

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

安藤 亮* 谷萩 雄一朗* 千葉 顕一郎* 飯村 修志*

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、製品とともにスプレーやランナーと呼ばれる端材が発生する。これらの端材は、破碎された後に原料と混合して再利用されるが、品質を維持するためにその使用量は制限されている。一方で、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、端材の発生量は増加していくことが予想される。そこで、これらの端材の有効利用について検討することは重要な課題であると考え、再利用材を用いた成形加工技術に関する研究を実施した。

2. 目的

射出成形で発生する端材の再利用が制限されている理由は、成形中に熱やせん断の影響を受けた材料(以下再利用材)の再利用が成形品の品質低下を引き起こすことが懸念されるためである。そのため、再利用材の使用を促進するためには、成形品の品質低下を極力抑制することが課題となる。

そこで本研究では、成形品の高次構造に着目して品質低下を引き起こす材料の劣化要因の抽出を試みた。また再利用材を使用しても品質低下が起こらない成形条件についても検討を行った。具体的には、成形と破碎を繰り返した時に、成形品の結晶構造や物性がどのように変化するかを調べた。さらに流動解析を行うことで、成形時に樹脂に加わるせん断応力を解析し、その解析結果を基に再利用材に適した成形条件の検討を行った。なお高次構造は、分子の規則正しい配列に起因する結晶構造や結晶・非晶の繰り返しによる周期構造などを含み、物性との関わりが大きいことが報告されている^{1, 2)}。

3. 実験方法

3.1 使用原料

各種評価に使用した成形品の原料は、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。表 1 に使用した PP のグレードを示す。

表 1 使用原料

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

3.2 各種評価用試料の作製方法

図 1 に示すように、ダンベル形状の射出成形品をスプレー・ランナーごと破碎し、得られた破碎材全てを再度ダンベル形状に成形して破碎するという工程を繰

り返して、成形回数が異なる成形品及び破碎回数が異なる再利用材を作製した。成形に関しては射出成形機(ファナック株式会社製 α -S100iA)を使用し、表 2 に示す成形条件で実施した。

表 2 成形条件

シリンダ温度 (°C)	金型温度 (°C)	射出速度 (mm/s)	保圧 (MPa)
200	40	250	30

ここで 1 回目の成形で得られた成形品を n1, 2 回目で得られたものを n2 と定義し、n5 までの成形品を得た。再利用材については、1 回破碎したものを r1, 2 回破碎したものを r2 材と定義し、r5 まで作製した。(未使用原料は、r0 材)。得られた成形品及び再利用材に対して以下に示す評価を実施した。

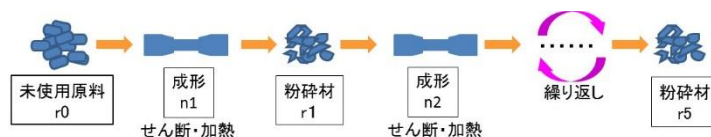


図 1 試料の作成に関する模式図

3.3 成形品・再利用材の評価

成形及び破碎の繰り返しによる再利用で樹脂が受ける加熱及びせん断が高次構造や物性に与える影響を調査するために成形品及び再材利用材に対して下記の評価を実施した。

a) 引張強度試験

成形品 n1~n5 に対して万能試験機(株式会社島津製作所製オートグラフ AG-I)による引張強度試験を行った。破断伸びについては治具の移動量であるストロークを用いて評価した。

b) 分子量測定

再利用材 r1~r5 に対して高温型 GPC 装置(東ソー株式会社製 HLC-8321GPC/HT)による分子量測定を行った。測定は、各成形品を 145°C に加熱した α -ジクロロベンゼンに溶解させて行った。

c) 結晶構造解析

成形品 n1~n5 に対して X 線回折装置(株式会社リガク製 SmartLab)を用いて結晶構造解析を行った。また得られた回折パターンより結晶化度を算出した。測定に用いた試料及び測定箇所を図 2 に示す。

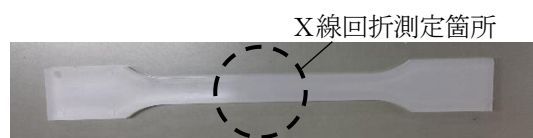


図 2 ダンベル試験片の外観

* 素材開発部門

d) 放射光X線小角散乱

成形品 n1, n3, n5 に対して放射光によるX線小角散乱を実施し、得られた散乱パターンからラメラ周期 d を算出した。ラメラとは結晶と非晶の繰り返し構造を示し、分子鎖が折りたたまれた結晶部は板状であるとされている。測定に使用した試料及び測定箇所については図2と同様である。なお放射光によるX線小角散乱は、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー(PF)保有のビームラインBL-10Cを使用した。図3に使用したビームラインの外観を示す。

