

平成27年度
革新的ものづくり産業創出連携促進事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「複合・機能材料の新規な射出成形方法の研究開発」

研究開発成果等報告書

平成28年10月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 株式会社 クニムネ

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

(2) 研究目標

1-2 研究体制

1-3 成果概要

1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

2-1 スクリューディメンジョンの開発

2-1-1 第一段階

2-1-2 第二段階

2-1-3 発泡基本性能

2-2 高機能複合化成形材料技術への対応

2-2-1 ガラス繊維複合製品

2-2-2 炭素繊維複合製品

2-3 複合化・超臨界性流体使用射出成形技術への対応

2-3-1 成形サイクル

2-3-2 成形メカニズムの解明

第3章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究開発の背景

21世紀に入り、地球上の人口は増加し続け、消費するエネルギーは増大する一方である。このため、温暖化ガスの増大、それによる温暖化、異常気象などの好ましくない現象も頻発している。これに対し人類の英知を集め、これらの対応策を立案実施していこうとしている。わが国は、1980年代までは順調に経済的繁栄を謳歌してきた。しかしながら、1990年以降の経済的停滞は20年超におよび、リーマンショック、東北大震災に続き今日に至っている。また日本社会の高齢化も世界に先んじて進行している。これらの日本社会の沈滞状況を、2012年12月に発足した第一次安倍政権により、まずは経済を活性化し変えていこうとする政策が、矢継ぎ早にとられてきた。その中でわれわれに関係する、ものづくり政策は医療・健康分野、環境・エネルギー分野、航空宇宙分野など成長分野に力点が置かれている。中小企業もこれらの分野への参入をはたし、もって日本製造業の、特に中小製造業者の国際的競争力を発揮しうるようにもっていくことが重要である。

このため、われわれは今回の研究開発で高機能化、生産性、効率化の向上、低コスト化のキーワードに象徴される共通課題とニーズをテーマに取り組む。なかでも現在国際競争力の高い自動車分野では車両の軽量化による燃費向上のため、軽量化や高強度化の可能で加工性のよいプラスチック複合材料への要請が高まっている。このような川下業者の課題、ニーズに対して、本研究においてわれわれが取り組もうとしている「複合・機能材料の新規な射出成形方法の研究開発」は製品を射出成形する1行程で、樹脂材料に複合材を配合して新機能を付与し、さらに超臨界性流体（以下 SCF と略記）成形を同時に実施することにより、製品のコスト低減はもとより、軽量化や寸法精度アップ、さらには成形性を大幅に改善することが可能となる。

射出成形機にコンパウンド機能を付与したオンラインブレード型射出成形機が特開 2007-245594 号等で提案されている。これは複合素材を作成する部分が2軸押出機となっており、機器設備が大規模である。そのため、銘柄変更に手間や維持メンテに手間取り、市場からはあまり歓迎されていない。これに対し、新技術になる成形機はコンパウンド機能と SCF 使用する射出成形機能を同一スクリュウでできる。機器使用時のこれらの煩わしさからすべて解放される。また設備規模をスクリュウ1本にできるため設備の価格も安価と

することができる。

一方、複合化と同時に機能させる、SCF 使用射出機能であるが、この機能を有する射出成形機のユーザーの広がりも、まだまだ限定的である。その理由はやはり機器の価格が高価であるため、国内では、一部の車メーカー関連業者でもティアワンと呼ばれる業者のさらにまた一部に限られている。今回の開発ではコンパウンド機能とこの超臨界性流体使用を成形時に同時実施するため、これら川下業者の使用希望の樹脂性能を適宜選定安価に実施できる。また、複合化樹脂に SCF を併用使用する成形のため補強材の混合分散状態の向上、強化材の加工時の折れ低下が少なく、補強効果が高い。かつまた補強材に由来する成形品のそりなどの発生を抑制できる。このため SCF 使用成形でもコストパフォーマンスが高い。本研究開発の新規成形技術は（成形機の）世界最先端の射出成形技術に合致する。

また本研究開発で併用する SCF を使用する射出成形は、クニムネにおいて平成 21 年補正予算サポインで、超薄肉のハニカム製品の射出成形品開発で技術習得しており、成形条件の流動改善特性や発泡特性に及ぼす効果・影響について十分な知見を有している。このとき得られた SCF の PLA 樹脂流動性に及ぼす改善効果例を図 1 に示す。図 1 から SCF により、あきらかに溶融樹脂の流動性は改良されることがわかる。

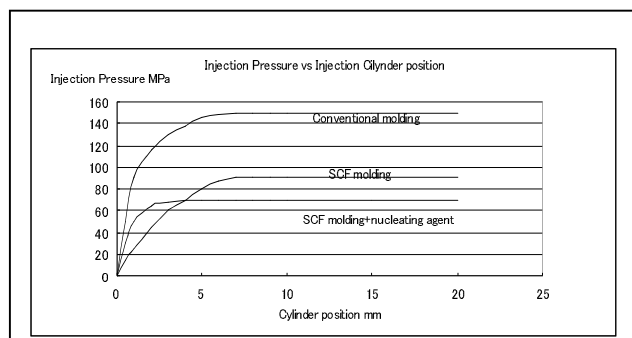


図 1 通常射出成形と SCF による流動改善例(上)

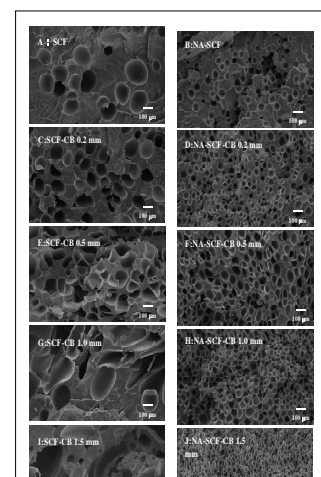


図 2 SCF を使用した成形品断面の泡サイズ観察

左は核剤無しの発泡 右は核剤有の発泡

また同サポインで使用した PLA 樹脂の試験片でのスキン・コア（金型内での溶融樹脂のガス成分とポリマー成分の存在濃度分布を示唆する）の知見も保有している。その例を図 2 に示す。今回の成形の場合は複合材料化工程と SCF を使用した射出成形を同時実施し

た。図2では SCF 成形にコアバックで発泡を顕在させた結果も合わせて示している。コアバックの有無にかかわらず、成形品の表面は固化が早く、泡の原因となるガスは成形品中央部へ移動し中央部よりで発泡する。いわゆるスキン・コアの構造を形成する。さらにポリマーに添加された核剤は発泡の均一化に役立ち、核剤の存在により泡の細分化傾向も顕著であることも図2でわかる。

製品寸法精度の例を表1に示す。表1で明らかなように SCF を使用した成形では成形品収縮率が低く、金型寸法に近い寸法となり、結果として寸法精度高く仕上がる。本開発では複合化による寸法精度良化と SCF 併用時相乗効果で成形品寸法の精度アップがさらにレベルアップすると期待される。本件研究開発により外形寸法精度アップを確実に実現する成形パラメータを明らかにする。

表1. 成形品の寸法精度（流れ方向）

	単位	通常成形	SCF
成形収縮率	%	0.5	0.3

さらに、そり低減効果について図3に示す。図3のような箱型形状では、SCF を使用することにより明らかなそり低減効果が認められている。また平板状の成形品（特に繊維強化材）でもそり発生の低減効果がある。

