

押出成形における樹脂劣化防止技術

Prevention of Polymer Degradation in Extrusion Process

技術本部 竹内直和*¹ 三木俊郎*²
 米谷秀雄*³ 安藤精持*³
 名古屋機器製作所 田村幸夫*⁴

押出成形における樹脂劣化は、品質を低下させるだけでなく生産性も著しく阻害するため、その抑制が求められている。成形機内での樹脂劣化は、主に熔融樹脂の酸化反応であり、温度、時間及び樹脂中の溶存酸素量に依存する。本研究では、化学発光を利用した劣化速度測定装置及び熔融樹脂中の気体溶解量測定装置を開発し、上記発生因子の定量分析技術を確立するとともに、その発生機構を明確にした。また、熱流動解析を主体としてスクリュ形状等の適性化を図り、各発生因子を抑制することで樹脂劣化を防止できることを明確にした。

Polymer degradation in the extrusion process decreases quality and productivity. For that reason, it is necessary to prevent polymer degradation. In the extrusion process, polymer degradation is caused by oxidation. It depends on the processing temperature, detention time, and amount of dissolved oxygen in the molten polymer. For a quantitative analysis of these factors, we developed apparatuses to measure the degradation rate and amount of dissolved gas in the molten polymer. With these apparatuses, the degradation mechanism of the polymer may be understood. We restrained these factors by optimizing the screw using a numerical simulation, and prevented polymer degradation.

1. ま え が き

近年、フィルム・シート等の押出成形品は、工業製品・生活用品等、幅広い分野で利用されており、新しい樹脂原料の出現も合せ、その用途はますます拡大している。

押出成形において要求される品質は、機械的強度・光学特性・加工性など多岐にわたる。これらの品質を損なう大きな要因として、成形機内での樹脂劣化がある。また、品質低下のほか、劣化樹脂のフィルムへの混入による破断や成形機内の劣化樹脂を清掃するためのライン停止等、生産性も著しく阻害している。

樹脂劣化防止に関しては、原料評価も含めた化学及び機械の両面から検討が必要である。本報では、実験的な樹脂劣化発生因子の定量化と流動解析を主体とした樹脂劣化防止技術について報告する。

2. 樹脂劣化発生因子の定量化

成形機内での樹脂劣化は、酸化劣化と熱劣化の複合によって生ずる。現象的には変色して顕在化するため、この定量化法を検討する。

一例として図1にポリプロピレン (PP) の加熱時の変色状況と化学構造変化を示す。図1 (a) は原料 PP, 図1 (b) は空気雰囲気下, 図1 (c) は無酸素下での劣化物の赤外線吸収スペクトルを示す。図1 (b) は図1 (a) と大きく異なり、-OH, C=O, C-O-C 等の化学構造由来の吸収ピークが確認され、酸化劣化が起っている。また、変色も著しい。図1 (c) は 270 h と長時間連続加熱したにもかかわらず、図1 (a) と比べスペクトル変化が小さい。以上のように樹脂劣化は、主に酸化反応であり、その速度論的評価法について以下に示す。

酸化反応で生じる化学発光 (Chemiluminescence) を利用した自作の樹脂劣化評価装置を図2 (a) に示す。加熱炉内 (暗室) に成分調整された気体を送込み、所要の環境下において、酸化反応

時の化学発光数をホトンカウンタにて計測する。樹脂の自動酸化反応⁽¹⁾では、連鎖反応機構に従って進行する。この連鎖反応は、開始・伝搬・停止の反応段階があるが、全酸化反応速度 R_A は式(1)で示すように化学発光強度 I の平方根に比例する。

$$R_A = K \cdot \sqrt{I} \quad (1)$$

ここで、

R_A : 全酸化反応速度

K : 定数

I : 化学発光強度

PPの酸化反応速度について、酸素濃度と化学発光強度の平方根の関係を図2 (b) に示す。酸化反応速度の温度及び酸素濃度依存性を定量的に把握できる。

また、成形機内での樹脂劣化挙動を知るためには、熔融樹脂中の酸素濃度を定量化する必要がある。

図3 (a) に熔融樹脂中の気体溶解量測定装置を示す。押出機により可塑化された熔融樹脂は、減圧されたチャンバ内に導かれる。減圧下で熔融樹脂中の溶存気体を脱離させた後、純ヘリウムをキャリアガスとしてガスクロマトグラフへ導き定量分析を行う。

