

纖維素系材料の射出成型に就いて

田 辺 辰 三 郎* 桜 井 清**

The Injection Molding Properties of Cellulose Plastics

By Tokisaburo Tanabe and Kiyoshi Sakurai
Totsuka Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The writers, in an attempt to establish the operational condition for the injection molding of thermoplastic materials which has undergone a marked development especially of late, tried investigations into the effect of the injection pressure and the temperature of injection materials on the mechanical and physical properties of mold products and the fluidity of cellulose plastic materials.

As a result, they ascertained among others the facts that follow:

- (1) The activated energy derivative of cellulose plastic material in fluid has a close relation to the plastic fluidity around the normal temperature.
- (2) Among the conditions of injection molding, the increase of injection pressure obviously improves the mechanical characteristics of the products, while the effect of temperature rise of the materials cannot be decided immediately, because of the coexistence of its relations to other various factors which emerge with equal conspicuousness.
- (3) The properties of the materials in use are most conditional on the physical properties of the product.

〔I〕 緒 言

高分子熱可塑性合成樹脂材料，例えばポリスチレン，ポリエチレン，醋酸纖維素，ポリアミド等を適当な温度に加熱して流動性を与え，これを高圧によりノズルを通じ，急速に金型中に圧入し，冷却固化せしめて製作する射出成型品は，迅速高能率の操作によつて得られるので，広汎な用途を開拓しつつある。

一方これ等射出成型品の出現と相俟つて，製品の特性がその材料及び射出成型条件により極めて大きく影響されることは，各種の文献⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾により報告されているが，特に纖維素系材料に関するものは比較的少い。

日立製作所に於ける射出成型は，先に 20 オンス射出成型機(第 1 図次頁参照)を用い，4 号電話機ケース，自動車用小型ハンドル等の製品の量産化により開始されたが，これと時期を同じくして射出成型技術の向上による製品々質の向上，能率化等の研究にも鋭意努力して来た。

* ** 日立製作所戸塚工場

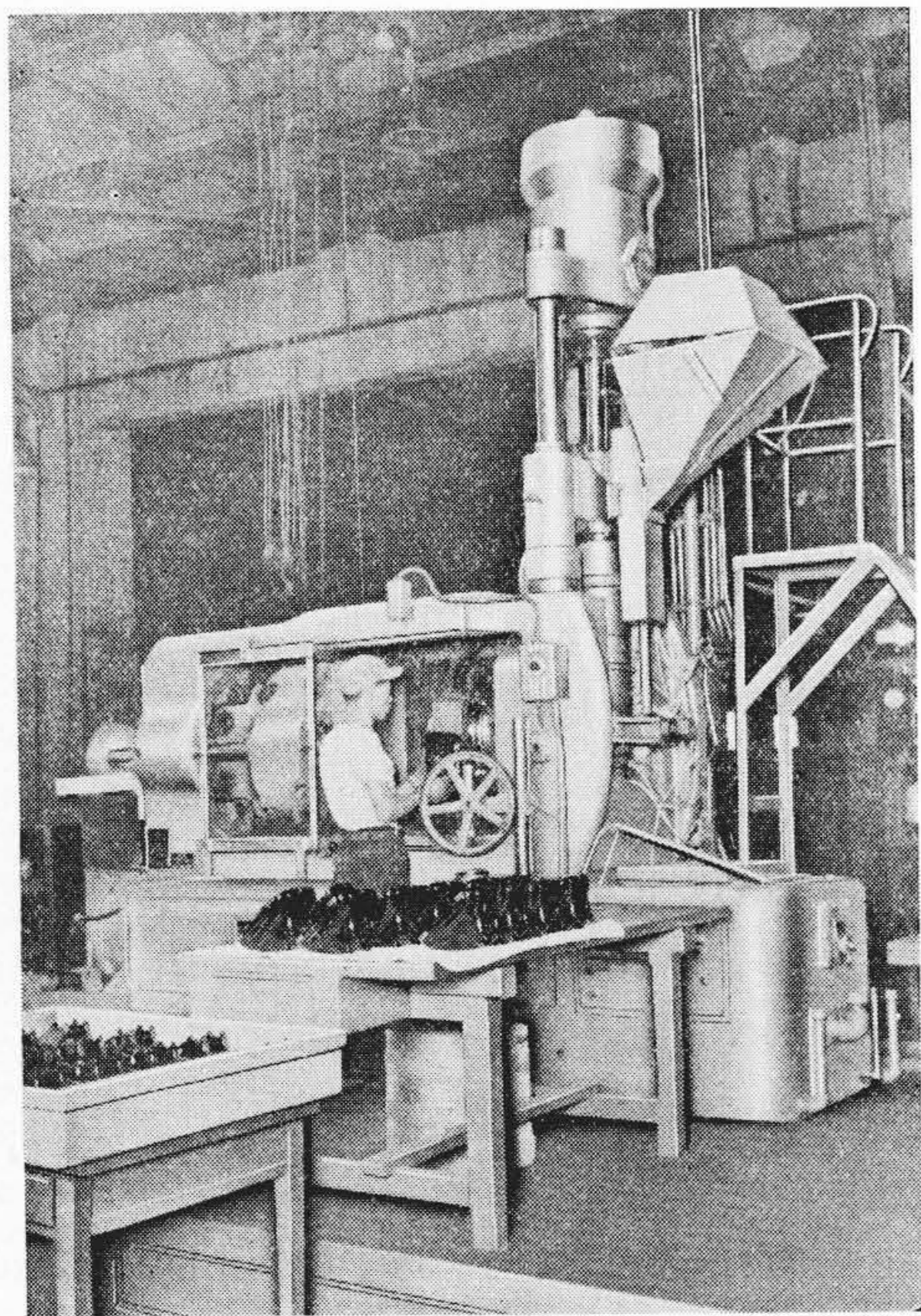
本報告は日立製作所現用主材料である醋酸纖維素材料，酪醋酸纖維素材料に就いて，その流動性及び成型品の諸特性に及ぼす射出成型圧力及び射出材料温度の 2 要因の影響に就いて検討したものである。

〔II〕 流動度に及ぼす荷重及び加熱温度の影響

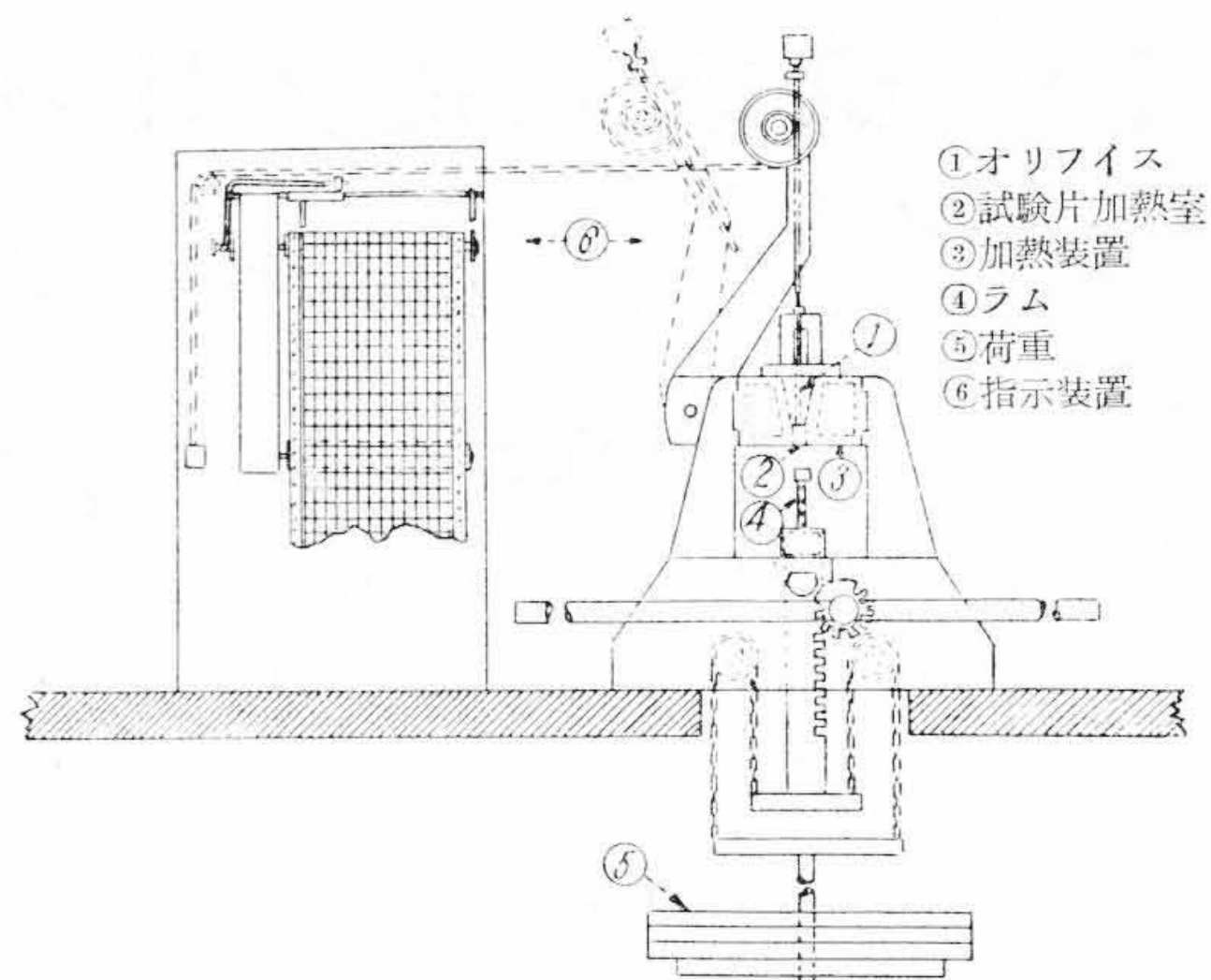
射出成型作業に於て最も重要な要素の 1 つは，成型材料の流動性である。流動性の良否を判定する方法の 1 つとして，筆者等はオルゼン流動試験機を用い，荷重と加熱温度の 2 要因に就いてその影響を検討した。試験箇数は各種類 5 箇宛行い，検定してその結果を確認した。又試験温度範囲は材料の流動が粘性流動を示す部分に限定した。

(1) 試 料

本実験に用いた試料は，醋酸纖維素材料及び酪醋酸纖維素材料を，直径 9.5 mm，高さ 9.5 mm の円筒形に射出成型したものであつて，その射出成型条件は，射出圧



第1図 20 オンス射出成型機
Fig. 1. 20 oz Injection Molding Machine



第2図 オルゼン流動試験機
Fig. 2. Olsen Flow Tester

力 $1,470 \text{ kg/cm}^2$, 射出材料温度 205°C , 成型全サイクル 60 sec である。尚試料のゲートの位置は円筒形底面部につけてある。

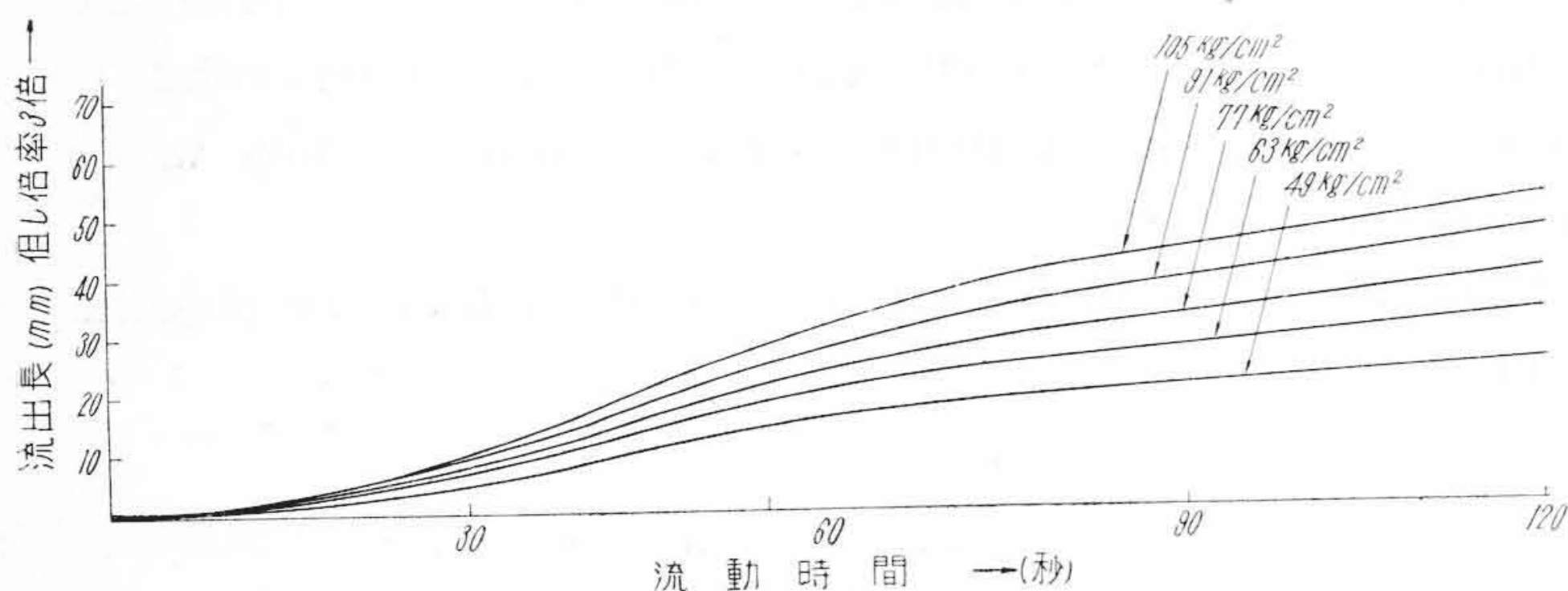
試料は塩化カルシウムデシケータ中に 72 hr 放置後試験に供した。

(2) 試験の方法

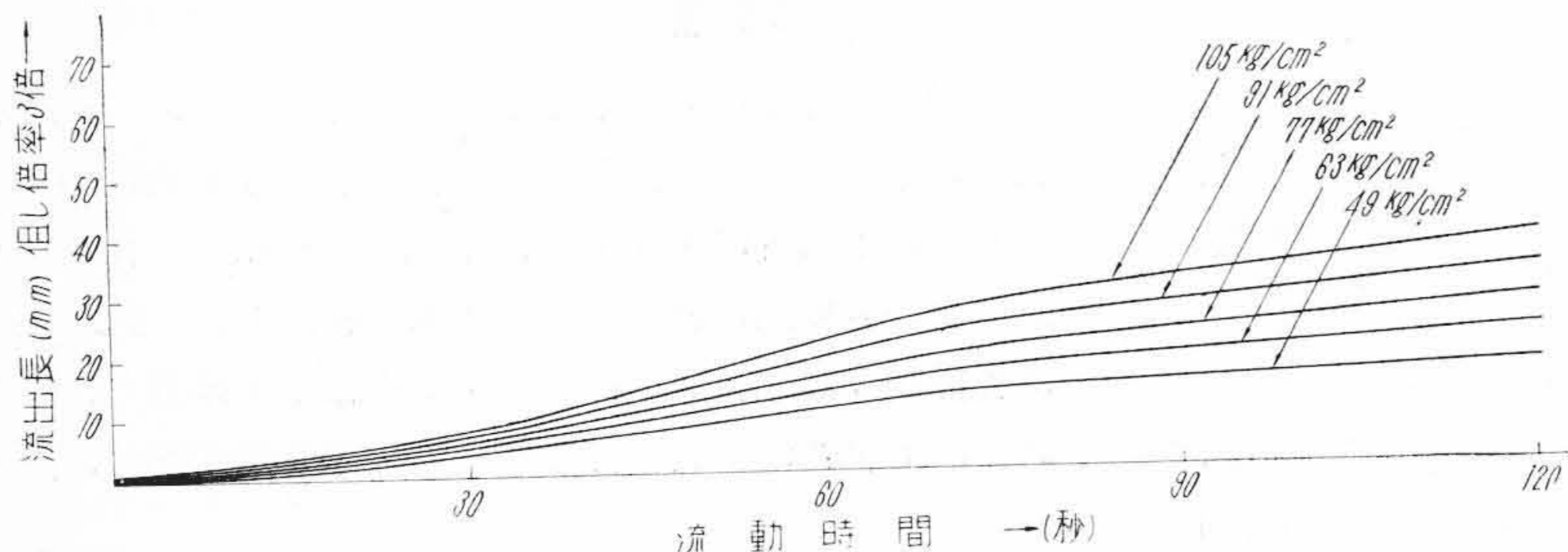
A.S.T.M. D 569-44 T にしたがひ、オルゼン流動試験機(第2図参照)にて、加熱温度一定で荷重を変えた場合、荷重一定で加熱温度を変えた場合に就いて、それぞれ流出量と流出時間との関係を測定した。第3図にこのようにして得られた関係図の一例を示した。

