

高次構造解析によるプラスチック再利用成形加工技術の高度化に関する試験研究

飯島 義彦* 小松崎 和久* 安藤 亮* 飯村 修志* 石渡 恭之** 小島 均***

1. はじめに

近年、省資源・省エネルギーの観点から、リサイクルへの関心が高まっている。プラスチック製品の主要な成形法の一つである射出成形では、製品とともにスプルー・ランナーと呼ばれる端材が発生する。これら端材は、粉碎後、原料と混合して再利用されているが、その量は限られている。さらに、製品形状は年々複雑かつ薄肉化する傾向にあることから、発生する端材量は増加していくものと予想される。そこで、これらの端材をいかに有効利用できるかが重要な課題となる。

2. 目的

射出成形で発生する端材の再利用が一部に限られている理由は、成形時に熱やせん断応力の影響を受けた材料を用いることで、成形品の強度や衝撃性などの特性低下が懸念されるためである。そのため、再利用材を使用するにあたって、成形品の品質低下を極力抑制することが必要となる。

そこで本研究では、射出成形により繰り返しダメージを受けた成形品強度を高次構造の観点から評価を行った。高次構造とは、高分子の分子鎖の長さや分岐を表す一次構造に対して、結晶相の種類・結晶の大きさ・配列などを表すものであり、成形条件の違いにより、大きく変化することが報告されている^{1,2)}。

3. 実験方法

3.1 使用原料

原料には、汎用樹脂であるポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製ノバテック PP, 以下PP)を用いた。また、成形品の特性を向上させる目的で添加される結晶核剤に着目した。表1に使用したPPのグレードを示す。

なお、ペレット材をDSC(セイコーインスツル株式会社製DSC6200)測定したところ、結晶核剤は、結晶核の生成を促進し、結晶化に至る時間が短縮することを確認した。

表1 使用したポリプロピレン

製造者	グレード	結晶核剤の有無
日本ポリプロ株式会社	MA1B	なし
	MA04A	あり

3.2 リサイクル材の作成

図1に示すように、箱形状の射出成形品をスプルーごと破碎し、得られた破碎材100%を箱形状に射出成形して粉碎する作業を繰り返し行い、粉碎回数ごとのリサイクル材を作製した。1回粉碎したリサイクル材を「n1材」、2回粉碎したリサイクル材を「n2材」と定義し、「n5材」まで作成した。(未使用材は、「n0材」となる。)

また、図2に示すように、原料が均一形状である「n0材」(右)に対し、粉碎材には形状・サイズともに大きなバラツキが生じた。

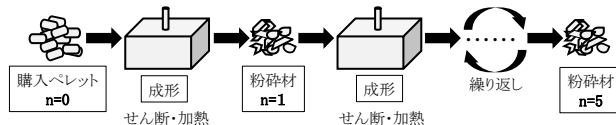


図1 リサイクル材の作成方法



図2 未使用材(右)とリサイクル材(左)

3.3 成形品の結晶構造と引張特性

射出成形において、樹脂が受ける加熱及びせん断によるダメージが、結晶構造及び強度特性に及ぼす影響を調査した。具体的には、射出成形機(ファナック株式会社製α-S100iA)を用いて成形したダンベル試験片(図3)に対し、X線回折装置(株式会社リガク製SmartLab)により結晶化度を、万能試験機(株式会社島津製作所製オートグラフAG-I)により引張弾性率を算出し、これらの値の相関関係を評価した。

なお、試験片は、未使用材「n0材」と5回粉碎「n5材」を用い、結晶生成の影響が大きいと考えられるシリンダ温度と射出速度を変えた条件(表2)にて成形した。また、引張試験は、速度10mm/min, チャック間距離115mmにて行った。

表2 射出成形条件

条件	シリンダ温度(°C)	金型温度(°C)	射出速度(mm/s)	保圧(MPa)
①	200	40	50	30
	220			
	240			
②	200	40	50	30
			150	
			250	

