連載 高分子科学最近の進歩

成形加工法最近の進歩

—特にゴムの成形加工—

本間輝武

Terutake Homma, 日本合成ゴム

1. はじめに

最近のわれわれは、一昔前に比較していっそう多様な製品に囲まれて生活しているために、より便利な暮らしになっている。その多様化の背景を眺めてみると、大なり小なり高分子材料によって作られた製品が多いためであることに気がつく。大は乗物に使用されるような大型の成形品から小はカメラ、時計に至るまで、人間生活と高分子材料が一体不可分の関係に入ってきたことは有史以来のことである。現代人の製品に対する感覚は、十分な機能を求めると同時にデザイン美をも求めるもので、高分子材料による製品化はこの点、最も適しているためであろう。金属で複雑な曲面を構成したり、その曲面をカラフルに仕上げるということは、まず不可能なことである。

今後、われわれの生活様式は、情報化社会への変革とも言われているように、ますます多様化するであろう。それにつれてニーズ、そのニーズを満たすような高分子新材料の開発、その製品化のための新成形加工方法の開発が要求されてくることは明らかである。新機能性付与の成形加工法の開発などもその一例であり、まさしく量から質への転換と言える。

一方、既存の成形加工法—材料の可塑性—流動—形固定の一連の流れも細部に至ると多くの問題点が山積みされているので、この解決に向かって努力が続けられるに違いない。もともと高分子材料を製品に使用したい原動力はその成形性にあり、成形性の上に種々の機能性が加えられると見るべきであるから、その意味で、上記成形加工の流れは、むしろ基本的なものである。

以下、高分子材料のうち特にゴムに焦点を当てて、この成形加工の流れ、機能性付与の成形加工などに関する近年の二三の工業的進歩について述べる。

2. 合成ゴムの成形加工

ゴムは同じ他の高分子物質、例えば一般の熱可塑性樹脂に比較してガラス転移点が低く、分子量が大きく、したがって広い温度領域にわたって文字通りゴム状弾性を示す典型的な粘弾性物質である。また、多くの混合物を加え、さらに原則的に加硫してはじめて製品になることなどあわせてみると、ゴムは他の熱可塑性樹脂などに比較して、成形加工上やや特異的な材料と言えよう。

2-1. 生ゴムの成形加工

天然ゴム (NR) が実用に供されてから約 150 年、その間、NR の成形加工に対し多くの試行錯誤が繰返されたと思われるが、今では第 1 図に示すタイヤの成形加工工程をもって、その典型的な例としてよいであろう。第 1 図を要約すれば、1. 混練り 2. 加硫系配合練り 3. 予備成形 4. 加硫成形 5. 後加工という流れであり、この流れに沿って 1930 年代にはタイヤの大量生産方式が確立された。戦後大量の合成ゴム (SR) が使用されるようになったが、その成形加工の工程は、NR のそれと全く同じ工程、すなわち、第 1 図の流れに乗せられたのである。そこで、SR の使用開始に当たって起こった問題は、SR に比較して SR の成形加工性の悪さであった。ここで改めて「ゴムの成形加工性を改良する方法は？」ということが、SR 使用上まず解決されるべき問題として取り上げられた。この問題に対する一つの解決案として行なわれた二宮らの研究から述べたい。

1) 二宮ら¹⁾の研究：第 1 図に示したゴムの成形加工工程中に使用される加工技術、加工機械、操作条件などは、原料ゴムが NR だけであった時代には、多くの試行錯誤の結果、NR の成形加工に対して最適な生産性を与えるように設定済みであったはずである。すなわち、加工条件という刺激が、NR の粘弾性的応答

本間輝武 日本合成ゴム (株) 東京研究所 (214 川崎市麻生区東百合丘 3-5-1) 主席研究員・理博
昭和 27 年京都大学農学部水産学科卒。同大学院にて高分子研究に従事。
36 年日本合成ゴム入社、現在に至る。

