講座「成形材料」(15)

— PBT 樹脂 —

平 井 陽^{*2}

1. はじめに

PBT 樹脂は代表的な熱可塑性樹脂であり、ガラス繊維等による補強効果が高いこと、難燃剤との相溶性が高く難燃性を付与することができること、耐薬品性、耐熱性が高いことから電気電子用途、自動車部品電機電装用途に広く使用されている。

現在国内の市場は日本国内 86,000 t、海外 416,000 t の需要があると推定しており、PBT 樹脂の重合原料であるブタンジオールが 2000 年以降アジア、US、ヨーロッパで増設され、その主要用途である PBT 樹脂も 2002 年以降アジアを中心に増設が計画されている状況下で世界経済が回復する 2003 年以降 10% 近い成長があると予測されている。一方、自動車部品、電機部品ともに価格ダウン要求が年々厳しくなり、その対応についても十分考慮しなければならない。

本稿では前半部分で、PBT 樹脂の射出成形を行う際、知っておいていただきたい基本特性である結晶性、熔融流動性、耐薬品性、寿命についての議論を行い、後半部分で現在の材料開発の考え方、特に昨今の開発が樹脂特性改質だけでなく、樹脂成形品を取り巻く環境、材料の規格化等要求内容の変化に対応した材料開発が行われており、ユーザーの製品コスト低減のため射出成形設備投資費用を含めた材料開発について最近の材料開発動向を紹介する。

2. PBT 樹脂の特徴

2.1 結晶性

PBT 樹脂の特徴としてまず理解しなければならないのは結晶性である。PBT 樹脂の結晶とは図 1 に示したような糸まり中の分子が規則正しく折り畳まれた部分であり、結晶部分と非晶部分とは密度が異なるために結晶化により容積が変動する。PBT 樹脂の結晶化度は密度を測ることにより、次式を用いて求めることができる。

$$X_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

X_c : 試料の結晶化度 (%)

ρ_c : 結晶相の密度 (g/cm^3)

ρ_a : 非晶相の密度 (g/cm^3)

ρ : 試料の密度 (g/cm^3)

非晶相密度: $1.28 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、結晶相密度: $1.404 \text{ g}/\text{cm}^3$ と求められている。通常の成形条件で成形した PBT 樹脂の成形品平均密度は $1.31 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、結晶化度は 28% と計算できる。

結晶化は金型内部で溶融ポリマーが冷却されると同時に進むが、温度により結晶化速度が異なるため、成形条件、冷却速度の差によって結晶化度が異なり、製品寸法、強度に影響を与える。

結晶部分は弾性率が高く剛直であり、非晶部分は柔軟であり引張り伸度が高い。したがって、製品は同一組成物でも成形条件に依存する結晶化度によって、機械特性、強度が異なる。

図1 結晶性プラスチックの結晶イメージ

図2 PBT 成形品断面の偏光顕微鏡写真（非晶スキン層と内部球晶の状態）

* Hirai, Akira
東レ(株) 樹脂技術部
名古屋市港区大江町 9-1 (〒455-8502)
2002. 4. 22 受理

成形品は金型との接触面で急速に冷却されるため、結晶が十分成長しないまま固化し、非晶部分が多いスキン層を形成し、さらに遷移層を介して結晶部分が多いコア層に分かれる。スキン層は成形条件特に金型温度によって厚みが異なり、それぞれの層の特性が異なるために、成形品の強度に与える影響についても十分留意する必要がある。

結晶化とそりとは大きな相関関係があり、一般的に結晶化度の高い成形品はそりが大きい。特にガラス繊維等の剛直な強化材を添加したPBT樹脂を成形すると樹脂流動方向にガラス繊維が配向する。一方、PBT樹脂部分は結晶化により収縮するため、ガラス繊維との間に応力が発生し、そりが発生する。また、非強化PBT樹脂の場合でも固化した後高温雰囲気中にさらされると、結晶していない状態で固化された分子が結晶化し（後結晶化）、寸法が変化したり、そりが発生したりする場合がある。したがって、寸法精度要求の厳しい製品に対しては成形後アニールを行い、使用環境での寸法変化を小さくする必要がある。

