

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	成形技術による合成樹脂成形品の性能向上に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	片岡紘
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3310号, 授与年月日:1999年4月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:井上 隆
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3310号, Conferred date:1999/4/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

# 成形技術による合成樹脂成形品の性能向上 に関する研究

片 岡 紘

# 目 次

	頁
第1章 緒論 -----	1
〈参考文献〉 -----	2
第2章 断熱層被覆金型を用いた合成樹脂の成形 -----	3
— 型表面転写性の向上—	
2.1 序 -----	3
2.2 実験方法 -----	5
2.3 実験結果 -----	10
2.4 考察 -----	17
2.5 結論 -----	23
〈参考文献〉 -----	24
第3章 サンドイッチ射出成形派生技術による合成樹脂の成形 -----	26
3.1 序 -----	26
3.2 ガスアシスト射出成形 -----	29
3.2.1 ガスアシスト射出成形の開発経過 -----	29
3.2.2 ガスアシスト射出成形技術の開発結果 -----	33
3.3 ガスアシスト射出成形を用いた発泡射出成形 -----	37
3.3.1 序 -----	37
3.3.2 New SF -----	37
3.4 オリゴマーアシスト射出成形 -----	40
3.4.1 序 -----	40
3.4.2 実験方法 -----	40
3.4.3 実験結果及び考察 -----	41
3.5 多層射出成形 -----	46
3.5.1 序 -----	46
3.5.2 実験方法 -----	47
3.5.3 実験結果及び考察 -----	47
3.6 均一 スキン/コア 構造サンドイッチ射出成形 -----	48
3.6.1 序 -----	48

3.6.2	実験方法	48
3.6.3	実験結果及び考察	48
3.7	結論	51
	〈参考文献〉	53
第4章	プレス延伸法による合成樹脂の2軸延伸成形	55
4.1	序	55
4.2	プレス延伸成形	57
4.2.1	金型内の均一流動化	57
4.2.2	延伸成形効率の向上	62
4.2.3	結論	64
4.3	超高分子量PMMAのプレス延伸成形	65
4.3.1	プレス延伸成形	65
4.3.2	延伸成形結果及び考察	69
4.3.3	延伸シートの2次加工	71
4.3.4	曲面状延伸シートの成形	72
4.3.5	結論	72
4.4	ポリテトラフルオロエチレンのプレス延伸成形	73
4.4.1	プレス延伸成形	73
4.4.2	実験結果及び考察	75
4.4.3	結論	81
	〈参考文献〉	81
第5章	ガラス/プラスチック系2層シートの成形	83
5.1	序	83
5.2	実験方法	84
5.3	実験結果及び考察	86
5.4	結論	95
	〈参考文献〉	96
第6章	総括的結論	98

業績一覧	-----	101
論文、技術報告、解説等の投稿文リスト	-----	101
特許、実用新案、外国特許 出願リスト	-----	103
受賞	-----	111
謝辞	-----	112

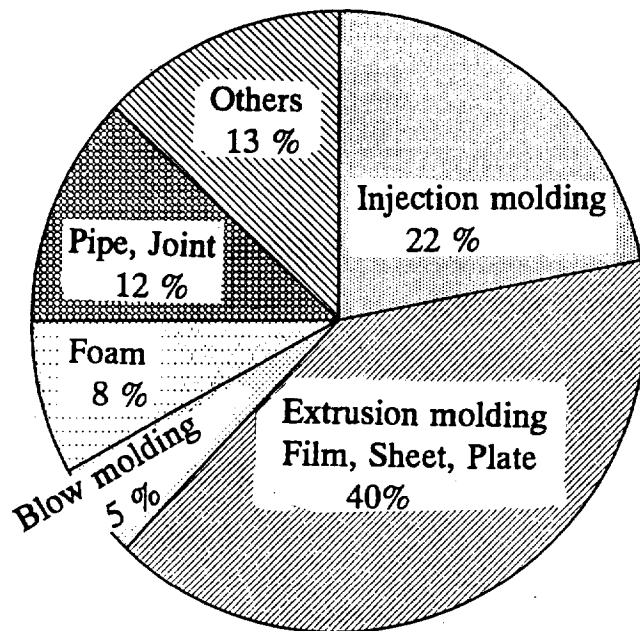


Fig. 1 - 1 Molding methods used in Japan.

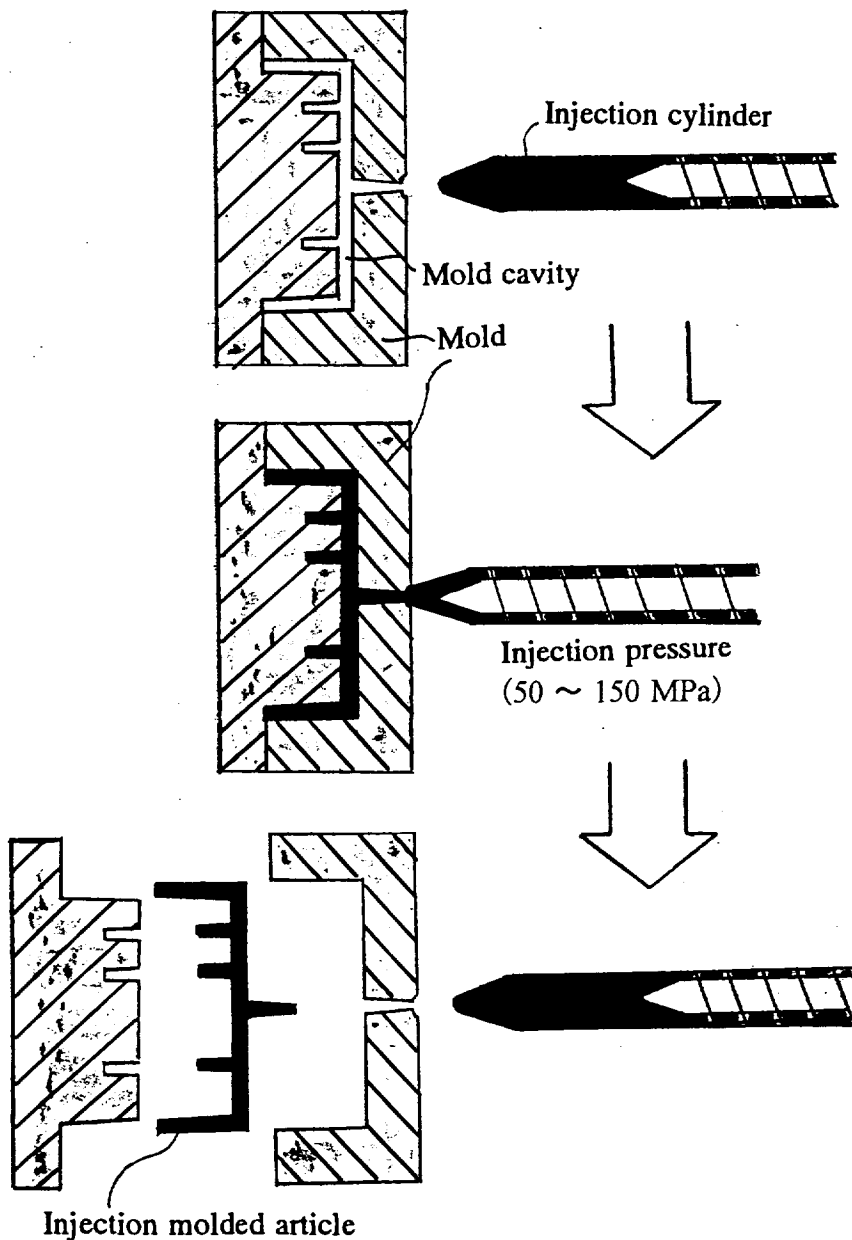


Fig. 1 - 2 Injection molding process.

# 第1章 緒論

合成樹脂は成形加工により実用し得る形に成形されて使用される。成形時には実用する形状に成形することと、ポリマー鎖の配向、モルフォロジー制御等の多くの構造制御が行われる。成形品性能は成形により大きく左右され、合成樹脂が本来有する性能を成形により最大限に引き出すことが重要である。

成形加工と成形品機能発現については多くの報告がある。これ等に関する報告は、成形加工時のポリマー構造制御等の主にポリマー側から見た報告<sup>1), 2), 3), 4)</sup>と、成形品の形状、外観、層構成等の改良及び制御等の主に成形法や成形装置等成形側から見た研究があり、この両者は密接に関係している。本論文は主に後者の成形側から見た研究である。

成形法及び成形装置は合成樹脂の発達に並行して改良が行われ、発展してきた。成形法及び成形機に関する研究も多く、その発達経過については多くの報告がある<sup>5), 6)</sup>。

本論文では成形法として、熔融成形加工の代表的成形法である射出成形法と、塑性加工の代表的成形法であるプレス成形法を主にとりあげて研究した結果である。

第2章と第3章では主に射出成形についての研究結果について述べる。日本で消費される合成樹脂は Fig. 1-1 に示す各成形法で成形されて実用されており、そのほとんどは熔融成形加工されている。射出成形法(Fig. 1-2)を用いて約22%の合成樹脂が成形されている。射出成形法は金属ダイキャストの応用から始まり、Fig. 1-3 に示す改良の流れを経て、現在極めて多様な射出成形法が使用されている。射出成形の最大の長所は複雑な形状の成形品が一度の成形で得られることにあり、成形後に必要とする後加工が少ない成形法である。そのため人件費高騰の現在ではますます重要な成形法である。

第2章では金型の型表面に薄肉の断熱層を被覆した断熱層被覆金型を用いた射出成形及びブロー成形による型表面転写性向上に関する研究結果について述べる。金型表面転写性を良くすることは、これまで常に要求され続けてきた。すなわち、型表面転写性と成形効率は互いに相反する関係にあり、成形効率を極力低下させずに型表面転写性を向上させることは重要な課題であ

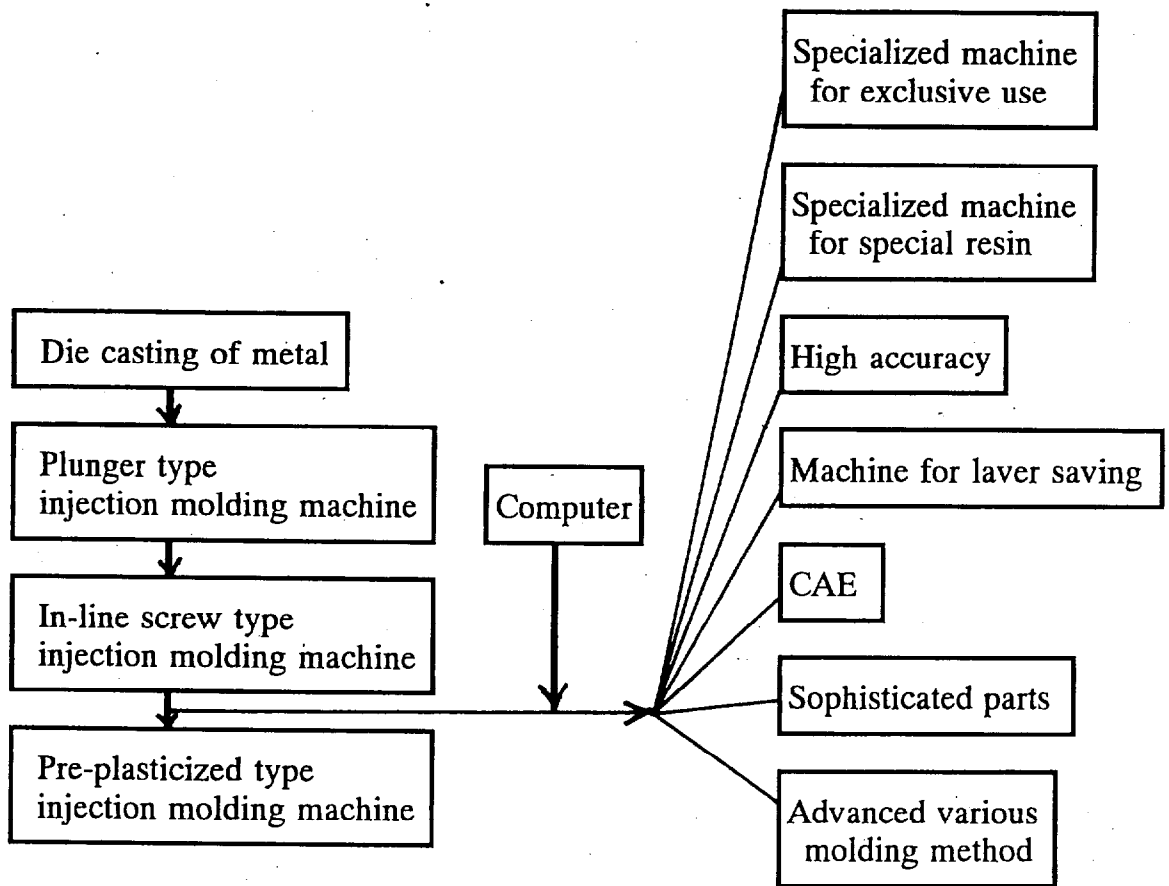


Fig. 1 - 3 Progress of injection molding.



る。本論文はこの課題の解決に向けて行った研究である。

第3章はサンドイッチ射出成形派生の成形技術である、ガスアシスト射出成形、オリゴマーアシスト射出成形、多層射出成形等の筆者等が研究して創出した新たな成形加工技術の開発経過と研究結果について述べる。ガスアシスト射出成形は現在世界中で広く実用される技術となっているが、この技術の世界最初の研究となった筆者らが行った研究経過等について述べる。

第4章では塑性加工法のプレス延伸法の研究結果について述べる。塑性加工法<sup>7)</sup>は現在は未だ広く実用されていないが、近年の省エネルギーや高生産性に対する意識の高まりから次代を担う加工法として見直されている。塑性加工には冷間加工法と温間加工法があり、温間加工法が多く実用されている。本研究はガラス転移温度付近の温間プレス加工による2軸延伸について研究した結果であり、均質な延伸シートを経済的に成形するプレス延伸成形法の創出と、該成形法による超高分子量重合体2軸延伸シートの成形、及び該シートの性能について研究した結果である。該シートが極めて優れた性能を有することについて述べる。

第5章では、第4章で述べたプレス延伸法で得た強靱な2軸延伸シートとガラス、あるいはポリカーボネートとガラスとの2層ラミネートを開発し、該シートの耐衝撃性を測定し、安全グレーディング材としての可能性について研究した結果について述べる。

第6章では総括的結論を述べる。

本論文中に特許公告 No. 等が括弧内に示されているが、これは筆者らが出願した特許を示す。

### <参考文献>

- 1) 井上 隆：成形加工, 8, 24(1996)
- 2) 伊澤楨一：成形加工, 8, 446(1996)
- 3) 伊藤浩志, 鞠谷雄士：成形加工, 9, 510(1997)
- 4) 藤山光美：合成樹脂, 43(7), 9(1997)
- 5) Schenkel, G.P.M. : *International Polymer Processing*, 3, 3(1988)
- 6) 高島直一：高分子, 47(増刊), s87(1998)
- 7) 松岡信一：成形加工, 10, 33(1998)



## 第2章 断熱層被覆金型を用いた合成樹脂の成形 — 型表面転写性の向上 —

### 2.1 序

熱可塑性樹脂の射出成形やブロー成形等で成形サイクルタイムを長くせず、金型の型表面転写性を経済的に達成する願望はこれまで常に要求されてきた重要な課題である。ゴム強化樹脂やGF強化樹脂等の鏡面状外観の成形品を得ることや、見苦しいウエルドラインの目立ちの低減、ダイラインの低減等の外観の高品位化が求められている。これ等の外観不良の改良のため、塗装等の後加工が一般に行われている。しかし近年、成形品使用後の樹脂の再成形（リサイクル成形）、塗装時の大気中への溶剤飛散防止等の環境問題対策、更にコストダウンのために塗装を省略したいという塗装レス化の要求は大きい。型表面転写性を良くする手段としてこれまで種々の方法が提案されている。例えば、

- (1)、高い金型温度、高速射出成形等の一般の成形条件で改良する方法、
- (2)、金型に熱媒と冷媒を交互に流して金型表面の加熱、冷却を繰り返して成形する方法<sup>1)</sup>、
- (3)、成形直前に高周波誘導加熱で金型表面を選択的に加熱する方法<sup>2)</sup>、
- (4)、金型表面に電気絶縁層、更にその上に電気導電層を設け、成形直前に導電層に電気を流して金型表面を加熱する方法<sup>3)~5)</sup>、
- (5)、金型表面を成形直前に輻射加熱する方法<sup>6)~8)</sup>、
- (6)、樹脂を振動させつつ成形する方法<sup>9)</sup>、
- (7)、金型を振動させつつ成形する方法<sup>10), 11)</sup>、
- (8)、金型表面を断熱層で被覆し、成形樹脂自身の熱で型表面を一時的に高温に保持しつつ成形する断熱層被覆金型法、等が報告されている。

B.H.Kimの報告<sup>12)</sup>では、成形直前に電気等の外部エネルギーで金型表面を加熱する上記の(2)~(5)の方法を Active Control法と称し、それに対して、外部エネルギーを加えず、成形樹脂自身の熱で金型表面を高温に保持しつつ成形する(8)の方法を Passive Control法と称している。成形時に外部エネル

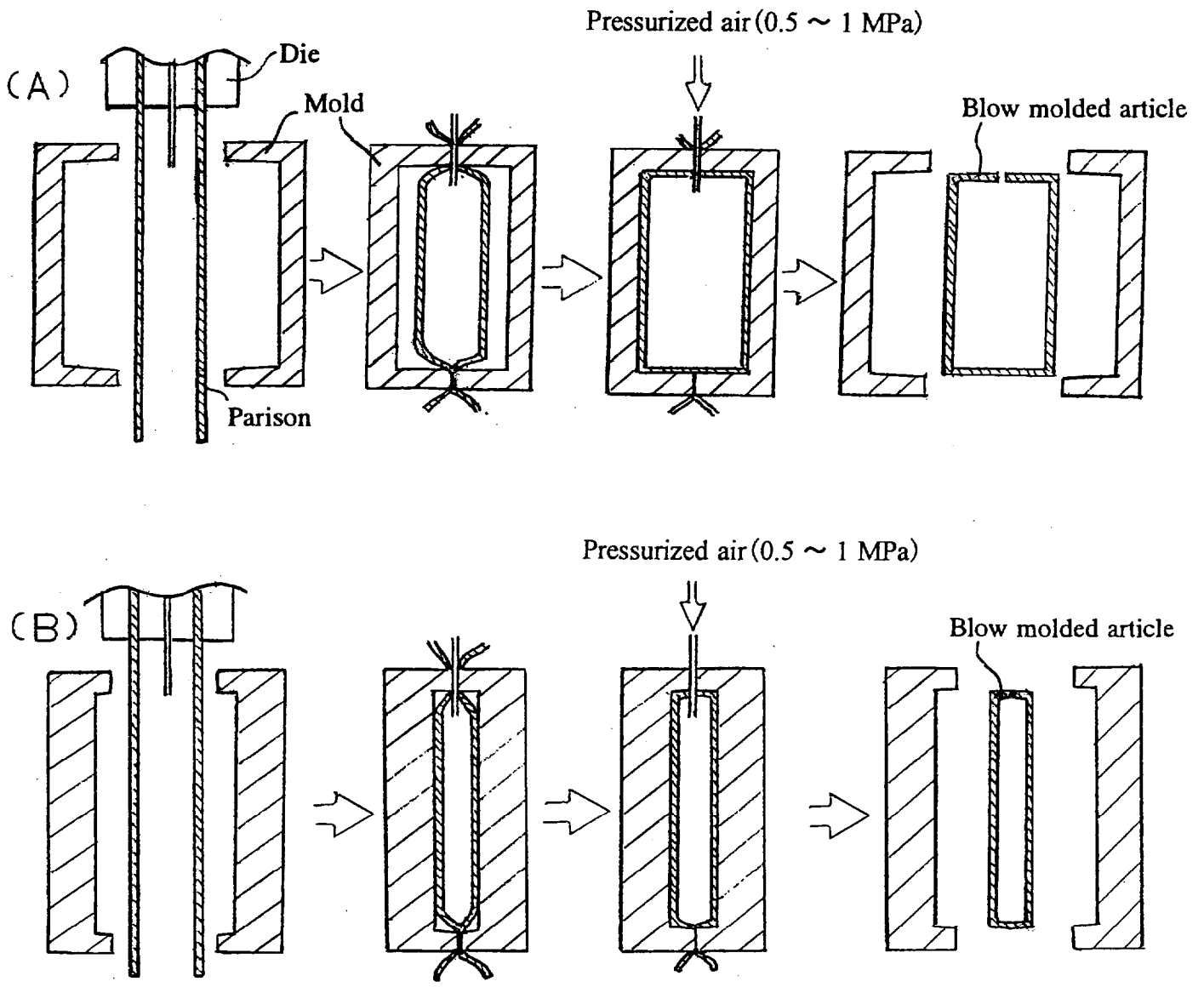


Fig. 2 - 1 Two types of blow molding.

ギーを投入しないで型表面転写性が向上できれば極めて好ましい。

Passive Control法の断熱層被覆金型法については既に多くの報告がある。金型表面に断熱層を被覆する成形法は最も古くは1968年公告のVanatex Ltd. 出願の特許<sup>13)</sup>があり、その後には筆者等の出願特許の70件を含めて約200件の特許が公開、公告されており、報告もなされている<sup>14)~20)</sup>。更に断熱層の表面に薄肉のメッキをつけたメッキ付き断熱層被覆金型についても、最も古くは1973年公告の東芝出願の米国特許<sup>21)</sup>があり、その後多くの報告がある。

本論文では断熱層の厚みと型表面転写性・光沢度向上効果との関連、及び断熱層上に更に被覆した金属層が転写性・光沢度向上に与える影響を、射出成形とブロー成形について、型表面の温度挙動の観点から検討した。そして型表面転写性を発現させるメカニズムについて考察した。

射出成形では高圧力の射出圧力で樹脂を金型壁面に押しつけて型表面を転写する。型表面転写性の発現には、型表面に射出圧力が加わる時の型表面温度が大きな影響を与えることに関して本論文では詳細に報告する。

押出ブロー成形では成形する樹脂を型表面に押し付ける力はブローガス圧力であり、その圧力は射出成形の場合の射出圧力に比べ大幅に低い。押出ブロー成形には Fig. 2-1(A) に示す様に、一般の円形ボトルをブロー成形する場合の様な、押出ダイより押出されたパリソンが型締めで型壁面に接触しない場合と、(B) に示す様に、より複雑な形状成形品をブロー成形する場合に起こる、パリソンが型締めで型壁面に接触する場合がある。本報告のブロー成形では(B)のブロー成形について検討した結果であり、以後(B)の成形法を単にブロー成形と称することとする。(B)のブロー成形では型締めと同時にパリソンの一部は型表面に接触してパリソンの冷却が始まり、冷却されつつある該パリソンにブローガス圧力が加わって型表面に押し付けられて成形される。パリソンの一部が型表面に接触後、ブローガス圧力で型表面に押し付けられるまでの接触時間は一般には1~10秒程度であり、その長い接触時間の存在が射出成形と大きく異なる。第2章は該接触時間が短い射出成形と、該接触時間が長いブロー成形において、型表面転写性に与える断熱層の影響を研究した結果である。

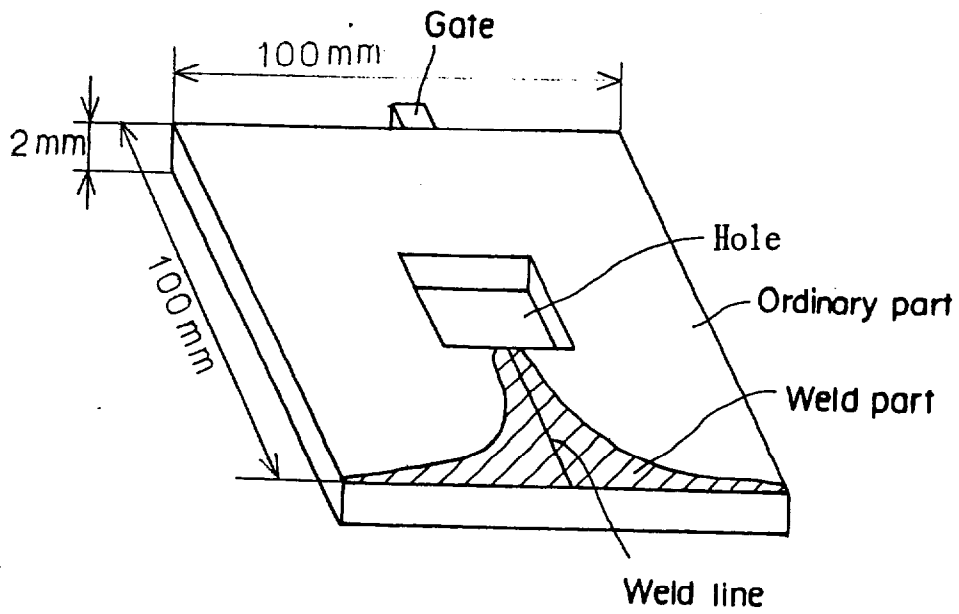


Fig.2-2 Injection molded article used in experiment.

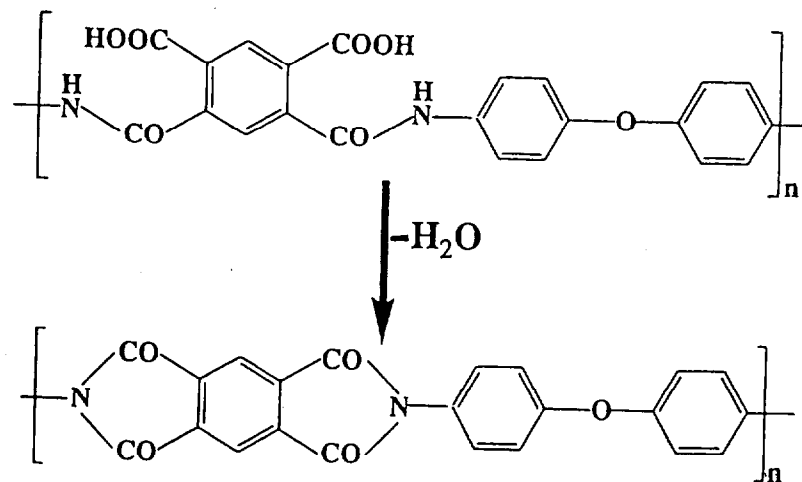


Fig.2-3 Polyimide and its precursor used in experiment.

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 断熱層被覆金型の製作

#### a. 金型

##### ・射出成形

金型材質：鋼材（S55C）製。型キャビティの型面は10mm厚の金型入れ子で形成され、十分に研磨した鏡面状表面の入れ子を各種用意した。

成形品形状：成形品形状が100mm×100mm×2mm(厚み)で中央に30mm×30mmの穴を有する（Fig. 2-2）。

##### ・ブロー成形

小型ブロー金型：鋼製であり、金型キャビティ形状が300mm(縦)×95mm(横)×20mm(厚み)の箱状である。

中型ブロー金型：鋼製であり、金型キャビティ形状が600mm(縦)×200mm(横)×30mm(中央部の最大厚み)の箱状である。

#### b. 断熱材の選定

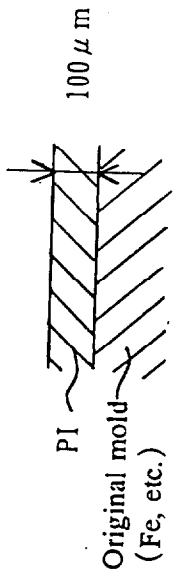
金型に要求される耐久性等から、断熱材には次の各事項が重要であることを発見した。

(実験に使用した KAPTON型ポリイミドの値)

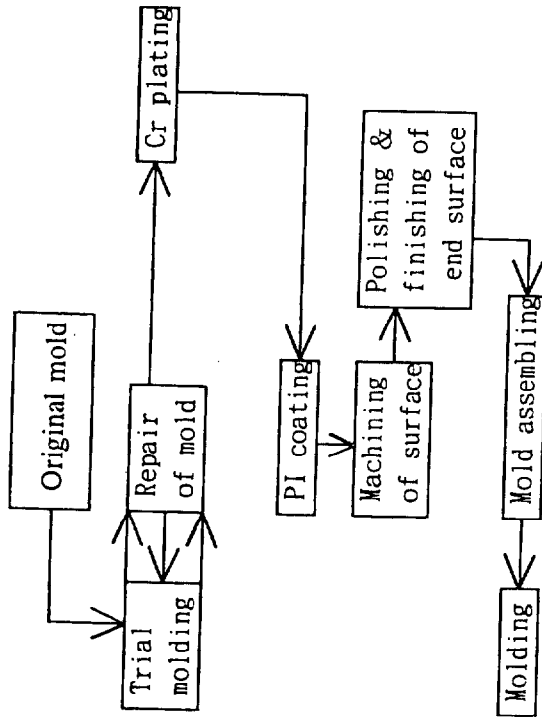
- ・熱伝導率が低い。 (鉄の 1/200 )
- ・耐熱性に優れる。 (T<sub>g</sub> が 300°C )
- ・強伸度に優れ、 (引張強度 120 MPa)
- 成形中の冷熱サイクルに強い。 (破断伸度 60 % )
- ・熱膨張係数がベース金型に近い。(鉄の 3 倍 )
- ・表面硬度が大きい (ペンシル硬度 3 H )
- ・金型との密着力が大きい。
- ・金型表面への被覆が容易である (前駆体溶液で塗布できる)、 等。

これらの条件を極力満たす断熱材として各種の耐熱性ポリマーを検討した結果、Fig. 2-3に示す”KAPTON”型の直鎖型高分子量ポリイミド（以後PIと略称）を選定した（特公平 7-80187, USP 5362226）。

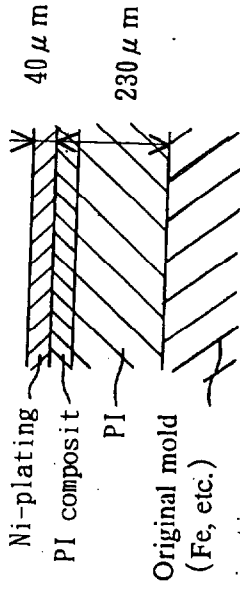
PI-coated mold



Injection  
Molding      Machining & PI coating      Plating



Plated PI-coated mold



Injection  
Molding      Machining & PI coating      Plating

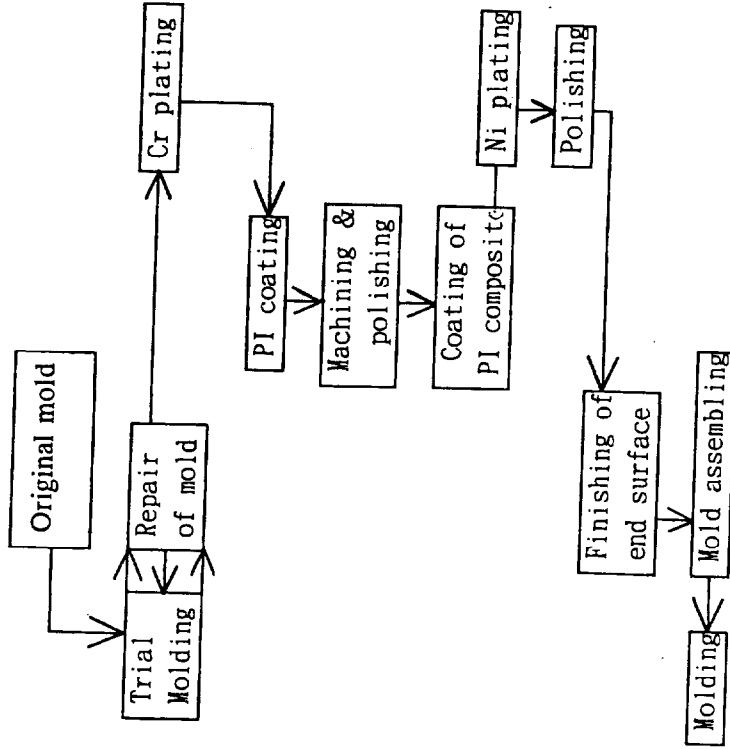


Fig.2-4 Preparing process of heat insulating layer-coated mold



比較する断熱材として  $ZrO_2$ 系セラミックスを用いた。

### c. 型表面への断熱層被覆

PIの被覆：PI被覆金型及びその表面にNiメッキを付けたNiメッキ付きPI被覆金型の金型製作工程をFig. 2-4に示した。PI前駆体溶液のトレニース#3000(東レ(株)製)を金型入れ子表面に塗布し、次いで予備加熱して溶剤の蒸発とPI前駆体の一部分をイミド化した被膜を形成した。この塗布、予備加熱を繰り返して所定の厚みにした後、 $290^{\circ}C$ まで加熱して十分にイミド化したPI層を形成し、更にこのPI層表面をフライス盤で平面状に切削し、次いで手研磨で鏡面状にした。

セラミックスの被覆： $Y_2O_3/ZrO_2$ を熔射法で金型入れ子表面に吹付け、形成された被覆層表面を研磨して鏡面状にした。

### d. 型表面の艶消し状微細凹凸化

鏡面状表面の鋼材入れ子と、その表面にPI層を被覆して鏡面状にした入れ子の各表面をサンドブラスト処理により微細凹凸状の艶消し表面とした。

### e. 断熱層表面へのメッキ層の形成

PI層の最表面を化学エッチングにより微細凹凸状化し、該表面にNiメッキを行い、メッキ層をPI層表面に形成した。この表面を研磨して鏡面状にした。

Niメッキは基本的にはABS樹脂等の一般のプラスチックのNiメッキと同じ方法で行った。すなわちPI層の最表面をクロム酸等によりエッチング処理を行うことにより表面を適度な微細凹凸状にし、その上に化学Niメッキ、電解Niメッキの順に行い、メッキ層を形成した。

Niメッキ層は一般金属金型と同様に、化学エッチング処理により表面をパターンシボ表面化できる。

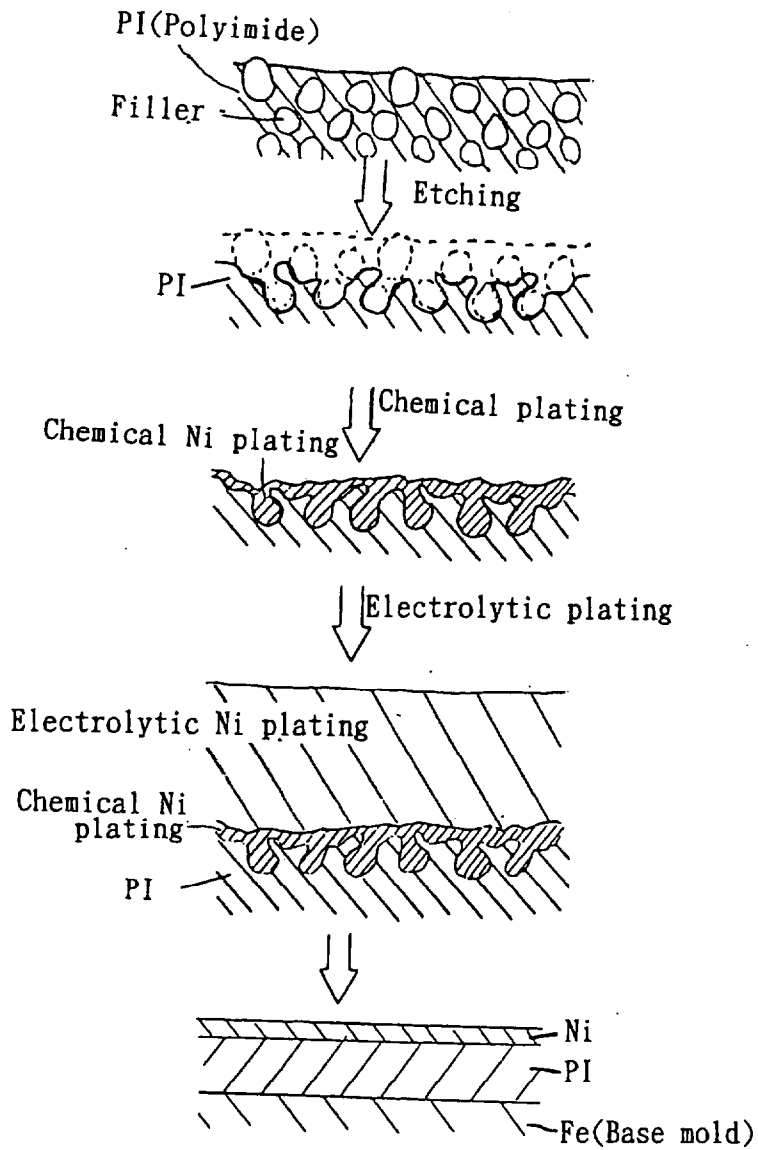


Fig. 2 - 5 Ni-plating process on PI layer.

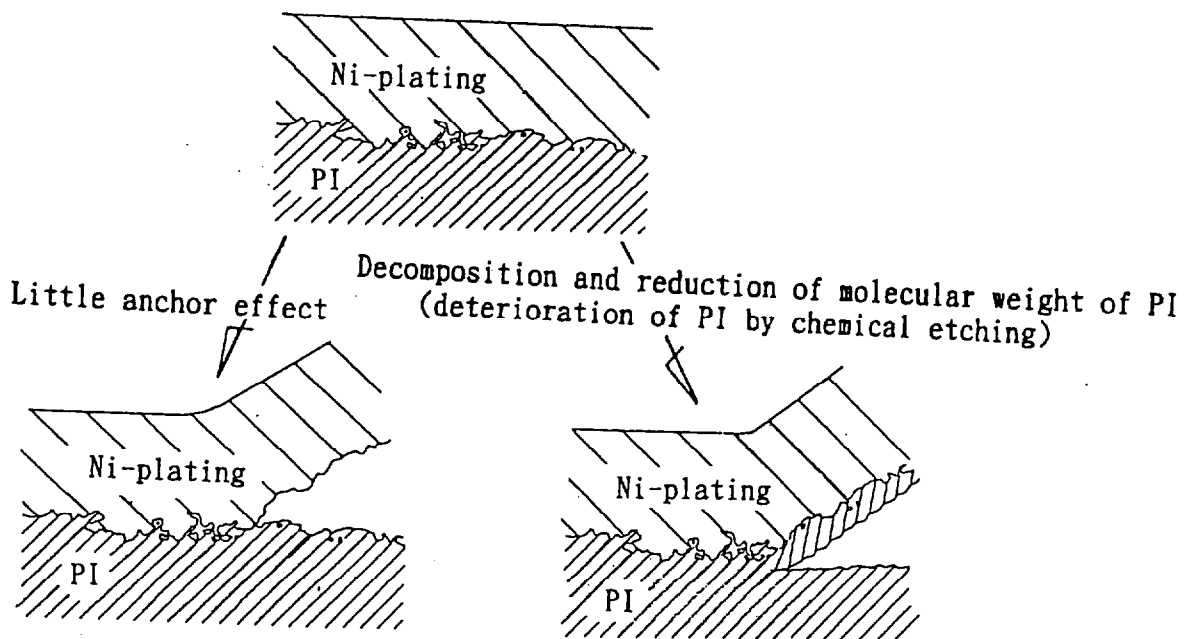


Fig.2-6 Peeling of Ni-plating from PI layer.

P IとN iメッキの密着力が強いことは数千、数万回の長期間の射出成形を行う場合に重要であり、密着力が弱い場合には射出成形時に剥離が生ずる。

射出成形時には加熱樹脂が型表面に接触し、次いで冷却される、加熱／冷却サイクルが射出成形毎に繰り返される。P IとN iは熱膨張係数が異なる（約3倍の差がある）ため、加熱／冷却サイクルで応力が発生する。この応力に十分に耐えるだけの密着力を必要とする。

P IとN iメッキはアンカー効果で強固に密着させる必要がある。エッチングによりP I表面を適度な微細凹凸状にするため、P I層の表面だけにはフィラー配合P Iを使用し、エッチングにより適度な表面凹凸が生じやすい様にした。フィラー配合P Iのエッチングによる表面凹凸の形成、化学N iメッキ、電解N iメッキにより十分なアンカー効果が得られる経過を Fig. 2-5 に示した。アンカー効果が不十分な場合、あるいはP Iがエッチング時に劣化を起こしている様な場合には密着力が弱くなり、Fig. 2-6 に示す様に容易に剥離が発生した。

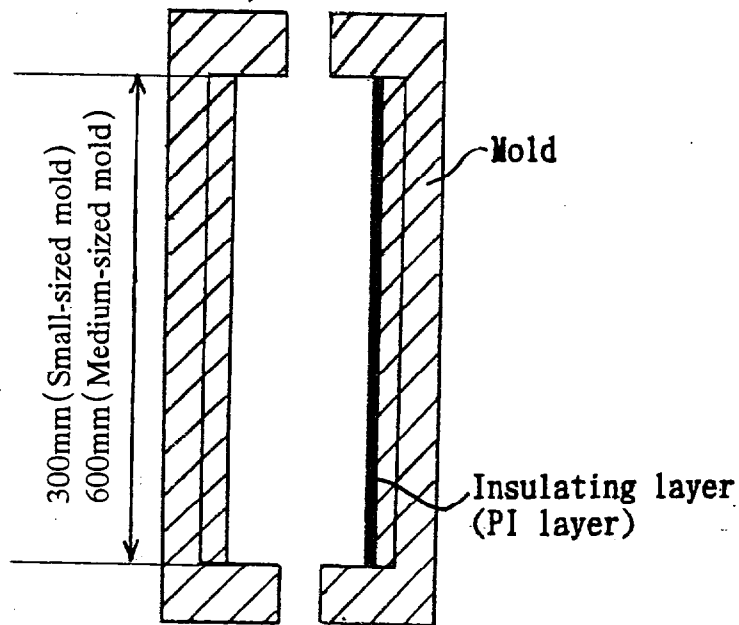


Fig. 2 - 7 Blow molding mold used in experiment

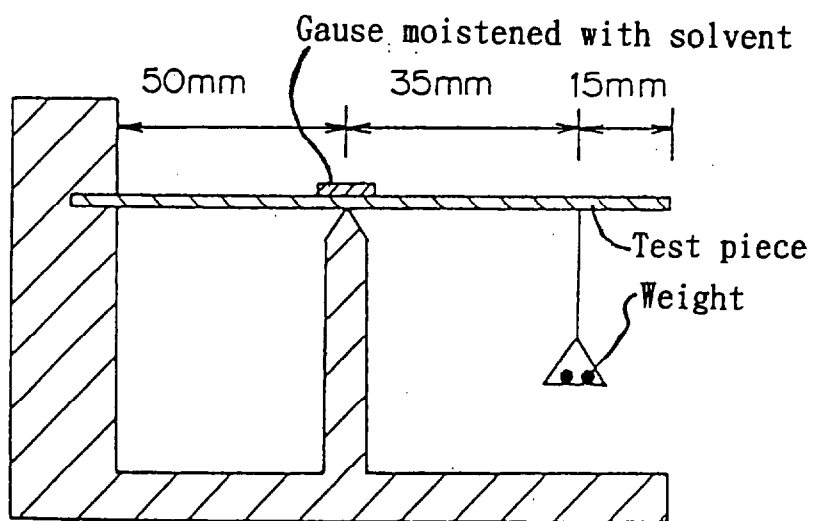


Fig.2-8 Measurement of solvent resistance by cantilever method.

## 2.2.2 成形法及び表面光沢度、表面粗度、耐溶剤性の測定

・射出成形：日精樹脂工業（株）製 小型射出成形機 FS80S12ASEDを用いて、各種断熱層を被覆した金型入れ子で型表面を形成し、樹脂温度、金型温度、射出速度を変化させて射出成形した。

・ブロー成形：Fig. 2-7に示す様に金型キャビティ構成面の片面のみに断熱層を被覆した小型ブロー金型及び中型ブロー金型をブロー成形機にとりつけ、小型金型では 2mm厚の円形パリソンを、中型金型では 4mm厚の円形パリソンをそれぞれ押出してブロー成形した。

・合成樹脂：

ゴム強化ポリスチレン(以後HIPSと略称)「スタイロン495」(旭化成工業(株)製)／ガラス転移温度 105°C。

ガラス繊維 20重量%配合スチレン-アクリロニトリル共重合体(以後GF20%配合SANと略称)「スタイラックAS R104T」(旭化成工業(株)製)。

ポリアセタール樹脂「テナック 5010」(旭化成工業(株)製)。

メタクリル樹脂(以後PMMAと略称)「デルベツト80N」(旭化成工業(株)製)。

ABS樹脂「スタイラックABS A4593」(旭化成工業(株)製)／ビカット軟化温度 113°C。

断熱層被覆金型による型表面の転写性向上効果は、成形品表面の光沢度と表面粗度を以下の方法で計測して評価した。

・光沢度(Glossiness)：(株)堀場製作所製「グロスチェッカ IG330」を使用し、成形品一般部を反射角度 60度で測定した値で示し、型表面転写性の目安とした。この測定値は近赤外線(波長 880nm)の測定値である。

(JIS Z8741で示す光沢度は、入射角 60度で鏡面反射率が 10%になる屈折率 1.567のガラス鏡面を、光沢度 100と定めている。本報告に使用する光沢度もほぼ JISに準じた値である<sup>22)</sup>。)

・表面粗度：(株)東京精密の表面粗さ測定器「サーフコム 570A」を用いて測定した。

・耐溶剤性：Fig. 2-8に示すカンチレバー法で測定した。試験片に溶剤を含んだガーゼを接触させ、試験片が破断するまでの時間を測定した。

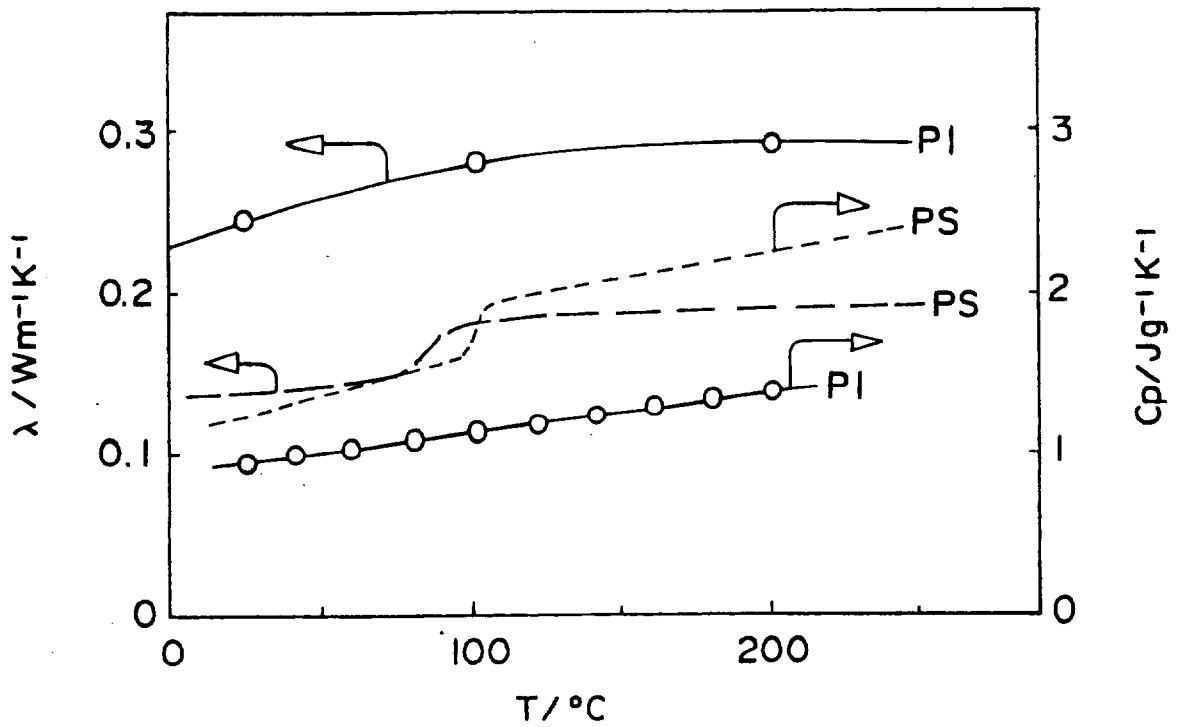


Fig.2-9 Temperature dependence of thermal conductivity( $\lambda$ ) and specific heat( $C_p$ )(used in injection molding).

Table 2-1 Thermal conductivity,specific heat and density of ABS resin and PI(used in blow molding).

Material	Thermal conductivity ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	Specific heat ( $J g^{-1}K^{-1}$ )	Density ( $kg m^{-3}$ )
ABS	0.183 (60 )	1.34 (60)	884
		1.44 (80)	
		1.84 (100)	
		1.86 (120)	
	0.140 (220)	1.70 (220)	
PI	0.163	1.09	1420

### 2.2.3 成形時の型表面温度の計算

金型表面に成形される加熱樹脂が接触した時の、型表面温度の経時変化を有限要素法による熱伝導解析により計算した。計算は樹脂製品の肉厚に対してN i層およびP I層の厚みはかなり小さいので現象を一次元熱伝導とした。定常状態においては、支配方程式は次式で示される。

$$k (d^2 T / d x^2) = 0 \quad \text{ここで、} k \text{は物質の熱伝導率、} T \text{は}$$

温度、 $x$ は位置である。また、熱流束はフーリエの法則から次式で示される。

$$q = -k (d T / d x)$$

ここで、 $q$ は熱流束である。これらの式から有限要素法を用い、連立方程式をマトリクス表示すると次式のようにになる。

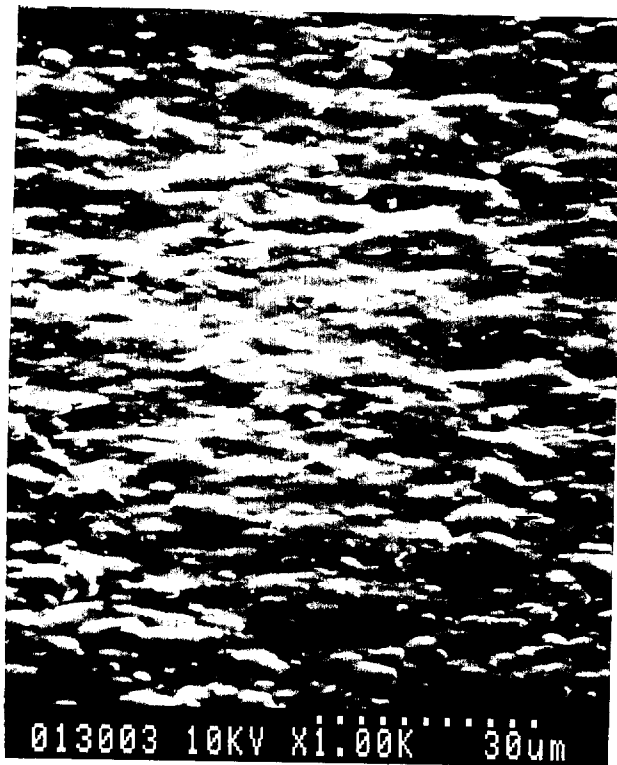
$$[K] \{T\} = \{F\}$$

ここで、 $[K]$ は熱伝導マトリクス、 $\{T\}$ は全体の節点温度ベクトル、 $\{F\}$ は熱流束ベクトルである。熱伝導マトリクス $[K]$ と熱流束ベクトル $\{F\}$ が既知であれば連立方程式を解くことができ、節点温度が求まる。

実際の計算は、市販されている汎用の構造解析ソフト、Hibbit, Karlson & Sorensen Inc.のABAQUSを用いて計算した。この計算では、合成樹脂と金属層間の境界熱伝達、及び主金型内の熱伝導は影響が極めて小さいとして無視して計算した。

PIと各樹脂の熱伝導率と比熱の値は実測値と各種文献値を使用した。使用した熱伝導率と比熱をFig. 2.9に示した。PIの熱伝導率と比熱は実測値を用い、密度は $1420\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ を用いた。PSの熱伝導率、比熱は文献値<sup>23)</sup>、<sup>24)</sup>を用い、密度は $884\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ を用いた。HIPSとPI双方の熱伝導率と比熱の温度依存性は考慮した。圧力の影響は測定法で異なる<sup>23)</sup>、<sup>25)</sup>、<sup>26)</sup>ため、大気圧時の値を使用した。更に本計算では成形時の樹脂剪断発熱を考慮していない。金型本体を構成する鋼材については、熱伝導率に $45\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、比熱に $494\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 、密度に $7820\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ を使用した。

(ブロー成形時の型表面温度の計算は簡略して計算した。すなわち、PI、ABS樹脂の熱伝導率、比熱、比重の各値はTable 2-1の値を使用した。鋼材の熱伝導率はPIやABS樹脂の熱伝導率に比較して極めて大きく、解析に殆ど影響しないため無視した。)



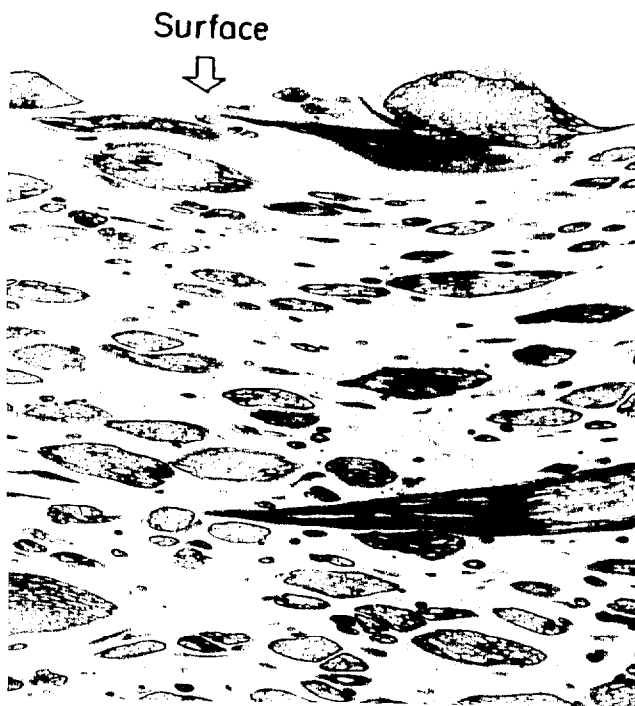
Conventional mold



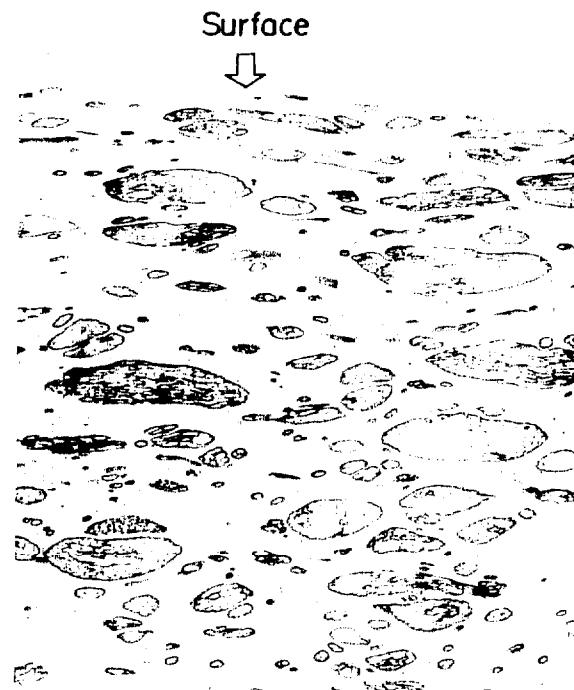
Insulating layer-coated mold

30  $\mu$  m

Fig.2-11 SEM photographs showing surface of HIPS molded article.



Conventional mold



Insulating layer-coated mold

5  $\mu$  m

Fig.2-12 TEM photographs showing cross-section of HIPS molded article.



## 2.3 実験結果

### 2.3.1 射出成形の結果

#### ・断熱層厚みと型表面転写性

型表面をPIで0mm、0.025mm、0.05mm、0.1mm、0.15mmの各厚みに被覆し、成形時の樹脂の型内流動速度を変えてHIPSを射出成形して、成形品光沢度を測定した結果をFig. 2-10に示した。成形条件として成形品光沢度に極力差が現れる条件を用い、比較的低い金型温度35°C、樹脂温度220°Cで射出成形した。樹脂流動速度が速い程光沢度は高くなり、更にPI層被覆により成形品光沢度は著しく向上し、PI厚みを0.1mm程度被覆すればほぼ十分な光沢度に達した。

PIを0.1mm被覆した金型で成形した成形品と、一般金型で成形したそれぞれの成形品の表面SEM写真と、断面TEM写真をFig. 2-11とFig. 2-12に示した。これらの写真に示す様に断熱層被覆金型を用いて成形した成形品はゴムが表面から沈み、表面が平滑になっていた。

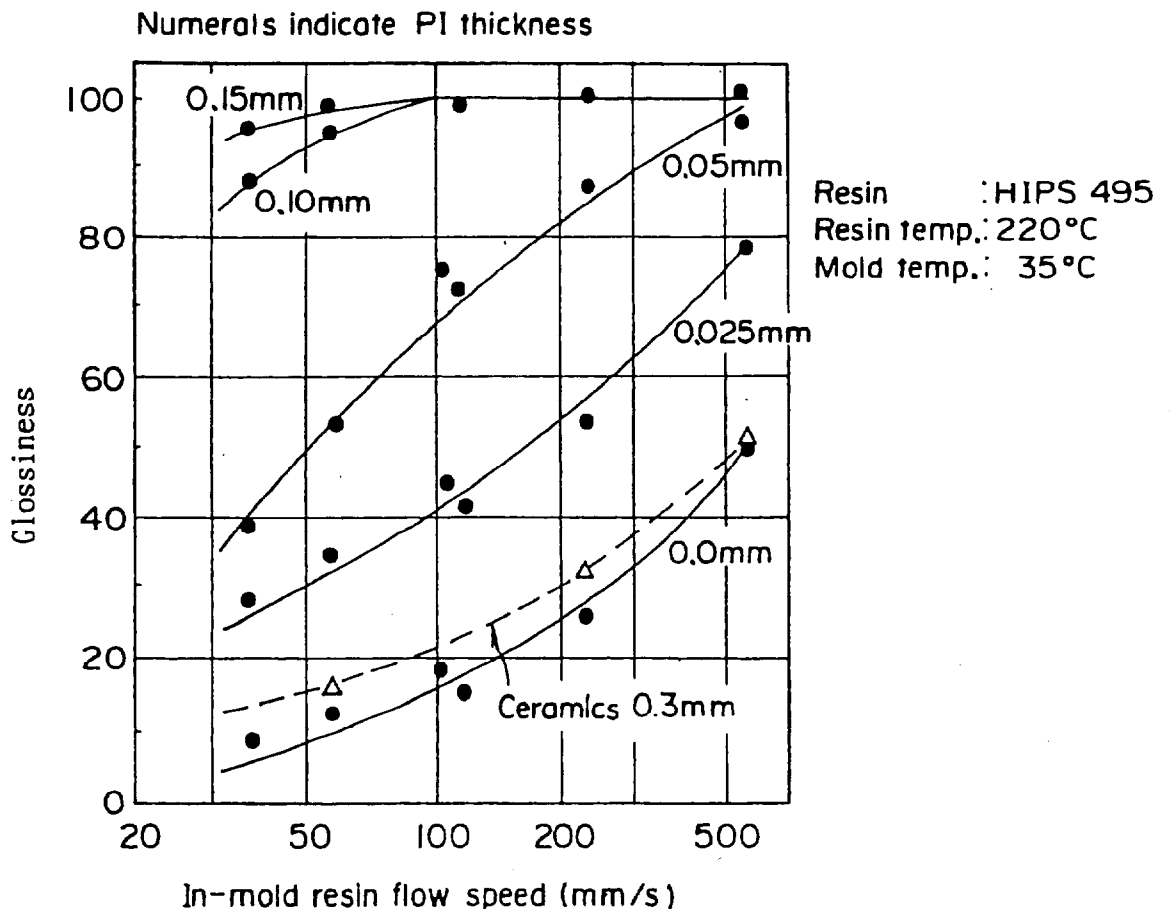


Fig.2-10 Influence of PI thickness and injection speed on glossiness of HIPS molded article.

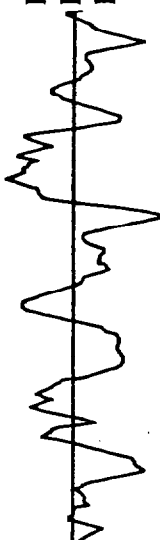





	Conventional mold	Insulating layer-coated mold
Mold surface	 <p>Ra 3.4 <math>\mu\text{m}</math> Rmax 31.3 " Rz 15.0 "</p>	 <p>Ra 1.6 <math>\mu\text{m}</math> Rmax 16.6 " Rz 13.7 "</p>
Molded article surface (Ordinary part)	 <p>Ra 2.0 " Rmax 19.4 " Rz 14.4 "</p>	 <p>Ra 1.1 " Rmax 12.3 " Rz 9.4 "</p>
Molded article surface (Weld part)	 <p>Ra 2.0 " Rmax 18.5 " Rz 15.0 "</p> <p>10 <math>\mu\text{m}</math> 100 <math>\mu\text{m}</math></p>	 <p>Ra 1.6 " Rmax 16.6 " Rz 13.9 "</p> <p>10 <math>\mu\text{m}</math> 100 <math>\mu\text{m}</math></p>

Fig.2-13 Surface roughness profile of mold surface and molded article surface.

断熱層被覆金型の型表面転写性の評価法として、艶消し状微細凹凸表面を有する金型の表面凹凸転写性で評価した。Fig. 2-13には一般鋼材の艶消し状金型と、0.1mmのP I層を被覆した艶消し状断熱層被覆金型を用いて、樹脂温度 230℃、金型温度 50℃で射出成形し、型表面と成形品表面の凹凸パターンを示した。なお Fig. 2-13に示す成形品の一般部とウエルド部とは Fig. 2-2に示す各部分を示し、ウエルド部は樹脂が最後に充填される部分であり、本報告では樹脂が最後に充填される部分をウエルド部と称した。

Fig. 2-13に示す結果から、一般金型では成形時の型表面転写性は一般部、ウエルド部共に悪く、微細凹凸パターンは十分に転写されなかったが、断熱層被覆金型ではウエルド部の転写性が特に良くなった。

#### ・Niメッキ付きP I被覆金型の型表面転写性

各P I厚み、各Niメッキ厚みを有するメッキ付き断熱層被覆金型の型表面転写性を検討した。十分な表面光沢度の鏡面状Niメッキ付き断熱層被覆金型を用い、樹脂温度と金型温度を変化させ、射出速度を一定にして射出成形した成形品の光沢度をTable 2-2に示した。

Table 2-2 Integral  $\Delta H$  and glossiness of molded article obtained with Ni-plated PI layer-coated mold.

Run No.	Mold		Molding Conditions		Integral $\Delta H$ * (s · °C)	Glossiness
	PI Layer Thickness (mm)	Ni Layer Thickness (mm)	Resin Temp. (°C)	Mold Temp. (°C)		
1	0.2	0.01	240	30	4	98
2	0.2	0.02	240	30	2.8	96
3	0.1	0.01	270	30	2.3	85
4	0.2	0.01	270	30	10.6	103
5	0.2	0.02	270	30	8.3	101
6	0.1	0.01	240	50	2.3	95
7	0.2	0.03	240	50	7.2	103
8	0.1	0.01	210	30	-	25
9	0.1	0.02	210	30	-	23
10	0.2	0.01	210	30	0.6	46
11	0.2	0.02	210	30	-	43
12	0.1	0.01	240	30	0.9	66
13	0.1	0.02	240	30	0.3	48
14	0.1	0.02	270	30	1.4	68

Resin flow speed in mold cavity : 50mm/s

\* Ref. Fig. 2-28

Table 2-2 に示す様に、P I 層厚み、Niメッキ層厚み、成形条件により型表面転写性は異なり、成形中に樹脂から型表面に供給される熱量（樹脂温度が高く、成形品が厚いと供給される熱量が多くなる）や型表面の断熱性により大きく影響されることがわかった。

・耐久性及び成形サイクルタイム

P I 層被覆の断熱層被覆金型で 3万回の射出成形を行ったが、何ら異常は発生しなかった。射出成形では樹脂は型キャビティを Fountain flow で流動するため、樹脂は流動先端(Flow Front)に達してから型壁面方向に向かい、常に型壁面を上から押し付ける様に流動し、型壁面をひきずる様には流動しない。従って安定な Fountain flow をしている限り、P I 被覆金型でも表面の摩耗は生じないと考えられる。P I 層が 0.1mm と 0.2mm の金型の成形サイクルタイムを測定したが、その差は実験に使用した小型金型では明確に検知できない程度であった。P I と成形する樹脂の熱伝導率はほぼ同一レベルであり、従って P I 層被覆金型の金型内必要冷却時間の増大は成形品厚みを P I 層の厚み分だけ厚くしたことと同等程度と考えられる。成形時の金型内必要冷却時間は理論的には次式の様に成形品最大肉厚の 2 乗に比例する<sup>27)</sup>。

$$\theta = -\frac{D^2}{2\pi\alpha} \ln \left[ \frac{\pi}{4} \left( \frac{T_x - T_D}{T_c - T_D} \right) \right]$$

$\theta$  : 冷却時間(sec.)

$D$  : 成形品最大肉厚(cm)

$T_c$  : シリンダー温度(°C)

$T_D$  : 金型温度(°C)

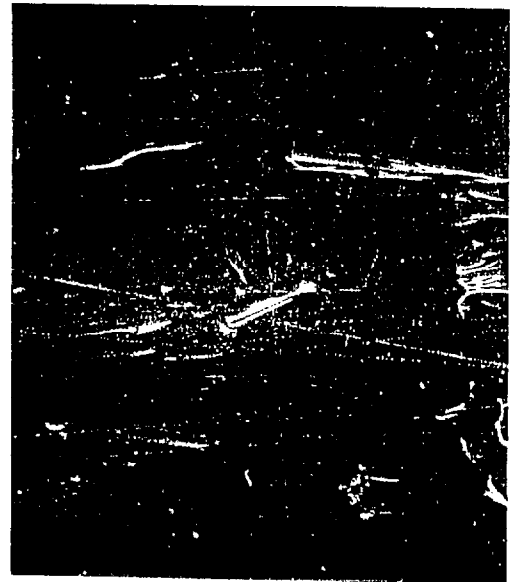
$T_x$  : 成形品の熱変形温度(°C)

$\alpha$  : 樹脂の熱拡散率

成形品厚みが 2mm、P I 層厚みが 0.1mm の場合、P I 層被覆による金型内必要冷却時間は 1.1 倍 ( $2.1^2/2^2=1.1$ ) 程度になると推定される。全成形サイクルタイムは一般に冷却時間の 2 倍程度であり、従ってこの場合には成形サイクルタイムは 5% 程度増大すると推定される。

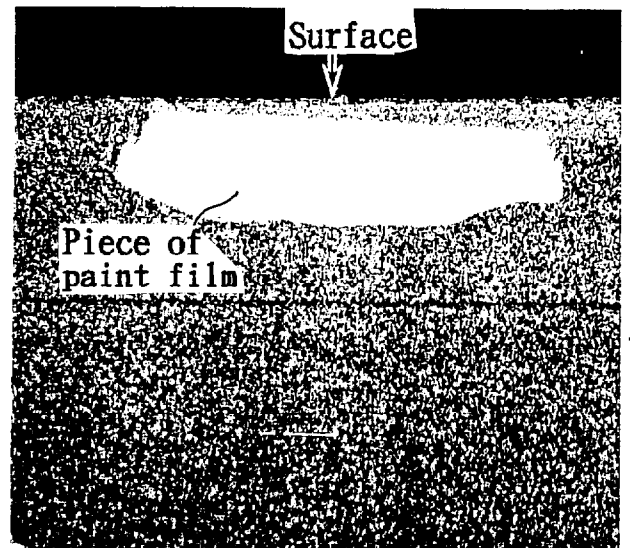
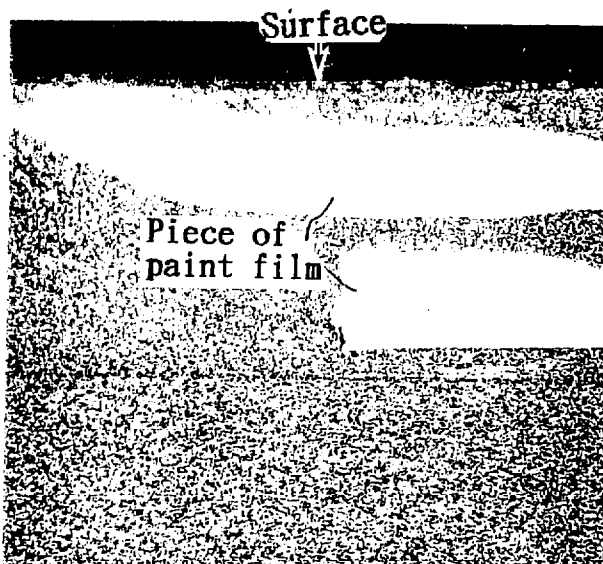
・フィラー配合樹脂、リサイクル樹脂及び透明 F R T P の断熱層被覆金型による成形

0.1mm 厚みの P I 層を被覆した断熱層被覆金型で各種樹脂を射出成形した。ガラス繊維 (G F) やカーボン繊維等を配合したフィラー配合樹脂を一般金型で射出成形すると、フィラーが成形品表面に飛び出し、荒れた表面になる。



Ordinary mold(Conventional mold)  Insulating layer-coated mold  
 $100\ \mu\text{m}$

Fig.2-14 SEM photographs of the surface of molded article of glass-reinforced SAN.