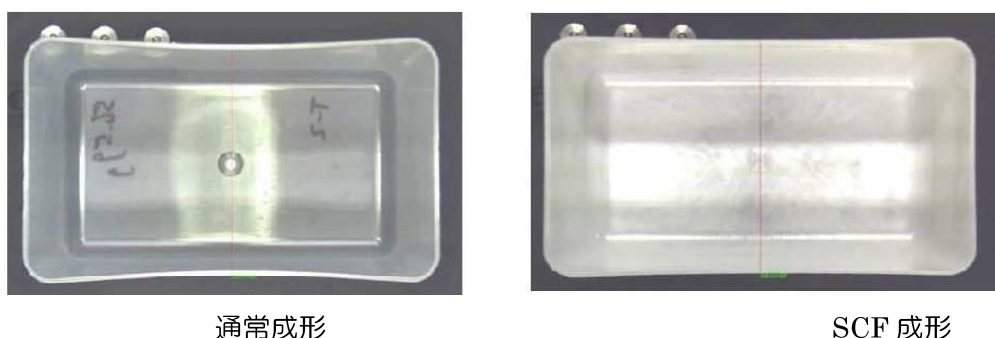


図3 通常成形と SCF 成形のそり比較

一方、京都工芸繊維大学で開発中の「射出成形工程で複合材料を長繊維形状で直接投入し、繊維強化複合材料を効率よく成形する方法」をクニムネ SCF 使用射出成形と合体融合する。このように複合化・SCF 成形法の最終実用化の早期実現にむけ本研究開発技術を確立せんとするものである。

(2) 研究目標

今回の研究開発のテーマで取り上げる新規な成形方法は、「高機能性・高機能な材料の複合化技術の向上」および「低コストに向けた取り組み」を目標とする。言い換えれば、自動車分野等で要望される高機能繊維による複合化樹脂を、射出成形の段階で素原料から一気に成形部品適合材料に変換する複合化技術であって、同時に SCF を混合することで、成形品の微発泡による軽量化等の改善が可能である。複合材料作成プロセスと軽量化を射出成形の工程ですべて一気に実施できる。このため従来の、複合材料を別工程で作成して、その後材料を成形する方法に比べコストを大幅に低減できる。

また軽量化のため超臨界性流体による発泡成形を実施して、成形品の軽量化はもちろん寸法精度の向上等の機能向上も実現できる。従来方法では材料メーカーなどの別工程で、高機能繊維をベース樹脂に、専用の二軸押出機などを使用して、混練して作られてきた。出来上がった複合樹脂を、射出成形メーカーで製品の成形加工する工程を経て、最終製品となっている。本研究開発の新規複合化成形技術は、この 2 工程を経て成形した方法を、1 工程に短縮する。このように本開発技術は、主として工程数の低減に伴う「低コストへ向けた取り組み」、および成形時に同時実施する SCF の混合過程により、複合材の混合分散の高度化および、その相乗効果に由来する複合材の補強効果による「複合技術の向上」が可能となる。