(3) 試験の結果

(i) 荷重を変えた場合の温度と流出量との関係
荷重をそれぞれ単位面積当り 49 kg, 63 kg, 77 kg, 91 kg, 105 kg と変え、加熱温度 $125^\circ\text{C} \sim 175^\circ\text{C}$ 間の 3 乃至 4 点に於て流出量と時間の関係を求め、酪醋酸繊維素材料の場合は 120 sec 後の流出長、醋酸繊維素材料の場合は 75 sec 後及び 120 sec 後の流出長を求めた。尚本試験機のオリフィス直径は 3 mm であつて、上記測定結果より流出量(c.c.)を算出出来るが、本稿



第3図(A) 流出長と流動時間との関係(その1例)
(醋酸繊維素材料, 加熱温度 163°C)
Fig. 3.(A) Relation between Flowing Length and Flowing Time (Example 1) of Cellulose Acetate Compounds, Heating Temperature 163°C



第3図(B) 流出長と流動時間との関係(その2例)
(醋酸繊維素材料, 加熱温度 148°C)
Fig. 3.(B) Relation between Flowing Length and Flowing Time (Example 2) of Cellulose Acetate Compounds, Heating Temperature 148°C

第1表 醋酸纖維素材料の流動性
Table 1. Fluidity of Cellulose Acetate Compounds

No.	加熱温度 (°C)	荷重 (kg/cm ²)	流出時間 (sec)	流出長 (mm)
1	148	105	120	12.5
2	148	105	75	10.7
3	148	91	75	9.0
4	148	77	75	7.5
5	148	63	75	6.0
6	148	49	75	4.2
7	163	105	120	21.1
8	163	105	75	15.0
9	163	91	75	13.3
10	163	77	75	11.0
11	163	63	75	8.5
12	163	49	75	6.5
13	177	105	120	42.0
14	177	105	75	37.5
15	177	91	75	30.5
16	177	77	75	26.0
17	177	63	75	20.5
18	177	49	75	14.0

第2表 酪醋酸纖維素材料の流動性
Table 2. Fluidity of Cellulose Acetate Butyrate Compounds

No.	加熱温度 (°C)	荷重 (kg/cm ²)	流出時間 (sec)	流出長 (mm)
1	123	105	120	6.7
2	123	91	120	5.2
3	123	77	120	4.3
4	130	105	120	13.0
5	130	91	120	10.5
6	130	77	120	8.7
7	135	77	120	10.3
8	141	105	120	24.7
9	141	91	120	16.7
10	141	77	120	16.0
11	147	105	120	39.0
12	147	91	120	30.5
13	147	77	120	19.5

に於ては便宜上流出長で流出量を示すことにした。本測定結果を第1表及び第2表に示す。

この流出長 L の対数と流動温度 T 又は流動温度(絶対度) K の逆数との間には第4図、第5図の如くそれぞれ直線関係が成り立つ。即ち

$$L = A e^{\frac{U}{RK}} \dots \dots \dots (1)$$

但し A, R : 恒数

U : 流動の活性化エネルギー

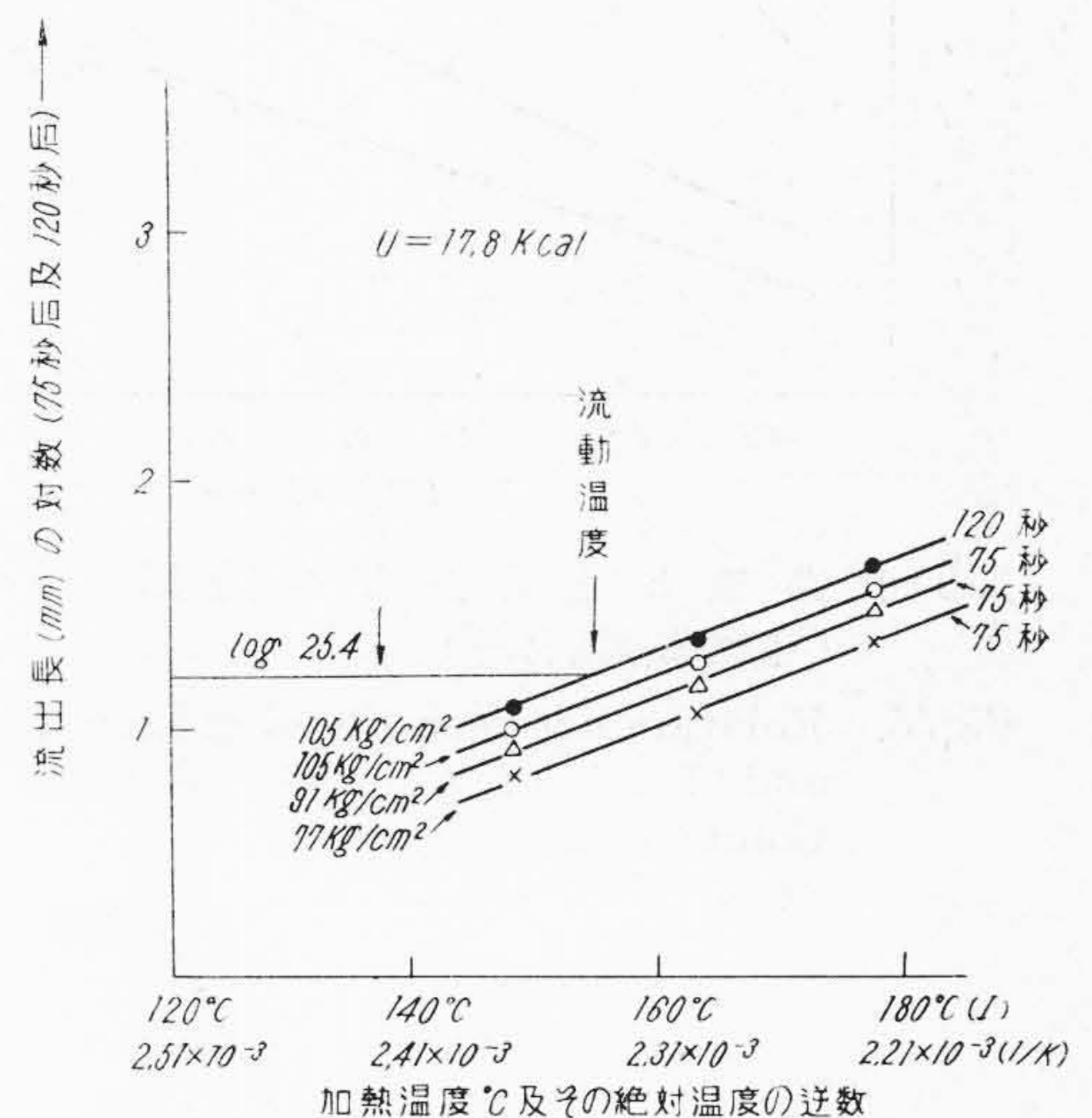
(1)式の関係が成立し、これよりそれぞれの材料の U を求め、更に A.S.T.M. にしたがって流動温度を求めた。この結果を第3表に示す。尚この場合 U は樹脂材料の流動セグメント当りの流動エネルギーと定義されている⁽⁵⁾。

(ii) 加熱温度を変えた場合の荷重と流出量との関係
(i)と同様の実験を加熱温度一定で荷重を変化せしめて行い、流出長と流出時間の関係を測定した。これより醋酸纖維素材料に於ては 75 sec 後、酪醋酸纖維素材料に就いては 120 sec 後の流出長を求め、これと荷重との関係を図示した。

第3表 活性化エネルギー及び流動温度
Table 3. Activated Energy and Flow Temperature

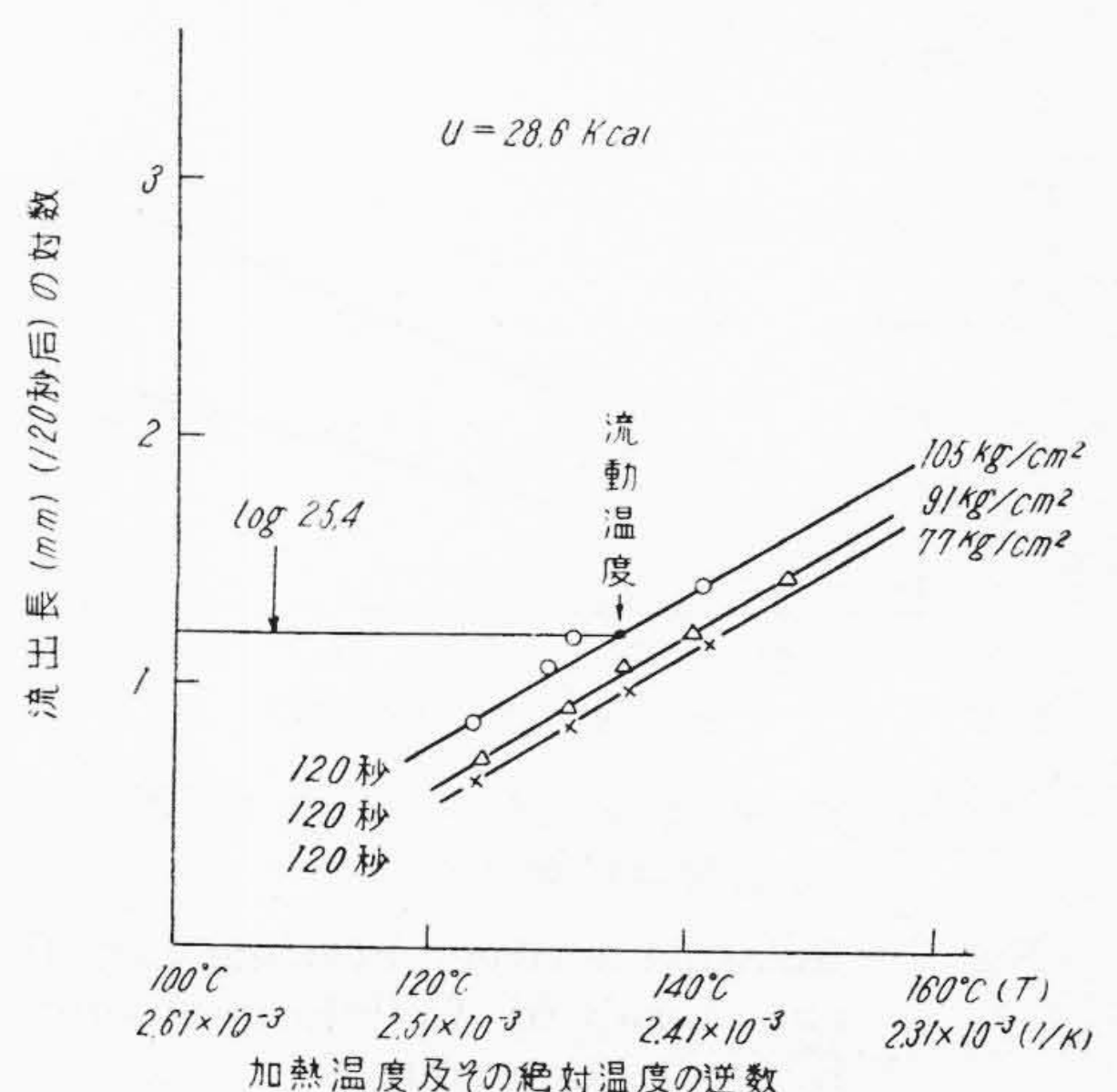
材料別	項目別	活性化エネルギー (kcal)	流動温度 (°C)
醋酸纖維素材料		17.8	155
酪醋酸纖維素材料		28.6	135

〔註〕 流動温度とは荷重 105 kg/cm² にて2分間に 25.4 cm 流動するときの温度 °C



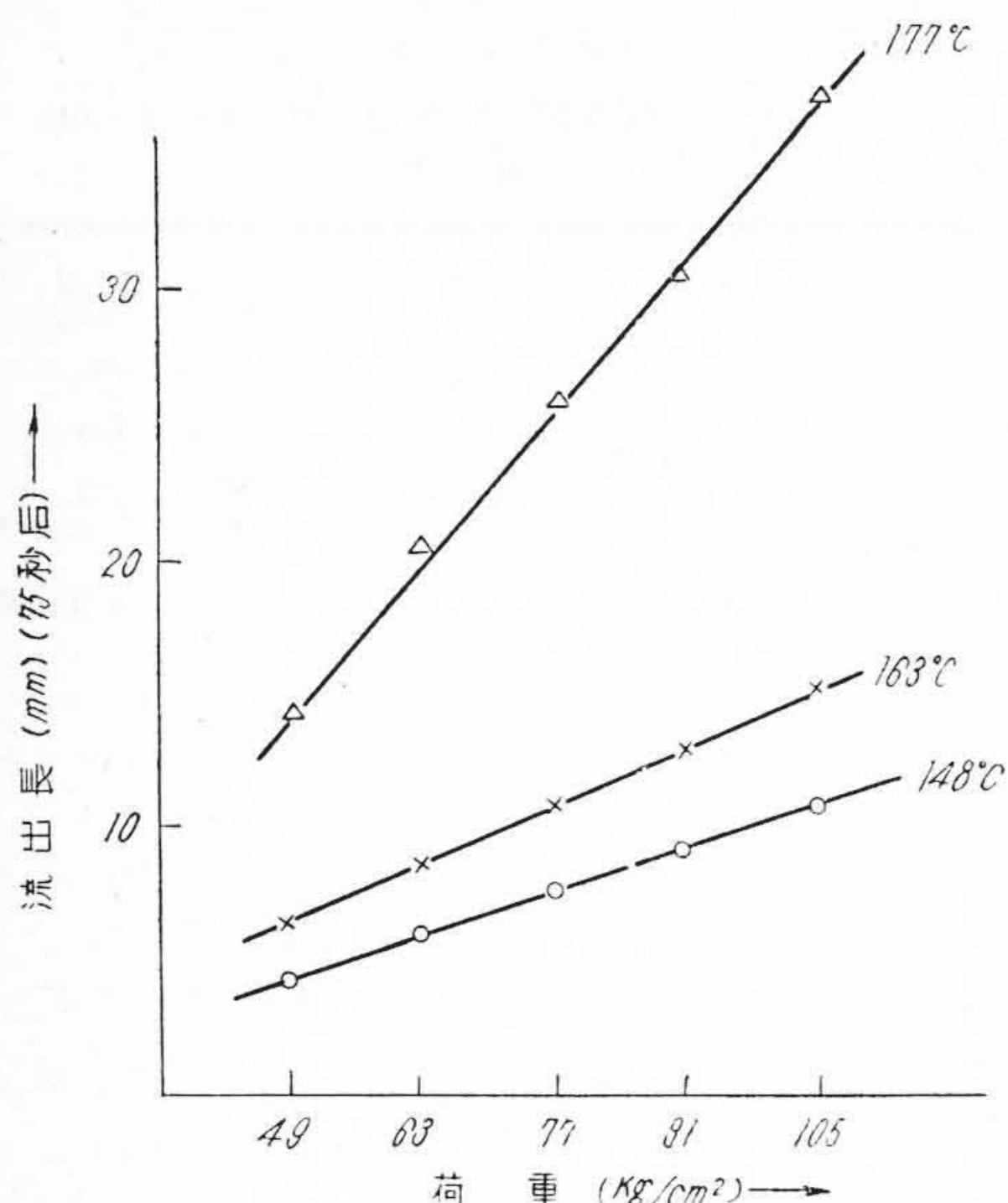
第4図 流出長の対数と加熱温度との関係
(醋酸纖維素材料)

Fig. 4. Relation between Heating Temperature and Logarithm of Flowing Length of Cellulose Acetate Compounds



