

射出成形における導電性のin-situ計測を可能とするセンサー試作とナノカーボンの導電性発現メカニズムの解明

研究報告者 松本 紘宜

プロフィール



最終学歴 2018年3月
同志社大学大学院 理工学研究科,
機械工学専攻
博士後期課程 修了
専門分野 複合材料, プラスチック成形加工,
高分子レオロジー
学 位 博士(工学)
所属団体 学校法人 福岡大学 工学部 機械工学科
役 職 名 助教

今後の抱負

本研究では、射出成形過程におけるCNTネットワーク構造の変化を捉えるため、成形品の電気抵抗をその場測定可能なセンサーおよび測定システムを開発し、成形工程中の電気抵抗変化を実測することに成功した。今後は、本研究で明らかになったセンサー構造および測定手法に関する課題の解決を進め、測定精度および再現性のさらなる向上を図る予定である。さらに、成形条件と成形過程中の電気抵抗率変化の関係を体系的にデータとして蓄積することで、CNTネットワーク構造の変化に関する理解を深化させ、導電性高分子材料の成形プロセス高度化および成形現場への実装に貢献したいと考えている。さらに、本測定手法はCNTに限定されるものではなく、その他の導電性フィラーや、結晶性樹脂への展開も可能であり、複合材料一般における内部構造形成過程の理解に寄与すると考えている。

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は優れた導電性, 熱伝導性, 機械的特性を有し, 少量の CNT をプラスチックに添加することで, これらの特性をプラスチックへ付与することができる. 例えば, 導電性を利用した用途としては静電気放電 (ESD) 防止や電磁波干渉 (EMI) シールドが挙げられ, 熱伝導性を活かした放熱材料としての応用も期待されている.

このような機能性部材の成形法の一つとして射出成形法が挙げられる. 射出成形法は溶融樹脂を高速で金型のキャビティ内に充填し, 冷却・固化することで複雑形状の製品を成形できる成形法である. 金型内の樹脂流動は図 1 に示すファウンテンフローが支配的となり, その結果, 厚み方向あるいは流れ方向に不均一な組織構造が形成される. 射出成形条件の変更は, 成形品におけるスキン層の形成, 分子あるいは繊維配向状態, 結晶化挙動, 残留応力に影響を及ぼす¹⁾. これらの要因が CNT のネットワーク構造にも影響を及ぼすため, 成形品の導電性や熱伝導性が大きく変化することが経験的に知られている²⁾.

これまでの研究において, CNT の配向度を低下させる目的として, ①樹脂温度の上昇, ②射出速度の低下により, CNT 複合材料の導電性が向上することが報告されている³⁾. また, せん断流動の影響によりスキン層付近ではフィラーが枯渇し, コア層付近ではフィラー濃度が高くなるというマイグレーション現象も報告されている⁴⁾. さらに, Alig らは, 電極を備えたレオメーターを用いた研究により, 微小なせん断変形下ではネットワーク構造が一旦破壊され, 流動停止後に構造が再構築されることを示している⁵⁾.

射出成形の充填工程では, 溶融体はせん断流動および伸長流動による大変形を受け, その後保圧・冷却工程において, 固化されるまで変形緩和が生じると考えられる. しかしながら, 金型内の状態は直接観察が困難であり, 充填完了後から成形品取り出しに至るまでのネットワークの構造の変化を把握することは容易ではない. そこで, 本研究では金型内部でのネットワーク構造の理解を目的として, 金型内での成形品の電気抵抗をその場 (in-situ) で測定可能なセンサーの開発を行った. 本報告では, 新たにその場計測可能なセンサー構造について述べるとともに, そのセンサーを用いた電気抵抗測定結果に基づき, その有用性について検証をした内容について報告する.