未使用材(n0材)と5回粉碎材(n5材)を用い、①、②の条件にて成形

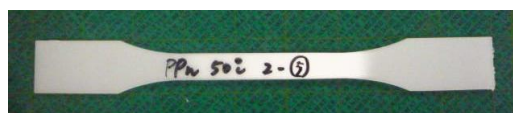


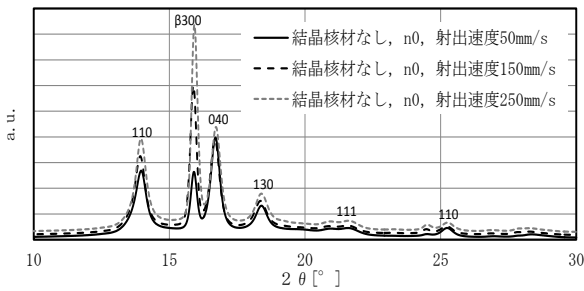
図3 ダンベル試験片の外観

* 素材開発部門 **先端技術部門 ***副センター長

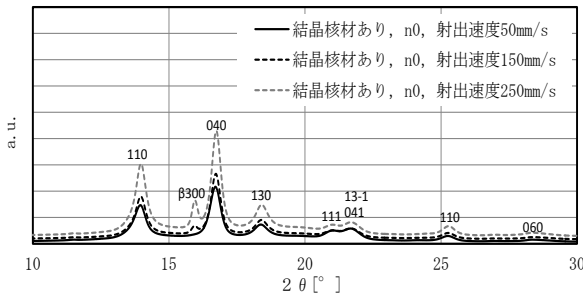
4. 結果と考察

4.1 X線回折

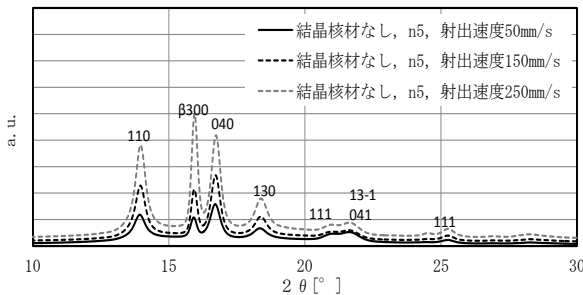
図4に射出速度を変えた場合のX線回折測定結果を示す。結晶核材を含まないものは全ての成形条件において、結晶核材を含むものは射出速度が大きい条件において、 $2\theta \approx 17^\circ$ 付近に β 晶の回折線が検出されたが、回折線高さは成形条件により大きな差が見られた。 β 晶は、強い流動場において成長が誘起されるとの報告³⁾がなされていることから、 β 晶の回折線高さの差は、試験片表層付近のせん断応力が成形条件によって大きく異なるためだと考えられる。また、 β 晶の生成は、結晶核材の導入により抑制されることが確認された。



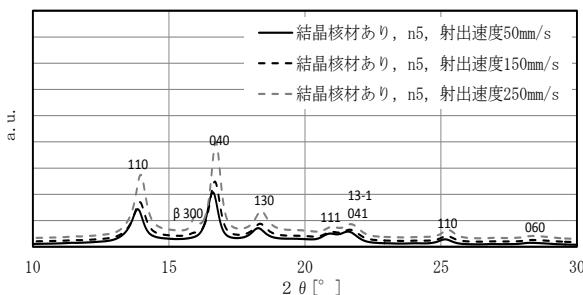
(a) 結晶核材なし, n0材



(b) 結晶核材あり, n0材



(c) 結晶核材なし, n5材



(d) 結晶核材あり, n5材

図4 X線回折測定結果

4.2 引張特性

図5に引張試験により得られた応力-ひずみ線図を、図6に引張弾性率を示す。

同一成形条件における引張強さ(最大引張応力)を比較すると、結晶核材を含むリサイクル材が大きな値を示したが、伸びは小さかった。

また、荷重負荷初期における変形のしづらさの指標である引張弾性率は、リサイクル材で結晶核材を添加したものが大きく、成形条件によって増加あるいは減少傾向が見られたが、成形条件よりも結晶核材の有無による影響が大きい結果となった。

