

雰囲気制御型メルトフローレイト試験機の開発

田島 創

Development of the atmosphere controlled melt-flow-rate tester

So Tajima

メルトフローレイト(MFR)試験では、樹脂の流れる量により、熱可塑性樹脂の基礎的な性質を素早く安価に測定することができる。しかし、酸素存在下では、熱可塑性樹脂の熱酸化劣化反応が生じることが問題となっていた。そこで本研究では、熱可塑性樹脂の熱酸化反応の割合を低下することを目的として、加熱炉内の雰囲気を制御する MFR 試験機を開発した。ポリプロピレンの MFR 値をこの新しい装置により測定した場合、加熱炉内に窒素を導入すると、空気を導入した場合に比べ MFR 値が低下した。一方、ABS 樹脂の測定では、加熱炉内に導入した酸素量が増すと樹脂の MFR 値が増加した。これらの結果から、この雰囲気制御型 MFR 試験機は、装置内で生じる熱酸化・劣化反応を防ぎ、熱可塑性樹脂の性質を調べる装置として有用であることが示唆された。

キーワード：メルトフローレイト試験機、雰囲気制御

The determination of the melt-flow-rate (MFR) is a quick and inexpensive knowledge about the basic properties of thermoplastics processing, which is the flow rate. However, it has been concerned that the occurrence of the heat oxidation degradation reaction of the thermoplastics under oxygen atmosphere in the heating furnace. In the purpose of decreasing proportion of the heat oxidation degradation reaction of the thermoplastics, the MFR tester which could control the gas conditions in the heating furnace has been developed. The MFR value of the polypropylene under nitrogen condition, relatively low MFR value was obtained compared to that in the case of aerated condition. On the other hand, in the case of ABS resin, the MFR values increased with increasing the concentration of oxygen in the heating furnace. These results suggest the MFR tester is useful for the prevent the heat oxidation degradation and also for the studies of properties of the thermoplastics.

Keywords : melt-flow rate tester、 control the gas conditions

1 まえがき

熔融した熱可塑性樹脂の流れ量を示すメルトフローレイト値(MFR値)は、合成樹脂材料の性質を示す指標の中でも最も重要なものの一つである¹⁻³⁾。MFR値は、合成樹脂を加熱炉の中で加熱・熔融した後、ピストンで押し出すことにより測定する。この空気飽和下での加熱・熔融は、樹脂の熱酸化による劣化を促進するため、同一の合成樹脂であっても加熱炉内での滞留時間が長くなることでMFR値

が10%以上変化する場合があります、問題となっていた。本研究では、MFR試験機に不活性ガスを導入する機構を新たに設け、加熱炉内での熱可塑性樹脂の劣化を防ぐ新しい試験機を開発することを目的とした。この試験機では、加熱炉内に窒素や酸素を導入する機構を実装した。この装置でポリプロピレン(PP)及びアセチレン-ブタジエン-スチレン樹脂(ABS樹脂)について窒素雰囲気下、空気飽和下及び酸素雰囲気下でMFR値を測定した。加熱炉内での酸素濃度の違いによるMFR値から、本研究で開発した雰囲気

制御型 MFR 試験機の効果を検証した。

2 方法

2.1 雰囲気制御型 MFR 試験機の仕様

本研究で開発した雰囲気制御型 MFR 試験機（以下、試験機）の仕様を表 1 に示す。この試験機は、東洋精機製作所製完全自動化システム 520 に加熱炉内雰囲気を制御するガスを導入する機構を実装したものである。この試験機の外観構成を図 1 に示す。

表 1 開発した低劣化 MFR 試験機の仕様

項目	仕様
試験機本体	東洋精機製作所製完全自動化システム 520
試験荷重 (kgf)	1.3, 2.16, 5, 10
試験温度 (°C)	60 ~ 400
炉内容積 (cm ³)	約 20
試験炉内雰囲気	窒素、空気、酸素、アルゴンなど
ガス導入量 (SCCM)	10 ~ 300
ガス導入部	加熱炉

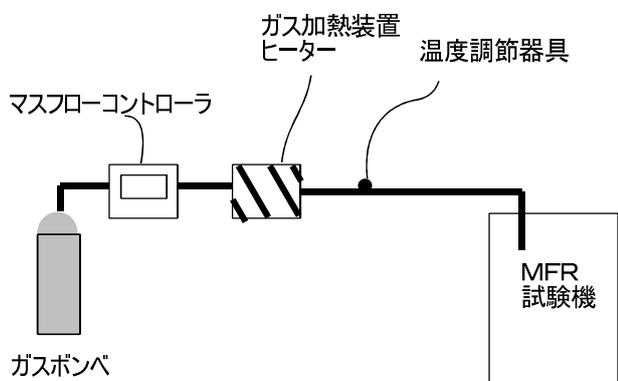


図 1 この試験機の外観構成

2.2 開発した装置のガス導入部・工程

本研究で作成したガス導入部の外観構成を図 2 に、ガスを導入している写真を図 3 にそれぞれ示す。図 2 中の数字は、1: 熱可塑性樹脂、5: ガス導入ノズル、5-1: ガス、6: 加熱炉内空間、7: 加熱炉(断面)、8: 熔融後の熱可塑性樹脂が流れ出すオリフィスをそれぞれ示す。

