

平成 16 年度

卒業論文

ポリウレタン樹脂の力学特性に及ぼす成形法の影響

高知工科大学工学部
知能機械システム工学科
材料強度学研究室
渡部 正紀

<目次>

1 . 緒言	
1 - 1 . 本研究の目的と概要	1
1 - 2 . ポリウレタン	2
2 . 実験方法及び試験片	
2 - 1 . SEM(走査型電子顕微鏡)による観察	3
2 - 2 . 引張り試験	5
2 - 3 . 引張り試験後の破断面の観察	9
3 . 考察及び実験結果	
3 - 1 . 内部構造観察	11
3 - 2 . 引張り試験の結果	14
3 - 3 . 破断面の考察	21
4 . 結言	24
5 . 謝辞	24
6 . 参考文献	24

1. 緒言

1-1. 本研究の目的と概要

プラスチックは1907年にベルギー生まれのアメリカ人化学者ベークランドにより作られた。プラスチックが工業製品として大量に作られ始めたのは1950年以降であり、比較的新しい素材といえる。そのころからプラスチックの主原料には石油が使われていた。プラスチックとは合成高分子化合物または合成樹脂を主原料とし、添加物を配合した合成物の総称であり、ギリシャ語の *plastikos* に由来している。そして、プラスチックは可塑性物質で合成樹脂またはその成形品と定義される。

プラスチックには熱可塑性プラスチックと熱硬化性プラスチックがあり、以下の特徴がある。

熱可塑性プラスチック

- ・ 加熱すると軟化して加工できる。
- ・ 冷やすと固化する
- ・ 不良成形品のリサイクルができる。

熱硬化性プラスチック

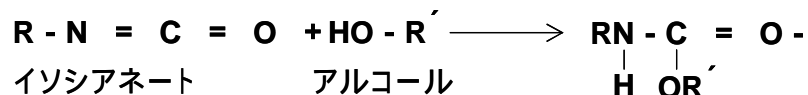
- ・ 加熱すると軟化して加工できる。
- ・ 加熱を続けると化学反応を起こして硬化する
- ・ 一度硬化すると、過熱しても再び軟化できない

ポリウレタン⁽²⁾は1959年にデュポン社により製品化された。日本では、アメリカと技術提携により1963年から工業生産されている⁽³⁾。ポリウレタンには伸縮性が極めて高い、強く丈夫、軽いなどの特徴がある。これらの特性により自動車のシート、寝具、スキー、接着剤などに使われている。

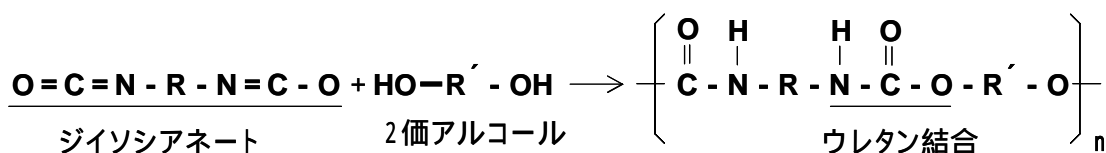
本研究では、2種類の成形方法で作られたポリウレタンの力学特性の差異に注目した。今回研究に使用したポリウレタンは、プレス成形で作られたものと射出成形で作られたものである。一般的にプレス成形で作られたポリウレタンは、全体に一定の圧力がかかって作られるので、材料が均一となっている。一方、射出成形で作られたポリウレタンは、材料が複数のゲートを通して成形されるので、部位により特性の変化が生じる。このことから、プレス成形で作った方が射出成形で作るより機械的強度などが優れている可能性があると考えられる。しかし、プレス成形のものは、射出成形のものに比べると生産性が悪くコスト高になってしまう。そのため、低コストでの射出成形で良質のポリウレタンを作りたいという要求が生じる。そこで、本研究ではプレス成形と射出成形の2種類の方法で成形したポリウレタン樹脂の力学的特性の差異がどのようなものかを内部組織観察、引張り試験を通じて調査した。

1-2. ポリウレタン(PUR)

ポリウレタンは熱硬化性樹脂の1つで、主鎖にウレタン結合(-NHCOO-)をもつポリマーである。ウレタン結合はイソシアネート基(-N=C=O)をもつ化合物と水酸基(-OH)をもつ化合物との反応で作られる。イソシアネート基は相隣2重結合をもってあり、アルコールと次のように付加反応を行い、ポリウレタン結合を生成する⁽¹⁾。



これがポリマーとなるためにはどちらも2つ以上の手(官能基)があることが必要で、たとえばジイソシアネートとポリオール(分子中に2個以上の水酸基をもつ化合物)とを反応させると、次のようにポリウレタンができる。



イソシアネート化合物としてはトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、ポリオールとしてはポリエステル、ポリエーテルが最も一般的な原料である。この原料の種類や配合割合を変えたり、グリコールやジアミンなどの変性剤を加えたりすると広範囲に性質を変えることができる。

図1と図2に参考資料(4)から、一般的なポリウレタンの応力ひずみ線図を示す。

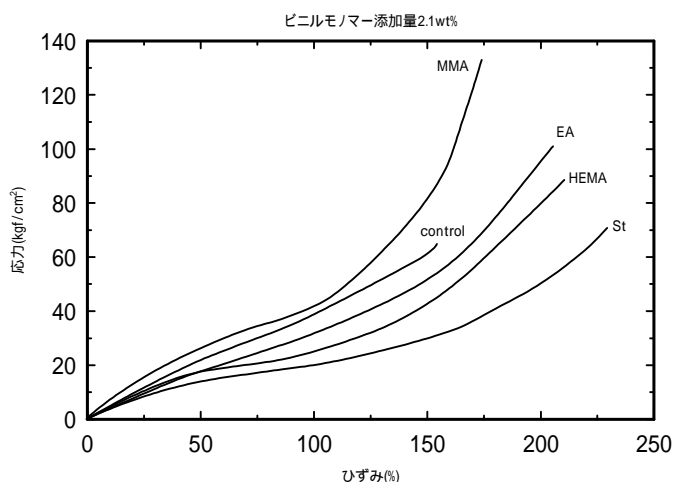


図1 各種ビニルモノマー添加ポリウレタン(4)

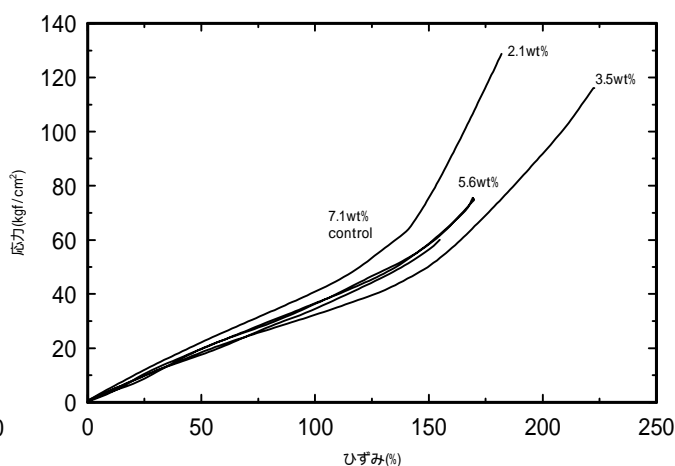
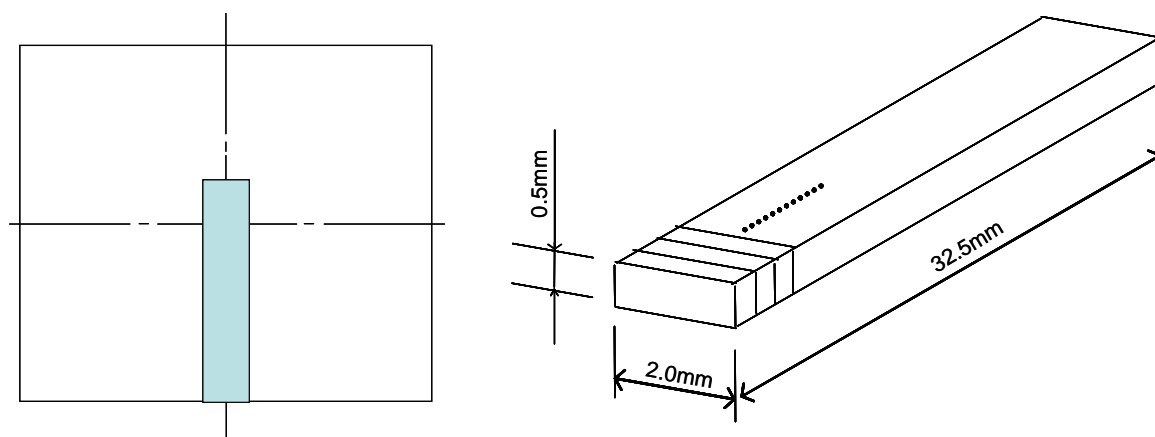


図2 MMA 添加ポリウレタン(4)

