

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：82305

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560146

研究課題名(和文) 微細・複雑射出成形金型の可視化及び金型材料が関わる高分子分解ガス化抑制技術の開発

研究課題名(英文) Research on the visualization of injection process in complex shaped molding and the suppression technology of polymer degradation

研究代表者

福島 祥夫 (FUKUSHIMA, YOSHIO)

群馬県立産業技術センター・その他部局等・研究員

研究者番号：70310232

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：プラスチック射出成形において発生するガスが原因となるガス焼け不良現象に関しては様々な研究が行われてきている。本研究では、ガス成分分析、可視化技術に基づきガスの発生プロセスと成形過程の状況を結びつけ、不良現象の抑制技術、将来的には成形現場へ適応できるようなガスモニタリング技術に関する検討を行った。その中で、ガス焼けと生成ガスの関連から、ガス焼けに関連する主要な化学反応が示唆された。さらに、生産現場でのモニタリングに活用できる基礎的な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Various approaches to solve the problem of molding defects like the warpage, the short-shot, and the burn marks have been investigated. In order to observe transition phenomena in the polymer injection, determination of outgas composition and visualization of inside situation in injection process were carried out in this work. In addition, rationalized gas monitoring method by utilizing sensor device was also examined to realize real time monitoring at the actual shot. It was successfully obtained that key chemical reactions in regard with appearance of burn mark by taking consideration into conditions which influenced the composition change of outgas. Finally basic knowledge to suppress molding defects was also discussed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 生産工学 加工学

キーワード：射出成形

1. 研究開発当初の背景

産業界では、CO₂削減の方向性とともにより部品の軽量化のため高品質、低コストの樹脂成形部品が注目を集めている。しかし、樹脂成形技術においても「ガス」が原因となる不良の問題がある。ガスとは金型内残留空気や樹脂の分解時に発生するガスが主なものである。我々の基礎実験[1]で金型などの金属材料が存在することによって、発生ガスの組成が異なることが明らかになっており、金属材料がガス焼け不良を加速される原因であることが示唆されている。より複雑形状になると樹脂と金属との接触面積が増えるため、ガス発生機構の解析と抑制技術の開発は重要である。本研究ではこのようなニーズからガス焼け不良対策の検討を行う。

ガス焼けのメカニズムが明らかになれば、オンラインモニタリングシステム等の事前予測も可能になると考えられる。

研究を進めるにつれ、金属材料と成形条件及びガスの発生プロセスの関連も重要と考え、これらをより詳細に検討する必要性が高まってきた。つまり、成形条件によって発生するガス種の差異を把握することによってガスが原因となる成形不良の対策を検討することは、学術上、実用上にも有用である。そこで本研究では、ガス発生メカニズムについて検討し、さらにガス焼け発生を事前予測するためのモニタリングシステムに関する検討も追加課題とし取り組んだ。

2. 研究の目的

金型内ガスの影響による現象に対し、横井[2]らは金型内の可視化により、流動樹脂の前

方を白い気体が移動している様子を映像化した。このような過去の知見を参考にし、本研究の目的を整理すると以下ようになる。

(1) ガス化の機構解析と抑制技術の検討

数種類の樹脂について実験室で流通系反応装置を用いた分解実験を行い、ガス化の機構解析およびガス成分分析を行う。また、射出成形機による実成形実験にてガス焼け抑制技術の検討も行う。

(2) 成形機モニタリング技術の検討

将来的に成形現場に適用し、ガス焼け発生の事前予測を可能にすることを目指しモニタリング手法の提案を行う。具体的には金型にガスセンサを取り付けたモニタリング実験を行う。

(3) 微細・複雑形状部の可視化と挙動解析

ガスは微細・複雑成形には悪影響を及ぼす可能性がある。半球形状の型により可視化実験を行い、充填挙動解析を試みる。これには安価なアクリル材を使った可視化金型を製作し、適用の可能性を探る。

