超臨界流体を用いた精密成形に関する研究

山田岳大* 小熊広之* 横井秀俊***1 村田康彦***2

Study on foam product in microcellular injection mold

YAMADA Takehiro*, OGUMA Hiroyuki*, YOKOI Hidetoshi***¹, MURATA Yasuhiko***²

抄録

超臨界微細発泡射出成形は、成形品内部に気泡(セル)を形成し、軽量化や高寸法精度の成形品を作製できることから注目を集めている。今後は、家電に使用される非晶樹脂(HIPS)と、自動車部品に使用される結晶性樹脂(PP)との両者が超臨界微細発泡成形により作製されることが期待されている。本研究では、成形条件の変化によるHIPSとPPの発泡構造やセル形態の推移についてX線CTを用いて比較提示した。その結果、最高充填圧力が増加すると、HIPSとPPの気泡径は増加し、気泡密度が低下した。最高充填圧力(P_{max})が低い場合、HIPSとPPの発泡構造は酷似している。一方(P_{max})が高い場合は、PPとHIPSの構造に差異が生じ、PPにのみ表面近傍において楕円状の気泡が形成した。

キーワード:超臨界窒素,微細発泡,X線CT,非晶性樹脂,結晶性樹脂

1 はじめに

既報において、通常の射出成形と比較して、超 臨界微細発泡射出成形では、ヒケの大幅な抑制に よる寸法精度の向上が確認された¹⁾。通常の射出 成形では、金型で冷却されるとき、射出された溶 融樹脂は大きく収縮する。これを抑制するために は、射出後、保圧をかけて収縮を抑制するが、リ ブ部など肉厚部が存在する場合は、先にゲートが シールしてしまい、保圧による十分な補償流動が 肉厚部に対して与えられない。その結果、冷却の 遅れる肉厚部などを中心に大きな収縮が生じ、ヒ ケなどの変形が生じる。一方、超臨界微細発泡射 出成形では、射出された溶融樹脂内に微細な気泡 (セル)が形成され、冷却過程においても、セル の生成、成長が生じ、冷却時間の長時間にわたっ

* 試驗研究室 生產技術担当
***¹ 東京大学 生產技術研究所

***2 日本工業大学

て金型に圧力が付与される。この結果、収縮異方 性が低減され、寸法精度の高い成形品が得られる。 このため、高寸法精度および軽量化が求められる 家電製品(非晶性樹脂)や、自動車部品等(結晶 性樹脂)を対象とした超臨界微細発泡射出成形の 使用²⁾が期待されている。その中で、成形の品質 に影響を及ぼす内部の発泡構造の把握が重要とな っている。従来、成形品内部構造の観察には、破 断面のSEM観察が行われてきたが³⁾、近年では非 破壊検査法のX線CTを用いたセルの分布や形状の 詳細な観察が試みられている。しかし、こうした 試みは、一部の押出成形4)及び、化学発泡剤によ る射出発泡成形品^のを対象として行われているが、 超臨界射出発泡成形品における各諸条件による発 泡3次元構造の推移に対する調査の適用ついては、 これまで報告がされていない。本研究では、PP とHIPSの射出成形品の発泡構造ならびにセル形 態をX線CTにより計測・3次的に表示した。そし

て、射出条件の変化によって、型内のピーク圧変 動が発泡構造に及ぼす影響ならびに、非晶性樹脂 と結晶性樹脂の発泡構造の違いについて明らかに した。

2 実験方法

使用したキャビティ形状を図1に示す。エジェ クタピンの A 部下に水晶圧電方式の間接式圧力 センサ Type9221(日本キスラー㈱)を挿入して、樹 脂圧力の計測を行った。使用した微細発泡射出成 形機は、型締力 833kN、スクリュ直径 32mm の J85ELⅢ-110H-Mucell 型(㈱日本製鋼所)である。 表1に成形条件を示す。樹脂とガスが分離せず、 微細 Cell が安定して形成されるガス量条件を樹 脂ごとに設定した。キャビティ内における樹脂圧 力状態が各樹脂の発泡構造に及ぼす影響について 検討を行った。具体的には位置 A での圧力(以 下 P_{max} と記述)が、それぞれ 5,15,30MPa とな るように、射出樹脂容量を調整しながら成形を行 った。位置 A においてマイクロフォーカス X 線 CT 装置 SMX-130CT SV (㈱島津製作所) を用い て成形品の一部領域(幅方向 x ; 2.3mm、流動方 向z;1.3mm、厚さ方向y;2.3mm)の発泡構造 を観察し、セル形状、分布を解析ソフト(VG Studio Max1.2.1 (日本ビジュアルサイエンス株) を用いて表示した。

3 結果

図2に各P_{max}条件におけるHIPS(図左)とPP(図 右)の内部発泡構造を示す。各画像の左側の図は流 動と直交する断面、右側の図は流動に沿った方向の 断面の観察画像である。いずれも下側が成形品表面 で、厚さ方向の下側半断面を表示している。いずれ の条件でも板厚方向に特徴的な層構造を呈している。 各条件、各樹脂の構造に共通する特徴は以下のとお りである。最表層にはシルバーストリークの痕跡を 留めた層が存在し、その内側には、微細なセル(d:セ ル径<30µm)が約80µmの層(スキン層 I)となって 形成される。その内層は無発泡層(スキン層 II)が 形成され、中心部はセルが存在する発泡層(コア