図3 (b) に可塑化樹脂中の気体溶解量の測定結果を示す。同図には、押出圧力と溶解気体成分の体積比率 (N_2/O_2) の関係を示す。押出圧力 150 kgf/cm² 以下の条件では、 N_2/O_2 の体積比率は約 4 であり、空気中の酸素に対する窒素の体積比率に一致する。可塑化過程での巻き込み空気による溶存酸素が、酸化反応で消費されずに残存しており、樹脂劣化が少ないものと推定される。押出圧力が 150 kgf/cm² より高い条件では、 N_2/O_2 の体積比率は 4 より高い値を示す。これから、熔融樹脂の酸化反応によって溶存酸素が消費され、 N_2/O_2 の体積比率が高くなったものと推定され、樹脂劣化の進行が推察できる。

以上のように本装置により、可塑化熔融後の熔融樹脂中の気体溶解量が分析可能となり、スクリュの脱気性能の評価や樹脂劣化の進行度を把握できる。

*1 名古屋研究所高分子・化学研究室長
 *2 名古屋研究所高分子・化学研究室主査

*3 名古屋研究所高分子・化学研究室
 *4 産機技術部長

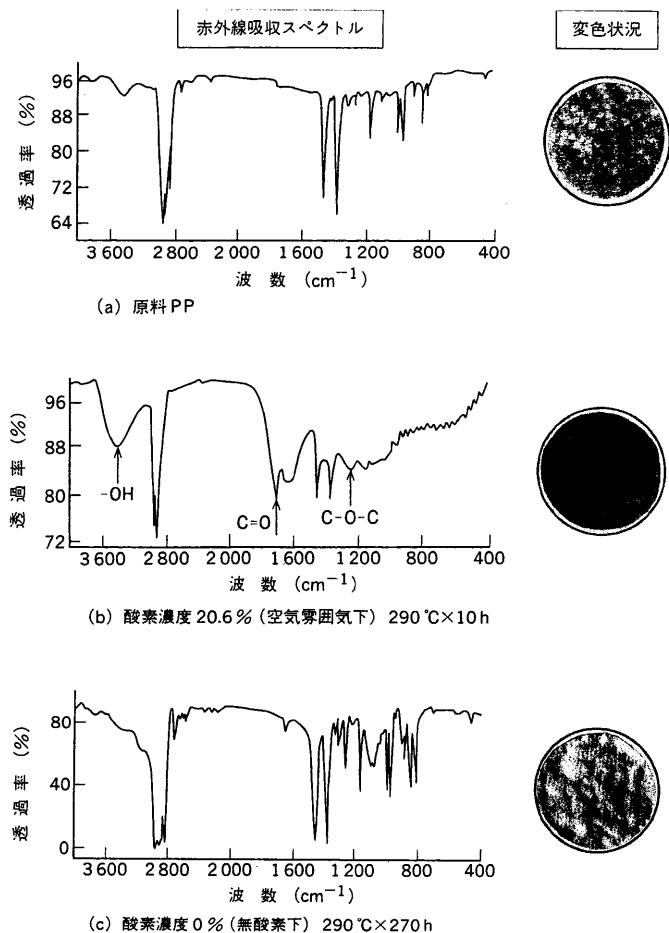


図1 樹脂劣化物の赤外線吸収スペクトル 空気雰囲気下では、酸化劣化を示す-OH, C=O, C-O-C等の吸収ピークが見られる。
Infrared spectrum of degraded polymer

3. 樹脂劣化防止技術

樹脂劣化防止には、熔融樹脂中の溶存酸素を抑え、熱履歴の低減を図ることが重要となる。そこで、熱流動解析を主体として、樹脂劣化防止について検討した。

3.1 可塑性樹脂中の溶存酸素の低減

図4にタイプの異なるスクリュでの気体溶解量の測定結果を示す。フルフライトスクリュでは、ソリッドベッドのブレイクアップ現象⁽²⁾が発生した状態（押出機内で加圧されながら先端へ送られる過程で固体樹脂層が崩れ空気を巻込んだ状態）での測定結果を