以上の目的を掲げ、ガス焼けに対し、有効な知見を明らかにし、社会に貢献できる射出成形技術の確立を目指す。

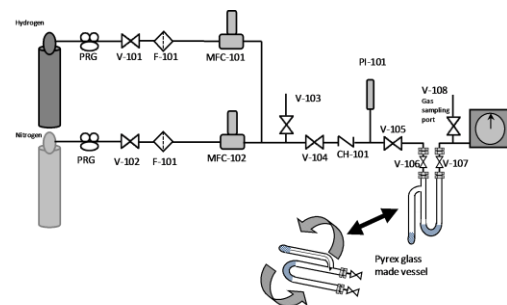


図1 熱分解装置の概要

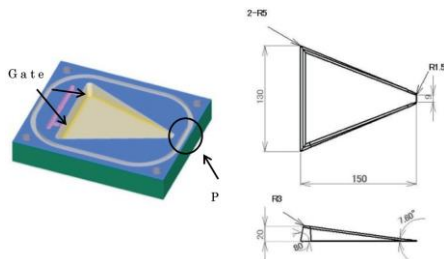


図2 実成形で用いた金型の模式図

参考文献

- [1] 茂木幸伸,鈴木崇,黒岩広樹,福島祥夫,村田泰彦,一倉史人:不活性ガス雰囲気でのポリマー部分炭化と生成ガス組成に関する試験研究,2010,成形加工シンポジア
- [2] (財)東京大学出版会,射出成形現象の可視化 DVD 第1巻,第8巻など

3. 研究の方法

(1) ガス化の機構解析と抑制技術の検討

・機構解析用熱分解実験と実成形モデル

対象ポリマー(PBT, PA66, PC, ABS)を0.5g精秤し,図1に示すガラス製ベッセルの枝管部分に充填した.次に,常圧流通系反応装置の触媒床に,Niを10wt.%の割合で担持されたシリカを0.5g設置し,窒素を100ml/minで通気しながら500°Cで1時間加熱し,水素を100ml/minで通気しながら500°Cで1時間還元した(この時のシリカ担持Ni触媒を以下,Ni/SiO₂とする).その後,窒素を100ml/minで通気しながら200°Cまで降温し,枝管部分のポリマーを金属試料が充填されたU字部分に移しポリマーと金属試料入りのU字管に窒素を100ml/minで通気しながら10°C/minの昇温速度で500°Cまで昇温した.

実成形時ガスの収集・成分の分解実験に用いた金型は,図2に示すように二等辺三角形でありゲートは短辺に2点,最終充填位置は頂点P部分となり,P部には排気口が設けられている.型内での燃焼等により発生したガスは

この排気口を通して収集袋に収集した(図3).

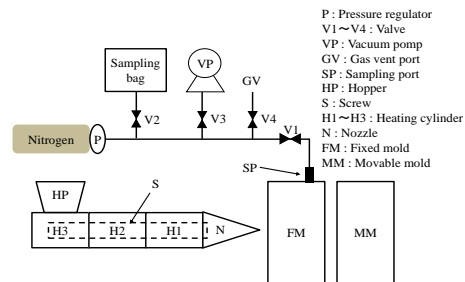


図3 ガス収集装置

・分解ガス収集装置

排気口Pから誘導される発生ガスを採取するときは,バルブV1,V2を開けバルブV3,V4を閉じてガスを収集袋に導いた.なお,実験条件を変更した際は,バルブV3を開け流路内及びガス収集袋内を真空ポンプで排気した.

無機ガスの分析にはUnibeads-C (60~80メッシュ, GLサイエンス製)を充填した3mmφ (i. d.)のステンレス分離カラムを取付けた熱伝導度検出器付ガスクロマトグラフ (GC-8APT, 島津製作所製)を用い,カラム温度を8°Cから100°Cまで10°C/minで昇温した.炭化水素の分析にはUnipack-S (80~100, GLサイエンス製)を充填した3mmφ (i. d.)のステンレス分離カラムを取付けた水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC-8APF, 島津製作所製)を用い,カラム温度を50°Cから150°Cまで10°C/minで昇温した.