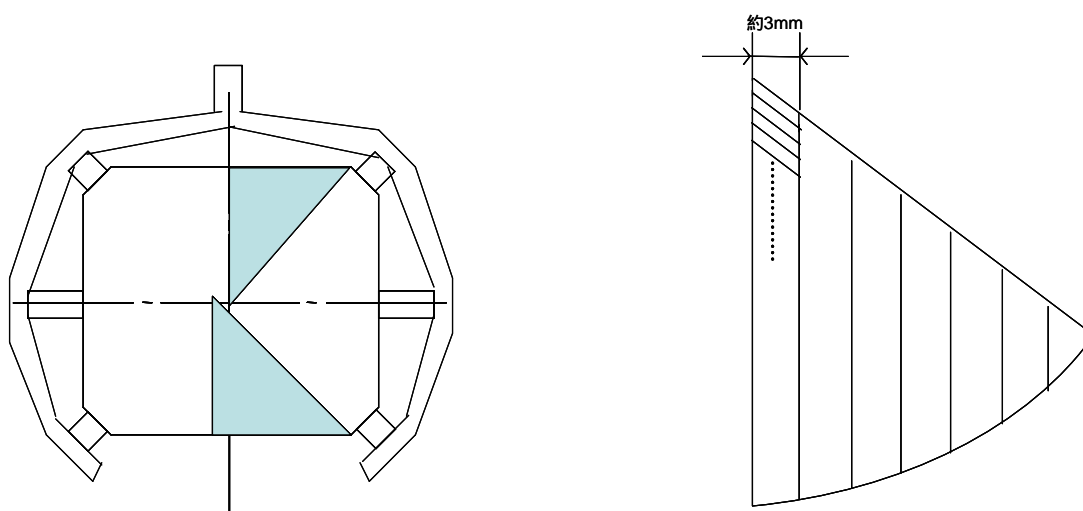
2. 実験方法及び試験片

2-1. SEM(走査型電子顕微鏡)による観察

プレス成形と射出成形の試料をそれぞれ図3のように切断し、SEMを使って切断面を観察した。準備として試料を切る刃物に剃刀、カッタ、メスを使用し、これらの刃物による切断面を比較した。その結果、切断面が一番傷つかないメスを用いることにした。



(a) プレス成形



(b) 射出成形

図3 内部観察試料の切り出し

実際 SEM による観察に使用した試験片は、プレス成形材と射出成形材のそれぞれについて図 4 に示す形状寸法に切り出した。これら試験片は図 5 のように SEM 試料台の上に載せ、金パラジウムのスputターコーティングした後に SEM で観察した。プレス成形と射出成形で台に載せ方が異なるのは、図 3 のようにプレス成形と射出成形で異なった切り方をするためである。プレス成形の試料はプレスして作られているので、成形品全体にわたって材料が均一になっていると思われる。そのため、採取位置は任意とした。射出成形の試料は材料がゲートと呼ばれる管の中を通過して注入されているので、採取位置により特性が異なる可能性がある。そのため、適当に切ってしまうと変化を比べることができなくなってしまうため、切る場所を十分考慮し、今回は図 3(b)のように切り出し、採取位置による違いについても調べた。

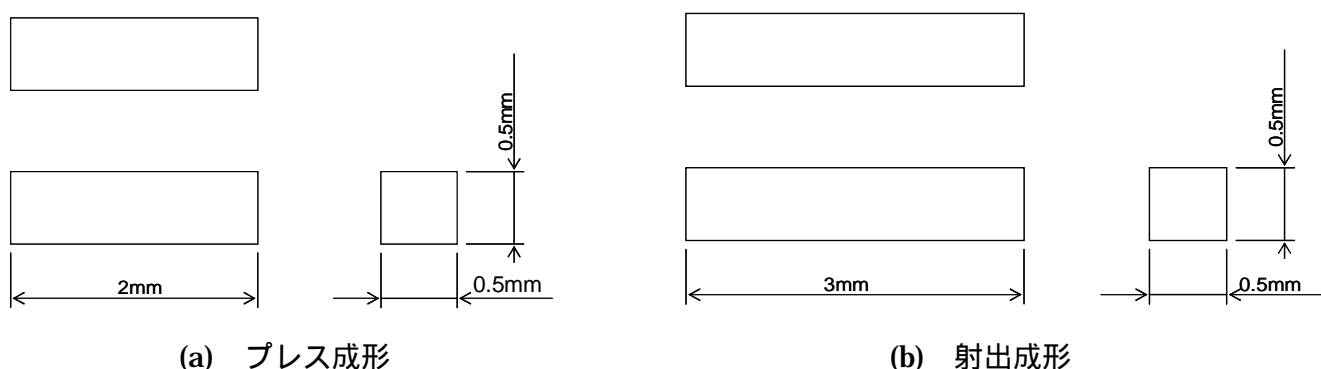


図 4 試験片

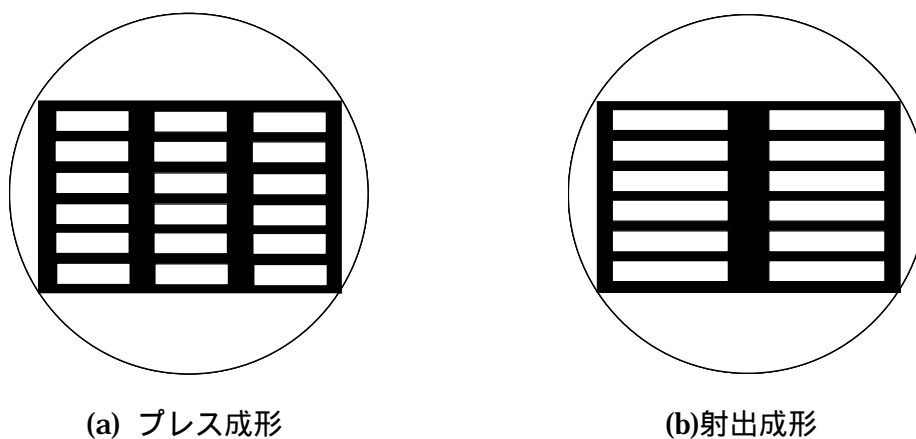


図 5 SEM 試料台に載せた試験片

2 - 2 . 引張り試験

引張り試験には、本研究室において制作された小型引張り試験機を使用した。引張り試験機を図 6 に示す。引張り試験の設定条件は、クロスヘッドスピード 0.2mm、移動量 20mm、引張り荷重、デジタル記録周期 1sec(1 秒毎)である。この引張り試験で得られたロードセルとクリップゲージの出力から応力ひずみ線図、引張り強さ、破断時のひずみを求め、プレス成形と射出成形を比較した。



図 6 小型試験機

引張り試験に用いた試験片は、プレス成形品及び射出成形品ともに材料の異方性を調べるため、縦切りと横切りの2方向に切り出した。(図7に示す。) 長方形に切り出した後、図8に示すように彫刻刀の丸刀を使って試験片に切欠きを付した。ここで、図7の矢印の方向はプレス成形品ではプレスする方向を示し、射出成形品では注入口の方向を示している。各成形材とも10本ずつ作成し、引張り試験に用いた。これら試験片の寸法を表1~4に示す。試験片の幅は読み取り顕微鏡を使って測定した。また試験片の厚さはマイクロメータを使って測定した。チャック間隔とは実際に試験機に試験片を取り付けた時の、試験機つかみ部間の間隔であり、ノギスにより測定された値である。

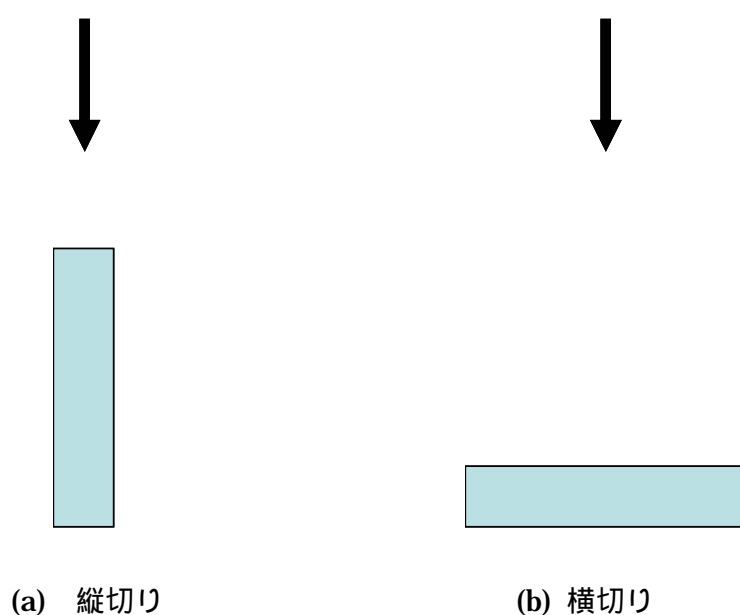


図7 引張り試験片の切断方向

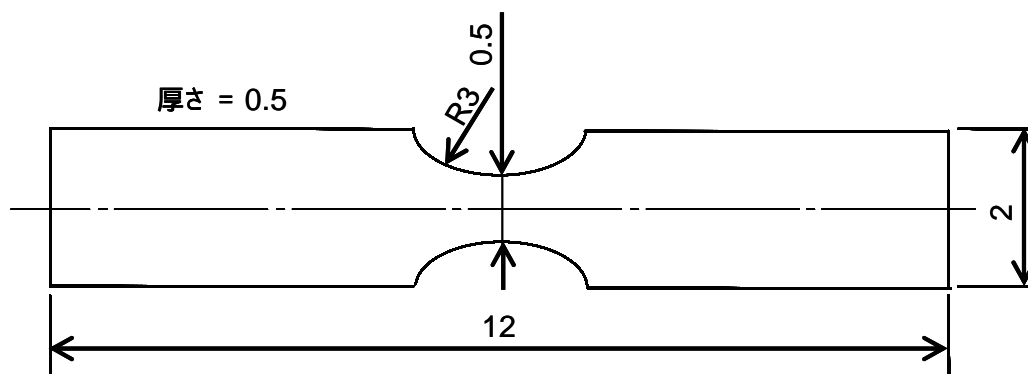


図8 試験片 (mm)

表 1 縦切りプレス成形の試験片

縦切り	幅(mm)	厚さ(mm)	縦(mm)	横(mm)	断面積(mm ²)	チャック間隔(mm)
プレス 1	0.39	0.48	12	2	0.1872	3.8
プレス 2	0.5	0.48	12	2	0.24	3.1
プレス 3	0.45	0.5	12	2	0.225	3.35
プレス 4	0.6	0.5	12	2	0.3	3.5
プレス 5	0.35	0.49	12	2	0.1715	3.3
プレス 6	0.57	0.47	12	2	0.2679	3.4
プレス 7	0.42	0.49	12	2	0.2058	3.85
プレス 8	0.43	0.49	12	2	0.2107	3.75
プレス 9	0.5	0.5	12	2	0.25	3.5
プレス 10	0.4	0.5	12	2	0.2	4

