

連載 高分子科学最近の進歩

高分子成形加工の進歩

金井 俊孝

Toshitaka KANAI, 出光石油化学(株)樹脂研究所

1. はじめに

プラスチックは原料である樹脂とその複合化技術および成形加工技術の進歩により、非常に広範囲に使用されるようになった。このような状況に至った背景には樹脂の持つ機能を引出し、さまざまな形に精度良く賦型する成形加工技術の進歩が大きい。

最近の成形加工技術の動向として、成形性の予測や金型・製品の設計のためのCAEやそれに必要な粘弾性評価技術、成形中の不良現象など実際の成形過程の現象を捉える可視化や計測技術の研究が活発に行われている。さらに樹脂の本来の特性を十分に引出し、欠点を補うための新規加工技術が開発されている。そこで、以下にはこれらの最近の進歩について述べてみたい。

2. 成形加工の解析技術

高分子の成形加工の解析技術は、射出成形のCAEをはじめとし、押出機内の流動予測やブロー成形の成形予測などこの20年間めざましい発展を遂げている。

2-1. 射出成形

射出成形に関しては充填解析から保圧・冷却過程の解析が可能となってきており、成形品の品質面では流動配向を含めた残留応力や収縮率、変形・ソリなどに関する予測まで可能になりつつあり、実験との対応関係が検討され、実用段階にきている^{1)~4)}。

プラスチック成形品の品質予測技術が活発化してきているが、品質の向上をはかるためには、成形品の残留応力解析が重要である。流動配向成分を予測するために樹脂性状を反映した多緩和モードが考慮できる粘弾性モデルの利用と保圧過程を考慮した解析が行われている⁵⁾、さらに今後は多次元解析技術への拡張により、複雑形状

の成形品の配向予測が可能となることが期待される。一方、熱応力成分を予測するには金型内の冷却解析を精度良く行うことにより可能である。この技術により、冷却管の配置や断熱材の位置などを最適化し、サイクルタイムの低減や成形品のソリ変形が改良される。上記の両者の効果を考慮することにより、射出成形品の品質がより明らかとなり、高品質の製品を得るための材料設計および金型設計が可能となる。

また、繊維強化材料ではガラス繊維の配向予測技術も開発されている。図1には充填・保圧冷却解析に繊維配向解析を結びつけた解析による繊維配向とヒケ・ソリの予測結果の一例を示している。この解析はゲート位置設計にも利用されている⁶⁾。

光学材料などに使用される精密成形部品は寸法精度、光学均一性、ヒケ、ソリ低減などの品質向上が望まれており、これと深い関係のある残留応力を低減させるために、金型精度や厳密な設計技術がますます要求されるようになってきている^{7)~9)}。

一方、射出成形のCAEと並んで、最近成形中の現象を捉えるために可視化の研究も活発に行われている。可視化の手法は現象そのものを捉えているため、射出成形での流動現象や不良現象の機械解明を行う上で、わかりやすく、アピール力がある。

これらの解析例として、射出成形ではフローマーク^{10), 11)}、流動配向¹²⁾や繊維配向¹³⁾などがあり、また押出機内での可塑性^{14)~16)}やブロー成形のブローアップ過程¹⁷⁾の観察例がある。

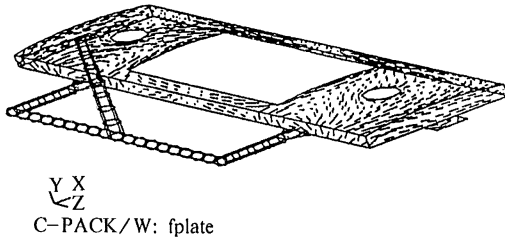
フローマークの発生は射出成形での不良現象の一つである。表面外観を重視する無塗装のバンパー、インパネ材などのPP/フィラー/EPR系の大型射出成形品で、フローマークの発生メカニズムとその防止対策法が望まれており、この系での可視化によるフローマーク発生現象の観察が研究されている^{10), 11)}。フローマークは曇り部と光沢部が交互に発生する現象であり、フローマーク発