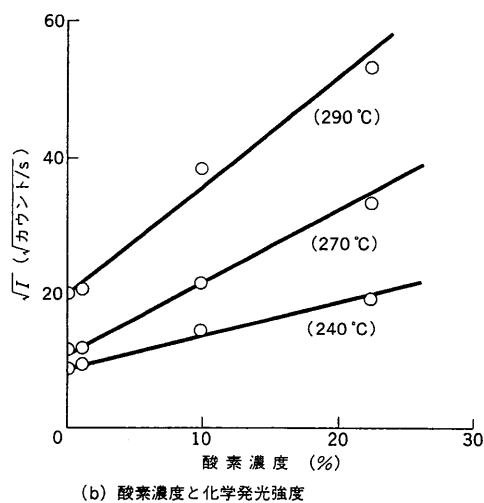
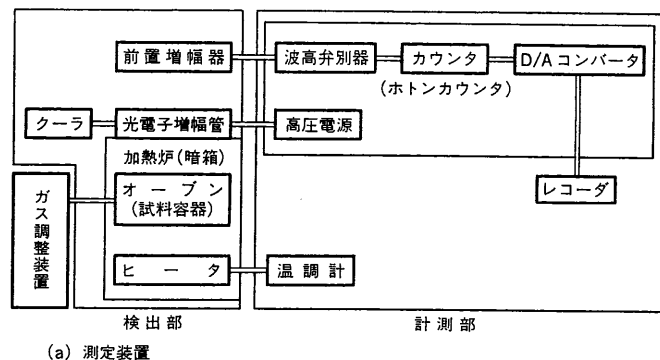


図2 樹脂劣化評価装置 酸化反応で生じる化学発光強度を測定し、樹脂劣化速度の温度及び酸素濃度依存性を定量分析する。
Evaluation apparatus of polymer degradation

示す。また、UBスクリュでは、サブフライトにより固体樹脂層と熔融樹脂層が分離され、ペレット間の空気が脱気された状態での測定結果を示す。なお、巻込み空気量の指標として溶解酸素量では酸化反応による酸素消費が懸念されるため、同図には、押出圧力と溶解酸素量の関係を示す。フルフライトスクリュでは、UBスクリュに比べて溶解酸素量が多く、巻込み空気量が増していることが分かる。樹脂劣化の発生因子である溶存酸素を低減するには、上記に示すようにブレイクアップ現象を防止するUBスクリュが適している。

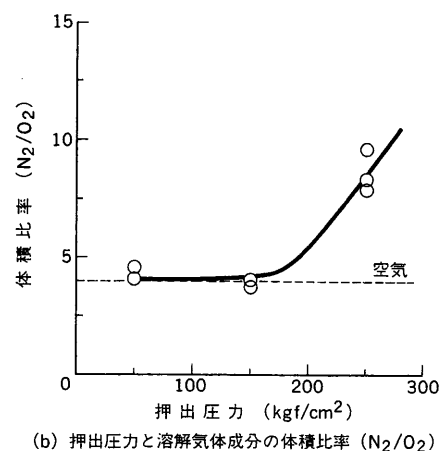
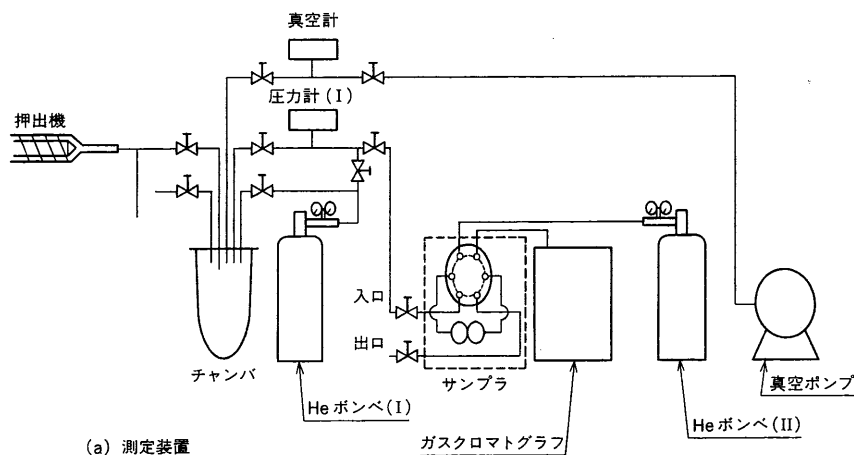