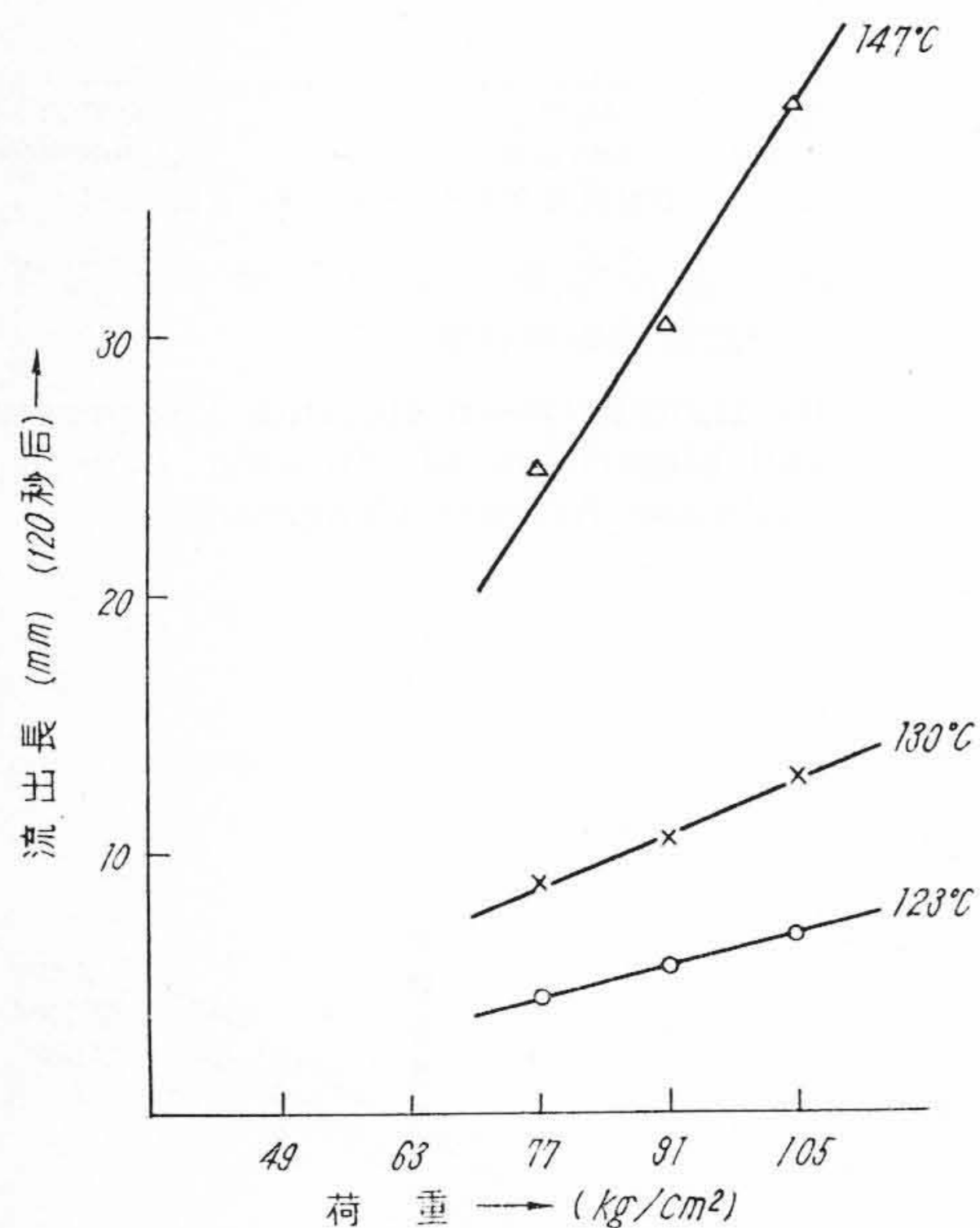
第5図 流出長の対数と加熱温度との関係
(酪醋酸纖維素材料)

Fig. 5. Relation between Heating Temperature and Logarithm of Flowing Length of Cellulose Acetate Butyrate Compounds



第6図 荷重と流出長との関係
(醋酸纖維素材料)

Fig. 6. Relation between Flowing Length and Load of Cellulose Acetate Compounds

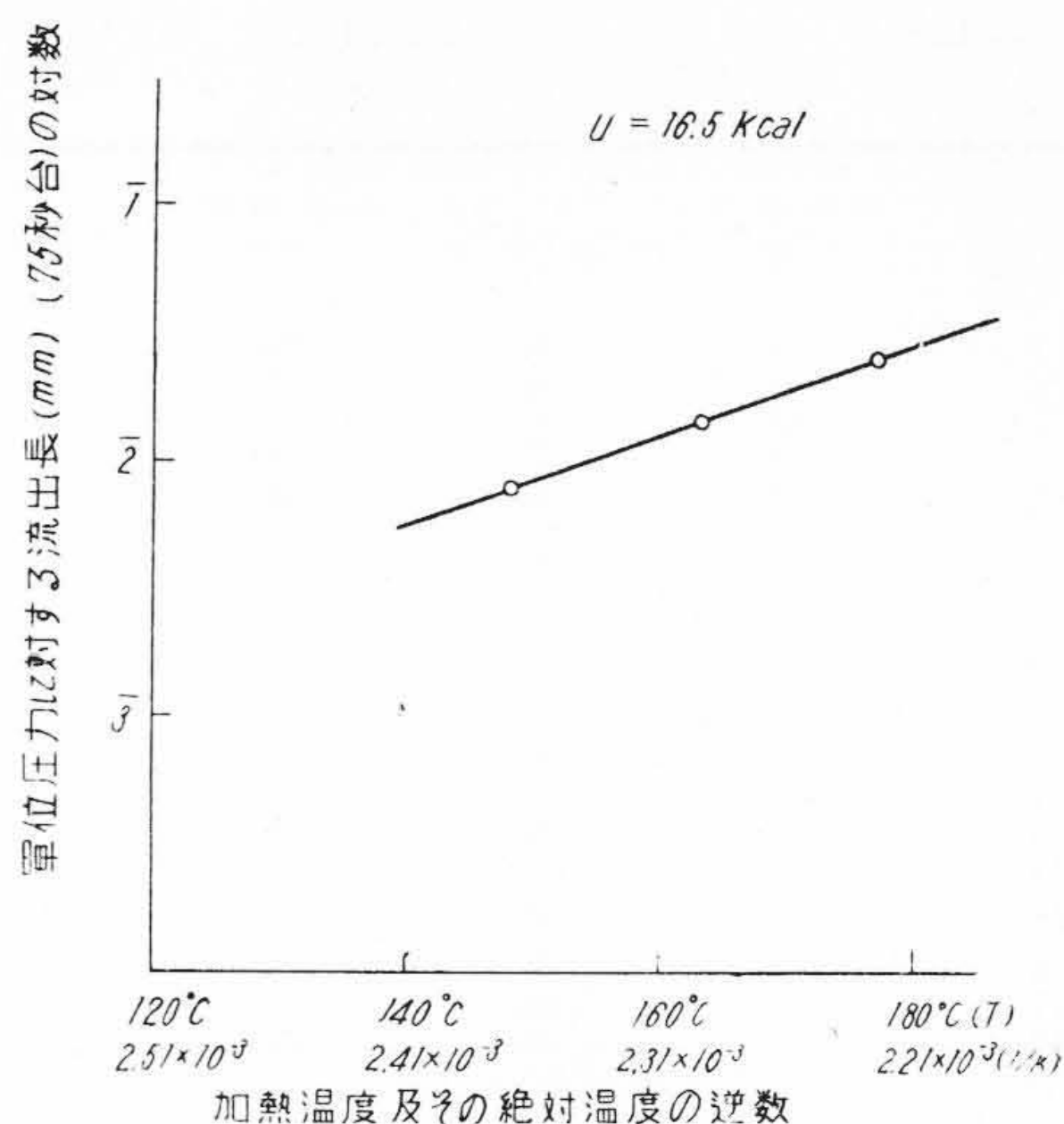


第7図 荷重と流出長との関係
(酪醋酸纖維素材料)

Fig. 7. Relation between Flowing Length and Load of Cellulose Acetate Butyrate Compounds

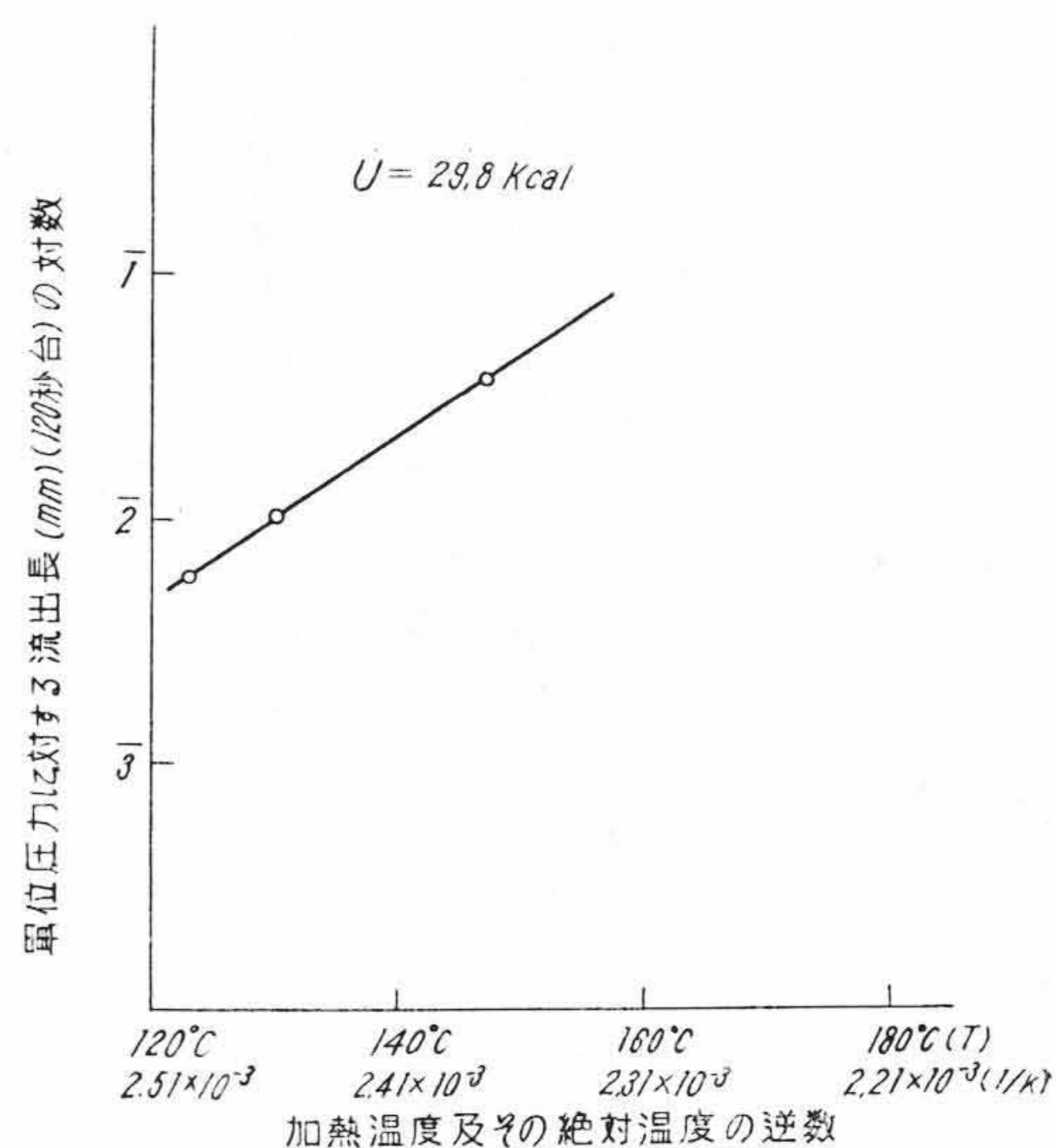
その結果を第6図、第7図に示す。

更に第6図、第7図より各温度に於ける荷重に対する流動係数を求めこの値の対数と加熱温度 K (絶対度)の逆数との関係を図示すると第8図、第9図の如く直線関係



第8図 単位圧力に対する流出長の対数と加熱温度との関係(醋酸纖維素材料)

Fig. 8. Relation between Heating Temperature and Logarithm of Flowing Length per Unit Pressure of Cellulose Acetate Compounds



第9図 単位圧力に対する流出長の対数と加熱温度との関係(酪醋酸纖維素材料)

Fig. 9. Relation between Heating Temperature and Logarithm of Flowing Length per Unit Pressure of Cellulose Acetate Butyrate Compounds

が成り立つ。

この結果より(i)と同様活性化エネルギーを算出してそれぞれ 16.5 kcal, 29.8 kcal を得た。これは第3表の値とほぼ一致している。

〔III〕 射出成型品の各種特性に及ぼす 射出圧力及び射出温度の影響

前章に於ける流動試験結果にもとづいて、同一材料を使用し、日立製作所の 20 オンス射出成型機を用い、各種試験片の射出成型を行い、射出圧力及び射出材料温度が試験片の機械的、物理的性質に及ぼす影響を検討した。

（1）試験片の作製

常法にしたがつて乾燥処理した後、射出圧力を 1,470 kg/cm², 1,175 kg/cm², 881 kg/cm² と変え、射出材料温度を 191°C, 202°C, 213°C, 224°C の 4 段階にし、60sec 一定サイクル（各区分タイム同一）にて各 10 箇所宛射出成型した。射出成型方法は他の要因の混入を極力最小限にするため成型順序も無作為化する等あらゆる諸点に注意し、成型後の処理も皆同一とした。尚試験片のゲートの位置は予め決められた方向につけてある。これはゲートの位置如何によつてその特性がことなるためである⁽⁶⁾。

（2）試験の方法

試験の方法は日本電信電話公社仕様書、材仕第134号、通信用醋酸纖維素系樹脂成型材料試験法にもとづき行つた。このため射出成型後 24 hr 以内に試験片を基準乾燥処理し、然る後各試験項目に就いて、それぞれの条件で処理した。試験に当つては可及的に吸湿及び熱の伝導を避けるよう心掛けた。

（3）試験の結果

（i）成型品重量に対する影響

幅 10 mm, 厚さ 5.1 mm, 長さ 60.5 mm, 内容積 3.085 cc の直方体窩で成型した試験片を基準乾燥後、その重量を測定した。この結果を第10図及び第11図に示す。

（ii）抗張力抗折力に及ぼす影響

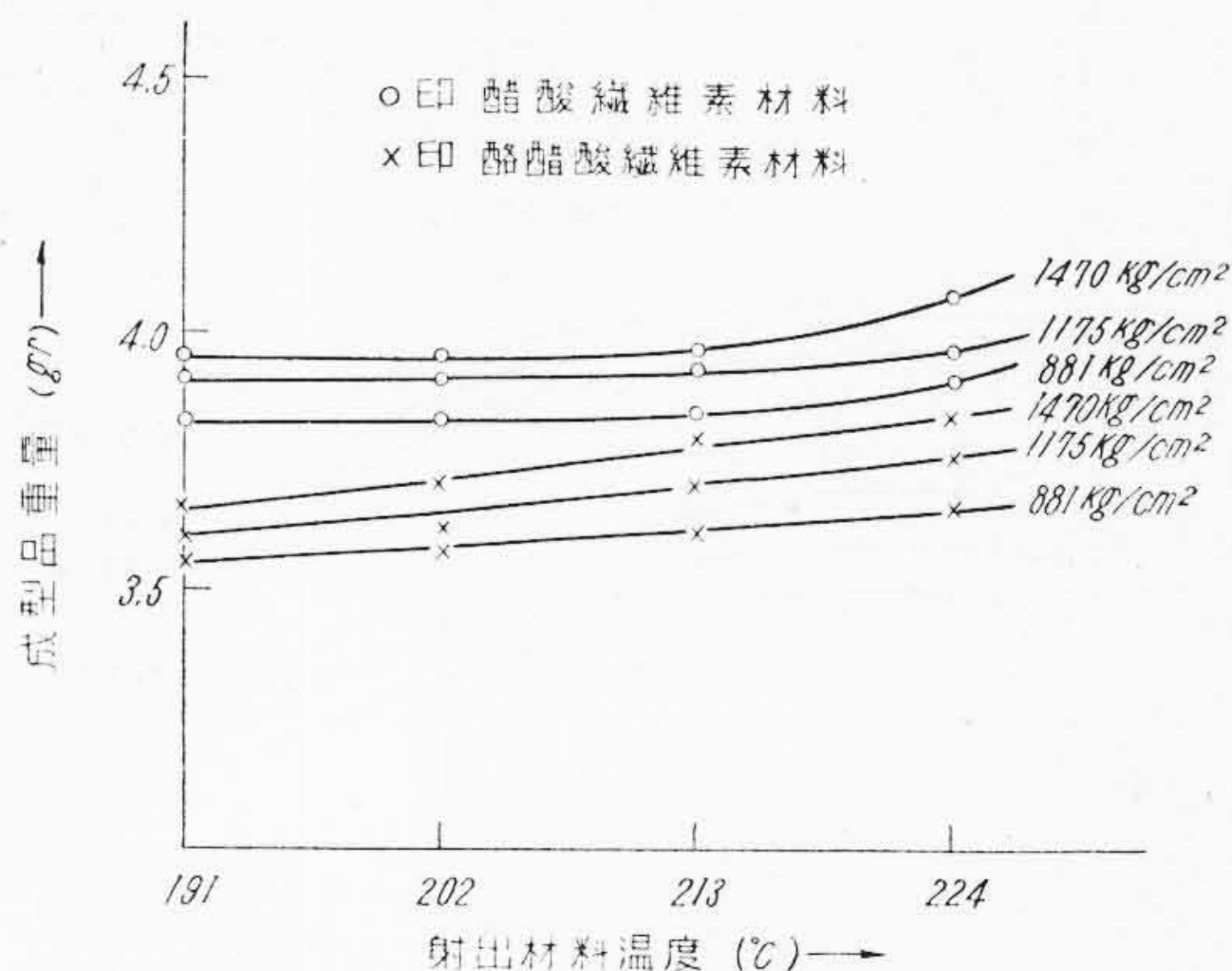
第12図、第13図（次頁参照）に抗張力に及ぼす射出材料温度並びに射出材料圧力の影響を示し、又第14図、第15図（次頁参照）に抗折力に及ぼす影響を示した。尚抗折力試験に於ては特に酪醋酸纖維素材料に於て不折の状態が認められた。