金井俊孝 出光石油化学(株)樹脂研究所 (299-01 市原市姉崎海岸1-1) 構造物性研究室長, 工博
1976年東工大大学院修了。同年出光石油化学入社, 1981年より1983年まで米国テネシー大留学。専門はプラスチック成形加工および材料開発。
<趣味> 旅行, バドミントン

Progress in Polymer Processing

Average orientation at Time=21.6400 s



Displacement (total) (in)

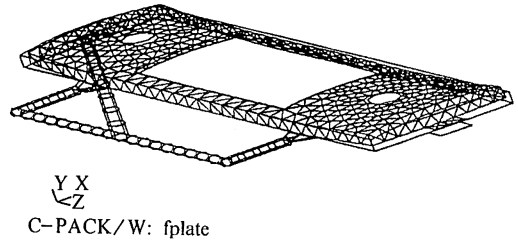


図1 カーステレオのコントロールパネルの繊維配向予測結果(左)およびソリ予測結果(右)

生と同時にフロント近傍にて非対称流動が生成する。図2のようにフローフロントが曇り部から光沢部へ上下に移動する樹脂の流動が観察され、流動中心は常に全面曇り部方向を向く。また、フローマーク発生時のフローフロントの樹脂温度は光沢部と曇り部で異なることを明らかにしている。さらに、フローマーク発生時の流動とせん断応力の算出からフローマーク発生時の流動現象をメルトフラクチャー発生時の流動と関係づけて考察している。

繊維の配向過程の可視化では、ガラスインサート金型によるバックライト方式を用い、成形条件変化が繊維配向構造に与える影響について検討されている¹³⁾。現在では繊維配向の予測技術もかなりのレベルにきており、これらの予測技術と可視化による高繊維含量での繊維配向メカニズムの知見を得ることにより、繊維配向過程の現象がより明確になるであろう。

成形中の流動配向状態の可視化の研究として、金型側

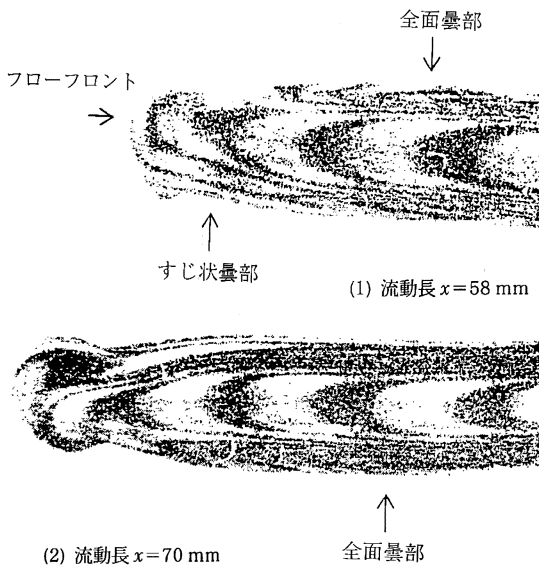


図2 ショートショットによる流動先端の着磁パターン観察(板厚4mm)

面にアクリルの樹脂製窓をもうけ、充填・保圧過程の複屈折分布の変化を光弾性法を用いて可視化し(図3)、残留複屈折と射出条件の関係が検討されている¹²⁾。

現段階では可視化による現象把握の段階であるが、同時に樹脂温度や樹脂圧力の結果を総合評価し、またCAEによる現象の予測を行うことにより、実験と理論の両方からのアプローチが完成すれば、射出成形時の挙動が明確になり、不良現象発生に対する対策や品質をさらに高いレベルで制御することが可能になるであろう。