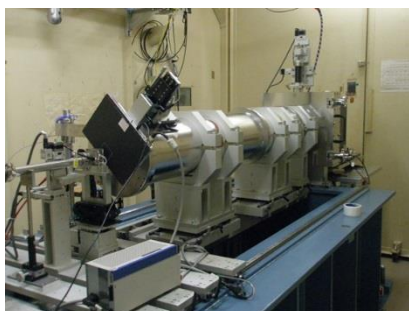


図3 ビームライン(BL-10C)

3.4 流動解析を用いた成形条件の検討

樹脂における結晶生成は、成形中の冷却過程の他に流動場の影響を大きく受けると言われている。そこで本研究では、成形時の流動場を定量化する力学的指標としてせん断応力に着目した。未使用原料 r0 及び再利用材 r5 について、熔融粘度などの物性値を基に成形中の流動解析シミュレーションを実施し、成形中に生じるせん断応力を算出した。せん断応力を算出した場所については、成形品の中央付近とした。

4. 結果と考察

4.1 成形品・再利用材の評価

a) 引張強度試験結果

図4に引張強度試験により得られた各成形品の最大強度及び破断伸びを示す。同図中の横軸は再利用により得られた各成形品を示す。

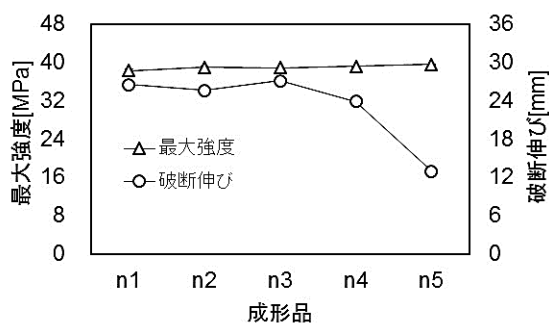


図4 成形回数と強度・破断伸びの関係

図4より、最大強度は成形回数に依らず、ほとんど変化しないことがわかった。一方で破断伸びについては、n5において低下することがわかった。n5において延性が失われたのは、成形・破碎工程で生じる熱やせん断が原因であると考えられる。

ん断が原因であると考えられる。

b) 分子量測定結果

図5に分子量測定結果より得られた再利用材の重量平均分子量(以下 M_w)を示す。

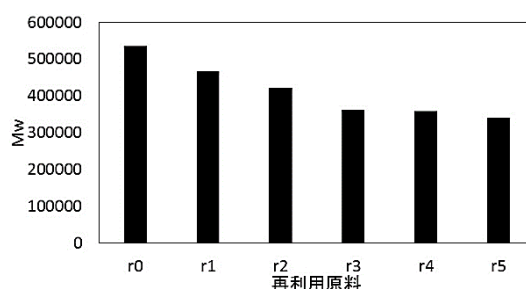


図5 再利用回数と M_w

図5より、 M_w は破碎回数の増加に伴って減少する傾向にあるものの、r3~r5ではその減少幅が小さくなることがわかった。 M_w は、成形時の熱やせん断により分子鎖が切断されたことで減少したと考えられる。ここで結晶性樹脂の延性は、結晶と結晶を柔軟に繋ぐタイ分子が減少することで低下すると言われている。今回の測定においても、 M_w が低下したことからタイ分子が減少していることが予想される。しかし先述の破断伸びと成形回数との関連性を考慮すると、破碎回数に対する M_w の低下と破断伸びの低下は完全に対応していないことが明らかになった。このことから、分子鎖の切断だけでは成形品の延性の低下を説明できないことがわかった。

c) 結晶構造

ポリプロピレンについては、 α 相と β 相という二つの結晶相が存在することが知られており、特に β 相は流動場の影響を受けて生成すると考えられている³⁾。通常の成形品中にはこれらの相が混在していると考えられている。

図6に成形回数の異なる成形品に対してX線回折を行って得られた回折パターンを示す。図中に α 相及び β 相に由来するピーク位置を示した。また図7に再利用回数の異なる成形品と結晶化度の関係を示した。結晶化度は α 相と β 相について、それぞれの結晶化度を算出した。算出方法については、図6の回折パターンを基に(1)の式を用いて算出した。