表 2 横切りプレス成形の試験片

横切り	幅(mm)	厚さ(mm)	縦(mm)	横(mm)	断面積(mm ²)	チャック間隔(mm)
プレス 1	0.32	0.51	12	2	0.1632	3.3
プレス 2	0.42	0.54	12	2	0.2268	3.35
プレス 3	0.43	0.54	12	2	0.2322	2.7
プレス 4	0.35	0.54	12	2	0.189	3.65
プレス 5	0.47	0.52	12	2	0.2444	3.15
プレス 6	0.54	0.46	12	2	0.2484	3
プレス 7	0.56	0.39	12	2	0.2184	2.75
プレス 8	0.42	0.46	12	2	0.1932	3.3
プレス 9	0.59	0.39	12	2	0.2301	3.4
プレス 10	0.42	0.46	12	2	0.1932	2.8

表 3 縦切り射出成形の試験片

縦切り	幅(mm)	厚さ(mm)	縦(mm)	横(mm)	断面積(mm ²)	チャック間隔(mm)
射出 1	0.51	0.46	12	2	0.2346	2.85
射出 2	0.6	0.48	12	2	0.288	3.45
射出 3	0.49	0.5	12	2	0.245	2.95
射出 4	0.55	0.44	12	2	0.242	2.65
射出 5	0.47	0.44	12	2	0.2068	3.15
射出 6	0.42	0.47	12	2	0.1974	2.85
射出 7	0.5	0.48	12	2	0.24	3.7
射出 8	0.5	0.5	12	2	0.25	3
射出 9	0.43	0.51	12	2	0.2193	3.1
射出 10	0.58	0.5	12	2	0.29	3.1

表 4 横切り射出成形の試験片

横切り	幅(mm)	厚さ(mm)	縦(mm)	横(mm)	断面積(mm ²)	チャック間隔(mm)
射出 1	0.3	0.53	12	2	0.159	3.4
射出 2	0.38	0.48	12	2	0.1824	3.1
射出 3	0.57	0.5	12	2	0.285	3.4
射出 4	0.5	0.52	12	2	0.26	3
射出 5	0.44	0.53	12	2	0.2332	3.2
射出 6	0.49	0.49	12	2	0.2401	3.2
射出 7	0.45	0.5	12	2	0.225	2.6
射出 8	0.42	0.49	12	2	0.2058	3.5
射出 9	0.52	0.5	12	2	0.26	3.2
射出 10	0.41	0.49	12	2	0.2009	3

2 - 3 . 引張り試験後の破断面の観察

引張り試験後の試験片の破面を SEM で観察するため図 9 のように切断した。また、プレス成形品の破面には脆性的破面が見られたため、破断面の SEM 画像にグラフィックソフトを使って格子(図 10)をつけ、脆性的破面の破面率を求めた。破面率とは、破断面全体の中に占める脆性的破面の割合である(図 10 の線で囲った部分)。この破面率を縦切りと横切りを比較して、両者の違いを調査した。

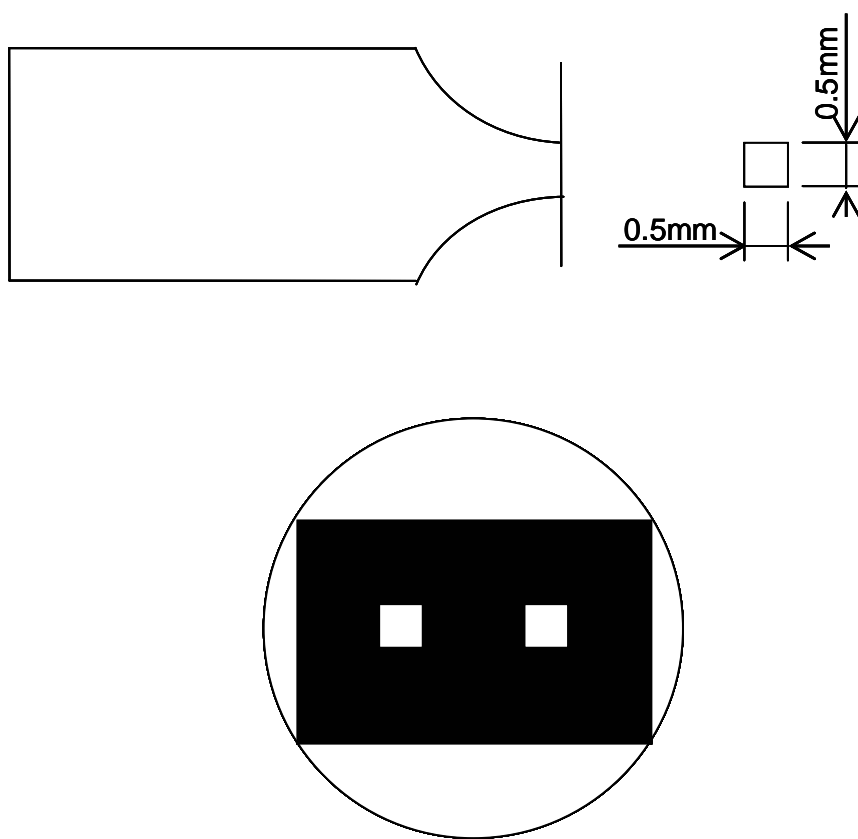
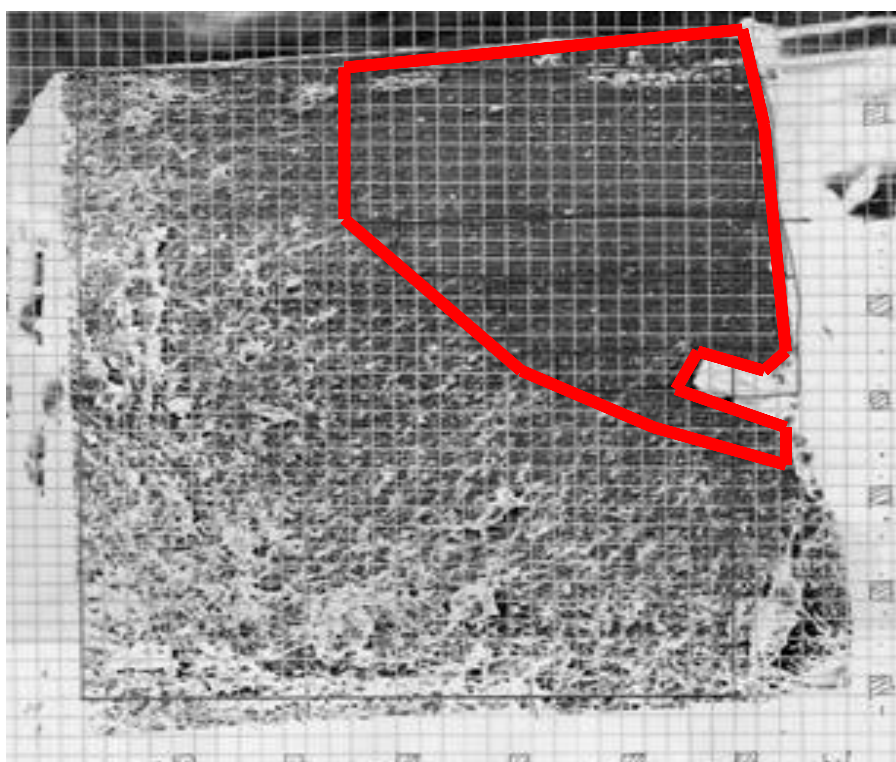
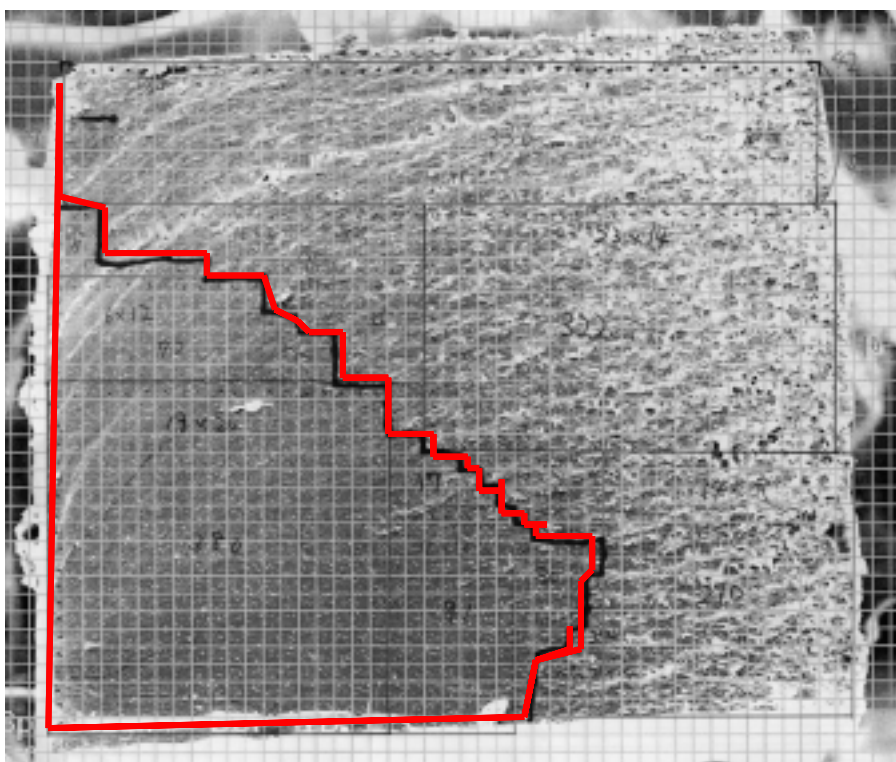