2-2. ブロー成形

ブロー成形は各種の瓶を成形するのに適しており、大型のものでは灯油缶やガソリタンク^{18), 19)}、自動車用バンパーなどの成形に使用されており、通常シャンプーや洗剤容器などの中空容器を製造する成形法である。最近では三次元ブローなどのブロー成形機の高機能化により複雑な形状が可能になってきており、自動車のプラスチック部品の低コスト化のため、射出成形からブロー成形に変更しようとする動きが活発化している。

ブロー成形に重要な成形性、成形品の厚みの均一性や剛性、強度に影響を与える加工特性因子はスウェル&ドロウダウン、ブローアップなどがあり、これらの成形性予測技術に関しては現在活発に研究が進められている^{19), 20)}。

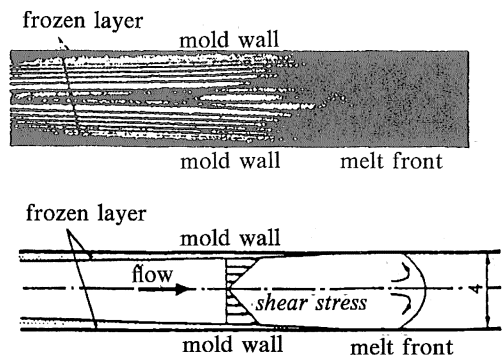


図3 流動過程の複屈折

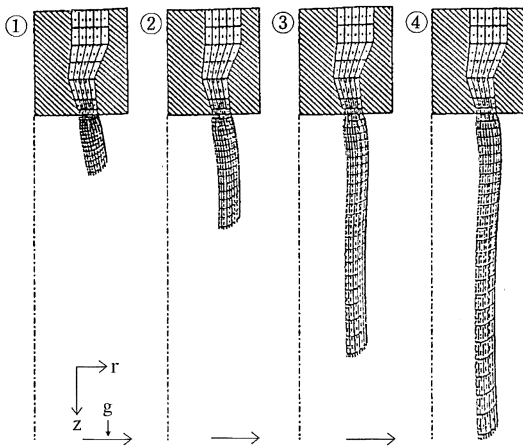


図4 パリソン形成過程解析プログラムによるシミュレーション例（ドロウダウン効果を考慮）

スウェル現象はダイからパリソンが押し出されたとき膨らむ現象である。この現象は熔融樹脂がダイを通過する際に、せん断応力、伸長応力を受けて弾性変形を起こした状態で締め付けられているが、これが大気中に押し出されるとダイで受けた応力が開放され、もとの状態にもどろうとして膨らむ応力緩和現象である。

ドロウダウンは溶融体であるパリソンがそれより下方にあるパリソンの自重により引き伸ばされ垂れ下がる現象を言う。このため、パリソンの伸長粘度が小さいほど自重によって引き伸ばされるため、ドロウダウン量は増大する。

このような現象を粘弾性の構成方程式を用いて、パリソンの厚み分布を予測する研究が活発に行われており^{20), 21)}、図4にドロウダウン効果も考慮した予測結果を示している²⁰⁾。まだ、実用成形領域の高We数の解析には至っていないが、近い将来可能となるであろう。

ダイから押し出されたパリソンは金型で狭まれた後、空気圧力によって金型形状に対応した製品形状に賦型される工程をブローアップ過程と呼ぶ。この特性はスウェル、ドロウダウン特性と同様に肉厚の均一な製品を作るうえで重要な特性である。

ブローアップ過程において弾性変形を仮定してブロー成形品の厚みを予測する技術が開発されている^{22), 23)}。図5はシミュレーションによるブロー成形の型締・吹き込み過程の解析結果を示しており²³⁾、成形過程のパリソンの成形挙動やブロー成形品の各位置の厚み分布の予測が可能になっている。

ブロー成形性と溶融特性の関連を検討する際、伸長粘度特性を利用して評価が行われており²⁴⁾、時間経過に対する伸長粘度の立ち上がりが大きいくほど、ブロー成形性のドロウダウン性、成形品の厚み分布が良好である。こ