これらの目標を達成するため平成 27 年度は次の技術的目標値を設定して、研究開発を行った。

【1】スクリュウディメンジョンの開発

【1-1】【1-2】スクリュウディメンジョンの目標値

スクリュウの **L/D を 30 以下** にできる形状開発をおこなう。またそのディメンジョンでの成形最適成形条件を確立する。

【1-3】発泡基本性能の重量軽減度 5-40%を満たす。

【2】高機能複合化成形材料技術への対応

【2-1】ガラス繊維複合成形品：製品の成形段階で一気に複合化する技術を完成させる。

複合材濃度 **15wt%以上** は昨年度達成しているのので、それ以上を目標とする。さらに市販の複合材料と同等かそれ以上の性能を実現する。

【2-2】炭素繊維複合成形品：上記同様製品の成形段階で一気に複合化する技術を完

成させる。複合材濃度 **10wt%以上**を目標とする。さらに市販の複合材料と同等かそれ以上の性能を実現する。

【3】複合化・超臨界性流体使用射出成形技術への対応

【3-1】成形サイクル**30秒以下**を達成する。

【3-2】複合化・超臨界性流体使用射出成形のメカニズムを解明し量産安定化と複合化・超臨界性流体成形機の小型化に役立てる。

1-2 研究体制

研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者は以下の研究体制を構成して実施した。

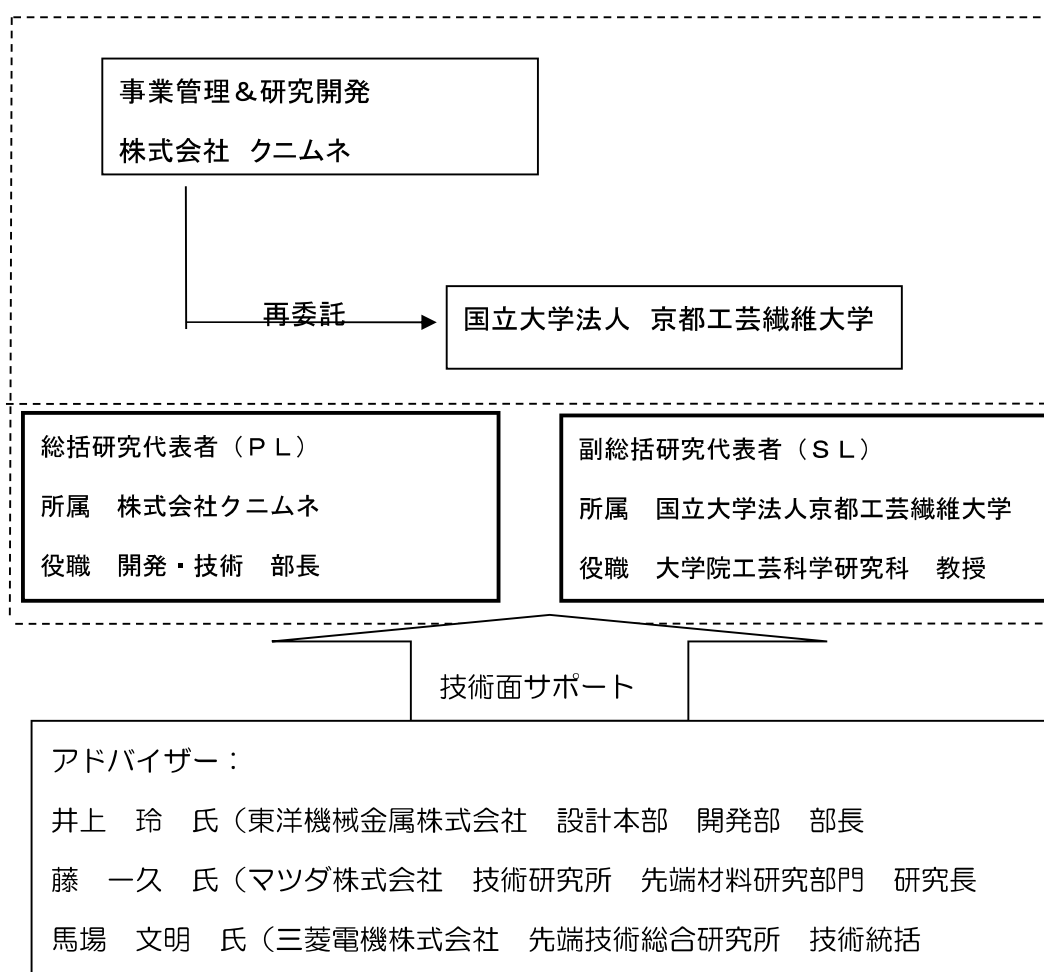


図4 研究体制

1-3 成果概要

上記の重点実施項目についてそれぞれ下記のごとく事業を達成している。

【1-1】スクリュウ L/D の短縮化の開発 I

平成26年度、工繊大、クニムネ、東洋機械金属の知見に基づき **L/D=30 のスクリュウを作成し、テストを実施できた。26年度の達成度は100%**と判断する

【1-2】スクリュウ L/D の短縮化の開発 II

平成27年度、工繊大、クニムネ、東洋機械金属の知見に基づき **L/D=24 のスクリュウを作成し、テストを実施できた。27年度の達成度は100%**と判断する

【1-3】発泡成形基本性能として、成形品の**重量軽減度も5-20%と達成**できた。

【2-1】ガラス繊維を使用した複合化材料の開発

平成27年度で、**30wt%を超える**ガラス繊維濃度のテストを行い複合化材料の作成ができた。本項目については濃度的な達成度100%と判断する。物性値をレベルアップする取り組みについても、**短繊維タイプ市販品に対し同等品が実現**できた。

【2-2】炭素繊維を使用した複合化材料の開発

平成27年度で、**10-14wt%の炭素繊維濃度**の複合化材料の作成ができた。**達成度100%**と判断する。

【3-1】複合化・超臨界性流体射出成形技術の開発

平成26～27年度の研究期間では複合化と超臨界性流体使用成形について、PP樹脂+ガラス繊維、PP樹脂+カーボン繊維の複合化と超臨界性流体使用した基本成形条件の確認が出来た。しかしながら、成形サイクルについては30秒の以下の達成は最終年度でも未達となった。原因については特定できているので補助期間終了後、この対策を実行し問題を解決する。

【3-2】複合化・発泡メカニズムの解明

平成26年度PPとのガラス繊維およびCF繊維との複合において、複合材の強度不足が見られた。これについてはPP末端を酸変性した助剤を併用することで解決できた。

PPSについては助剤を使用しなくても強度は実用レベルにある。このため、助剤のテス

トは実施していない。

また PP 樹脂のグレード選択により優れた発泡性能も引き出せることも新たに発見できた。CF 複合体の表面抵抗改質現象 PP の解析を始めたが表面に局在する CF を認めたとどまっている。PP これらのメカニズムの解明は今後となった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

当該研究開発の連絡窓口は以下のとおり。

所属：株式会社クニムネ 技術・開発部

氏名：長澤 次男

電話：06-6782-4777

FAX : 06-6782-4779

E-mail : nagasawa@kunimune.co.jp

第2章 本論

2-1 スクリューディメンジョンの開発

2-1-1 第一段階

平成26年度は、工繊大、クニムネ、東洋機械金属の知見に基づき L/D : 30 のスクリーウを作成し、テストを実施した。以下にその内容をしめす。今年度導入したスクリーウ全体を図5に示す。

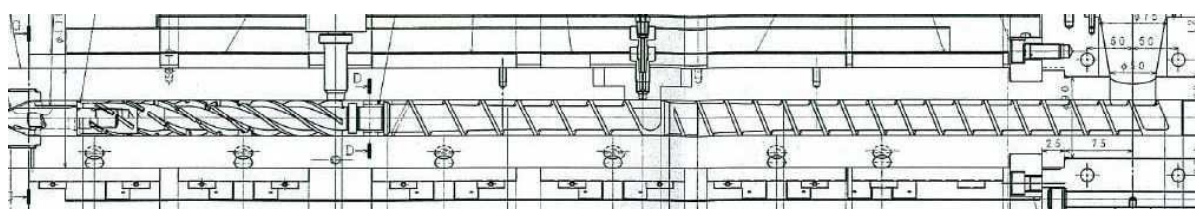


図5 スクリュー全体図

基本的形状スクリーウで L/D は 30 である。

本年度は目標 L/D の少なくとも上限に収まるよう、重点的に過去の実績を重視して、スクリーウ形状を決定した。さらに完成したこのスクリーウ形状で、以下に示すような基本実験を実施した。次年度はこの L/D をさらに小さくし、設定した目標を完全にクリアできるようにする。

2-1-2 第二段階

改造前の成形機の全体像は図6（上図）のごとくである。今回導入した設備改造は図6（下図）初年度に導入した射出部分のスクリュウ構造を SCF 注入する部分のスクリュウをなくし、かつ SCF 注入位置をノズル部へ変更した。この変更により図6のごとく、L/D を小さく短縮することが可能となった。射出成形機本体は表2、超臨界流体発生システムは表3のごとくとなっている。2月22日にクニムネに設置完了し、直ちに基本的性能確認と、基本実験を実施した。

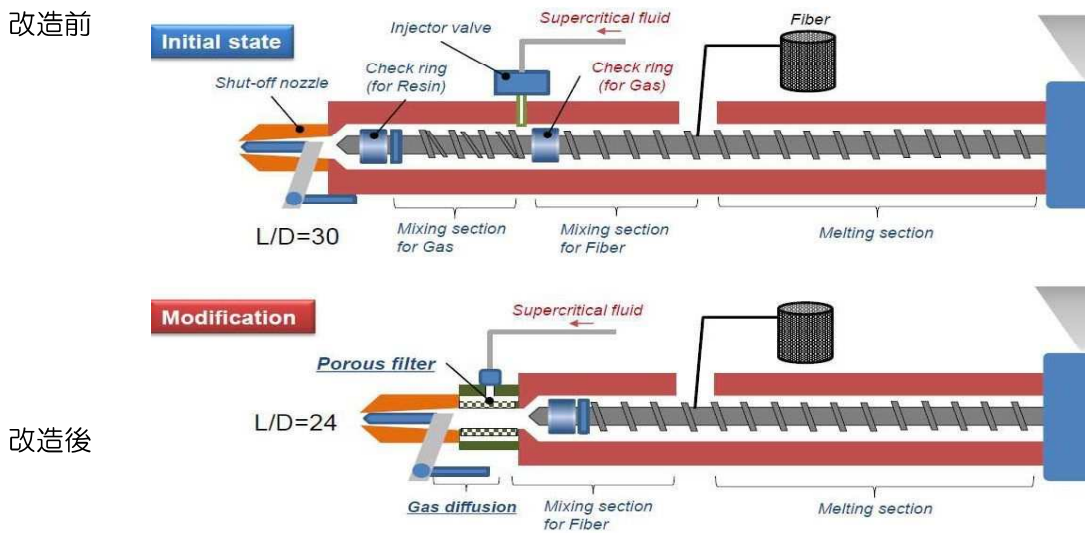


図6 成形システム構成図（上：改造前、下：今期改造後）

改造前のスクリュウシステム構成を図6上に示す。改造前のスクリュウ L/D=30 で改造後は図6下の L/D=24 である。そして改造前のスクリュウでは SCF の注入はベントロから複合材用の強化繊維が投入された後、下流のスクリュウ部でなされた。このベント以降のスクリュウ部での SCF の注入と云う、これまでの SCF 注入・拡散・混合の3工程が SCF の均一分散に必須との考えに対し、今回の改造機器では SCF 注入・拡散で物理的にスクリュウで回転混合しなくても SCF を均一化できるのではないかとアイデアのもと、改造をした。改造した設備を使用して、平成 28 年 2 月 22