第1図 ゴム成形加工の一例——タイヤの製造工程

(馬庭孝司著：自動車タイヤの知識と特性，昭和54年，山海道 p 44 を参考)

が最大の生産効率を与えるように確立されていたことになる。そのような一定の成形加工の工程に投入されるSRも、またNRと同じ刺激条件を受けるわけであるから、粘弾性的に同じ応答を与えれば成形加工性は、同じに扱えるはずである。この場合、加工性に対し最も影響的な物質関数として緩和スペクトルを取り上げると、緩和スペクトル上でNRとSRを同一に揃えればよいという結論に導くことができる。NRおよび多種類のSRに対する緩和スペクトルを求め、その中から最良の加工性を与える緩和スペクトルの標準形状を選び出すことによって、ここに述べた結論の実証が行なわれた。一方、緩和スペクトルは原料ゴムの平均分子量、分子量分布といったモレキュラーキャラクター化とも定量的に関係づけられるので、原料ゴムの重合処法と加工性の間に、分子量分布→緩和スペクトルの橋渡しがつけられるわけであるから、成形加工性の評価対象とすべき物質関数として緩和スペクトルを選んだことは、加工性のよいゴムの分子設計という意味からも有意義であった。重合レンビエーは第一段階として重合されたポリマーのモレキュラーキャラクター化までしか知りえないわけであるからである。

この二宮らの方法は、まずゴムの成形加工性を評価するための指標を抽出し、その指標に基づいて最良の加工性を模索しようとしたものであり、どちらかというと重合から材料の成形加工までを一本の筋道で通す、いわば、総論的解決策であると言えよう。いずれにしても一面的ではあるもののこのような研究を背景として、SRの成形加工性を次第にNRのそれに近づけることができ、その結果としてSRが工業的に広く使用されだしたのである。

ゴムの成形加工の実際を見ると、混練り過程の発熱、添加物の分散、ダイスウェルの問題等々、個々の過程ごとに多くの細かい問題が存在している。これらの問題に対してさらに詳細な成形加工性の指標を求めて対処する必要、すなわち、前記の総論的に対し各論的対策が必要になってくるわけである。次にその一二について述べる。

2) 尾畑ら²⁾の研究：成形加工性の指標も簡便に求められるものほど実用に当たって便利である。尾畑らは主としてこのような観点から配合ゴムの緩和弾性率 $G(t)$ 、定常流粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ 、流動時出口の圧力損失 $\Delta P(\dot{\gamma})$ 、などを用いて混練り加工性、押出加工性の評価を試みた。

各種配合ゴムの緩和弾性率 $G(t)$ を時間 $t=0.1 \sim 4.00$ 分にわたり測定してみると、第2図が得られる。この図から $G(t)=G_0 t^{-m}$ で近似されることがわかる。 m は直線の勾配で応力緩和速度の指標であるが、図から試料の分子量、分子構造の相違を反映していることがわかる。

第3図は同様に各種試料について定常流粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ - $\dot{\gamma}$ 曲線を求めたものを示す。第3図では低 $\dot{\gamma}$ 領域 ($\dot{\gamma} < \text{sec}^{-1}$) では η が試料の分子量、分子量分布、分岐度などに大きく依存するが、 $\dot{\gamma}$ の大きいところではこれらの依存性は比較的小さくなることを示している。しかし、各種加工機の $\dot{\gamma}$ は第3図中に示したように、 $10^1 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ にわたっているので、この全 $\dot{\gamma}$ 領域の $\eta(\dot{\gamma})$ を知ることは、ゴム配合物の流動性を知るためにはぜひとも必要なことである。

第4図は前図と同様な各種試料について測定された、 $\Delta P(\dot{\gamma})$ - $\dot{\gamma}$ のプロットである。以上の測定結果から尾畑らは $G_0, m, \log \dot{\gamma} = 2.5$ における $\log \eta, \Delta P$ の四つを材料の粘弾性関数の指標 X_α とし、これらの指標を用いて押出加工性の評価を試みた。押出加工性