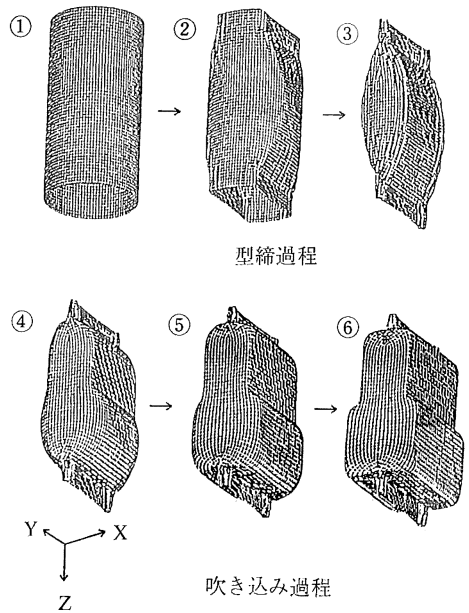


図5 型締・吹き込み過程解析プログラムによるシミュレーション例（金型接触を考慮）

のことは高分子量成分を含む分子量分布の広い樹脂あるいは長鎖分岐を持つ樹脂がこれにあたる。最近、PCのブロー成形用樹脂として、この何れか一方を制御することにより、伸長粘度の立ち上がりのあるブローグレードが開発されている²⁵⁾。つまり同一分子量では長時間側で伸長粘度の大きいほど成形性が良好であることを示唆している。

2-3. フィルム成形

インフレーション成形は押出時の樹脂発熱を抑え、スクリー回転数アップなどの改良により、ここ10数年間に改良され、押出機は小口径高吐出タイプに改良されている。また、押出量および引取速度の増加に対して、内部冷却の利用により冷却の効率化も検討されている^{26), 27)}。しかしながら、冷却装置の開発は充分であるとは言いがたく、高速化による生産性向上を考えた場合の問題点は、冷却不足により生産量が制限されるのが現状である。冷却に関する基礎的な研究として、エアリングからのエアのバブル付近での流れの研究が行われている²⁸⁾。

また、インフレーション成形の理論解析としては非線型のBKZモデル積分型構成方程式を用いて、緩和スペクトルを考慮してフィルム成形過程のバブル形状、速度分布、歪み速度や応力分布などの予測が行われている²⁹⁾。CampbellらはMaxwellモデルを用いて、結晶相を完全弾塑性と仮定し、フィルム成形過程の動力学的な予測を行っており、フィルム物性との相関性を検討して

いる³⁰⁾。

一方、スケールアップ則として、成形中の歪み速度、冷却条件を一定にすることによって、成形機のサイズによらず物性一定なものが得られることを報告している^{31)~33)}。

Tダイキャストフィルム成形法は高生産性を目指し、高速化、広幅化の傾向にある。また、一方では、工業材料用フィルムとして軽薄短小化が進み、薄くて厚み精度の良いフィルムの製造が要求されるようになっていく。

フィルム成形は高速化、薄膜化の傾向が進んでいるが、成形不安定性、成形中のフィルムの破断やダイ幅に対してフィルム幅が狭くなるネックイン現象やフィルム物性のアンバランス化による衝撃強度の低下が問題となる。

引取速度／ダイ出口速度の比であるドロウダウン比が大きくなると、ダイスから押し出されて、変形されてきた熔融フィルムがロールにタッチする位置で移動速度の変化が急激に変化し、成形不安定現象はこの不連続な位置での歪み速度差が大きくなると生じる。伸長粘度で歪み速度硬化しやすく、活性化エネルギーの大きい樹脂はこの不連続性を抑えることができ、成形安定性に有利である。具体的には長鎖分岐を有した樹脂であり、LDPEなどがこれにあたる。逆に、長鎖分岐を持たずに分子量分布の広い樹脂は歪み速度軟化を生じやすく、成形不安定になりやすい^{33), 34)}。