図 9 破断面観察用の試験片

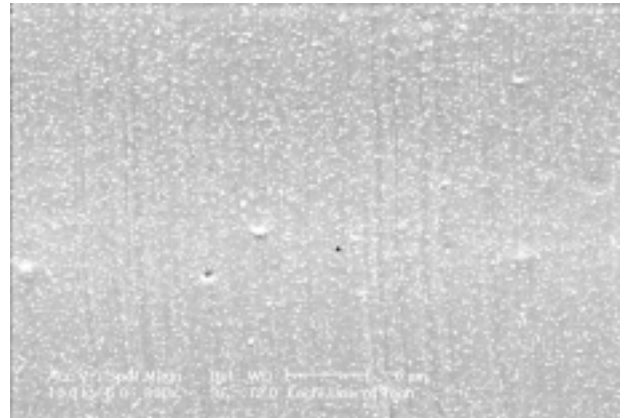
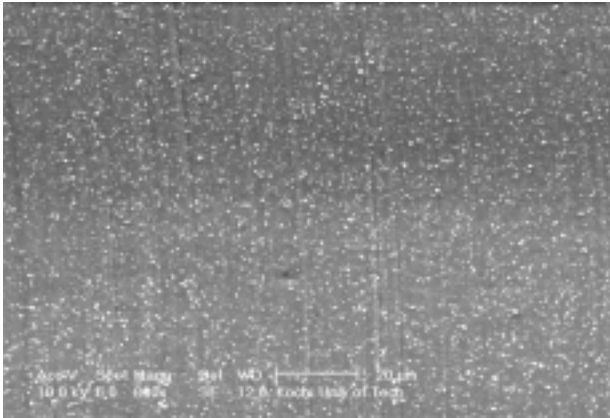


(a) 縦切り

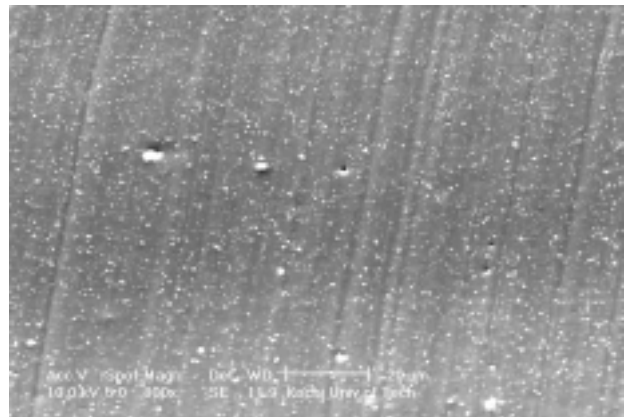
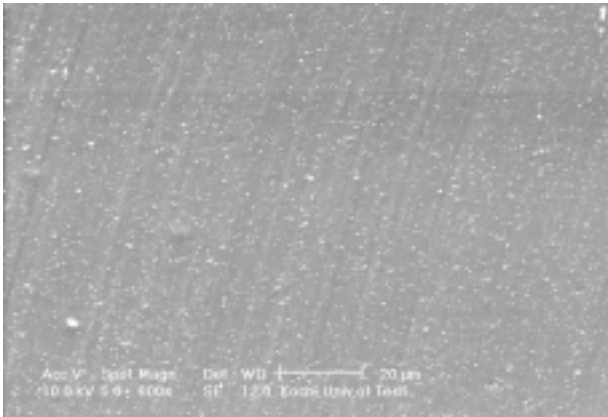


(b) 横切り

図 10 格子をつけた SEM 画像

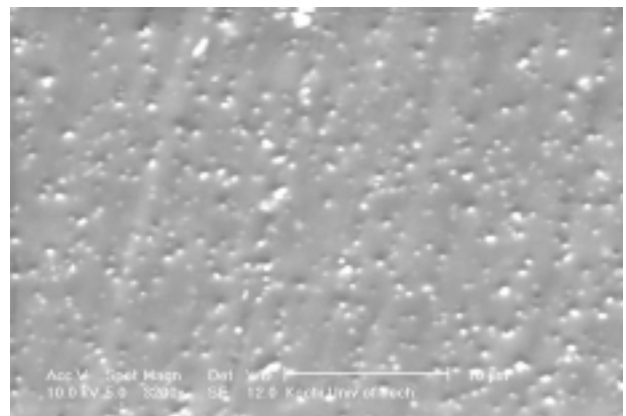
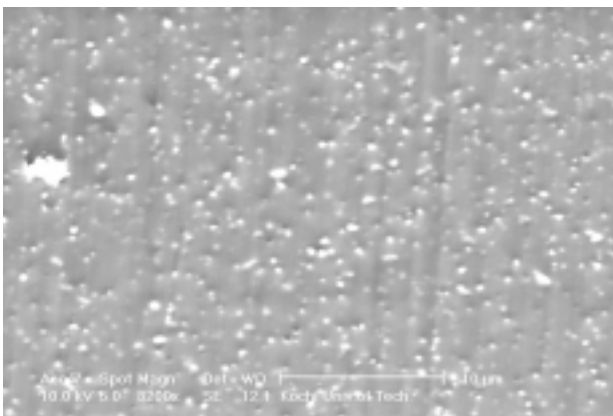


(a) プレス成形



(b) 射出成形

図 12 プレス成形と射出成形の切断面(800倍, |————| 20 μm)



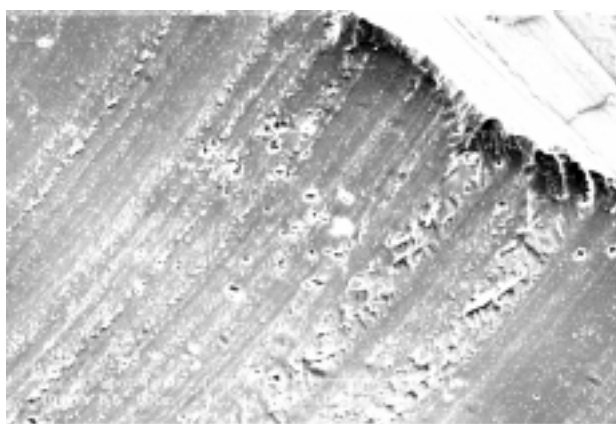
(a) プレス成形

(b) 射出成形

図 13 プレス成形と射出成形の切断面(3200倍, |————| 10 μm)

プレス成形の試験片を 64 個，射出成形の試験片を 288 個観察したが、切断面の差異が見られなかったので、切断法を変えて試験片を作成した。その SEM 画像を図 14 に示す。図 14 より、試験片に大きな変形が生じるように試料を切断し、刃物の傷の周りの様子を観察した。刃物の傷の周りには、多数の気泡ができていた。しかし、この気泡はプレス成形と射出成形の両方に発生し、気泡の発生の仕方にほとんど違いは無かった。以上のように、切断方法を変えて観察してもプレス成形と射出成形の差異を見つけることができなかった。

図 12，図 13，図 14 より、いろいろな角度から切断面を観察したが、SEM による内部構造の観察ではプレス成形と射出成形の差異が無かった。

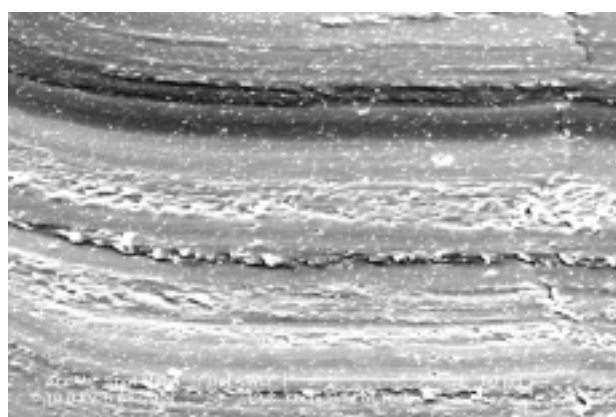


500 倍

(a) プレス成形

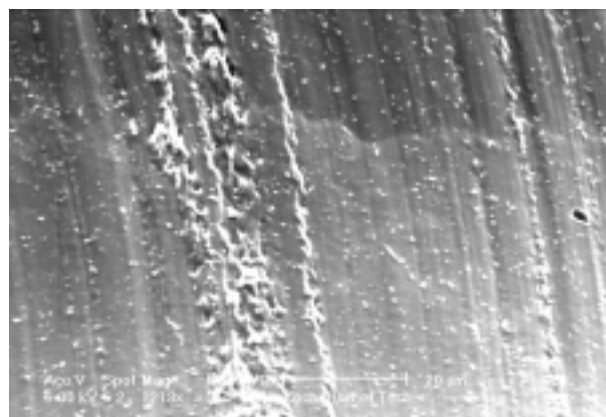


1215 倍



700 倍

(b) 射出成形



1213 倍

図 14 プレス成形と射出成形の切断面

3 - 2 . 引張り試験結果

図 15 に(a)縦切りと(b)横切りの応力ひずみ線図を示す。両者にあまり差異は見られない。しかし、参考文献(4)の図 1 と図 2 のようにグラフの線が逆 S 字を描いていた。

表 5 と表 6 に各試験片の引張り強さと破断時のひずみを示す。また、その値を棒グラフにしたものを図 16 と図 17 に示す。この表 5 と表 6 の値をプレス成形材と射出成形材で平均し、エラーバー付の棒グラフにしたものを図 18 と図 19 に示す。

図 18 はプレス成形材と射出成形材の引張り強さを平均したものである。プレス成形材の平均引張り強さは 87.9MPa、射出成形材の平均引張り強さは 68.5MPa となり、プレス成形材と射出成形材の平均強度の差は 19.5MPa となった。これより、プレス成形材の方が射出成形材より引張りに強いことが分かった。また、図 19 はプレス成形材と射出成形材の破断時のひずみを平均したものを示す。この図より、プレス成形材と射出成形材の破断時のひずみにはほとんど差が無かった。