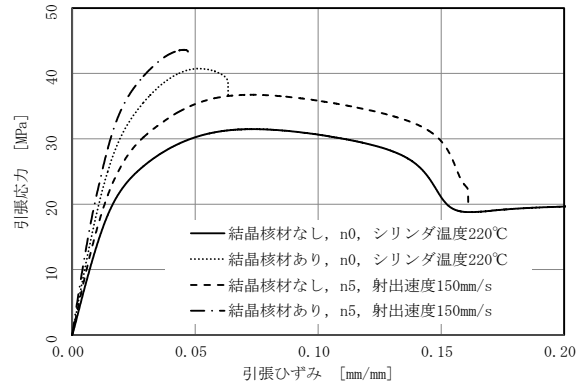
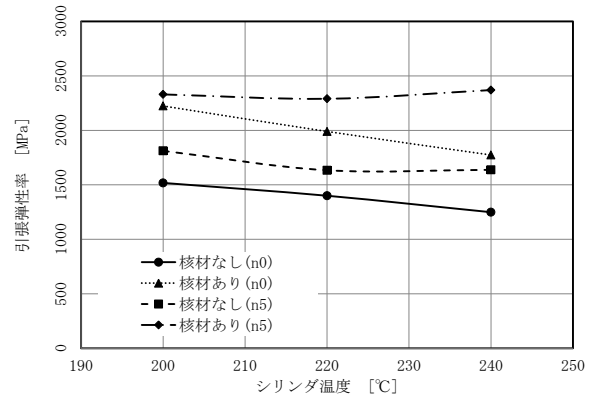
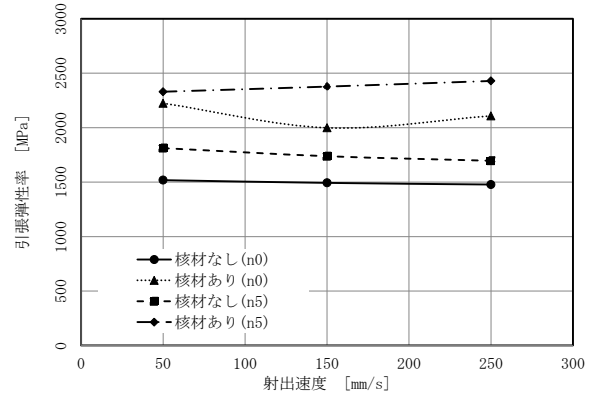


図5 成形条件と応力-ひずみ線図の関係



(a) シリンダ温度と引張弾性率の関係



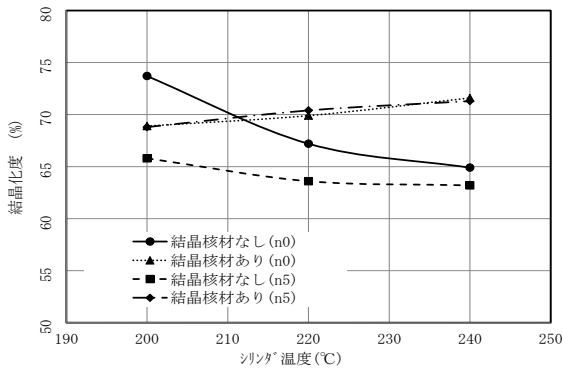
(b) 射出速度と引張弾性率の関係

図6 射出成形条件と引張弾性率の関係

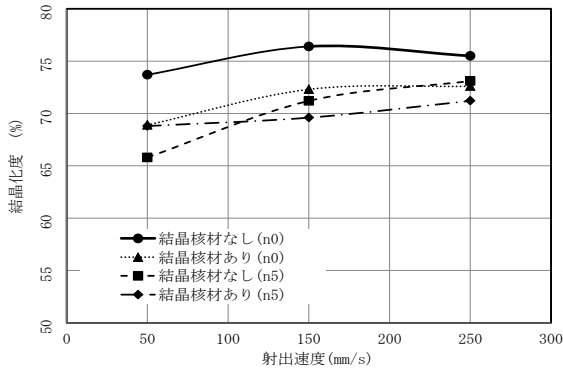
4.3 結晶化度

図7にX線回折結果から算出した全結晶化度と成形条件の関係を示す。

結晶核材を含まないPPの結晶化度は、シリンダ温度の上昇とともに小さくなったが、結晶核材を含むPPの結晶化度は、シリンダ温度の上昇とともに大きくなる傾向が見られた。また、結晶化度と射出速度の関係では、いずれの材料においても、射出速度の増加とともに結晶化度増加の傾向が見られた。今回のシリンダ温度、射出速度の範囲における結晶化度の割合は約64~77%であった。