表2 成形機部分基本性能

Si-180-6 H300D 型

項目	性能
理論射出体積	306cm ³
射出速度	210mm/sec
射出圧力	215.6MPa

表3 超臨界流体発生装置

Series II SCTRJ-10 IMJ-1040

項目	性能
最大圧力	448bar

日以降「複合・機能材料の射出成形」を実施して、導入設備の有効性を確認した。

2-1-3 発泡基本性能

本構造のベントスクリュウにより成形できる複合材料の SCF 発泡体は発泡成形基本性能として、成形品の**重量軽減度も 5-20%と達成**できた。さらに、本構造の基本技術 1 はベントスクリュウから複合繊維の投入になる技術は、京都工芸繊維大学により開発中の最新技術を導入している。基本技術 2 は東洋機械金属により開発中の最新技術の単独では作りえない新規な射出成形装置および利用展開分野を創出できた。

L/D を短縮した改造スクリュウを搭載した成形機にて、予定していた成形材料（PP および PPS）にベント口からガラス繊維、または炭素繊維（CF）を供給して繊維強 SCF 供給ノズルを有する射出装置技術である。基本技術 3 はクニムネの開発中の SCF 成形技術で、材料技術・成形技術・金型設計技術からなる。これらの 3 技術を創造して化した成形材料に SCF 微発泡成形を実施した。成形条件は表 4 にまとめた。ここで、実験に使用した PP 樹脂は日本ポリプロピレンのノバテック BC4BSW（耐衝撃グレード）と FST4000（発泡押出グレード）である。PPS 樹脂は東レのトレリナ A670X01（A670 と略記、エラストマー改質グレード）と A900（標準グレード）である。

表 4 主たる成形条件

		改造前 Scr		改造後 Scr			
		PP:BC4BSW		PP:BC4BSW		PP:FST4000	
		GF	CF	GF	CF	GF	CF
シリンダー温度	℃	210	210	210	210	210	210
金型温度	℃	20	20	40	40	40	40
射出圧	MPa	100	100	120	200	120	200
背圧	MPa	6.0	8.0	10.0	10.0	9.0	8.0
Scr 回転数	Rpm	50	50	50	50	60	60
SCF 注入圧	'sec	6.5	8.5	17	16	16	16
SCF 注入時間	'sec	1.0	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0
サイクル時間	'sec	30	39	69.1	73.9	75.9	73.0
		PPS		PPS:A670		PPS:A900	
シリンダー温度	℃			300	300	305	305
金型温度	℃			130	130	130	130
射出圧	MPa			200	233	233	233
背圧	MPa			10	10	7	10
Scr 回転数	Rpm			50	50	50	70
SCF 注入圧	'sec			13	13	12	15
SCF 注入時間	'sec			5.0	5.0	5.0	5.0
サイクル時間	'sec			64.4	66.10	64.7	78.9

ガラス繊維（GF と略記）は日本電気硝子の E ガラス 2310T-431T（PP 用）および T-439（PPS 用）である。炭素繊維は東レのトレカ T700SC 12000-60E である。成形は物性測定できるように、ダンベル片試験片金型を使用している。その結果、表5のごとくの重量軽量化を達成した。すなわち目標の重量軽減率 5～40%

	改造前 Scr	改造後 Scr	
PP 銘柄	PP:BC4BSW	PP:BC4BSW	PP:FTS4000
重量減%	0%	5%	13%
	GF=30wt%	GF=30wt%	38%
重量減%	10%	14%	14%
	CF=5wt%	CF=15wt%	CF=28wt%
PPS 銘柄		A670	A900
重量減%		11%	6%
		GF=39wt%	GF=30wt%
重量減%		5%	9%
		CF=29%	CF=7%

を満足する 5-14%となっている。SCF 発泡成形基本技術として改造前 Scr では、PP にガラス繊維をベント口から投入して、微発泡成形をした例において、表5にあるように PP/GF の組み合わせにおいて重量軽減できていない。一方、改造後の Scr では重量軽減できる程度には SCF を注入し、成形品の重量は樹脂にでは重量軽減できており、目標の 5～40%範囲内の **5～14%** で実現できた。これは、改造後の Scr では SCF リーク防止のチェックリングが食い込み終了時点より前方に 1 か所に対して、改造前 Scr は 2 か所もある。すなわちチェックリングの狭い空間を、補強繊維が通過していくので、この狭い空間に補強繊維が詰まり閉塞状態をつくりやすい傾向が強い。Scr の閉塞は射出方向への樹脂の進行を妨げる。このため、改造前の Scr は、改造後の Scr に比べ、ベントアップ現象が発生しやすい、SCF を無理やり注入してさらにこの傾向を強める成形条件を設定できなかった。このため、SCF の注入時間も短く、注入圧力も低い、重量減として発現する程の成形品に至らなかったと考えられる。

また改造後の Scr のチャージ時間が 10 秒程度で安定すれば目標の成形サイクル 30 秒可能であったが、50～秒程度のサイクルが 5 ショット程度のサイクルで発生した。これはベント口から供給する補強繊維はスクリュウ巻きつき、切断、樹脂に混合するが、補強繊維のスクリュウに巻こまれる位置が、フライトの位置の同じ部分に時として重なり巻き込む（図7参照）、このことでフライトのベント付近の空きスペースが小さくな

り、溶融樹脂の進行量を抑制する結果となったと考察する。すなわち巻きつく位置を散らす機構が必要である。さらに進んでは、繊維供給の定量性も繊維の巻きつき速度を一定にする機能も必要かもしれない。

この対策を実施すれば、成形サイクルは十分30秒以下の25秒程度を実現できると見通せる。



図7 GF（右）およびCF（左）をベント部より供給している写真

2-2 高機能複合化成形材料技術への対応

2-2-1 ガラス繊維複合製品

平成26年度は、ポリプロピレン樹脂（以下 PP と略記）に対して30wt%のガラス繊維（以下 GF と略記）濃度のテストを行い複合化材料の作成ができた。以下にその内容をしめす。成形条件は表7に示す。この条件で成形したサンプルの密度等測定結果を表4に示す。また PP のみの密度測定結果(0.8879)および、GF 密度 2.58 から、この複合化材の GF 濃度は、30.7wt%と計算される。この測定値のうち SCF 有無の成形で SCF 有の密度が高い理由は現在不明であるが、SCF による発泡率が低いためほぼ同等の値となったと推定される。あと成形収縮率が SCF 有により低減傾向、および降伏強度が低下傾向にあることは、通常の SCF の有無で発現する傾向である。