第1表 押出加工性の標準偏回帰係数

$$Y_i = A_{0i} + \sum_{\alpha=1}^4 A_{\alpha i} \bar{X}_\alpha \quad \bar{X}_\alpha = (X_\alpha - \bar{X}_\alpha) / \sigma_\alpha$$

係数 $A_{0i}, A_{\alpha i}$

X_α	Y_i ダイスウェル (%)	形状 (16点満点)	Q (ml/min)
G_0	-55.7	-1.01	-9.99
m	-55.1	2.02	-27.30
$\log \eta$	-17.0	-0.88	2.10
ΔP	29.7	2.16	-0.88
A_0	122.2	11.00	396.2

の評価項目としてはダイスウェル、表面形状の良否 (ASTM 法)、吐出量 Q の三者を選んだ。これらを Y_i とした。ここで X と Y_i の相関を調べるために X_α を規準化 [$\bar{X} = (X_\alpha - \bar{X}_\alpha) / \sigma_\alpha$] した後、 $1/i$ を $\bar{X}_\alpha$ で線形回帰した。その回帰式の係数を第1表に示す。この表から各加工性と材料の粘弾性関数の半定量的関係が得られることになる。

さて、以上のようにゴムの成形加工性に対する評価指標やそれに対する物質関数が抽出されたとしても、それを実際的にするためには第1表の X_α 項目に示した各粘弾性関数の実測が、容易に短時間のうちに実行されなければならない。特に最近の傾向としては、開発途上の多品種ゴムの成形加工性の評価を短時間に行なうことが要求されている。

周知のように緩和とスペクトルの測定は、時間、温度の広い領域にわたって測定されるから、一般に長時間の測定が必要である。この測定時間を縮小しようとして新井ら³⁾ は、短時間側からの測定が可能であるような応力緩和計システムを考え、実用に供した。このシ

第2図 配合ゴム成形加工性の一指標、応力緩和曲線²⁾

第3図 配合ゴム成形加工性の一指標、 η - $\dot{\gamma}$ 曲線²⁾

第4図 配合ゴム成形加工性の一指標、 ΔP - $\dot{\gamma}$ 曲線²⁾

システムによれば、従来 30 秒～100 分間にわたる応力緩和の測定と等価的データが 1/100 秒～10 秒以内で得られるわけで、測定時間の短縮化に有利であり、さらにデータ処理機の接続によってほぼ完全自動化測定も可能となる。

$\eta(\dot{\gamma})$ および ΔP の測定に対して尾畑ら²⁾は、スリットダイレオメータを製作し、これを用いて定常流粘度と圧力損失、したがって $\dot{\gamma}$ を同時に測定できるようにした。特に、この装置は少量の試料を用いて $\dot{\gamma} 0 \sim 10^4$ 程度までの領域を測定できるように工夫してあるので、加工性の評価を容易にし、しかも迅速に行なうことができる。

2-2. 新規材料と成形加工

以上の例は、ゴムの成形加工性をよくするために、まず加工性評価の手法を見だし、ついでこの評価手法をもとによりよい成形加工性を持たせるための、配合ゴムの条件などの探索を行なおうとする方向である。これに対し新規の高分子が好ましい成形加工性を持っているため、新材料となりうる例は多くある。ゴムではその一例を熱可塑性エラストマー (TPE) について見ることができる^{4)~6)}。

TPE はここ四五年次第に需要が伸び、その工業材料としての地位が本格化しつつある。現在、市販の TPE は数種類にも細別されるように多いが、その基本は分子中にソフトセグメントとハードセグメントとの両成分を持ち、そのため常温では加硫ゴムと同様の性質を示すが、高温では熱可塑性を示す。したがって、高温では成形加工が容易に可能になり、冷却するとゴム状弾性体となるので加硫不要のゴムと言われている。