(a) シリンダ温度と結晶化度

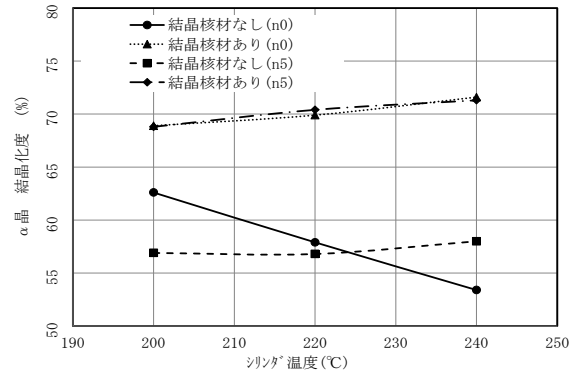


(b) 射出速度と結晶化度

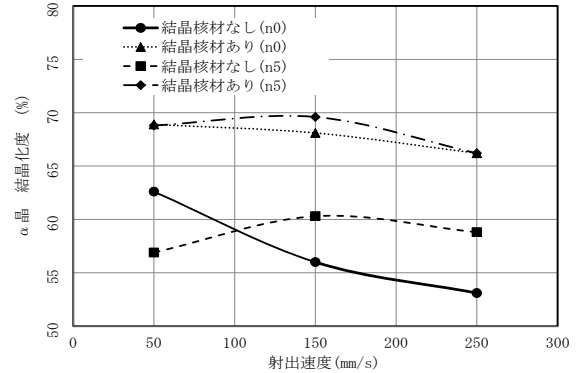
図7 成形条件と結晶化度の関係

図8にX線回折結果から算出した全結晶化度に占めるα晶の割合と成形条件の関係を示す。シリンダ温度、射出速度を変えたいずれの場合も、α晶の結晶化度は、結晶増核材の有無による2つの領域に分かれ、結晶核材を含むもののα晶の結晶化度は、含まないものに比べ高かった。α晶の結晶化の範囲は、結晶核材を含むもので約66~72%、含まないもので約53~63%の範囲であった。

図9に同様にX線回折結果から算出した全結晶化度に占めるβ晶の割合と成形条件の関係を示す。シリンダ温度、射出速度を変えたいずれの場合も、β晶の結晶化度は、結晶核材を含まないものの方が大きかった。結晶核材を含むものは、β晶が形成されないか、形成されても約6%であり、含まないものでも約5~23%とα晶に比べ結晶化度は小さかった。