表6 GF 複合化 PP 材料の特性値

SCFの有無	項目	単位	測定値
無	密度	g/cm ³	1.1099
有			1.1118
無	成形収縮率	%	0.46
有			0.35
無	引張降伏強度	MPa	29.3
有			25.9
無	IZOD 衝撃強度 ノッチ有	kJ/m ²	5.8
有			6.5

表7 射出成形条件

項目	単位	GF	CF
シリンダー温度	℃	210	210
金型温度	℃	20	20
射出圧力	MPa	100	100
Scr 背圧	MPa	6.0	8.0
Scr 回転数	Rpm	50	50
サイクル obs	Sec	30	39
SCF 注入圧力	MPa	6.5	8.5
SCF 注入時間	Sec	1.0	1.0
SCF 開 位置	Mm	15	15
SCF 閉 位置	Mm	20	20

平成27年度は、ポリプロピレン樹脂（以下 PP と略記）に対して最大 40wt%弱までの濃度のガラス繊維（以下 GF と略記）濃度の複合化材料の作成ができた。本年度は以下にその内容をしめす。成形条件は1-3項の表4に示す。この条件で成形したサンプルの密度等測定結果を表8にまとめた。改造前 Scr の複合化では複合材と PP 界面の接着改良の工夫なくこのため、強度は低い。改造スクリュウでは強度は改善されている。これは補強材と PP との界面親和性を高めるため、助剤を使用したためである。

また、PPS に関する結果を表9にまとめた。こちらは助剤を使用していないが、十分補強材との親和性あるためか、強度は高い。いずれの場合も市販品と同一レベルの十分な強度が示されている。

表8 GF 複合化 PP 材料の特性値

	N 社カタログ値				改造前 Scr		改造後 Scr			
	通常成形				BC4BSW		BC4BSW		FTS4000	
	単位	Homo 短繊維	高衝撃 短繊維	Homo 長繊維	通常 成形	SCF	通常 成形	SCF	通常 成形	SCF
GF 濃度	wt%	30	30	30	30	30	30	(30)	38	(38)
密度	g/cm ³	1.12	1.12	1.12	1.1099	1.1118	1.1198	1.0682	1.1822	1.0890
成形収縮率	%	0.42	0.42	0.27	0.46	0.35	0.49	0.50	0.4	0.23
引張強度	MPa	95	74	160	29	25.9	72.1	71.9	78	65
引張伸度	%	-	-	-	-	-	0.7	0.7	1.8	1.0

表9 GF 複合化 PPS 材料の特性値

		T 社カタログ値		改造 Scr			
		A673M	A503	A670		A900	
	単位	通常成形		通常成形	SCF	通常成形	SCF
GF 濃度	wt%	30	30	39	(39)	30	(30)
密度	g/cm ³	1.52	1.57	1.5193	1.3553	1.5740	1.4719
成形収縮率	%	0.53	0.6	0.34	-	0.16	-
引張強度	MPa	150	140	153	139	163	96.4
引張伸度	%	2.5	1.5	1.1	1.2	1.3	0.7

2-2-2 炭素繊維複合製品

平成26年度は、10wt%の炭素繊維（以下 CF と略記）濃度目標のテストを行い複合化材料5wt%の作成であった。以下にその内容を示す。成形条件は表9に示す。この条件で成形したサンプルの密度等測定結果を表10に示す。また PP のみの密度測定結果(0.8879)および、CF 密度 1.8 から、この複合化材の CF 濃度は、4.8wt%と計算される。この測定値のうち SCF 有無の成形で SCF 有の密度が高い理由は現在不明であるが、SCF による発泡率が低いためほぼ同等の値となったと推定される。あと成形収縮率が SCF 有により低減傾向、および降伏強度が低下傾向にあることは、通常の SCF の有無で発現する傾向である。また表面抵抗は SCF ありで明らかに向上する。これはわれわれが過去に導電性炭素粒子で見出した傾向と同一傾向を示す。

表10 CF 複合化 PP 材料の特性値

SCF の有無	項目	単位	測定値
無	密度	g/cm ³	0.9102
有			0.8242
無	成形収縮率	%	0.56
有			0.32
無	引張降伏強度	MPa	27.0
有			21.8
無	IZOD 衝撃強度	kJ/m ²	9.3
有			8.5
無	表面抵抗	Ωs	7-9×10 ¹¹
有			10 ⁴ 以下

平成26年度は、炭素繊維（以下 CF と略記）濃度目標をクリアできなかったが、27年度は改造 Scr 使用により容易にクリアできた。成形条件は表9に示す。本条件で成形したサンプルの測定結果を表11に（CF 複合化 PP 材料の特性値）を示す。この場合も、PP との複合化では、PP と CF との界面親和性の助剤を使用している。

表 1 1 CF 複合化 PP 材料の特性値

		N 社カタログ値	改造前 Scr		改造後 Scr	
		BC4BSW	BC4BSW		FTS4000	
	単位	通常成形	通常成形	SCF	通常成形	SCF
CF 濃度	wt%	0	15	(15)	28	(28)
密度	g/cm ³	0.9	0.9753	0.8357	1.0495	0.9083
成形収縮率	%	-	0.27	0.12	0.21	-
引張強度	Mpa	27	90.4	80.5	105.5	83.2
引張伸度	%	150	1.8	1.9	1.2	1.3

また、表 1 2 に CF 複合化 PPS 材料の特性値を示す。PP との複合化では、PP と CF との界面親和性の助剤を使用したが、PPS については助剤なしでも十分な強度が示されている。

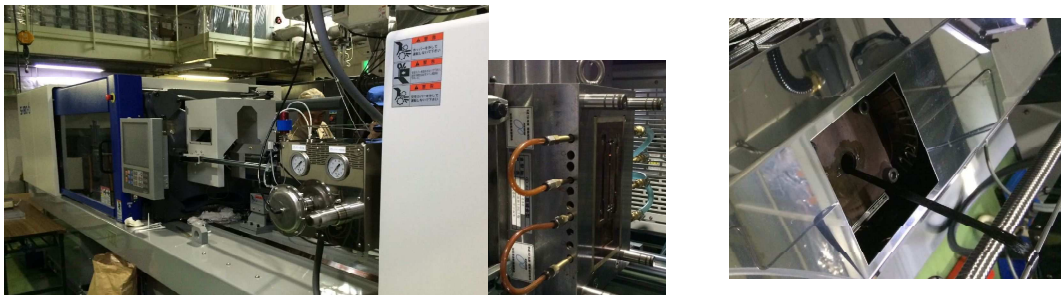
表 1 2 PPS と CF との複合材の特性値

		T 社カタログ値		改造 Scr			
		A670	A900	A670		A900	
	単位	通常成形	通常成形	通常成形	通常成形	通常成形	通常成形
CF 濃度	wt%	0	0	29	(29)	6.7	(6.7)
密度	g/cm ³	1.20	1.340	1.3307	1.2646	1.3635	1.2377
成形収縮率	%	2.3	1.6	-	-	-	-
引張強度	MPa	45	85	90.4	80.5	161.7	139.6
引張伸度	%	25	8	1.8	1.9	0.7	0.5

2-3 複合化・超臨界性流体使用射出成形技術への対応

2-3-1 成形サイクル

平成 26 年度は基本成形条件の確立ができた。以下にその内容を示す。27 年度は汎用樹脂である PP と機能性付与のため GF および CF を複合化する基本条件の確立のため実験を行っている。成形に使用する射出成形機のシステムの稼働中の（写真）を図 8 に示す。