図 20 と図 21 は縦切りと横切りで平均引張り強さと破断時の平均ひずみを示したものである。プレス成形材の縦切りにした平均引張り強さは 88.7MPa、横切りにした平均引張り強さは 87MPa であった。両者の差は、1.7MPa ほどしかなかった。また、射出成形材の縦切りにした平均引張り強さは 68.5MPa、横切りにした平均引張り強さは 68.2MPa であり、その差は 0.3MPa であった。上記のことから、縦切りと横切りでは引張り強さに差異はなく、異方性が無いことがわかった。一方、プレス成形材の縦切りにした破断時の平均ひずみは 4.25、横切りにした破断時の平均ひずみは 4.13 であった。両者の差は、0.12 となった。また、射出成形材の縦切りにした破断時の平均ひずみは 4.14、横切りにした破断時の平均ひずみは 4.06 であり、その差は 0.08 であった。これより、破断時のひずみにも縦切りと横切りでは差異が生じないと考えられる。異なる切り方をする事でプレス成形材と射出成形材に差異が生じると思われたが、値を平均すると切り方の影響は無かった。

引張り強さと破断時のひずみの関係を図 22 に示す。図 22 から、破断時のひずみと引張り強さに相関関係があるように見える。各試験片の引張り強さと破断時のひずみの値にばらつきがあるが、各試験片の近似線は右上がりになった。しかし、表 5 と表 6 を見ると各試験片の最大引張り強さの時、必ずしも最大の破断時のひずみではない。これは、小型引張り試験機のチャックに試験片を取り付け、チャック間隔をノギスで測定した時の誤差が、破断時のひずみに影響したと考えられる。また、引張り強さを求める時の断面積の誤差も影響している可能性もある。また、プレス成形と射出成形を比較すると、と と と の分布に違いがでた。 と の分布はあまり離れていないが、と の分布には開きがあった。これは、プレス成形材は原料が均一であることから、どこを切っても同じような値となったと考えられる。一方、射出成形材は部位によって特性の変化が生じるため、切った場所により値に差異がでると考えられる。

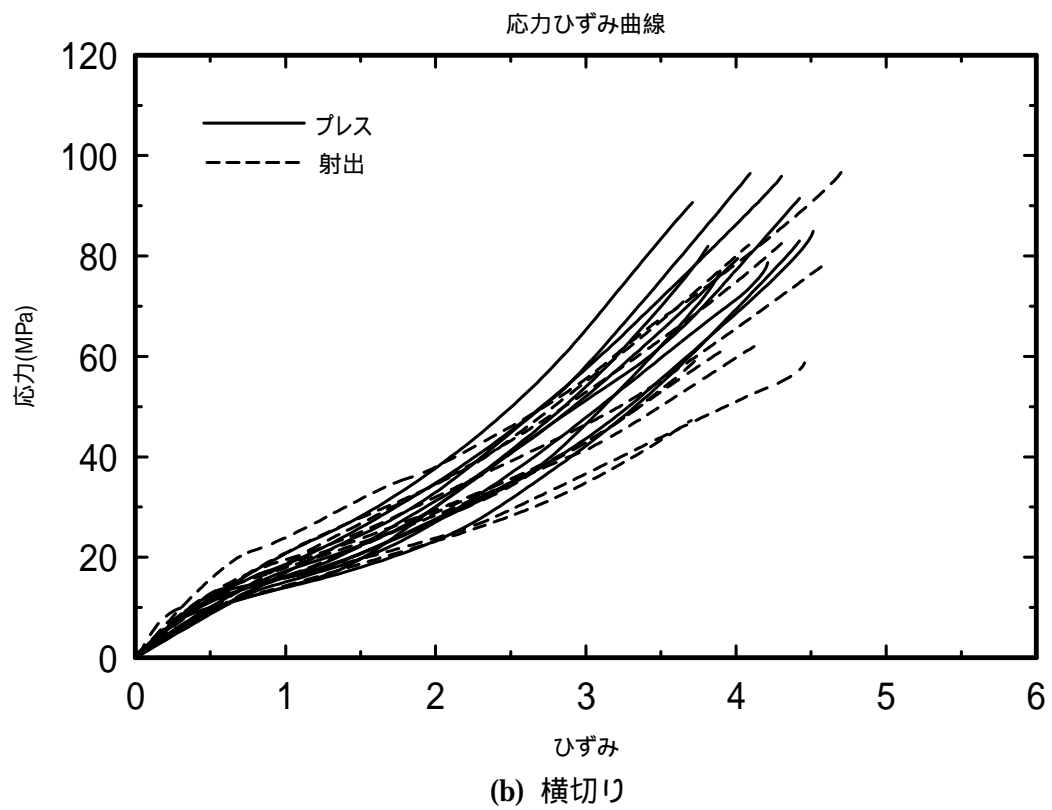
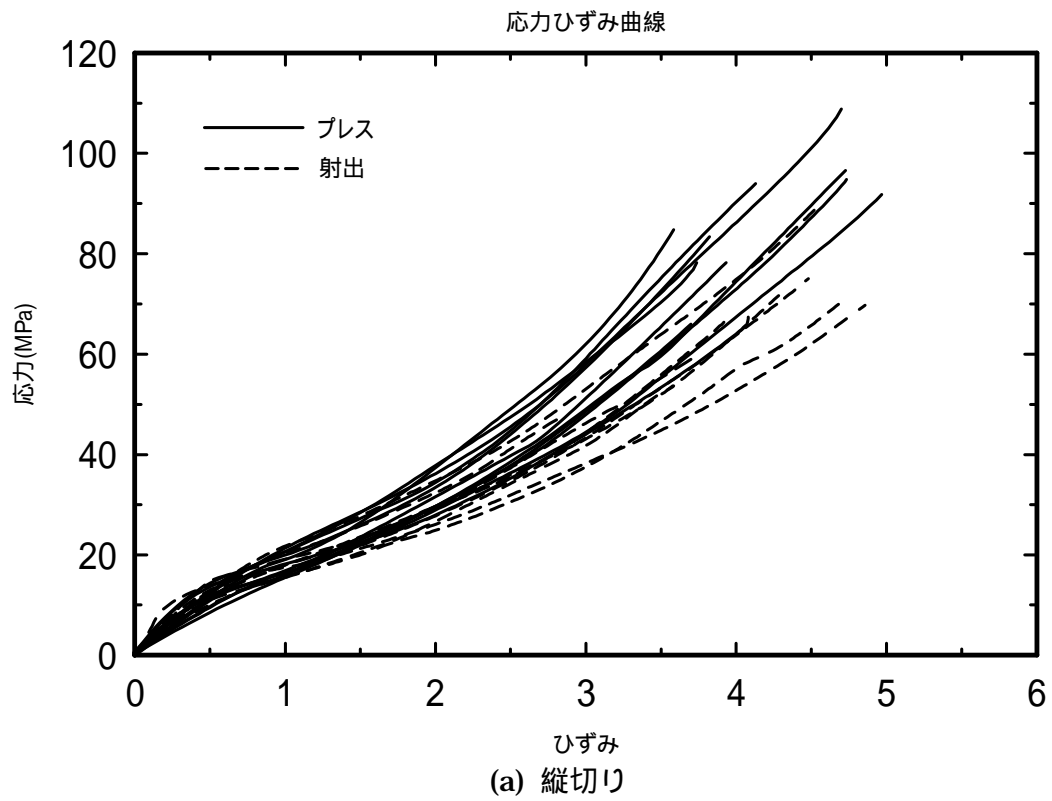


図 15 応力ひずみ線図

表 5 プレス成形の試験結果

縦切り	
破断時のひずみ	引張強さ(MPa)
4.16	94.6
3.68	67.1
4.72	110.4
5	92.5
3.61	84
4.84	96.6
3.99	79.5
3.77	80
4.79	96.7
3.89	85.5

横切り	
破断時のひずみ	引張強さ(MPa)
3.67	90.4
4.01	80.3
4.26	97.5
4.1	96.9
4.45	91.6
4.41	84.6
3.85	83.4
4.21	81.6
4.53	85.4
3.89	78.4

表 6 射出成形の試験結果

縦切り	
破断時のひずみ	引張強さ(MPa)
3.64	55.2
4.7	71.3
4.51	75.4
3.73	60.5
4.33	73.8
3.97	69.1
4.11	67.7
2.94	48.4
4.55	92.4
4.83	71.6

横切り	
破断時のひずみ	引張強さ(MPa)
2.72	41.3
4.12	83.6
4.45	61.3
4.57	78.9
4.15	64.3
3.92	62.5
4.35	82.1
3.85	61.7
3.73	48.2
4.74	97.9