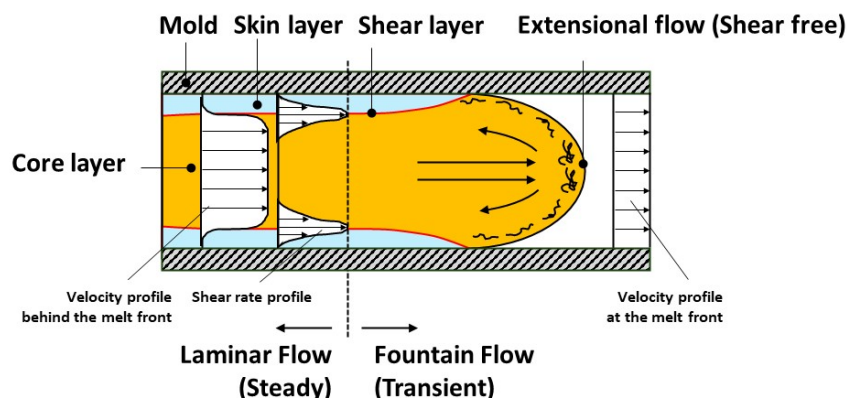


図 1 金型内の流れ場 (ファウンテンフロー)

2. センサーの概要

2. 1 測定システム

既存の金型に容易に設置可能なセンサー構造を検討するにあたり，本研究では成形品を突き出すエジェクタピンをセンサーとして利用する方式を採用した．エジェクタピン型センサーを用いることで，エジェクタプレートに配線逃がし加工を施すのみで配置が可能となり，金型への追加工を最小限に抑えることができる．エジェクタピンを利用した電気抵抗の測定方法としては，図2に示す2種類の方式が考えられる．図2(a)では，鋼材のエジェクタピン自体を電極として使用し，金型を絶縁材料とすることで成形品の電気抵抗を測定する方式である．一方，図2(b)は，エジェクタピン内部に電極を配置し，エジェクタピンと電極間に絶縁層を設けることで測定物の電気抵抗を測定する方式である．図2(a)の方式では，金型の一部を絶縁材料に置き換える必要があり，金型の複雑化や金型製作コストの増加にもつながる．一方，図2(b)の方式では既存の金型を変更する必要がないものの，直径数ミリのエジェクタスリーブ内に電極および絶縁層を配置する必要がある．以上の検討を踏まえ，本研究では図2(b)の測定システムを採用した．

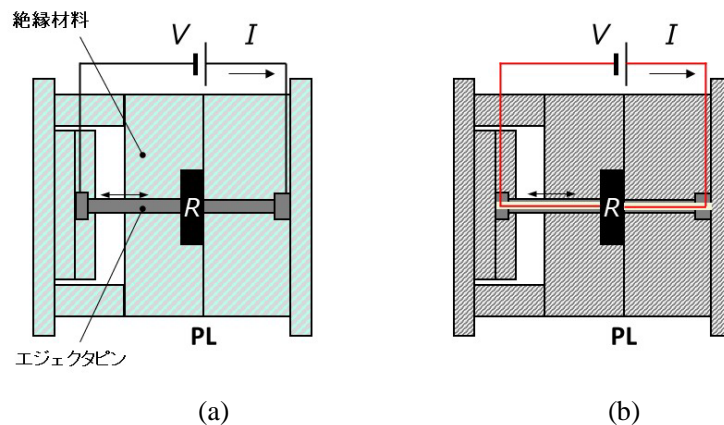


図2 エジェクタピン型電気抵抗測定センサーの測定システム：(a)金型を絶縁材料とする方法，(b)エジェクタピン内部に金型から絶縁された電極を挿入する方法

2. 2 センサーの構造

図2(b)の測定システムにおいて，センサー構造に求められる主な仕様は次の通りである：①型内圧 60MPa 程度に耐えうる絶縁層とエジェクタスリーブ間の十分な接着強度を有すること，②センサー先端部の絶縁層が約 300℃程度の樹脂温度に耐えうること，③成形過程において発生するヒケに追従できること．本研究では，これらの仕様を全てクリアすることはできなかったものの，図3に示すように，内部にバネ機構を有したコンタクトプローブの先端をエジェクタピン先端から突出させる構造を採用することで，構造的に③の成形品のヒ

ケに対応可能なセンサー構造とした。

次に、電極部の絶縁構造について検討した。本研究では、コンタクトプローブとレセプタクルを組み合わせた電極部を外径 $\phi 4 \text{ mm}$ および内径 $\phi 2.2 \text{ mm}$ のエジェクタスリーブから電氣的に絶縁するために、2種類の加工方法を検討した。1つ目は、融点が約 $340 \text{ }^\circ\text{C}$ のポリアーテルエーテルケトン (PEEK) を絶縁層として用いる方法である。板材の PEEK に対してマシニング加工することにより電極部挿入用の溝を形成し、その後円柱状に旋削加工した部材をスリーブに挿入し、接着剤で固定する。2つ目は、型に熱硬化性樹脂を流し込み硬化させることで、絶縁層の中心に電極が配置された部品を作製し、スリーブに挿入して接着する方法である。一つ目の手法では、加工対称が小さいためにワークの固定が困難であり加工精度を出すことが難しかったため、本研究では絶縁層に熱硬化性樹脂を採用した。