（iii）衝撃値に及ぼす影響

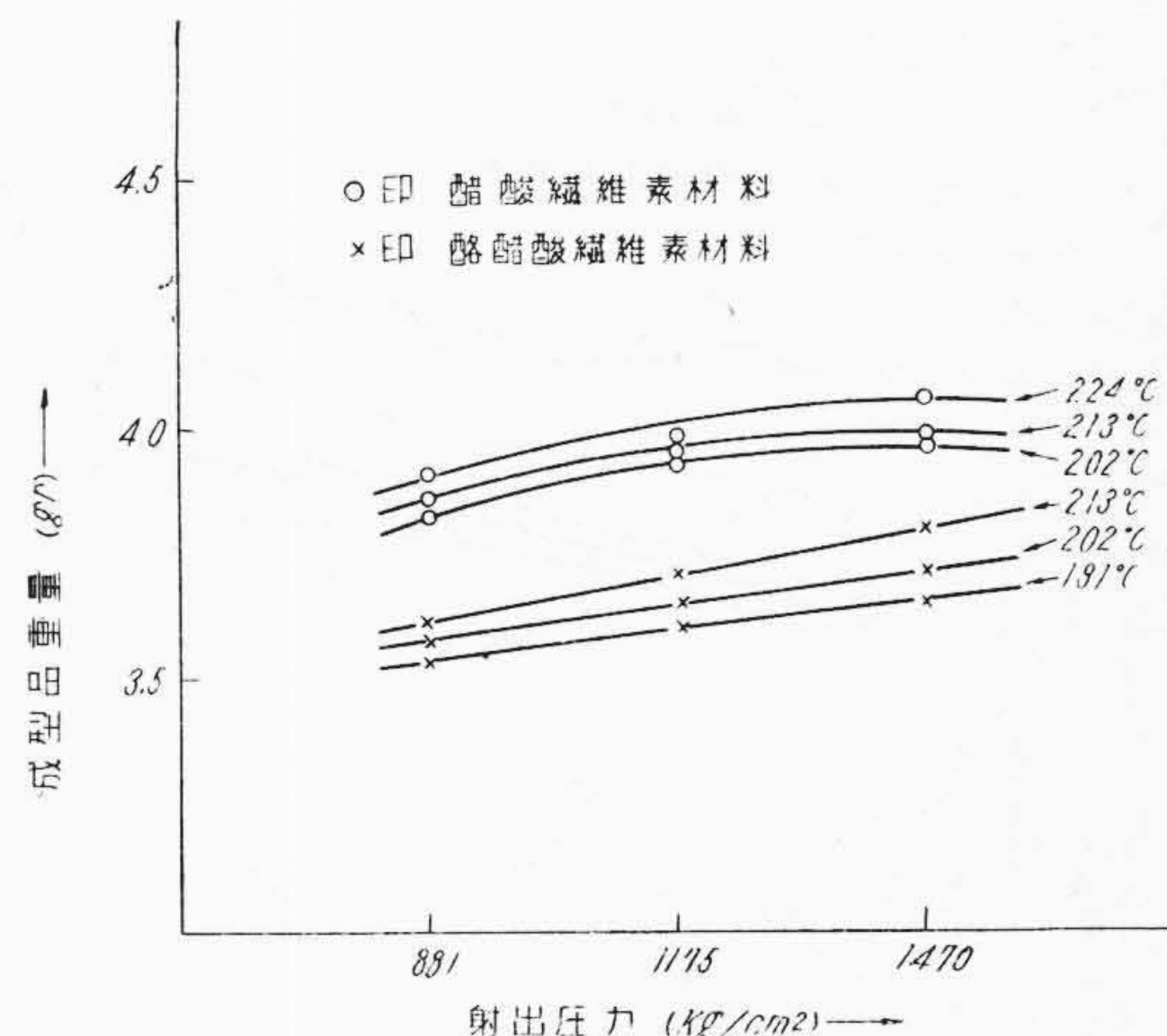
シャルピー衝撃試験機、容量 30 kg-cm にて常態及び老化後の衝撃値を求めた。ここで老化後とは試験片を 80°C±1°C の空気恒温槽中にて 96 hr 加熱した状態のものである。この結果をそれぞれ第16図、第17図及び第18図、第19図（次頁参照）に示す。

（iv）物理的特性に及ぼす影響

試験片を 24 hr 浸水した後の吸水率及び溶出率に及ぼす影響、加熱減率に就いての影響をそれぞれ第20図、第21図、第22図、第23図及び第24図、第25図（第87～88頁



第10図 成型品重量と射出材料温度との関係
Fig. 10. Relation between Injection Temperature and Molding Weight



第11図 成型品重量と射出圧力との関係
Fig. 11. Relation between Injection Pressure and Molding Weight

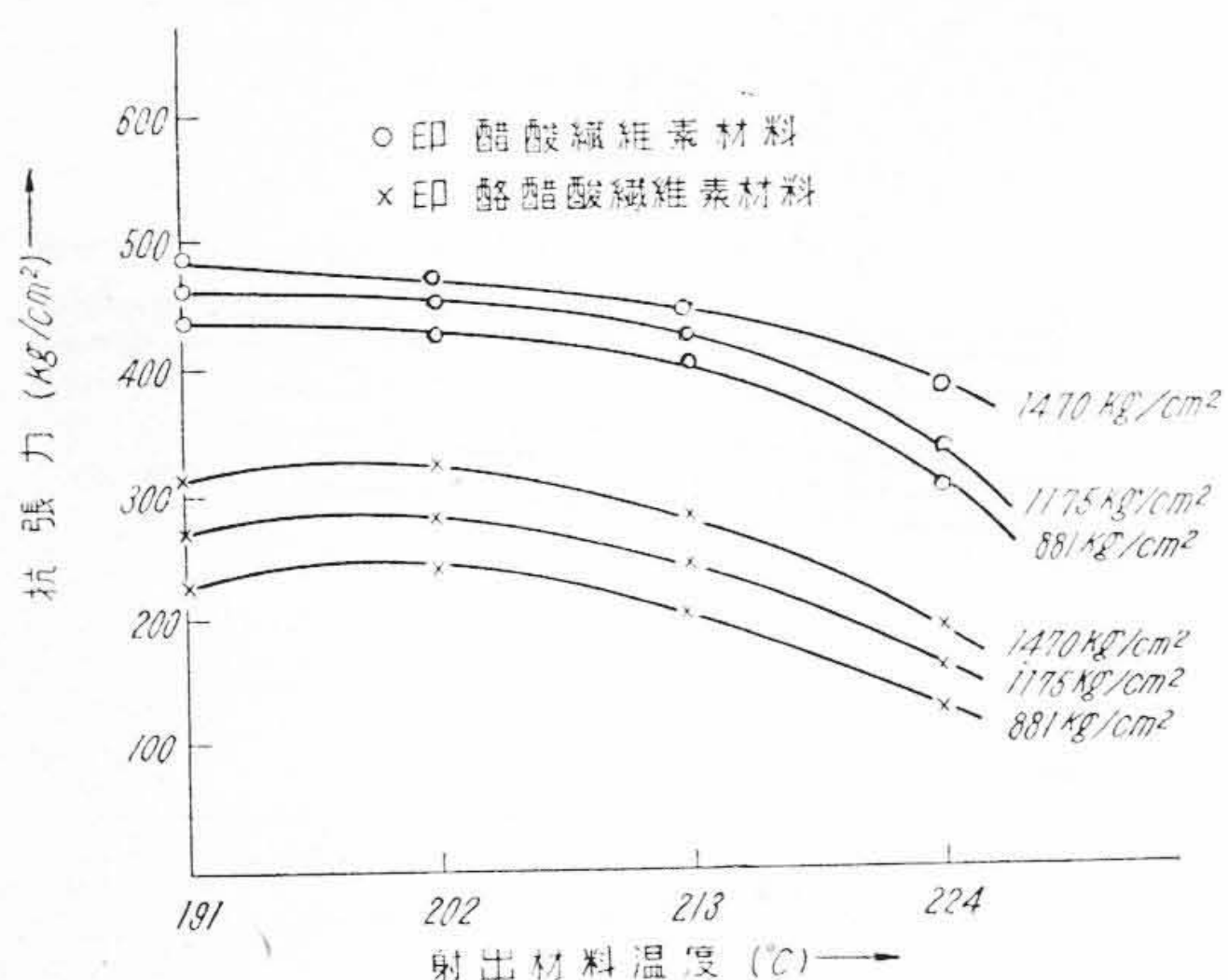
参照) に示した。又負荷荷重 2.5 kg にて、50°C±0.5°C の恒温水槽中で 0.5 mm 彎曲するまでの時間即ち耐熱変形時間に及ぼすこれ等 2 要因の影響を第26図、第27図(第88～89頁参照) に示した。

〔IV〕 結果の考察

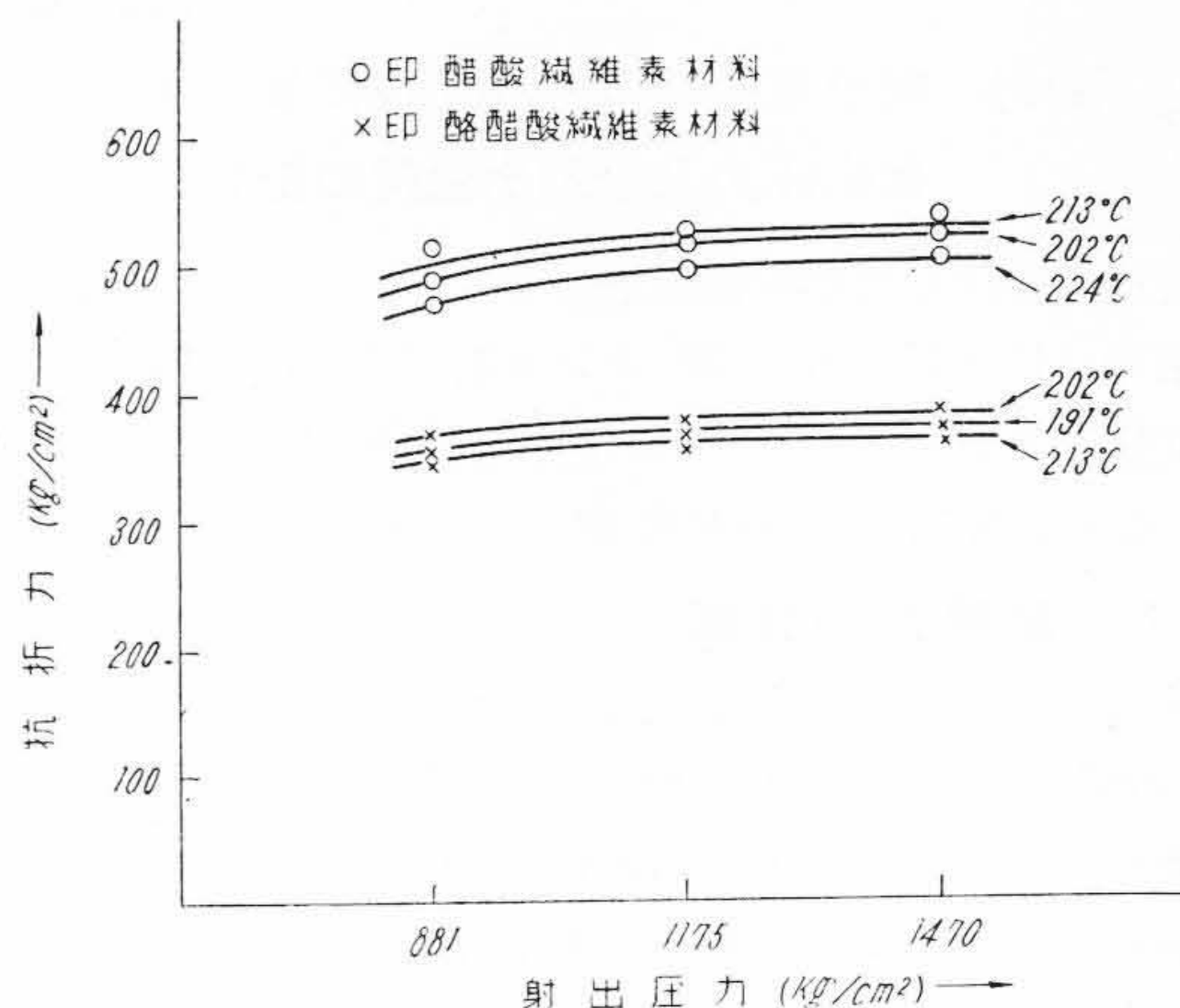
（1）流動試験結果と塑性変形との関係に就いて

第3表の結果は、酪醋酸纖維素材料の流動温度が 135°C, 流動の活性化エネルギーが 28.6 kcal であつて、W. M. Gearhart 及び W. D. Kennedy の測定結果と略々一致しており、醋酸纖維素材料に比し、流動温度に於て 20°C 低い、活性化エネルギーは約 11 kcal 大きいことを示している。