TPE の成形加工上の特徴はまず第一に、熱可塑性プラスチック (TP) の成形加工機によってそのまま成形加工ができる。第二に通常の加硫ゴムの加硫工程を必要としないので、成形加工工程として大幅に省力化、省エネルギー化できる。第三に得られる製品は化学橋かけがされてないため、廃棄時の回収、再利用が容易である。第四に TP 同様に成形加工できることから、TP に混合して成形加工し得られた製品に柔軟性を付与することができる、ことなどである。例えば、TPE の一種である結晶性 1,2 ポリブタジエン (RB) は、エチレン酢ビコポリマーとブレンドすることによって射出成形で履物底に成形加工されている。

加硫ゴムの最大の用途はタイヤの製造であることは言うまでもないが、その製造過程 (第 1 図) の個々の作業要素に関しては、労働集約的である部分が多い。射出成形のような、より自動化された成形加工法でタイヤが製造されれば好ましいことである。この目的に

は TPE はどの程度適しているものであろうか。かつて Modern Plastics 誌⁷⁾にインジェクションタイヤに関しての記事が見られたが、今のところこの記事以上の話は見当たらない。

TPE は成形加工上非加硫で製品化できるところがそのメリットであるが、加硫ゴム製品に比較して性質が不十分な点は、今のところ避けられないところである。しかし、加硫も可能である TPE をゴムとブレンドして加硫し、製品化するという成形加工法も発展してきている。例えば、RB をブレンドすることによって高硬度加硫ゴム成形時の流動性の改良や、加硫発泡スポンジ用にも使用されてきている。

液状ゴムも上述の TPE 同様、成形時可塑流動性が大きく、成形後橋かけ可能な材料である。しかし、液状ゴムと TPE を比較すると、市場規模として液状ゴムは今一歩というところである。

2-3. 粉末ゴムと成形加工

ゴムの加工工程においても生産性向上の目的に対して、自動化、コンピュータ化、連続化、省エネルギー型の成形加工工程の開発が行なわれている。この線に沿って開発されてきた材料改質の一つに、粉末ゴム (ゴムの粉末化) があげられる。

天然ゴム、合成ゴムともに生ゴムは、シートまたはベール (一塊は数十 kg のオーダー) として出荷され、第 1 図の加工工程の流れに回されるのが普通であるが、このような塊を熱可塑性プラスチック同様粉末化して作業性を改良しようとする、いわゆる粉末ゴムが、七八年前から市場に現われてきた。粉末であるために成形加工工程中の諸作業が自動化しやすいこと、さらに粉末ゴムが広い表面積を持っているので、混練りの処理時間が短縮できるなどの理由のもとに作られた物であるが、その後思ったほど伸びなかった⁸⁾。最近、粉末化方法の進歩で再び天然ゴムはじめクロロブレンゴムなど多くのゴムが粉末で得られるようになってきた。

粉末化の方法も、一度できたゴム塊をチップ化する法だけでなく、重合段階から直接粉末にして仕上げる方法も実用化されている。したがって、生成した粉末も粒子状の物からサラサラした粉末状の物まで、各種サイズの物が作られるようになってきている。細かい粉末形状になると、樹脂ブレンドが容易になるので、樹脂改質の加工方法として見ても、進歩であると言われている。粉末ゴムの形状とその加工性、加工後の製品の物性との関係に関する研究が見られるが、まだ不明な点も残されており、今後の研究が必要である。