Ordinary mold(Conventional mold)  Insulating layer-coated mold  
 $50\ \mu\text{m}$

Fig.2-15 TEM photographs showing surface cross-section of injection molded with recycled resin of automobile bumper.

0.1mm厚のP I層被覆金型でG F配合樹脂を射出成形すると、型表面転写性向上効果によりG Fが成形品内部に沈み込み、平滑な表面になった。20%G F配合S A N樹脂を、一般金型と0.1mm厚P I被覆金型を用い、金型温度50°Cで射出成形した成形品表面のS E M写真をFig. 2-14に示した。

同様に塗料片等が混入しているリサイクル樹脂も一般金型で射出成形すると、塗料片が成形品表面に飛び出し、荒れた表面になる。断熱層被覆金型で成形すると、型表面転写性向上効果により塗料が成形品内部に沈み込み、平滑な表面になった。メタリック塗装された変成P P製自動車バンパーを粉碎したリサイクル樹脂を射出成形した成形品表面のT E M写真をFig. 2-15に示した。塗料片が一般金型では成形品表面に飛び出しているのに対して、断熱層被覆金型では塗料片が沈み込み、成形品表面がより平滑になった。

P I層被覆金型により透明なG F配合樹脂(F R T P)成形品が得られた。A N比率が27%以下のS A NとP M M Aは分子分散した透明なブレンドになり、該ブレンドの屈折率はその組成比に比例し、G Fの屈折率はP M M AとS A Nの中間に存在する(Fig. 2-16)。P M M AとA N比27%S A Nのブレンド比を調節して樹脂相の屈折率とG Fの屈折率を一致させることにより透明なF R T P組成物になり、この透明F R T P組成物を断熱層被覆金型で射出成形すると、表面平滑な透明F R T P射出成形品を得た(特公平6-94523,他)。この透明F R T P組成物を一般の金型で射出成形すると表面が粗面になるために、透明樹脂組成物の効果は現れ難い。

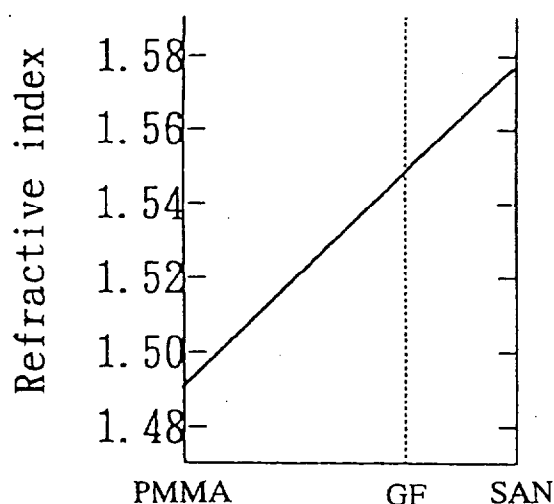


Fig.2-16 Refractive index of PMMA/SAN blend

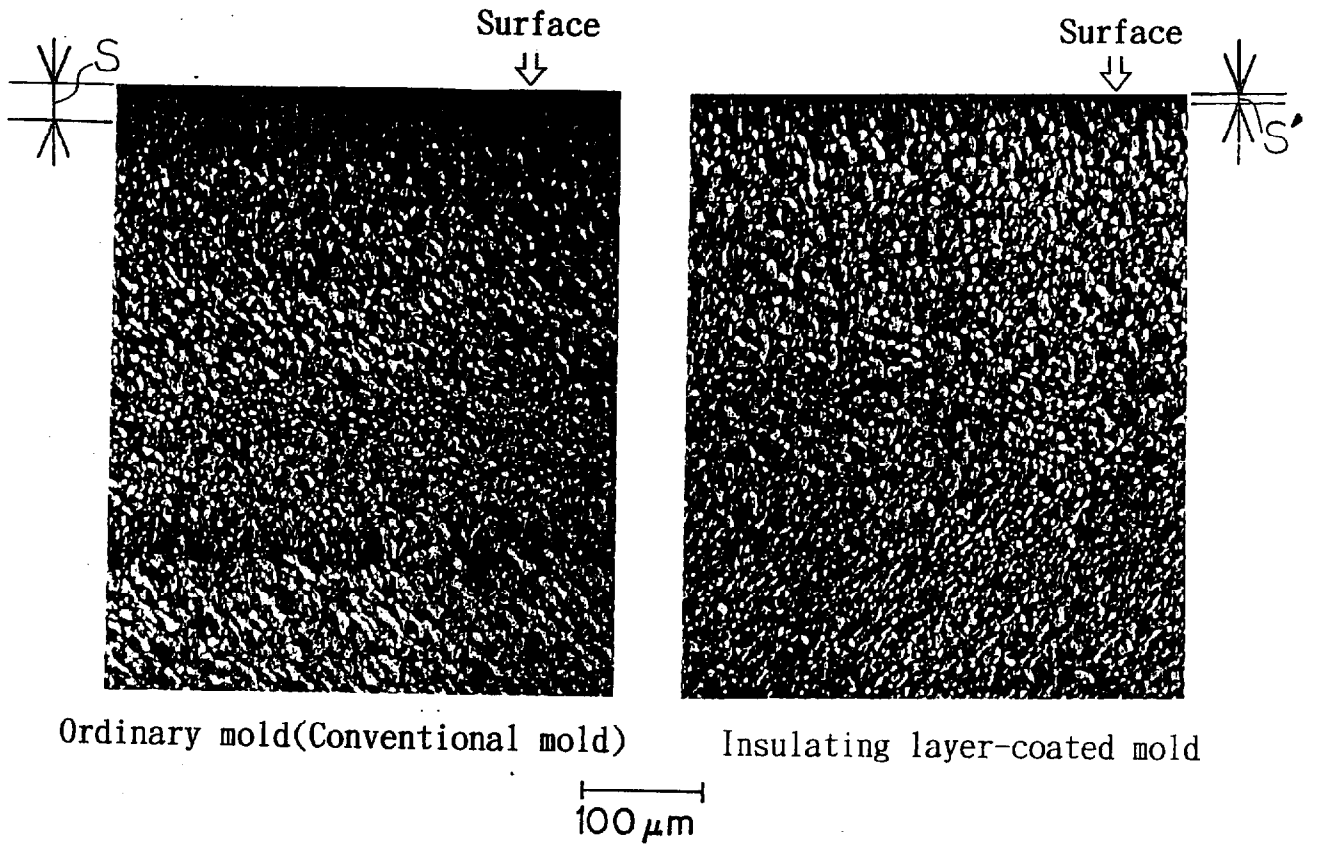


Fig.2-17 TEM photographs of surface cross-section of injection molded POM.

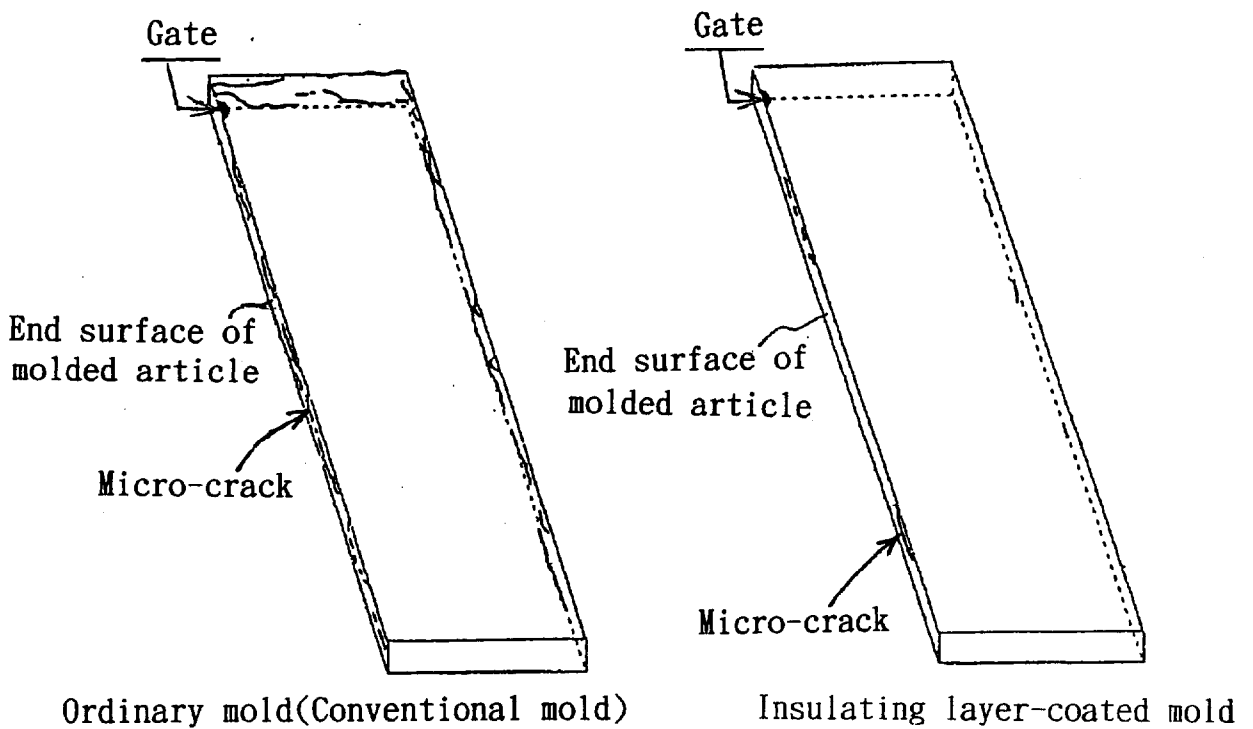


Fig.2-18 Micro-cracks on the end surface of injection-molded articles caused by solvent.



・結晶性樹脂の断熱層被覆金型による成形

0.1mm厚のPI層を被覆した断熱層被覆金型で結晶性樹脂を射出成形した。ポリアセタール樹脂(220℃)を断熱層被覆金型(50℃)で射出成形すると、成形品表面直近まで結晶化した成形品が得られた。成形品のTEM写真を Fig. 2-17に示した。図中のSとS'が結晶化度の低い層を示す。断熱層被覆金型を用いた射出成形では成形時の成形品表面の急冷が緩和されることにより、結晶層が成形品表面直近まで成長し、非結晶層を薄くしたものと考えられる。

・断熱層被覆金型による成形品の耐溶剤性向上

0.1mm厚のPI層を被覆した断熱層被覆金型(60℃)でPMMA(260℃)を射出成形し、成形品の耐溶剤性を測定した。射出速度を変化させて射出成形した2mm厚のPMMA成形品の耐溶剤性の測定結果を Table 2-3に示した。PI被覆した断熱層被覆金型で成形した成形品では、成形品表面にマイクロクラックが発生するまでの時間が長くなり、マイクロクラックは発生し難くなっており、耐溶剤性は向上した。特に低速射出の場合に断熱層被覆金型の効果は大きく現れた。

また、成形品端面を形成する金型壁面のみに0.1mm厚のPI層を被覆して射出成形したPMMA成形品を溶剤(キシレン)に浸し、成形品端面に発生するマイクロクラックを観察すると、PI層被覆がマイクロクラック発生を低減させ、耐溶剤性を向上させる効果が見られた(Fig. 2-18)。

Table 2-3 Stress crack resistance of molded article.  
(Period to break down by cantilever test)

Slow injection		Fast injection	
Ordinary metal mold	PI coated metal mold	Ordinary metal mold	PI coated metal mold
1.4 s	16 s	2.2 s	11 s

PI thickness : 0.175 mm

Solvent : Xylene

Surface stress : 13 MPa

Slow injection : Resin flow rate in mold, 13 mm/s

Fast injection : Resin flow rate in mold, 230 //

Table 2-4 Glossiness of blow molded articles.

Run No.	Mold	Molding condition			Molded article
	PI thickness (mm)	Resin temp. (°C)	Mold temp. (°C)	Contacting period (s)	Glossiness
1	0	220	80	1.5	10
2	0	220	80	< 0.2	30
3	0.21	220	80	1.5	50
4	0.21	220	80	< 0.2	83
5	0.28	220	80	1.5	80
6	0.28	220	80	< 0.2	84
7	0	220	90	1.5	22
8	0	220	90	< 0.2	50
9	0.21	220	90	1.5	80
10	0.21	220	90	< 0.2	86
11	0.28	220	90	1.5	88
12	0.28	220	90	< 0.2	90
13	0	220	80	4	10
14	0.5	220	80	4	65

Run No. 1~12 : Small-sized mold

Run No.13~14 : Medium-sized mold

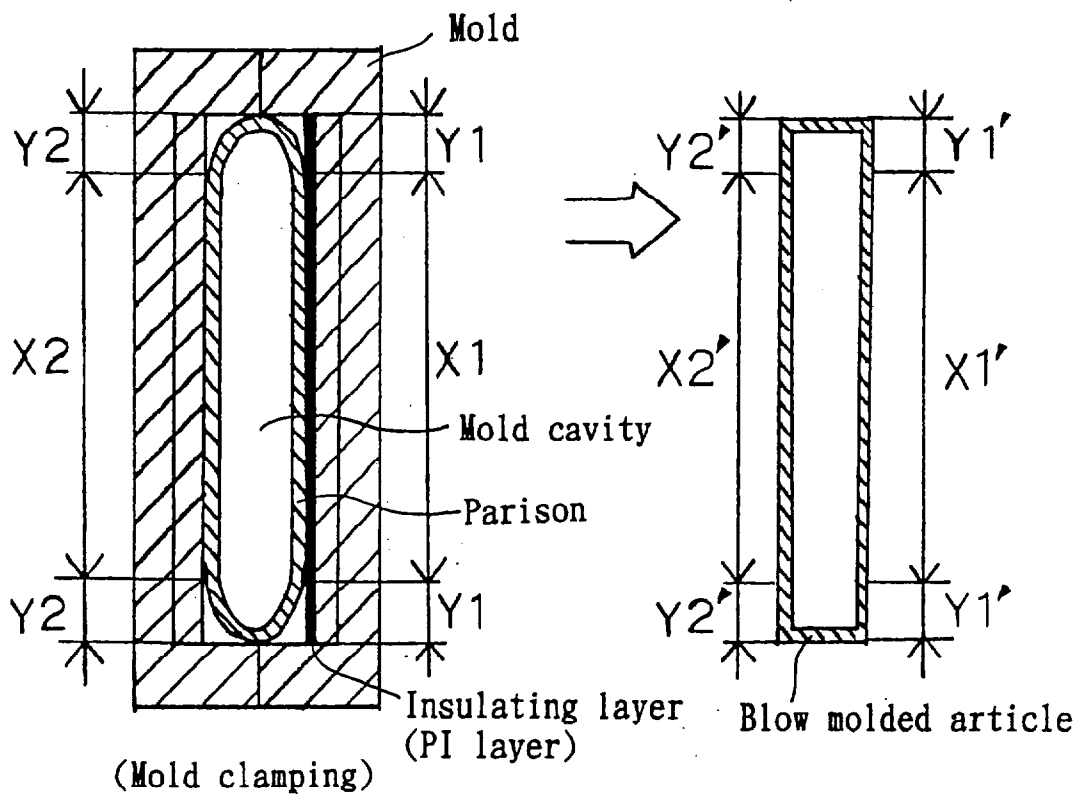


Fig.2-19 Blow molding of PI layer-coated mold.

### 2.3.2 ブロー成形

型表面をP Iで 0mm、0.21mm、0.28mm、0.5mmの各厚みに被覆し、金型温度を 80°Cと 90°CでABS樹脂をブロー成形し、成形品光沢度を測定した結果を Table 2-4 に示した。

Fig. 2-19 に示す様に押出機から押出された円形バリソンの一部分は型締めと同時に型表面に接触し、他部分は接触しない。Fig. 2-19 のバリソンの X 1 部は型締めと同時にP I層に接触し、Y 1 部は型締め時には接触せず、ブロー成形の段階になって初めてP I層に接触する。同様にバリソンの X 2 部は型締めと同時に鋼材面に接触し、Y 2 部はブロー成形の段階になって鋼材面に接触する。このバリソンの内部に約 0.8 MPaのブローガスを吹き込み、型表面全体に樹脂を押し付けた後、十分に冷却してブロー成形品を成形した。バリソンが型締めによって型表面に接触してからブローガス圧力で型表面に押し付けられるまでの接触時間（以後、本報告ではこの時間を単に接触時間（Contacting period）と称する）は、X部とY部では大きく異なる。

X部の接触時間は型締め直後から、金型キャビティ入り口直前に設置した圧力計が設定ブローガス圧力まで上昇するまでの時間とした。Y部の接触時間はバリソンがブローガス圧力により変形して型表面に接触すると同時に圧力がかかり始め、その接触時間は微少であり、0.2秒以下とした。この微少接触時間は金型キャビティの入り口直前の位置に設置した圧力計で観察した、ブローガスの圧力上昇速度等から 0.2秒とした。この 0.2秒以下の微小接触時間の大小が型表面転写性には大きな影響があるが、更に詳細な数値は明確でない。

Molding condition  
 Resin temp. 220°C  
 Mold temp. 80°C

Numerals indicate Run No.  
 of experiment.

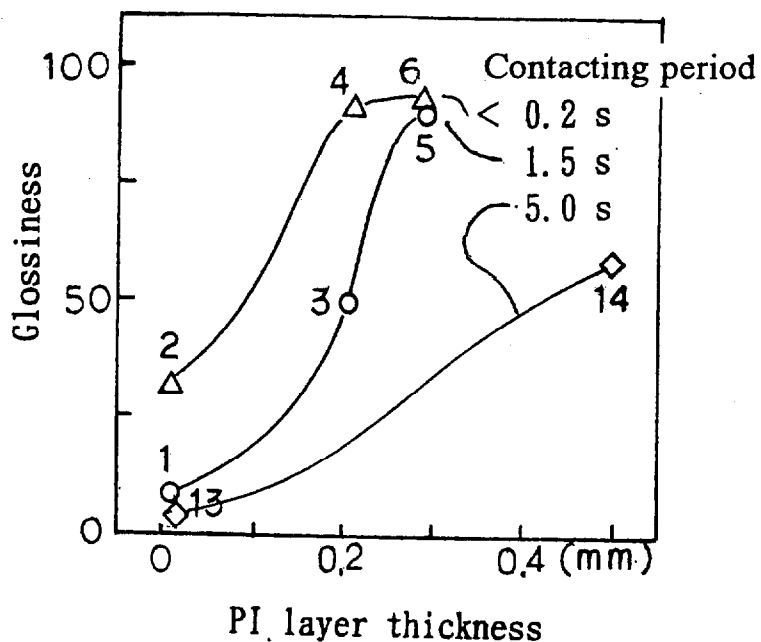


Fig.2-20 Influence of PI thickness and contacting period on glossiness of ABS resin molded article.

Molding condition  
 Resin temp. 220°C  
 Mold temp. 90°C

Numerals indicate Run No.  
 of experiment.

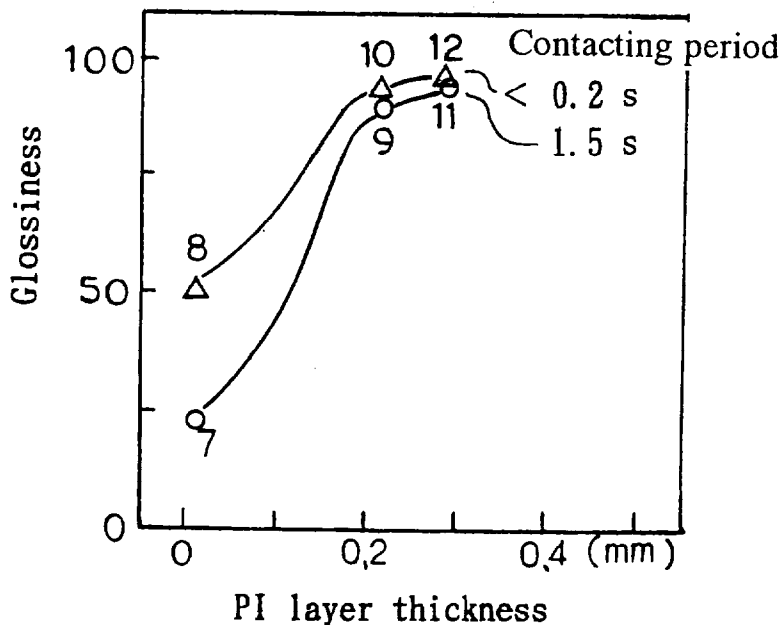


Fig.2-21 Influence of PI thickness and contacting period on glossiness of ABS resin molded article.

Fig. 2-20と Fig. 2-21にP I層の厚み、接触時間とブロー成形品の光沢度の関係を示した。型表面転写性を発現させるに必要なP I層厚みは接触時間によって大きく異なり、一般には 0.2mm~0.5mm、あるいはそれ以上のP I層厚みが必要であった。射出成形では 0.1mmのP I層で十分な型表面転写性が得られるのに対して、ブロー成形ではその必要厚みは2倍、あるいはそれ以上が必要であった。

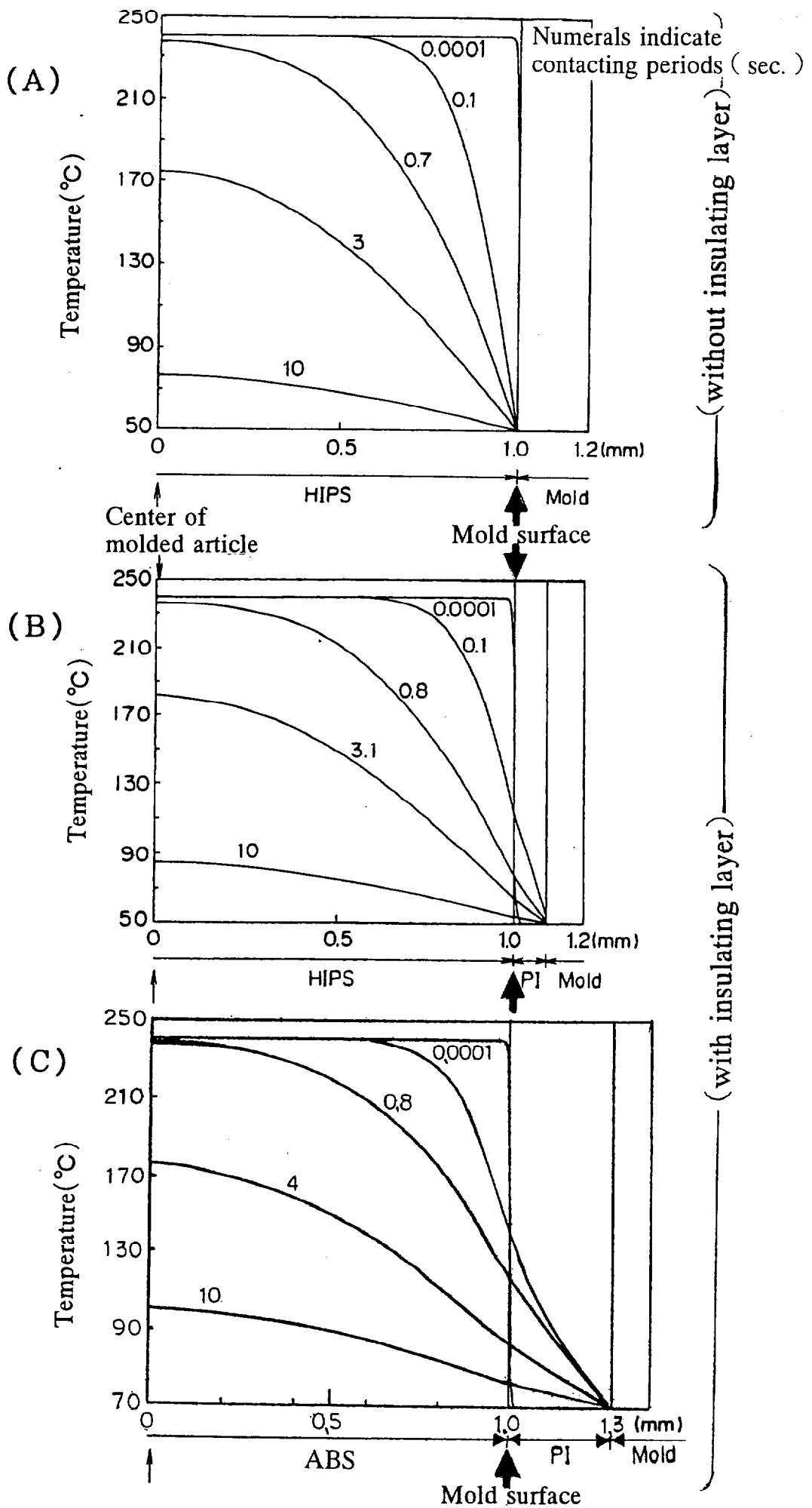


Fig.2-22 Mold surface temperature distribution

## 2. 4 考察

成形時の金型表面温度の経時変化を計算し、実測した光沢度と型表面温度との関係を考察した。成形時の樹脂と型表面付近の温度分布の変化を計算した結果を Fig. 2-22 に示した。Fig. 2-22 において、(A) は断熱層が無い一般金型の場合であり、(B) は断熱層厚みが 0.1mm の場合、(C) は断熱層厚みが 0.3mm の場合である。PI 層がない型表面に樹脂が接触すると型表面は樹脂から熱を供給されても直ちに設定金型温度まで下がる。これに対して型表面に PI 層があると、型表面 (PI 層表面) は樹脂から供給された熱により一時的に高温に保たれ、その後その温度は徐々に低下する。Fig. 2-23 ~ 2-24 は各種厚みの PI 層被覆金型を使用した場合、成形条件を変化させた場合の型表面 (成形される樹脂が接触する型表面) 温度経時変化の計算結果である。PI 層が厚い程、樹脂温度と金型温度が高い程、型表面温度が高く保たれる時間は長くなる。

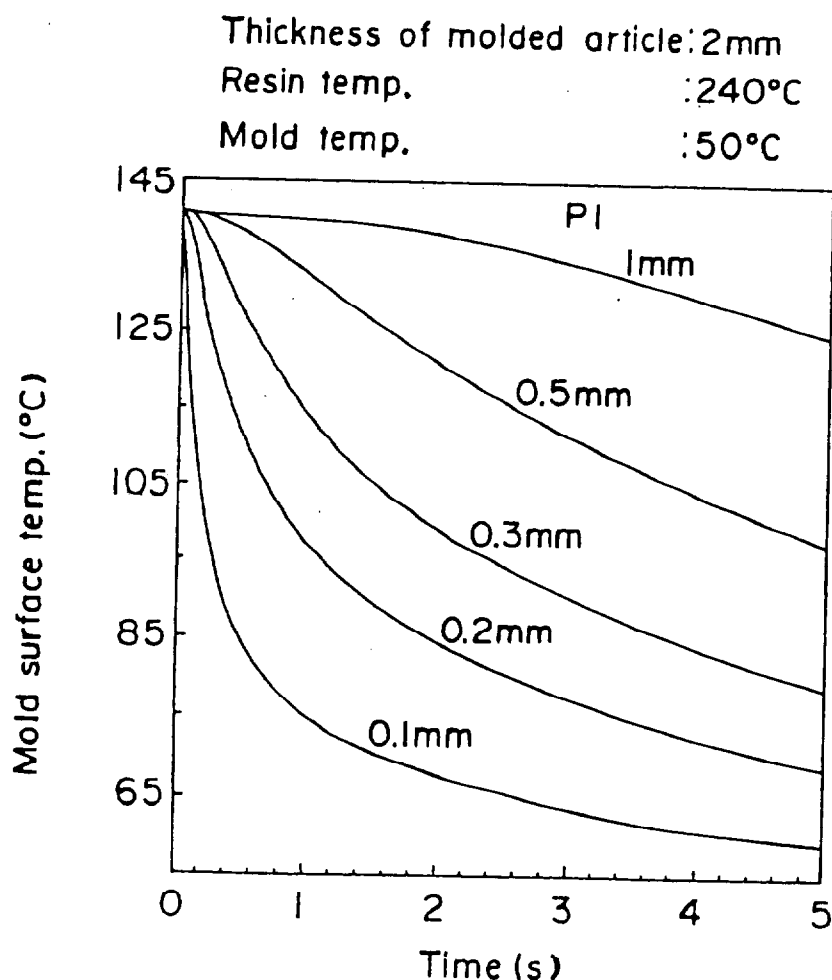


Fig.2-23 Mold surface temperature distribution (with insulating layer)

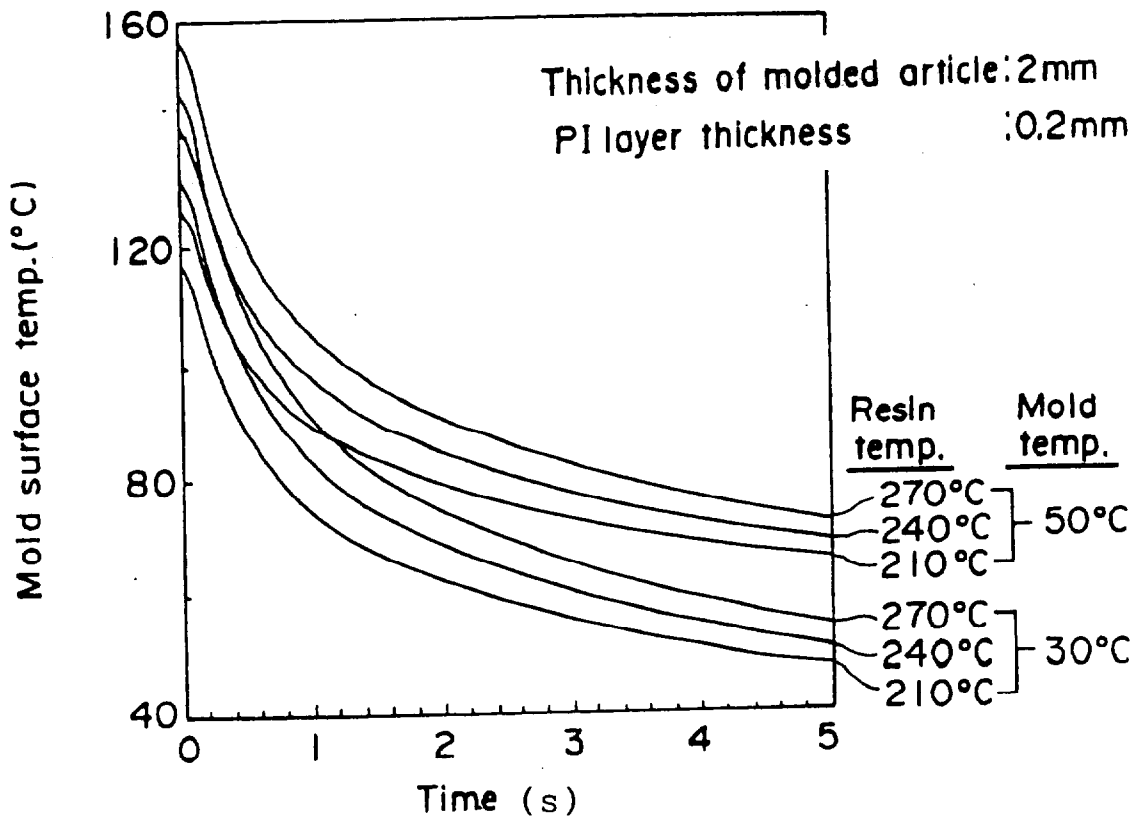


Fig.2-24 Mold surface temperature distribution (with insulating layer)

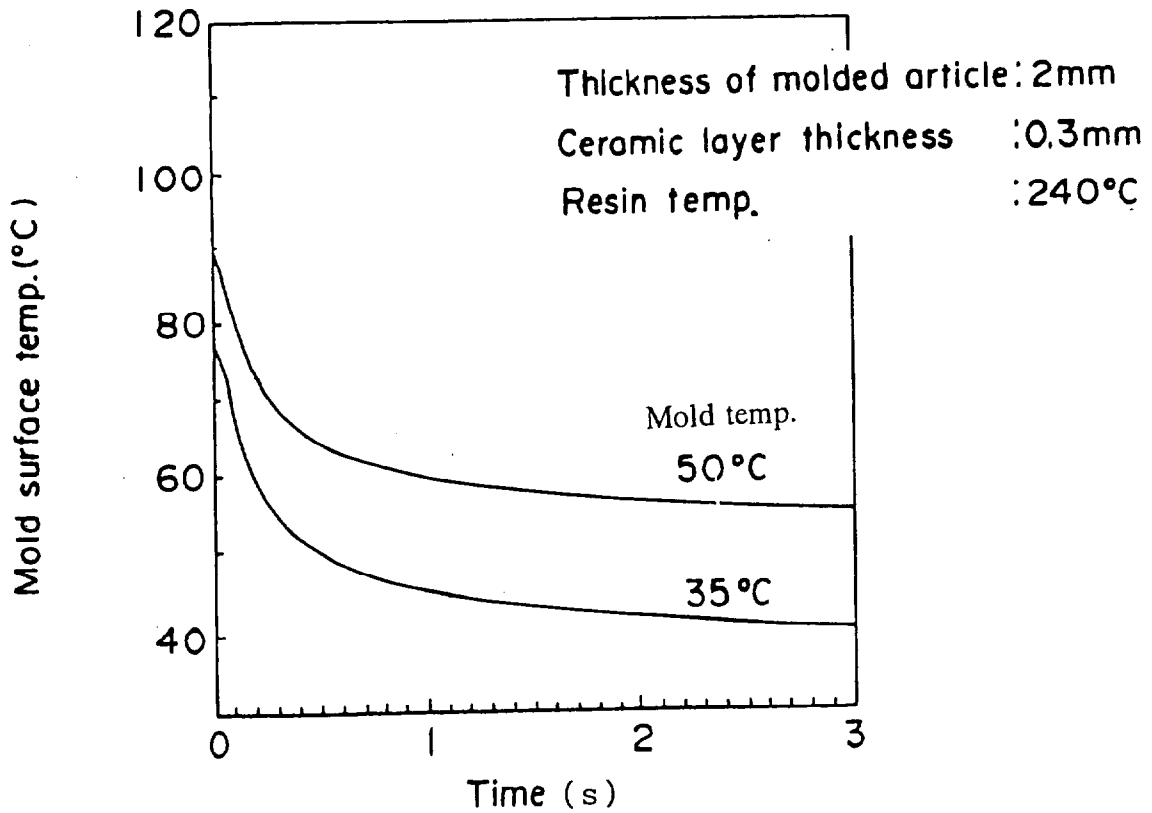


Fig.2-25 Mold surface temperature change with time.  
(Influence of ceramic insulating layer)



## 2.4.1 射出成形

まず射出成形について考察する。射出成形で型表面転写性を良くするには、樹脂が型表面に接触してから樹脂に射出圧力が十分に加わるまでの時間(この時間は成形条件により異なり、一般の射出成形では 0.05~0.5秒程度の時間)、型表面温度が樹脂の軟化温度以上に保たれていることが有効であると考察した。

Fig. 2-22 (B) は 240°Cの樹脂が 50°Cに設定された 0.1mm厚 P I 層被覆金型に接触した場合の温度分布を示す。P I 層被覆が無い型表面に樹脂が接触すると、Fig. 2-22 (A) に示す様に型表面は直ちに金型温度の 50°C に低下するのに対して、断熱層被覆金型では型表面(この場合、P I 層表面が型表面である)は樹脂から熱を供給されて昇温した後に徐々に低下する。Fig. 2-22 (B) の 0.1mmの P I 層被覆金型の場合、0.1秒後で型表面 (P I 層表面) は約 110°Cに保たれており、0.8秒後でも約 80°Cに保たれている。即ち、断熱層被覆金型では成形される樹脂自身の熱で型表面(P I 層表面)を高い温度に保持しつつ成形できる。

射出速度により光沢度が大きく異なることを Fig. 2-10 で示したが、これは次の様に考察される。射出速度が遅いと樹脂が型表面に接触してから樹脂に圧力がかかるまでに時間を要し、従って光沢度を高くするには断熱層 (P I 層)を厚くして、型壁面に加わる樹脂圧力が十分に上昇する間、型表面温度を高く保つ必要がある。逆に高速射出成形では極めて短時間に樹脂圧力が加わるため断熱層が薄肉でも光沢度は良くなる。

Fig. 2-25 は断熱層としてセラミックスを被覆した場合の型表面温度変化を示した。セラミックスの熱伝導率は P I の約 5倍であり、0.3mm厚の被覆では型表面温度を樹脂の軟化温度以上に保持できる時間は極めて短く、従って Fig. 2-10 に示す様に光沢度改良効果は小さい。

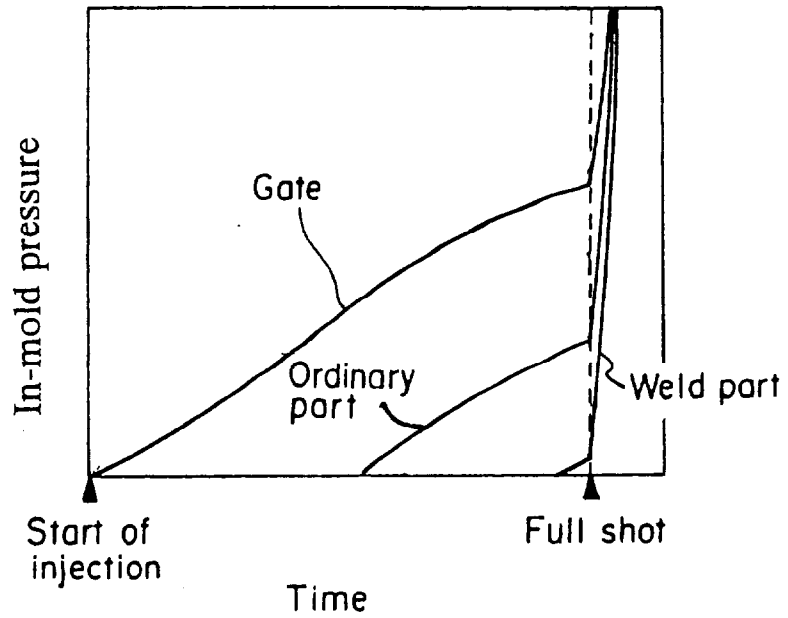


Fig.2-26 In-mold pressure change with time.

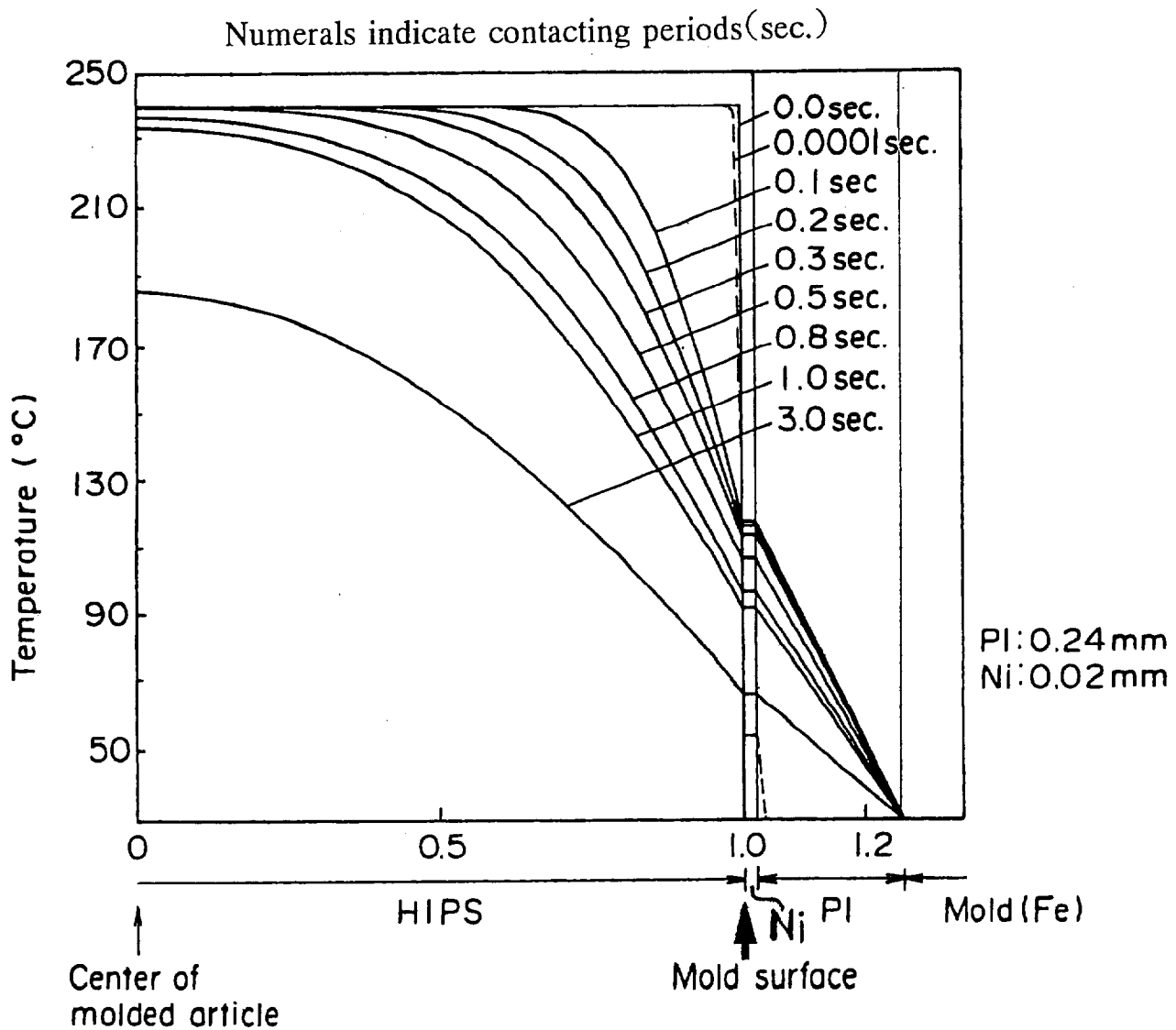


Fig.2-27 Temperature distribution of resin and mold with time.

Fig. 2-13に示す型表面の艶消し状凹凸表面の再現性は、成形時にウエルド部と一般部の型壁面にかかる樹脂圧力のかかり方の差によると推定される。

Fig. 2-26は一般的な射出成形中に金型キャビティ壁面に加わる射出圧力を示したものであり、金型壁面のゲート部、一般部、ウエルド部に加わる樹脂圧力の経時変化を示している<sup>28)</sup>。Fig. 2-26に於いて、一般部にかかる樹脂圧力は射出時間の経過に応じて徐々に上昇するのに対し、ウエルド部にかかる樹脂圧力は合成樹脂が型壁面に接触すると同時に急速に高くなる。Fig. 2-26の樹脂圧力の経時変化と、Fig. 2-26に示す型表面転写性の結果から次のことがいえる。すなわち断熱層被覆金型で型表面転写性を良くするには加熱された樹脂が型壁面に接すると同時に樹脂に圧力がかかること、すなわち、樹脂にかかる必要以上の圧力よりも、型壁面の温度が高く保たれている間に早く樹脂圧力がかかることが有効である。ウエルド部は合成樹脂が型壁面に接すると直ちに樹脂に高圧力がかかり、樹脂表面が冷却されないうちに型壁面の微細凹凸の奥まで樹脂が入り込み、型壁面の微細凹凸がより正確に転写されたと考察した。

次に断熱層表面にメッキ層を被覆したメッキ付き断熱層被覆金型を用い、一定速度で射出成形した場合の型表面転写性について考察した。Fig. 2-27は成形時の樹脂と型表面付近の温度分布の変化を同様に計算した結果を示した。

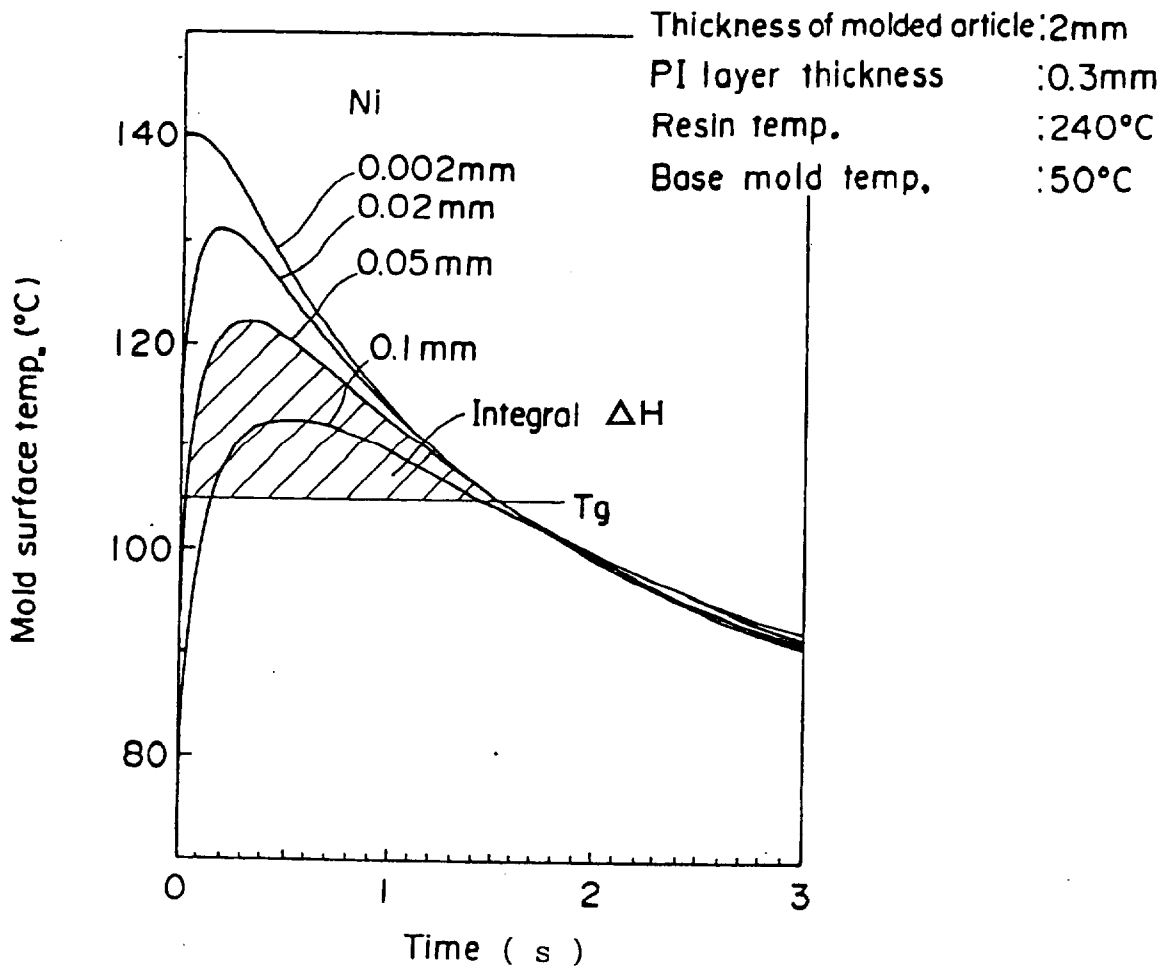


Fig.2-28 Mold surface temperature change with time .  
 (Influence of Ni plated PI layer)

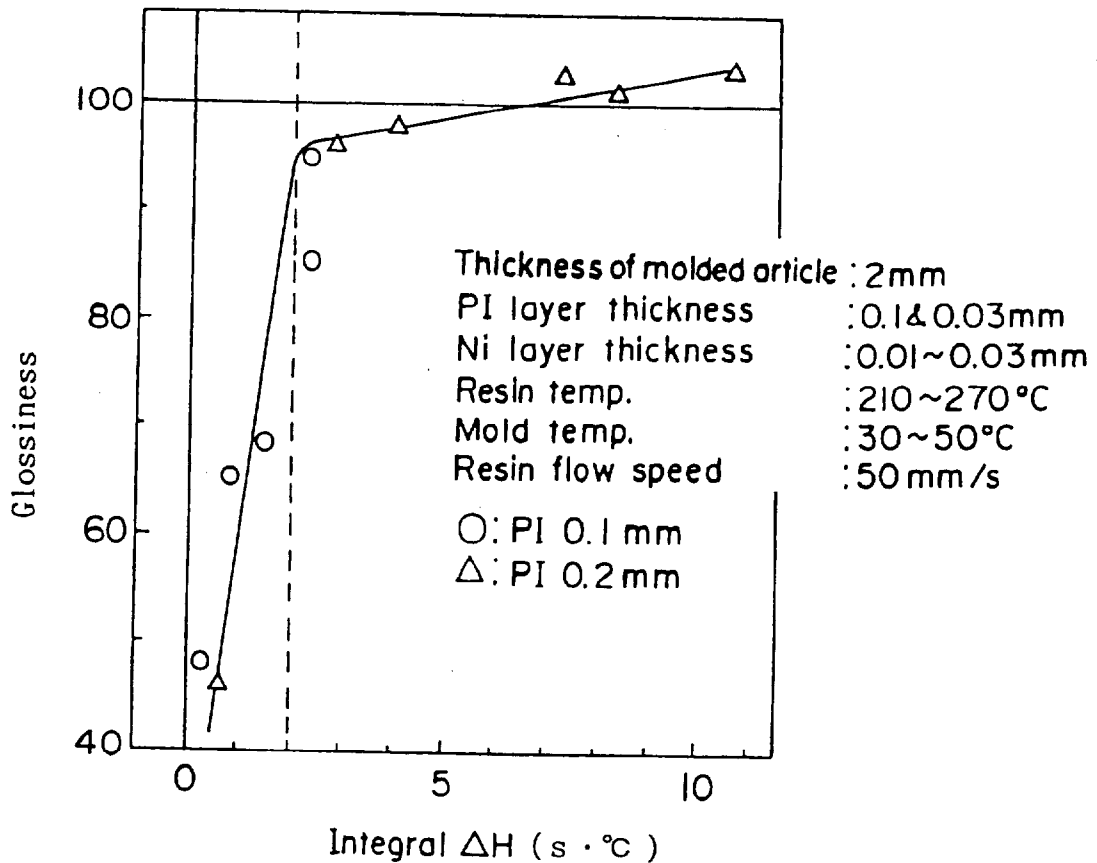


Fig.2-29 Relation between integral  $\Delta H$  and glossiness.

更にPI層が0.3mm、その表面に各種厚みのNiメッキを被覆した金型で射出成形した時の型表面温度（最表面のNi表面温度）の経時変化の計算値をFig. 2-28に示した。PI層表面にNi層をつけると型表面温度は一旦低下してから上昇し、次いで低下してゆく。Ni層が厚くなる程温度は一旦大きく低下し、上昇する温度は低くなる。型表面温度が成形する樹脂のガラス転移温度(Tg)以上にある間の(型表面温度-Tg)値の積分値( $\Delta H$ )と射出成形品光沢度の関係について調べた。Fig. 2-28のNi厚み0.05mmの場合の積分値( $\Delta H$ )は斜線で示す面積に相当する。積分値( $\Delta H$ )と射出成形品光沢度の関係をFig. 2-29に示した。この成形条件では積分値( $\Delta H$ )が2秒 $\cdot$ °C以上になると光沢度が著しく良くなる関係にあった。この2秒 $\cdot$ °Cの必要積分値( $\Delta H$ )があれば型表面転写性は達成され、それ以上の積分値( $\Delta H$ )にすることは不要であり、むしろ成形サイクルタイムの点からは不経済になる。

断熱層被覆金型では樹脂温度が高いと光沢度が良くなるが、それは次のように考えられる。断熱層がない一般金型でも樹脂温度を高くすれば樹脂粘度が低下し、射出圧力の伝達が良くなり、その結果一般的には成形品光沢度は良くなる。しかし、断熱層被覆金型ではこの射出圧力伝達効果に加えて、樹脂温度が高いだけより多くの熱が樹脂から断熱層に供給されることにより積分値( $\Delta H$ )が増大し、それが光沢度に大きく影響したと考察した。

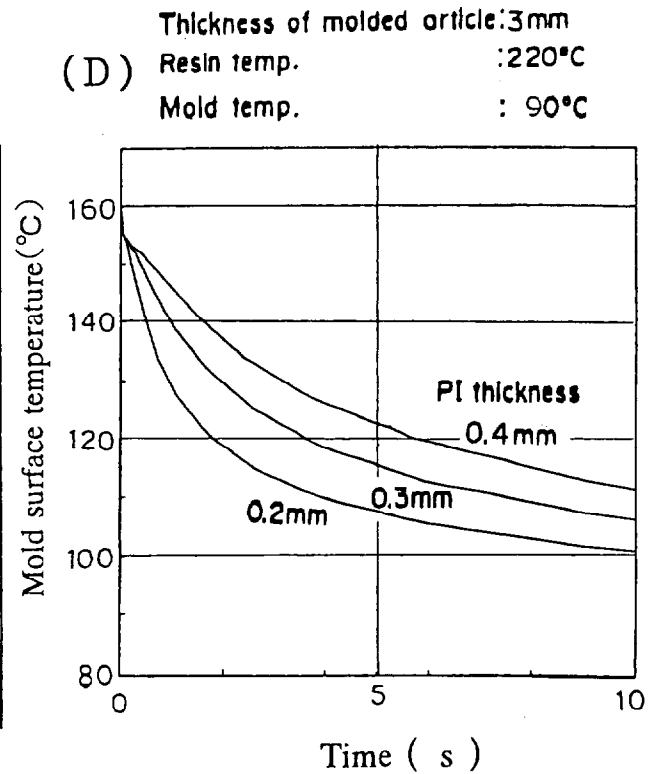
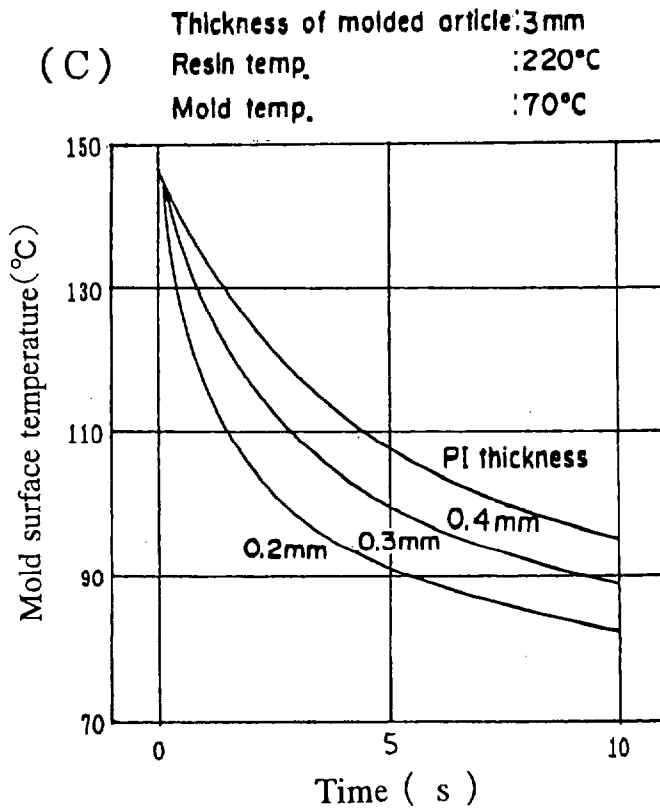
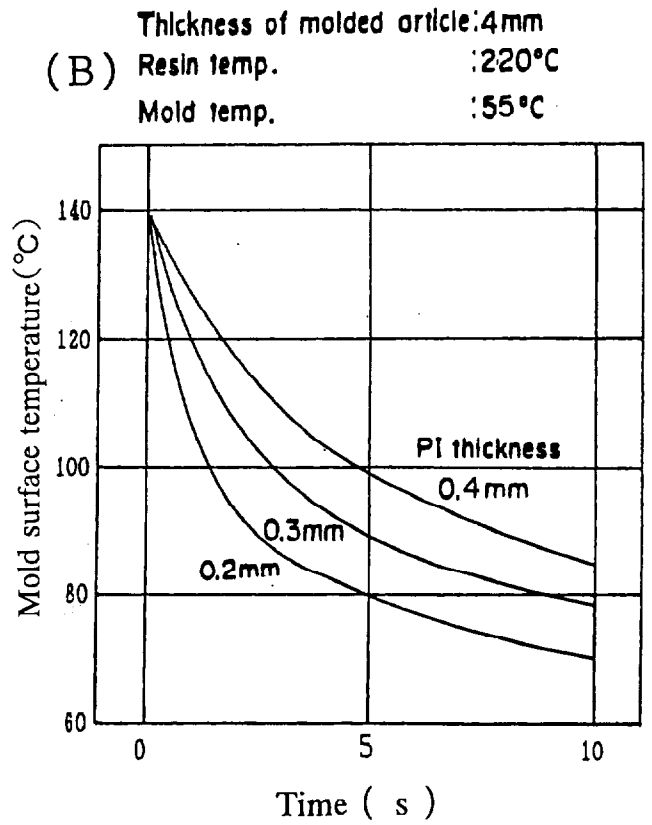
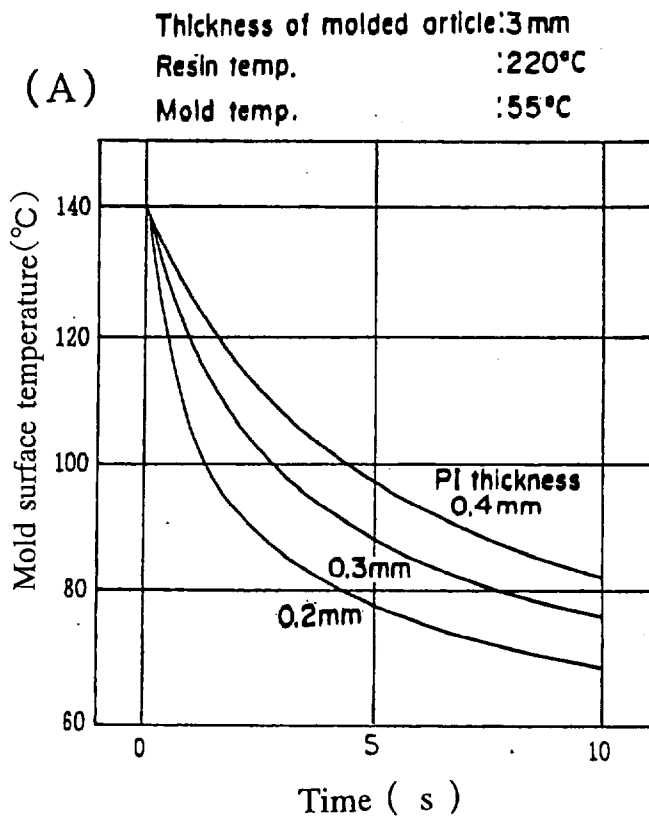


Fig.2-30 Mold surface temperature change with time.

## 2.4.2 ブロー成形

Fig. 2-30は各種厚みのPI層被覆金型を使用してブロー成形した場合の、樹脂が型表面接触後の型表面温度の経時変化の計算結果を示す。PI層が厚い程、型表面温度は高く保たれる時間が長い。また、Fig. 2-30 (A)と (B)の比較からバリソンの厚みは型表面温度の経時変化に大きな影響を与えない。実験結果と型表面温度の経時変化の計算結果から、型表面転写性発現メカニズムは、接触時間経過直後（接触時間が経過してブローガス圧力が加わり、バリソンが型表面に押しつけられた時）の型表面温度が高温に保たれていることが有効であると考察した。このことを更に明確にするために、樹脂がブローガス圧力により、型表面に押し付けられた時の型表面温度をFig. 2-30から推定し、その型表面温度とブロー成形品の光沢度との関係をFig. 2-31に示した。

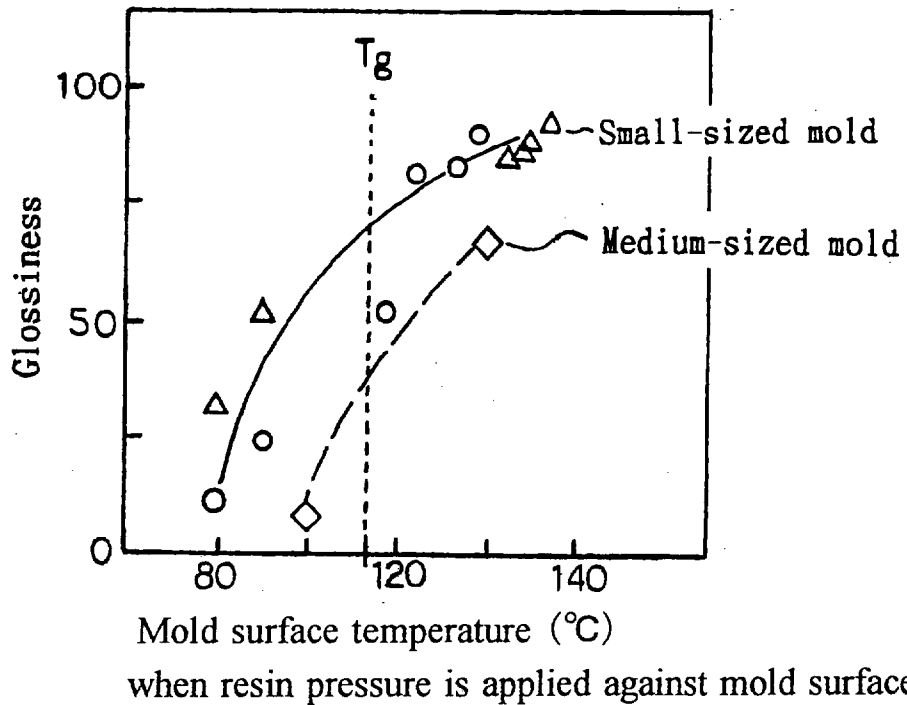


Fig. 2 - 3 1 Relation between glossiness and mold surface temperature when resin pressure is applied against mold surface



Fig. 2-3 1において、ブローガス圧力付加時の、すなわち接触時間経過直後の型表面温度と成形品光沢度は比例関係にある。全般的にはブローガス圧力付加時の型表面温度が樹脂の軟化温度より若干高い温度の時に良好な型表面転写性が得られた。

小型ブロー金型と中型ブロー金型で光沢度に差異が見られる。中型ブロー金型による成形品の光沢度が低いのは次のように考えられる。中型ブロー金型の場合、押出機ダイからパリソンを押し出してから型締めされるまでの時間が小型ブロー金型の場合に比較して長くなり、その間にパリソン表面は大気とも長く接触して表面冷却が進むことと、更にパリソンの厚みが厚いため0.8 MPaのブローガス圧力でパリソンを型表面に十分に押し付けるのに時間を要すること等が原因と考えられる。

射出成形では樹脂圧力付加時の型表面温度が樹脂の軟化温度であれば、十分な型表面転写性が得られるのに対して、ブロー成形では樹脂圧力付加時の型表面温度が軟化温度より 20°C以上高い時に十分な型表面転写性が得られた。これはブロー成形では成形時の樹脂粘度が大きく、更に型表面に樹脂を押し付ける力が射出成形の 1/10から 1/100程度と小さく、従って圧力が付加されても型表面を転写するには若干の時間がかかり、その間に型表面の冷却が進行するため、軟化温度より若干高い温度にする必要があり、結果として断熱層を厚くする必要が生じたと考えられる。



## 2.5 結論

断熱層被覆金型について研究を行い、断熱材として直鎖型高分子量P Iを選定し、P Iの被覆法を開発し、耐久性に優れた断熱層被覆金型を開発した。このP I層被覆金型を用いた射出成形とブロー成形で型表面転写性発現等について検討した。

断熱層被覆金型は成形時に電気等のエネルギーを追加して必要とする事もなく、更にわずかな冷却時間の延長で、著しい型表面転写性の向上効果が得られた。断熱層のP I層の厚み、射出速度、樹脂温度等が型表面転写性に大きな影響を与えた。成形条件等を変化させた成形品光沢度の測定と、成形時の型表面温度の経時変化の計算結果から、型表面転写性の発現について次のことがわかった。

(1) 加熱樹脂が型表面のP I層に接触し、樹脂からP I層に熱が供給されてP I層表面の温度が一時的に高温に保持され、P I層表面が樹脂の軟化温度付近以上に保持されている間に樹脂に圧力がかかり型表面に押しつけられることが、型表面転写性発現メカニズムであると考察した。

(2) 断熱層被覆金型では型表面に押し付ける樹脂圧力を急速にかけることが効果が大きかった。射出成形では樹脂の型内流動速度が速いと樹脂圧力は速くかかり、樹脂温度が高いとP I層に供給される熱量が増大して型表面温度を高くし、型表面転写性を良くした。ブロー成形では、パリソンが型締めによって型表面に接触してからブロー圧力により型表面に押しつけられるまでの接触時間(Contacting period)を短くすることが、型表面転写性を良くした。

(3) P I層に更にNiメッキ層を被覆した、Niメッキ付きP I層被覆金型を用いて一般の射出成形条件で成形した場合には、型表面温度が樹脂のTg以上にある時間と(型表面温度-Tg)値の積分値( $\Delta H$ )が2秒・°C以上の時に十分な型表面転写性が得られた。

(4) ブロー成形では、型締めによりパリソンが型表面に接触してから、パリソンにブローガス圧力が付加されて樹脂が型壁面に押しつけられるまでの接触時間が数秒であり、その接触時間は射出成形の場合の数十倍と長い。そ



の結果、ブロー成形で型表面転写性を発現させるには一般に 0.2~0.5mm、あるいはそれ以上の厚みの断熱層を必要とし、その必要厚みは射出成形で必要とする断熱層厚みの数倍であった。

## 〈 参考文献 〉

- 1) *Plastics Technology*, 34 (6),150(1988)
- 2) 和田明紘,川端繁忠 : 成形加工,3,165(1991)
- 3) Jansen,K.M.B.,Flaman,A.A.M.: *Polymer Eng. & Sci.*, 34,894(1994)
- 4) Jansen,K.M.B.: *Int.J.Heat Mass Transfer*, 38,309(1995)
- 5) 中村千明,田中道夫,福田 厚,船木正彦,北市 敏,木本英俊 :  
成形加工シンポジア '94 ,42(1994)
- 6) 黒崎晏夫,佐藤 勲,斉藤卓志,柴田良平 : 成形加工シンポジア '95 ,  
241(1995)
- 7) 斉藤卓志,黒崎晏夫,佐藤 勲,柴田良平 : 成形加工 '96 ,69(1996)
- 8) 黒崎晏夫 : 合成樹脂, 42(1),48(1996)
- 9) Ibar,J.P.: *Polymer Eng. & Sci.*, 38,1(1998)
- 10) 佐藤 淳 : 工業材料, 46(4),58(1998)
- 11) 出光興産他 : 特公平 6-6309
- 12) Kim,B.H.and Suh,N.P. : *Polym.Plast.Technol.Eng.*,25(1),73(1986)
- 13) Vanatex Ltd. : GBP 1119571(1968)
- 14) 石見浩之,金山弘之,福岡政義 : 成形加工シンポジア '94 ,52(1994)
- 15) 加藤 毅,館山弘文 : 成形加工 '96 ,143(1996)
- 16) 藤 三郎 : 成形加工, 9,44(1997)
- 17) Menges,G.,Wubken,G.: *Plast.Verarbeiter*,23,318(1972)
- 18) Menges,G.,Wubken,G.,Catic,I.: *Plast.Verarbeiter*,25,17(1974)
- 19) Menges,G.,Wubken,G.,Catic,I.: *Plast.Verarbeiter*,25,84(1974)
- 20) Menges,G.,Wubken,G.,Catic,I.: *Plast.Verarbeiter*,25,155(1974)
- 21) Tokyo Shibaura Electric Co.,Ltd. : USP 3 734 449(1973)

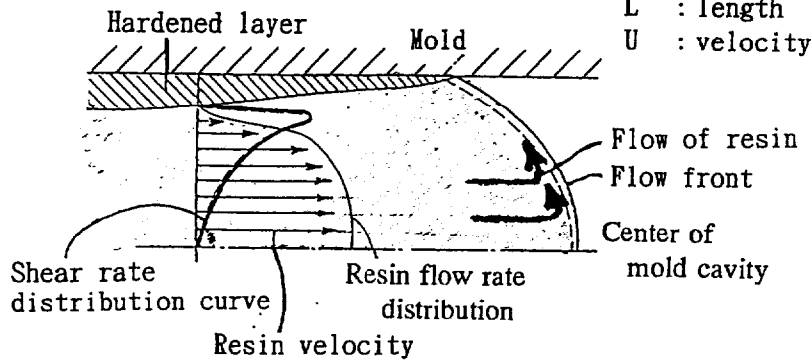


- 22) 操谷俊之：堀場テクニカルレポート *Readout, No. 14*(March), 67(1997)  
／(株)堀場製作所発行
- 23) Lobo, H., Newman, R. : *SPE ANTEC '90* , 862(1990)
- 24) Brandrup, J., Immergut, E.H. 編: *Polymer Handbook*(1989), John Wiley  
& Sons
- 25) 菊地時雄, 長谷川隆, 服部 修, 小山清人 : 成形加工, 8, 92(1996)
- 26) 佐藤貞雄, 加藤良二郎, 岩井正行, 大柳 康 : 成形加工 '90 , 139  
(1990)
- 27) Ballman, R.L., Shusman, T. : *Modern Plastics*, 36(11), 126(1959)
- 28) 横井英俊, 村田泰彦, 坂本一郎 : 成形加工, 6, 349(1994)

Reynolds No. of molten resin =  $10^{-4} \sim 10^{-1} \ll$  Critical Reynolds No. (2,300)

Re. No. =  $\rho L U / \eta$   
 $\rho$  : density  
 $\eta$  : viscosity  
 L : length  
 U : velocity

↓  
 ↓  
 Laminar Flow  
 ↓  
 ↓  
 Fountain Flow  
 ↓  
 ↓



Sandwich Injection Molding (SW Molding)

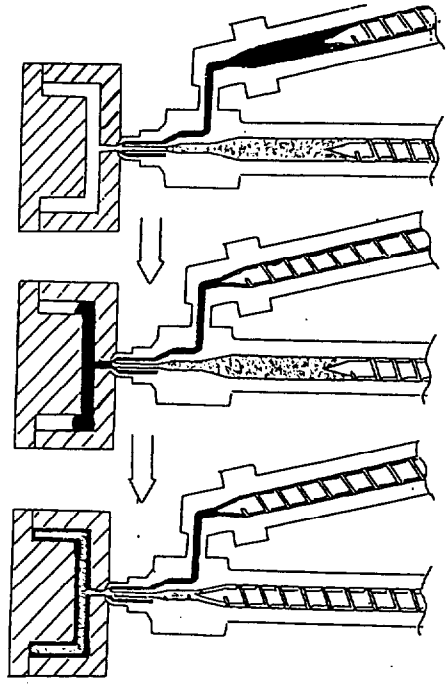


Fig.3-1 Sandwich injection molding.



