

高発泡・高意匠のプラスチック押出発泡成形品

Plastic Extrusion Foam Molding with High Foam Expansion Rate and Superior Surface Quality

増川 功一* ・ 齋藤 一永** ・ 加藤 寛満**
 Koichi Masukawa Kazuhisa Saito Hiromitsu Kato

押出化学発泡成形において、原料樹脂である PVC の改質によりゲル化時間短縮と熔融弾性向上を図って高発泡化を可能とするとともに、発泡剤とキャリアレジンのコンパウンドではなく原樹脂である PVC ペレットに発泡剤を添着させたものをマスターバッチとして使用することにより、均一微細な気泡を内部に有し表面外観に優れた高品質な発泡プラスチック成形品を実現した。

この技術はプラスチック使用量の削減を可能にするもので、省資源化ものづくりの一手段として今後の用途展開が期待できる。

In extrusion chemical foam molding, the modification of raw PVC resin has enabled higher foam expansion rate with its shorter melting time and its improved melting elasticity. Using foaming agent attached to the raw PVC pellets as a master batch instead of using a compound of foaming agent and carrier resin has achieved high-quality foam molding which contain uniform and minute foam and possess superior surface condition.

This technology enables reduction of plastic material consumption, and its future applications are expected to grow as a means for resource-efficient manufacturing.

1. ま え が き

近年、原油価格高騰による樹脂材料価格の高騰が著しい。そのため、当社においても製品原価に占める樹脂材料費の比率が大幅に上昇している。また、原油などの資源は今後数十年で枯渇することが予想され、ものづくりにおける省資源化への取組みは必須である。

このような状況において、樹脂成形品の材料削減を実現する工法として発泡成形に着目した。発泡成形は化学発泡成形と物理発泡成形の2種類に大別される。図1に押出成形における化学発泡成形の、図2に物理発泡成形の概要を示す。化学発泡成形では、以下のプロセスにより発泡体が成形される。

- (1) 原料樹脂と化学発泡剤を成形機内に投入する。
- (2) シリンダからの熱供給により、化学発泡剤が熱分解温度に達し、ガスが発生する。
- (3) 混練により熔融樹脂内にガスが均一分散する。
- (4) 金型から吐出時の急激な圧力開放により、熱力学的に不安定状態となり、溶存していたガスが気泡化する。

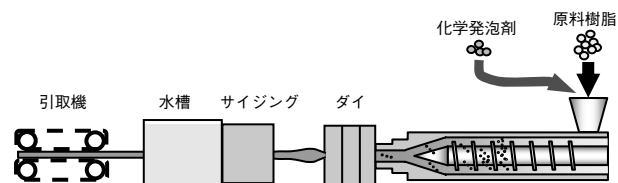


図1 押出化学発泡成形プロセス概要

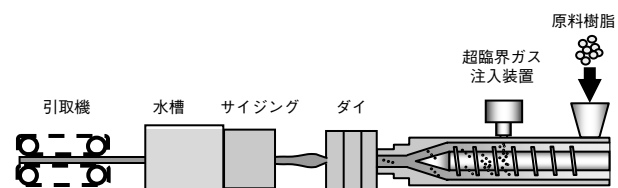


図2 押出物理発泡成形プロセス概要

また、化学発泡成形は、既存の押出成形機をそのまま使用して発泡体を成形することが可能という利点がある。

一方、物理発泡成形は、前記の化学発泡成形プロセスにおいて(1)、(2)が異なり、シリンダ内の熔融した原料樹脂に超臨界ガスを直接注入するものである。超臨界ガスとは、気体の流動性と液体の溶解性を併せもつ物質の相状態

* 生産技術研究所 Production Technologies Research Laboratory

** 情報機器事業本部 配管機材事業部 Electrical Conduits and Wiring Materials Division, Information Equipment & Wiring Products Manufacturing Business Unit

であり、溶融樹脂内への高溶解と高分散が可能となる。一例として図3にCO₂の相状態図を示す。物理発泡成形においては、超臨界ガスを発生させる装置とこれを注入するインジェクタを装備した専用の押出成形機が必要となる。

