講座「成形材料」(11)

— ポリアセタール(POM) —

中 道 朗*

1. はじめに

ポリアセタール (POM) は、最初の工業生産より 40 年を経て、現在国内の年間生産量が 14 万トン前後まで成長しエンブラの中でもポリカーボネート、ナイロンにつぐ生産量となり五大汎用エンブラの一つに数えられている。金属代替の部品として使用され始め、また、樹脂の特性を考慮した機構部品として自動車部品、電機・電子分野、特に AV 機器などに大量に採用され応用開発が進められてきた。ただ、ここ数年その成長には陰りが見え始め、“新規の市場・用途が生まれてこない”というのが、ポリアセタール業界を取巻く悩みでもあった。しかしながら、ユーザーがこの樹脂に求める内容はより一層厳しくなっており、環境問題への対応はまさにその代表格である。そのような市場の閉塞感を打開し過酷な要求に対応するため開発された 2 グレードを中心にポリアセタールの物性と成形性に関して紹介する。

2. 樹脂の歴史

ポリアセタールはホルムアルデヒドを原料として Du Pont が世界で初めて工業生産を開始した樹脂である。このポリアセタールはアセタールホモポリマーと呼ばれ、分子骨格の末端が OH 基であるため、容易に熱分解するために末端をアセチル化などで安定化して工業製品として使用されるに至った。現在、世界の生産供給量は約 67 万トン程度であり、表 1 に記載された多くのメーカーが生産販売を行っている。また、分子鎖中にわずかの C-C 結合を導入して主鎖分解を抑え熱安定性を高めたアセタールコポリマーは Celanese 社 (現 Ticona 社) が開発した。それぞれの特徴があり、ホモポリマーは強度と弾性率を、コポリマーは成形性および使用時の熱安定性を謳い文句として発展を遂げてきた。国内では旭化成工業がホモポリマーとコポリマーを、三菱エンジニアプラスチックがコポリマーを事業化し製造販売している。

3. ポリアセタールの製法・用途

ポリアセタールはホルムアルデヒドからの直接重合から

だけでなく、トリオキサンを出発原料とした開環重合によっても製造でき、ポリプラスチックが製造販売しているアセタールコポリマーもこの手法に依っている。もともとポリオキシメチレン (ポリアセタール) は早くから発見されながら実用化できなかった理由は、そのままの形では熱安定性に乏しく、分子鎖末端から解重合が始まりジッパー式に分解していくためであった。DuPont 社は末端 OH 基を無水酢酸でエステル化しジアセチル化することにより熱安定性を改良したポリアセタールホモポリマーを初めて工業化した。これに対してコポリマーは三ふっ化ホウ素などのカチオン系触媒を用い、トリオキサンを主原料 (ホルムアルデヒドの 3 量体) として、コモノマー成分にエチレンオキサイドもしくは 1,3-ジオキサンのような少なくとも 2 個の隣接炭素原子を有する環状エーテルをトリオキサ

表 1 地域別ポリアセタールメーカー

(単位 1,000 t/年)

地域・メーカー	生産能力
アメリカ	152
Ticona	67
DuPont	63
BASF	22
西ヨーロッパ	169
Ticona	61
DuPont	75
BASF	32
アジア	354
ポリプラスチック	100
旭化成	44
三菱エンジニアリングプラスチック	20
韓国エンジニアリングプラスチック	55
LG ケミカル	20
KTP (Kolon/東レ)	20
台湾エンジニアリングプラスチック	20
台湾プラスチック	20
Thai Polyacetal	25
Polyplastics Malaysia	30
合 計	674

(化学経済 2001 年 3 月号)

* Naka, Michiro

ポリプラスチック(株) 研究開発本部研究企画グループ

静岡県富士市宮島 973 (〒416-8533)

2002.1.4 受理

ンに対して0.1~10 モル%添加して重合を行っている。これらのモノマー成分（副原料）は主鎖の熱分解を抑制するために用いられている。ただし、現在、ホモポリマー対コポリマーという対比で市場で競合する場面は少なくなったと言ってよい。それぞれは棲み分けがほぼおさまった状況にあり、むしろ、取り沙汰される問題は2つの環境というキーワードである。1つはグローバル化の波に押切られる形で始まった厳しいコストダウン要求による経済環境と、生態系に優しい地球環境の問題である。

そのような状況下、ポリアセタールは従来から自動車の軽量化への要求を満足させるために主として摺動部品への用途展開がなされてきたが、最近ではモジュール化に合わせる形でフューエル（燃料）センサーなどの部品に多く採用されてきた。また、将来の燃料タンク樹脂化と連動し、タンクへのこれら部品の接合技術が求められることが予想される。

