スーパーエンブラの加工に関する 最近の話題

大 柳 康*

1. 緒 言

最近における工業用プラスチックは、この種の材料の優れた特性—軽量・耐化学薬品性・耐摩耗性・改質容易性・高生産性など—をより高機能的に生かし、21世紀を目指した新材料の一つとして、開発・改質研究と実用化が盛んになり、これにともなって成形機械・金型製作技術や周辺機器を含めた成形加工技術により一層高レベル化へと拍車をかけている。特にスーパーエンブラと通称されている高性能材料は、従来のプラスチックのイメージをくつがえし、機械・電気・電子分野をはじめとして、種々の分野に付加価値を高め、新素材の一つとして多くの関心と期待が寄せられている。しかしこれらスーパーエンブラは、まだ生産量が少なく、高価であるため、はん用エンブラ材の需要の伸びに比較してかなり低い、高性能を持つがゆえに今後の需要増が大いに期待されている。

これらのスーパーエンブラの成形上の問題点は、耐熱性が高いため、成形温度や金型温度を従来のものに比べてかなり高くする必要があり、一般成形機及び試験機の温度領域の限度に達するものが現われ、その対応に迫られている。また熔融粘度が比較的に高く、より高圧成形を余儀なくされるものもあり、中にはポリアミドイミド (PAI) のように、成形段階では熱可塑性の性質を示し、その後に熱処理することによって熱硬化性材となるものも出現している。超高分子量材では、熔融粘度が極めて高く、流動しないものなど、材料の多種多様性に加えて、成形加工法も特殊・専用化しつつある。更にははん用エンブラ・スーパーエンブラ材の選択・評価法・成形品設計と加工法などが問題視され、それらの最適化に向けてのデータバンクの充実化が強く要望されている。

本稿はこのような見地から、最近におけるエンブラ、

特にスーパーエンブラに的を絞って、材料特性・加工特性のいくつかを参考までに紹介してみたい。

2. スーパーエンブラの種類と特徴

2.1 種類と分類

現在市販されているプラスチックを総括的に分類すると表1のようになる。これらの分類はそれほど明確なものでなく、個人的・分野別的に多少異っている場合もありまた新たに加わるようなこともある。一般にスーパーエンブラとしての材料特性¹⁾には、次のようなものがあげられる。

- (1) 機械的強度が比較的高く、それらが良いバランス状態にある。
- (2) 耐熱性と耐久性が特に優れている。
- (3) 特殊機能(例えば摺動特性、電気特性など)をもっている。

これらは一般に工業用材としての要望事項と共通しているが、特にスーパーエンブラの場合には耐熱性と高温下での強度保持性が著しく高いといった特徴をもっている。表1中の材料の中では、特殊エンブラとして示されたものがスーパーエンブラとしての特性をもつ。

* 工学院大学機械系学科 (160 東京都新宿区西新宿 1-24-2) 教授・工博。昭和 26 年日本大学工学部機械工学科卒業。52 年工学院大教授。高分子材料の流動性と成形加工に関する研究を経て、現在は流動シミュレーションシステムの開発研究に従事。IPPG メンバー、PPS メンバー・チェアマン。〈趣味〉油・水彩画、現代彫刻

表1 各種プラスチックの分類

2.2 材料特性

図1ははん用を含めた各材の粘度に及ぼす温度効果(上)及びせん断速度効果(下)を示すものである。スーパーエンブラに類するものは、この図の示すように温度が300°C以上の高温領域にあって、しかもポリオキシベンジレン(POB)やポリアミドイミド(PAI)が示すように、熔融粘度ははん用材に比べて1桁大きい $10^5 \sim 10^6$ ポアズを示し、成形にあたっては高温・高圧条件を必要とする。

また同下図にみられるように、粘度のせん断速度依存性(曲線の傾きが急のほど大きい)は、スーパーエンブラ材においてははん用材に比べて大きい。この性質はべき法則²⁾(power law)が適用できる非ニュートン流動でのべき指数(次式)が小さい範囲にあることを示し、水や油

のようなニュートン流動性とかけはなれた性質が強いことを意味している。

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

ここで、 η は粘度、 σ はせん断応力、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 n はべき指数(材料定数)である。