結晶化は成形サイクルタイムと大きく関係している。結晶層は非晶相に比べて弾性率が高い。したがって、高結晶化材料の方が早く固くなるため、短い冷却時間で金型から取り出せる。PBT樹脂がポリエステルとして同系であるPETと成形サイクルの時間が違うのはPBTの結晶化速度

が速いため、固化速度が速いからである。

図4はPBT、PET、POM、N6の結晶化速度の違いを示す。それぞれの樹脂を融点からある温度に冷却しその温度で放置し結晶化させる。その温度と融点の差を横軸に結晶が飽和するまでにかかる時間の1/2の時間（半結晶化時間）を縦軸に示す。PETは溶融状態から50℃近く冷却したあと結晶化が進む。一方、POMでは10℃、PBTは15℃冷却した温度で結晶化が進むため、冷却する時間が短く、結晶化する速度が速い。

2.2 溶融流動性

射出成形する場合溶融流動性は粘度が低い方が射出圧力も低減でき成形しやすいと言える。PBT樹脂の溶融流動性はPBT樹脂の重合度と溶融温度により決まる。重合度が高いと靱性等に優れるが溶融流動性は低下し成形性が劣る。また、材料の靱性を向上させるためにエラストマー、ゴムを添加する場合があるが、その場合でも溶融粘度は高くなる。溶融流動性は樹脂温度を調整することで対応可能である。

図5はPBT樹脂の溶融粘度と温度の関係を示すが、樹脂温度を上げることにより溶融粘度が低下し、バーフロー流動長が増加する。

また、適正な温度で成形しないと本来の材料特性を発現することができない。一般的射出成形をする場合注意していただきたい点が4点ある。

- 1) PBT樹脂の場合水が存在すると加水分解を起こしやすい。樹脂中の水分が高いと（0.02 wt%以下を推奨する）成形機の加熱筒の部分の滞留で加水分解による重合度低下を起こす場合がある。
- 2) 高温下では熱分解と呼ばれる分解反応が進む。特に280度以上では分解速度定数はかなり大きくなるため、溶融状態で滞留すると熱分解し、重合度の低下および物性低下につながる。特に金型に合わない大きな成形機で射出する場合成形機内で溶融樹脂の滞留時間が長くなり解重合が促進される。重合度が低下すると衝撃強度が低下する。図6に滞留時間によるアイゾット衝撃値が低下する例を示す。
- 3) 溶融樹脂は成形機のノズルを通過する場合、あるいは

図3 成形品表面からの密度および結晶化度に対する成形条件の影響

図4 PBT と他のポリマーの結晶化速度の比較

図5 PBT 種の違いによる溶融粘度の温度依存性

細いゲートを通過するときには大きなせん断力がかかり発熱する場合がある。特に熔融粘度の高い場合成形機設定温度が適正であっても実際の樹脂温度が上がり、重合度が低下し、強度が大きく低下する場合がある。

- 4) 熔融される樹脂温度が低いために熔融粘度が高く、樹脂が流れ方向に配向し成形品に大きなひずみが発生したり、密着不良が発生する場合がある。これらの不良は顕微鏡観察で明確になる場合がある。

2.3 耐熱性、加水分解性

PBT樹脂の寿命を断定することは難しいが、強度低下は分子量が低下することによると考えられる。130℃以下の通常使用範囲では熱分解は起きないので、通常環境温度でのPBT樹脂の主な劣化は加水分解による重合度低下に起因すると考えられる。したがって、寿命の推定は加水分解速度を求めておき、高温下での促進テストを行い、そのデータから使用環境化での寿命を推定することができると判断する。例えば、図7に示す加水分解挙動から、通常20℃での寿命は121℃で評価したデータの約5000倍と判断できる。

2.4 耐薬品性

PBT樹脂（非強化一般タイプ）の耐薬品性データを表1に示す。結晶性樹脂であり、耐薬品性は非晶性樹脂に比べて高い。特にオイル、ガソリン類には非常に強く、強度低下も重量変化も非常に少ない。また、酸には強いがアルカリにはやや強度の低下が見られる。ただし、PBT樹脂中に含まれる微量なオリゴマー、モノマー類は溶出する。フェノールには5%溶液でも膨潤し、オルトクロロフェノール、フェノール/テトラクロロエタン（60/40）には常温で溶解する。