成形中のフィルムの凝集破断は、樹脂の持つある値以上の応力がかかると分子鎖間どうしのすべりだけでは対応出来なくなり、弾性的な分子鎖のからまり合いから生じる分子切断が発生の原因と考えられる。そのため、分子量分布が広く、高分子量成分の多い樹脂や長鎖分岐のある樹脂は薄膜成形時に破断が生じやすい。またエアナイフなどで冷却時の応力を高めることになり、破断は起こりやすくなることが報告されている^{33), 34)}。

最近では高生産のため、高速成形が主流になりつつあり、Tダイキャストフィルム成形でのMDとTDの異方性が生じやすい。特に分子量分布が広いと成形中に発生した応力が緩和せずにそのまま残留し、配向したフィルムが得られやすい。このため、フィルムの衝撃強度が低下するので、衝撃強度が要求される場合には分布が狭いほうが好ましい。

ダイの幅に対してフィルムの幅が狭くなる現象をネックインというが、このネックイン量は熔融時の弾性効果の強い樹脂ほど小さいため、同じポリエチレンでも長鎖分岐をもつLDPEはLLDPEに比べ、幅の広いフィルムが得られる。ネックインの形状に関する予測も行われている³⁵⁾。

最近では均一系触媒を用いたLLDPEについて多くの

企業から発表されており^{36)~39)}、HDPE成分や低分子量・高分岐度成分が少なく、均一に α -オレフィンが共重合されたLLDPEが製造可能であることが紹介されている。このため、従来のマルチサイト触媒のLLDPEに比較し、物性として透明性とヒートシール性に優れ、またベタつきも少なく、低密度品でもブロッキングが改良されたLLDPEが得られる。ただし、均一系触媒は分子量分布も狭くなるため、高せん断側での流動性が低下し、メルトフラクチャーが生じやすく、メルトテンションも低い傾向にあるが、触媒の改良により、非ニュートン性を制御したグレードが報告されている^{38), 39)}。分子量分布が狭いにもかかわらず非ニュートン性が強く、メルトテンションが大きいことから、長鎖分岐の生成が考えられる。また、ブレンドによる品質改良も検討されている。

樹脂の粘弾性的性質と樹脂性状を反映した構成方程式を用いた理論解析手法を用いて成形加工性を解析する技術は高品質な製品が要求されるに従い、ますます重要となってきている。また、伸長粘度挙動を把握することの重要性が認識されており、ブロー成形同様、このデータとフィルム成形時との関連についての研究が活発になっている。

3. 新規加工技術

最近では、射出成形品の付加価値やデザインの柔軟性を高め、寸法精度を高めるため、多層、ガス注入射出成形や射出圧縮成形などの技術開発も積極的に行われている。

また、冷却解析および充填・保圧解析により、残留応力や収縮率を予測し、低減することが可能である。このような技術を応用し、プラスチック光学レンズや光ディスク基板などの超精密成形が可能になってきている。

多層射出成形やガス注入射出成形のような新規プロセスの開発によりプラスチック成形品のデザインに柔軟性がみられている。例えば、多層射出成形法を用いることにより、できるだけ安価（例えばリサイクル材料の利用）で成形品に対する要求機能を満足させるようにスキンとコアに異なった材料を使用することができる。この成形法では、それぞれの材料が持つ最適な特性を有効利用することにより、成形品の外観や熱特性、力学物性を高めたり、成形品の電磁波シールド性を高めたりすることができ、製品開発に対する柔軟性を与える。

ガス注入射出成形は1970年代後半に数社で発明されている。このプロセスは、図6⁴⁰⁾に示したようなガス注入ユニットを具備しており、小さな型締力で大型で厚肉の成形品が製造できるといった優位性を持っており、最近非常に注目されている。この成形法では射出成形に比