## 第3章 サンドイッチ射出成形派生技術による 合成樹脂の成形

### 3.1 序

金型キャビティに第1の合成樹脂（1st樹脂）を射出し、次いで第2の合成樹脂（2nd樹脂）を射出して金型キャビティを満たすサンドイッチ射出成形（以後、SW成形と略称、Fig. 3-1）は、混色成形技術より派生したものと考えられ、例えば1947年の米国特許<sup>1)</sup>記載の装置でなんら手を加えることなくSW成形が実施しうる。SW成形が明示されたのはDow Chemical社の米国特許<sup>2)</sup>（1961）であり、ICI社により1970年に実用化された<sup>3), 4)</sup>。その後各種の改良がなされ、多くの報告がなされている<sup>5), 6), 7)</sup>。

流体の層流、乱流を示す目安であるレイノルズ数（Re.No.）は次式で示される。

$$\text{Re.No.} = \rho L U / \eta$$

（ $\rho$  : 密度、 $\eta$  : 粘度、 $L$  : 長さ、 $U$  : 速度）

合成樹脂の射出成形時の型内流動は一般に次の様にいわれている。

射出成形時の合成樹脂は粘度（ $\eta$ ）が大きく、一般に非常に低い Re.No.（一般に  $10^{-4} \sim 10^{-1}$ ）を有し、臨界 Re.No. (2,300)より大幅に小さい。従って射出される合成樹脂はピンポイントゲート、高速射出成形を含めて全て層流で流動すると見なせる。その結果合成樹脂は金型キャビティを Fig. 3-1 に示す流れ、いわゆる Fountain Flow で流動する。先に射出された合成樹脂は流動先端（Flow Front）に達して金型壁面に向かって流れ、金型壁面に接触した層が固化層を形成し、この層がスキン層となる。後から射出される合成樹脂が成形品の中心部に残ってコア層を形成する。これがSW成形の基本原理である（Fig. 3-1）。

- Molding equipment
  - Double concentric nozzle
    - Siemag: USP 3947175
    - etc.
  - Injection cylinder
    - Two cylinder type
    - One cylinder type (Sliding Mandrel Method)
- Molding method
  - 1st Material  $\Rightarrow$  2nd Material
    - Resin  $\Rightarrow$  Resin (SW molding)
    - Resin  $\Rightarrow$  Gas (Gas-assisted molding)
    - Resin  $\Rightarrow$  Liquid (Liquid-assisted molding)
    - Resin  $\Rightarrow$  Oligomer (Oligomer-assisted molding)
- Molding method
  - One channel method: 5 layered } Thin layered core
  - Two channel method: 3 layered } SW molding
  - Three channel method
  - Molding method
    - Uniform skin/core SW molding

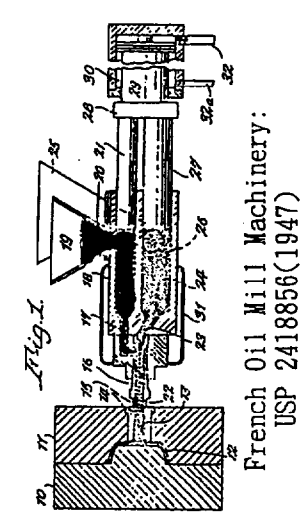
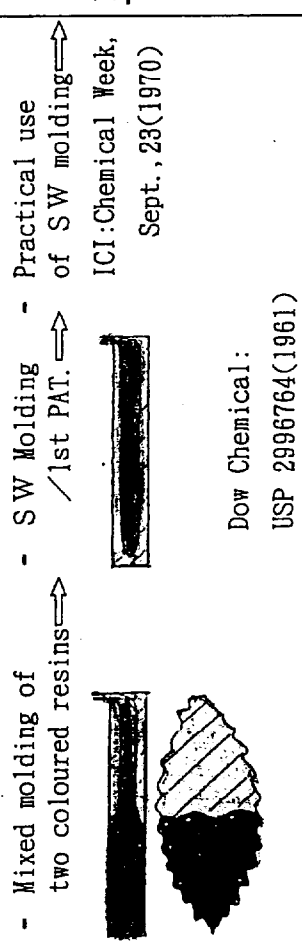
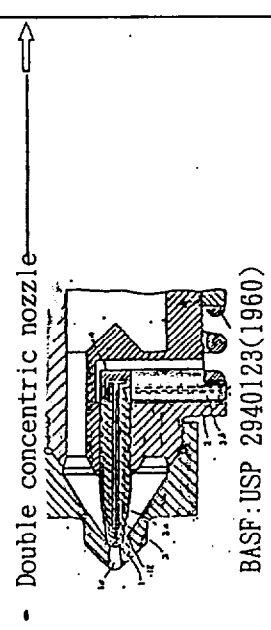
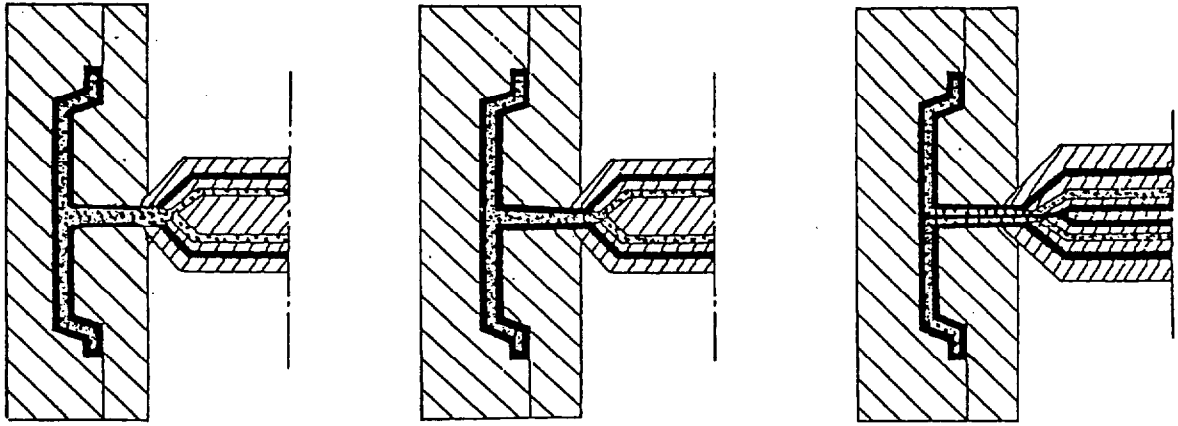


Fig.3-2 SW molding and its derivatives.

SW成形は射出成形の特徴を巧みに利用した成形法であり、基本的なSW成形から各種の改良SW成形や、SW成形派生の各種成形法が現れ、報告されている。Fig. 3-2にSW成形及びそれから派生した各種のSW成形派生技術の流れを示した。

SW成形の改良、進歩は成形装置と成形法の両面で行われてきた。SW成形のノズルについては同心円状2重管ノズルが現在も広く使用されている。同心円2重管ノズルは古くは1960年のBASF社の米国特許<sup>8)</sup>に記載されている。その後多数の改良が特許<sup>9)</sup>、<sup>10)</sup>等で示され、現在も盛んに改良が行われており、多くの特許が引き続き出願されている。



(a) One channel



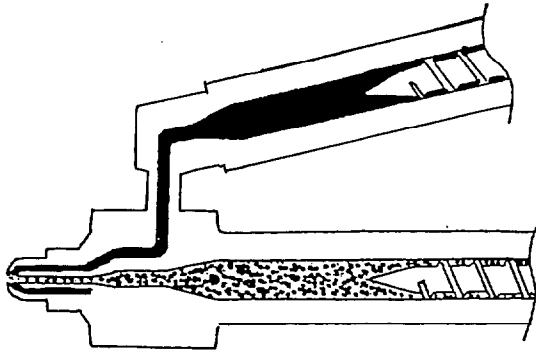
(b) Two channel



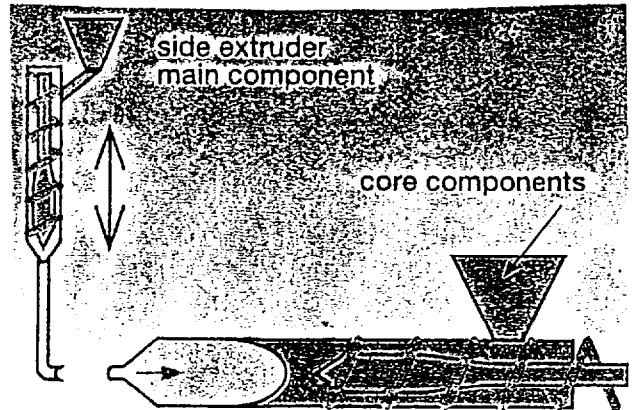
(c) Three channel

Fig.3-3 Three kinds of SW molding method.

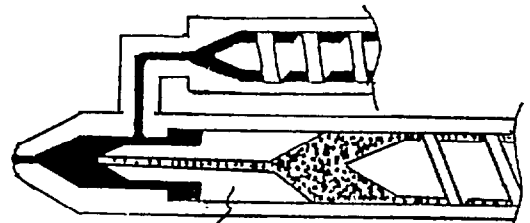
(a) Two injection cylinder type



(b) One injection cylinder type



K'95 Ferromatik Milacron



Sliding mandrel

Fig.3-4 Two kinds of SW injection cylinder.

SW成形は金型キャビティに1st樹脂と2nd樹脂を相次いで射出して金型キャビティを満たす成形法である。この2種の樹脂の射出の仕方により、Fig. 3-3に示すOne Channel法、Two Channel法<sup>11)</sup>、Three Channel法<sup>12)</sup>の3種が紹介されている。この3種の射出法に、更に2種の合成樹脂の逐次射出、同時射出、あるいは逐次射出と同時射出の射出シーケンスを組み合わせる方法が考えられる。

SW成形装置の分類では、2種の樹脂を射出する射出シリンダーが2本の場合と1本の場合がある(Fig. 3-4)。Two Cylinder法が一般的であり、広く使用されている。One Cylinder法には、2nd樹脂を射出シリンダーに蓄積した後、ノズル先端から1st樹脂を射出シリンダーに入れ、1本の射出シリンダーの前後に2種の合成樹脂を蓄積して射出する方法<sup>13)</sup>と、1本の射出シリンダーを可動マンドレルで前室と後室に分けて1st樹脂と2nd樹脂を分離して蓄積した後射出する可動マンドレル法<sup>14)</sup>がある。

筆者はSW成形について研究した結果、SW成形の多くの課題と、SW成形を更に発展させ得る可能性を発見し、その改良と応用技術について研究し、各種の成形技術を開発した。

本章ではSW成形の変形技術あるいは応用技術である各種のSW派生技術、すなわちガスアシスト射出成形、オリゴマーアシスト射出成形、多層射出成形等の、筆者らが創出した新たな成形加工技術の開発経過とその研究結果について述べる。

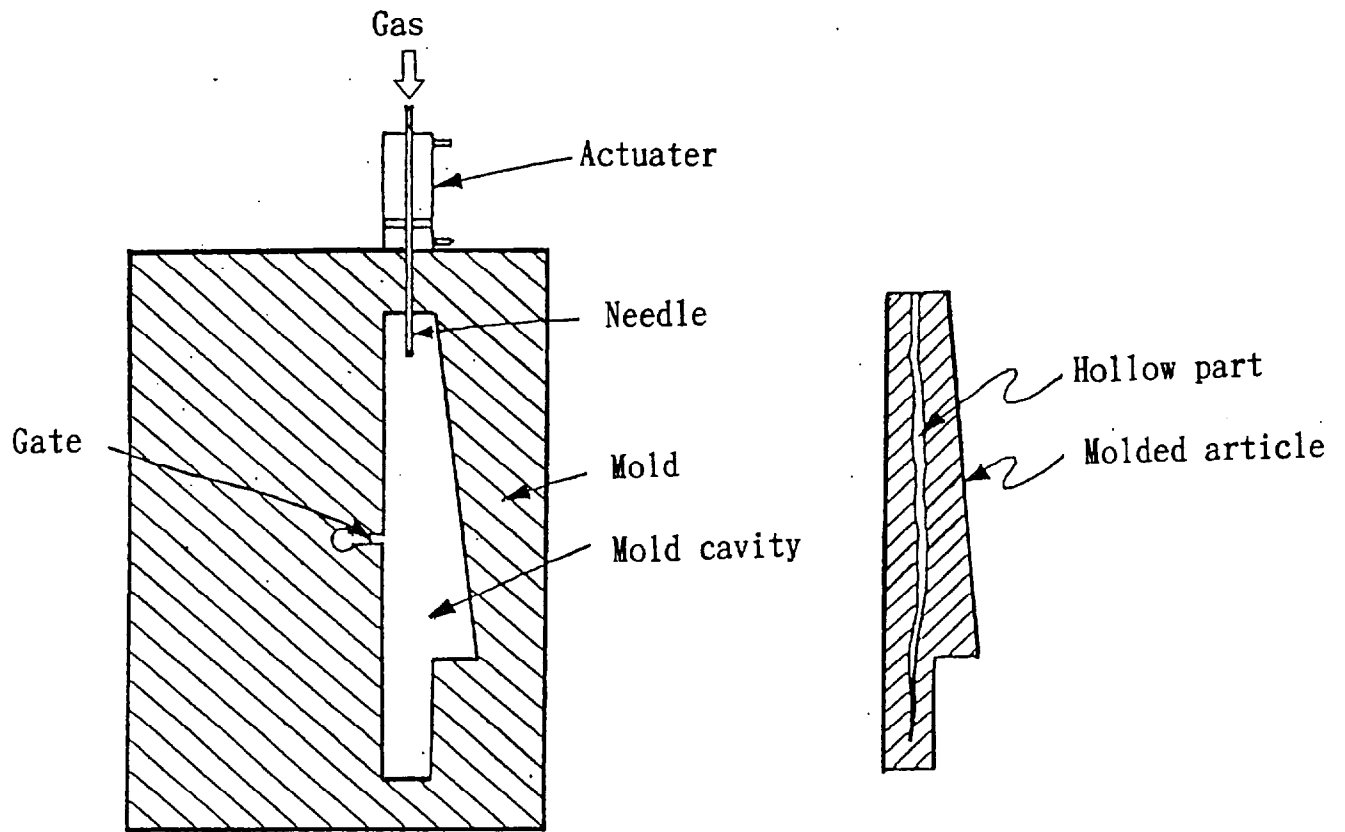


Fig.3-5 1st concept of GAIM(Patent submitted by Asahi-Dow Ltd. in 1969).

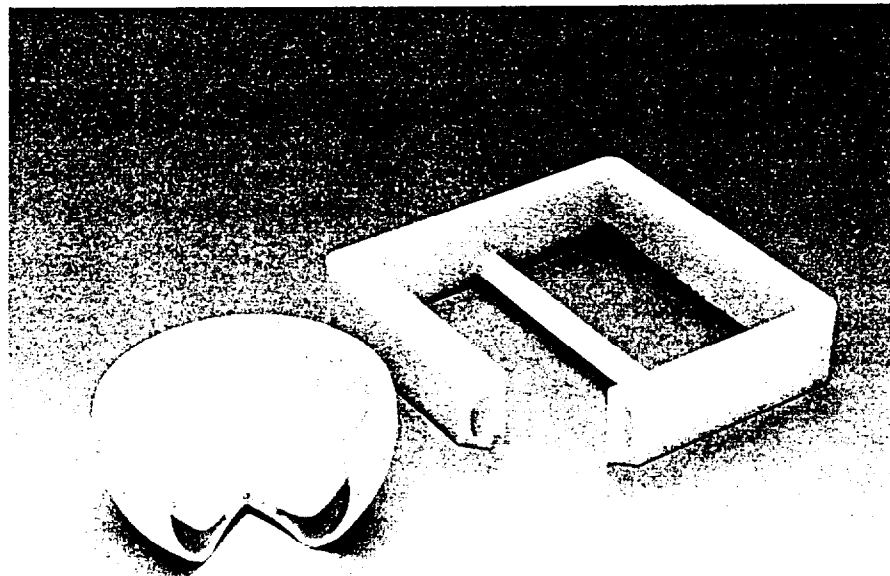


Fig.3-6 1st commercially molded hollow articles with GAIM(1978).

## 3.2 ガスアシスト射出成形

### 3.2.1 ガスアシスト射出成形の開発経過

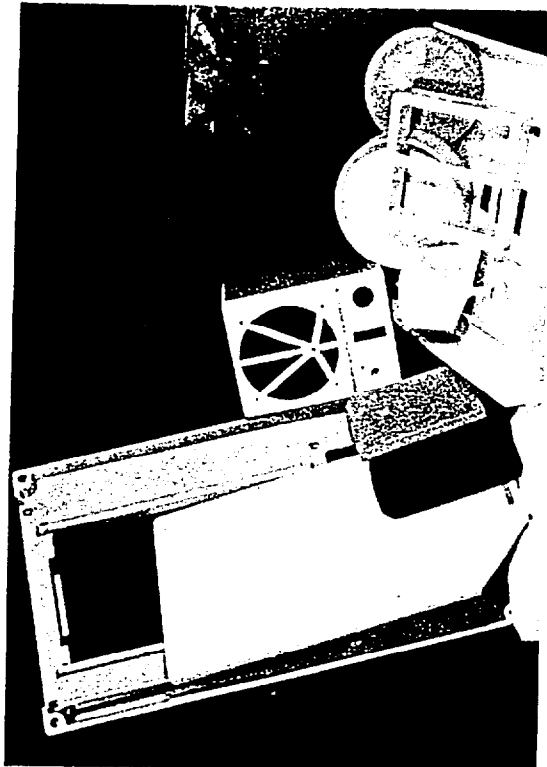
ガスアシスト射出成形(Gas-Assisted Injection Molding,以後G A I Mと略称する)は比較的新しい技術であり、筆者が1969年に出願した日本特許(特公昭48-41264)がG A I Mの最初の概念である。これは厚肉成形品に発生する見苦しいヒケ(Sink mark)防止のために、金型内の樹脂中にガス体を圧入する方法であり、Fig. 3-5に示す様に金型キャビティに差し入れたピンからガス体を入れる方法を図示している。当時の日本は、特許公開制度採用前であったため、1971年に特許出願されて1972年に公開されたMohrbach特許<sup>15)</sup>が先に公開された。内容は筆者出願特許とよく似ている。

1973年に筆者らが更に具体化した技術を開発して特許出願した(特公昭57-14968)。すなわち射出成形機のノズルからガス体を金型キャビティの樹脂中に圧入する技術である。また1975年にFriedrich<sup>16)</sup>も同様の技術の特許出願した。この技術によりG A I Mの工業的利用の道が開かれた。

筆者らは引き続きこの成形法を実用化するための成形装置の開発を行った。すなわち、ガス体を金型キャビティに圧入し、次いで回収するガスユニットと、合成樹脂とガス体を共に射出できるG A I M用特殊ノズルの開発を行い、更にこの成形装置で成形した中空体の商品開発を行った。このG A I M成形装置を用いてライセンス先の成形メーカーでサラダボウル、ざるそば用の枠等の雑貨類が当時生産され、これが世界最初のG A I M成形品の生産品となった(Fig. 3-6)。

# Engineering & Processing News

## Through-the-nozzle gas injection produces Class-A foam parts



Smooth-surface structural foam parts made by Asahi-Dow process are ready for painting out-of-the-mold, or can be integrally colored. Method adapts to many shapes without use of complex mold tooling.

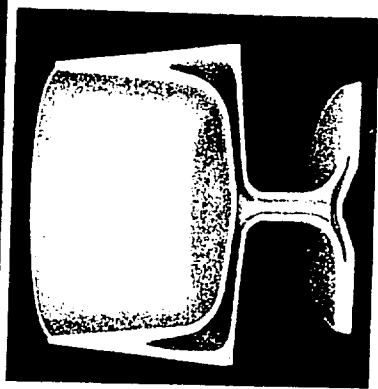
A new structural foam injection molding technology, developed by Asahi-Dow Japan and soon to be commercialized here, is geared to the production of Class-A finish

compresses the resin against the mold surface. At the same time it forms a hollow that accommodates resin expansion when gas pressure is released. This eliminates the

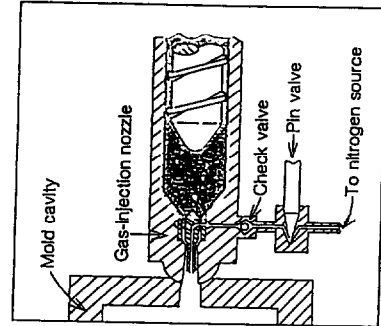
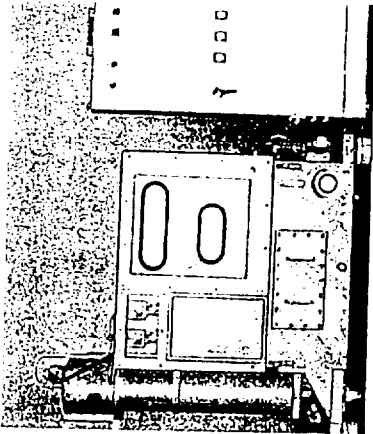
# Engineering & Processing News

ing foamable and solid resins is sandwich moldings formed by two-component injection. The advantage of internal gas injection is that skin thickness can be closely controlled. This eliminates such sandwich-molding problems as exposed core material, unfoamed cores at 90-deg. corners, and variations in skin/core ratios.

As with other smooth-surface structural foam processes, such as Ex-Cell-O's steam thermal cycling process for low-pressure injection and various gas counterpressure applications, part properties are significantly upgraded. Izod impact of parts produced by the method is reportedly five times greater than that of conventional parts.



Hollow parts can be made by holding internal gas pressure through molding cycle and using nonfoaming materials.



Through-the-nozzle gas-injection head (diagram) is supplied with high-pressure nitrogen from compressor/gas-recovery unit (photo) and sequence control.

Modern Plastics, 57 (3), 22(1980)

Fig.3-7 1st public document(on Journal)of GAIM submitted by Asahi Dow Ltd.



これ等のことを筆者は Through-the-nozzle gas injection として米国雑誌 (Modern Plastics, 57(3), 22(1980)) に紹介したが、これが G A I M の世界最初の雑誌記事となった (Fig. 3-7)。

この前後から、世界各地で関連する技術開発が進み始めた。1976年に米国で出願された Olabisi 特許<sup>17)</sup> の技術 (Fig. 3-8) は "Structural Web" と称しており、1983年の文献<sup>18)</sup> では別項目で扱われているが、G A I M の系統に属する。

当初 G A I M は、厚肉成形品用の技術としての認識が出発点であったが、実用開発が進むにつれて、薄肉の成形品への適用も考えられるようになってきた。すなわち、圧入するガス体が抵抗の少ない厚肉部の中心付近を選択的に流れるという現象を利用して、従来の樹脂射出成形品設計の常識に反する様な偏肉設計を意識的に行い、中空部の発生位置を制御するという、いわゆるガスチャンネルを必要とする場所に設ける考え方が次第に育ってきた。この端緒というべき記載は、筆者らの 1978 年出願特許 (特公昭 61-53208) であり、1984 年出願の Hendry らの特許<sup>19)</sup> はこれを更に明確に主張している。

G A I M の実用化が世界的に、かつ本格的に進みはじめたのは 1985 年頃からである。英国の Peerless Foam Molding 社が、Peerless Cinpres 社 (現 Cinpress Ltd.) を設立して、K' 8 6 等で P R を行い始めた。相前後して、Detroit Plastic Molding 社 (Ladney 氏、現在の Gain Technology 社)、Encore 社、Battenfeld 社などが、次々と名乗りを上げはじめた。

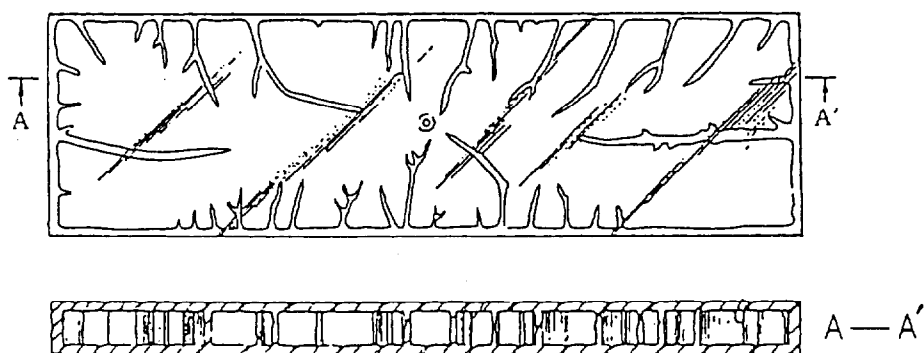
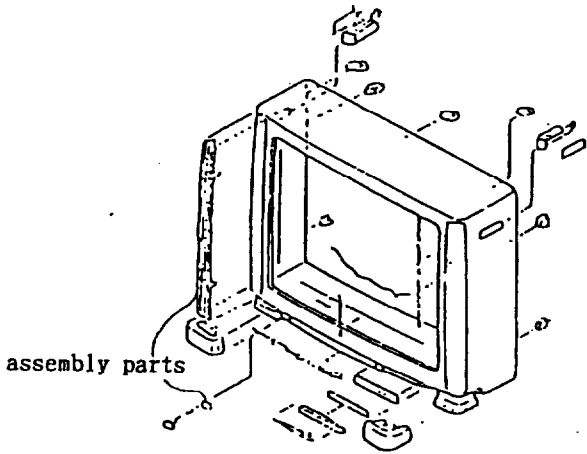


Fig. 3-8 Structural web proposed by UCC

**TV Cabinet**  
**Ordinary Design**



**AGI Design**

(Design of shapes of non-uniform thickness)

Saving of resin consumption : 30%

Reduction of assembly parts : 70%

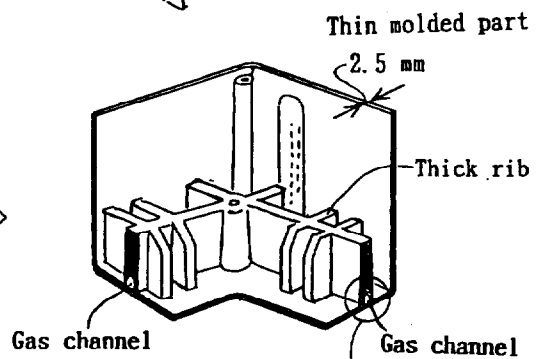
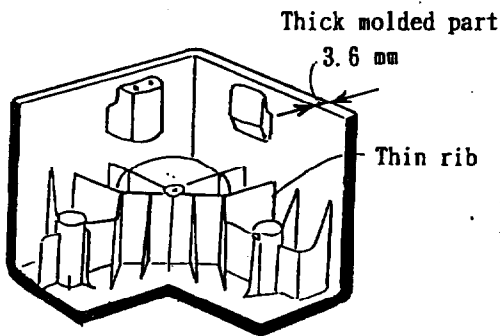
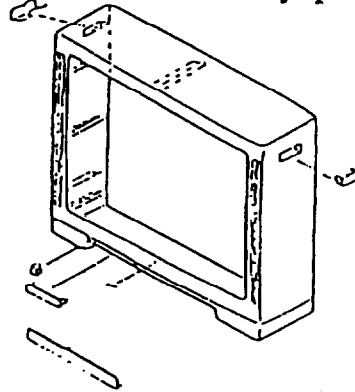


Fig.3-9 GAIM design of TV cabinet.

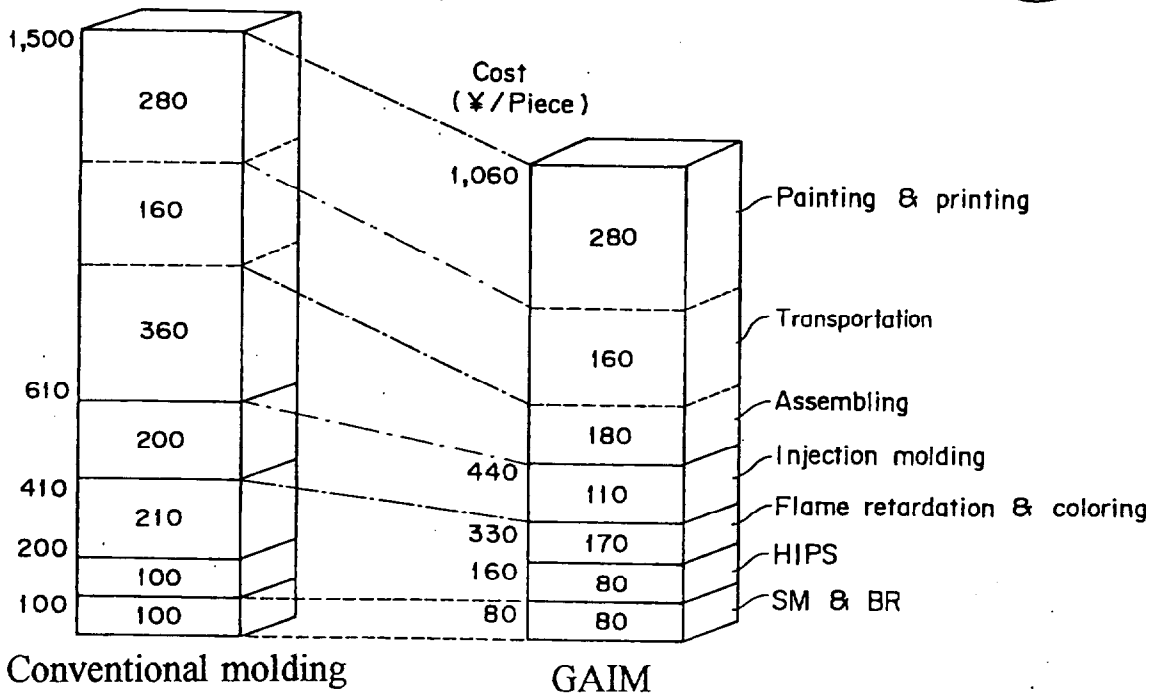


Fig.3-10 Cost reduction of TV cabinet with GAIM.

パイオニア発明者の旭化成工業（筆者の所属会社）も、大型TVキャビネットの実用化を契機に、AGI法(Asahi Gas Injection法)と命名して実用化を進めた。本格的に実用化した最初のAGI成形品の大型TVハウジングは Fig. 3-9 と Fig. 3-10 に示す様に、成形品の薄肉化による 30%の軽量化、部品点数の 70%削減、30%のコストダウンに成功し、GAIMの優れた有効性を世の中に証明した<sup>20), 21)</sup>。

従来成形品の肉厚は成形品全体を極力均一厚みにすることがすすめら、肉厚分布が少ない方が良いと言われてきたが、AGI成形により成形品の偏肉設計が可能になり、この点で従来の制限を取り払う効果があつた。すなわち、成形品の強度が必要な部分に厚肉リブや厚肉ボスを立てて補強し、厚肉リブや厚肉ボスの根本部にガスチャンネルを設けてヒケ (Sink mark) 発生を予防し、他の一般部分を薄肉化して全体として軽量化すること、更に従来別ピースで成形して、成形後に接着等で組み立てていた組立部品を一体で成形することで組立コストを大幅に低下させることができる様になり、大きな経済的効果をもたらした(Fig. 3-10)。



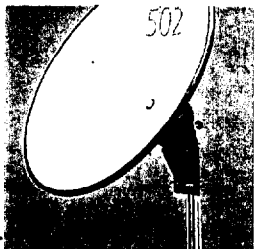


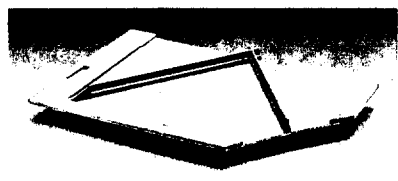

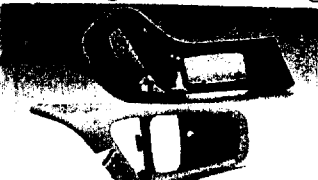
Special feature of GAIM	Applications of GAIM	
	Combined thin and thick sections molded piece (Ribbed and lattice structure) <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span data-bbox="678 593 933 622">Meter cluster(ABS)</span> <span data-bbox="1093 593 1348 622">29 inch TV housing</span> </div>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uneven section thickness design</li> <li>• Accurate design</li> <li>• Hollow design</li> <li>• Assistance of flow</li> </ul>	Accurately molded piece(Dimensionally accurate, high-stiffness) <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span data-bbox="718 907 1053 952">Parabola BS antenna(PPE)</span> <span data-bbox="1125 907 1364 952">Bumper strip(ABS)</span> </div>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Low-pressure molding</li> </ul>	Large size molded piece <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span data-bbox="646 1198 981 1232">Part of garden table(PP)</span> <span data-bbox="1061 1198 1460 1232">Door of business machine(PPE)</span> </div>	
	Heavy-gauge molded piece(Application of light/hollow design) <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span data-bbox="678 1444 941 1478">Headrest frame(ABS)</span> <span data-bbox="1125 1444 1380 1478">Door handle(AS-GF)</span> </div>	

Fig.3-11 Typical features and applications of GAIM.

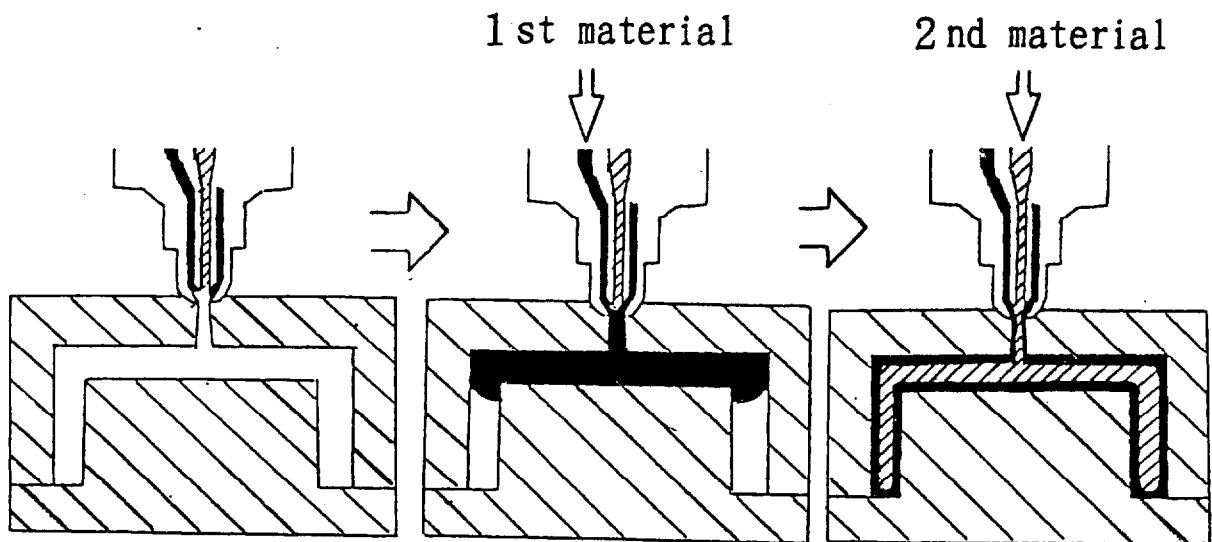
現在 Fig. 3-1 1 に示す主な G A I M の長所、すなわち

- ・ 成形品偏肉設計、
- ・ 成形品寸法の精度、
- ・ 成形品中空設計、
- ・ 流動支援、
- ・ 低圧成形等

の長所が広く活用されている。筆者らの出願による基本特許をベースとした旭化成の G A I M 技術 A G I は広くライセンスされて活用されており、現在ライセンシーが 100社に達し、年間数万トンの多量の樹脂が使用されている。そして各種事務機器、弱電機器のハウジングやシャーシ、車両部品、日用品等の成形に広く使用されて、従来品に比較して 10-40%の軽量化、コストダウン等に寄与している。

更に最近ではナイロン、ポリアセタール (P O M) 等のエンジニアリングプラスチック類の成形にも応用されている。例えば、成形品の寸法精度が要求される P O M 製ローラー等の成形に使用されている。

この様に G A I M はプラスチックの応用範囲を広げたことの他に、広い意味では省資源、省エネルギー、省力、環境保全等の効果をもたらし、国益にも寄与している。



- 1st material  $\Rightarrow$  2nd material
- (A) Resin  $\Rightarrow$  Resin : Sandwich inj. molding
  - (B) Resin  $\Rightarrow$  Oligomer : Oligomer-assisted inj. molding
  - (C) Resin  $\Rightarrow$  Liquid : Liquid-assisted inj. molding
  - (D) Resin  $\Rightarrow$  Gas : Gas-assisted inj. molding

Fig.3-12 Injection moldings derived from SW molding.

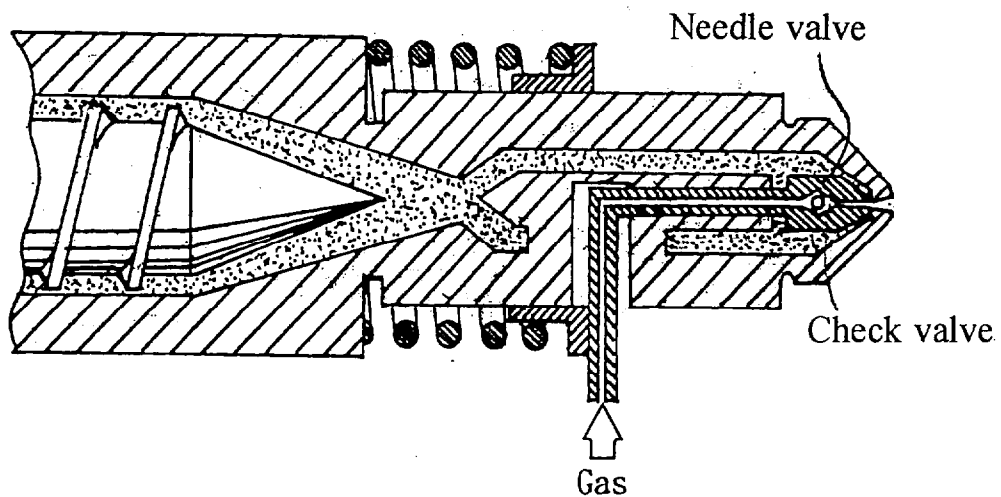


Fig.3-13 Nozzle structure used in 1st GAIM experiment.

### 3.2.2 ガスアシスト射出成形技術の開発結果

#### 3.2.2.1. 中空体成形の最初の試み

SW成形は金型キャビティに最初に射出する1st材料、次いで射出する2nd材料がいずれも合成樹脂の場合である。筆者らは2nd材料を別種の場合に代える試みを行い、実験の結果、GAIM、液体アシスト射出成形、オリゴマーアシスト射出成形を世界で先んじて発見した。1st材料と2nd材料で整理するとFig. 3-12に示す各成形法になる。すなわち、1st材料が合成樹脂で、2nd材料がガス体の場合がGAIMであり、1st材料が合成樹脂で2nd材料が液体の場合が液体アシスト射出成形（特公昭 59-19017）であり、1st材料が合成樹脂で2nd材料がオリゴマーの場合がオリゴマーアシスト射出成形（特公昭 59-383, USP 4140672, 特公平 7-96243, USP 5424112）である。

金型キャビティへ合成樹脂を射出し、次いでガスを射出して中空体を成形する最初の試みは、射出成形機のノズル先端部の横壁面に単に穴を開け、逆流防止弁だけを途中にとりつけてN<sub>2</sub>ボンベから高圧N<sub>2</sub>ガスを直接吹き込む方法で行った。この方法で成形したところ、圧入したN<sub>2</sub>ガスは金型キャビティへ向かわず、逆に射出シリンダー側の樹脂へ流れ込む結果となった。種々のノズルを試みたが、射出圧力でニードル弁が後退してノズルが開口する一般のニードル開閉弁付きノズルを改造した、Fig. 3-13に示すノズルが良好に使用できた。すなわちニードル弁のニードルの中心部に細孔と逆流防止弁を設け、該ニードルの先端から高圧N<sub>2</sub>ガスを射出した結果、良好に中空体を得られた(1973年)。これがGAIMの第一歩であり、Fig. 3-14に示す世界最初のGAIM基本プロセスの確立となった（特公昭 57-14968, 特公昭 59-5103）。

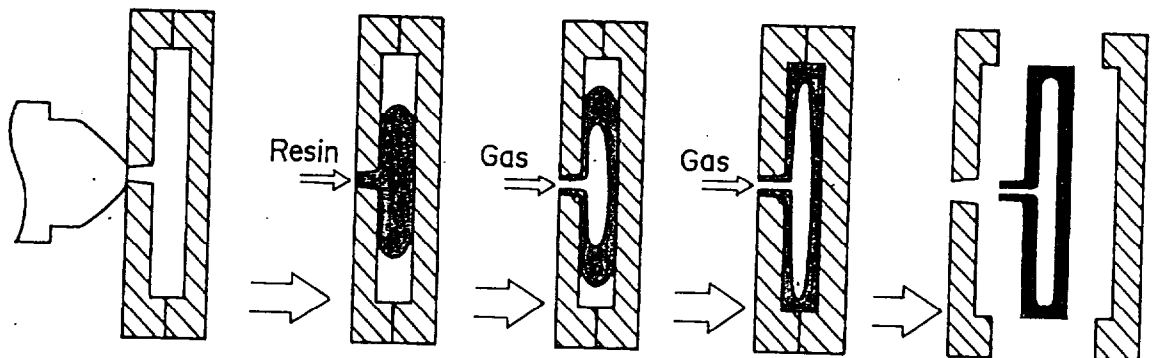


Fig.3-14 Basic process of GAIM.

$$a > b > c$$

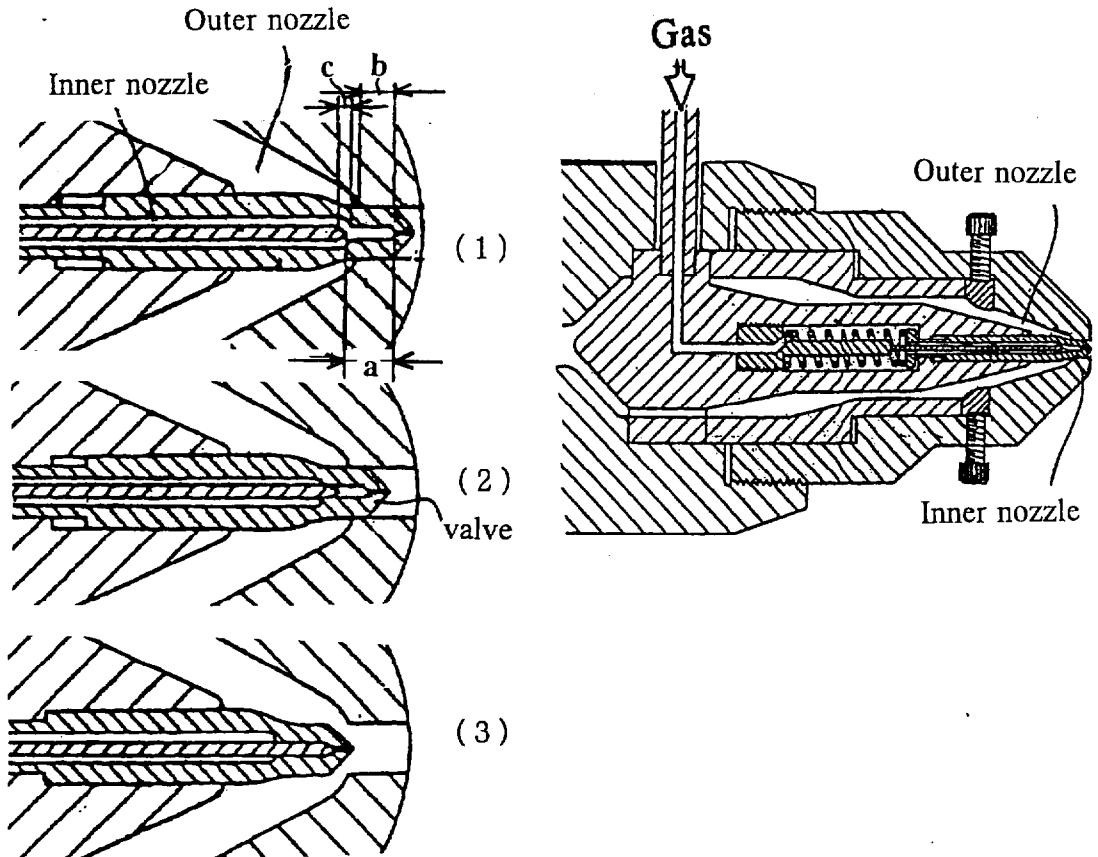


Fig.3-15 Nozzle structure of GAIM commercially used in 1978.

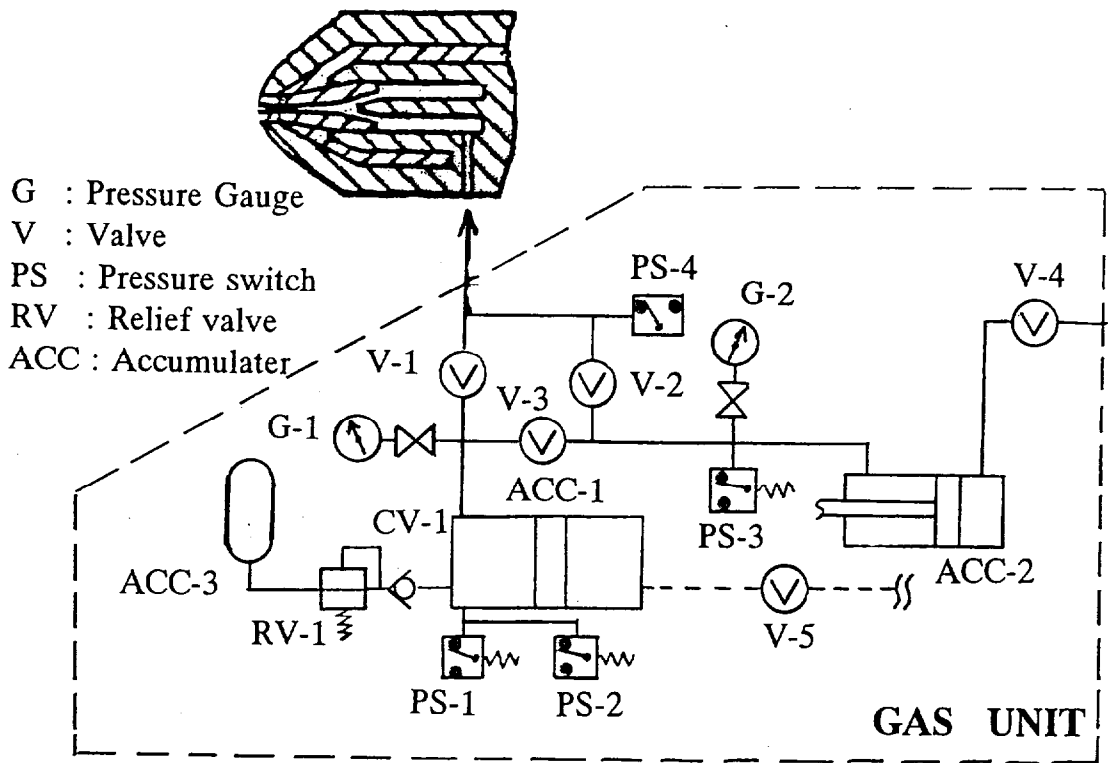


Fig.3-16 Gas Unit structure of GAIM commercially used in 1978.



### 3.2.2.2 G A I M成形装置の開発

ノズルのニードル先端からガス体を圧入するG A I M成形法を安定に、安全に、経済的に実施できる成形装置の開発を引き続いて行った。すなわち、樹脂とガス体が自由自在に射出できて、ガス体が回収でき、ノズル詰まりが発生しない、円滑に作動するノズルの開発と、ガス体の圧力と量を制御しつつ射出し、射出したガス体を金型内の中空部から回収できるガスユニットの開発を行った。射出したガス体が十分に回収できず、成形品内部に高圧状態で残ることは極めて危険であった。

#### ・ノズルの開発

種々のデザインのノズルを試作し、成形テストを繰り返した結果、ガス体通路と樹脂通路が同心円状にインナーノズルとアウターノズルとして存在する射出ノズルを開発した。当時、筆者らはG A I Mの成形とG A I Mを用いた発泡成形のいずれも実施できるノズルの開発を目指していたが、該ノズルの樹脂通路とガス体通路が同時に開口しない方が、通路の詰まりが少なく、安定して成形できることがわかった。樹脂通路とガス体通路が同時に開口しないノズルとしてFig. 3-15に示す構造のノズルを開発した（特公昭 59-49902）。

開発したノズルとその開閉作動を Fig. 3-15に示した。ノズルの開閉を行う弁体は樹脂圧力が働かない時には押しバネにより前に押されており、ガス体通路（インナーノズル）のみが開口して金型キャビティと連結している（Fig. 3-15（1））。射出シリンダー中の樹脂に射出圧力が加わると、樹脂圧力により弁体は後退して、一旦樹脂通路（アウターノズル）とガス体通路（インナーノズル）の両方を閉鎖し（Fig. 3-15（2））、更に弁体が後退すると樹脂通路のみが開口して金型キャビティと連結する（Fig. 3-15（3））。ノズルの弁体部分の寸法を  $a > b > c$  とすると、樹脂通路とガス体通路が同時に開口しない構造とすることができる。この構造のノズルにより、ノズル詰まりを解消し、金型キャビティへ注入したガス体を安定して回収できた。

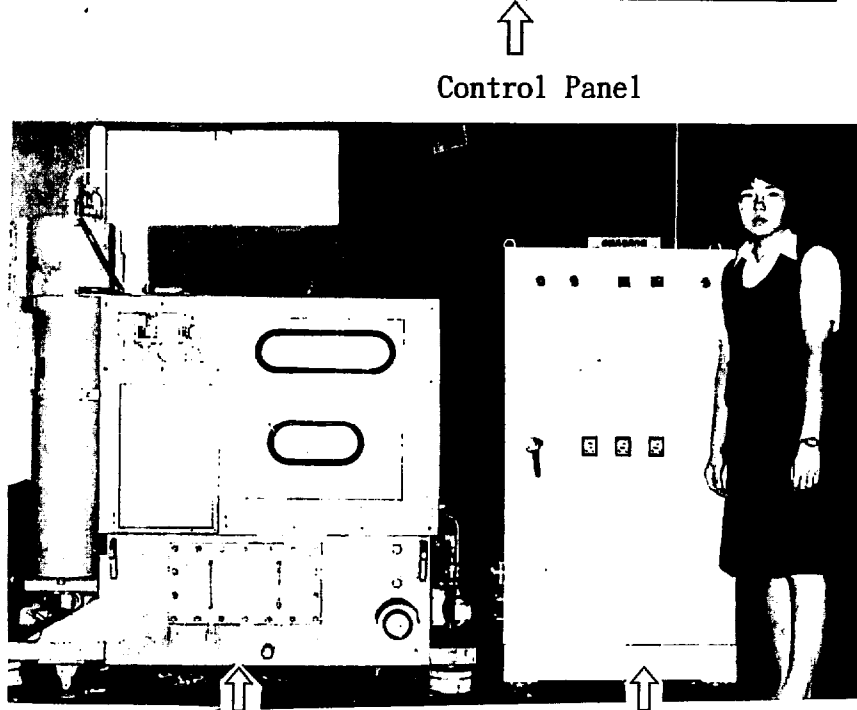
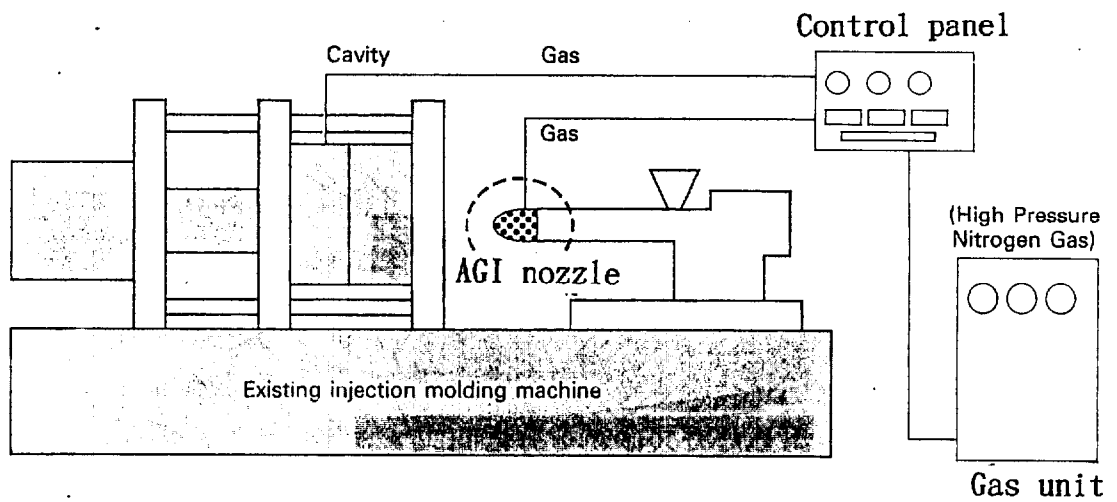


Fig.3-17 Equipment of GAIM.

### ・ガスユニットの開発

金型キャビティに射出するガス体は10～30MPa程度の高圧ガスであり、射出時にはその圧力、流量が調節でき、また射出後には金型キャビティより高圧ガス体を確実に回収する必要があった。種々の構造のガスユニットを検討したが、Fig. 3-16に示す構造のガスユニットが良好に使用できた。このガスユニットはピストン型アキュムレーターを2個有し、金型内の高圧ガスと低圧ガスをそれぞれのアキュムレーターで十分に回収し、その工程中のガス体圧力を検知、制御することにより、ガス体の射出と回収を確実に、安全に実施することができた（特公昭 61-59899）。

Fig.3-16に示すガスユニットの作動を説明する。ピストン型アキュムレーター ACC-1で所定の圧力に圧縮したガス体をノズルを経て金型へ射出して中空体を形成する。該ガス体は ACC-1と ACC-2に回収する。

ガス体回収は次の工程で行う。電磁駆動弁 V-1を開き、金型よりガス体の排出速度を制御しつつ ACC-1に回収し、ガス体の圧力が圧カスイッチ PS-4の設定値に達すると V-1を閉じて V-2を開き、回収回路を切り換えて低圧に保持された ACC-2へ回収する。ACC-2の圧力上昇量を PS-3により確認する。PS-3が作動しない場合にはガス体の回収が不完全な状態を示しており、この時は警報を発生させ、異常事態に対処する。ガス体の回収が完了すると、次に圧縮空気源に通ずる V-4を開くと同時に V-2を閉じて ACC-2内のガス体を V-3を経て ACC-1内に圧送して工程を終了する。

このノズルとガスユニットを、一般の射出成形機に付加することにより G A I M成形が安定に、安全に、経済的に実施できた。ガスユニットとそのコントロールパネル、及びG A I M用ノズルを一般成形機に付加して実用した成形装置の写真をFig. 3.17に示した。このG A I M装置は 1978年に成形メーカーにライセンスされ、日用品雑貨の中空成形品（Fig. 3-6）等の生産に使用された。

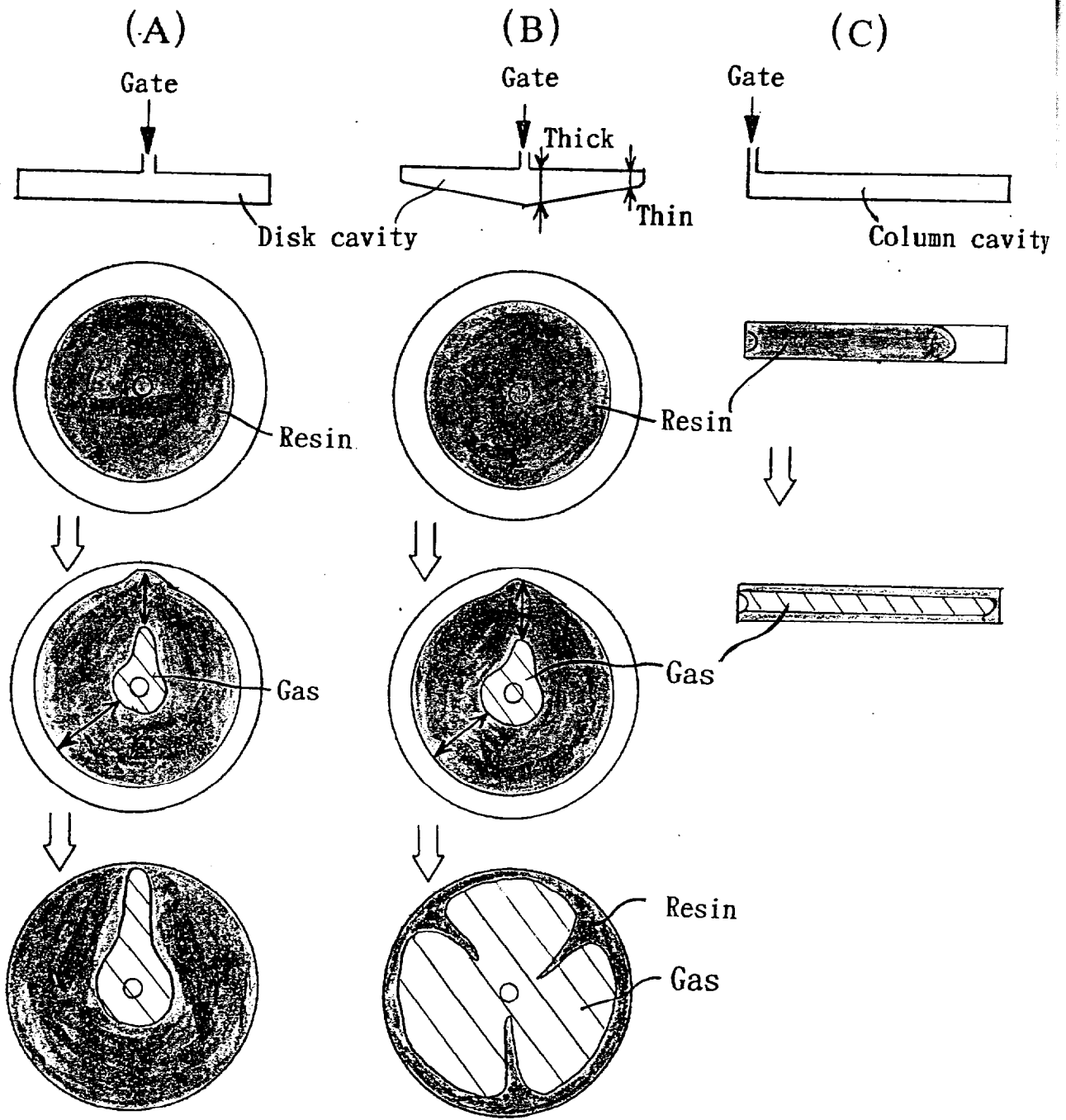


Fig.3-18 Flow pattern of gas with GAIM.

### 3.2.2.3 G A I M成形品の成形

G A I Mではガス体はS W成形のコア層の様には均一に入らない。G A I Mで成形される成形品の中空部の形状について検討を行い、適度な成形品形状にすれば均一中空層にすることができた。

Fig. 3-18に均一な中空層を形成する成形品形状の例を示した。Fig. 3-18(A)に示す均一厚みの円盤状金型キャビティでは中空層は不均一になるが、Fig. 3-18(B)に示す様にゲート部(中心部)が厚肉で、樹脂流動端部(周辺部)が薄肉の円盤状金型キャビティ、あるいはFig. 3-18(C)に示す円柱状金型キャビティでは均一な中空層が形成された。Fig. 3-6に示したサラダボウルやざるそば用の杓は、Fig. 3-18(B)と(C)に近い形状を備えており、比較的均一な中空体が得られた。更に筆者はFig. 3-18(B)と(C)に示す形状を共に有する円形容器の均一中空層を持つ容器状の成形品(Fig. 3-7)を成形し、1980年に報告した(Modern Plastics, 57(3), 22(1980))。円柱状成形品として、各種家具の脚、自動車客席の手すり等を検討した。

筆者はこの後、当時市場が強く求めていた構造発泡体(Structural Foam)の成形に、このG A I M技術を応用することについて研究を行った。



### 3.3 ガスアシスト射出成形を用いた発泡射出成形

#### 3.3.1 序 (Structural Foam)

発泡倍率が2倍以下の、非発泡スキン(Solid skin)と発泡コア(Foamed core)からなる構造発泡体(Structural Foam)(以後SFと略称)は曲げ剛性に優れ、合成木材等としても使用されている。すなわち曲げ剛性は成形品厚みの3乗に比例するため、発泡により比重を1/2にし、厚みを2倍にすると、同一重量成形品で曲げ剛性は4倍になる。

射出成形によるSFの成形についてはすでに多く報告されている<sup>22), 23)</sup>。射出成形によるSF成形法として、大別するとShort Shot法とFull Shot法がある。工業的に使用されているのはShort Shot法が大部分である。Short Shot法で成形すると、必然的に成形品表面にSwirl markと称される見苦しいガス体が走った跡が発生する。Swirl markが少ない平滑表面のSF成形品の成形にはFull Shot法が優れている。

Short shot法では金型へ射出する発泡剤を含有する樹脂量が、金型キャビティを満たすに不十分な量であるのに対して、Full shot法では金型キャビティを満たすに十分な量の樹脂を射出して金型キャビティを満たした後、金型キャビティを拡大する方法(Moving cavity式)、あるいは金型キャビティ内の樹脂を金型キャビティ外へ放出して発泡させる方法(Egression式)がある。Full shot法では樹脂を金型キャビティ壁面に高圧の射出圧力で押しつけるため金型表面転写性が良く、平滑な表面の成形品が得られる。Moving cavity式としては、TAF法(旭ダウ)<sup>24)</sup>等があり、Egression式としてはW.R.Graceの方法<sup>25)</sup>、Allied Chemical法<sup>26)</sup>が紹介されている。SW成形によるSF成形については、ICIがSW成形開発当初に提案している<sup>27)</sup>。しかし一般のSW成形では、Fig. 3-19に示すように均一スキン/コア構造が得られない。

この様に各種のSF成形法があるが、更に優れた成形法が求められてきた。この要求に答えるべく各種の成形法を検討し、成形原理が新規な、経済的にも優れた、GAIMを利用した表面平滑なSF成形法を発見した。

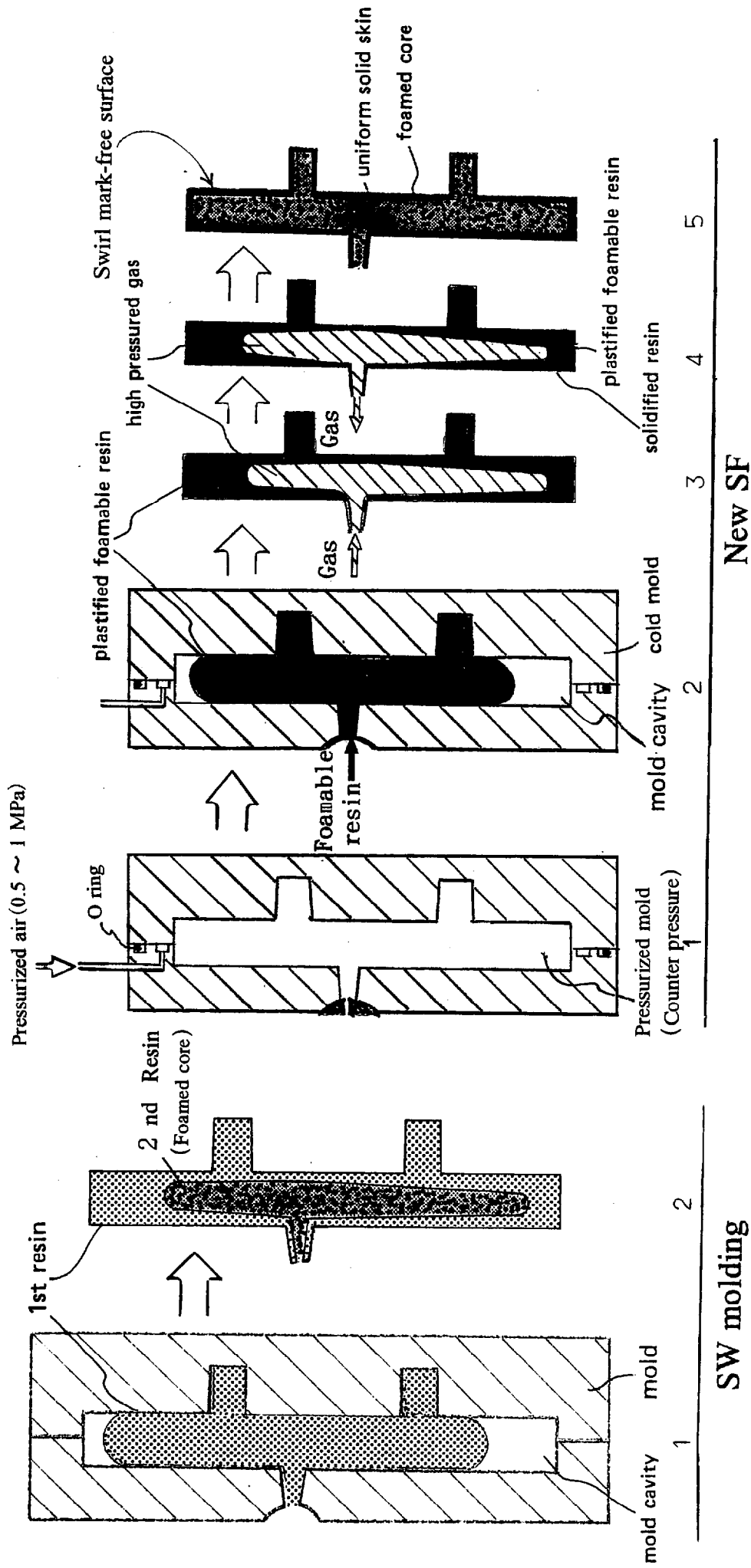


Fig.3-19 Basic process of SW molding and New SF.