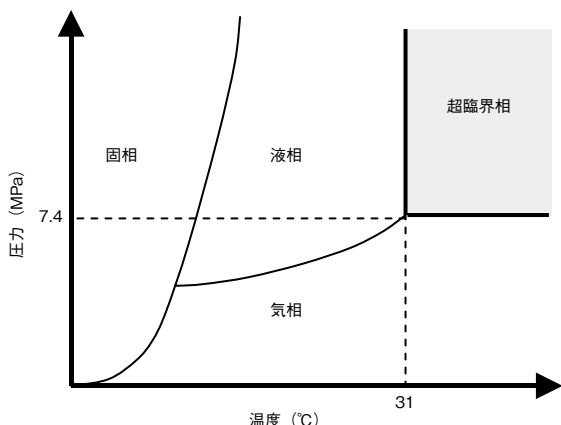


図3 CO₂の相状態図

本稿では、押出化学発泡成形により高品質な発泡体を成形する方法を見いだしたので、その詳細について述べる。

2. 押出發泡成形

当社では、押出成形により製造されたプラスチック製品を販売している。たとえば、雨といやエアコンディショナの配管カバーは塩化ビニル樹脂（以下、PVCと記す）を押し成形した当社の代表的な製品である。

今回、省資源化の取組みとして、図4に示すような異形断面を有する製品を対象に、化学発泡によるPVC押出發泡成形を試みる。PVCへの発泡剤添加方法として、図5に示すようなマスタバッチ方式を採用する。発泡剤マスタバッチは、粉体状の発泡剤をキャリアレジンと呼ばれる樹脂でコンパウンドしたものであり、ペレット状となっている。マスタバッチ化することにより、発泡剤は材料供給口において分級することなくPVCペレットに対し均一分散させることが可能となる。マスタバッチ化の際に発泡剤が分解するのを防ぐためには、キャリアレジンには発泡剤の分解温度よりも数十℃低い温度で溶融する必要がある。しかし、PVCの融点は180℃程度であり、発泡剤の分解温度よりも高い温度であることから、キャリアレジンとして

PVC以外の低融点の樹脂を使用している。

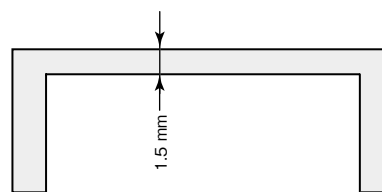


図4 異形押出品断面形状

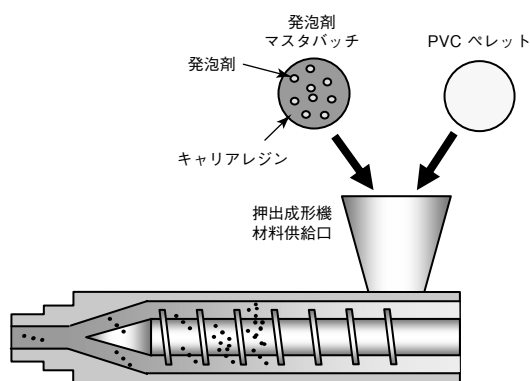


図5 発泡剤添加方法

成形したサンプルは発泡体①～⑩の10種類であり、その一覧を表1に示す。また、表1に示した発泡剤A、B、Cの詳細を表2に、マスタバッチ化に使用するキャリアレジンa～eの配合を表3に示す。表1の改質剤とは、アクリル系改質剤（PA-40、株式会社カネカ製）である。表2に示したADCAとは、アゾジカルボンアミドと呼ばれる有機物質であり、NaHCO₃は炭酸水素ナトリウムである。表3のキャリアレジンa～eは、3種類のモノマa、β、γの組合せによる共重合体である。発泡体⑩の成形においては、図6に示すPVCペレット表面に発泡剤原体を添着させたもの（発泡剤添着PVCペレット）を発泡剤マスタバッチの代りに使用する。

表2 発泡剤種類

発泡剤	発泡剤 A	発泡剤 B	発泡剤 C
主成分	NaHCO ₃	ADCA	ADCA
分解開始温度 (°C)	170	150	162
発生ガス	CO ₂	N ₂	N ₂