・キャビティ内の窒素置換

移動金型と固定金型とを型締めして図3中のバルブV1を開け,窒素を流速14ml/sで固定金型上部のサンプリングポートを介して1分

表1 ガスセンサ仕様

Target gas	Model	Detection range (ppm)
H ₂	FIS SB-19-00	3~1000
CH ₄	FIS SB-12A-00	100~10000
CO ₂	FIGARO CDM4160-H00	400~45000

間キャビティ内へ導入した後、バルブ 4 を開け、キャビティ内を常圧に戻した。

(2) 成形機モニタリング

- ・モニタリング対象ガス種の選定

PBT の熱分解実験の結果、分解ガスの主成分は二酸化炭素、水素、メタンであったため、これらをガスセンサによる検出成分候補とした。実験で用いたセンサの仕様を表 1 に示す。

- ・モニタリングガスの調査方法

射出速度は 60, 100, 150, 300mm/s、PBT 樹脂とし、金型からの導出管の途中に CO₂, H₂, CH₄ センサを取り付けたガラス製パイプを設け、実成形実験を行いセンサ出力を調査した。

(3) 多方面同時可視化技術

金型内可視化には一般的に耐熱性・耐圧性から考えて石英ガラスを利用することは妥当であるが、曲面などの複雑な形状に対応した加工を行うことは比較的困難である。本研究では透明アクリルを利用した可視化を行った。アクリルは加工自由度が高いため、曲面や微細部の加工も可能であるが、高温樹脂に適用することは困難である。また、紙面の都合上、詳細は割愛するが、あらたな提案として多方面からの画像を一画面で確認できる多方面同時可視化技術を採用する。今回は半球状製品の多方面可視化により正面画像に加えて左右斜め方向からの実験例を示す。

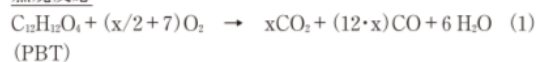
4. 研究成果

(1) ガス化の機構解析と抑制技術の検討

今回の実験結果/定量結果から検出されたガスの主成分は CO₂, CO, H₂, CH₄ などである。これらよりガス焼けの一連の反応プロセスには、燃焼反応、シフト反応、メタンガス生成反応(式(1)~(3))が深く関与していると思われる。これらの反応式の右辺の水分を除いた成分が、収集されたガスの主成分である。詳細は

後述する発表論文①を参照されたい。

燃焼反応



(PBT)

シフト反応



メタン生成反応



- ・金型内窒素置換によるガス焼け防止

金型内に空気および窒素が充填された状態で、PBT 樹脂、射出速度 300mm/s での成形品外観を図 4、アウトガス組成を表 2 に示す。金型内を空気充填した場合、ゲート付近で著しいガス焼けが確認されたのに対し(図 4A)),窒素充填した場合はゲート付近が淡黄色を呈するに止まった(図 4B))。一方、空気で充填した場合の総アウトガス量は 71.79 μ mol だったのに対し、窒素充填した場合には 1.17 μ mol と約 1/60 に抑制されたことから、窒素充填により、ガス焼けだけでなく、製品末端部等の圧縮ガスによる充填不良も抑制できる可能性が示唆された。

- ・ポリマーと金属の接触界面におけるポリマー分解の促進

PBT, PA66, PC 及び ABS 樹脂の分解実験結果を図 5 示す。H₂については、PBT, PA66 及び PC では、Ni/SiO₂ 存在下ではポリマーのみの場合よりも低温で生成し、かつ生成量も増加した。また、ABS ではポリマーのみでは生成が確認できないのに対し Ni/SiO₂ 存在下では、400°C 以上で生成が確認された。Ni は炭化水素の脱水素能の高い活性金属である、Ni/SiO₂ 存在下において、ポリマーの脱水素反応が促進されたと考えられる。また、CO₂については、PBT, PA66 及び PC では、Ni/SiO₂ 存在下で、ポリマーのみの場合よりも低温で生成が確認された事からも、Ni がポリマーとの界面で分解を促進する事を示唆している。