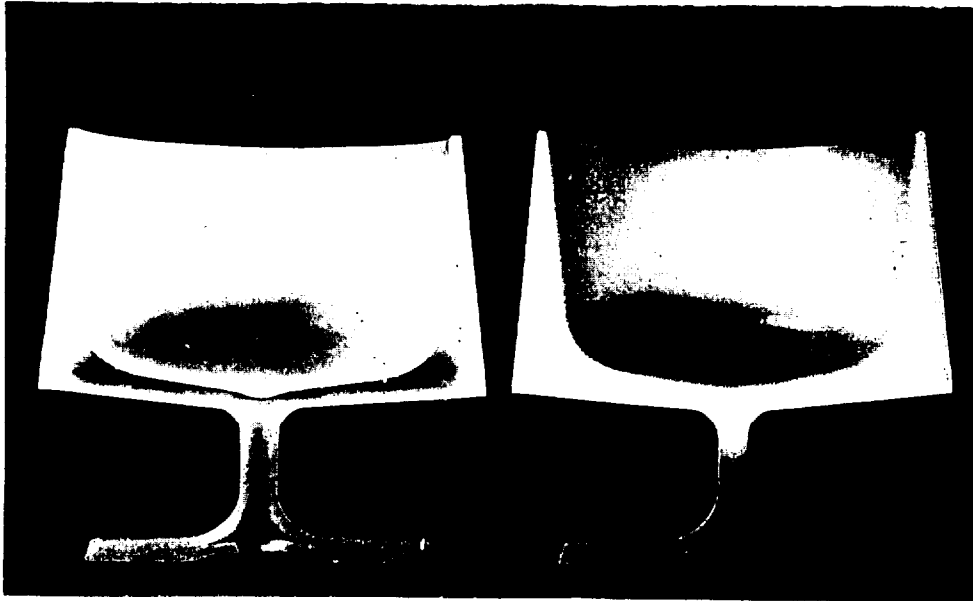
### 3.3.2 New S F (New Structural Foam)

G A I Mを利用した均一 スキン/コア 構造をもつS F成形について研究開発を行い(特公昭 53-25352, USP 4129635)、得られた表面平滑なS F、あるいはその成形法を New S Fと命名した。New S Fと一般S W成形によるS Fの基本プロセスをFig. 3-19に示した。

New S F成形は次の成形プロセスからなる。

- ・ 0.5~1 MPa程度のガス体圧力で金型キャビティを加圧状態(カウンタープレッシャー状態)にし(Fig. 3-19、(1))、
- ・ 該金型キャビティに発泡性樹脂を金型キャビティを満たすに不十分な量だけ射出し(Fig. 3-19、(2))、
- ・ 次いで高圧ガス体(10~30 MPa)を射出して一旦発泡性樹脂からなる 中空体を形成し(Fig. 3-19、(3))、
- ・ 固化層(ソリッドスキン層)を形成した後に(Fig. 3-19、(4))、
- ・ 中空部のガス体を金型外に放出して、発泡性樹脂を中空部に向かって発泡させる方法である(Fig. 3-19、(5))。

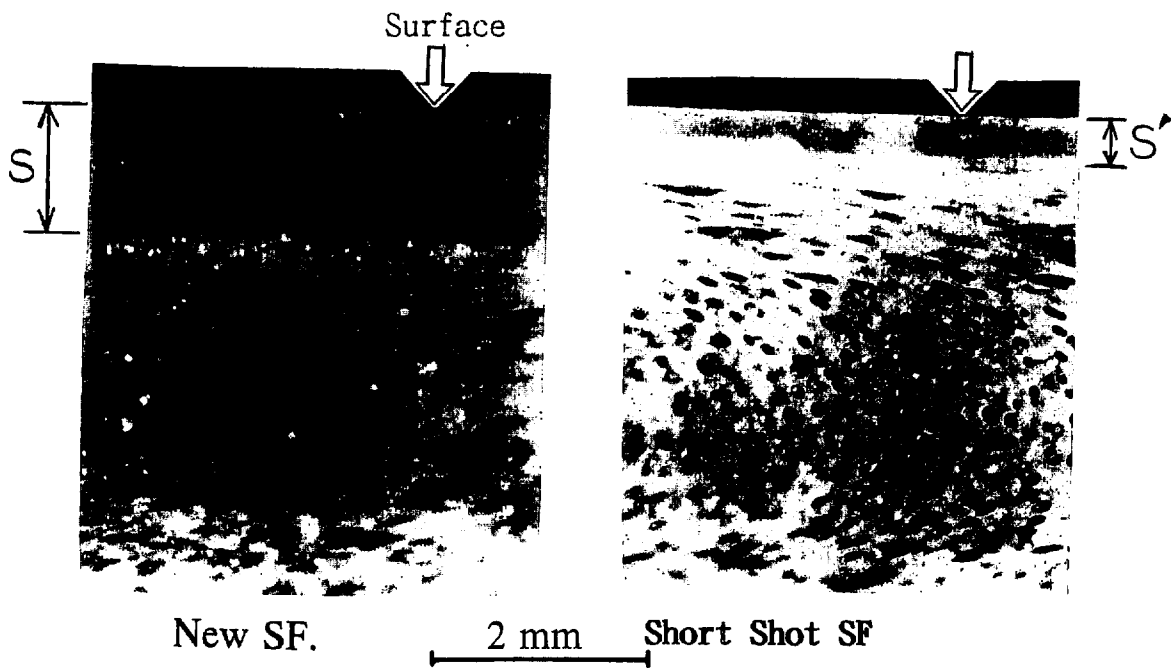
New S Fでは中空部のガス体を金型外へ放出すると、成形品の端部やリブ部の発泡性樹脂が中空部に向かって移動しつつ発泡するため、均一厚みの固化層を残してコア層全体が発泡し、均一なS Fとなる。この方法により表面平滑(Swirl mark-free)な、均一なスキン/コア構造S Fが得られた。



Hollow article

New SF

Fig.3-20 Photographs of hollow article and New SF.



New SF.

2 mm

Short Shot SF

Fig.3-21 Photographs of cross-section of surface part of New SF and Short shot SF.

中空体と New SF の写真を Fig. 3-20 に示した。

New SF は Short shot SF に比較してスキン層が厚くなった (Fig. 3-21)。Fig. 3-21 の S あるいは S' がスキン層の厚みを示す。

成形した SF の落錘衝撃強度を測定し、Fig. 3-22 に示した。New SF は表面平滑性の効果とスキン層が厚いことにより、成形品の落錘衝撃強度は大幅に強くなった。

まとめると、New SF には次の各長所を有していた。

- (1) 成形品表面が平滑 (Swirl mark-free)、
- (2) 成形品の残留応力が低い、
- (3) 成形品の寸法精度が高い、
- (4) 厚肉成形品、偏肉成形品の成形ができる、
- (5) 必要型締め力の低減、等。

このような特長から New SF は構造強度と寸法精度を必要とする大型成形品の成形に適している。

New SF 技術はカウンタプレッシャー法技術と共に、昭和 50 年代後半から、旭化成工業より数十社の成形メーカーにライセンスされ、複写機等の事務機器ハウジング等の構造強度を必要とする大型成形品の成形に使用された。それまでは複写機等の事務機器ハウジングは板金の曲げ加工等で作られてきたが、この頃より、オフィスオートメーション

(OA) 化がすすみ、事務機器が大量生産に入り、New SF はこの波に乗り、複写機やファックス等の事務機器ハウジング、シャーシ等を変成 PPE 樹脂を主に用いて New SF 法で成形された。

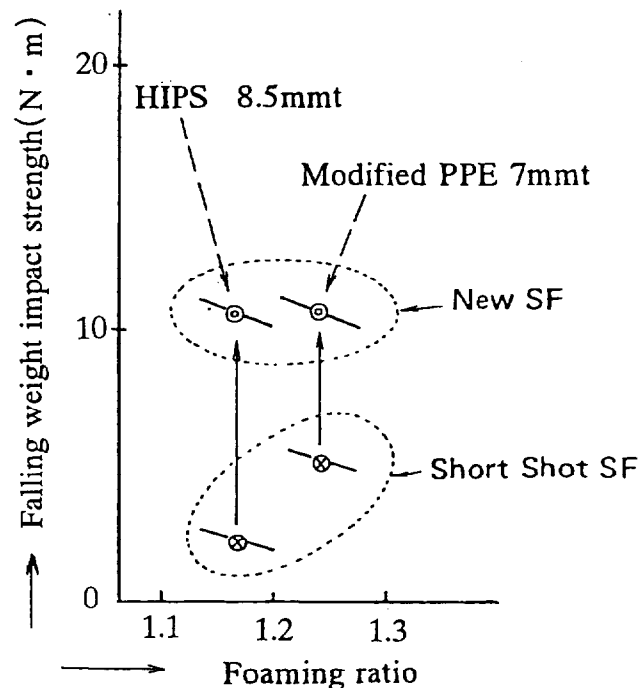


Fig.3-22 Influence of foaming ratio on falling weight impact strength.

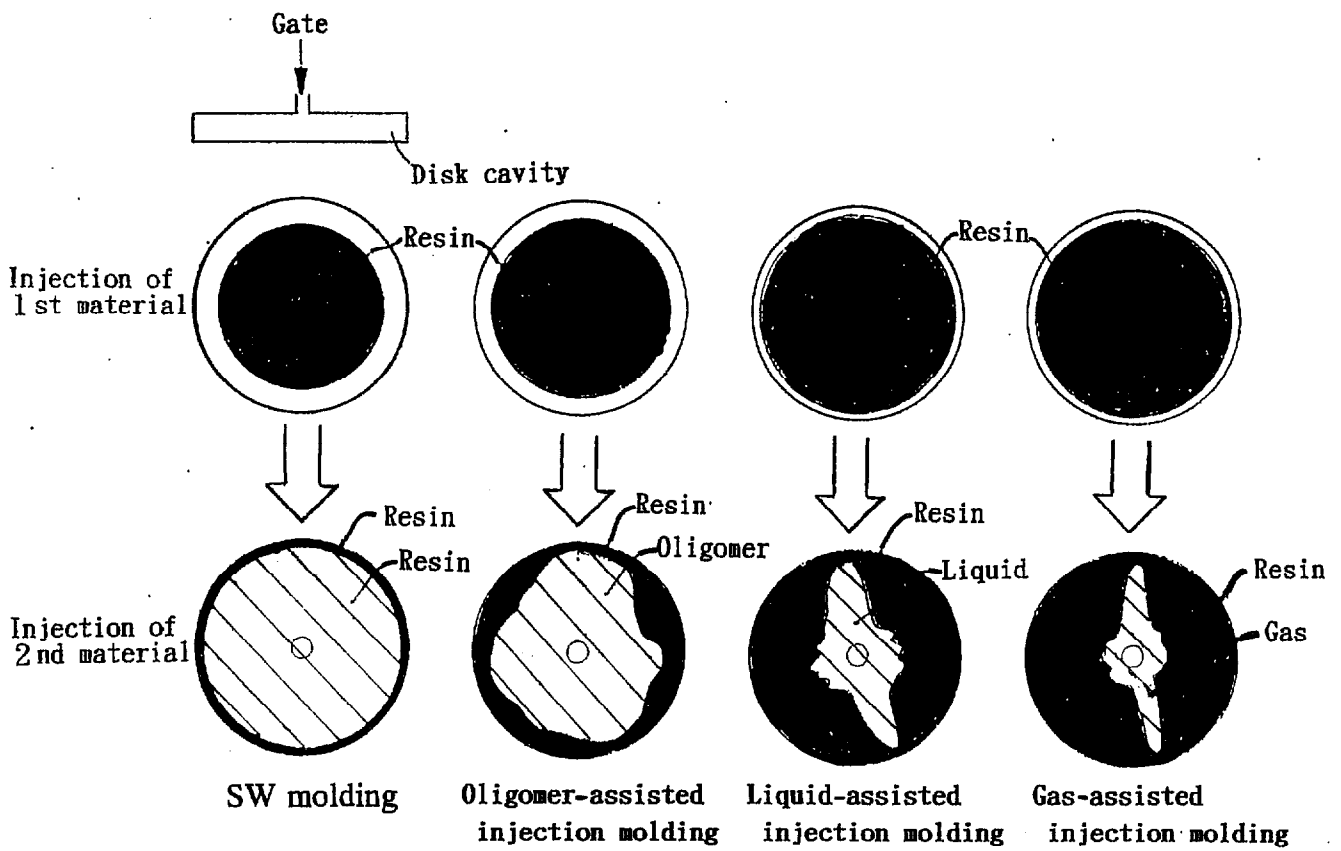


Fig.3-23 Flow pattern of the 2nd material in disc mold.

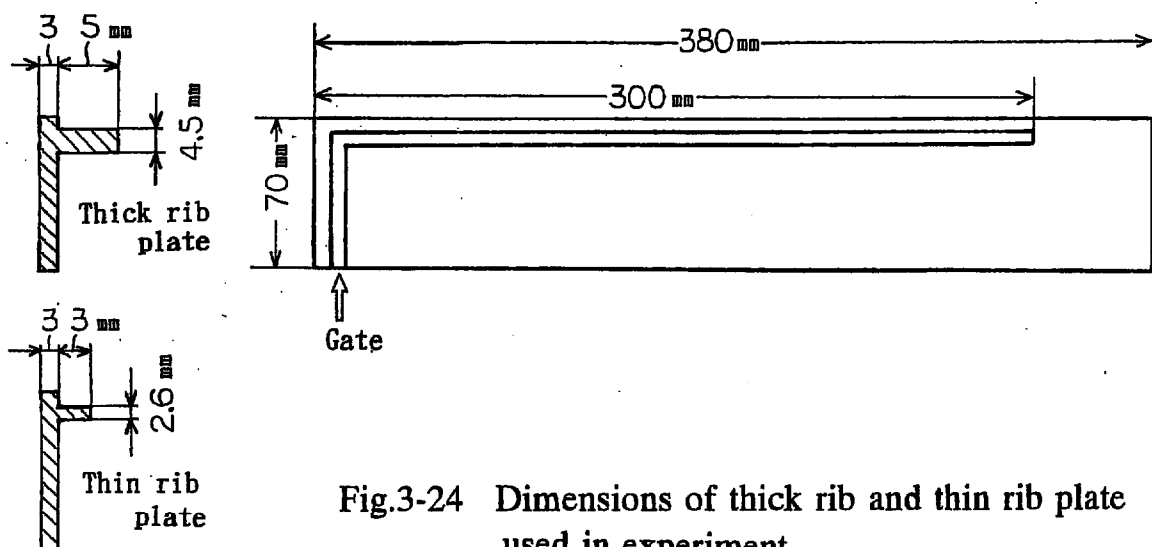


Fig.3-24 Dimensions of thick rib and thin rib plate used in experiment.

## 3.4 オリゴマーアシスト射出成形

### 3.4.1 序

SW成形は金型キャビティに最初に射出する1st材料、次いで射出する2nd材料がいずれも合成樹脂の場合である。1st材料が合成樹脂で2nd材料がオリゴマーの場合がオリゴマーアシスト射出成形（特公平 7-96243，USP 5424112 等）である。筆者は円盤状金型キャビティを用いて、この2nd材料の材質の種類を変えた射出成形を行い、2nd材料の入り方を検討した。その結果を Fig. 3-23 に示した（特公昭 59-383, USP 4140672）。一般の円盤状金型キャビティでは2nd材料の粘度が小さくなると2nd材料は均一なコア層を形成しなかった。

2nd材質がガス体であるGAIMの場合、一般形状成形品の成形ではガス体は厚肉部分を選択的に流動し、極めて不均一な中空層を形成する。成形品の厚肉部に入る不均一なガス体の入り方を逆に利用して成形品の指定位置にガスチャンネルを形成し、このガスチャンネルにヒケ防止、流動支援の働きをさせるGAIMの効果が広く確認された結果、GAIMが世の中に定着した。

この章では、オリゴマーアシスト射出成形において、2nd材料として使用するオリゴマーがGAIMのガス体と同様に成形品の厚肉部を選択的に流動してオリゴマーチャンネルを形成し、それがGAIMのガスチャンネルと同様に射出圧力伝達効果を発現するかを研究した結果を示す。

### 3.4.2 実験方法

次の各物体、装置を用いて実験を行った。

合成樹脂とオリゴマーの粘度測定：キャピログラフ（東洋精機製作所）を用い、切断速度 1/1000(1/秒)で測定。

射出成形機：日精樹脂工業（株）製 小型SW射出成形機、FS80S12ASED。

金型：Fig. 3-24 に示す薄肉リブ付き平板と、厚肉リブ付き平板の2種のリブ付き平板の型キャビティを有する金型を使用。

合成樹脂：ゴム強化ポリスチレン、スタイロン 492（旭化成工業製）  
ポリプロピレン、M1500(旭化成工業製)

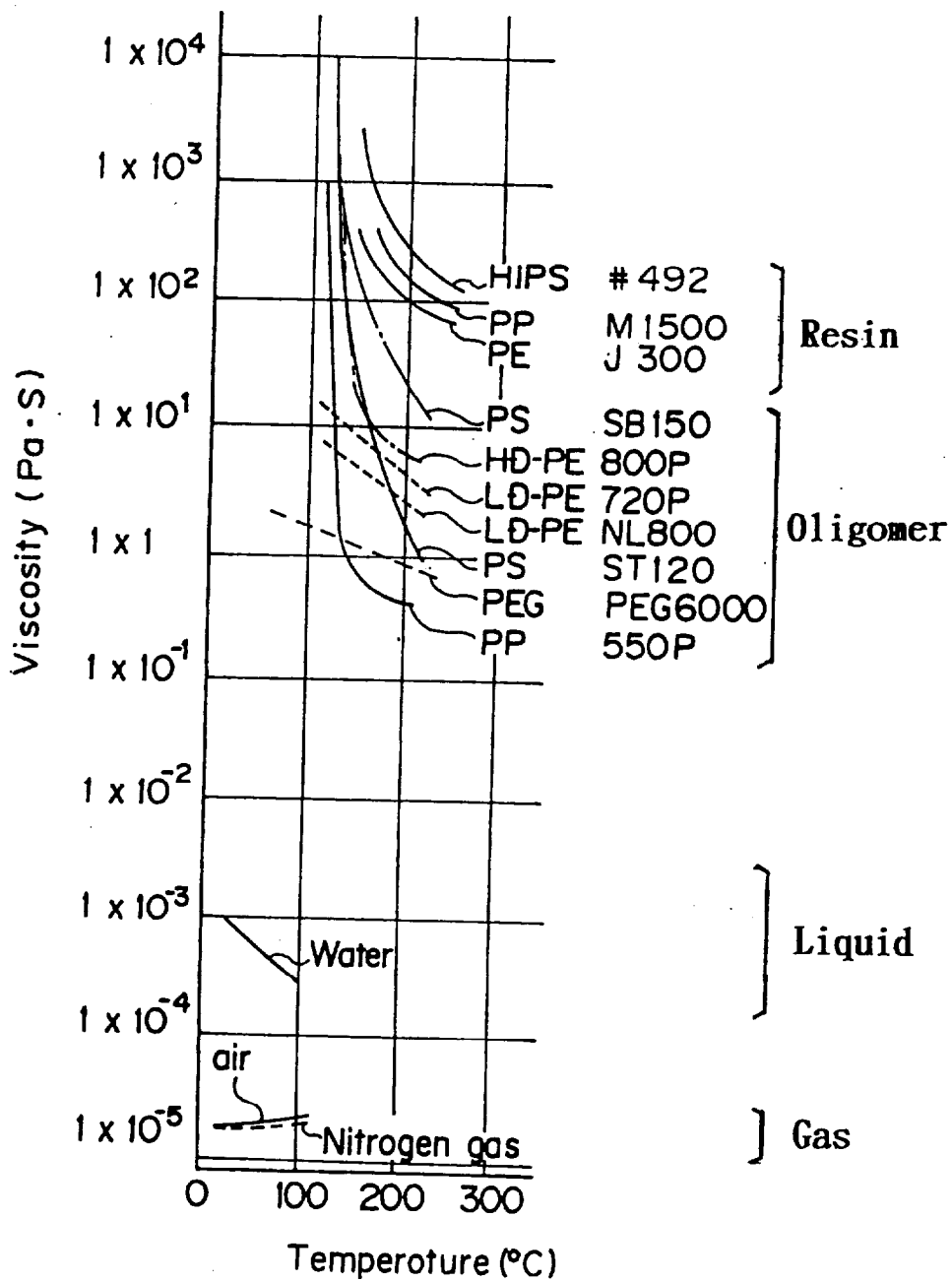


Fig.3-25 Viscosity vs temperature curve.

オリゴマー：低分子量ポリスチレン：ハイマー S T 120(三洋化成製) に化学発泡剤 (アゾジカルボン酸アミド) を 0.5重量%、タルクを 2.5重量%配合して使用。

低分子量ポリプロピレン：ビスコール 550P(三洋化成製)

射出成形条件：合成樹脂の射出シリンダー温度/230°C、オリゴマーの射出シリンダー温度/190°C、金型温度/30°C

C A E 計算：流動解析ソフト C-Mold/Co-Injection(A.C.Technology)を用いて計算(計算は長瀬産業(株)、ソフトウェア事業課に依頼した)。

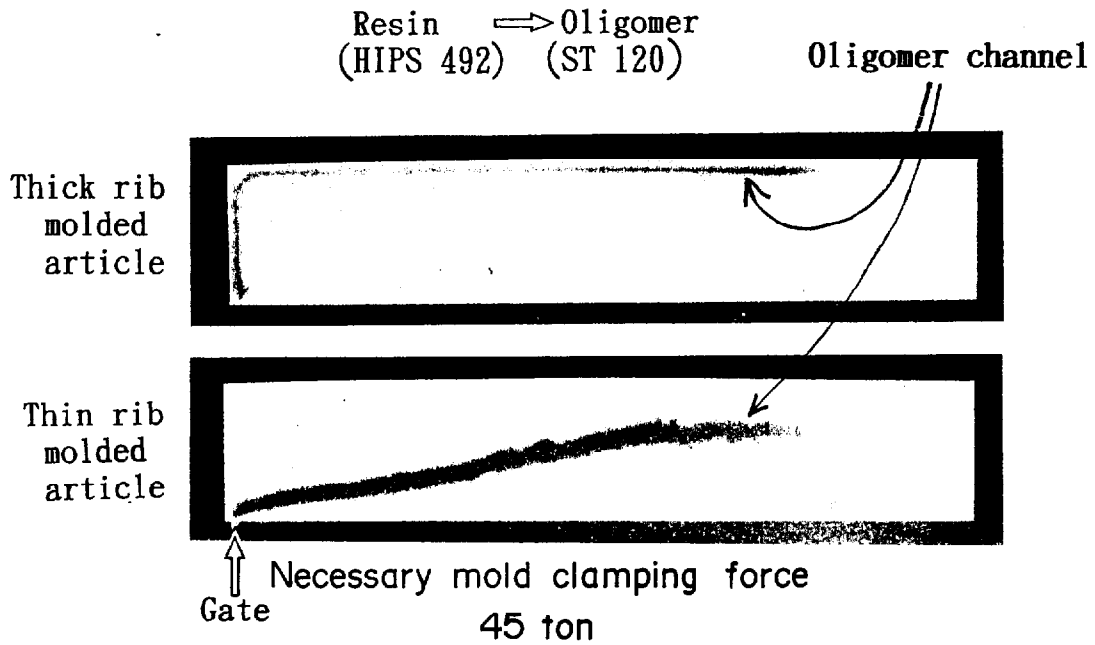
### 3.4.3 実験結果及び考察

Table 3-1 に示す各合成樹脂とオリゴマーの粘度を Fig. 3-2 5 に示した。水とガス体の粘度も比較のため示した。

Table 3-1 Polymers and oligomers used in experiment.

Symbols	Polymers and oligomers in detail
HIPS 492	HI-PS : Asahi Chemical Polystyrene HIPS 492 (Asahi Chemical Ind.,Co.,Ltd.)
PP M1500	PP : Asahi Chemical Polypro M1500 (Asahi Chemical Ind.,Co.,Ltd.)
PE J300	HD-PE : Suntec-HD J300 (Asahi Chemical Ind.,Co.,Ltd.)
PS SB150	Low molecular wt. PE : Himer SB-150 (Wt.average MW of 60,000) (Sanyo Chemical Ind.,Ltd.)
PS ST120	Low molecular wt. PS : Himer ST 120 (Wt.average MW of 10,000) (Sanyo Chemical Ind.,Ltd.)
HD-PE800P	Low molecular wt. and HD-PE : Mitsui Hi-Wax 800P (Viscosity average MW of 8,000) (Mitsui Petrochemical Ind.,Ltd.)
LD-PENL80	Low molecular wt. and HD-PE : Mitsui Hi-Wax NL800 (Viscosity average MW of 6,400) (Mitsui Petrochemical Ind.,Ltd.)
PP 550P	Low molecular wt. PP : Viscol 550-P (Vapor pressure osmotic pressure / Av.MW of 4,000) (Sanyo Chemical Ind.,Ltd.)
PEG 6000	Polyethylene glycol : PEG 6000 (Wt. average MT of 7,500) (Wako Pure Chemical Ind.,Ltd.)

Oligomer-assisted injection molding



SW injection molding

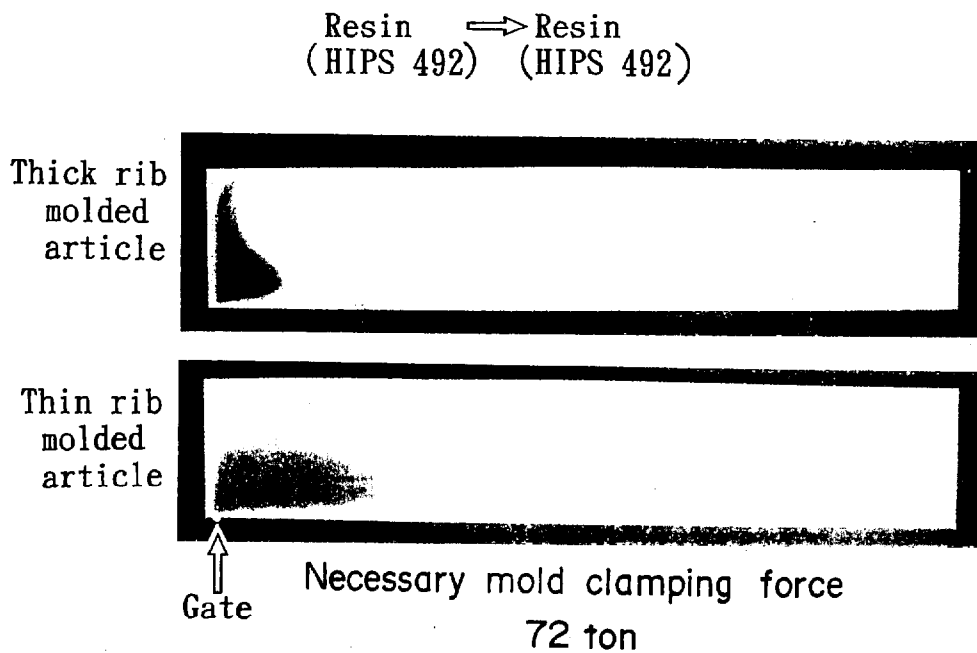


Fig.3-26 Experimental results of oligomer-assisted injection molding and SW molding.



厚肉リブ平板と薄肉リブ平板の金型を用いて、オリゴマーアシスト射出成形を行い、オリゴマーの充填状態をFig. 3-26に示した。比較としてSW成形の結果も示した。

オリゴマーアシスト射出成形では、2nd材料のオリゴマーがGAIMのガス体の様に流動し、厚肉リブ金型ではリブの付け根の厚肉部にオリゴマーチャンネルを形成し、射出圧力を樹脂流動端部まで伝達した。しかし、薄肉リブ金型ではリブ根本部にはチャンネルは形成されず、成形品の中央部を走ったオリゴマーチャンネルが形成された。

SW成形では厚肉リブ金型、薄肉リブ金型のいずれにおいても、2nd材料の樹脂はゲート付近に充填されてチャンネル状にはならなかった。

SW成形に必要な最低型締力は72トンであったが、オリゴマーアシスト射出成形では型締力45トンで成形でき、オリゴマーチャンネルによる射出圧力伝達効果が確認できた。

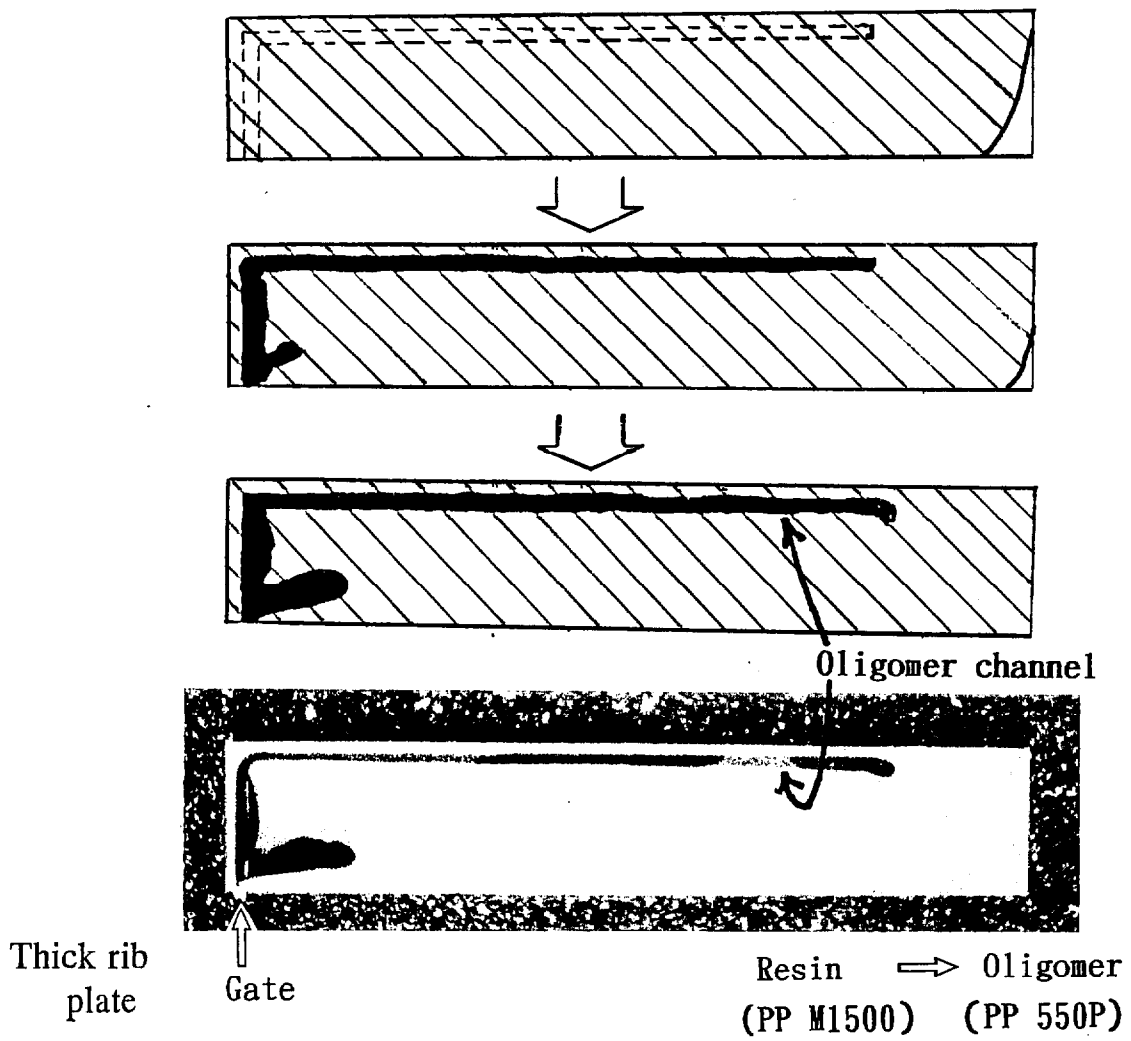


Fig.3-27 Experimental result of oligomer-assisted injection molding.

同様に合成樹脂にポリプロピレン、オリゴマーに低分子量ポリプロピレンを用い、厚肉リブ金型でオリゴマーアシスト射出成形を行った結果を Fig. 3-27 に示した。ポリプロピレンの場合も同様にリブの付け根の厚肉部にオリゴマーチャンネルを形成した。

射出成形において、一般に必要な型締め力は成形品の型締め投影面積当たり 20~50 MPaが必要と言われているが、この様な高圧力が必要になる理由の一つは、樹脂が金型キャビティを流動する時に樹脂の高粘度のために生ずる大きな圧力損失にある。

金型キャビティを流動する物体の圧力損失 $\Delta P$ は一般に次式で示される。

$$\Delta P = \beta \cdot L \cdot \eta \cdot Q / H^2$$

$\Delta P$  : 圧力損失             $\beta$  : 定数

$L$  : 流動距離             $\eta$  : 粘度

$Q$  : 流量

$H$  : 厚み

圧力損失 $\Delta P$ は粘度 $\eta$ に比例する。オリゴマーの粘度は合成樹脂の粘度の約 1/500であり、圧力損失も 1/500に小さくなる。オリゴマーアシスト射出成形ではオリゴマーチャンネルを射出圧力伝達チャンネルとして、射出圧力が樹脂流動端部まで伝達され、その結果必要型締め力が低下したものと考えられる。

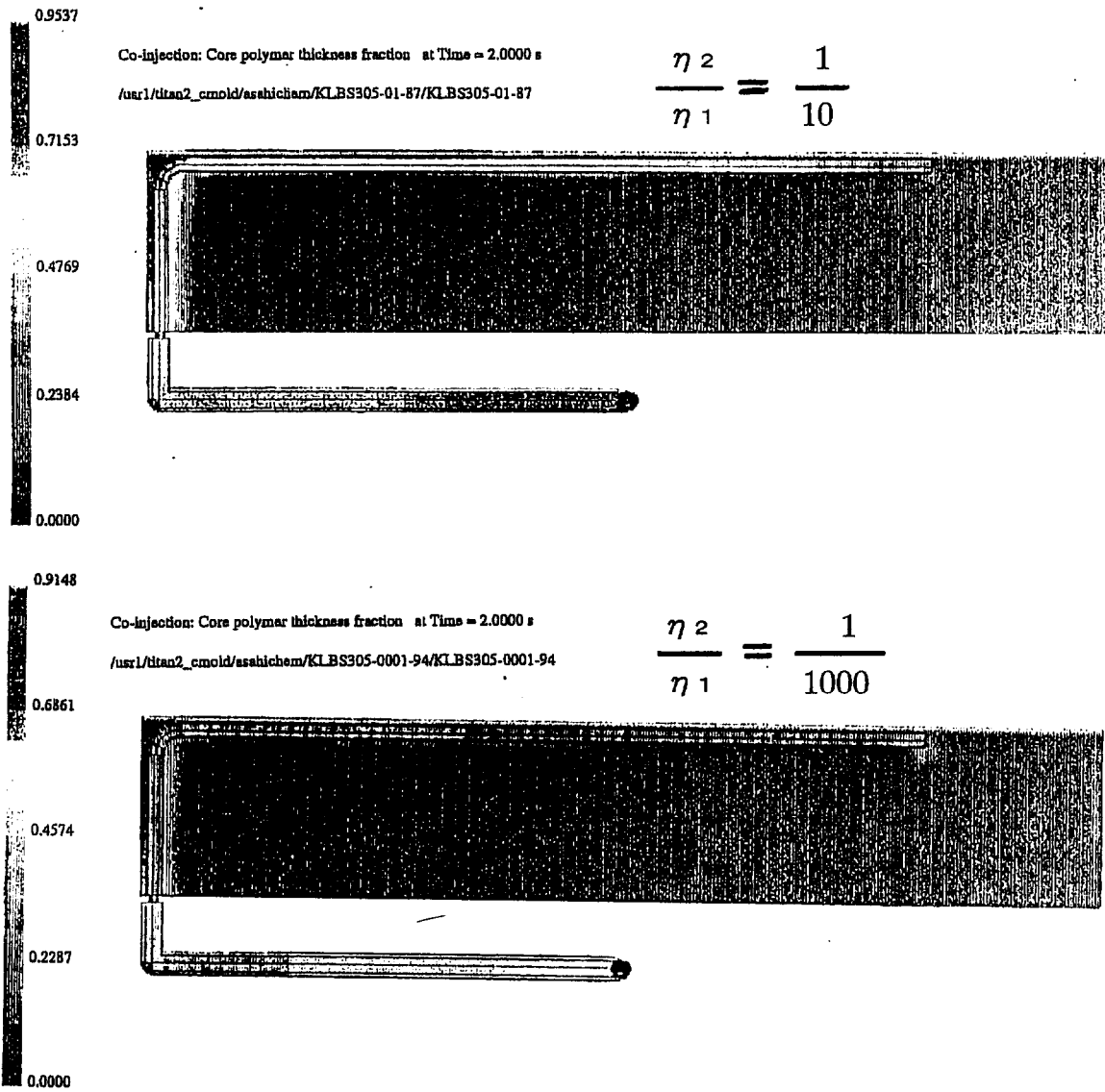


Fig.3-28 CAE analysis of oligomer-assisted injection molding.

厚肉リブ金型でオリゴマーアシスト射出成形した場合のCAE流動解析をSW成形用ソフトを用いて行った。該SW成形ソフトで1st樹脂と2nd樹脂の粘度比を大きく変化させて計算した。

1st樹脂と2nd樹脂の粘度比  $\eta_2/\eta_1$  比を  $1/10$  と  $1/1000$  で行い、その結果を Fig. 3-28 に示した。粘度比が  $1/1000$  の場合のCAE結果が、Fig. 3-26 に示したオリゴマーアシスト射出成形の実験結果とほぼ同様の流動パターンを示した。

SW成形ソフトを用いた計算で、オリゴマーアシスト射出成形のオリゴマーチャンネル形成位置を推定できると考えられる。

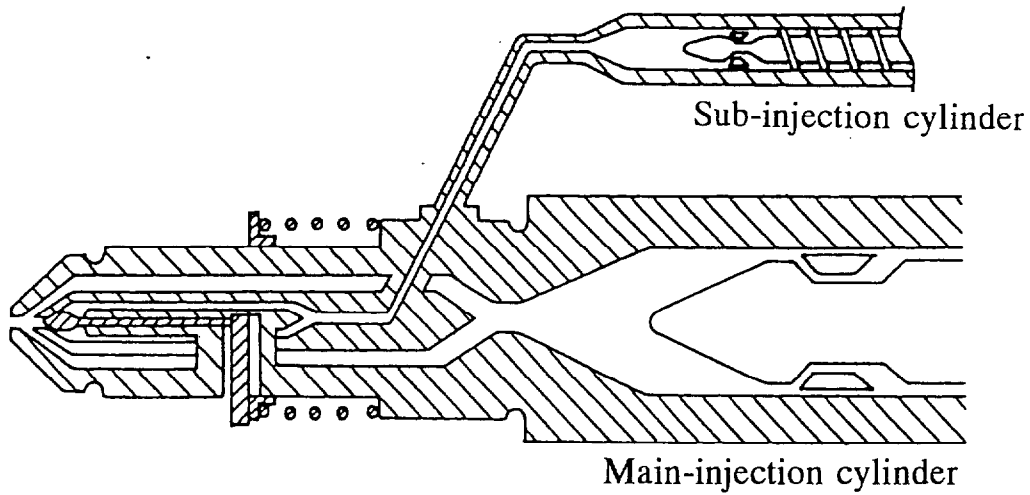


Fig.3-29 Injection cylinder of oligomer-assisted injection molding.

Table 3-2 Comparison of Oligomer-assisted injection molding and GAIM.

Molding method	Medium for channel	Features	Additional equipment
Oligomer-assisted injection molding	Oligomer	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Accurate design</li> <li>• Low pressure molding</li> <li>• Transferability of mold surface at the flow end</li> <li>• High pressure gas regulation law-free</li> <li>• Solid article</li> <li>• Cost of equipments</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nozzle</li> <li>• Sub injection cylinder</li> </ul>
GAIM	Gas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Accurate design</li> <li>• Low pressure molding</li> <li>• Transferability of mold surface at the flow end</li> <li>• Lightening</li> <li>• Molding cycle time</li> <li>• Recycling</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nozzle</li> <li>• Gas unit</li> </ul>

オリゴマーアシスト射出成形は2本の射出シリンダーを有する一般のSW射出成形機で実施できる。本論文に述べた実験は2本の同一容量の射出シリンダーを有するSW成形機を用いて行った結果であるが、Fig. 3-29に示す様な一般の射出成形機に極小容量の（主射出シリンダーの1/10以下の容量の）サブ射出シリンダーを付加することにより実施できる。

オリゴマーアシスト射出成形とガスアシスト射出成形は Table 3-2 に示す各長所を有し、それぞれの長所を生かして今後使用できると考えられる。すなわち、寸法精度に優れた成形品の成形、低圧成形、樹脂流動端部までの射出圧力の伝達についてはオリゴマーアシスト射出成形とGAIMの共通の長所である。オリゴマーアシスト射出成形はこれに加えて高圧ガス取締法フリー、中実成形品成形等に長所を有する。一方、GAIMはこれに加えて軽量化、成形サイクルタイムの短縮、樹脂のリサイクル成形に優れている。

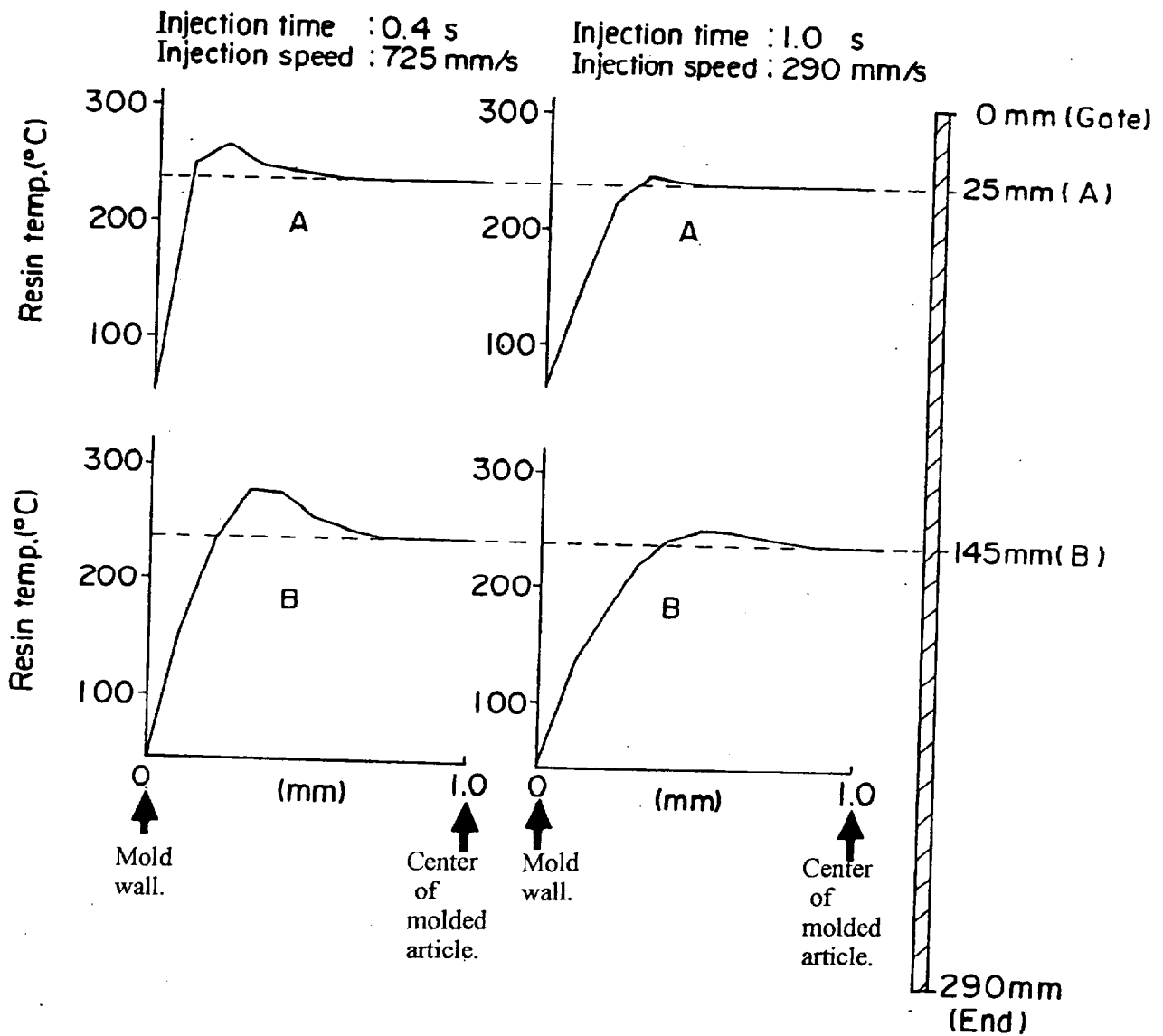


Fig.3-30 Temperature distribution change with shear heating during resin injection.

Resin : HIPS Styron 495  
Mold cavity : 60 (W) × 290 (L) × 2 (T) mm  
Resin temp. : 240 °C  
Mold temp. : 50 °C



## 3.5 多層射出成形

### 3.5.1 序

SW成形品のスキン層厚みは Fig. 3-1 に示したごとく、金型キャビティに合成樹脂を射出した時に形成される固化層厚みにほぼ等しくなる。その固化層厚みは成形品形状、樹脂の軟化温度等の樹脂の性質、射出される樹脂温度、金型温度、射出速度等の成形条件等によりきまる。スキン層とコア層の厚み比は成形品形状に最も大きく依存するが、成形条件によっても影響を受け、射出速度によっても大きく影響される。

射出成形時には、Fig. 3-1 に示すように固化層と流動層の界面部の剪断速度が最も大きくなり、この部分に集中的に剪断発熱を起こしつつ樹脂は流動する。この剪断発熱量は樹脂の射出速度に大きく依存し、高速射出を行うと剪断発熱が大きく、その発熱が固化層の形成を遅延する働きがある。

射出成形時の樹脂のせん断発熱を計算した結果を Fig. 3-30 に示した。Fig. 3-30 は長さが 290mm の平板の端部から樹脂を射出した時の、型キャビティ充填直後の樹脂の温度分布を、流動解析ソフト Mold Flow/Flow で CAE 計算した結果を示した。高速射出(樹脂の金型キャビティ内流動速度 725mm/秒)と低速射出(290mm/秒)を比較すると、剪断発熱に大きな差が生じ、固化層の厚みに差ができる。すなわち、高速射出では固化層が薄くなり、その結果 SW 成形品のスキン層が薄くなる。一般 SW 成形では、スキン層とコア層の厚みの比は射出速度等の成形条件により上記の様に若干は変えられるが、しかしながらコア層を 1/3 とか、1/5 の厚みにする様な大幅なコア層の薄肉化は困難である。コア層にバリアー性に優れた樹脂、耐熱性に優れた樹脂等を使用したバリアーボトル、耐熱性ボトル等を成形する試みは数多く行われている<sup>28), 29), 30)</sup>。スキン層に PET 樹脂、コア層に各種ナイロン、ポリアリレート等が使用されている。コア層にバリアー樹脂を入れたバリアーボトル等の場合には、コア層のバリアー層は一般 SW 成形のコア層の厚みより大幅に薄肉で十分であり、均一で且つ薄肉のコア層を入れることが必要である。本章では、均一 SW 成形品が成形できるインジェクションブロー成形用パリソンを用いて、薄肉コア層をもつ多層射出成形について研究を行った。

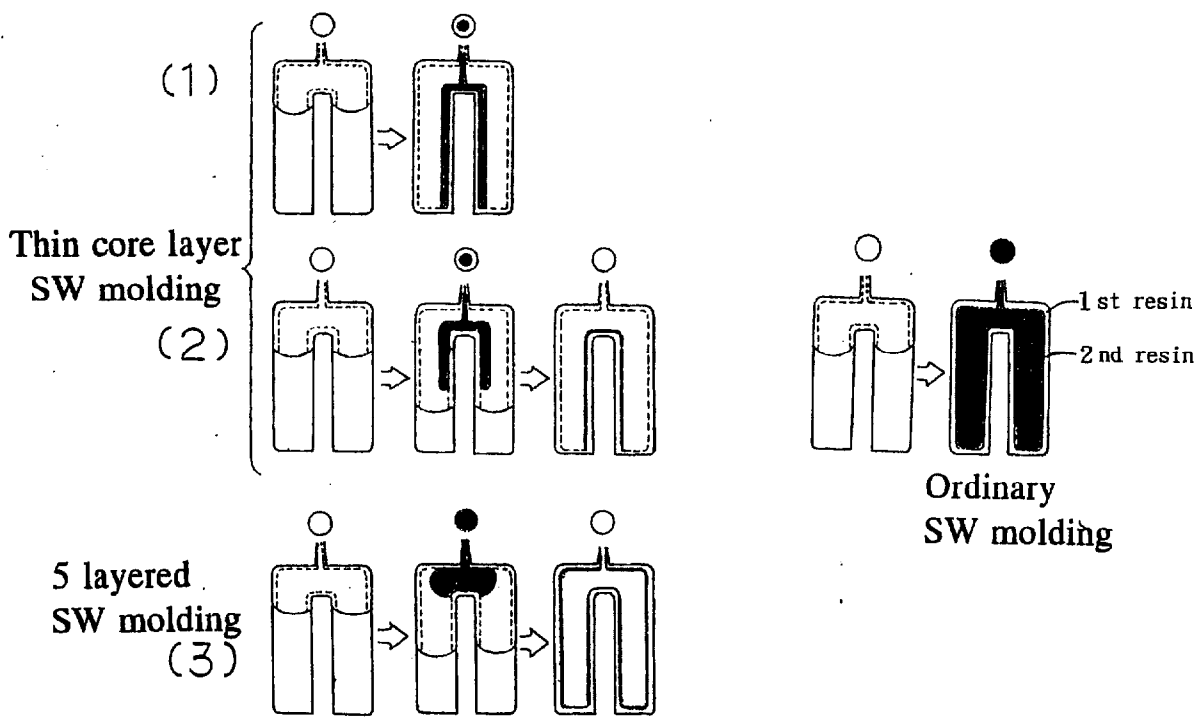


Fig.3-31 Thin core layer SW molding.

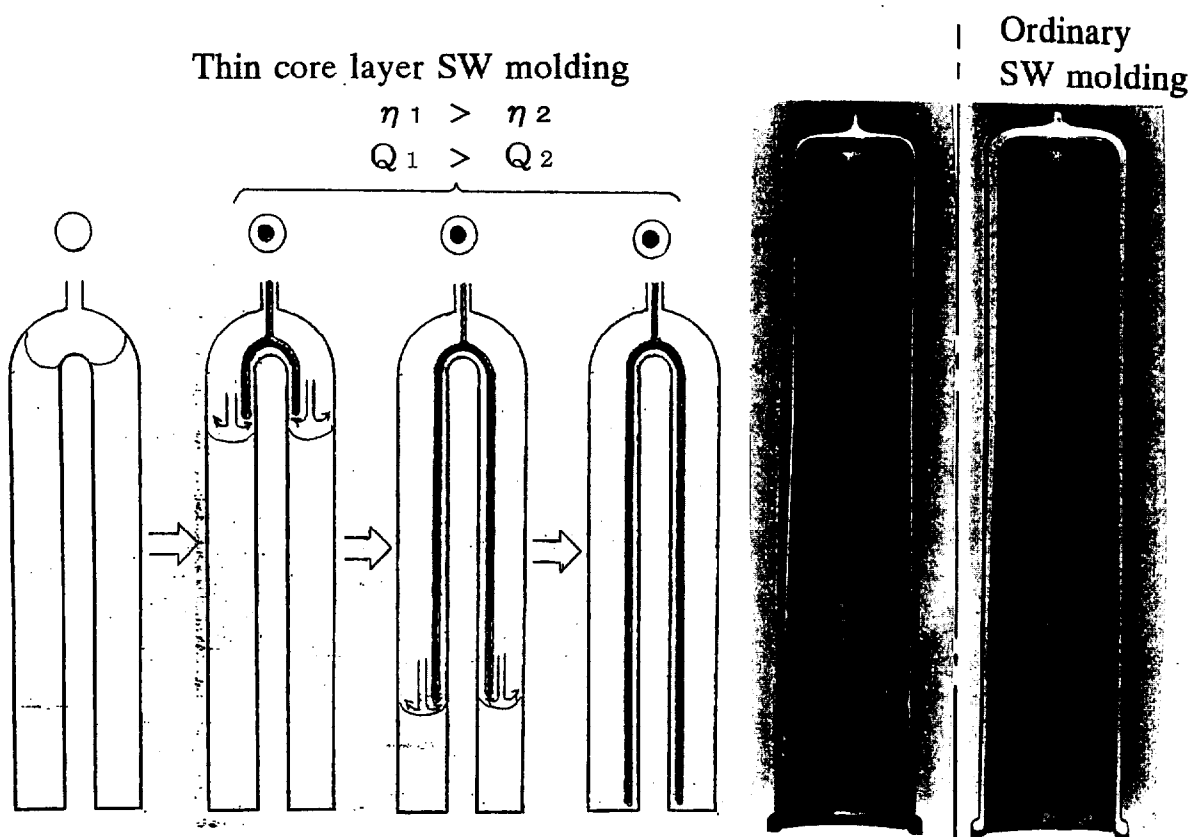


Fig.3-32 Process of thin core layer SW molding.

### 3.5.2 実験方法

次の成形装置と合成樹脂を使用して実験を行った。

射出成形機：日精樹脂工業（株）製小型SWインジェクションブロー成形機。

合成樹脂：AS樹脂、スタイラックAS767（旭化成工業(株)製）を使用。

### 3.5.3 実験結果及び考察

インジェクションブロー成形用のパリソン成形時に、パリソンに薄肉コア層を入れる検討を行い、2種の樹脂の射出シーケンス等を変化させる成形法を検討した。Fig. 3-3 1の変形SW成形法が薄肉コア層をもった成形品の成形に適していることを発見した。すなわち、Fig. 3-3 1において、

- (1)、スキン層樹脂(1st樹脂)を射出し、次いでスキン層樹脂(1st樹脂)とコア層樹脂(2nd樹脂)を同心円状に射出する方法(薄肉コアSW成形) (特公昭 60-16326, USP 4174413)、
- (2)、スキン層樹脂(1st樹脂)を射出し、次いでスキン層樹脂(1st樹脂)とコア層樹脂(2nd樹脂)を同心円状に射出し、更にスキン層樹脂(1st樹脂)を射出する方法(薄肉コアSW成形) (特公昭 59-29416)、
- (3)、スキン層樹脂(1st樹脂)、次いでコア層樹脂(2nd樹脂)、次いでスキン層樹脂の順に射出する方法(5層SW成形) (実公昭 58-30681)、

上記(1)の方法を更に詳しく Fig. 3-3 2 に示した。同時射出する1st樹脂と2nd樹脂の粘度( $\eta$ )と射出量( $Q$ )の関係が、 $\eta_1 > \eta_2$ ,  $Q_1 > Q_2$  を保持しつつ射出し、且つ2nd樹脂のFlow frontを1st樹脂が常に覆いつつ成形することが重要であった。この関係が保たれると良好な均一薄肉コア層が形成できた。(1)の成形法を用い、スキン層にPET樹脂、コア層にポリアリレートを用いた耐熱ボトルの実用化が検討された。(1)の方法に類似の成形法及びその成形装置については、後になって American Can社等によっても多層ボトルとして検討されている<sup>31)</sup>。(3)の成形法はボトルメーカーにライセンスされ、PET樹脂/ナイロン系の5層バリアーボトルが葡萄酒ボトルに実用された。近年施行された容器包装リサイクル法により、PETボトルの回収リサイクルが義務付けされたため、使い捨て容器に多層ボトルを使用することには制約が生じてきたが、繰り返し使用する Returnableボトル等には今後も実用できると考えている。

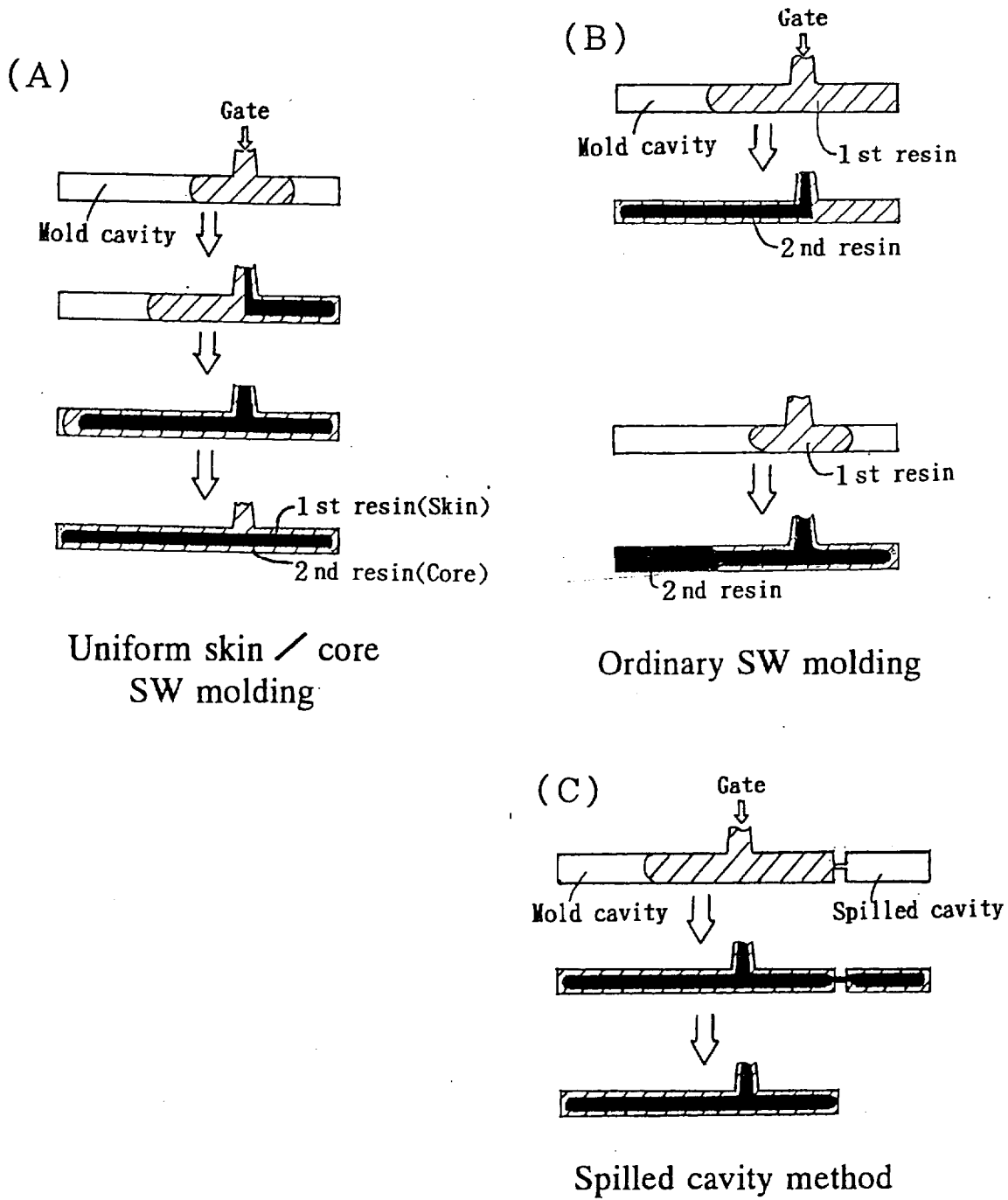


Fig.3-33 Process of uniform skin / core SW molding.

## 3.6 均一 スキン/コア 構造サンドイッチ射出成形

### 3.6.1 序

成形品の性能はスキン層の性能により大きく左右される。この観点からスキン層に優れた性能を有する樹脂を使用し、コア層に安価な樹脂を使用することが好ましい。均一厚みのスキン層を持つSW成形品を射出成形できることが求められている。しかし、成形品形状が複雑になると一般のSW成形では均一な スキン/コア 構造が得られない。中央にゲートがあるバケツ状、パリソン状、円盤状等、ゲートから樹脂流動端部までの距離が等しい一部の形状では均一な スキン/コア構造SW成形品が得られるが、一般の成形品では均一なスキン/コアSW構造体にはならない (Fig. 3-33-B)。

均一SW成形品を成形する試みがこれまでにいくつか行われており、例えば捨てキャビティを金型キャビティに付け加えることにより均一スキン/コア構造体を成形すること等が行われている (Fig. 3-33-C)。この方法では捨てキャビティに入り込んだ1st樹脂は再使用する必要が生ずる。

更に優れた均一 スキン/コア 構造SW成形法が求められており、本論文ではこれに答える成形法について検討した。

### 3.6.2 実験方法

次の成形装置と合成樹脂を使用した。

射出成形機：小型SW成形機、日精樹脂工業（株）製 FS80S12ASED を用いて射出成形した。

金型：157mm×100mm×2mm（厚み）サイズの平板形の型キャビティを有し、ゲートの位置が長手方向の中心から 23.5mmだけ片寄った位置にある金型を使用した (Fig. 3-36)。

合成樹脂：ポリスチレン樹脂、スタイロン666（旭化成工業(株)製）を使用し、スキン層樹脂を無色、コア層樹脂を黒色に着色して射出成形した。

### 3.6.3 実験結果及び考察

2種の合成樹脂を金型キャビティへ射出する時に Fig. 3-33-Aに示す様

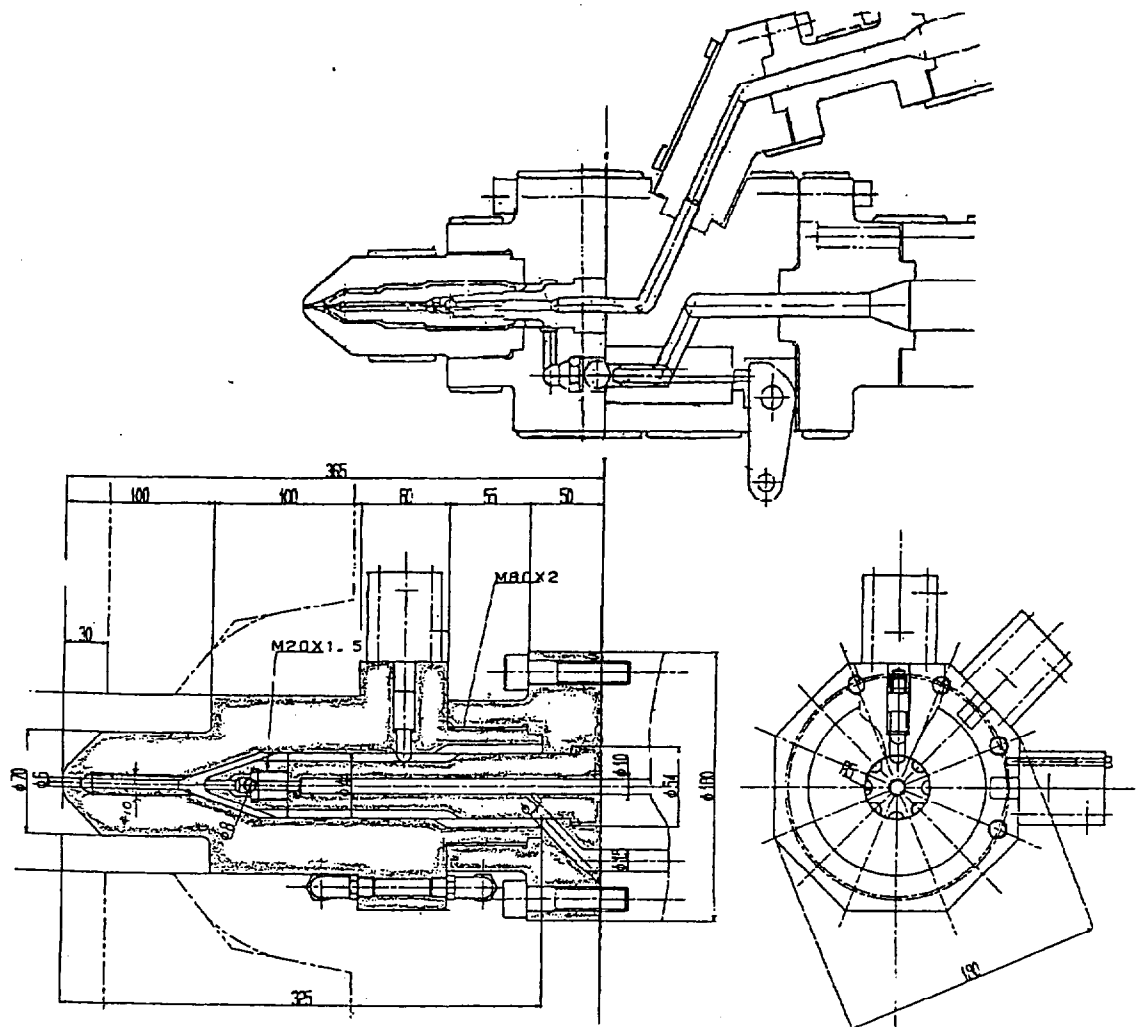
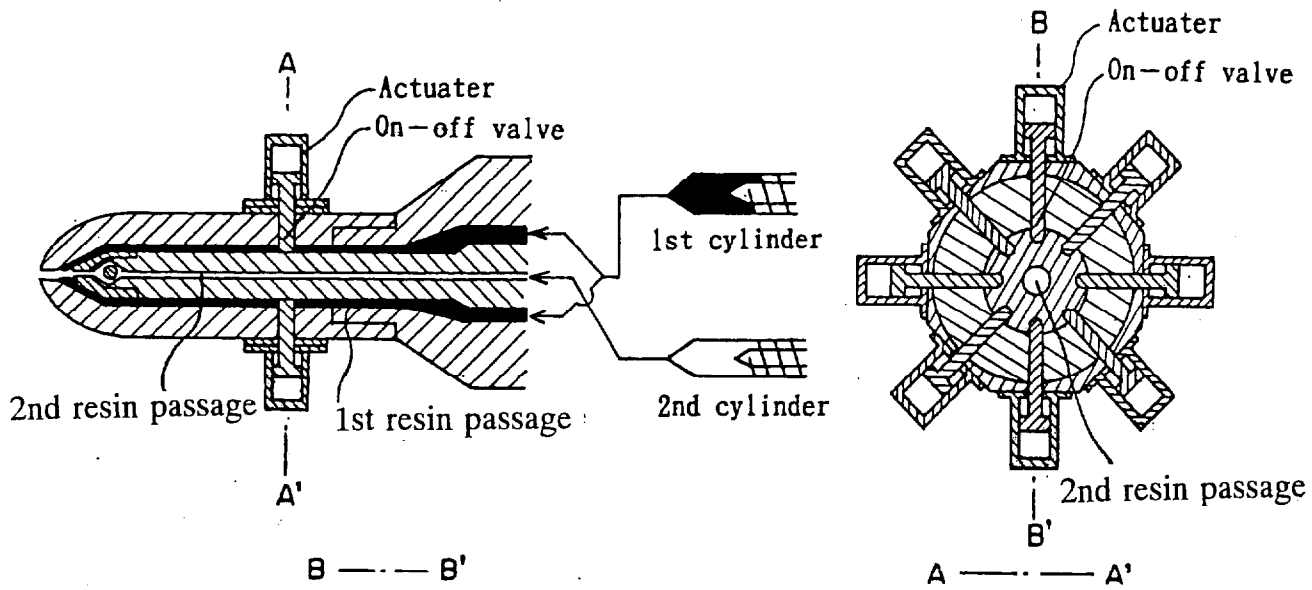


Fig.3-34 Nozzle structure of uniform skin / core SW molding used in experiment.