成形機 金型 CFとベント穴

SCF発生機 GF供給中

図8 稼働中の成形機

射出成形機本体は180トンのSi-180-6 H300D型電動タイプに前出の3ステージスクリュウ(図6)とSeries II SC TRJ-10 IMJ-1040 SCF発生機を組み合わせている。成形に使用したPP樹脂は日本ポリプロのノバテック; BC4BSW; FST4000、GFは日本電気硝子のEガラス; 2310T-431T; 2310T-439、CFは東レのトレカ; T700SC 12000-60Eである。成形は物性値測定できるようにダンベル試験片の金型を使用している。成形実験の結果表6のような成形条件で最終的に測定ダンベルを成形している。

表6(再掲) 射出成形条件

項目	単位	GF	CF
シリンダー温度	℃	210	210
金型温度	℃	20	20
射出圧力	MPa	100	100
Scr 背圧	MPa	6.0	8.0
Scr 回転数	Rpm	50	50
サイクル obs	Sec	30	39
SCF 注入圧力	MPa	6.5	8.5
SCF 注入時間	Sec	1.0	1.0
SCF 開 位置	Mm	15	15
SCF 閉 位置	Mm	20	20

ここで、連続して成形する条件として、SCF注入圧力と成形機Scr背圧と値がGFではGFフィラメント束を1から2にしても連続成形可能であったのに対して、CFの場合は、1束から2束に増加させると同時にベントアップして連続成形が不可能であった。GF繊維直径が17 μ mで、CFは6 μ mと細いため、スクリュウ回転による食い込み時に折れにくい。このため射出ノズル先端部のシャットオフバルブ、各ゾーン区切りの弁部にCFが詰り、閉塞状態を発生させ、Scr後部のベント部から熔融樹脂が排出されると想像される。またGFでも背圧を極僅か0.5MPaでも大きくするとベントアップするこ

と、すなわち、溶融樹脂送り力が増大してもこの樹脂がベントゾーンから SCF ゾーンに排出されない。現在のスクリュウではベントゾーンと SCF ゾーンの境目のシール部で繊維が折れずに長い状態で、閉塞状態となっていると想像される。このような限定はあるものの、最短の成形サイクルは30秒も可能であることを確認している。

平成 27 年度は 1-2 でも述べた如くスクリュウ構造を全面的に見直し、L/D を 24 にまで落とすとともに、SCF の注入個所をスクリュウのノズル部に変更している。このためスクリュウの簡素化を行った。このため、成形サイクル中での成形機の動作が異なる。すなわち改造前の Scr ではチャージ時間の途中で SCF を注入・拡散・混合させる。これに対して改造後の Scr では、チャージ後の時間に SCF を注入・拡散させる。

また、今回の改造 Scr では Scr 直径がやや太く、補強繊維の食い込み時の Scr への巻き込み場所が集中することが多く、この程度が高いときに樹脂の食い込みが悪くなり、チャージ時間が長くなった。このため、成形を連続して行うため、冷却時間を長くしてサイクルを大きくとり、連続成形を行っている。したがって、補強繊維がベント部から投入時に Scr に巻きつく場所が集中しないような、機構を取り入れる必要がある。この対策をすれば、目標とするチャージ時間の短縮は可能で、現実的にも、10 秒のチャージ時間は時折観察できている。問題は安定的に 10 秒でチャージを実現する機構を付与することにある。このような限定はあるものの、最短の成形サイクルを 30 秒とすることは可能であることを瞬間的には確認している。

表 13 成形サイクルの比較 単位：sec

	改造前 Scr		改造後 Scr		
	obs.	目標	obs.	目標	
射出時間	2	2	2	2	射出時間
チャージ時間 (この途中で SCF の注入・混合)	23	23	10~45 変動幅大きい	10	チャージ時間
停止時間	5	5	48~13	18	停止時間 (この途中で SCF の注入・拡散)
成形サイクル	30	30	60	30	成形サイクル
	達成		未達成		

2-3-2 成形メカニズムの解明

① 複合材のポリマーへ補強効果

すでに【2-1】【2-2】でも触れたように、PP 樹脂に対して複合材のみを投入で

は強度の高い複合材を成形できなかつた。このため、複合材の補強効果を高める方法について検討した。短繊維強化系では以下の式で表される。この式より、複合材強度は L/D(アスペクト比)および A (界面接着力) が重要な構造因子であることが分かる。

$$\sigma = V_f \cdot (1 - L_c/2L) \cdot \sigma_f + V_m \cdot \sigma_m \dots \dots \dots L > L_c$$

$$\sigma = V_f \cdot L_c/2L \cdot \sigma_f + V_m \cdot \sigma_m \dots \dots \dots L < L_c$$

$$L_c = D \cdot \sigma_f / 2A \dots \dots \dots L < L_c$$

ここで V_f、V_m は繊維、樹脂の体積分率。σ_f、σ_m は繊維、樹脂の強度、D は繊維径、L は繊維長、L_c 限界繊維長、A は界面接着力。

PP は官能基が基本構造になく、PP にカルボニル基を含む酸変性 PP を PP 樹脂に添加して GF や CF との界面接着効果による改善があるか評価した。またアミノ変性された水素添加 PS 樹脂の PP への添加効果についても同様に評価した。ここで使用した助剤は酸変性 PP : ユーメックス 1001(酸価=26mgKOH/g 三洋化成工業)およびアミノ変性水添スチレンエラストマー : タフテック MP10 (旭化成ケミカル) である。

表 1 4 助剤による GF 材料の強度

項目	単位	PP(BC4BSW)ポリマーのみ	PP(BC4BSW)95+助剤 5+GF		
			助剤なし	助剤 (酸変性)	助剤 (アミノ変性)
密度	g/cm ³	0.90	1.054	1.072	1.072
GF 濃度	wt%	0	22	25	25
引張強度	MPa	19.9	29.3	69.7	44.7

表 1 5 助剤による CF 材料の強度

項目	単位	PP(BC4BSW)ポリマーのみ	PP(BC4BSW)95+助剤 5+CF		
			助剤なし	助剤 (酸変性)	助剤 (アミノ変性)
密度	g/cm ³	0.90	0.914	0.931	0.932
CF 濃度	wt%	0	3	8	8
引張強度	MPa	19.9	27.0	72.4	55.2

GF でも CF でも酸変性 PP を助剤として使用すれば、PP ポリマーへの GF や CF 繊維界面へ助剤の有するカルボニル基あるいはアミノ基の極性と GF 繊維あるいは CF 繊維の表面処理剤との相性が良くなり、繊維とポリマーとの界面接着力が高くな

る。そのため、複合材の強度は増大する。助剤の効果は酸変性 PP の方が高い。

PPS については表9にあるように表面処理がされている GF および CF のみで、助剤を使用しなくとも、十分補強効果がある。すなわち PPS と補強繊維との界面接着力は高い。

複合体内での繊維長 L は長いほど補強効果は高い。ガラス繊維ではよく研究がなされている。今回われわれが目標に設定したのは、いわゆる短繊維タイプの複合材である。これはガラス繊維と樹脂を押出機により混練して製造する。通常成形品になった場合、平均 0.3mm 程度の繊維長となっている。