図3 気体溶解量測定装置 減圧チャンバ内で脱離させた熔融樹脂中の溶存気体量を、ガスクロマトグラフにて定量分析する。
Measuring apparatus of dissolved gas in molten polymer

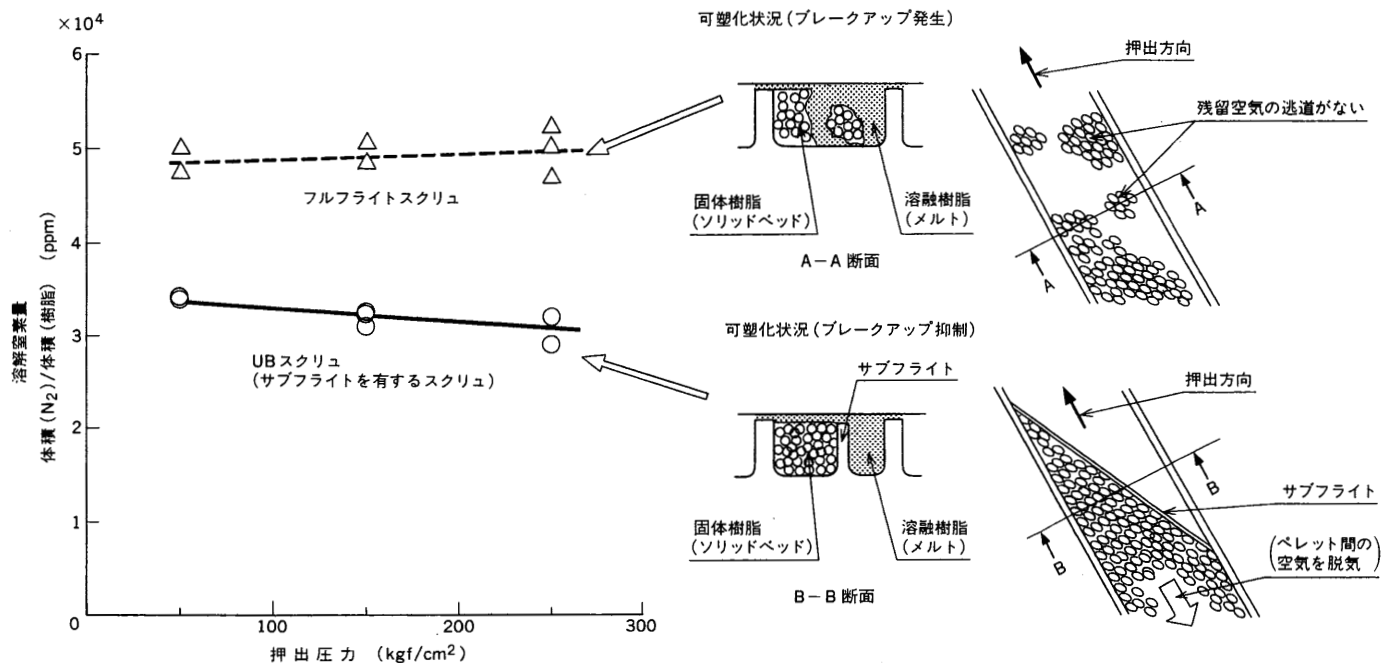


図4 押出圧力と溶解窒素量 ブレイクアップ発生時には、可塑化時の巻き込み空気量が増し、溶解窒素量も多くなっている。
Extrusion pressure and quantity of dissolved nitrogen