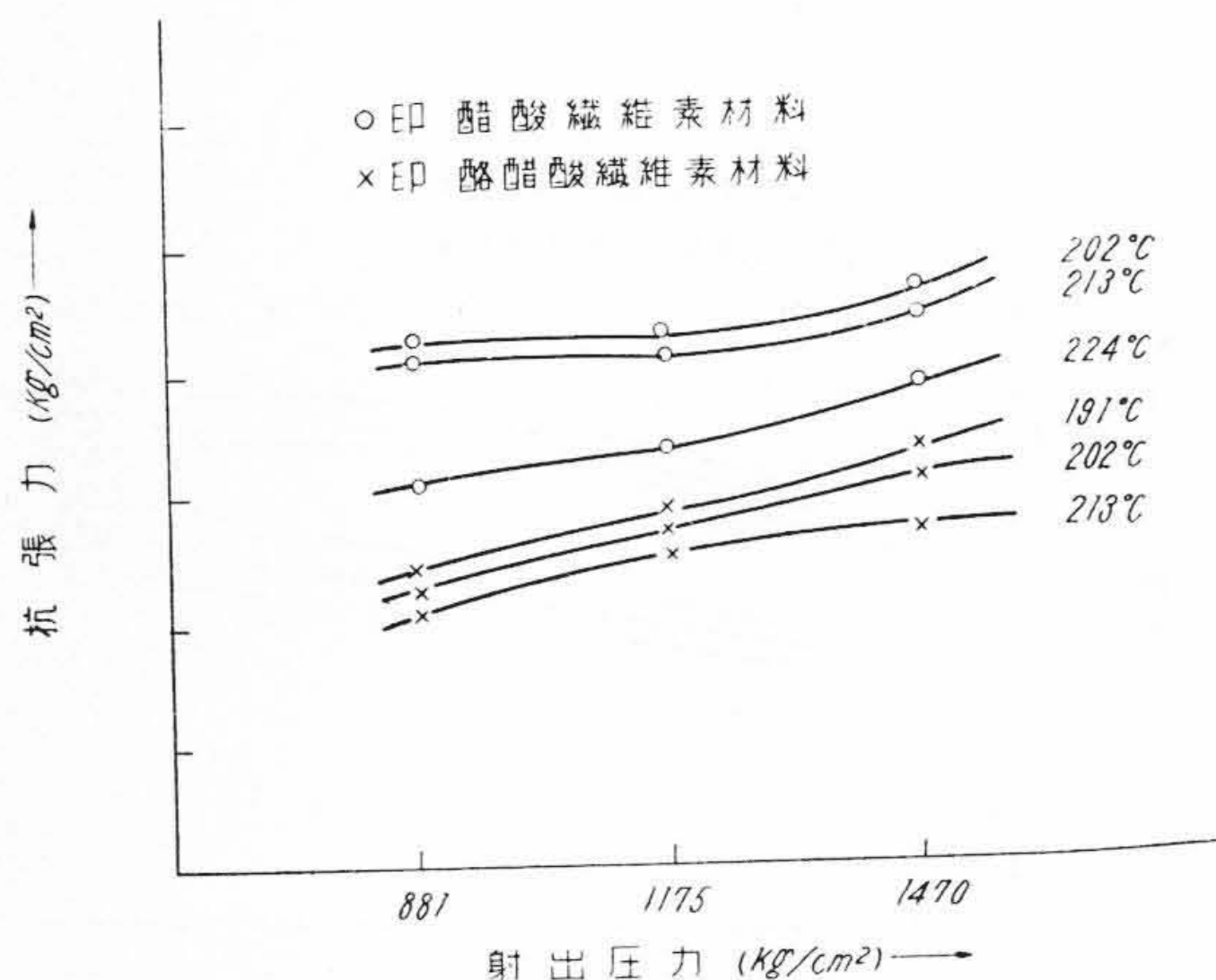
今纖維素系材料の流動性が 130°C～160°C の範囲外で



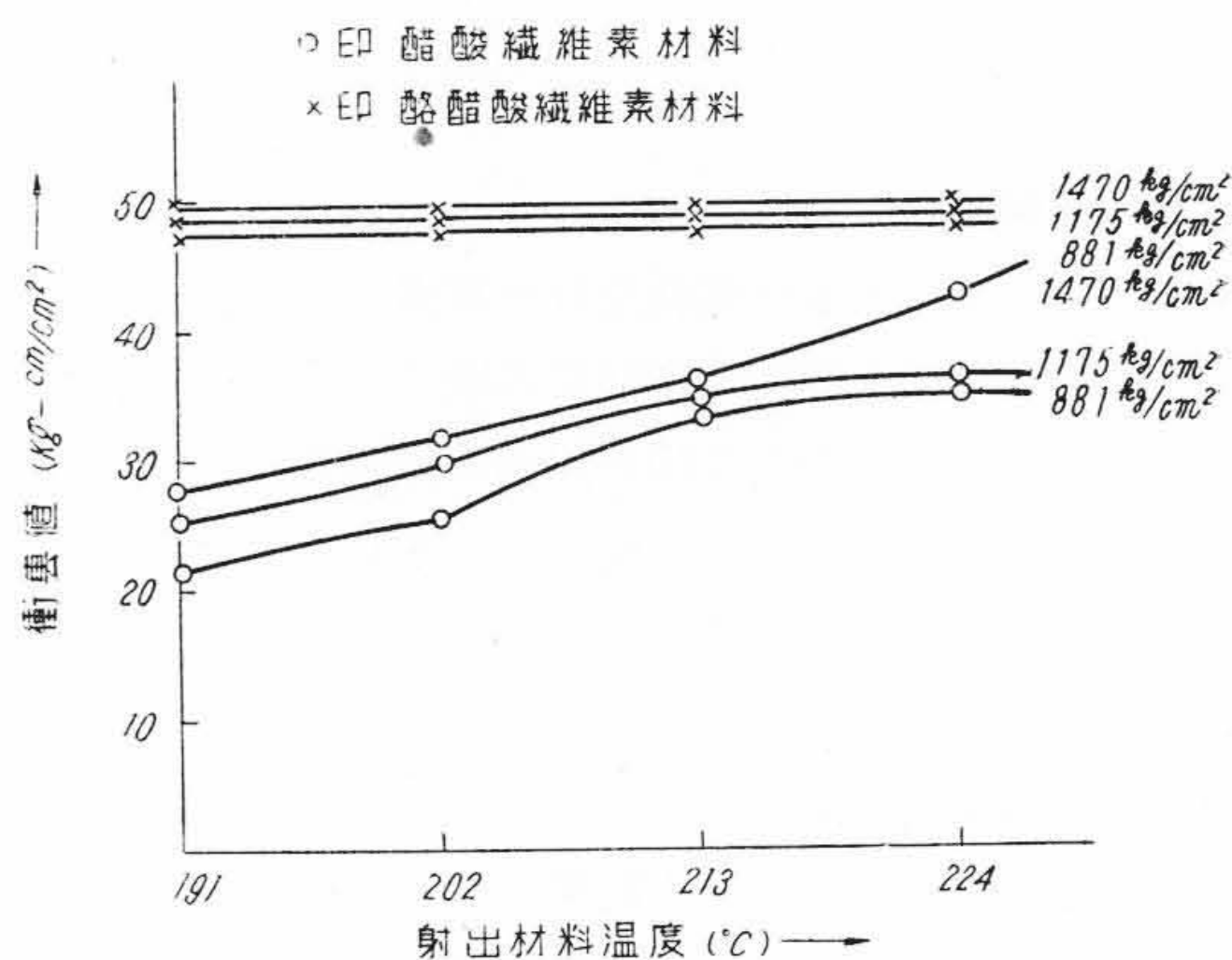
第12図 射出材料温度と抗張力との関係
Fig. 12. Relation between Injection Temperature and Tensile Strength



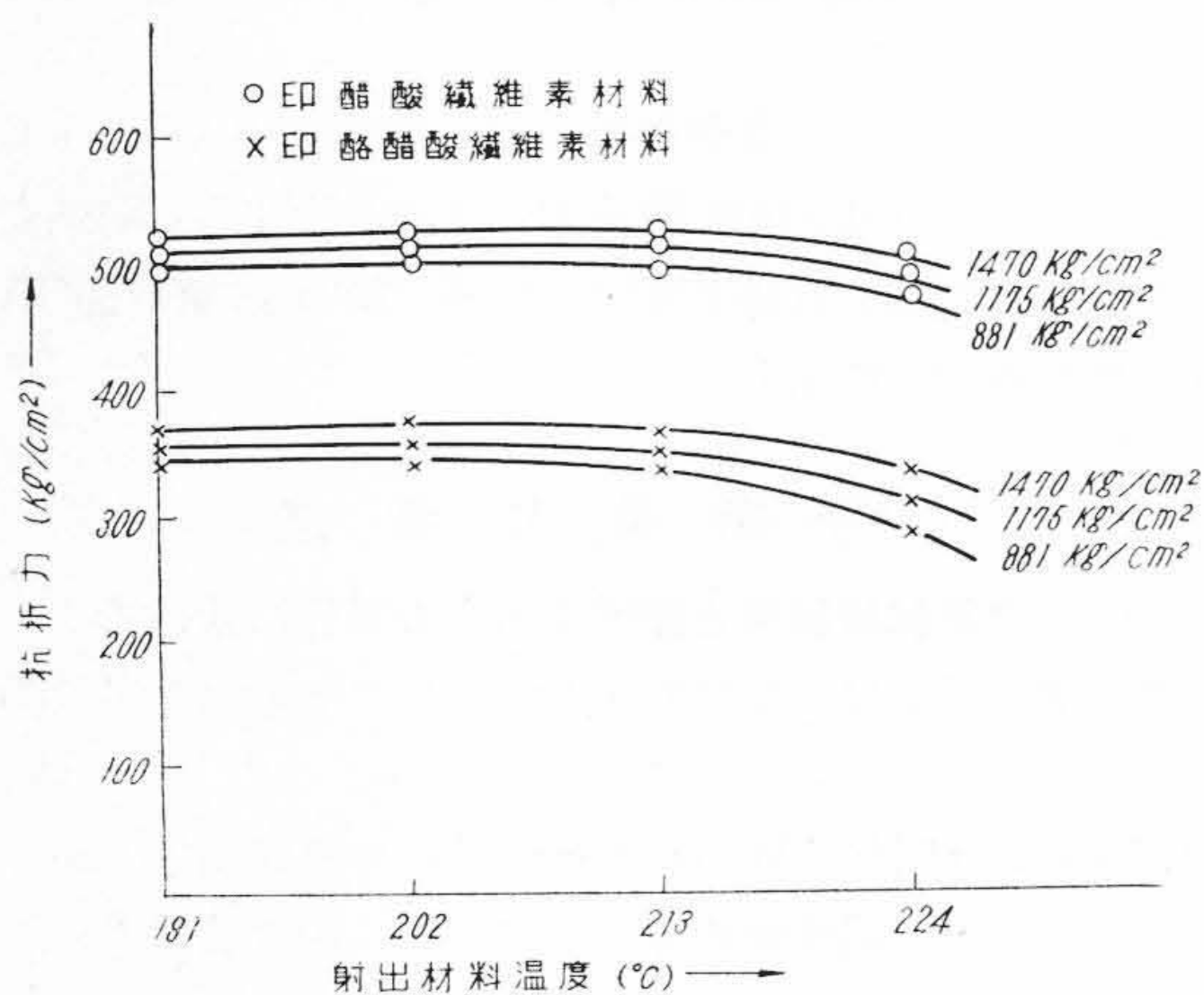
第15図 抗折力と射出圧力との関係
Fig. 15. Relation between Injection Pressure and Flexural Strength



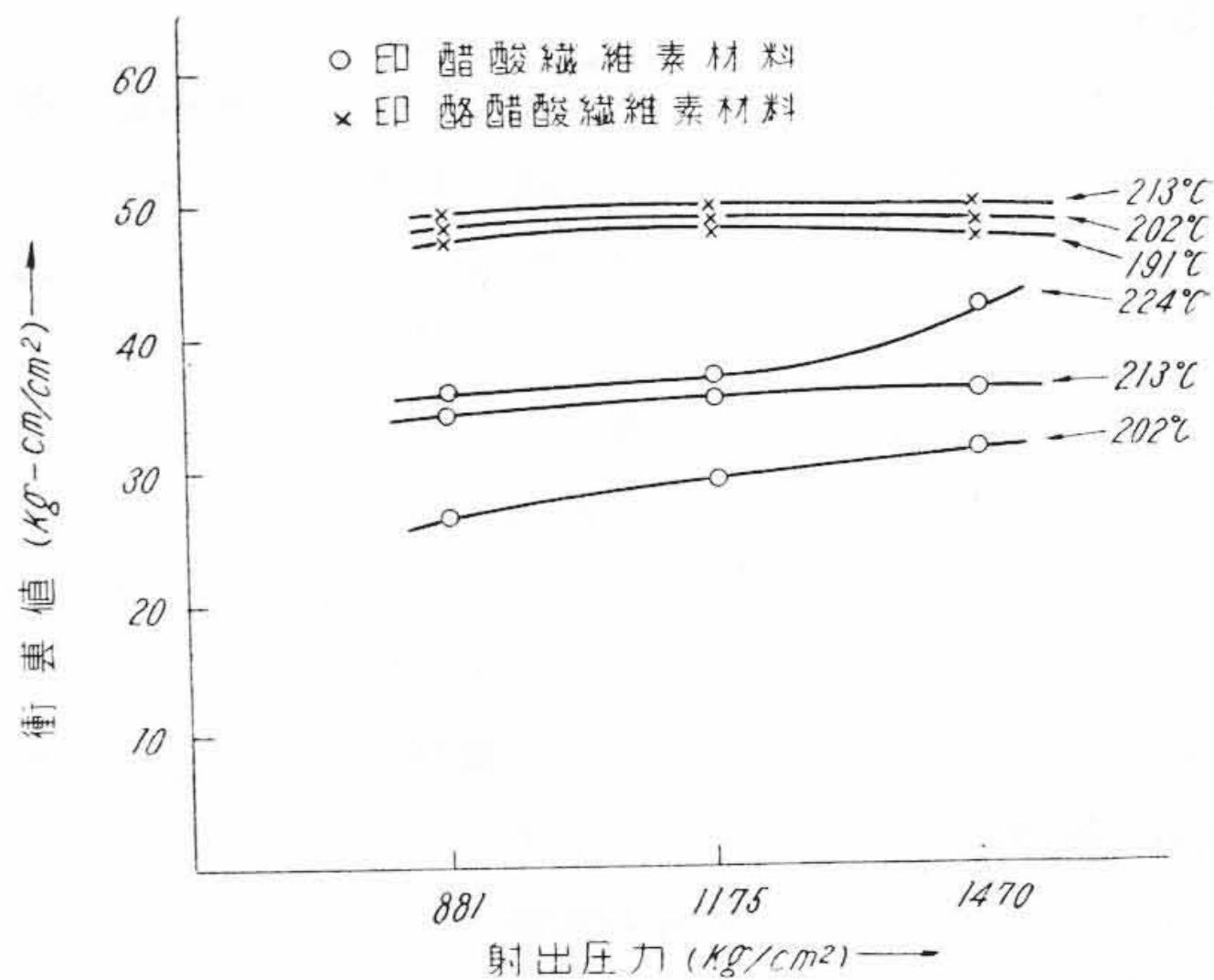
第13図 射出圧力と抗張力との関係
Fig. 13. Relation between Injection Pressure and Tensile Strength



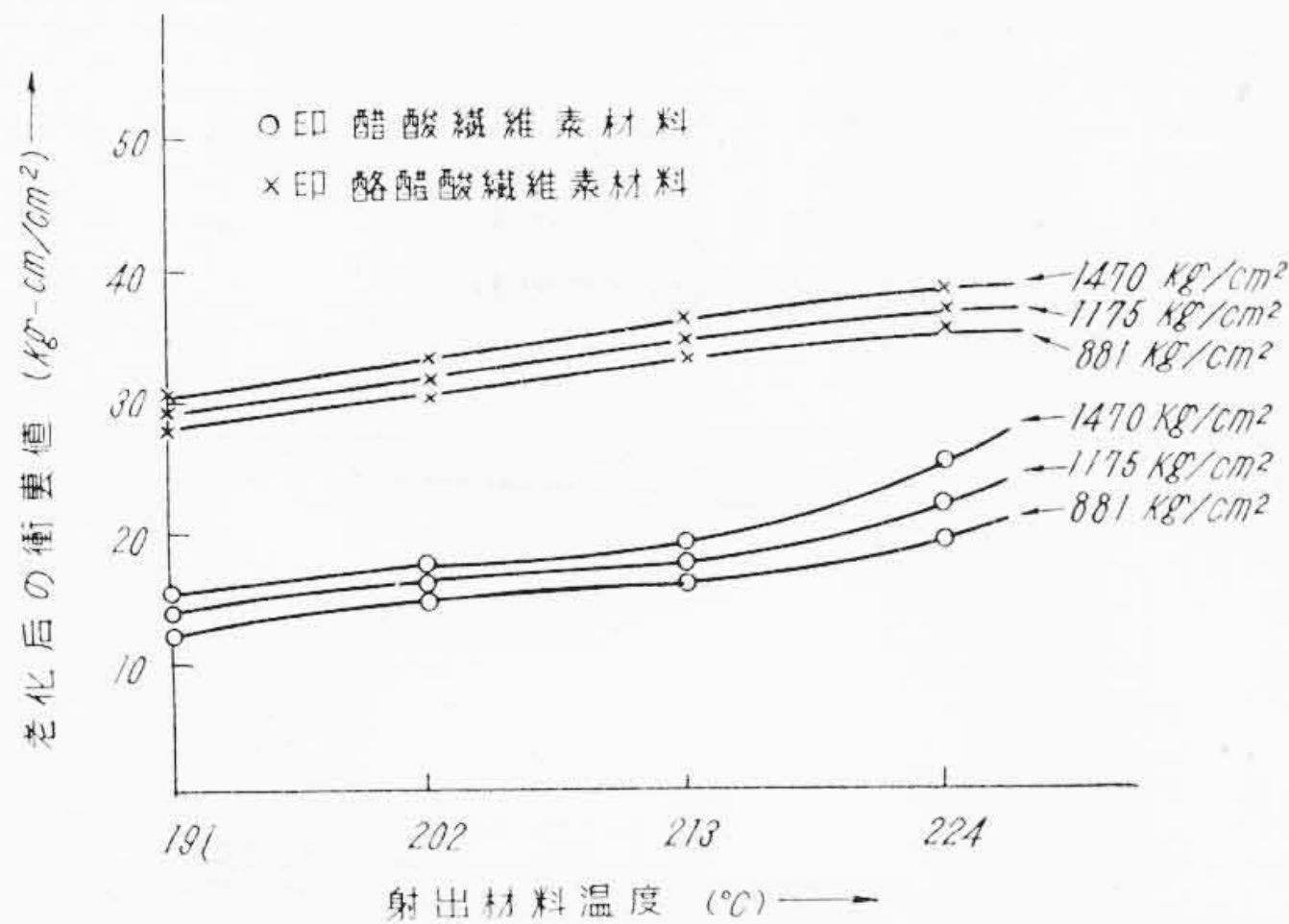
第16図 衝撃値と射出材料温度との関係
Fig. 16. Relation between Injection Temperature and Impact Strength