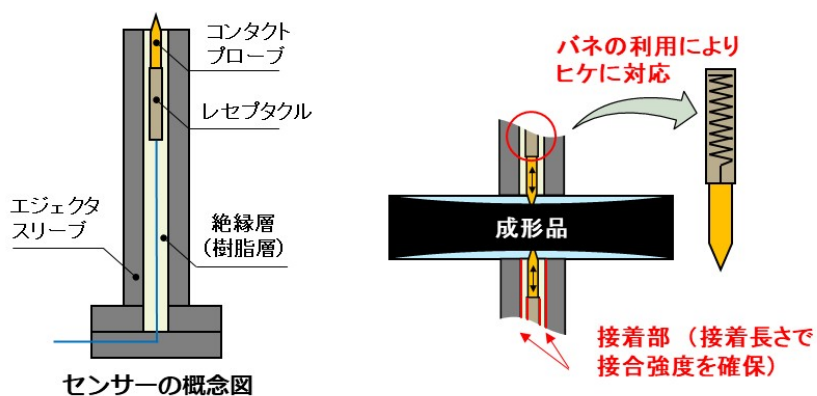


図 3 電気抵抗測定センサーの概念図および電極部の詳細⁶⁾

実際に加工したセンサーの測定部をデジタル顕微鏡により撮影した画像を図 4 に示す。図 4(a)はセンサーを上側から見た写真であり、電極が中央部に配置されエジェクタスリーブと電極が樹脂製の絶縁層により分離されていることがわかる。図 4(b)はセンサーの先端部を側面から観察した図であり、電極先端がスリーブから突出していることが分かる。図 4(c)はアイソメトリック図であり、突出量を測定したところ $636 \mu\text{m}$ であった。突き出した先端部は図 3 に示したようにバネで接続され可変する機構となっているため、電極先端部を押圧すると内側へ退避する機構となっている。接触抵抗を抑える上でスリーブ内に 2 本の電極を配置し、4 端子法による測定が理想的である、しかし、測定対象物の抵抗率が大きいため接触抵抗は無視できるとして、スリーブ内に 1 本の電極を挿入し、2 端子法を採用した。

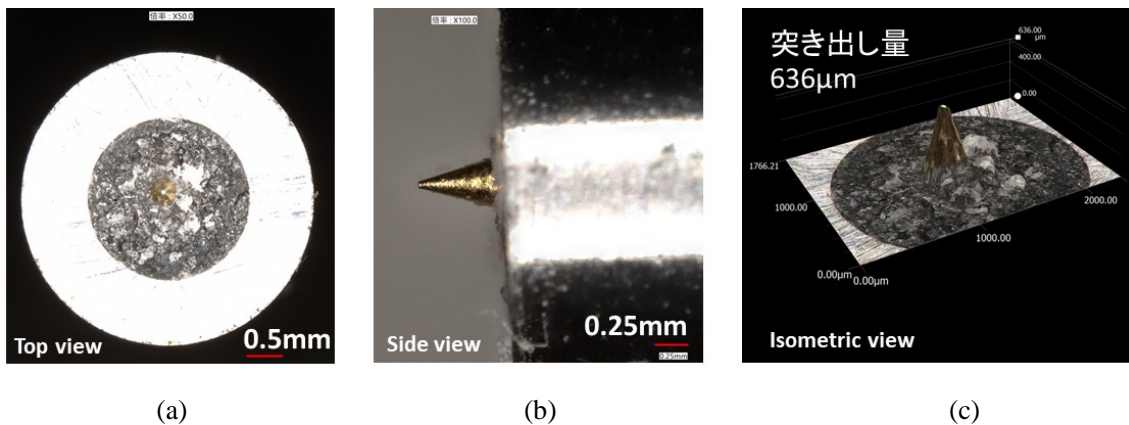


図4 絶縁層に熱硬化性樹脂を用いた電気抵抗測定センサーの顕微鏡観察図：(a)センサー先端部の上面、(b)センサー先端部の側面、(c)センサー先端部のアイソメトリック画像