にゲート部で分割・同時射出を加えることにより均一スキン／コア構造体が成形できることを発見した（特公昭 60-4769）。合成樹脂は常に層流を保った状態で射出され、2種の樹脂をゲート部で分割・同時射出すると、そのまま分割された状態で金型キャビティに充填される。

2種の合成樹脂を分割・同時射出できる装置の開発を行い、Fig. 3-34に示すノズル装置を開発した。同心円状につくられたインナーノズルとアウターノズルからなるSW成形用ノズルを制作し、アウターノズルを8本の通路に分け、この8本の通路をアクチュエーターにより自由に開閉できる構造にした。この8本の通路の開閉と、2本の射出シリンダーの選択的な射出により、合成樹脂を分割・同時射出することができ、その射出を制御できた（Fig. 3-35）。

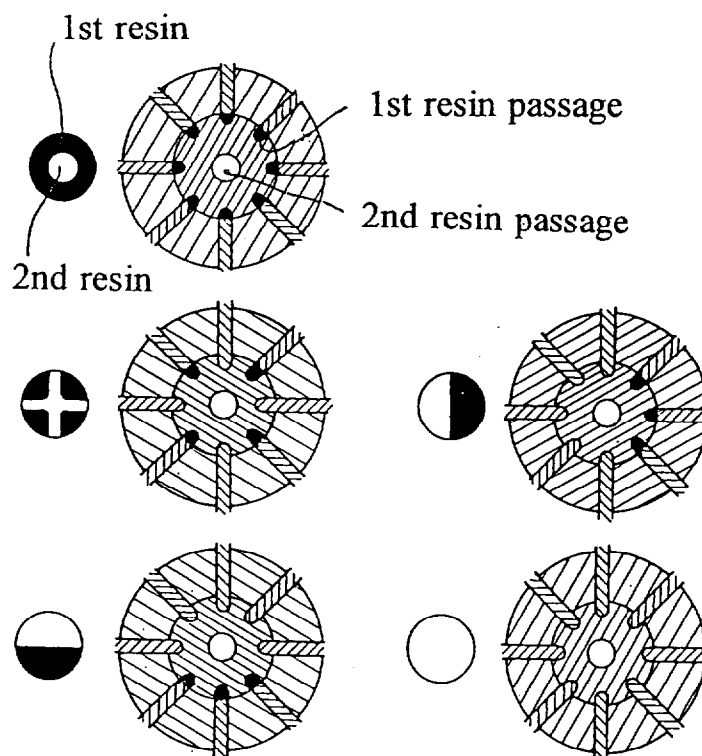


Fig.3-35 Control of the configuration of 1st and 2nd resin at gate by opening and shutting of 1st resin passages.

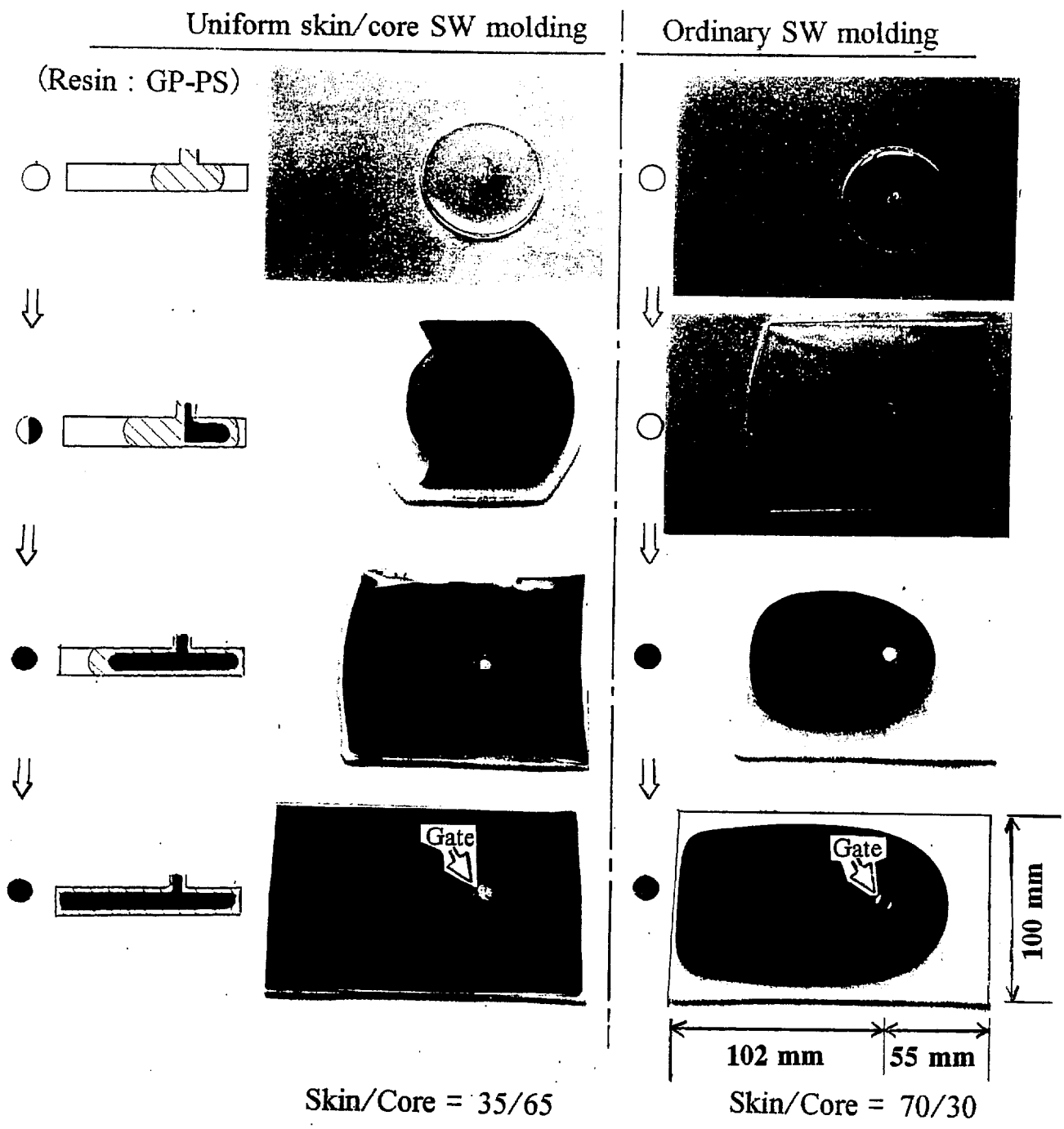


Fig.3-36 Experimental result of uniform skin / core SW molding.



長方形状平板で中心から偏った位置にゲートがある（長方形の長辺の片端から 102mm、他端から 55mmの偏った位置にゲートを有する／Fig. 3-36）金型を使用し、分割・同時射出を組み合わせた均一スキン／コア SW成形と、一般 SW成形を行った結果を Fig. 3-36 に示した。一般 SW成形ではコア層樹脂は 30%しか入らない。すなわち、コア層樹脂を 30%以上入れるとスキン層樹脂で成形品の全表面をカバーできず、一部のコア層樹脂が表面に露出する。分割同時射出を組み合わせた本論文の成形法ではコア層樹脂を 65%まで増大させてもコア層樹脂は成形品表面に露出することはなかった。

近年リサイクル樹脂の成形に SW成形を使用することが多くなり、バージン樹脂を薄肉スキン層として使用し、できるだけ多量のリサイクル樹脂を厚肉コア層として成形品中に入れたいという要求は強い。また薄肉スキン層に外観、耐溶剤性等に優れた樹脂を使用したい場合も多い。本成形技術はこれ等の要求に答えられると考えている。



### 3.7. 結論

SW成形は合成樹脂の金型内流動の特性を巧みに利用した成形法であるが、未だ十分に活用されていないのが現状である。SW成形を変形した各種成形法について研究し、工業的に有用な新たな成形法を創出した。

SW成形は金型キャビティへ射出する1st材料、2nd材料が共に樹脂の場合である。この2nd材料を他材料に代えた成形について検討し、更に、1st樹脂、2nd樹脂の射出シーケンス等を変えた成形法について研究した。

次の5種の成形法について研究し、それぞれの成形法を創出した。

- ・ 1st材料に合成樹脂、2nd材料にガス体を射出するGAIM、
- ・ GAIMを用いた構造発泡体の射出成形(New SF)、
- ・ 1st材料に合成樹脂、2nd材料にオリゴマーを射出する、オリゴマーアシスト射出成形、
- ・ SW成形のコア層を薄肉に入れる多層射出成形、
- ・ 均一なスキン/コア構造を有する均一 スキン/コア 構造SW成形。

#### GAIM

金型キャビティに射出した樹脂中に、引き続き高圧ガス体を射出することにより中空体を得られることを発見し、GAIMを創出した。

ニードルノズル開閉ノズルのニードル先端よりガス体を射出することにより良好な中空体を成形し、GAIMの基本プロセスを確立した。

更に、GAIMを安全、確実、経済的に実施できるGAIM装置の開発を行い、ノズルとガスユニットを開発した。ノズル構造は、同心円状にアウターノズルとインナーノズルを有し、アウターノズルとインナーノズルが同時に開口しない弁構造が有効であった。このGAIM装置を使用して世界最初のGAIM成形品の生産に至った。

筆者等の出願による基本特許をベースとした旭化成工業のGAIM技術AGIは広くライセンスされて活用されており、現在ライセンシーは100社に達して広く実用され、射出成形の基幹技術の一つになっている。



## G A I Mを用いた発泡射出成形 ( New S F )

次の工程よりなる、表面平滑な(Swirl mark-free)構造発泡体 New S Fを開発した。

- ・あらかじめ空気等により 0.5~1 MPaの圧力の加圧状態に保持された金型キャビティに、
- ・発泡性樹脂を金型キャビティを満たすに不十分な量だけ射出し、
- ・高圧ガス体を射出して一旦中空体を成形し、
- ・中空体の表層部に固化層が形成され、内側層が未だ発泡力を有する可塑化状態で、中空部のガス体を金型外に放出して、発泡性樹脂を中空部に向かって発泡させ、

均一厚みで表面平滑な非発泡スキン層と発泡コア層からなるNew S Fを成形した。New S Fは数十社にライセンスされ、各種事務機器ハウジング等の成形に実用された。

## オリゴマーアシスト射出成形

1st材料に合成樹脂、2nd材料にオリゴマーを射出して成形するオリゴマーアシスト射出成形を創出した。金型に適度な厚肉部を設けることによりガスチャンネル類似のオリゴマーチャンネルを希望する位置に形成でき、該オリゴマーチャンネルが樹脂流動端部まで射出圧力を良好に伝達する、射出圧力伝達チャンネルの機能を有することを証明した。

## 多層射出成形

インジェクションブロー射出成形用のパリソンに、薄肉のコア層を入れる検討を行い、次の3方法が良好に成形しうることを確認した。

- (1)、スキン層樹脂(1st樹脂)を射出し、次いでスキン層樹脂(1st樹脂)とコア層樹脂(2nd樹脂)を同心円状に射出する方法(薄肉コアSW成形)、
- (2)、スキン層樹脂(1st樹脂)を射出し、次いでスキン層樹脂(1st樹脂)とコア層樹脂(2nd樹脂)を同心円状に射出し、更にスキン層樹脂を射出する方法(薄肉コアSW成形)、



(3)、スキン層樹脂(1st樹脂) ⇒ コア層樹脂(2nd樹脂) ⇒ スキン層樹脂  
(1st樹脂)の順に射出する方法(5層SW成形)

#### 均一SW射出成形

2種の合成樹脂を金型キャビティへ射出する時に、ゲート部で分割・同時射出を加えることにより均一 スキン/コア 構造SW成形体が成形できた。

2種の合成樹脂を分割・同時射出できる装置の開発を行い、良好に実施できるノズル装置を開発した。同心円状のインナーノズルとアウターノズルからなるSW成形用ノズルの、アウターノズルを8本の通路に分け、各通路をアクチュエーターにより自由に開閉できる構造にした。この各通路の適宜な開閉により、合成樹脂を自在に分割・同時射出することができた。

#### 〈 参考文献 〉

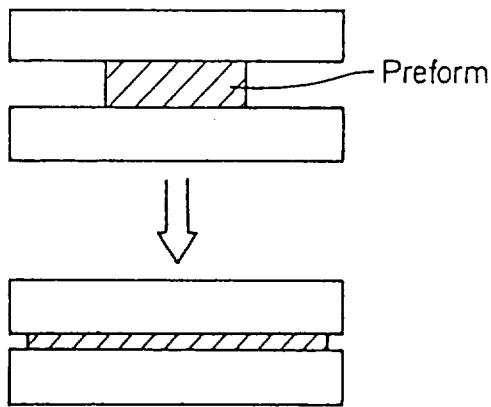
- 1) The French Oil Mill Machinery Co.: USP 2,418,856
- 2) Dow Chemical : USP 2,996,764
- 3) *Chemical Week (Sept.)*,23(1970)
- 4) *Europlastics*,46(Nov.) ,81(1973)
- 5) Echardt,H.J. : *J.Cellular Plastics*,23,555(1987)
- 6) *European Plastics News*, (May),29(1977)
- 7) プラスチック成形技術大事典,36~39,(株)日刊工業新聞社(1994)
- 8) BASF : USP 2,940,123
- 9) Siemag : USP 3,947,175, USP 3,947,177, USP 3,972,664
- 10) ハニング : 特公昭 52-11336, 特公昭 55-45374
- 11) Hanning : Swiss P 528,359, 特開昭 48-36255
- 12) *Modern Plastics International*, 6(7),42(1976)
- 13) K' 95 ,Ferromatic Milacron社展示
- 14) 旭ダウ : 特開平 50-9663, USP 3,966,372
- 15) Mohrbach : DEP 2,106,546



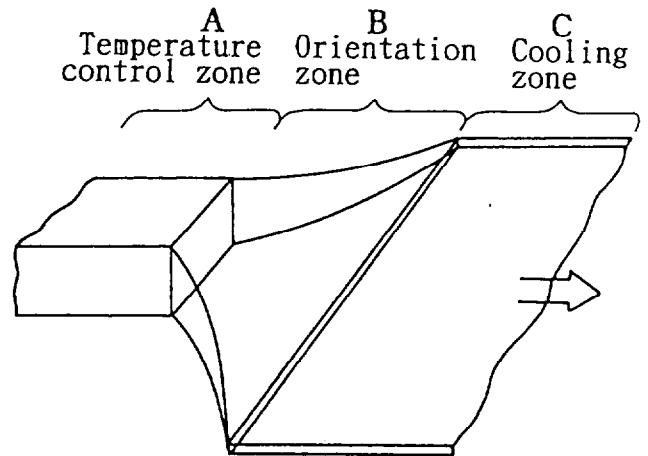


- 16) Roehm : USP 4,101,617
- 17) Union Carbide Corp. : USP 4,136,220
- 18) Colangelo,M. : *Plastics Technology*, 29(6),41(1983)
- 19) Peerless Cimpres Ltd. : GBP 2,158,002
- 20) 洲崎 均 : S P E 日本支部講演会 ,24(March,1992)
- 21) 大村重吉,服部健一 : 成形加工,5,31(1993)
- 22) 高野光史 : プラスチックスエージエンサイクロペディア進歩編,  
258(1974)
- 23) 安池秋男 : プラスチックスエージエンサイクロペディア進歩編,  
271(1975)
- 24) Shibata,O.,et al : *Japan Plastics Industry Annual 16th  
edition*,93(1973)
- 25) W.R.Grace : USP 3,211,605
- 26) Weir,C.L. : *Modern Plastics*,46(3),68(1969)
- 27) ICI : 特公昭47-26108
- 28) 吉野工業 : 特公昭 61-56105
- 29) 凸版印刷 : 特公昭 61-258751
- 30) 土井 治 : 工業材料,39(15),58(1991)
- 31) American Can Co. : USP 4,497,621, USP 4,511,528, USP 4,512,730,  
USP 4,518,344, USP 4,712,990, 特公平 4-72685,特公平 5-30607 等

Orientation in die.

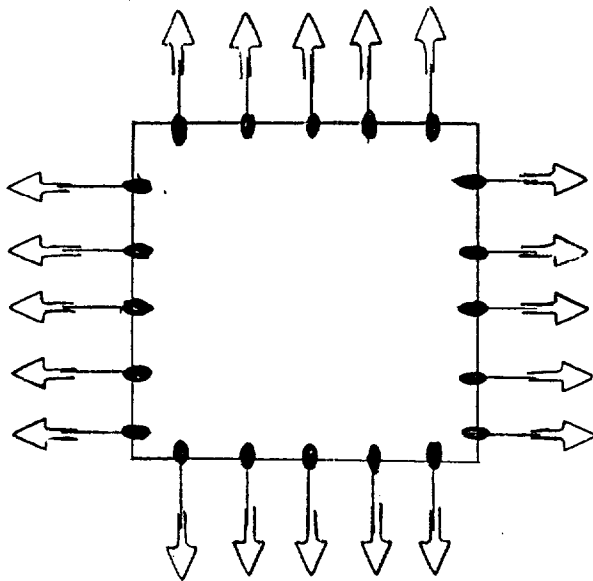


Press orientation in die

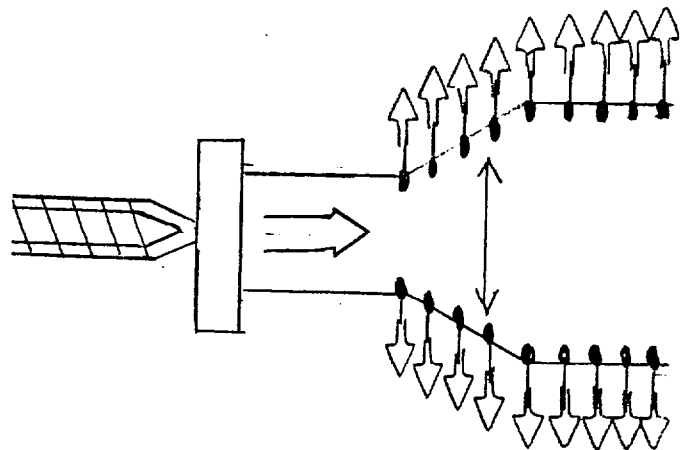


Extrusion orientation in die

Orientation with stretching.



Batch type stretching



Continuous stretching

Fig. 4 - 1 Orientation methods of synthetic resin.

## 第4章 プレス延伸法による合成樹脂の2軸延伸成形

### 4.1 序

合成樹脂の2軸延伸シートは、現在原板を縦横方向に引っ張る引張延伸法でほとんどが成形されており、ダイ内で延伸する方法は極めて少ない。ダイ内で2軸延伸する方法には、圧縮力で延伸するプレス法と押出圧力で延伸する押出法の2方法があり、Fig. 4-1にその原理を示す。プレス圧縮力で2軸延伸する方法（本論文ではプレス延伸と略称）の成形原理については古くは Fortin Plastic Inc.出願の特許<sup>1)</sup>や Dow Chemical Co.出願の特許<sup>2)</sup>に開示されており、この類似方法を用いて PPG社で航空機の窓用の厚肉 PMMA 2軸延伸板が一時生産されていた。一方、Fig. 4-1に示す押出ダイ内のA、B、C領域で押出圧力により2軸延伸する押出延伸法は古くは Roehm GmbH 出願特許<sup>3)</sup>に開示されて、この方法で厚肉の PMMA 2軸延伸シートがドイツで生産されており、大型スタジアムの透明屋根材等に使用されている<sup>4)</sup>。ダイ内延伸法のプレス延伸法、押出延伸法では延伸後の厚みが 3mmを越える厚肉2軸延伸シートの成形ができる。プレス延伸はバッチ成形となるため、極めて高粘度状態で成形する塑性加工法が実施でき、熔融成形が困難な超高分子量重合体の2軸延伸に適している。一方、ダイ内押出延伸は押出成形できる熔融成形可能な樹脂の連続成形ができる長所を有する。

プレス延伸とダイ内押出延伸に共通して必要なことは、延伸時にダイ表面と合成樹脂の界面に潤滑剤を存在させて流動抵抗を小さくし、ダイ内で合成樹脂を均一な栓流(プラグフロー)で流動させる必要がある。

潤滑剤としては一般に油類が使用されるが、J.L.White等は空気を潤滑剤に用いた Air Lubricated Dieについて報告している<sup>5)</sup>。

プレス延伸に関する上記の報告はあるが、未だ一般には使用されていない。その原因は均一な延伸が困難なことと成形効率の悪さにあり、本論文ではこれ等の課題を研究し、品質、生産性等をも含めたプレス延伸成形技術を開発した結果について述べる。開発したプレス延伸法は難加工性樹脂である超高分子量重合体の2軸延伸に良好に使用でき、本論文では PMMAとポリテトラフ



ルオロエチレン(以後 PTFEと略称)の超高分子量重合体のプレス延伸技術を開発し、該2軸延伸シートの性能について研究した結果についても述べる。

超高分子量 PMMA (以後 UHMW-PMMAと略称)は MMAモノマーを2枚のガラス板で形成されたセルに注入して重合する、いわゆるセルキャスト重合により各種厚みのシートが広く生産されている。重量平均分子量で百万を越える UHMW-PMMAは一般の溶融成形法と同様に成形することは困難である。

UHMW-PMMAの厚肉2軸延伸シートは、米国の Swedlow Inc.等でバッチ式の引っ張り成形法で生産され、航空機の窓ガラスに使用されている。バッチ式引っ張り成形法による厚肉2軸延伸 UHMW-PMMAシートは表面状態が悪く、成形後に表面研磨等の後加工に多大の労力を要している。航空機の窓材には、高透過性、硬度、耐溶剤性、耐クラック伝達強度等の高い性能が要求され、米国のMIL規格<sup>6)</sup>等の厳しい規格が適用されており、現在は2軸延伸 UHMW-PMMAシートが使用されている。この2軸延伸 UHMW-PMMAシートの性能に関するいくつかの報告があり、耐クラック伝達強度は面積比延伸倍率が3.3倍の時に最大になり、航空機の窓ガラスにはこの延伸倍率が良いとされている<sup>4)</sup>。本論文はプレス延伸法により均一な UHMW-PMMA2軸延伸シートの成形と、該シートの性能について行った研究結果である。

PTFEは耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、低摩擦性等に様々な卓越した特性を持ち、広範な分野で指定席を有する工業材料として利用されている。PTFEは分子鎖が伸び切った形をしており、そのため性能を発揮させるには分子量が $10^6 \sim 10^7$ のオーダーの超高分子量 PTFE(以後単に PTFEと略称)が一般に使用されている。このため PTFEは融点を越えても極めて高い溶融粘度を有し、通常の延伸加工は困難である。従来、PTFEの延伸シートについては、引張り延伸法で成形された多孔質フィルム、ロール圧延法で成形された一軸延伸テープ等が一般に知られ、工業的に生産されている。生テープの引張延伸による微多孔フィルム<sup>7),8)</sup>「ゴアテックス」が良く知られている<sup>9)</sup>。PTFE成形体を1軸に超延伸すると、力学的に優れた物体が得られることが、奥山等により報告されている<sup>10)~12)</sup>。これらの報告はあるが、緻密な2軸延伸 PTFEシートに関する報告はない。本論文ではプレス延伸法を用いた PTFEの2軸延伸成形により、緻密な特徴ある PTFE2軸延伸シートを開発し、該シートの各種性能について研究した結果について述べる。



## 4.2 プレス延伸成形

以下、検討した各項目毎に実験法、実験結果及び考察について述べる。

### 4.2.1 金型内の均一流動化

プレス延伸は一種の固相加工であり、延伸前の厚肉原板（以後 **Preform** と略称）を高粘度状態で加工するため、**Preform** 内部に分子摩擦が起こる剪断流動は脆性破壊の原因になるばかりでなく、均一な延伸が困難になる。

均一な延伸を行うには、**Preform** の表層と内核の流動速度が等しい栓流（プラグフロー）が必要不可欠である。**Preform** を栓流で流動させて均一な配向シートにするため、良好な潤滑効果を得る検討を行った。その結果、

- (1) ダイ表面への良好な潤滑剤の塗布。
- (2) ダイ表面の適度な粗面度。
- (3) **Preform** とダイの間に潤滑樹脂フィルムを介在させる。
- (4) **Preform** の表層と芯層の適度な温度差（表層を高温にする）。
- (5) 適度なプレス速度（**Preform** 端面の流動速度均一化）、

が有効であることを発見した。

この5条件を組み合わせることにより均一に2軸延伸した良好なプレス延伸シートを得た。次に上記の各条件について述べ、この条件を組み合わせるプレス延伸成形を行った結果について述べる。

#### a. 潤滑剤の選定

潤滑剤に要求されることは次の事項であった。

- (1) 摩擦係数が小さい。
- (2) 耐荷重性能が良い（プレス延伸時に潤滑膜切れが発生しない）。
- (3) 塗布性が良い（ダイ表面に薄く均一に塗れる）。
- (4) 耐熱性がある。
- (5) 適度な粘着性がある（成形時に **Preform** が片滑りしない）、等。

種々の潤滑剤の組み合わせを検討の結果、室温時の粘度が 10万センチスト

Table 4-1 Coefficient of friction on steel.

	$\mu_s$	$\mu_k$
PTFE	0.10	0.05
FEP	0.25	0.18
LD-PE	0.27	0.26
HD-PE	0.18	0.08~0.12
POM	0.14	0.13
PVDF	0.33	0.25
PC	0.60	0.53
PET	0.29	0.28
Ny66	0.37	0.34
F <sub>3</sub> CIPE	0.45	0.33
PVC	0.45	0.40
PVDC	0.68	0.45

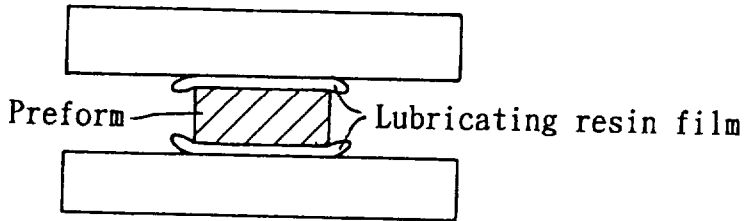


Fig.4-2 Lubricating resin film inserts for drug reduction.

$\mu_s$ :Coefficient of static friction  
 $\mu_k$ :Coefficient of kinetic friction

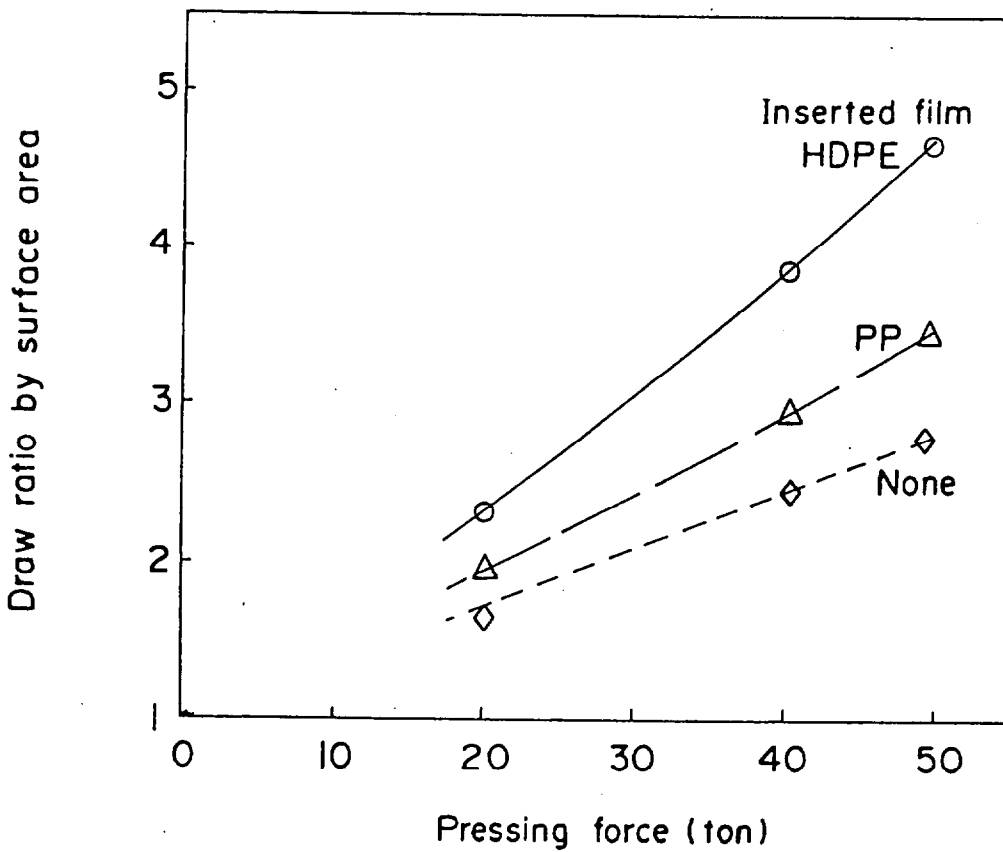


Fig.4-3 Draw ratio vs pressing force without lubricant.



ークスの高分子量ポリジメチルシロキサンを乳化した基油に微量の油性剤と極性剤を添加した潤滑剤が良好に使用できた。この組成物は摩擦係数が小さく、成形時に潤滑膜切れを発生させず、耐荷重性があった。油性剤と極性剤は金属面への吸着膜を形成してぬれ性を良くし、金属面を良好に被覆した。

### b. ダイ表面粗度

ダイ表面粗度も潤滑性能を左右する大きな要因であった。表面アラサ1-S程度の時に最も良い潤滑性能が得られた。ダイ表面に適度な凹凸が存在すると、ダイ表面の凹部に潤滑剤が充満、トラップされ、潤滑膜切れをなくし、加圧力の大部分を静水圧として負担しうるので、流体潤滑が確保されるためと考えられる。

### c. 潤滑樹脂フィルム (Lubricating resin film)

潤滑性を更に良くするため、Preformと潤滑剤塗布膜の界面に、潤滑性の良い合成樹脂フィルム（以後潤滑樹脂フィルムと略称）を介在させることが有効であることを発見した（特公平1-32054,特公平1-32055,特公平1-55087）。Fig. 4-2に潤滑樹脂フィルムを介在させた状態を示した。潤滑樹脂フィルムはPreformと同時延伸されて固形潤滑剤の働きをした。潤滑樹脂フィルムには次の性能が必要であった。

- 1) プレス延伸時にダイ表面に対して低摩擦である。
- 2) プレス延伸時に低応力延伸挙動を示す。
- 3) プレス延伸時に表面状態を保持できる固体状態である、等。

これらの要件を満たすフィルムとして、PreformがPMMAの場合にはHD-PEとPPのラミネートフィルムを選定した。Table 4-1に各樹脂の摩擦係数の文献値<sup>13)</sup>を示したが、鋼材に対するHD-PEの摩擦係数は合成樹脂の中では最も低いレベルにある。潤滑材を塗布しないで0.1mm厚の潤滑樹脂フィルムだけをPreformの上面と下面において、PMMA Preformをプレス延伸した時のプレス力と面積延伸倍率の関係をFig. 4-3に示した。この測定は下記の材質と条件を使用した。

Preform : PMMA(重量平均分子量 440万)、100mm×100mm×25mmtサイズ。

延伸条件 : 135°Cで25分間接触加熱後、プレス延伸。

HD-PEは潤滑性が大きく、潤滑樹脂フィルムとして優れていた。

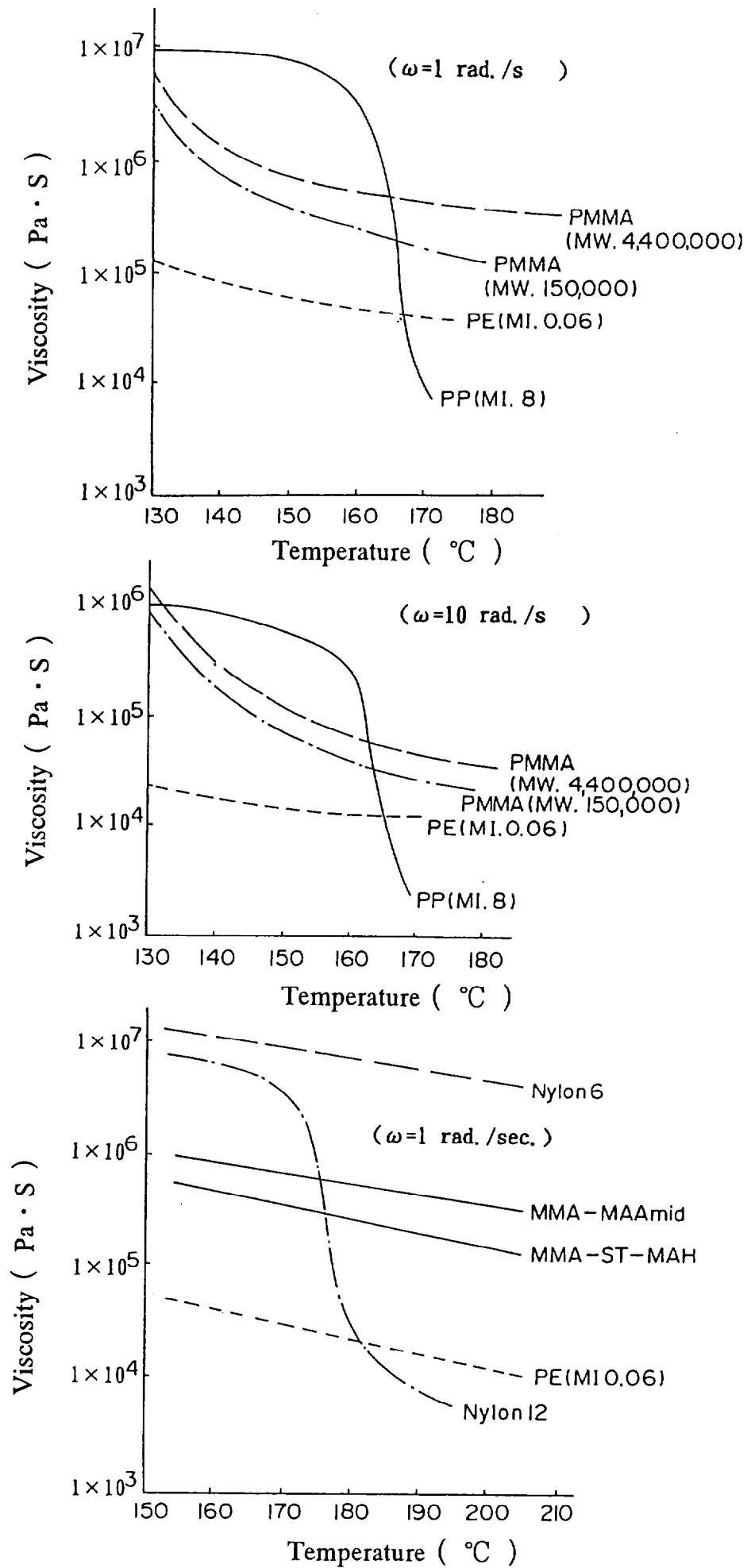


Fig.4-4 Viscosity-temperature curve.

一方、表面良好な延伸シートを得るには、潤滑樹脂フィルムは延伸時に表面状態を保持できる固体状態であることが必要であり、延伸時に Preformの粘度より大きいことが必要であった。

Fig. 4-4は Preformと潤滑樹脂フィルムに使用した下記の各樹脂の温度-粘度曲線を測定した図である。測定装置として Rheometrics Inc.の Dynamic Spectrometer RDS-7700を用い、せん断速度が 1 rad./s と 10 rad./s で測定した。

Fig. 4-4に記載の各樹脂は次の樹脂である。

PMMA(MW4,400,000):重量平均分子量 440万の UHMW-PMMA。

PMMA(MW 150,000) :重量平均分子量 15万の MMA/Methyl acrylate(95/5:重量比)の共重合体。

PP(MI 8):PPホモポリマー、MI=8 (ASTM D1238,230°C)。

PE(MI 0.06):HD-PE、MI=0.06 (ASTM D1238 230°C)。

MMA-MAAmide:MMA/Methacrylamide (92/8:重量比)の共重合体。

MMA-ST-MAH :MMA/Styrene/Maleic anhydride (70/20/10:重量比)の共重合体。

Nylon 12 :m.p.178°C。

Nylon 6 :m.p.225°C。

Fig. 4-4の温度-粘度曲線より、PMMAの延伸温度である 130~150°Cでは、PPはPMMAより粘度が大きく、延伸時に PMMAの表面状態を保持できる。一方、PEは PMMAより粘度が小さく、且つダイとの潤滑性に優れる。この結果から、PMMAの延伸には PP/PE(0.1mm/0.03mm)のラミネートフィルムを用い、PP層を Preform側に、PEをダイ表面側にして潤滑樹脂フィルムとして使用することにより良好な延伸シートが得られた。

Fig. 4-4の温度-粘度曲線より、MMA-MAAmideあるいは MMA-ST-MAHの耐熱性メタクリル樹脂を延伸する場合には、PPの代わりに Nylon 12あるいは Nylon 6を用いることが好ましかった。

潤滑樹脂フィルムの介在はシリコンオイル等の潤滑剤がプレス延伸シートに付着するのを防ぐ効果も得られた。

#### d. Preformの加熱

プレス延伸時の栓流を確保するために、延伸時に Preformの厚み方向の温

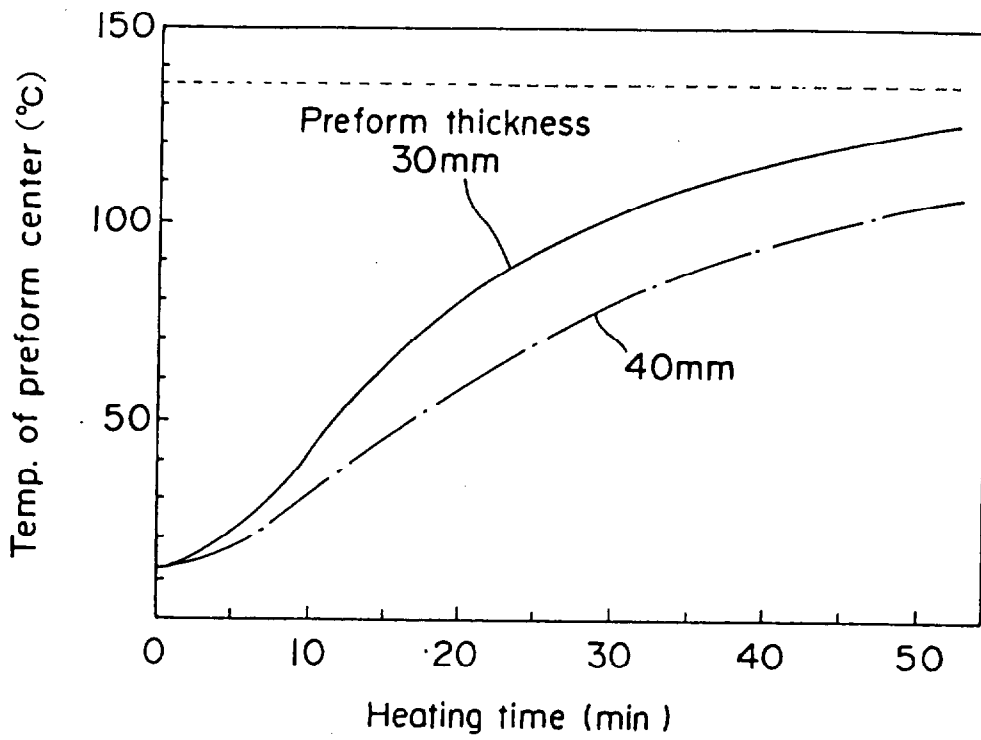


Fig.4-5 Heating rate of Preform(Simulation).

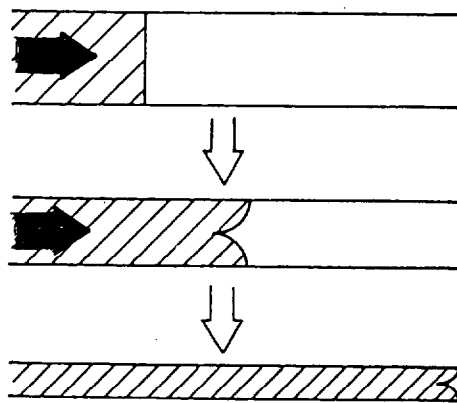


Fig.4-6 Flow pattern of lateral flow end during press orientation.

度分布があることが重要であった。プレス延伸時には完全な栓流が最も理想的であるが、実際には完全な栓流は得にくく、それを得ようとするとう流動が不安定になり易かった。

Preformの表層を内核より若干速く流動させて流動を安定化した。表層を内核より速く流動させるために、表層と内核に若干の温度差をつけて成形した。すなわち、プレス延伸に先立ち Preformを加熱板に挟んで所定の時間接触加熱し、Preformの表層と内核に適度な温度差をつけて表層の流動性を相対的に良くし、流動端面の形が凹型を保ちつつ流動させることが有効であった。

加熱板の温度を 135°Cに設定し、30mm厚と 40mm厚の PMMA Preformを加熱板にはさんで接触加熱した時の Preform芯層温度の変化の計算値を Fig. 4-5 に示した。Preform厚みが 30mmの場合、加熱時間を35分に設定すると、Preformの表層が 135°C、芯層が110°Cになり、この状態でプレス延伸すると Fig. 4-6 に示す様な、表層部の流動速度が速い流動端面を保ちつつ延伸され、良好な延伸シートが得られた。

#### e. プレス速度

プレス速度と Preform端面の流動速度の間には、次の関係式がある。

$$\text{端面流動速度} = 1/4 \cdot V^{0.5} \cdot (D - vt)^{-1.5} \cdot v$$

V : Preformの体積

D : Preformの厚み

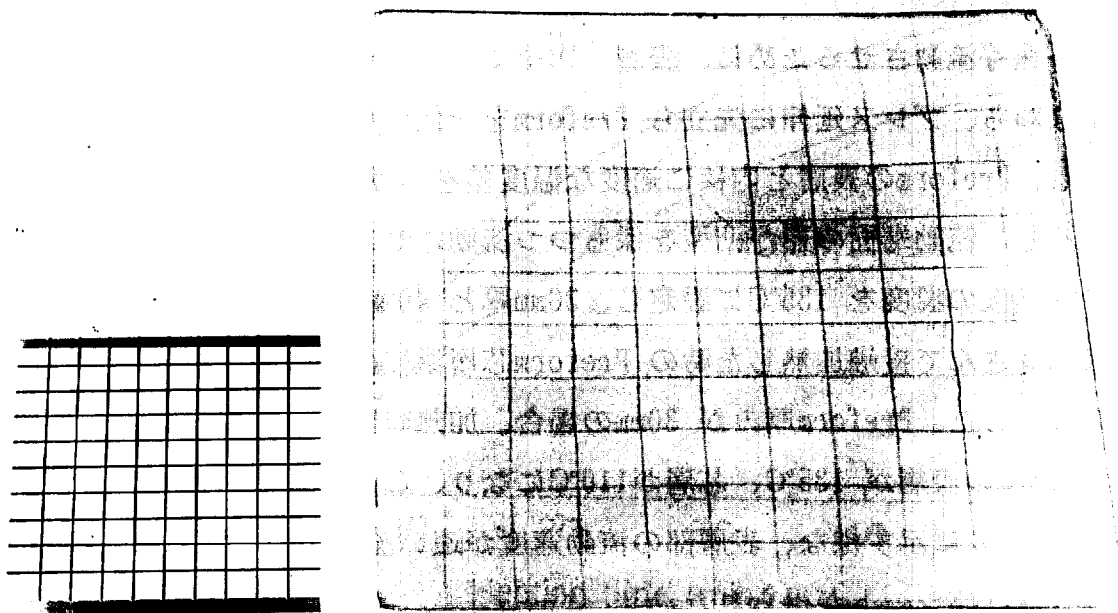
v : プレス速度

t : 経過時間

プレス速度一定の場合、プレスが進行するにつれ Preform端面流動速度は速くなる。プレス速度を調節して端面流動速度を一定化した方が流動安定性は改良された。プレス速度を 1~20mm/sec.の範囲で検討した結果、プレス速度が遅い程流れ斑が少ないが、しかし型表面の温度の変化の影響を受けやすくなった。この両者を考慮して PMMAのプレス延伸では端面流動速度として約 2 mm/sec.を選定した。

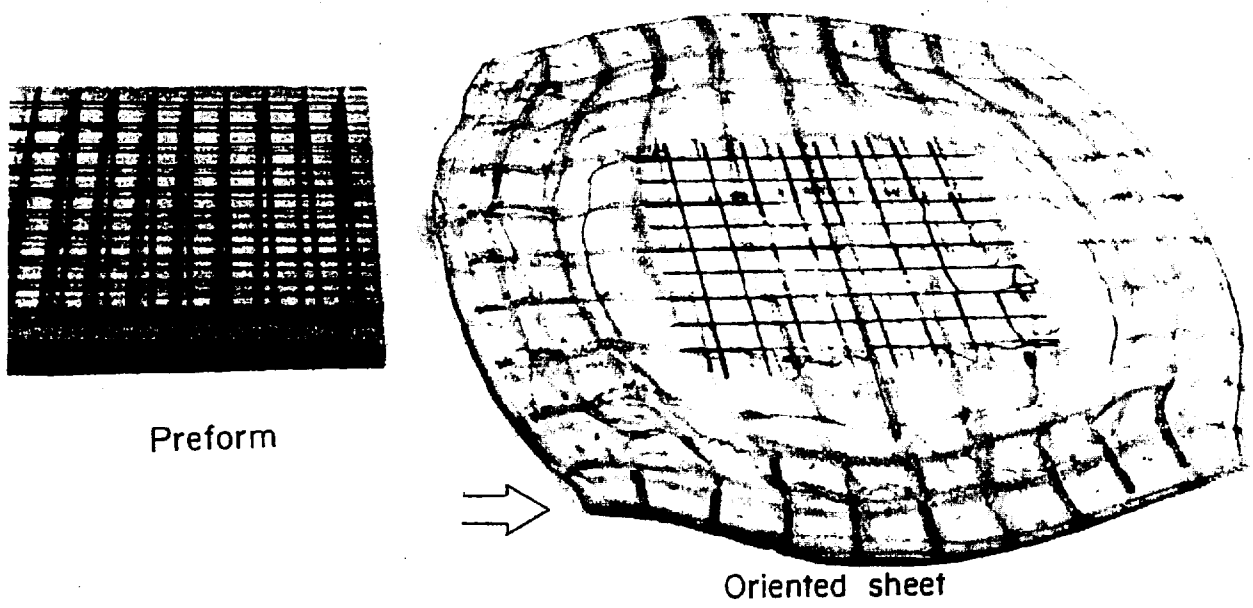
#### f. プレス延伸の結果

プレス型内の均一流動化を達成する上記の 5 条件を用い、次の成形条件で PMMAのプレス延伸を行った。



Preform      ⇒      Uniformly press oriented sheet

Fig.4-7 Photographs of Preform and press oriented sheet.



Preform

Oriented sheet

Fig.4-8 Photographs of Preform and ordinary pressed sheet.

Preform : PMMA (Mw 4,400,000)、100mm×100mm×25mm。

加熱条件 : 135°Cの加熱プレスで 25分間加熱。

この成形条件で延伸時に栓流が保たれ、均一な延伸シートが得られた。Fig. 4-7に延伸前の Preformと延伸後の延伸シートの写真を示した。升目状マーキングをした Preformはプレス延伸で相似形に変形しており、均一な延伸が行われたことを示している。比較として、升目状マーキングをした 5mm厚の Preformを 5枚重ねて 25mm厚の Preformとし、潤滑剤及び潤滑樹脂フィルムを用いないでプレスした場合をFig. 4-8に示した。Preformの表層部は流動せず、芯層部だけが流動した不均一なシートとなった。

蛍光法<sup>14)、15)</sup>を用いて上記の PMMAプレス延伸シートの分子鎖の配向状態を測定して Fig. 4-9に示した。市販の約 0.05mm厚みの一般フィルムの配向状態を比較として示した。プレス延伸シートは 360度全方向に均一な延伸(いわゆる多軸延伸<sup>16)</sup>)が行われていた (Fig. 4-10)。

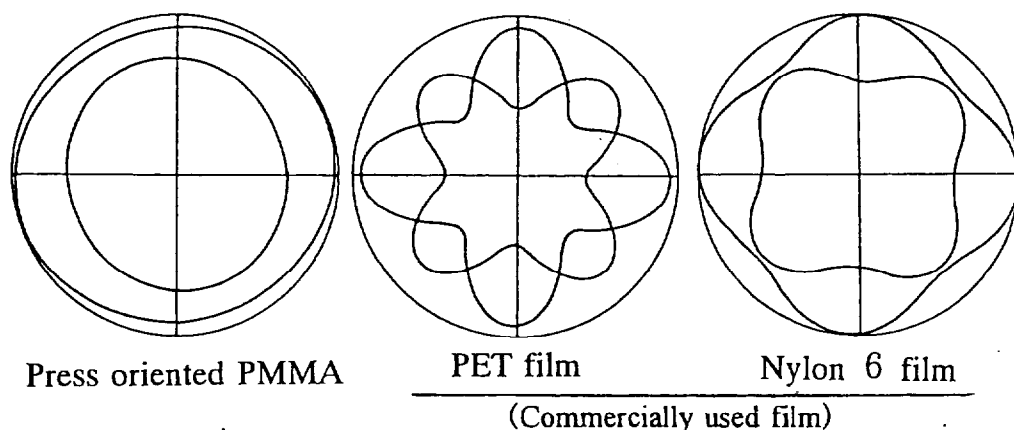


Fig.4-9 Angular distribution of polarized fluorescent light.

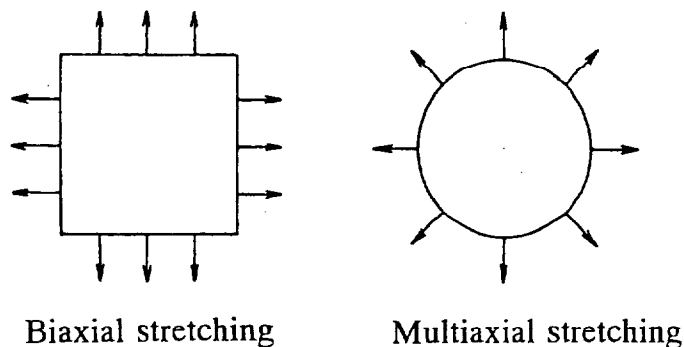


Fig.4-10 Biaxially stretching and multiaxially stretching.<sup>16)</sup>

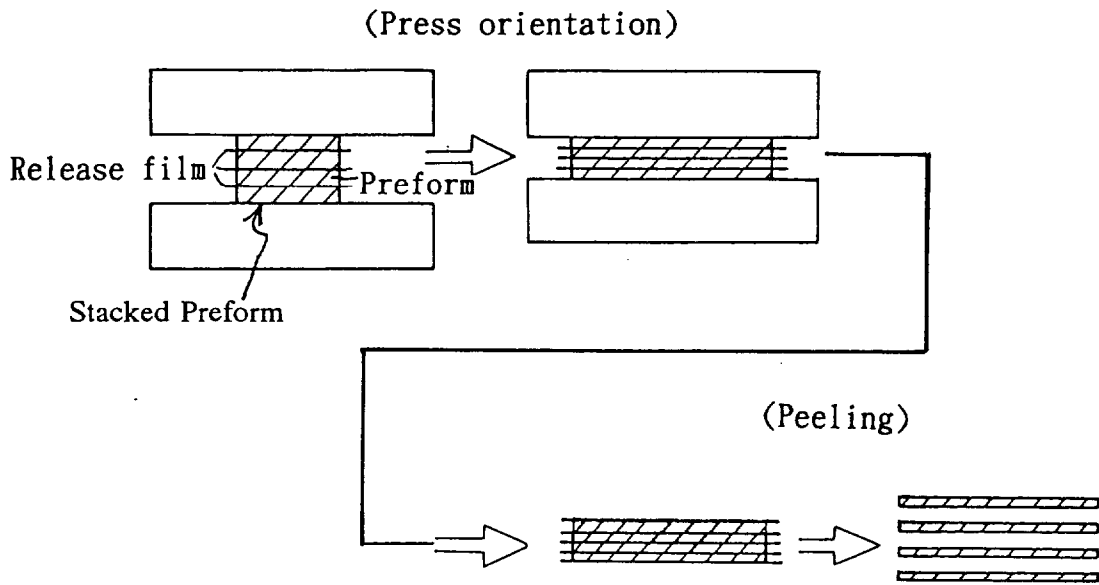


Fig.4-11 Process of press orientation with stacked Preform

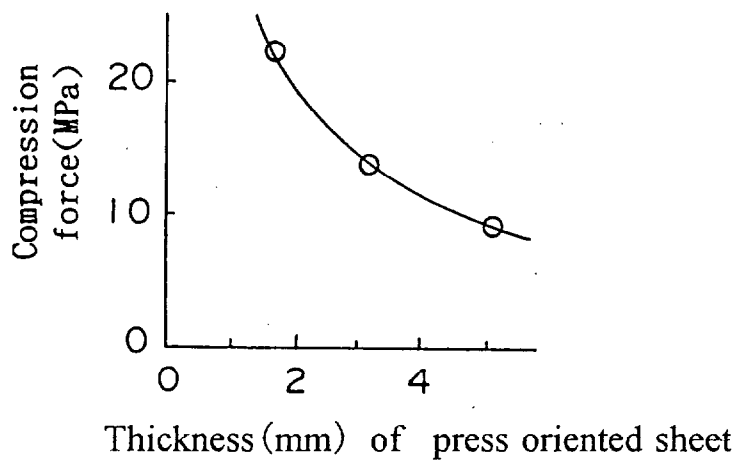


Fig.4-12 Force required for press orientation of PMMA at draw ratio of 5.



## 4.2.2 延伸成形効率の向上

プレス延伸では Preformを加熱した状態でプレス延伸し、その延伸状態を保持したまま軟化温度以下に冷却する必要がある。短いサイクルタイム、省エネルギーを達成しつつプレス金型表面の加熱/冷却を繰り返す必要がある。更に、できるだけ低圧力で、且つ一回のプレス工程で多数枚の延伸シートを成形することが好ましい。このことを達成するために種々の方法を検討し、積層プレス延伸法、エアーギャップ法、型温度一定法が良好な結果を得た。

### a. 積層プレス延伸

複数の Preformを積層して厚肉 Preformとし、延伸後に各延伸シートを剥離して複数の延伸シートを得る、積層プレス延伸法を開発した（特公平 3-32054, USP4668729）。Fig. 4-1 1 に積層プレス延伸法を示した。各 Preformを延伸中に固着させないために各 Preformの間に剥離フィルムを置き、剥離フィルムも Preformと一緒に延伸した。剥離フィルムは潤滑樹脂フィルムの項で述べたように、延伸時に表面状態を保持できる固体状態であり、且つ延伸時に低応力延伸挙動を示すことが必要である。

PMMA Preformの場合には PPが剥離フィルムに適しており、Preformが MMA-MAAmide、あるいは MMA-ST-MAHの場合には Nylon 12が剥離フィルムに適していた。

延伸シートの表面を良くするために、積層 Preformを潤滑樹脂フィルムで覆って真空包装し、各 Preform間の気泡を排除し、トラップされて生ずる気泡跡が延伸シート上に残らないようにすることが有効であった。

各 Preformを積層して全体として厚肉 Preformにすると、必要プレス延伸力を低減させる効果があった。Fig. 4-1 2 は延伸シートの厚みと必要プレス力の関係を下記の条件で測定した結果であり、延伸シートが厚い程 (Preformが厚い程)低いプレス力で延伸できた。

Preform : MMA-AA共重合体の 2mm厚シートを積層して 8~30mmにして使用。

プレス延伸温度 : 型表面温度が 140℃。

延伸倍率 : 面積比で 5倍。

プレス : 50トンプレス。

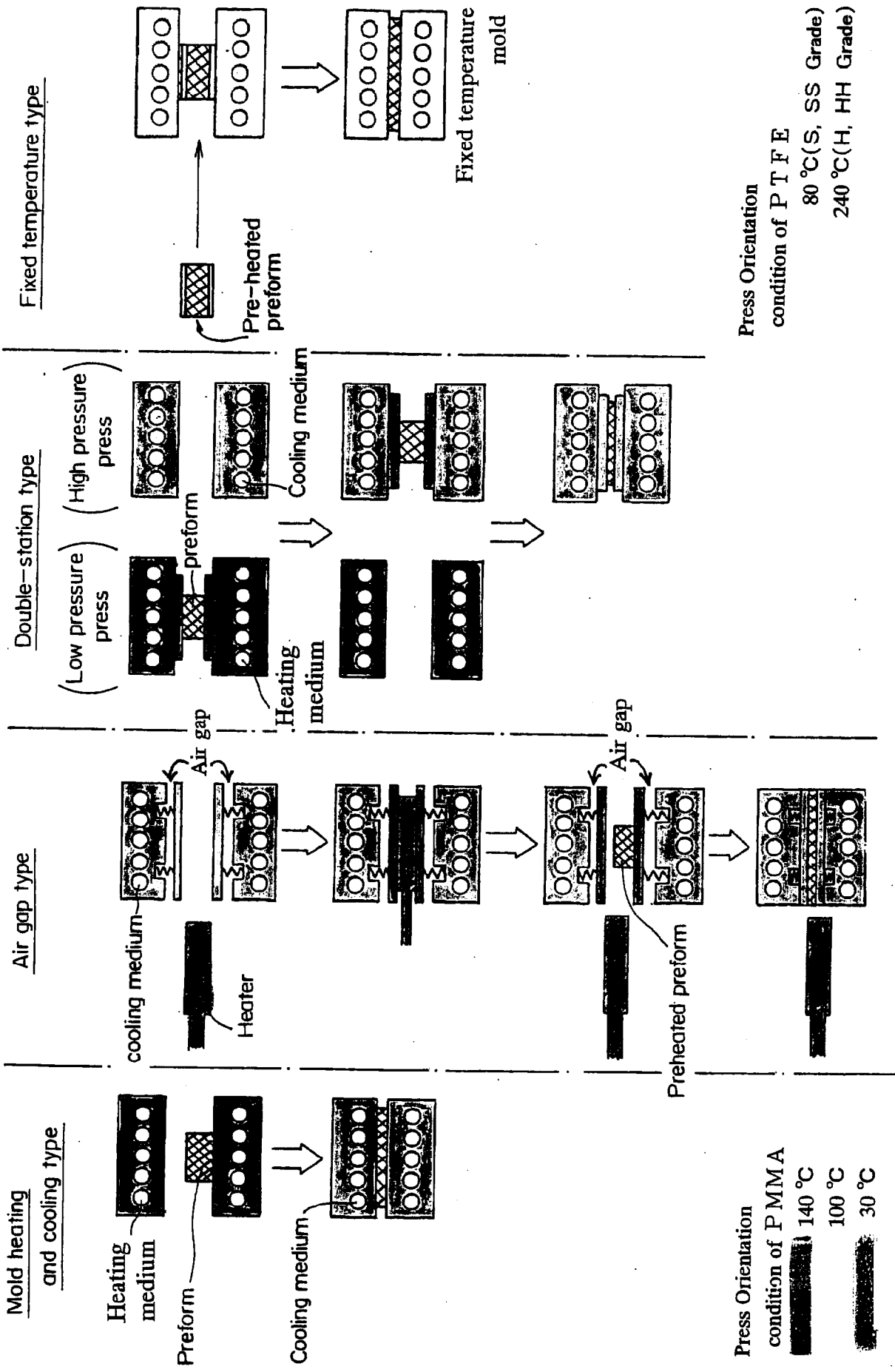


Fig.4-13 Four types of press orientation method.

## b. プレス延伸法

プレス延伸法として Fig. 4-13 に示す、エアーギャップ法、金型温度一定法を開発した。検討した4方法を次に示す。

- ・金型加熱/冷却法：金型全体を加熱してプレス延伸し、次いで金型全体を冷却して延伸シートを冷却して取り出す方法。

- ・エアーギャップ法：上下金型の各表面に薄肉ダイプレートを設け、薄肉ダイプレートと金型本体とは非接触(エアーギャップの存在)と接触の(エアーギャップの無い)状態を繰り返して成形する。金型本体は常時冷却し、非接触状態(エアーギャップの有る状態)で上下薄肉ダイプレートのみを加熱し、次いで別の予熱プレスで予熱した Preform を予熱した薄肉ダイプレートに挟んで、冷却されている金型本体と接触させつつプレス延伸する方法(特公昭 63-24806, USP4752204)。

- ・2-ステーション法：加熱された低圧プレスと冷却された高圧プレスの2台のプレスを用意し、Preform を薄肉ダイプレートに挟んだ状態で低圧プレスで予熱し、次いで Preform を薄肉ダイプレートと共に高圧プレスに移して冷却しつつプレス延伸する方法。

- ・金型温度一定法：潤滑樹脂フィルムを断熱材として使用する方法及び、Preform を厚肉の潤滑樹脂フィルムで被覆して予熱し、それを Preform の軟化温度より若干低く設定したプレスで冷却しつつプレス延伸する方法。潤滑樹脂フィルムが厚肉のため、冷却したプレスに接触しても予熱した Preform が冷却されるには若干の時間を要し、この Preform が冷却される前にプレス延伸してしまう方法である(特公平 4-74167)。

この4つの延伸法にはそれぞれ長短があり、その比較を Table 4-2 に示した。本論文では、PMMAの平板状延伸シートの成形にはエアーギャップ法を使用した。また PMMAの曲面状延伸シートの成形、及び PTFEの延伸シートの成形には金型温度一定法を使用した。

Table 4-2 Merits and demerits of four types of press orientation methods.

	Mold heating and cooling type	Air gap type	Double-station type	Fixed temperature type
Simpleness of structure	Excellent	Good	Good	Excellent
Press equipment cost	Low	Moderate	High	Low
Energy efficiency	Extremely poor	Excellent	Excellent	Excellent
Cycle	Extremely poor	Excellent	Excellent	Good
Multi-stage press molding	Possible	Difficult	Possible	Possible
Automatic molding	Difficult	Difficult	Possible	Difficult
Molding of large-sized products	Difficult	Difficult	Possible	Difficult
Plug flow moldability	Excellent	Excellent	Excellent	Good
Molding of curved surface products	Possible	Difficult	Difficult	Possible
		Suitable for manual molding of small-sized products.	Suitable for automated mass production of large-sized product, but high equipment cost.	Moderate equipment cost.

### 4.2.3 結論

プレス延伸を均一に、且つ効率良く行う成形法について研究し、次の結論を得た。

プレス延伸時に Preformをダイ内で均一な栓流で流動させ、均一な2軸配向シートを得るには、

- ・良好な潤滑剤のダイ表面被覆、
- ・ダイ表面アラサ1 - S程度の粗面度、
- ・潤滑樹脂フィルムの介在、
- ・Preform表層と芯層の適度な温度差、
- ・適度なプレス速度

の5条件を組み合わせることが有効であった。

プレス延伸成形法としては、

- ・積層プレス延伸法、
- ・エアーギャップ法、
- ・金型温度一定法

が生産性の向上、成形サイクルタイム短縮化等の点で良好な結果を得た。

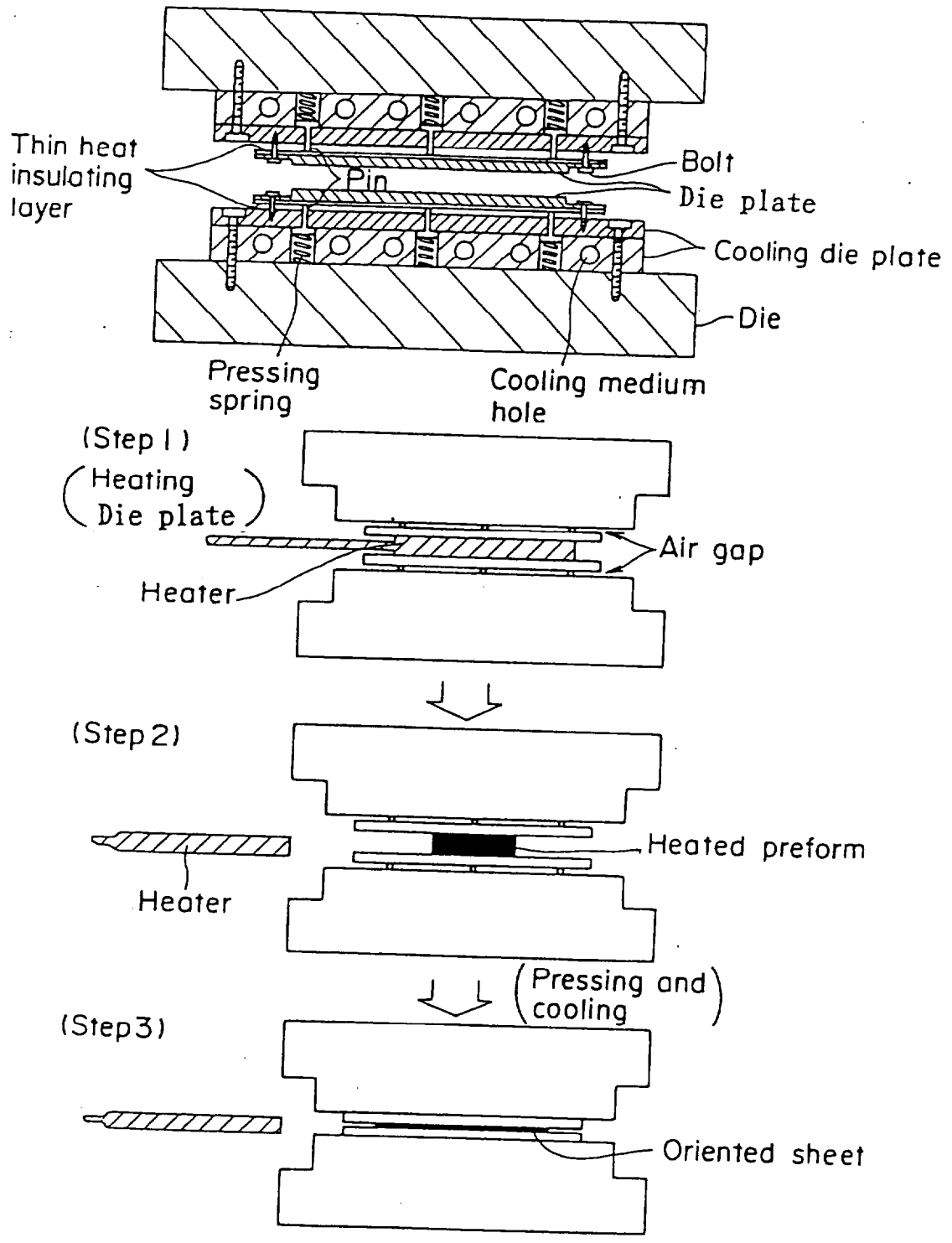


Fig.4-14 Process of air gap type press orientation.