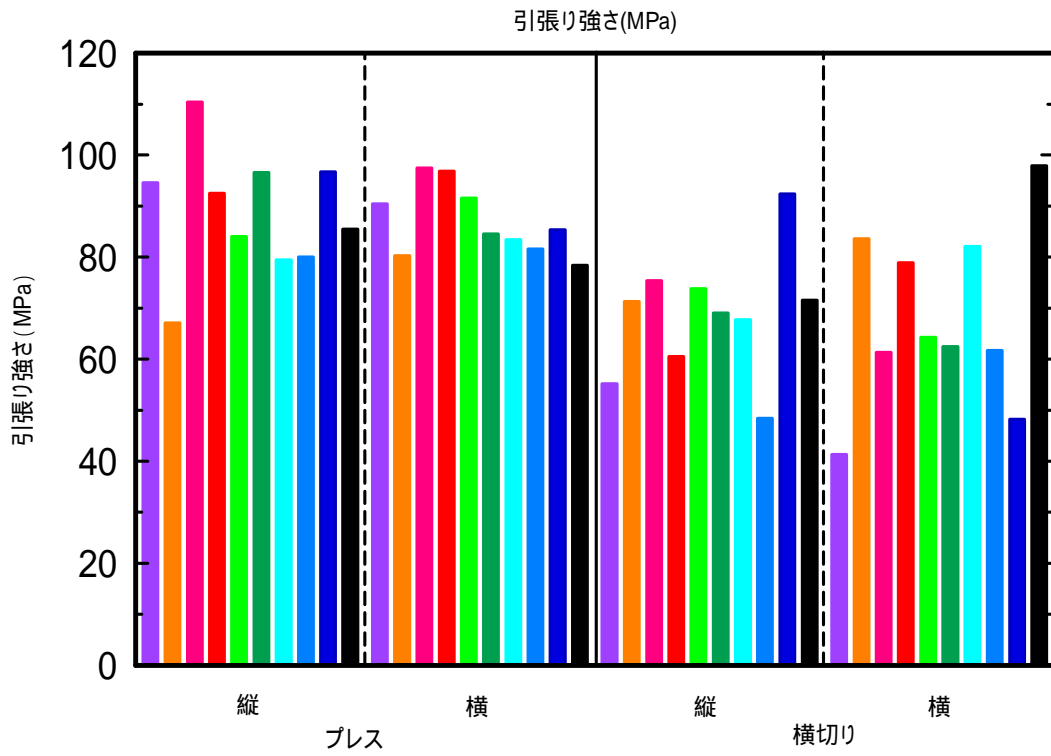


図 16 引張り強さ

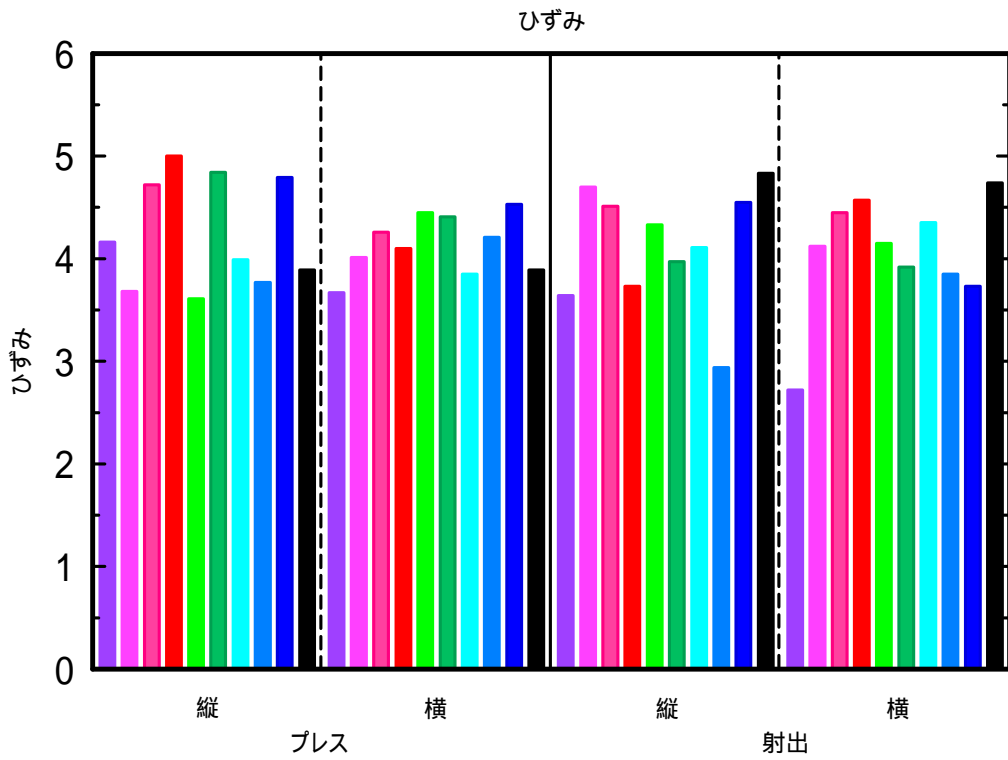


図 17 破断時のひずみ

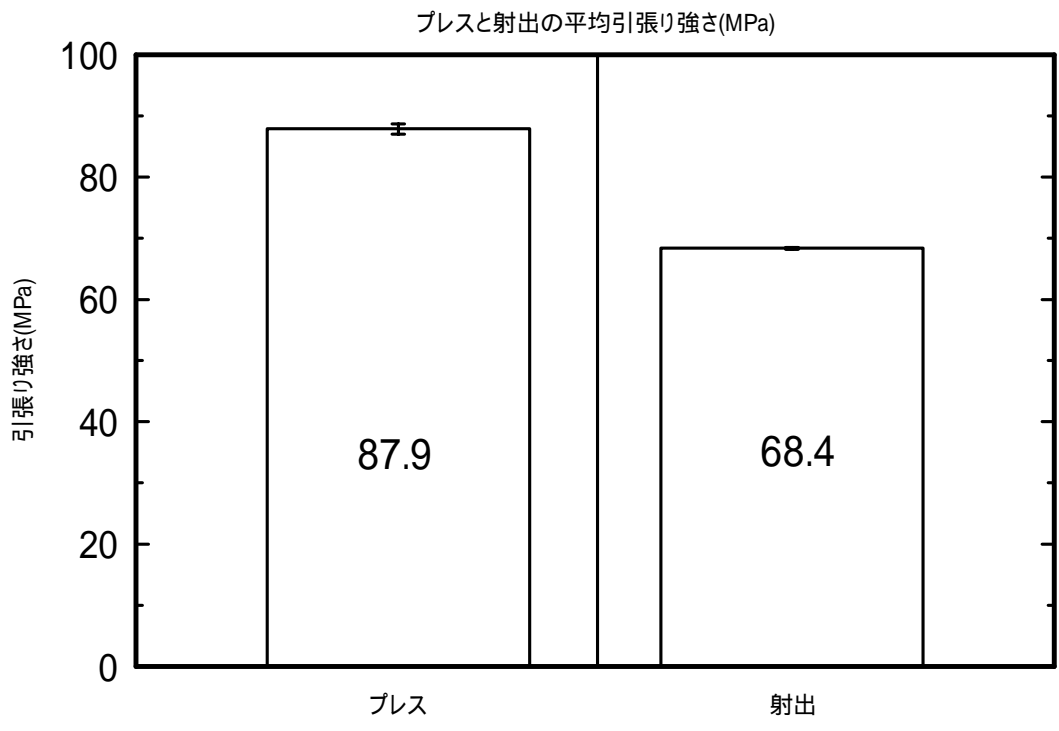


図 18 プレスと射出の平均引張り強さ

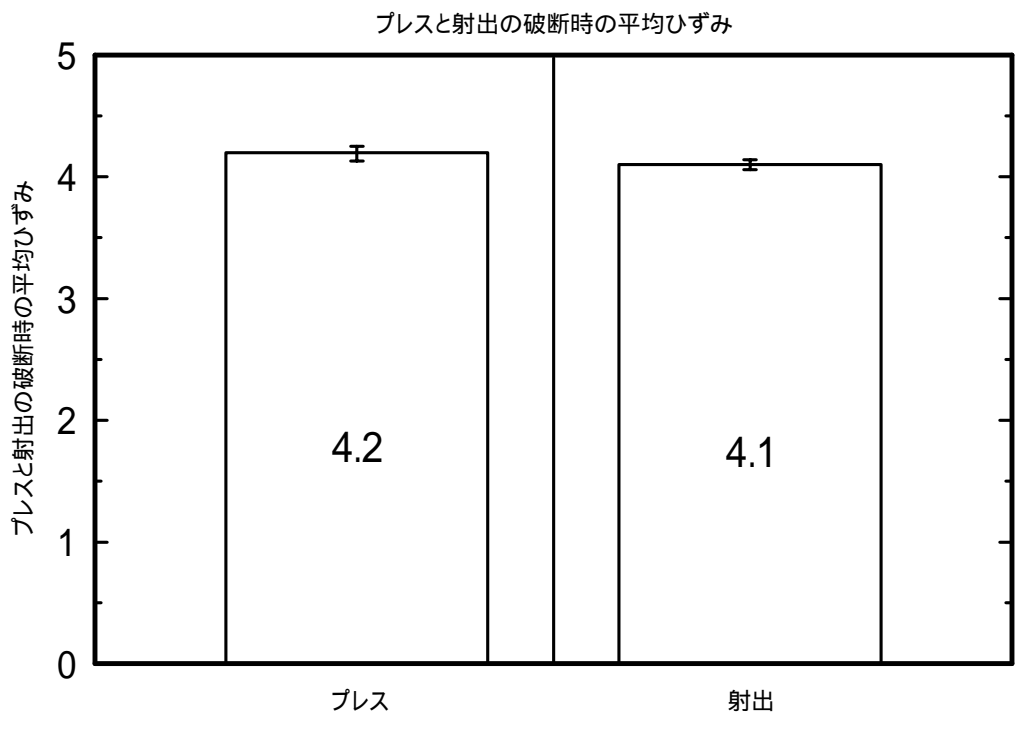


図 19 プレスと射出の破断時の平均ひずみ

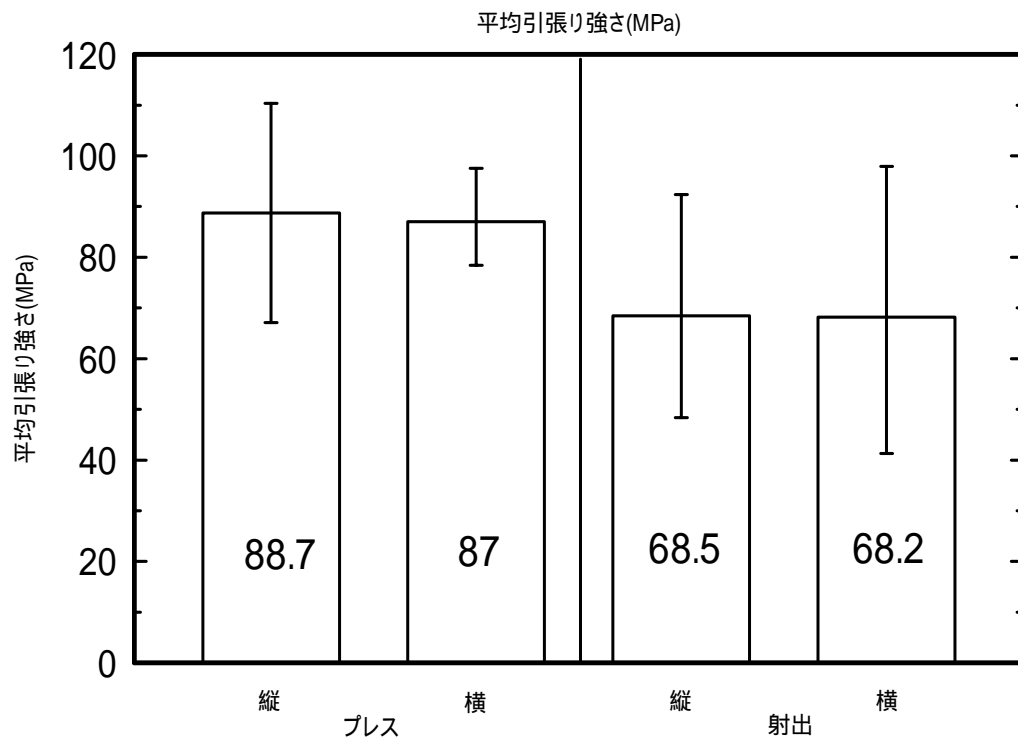


図 20 平均引張り強さ

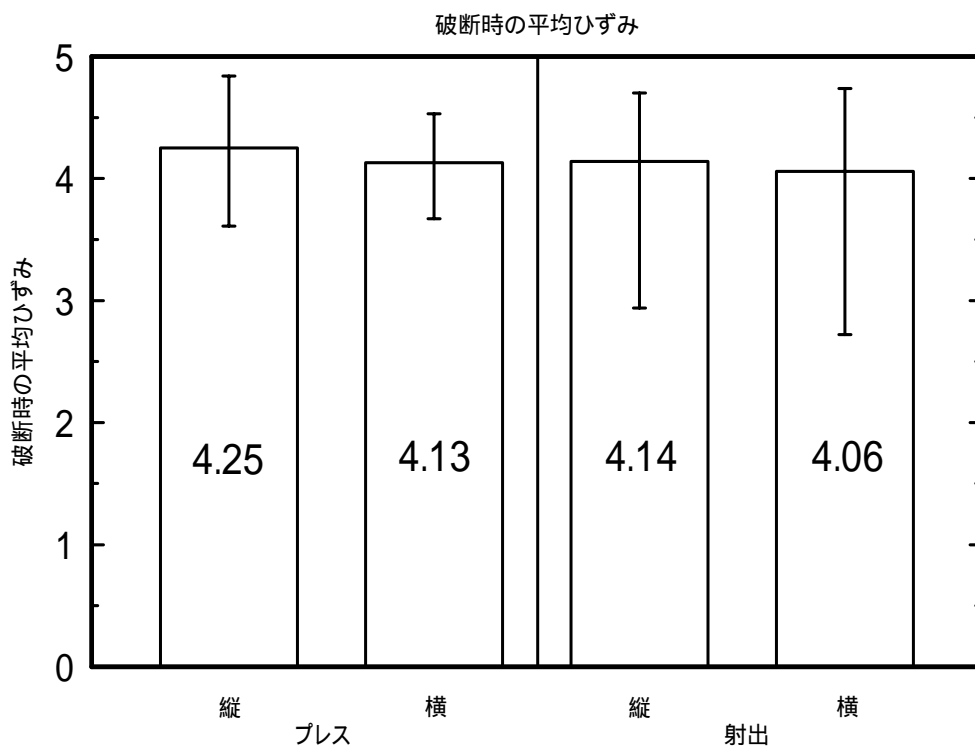