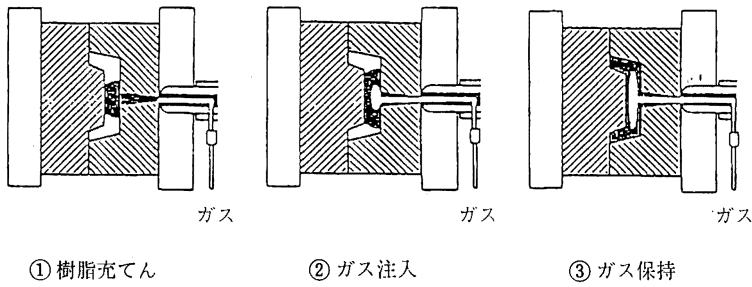


図6 ガス注入射出成形の動作工程

べて相対的に低い圧力のガスをコア層に射出することにより、一般の射出成形よりも、複雑な形状の成形品の残留応力を低減し、リブやボス裏のヒケを無くし、表面外観を良好にし、厚肉部が軽量化できるといった特徴を持っている。充填系と非充填系の熱可塑性プラスチックに適用することができ、ガス注入射出成形はコンピューターやコピー機のドアやパネル、大きな自動車外板パネルやその他大きなパネルを補強するための中空ビームなどを製造するのに適している。しかし、ガス注入射出成形や多層射出成形では異種材料間に界面が生じるため、設計変数が多くなる。そのため、これらの成形過程を解析する技術が開発され、スキン/コア材の充填状況や圧力、温度、せん断速度、せん断応力分布についての情報

を得ることができるようになってきた^{23,41)}。

射出圧縮成形は低圧で成形可能であり、この技術に多段の圧力制御を組み合わせた技術が開発されている⁴²⁾。その方法は残留応力を低減させソリや変形の防止および、低温成形が可能のため、表皮材を組み合わせると表皮一体成形が可能である。この技術は図7に示すように金型を開いた状態で樹脂を充填し、油圧シリンダーにより圧縮用くさびを移動させる。この操作により金型を閉じ樹脂を末端まで流し、成形品を取り出す方法で、従来の射出成形機に圧縮ユニットを取り付けることにより、投資額が少なく、寸法精度の良好な製品が得られる⁴²⁾。

精密成形の分野では、光学材料のプラスチックへの応用は最近になって活発化してきており、その例として、光ディスク基板成形や光学レンズがある。光学的均一性や寸法精度の優れた成形品が求められるため、成形品の残留応力を下げることが重要である。

残留応力発生の原因は、射出成形中の充填、保圧過程で発生する分子配向成分と冷却過程における冷却速度な

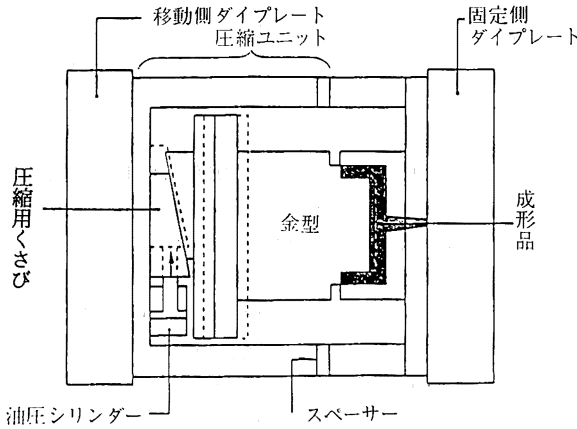
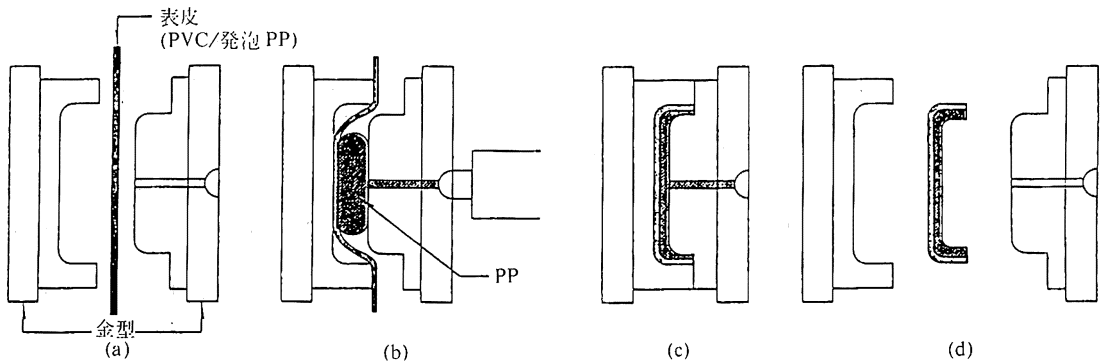


