「エンジニアリングプラスチック」特集

エンブラの成形・加工

大 柳 康

1. まえがき

最近のエンブラ材料とその加工技術は、高度技術革新時代の諸要求の高まりに伴って、ますます高機能・高性能化へと進みつつあり、多様化に拍車がかけられている。材料面では新規高性能材料の開発・既応汎用材の高性能化・ポリマーアロイなどによる改質化といった種々の試みがなされ、実用化に向っている。また成形加工技

術も高度化し、コンピュータ応用加工技術面で著しい発展を遂げているほか、新しい成形加工法も開発されている。

これらについて筆者らの周辺情報をもとにして参考までに紹介してみることにしたい。

2. 成形材料の最近の傾向

熱可塑性材料の三大エンブラ(PC, PA, POM)に続い

表1 最近のスーパーエンブラ開発状況

種 類	メ ー カ ー	連続使用温度(°C)	熱変形温度(°C)
①ポリエーテルケトンケトン(PEEK)	DuPont	240	140 - 180
②ポリエーテルケトン(PEK)	ICI, BASF, Hoechst	260	186
③ポリエーテルニトリル	出光興産	340	165 (GF 強化) (330 °C)
④ポリアリルエーテルケトン(PAEK)	DuPont	250	316
⑤ポリケトン(GF 入り)	Amoco		316
⑥ポリケトンサルファイド(PKS)	フィリップス石油 呉羽化学工業	350	
⑦ポリチオエーテルサルフォン(PTES)	大日本インキ化学工業	290	240 - 260 (GF)
⑧ポリアリルスルフィド(PAS)	東レ	215	
⑨ポリスチリルビリミジン(PSF)	(エクスプロジク(仏)) 大日本インキ販売	400

Polymer Processing of Engineering Plastics

筆者紹介 YASUSHI OYANAGI

Department of Mechanical, Kogakuin University

工学院大学機械系学科 教授, 工学博士

筆者は、高分子材料物性、成形加工、機械要素設計が専門で、著書として「エンジニアリングプラスチック特性と成形加工」(森北出版)他がある。趣味は油絵、彫刻など。

本稿では、新規開発したスーパーエンブラと新しい成形加工法について紹介していただいた。

て五大エンブラ(PBT, PPE)が従来にも増して需要拡大傾向にあるが、最近ではこれらの改質研究が盛んになり、開発・実用化が活発化している^{1,2)}。汎用エンブラとスーパーエンブラの間にある高性能エンブラでは、ポリマーアロイ・充てん材による複合化が試みられ、そのいくつかは実用化されている。その一例として PPS をあげると、メーカーの数も我が国で数社を数え、グレード数も使用目的別に揃い、需要拡大に期待がかけられている。この部類のエンブラには、PES, PESF, PEI, PPE とそのアロイなどいずれも、汎用エンブラ以上の高性能材料として、電気・電子・機械部品・構造材に進展しつつある。さらに高耐熱性と高強度材料としてより性能アップしたスーパーエンブラの新規開発³⁾が鋭意進められ、ニューフェイスの数種が出現している。最近新たに市販された新しいスーパーエンブラの例を表1に示す。これらのスーパーエンブラでは、常時使用温度は300℃の領域に達し、成形温度が400℃以上を要するものも出てきた。

図1 成形温度と金型温度との相関
(範囲は条件変化を表わす)

図1はエンブラ材の成形温度と金型温度との相関について示す。スーパーエンブラの中でユニークな存在は液晶ポリマーである。これには分子構造・性能からⅠ～Ⅲ型に分けられ、全芳香族ポリエステルⅠ型(ザイダー、エコノールほか)では成形温度が430℃程度となっている。液晶ポリマーのユニーク性を生かし、これと汎用材をベースとしたアロイ化も最近では研究が盛んである(図2参照)。熱硬化性材料においても最近では新規開発・改質研究が盛んであり、高価な高性能熱可塑性材料の代替として見直されつつある。PI, PAI(熱可塑性の性質があり射出成形可能材), PABMといった高性能材は、まだ高価・少量生産の域を脱しないが耐熱性・高強

図2 PET/LCP ブレンド材料の組成と引張応力-ひずみ曲線

度・高機能化で極めて優れているため、今後の需要が期待されている。

3. 成形加工技術の最近の傾向

3.1 一般的傾向

最初に取り上げなければならないものは、コンピュータ応用加工技術(Computer Integrated Manufacturing, CIM または Computer Aided Engineering, CAE)の進展である。これは個々の部品生産に最適である射出成形加工を頂点として、押出成形・ブロー成形、構造変化をとまなう熱硬化性材料⁴⁾やゴム⁵⁾の加工領域にまで及んでいる。この技術は1974年イスラエル工科大学のTadmor⁶⁾が世に出してから17年目を迎えた。この間各種の独自開発によるシステムが数多く出現し、最近では我が国だけでも10数システムを数えている。これらはいずれも自社開発したノウハウをユーザーに有償提供するもので、金型およびダイの最適設計を目的とした流動解析に始まり、保圧・冷却解析、変形・充填材配向予測が主体となっている。