2. 3 使用材料および測定方法

本研究では、冷却固化時の体積収縮が少ない非晶性樹脂であるポリカーボネート (PC) をマトリックスに用いた。添加する CNT は多層カーボンナノチューブであり、本研究では、CNT 濃度が 15 wt% の PC/CNT マスターバッチペレット (PLASTICYL™ PC1501, Nanocyl 社製) と PC (Iupilon™ H-3000R, 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社) をドライブレンドし、二軸押出機 (SBTN26-S2-60L, プラスチック工学研究所) を用いて CNT 濃度が 3 wt% のペレットを作製した。二軸押出機のスクリュ径 D は 26 mm であり、スクリュ長さ L は $60D$ である。混練条件として、バレル温度を $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、スクリュ回転数を 400 min^{-1} 、処理量を 10 kg/h とした。この時、混練時の比エネルギーは 0.169 kWh/kg 、樹脂温度は $313\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。二軸押出機により作製した CNT 濃度 3 wt% のペレットの体積抵抗率は $4.93 \times 10^2\ \Omega \cdot \text{cm}$ であった。この材料を射出成形用の材料に供した。

射出成形には、ファナック社製の FANUC ROBOSHOTS-2000i 50B を用いた。成形品は JIS K 7161 の A1 形のダンベル試験片とした。成形条件は、シリンダー温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保圧 1 段目 40 MPa (2 s)、保圧 2 段目 20 MPa (5 s)、冷却時間 25 s、型締力 300 kN 、金型温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ とし、他の条件設定については後述する。

金型については、本研究用に設計・試作し、カートリッジヒーターによる加熱と、温調器による水による冷却の両方を可能とし、PID 制御による冷却速度の制御や等温結晶化が可能である。また、成形機から得られる型位置、スクリュ位置、射出圧のアナログデータ以外に、金型内にセンサーを配置し、成形品中央部における樹脂温度および圧力値の測定も行えるようにした。また、電気抵抗の測定箇所は、試験片平行部の厚み方向 (厚み 4 mm) と、水平方向 (48 mm) の 2 か所とした。金型の断面図を図 5(a) に、試験片に対する測定位置についてそれぞれのセンサーの配置位置について図 5 に示す。電気抵抗の測定には、抵抗計 (抵抗計 RM3545A, 日置電機株式会社) を用いて抵抗値を測定した。測定できる抵抗値の最大値は $1.2 \times 10^6\ \Omega$ であり、この範囲で測定を実施する必要がある。抵抗値は測定距離に依存

して変化するため、次式を用いて体積抵抗率 ρ_V を算出した。

$$\rho_V = R_V \frac{S}{L} = R_V \frac{\pi d^2}{4t} \quad (1)$$

$$\rho_V = R_V \frac{S}{L} = R_V \frac{Wt}{L} \quad (2)$$

ここで、(1)式は厚み方向の体積抵抗率の式を表し、(2)式は流れ方向の体積抵抗率の式を表す。 R_V は測定された抵抗値を示し、 d は電極直径 (0.37 mm)、 t は試験片厚み (4 mm)、 W は試験片幅 (10 mm)、 L は測定距離 (48 mm) を示す。