2-4. 成形加工と分子設計

一般に、天然ゴムは固くそのままでは成形加工でき

ない。これは分子量が大きく、またゲルなどの不純物が多量に存在するからである。このような固いゴムの加工に対し、先人たちは、「素練り」という優れた方法で可塑化を行ない、その後の加工を容易に行なってきた。素練り加工によってゲル部分も含めた大分子量部分が切断され、可塑化が行なわれる。しかし、乳化重合 SBR、ポリブタジエン (BR) などの合成ゴムは分子量が NR に比して小さく、それ自体その後の加工に対して NR と同様な素練り操作は必要ではないが、第 1 図に示すような加工工程で種々の添加剤を混練りする時、なるべく分子量の低い方がよく混合する。それゆえ、この目的に対しては低分子量ほどよいが、低分子量ではコールドフローによって材料保存時に流動し保存性が悪い。したがって、保存時はコールドフローがなく、混練りする時は急速に可塑化が進むようなゴムがあると都合がよい。加工段階におけるこのような点を意識して、ゴム材料の設計が Uranek⁹⁾ らによって行なわれた。彼らはリビング重合によって SBR, BR を作り、このリビング重合物に分歧剤として四塩化スズを反応させると、このスズを中心に 4 本の長鎖分歧を持つスターポリマーが急速に、しかも副反応なしに生成することを利用した。こうやって得られたスター分子ゴムではコールドフローが極端に減少した。

この分歧ポリマーをブラベンダー可塑度計中 150°C で 2 Phr のステアリン酸と 2 分間混合し、後 5 分放置することによって大部分もとの鎖状分子に戻すことができた。この間の分子量の変動の様子は、すべて GPC で確かめられている。このようなゴムは他の SBR, NR とブレンドして用いられる時、早急に素練りが起こるために加工作業性が改善されるわけである。また、でき上がった製品の性質も決して劣るものではなかったと言われている。

2-5. ゴムの導電化成形加工

高分子材料はもともと電気不良導体であり、そのため電気絶縁材として多用されている。しかし、このような材料にも電気良導体として対電気機能性を持たせるような努力が行なわれ、最近では樹脂、ゴムともに導電性を持ったものが現われてきた。その成功は成形加工法の進歩に負うところが大きく、次にその例として JSR PCR¹⁰⁾ (加圧導電ゴム) について述べよう。

導電性高分子材料は、a) 分子構造そのものが導電性を持つ物、b) 導電性を高分子マトリックス中に配列ないし充てんした場合とに二大別できる。a) に属するものは高分子半導体の分野として研究が進められているが、なかなか実用化までは到達していない。しかし、b) は単に複合化というため、実用化が達成された。例えば、導電性カーボンブラックをゴムに混合

第 5 図 加圧導電ゴム, JSR PCR の加圧力-抵抗曲線¹⁰⁾

第 6 図 加圧導電ゴム, JSR PCR の構造模式図¹⁰⁾

充てんした導電性エラストマーは、帯電防止剤として使用されている。これらは単なる充てん混合で構造的にも比較的単純なものである。これに反し、最近開発された JSR PCR は、加圧することによってその部分のみが導電化を示すが、加圧除去によって直ちに非導電性になりうるゴムで、ゴム材料と球状金属粒子を (容積比 25~35%) を均一に分散させた後、その状態を適当に制御することによって作られている。このようにして得られた PCR の特性を第 5 図に示す。図から PCR がその最も必要とする特性値——加圧による抵抗値の大幅な変化——を十分に満足していることがわかる。PCR の特性は使用した粒子が金属であることも一原因であるが、ちょうどそれに適した成形加工法を見いだしたことにある。第 6 図はこのように成形した場合に得られる金属粒子の配列を模式的に示したものであり、従来均一分散と思われていたにもかかわらず、ミクロ的には一種のストラクチャーを形成しており、そのためカーボンブラック含有系とは特性的に極めて際立った性能を持つことができたと思われる。PCR はゴムの特性を持った機能性導電材と言うことができる。