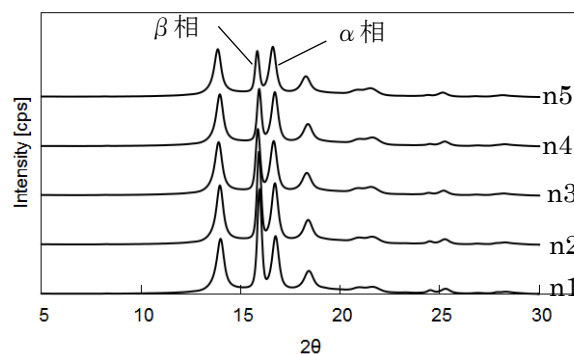


図6 X線回折パターン

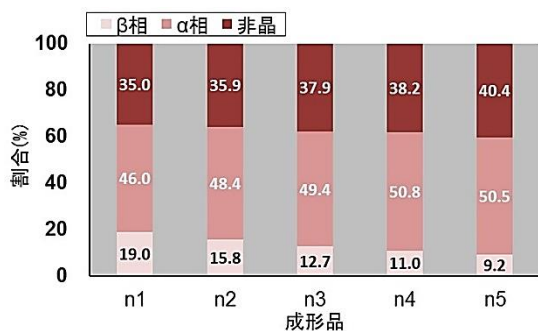


図 7 成形回数と結晶化度

$$\text{結晶化度}(\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (1)$$

(I_c =結晶性散乱積分強度, I_a =非晶性散乱積分強度)

図 6 について, α 相及び β 相に由来するピークの強度比に注目すると, 成形回数が増えると成形品中の β 相に由来するピークが減少する傾向にあることが明らかになった。つまり, 成形回数が増えると成形中の流れの影響が小さくなる可能性があることがわかった。

また図 7 より, 成形回数が増えると α 相と β 相を合わせた結晶化度が低下し, 非晶が増加することがわかった。さらに α 相よりも β 相の方が, 結晶化度の低下に対する影響が大きいことがわかった。

ここで結晶構造と Mw との関係について, 再利用によって結晶化度及び Mw は共に減少する傾向であったことから, 材料の劣化を表す Mw の低下は, 結晶構造に影響を及ぼす可能性があると考えられる。特に結晶化度が低下した主な要因は β 相であることから, 材料の劣化は β 相の生成に影響を及ぼす可能性があると考えた。

さらに一般的に結晶は強度や耐衝撃性を向上させ, 非晶は伸びなどの延性に対する寄与が大きいとされる。今回の結果においては, 再利用によって成形品中の非晶の割合が増えているにも関わらず, 引張試験における伸びが低下した。このことから, 成形品の伸びは成形品の結晶化度ではなく, β 相や α 相などの特定の結晶相の影響を受ける可能性があることがわかった。

d) 放射光 X 線小角散乱

成形品 n1, n3, n5 に対して放射光 X 線による小角散乱を行い, 得られたプロファイルからラメラ周期 D を算出した。ラメラ周期を算出した方向は, 成形品における樹脂の流動方向及びそれに直交する方向とし, それぞれ 270° , 180° とした。図 8 に各成形品とラメラ周期 D との関係を示した。

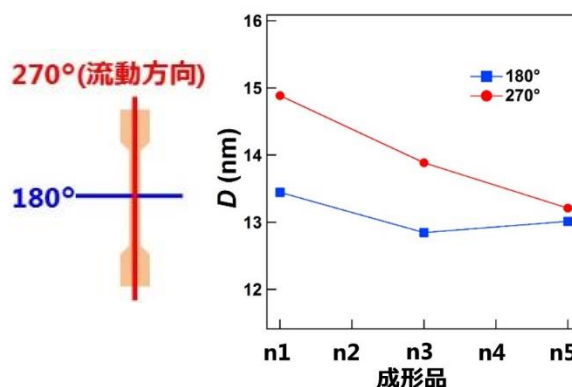


図 8 成形回数とラメラ周期

図 8 より, 180° 方向に関しては, 成形回数に依らずラメラ周期 D は大きくは変わらなかった。一方で, 270° 方向については, 成形回数が増えるとラメラ周期 D が減少する傾向が見られた。つまり成形回数が増えると, 方向の違いによるラメラ周期 D の差が小さくなることがわかった。このことは, 成形回数の増加に伴ってラメラ構造の異方性が失われることを示唆すると考えた。

よって成形・破碎による再利用を繰り返すことで, 成形品中の $\alpha \cdot \beta$ 相のような単位格子だけではなく, ラメラ構造のような周期構造も変化することを確認した。

またラメラの周期 D の大きさや異方性は, $\alpha \cdot \beta$ 相のような単位格子と同様に伸びなどの物性に影響を与える可能性があると考えられるが, 詳細についてはわかっていない。

4.2 流動解析結果

図 9 に流動解析シミュレーションより算出した成形中のせん断応力と射出速度との関係を示した。未使用原料 r0 及び再利用材 r5 の成形時の熔融温度は 200°C とした。また熔融温度の影響を調べるために, 再利用材 r5 については熔融温度が 180°C の時の結果も示した。