改造前の Scr で GF を複合した場合について、その GF の繊維長分布を計測した。測定方法は、成形品を 500℃で焼却して、残渣の灰分としての GF を顕微鏡下で観察して長さを測定して平均長さを測定している。図6は改造前 Scr で通常成形と SCF 成形の GF 長さを比較している。その結果は成形法により繊維長は大差ない。

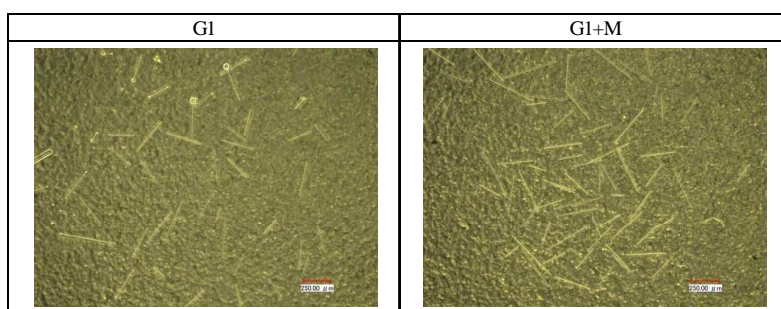
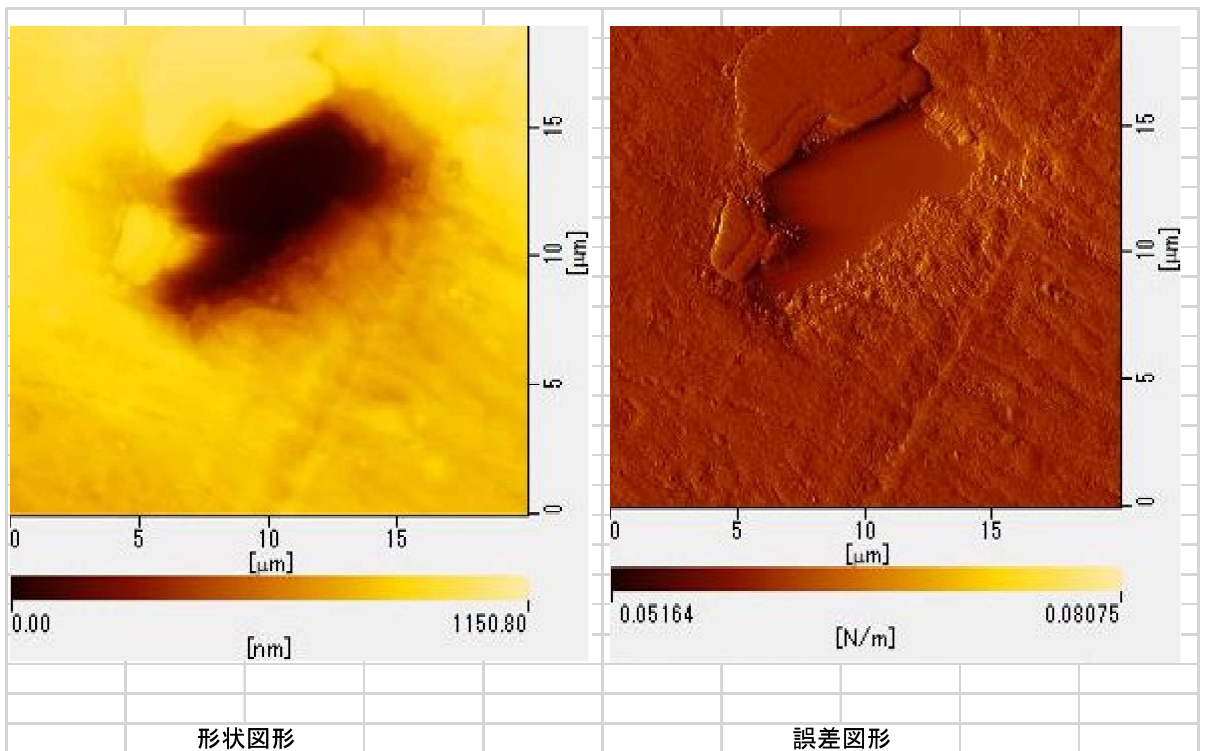


図9 GF 繊維長測定例（改造前 Scr による成形品）

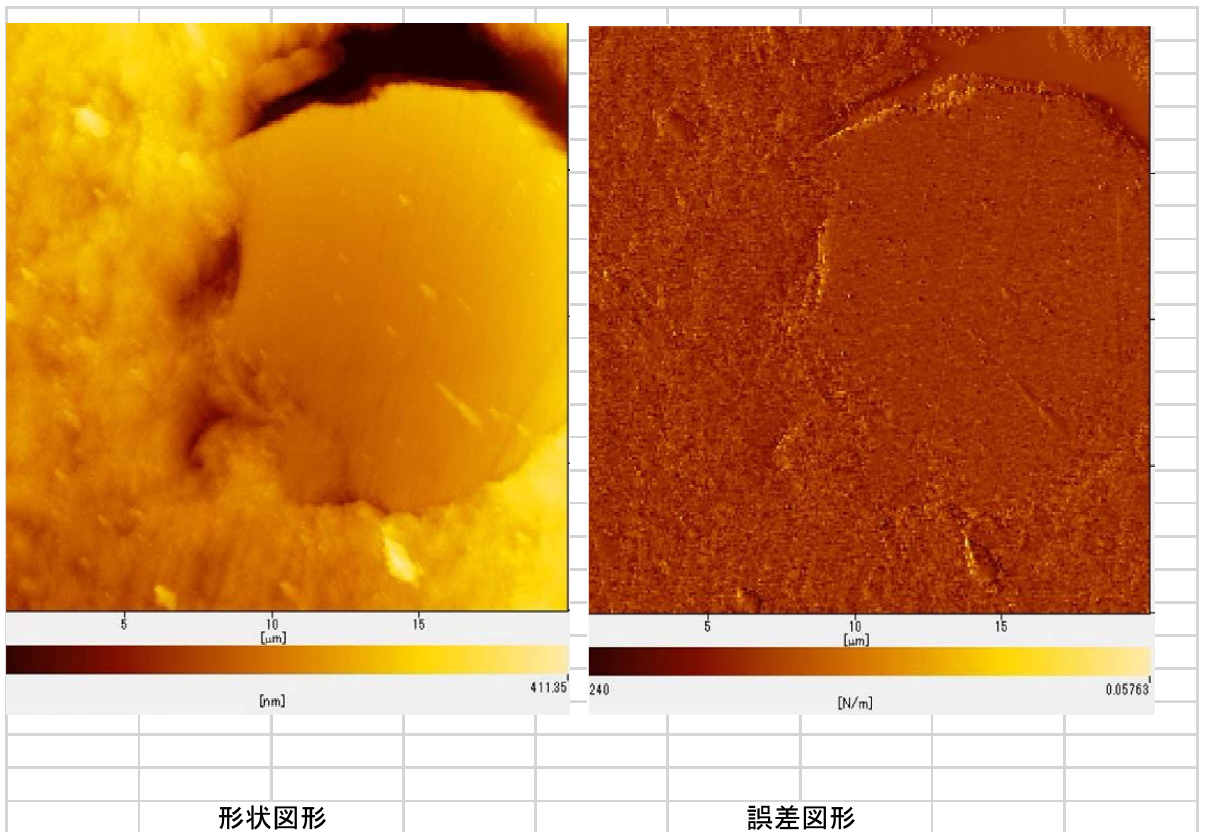
左：通常成形 平均=281 μ m 標準偏差=80.9 μ m

右：SCF 成形 平均=281 μ m 標準偏差=91.8 μ m

次に PP と GF の複合するにあたり、両者の界面接着高めるため酸変性 PP を併用することで改良できることを示した。このことに関して、AFM 原子間力顕微鏡で観察した結果を紹介する。図10参照。PP と GF 界面（○部）と周辺の PP との界面がくっきりしている。