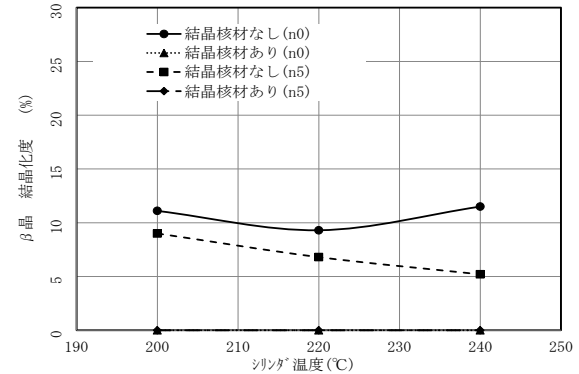


(a) シリンダ温度とα晶

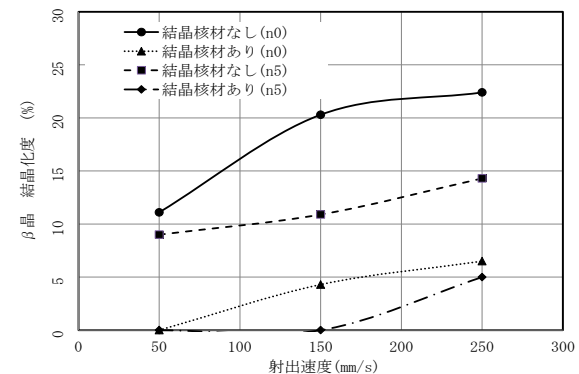


(b) 射出速度とα晶

図8 成形条件と全結晶化度に占めるα晶の割合



(a) シリンダ温度とβ晶



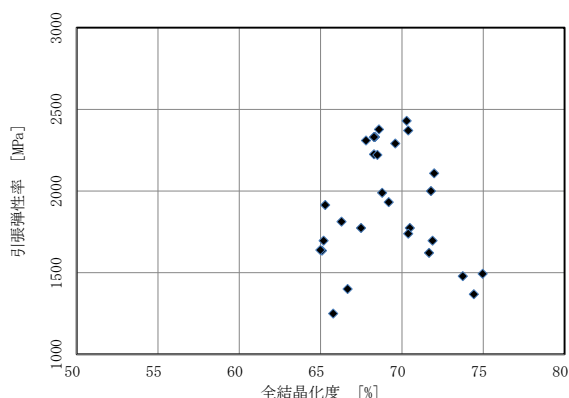
(b) 射出速度とβ晶

図9 成形条件と全結晶化度に占めるβ晶の割合

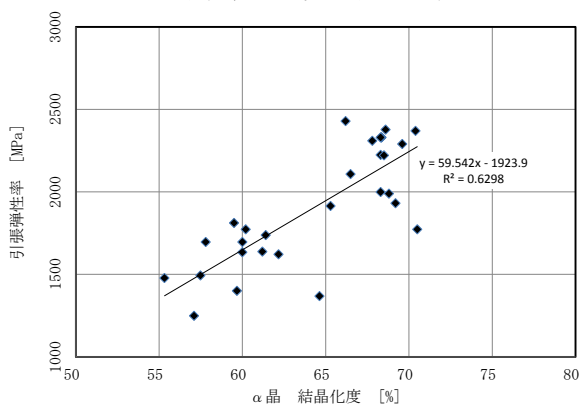
4.4 結晶化度と引張弾性率

図10に結晶化度と引張弾性率の関係を示す。図10(a)に示すように、全結晶化度と引張弾性率の関係をプロットしたところ、明確な相関関係は認められなかった。

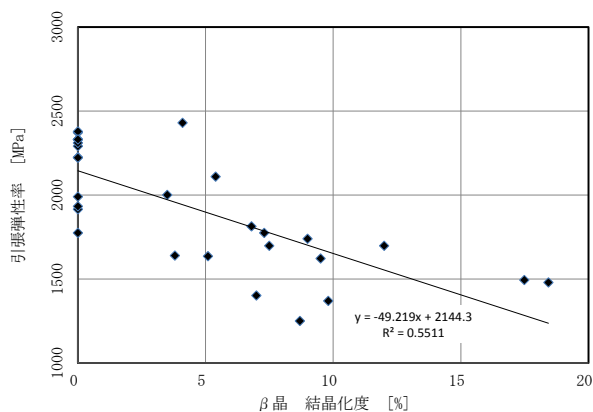
次に、全結晶化率に占める α 晶の割合を求め、引張弾性率との関係をプロット(図10(b))したところ、 α 晶の割合が増すにつれ引張弾性率も増加する傾向が見られた。反対に、全結晶化率に占める β 晶の割合と引張弾性率との関係(図10(c))では、 β 晶の割合が増すにつれ引張弾性率は減少する傾向が見られた。なお、図10中のプロット点には、表2の条件にて成形したPP(結晶核材を含むもの含まないもの)全ての測定値を用いている。



(a) 全結晶化度と引張弾性率の関係



(b) α 晶率と引張弾性率の関係



(c) β 晶率と引張弾性率の関係

図10 結晶化度と引張弾性率の関係

5. まとめ

成形条件が成形品の結晶構造に与える影響について検討を行い、以下の知見を得た。

- 1) 成形条件により β 晶の回折線高さに大きな差が生じた。これは、試験片表層付近のせん断応力の違いによるためだと考えられる。また、 β 晶の生成は、結晶核材導入の影響により抑制されることが確認された。
- 2) 結晶核材を含むPPの引張強度は、結晶核材を含まないPPに比べ、大きかった。
また、リサイクル材の引張強度は、未使用材に比べ大きかったが、伸びは大幅に小さかった。
また、引張弾性率は、結晶核材を含んだリサイクル材料が最も大きかった。
- 3) 結晶化度と引張弾性率の関係において、全結晶化率に占める α 晶の割合が増すにつれ、引張弾性率は増加する傾向が見られた。反対に、全結晶化率に占める β 晶の割合が増すにつれ、引張弾性率は減少する傾向が見られた。

今年度は、汎用樹脂であるPPの結晶核剤に注目し、結晶化度と引張特性の関係を評価した。

来年度も引き続き、高次構造解析を用いた評価を行うとともに、リサイクル材の熱分析、衝撃試験等に加え、再利用材の使用時の劣化要因の検討を行う予定である。

6. 参考文献

- 1) 邱建輝. 高分子論文集(1995), vol. 52, No. 7, pp. 445-451
- 2) 水野渡. 日本機械学会論文集.A編(2001), 67(658), pp. 1017-1023
- 3) 仲村佳代. 高分子論文集(2009), 66(10), pp. 470-474