その手法は非等温・非ニュートン流動方程式²⁾をモデル化して、有限要素法を用いた金型内流動充填過程の解析と、 $p-v-T$ (圧力-比容-温度)特性^{9,10)}による保圧、エネルギー方程式や熱移動を考慮した冷却解析であり、成形品の流動パターン、ウェルドラインの発生予測、変形、収縮、反りといった予知が可能となりつつある。

3.2 粘度特性

一般に溶融プラスチックは流速が増すほど粘度が低下するいわゆる擬塑性流動を示す。この粘度の速度効果は材料の種類・充填材の有無などによって異なり、成形性や物性にも影響を及ぼす。とくに耐熱性と強度が優れているスーパーエンブラではその傾向が強い。図3は各種

図3 各種材料の粘度特性

エンブラの粘度特性を温度(上図), せん断速度(下図)との関係で示すものである。これらを表示する粘度式は一般にべき法則¹¹⁾(power law)が適用され, 次式のように示される。

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}^n} \quad (1)$$

$$= \frac{\eta_0}{1 + C(\eta_0 \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (2)$$

$$\eta_0 = B \exp \left(\frac{T_b}{T} \right) \cdot \exp(\beta p) \quad (3)$$

ただし, η は粘度, σ_{12} はせん断応力, η_0 はせん断速度 $\dot{\gamma} = 1 \text{ S}^{-1}$ における粘度(zero shear viscosity), p は圧

力。T は温度, n , B , C , T_b および β はいずれも材料定数である。

粘度を数式化する法には, 上記のほかに種々あり, 目的に応じて使い分けられる。

またせん断速度 $\dot{\gamma}$ が $10^6 \sim 10^7$ の超高速領域では, 一般にオストワルド流れとして知られているような非ニュ

図4 オストワルド流れにおける流れ形態説明図

図5 SAN/PC ブレンド材の超高剪断速度領域での粘度特性(高橋)

トン流動から第二次ニュートン流動への遷移現象¹²⁾がみられる(図4 参照)。

射出成形では特にゲート通過時にしばしばこの領域に達することもある。これら超高速領域における粘度特性は, まだそれほど明らかではなく, 上記の粘度式およびそれを用いた流動解析にはこの種の現象は考慮されていない。

図5 は SAN/PC ブレンド材料における超高速領域での粘度特性について示すものである。さらに流動過程で生じる特異現象として噴水効果¹³⁾(fountain effect)があ

図6 メルトフロントのシミュレーション McMaster Univ. POLYCAD)

る。図6に示すように流動樹脂先端(melt front)における噴水効果は、最先端での分子配向の発現とその壁面移送効果をもたらし、壁面における分子配向層の発生要因となっている。最近では噴水効果から分子配向予知が可能になりつつある。またこれに関連する材料特性とし

て、伸張粘度特性があり、それに対する関心が強まっている。

3.3 容積変化特性

容積圧縮性が比較的に大きいプラスチックは、金型内充填後の保圧過程で金型内樹脂量が射出圧力的高低によって容易に変化し、成形品の成形収縮率、残留ひずみ、ひいては物性値に影響を及ぼす。これらの特性表示には一般に $p-v-T$ 特性(最近ではそれに加えて $p-m-T$ 特性, m は金型キャビティ容積と比容との比(V/v))が用いられる。金型内樹脂量はゲートシール点で決定されるので、ゲートシール点の制御が問題になる。図7はIKV(アーヘン工科大学のプラスチック加工研究所)の $p-v-T$ および $p-m-T$ 特性曲線¹⁴⁾について示すものである。 $p-v-T$ 特性はいわば粘度式について重要な成形加工データであり、最近では各所で鋭意測定され、データベースとして充実化に向っている。射出成形プロセスは、流動・冷却固化(結晶化)が極めて短時間で達成され、状態変化は非定常的が普通であるので、種々な加工条件、成形品形状・寸法に支配され易い。特に結晶性材料の場合には結晶化が冷却プロセスで発現し、一般には高次結晶構造をもたらす。

White ら¹⁵⁾は最近 PPS 射出成形品の内部構造形成について報じ、図8に示すような TTT 曲線による解明がなされている。TTT (Time-Temperature-Transformation) 曲線は、鉄鋼の熱処理などで、すでに用いられてはいるが、プラスチック成形加工に用いた例はまだ少ない(図8参照)。

これらは非晶性材料についても同様に、ガラス転移点通過時の速度効果が状態変化に関連するが、容積変化と

図7 $p-v-T$ および $p-m-T$ 線図(結晶性材料)の説明図(IKV)