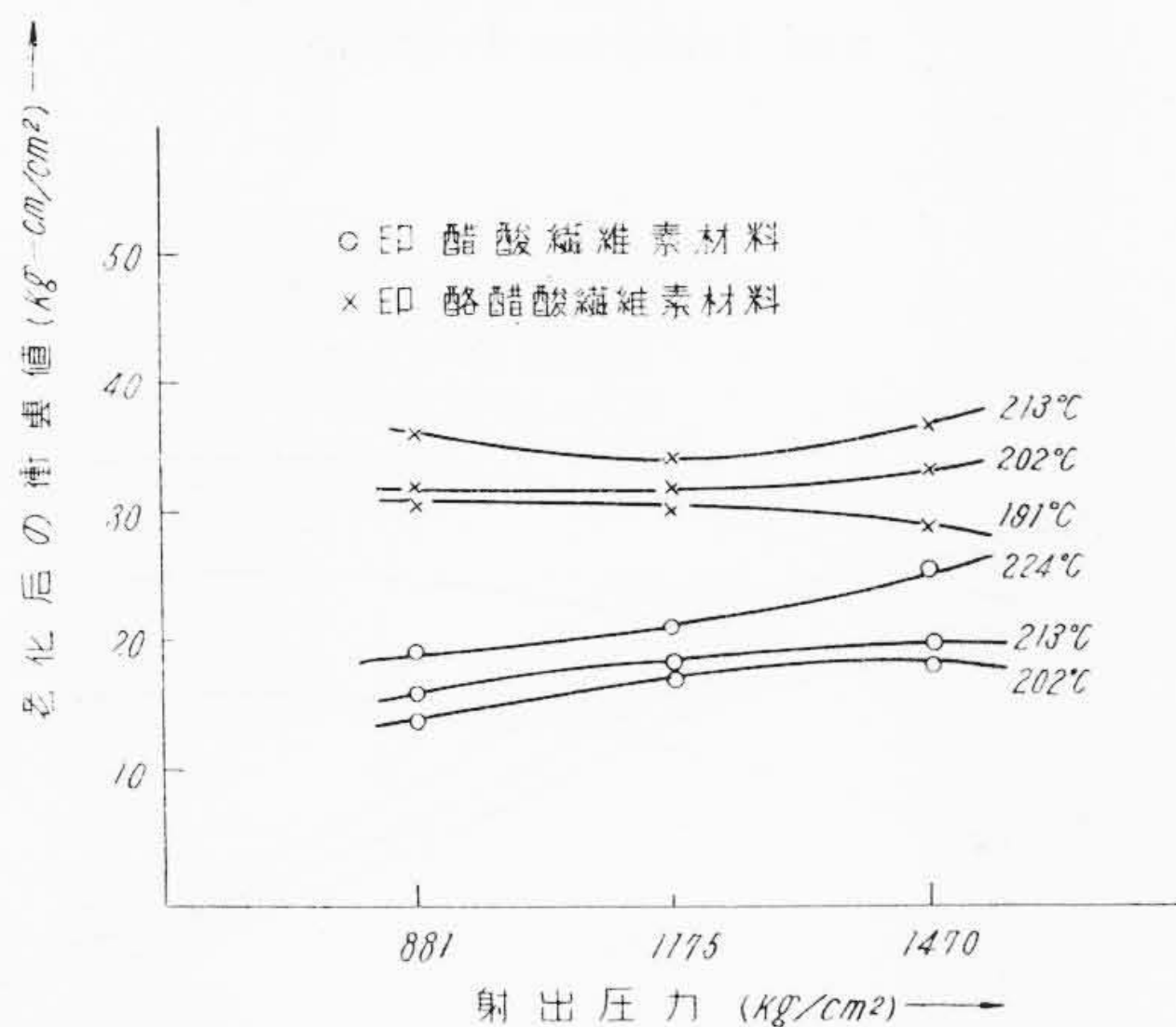
第14図 抗折力と射出材料温度との関係
Fig. 14. Relation between Injection Temperature and Flexural Strength



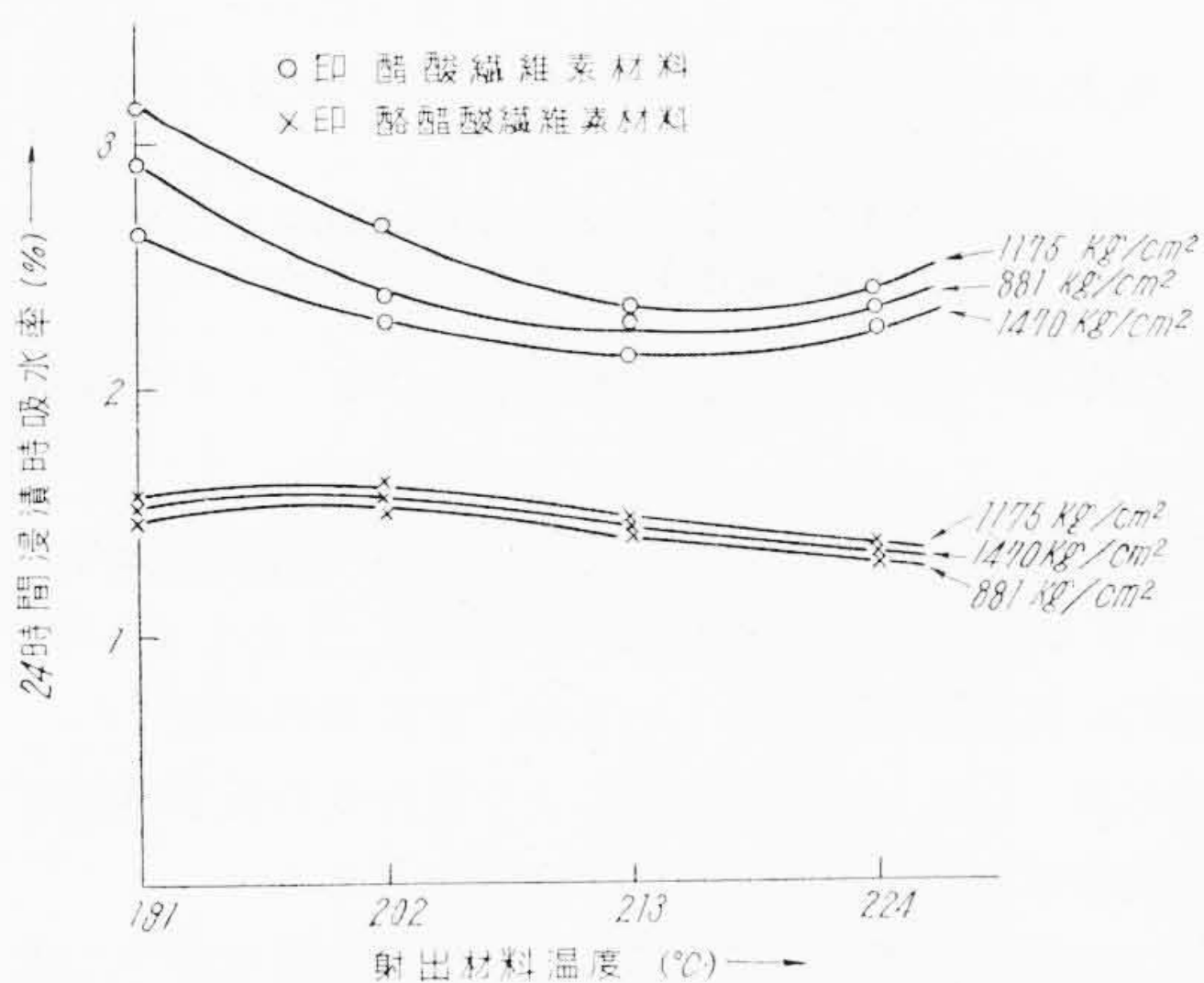
第17図 衝撃値と射出圧力との関係
Fig. 17. Relation between Injection Pressure and Impact Strength



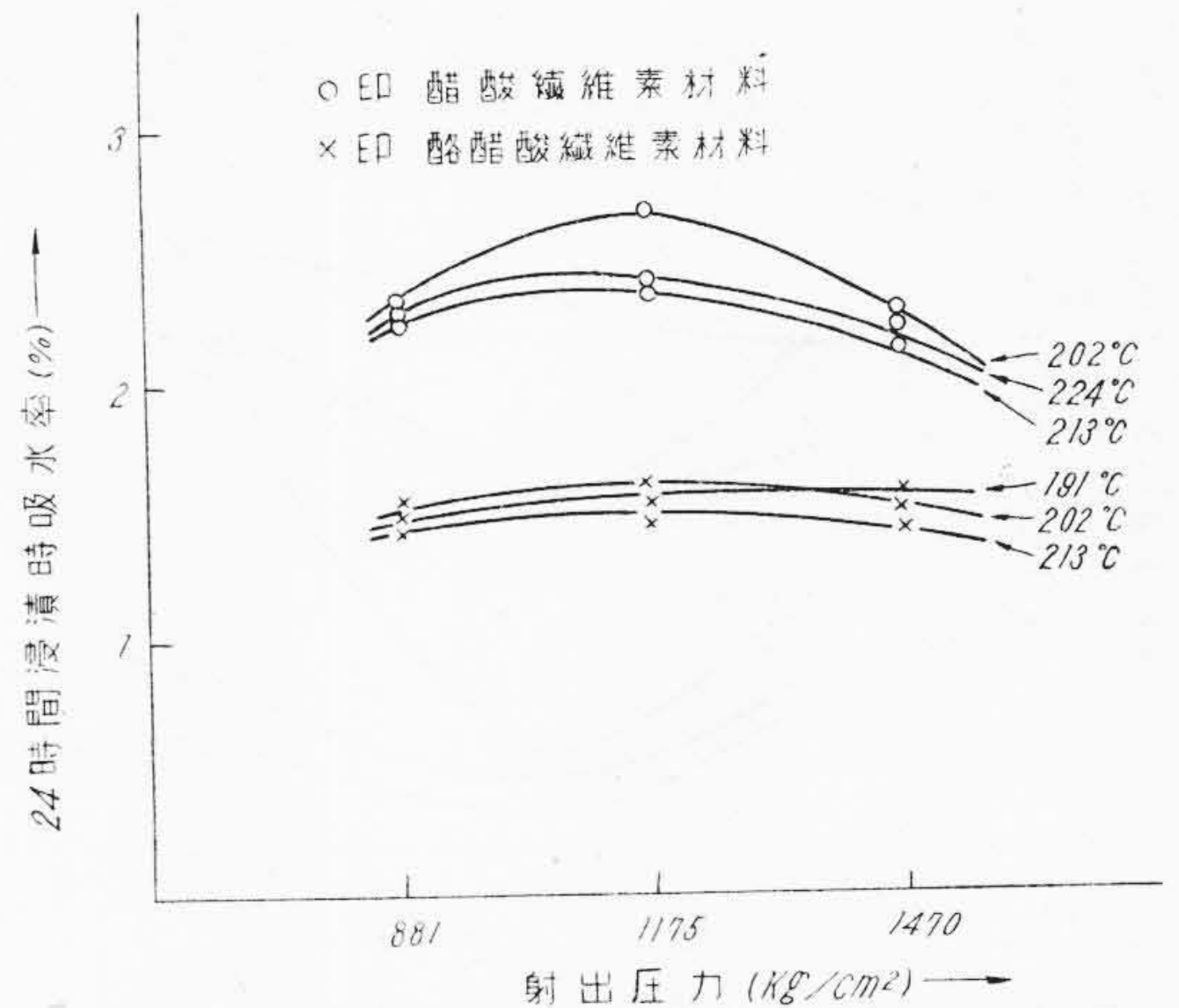
第18図 射出材料温度と老化後の衝撃値との関係
Fig. 18. Relation between Injection Temperature and Impact Strength of after Deteriorations



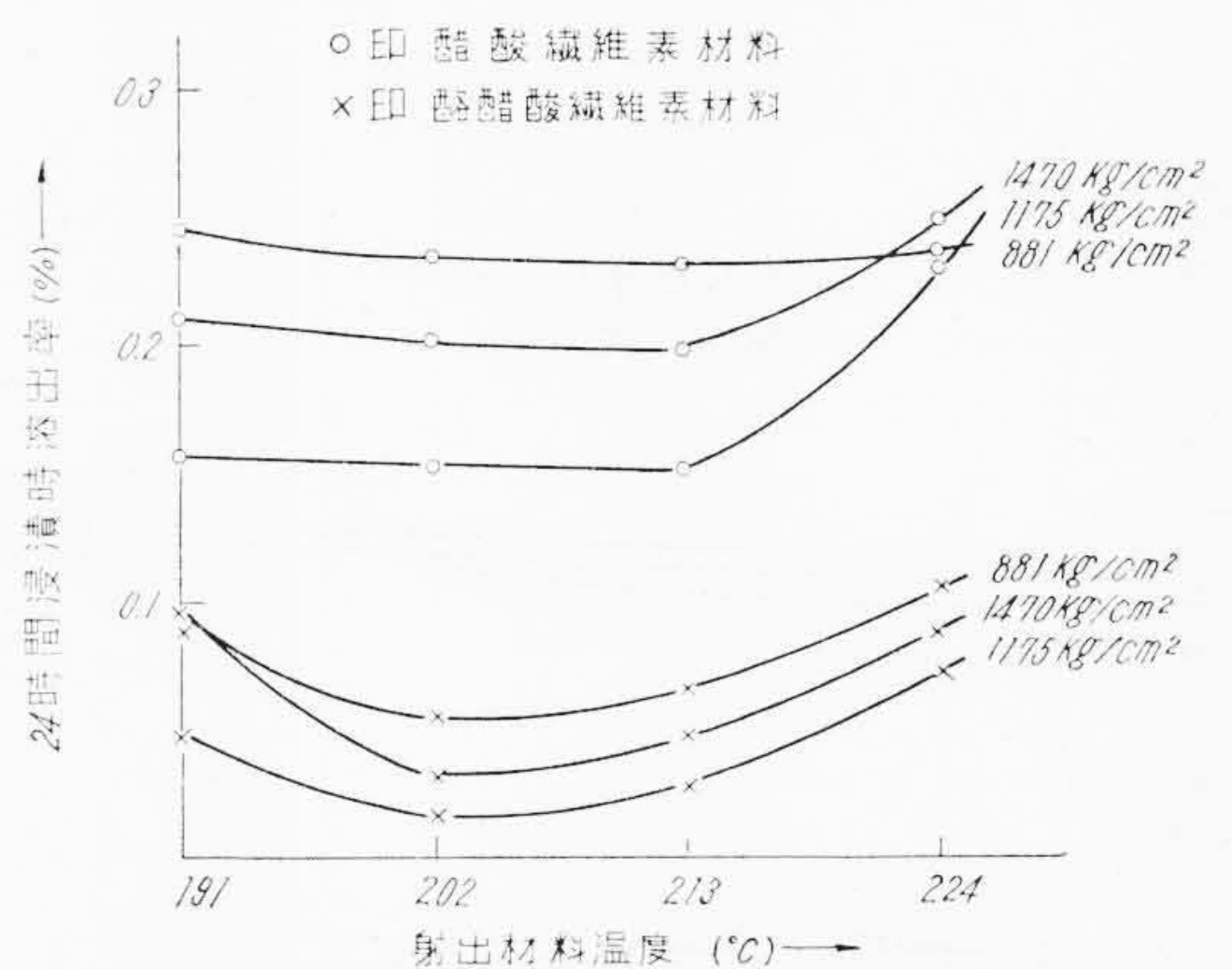
第19図 射出圧力と老化後の衝撃値との関係
Fig. 19. Relation between Injection Pressure and Impact Strength after Deteriorations