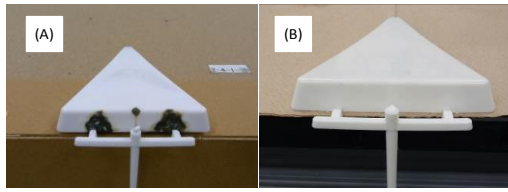


図 4 ガス焼けサンプル 射出速度 300mm/s 時(A)通常サンプル (B)窒素充填. PBT 樹脂

表 2 通常成形時と窒素充填時の排出ガス分析結果 N.D.: Not detected

Purged gas	The amount of gas generated (μmol)									
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₆	Total
Air	1.34	18.25	45.69	4.79	0.33	0.52	0.05	0.23	0.87	72.05
Nitrogen	0.14	N.D.	N.D.	0.37	N.D.	0.40	N.D.	0.05	0.26	1.22

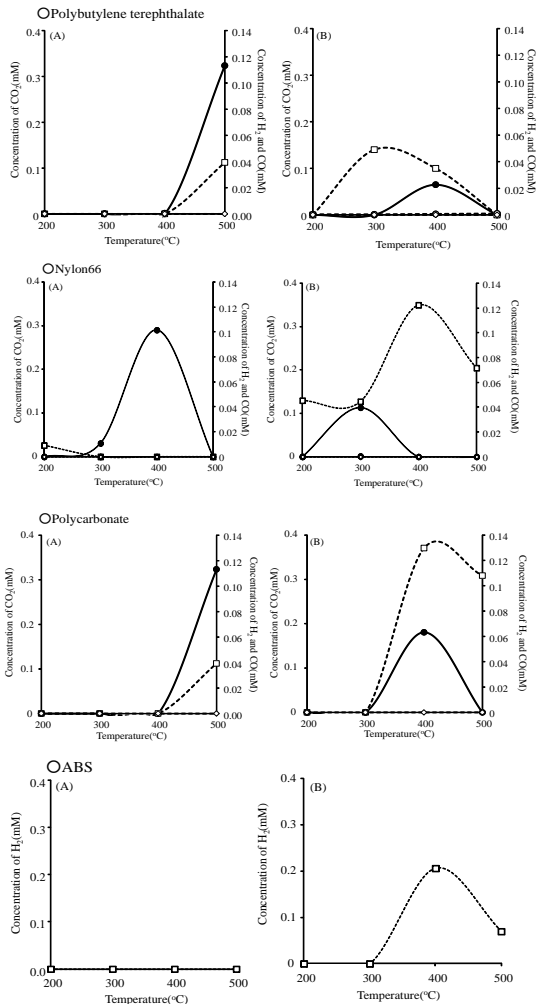


図 5 PBT、PA66、PC 及び ABS 樹脂の H₂(□)及び CO₂(●)濃度 (A):樹脂単体 (B):樹脂 + Ni/SiO₂

(2)成形機モニタリング

図 6 は射出速度を変えた時の CO₂濃度の変化を示す.横軸は時間,縦軸には CO₂濃度 (センサ電圧表示) を示す.射出速度 60mm/s 時はガス焼けが発生しないため,CO₂濃度は上昇しないが,射出速度が速くなると CO₂濃度が

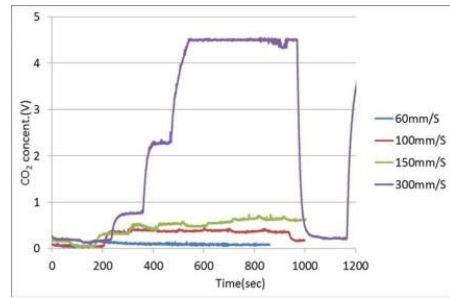


図 6 射出速度による CO₂濃度変化^②

上昇し,300mm/s 時はセンサ限界値を超えている.つまり,CO₂をモニタリングすることで,生産現場で簡易的にガス焼けの事前予測できる可能性を示している.