## 4.3 超高分子量PMMAのプレス延伸成形

UHMW-Polymerとして UHMW-PMMAを用い、4.2項記載のプレス延伸法で UHMW-PMMAの2軸延伸シートを成形し、該シートの性能について研究した。

### 4.3.1 プレス延伸成形

#### 4.3.1.1 実験に用いた各種材料

##### a. UHMW-PMMAの Preform

セルキャスト法で重合した各種厚み、各種分子量の UHMW-PMMAシート。

##### b. 剥離フィルム

0.1mm厚の PP(ホモポリマー)フィルム。

##### c. 潤滑樹脂フィルム

PPホモポリマー(0.1mm)／HD-PE(0.03mm) のラミネートフィルムを潤滑フィルムとし、PEをダイ表面側、PPを Preform側にして使用した。

##### d. 潤滑剤

室温時の粘度が 10万センチストークスの高分子量ポリジメチルシロキサンを乳化した基油に微量の油性剤と極性剤を添加した潤滑剤を使用した。

##### d. プレス

プレス力が 300トンのプレス装置。

#### 4.3.1.2 プレス延伸法

前記のプレス延伸法のうちエアーギャップ法と金型温度一定法を用い、それに積層プレス延伸法を組み合わせ使用した。

##### ・エアーギャップ法プレス延伸

エアーギャップ法に使用した金型構造及びその延伸成形の工程ををFig. 4-14に示した。エアーギャップ法はプレス金型表面を上下2枚の薄肉ダイプレートで構成し、薄肉ダイプレートと金型本体は、成形中に非接触(エアーギャップの存在)と接触の状態を繰り返す。金型本体には冷媒を流して常時冷却した状態で成形する。まず金型本体と非接触状態の上下の薄肉ダイプレート

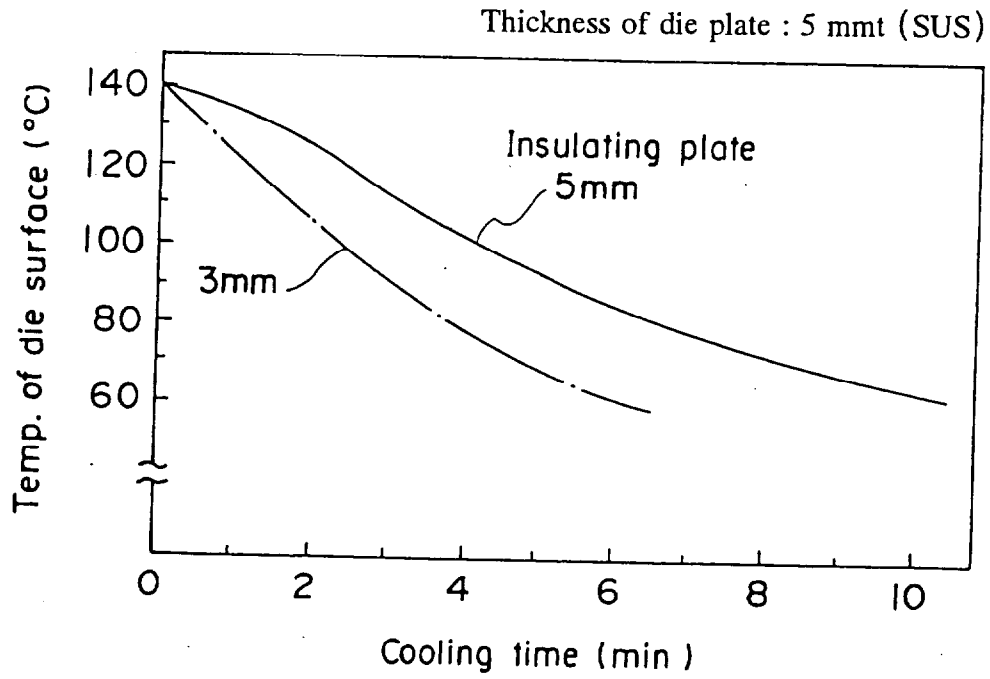


Fig.4-15 Cooling rate of die surface (Simulation)



の間に加熱板を挟んで上下の2枚の薄肉ダイプレートのみを加熱し、次いで潤滑剤を該ダイプレート表面に均一に塗布する。別の予熱プレスであらかじめ加熱した Preform を2枚の加熱した薄肉ダイプレート間に挟み、圧縮して加熱ダイプレートを冷却金型本体と接触させつつプレス延伸した。

加熱ダイプレートは冷却金型本体と接触して冷却を始め、従って Preform は冷却されつつ延伸された。Preform と延伸シートが延伸時に全面均一に冷却されることと、その適度な冷却速度は延伸シートの品質を左右する重要な要因であった。冷却が不均一な場合には、延伸シートに反りやゆがみが発生した。

成形時の冷却速度が速すぎると、延伸中に Preform 表層部の冷却が速くなり、延伸時に必要な Preform の栓流（プラグフロー）形態が保持できなくなった。その結果、Preform は歪な形で延伸され、ダイ表面の潤滑性が悪い状態と類似の成形となり、均一な延伸シートが得られなかった。

ダイ表面の冷却速度の調節と、冷却の均一性を保つために、ダイプレートの裏側に（ダイプレートと金型本体の間に）5mm厚の断熱板（ブランデンバーガー社のKタイプ耐熱性断熱シートを使用）を挟んで成形した。

Fig. 4-15 は5mm厚のステンレス鋼製ダイプレートの裏面に3mmと5mmの厚みの断熱板を張り付け、140℃に加熱した断熱層とダイプレートの断熱層側を25℃の鋼鉄に接触させた時の、ダイプレート表面温度の経時変化の計算値を示した。各種条件でプレス延伸を検討した結果、5mm厚の断熱層をつけた時の冷却速度が均一なプレス延伸に適していた。本実験では5mm厚のダイプレートと5mm厚の断熱層を張り合わせて使用した。

#### ・積層プレス延伸

成形効率の向上と必要プレス力の低減のため、Fig. 4-11 に示した積層プレス延伸法を使用した。6~28枚の Preform と剥離フィルムを交互に積層して厚肉 Preform とし、その厚肉 Preform 全体を潤滑樹脂フィルムで、HD-PE を外側にして真空包装したものを一つの厚肉積層 Preform として用いてプレス延伸した。プレス延伸後に各層を剥離して所定厚みのプレス延伸シートを得た。

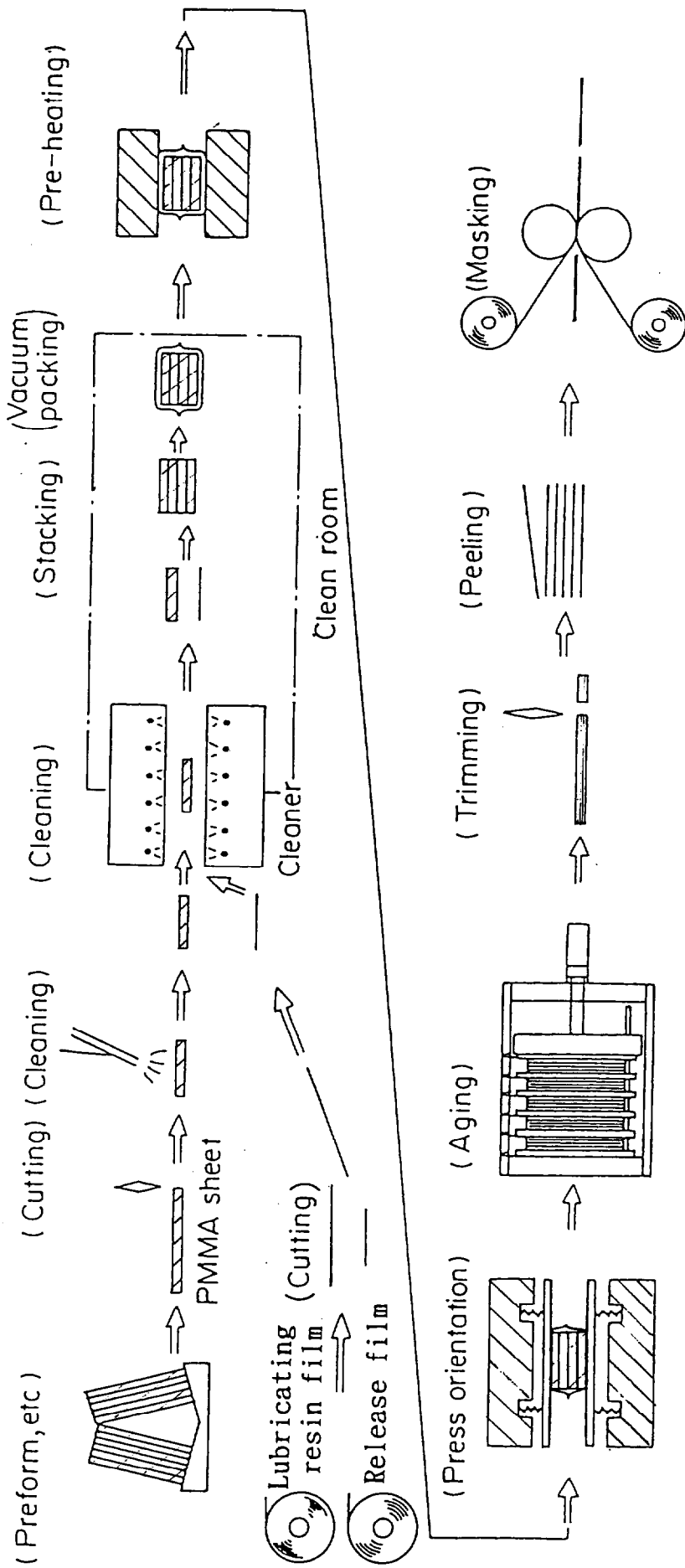


Fig. 4-1-6 Production flow of PMMA press orientation.

・プレス延伸条件

300トンプレスを用い、エアーギャップ法と積層プレス法を組合わせた成形法で、0.2mm、0.4mm、1.0mmの各厚みの5倍延伸（面積比延伸倍率）シートを、Table 4-3 に示した各成形条件で成形した。

・プレス延伸の全工程

平板状プレス延伸シートを成形する全工程を Fig. 4-16 に示した。プレス延伸後にエージング処理（アニーリング処理）を行った。すなわち延伸シートを UHMW-PMMA のガラス転移温度（105℃）より若干低い 100℃で、弱いプレス力で挟んで 10～20時間の熱処理を行い、延伸シートの寸法安定性を良くした。UHMW-PMMA はポリマー鎖が十分に絡み合っており、ガラス転移温度付近でエージング処理を行ってもポリマー鎖のすぬけは発生せず、従って配向緩和は起こらず、延伸シート性能の低下はほとんどなかった。

Table 4 - 3 Press orientation condition of UHMW-PMMA

Thickness of oriented sheet	Preform size	Stacked Preform	
		Preform Release film	Thickness of stacked Preform
0.2 mm	240 × 240 × 1 mm	<u>28 sheets</u> 29 films	31 mm
0.4 mm	240 × 240 × 2 mm	<u>14 sheets</u> 15 films	30 mm
1.0 mm	240 × 240 × 5 mm	<u>6 sheets</u> 7 films	31 mm
Preheating condition of stacked Preform : Mold temperature : 140 °C Heating time : 35 min			
Press orientation condition : Die plate temperature : 140 °C Base mold temperature : 30 °C Draw ratio : 5 (Area ratio)			

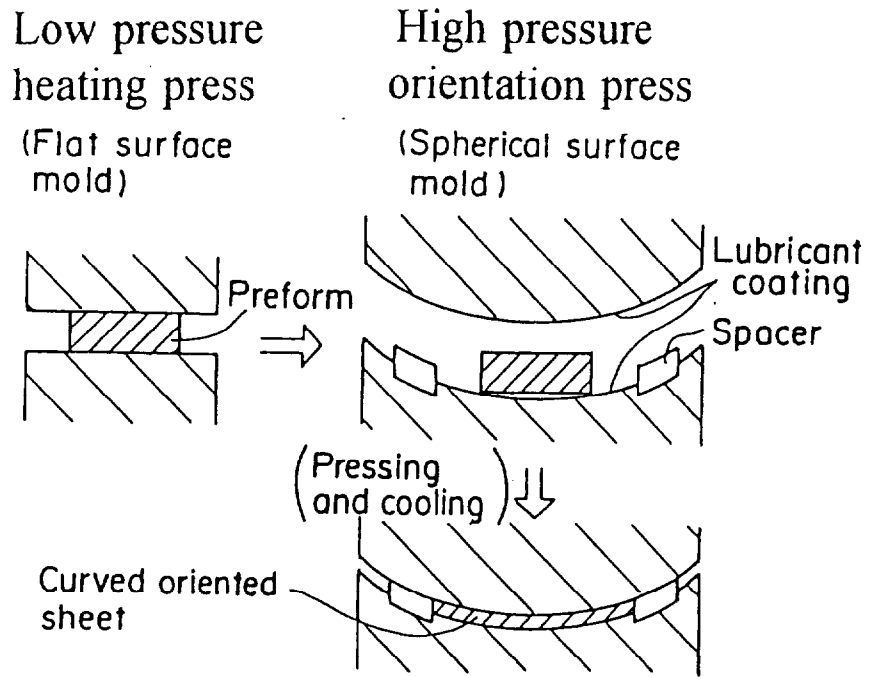


Fig.4-17 Press orientation to make curved oriented sheet with fixed temperature process.

### ・曲面状延伸シートの成形

球面状のプレス延伸シートを成形する場合には、Fig. 4-17に示す球面状金型を用いた金型温度一定法を用いた。Preformと剥離フィルムを交互に積層して潤滑樹脂フィルムで真空包装した厚肉 Preformを、予熱用低圧プレスで135°Cに予熱し、ガラス転移温度より若干低い 95°Cに設定した球面状の金型に厚肉 Preformを挟み、高圧プレスでプレス延伸して球面状延伸シートを成形した。

金型温度一定法で成形する場合には、予熱した Preformはプレス延伸する直前までその予熱温度に保持されていることが重要である。それを行うため、Fig. 4-17に示す様に高圧プレス金型に予熱 Preformを置いた時に、予熱 Preformはその四辺角部でのみ高圧プレス金型と点接触して、予熱 Preformの面がプレス金型面にできるだけ接触しない様にし、プレス延伸直前になってはじめて面接触させることが重要であった。

Table 4-4 Typical properties of press oriented

UHMW-PMMA ( $M_w 2.6 \times 10^6$ )

Properties		Test method	Unit	Press oriented UHMW-PMMA	Non-oriented UHMW-PMMA	
General properties	Specific gravity	ASTM D792	—	1.19	1.19	
	Water absorption	ASTM D570	%	0.3	0.3	
Optical properties	Transmittance	ASTM D1003	%	93	93	
	Haze	ASTM D1003	%	0.3	0.3	
	Refractive index	ASTM D542	—	1.49	1.49	
Mechanical properties	Tensile strength	ASTM D638	MPa	85	76	
	Tensile elongation	ASTM D638	%	20	5	
	Flexural modulus	ASTM D790	MPa	3,400	3,500	
	Falling weight impact strength (1 mm sheet)	Height: 1 m Missile: 3/4 inch R	N·m	10	0.1	
Thermal properties	Heat distortion temperature	ASTM D648	°C	116	105	
	Expansion coefficient	ASTM D696	cm/cm·°C	$6.0 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-5}$	
	Heat shrinkage	85°C	air oven 24 h	%	0.1	0.1
		90°C		%	0.1	0.1
		95°C		%	0.1	0.4

### 4.3.2 延伸成形結果及び考察

各種分子量の UHMW-PMMA をプレス延伸し、面積比 5 倍の均一 2 軸延伸シートを得た。この 0.4mm 厚の二軸延伸シートの均一延伸度を示す指標になるリターデーション値は 14nm(one path) であり、均一に 2 軸延伸されていた。

#### 4.3.2.1 2 軸延伸 UHMW-PMMA シートの性質

##### a. 機械的性質

UHMW-PMMA (重量平均分子量  $2.6 \times 10^6$ ) の プレス延伸シート (1mm 厚) の一般的な性質を Table 4-4 に示した。UHMW-PMMA 延伸シートは面積比で 5 倍延伸したシートであり、延伸により破断伸度と落錘衝撃強度が著しく増大した。

Fig. 4-18 に UHMW-PMMA の延伸倍率と落錘衝撃強度の関係を示した。延伸倍率が 3 倍から 5 倍にかけて落錘衝撃強度は大きく増大した。

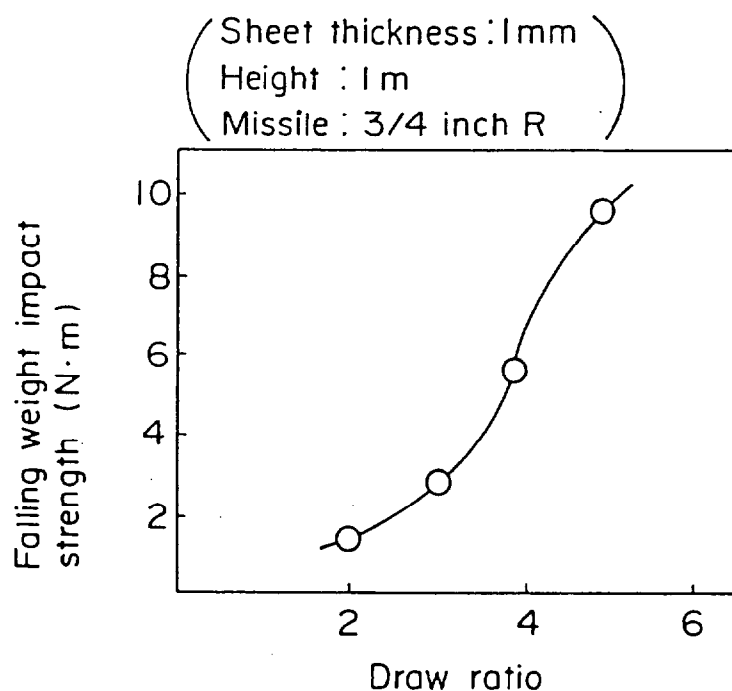


Fig.4-18 Relation between draw ratio and falling weight impact strength.

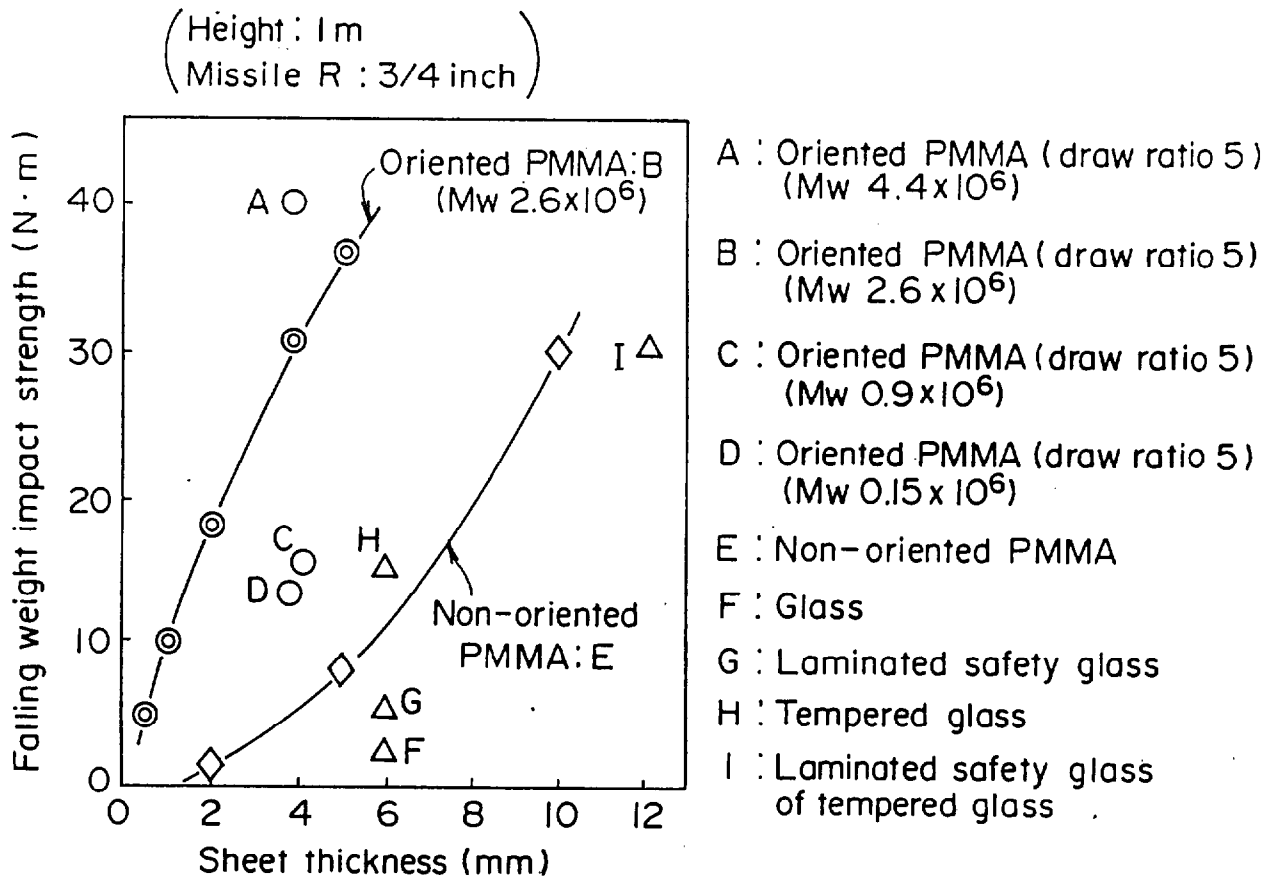
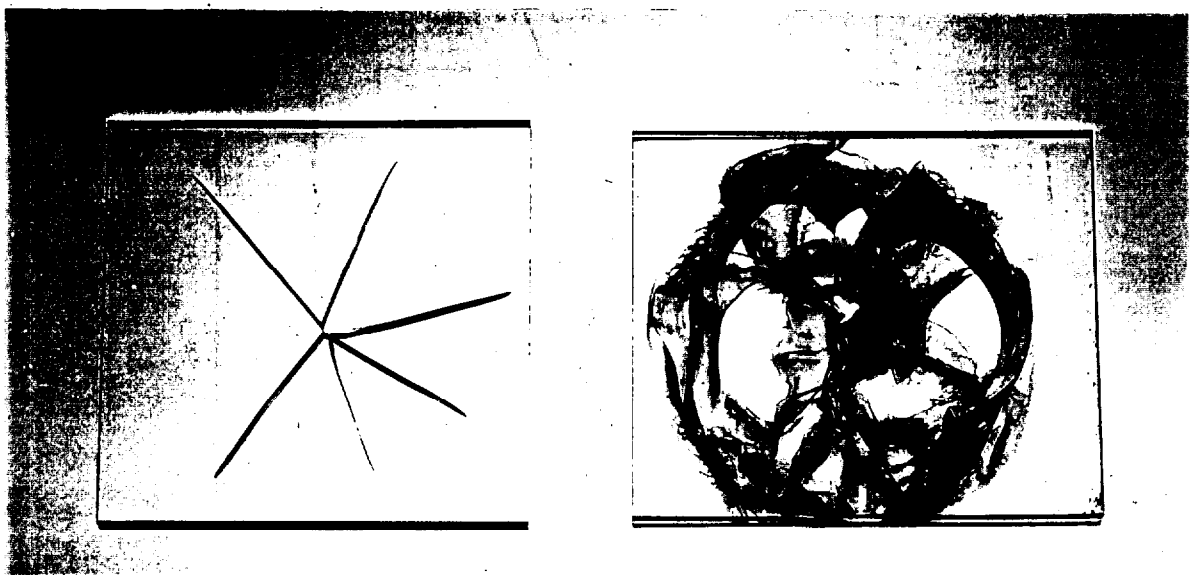


Fig.4-19 Relation between sheet thickness and falling weight impact strength.

( Sheet thickness : 5 mm , Height : 1 m , Missile : 3/4 inch R )



Non-oriented PMMA sheet

Oriented PMMA sheet

Fig.4-20 Photographs of falling weight impact tested sheet.



Fig. 4-19 にシートの厚みと落錘衝撃強度の関係を示した。UHMW-PMMA プレス延伸シートの落錘衝撃強度は著しく大きい。UHMW-PMMA の分子量が大きい程延伸シートの耐衝撃強度は増大した。比較としてグレージング材として一般に使用されている各種ガラスと、無延伸 PMMAシートの落錘衝撃強度を測定して示した。プレス延伸 PMMAシートは無延伸 PMMAシートに比較して大幅に高い耐衝撃強度を有しており、強化ガラスに比較しても2倍以上の耐衝撃強度を有していた。

5 mm厚 PMMAシートの落錘衝撃強度試験後の破壊されたシートの写真を Fig. 4-20 に示した。無延伸 PMMAシートは脆くてガラス様に破壊しているが、UHMW-PMMAプレス延伸シートでは複雑な破壊を起こしており、破壊することによりエネルギー吸収は大きくなり、強靱なシートであった。

Table 4-5 Solvent resistance of press oriented UHMW-PMMA.

solvent	Press oriented UHMW-PMMA	Non-oriented UHMW-PMMA	Press oriented PMMA
Acetone	○	×	×
Methyl ethyl ketone	○	×	×
Ethyl acetate	○	×	×
Toluene	◎	×	×
Xylene	◎	×	×
Kerosene	◎	×	×
Methanol	○	×	×
Ethanol	◎	×	×
Isopropyl alcohol	◎	×	×

UHMW-PMMA :  $M_w 2.6 \times 10^6$       ◎ : No craze over 30 minutes  
 PMMA :  $M_w 0.14 \times 10^6$       ○ : Craze in 15~30 minutes  
 Draw ratio(Area ratio):5      × : Craze in less than 15 minutes

Testing condition | Surface stress : 65 MPa  
 | Temperature : 23 °C

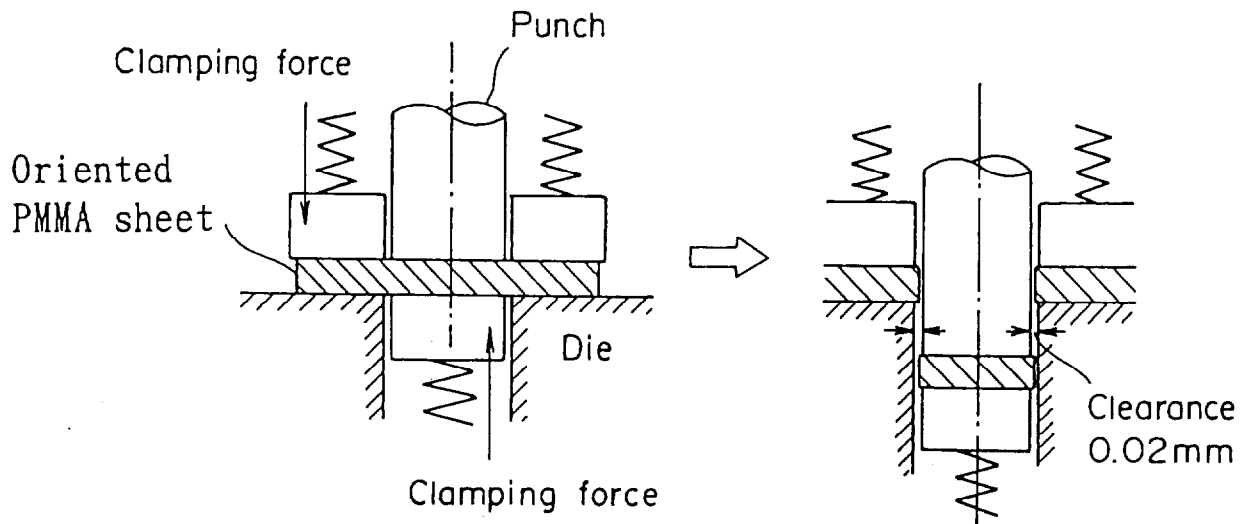


Fig.4-21 Punching process of press oriented sheet.

## b. 化学的性質

プレス延伸 UHMW-PMMAシートの耐溶剤性を Table 4-5 に示した。比較として無延伸 UHMW-PMMAシートと、溶融成形できる重量平均分子量 14万の PMMA プレス延伸シートの耐溶剤性を示した。

溶融成形できる一般分子量 PMMAを同様にプレス延伸しても耐溶剤性はほとんど向上しないが、プレス延伸 UHMW-PMMAシートは著しい耐溶剤性の向上を示した。無延伸状態でも、UHMW-PMMAは溶融成形できる一般分子量の PMMAに比較して耐溶剤性は良い方向にはあるが、UHMW-PMMAはプレス延伸により耐溶剤性は顕著に増大した。

UHMW-PMMAは分子鎖のからみ合いが十分に起こっており、十分なからみにより分子鎖のすぬけが起こり難い状態になっており、2軸延伸によりポリマー鎖が縦横に引き延ばされたプレス延伸 UHMW-PMMAシートには、溶剤がシート中に侵入してポリマー鎖間を開き難くなっていることが耐溶剤性向上の大きな原因と考えられる。

### 4.3.3 延伸シートの2次加工

UHMW-PMMAプレス延伸シートは2軸延伸により伸びが増大し、強靱性が増大し、Fig. 4-2 1 に示す装置で打ち抜き加工が可能になった。延伸シートをダイに押し付けた状態で打ち抜くと打ち抜き面の仕上がりが良好となった。

UHMW-PMMAは分子鎖が十分にからみ合っており、2軸延伸してもからみ合った分子鎖のすぬけが起こらない。このため均一な2軸延伸 UHMW-PMMAプレス延伸シートを無拘束状態でガラス転移温度以上に加熱すると均一に収縮して正確に Preformサイズにもどり（「1/延伸倍率」に収縮し）、またガラス転移温度以上に加熱しても収縮が起こらない限り延伸シートの性能は保持された。

UHMW-PMMA プレス延伸シートを歯車状に切削加工して微小歯車をつくり、その歯車を加熱して均一に収縮させて超微小歯車を得ることができた（日本機械学会論文集, 57(538), C, 342(1991)）。UHMW-PMMA プレス延伸シートを PMMAのガラス転移温度以上に加熱したフレネルレンズ金型で加熱圧縮し、圧縮したまま冷却してフレネルレンズ状に成形すると、加熱時に収縮が発生し



ないため、成形品の配向度は全く低下せず、強靱なフレネルレンズが得られた。

更に UHMW-PMMA プレス延伸シートは加熱しても収縮しない限り、応力緩和を起こさない。このことは 150°C で O R S (Orientation Release Stress) を測定すると、1 時間後でも O R S 値は低下しないことから確認した。

#### 4.3.4 曲面状延伸シートの成形

潤滑樹脂フィルムで真空包装した厚肉 Preform を用い、Fig. 4-17 に示す金型温度一定法により球面状のプレス延伸 UHMW-PMMA シートの成形が良好に実施できた。

曲面状 2 軸延伸シートを成形することは一般の引っ張り延伸法では困難であり、また 2 軸延伸シートを後加工で曲面状に 2 次加工することもかなり難しい。曲面状 2 軸延伸シートの成形はプレス延伸法の特長の一つである。この成形法では角部の曲率が大きい箱型形状の成形品も成形できた。

#### 4.3.5 結論

UHMW-PMMA Preform をエアギャップ法と積層プレス法を用いてプレス延伸を行った。UHMW-PMMA プレス延伸シートは均一な 2 軸延伸がなされており、外観良好であり、耐衝撃性と耐溶剤性に著しく優れていた。この耐衝撃性と耐溶剤性の向上は PMMA の分子量に大きく関係し、この両性能の向上は超高分子量重合体が 2 軸延伸されてはじめて達成された。

曲面状 2 軸延伸シートが金型温度一定法で良好に成形できた。

Low pressure heating press (Spherical surface mold)      High pressure orientation press (Flat surface mold)

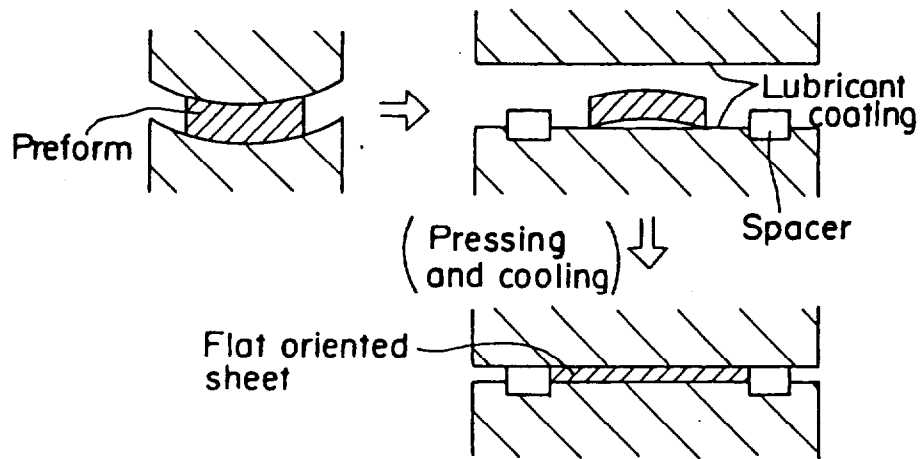


Fig.4-22 Press orientation of PTFE with fixed temperature process.

## 4.4 ポリテトラフルオロエチレンのプレス延伸成形

UHMW-Polymerとして重量平均分子量が数千万の UHMW-PTFEを用い、プレス延伸法により2軸延伸シートの成形を行い、そのプレス成形法の開発と該シートの性能について研究した(特公平 4-2408, 特公平 4-58839, 特公平 5-6495, USP 4824898, USP 4820787)。

### 4.4.1 プレス延伸成形

#### 4.4.1.1 実験に用いた各種材料

##### a. 延伸する PTFE厚肉原板(PTFE-Preformと略称)

日本バルカー(株)製、バルフロン#7000、比重 2.16 (UHMW-PTFE)

##### b. ガラス繊維配合PTFEフィルム (GF配合 PTFEフィルムと略称)

日本バルカー(株)製、バルフロン切削テープ#7900-2N0 (GF 20重量%配合 PTFE、厚さ 0.3 mm)

##### c. 潤滑剤 : 信越シリコーン KF965(10000cs)

##### d. プレス

延伸用高圧プレス: プレス力が 1000トンと 2500トンの2種のプレス

予備加熱用低圧プレス: プレス力が 100トンのプレス

#### 4.4.1.2 プレス延伸法

既に報告した各種プレス延伸法の中の金型温度一定法を使用した。金型温度一定法の成形工程を Fig. 4-22 に示した。Fig. 4-22 において、装置は球面状表面金型を有する予備加熱用低圧プレスと、平面状表面金型を有するプレス延伸用高圧プレスの2台からなる。プレス延伸用金型表面に潤滑剤を塗布する。300°Cに加熱した予備加熱用低圧プレスで Preformを 300°Cの球面状に予熱し、次いで一定温度(80°Cあるいは 240°C)に加熱した延伸用高圧プレス金型で球面状予熱 Preformをプレス延伸した。予熱 Preformはプレス延伸する直前までその予熱温度に保持されていることが重要である。そのため、Preformは予熱する時に曲面状にして予熱し、それを延伸用プレス金型に乗せた時に、その四辺の角部のみが高圧プレス金型面と点接触し、プレス延伸時

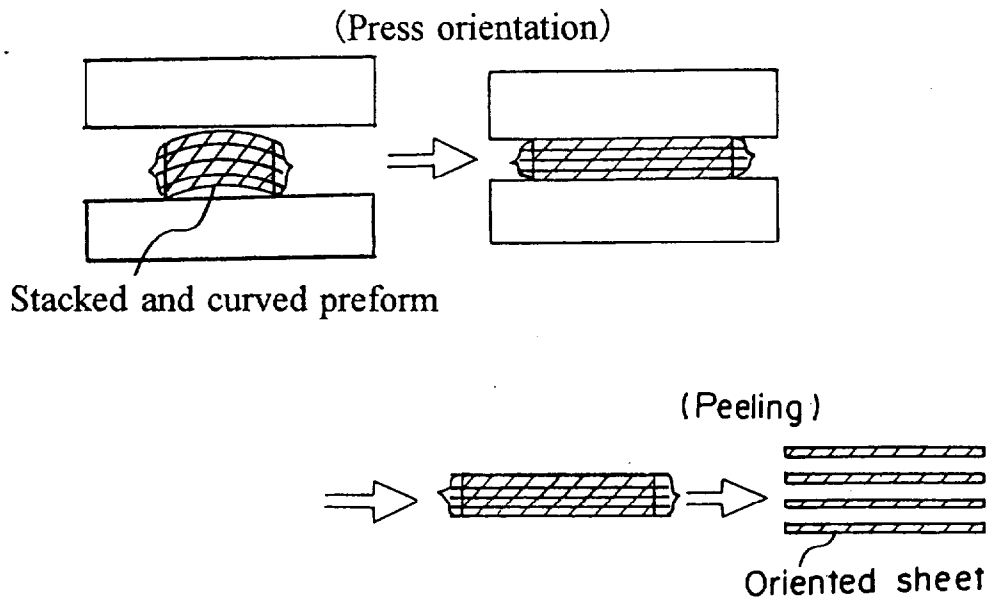


Fig.4-23 Press orientation of PTFE with stacked Preform configuration.

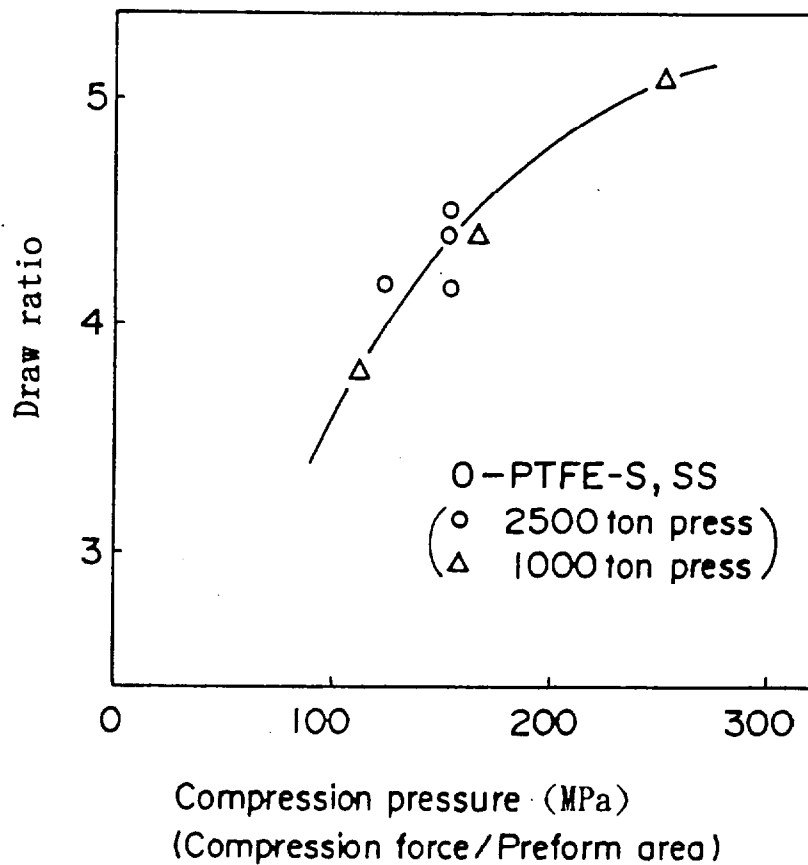


Fig.4-24 Compression pressure vs draw ratio curve.



に初めて面接触させた。

Preformは Fig. 4-2 3 に示す様に、4~40枚の Preformを積層し、各 Preformの界面には GF配合 PTFEフィルムを挟み、更に全体を 0.15mm厚の PTFEフィルムで真空包装し、合計厚みを30~40mmの厚肉 Preformとした。PTFEは非接着性であり、積層された PTFEは延伸時に相互に密着しない。逆にプレス延伸時に相互に滑り易く、この滑りを無くすために表面が微細凹凸状の GF配合 PTFEフィルムを各 Preformの間に介在させ、この GF配合PTFEフィルム表面の微細凹凸が Preform相互の滑りを止め、プレス延伸時の積層を安定に保った。

真空包装は積層 Preformの間に空気がトラップされるのを排除して延伸シートの外観を良好にすることと、潤滑剤を延伸シートに付着させないためである。PTFEは十分に潤滑性が良く、潤滑樹脂フィルムの働きもした。

予備加熱用低圧プレスで 10MPaの圧力で Preformを予熱し、プレス延伸用高圧プレスで高圧力で圧縮延伸した。圧縮圧力と延伸倍率の関係を測定して Fig. 4-2 4 に示した。

プレス延伸金型の温度は 80°Cと 240°Cの 2種類でプレス延伸した。2種の金型の温度と2種の延伸倍率の組み合わせで成形し、Table 4-6 に示す4種のグレード、すなわち O-PTFE-S、O-PTFE-SS、O-PTFE-H、O-PTFE-HHとした。プレス延伸金型内で延伸して約 10分間圧縮を続け、冷却した PTFEを金型外に取り出した。金型外に取出した延伸シートは一部分収縮を起こし、Table 4-6 に示す各延伸倍率のシートを得た。金型温度が高いH及びHHグレードは金型から取り出した時に大きく収縮した。

Table 4-6 Grades of press oriented PTFE sheet

Oriented PTFE sheet			Press orientation condition	
Grade	Draw ratio	Heat resistant properties	Temperature of high-pressure mold	Draw ratio within high-pressure mold
O-PTFE-S	3.5	Begin to shrink at 80 °C	80 °C	3.7
O-PTFE-SS	4.5			4.5
O-PTFE-H	3.5	Begin to shrink at 200 °C	240 °C	6
O-PTFE-HH	4.2			6

Table 4-7 Typical properties of press oriented PTFE sheet.

Properties	Test method	Unit	0-PTFE						Non-oriented PTFE	
			S	S S	H	HH	PTFE(Pure)#1	PTFE(GF-filled)#2		
Specific gravity	ASTM D792	-	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	
Hardness	Durometer	Shore	D56	D56	D56	D56	D56	D56	D56	
Tensile strength	JIS K6888	MPa	51	57	51	56	32	19		
Tensile elongation	JIS K6888	%	220	170	220	180	340	360		
Permanent Compression set (Compression creep)	200°C, 13MPa, 100h	%	7	5	16	12	47	24		
	200°C, 21MPa, 1h	%	9	6	20	14	51	18		
	200°C, 50MPa, 1h	%	28	15	32	18	70	40		
Izod impact strength(Notched)	ASTM D256	23°C	200	250	300	340	120	-		
		-196°C	120	140	190	200	60	-		
Heat shrinkage	30°C, 20h	%	0.5	0.5	0	0	0	0		
	200°C, 10h	%	9	12	0	0	0	0		

#1 : Nippon Valqua Industries, Ltd. #7000

#2 : Nippon Valqua Industries, Ltd. #7020

## 4.4.2 実験結果及び考察

### 4.4.2.1 2軸延伸 PTFEシート的一般物性

4種のプレス延伸 PTFEシート的一般物性を未延伸 PTFEと対比して Table 4-7 に示した。PTFEと GFは比重がほぼ同一である。プレス延伸 PTFEシートは比重が 2.1の高密度である。0-PTFE-Hと 0-PTFE-HHは耐熱性に優れ、200°Cまで収縮を起こさず、0-PTFE-Sと 0-PTFE-SSは 80°Cを越えると収縮を起こした。

プレス延伸 PTFEシートは引張破断強さ、耐圧縮クリープ性、アイゾット衝撃強さに優れていた。次に個々の性能について述べる。

Hグレード及びHHグレードはプレス延伸する金型温度が 240°Cであり、従ってプレス延伸後に金型より取り出したシートはその時に 240°Cで収縮する量だけ収縮していた。

一方Sグレード及びSSグレードは金型温度が 80°Cでプレス延伸しており、80°Cで収縮する量だけしか収縮していない。従って 80°Cを越えると収縮を開始した。この収縮力が後述するガスケットとしてのシール性能に大きく影響し、S及びSSグレードの高温シール性能は著しく優れていた。

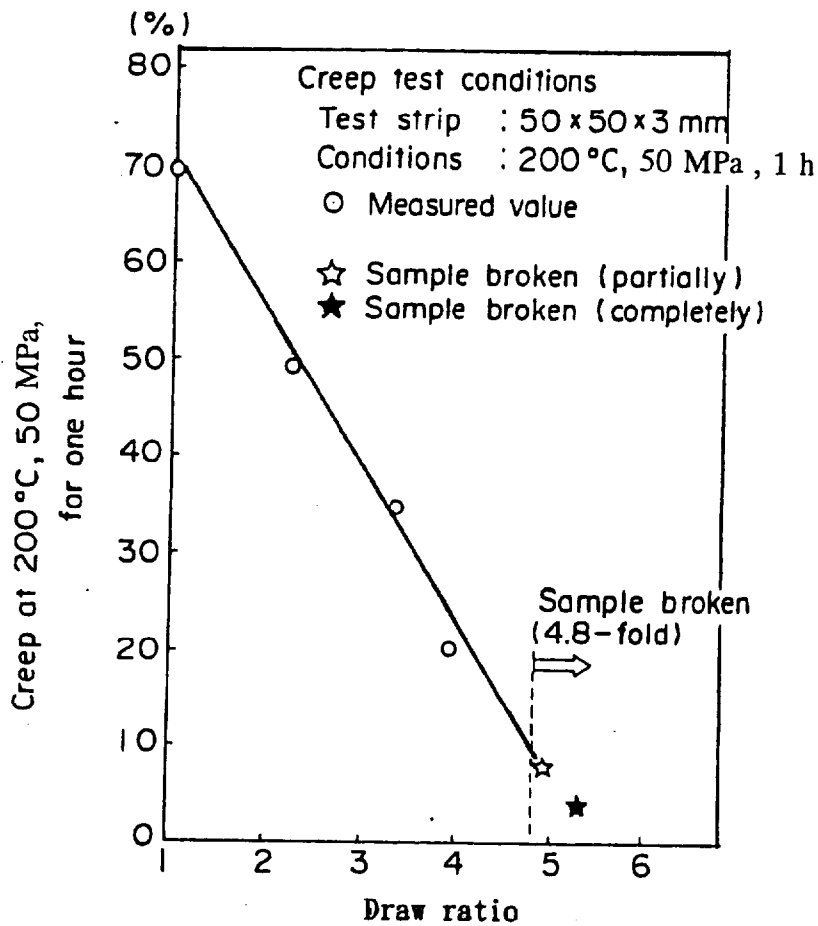


Fig.4-25 Influence of area draw ratio on creep.

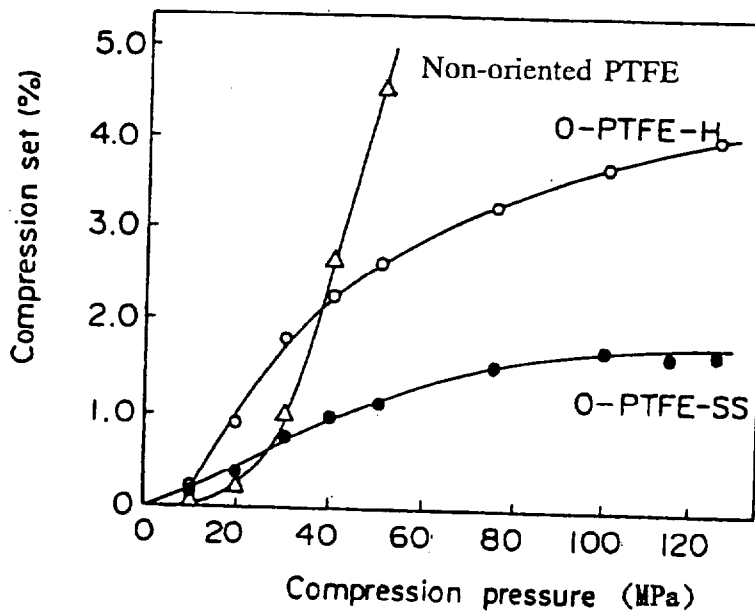


Fig.4-26 Relation between compression pressure and compression set.

Sample size : 100mm x 100mm x 2mm  
 Testing method: Set the sample between polished sheet, load compression pressure for 1 h, unload the compression pressure, measure compression set.

## ・耐圧縮性

0-PTFE-S又は 0-PTFE-SSの延伸条件で延伸倍率を変えて成形し、200°C、50MPa、1時間の圧縮クリープ量（面積比）と延伸倍率（面積比）の関係を測定してFig. 4-25に示した。延伸倍率が大きい程クリープ量は減少し、耐圧縮クリープ性は向上した。耐圧縮クリープ量が小さいことがガスケット等のシール性能を向上させた。

Fig. 4-26にプレス延伸 PTFEシートの圧縮圧力と圧縮永久歪み（Compression set）の関係を示した。延伸倍率の大きい 0-PTFE-SSの圧縮力永久歪みは極めて小さく、耐圧縮性に優れていた。

Fig. 4-27はプレス延伸 PTFEシートと無延伸 PTFEシートの圧縮回復曲線を示した。延伸シートは回復力が強く、特に 0-PTFE-SSは回復力が強い。

プレス延伸 PTFEシートをガスケット状に削り出してシール材としての性能を評価する室温シール試験の結果をFig. 4-28に示した（シール試験は日本バルカー（株）、シール研究所に依頼した）。シール試験法はガスケット状の試料を容器のフランジに装着し、容器の各窒素内圧段階でフランジを締め付け、漏れ開始圧力（シールできる最低圧力）を求める方法である。内圧負荷時間は15分である。プレス延伸 PTFEシートは無延伸 PTFEシートに比較して優れたシール特性を示した。特に 0-PTFE-SSは優れたシール性を示した。

PTFEは耐化学薬品性に優れているため、化学薬品等の容器、反応器、パイプ等のシール材に多く使用されているが、無延伸 PTFEはクリープしやすいために従来頻繁に増し締めを必要としてきた。プレス延伸 PTFEシートは耐クリープ性に優れ、ガスケット等のシール材に好適である。特に 0-PTFE-SSあるいは

0-PTFE-Sは 80°Cを越えると収縮して厚肉になろうとするため、80°C以上ではセルフシーリング機能を有していた。

本論文の延伸 PTFEシートは超高分子量体であり、収縮しなければ高温にしても応力緩和は起こらない。このことからシール性は時間によって低下することはない。この 0-PTFE-SSで製作したガスケットを旭化成工業（株）の化学プラントに装着して、1年間のテストをおこなったが増し締めを必要とせず、極めて優れたシール性能を示した。

Sample size :  $159 \phi \times 115 \phi \times 2 t$  mm

23 °C

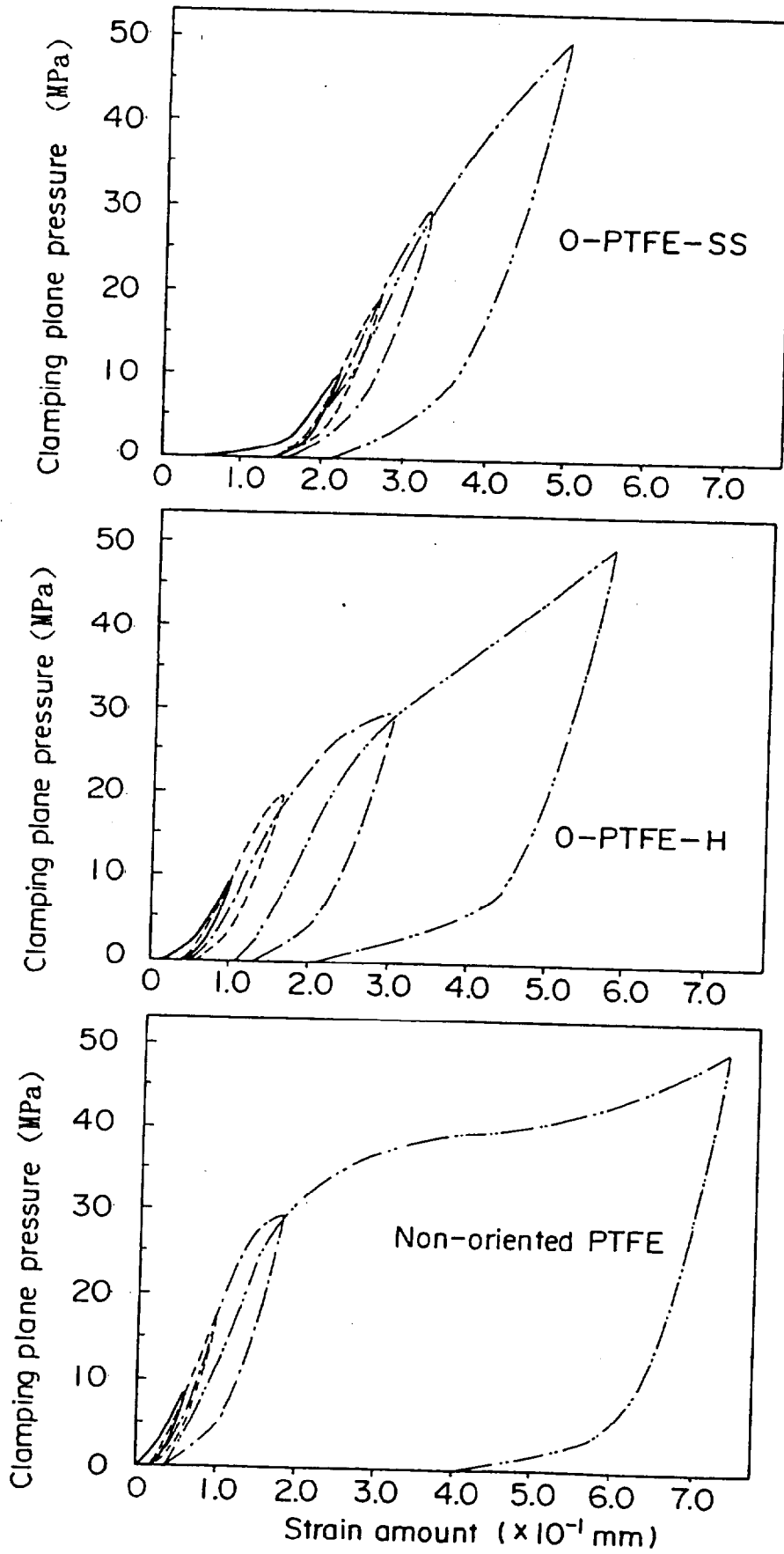


Fig.4-27 Compressive recovery test.

Sample size : 159  $\phi$   $\times$  115  $\phi$   $\times$  2 t mm

23  $^{\circ}$ C

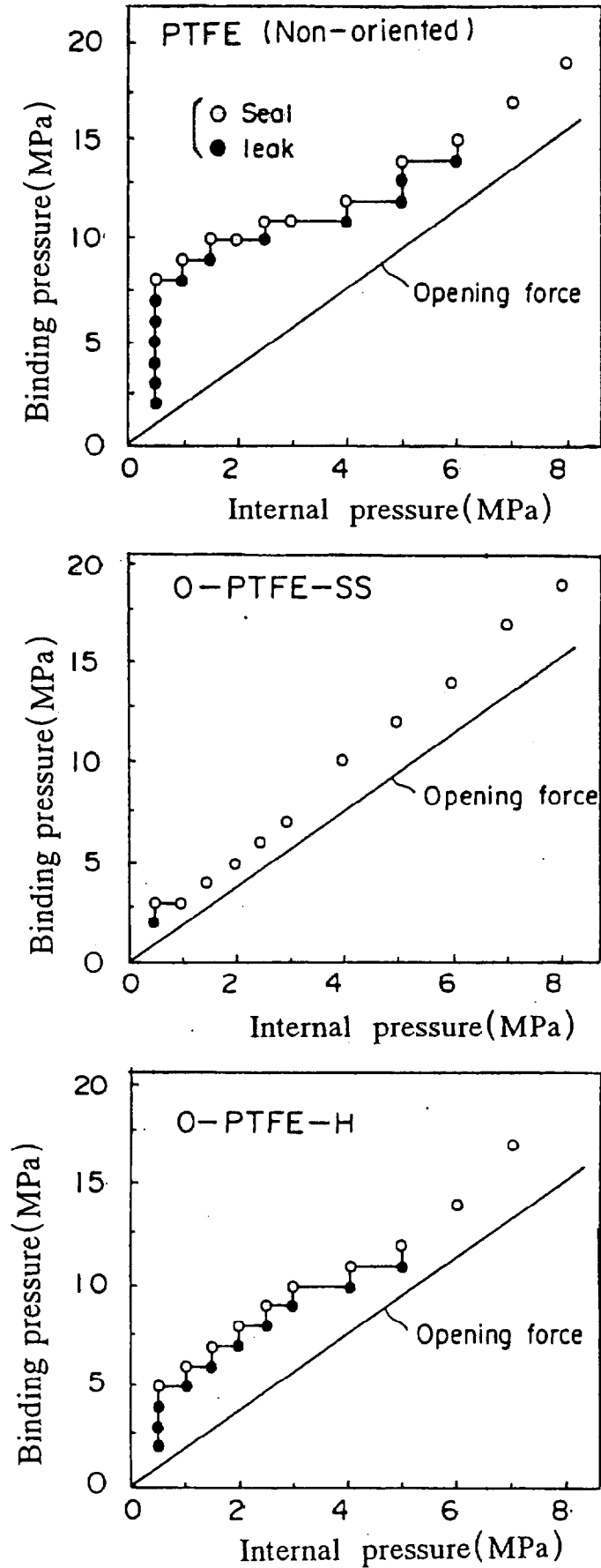


Fig.4-28 Sealing properties at room temperature.

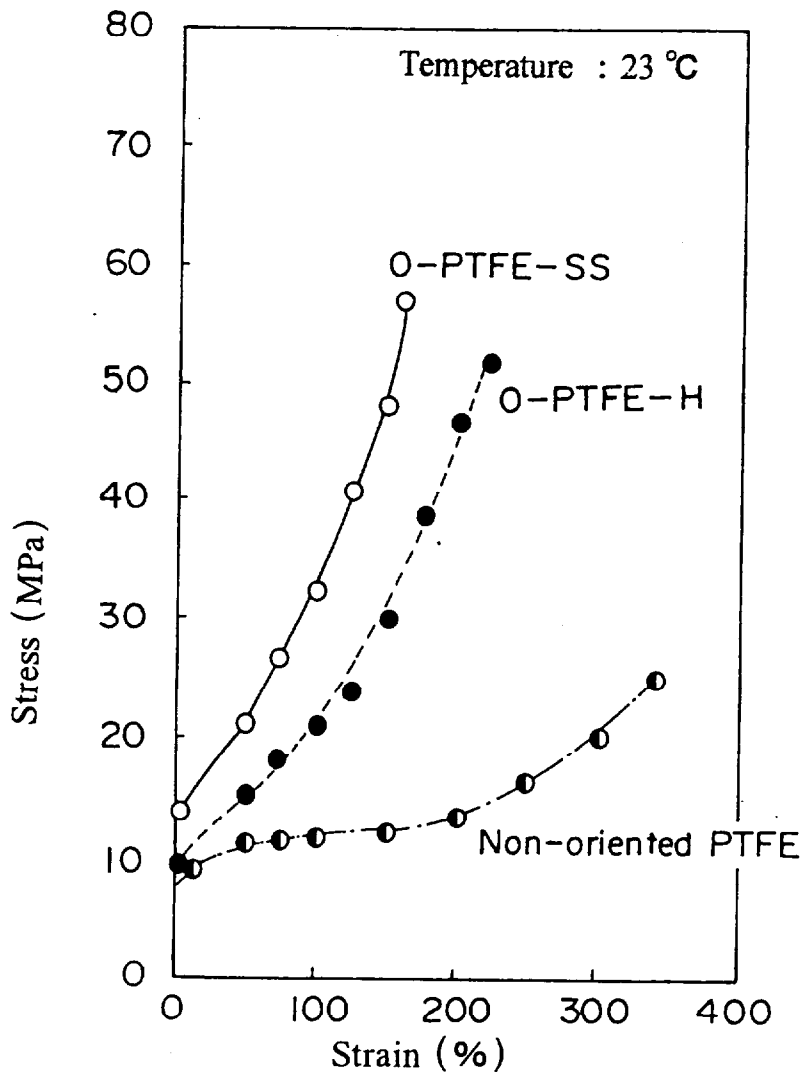


Fig.4-29 Tensile stress — strain curve.



・引張り特性

Fig. 4-29はプレス延伸 PTFEシートの引っ張り試験時の応力-歪み曲線を示した。プレス延伸シートの引張り弾性率は著しく大きくなった。

Fig. 4-30はプレス延伸 PTFEシートの延伸倍率と引張り強度、引張り伸びの関係を示した。延伸倍率が増大すると弾性率が增大し、破断伸びは低下した。

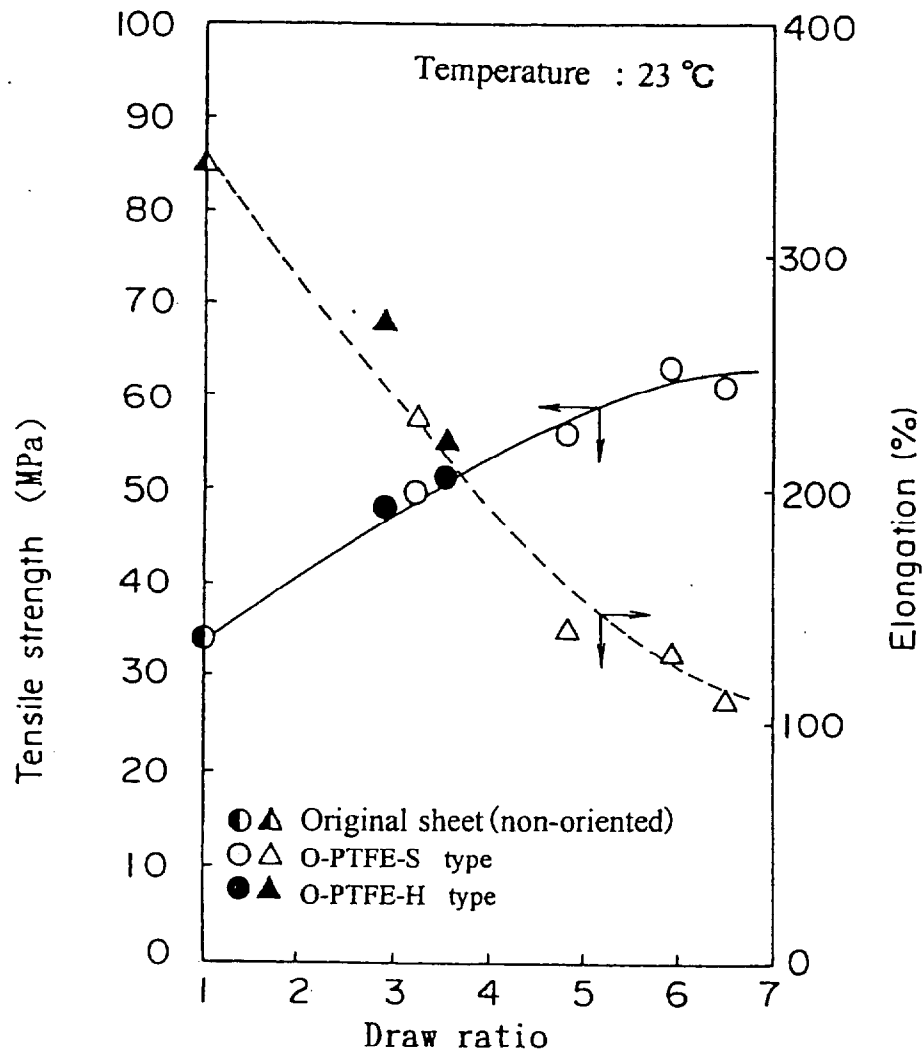


Fig.4-30 Influence of area draw ratio on tensile strength and elongation.

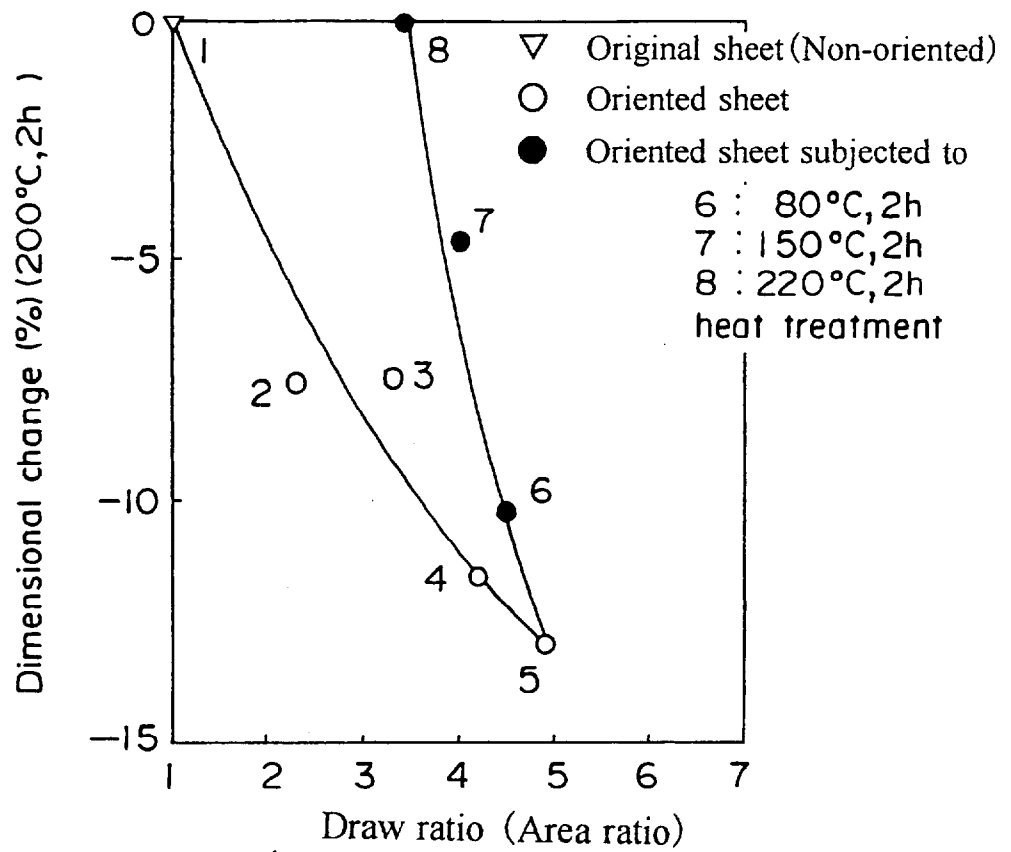


Fig.4-31 Dimensional changes before and after heat treatment.

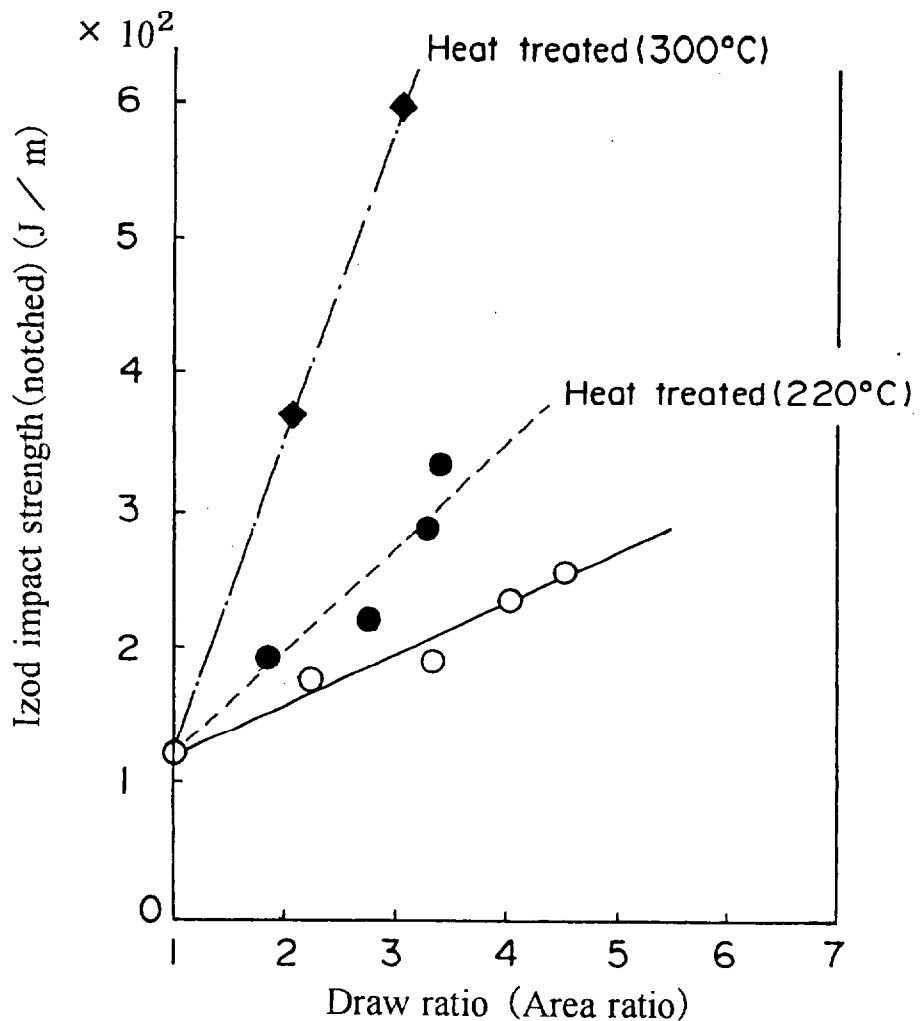


Fig.4-32 Influence of draw ratio on Izod impact strength.