表1 発泡体サンプル一覧

サンプル	発泡体①	発泡体②	発泡体③	発泡体④	発泡体⑤	発泡体⑥	発泡体⑦	発泡体⑧	発泡体⑨	発泡体⑩
PVCへの改質剤 コンパウンド量 (phr)	0	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
発泡剤 マスタバッチ	発泡剤 種類	A	A	A	A	B	C	C	C	C
	キャリア レジン種類	a	a	a	a	b	b	c	d	e
										PVC (※)

(※) PVCペレット表面に発泡剤を添着させたものを発泡剤マスタバッチとして使用
注) ③と④は成形条件が異なる

表3 キャリアレジジン配合

キャリアレジジン		キャリアレジジン a	キャリアレジジン b	キャリアレジジン c	キャリアレジジン d	キャリアレジジン e
モノマ比率 (mol%)	α	95	89	78	68	63
	β	5	11	22	22	29
	γ	0	0	0	10	8

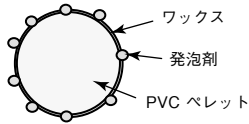


図6 発泡剤添着PVCペレットの構造

3. 高発泡化

発泡体①の成形において、ダイから吐出された熔融樹脂をライン後方に設置した引取機で引き取ろうとしたが、熔融樹脂が破断してしまうため困難であった。これは、ガスの溶解によりPVCの熔融張力が低下しているためと推測される。図7はダイから吐出された発泡体①の断面であるが、気泡の発生数が少ないことがわかる。

添加された発泡剤から発生したガスがすべて気泡生成に使用されたと仮定した場合の発泡倍率に対する実際の発泡倍率の比率を発泡効率というが、発泡体①の発泡効率は24%と低い値である。この原因として次の二つが考えられる。一つは、ガスの溶解によるPVCの熔融張力低下に伴う破泡による熔融樹脂表面からのガス発散である。もう一つは、シリンダ内でPVCのゲル化が遅く、発泡剤がPVCのゲル化よりも早く分解することによる、発生ガスのホッパからの発散である。

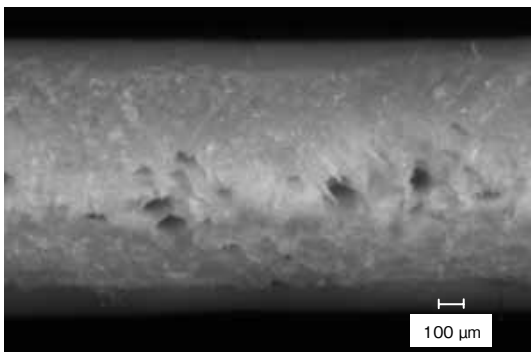


図7 発泡体①断面

一方、アクリル系改質剤をコンパウンドした2種類のPVCを成形した発泡体②、発泡体③においては引取りが可能である。また、改質剤のコンパウンド量増加に伴って気泡数が増え、発泡効率が向上している。各発泡体の引取り可否と発泡効率を表4に、発泡体②、発泡体③の断面を図8、図9に示す。