また、最近ではOA分野でプリンターのギア材料として応用がなされ、プリンターの印字精度を高めるために必要な剛性と摺動性を併せもつ性能が要求されている。その摺動特性はオレフィン樹脂よりも優れていることから、前述のギア等の機構部品への応用は必然的な流れでもあった。ただし、弱点がないわけでもない。特に、自動車部品では金属では問題視されないクリープ特性、つまり、長時間の荷重下での変形と破壊にはプラスチックとしての実用性において問題を抱えながら使用されてきた。表2は各種樹脂のクリープ特性を定性的に表したものである。クリープ変形し難い材料は主鎖骨格が芳香族のものであり、主鎖が脂肪族の樹脂は比較的クリープ特性に弱点を抱えている。現に、ポリブチレンフタレート（PBT）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、芳香族液晶ポリマー（LCP）などの芳香族系ポリマーにおいては、実用上でこのクリープ特性に悩まされるような現象はほとんどない。ある意味で、このクリープ特性への対策とそれに関する特許・雑誌掲載論文は主として、その主鎖が脂肪族である樹脂に限定されると言っても過言ではない。ポリアセタールにおけるクリープ対策が高付加価値製品として新規の用途開拓にあてはまるものと言える。

4. 構造と物性

樹脂部品に荷重をかけ続けた場合、その部品は徐々に変形（クリープ変形）し、やがて破壊に至る（クリープ破壊、図1参照）。クリープ破壊は、本来樹脂の持つ機械強度よりもかなり小さな荷重が長時間かかることで破壊に至る現象であり、部品設計の段階で発生する応力などで見込み違いを

表2 耐クリープ変形性能順位

クリープ変形し難い材料									
↑	PES	PEI							
	PAr	LCP	PMMA	PPS	PBT	PET	PAI		
	Ny 66	POM	(コポリマー)						
	POM	(ホモポリマー)	Ny 6	PC					
	PE	PTFE	PP	変性 PPO					
	PS	ABS							
クリープ変形しやすい材料									

すると重大なトラブルが発生する危険をはらんでいる。このクリープ特性はその長期寿命を予測する上で最も推定の難しい特性であるが、この破壊の危険性を大幅に低減するために、改良されたポリアセタール材料がジュラコン G 21 CP である。流動性がほぼ等しい、言い換えれば分子量が等しいジュラコン M 25 と比較したクリープ破壊寿命を図2に示す¹⁾。この図から、G 21 CP は M 25 の10倍以上の寿命を持っていることが分かり、また、その破壊寿命線の傾きが緩やかであるため、実用面で問題となる低応力域ではさらに高寿命になり信頼性が向上している。引張りクリープ試験での21 MPaでの変形挙動を図3に示した。G 21 CP は M 25 に比べて、初期変形の弾性変形が小さく、かつ粘性変形も起きにくくなっており、クリープ変形とクリープ破壊寿命の両特性において改善がなされている材料と言える。

図1 引張りクリープ試験モデル

図2 <ジュラコン>G 21 CPのクリープ破壊寿命 (引張りクリープ、80℃、空気中)

図3 引張りクリープ変形挙動 (80℃、空気中、応力21 MPa)

ポリアセタールのクリープ特性を改良する方法としては、従来からいくつかの方法が試みられている。以下に順を追って説明する。

① 高分子量化

一般に樹脂の分子量を増大させることでクリープ特性は改善する。ポリアセタールの標準的な材料（分子量域）であるジュラコン M 90 と高分子量タイプの同 M 25 のクリープ破壊寿命を図 4 に示す。M 90 に比べ M 25 は破壊寿命が長く、荷重に対する曲線の傾きが緩やかである。しかしながら、高分子量化は流動性を減少させるため射出成形においては成形加工性を低下させることにもなり、実際の製品設計ではこれ以上の高分子量化は望めないのは現実である。

② 高剛性化

特殊な使用環境においては、クリープ対策としてポリアセタールを高剛性化する手法が知られている。これはアセタールコポリマーのコモノマー量を減らし、アセタールホモポリマーもしくはその中間に位置する材料にすることである。代表例を挙げれば、アセタールホモポリマーとして、DuPont のデルリン 100 P が、また中間的なコモノマー量の材料としてはジュラコン M 25 HP が挙げられる。図 5 にこれらの各種材料のクリープ破壊寿命を示した。荷重に対する寿命線の傾きは高剛性化した材料で急になるが、荷重の高い領域（短時間側）は比較材料の M 25 よりも高寿命となることがわかる。ただし、クリープ破壊寿命が実際の製品設計で問題となるのは、1 万時間以上の長時間側でのケースであることが多く、特殊なケースでは高剛性化は有効であるが、幅広い用途展開では限界とも言わざる