第20図 24 hr 浸漬時の吸水率と射出材料温度との関係
Fig. 20. Relation between Injection Temperature and Water Absorption after 24 hr Immersion



第21図 24 hr 浸漬時の吸水率と射出圧力との関係
Fig. 21. Relation between Injection Pressure and Water Absorption after 24 hr Immersion



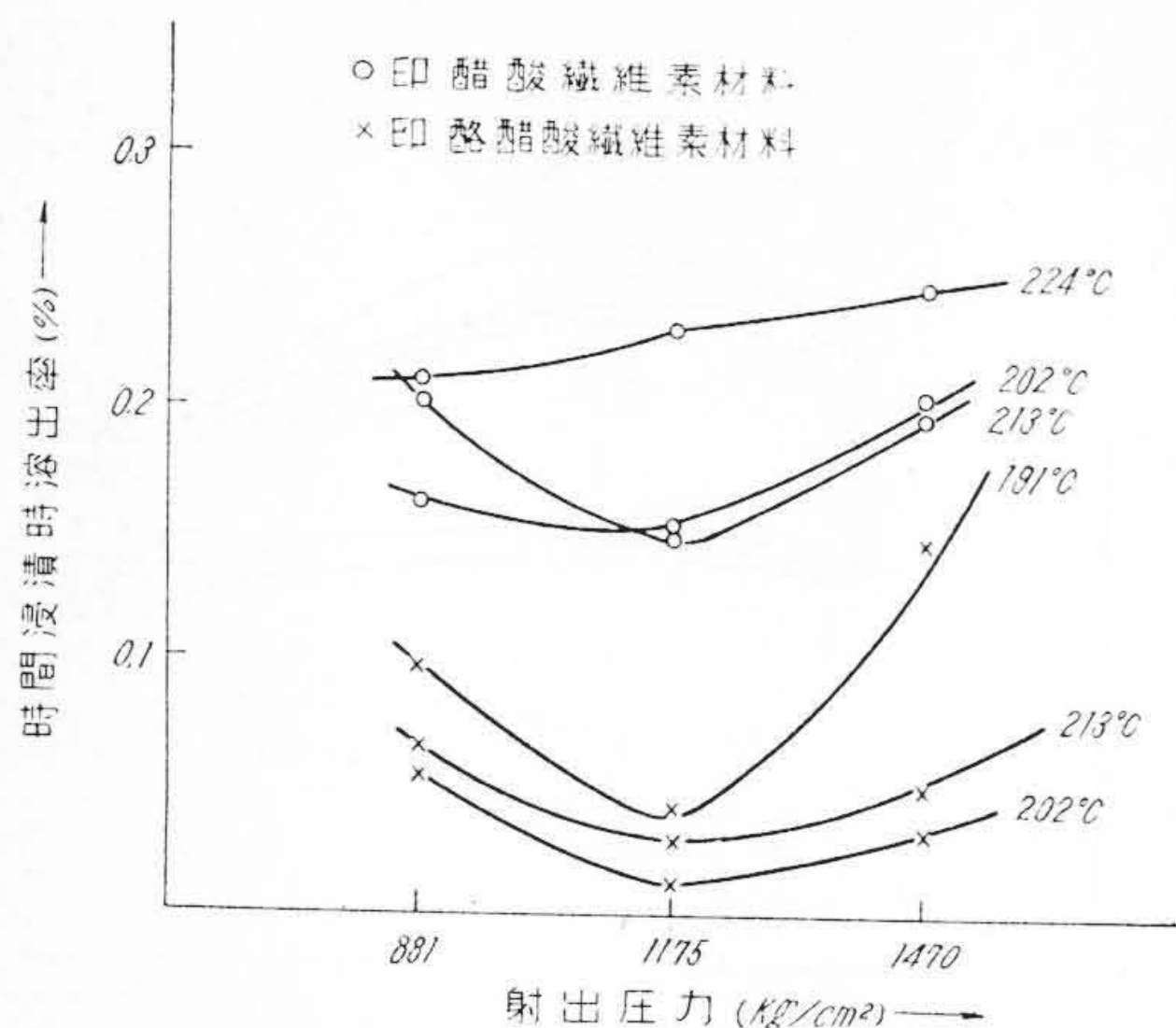
第22図 24 hr 浸漬時の溶出率と射出材料温度との関係
Fig. 22. Relation between Injection Temperature and Water Solubility after 24 hr Immersion

もニュートン流動を示すものと仮定し、第4図、第5図の結果を組合せて、これを低温度側に延長すると第28図(第89頁参照)の如くなり、常温に於ける塑性変形性は醋酸纖維素材料の方が大となる。

この傾向が第26図の耐熱変形特性に現われているが、このように常温に於ける純熱的塑性変形性の傾向を推定する上に活性化エネルギーの大小が関連あることは興味深いことである。

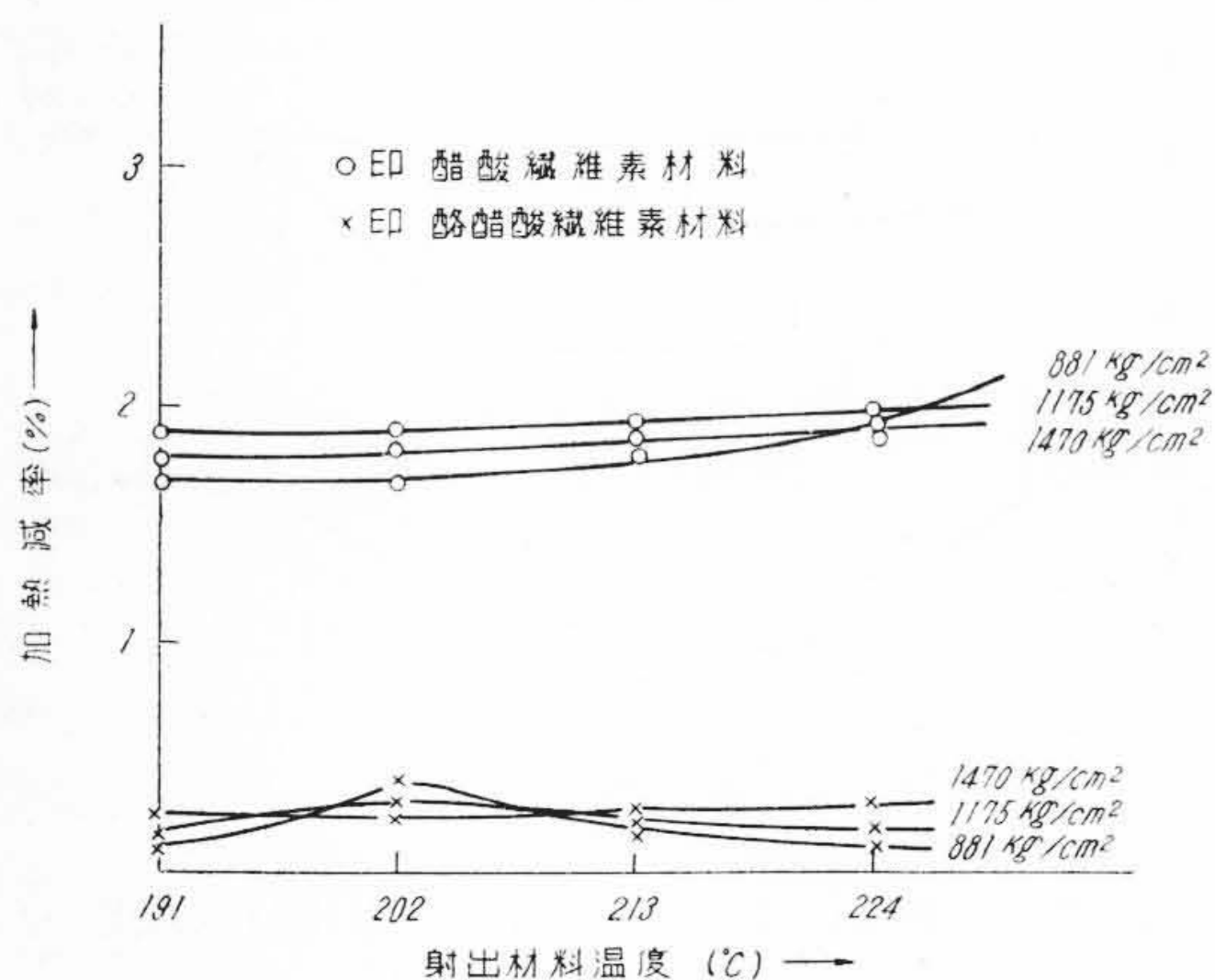
(2) 成型品の諸性質に及ぼす影響に就いて

第〔III〕章に於ける射出圧力並びに射出材料温度は、型窩内に於ける直接の圧力及び温度ではなく、プランヂャと材料粒体の接触面に於ける圧力であり、加熱シリンダ壁の温度であつて直接の圧力及び材料温度と可成りの



第 23 図 24 hr 浸漬時の溶出率と射出圧力との関係

Fig. 23. Relation between Injection Pressure and Water Solubility after 24 hr Immersion



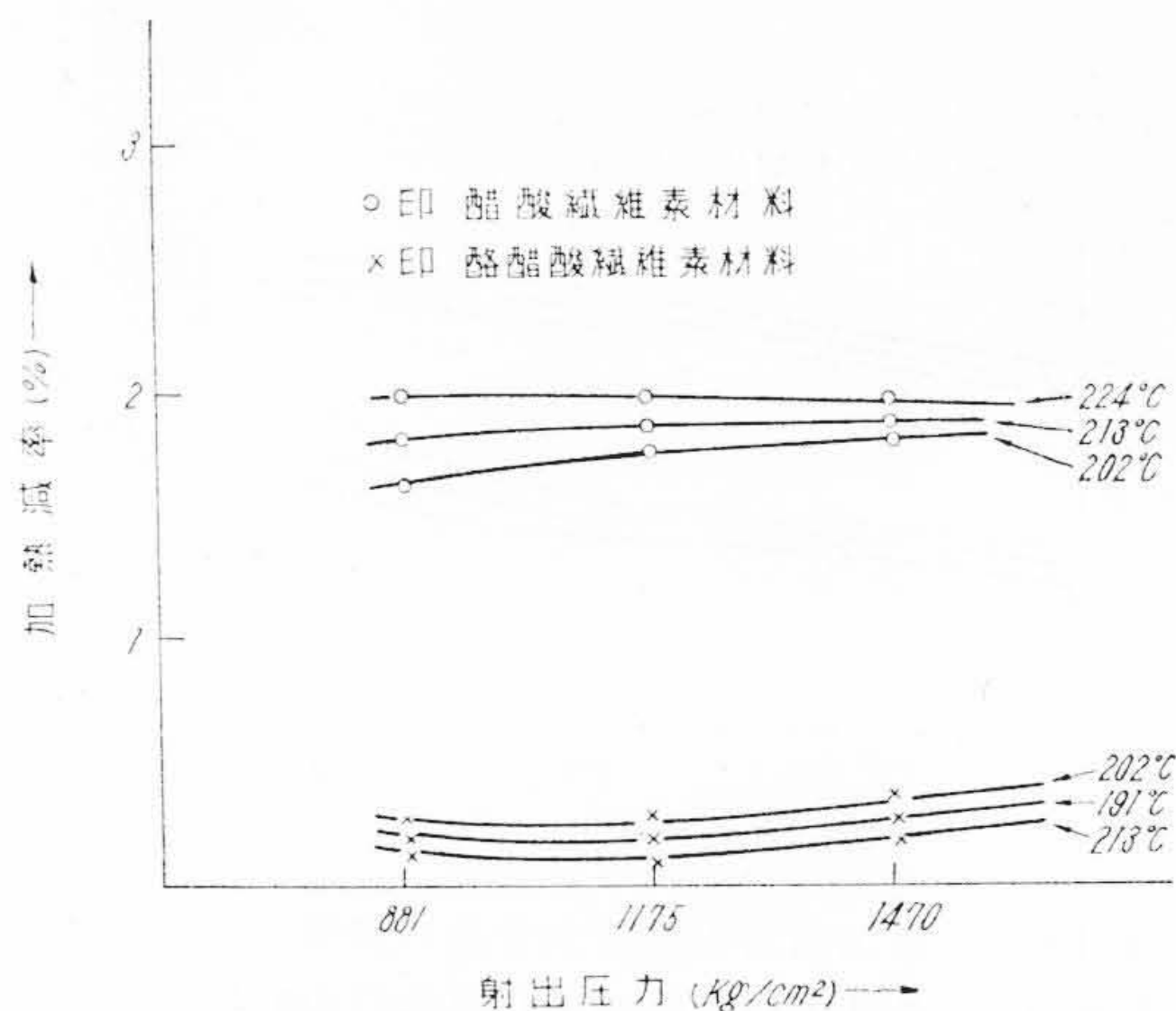
第 24 図 射出材料温度と加熱減率との関係

Fig. 24. Relation between Heat Loss and Injection Temperature

差があると考えられる。特に圧力に於ては射出通路に於ける各種の抵抗により 30%~50% の圧力低下が見込まれるようであつてこれ等に就いて検討した報告もある⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。これ等の関係に就いては今後検討する。

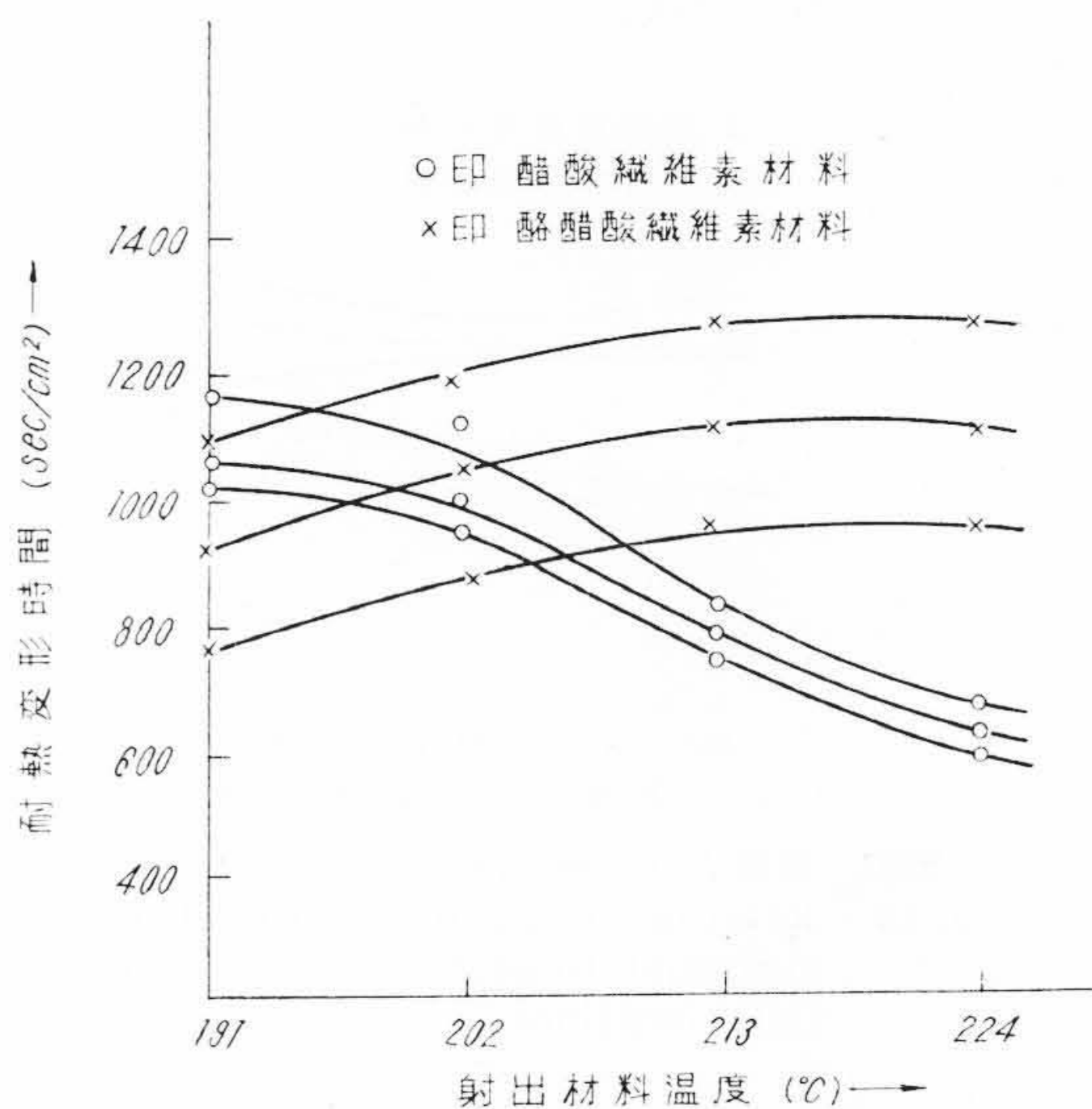
一方射出成型に於ける高温、高圧力は射出成型される材料に各種の影響を与えることが考えられ、これ等の影響の大小によつてその機械的、物理的特性が変化する。