スーパーエンブラの n の値は一般に0.2~0.6の比較的小さな範囲にあって、流速が速くなるほど粘度の低下性が増す、いわゆる非ニュートン流動(擬塑性流動)の性質が比較的大きいことを示し、流動特性を知るうえの一つの鍵となっている。

図2は各材の温度特性値を対比して示すものである¹⁾。

各材の耐熱性は、熱変形温度又はUL-インデックス

図1 各材の粘度に及ぼす温度効果(上)及びせん断速度効果(下)

が指標となるが、結晶性材料の熔融温度(T_m)、非晶性材料のガラス転移点(T_g)及び流動温度(T_f)並びに熱変形温度(T_d)をこの図は棒グラフで示している。スーパーエンブラの中には、 T_m 、 T_g が 300°C を突破するものがあり、更に 400°C 以上のもの(PI, PAI, POBなど)がいくつかある。また T_g は 200°C 以上のものが数多くあり、これらはいずれもスーパーエンブラ材の特長の一つとなっている。

図3は同様に各材の引張特性について対比したもので

あり、スーパーエンブラに類するものには、引張強さが $10\sim 20 \text{ kgf/mm}^2$ の高強度範囲に達するものがある。なかでもPAIは非強化材の最高値 $19\sim 20 \text{ kgf/mm}^2$ を示している。一般にこれら引張強さと伸びとの関係は図4に示すように高強度のものは脆性、低強度材は延性的挙動を示す。一般のスーパーエンブラ材はこの図の①〔脆性〕及び②〔準脆性〕の性質を本質的に具備していることがわかる。同様に引張強さと曲げ強さとの相関は、大略的に3:5となり、曲げ強さのほうが約1.7倍大きい値で示される(図5参照)。

2.3 成形加工特性

成形加工の最も重要な特性とされている流動を取りあげ、二、三の特異性について触れてみよう。

〔A〕 べき指数と流速分布相関²⁾³⁾

前述したように、非ニュートン流動の粘度式をべき法則に適用させた場合のべき指数 n は、円管やスリット内を流れる流速・せん断速度・せん断応力の各分布状態に大きな影響をもたらす。図6は円管流動における直径方向の流速分布(左)とせん断速度分布(右)を無次元化して示すものである。この図からわかるように n が1の場合にはニュートン流動形態として回転放物曲面(円管内流動)を形成するのに対して、1よりも小さくなると、先端がつまった、いわば栓流(plug flow)の形態を示す。この現象は成形加工上、種々な問題を提起している。スーパーエンブラの流動性は、前述したように比較的 n の値が小さい(高速流動時)ため、上記の栓流化が比較的に発達した状態で流動しており、このような栓流形態では中心部分は無せん断流、壁面近くでは強度に発達したせん断流(shear flow)を形成し、速度が速くなるほど局所的せん断速度こう配がニュートン流よりもきつくなり、壁面近くで最大せん断速度・高分子配向性をもたらす起因になっている。射出成形ではシリンダ内に滞留した材料の流動初期状態はニュートン流を示すことが多いので、流速とともに n が漸次小さくなって非ニュートン流に遷移し、更に最終段階の充てん完了時では流動が止るため再びニュートン流を示し、粘度が高くなる。このようにサイクルごとの流動性の変化は、 n 値の大きさとともにその速度依存性にもとづいた n 値の変動性に支配されるため、成形加工上重要な役割を果たすので、これらの把握が大切であろう。

〔B〕 メルトフロントと噴水効果

上記のように軸対称又は面对称の一方せん断流では中心部で最大流速となるため、流動先端部(melt front)では中心部から壁面の方向に放射状のむくれ現象(噴水

図2 各材の温度特性 (T_m , T_g , T_d , T_f)

効果, fountain effect)があり, この性質が流動性や分子配向性ひいては成形品物性に多分に影響を及ぼす。カナダの Mc Master 大学では, メルトフロントの低速流動過程での流動シミュレーション⁴⁾を有限要素法によって検討している(図7参照)。

噴水効果で重要なことは, 先端中心部での分子伸張性があげられる。すなわち, この部分で分子が直径方向に極度に引き伸ばされ, それが壁面方向に位置をかえていく現象であり, 速度効果も大きい。この場合に関連する