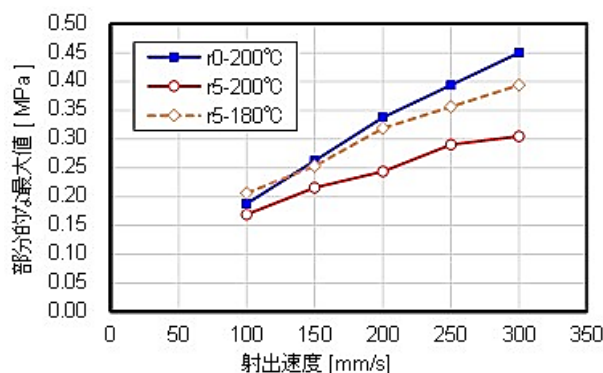


図 9 せん断応力と射出速度の関係

図 9 より, 熔融温度が 200°C の場合, 再利用材 r5 は未使用原料 r0 に比べて, 成形中に生じるせん断応力が小さいことがわかった。

さらに再利用材 r5 について熔融温度が 200°C と

180℃の場合を比較すると, 180℃は 200℃に比べてせん断応力が大きくなることがわかった。ここでせん断応力 τ は, 下記の通り記述できる。

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} + (-\rho \overline{u'v'}) \quad (2)$$

式(2)中の μ は粘性係数, du/dy は時間的平均流れの速度勾配, ρ は流体密度, u' 及び v' は変動速度成分であり, 横棒は時間的平均を表す。式(2)より, 再利用の有無や熔融温度の上昇によってせん断応力が減少したのは, 分子鎖の動きやすさの指標である熔融粘度を反映する μ が低下したためであると考えられる。

さらに図 9 より, 異なる成形条件であっても, 同程度のせん断応力が生じる可能性があることがわかった。この結果は, 熔融温度や射出速度などの成形条件を変えることで, せん断応力を制御できる可能性があることを意味すると考えられる。ここで β 相の生成は, 流動場の影響を受けると言われていることから, 再利用によって成形中の β 相が減少したのは, 成形中のせん断応力が低下したためであると考えられる。よって再利用材を使用する成形においてせん断応力を適切に設定することでその減少を抑えられる可能性があるものと期待される。さらに β 相の減少が, 伸びの低下の原因であると仮定すると, 再利用材を使用しても成形品の物性値の低下を抑えられることが期待される。

5. まとめ

同一の成形条件による成形及び破碎を繰り返した場合に, 成形時の熱やせん断が再利用材及び成形品の結晶構造や物性に与える影響を評価した。また流動解析を用いて再利用材を使用した成形条件について検討を行った。以下に得られた知見を示す。

- 1) 成形・破碎を繰り返した成形品について引張試験を行った結果, 成形品の最大強度は成形回数に依らず, ほとんど変化しないことがわかった。一方で破断伸びは, 成形回数が増えると低下することがわかった。また再利用材の分子量分布を測定した結果, 成形・破碎を繰り返すことで M_w が減少する傾向にあることを確認した。

再利用によって, 成形品及び再利用材それぞれの伸びや M_w は減少するが, その傾向は完全に一致しないことがわかった。

- 2) 成形・破碎を繰り返すと成形品の結晶化度が低下することがわかった。結晶化度が低下した主な要因は β 相であることもわかった。さらにラメラ構造についても結晶化度と同様に周期 D が減少する傾向にあることがわかった。

物性値と結晶構造の関連性については, β 相などの結晶相が伸びに影響を及ぼす可能性があることがわかった。

- 3) 流動解析シミュレーションの結果, 再利用材 r5

は r0 に比べて成形中に生じるせん断応力が小さいことがわかった。この結果は, 熔融温度や射出速度などの成形条件を変えることで, せん断応力を制御できる可能性があることを意味すると考えられる。

また r5 において熔融温度が 180℃の場合は, 200℃に比べてせん断応力が大きくなることがわかった。さらに異なる成形条件であっても, 同程度のせん断応力が生じる可能性があることがわかった。このことから成形中のせん断応力を制御することで再利用による結晶中の β 相の減少を抑えられる可能性があることがわかった。すなわち β 相が成形品の伸びに大きく関わる場合は, 再利用材を原料とする成形品の物性値の低下を抑えられることが期待される。

本研究では, 成形・破碎の繰り返しによる再利用を行った時の物性値及び結晶構造の変化を調べることで, 特定の結晶相が伸びに影響を及ぼす可能性があることと結論付けた。

また成形条件によって, 成形中に生じるせん断応力を制御できる可能性があることがわかった。さらにせん断応力に着目した成形条件を設定することで, 再利用材を使用しても成形品の物性低下を抑えられる可能性があることと結論付けた。

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