(3)多方面同時可視化技術

図 7 写真 1 は対象製品(1 辺が 50mm,厚さ 3mm の正方形,中心に φ6 の半球を形成)である.半球部位を上下左右の 4 方向から可視化した映像を示すが,写真 2 が充填完了 (未充填), 写真 3 が充填完了から約 1 秒後の映像である. 左右の映像には正面映像では確認できない離型部位 (光沢部) が確認できている.本稿の画像では確認しづらいが,樹脂の流れや離型の

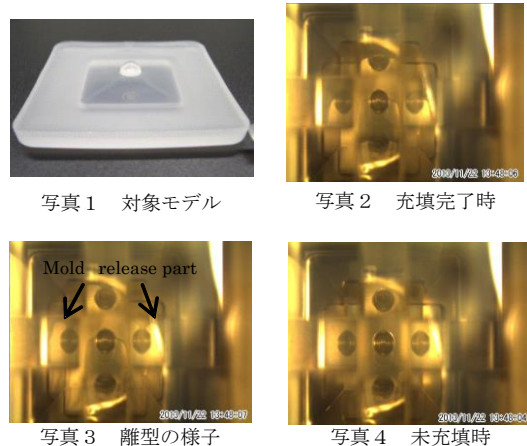


図 7 可視化モデルと可視化画像

様子等を多方面から観察する有効な方向であるといえる。写真 4 は未充填時画像である。また、本実験ではガスの影響は直接確認できなかったが、多方面可視化の有効性を確認することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

①福島祥夫,黒岩広樹,小松秀和,鈴木崇,須田高史, 村田泰彦, 成形加工, 査読有, Vol.26, No.1, 2014, 27-33

②高岡登志仁, 福島祥夫, 須田高史, 型技術, Vol.28, No.2, 2013, 44-47

[学会発表] (計 5 件)

①鈴木崇, 福島祥夫, 黒岩広樹, 茂木幸伸, 小松秀和, 瀧上昭治, 成形加工 '12, (東京)

②福島祥夫, 鈴木崇, 黒岩広樹, 小松秀和, 成形加工シンポジア '12, (名古屋)

③恩田紘樹, 黒岩広樹, 福島祥夫, 鈴木崇, 小松秀和, 成形加工 '13, (東京)

④ T.Suda, H.Kuroiwa, Y.Fukushima, T.Suzuki, F.Takeuti, The 7th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century LEM21 in Matsushima 2013, (松島)

⑤鈴木崇, 福島祥夫, 黒岩広樹, 恩田紘樹, 小松秀和, 群馬県分析研究会 2014, (前橋)

[産業財産権] (計 2 件)

名称：成形不良を監視する装置付き金型

発明者：福島祥夫, 鈴木崇, 黒岩広樹, 小松秀和, 一倉史人

権利者：群馬県, (株)一倉製作所

種類：特許

番号：2012-118200

出願年月日：平成 24 年 5 月 24 日

国内外の別：国内

名称：有機高分子材料の射出成形時における

ガス焼けおよびアウトガス抑制方法

発明者：鈴木崇, 恩田紘樹, 福島祥夫, 黒岩広樹, 小松秀和, 一倉史人

権利者：群馬県, (株)一倉製作所

種類：特許

番号：2013-175539

出願年月日：平成 25 年 8 月 27 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福島 祥夫 (FUKUSHIMA YOSHIO)

群馬県立産業技術センター・主任研究員

研究者番号：70310232

(2) 研究分担者

鈴木 崇 (SUZUKI TAKASHI)

群馬県立産業技術センター・研究調整官

研究者番号：40196837

(3) 研究分担者

黒岩 広樹 (KUROIWA HIROKI)

群馬県立産業技術センター・独立研究員

研究者番号：10553480

(4) 研究分担者

小松 秀和 (KOMATSU HIDEKAZU)

群馬県立産業技術センター・独立研究員

研究者番号：20469886

(H24~H25：連携研究者)

(5) 研究分担者

茂木 幸伸 (MOTEGI YUKINOBU)

群馬県立産業技術センター・独立研究員

研究者番号：20552558

(H23：連携研究者)

(6) 研究分担者

瀧上 昭治 (TAKIGAMI SYOUJI)

群馬大学・准教授

研究者番号：70143203

(H23：連携研究者)