材料特性値としては, 伸張粘度(α =引張応力/伸張ひずみ速度)が該当し, スーパーエンブラや高充填材混入樹脂のような伸張粘度が比較的に低い脆性の性質のものでは, この場所で破壊することもある。また, 栓流の場合には噴水効果の形態がニュートン流の場合と異なり, 壁面近くで破壊流動形態となることも考えられ, 今後の検討が重要である。

2.4 精密成形への適用性⁵⁾

最近の電気・機械部品にみられるような精密成形品で

図3 各材の引張特性

は、サブミクロンのオーダーの精度をもつ成形品の要求が強い。これらははん用エンブラが目下のところ主流となっているが、電子部品や高精度歯車などでは、今後ははん用材からスーパーエンブラへの材料転換も要望されてくるであろう。

図8はこれら高精度部品の精度管理に必要な成形収縮率と線膨張係数とを対比に示すものである。この両者には当然相関があり、非晶性材料では小さく、結晶性材料では結晶収縮があるために大きくなるのが常であるが、

スーパーエンブラでは冷却温度変化領域が広い割に成形収縮率は比較的小さく、精密成形品に向いている。しかしスーパーエンブラ材の成形では、高価材であるための特別な配慮、高性能プロセスコントロールや管理システムなどがより重要となってくる。

2.5 樹脂温度特性

スーパーエンブラの成形と直接的に関係しないが、成形加工上重要とみなされている流動中の樹脂温度について、最近新しい知見⁶⁻⁸⁾が得られたので紹介してみよう。

図4 各材の引張強さと伸び

図5 引張強さと曲げ強さ相関

図6 流速分布・せん断速度分布に及ぼすパワーローインデックス n の大きさ効果

成形における樹脂温度は、容積圧縮性が大きいことに起因して、熱力学的状態変化特性に富み、圧縮をすると発熱して温度上昇をもたらす、圧力を除くと回復過程で

(a) メルトフロントの解析例

(b) 噴水効果による流体素(■)の時間的変位模様の説明図 (1→10)

図7 メルトフロントのシミュレーションMcMaster Univ. POLYCAD)

吸熱による温度降下現象がみられる。更にせん断流動にもとづいた発熱現象も加わり、これらが複そうして現われるので、樹脂温度の正確な把握はかなり困難である。しかし樹脂温度の把握は成形加工上極めて重要な要因である。この実験に用いた金型は流動長900 mm、幅20 mm、厚さ4 mmのスパイラルフロー型で、それに流動距離を異にする4箇所には赤外線高感度温度センサー及びピエゾ式直圧型圧力センサーが設置され、射出流動時の樹脂の温度と圧力が時間的に記録されるようになっている。図9はその記録例について示すものである。この実験に用いた材料はPC、POMの二種で、成形機はメーカーを異にした同容量の三台を用い、成形条件の関連のもとで金型内圧と温度変化が検討された。この実験結果ではいずれも成形機先端にプールされた樹脂は射出時に温度が上昇(断熱圧縮)及びゲート近くでの温度降下(断熱膨張)が実測された⁷⁾(図10参照)。スーパーエンブラの場合にもこのような発熱と吸熱現象が同様に生じると考えられることから、高粘度材の高圧加工などでは、樹脂

図8 各材の成形収縮率と線膨張係数

温度の管理が重要となってくるとともに、より高性能プロセスコントロールの媒介変数としての樹脂温度の採用も今後検討されてくるものと考えられよう。

3. 材料別にみた成形加工特性^{1),9)}

3.1 ポリアミドイミド(PAI)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)及びポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の流動性比較¹⁰⁾

高粘度材の PAI, ガラス繊維を40%(重量)を含ませた

低粘度材の PPS 及びその中間の PEEK の三種の材料を流動性から対比すると、図11のように示される。

PEEK は成形温度が最も高いが、流動性ははん用材に似て、易成形性を示す。

3.2 PAI とその充てん材混入効果¹¹⁾

ポリイミド(PI)とポリアミド(ナイロン, PA)を共重合させることによって得られた PAI は、成形が可能であり、それ以後熱処理してポリイミド(PI)化するため、生産性に富んでいる(図12参照)。この PAI の無充てん