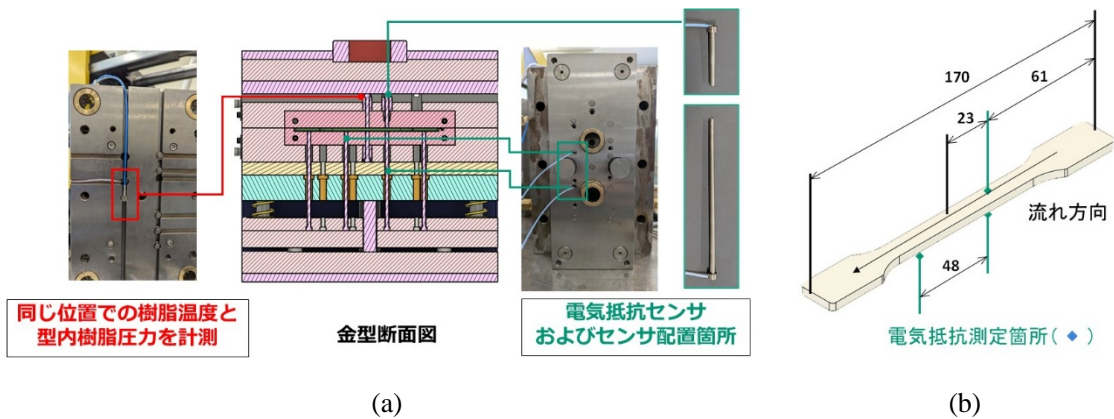


図5 電気抵抗センサーおよび樹脂温度・圧力センサーの配置箇所：
(a)金型断面図、(b)成形する試験片 (A1 形) に対する電気抵抗の測定位置

3. 実験結果および考察

成形実験を重ねる上で、センサーの耐圧が問題となり型内圧が 5 MPa を超えると破壊されることを確認したため、成形条件の設定にあたっては、型内圧が 5 MPa を超えないように速度/圧力切替位置を調整した。射出速度は可能な限り低速となるように 10 mm/s (流量 $5.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) を基準に射出速度を変更した。

図 6 に射出速度 10 mm/s で成形した際の 1 ショット分の成形データを示す。型が閉まり始める時点を 0 秒としている。時系列的にデータを見ると、充填開始後に厚み方向の抵抗値が低下し、その次に樹脂温度が上昇し、続いて、水平方向の抵抗値が低下した後、射出圧力の最大値を迎え保圧工程に移行していることが分かる。これは、センサーの配置位置の関係で、初めにメルトフロントが厚み方向の電気抵抗センサーを通過し、その後温度センサーを通過し、最後に水平方向の 2 点間で電気抵抗測定の測定回路が形成された結果である。厚み方向と流れ方向の抵抗値は保圧工程では変化は見られないが、冷却工程中の厚み方向の抵抗は測定不可となり ($1.5 \times 10^6 \Omega$ は測定不可を意味する)、流れ方向については一度抵抗が

増加した後に徐々に抵抗値が増加し、離型時に測定不可となった。離型直前まで流れ方向の抵抗値が測定できていたことから、センサー先端部に突き出た電極部は成形品のヒケにも対応して測定できていることを示唆していると考えられる。一方、充填直後はCNTが配向し、その後緩和して抵抗値が下がることを想定していたが、逆の傾向となった。抵抗値が増加した時点は冷却固化時であることから、体積収縮時のCNTネットワーク構造の変化であると推察されるが、そのメカニズム解明についてはさらなる検討が必要である。