3. 材料開発のトレンド

3.1 難燃グレード

PBT樹脂は電気電子分野の構成比が高く、コネクタ、リレースイッチなど小型部品に用いられている。難燃グレードは難燃剤によってその特性が大きく変わるため材料

に求められる要求性能により対応するグレードが必要である。コネクタ用途にはピンを圧入するため、靱性のあるタイプが必要であるし、リレー、ケース類には流動性がよく、成形時に発生するガスが少ないグレードが適当である。さらに家庭用配電ブレーカーにはトラッキング特性に優れた材料が適当である。表2に東レが上市しているこれらの用途に向けたグレードを紹介する。

また、環境問題は今後非常に大きなテーマになりつつあり、ダイオキシン、酸性雨に影響を与えるハロゲンを制限する動きが活発である。電気電子製品の廃棄に関する指針（weee指針）によれば、鉛、水銀等重金属に加え、PBB（ポリブロモビフェニル）PBDE（ポリブロモビフェニルエーテル）を禁止物質として2008年1月までにその他の物質に代替しなければならないと規定し、その他のハロゲン化難燃剤の使用規制は特にないが、電気電子部品の廃棄に対してはハロゲンを含む部品は分離することを条件にしている。

weee指針も現在の技術レベルでは代替不可能とみて、使用を認めているが、ハロゲンを含まない難燃グレードの要求が高い。

東レはこのような要求に対応できる非ハロPBT樹脂を開発した。非ハロ難燃化技術はハロゲンでの難燃化と異なり、燃焼物の表面に皮膜を形成し、樹脂から発生する可燃性ガスの放出および燃焼サイクルに必要な酸素の供給を遮断することにより難燃化させる技術である。当初、赤燐を用いて難燃化する技術を開発し上市したが、さらに赤燐以外の難燃剤を使用した難燃グレードを開発し、評価を受けている。

表3に東レが上市している非ハロ難燃グレードの特性を表す。靱性はハロタイプに比べて劣るため、今後も開発を進めるが、発生するガス量が低いこと、トラッキング特性が高いことが特徴であり、新規な用途展開を図っている。

3.2 耐湿熱加水分解グレード

PBT樹脂の最大の欠点は耐湿熱加水分解特性であり、冒頭、加水分解定数を用い寿命推定の議論をしたが、ポリ

図6 滞留時間とアイゾット衝撃値(試料：東レ PBT 1101 G 30-PBT-GF 30)

図7 加水分解挙動と寿命推定

表 1 PBT の耐薬品 (PBT 非強化-室温 6 ヶ月浸漬)

%表示は水溶液を表す

薬 品			重量変化 (%)	寸法変化 (%)	引張強さ保持率 (%)	外観変化
純 水			+0.3	0	99	変化なし
3 %	硫 酸		+0.3	+0.1	97	〃
30%	硫 酸		+0.2	0	99	〃
10%	硝 酸		+0.3	0	99	〃
35%	塩 酸		+0.5	0	—	やや光沢消失
1 % 苛 性 ソ ー ダ			+0.3	+0.1	92	〃
10% 苛 性 ソ ー ダ			−0.1	+0.1	91	〃
10%塩化ナトリウム溶液			+0.3	0	95	変化なし
40% 無 水 ク ロ ム 酸			−0.2	0	100	〃
メ タ ノ ー ル			+1.3	+0.4	85	〃
エ タ ノ ー ル			+0.3	0	97	〃
ア セ ト ン			+3.9	+1.0	72	〃
M E K			+2.9	+0.5	77	〃
酢 酸 エ チ ル			+2.7	+0.4	80	〃
ヘ プ タ ン			+0.1	0	100	〃
シ ク ロ ヘ キ サ ン			0	0	100	〃
氷 酢 酸			+2.2	+0.2	78	〃
ベ ン ゼ ン			+3.0	+0.5	70	〃
ト ル エ ン			+2.1	+0.3	85	〃
5 % フ ェ ノ ー ル			+9.6	+1.7	60	黄変膨潤
四 塩 化 炭 素			+0.6	0	100	変化なし
二 酸 化 エ チ レ ン			+16.8	+4.7	50	膨潤
ジオクチルフタレート			−0.2	0	100	変化なし
ジメチルフォルムアミド			+2.7	+0.3	80	〃
1 % 界 面 活 性 剤			+0.2	+0.1	99	〃
ガ ソ リ ン			+0.2	+0.1	99	〃
オ リ ー ブ 油			0	0	100	〃
灯 油			0	0	100	〃
重 油			0	0	100	〃
機 械 油			+0.1	+0.1	100	〃

