充填は伸長流れが発生するプロセスの2つの例ですが、ポリマーメルトではあまり一般的ではありません。伸長流が発生し、ポリマーメルトとより密接に関連するプロセスの例としては、フィルムブロー、射出成形、フォーム押出、または繊維紡糸が挙げられます。図11は、2つの異なるポリエチレンサンプルの様々な伸長変形速度での伸長粘度を示しています。測定は、回転レオメーター用の測定治具 (SER) を使用して実行しました⁷。上部グラフのプロットは、非分岐高密度ポリエチレン (HDPE) サンプルの伸長挙動を示しています。このタイプの材料ではひずみ硬化は観察されませんでした。一方、下のグラフは、高度に分岐した低密度ポリエチレン (LDPE) サンプルで行った同じ実験の結果を示しています。比較のための赤色の曲線は、一軸延伸のトルートン比に従って3倍した過渡せん断粘度を示しています⁸。せん断粘度データは回転のステップ測定から取得したものです。直鎖状HDPEサンプルとは異なり、分岐LDPE サンプルの伸長挙動はせん断流で観察される挙動とは大きく異なりました。伸長測定中、LDPE サンプルは、特に高い変形速度でせん断硬化挙動を示しました。ひずみ硬化挙動は、フィルムブローや繊維紡糸などの多くのポリマー加工技術にとって有益です。したがって、ポリマー材料の伸長挙動をよく理解することは、最終製品の特性 (標準的な回転レオロジー測定では捉えられない挙動) を最適化するために非常に重要です。

まとめ

ポリマー材料の粘弾性特性を理解することは、処方やブレンドを最適化するだけでなく、特定の材料の特性にプロセスを適応させ、流れの異常によって引き起こされる問題を回避するために不可欠です。回転式レオメーターを用いたレオロジー試験は溶融状態から固体状態まで、またその中間のあらゆる状態におけるポリマーの粘弾性挙動を調べられます。得られたデータは、加工条件や最終製品の性能を最適化するためだけでなく、構造特性の関係を確立するためにも使用できます。これが、レオロジー試験が産業界だけでなく学術界でもポリマー流体の分析に一般的に使用されている理由です。

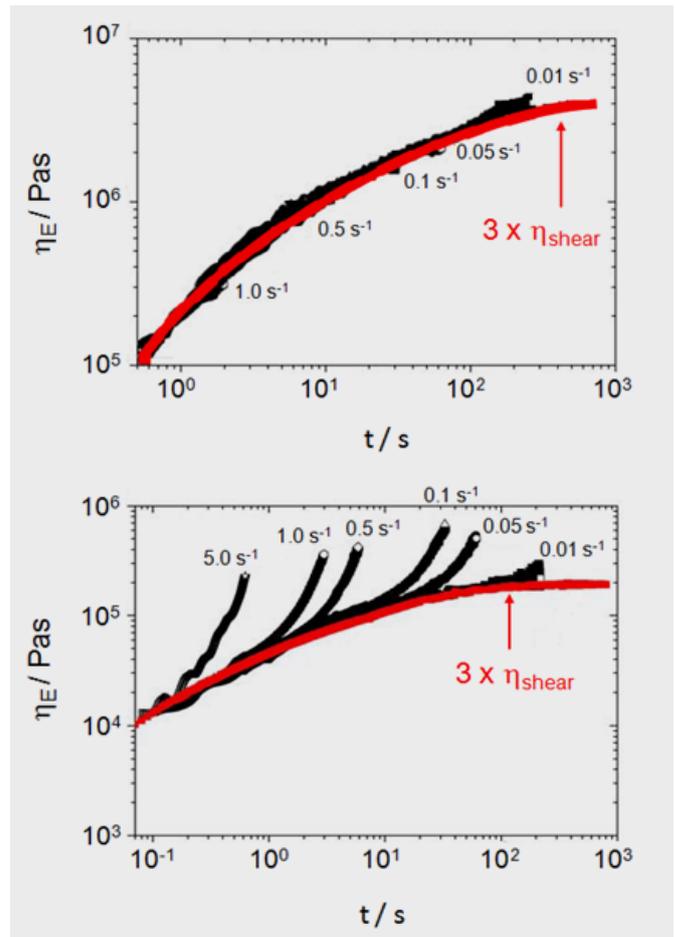


図11. 非分岐 HDPE (上) および高度に分岐したLDPE (下) のひずみ速度に対する伸長粘度。すべての測定は150 °Cで実行

参考文献

1. C.W. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*, Wiley-VCH; New York (1994).
2. W.P. Cox and E.H. Merz, *Journal of Polymer Science*, 28, 619 (1958).
3. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., John Wiley & Sons, N.Y. (1980).
4. J. Dealy, D. Plazek, *Time-Temperature Superposition – A Users Guide*, *Rheology Bulletin*, 78(2), (2009).
5. C. Küchenmeister-Lehrheuser, K. Oldörp, F. Meyer, *Solids clamping tool for Dynamic Mechanical Analysis (DMTA) with HAAKE MARS rheometers*, Thermo Fisher Scientific Product Information P004 (2021).
6. Thermo Scientific HAAKE MiniJet Pro, Thermo Fisher Scientific Specification Sheet (2014).
7. C. Küchenmeister-Lehrheuser, F. Meyer, *Sentmanat Extensional Rheometer (SER) for the Thermo Scientific HAAKE MARS Rheometers*, Thermo Fisher Scientific Product Information P019 (2023).
8. F. T. Trouton, *Proc. R. Soc. A77*, 426–440 (1906).

詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/rheometers

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2024 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc MC085-A24070B

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

お問い合わせはこちら thermofisher.com/contact

thermo scientific