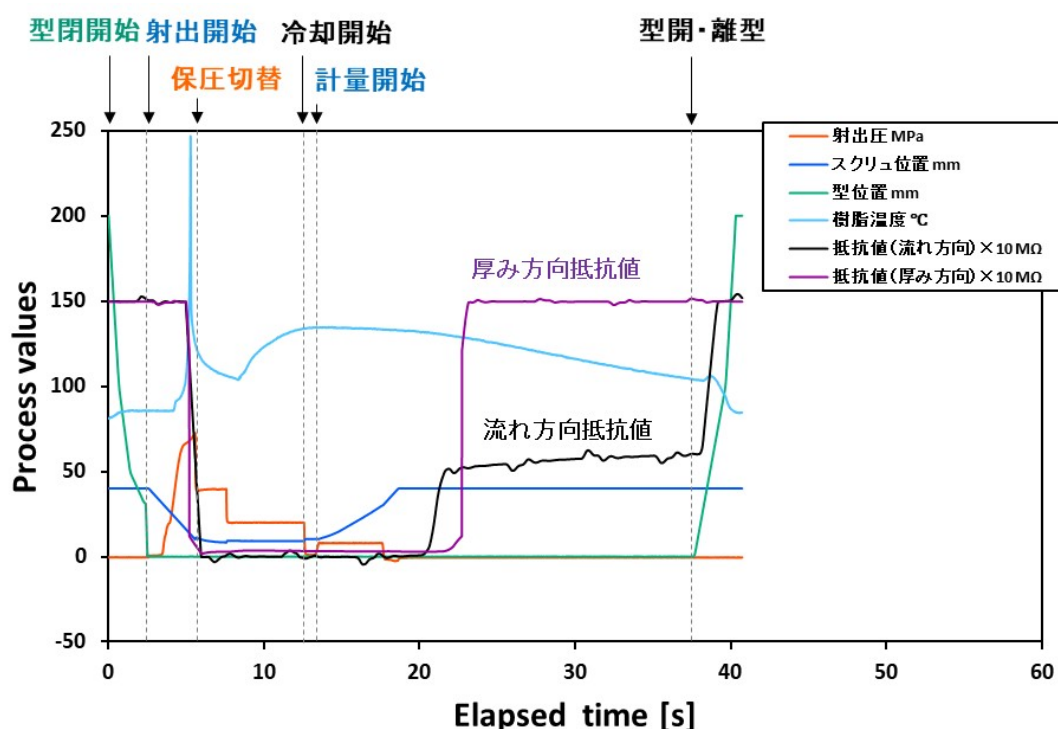


図 6 射出速度 10 mm/s で成形した際のプロセスチャート

また、射出速度を変更して厚み方向と流れ方向の電気抵抗測定を行った結果を図 7 に示す。厚み方向の電気抵抗値については、射出速度の増加に伴って増加する傾向が得られた。これは、射出速度の増加により CNT 配向が促進され、ネットワーク構造の破壊に起因するものと考えられる。一方、水平方向については、12 mm/s で抵抗値が増加したものの、厚み方向の抵抗値の変化と比較すると顕著な変化は見られない結果となった。離型後の試験片表面には電極先端部の接触痕が確認されたため、試験片の表面層ではなく、スキン層内部または、スキン層に近いコア層の抵抗値を測定している可能性がある。この点については、電極の突き出し長さの影響を検討する必要があると考えている。

さらに、式(1), (2)を用いて体積抵抗率に換算し、射出速度との関係を表したものを図 8 に示す。この結果より、射出速度の増加に伴って体積抵抗率は大きく増加し、水平方向と厚み方向で異なる値を示し、12 mm/s では水平方向と厚み方向の体積抵抗率の差がさらに大きく

なった。これは CNT の配向とネットワーク構造の変化に起因したものであると考えられ、本手法はセンサーの配置方向によって CNT の異方性についても評価できるものと考えられる。厚み方向と水平方向の抵抗率の値と大小関係については、厚み方向に対してどの位置での抵抗率を測定しているかに依存するため、今後内部組織観察も含めて考察を進めていく必要があると考えている。