2.3 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂として、PP 及び ABS 樹脂 (ABS) を用いた。

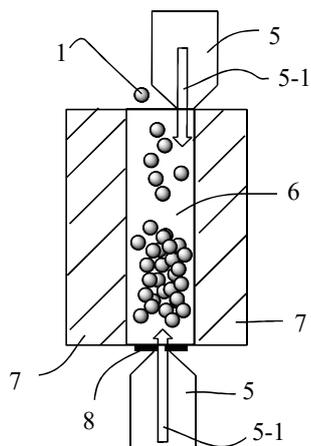


図 2 MFR 試験機のガス導入部の外観構成一部断面

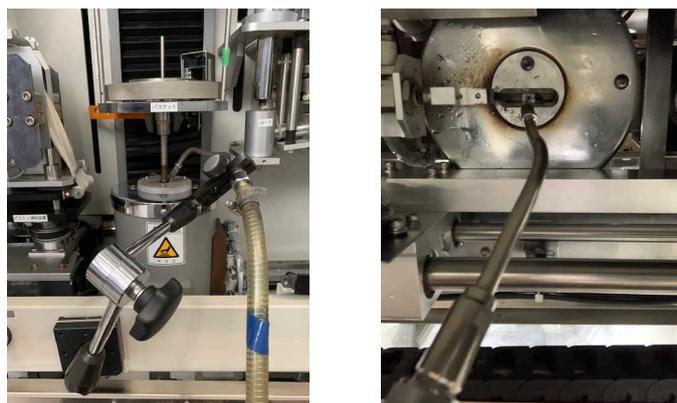


図 3 加熱炉内へのガス導入時の外観写真

2.4 MFR 値の測定

MFR 値は、東洋精機製作所製完全自動化システム 520 を用いて測定した。測定温度及び試験荷重はそれぞれの熱可塑性樹脂に適した温度及び荷重を選択した。試験に用いた樹脂量は約 5 g とした。加熱炉内の雰囲気は、窒素、空気及び空気のいずれか 1 種を選択した。酸素濃度は、窒素雰囲気で 1 vol% 程度、空気飽和下で 20 vol%、酸素雰囲気では 95 vol% と見積もった。加熱炉内での保持時間は、1 回目の MFR 値 (MFR1) の測定で 240 秒、2 回目の MFR 値 (MFR2) の測定で 330 秒とし、この MFR1 と MFR2 の違いにより炉内での保持時間の差である 90 秒間での劣化の有無を評価した。

3 結果

3.1 空気飽和化での MFR 値

従来の MFR 試験機において、炉内温度 190℃、空気飽和化で MFR 値を測定した。3 種類の PP の測定値として MFR1 と MFR2 とを比較すると、MFR1 より MFR2 が 10 % 程度大きな値となった。MFR 値と熱可塑性樹脂の分子量分布とは、負の相関を示す⁴⁾。群馬県立産業技術センターでは、今まで約 1000 回の MFR 測定を行ってきたが、この MFR1<MFR2 となる傾向は、他の多くの熱可塑性高分子材料においても認められた。加熱炉内容積から算出されるこの炉内に存在する酸素量は、 1.8×10^{-4} mol であり、ポリエチレンについて報告されている 150℃での吸収酸素量は約 2.0×10^{-4} mol/5g であることから⁵⁾、この炉内には高分子材料が加熱酸化するのに十分な酸素が存在することが確認できた。これらのことから、従来の MFR 試験機すなわち空気飽和下の試験機では、MFR 測定時の加熱炉内で熱可塑性樹脂の熱酸化や劣化が生じていることが示唆された。

3.2 窒素雰囲気下での MFR 測定

空気飽和下での MFR 値の測定で熱可塑性樹脂の MFR 装置内での熱酸化及び劣化反応が生じていることが示唆された。高分子材料の熱劣化の初期反応は、熱酸化反応であることから⁵⁾、この劣化を防ぐため、MFR 装置の炉内に不活性ガスである窒素を導入する機構を設け、熱可塑性樹脂の MFR 値を測定した。なお、この不活性ガス導入機構は、検討した結果、加熱炉下のオリフィス部から導入する構造にしたとき、雰囲気ガスの置換効果が最も高いことを確認した。置換用のガスの導入は、測定時の工程として溶融した熱可塑性樹脂を押し出すピストンの加熱工程と熱可塑性樹脂の導入工程と同時に導入すると、従来の試験機の駆動機構などを邪魔することなく実施できた。