上：PP(BC4BSW)+GF の AFM 観察



下：PP(BC4BSW)+酸変性 PP(コーメックス 1001)+GF の AFM 観察

図 1 O 酸変性 PP 有無による状況比較を AFM にて実施

②補強材と発泡との関連性

補強材としての GF ($17\mu\phi$ 直径) と CF ($6\mu\phi$) がポリマー中で SCF 発泡の核剤として作用するか PP ポリマーの場合は繊維径の細い CF において泡発生が早く泡も大きく成長する傾向がみられる。図 1 1 参照。(光学顕微鏡)



左：PP+CF に対し SCF 発泡

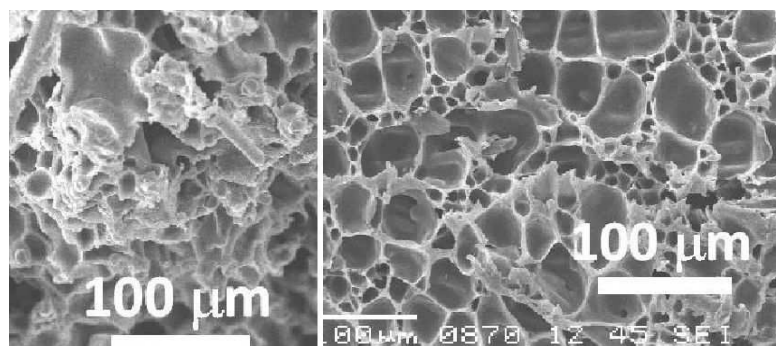
発泡倍率 1.14

右：PP のみに SCF 発泡

発泡倍率：1.10

図 1 1 PP (BC4BSW) +CF 系と PP のみ系での発泡状況差

一方、ガラス繊維の場合は直径が 17μ と大きいいためか SCF 発泡の泡発生の核剤となる傾向は余りないようである。図 1 2 参照 (SEM 観察)



左：PPS+GF に SCF 発泡

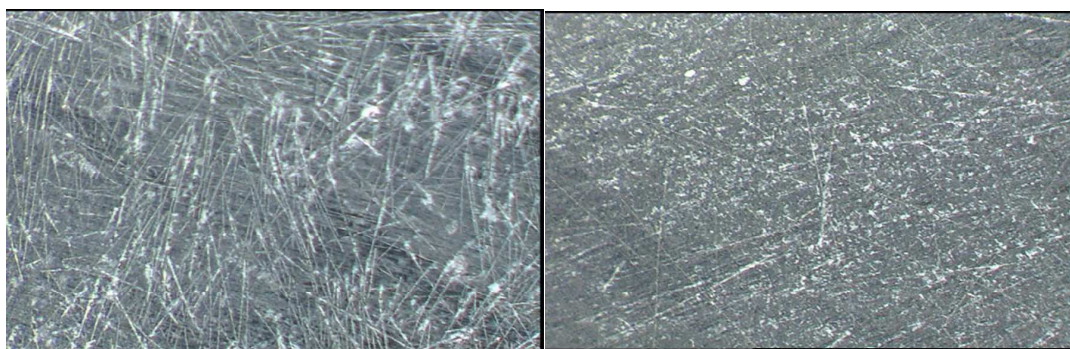
右：PPS のみに SCF 発泡

図 1 2 PPS (A670) +GF 系と PPS のみ系での発泡状況差

一方、表 5 に示すように PP 発泡グレード FTS4000 は成形グレード (BC4BSW) に比較して GF との複合系で明らかなごとく、発泡しやすく重量軽減率も高い。PPS 樹脂に関しては、発泡グレードは販売されていないので確認できなかったが、樹脂の熔融と特性値の差でこのような差があることを見出している。これは、改造 Ser を使用した新方式の SCF 発泡複合生産上、発泡性能の改良をする重要な知見である。

③SCF 成形による表面抵抗特性について

PP+CF 系において、CF 濃度を低くても表面抵抗値が高い成形品を、SCF 成形を併用すれば実現できる。今回は SCF 成形品を通常成形したものと SCF 成形したものとの表面を観察して CF の分布に明らかに差があることを確認している。図 1 3 参照。



左：SCF 成形 PP+CF(4wt%) $10^4\Omega\text{s}$ 以下 右：通常成形 PP+CF(4wt%) $10^{12}\Omega\text{s}$ 以上

図 1 3 PP+CF 系の表面観察

最終章

全体総括

4. 補助事業の成果及びその効果

【1-1 & 2】スクリュウ L/D の短縮化の開発

クニムネ、工芸繊維大学および東洋機械金属の知見に基づき L/D の短縮を行い L/D=24 のスクリュウを作成できた。このスクリュウは、東洋機械金属の最新の知見を活かしたもので、従来のベント射出成形機とほぼ同程度の大きさで、高機能射出成形の実現への第一歩となった。実用化に必要な各種ポリマー種での確認と改善を行い実用化に耐えるものとする。成形機の小型化とそのコストダウンが可能となる。

【1-3】発泡成形基本技術の開発

成形基本条件を完成し、重量軽減率も目標値の中に入れることが出来た。このことにより、成形コストの低減が実現できる。

【2】高機能化複合化技術の開発

【2-1】ガラス繊維を使用した複合化材料の開発

30wt%超のガラス繊維濃度のテストを行い複合化材料の作成ができた。さらなる高濃度へのチャレンジを実施する。本方式により短繊維ガラス繊維の市販材料と同一レベルの性能を実現できる。当然、成形材料のコストは低減できる。

【2-2】炭素繊維を使用した複合化材料の開発

10wt%を超える炭素繊維濃度のテストを行い複合化材料の作成ができた。SCF 使用による表面抵抗改善効果についてはクニムネの知見もあり更なる利用価値につき検討する。成形材料の低減効果は CF と GF の価格差から、こちらのほうが大きい。

【3-1】複合化・超臨界性流体射出成形技術の開発

基本成形条件の確立ができた。しかし成形サイクルの指標から言えば達成できていない。GF・CF の投入機構の改善で、引き続き補完検討を続ける。

【3-2】複合化・発泡メカニズムの解明

PP において問題となった GF・CF と PP ポリマー界面の接着は複合化メカニズムから助剤を使用することで強度アップことを実証できた。また発泡の良好な状態を実現する上でポリマーの特性が重要であることがわかった。さらに CF 系の有効利用に関し SCF 発泡は有用な手段となる。これらは近未来の省エネルギー技術に役立つ。