図7 圧縮ユニットの組み込み模式図。油圧シリンダーによってくさびが前進し、点線部まで金型が移動して圧縮する

工程フローチャート

- (a) 表皮を金型にセット
- (b) 金型が開いた状態で樹脂を射出
- (c) 金型を閉じて樹脂を成形品末端まで流す
- (d) 成形品の取り出し



どの不均一による熱応力成分などにより発生し、これが成形品の内部応力として残留する。内部応力の一部はアニーリングによって一部が解放される。光ディスク基板においては、この残留応力が基板の品質に重要な因子となる複屈折ソリ、面振れ、真円度に影響を与えるため、複屈折の原因となる残留応力を予測し^{43), 44)}、これを極力抑えるための成形技術が検討されている。

この成形技術としては分子配向を抑えるため、射出圧縮成形で、樹脂の流動性を上げ、金型充填時の樹脂温度を高く保ち、冷却過程で成形品の温度分布を均一にするための金型・冷却管の設計が重要なポイントとなっている。

4. おわりに

成形加工は従来経験的な知識に頼っていた領域であったが、樹脂の流動性を少量で、より正確に把握する評価技術と成形加工の解析技術の進歩によって、今後樹脂の性状、成形加工性、製品の物性の関係がより明らかになり、プラスチックの高機能化、高性能化が達成できるものと期待している。