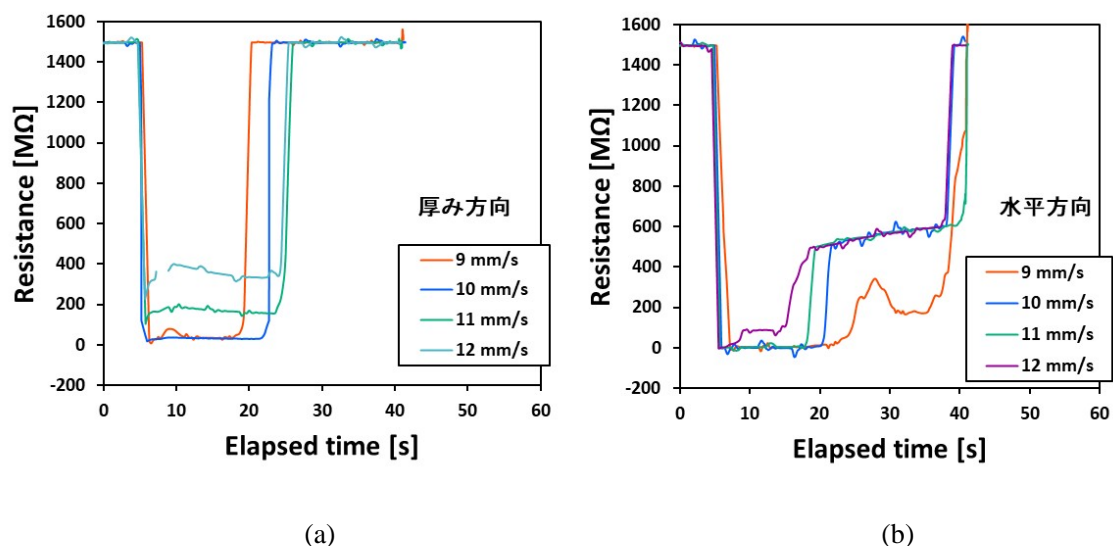


図7 各射出速度における抵抗値の変化：(a) 厚み方向の抵抗値，(b)水平方向の抵抗値

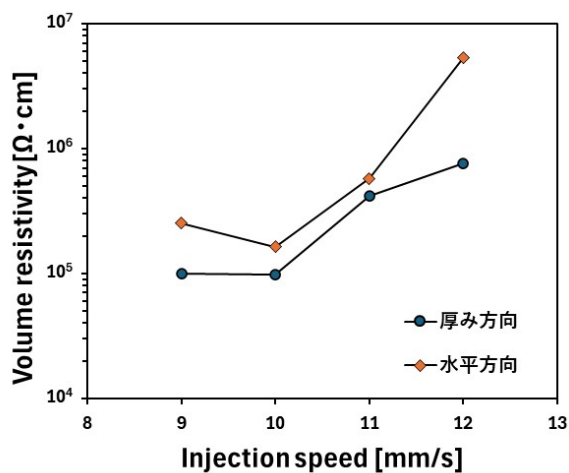


図8 射出速度と厚み方向および水平方向の体積抵抗率の関係

4. おわりに

本研究では、射出成形過程における CNT ネットワーク構造の変化に伴う体積抵抗率の変化を把握することを目的として、金型キャビティ内において成形品の電気抵抗を

その場 (in-situ) で測定可能なセンサーおよび測定システムの開発を行った。

開発したセンサーを用いて射出成形実験を実施した結果、充填・保圧・冷却といった一連の成形工程における電気抵抗の時系列変化を測定することに成功した。また、射出速度と体積抵抗率との関係を明らかにするとともに、流れ方向および厚み方向の電気抵抗を同時に測定することで、CNT ネットワーク構造の異方性を評価できる可能性を示した。一方で、本研究を通じて、センサーの絶縁部とエジェクタスリーブ間の接着強度、電極突出部が成形品表面に転写される問題、ならびに電極の突出長さが測定結果に影響を及ぼす可能性といった課題が明らかとなった。今後は、これらの課題に対する構造および材料面からの改良を進め、センサーの耐久性および測定信頼性の向上を図る必要がある。

現状では、所望の体積抵抗率を得るためには、成形後の成形品を用いたオフライン測定と成形条件へのフィードバックを繰り返す必要があり、オペレーターに大きな負担が生じている。本研究で開発したセンサーを用いることで、成形中にリアルタイムで電気抵抗率を確認することが可能となり、成形条件決定の効率化が期待される。将来的には、取得した測定データを機械学習などのデータ駆動型手法に適用することで、より高度かつ自動化された成形条件最適化への展開が可能になると考えられる。

謝辞

本研究は、公益財団法人三井金型振興財団による令和4年度研究助成(2年間)により実施されました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) G. Pötsch and W. Michaeli, Ch.5 Course of Process and Process Control in Injection Molding in Injection Molding: An introduction (2nd Ed.), Carl Hanser Verlag, pp.129-164, (2007).
- 2) C.Y. Lew, C. Dewaghe, and M. Claes, Ch.6 Injection Moulding of Polymer-Carbon Nanotube Composites in Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications (Ed. T. McNally and P. Pötschke), Woodhead publishing, pp.155-192, (2011).
- 3) D. Lelliger, D. Xu, A. Ahneiser, T. Skipa, I. Alig., Influence of the injection moulding conditions on the in-line measured electrical conductivity of polymer-carbon nanotube composites, Phys. Stat. Sol. (B), 245, 2268-2271, (2008).
- 4) C.-M. Hong, J. Kim, S.C. Jana, Shear-induced migration of conductive fillers in injection molding, Polym. Eng. Sci., 44, 2101-2109 (2004).
- 5) I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, and P. Pötschke, Destruction and formation of a carbon nanotube network in polymer melts: Rheology and conductivity spectroscopy, Polymer, 49 (16), 3524-3532 (2008).
- 6) 松本紘宜, 射出成形装置, 特願 2025-209788