図 4 クリープ破壊寿命への分子量の影響
(引張りクリープ、80℃、空气中)

図 5 高剛性化とクリープ破壊寿命の関係
(引張りクリープ、80℃、空气中)

を得ない。

③ 活性化体積 (Vm) アップ

高分子量化および高剛性化ではそれぞれの特徴は引出せるが、成形加工と実用性の面からは未だ不足している点があり、これらの欠点を埋める検討が必要であり、さまざまな試行錯誤の結果、活性化体積とクリープ破壊寿命の間に強い相関があることが分かった。つまり、ポリマーの固体高次構造において、活性化体積を大きくすることでクリープ破壊寿命線の傾きが緩やかになることを確認した。ここで言う活性化体積とは、結晶中での分子鎖の自己拡散に依存するもので、結晶中の空孔を作るのに要する体積と分子鎖が空孔に跳びこむ時の周囲の分子を押しよける体積の和であり、拡散係数の圧力依存性から求まる値である。重合手法を見直し、モノマー量の種類・量の最適化と添加剤処方最適化によりジュラコン G 21 CP は活性化体積を増大させることが可能となった。図 6 からわかる通り、G 21 CP は M 25 に対する優位性だけでなく、アセタールホモポリマーに対しても全ての荷重領域で破壊寿命が優れていることが確認できる。表 3 にジュラコン G 21 CP の基本物性を示した。強度および弾性率は M 25 よりも 10% 程度向上しており、この機械強度の増大がクリープ特性における弾性変形の抑制に効果を発揮していると考えられる。従来の成形加工性を維持しつつ、弱点とも言えるクリープ特性を改善することにより、さまざまな部品設計での信頼性向上と金属部品の樹脂化を促進することができるものと期待できる。

5. 成形時の不良と改善手法

ポリアセタールを成形する場合の典型的な成形不良を以下に列記する。①フローマーク；樹脂がゲート部通貨時に発生するジェットング模様が表面に残存する現象で、

図 6 各種ポリアセタールのクリープ破壊寿命
(80℃、空气中)

表 2 ジュラコン G 21 CP 基本物性

項目	試験方法	単位	G 21 CP	M 25
密度	置換法	—	1.41	1.41
メルトインデックス	ASTMD 1238	g/10 min	2.0	2.5
引張り強さ	ISO	MPa	66	60
引張り伸び	ISO	%	44	40
曲げ強さ	ISO	MPa	87	80
曲げ弾性率	ISO	MPa	2,450	2,250
シャルピー衝撃強さ	ISO	KJ/m ²	12	8

ゲートの拡大、ゲート通過速度を遅くするなどの対策が考えられる。②ウエルドライン；流動先端の融着不足で発生する場合が多く、金型温度を上げる、射出速度を上げるにより解決される。③ひけ；肉厚部やリブ部が冷却不足、キャビティ内圧不足のため内部の収縮に伴い表面が引き込まれへこむ現象で、保圧力を上げたり保圧時間を長くする、あるいは、設計段階で肉厚部の肉抜きをすることにより解決される。④表面剥離；モールドデポジットにより引起される現象で樹脂温度を上げ過ぎないなどの対策で抑制するが、根本的には樹脂特性の改善が必要な現象である。

実際の成形加工においてポリアセタールは、過酷な条件下では酸化分解、熱分解、酸分解などの主鎖分解によりヘミアセタール末端を生成し、これが原因でホルムアルデヒドが発生する可能性がある。ホルムアルデヒドは反応性に富む物質であり、いくつかの弊害をもたらす。金型ガスベントの閉塞、金型腐食、樹脂の耐久性低下、製品の色相悪化などが挙げられる。このような成形時に起こる種々の現象を改善するために複数の添加剤が用いられ、具体的には主鎖分解抑制のための酸化防止剤、耐久性付与あるいはモールドデポジット（MD と略す；金型表面への分解生成物の付着）低減のための共安定剤、成形性付与のための加工助剤などが添加される。これらの添加剤は目的とする作用を果たしても別の弊害を引き起こす場合がある。

加工助剤などは成形性を改善してもそれ自身が MD や染み出しを発生させる場合がある。したがって、必要な性能を発揮させながら他の弊害を生じない添加剤の選択と適切な添加量の決定が品質を左右することとなる。