表 2 東レ難燃グレードの紹介

性 質				単 位	試験法	強化難燃	強化難燃	強化難燃
						低ガス	標準 G 30	高耐トラッキング
					(ISO/IEC)	1164 G-30 FE	1184 G-A 30 NI	BC 27 G 030
機械的性質	密度			kg/m ³	ISO 1183	1690	1630	1670
	吸水率 23℃ 水中 24 時間			%	ISO 62	0.07	0.07	0.07
	引張強度		23℃	MPa	ISO 527-1, 2	140	140	85
	引張歪み		23℃	%		2.2	2.5	2.0
	曲げ強さ		23℃	MPa	ISO 178	205	220	120
	曲げ弾性率		23℃	GPa		11.0	9.5	8.5
	シャルピー衝撃強さ	ノッチ付	23℃	kJ/m ²	ISO 179	6.5	9.0	3.0
熱的性質	熱変形温度		1.82 MPa	℃		207	207	185
	燃焼性				UL 94	VO (1/64″)	VO (1/32″)	VO (1/32″)
電気特性	耐トラッキング電圧			V		250	250	600
成形性	成形収縮率	80×80×3 mm (板)	流れ方向	%	東レ法	0.4	0.3	0.7
			直角方向	%		1.2	0.9	0.8
	流動長	250℃, 93 MPa, 1 mm 厚		×10 ⁻³ m	東レ法	150	136	100

図8 非ハロ難燃の考え方

表3 東レ非ハロ難燃グレードの紹介

性 質				単 位	試験法 (ISO/IEC)	赤燐系	非ハロ非赤燐系
						4144 G 30	開発材
機械的性質	密度			kg/m ³	ISO 1183	1540	1590
	引張強度		23℃	MPa	ISO 527-1, 2	135	140
	引張歪み		23℃	%		2.5	2.1
	曲げ強さ		23℃	MPa	ISO 178	200	165
	曲げ弾性率		23℃	GPa		9.4	10.5
	シャルピー衝撃強さ	ノッチ付	23℃	kJ/m ²	ISO 179	8.5	3.0
熱的性質	熱変形温度		1.82 MPa	℃		205	205
	燃焼性				UL 94	VO(1/32")	VO(1/32")
電気特性	耐トラッキング電圧			V		250	750
成形性	成形収縮率	80×80×3 mm (板)	流れ方向	%	東レ法	0.2	0.1
			直角方向	%		0.8	0.6

図9 耐湿熱性 (PCT: 121℃×100% RH) 結果

マー改質により耐湿熱性を改良する検討が続いている。

従来の技術としてエポキシ系のエラストマーを用い、加水分解速度を抑制したり、加水分解による靱性低下を補う検討がされていた。しかし、エラストマー部分の耐熱性が劣ることから耐熱剛性が低下したり、熔融粘度が高くなることにより薄肉成形品の成形性が損なわれることがあった。

東レはそれらの欠点を補完すべくポリマー改質を行い、耐湿熱特性を改良した。

3.3 低そり高強度グレード

結晶性ポリマーは結晶化とともにそりが発生したり、寸法が変化する。特にガラス繊維で補強した強化材料の場合成形品が彎曲し不具合となる。そのようなそりを低減するためには縦横の比率が小さいガラスビーズ、ワラストナイト等の無機フィラーや平板状フィラー（マイカ、フレーク状ガラス）を補強材として配合するが、ガラス繊維強化グレードと比較すると引張り、曲げ等の強度が低下し、材料に要求される品質すべてを満たす改良をすることはできない。