図 21 破断時の平均ひずみ

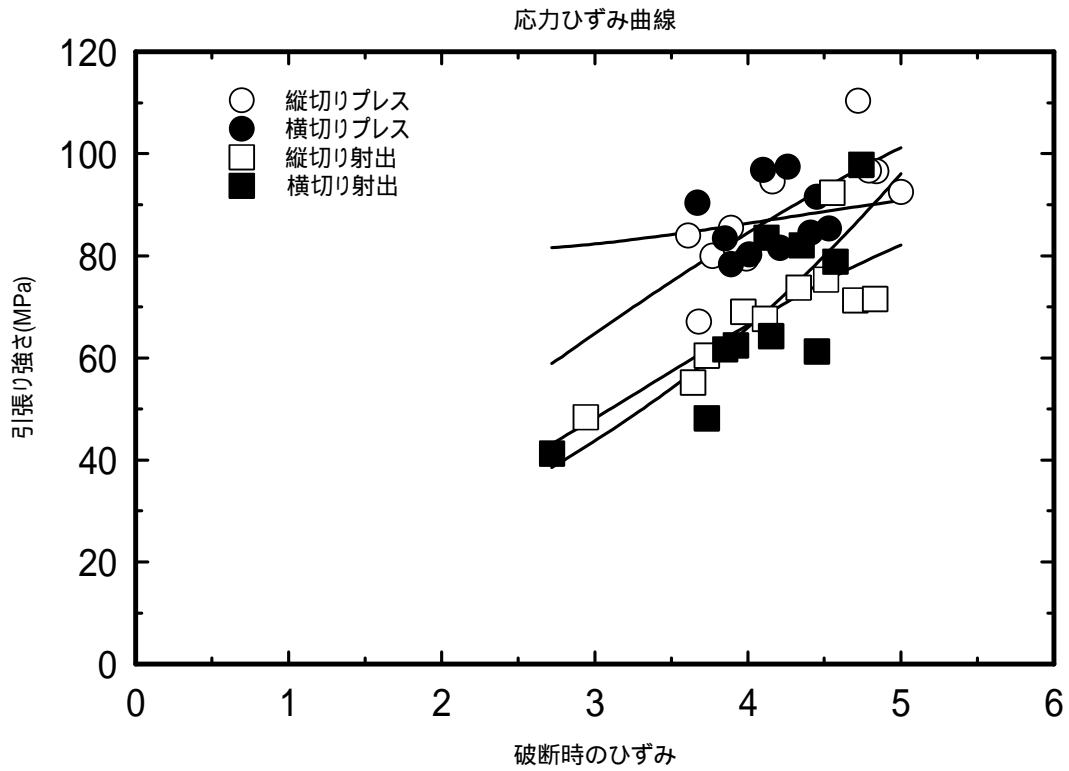


図 22 各試験片の応力ひずみ線図

3 - 3 . 破断面の考察

破断面の SEM 観察例をプレス成形材と射出成形材それぞれについて図 23 及び図 24 に示す。破面を比較すると、プレス成形と射出成形では破断の機構に明瞭な違いが存在することが分かった。すなわち、プレス成形は試験片のいずれか一方から破断しているが、射出成形は 2 箇所以上から破断している場合がある。これらの破断する場所に規則性は無く、いろいろな所から破断している。しかし、プレス成形は 1 箇所、射出成形は 2 箇所以上から破断する傾向は変わらなかった。