なお、押出成形技術については最近「高分子」に同じ観点で記載されている酒井⁴⁵⁾の報告を参照されたい。

文 献

- 1) 森田隆一: 成形加工, 2, 405 (1990)
- 2) K. K. Wang, 金井俊孝 (訳): 成形加工, 3, 46 (1991)
- 3) 東川芳晃: レオロジー学会, ポリマー・プロセスのCAE講演会要旨集, p. 90 (1992)
- 4) 堀口晶夫, 植田俊弘, 林 紀夫: 成形加工, 6, 612 (1994)
- 5) 多田和美, 新藤和美: 成形加工, 2, 317 (1990)
- 6) C. S. Randall, H. H. Chiang: SPE ANTEC, 40, 397 (1994)
- 7) T. Kanai, K. Shimizu, Y. Uryu: Intern. Polym. Proc., 4, 132 (1989)
- 8) 山口博史: 成形加工, 2, 473 (1990)
- 9) 丸山照法, 野呂良彦, 村中昌平, 高木正雄: 高分子論文集, 45, 625 (1988)
- 10) 横井秀俊, 仁木康博, 関 武邦: 成形加工'93要旨集, p. 239 (1993)
- 11) 横井秀俊, 雲野雅弘ら: 成形加工'93要旨集 p. 239 (1993)
- 12) 黒崎晏夫, 佐藤 勲: 92/1 高分子可能性講座要旨集, p38 (1993)
- 13) H. Yokoi, Y. Murata, Y. Nishi, T. Seki: SPE ANTEC, 40, 392 (1994)
- 14) F. Zhu, T. Liu, Y. Guo: 10 th Polym. Proc. Soc. Annual Meeting Abstracts, p. 55 (1994)
- 15) 横井秀俊, 鈴木謙克, 長谷元弘, 雲野雅弘: 成形加工'92要旨集, p. 187 (1992)
- 16) 横井秀俊, 坂井秀敏, 鈴木謙克, 増田範弘: 成形加工'92要旨集, p. 191 (1992)
- 17) 今村伸二, 金田 勉, 丸島行正, 太田 彰, 戸来稔雄, 小山清人: 成形加工, 6, 797 (1994)
- 18) 三浦克幸, 平山 嘩, 後藤禎二郎, 村上真人, 成形加工, 6, 287 (1994)
- 19) 寺田耕輔, 山部 昌, 田上秀一, 梶原稔尚, 船津和守: 成形加工, 6, 803 (1994)
- 20) 谷藤真一郎, 渡辺和彦, 江原賢二, 多田和美: プラスチック成形技術, 10(8), 9 (1994)
- 21) T. Kajiwara, S. Nakano, K. Funatsu: J. Non-Newtonian Fluid Mech., 48, 111 (1993)
- 22) H. G. de Lorenzi, H. F. Nied: Modeling of Polymer Processing, Hanger-Verlag (1991)
- 23) 渡辺一彦, 川上 誠, 谷藤真一郎, 多田和美, 小山清人: 成形加工'94要旨集, p. 209 (1994)
- 24) 篠原正之: 日本レオロジー学会誌, 19(3), 118 (1991)
- 25) 石畑浩司: 高分子学会, 第3回ポリマー材料フォーラム要旨集, p. 99 (1994)
- 26) W. D. Harris, C. A. A. Van Kerckowen, L. K. Cantu: SPE ANTEC'92要旨集, p. 178 (1992)
- 27) M. W. Pendley, M. D. Wobser: SPE ANTEC'92要旨集, p. 1824 (1992)
- 28) G. A. Campbell, N. T. Obot, B. Cao: Polym. Eng. Sci., 32, 751 (1992)
- 29) S. M. Alaie, T. C. Papanostasiou: Intern. Polym. Proc., 8, 51 (1993)
- 30) B. K. Ashok, G. A. Campbell: Intern. Polym. Proc., 7, 240 (1992)
- 31) D. M. Simpson, I. R. Harrison: Adv. Space, Res., 13, 227 (1993)
- 32) A. M. Sukhadia: SPE ANTEC'94, 40, 202 (1994)
- 33) 金井俊孝: 東京工業大学 Dr. 論文, 1986
- 34) 金井俊孝: 高分子, 42, (9), 752 (1993)
- 35) K. Sakaki, T. Kajiwara, K. Funatsu: 10 th Polym. Proc. Soc. Annual Meeting Abstracts, p. 321 (1994)
- 36) D. van der Sandem, R. W. Halle: SPE ANTEC '92要旨集, p. 154 (1992)
- 37) 近成謙三, 原田嘉幸, 重松裕二, 細田 覚: 高分子学会, 第3回ポリマー材料フォーラム要旨集, p. 37 (1994)
- 38) K. W. Swogger: SPO'92要旨集, p. 155 (1992)
- 39) 柏 典夫: 高分子学会, 高分子可能性講座(93/1)要旨集, p. 13 (1993)
- 40) S. Shah, D. Hlavaty: Plastics Engineering, 47(10), 21 (1991)
- 41) W. R. Jong, K. K. Wang: SPE ANTEC '92要旨集, p. 154 (1990)
- 42) 阿部知和, 菅原 稔, 平野幸喜: プラスチックスエージ, 40, (11), (1994)
- 43) 金井俊孝, 紫田康雄: 成形加工, 2, 2 (1990)
- 44) 吉井正樹, 蔵本浩樹, 金田愛三: 成形加工, 2, 301, (1990)
- 45) 酒井忠基: 高分子, 42, 768 (1993)