ガラス強化PET樹脂は結晶性が抑制されているのでPBTに比べ、結晶化度が低く、低そり、優れた表面外観が必要とされる用途に展開されている。しかしながら、PET樹脂は融点が高いため、成形温度が高く、成形時ガスが多く発生し、金型のベントつまり等連続生産性に問題があったり、良好な表面を得るにはオイル温調による高温金型を用いることが必要で成形に必要な付帯設備費用が高額であった。

表 4 PBT-GF 15% と開発材の物性表

項 目		単 位	試験法 (ASTM)	開発材	PBT-GF 15% 1201 G 15	PBT-GF 15% (高衝撃) 5101 G 15
比重		—	D 792	1.37	1.42	1.36
GF 含有量		%	—	15	15	15
引張り強さ	1/8"	MPa	D 638	95	100	90
破断伸び	〃	%	〃	4.7	4.0	5.0
曲げ強さ	1/4"	MPa	D 790	145	170	145
曲げ弾性率	〃	GPa	〃	5.0	5.6	4.7
PCT 200 時間処理後の引張強度保持率	1/8"	MPa	D 256	56	12	25
熱変形温度	0.45 MPa	℃	D 648	224	220	220
	1.82 MPa	〃	〃	208	200	195

表 5 PBT 1101 GX 65 の基礎物性
(PET-GT 強化比較)

		1101 G X 65	PET-GT
ベースポリマ	—	PBT	PET
強化材	—	GF	GF
灰分	%	40	45
融点	℃	223	254
比重	—	1.59	1.65
引張強度	MPa	170	178
湿熱処理後の引張強度 (80℃×95% RH×1000 h)	MPa	140	118
破断伸び	%	3.3	3.2
曲げ強度	MPa	235	245
弾性率	GPa	12.9	14.8
ノッチ付衝撃強度	J/m	131	168
ノッチなし衝撃強度	kJ/m ²	62	69
熱変形温度(高荷重)	℃	211	232
成形収縮率			
流れ(MD)方向	%	0.34	0.26
垂直(TD)方向	%	0.73	0.65

東レは PBT 樹脂をベースに非晶性樹脂をアロイ化することにより、結晶化を抑制し、PBT 樹脂の特徴を有したまま、ガラス繊維の補強効果を十分に活かせる樹脂マトリクスを開発した。表 7 に東レ PBT 1101 GX 65 の物性を紹介し、100 t クラスの成形機を設備化する場合に考えられる投資額比較およびガラス繊維の補強効率の違いにより、同等な弾性率を設計したとき、材料の比重差によるメリットを示す。

表 6 PBT と PET の生産設備投資比較

項 目	単位	1101 G X 65	PET-GF
乾燥機 設備費	— 千円	熱風乾燥機(100 kg) (830)	除湿乾燥機(100 kg) (2190)
金型温調 設備費	— 千円	温水温調機(150 L/min) (700)	オイル温調機(150 L/min) (850)
比重	—	1.59	1.65
製品重量	%	96	100
耐湿熱強度 (80℃/95% RH×500 hr)	MPa	161	147
製品肉厚	%	91	100
Total 製品重量	%	87	100

コストダウンは重要なテーマであり、材料単価低減だけでなく部品コストを低減できるための材料の要求特性を設定し開発を進めていきたい。

4. 今後の展望

PBT 樹脂は非常にバランスの取れた樹脂であり、最も大きな弱点である加水分解をうまくコントロールすれば、非常に使いやすい樹脂として今後も拡大が期待できる。今回は射出用途を中心に纏めたが、押出し用途も拡大が期待されている。

国際的な製品価格競争力が要求され、ユーザーからの材料価格に対する要求も非常に厳しい。環境問題、各種規制に対応し、材料メーカーとして、特性の改質だけでなく、製品トータルのコストダウンに関するアイデアをユーザーに提供することが必要であると考えている。