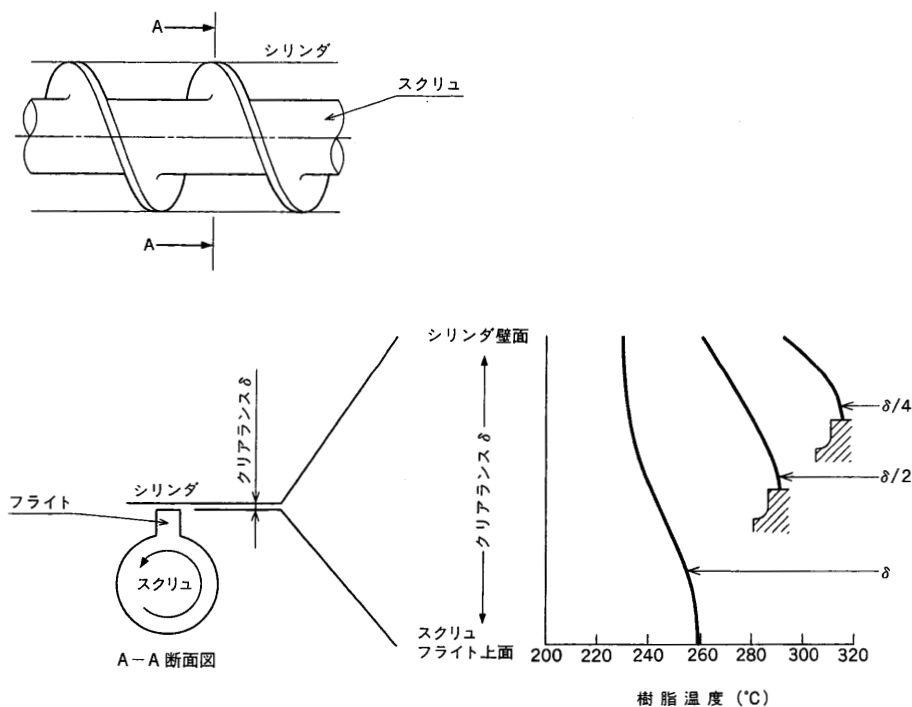


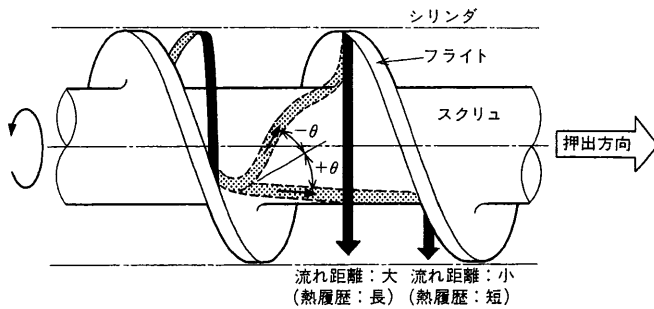
図5 スクリュフライト・シリンダ間の樹脂温度分布 スクリュフライト・シリンダ間のクリアランスが狭くなると、せん断発熱により樹脂温度が上昇する。
Temperature distribution between screw flight and cylinder

3.2 熱履歴の低減

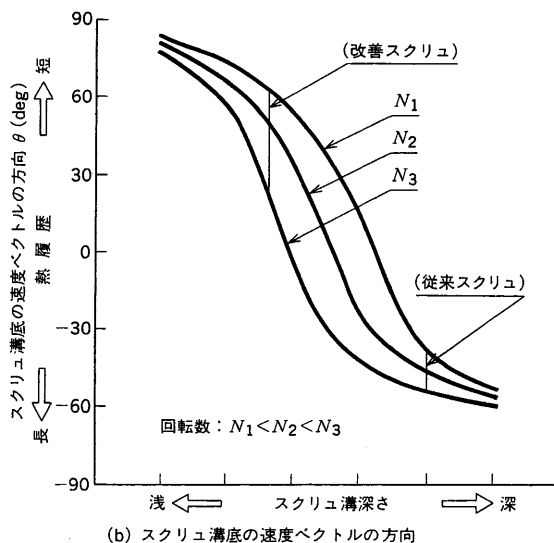
前記に示したブレイクアップ現象発生時には、スクリュ溝内で不規則な圧力変動が生じる。このため、スクリュフライト・シリンダ間のクリアランスが狭くなり、局所的な温度上昇が懸念される。図5にスクリュフライト・シリンダ間のクリアランスを変化させた場合の樹脂温度分布の解析結果を示す。クリアランス δ に対して $\delta/2$ 及び $\delta/4$ と狭くなるに従い、せん断発熱により樹脂温度が上昇する。クリアランス $\delta/4$ の条件では、樹脂温度が320℃近くまで上昇し、樹脂劣化の起点となる。ブレイクアップ現象の防