図9 スパイラルフロー実験記録例

図11 PEEKの流動特性

図10 断熱圧縮と断熱膨張による樹脂温度変化

(a) ポリアミドイミドの流動特性曲線

(b) ポリアミドイミドの熱処理法

図12 PAIの流動特性と熱処理

図13 PAIの積算寸法変化率に及ぼすチタン酸カリウムホイスカ混入量の影響

図14 PAIの曲げ強さに及ぼすチタン酸カリウムホイスカ混入量の影響

図15 PABMのプロトタイプモールドング法

材流動性は、上記のように高粘度材ではあるが、成形が困難なわけではない。これに更に充てん材としてチタン酸カリウムホイスカを混入して強化を図る場合の積算寸法収縮率(成形と熱処理による収縮率の積算)は長さ、幅、厚さ方向で充てん材混入量に対し図13のようである。また充てん材混入量と曲げ強さとの関係は図14になる。

3.3 ポリアミノビスマレイミド(PABI, PABM)のプロトタイプ加工¹⁾

耐熱性、高・低温での高強度をもつ高性能熱硬化性材

図16 GL樹脂の釘打抜き試験

料である PABM は、生の材料をケルイミド、ガラス繊維(6 mm 長, 60%)混入材をキネルと呼ばれ種々のグレードがある。特にこの材料は広い成形加工が用いられるが特徴のある成形として、プロトタイプモールドングがある。これは図15に概略を示すように、マスターギヤ(金属製)を雄型とする雌型を圧縮加工してキネルで作成(260°C)し、第二段階でキネル雌型(硬化処理後)を用いてキネルギヤを圧縮して加工する方法である。これに用いる型及びギヤ用タブレットは前もって適当な大きさに圧縮加工して作製しておく。ポストキュアは260°Cで2時間行う。その他摺動特性用や積層用グレードがある。

3.4 ポリビスマレイミドトリアジン(BT樹脂)^{11,9)}

耐熱性と熱衝撃性、電気的性質に優れるビスマレイミドとトリアジンの付加重合した熱硬化性樹脂は、BT樹脂と呼ばれ、積層、注型、含浸及び成形材料など広範囲の応用開発が進められている。この材料には固形と液

状とがあり、目的に応じて使い分けられている。接着・粘着剤として適性があり、強度もポリイミドに匹敵する。

3.5 オレフィン・ビニルアルコール共重合体(GL樹脂)¹²⁾

機械的強度・耐摩耗性が高く、非帯電性が良好で、熱膨張性が小さく、内部ひずみが入りにくい性質をもつ高性能熱可塑性材料である GL樹脂は、パワーローインデックスがほぼ1に近く、ニュートン流動性を示し、成形性が良いが、ビニルアルコールを含むことから、吸水性がナイロン6と同じ程度ある。またこの樹脂の特性の一つとして図16に示すように釘打ちができる。

3.6 その他

フッ素系樹脂・ポリエーテルイミド(ウルテム)、ポリサルフォン・ポリエーテルサルホンなどまだ種々ある。

4. ま と め

スーパーエンブラについて解説を試みたが、その全容についてはほど遠いものとなった。より詳細には既成の図書を参考して頂き、ここではその一部記述にとどまったことを御容赦できれば幸いである。

文 献

- 1) 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(1985)
- 2) 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)，p. 47，工業調査会(1982)
- 3) 大柳 康：高分子，vol. 35, No. 9, p. 836 (1986)
- 4) McMaster Univ., POLYCAD 試料(1986)
- 5) 斉藤監修：超精密射出成形技術，トリケップス(1986)
- 6) Oyanagi, Y.: TECHNO JAPAN, Vol. 19, No. 8, p. 14 (1986-8)
- 7) 林，秋森：プラスチックエージ，vol. 33, No. 3, p. 131 (1987)
- 8) Oyanagi, Y.: PPS 3rd. Ann. Meeting Preprint (Stuttgart, 1987)
- 9) 大柳 康：ポリマーダイジェスト，vol. 35～vol. 37連載(1983-7～1985-6)
- 10) 大柳 康，他：工学院大研，No. 59, p. 1 (1985, 10)
- 11) 大柳 康，他：同上，No. 56, p. 24 (1984, 4)
- 12) 大柳 康，他：同上，No. 55, p. 11 (1983, 10)