表4 改質剤添加量と発泡効率

サンプル No	発泡体 ①	発泡体 ②	発泡体 ③
引取り可否	×	○	○
発泡効率 (%)	24	38	65

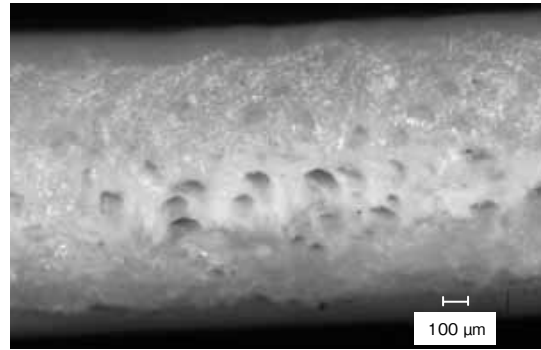


図8 発泡体②断面

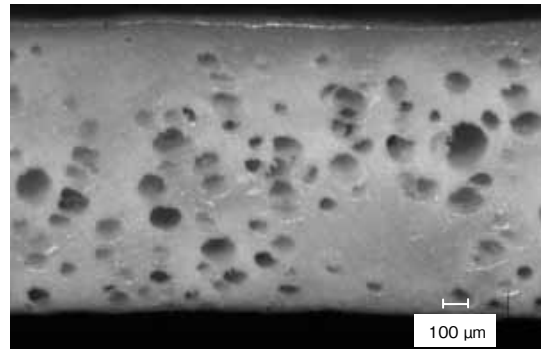


図9 発泡体③断面

本改質剤の特徴は、PVC分子鎖間に擬似架橋を作り出すことにより、熔融弾性と熔融張力を向上させることにある。発泡体③のPVC（改質剤 3.0 phr）および発泡体①のPVC（改質剤なし）のゲル化特性を、ラボプラストミルを使用して測定する。発泡体①のPVCに対し、発泡体③のPVCのゲル化特性向上率を表5に示す。改質剤のコンパウンドによるゲル化時間の短縮および熔融弾性の向上が、発泡効率を向上させ引取りを可能にしている。

以上のことから、押出發泡成形においては、改質剤のコンパウンドによってゲル化速度および熔融弾性を改良することができ、高発泡体の成形可能性が向上することがわかる。

表5 改質剤のコンパウンドによるゲル化特性の向上率

ゲル化時間短縮率 (%)	ゲル化時トルク向上率 (%)	定常トルク向上率 (%)
59	18	28

4. 気泡微細化

化学発泡成形においては、添加する発泡剤によって発生する気泡の大きさに差が生じるといわれている¹⁾。

発泡体④と発泡体⑤は、成分の異なる発泡剤を使用して同一条件で成形したものである。両方の断面を図10、図11に、内部の気泡径を表6に示す。

ADCAを使用した発泡体⑤内の気泡は、発泡体④内の気泡よりも微細かつ多数であることがわかる。ADCAからはN₂が発生し、NaHCO₃からはCO₂が発生する。これら2種類のガスの発泡特性が、気泡径の差に現れたものと推測される。

気泡の大きさは発泡剤配合だけでなく、ダイから吐出時の樹脂温度やダイから吐出後の冷却速度などにも依存しており、適切な発泡剤配合の選択と成形条件の調整を行う必要がある。

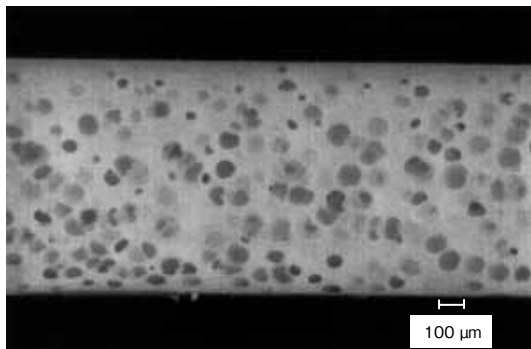


図10 発泡体④断面

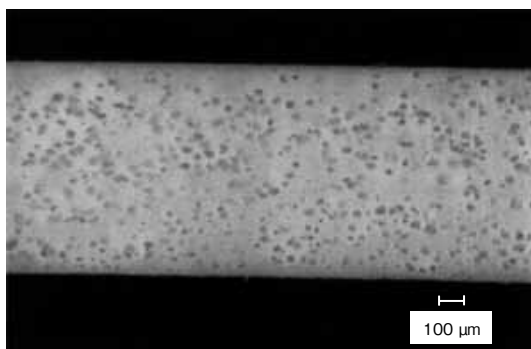


図11 発泡体⑤断面

表6 発泡体内部の気泡径

サンプル No	発泡体 ④	発泡体 ⑤
気泡径 (μm)	100	40

5. 表面外観向上

発泡体⑥の表面状態を図12に示す。表面荒れが発生しており、図13に示す発泡体の断面においては、表面近傍に剥離がみられる。このような剥離は、相溶性の低い2種類の樹脂をブレンドした際に発生する典型的な現象であり、キャリアレジンと原料樹脂であるPVCとの相溶性が低いことが原因であると考えられる。