成形品形状などの経験則をもとにして、初心者でも容易に稼働できる最適加工条件を自動的に求めるシステムがすでに数社の加工機械メーカーから上市されている。

そのほか組立ライン中に組み込まれた射出成形機(インジェクタシイほか)や多色および多材射出成形法は、今後の利用範囲をさらに広げるものとして期待される。

プロセスコントロールも最近ではファジイ理論を応用したものや、精密成形用など一段と高性能化し、いまでは成形機内蔵システムが一般的となっている。個々の新しい成形加工技術としては、多材射出成形法、サンドイッチ成形法、ストラクチャルフォーム成形法、ストラクチャルウェブ成形法、ガス支援成形法、射出-圧縮成形法、p-v-T特性利用射出成形法、金属・セラミック粉末射出成形法、プラスチックマグネット射出成形法、反応射出成形法(RIM)、低压射出成形法、フィルム・インサート成形法、MLFM(Multiple Live Feed Molding)、絵付け射出成形、配線基板成形(MCB)、など専用機化の傾向が強くなってきつつある。これらのうちのいくつかの例を図10~12に示す。

図10 射出-圧縮成形加工法

6. まとめ

以上筆者らの周辺情報をもとにして、材料・成形技術・加工機器の最近の傾向を横観して紹介した。紙面の関係もあり、説明不足や全容を記すまでに至っていないところがある。

読者諸賢の御高評が載れば幸甚と考えている。

図11 複層射出成形法(旭化成)

図12 ガス支援射出成形法

文 献

- 1) 伊保内・大柳・妹尾共編, エンジニアリングプラスチック事典, 技報堂出版(1990)
- 2) 大柳 康, エンジニアリングプラスチック—その特性と成形加工—, 森北出版(1987)
- 3) 大柳 康, プラスチックス, 41, 3, 18 (1990)
- 4) 佐伯準一, 金田愛三, 高分子論文集, 45, 9, 691 (1988)
- 5) 日本ゴム協会編, ゴム・エラストマーの成形加工(第1集), p. 79 (1990)
- 6) Tadmore, Z. C. G. Gogos, *Principles of Polymer Processing*, Part IV, p. 584, J. Wiley, N. Y. (1979)
- 7) 大柳 康, 化学工学, 51, 9, 670 (1987)
- 8) 高分子学会編, 高分子製造プロセスのアセスメント 12, リアクティブプロセッシング Part 1, p. 128 (1991)

- 9) 山口章三郎, 大柳 康, 高分子化学, **28**, 315, 623 (1971)
- 10) 佐藤, 大柳, 成形加工, **1**, 5, 515 (1989)
- 11) 高分子学会編, プラスチック加工の基礎, 第2章流動の基礎(大柳), 工業調査会
- 12) 高橋秀郎ほか, 日本レオロジー学会誌, **17**, 3, 150 (1989)
- 13) Vlachopoulos, J., Polycad 資料 (McMaster Univ., CANADA) (1987)
- 14) Michaeli, W., *Plastverarbeiter*, **40**, 10, 43 (1989)
- 15) White, J. L. et al., *Int. Polym. Proc.*, **5**, 2, 109 (1990) (平成3年2月13日受理)

第5回キチン・キトサン・シンポジウム

主催：キチン・キトサン研究会

共催：繊維学会ほか

会期：1991年7月18日(木), 19日(金)

会場：佐賀市文化会館 佐賀市日の出1丁目21-10
(☎0952-32-3000)

参加費：本会会員および共催・協賛学協会会員 2000円,
一般3000円, 学生1000円

要旨集：1000円(本会会員には事前に無料で配布します)

懇親会：7月18日(木)18時から佐賀市文化会館イベント
ホール 会費5000円

参加申込み方法

参加者は参加費、懇親会会費の内訳を明記のうえ、6月15日(土)までに郵便振替にて下記へお振り込みください。参加費振り込みの方には参加証をお送りします。

口座番号：福岡 9-37626

加入者名：第5回キチン・キトサン・シンポジウム
宿泊については西鉄旅行佐賀支店(担当者：中島,
中園, 柴田 ☎0952-24-7245)にお尋ねください。

問い合わせ先：

〒840 佐賀市本庄町1 佐賀大学農学部応用生物科学科
キチン・キトサン・シンポジウム運営委員会 大宝 明
(☎0952-24-5191 内線2772, FAX 0952-22-6274)

第14回繊維材料研究会講座

主題＝アドバンスト・コンポジット用繊維
の現状とその展開

主催：高分子学会 繊維材料研究会

協賛：繊維学会ほか

日時：6月18日(火) 10:00～17:00

会場：東京理科大学1号館 17階大会議室
(東京都新宿区神楽坂1-3, ☎03-3260-4271)

参加要領：1) 定員 100名 2) 参加費 主催・協賛学協会
会員 会社13,000円 大学・官公庁5,000円
学生2,000円 会員外26,000円 3) 申込方法 ハ
ガキに氏名、勤務先、連絡先(電話番号)、会員番
号、振込月日を明記し、下記あてお申込み下さい。
参加費は銀行振込(太陽神戸三井銀行新橋東支店 普
通口座 0920867 高分子学会名義)にてお支払い下さ
い。

連絡先：〒104 東京都中央区銀座5-12-8

高分子学会 繊維材料研究会講座係 ☎03-3543-7857