3. 新成形加工技術

高分子材料の成形加工の進歩は材料および機械加工技術それぞれの進歩に負うところが大きい。最近の

高分子材料の成形加工のニーズとして、複雑化と超精密化が言われている。これはコンピュータ、VTR など一連の電子機器製品や、各種医療機器の組立てに必要な部品の供給のためであり、今後 も光通信用 コネクターなど、超精密成形加工品の必要な分野の要求は拡大する一方であろう。この領域は一名ミクロン単位の成形加工と言われている。使用する金型および射出成形機、運転条件(例、室温の変動)が、その精度を支えるための非常に重要な因子となると言われている。したがって、ミクロン単位成形加工では機械加工技術の進歩そのものが反映してくることになる。

例えば、放電加工技術のようにわが国として世界に誇れる機械加工技術の進歩があることは幸いである。このような技術は、今後とも他の手段が開発されるに違いない。一例をあげれば、レーザー加工であろう。

レーザーによる成形加工は対金属だけでなく、高分子素材自身の成形加工に対して有用化すると思われる。高分子素材の成形加工にレーザーによる孔開け、溶接、切断などの直接加工に対する応用例はさして見当たらないし、またその必要性もまだ特徴的なものは見当たらない。

しかし、レーザー加工の最大の特徴は非接触でレーザー光の焦点部分を高温にもたらし加圧する点であるから通常の加工に見られるようなツール、カッターなどで成形品に力がかかることを行なわないから変形、ひずみの少ない加工ができる。また、熱的にも極めて局所の加工ですむので、加圧部分以外に及ぼす熱的変形効果も極小に抑えることができる。また、非接触加工の特徴を利用すれば従来不可能とされたくり抜き加工もあげることができる。

さらに、GFRPなどの複合材料の加工に対しては、その切り口がほつれずきれいに仕上がるのも特徴である。

一般にゴム、プラスチックなどの高分子は容易にレーザー加工ができる材料とすることができよう。レーザー加工の特徴から、今後各種の成形加工工程で特に多品種少量生産方式、いわゆるFMS化に対して、そ

の適用が盛んになるものと思われる。

4. お わ り に

以上、高分子材料の成形加工の進歩として、むしろ一般プラスチックの成形加工面に言及すべきところ、ほぼゴム材料という狭い範囲に限定せざるをえなかった点御容赦願いたい。

McKelveyは成形加工の定義として、成形加工は有用性を増大させるための作業操作...としている¹¹⁾。この有用性の意味を考えると、今後、高分子成形加工品の寿命終了後、いわゆる高分子廃棄物の問題に対しても、成形加工の段階から成形加工の一部分として取り組むべき問題であろうと思われる。すでに高分子廃棄物の再利用化ということに関しての研究も見られるが、まだ十分であるとは言えない。廃棄物が問題なく処理できてはじめて有用性の増大と言えるであろう。

本稿を草するに当たり、日本合成ゴム(株)東京研究所、山本和彦、新井洸三、原田都弘、四日市研究所、小松公栄、尾畑 寛の諸氏に御世話になった。ここに感謝する。

文 献

- 1) 二宮和彦、安田紘市：日本レオロジー学会誌，**3**，149 (1975)
- 2) 尾畑 寛、藤永吉久、近津住重、後藤秀且：合成ゴム，No. 89，37 (1982)
- 3) 新井洸三、内藤雄二：日本レオロジー学会誌，**7**，69 (1979)
- 4) 延与弘次、竹村泰彦、原田都弘：石油学会誌，**18**，565 (1975)
- 5) 横山泰明、原田都弘：プラスチックス，**33**，149 (1982)
- 6) 小松公栄：プラスチックエージ，Mar. (1982)，67
- 7) A. S. Wood: *Modern Plastics*, Sept. (1978), 70
- 8) 浅井治海：ポリマーダイジェスト，**34**，88 (1982)
- 9) C. A. Vranek, J. N. Short: *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**，1421 (1970)
- 10) 新井洸三：プラスチックス，**33**，61 (1982)
- 11) 伊藤勝彦訳：高分子加工工学，丸善，東京 (1964)