#### ・熱処理効果

プレス延伸シートには熱処理により大幅な性能変化がみられた。

Fig. 4-3 1に各シートを 200°C、2時間加熱した時の寸法変化（収縮％）を示した。すなわち、Sグレードのプレス延伸条件で延伸した各延伸倍率の延伸シートの寸法変化と、Sグレードの 5倍延伸シートを各種温度で熱処理した後のシートの寸法変化を示した。

Fig. 4-3 2は熱処理有り と熱処理無しのプレス延伸 PTFEシートのノッチ付きアイゾット衝撃強度と延伸倍率の関係を示した。熱処理によりアイゾット衝撃強度は大幅に増大した。無延伸シートのアイゾット衝撃強度が 120 J/mであるのに対して、4.5倍延伸シートでは 250 J/m になり、更にそれを 300°Cで熱処理すると 600 J/m にまで増大した。

次頁に示す電子顕微鏡観察から明らかな様に、PTFEはプレス延伸、更にその後の熱処理により結晶構造が変化し、耐衝撃強度が大幅に向上したと推定される。

PTFE (Non oriented)

O-PTFE-SS

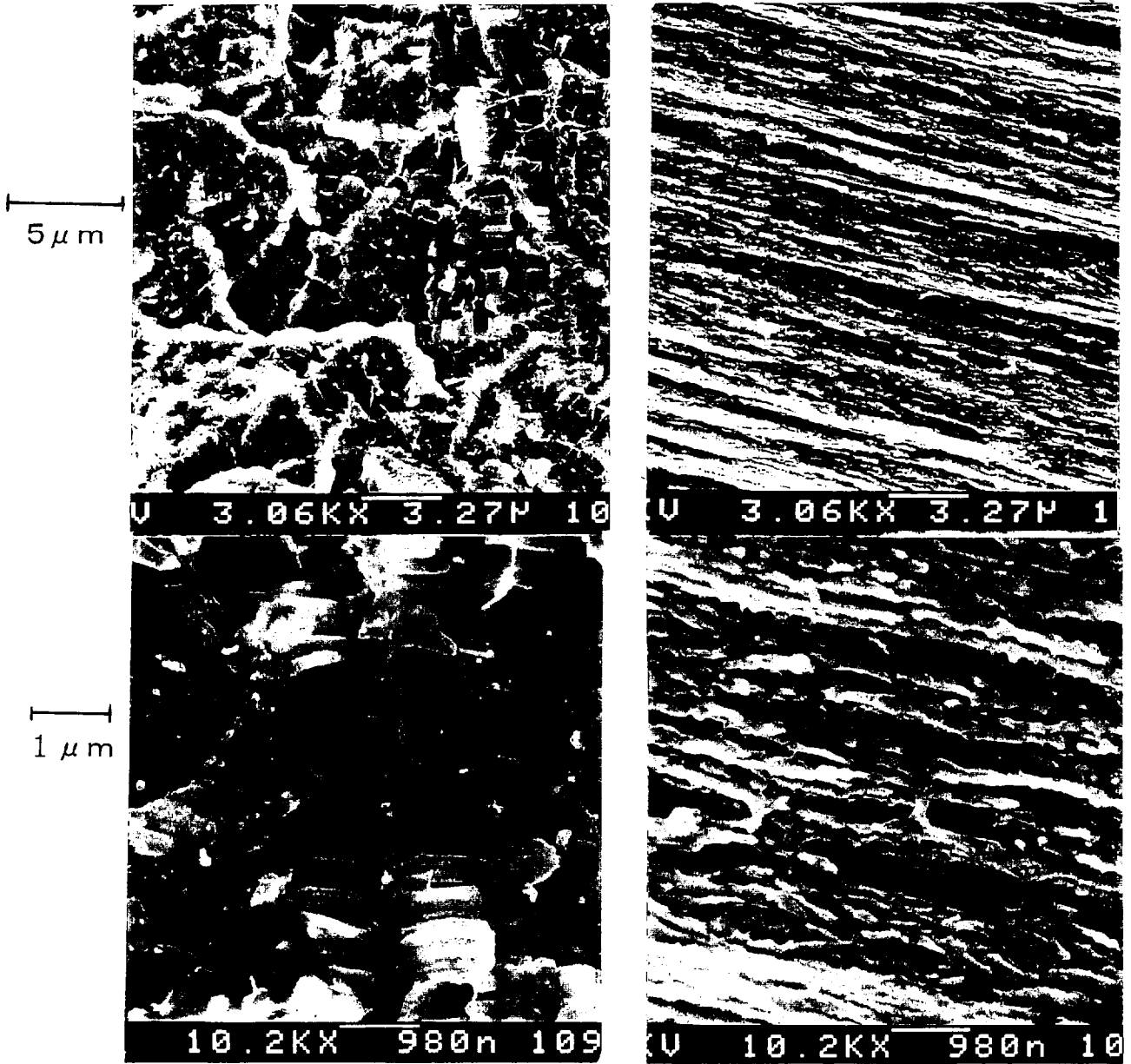


Fig.4-33 SEM photographs of PTFE.

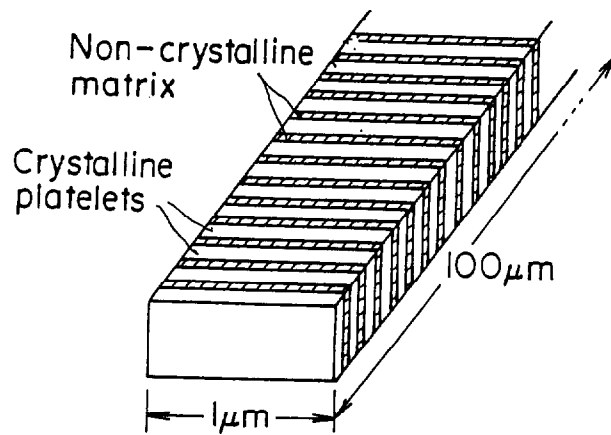


Fig.4-34 Microstructure of free-baked PTFE<sup>17)</sup>

・走査電子顕微鏡観察

Fig. 4-3 3に液体窒素で冷却した試料の破断面の走査電子顕微鏡写真を示した。

Speerschneiderは PTFEの構造について報告している<sup>17)</sup>。すなわち、フリーベッキング PTFE(無延伸 PTFE)は Fig. 4-3 4に示す様に 0.1~1 $\mu$ mの幅を有する長い帯(Band)とその帯に直角の方向に並んだ縞(Striation)からなり、PTFE分子は縞に平行に配列した特異なマイクロ構造を有する。これを1軸に延伸すると、Fig. 4. 3 5に示す様な変形が起こり、主に非晶部で変形していると報告している。

プレス延伸 PTFEシートの電子顕微鏡観察の結果、プレス延伸シートは Fig. 4-3 3に示す様に Band構造が完全になくなっていった。プレス延伸後も結晶化度の変化はなかった。プレス延伸シートを融点以上に加熱すると元のBand構造に戻るが、融点以下で加熱すると収縮が起こり配向は戻るが、Band構造には戻らなかった。プレス延伸により非晶部の変形が極端に起こり、結晶 Plateletがばらばらになったと推定される。

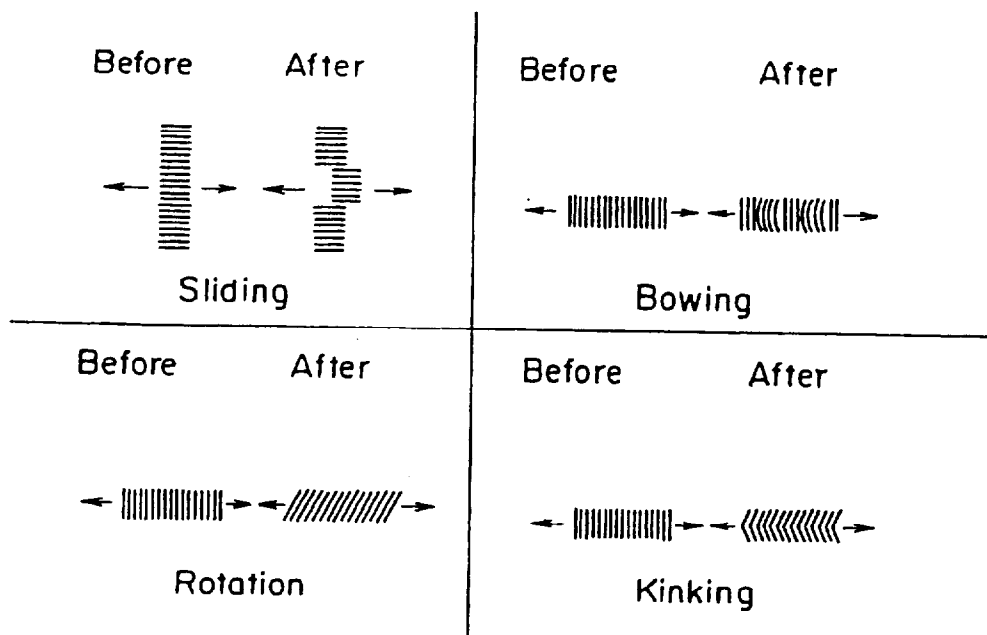


Fig.4-35 Polymeric arrays in PTFE sheets before and after monoaxial stretching.<sup>17)</sup>

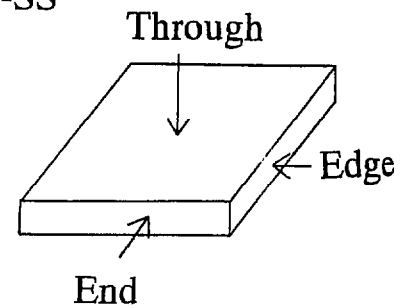
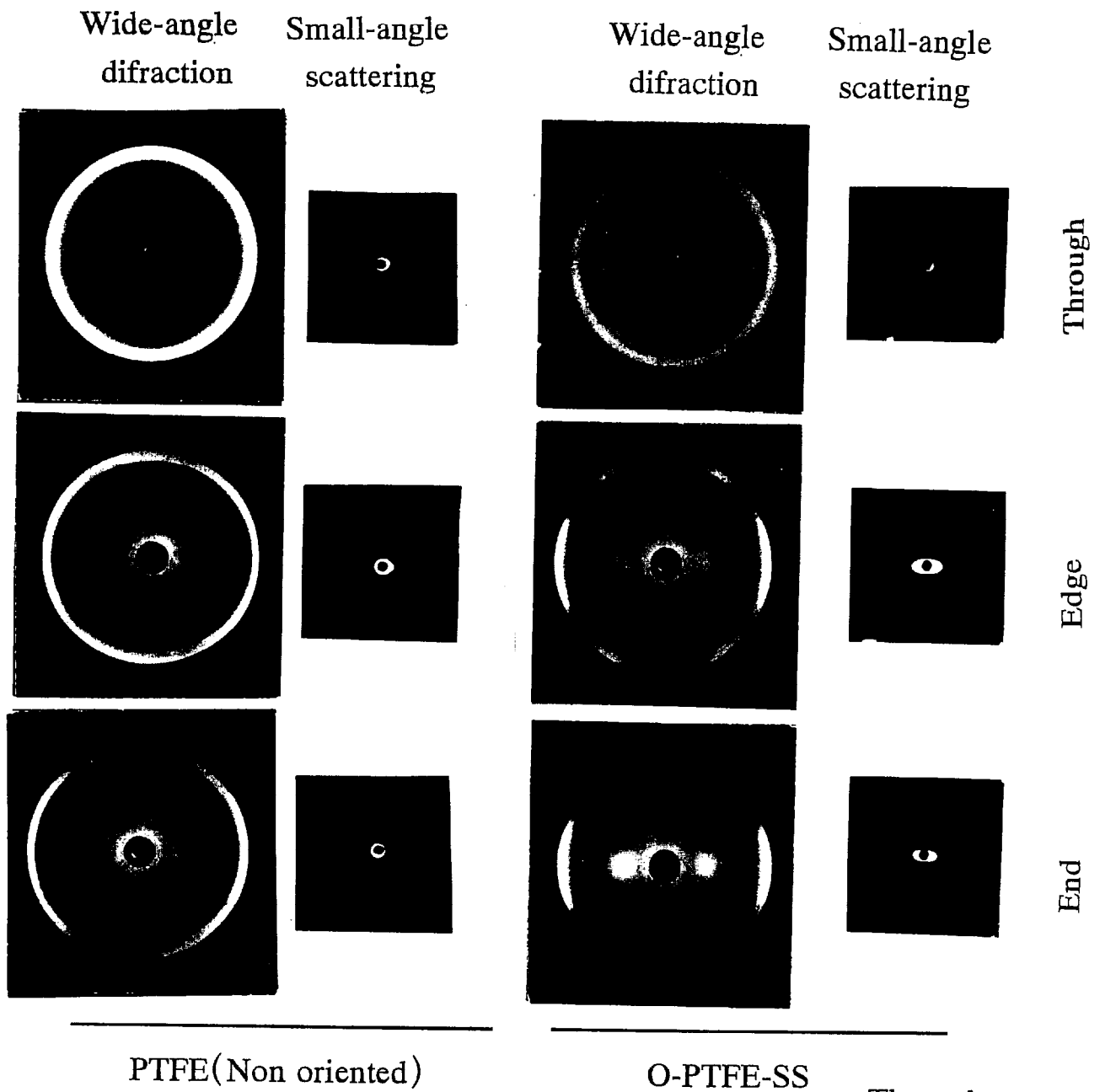


Fig.4-36 Photographs of X-ray observation of PTFE

#### ・ X線広角回折及びX線小角散乱解析

プレス延伸 PTFEシートのX線広角回折とX線小角散乱解析の写真を Fig. 4-3 6 に示した。延伸シートは Fig. 4-3 6 の End方向と Edge方向で形成される面に2軸延伸されていた。

Through方向のX線広角回折から、プレス延伸 PTFEは分子鎖がシート面内で無秩序に存在しており、極めて異方性の少ない状態となっている。一方、Edge方向及び End方向の広角X線回折から、分子鎖がシート表面に対して平行な方向に強く配向している。また配向軸に対して+60度及び-60度傾いた方向にも弱く配向していた。

X線小角散乱解析より、シートの Through方向ではボイドは観察されないが、Edge方向及び End方向では面方向に配向したボイドの存在が観察された。

### 4.4.3 結論

超高分子量 PTFEをプレス延伸法で2軸延伸し、比重が 2.1の緻密な2軸延伸シートを得た。この2軸延伸シートは、

- ・ プレス延伸により弾性率が增大し、伸度は低下した。
- ・ 圧縮永久歪みが極めて小さく、耐圧縮力に優れる。ガスケット状にしたシール試験の結果では、優れたシール特性を示した。
- ・ 熱処理により、アイゾット衝撃強度は著しく増大した。
- ・ 電子顕微鏡観察では、プレス延伸により PTFE特有のバンド構造は消失していた。延伸後も結晶化度は変化なく、プレス延伸により非晶部の変形が極端に起こり、結晶 Plateletがバラバラになったと推定される。





## 〈 参考文献 〉

- 1) Fortin Plastics Inc. : USP 3,260,780, USP 3,562,383
- 2) Dow Chemical Co. : USP 3,739,052, USP 3,947,204, USP 3,995,763
- 3) Roehm GmbH : USP 4,235,834, 特公昭 57-30654
- 4) Vieveg,R.,and Essel,F.: *Polymethacrylate*(1989),Karl Hanser Verlag
- 5) White,J.L.,Szydlowski,W.,Weissert,F.C.,Nakajima,N.,and Min,K. : *Rubber Chem.Technol.*,60,945(1987)
- 6) MIL-P-25690A 等
- 7) 羽田次夫,高橋重三,野村春治,黒川正隆 : 高分子論文集,40,467(1983)
- 8) Hashida,S.,Hirakawa,S.,Namio,H.:*J.Applied Polymer Sci.*,32,5685 (1986)
- 9) W.L.Gore & Associates Inc. : 特公昭 51-18991
- 10) 奥山裕司,金元哲夫 : *Polymer Preprints,Japan*,41(11),4502(1992)
- 11) Okuyama,H.,Kanamoto,T.,Porter,R.S. : *J.Mater.Sci.*,29,6485(1994)
- 12) Okuyama,H.,Kanamoto,T.,Porter,R.S.: *SPE ANTEC' 95*,1809(1995)
- 13) 伊藤公正編 : プラスチックデータハンドブック(1980),195, 工業調査会
- 14) Nishijima,Y.,Onogi,Y.,and Asai,T.: *J.Poly.Sci.*,C15,237 (1966)
- 15) 西島 安則 : 高分子, 15,868(1966)
- 16) Ladbury,J.W. : *The Plastics Institute Transactions & Journal*, 28(77),184(1960)
- 17) Speerschneider,C.J.:*J.Applied Physics*,33,1871(1962)

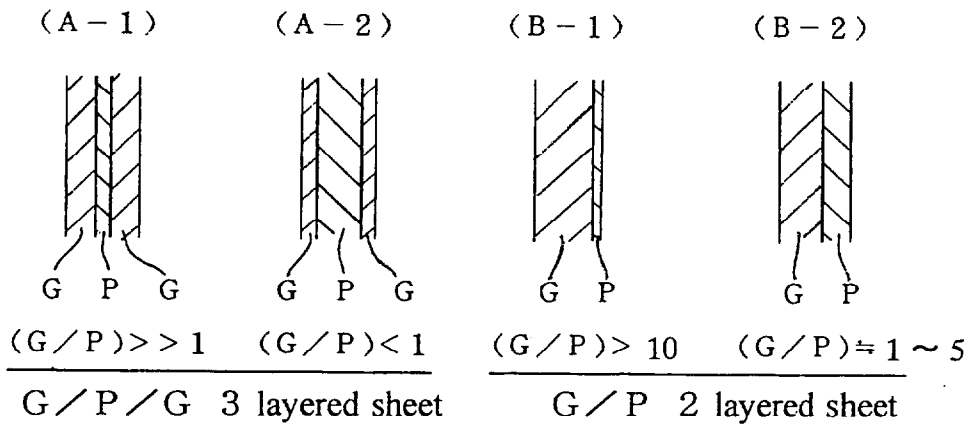


Fig. 5 - 1 Glass / Plastic laminates.

## 第5章 ガラス／プラスチック系2層シートの成形

### 5.1 序

PMMAやポリカーボネート（以後PCと略称）等の硬質透明プラスチックはガラスに比較して軽量で耐衝撃性に優れ、安全グレージング材として使用されている。しかし、これらPMMAやPCはガラスに比較して硬さ、剛性、耐薬品性等に劣る。ラミネートにより双方の優れた特性を引き出す試みはこれまでも多く行われてきた。ガラス／プラスチック系積層シートは大別してFig. 5-1に示す2種がある。

- ・ガラス／プラスチック／ガラス系3層シート（G／／Gシートと略称）
- ・ガラス／プラスチック系2層シート（G／Pシートと略称）

G／／Gシートとしては、ポリビニルブチラル（以後PVBと略称）を中間膜とした合わせガラス（Fig. 5-1、A-1）が車両用安全ガラスとして広く使用され、中間膜としてPVBは既に60年もの長きにわたって使用されている<sup>1)</sup>。

G／Pシートについても多くの試みが行われている<sup>2)~27)</sup>。この場合ガラス層の厚みに対してプラスチック層が極めて薄肉（フィルム）の場合（Fig. 5-1、B-1）と、プラスチック層が比較的厚肉（シート）の場合（Fig. 5-1、B-2）がある。プラスチック層が極めて薄肉のG／Pシートはガラスに薄肉フィルムを貼り付け、ガラス破損時の飛散防止や、紫外線カット等の目的に広く使用されている。また自動車ウインドシールドのLacerationの観点からの報告<sup>28)</sup>も行われている。

本研究はプラスチック層が比較的厚肉のG／Pシートを研究した結果である。（以後本報告では単にG／Pシートと云う場合には、プラスチック層が比較的厚肉で、且つ中間に接着層を有するG／Pシート、一般にはG／PVB／Pシートを示す）。本報告ではG／Pシートのプラスチック層（P層）として、透明で、硬度、剛性、強靱性に優れた、2軸延伸PMMAシート（プレス延伸シート）とPCシートを主に使用した。



ガラス層とプラスチック層の接着方法には、大別して次の方法がある。

- ・ 室温で接着―――・ 室温接着性ポリマーで接着
  - ・ モノマーを室温で重合させて接着
- ・ 加熱して接着―――・ 接着性ポリマーシートを加熱、加圧して接着

本報告では後者の加熱接着法を使用した。加熱接着法についても既に多くの報告があり<sup>6), 7), 13), 15), 24)</sup>、加熱接着ポリマーとしてPVBやアイオノマーが使用されている。PVBは極めて強靱で、安全グレージング材の中間膜に使用するにはPVBが最適であり、本論文でもPVBを主に使用した。従って、本論文で単にG/Pシートと云う場合には、PVBを中間膜として使用している。

ガラスとプラスチックは熱膨張係数が異なるため、接着時や使用時の温度変化により残留応力、反り、接着不良等の問題が発生し、それを防ぐことが必要である。

PVBを中間膜とした合わせガラスの耐衝撃性については多くの報告があり、その接着強度が耐衝撃性に大きく影響する<sup>29)</sup>。合わせガラスの耐衝撃破壊挙動シミュレーションについては尾田等の報告<sup>30)</sup>がある。

本研究はG/Pシートの接着法を開発し、成形した該シートの耐衝撃特性を測定し、安全グレージング材としての可能性を研究した結果である。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 実験に使用した材料

- ・ ガラス(Gと略称)：一般ソーダガラス
- ・ PMMA：旭化成工業(株)製の超高分子量PMMAシート  
「デラグラスK」
- ・ 二軸延伸PMMA(OPMMAと略称、図中に示す層構成表示では単にPと略称)：第4章 4.3項に述べたプレス延伸法でPMMAを面積比5倍に2軸延伸したシート
- ・ PC：筒中プラスチック工業(株)製「サンロイドポリカエース」
- ・ 二軸延伸PC(OPCと略称)：プレス延伸法で面積比5倍に二軸延伸

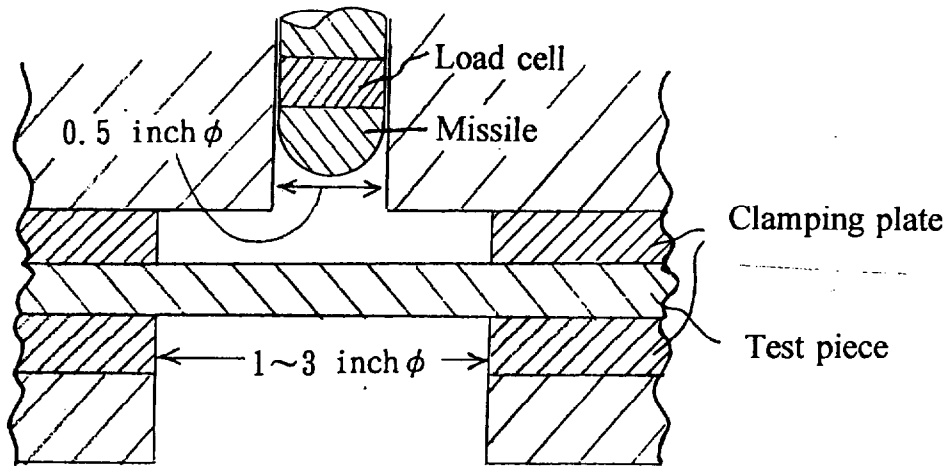


Fig. 5 - 2 Measuring apparatus of dart impact test.

したシート

- ・ ゴム強化PMMA（SRと略称）：旭化成工業(株)製ゴム強化PMMAシート「デラグラスSR」
- ・ 二軸延伸ゴム強化PMMA（OSRと略称）：SRをプレス延伸法で面積比5倍に二軸延伸したシート
- ・ PVB：積水化学工業（株）製PVBフィルム「エスレックフィルムHI」、0.38 mm厚/枚。本報告では2枚重ねで使用することを標準とし、単なるPVBは2枚重ねの0.76mm厚を示す。
- ・ 変性EVA：武田薬品工業（株）製 変性EVA「デュミラン」、0.25 mm厚/枚。本報告では2枚重ねの0.5 mm厚で使用した。

### 5.2.2 G/Pシートの製法

ガラス、中間膜、プラスチックの順に、中間膜を中央にして重ね合わせてフィルムで真空包装し、それをオートクレーブに入れて加熱圧着した。

### 5.2.3 G//Gシートの製法

ガラスとガラスの間にPVBをはさみ、G/Pシートと同様に製作した。

### 5.2.4 G/Pシートの接着力の測定

G/Pシートにプラスチック側からナイフで傷をいれて25 mm幅に切り、プラスチック及び/又は中間膜を引張り速度50 mm/分で直角方向に引っ張り、接着力を測定した。

### 5.2.5 G/Pシートの温度による曲率変化

成形した400 mm×400 mmサイズのG/Pシートを-40℃~50℃の範囲で変化させて、その曲率変化をRゲージで測定した。

### 5.2.6 耐衝撃性の測定

約90 mm×90 mmサイズのシートの落錘衝撃時の破壊特性、エネルギー吸収特性をRheometrics社製Drop Weight Impact Tester RDT-5000を用いて測定

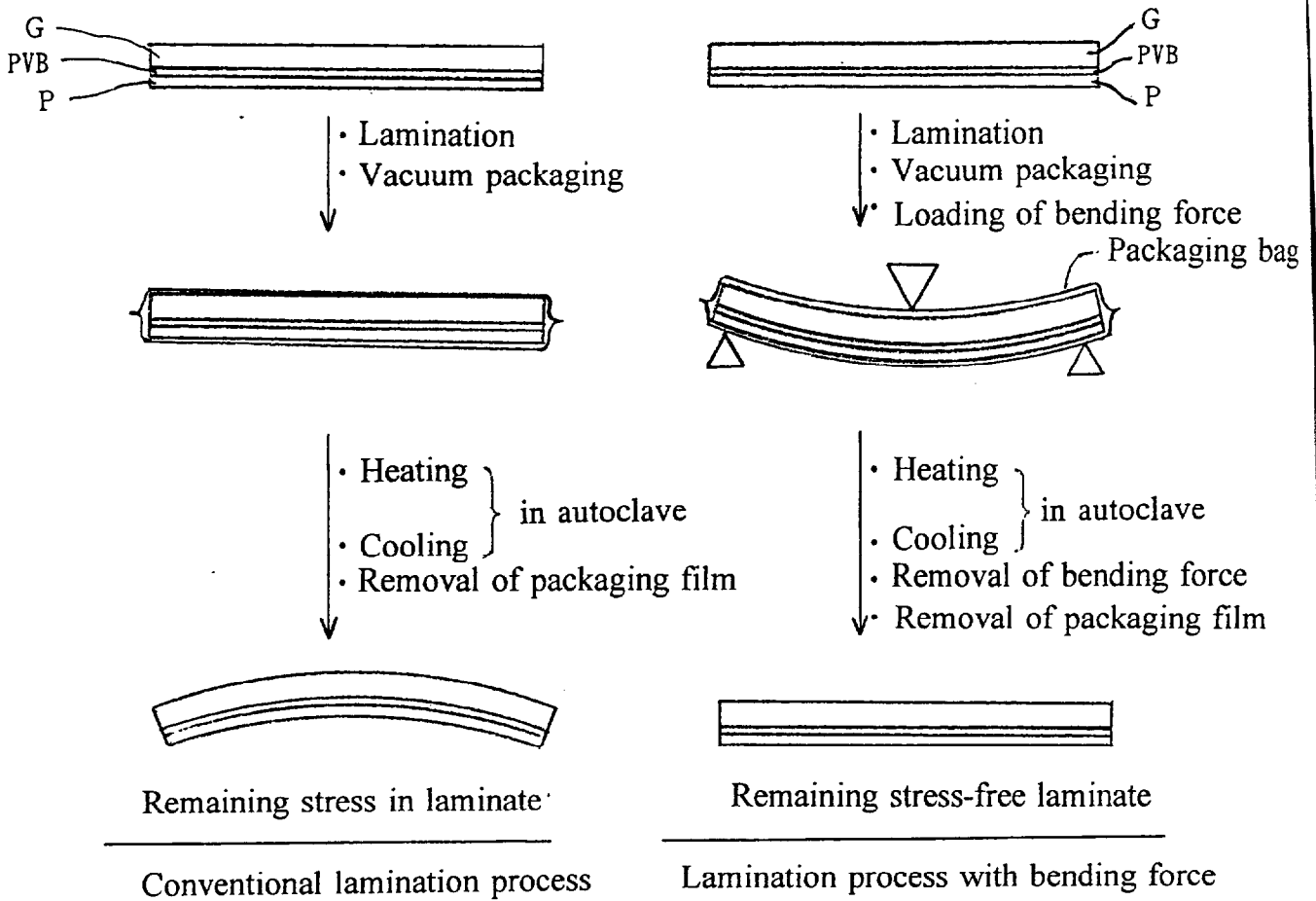


Fig. 5 - 3 Lamination process of G / P sheet

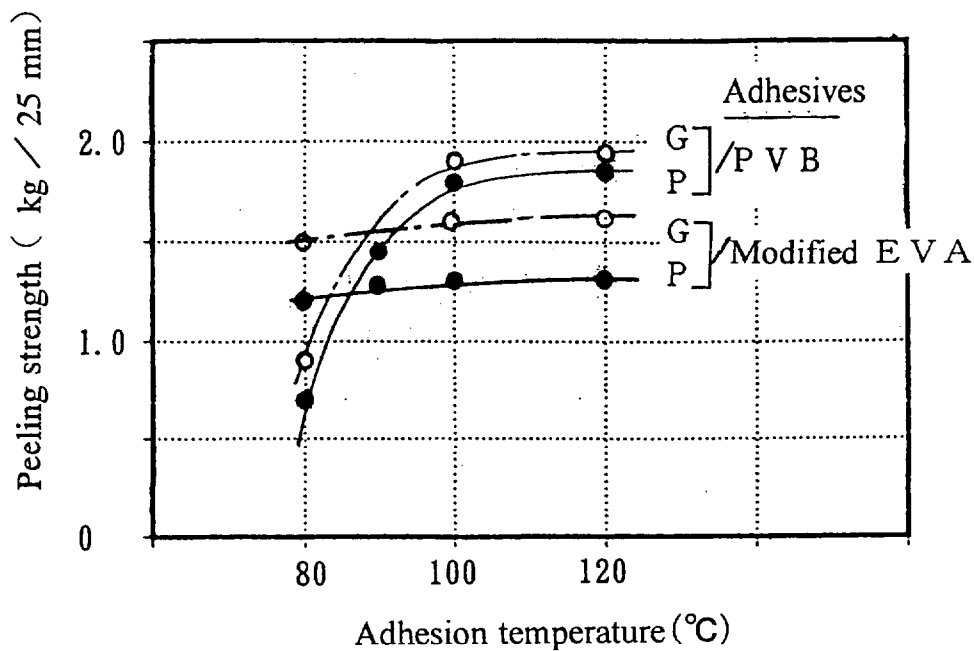


Fig. 5 - 4 Influence of temperature on adhesion strength



した。測定試験片、その固定部分とミサイル部分を Fig. 5-2 に示した。ミサイルの重量は 3.75 kg、ミサイル先端径は 0.5 inchφ で一定とした。試験片の測定器への固定径、ミサイル衝撃速度を変化させて、室温 (23°C) で測定した。ミサイルに設置したロードセルにより、時間 vs 荷重、時間 vs エネルギー、変位 vs 荷重、変位 vs エネルギーを計測した。G/Pシートにはプラスチック側からミサイルを衝突させ、プラスチック側からの衝撃特性を測定した。

## 5.3 実験結果及び考察

### 5.3.1 G/Pシートの成形

ガラスとプラスチックでは熱膨張係数が異なるため、中間膜を挟んで加熱接着して室温に戻すと反りが発生し、G/Pシートに残留応力が発生する。反り及び残留応力はG/Pシートの性能を低下させる。この改良法として Fig. 5-3 に示す 曲げ応力付加法 を開発した (特公平 6-65487 , 特許第 2678022号)。この開発した成形法により反り及び残留応力を低減した G/Pシートを得た。

Fig. 5-3 において、G/中間膜/Pを重ね合わせ、全体をフィルムで真空包装し、ガラス面からシート中心部に荷重をかけて曲げ応力を加え、該曲げ応力を加えた状態でオートクレーブに入れて加熱接着させ、そのままの状態で冷却した。冷却後に曲げ応力と真空包装を除き、目的とする残留応力の少ない G/Pシートを成形した。成形後のG/Pシートの反り具合から、成形時に加える曲げ応力を調節し、室温で反りと残留応力がほとんど無いG/Pシートを得た。

### 5.3.2 G/Pシートの接着力

中間膜/無延伸PMMA間の接着強度の成形温度依存性を測定した。中間膜としてPVBと変性EVAを用い、結果を Fig. 5-4 に示した。100~120°Cで十分な接着強度が得られた。以後 100°C接着を標準条件とした。

Table 5 - 1 Influence of temperature on G / P sheet curvature.

G / P sheet	Curvature radius of sheet (mm)				
	-40°C	-20°C	0°C	20°C	50°C
G <sup>3</sup> /PVB <sup>②</sup> /P <sup>1</sup>	1400	1650	1900	2100	2500
G <sup>3</sup> /PVB <sup>②</sup> /P <sup>0.6</sup>	1600	1800	2000	2200	2500
G <sup>3</sup> /PVB <sup>②</sup> /P <sup>0.2</sup>	1900	2050	2200	2300	2500
G <sup>5</sup> /PVB <sup>②</sup> /P <sup>1</sup>	1900	2050	2200	2300	2500
G <sup>3</sup> /PVB <sup>①</sup> /P <sup>1</sup>	1300	1500	1800	2000	2500
G <sup>3</sup> /PVB <sup>②</sup> /P <sup>1</sup>	1400	1650	1900	2100	2500
G <sup>3</sup> /PVB <sup>③</sup> /P <sup>1</sup>	1500	1800	2100	2300	2600
G <sup>3</sup> /PVB <sup>④</sup> /P <sup>1</sup>	1550	1900	2200	2400	2700

Influence of thickness of plastic sheet

Influence of thickness of PVB

G<sup>3</sup>: Glass 3 mm  
 P<sup>1</sup>: OPMMA 1 mm  
 PVB: Polyvinyl butyral  
 PVB<sup>①</sup>: PVB(0.38mm) × 1, 0.38mm  
 PVB<sup>②</sup>: " × 2, 0.76 mm  
 PVB<sup>③</sup>: " × 3, 1.12 mm

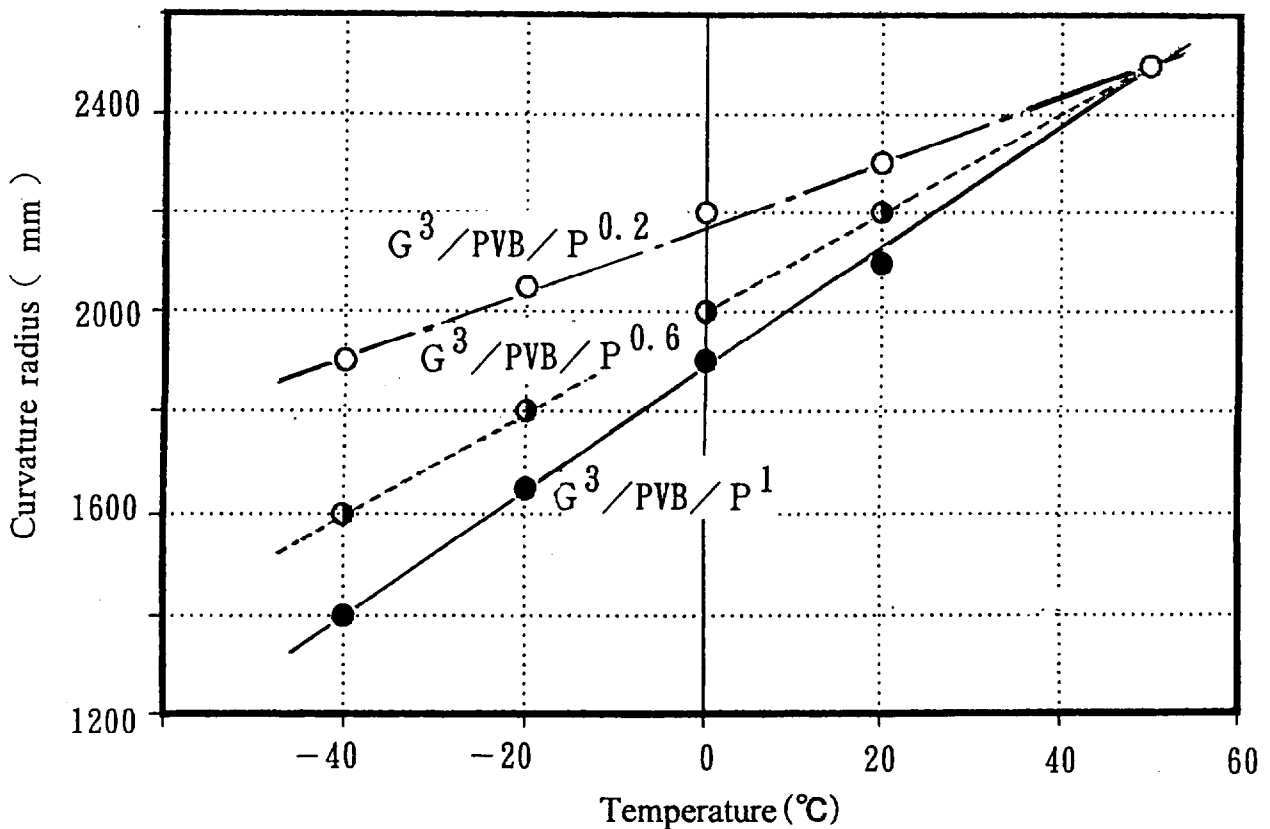


Fig. 5 - 5 Influence of temperature on curvature radius of G / P sheet.

### 5.3.3 G/Pシートの温度による曲率変化

曲げ応力付加法で成形したG/Pシートは加熱/冷却すると熱膨張係数の差によりシートの曲率が変わる。曲率変化を測定して Table 5-1 と Fig. 5-5 に示した。ガラス層が 3mm で一定の場合、OPMMA層が厚い程、またPVBが薄い程反りは大きくなった。

### 5.3.4 耐衝撃特性

G/Pシートの耐衝撃性をプラスチック側からダート衝撃を加えて、主にシートが安全グレージング材に適しているかどうかの観点から耐衝撃特性を測定した。

G/Pシートの衝撃試験は、次の2種の衝撃速度で行った。

- ・ガラス層のみが破壊されるエネルギーレベル、  
(非破壊エネルギーレベル : non-destructive energy level )。
- ・ガラス層とプラスチック層の両方が破壊されるエネルギーレベル、  
(破壊エネルギーレベル : destructive energy level )。

プラスチック側からダート衝撃を加えると、G/Pシートのガラス層は破壊されるが、プラスチック層は破壊されない状態が得られる。この状態までは少なくともプラスチック側の安全は十分に確保される。更に強い衝撃を加えてガラス層とプラスチック層の両方が破壊された場合でも、破壊破片に基づく擦傷に対する安全性はプラスチック層の方が優れている。

落錘衝撃時の、時間 vs 荷重、時間 vs エネルギー、変位 vs 荷重、変位 vs エネルギー を測定した。測定した各シートの層構成を Table 5-2 と Table 5-3 に示した。時間 vs 荷重、時間 vs エネルギー、変位 vs 荷重、変位 vs エネルギーを Fig. 5-6 ~ Fig. 5-18 に示した。Fig. 5-6 ~ 14 と、Fig. 5-17 ~ 18 は破壊レベルでの衝撃試験の結果を示し、Fig. 5-15 ~ 16 は非破壊レベルでの衝撃試験の結果を示した。衝撃試験後の破壊した試験片の写真を Fig. 5-19 に示した。各図の中に示す括弧内の数字は Table 5-2、Table 5-3 に示す試験片 No.( Run No.)を示した。

Table 5-2 Testing condition-1 of dart impact characteristics.

Run No.	Test piece		Clamping of test piece		Impact speed (m/s)
	Material	Thickness (mm)	Diameter (inch $\phi$ )	Clamping with rubber	
1	Tempered glass	5	1	No	4
2	"	5	2	"	4
3	"	5	3	"	4
4	P <sup>2</sup>	2	1	"	4
5	"	2	2	"	4
6	"	2	3	"	4
7	"	2	3	"	10
8	G <sup>2</sup> /PVB/G <sup>2</sup>	2+0.76+2	3	"	10
9	G <sup>3</sup> /PVB/P <sup>1</sup>	3+0.76+1	3	"	10
10	G <sup>2</sup> /PVB/P <sup>2</sup>	2+0.76+2	3	"	10
11	G <sup>2</sup> /D/G <sup>2</sup>	2+0.5+2	3	"	10
12	G <sup>3</sup> /D/P <sup>1</sup>	3+0.5+1	3	"	10
13	G <sup>2</sup> /D/P <sup>2</sup>	2+0.5+2	3	"	10
14	G <sup>2</sup> /PVB/P <sup>2</sup>	2+0.76+2	3	"	4
15	G <sup>2</sup> /PVB/P <sup>2</sup>	2+0.76+2	3	"	10
16	P <sup>1</sup>	1	3	Yes	2.25
17	G <sup>3</sup> /PVB <sup>①</sup> /P <sup>1</sup>	3+0.38+1	3	"	2.25
18	G <sup>3</sup> /PVB <sup>②</sup> /P <sup>1</sup>	3+0.76+1	3	"	2.25
19	G <sup>3</sup> /PVB <sup>③</sup> /P <sup>1</sup>	3+1.14+1	3	"	2.25
20	G <sup>3</sup> /PVB <sup>①</sup> /P <sup>1</sup>	3+0.38+1	3	"	1.5
21	G <sup>3</sup> /PVB <sup>①</sup>	3+0.38	3	"	1.5
22	PVB <sup>①</sup> /P <sup>1</sup>	0.38+1	3	"	1.5
23	P <sup>1</sup>	1	3	"	1.5

Impacting with destructive energy level

Lamination temperature: 80°C

Impacting with non-destructive energy level

P<sup>2</sup> : OPMMA 2 mm  
 G<sup>2</sup> : Glass 2 mm  
 D : Dumilan 0.5 mm (Modified EVA)

PVB : PVB 0.76 mm  
 PVB<sup>①</sup> : PVB(0.38mm) × 1, 0.38mm  
 PVB<sup>②</sup> : " × 2, 0.76 mm  
 PVB<sup>③</sup> : " × 3, 1.12 mm

Table 5-3 Testing condition-2 of dart impact characteristics.

Run No.	Test piece		Clamping of test piece		Impact speed (m/sec.)
	Material	Thickness (mm)	Diameter (inch $\phi$ )	Clamping With rubber	
101	PC <sup>1</sup>	1	3	Yes	10
102	OPC <sup>1</sup>	1	3	"	10
103	OSR <sup>1</sup>	1	3	"	10
104	P <sup>1</sup>	1	3	"	10
105	G <sup>3</sup> /PVB/PC <sup>1</sup>	3+0.76+1	3	"	10
106	G <sup>3</sup> /PVB/OPC <sup>1</sup>	3+0.76+1	3	"	10
107	G <sup>3</sup> /PVB/P <sup>1</sup>	3+0.76+1	3	"	10
108	G <sup>3</sup> /PVB/OSR <sup>1</sup>	3+0.76+1	3	"	10
109	G <sup>4</sup> /PVB/PC <sup>1</sup>	4+0.76+1	3	"	10
110	G <sup>4</sup> /PVB/P <sup>1</sup>	4+0.76+1	3	"	10
111	G <sup>4</sup> /PVB/OSR <sup>1</sup>	4+0.76+1	3	"	10
112	G <sup>5</sup> /PVB/PC <sup>1</sup>	5+0.76+1	3	"	10
113	G <sup>5</sup> /PVB/P <sup>1</sup>	5+0.76+1	3	"	10
114	G <sup>5</sup> /PVB/OSR <sup>1</sup>	5+0.76+1	3	"	10
115	G <sup>1</sup> /PVB/P <sup>3</sup>	1+0.76+3	3	"	10
116	G <sup>2</sup> /PVB/P <sup>2</sup>	2+0.76+2	3	"	10
117	G <sup>3</sup> /PVB/P <sup>1</sup>	3+0.76+1	3	"	10
118	G <sup>1</sup> /PVB/P <sup>4</sup>	1+0.76+4	3	"	10
119	G <sup>2</sup> /PVB/P <sup>3</sup>	2+0.76+3	3	"	10
120	G <sup>3</sup> /PVB/P <sup>2</sup>	3+0.76+2	3	"	10
121	G <sup>4</sup> /PVB/P <sup>1</sup>	4+0.76+1	3	"	10
122	G <sup>2</sup> /PVB/P <sup>4</sup>	2+0.76+4	3	"	10
123	G <sup>3</sup> /PVB/P <sup>3</sup>	3+0.76+3	3	"	10
124	G <sup>4</sup> /PVB/P <sup>2</sup>	4+0.76+2	3	"	10
125	G <sup>5</sup> /PVB/P <sup>1</sup>	5+0.76+1	3	"	10

Impacting with destructive energy level

PC<sup>1</sup> : Polycarbonate 1 mm

SR<sup>1</sup> : Rubber modified PMMA 1 mm

OPC<sup>1</sup> : Oriented PC 1 mm

OSR<sup>1</sup> : Oriented SR 1 mm

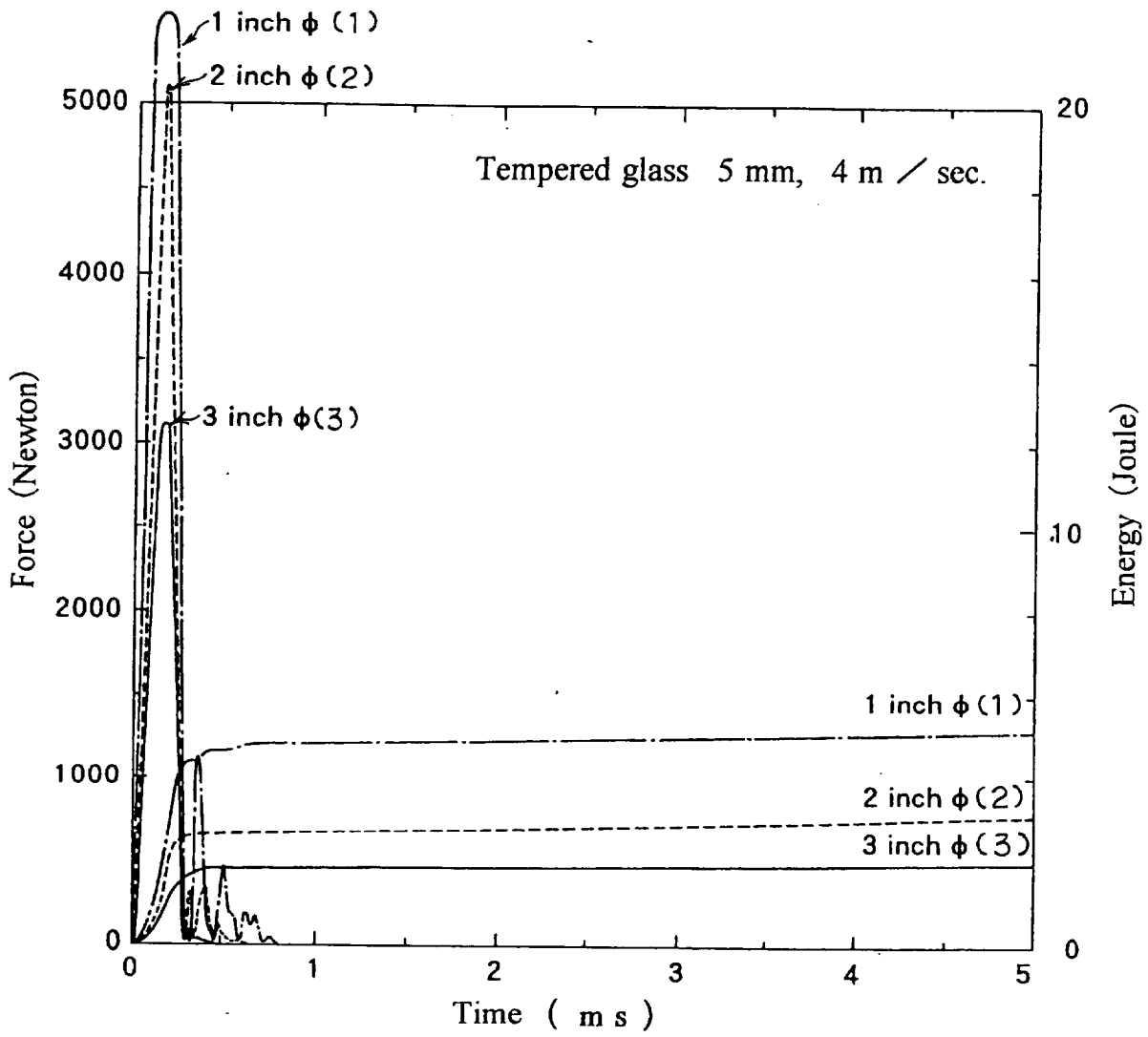


Fig. 5 - 6 Dart impact characteristics of tempered glass.  
 ( Influence of clamping plate )

Fig. 5-6 と Fig. 5-7 は測定時の試験片押さえサイズの影響を示した。ガラスは該押さえサイズが小さい程、荷重、エネルギー共に大きくなる傾向にあり、OPMMAはその逆の傾向が見られた。以後該サイズは 3 inch  $\phi$  を標準とした。

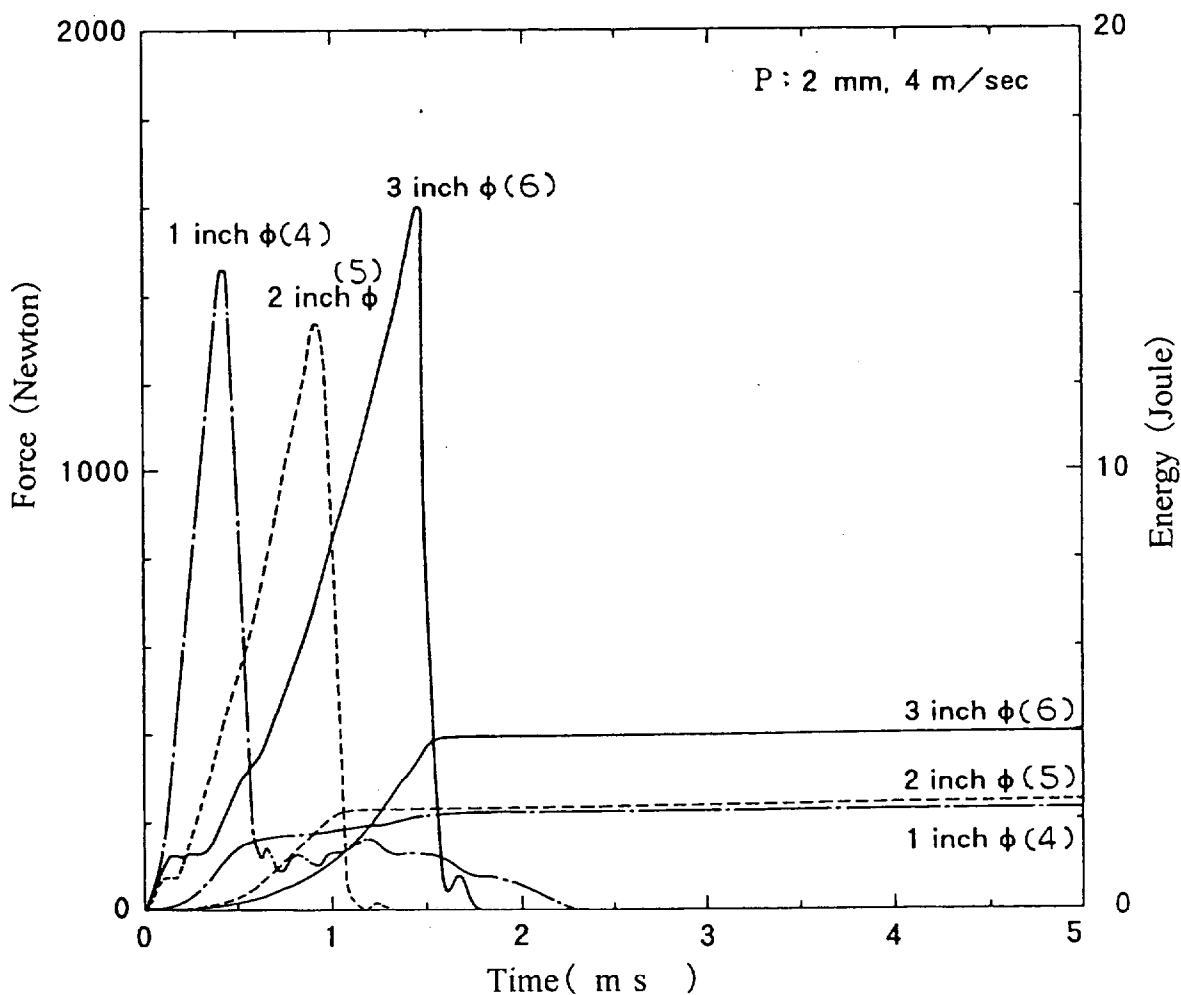


Fig. 5 - 7 Dart impact characteristics of OPMMA.  
( Influence of clamping plate )

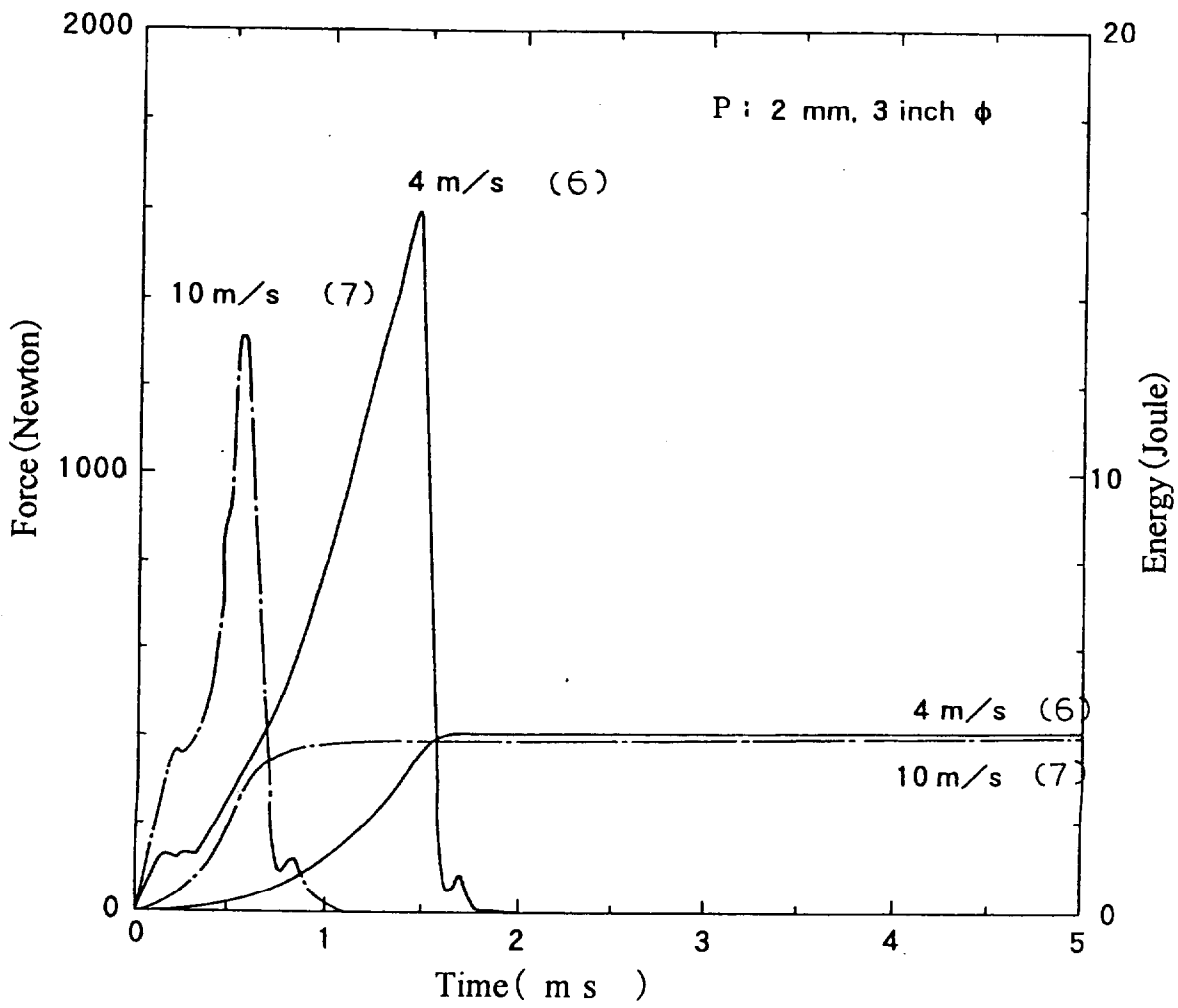


Fig. 5 - 8 Dart impact characteristics of OPMMA.  
 ( Influence of impacting speed )



Fig. 5-8 と Fig. 5-9 は OPMMA の測定時の衝撃速度依存性を示した。  
以後該衝撃速度は 10m/秒を標準とした。

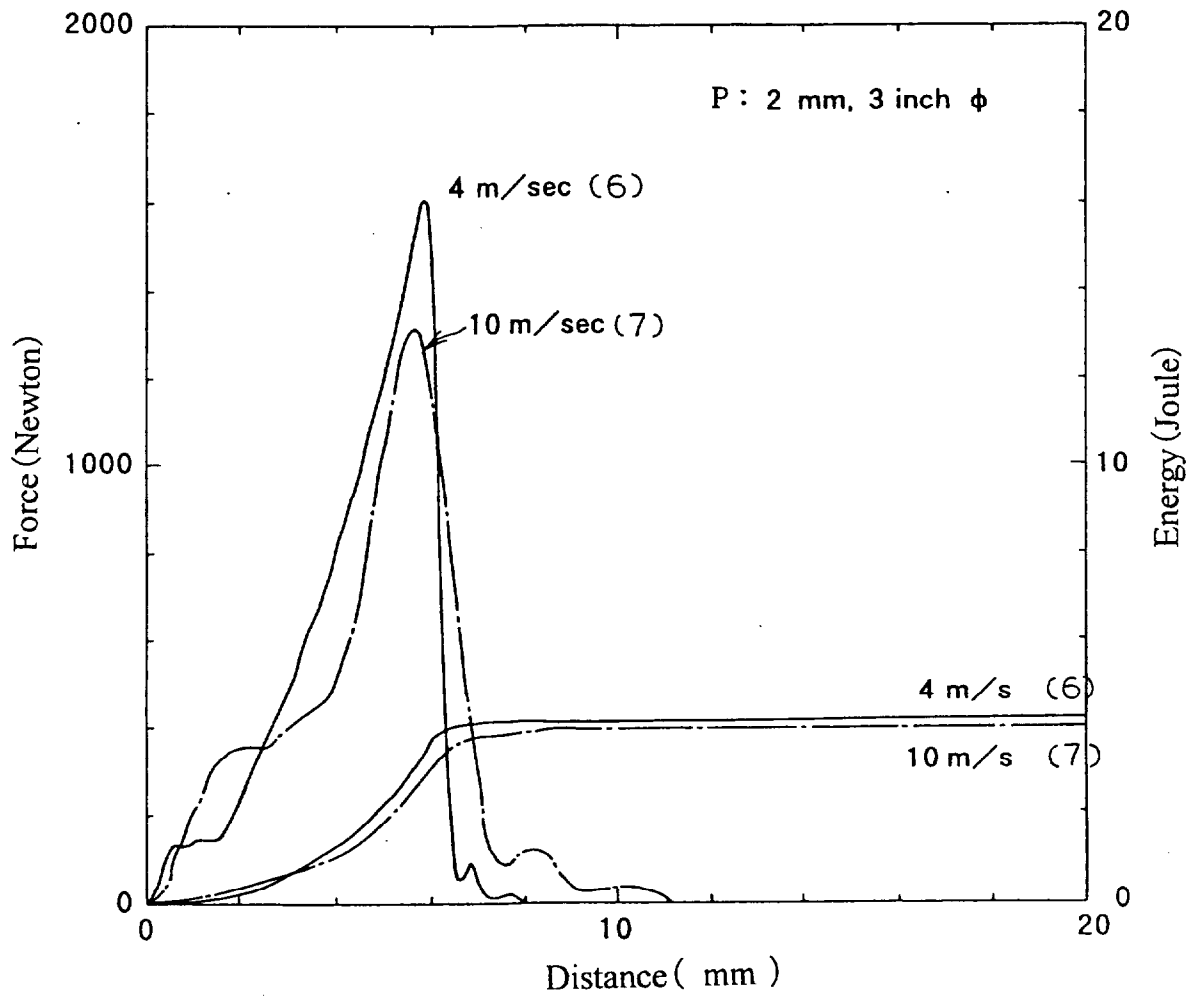


Fig. 5 - 9 Dart impact characteristics of OPMMA.  
( Influence of impacting speed )

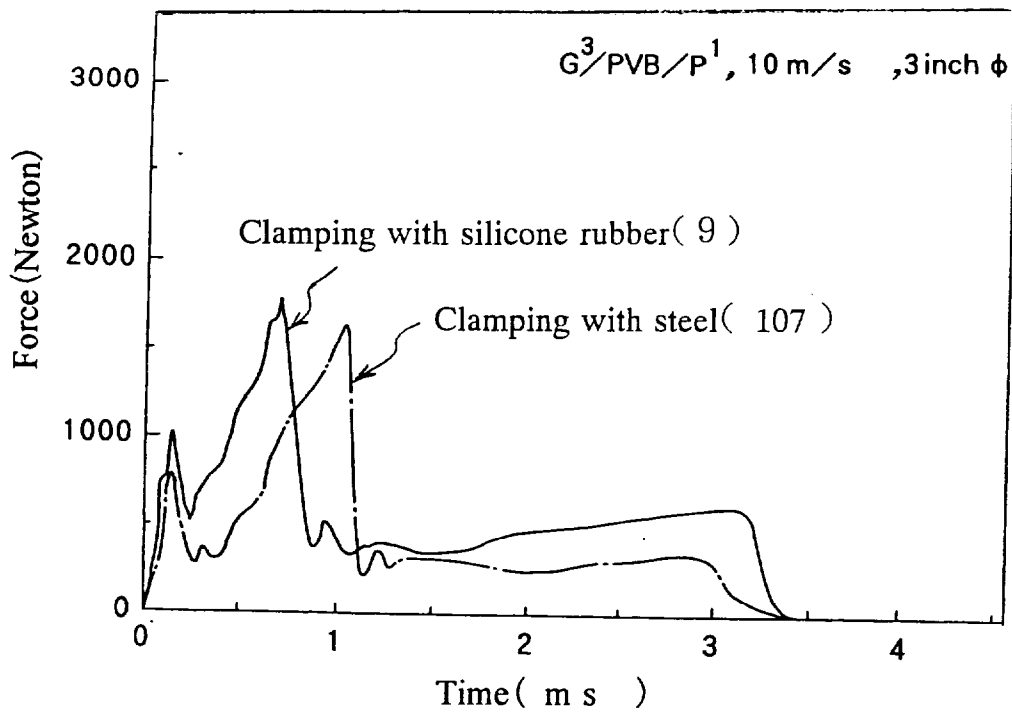


Fig. 5 - 1 0 Dart impact characteristics of G / P sheets.  
( Influence of clamping plate )

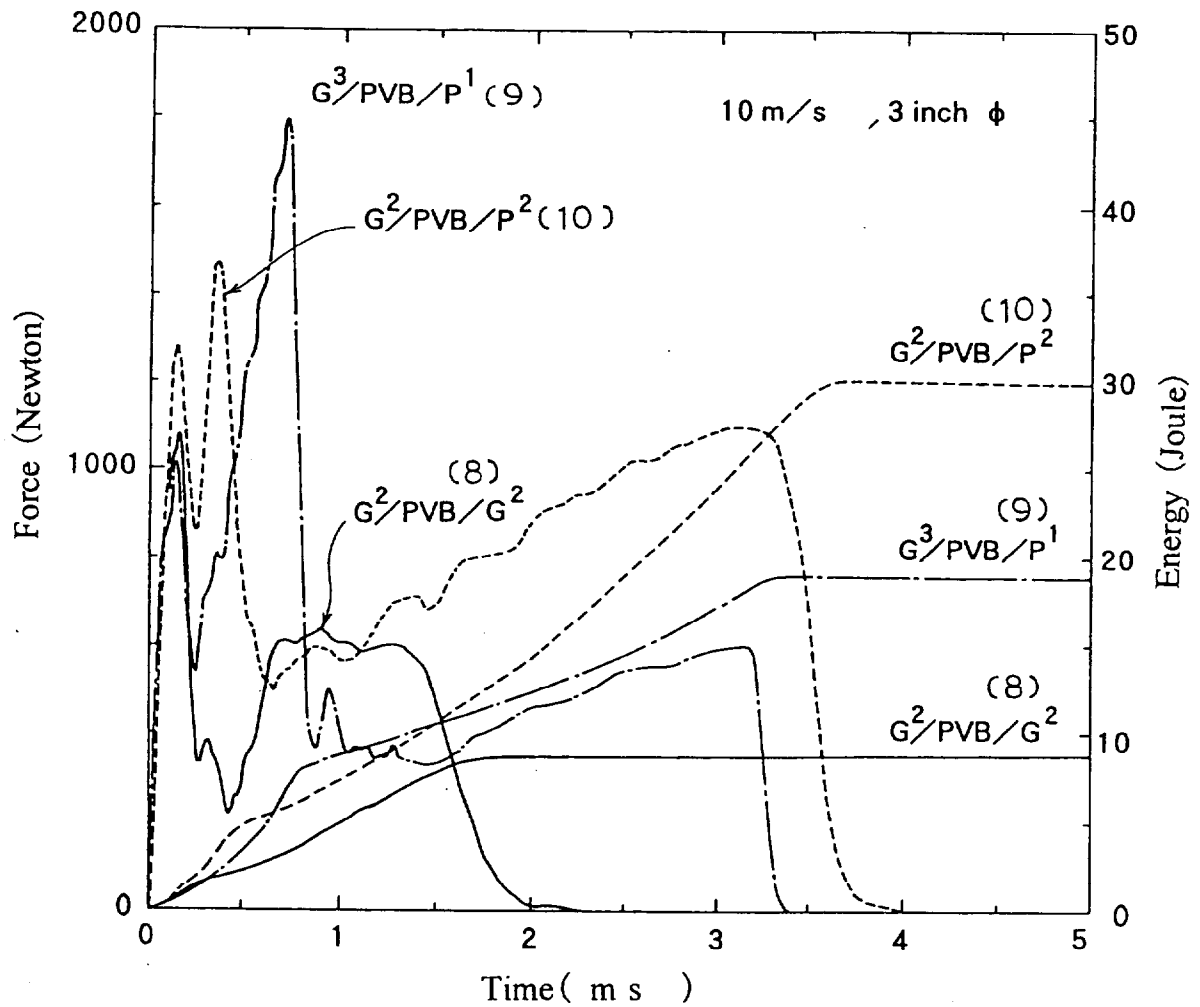


Fig. 5 - 1 1 Dart impact characteristics of G / P sheets.