このような基礎的検討をふまえて次世代に要求される品質を確保しなければならないが、当然のことながら“地球環境への負荷が小さい材料である”ことも大きなポイントである。ポリアセタールにおいては、製造工程における省エネ化から成形品のリサイクル使用にいたるまでさまざまな段階での取組みが行われている。材料が環境に与える悪影響をより小さくするためには、部品の再使用・再利用は必須の課題であり、材料にはそれを可能にする特性が求められる。たとえば、部品の長期使用ならびに再使用のための耐久性、殺菌・洗浄工程に必要な耐薬品性などである。また、部品の再利用に関して部品を粉碎あるいはリベレットし成形する際の特性が重要な項目となるであろう。

ここでは成形性、リサイクル特性の改良されたジュラコン M 90 S について述べる²⁾。長時間の連続成形においても

成形品の表面状態が初期の成形品と同等であることが品質の重要項目である。この表面状態に悪影響をおよぼす原因として MD が考えられる。一般に POM の射出成形において推奨される金型温度は 80℃ であるが、ハイサイクル化や後変形の抑制などの目的により 30～100℃ 以上におよぶ温度が使い分けられている。M 90 S の金型温度 60℃ と 30℃ の MD 発生度を図 7 に示す。従来グレードより MD 発生が少なく、金型温度によらず性能発揮されていることがわかる。また、図 8 に示すように、シリンダー内滞留における変色度の観点でも従来グレードに対して大きく改善されている。次に、再生時の品質安定性について説明する。図 9 に 100%、5 回再生時の低 MD 性を、図 10 に再生時の色相安定性を示す。再生材使用の場合でも、M 90 S は従来グレードと比較して低い MD 発生度を維持し、優れ

図 8 熱滞留時の変色度変化

図 9 再生材の低温金型での MD 発生度 (再生条件：100%，5 回)

図 7 ジュラコン M 90 S の金型温度による MD 発生度 (MD 発生度は同社基準による)

図 10 再生による変色度 (ΔE)

図 11 耐ヒートエージング性 (40℃)

た色相安定性を示す。

また、耐久性に関して図 11、図 12 に 40℃ 空気中および 120℃ 熱水中での引張り強さ保持率を示す。ポリアセタールにとってはより厳しい環境である熱水中でも M90S は高い優位性を示している。これらの品質をまとめたのが図 13 であり、従来グレードに比較して他材料への無害性も含め品質向上を意図して設計されたものである。ポリプラスチックではこの品質を維持した上で、先に述べたクリープ特性を向上させたグレードとまた、さらに剛性を大幅にアップしてポリアセタールホモポリマーの性能に並ぶグレードの開発を進めている。

6. 複 合 化

ポリアセタールの特長的な性質としては、耐摩擦摩耗特性において他エンジニアリングプラスチックよりも優れていることが挙げられる。近年は幅広い用途の摺動部品に使用され、なおかつ、グリスレスの要求が高くなってきている。

各社ともその特性を向上させたグレード開発に懸命であり、ポリプラスチックは広範囲な摺動領域をカバーする NW-02 を、旭化成工業はブロックコポリマーを使用した テナック LA 541 を、三菱エンジニアリングプラスチックはユビタール FX-11J を市場に展開している。また、顧客の要求はこの摺動特性に加え、剛性のアップ、低そり性を付加したグレードにまで発展しており、特に、高い剛性特性はギアに応用した場合の最終的な特質である、高速印刷での印字精度の確保を目的に必須な課題と言われている。そのため、どのメーカーでも多種類のグレードをラインナップしているが、多品種の維持には収益圧迫といった問題が生じかねないため、これらの特性を生かしつつ摺動グレードを整理統合できる技術力が求められている。

7. 今後の展望

経済的な観点から見れば、ポリアセタールの国内需要は明らかに減少してきており、反対に日本を除くアジア地域の自動車部品、電機部品メーカーへの供給が増加していることは確実な情勢となってきている。また、アジア地区全体で捉えれば供給過剰になりつつもあり、今後さらに各生産メーカーの競争はますます厳しくなるものと予想される。ポリプラスチックでもすでにマレーシアで現地生産を開

図 12 耐熱水性 (120℃)

図 13 ジュラコン S グレードと従来グレードの性能比較

始しており、また、他メーカーと協同で中国での現地生産と販売を決定している。このように経済環境がより厳しい側面を見せる中で、ポリアセタールメーカーとしての役割は次世代における成形性の改良、高品質確保および性能面での高機能化を併せもち、さらにはコストを意識した上での顧客満足度向上が一段の努力目標でありコミットすべきポイントになり得ると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 松島：プラスチックスエージ, 47(6), 87 (2001)
- 2) 杉山：合成樹脂, 44(10), 39 (1998)