表1 成形条件

樹脂		HIPS M220 (日本ポリスチレン工業(株))	PP MH4 (日本ポリプロ(株).)
成形温度	(°C)	220-215-215-215-215- 200-190-170(N-H)	200-200-190-180-180- 200-190-180(N-H)
金型温度	(°C)	30	
最高充填圧力 P _{max} at A) (MPa)	5/15/30	5/15/30
射出率	(cm^3/s)	40.2	
保圧	(MPa)	0	
背圧	(MPa)	15	
冷却	(s)	110	
N ₂ 添加量	(wt%)	0.3	0.4

層)となっている。P_{max}の変化によってコア層のセル形態のみが遷移し、P_{max}が増加するとHIPSとPPともにセル体積が増加してセル密度が低下した。

次に、各条件、各樹脂におけるコア層の遷移に ついて観察を行った。HIPS では、Pmax が 5MPa でのコア層は、全域に微細なセルが分布し、スキ ン層 II とコア層の境界領域には、流動方向に高い アスペクト比を持った大きなセルが形成されてい る。Pmax が 15MPa では、コア層として、その表 層側に体積が小さくセル密度が高い層が、その中 心側にはセル体積が大きくセル密度が低い層がそ れぞれ分布する多層構造となっている。Pmaxが 30MPaでは、コア層は全域にわたってセル体積が 大きくかつセル密度の低い層で形成されている。 これに対してPPのコア層構造は、Pmaxが5MPa

(2) 樹脂; PP

(1) 樹脂; HIPS



(a) Pmax; 5MPa



(b) Pmax; 15MPa



(b) Pmax; 15MPa



図2 X線CTによる各Pmaxにおける成形品表層から中心部までの3次元発泡構造 (射出率:40.2cm³/s, キャビティ位置:A) の場合に、各層の厚さとセル径の絶対値は HIPS と異なるものの、基本的な構造は HIPS と同様で ある。 P_{max} が 15MPa でも、PP の基本構造は HIPS と同様であるが、特に中心部に、微細なセルが分 布(d < 50µm)している点が異なっている。一方 P_{max} が 30MPa 場合には、コア層の構造は大きく 異なっている。スキン層 II とコア層の境界層に、 板厚方向に林立する"つらら状の長尺セル"が観察 される。このつらら状のセルは大半がスキン層 II に接しており、内層側に向かって断面径を広げる ように伸びている。コア層の中心領域には、大き なセルと小さなセル(d < 50µm)とが混在してい る。

4 考察

Pmax が低い場合は、流動過程のセル状態を維持 して、成形品の発泡構造が形成される。一方、 Pmax が高い場合は、樹脂充填による圧縮過程でセ ルが消失し、減圧・冷却過程で新たに生成するセ ルが成形品の発泡構造を構成する。このため Pmax が低い場合は、流動過程の PP と HIPS セル分布 は大きな差がないために基本構造が一致した。一 方、減圧・冷却過程で新たにセルが生成する場合 について以下に記す。非晶性樹脂の場合、型内で の冷却にともなって、減圧・冷却過程後半では、 樹脂の温度がガラス転移点(Tg)以下となるた め、初期にほぼ同時に生成したセルが同じように 成長し、セル径が均一となる。一方、PP の場合 は Tg が型温より遥かに低いため、減圧・冷却過 程初期(溶融状態)ならびに後半(結晶核成長 時)において、それぞれセルが生成、成長する。 初期に生成したセルは大きく成長するが、後半で は、結晶核の生成による核剤効果とセル周囲の樹 脂粘性の上昇の影響で、微細なセルが多数形成さ れた。そのため PP では、微細なセルが混在する 構造が形成されたと推察される。Pmax が 30MPa となると、減圧・冷却過程におけるセルの生成が 抑制される。冷却固化したスキン層Iの内側のス キン層Ⅱでは、その表層から内層部に向かって冷 却速度が徐々に遅くなり、表層から順次結晶化プ ロセスが進展する。これに伴い表層から中心部に かけて体積収縮が進展すると推察される。このた め、スキン層Ⅱの表層側にあったセルは、その体 積収縮を補うように次第に内層側へと広がる結 果、スキン層Ⅱ境界領域でセルがつらら状に成長 したものと推察される。

5 まとめ

- 1)HIPSとPPのいずれの樹脂及び条件においても、表面から成形品中心部にかけてシルバーストリーク層(スキン層I)、無発泡層(スキン層II)、発泡層(コア層)の積層構造が形成された。
- 2)最高圧力P_{max}が5MPaでは、HIPSとPPはほぼ同様の 層構造を形成するが、P_{max}が15MPa以上では、結 晶化プロセスを有する PPにおいて、HIPSに見ら れる大きなセルに加えて微細なセル(d<50µm)が 混在する形態がコア層中心領域に形成された。
- 3) P_{max}が 30MPa の場合、PP の層構造は、スキン 層 Ⅱ の境界から内層側に向かって断面径を広 げるように林立する、非晶性樹脂では観察さ れなかった特異な"つらら状の長尺セル"の形成 が確認された。

参考文献

- 1) 山田岳大:射出成形におけるヒケ、ソリ対策技術,成形加工学会第96回講演会資料,(2007)27
- Ogawa, J., et al. "Development of Door Module Carrier Using Foam Molding Technology", Mazda Technical Review, 27, (2009) 21
- Huang,H.X.,Wang,J.K. "Equipment development and experimental investigation on the cellular structure of microcellular injection molded parts", Polymer Testing,27,4(2008) 513
- Cho,K.Y.,Rizvi,S.S.H. "3D microstructure of supercritical fluid extrudates I", Food Res Int, 42, 5-6(2009) 595

 Structural analysis of polymeric foam, http://www.skyscan.be/company/UM2009/abstract_01
4.pdf#search='Structural analysis of polymeric foam',2011.3