Fig. 5-10は衝撃特性測定時に試験片を固定する試験片押さえが、剛体とシリコンゴムの場合の影響を示した。3 mm厚のシリコンゴムを用いて試験片を固定した。衝撃時のシリコンゴムの変形による影響があらわれた。

Fig. 5-11~Fig. 5-14に各種層構成G/Pシートの衝撃特性を示した。

Fig. 5-11に中間膜にPVBを、Fig. 5-12に中間膜に変性EVAを使用した結果を示した。中間膜にはPVBが優れており、以後中間膜にはPVBを使用した。 Fig. 5-11に示した3種のシートについて落錘衝撃試験後の写真をFig. 5-19のC、D、Eに示した。G//Gシート（従来の合わせガラス）に比較して、G/Pシートは破壊荷重、破壊エネルギー共に大きく、安全グレージングとして優れていた。

Fig. 5-19の写真はG/Pシートが衝撃時の割れの数が多いことを示しており、ガラスに多くの割れを引き起こすことにより衝撃エネルギーを吸収したと考えられる。またGの厚みが3mm、Pの厚みが1mmのG/Pシートは荷重の最大値が遅れて現れ、衝撃時の固さを和らげていた。

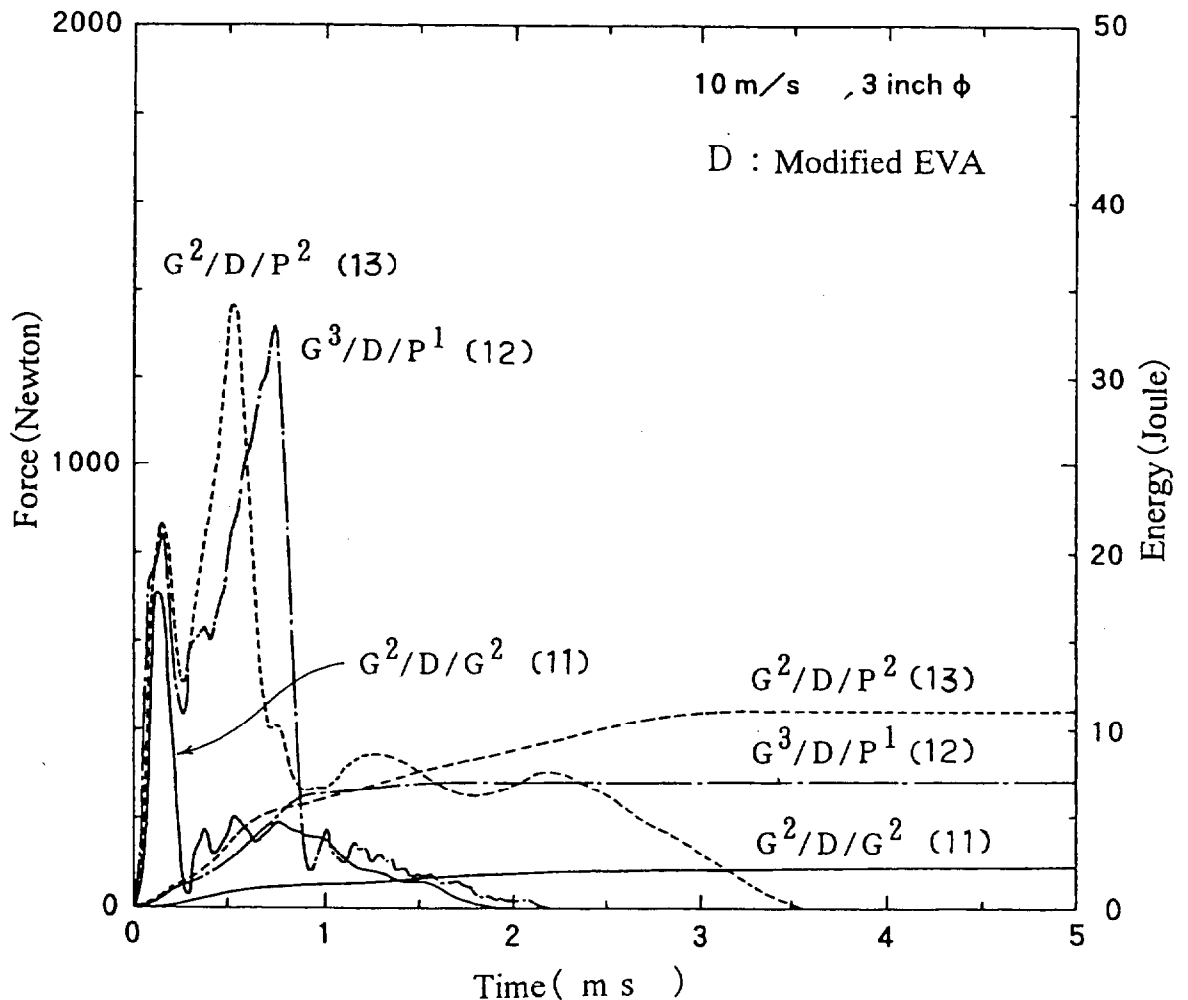


Fig. 5-12 Dart impact characteristics of G/P sheets.

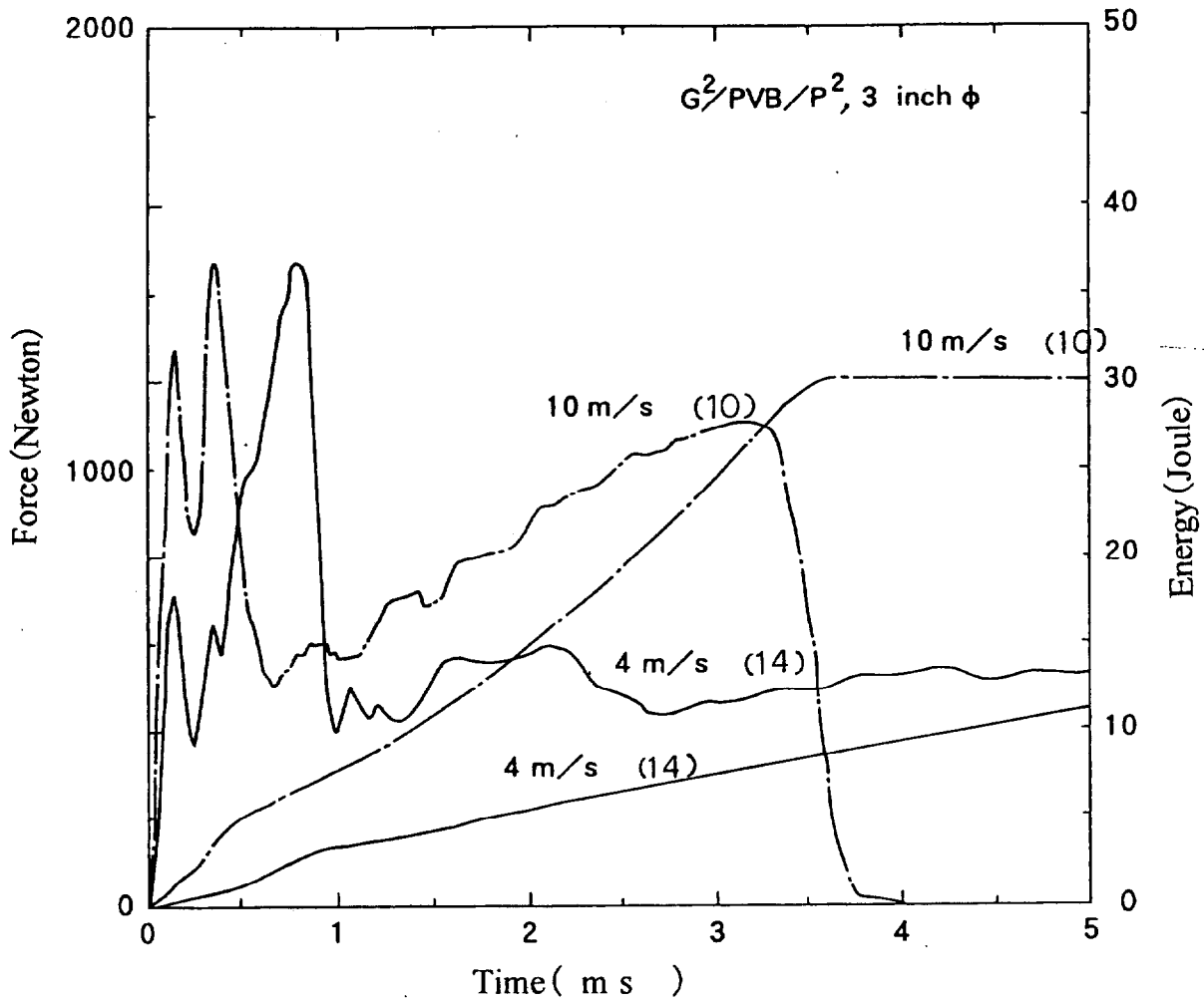


Fig. 5 - 1 3 Dart impact characteristics of G / P sheets.  
 ( Influence of impacting speed )

Fig. 5-1 3は衝撃速度が 4m/秒と 10m/秒の差異を示した。衝撃速度が 4m/秒の場合には荷重のピークが遅れて現れた。

Fig. 5-1 4はG/Pシートの接着温度の差異を示した。80℃接着と100℃接着では接着力に約 2倍の違いがあるにもかかわらず、衝撃特性には大きな違いは見られなかった。

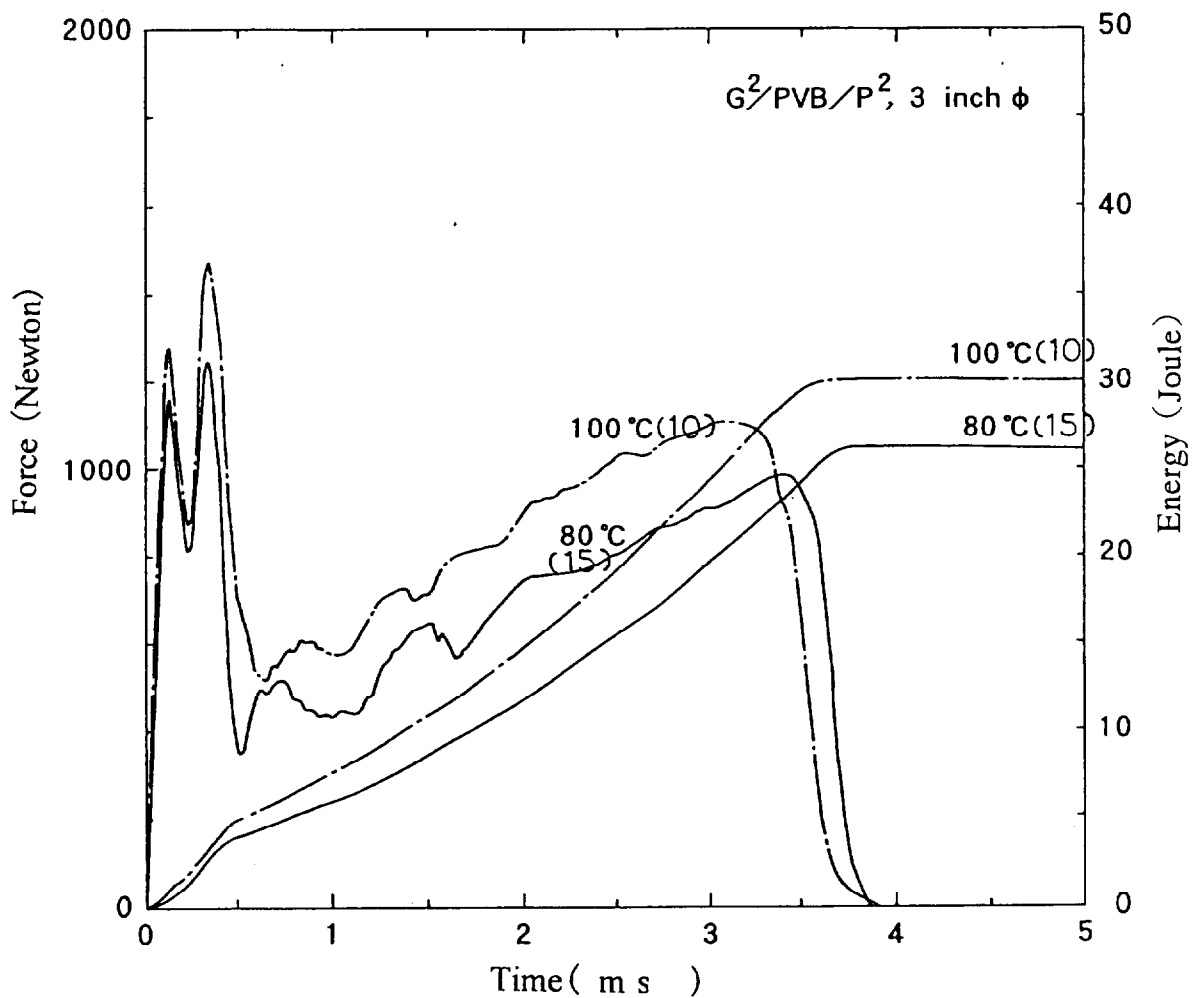


Fig. 5 - 1 4 Dart impact characteristics of G / P sheets.  
( Influence of lamination temperature )

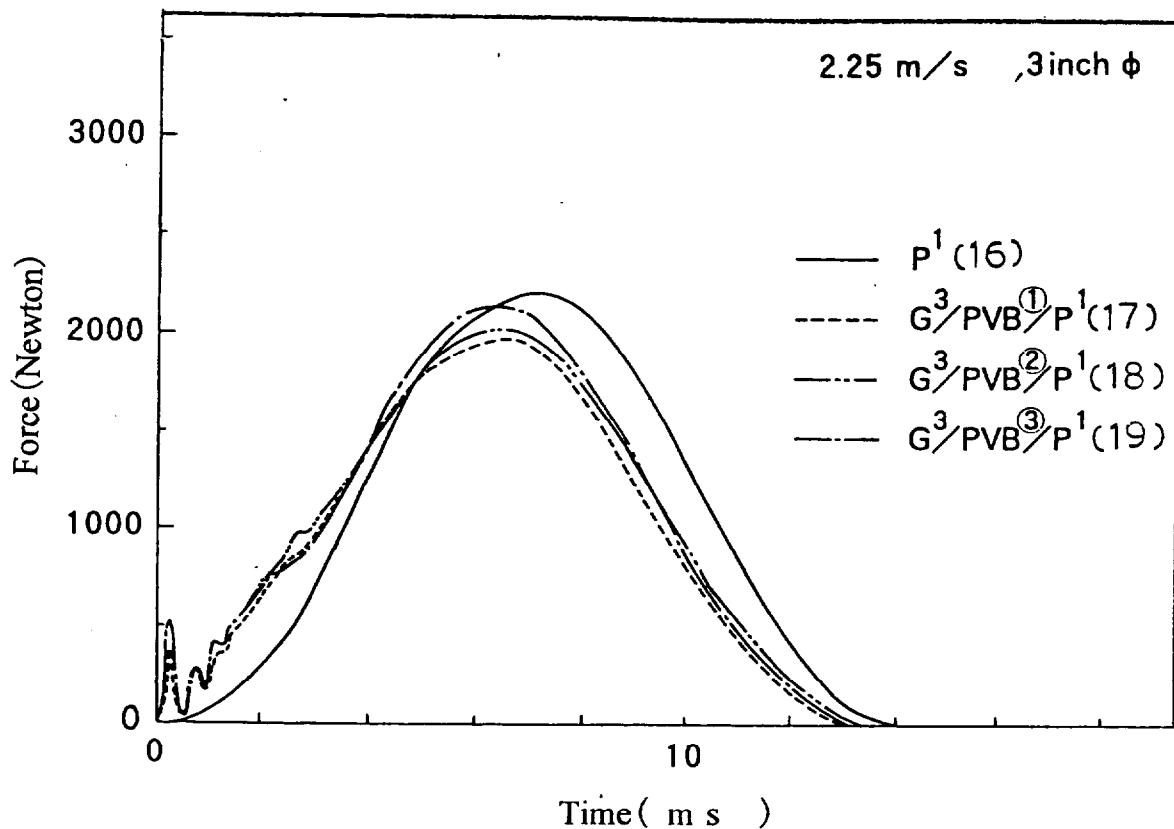


Fig. 5 - 1 5 Dart impact characteristics of OPMMA and G / P sheet with non-destructive impact level.

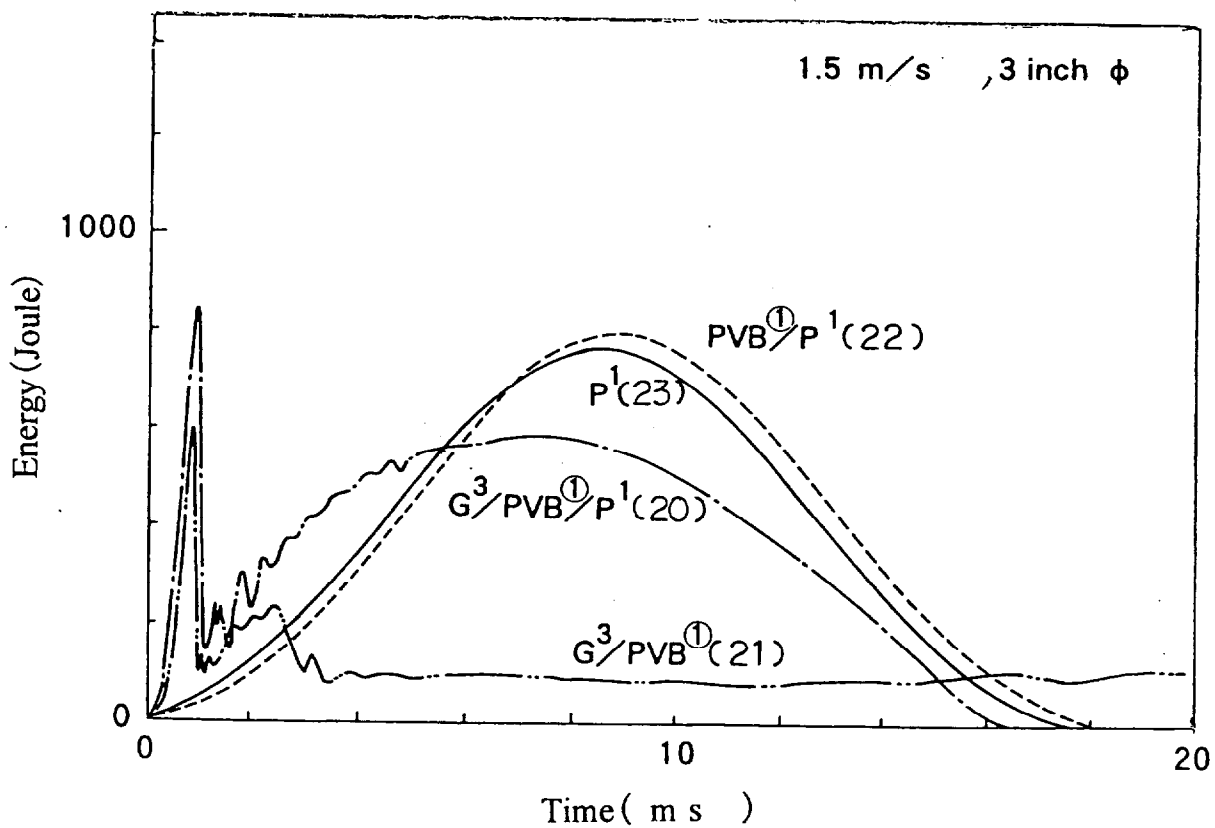


Fig. 5 - 1 6 Dart impact characteristics with non-destructive impact level.

次にシートに非破壊エネルギーレベルの衝撃を加えた場合の挙動について Table 5-4、Fig. 5-15～16 に示した。OPMMA の各種厚みシートの非破壊最大衝撃速度を測定し、Table 5-4 に示した。非破壊最大衝撃速度は衝撃速度を 0.25m/s ずつ変化させて、プラスチック層が破壊しない最大衝撃速度を測定した値である。

1mm厚OPMMAの非破壊最大エネルギーに相当する 2.25m/s の衝撃速度における衝撃特性をFig. 5-15 に示した。1mm厚OPMMAを用いた G/Pシートのガラス層は全て破壊したがOPMMAは破壊しなかった。Fig. 5-15 の 0.2ms 付近のピークはガラスの破壊によるもので、後ろの約 14ms までの荷重は主にOPMMAによる吸収である。PVBの厚みを 0.38mm、0.76mm、1.14mmと厚くしても、吸収エネルギーには殆ど変化がなかった。

ガラス層は破壊するが、0.38mmのPVBは破壊しない 1.5m/s の衝撃速度で、次の4種の層構成のシートの衝撃特性をFig. 5-16 に比較して示した。

- ・ G/PVB/P ( G/Pシート)
- ・ G/PVB
- ・ PVB/P
- ・ P

G/PVBには初期荷重ピークはあるがエネルギー吸収が低く、非常に脆いシートであった。PとPVB/PではPは破壊せず、また初期の荷重のピークは発生せず、エネルギー吸収特性はほぼ同等であった。これに対して G/PVB/P (G/Pシート) は初期荷重ピークの存在と大きなエネルギー吸収があり、安全グレージングとして優れた特性を示した。

Table 5-4 Max. impacting speed without destruction of OPMMA.

Thickness of OPMMA sheet	Max. impacting speed without destruction
0.6 mm	1.75 m/s
1.0 "	2.25 "
2.0 "	3.0 "

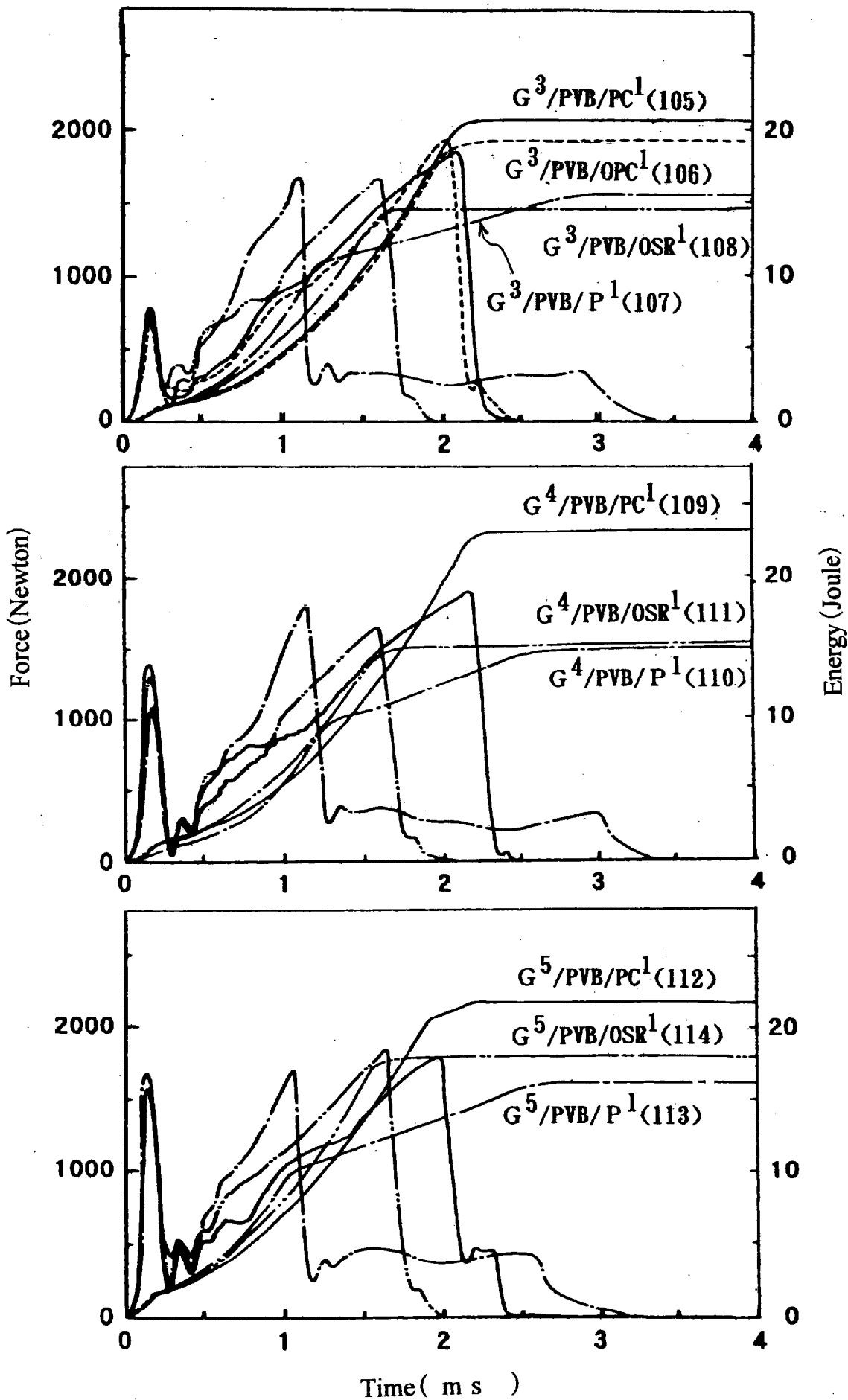


Fig. 5 - 1 8 Dart impact characteristics of G / P sheets.  
 ( Influence of plastic material and thickness of glass sheet )



Fig. 5-17は各種プラスチック単層の衝撃特性を示した。破壊エネルギーはPCが最も大きく、OPC、OSR、OPMMAの順であった。OPMMAは剛性が大きく、硬さが高い点では優れるものの、破壊エネルギーの点からはPCが優れていた。すなわちPCはOPMMAより柔らかく、最大荷重の発生も遅れて発生した。

Fig. 5-18にプラスチック層としてPC、OSR、OPMMAをそれぞれ使用したG/Pシートについて、G層を3mm、4mm、5mmと変化させてその衝撃特性を比較して示した。G/Pシートにおいても、プラスチック層の性能がそのまま現れており、PCを使用したG/Pシートは最大衝撃荷重が遅れて現れ、破壊エネルギーも大きく、耐衝撃性に優れていた。またG層をこの範囲で厚くしても耐衝撃性を大きくすることはなかった。

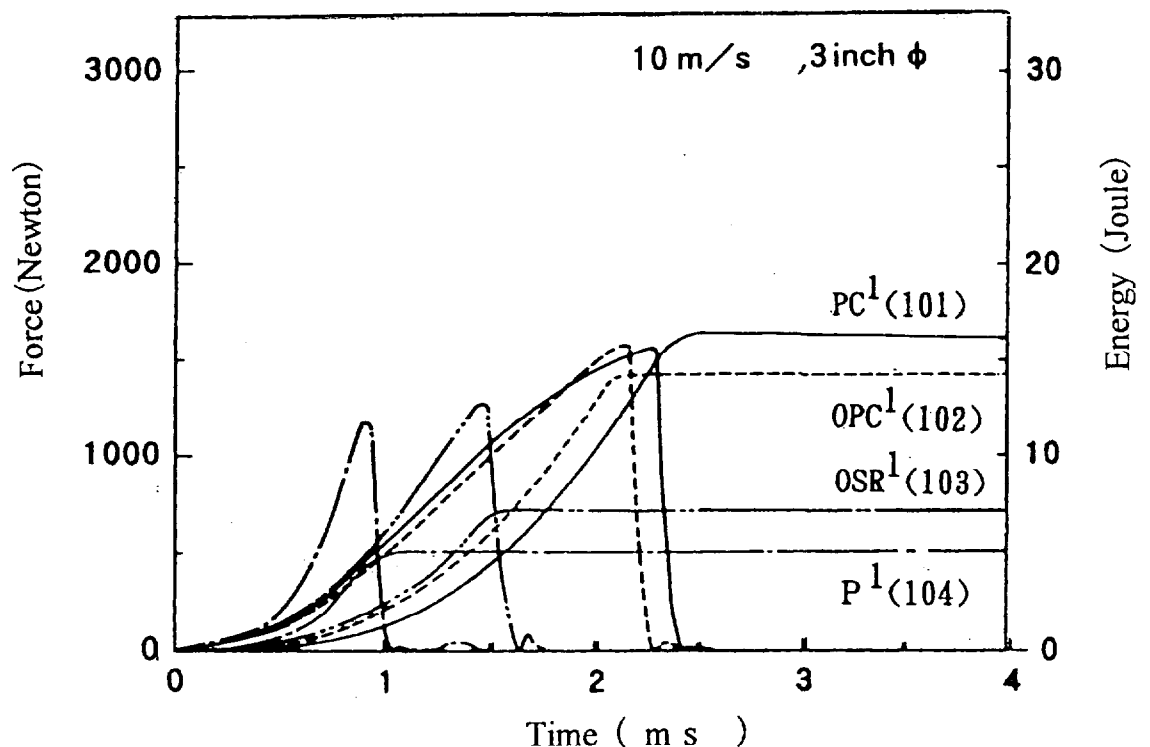


Fig. 5 - 1 7 Dart impact characteristics of plastic sheets.  
( Thickness : 1 mm )

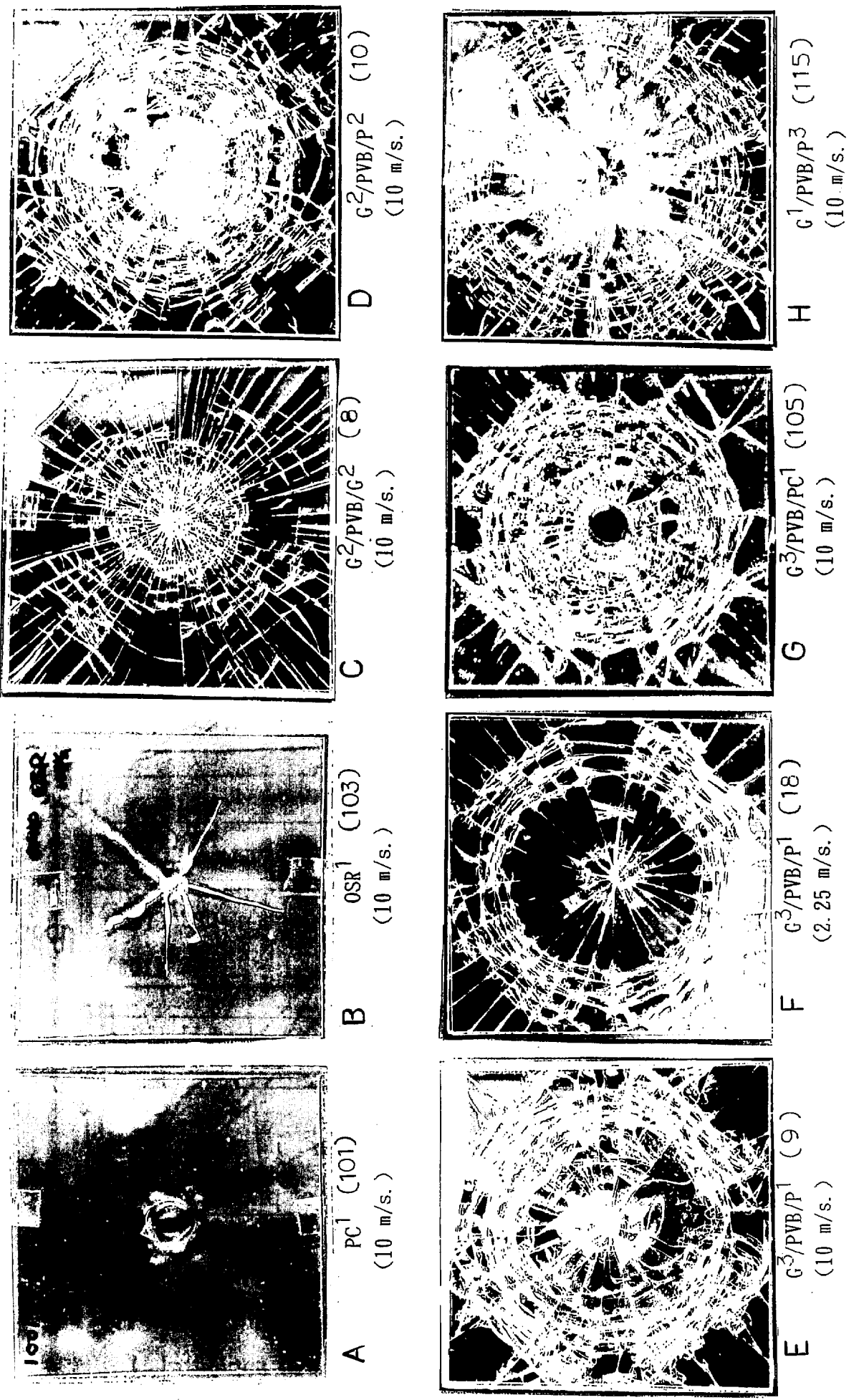


Fig. 5 - 1 9 Photographs of dart impact tested sheet.

## 5.4 結論

G/Pシートを成形し、耐衝撃特性を測定し、安全グレーシング材としての評価を行った結果、次のことがわかった。

(1)、G/Pシートの成形法として開発した 曲げ応力付加法 により、室温でほとんど残留応力のない良好なG/Pシートが得られた。

(2)、温度変化時に発生する反り、衝撃破壊特性等から、G/Pシートの各層の厚みは、G (3mm) /PVB (0.76mm) /P (1mm) 程度が優れていた。

(3)、G/Pシート、G//Gシート (合わせガラス)、PCシートの三者を比較すると (Fig. 5-20)、G/Pシートには初期荷重ピークと大きなエネルギー吸収の両方があり、安全グレーシング材として優れた特性を示した。G/Pシートは衝撃を受けると、ガラス層に多くの割れを発生させ、衝撃エネルギーを吸収すると考えられる (Fig. 5-19)。

(4)、G/Pシートのガラス層のみが破壊する衝撃速度のエネルギーレベルにおいても、G/Pシートは初期荷重ピークと大きなエネルギー吸収があり、安全グレーシング材として優れた特性を示した。

(5)、OPMMAとPCを比較すると、素材の性質がG/Pシートにおいてもそのまま現れた。すなわちPCを用いたG/Pシートは、最大破壊荷重は遅れて現れ、破壊エネルギーも大きくなった。

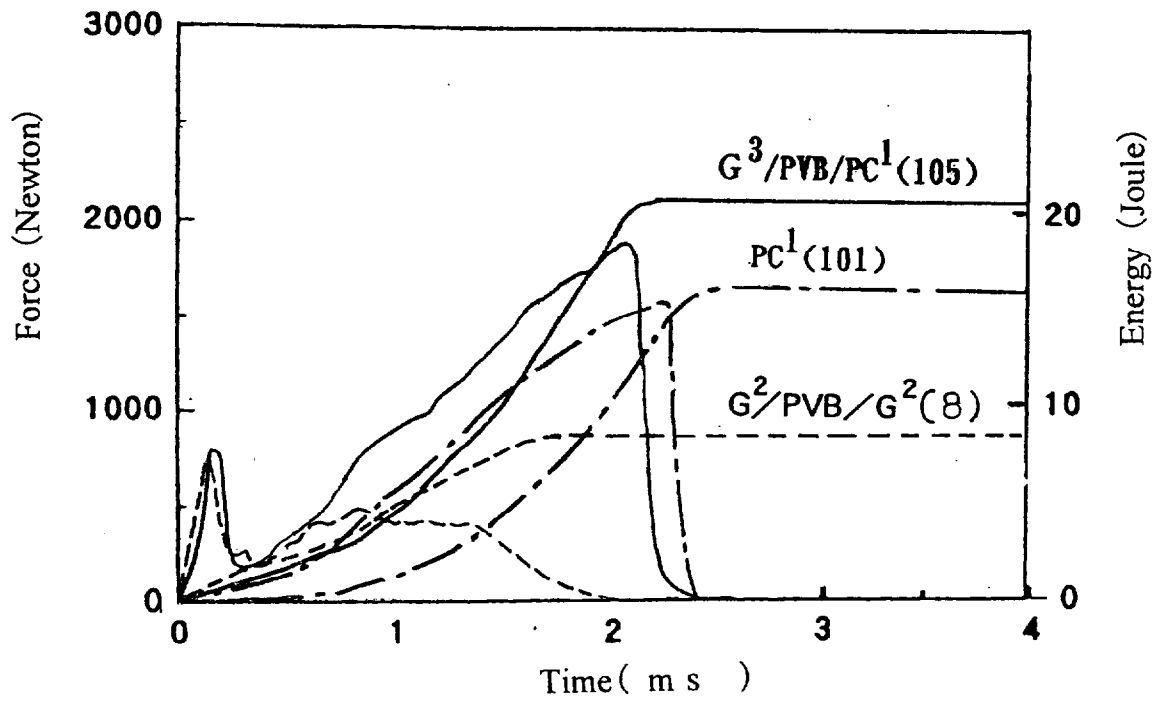


Fig. 5 - 2 0 Dart impact characteristics of G / P sheet, PC sheet and laminated glass sheet.

## 〈 参考文献 〉

- 1) 泉田敏明、本間精一、島岡悟朗、田原久志、神崎文彰 : 成形加工, 9 ,598  
(1997)
- 2) du Pont: USP 3,547,766
- 3) Swedlow Inc.: USP 3,616,839
- 4) UCC : USP 3,622,440, USP 3,666,614
- 5) ICI : GBP 1,315,489
- 6) General Motors : USP 3,652,379
- 7) PPG Ind.Inc.: USP 3,625,797, USP 4,160,853, USP 4,081,581
- 8) Goodyear Aircraft Corp.: USP 3,700,534
- 9) 日産自動車: 特公昭47-5555
- 10) 旭硝子: 特公昭47-16828
- 11) EMI Ltd.: GBP 1,384,542
- 12) Mertensh : DEP 2,134,750
- 13) Kazakova NG : SUP 449,020
- 14) Atlantic Richfield Co.,: USP 3,900,655
- 15) Libby Owens Ford Co.: USP 3,900,673
- 16) General Electric Co.,: USP 4,027,072, USP 4,123,588,  
USP 4,204,025, USP 4,204,026
- 17) BFG Glassgroup : DEP 2,532,412
- 18) Rohm GmbH : DEP 2,524,729
- 19) Deutche Gold & Silver : DEP 2,606,569, 特公昭62-4345
- 20) Monsanto Research : USP 4,137,364
- 21) 帝人化成 : 特公昭60-1191
- 22) Commiss Energie Atomique : FRP 2,907,899
- 23) 積水化学 : 特公昭60-26069, 特公昭63-24828
- 24) Bolton NP : 特公平5-30621
- 25) Saint Gobain Vitrag.: FRP 2,547,809
- 26) Pilkington Bros.PLC.: GBP 2,156,736, GBP 2,157,618



- 27) Katsuki, K., Shibaoka, K., Onishi, S., Miwa, T.: *J. Non-crystalline Solids*, 42, 619(1980)
- 28) Browne, A.L.: *SAE Technical Paper* 861, 405
- 29) Snelgrove, J.A.: 日本接着協会誌, 21, 489(1985)
- 30) 尾田十八, Zang, M., 遠山清文: 日本機械学会論文集(A編), 63, 630 (1997-3)





## 第6章 総括的結論

合成樹脂工業はこれまで大きく発展してきたが、近年になって成熟段階を迎え、性能と価格がつり合う経済的、大型ポリマーの出現は次第に困難になってきている。成形加工によりポリマーが本来有する機能をより多く発現させることは、これまで以上に重要になってきた。

成形加工には加工法により成形できる成形品デザインに制限があったり、成形品性能を良くしようとするとう成形効率が低下する、成形効率と成形品性能のバランス等の多くの制限がある。これらの制限を少しでも排除し、成形の自由度を広げる成形法を創り出すことが要求されている。

本研究は成形加工により、成形品機能を発現させることについて研究を行った結果である。筆者は代表的な2種の成形法、すなわち熔融成形加工法としては主に射出成形を、塑性加工法としてはプレス成形をとりあげ、成形技術による合成樹脂成形品の性能向上に関する研究を行った。各章の結論の要旨を以下に示す。

### 断熱層被覆金型による成形

射出成形やブロー成形では型表面転写性を良くすることは常に要求されてきた課題である。この課題に答える、薄肉断熱層を金型表面に被覆した断熱層被覆金型を開発した。この金型を使用した射出成形及びブロー成形により、成形品の型表面転写性を著しく向上させることができた。

断熱層として直鎖型高分子量ポリイミド (PI) が優れていることを発見し、このPI被覆金型を使用し、射出成形では約0.1mm厚の断熱層で、ブロー成形では0.2~0.5mm厚程度の断熱層で十分な型表面転写性が得られた。

更に、型表面転写性を示す成形品光沢度の測定結果と、成形時の型表面温度の経時変化の計算結果から、この型表面転写性の発現メカニズムを明らかにした。すなわち、型表面転写性発現は次のメカニズムによると考察した。

- ・加熱樹脂が型表面の断熱層に接触し、樹脂から供給された熱により断熱層表面の温度が一時的に高温度に保持され（断熱層により冷却速度が低下して表面温度が一時的に高温度に保持され）、その断熱層表面が樹脂の軟化温度



付近以上に保持されている間に射出圧力やブローガス圧力により樹脂が型表面に押しつけられることが、型表面転写性発現メカニズムであると考察した。

- ・断熱層被覆金型では型表面に押し付ける樹脂圧力を急速にかけることが型表面転写性発現効果を大きくした。射出成形では樹脂の金型キャビティ内流動速度が速い高速射出成形で圧力は速くかかり、転写性を良くした。ブロー成形ではパリソンが型表面に接触してからブローガス圧力が加わるまでの接触時間を短くすることが、型表面転写性を著しく良くすることを明らかにした。

本研究の断熱層被覆金型技術により、成形品の品位向上、成形後の後加工の低減が達成できた。特にゴムやGF等のフィラー配合樹脂やリサイクル樹脂等の外観が悪い樹脂の成形では外観改良効果が大きいことを明らかにした。

### SW成形派生技術

2種の合成樹脂、あるいは合成樹脂と他材質を射出成形する複合射出成形は成形品高機能化の手段の一つとして広く研究されている。複合射出成形としてSW成形及びSW成形派生技術について研究を行った。

ガスアシスト射出成形（GAIM）を発見し、更にそれを実施する成形装置を開発し、世界初の中空体の生産に至った。この技術は多くの長所を有し、従来の射出成形に存在した制限事項の多くを排除し、射出成形に新しい分野を切り開いた。筆者等出願の基本特許をベースとした旭化成のGAIM技術AGIは、広くライセンスされて実用されており、現在ライセンシーが100社に達して広く使用され、射出成形の基幹技術の一つになっている。

SW成形は金型キャビティに射出する1st材料、2nd材料が共に樹脂の場合であるが、2nd材料をガス体に代えた成形がガスアシスト射出成形であり、2nd材料をオリゴマーに代えた成形法がオリゴマーアシスト射出成形である。

オリゴマーアシスト射出成形についても研究を行い、オリゴマーチャンネルの形成、そのチャンネルによる射出圧力伝達効果を証明した。

更に、SW成形派生技術として、

- ・ガスアシスト射出成形を用いた発泡成形による、表面平滑な構造発泡体の成形、



- ・ S W成形のコア層を薄肉に入れた多層射出成形、
  - ・ 均一厚みのスキン層を有する均一 S W成形、
- についても研究し、良好な成形品を得る成形技術を開発した。

### プレス延伸成形

圧縮ダイ内で圧縮力で延伸するプレス延伸について研究を行った。

プレス延伸にはダイ内で原板を栓流で流動させることが必要不可欠であり、それを達成する研究を行い、次の手段が有効であることを発見した。

- ・ ダイ表面への良好な（潤滑膜切れを起こさない）潤滑剤の塗布
- ・ ダイ表面の適度な粗面度（表面アラサ 1 S程度）
- ・ Preformとダイの間に潤滑樹脂フィルムを介在させる（フィルムを個体潤滑剤として使用する）
- ・ Preformの表層と芯層の適度な温度差をつける（表層部を高温にする）
- ・ Preform端面の流動速度の均一化（適度なプレス速度）

この5条件を組み合わせることにより、均一な2軸延伸シートを得た。更に、成形効率の向上のために、積層プレス延伸等の経済的な成形法を開発した。

プレス延伸法は難加工性樹脂の2軸延伸成形に良好に応用できた。本研究では超高分子量 PMMAと、超高分子量 PTFEのプレス延伸を研究し、これらのプレス延伸シートが超高分子量ポリマー2軸延伸シート固有の優れた性能を有していることを明らかにした。

### ガラス／プラスチック系2層シート（G／Pシート）

ガラス層と、透明で強靱なプラスチック層（2軸延伸 PMMA、あるいは PC）からなり、その中間に接着層（中間膜）を有する G／Pシートについて研究を行った。

曲げ応力付加法により、室温で残留応力がほとんど無い良好な G／Pシートを開発した。

落錘衝撃特性を測定の結果、G(3mm)／PVB(0.76mm)／P(1mm)シートは初期荷重ピークと大きなエネルギー吸収の両方を有し、安全グレージング材として優れた特性を示した。



## 業績一覧

### 論文、技術報告、解説等の投稿文 リスト

#### 断熱層被覆金型を用いた合成樹脂の射出成形

- ・論文 「断熱層被覆金型を用いた合成樹脂のブロー成形」  
片岡 紘, 山木宏, 梅井勇雄, 加藤巖生: 高分子論文集 ,  
55,671(1998)
- ・論文 「断熱層被覆金型を用いた合成樹脂の射出成形,  
—型表面転写性に与える断熱層の影響—」  
片岡 紘, 梅井勇雄, 加藤巖生: 成形加工, 9,889(1997)

#### サンドイッチ射出成形派生の複合射出成形

- ・論文 「オリゴマーアシスト射出成形」,  
片岡 紘, 廻立政則: 成形加工, 10,282(1998)
- ・解説 「サンドイッチ射出成形法およびその派生技術による多層成形」,  
片岡 紘: 成形加工, 10,111(1998)
- ・技術報告 「サンドイッチ射出成形から派生した複合射出成形」,  
片岡 紘: *SPE, The 11th Regional Technical Conference*,  
Oct.14-15,1997,Tokyo,Japan, Technical Paper,79
- ・研究総覧 「ガスアシスト成形」, 片岡 紘 : 成形加工, 9, 483(1997)
- ・研究総覧 「ガスアシスト成形」, 片岡 紘 : 成形加工, 8, 354(1996)
- ・解説 「新しい低発泡射出成形技術について」,  
片岡 紘: プラスチック加工技術, 7(4),114(1980)
- ・解説 「Through-the-nozzle gas injection produces Class-A  
foam parts」,  
*Modern Plastics*, 57(3),22(1980)
- ・解説 「平滑表面を有する発泡型物の射出成形技術」,  
片岡 紘: プラスチックスエージ, 24(9),70(1978)





## 合成樹脂のプレス延伸成形

- ・技術報告「ガラス/プラスチック系2層シートの耐衝撃性」,  
片岡 紘,利根川保:成形加工,10,381(1998)
- ・技術報告「超高分子量ポリメチルメタクリレートのプレス延伸法による  
二軸延伸成形」,  
片岡 紘,豊内 薫,大久保武夫,栗秋 廣:成形加工,  
9,713(1997)
- ・技術報告「ポリテトラフルオロエチレンのプレス延伸法による  
二軸延伸成形」,片岡 紘,松沢欽哉,鋤柄正幸,豊内 薫:  
成形加工,9,356(1997)
- ・論文 「プレス延伸成形法の開発」,  
片岡 紘,豊内 薫:成形加工,9,306(1997)
- ・講演論文「プレス延伸成形、及びその成形技術を用いた超高分子量  
2軸延伸シートの開発」,  
片岡 紘,豊内 薫:化学工学会第25回秋期大会研究発表講演,  
G120,135(1992)
- ・論文 「加圧熱収縮超微小プラスチック歯車に関する基礎的研究」  
(第1報、加工原理と精度),  
庄司 彰,片岡 紘,松沢 欽哉:日本機械学会論文集,  
57 C,342(1991)
- ・解説 「フッ素樹脂二軸延伸シート、フォーム」,  
片岡 紘,新開三郎:合成樹脂工業,35(8),91(1988)
- ・解説 「透明、耐候、高硬度そして強靱なるシート  
(2軸延伸メタクリル樹脂シート)」,  
片岡 紘,石川 元:化学と工業,38(6),438(1985)
- ・解説 「高配向度の2軸延伸アクリルシート」,  
片岡 紘,石川 元:プラスチック,34(12),89(1983)



# 国内特許出願リスト

※：○印は本論文に特に関連の深い出願を示す

No.	出願 (出願日)	公開 (公開日)	公告 (公告日)	登録 (登録日)	発明の名称	発明者	※
1	P44-006007 (S44.1.29)		P47-019498 (S47.6.3)	P0667378 (S47.11.30)	ロストワックス鑄造に用いる、燃焼速度大なる樹脂組成物	藤田 明 片岡 紘 高野 彰久	
2	P44-046816 (S44.6.16)		P48-041264 (S48.12.5)	P0732563 (S49.6.18)	厚肉成形品の射出方法および装置	片岡 紘	○
3	P44-047303 (S44.6.17)		P46-029988 (S46.8.31)	P0646170 (S47.5.30)	厚肉成形品の射出方法および金型	片岡 紘	
4	P44-064468 (S44.8.16)		P48-009590 (S48.3.26)	P0704008 (S48.9.20)	スチレン系樹脂の製造方法	片岡 紘 高野 彰久	
5	P44-091110 (S44.11.15)		P47-003177 (S47.1.28)	P0653235 (S47.7.21)	熱可塑性樹脂による厚肉成形品の成形方法	片岡 紘	
6	P44-097144 (S44.12.5)		P46-029990 (S46.8.31)	P0677427 (S48.2.13)	厚肉成形品の成形方法	片岡 紘	
7	P45-012605 (S45.2.16)		P49-001777 (S49.1.16)	P0741212 (S49.9.9)	ガラス繊維入り熱可塑性樹脂の射出成形方法	片岡 紘 高野 彰久	
8	P45-033474 (S45.4.21)		P49-006385 (S49.2.14)	P0745503 (S49.10.15)	充填材入り熱可塑性樹脂の成形品製造方法	片岡 紘 高野 彰久	
9	P45-043261 (S45.5.22)		P50-024335 (S50.8.14)	P0809452 (S51.3.23)	熱可塑性樹脂の射出成形方法	安池 秋男 片岡 紘 高野 彰久	
10	P45-082501 (S45.9.22)		P48-012411 (S48.4.20)	P0717352 (S49.2.7)	美しい外観模様を与える熱可塑性樹脂組成物	田崎 吉弥 平田 明良 片岡 紘 寒河江敦司	
11	P45-108481 (S45.12.9)		P50-013818 (S50.5.22)	P0797803 (S50.12.20)	美しい外観模様を与える樹脂組成物	田崎 吉弥 平田 明良 片岡 紘 寒河江敦司	



No.	出願 (出願日)	公開 (公開日)	公告 (公告日)	登録 (登録日)	発明の名称	発明者	
12	P45-110580 (S45.12.14)		P50-015025 (S50.6.2)	P0801887 (S51.1.30)	難燃性樹脂組成物	田崎 吉弥 平田 明良 片岡 紘 古谷 好彦	
13	P45-118595 (S45.12.26)		P47-041424 (S47.10.19)	P0797518 (S50.12.10)	熱可塑性樹脂組成物	田崎 吉弥 平田 明良 片岡 紘	
14	P46-008422 (S46.2.23)	P47-021457 (S47.10.4)	P54-003490 (S54.2.23)	P0970340 (S54.8.31)	木目模様成形物の製法	末廣 道明 平田 明良 片岡 紘	
15	P48-072837 (S48.6.29)	P50-022867 (S50.3.11)	P55-029806 (S55.8.6)	P1035933 (S56.2.26)	合成樹脂成形方法	土屋 徹 片岡 紘 永原 孝司 安池 秋男	
16	P48-091372 (S48.8.15)	P50-039749 (S50.4.12)	P55-016060 (S55.4.28)	P1024779 (S55.12.18)	切削用原型の製造方法	南雲 正 片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司	
17	P48-104524 (S48.9.18)	P50-055674 (S50.5.15)	P56-010343 (S56.3.7)	P1067380 (S56.10.23)	発泡成形品の製法	片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司	
18	P48-120318 (S48.10.25)	P50-071756 (S50.6.13)	P57-014968 (S57.3.27)	P1121700 (S57.11.12)	中空型物の成形法	安池 秋男 片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司	○
19	P48-133068 (S48.11.29)	P50-083808 (S50.7.7)	P56-048643 (S56.11.17)	P1103439 (S57.07.16)	土壌調湿法	片岡 紘 斎藤 文孝	
20	P49-001245 (S48.12.28)	P50-098564 (S50.8.5)	P53-025352 (S53.7.26)	P0945213 (S54.3.20)	発泡型物の成形法	安池 秋男 片岡 紘 豊内 薫	○
21	P49-001246 (S48.12.28)	P50-098553 (S50.8.5)	P56-030172 (S56.7.13)	P1085416 (S57.2.25)	表面状態の改良された サンドイッチ構造型物 の製法	片岡 紘 安池 秋男	



No.	出願 (出願日)	公開 (公開日)	公告 (公告日)	登録 (登録日)	発明の名称	発明者	
22	P49-073628 (S49.6.27)	P51-002763 (S51.1.10)	P54-015291 (S54.6.13)	P0982865 (S55.1.11)	厚肉物品の成形方法及び装置	安池 秋男 片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司	○
23	P49-074061 (S49.6.28)	P51-002764 (S51.1.10)	P53-008335 (S53.3.28)	P0927827 (S53.10.13)	複合物品の成形方法及び装置	片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司 安池 秋男	
24	P49-142893 (S49.12.12)	P51-068675 (S51.6.14)	P58-001659 (S58.1.12)	P1278245 (S60.8.29)	発泡型物の成形法	片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司 安池 秋男	
25	P50-041995 (S50.4.07)	P51-117123 (S51.10.15)	P57-020063 (S57.4.26)	P1125909 (S57.12.14)	金型を型締めする方法および装置	安池 秋男 片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司	
26	P50-089153 (S50.7.23)	P52-013561 (S52.2.1)	P58-003815 (S58.1.22)	P1171049 (S58.10.17)	発泡構造体の成形法	安池 秋男 片岡 紘	
27	P50-148436 (S50.12.15)	P52-072762 (S52.6.17)	P59-029416 (S59.7.20)	P1338314 (S61.9.29)	多層成形品の製造法	片岡 紘	○
28	P51-027447 (S51.3.13)	P52-110776 (S52.9.17)	P59-022662 (S59.5.28)	P1247125 (S60.1.16)	射出成形方法及び装置	片岡 紘 南雲 正 安池 秋男	
29	P51-04855 (S51.4.30)	P52-132070 (S52.11.5)	P59-028172 (S59.7.11)	P1251690 (S60.2.14)	予備可塑化式射出成形方法および射出シリンダー装置	片岡 紘 安池 秋男 土屋 徹 高尾 憲人	
30	P51-050290 (S51.5.1)	P52-133362 (S52.11.8)	P60-004769 (S60.2.6)	P1279858 (S60.9.13)	複合型物の成形法	片岡 紘 安池 秋男	○
31	P51-094458 (S51.8.10)	P53-021269 (S53.2.27)	P59-005103 (S59.2.2)	P1230490 (S59.9.19)	発泡型物の成形方法	片岡 紘 藤川 務 鈴木 直人 安池 秋男	○
32	P51-132308 (S51.11.5)	P53-057260 (S53.5.24)	P59-035335 (S59.8.28)	P1256605 (S60.3.29)	大型成形品の成形方法	片岡 紘	





No.	出願 (出願日)	公開 (公開日)	公告 (公告日)	登録 (登録日)	発明の名称	発明者	
33	P52-000316 (S52.1.5)	P53-085852 (S53.7.28)	P59-000383 (S59.1.6)	P1223612 (S59.8.15)	型物の成形法	片岡 紘	○
34	P52-048971 (S52.4.27)	P53-134062 (S53.11.22)	P60-016326 (S60.4.25)	P1336771 (S61.9.11)	多層成形体とその成形 方法及び装置	片岡 紘 高尾 憲人 安池 秋男	○
35	P52-078917 (S52.7.1)	P54-013567 (S54.2.1)	P62-018335 (S62.4.22)	P1408135 (S62.10.27)	容器状発泡型物の成形 法	片岡 紘	
36	P52-106775 (S52.9.7)	P54-040859 (S54.3.31)	P60-034446 (S60.8.8)	P1309931 (S61.3.26)	連結成形用金型	片岡 紘	
37	P52-118651 (S52.10.04)	P54-053171 (S54.4.26)	P62-018327 (S62.4.22)	P1487284 (H1.3.23)	射出成形方法	片岡 紘	
38	P53-018504 (S53.2.22)	P54-111557 (S54.8.31)	P61-053208 (S61.11.17)	P1527143 (H1.10.30)	内部リブ付一体中空型 物およびその成形法	飯島 弘 片岡 紘 豊内 薫	○
39	P53-030525 (S53.3.18)	P54-123173 (S54.9.25)	P61-059899 (S61.12.18)	P1396257 (S62.8.24)	中空型物或いは発泡型 物成形の自動監視方法	豊内 薫 片岡 紘 飯島 弘	○
40	P53-082938 (S53.7.10)	P55-009863 (S55.1.24)	P59-049902 (S59.12.5)	P1273281 (S60.7.11)	同時射出防止ノズル 装置	飯島 弘 片岡 紘 豊内 薫	○
41	P54-053396 (S54.5.2)	P55-000291 (S55.1.5)	P59-019017 (S59.5.2)	P1244135 (S59.12.14)	中空物品の製造方法	片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司 安池 秋男	○
42	P54-105999 (S54.8.22)	P56-030809 (S56.3.28)	P63-24806 (S63.5.23)	P1474588 (H1.1.18)	2軸配向された板状成 形品及びその成形法	片岡 紘	○
43	P56-020861 (S56.2.17)	P57-135164 (S57.8.20)	P1-22151 (H1.4.25)	P1553101 (H2.4.4)	積層成形品	片岡 紘	
44	P56-020864 (S56.2.17)	P57-135120 (S57.8.20)	P64-5540 (S64.1.31)	P1541119 (H2.1.31)	熱可塑性樹脂の2軸配 向シート及びその製法	片岡 紘	
45	P56-028353 (S56.3.2)	P57-144728 (S57.9.7)	P1-41489 (H1.9.6)	P1572136 (H2.7.25)	新規な配向成形品	片岡 紘 藤本 澄夫	



No.	出願 (出願日)	公開 (公開日)	公告 (公告日)	登録 (登録日)	発明の名称	発明者	
46	P56-103171 (S56.7.3)	P58-005225 (S58.1.12)	P2-58093 (H2.12.6)	P1642579 (H4.2.28)	配向成形品の成形法	片岡 紘	
47	P56-167051 (S56.10.21)	P58-069046 (S58.4.25)	P64-03223 (S64.1.20)	P1520459 (H1.9.29)	積層板及びその成形法	片岡 紘 永原 孝司	
48	P57-101319 (S57.6.15)	P58-219217 (S58.12.20)	P5-87525 (H5.12.17)	P1877500 (H6.10.7)	熱硬化エポキシ樹脂 組成物	片岡 紘 永原 孝司	
49	P57-234239 (S57.12.30)	P59-124814 (S59.7.19)	P1-32054 (H1.6.29)	P1546211 (H2.7.10)	新規な成形法	片岡 紘	
50	P57-234240 (S57.12.30)	P59-124815 (S59.7.9)	P1-55087 (H1.11.22)	P1568217 (H2.7.10)	熱可塑性樹脂の配向 成形法	片岡 紘	○
51	P58-011507 (S58.1.28)	P59-137902 (S59.8.8)	P3-76212 (H3.12.4)	P1706216 (H4.10.27)	合成樹脂製フレネル レンズ	片岡 紘	
52	P58-121005 (S58.7.5)	P60-013515 (S60.1.24)	P1-32055 (H1.6.29)	P1546222 (H2.2.28)	新規な熱可塑性樹脂の 成形法	片岡 紘	○
53	P58-137496 (S58.7.29)	P59-052623 (S59.3.27)	P60-059847 (S60.12.27)	P1331735 (S61.8.14)	成形物品の製造方法	片岡 紘 土屋 徹 永原 孝司 安池 秋男	○
54	P58-153016 (S58.8.24)	P60-046227 (S60.3.13)	P4-42176 (H4.7.10)	P1755923 (H5.4.23)	高分子材料の押出成形 方法及び押出成形装置	片岡 紘 松沢 欽哉 藺村 隆史	
55	P58-234950 (S58.12.15)	P60-149420 (S60.8.6)	P3-67845 (H3.10.24)	P1705915 (H4.10.27)	配向成形品の圧縮成形 法	片岡 紘	○
56	P59-113065 (S59.6.4)	P60-257212 (S60.12.19)	P04-74167 (H4.11.25)	P1787799 (H5.9.10)	熱可塑性樹脂配向成形 品の圧縮成形法	片岡 紘	○
57	P61-058340 (S61.3.18)	P62-218469 (S62.9.25)	P4-58839 (H4.9.18)	P1763290 (H5.5.28)	超高分子量ポリエチレ ンからなるシール材	片岡 紘 松沢 欽哉 小田 弘治	○
58	P62-061302 (S62.3.18)	P63-239019 (S63.10.5)	P05-06495 (H5.1.26)	P1801222 (H5.11.12)	テトラフルオロエチレ ンポリマー製シール材	片岡 紘 松沢 欽哉 小田 弘治	○



No.	出願 (出願日)	公開 (公開日)	公告 (公告日)	登録 (登録日)	発明の名称	発明者	
59	P62-179156 (S62.7.20)	P64-02254 (S64.1.25)	P6-65487 (H6.8.24)	P1940926 (H7.6.23)	多層積層体の成形方法	利根川 保 片岡 紘 中村 政克	○
60	P63-071892 (S63.3.28)	P01-23201 (H1.9.18)	P04-2408 (H4.1.17)	P1716156 (H4.11.27)	ポリテトラフルオロエチレン系重合体成形品	鋤柄 政幸 金子 靖 片岡 紘	○
61	P02-102796 (H2.4.20)	P04-04128 (H4.1.8)		P2824803 (H10.9.11)	微細な機械部品の製法	片岡 紘 松沢 欽哉 庄司 彰	
62	P03-6435 (H3.1.23)	P04-23961 (H4.8.27)	P07-80211 (H7.8.30)	P2074905 (H8.7.25)	複合射出成形装置	片岡 紘	○
63	P03-317835 (H3.12.02)	P05-16217 (H5.6.29)		P2673623 (H9.6.10)	合成樹脂成形用金型及びそれを用いた成形品	片岡 紘 梅井 勇雄	○
64	P03-336860 (H3.12.19)	P05-16945 (H5.7.9)		P2733400 (H9.12.26)	合成樹脂成形法	片岡 紘 梅井 勇雄	○
65	P04- 49160 (H4.3.6)	P05-24588 (H5.9.24)		P2714308 (H9.10.31)	新規な射出成形法	片岡 紘 梅井 勇雄	
66	P04-145541 (H4.6.5)	P05-33795 (H5.12.21)		P2715357 (H9.11.7)	合成樹脂成形用金型	片岡 紘 梅井 勇雄	
67	P04-230715 (H4.8.31)	P05-33133 (H5.12.14)	P06-94523 (H6.11.24)	P1972730 (H7.9.27)	透明性を有するガラス繊維強化熱可塑性樹脂組成物の製法	片岡 紘	○
68	P04-315543 (H4.11.2)	P06-14327 (H6.5.24)		P2627131 (H9.4.18)	回収樹脂の成形法	片岡 紘 梅井 勇雄	
69	P05-17574 (H5.2.4)	P06-22674 (H6.8.16)	P07-80187 (H7.8.30)	P2055759 (H8.5.23)	合成樹脂成形用金型	片岡 紘 梅井 勇雄	○
70	P05-212155 (H5.8.5)	P06-21065 (H6.8.2)	P07-96243 (H7.10.18)	P2073331 (H8.7.25)	合成樹脂射出成形品及びその成形法と成形装置	片岡 紘 廻立 政則	○
71	P06-317187 (H6.12.20)	P08-17456 (H8.7.9)		P2706221 (H9.10.9)	合成樹脂成形用の断熱層被覆金型	片岡 紘	
72	P07-84515 (H7.3.17)	P08-11836 (H8.5.14)		P2727303 (H9.12.12)	合成樹脂成形品の成形法	片岡 紘 梅井 勇雄 前田 睦	

その他 審査中 あるいは 審査請求予定 約 30 件。



## 実用新案出願リスト

No.	出願 (出願日)	公開 (公開日)	公告 (公告日)	登録 (登録日)	実用新案の名称	考案者	
1	U50-094285 (S50.7.8)	U52-010101 (S52.1.24)	U58-030681 (S58.7.6)	U1568143 (S59.9.12)	5層容器	片岡 紘 安池 秋男	○
2	U53-166967 (S53.12.6)	U55-083343 (S55.6.9)	U62-026196 (S62.7.4)	U1713434 (S63.1.14)	グレーシング材用 合成樹脂板	片岡 紘	
3	U54-171591 (S54.12.13)	U56-088515 (S56.7.15)	U59-025630 (S59.7.27)	U1641522 (S61.6.26)	合成樹脂射出成形用 金型装置	片岡 紘 高尾 憲人 豊内 薫 今井 進	
4	U56-128698 (S56.9.1)	U57-078918 (S57.5.15)	U60-004743 (S60.2.12)	U1610291 (S60.9.27)	合成樹脂射出成形用 金型装置	片岡 紘 高尾 憲人 豊内 薫 今井 進	





# 外国特許出願リスト

No.	Pat.No.	Title	Inventer	
1	US 4 106 887 DE 2 716 817	Apparatus for producing foamed moldings from synthetic materials.	Akio Yasuike Hiroshi Kataoka Tsutomu Fujikawa Naoto Suzuki	
2	US 4 129 635 DE 2 461 580 FR 2 256 021 IT 1 027 943	Method for producing foamed moldings from synthetic resin materials.	Akio Yasuike Hiroshi Kataoka Kaoru Toyouchi	
3	US 4 106 887	Apparatus for injection molding synthetic resin materials.	Hiroshi Kataoka Akio Yasuike	
4	US 4 140 672 DE 2 800 482	Process for producing moldings.	Hiroshi Kataoka	○
5	US 4 174 413 DE 2 733 913	Multi-layered molded articles.	Akio Yasuike Hiroshi Kataoka Norito Takao	○
6	US 4 229 395	Method for injection molding thick-walled articles.	Hiroshi Kataoka Tadashi Nagumo Akio Yasuike	
7	US 4 550 057	Acrylic sheets.	Hiroshi Kataoka	○
8	US 4 629 650 DE 3 371 051 EP 0 113 117 (GB,FR,DE,NL, It)	Process for producing molded thermoplastic resin.	Hiroshi Kataoka	○
9	US 4 668 729	Process for compression molding of thermoplastic resin and moldings molded by said process.	Hiroshi Kataoka	○
10	US 4 752 204	Apparatus for compression forming thermoplastic resin sheets.	Hiroshi Kataoka	○
11	US 4 820 787 DE 3 782 261 EP 0 238 076 (DE,FR,GB, IT)	A shaped article of an oriented tetrafluoroethylene polymer.	Hiroshi Kataoka Kinya Matsuzawa Hiroji Oda	○
12	US 4 824 898 EP 0 284 165 (DE,FR,GB, IT)	A shaped article of tetrafluoroethylene polymer.	Masayuki Sukigara Yasuyuki Kaneko Hiroshi Kataoka	○
13	US 5 362 226 EP 0 559 908	Metallic mold for molding synthetic resin.	Hiroshi Kataoka Yuo Umei	○
14	US 5 424 112 EP 0 599 009	An injection molding of synthetic resin.	Hiroshi Kataoka Masanori Mawatachi	○



## 受賞

平成 4年 6月 全国発明表彰 特別賞（経済団体連合会 会長賞）  
（ガスアシスト射出成形の発明）

平成 4年 11月 旭化成 社長賞（有功賞特級）  
（ガスアシスト射出成形の開発及び実用化）

平成10年 6月 プラスチック成形加工学会 論文賞  
（断熱層被覆金型を用いた射出成形に関する研究）



## 謝 辞

本論文をまとめ、提出するにあたり、東京工業大学工学部 井上 隆 教授には懇切な御指導と多大な御配慮を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。更に東京工業大学工学部 住田 雅夫 教授、奥居 徳昌 教授、鞠谷 雄士 助教授、佐藤 勲 助教授、扇澤 敏明 助教授にも多大の御配慮を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本論文の研究の実施中から、更にまとめて提出するにあたり、上海交通大学 伊澤 楨一 客員教授には長年にわたり多大の御指導を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本論文は昭和44年頃から現在に至る長い間に、旭ダウ（株）及び旭化成工業（株）で行った研究の一部をまとめたものであります。この間、旭ダウ（株）及び旭化成工業（株）では多くの先輩諸氏によりプラスチック成形加工に関する広い範囲の先駆的研究が数多く行われ、私はその研究の流れに乗って研究を行ってまいりました。その研究の流れをつくられ、また多くの御指導をしていただきました、州崎 均氏、安池秋男氏、大村重吉氏をはじめ多くの先輩諸氏に深い敬意と深い感謝の意を表します。特に、時には直接の上司として、時には間接的に御指導いただきました旭化成工業（株）専務取締役 瀬田重敏氏に心より御礼申し上げます。

本論文を提出するに当たり、多大の御配慮をいただきました旭化成工業（株）理事 大谷郁二氏に厚く御礼申し上げます。

本研究の実施において、旭化成工業（株）の多くの皆様に長年にわたり御協力していただきました。厚く御礼申し上げます。特に本論文中のサンドイッチ射出成形派生技術とプレス延伸技術の研究では豊内 薫氏に、断熱層被覆金型技術の研究では梅井 勇雄氏に長年にわたり御協力いただきました。ここに深く感謝申し上げます。