止は、溶解酸素を低減するだけでなく、局所的な温度上昇も抑制する。

図6(a)にスクリュ溝内での壁面近傍の流れを示す。壁面近傍の樹脂は、シリンダ内面及びスクリュ溝底に沿って旋回しながら押出される。スクリュ溝底の速度ベクトルが負の方向では、流れ距離が大きく熱履歴が長くなる。スクリュ溝底の速度ベクトルが正の方向では、流れ距離が小さく熱履歴が短くなる。図6(b)は、スクリュ溝底の速度ベクトルの方向の解析結果を示す。従来スクリュでは、速度ベクトルの方向は負である。改善スクリュでは、



(注) θ : スクリュ溝底での速度ベクトルのフライト直角方向に対する角度
(a) スクリュ溝内の流れ



(b) スクリュ溝底の速度ベクトルの方向
図6 スクリュ溝底の速度ベクトルの方向 改善スクリュでは、スクリュ溝底の速度ベクトルの方向が正となり、熱履歴の低減が図られる。
Direction of velocity vector on bottom of screw channel

スクリュ溝深さの適正化により速度ベクトルの方向が正となり、熱履歴の低減が図られる。

図7にフライト付け根部でのせん断速度分布を示す。図中、タイプBは、タイプAに対してフライト付け根部の R が大きくなっている。タイプAでは、フライト付け根部でのせん断速度が低く、劣化樹脂が付着しやすい。タイプBでは、 R を大きくすることにより、フライト付け根部でのせん断速度が高くなり、局所的な滞留箇所を改善している。

なお、以上のようなスクリュ溝内の局所的な熱流動特性は、樹脂物性や成形条件によって異なり、それらに応じて改善を図る必要がある。

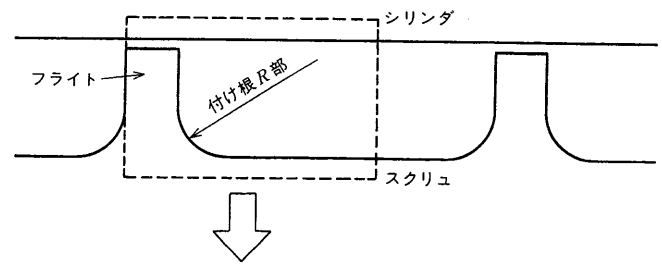
4. スクリュでの樹脂劣化解消事例

樹脂劣化解消事例を図8に示す。従来スクリュでは、スクリュ溝底全域にたい積・付着していた劣化樹脂が、改善スクリュでは形状の適正化により解消されている。

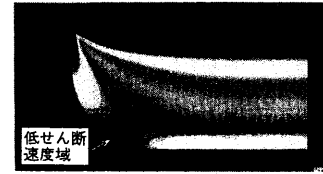
5. ま と め

押出成形における樹脂劣化に関して、その発生因子の定量化と防止技術を検討し、下記の結果を得た。

(1) 成形機内での樹脂劣化は、主に熔融樹脂中の溶存酸素との酸



タイプA



タイプB



図7 フライト付け根部のせん断速度分布 R を大きくすることでフライト付け根部のせん断速度が高くなり、局所的な滞留箇所を改善する。
Shear rate distribution around screw flight



(a) 従来スクリュ



(b) 改善スクリュ

図8 樹脂劣化解消事例 スクリュ溝底全域にたい積・付着していた劣化樹脂が、改善スクリュでは解消されている。
Case of prevented polymer degradation

化反応である。

- (2) 化学発光を利用した樹脂劣化評価装置により、樹脂劣化速度の定量化技術を確立するとともに、樹脂劣化に及ぼす温度及び酸素濃度の寄与度を明確にした。
- (3) 熔融樹脂中の気体溶解量測定装置により、可塑性樹脂中の気体溶解量の定量分析技術を確立した。
- (4) スクリュ形状の適正化により、可塑性樹脂中の溶存酸素の低減及び熱履歴の低減を図ることで、樹脂劣化を防止できることを明確にした。

当社では、樹脂劣化に関して、原料評価を含めた化学及び機械の両面から総合的に取組んでおり、劣化防止技術の応用・展開を図っている。

参 考 文 献

- (1) 栗原福次, 高分子材料使い方ノート, 日刊工業新聞社 (1988) p.23
- (2) 田村幸夫ほか, プラスチック可塑性スクリュの旋回運動, 三菱重工技報 Vol.25 No.2 (1988) p.131