例えば射出圧力は流動化した材料を強く小孔径ノズルより射出するため一種の紡糸成型と同一になり、方向性をもつた射出流となる。このような流出方向性のものが成型品内部にも生ずると考えれば、当然機械的特性等にも影響を与えると思われる。しかしこれと同時に激しい



第 25 図 射出圧力と加熱減率との関係

Fig. 25. Relation between Heat Loss and Injection Pressure



第 26 図 射出材料の温度が耐熱変形時間に及ぼす影響

Fig. 26. Relation between Heat Distortion Time and Injection Temperature

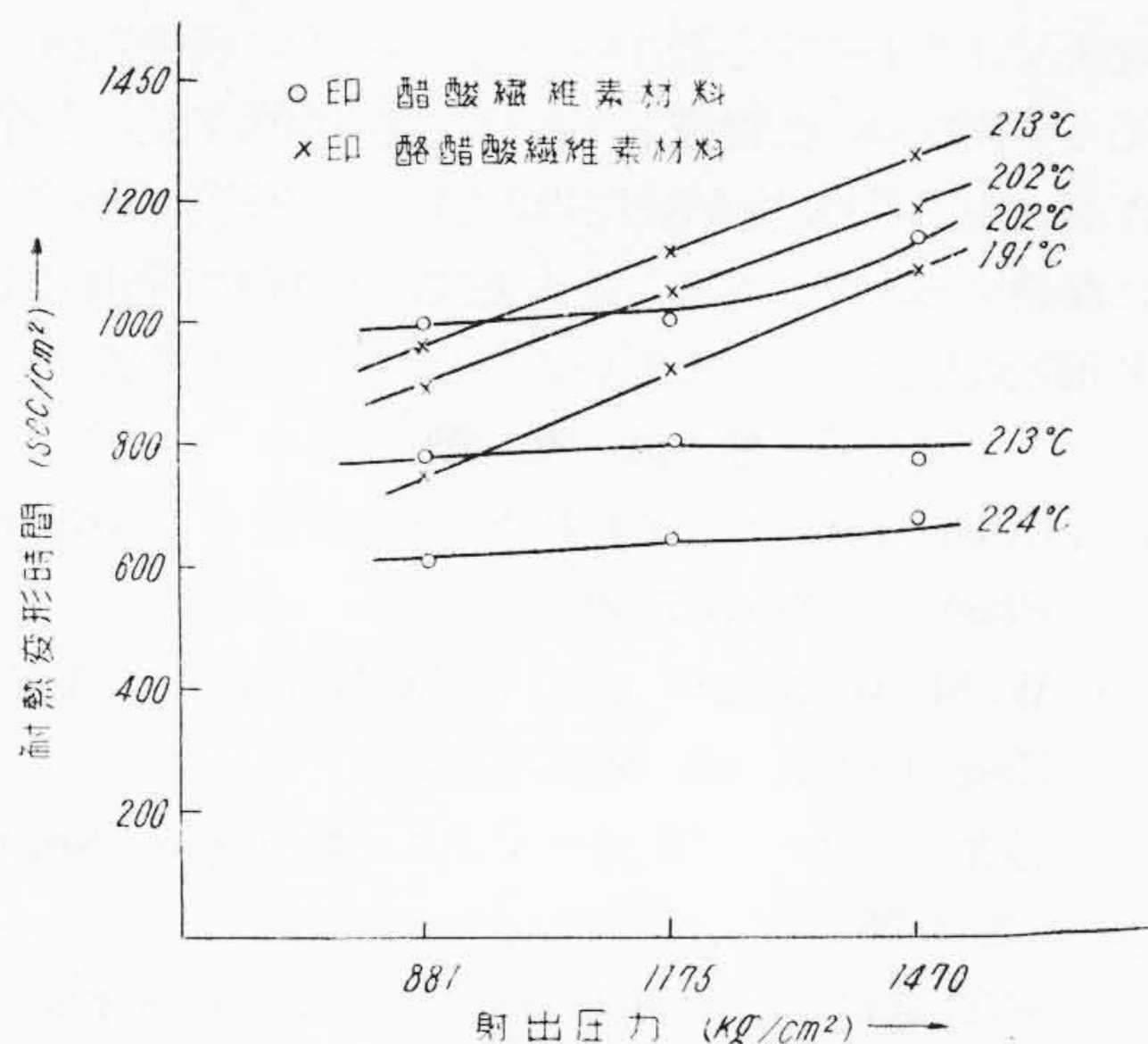
機械的作用により分子鎖の切断等が生ずることも推測される。

更に射出材料温度の影響は分子の自由回転性を増大せしめ、分子相互間の纏絡を小とし円滑な迂りを生ぜしめ、必然的に流動性を増加せしめるが、更に加熱が続くか、温度が高くなると空気酸化等により重合度の低下のほか材料自体の変質を招来し特性に変化を与える。

射出成型品の諸特性はこのような作用の重り合つた結果によつて変化を受けるために極めて複雑である。

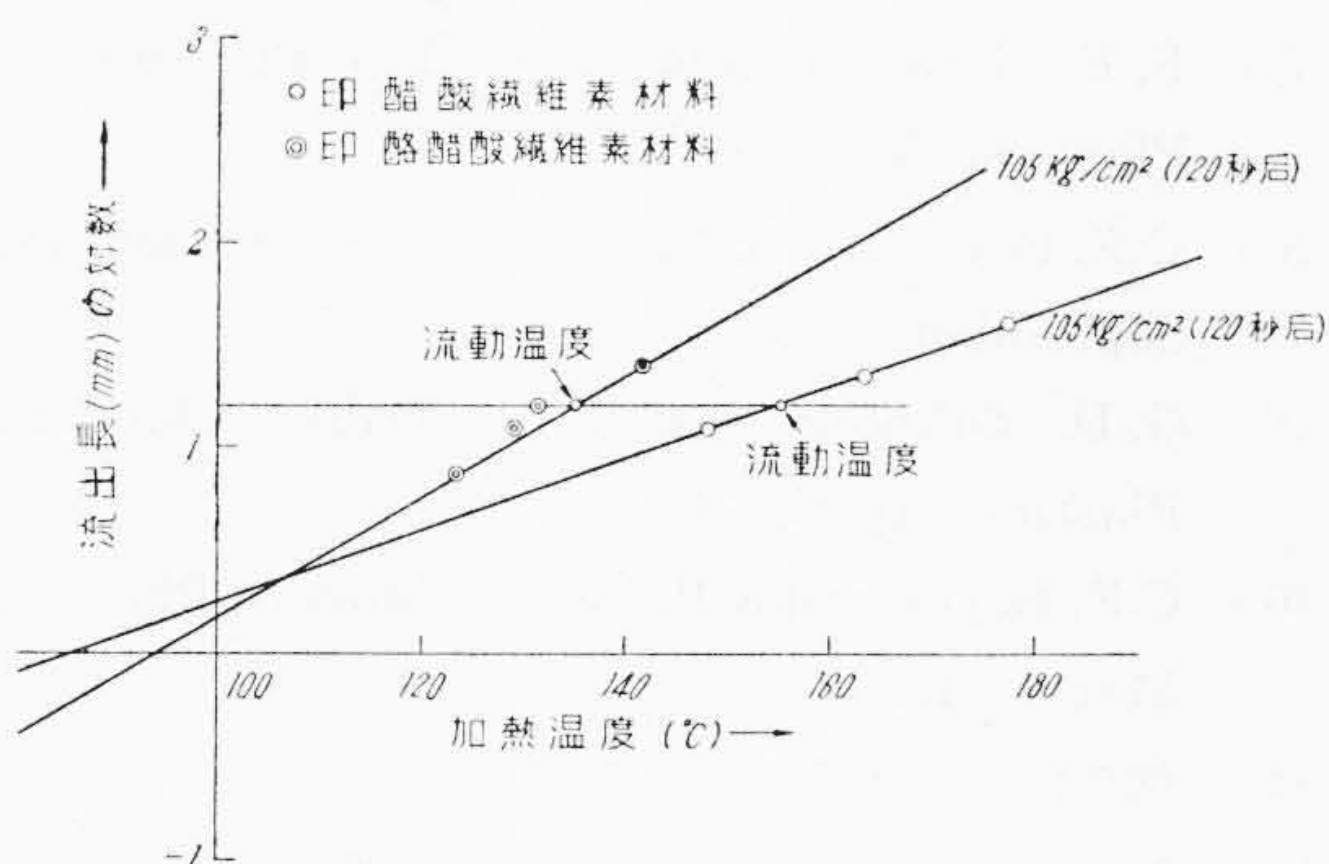
(i) 成型品重量に及ぼす影響

射出圧力及び射出材料温度の増大にともない、第10図、第11図の如く成型品の重量(比較的には密度)は上昇す



第27図 射出圧力が耐熱変形時間に及ぼす影響

Fig. 27. Relation between Heat Distortion Time and Injection Pressure



第28図 纖維素材料が100°C以下に於てもニュートン流動を示すと仮定した場合の流出長と加熱温度との関係

Fig. 28. Relation between Flowing Length and Heating Temperature in Newton's Equation

る。材料の温度上昇は射出圧力増加をもたらすことからいつでも、成型品の構造が圧力により益々緻密になることを示していると考えられる。然し乍ら第20図の吸水率曲線と関連して検討すると、このほかの原因も考えられよう。

更に成型品の比較的な密度が増大することは、冷却後の成型品肉厚部の凹み等の欠陥を出来るだけ小とし、機械的特性も向上することになるので、C. E. Beyer 及び R. B. Dahl⁽¹⁰⁾ のいう「シーリングポイント」とも関係あると思われる。

又酪醋酸纖維素材料の密度上昇勾配が醋酸纖維素材料のそれに比較してやゝ急であるが、これは流動性の大小と関連すると考えれば、圧力及び温度がこれ等材料の流動性に与える影響が、酪醋酸纖維素材料の方が大きいこ

とを示しており、第〔II〕章の実験結果より得た活性化エネルギーの大小と同一傾向にあることを裏付けするものである。

一方両材料が224°C附近の温度にて、密度を急に増している傾向が見られるが、これは加熱酸化或は分子切断による流動性の増大によるものと推測され、このような材料のアセトン溶液粘度が、Virgin 材料のそれより低下していること⁽¹¹⁾ によつても確認される。尚この傾向は特に抗折力及び抗張力試験結果に於て顕著である。

(第12図及び第14図参照)

(ii) 機械的強度特性に及ぼす影響

一般的に、各種機械的強度特性は射出圧力の増加と共に向上する傾向がある。これは先にも述べた如く、射出圧力による成型品の密度増加及び方向性が漸次強くなるためであろう。然し乍ら射出圧力の増加は、成型品を型より取り出す際の残留圧力の増加となり、殊に大型、複雑な形状のものではこの圧力により成型品に痕がついたり、破損する場合が生ずる。これを防止するには成型サイクル自体を延長しなければならないため、この両者間の調整を適切に行うべきである。

又射出材料温度の上昇は213°C附近までは、抗張力、抗折力に影響を与えないが225°C附近では若干特性を低下せしめる。

伸びに就いては図示していないが略々同様な逆傾向が見られ225°C附近では若干上昇する。

衝撃値は極めて重要な纖維素材料の特性であるが、酪醋酸纖維素材料は温度変化に対し殆ど変化なく、醋酸纖維素材料では可成り急激に比例増大している。又衝撃値その他の特性値も両者間で可成り差異を示しており、酪醋酸纖維素材料の抗折試験に不折の現象が認められたことから、醋酸纖維素材料が比較的硬いのに対し、酪醋酸纖維素材料は粘弾性に富んでいるということが出来る。

(iii) 物理的諸特性に及ぼす影響

これ等の諸特性のうち吸水率及び溶出率は成型品の経時変化及び変形に対して大きな影響を与えるものと考えられる。

筆者等は纖維素材料成型品の寸度経時変化に於ける吸湿量の関係を検討し両者間に重要な関連があることを知つたが従来行われた絶縁材料の吸湿性に関する実験⁽¹²⁾ によつても、経時変化及び変形の多寡と吸湿性との関係が強調されておる。第20図、第21図に於て射出成型条件と吸水率との関係を示したが、吸水率特性は射出成型条件よりも材料の性質自体に大きく影響される。即ち醋酸纖維素材料は酪醋酸纖維素材料の約2倍の吸水率を有する⁽¹³⁾。

次に耐熱変形時間の結果に就いてはその射出材料温度による変化傾向が両材料間で逆傾向にあるが、特に酪酸繊維素材料の下降傾向は顕著である。この原因に就いては、耐熱変形時間そのものゝ物理的意義を検討しないで簡単に結論づけることは困難なので今後検討したいと考えている。

〔V〕 結 言

繊維素系材料の射出成型に就いて、材料の流動性及び成型品の機械的物理的諸特性に及ぼす圧力及び温度の影響に就いて実験した結果を報告した。

本研究は或る特定の材料に就いて行つた結果であつて、これにより繊維素材料全般を類推することは出来ない。又日立製作所の 20 オンス射出成型機で行つたものであつて、他の可塑化能力等の異なる成型機で行つた場合は、逆の傾向も現われる可能性がある。

更に両材料間の成型性の比較に就いても、価格使用区分その他を検討した上でそれぞれその長所を有利に使用すべきであり、その上高分子材料の射出成型は極めて多くの相関性を有する要素の組合せによつて確立されるために、本実験の 2 要因のほか、射出材料温度と成型サイクルとの関係⁽¹⁾、金型温度と流動性及び成型品残留歪との関係、材料の化学性及び可塑剤の種類、量との関係⁽²⁾等多くの問題を解決しなければ完全な作業条件は確立出来ず今後の研究に俟つことが多い。

終りに当り本研究に就いて種々御教示を得た電信電話公社電気通信研究所小林、武田、白松、橋元の諸氏、御教示御指導を得た日立製作所日立研究所鶴田博士、同中央

研究所河合博士に厚く御礼申し上げると共に研究当初より絶えず御指導、御鞭撻下された有線部中岡部長、小林副部長、中田課長、検査部山田副部長、その他関係者の方々に深謝する次第である。尚本実験に当り研究課山辺氏より適切な御助言をいただいたことを記し謝意を表す。

参 考 文 献

- (1) G. D. Gilmore and R. S. Spencer: Modern Plastics, April 1950
- (2) W. M. Gearhart and W. D. Kennedy: Ind. Eng. Chem. 41, 695~, (1949)
- (3) 村井, 岩井: プラスチックス, 4, No. 6~No. 8 (昭和 28)
- (4) 堀江, 武田: 日本電信電話公社電気通信研究所成果報告, Vol. 133, 146, 147
- (5) 伊藤: 科研報告第 28 輯第 6 号
- (6) R. H. Ball, C. E. Leyes and A. A. Melnyehuk: Ind. Eng. Chem. 37, 240~ (1945)
- (7) F. E. Towsley and C. E. Beyer: Modern Plastics, April, 1953
- (8) C. E. Beyer and R. B. Dahl: Modern Plastics, September, 1952
- (9) G. D. Gilmore and R. B. Dahl: Modern Plastics, April, 1951
- (10) C. E. Beyer and R. B. Dahl: Modern Plastics, March, 1953
- (11) 例えば, 津久井: (未発表)
- (12) 河合: 中央研究所研究報告第 12 輯その他
- (13) Tenite II: Tennessee Eastman Corporation