これは、キャリアレジンのみをPVCに添加して成形した結果、同様の表面荒れが発生したことから、その推測が妥当であることがわかる。

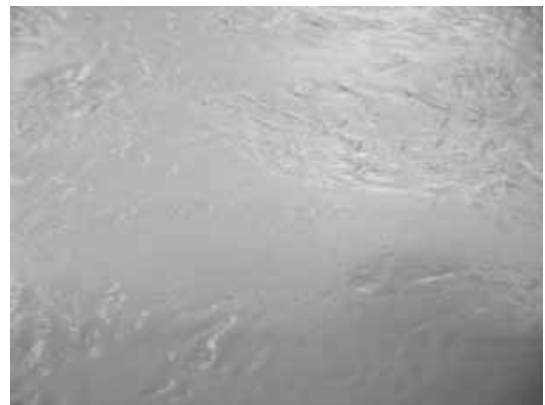


図12 発泡体⑥に発生した表面荒れ

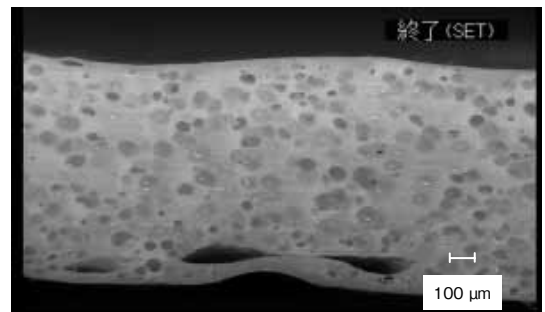


図13 表面荒れ部位の断面

一方、発泡体⑦では発泡体⑥と同様の表面荒れが発生しているが、発泡体⑧～⑩では表面荒れの著しい改善がみられる。発泡体⑦～⑩の表面を図14～図17に示す。また、各発泡体の表面粗さRaの測定結果を表7に示す。PVCの異樹脂となるキャリアレジンを混入しない発泡体⑩の表面平滑性をもっとも優れており、モノマγを含むキャリアレジンを使用して成形した発泡体⑧、発泡体⑨がそれに続いている。キャリアレジンを構成する配合モノマのうち、βとγはPVCとの相溶性が高いとされている。モノマβ、モノマγの共重合率が増加することによりPVCとキャリアレジンの相溶性を改善できるものと推測されるが、モノマβよりもモノマγによる改善効果が圧倒的に大きいことがわかる。

以上のように、優れた表面外観を有する押出発泡体を成形するためには、使用する原料樹脂に応じて発泡剤の添加方法を検討する必要がある。



図14 発泡体⑦表面



図15 発泡体⑧表面



図16 発泡体⑨表面



図17 発泡体⑩表面

表7 発泡体の表面粗さ Ra (μm)

発泡体⑥	発泡体⑦	発泡体⑧	発泡体⑨	発泡体⑩
56.7	41.4	2.9	4.6	1.2

6. あとがき

押出化学発泡成形において、原料樹脂であるPVCの改質によりゲル化時間短縮と熔融弾性向上を図って高発泡化を可能とするとともに、発泡剤とキャリアレジンのコンパウンドではなく原料樹脂であるPVCペレットに発泡剤を添着させたものをマスタッチとして使用することにより、均一微細な気泡を内部に有し表面外観に優れた高品質な発泡プラスチック成形品を実現した。

この技術はプラスチック使用量の削減を可能にするもので、省資材化ものづくりの一手段として今後の用途展開が期待できる。

本技術の開発にあたり、ご協力をいただいた三協化成株式会社、株式会社カネカの関係各位に謝意を表します。

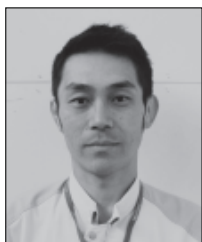
***参考文献**

- 1) 桜井 雅：発泡剤，プラスチックエージ，4月号，p.115-120（2002）

◆執筆者紹介



増川 功一
生産技術研究所



齋藤 一永
配管機材事業部



加藤 寛満
配管機材事業部