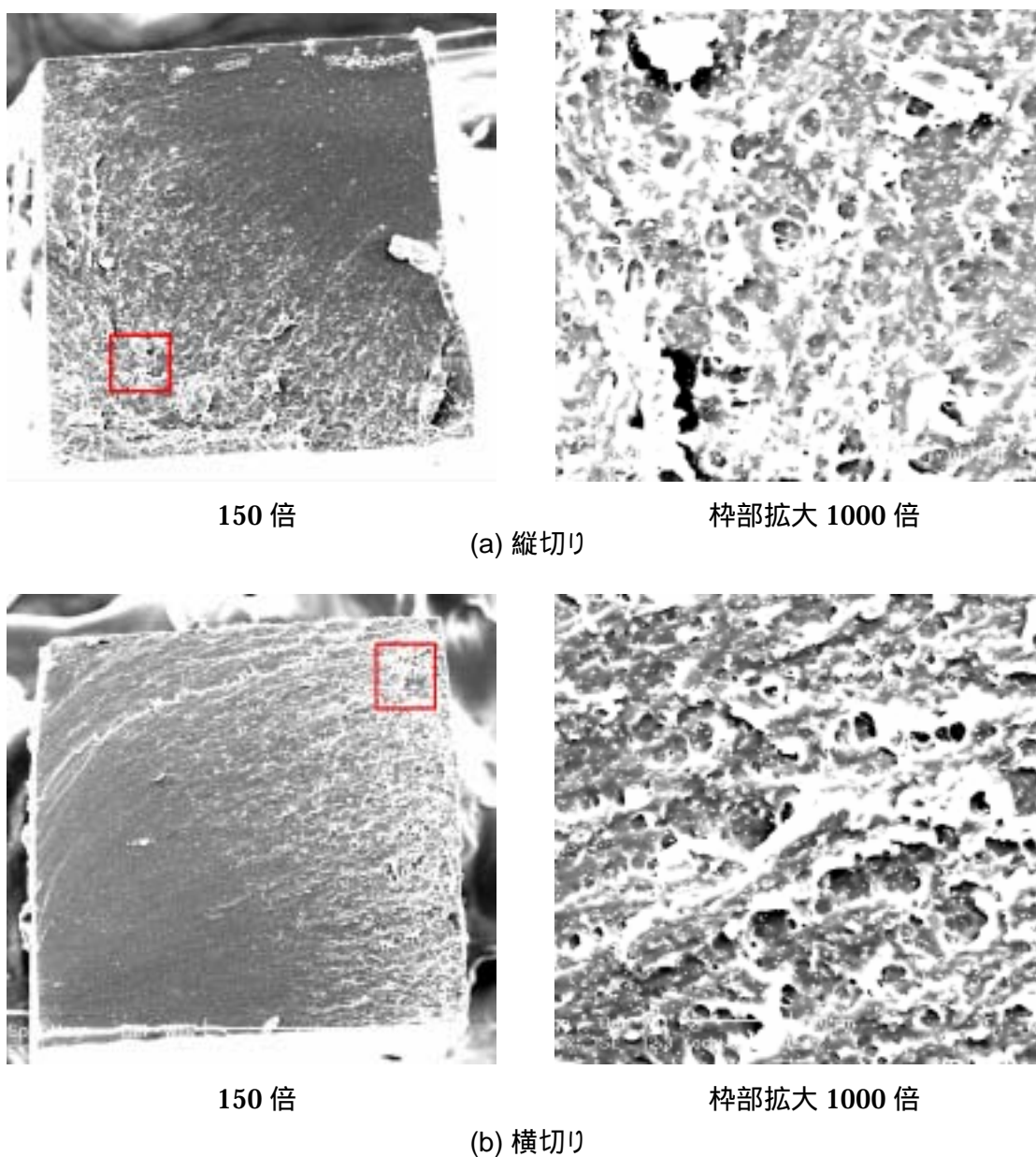
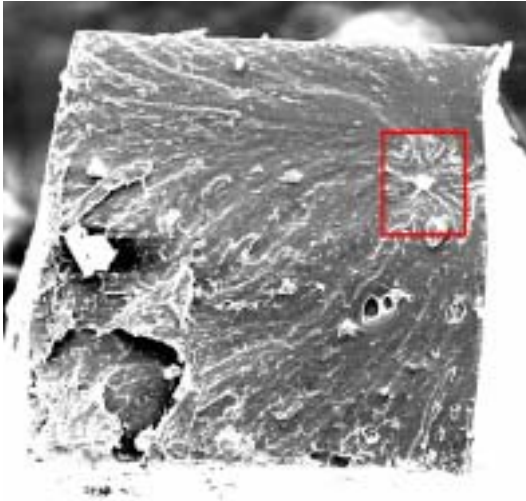
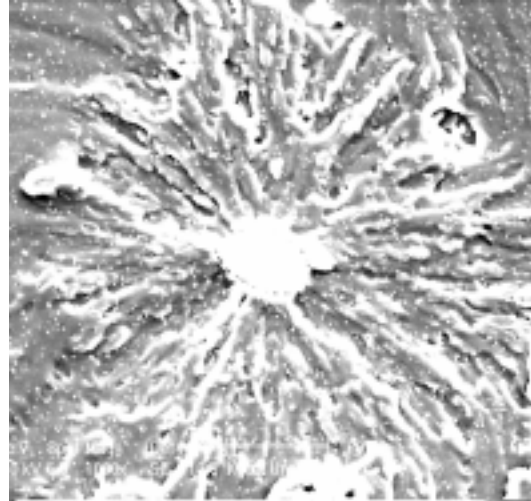


図 23 破断面の様子(プレス成形)

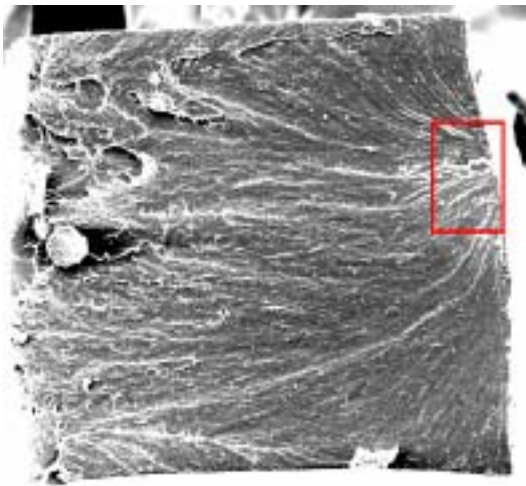


150 倍

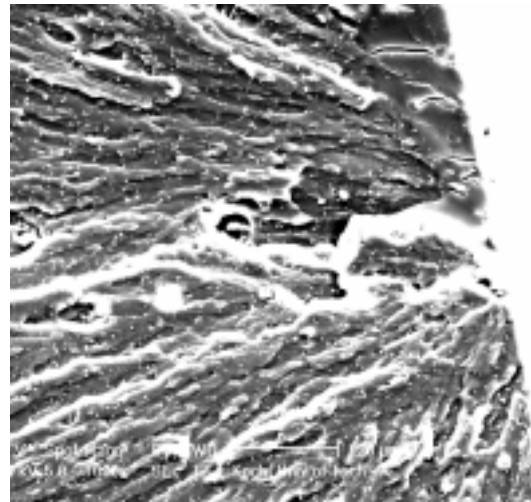


粹部拡大 1000 倍

(a) 縦切り



150 倍



粹部拡大 1000 倍

(b) 横切り

図 24 破断面の様子(射出成形)

破断面の SEM 画像にグラフィックソフトを使って格子をつけ、破面率を求めた。格子は、すべての SEM 画像につけたのではなく、比較的きれいな面をしたプレス成形の SEM 画像に格子をつけた。一方、射出成形の破面率は、射出成形の破断面にきれいな面が無いので格子をつけなかった。したがって、プレス成形だけ破面率を求めた。その破面率を図 25 に示す。図 25 から、縦切りと横切りで破面率に規則性は無かった。また、値が散らばりすぎているので、破面率に特徴はないと考えられる。したがって、破面率からプレス成形の特徴を見つけることはできなかった。

表7

破面率(%)	
縦切り	横切り
25.7	36
51.7	15
29.3	28
24.1	26
31	26

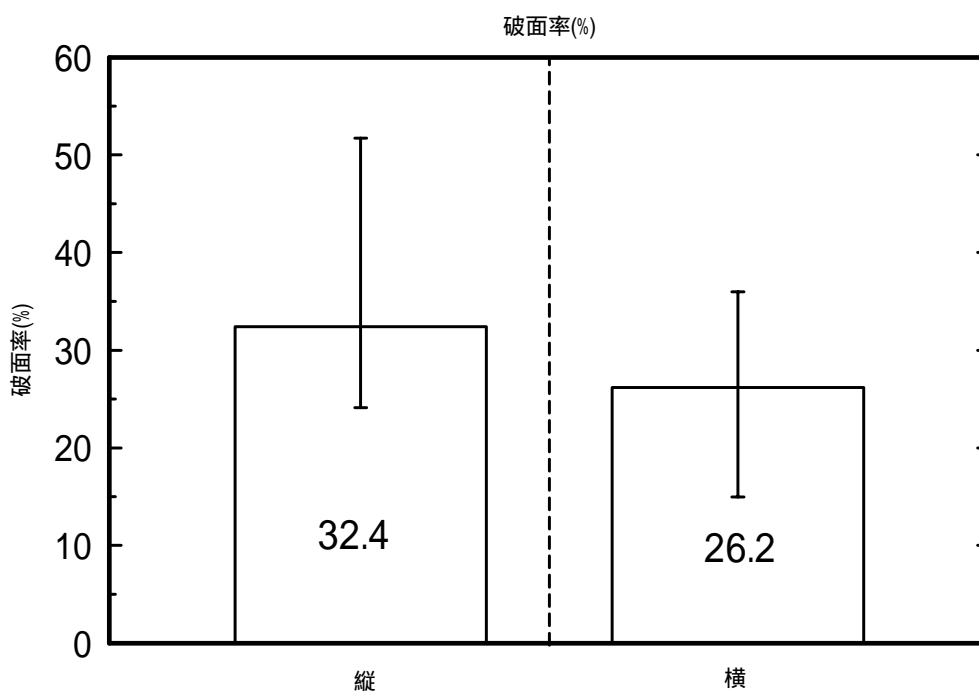


図 25 破面率

4. 結言

本研究ではポリウレタン樹脂のプレス成形と射出成形による力学特性の差異を調査するため、SEM(走査型電子顕微鏡)による内部構造の観察、引張り試験、引張り試験後の破断面の観察といった3つの実験を行った。そして、以下の結果を得た。

- ・ SEM でプレス成形と射出成形の切断面を比較した結果、内部構造にはほとんど違いが無かった。
- ・ 引張り試験を行った結果、引張り強さはプレス成形の方が約 20MPa 大きかった。しかし、破断時のひずみにはほとんど差が無かった。
- ・ 破断面の SEM 画像を比較した結果、プレス成形と射出成形では破断の仕方に違いがでた。

上記の結果が得られたが、プレス成形と射出成形の決定的な違いが分からなかった。また、プレス成形と射出成形の破断の仕方の違いの原因を解明することができなかった。2つの成形方法の違いを見つけるためには、破断の仕方の原因を解明し、さらなる実験方法を考える必要がある。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり、終始に渡りご指導くださりました楠川量啓助教授、蝶野成臣教授、辻知宏助教授に心から感謝の意を表します。さらに実験装置の使用に際しご協力いただいた精密工学研究室の方々にもあわせて感謝の意を表します。そして、知能流体力学研究室の岩崎賢司先輩、日野太一君には実験や卒業論文の作成に終始、協力および助言をしていただいた事に深く感謝します。

6. 参考文献

- (1)廣恵章利・本吉正信：プラスチック成形加工入門 - 第2版 -、1979
- (2)白石信夫・谷吉樹・工藤謙一・福田和彦：バイオプラスチックのすべて、1992
- (3)小出直行：液晶ポリマー開発、1987
- (4)高分子学会：高性能液状ポリマー材料、1990