PP 樹脂及び ABS 樹脂を測定対象として窒素雰囲気下及び空気飽和下での MFR 値の測定を行った。更に、より高い酸素濃度条件で測定するため、窒素の代わりに酸素を導入した実験も同様に実施した。この結果の一覧を表 2 に示す。表 2 に示した酸素濃度毎の MFR 値の

棒グラフを図 4 に、酸素濃度に対する MFR 値を図 5 にそれぞれ示す。

表 2 酸素濃度毎の MFR 値

高分子材料	ポリプロピレン		ABS	
	MFR1	MFR2	MFR1	MFR2
酸素濃度 vol%				
1	5.92	5.91	4.03	4.09
20	6.36	6.39	4.09	4.48
95	6.47	6.41	4.87	5.12

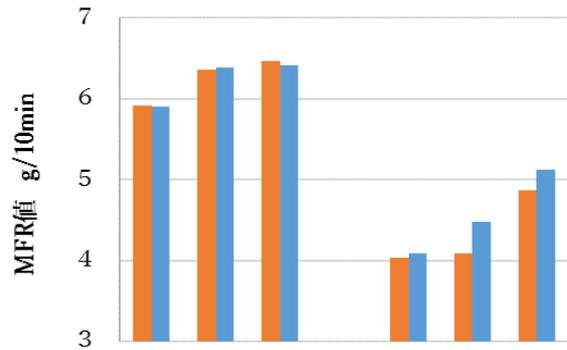


図 4 酸素濃度毎に測定した MFR 値

左 3 列) PP 樹脂 右 3 列) ABS 樹脂

各棒グラフ左側は MFR1 を右側は MFR をそれぞれ示す

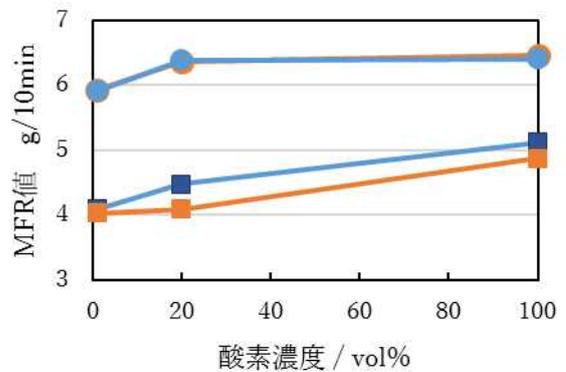


図 5 酸素濃度に対する MFR 値

○: PP 樹脂、□: ABS 樹脂

この PP 樹脂では、どの雰囲気下でも MFR1 と MFR2 とでは大きな差は認められなかった。MFR1 のみ比較した場合、空気飽和下に比べ窒素雰囲気下では、MFR 値は約 7% 低下した。酸素雰囲気下では、空気飽和化の MFR 値と大きな違いは認められなかった。これらの結果から、窒素雰囲気下では、PP 樹脂の熱酸化とこれに伴う劣化反応を低減できたことが示唆された、また、前述したようにこの試験機では、その加熱炉内にオ

レフィン系樹脂が吸収する酸素量の上限に近い酸素が存在している。このため、酸素を任意に増やしたとしてもこの PP 樹脂に吸収される酸素の効果は限定的になったと考えた。

一方、ABS 樹脂では、MFR1 と MFR2 とを比較すると、窒素雰囲気下で 1.5 %、空気飽和下で 9.5 %、酸素雰囲気下で 5.1 %となり、いずれの条件でも増加した。窒素雰囲気下での MFR1 と MFR2 の変化率は空気飽和下や酸素雰囲気下と比較した場合低くなっていることから、窒素雰囲気下での MFR 値の測定は、炉内で発生する MFR 測定時の劣化反応を低減していることが確認できた。各条件で MFR1 のみを比較した場合、窒素雰囲気下と空気飽和下とはほぼ一定の値だが酸素雰囲気下では約 20 %増加した。炉内の酸素濃度の増加は、ABS 樹脂を炉内に導入した後の加熱工程において、高分子材料の劣化に強く影響を与えると考えられた。

3. 3 特許出願

本研究で開発した雰囲気制御型 MFR 試験機について、特許庁の HP 等を活用し検索した結果、新規性が認められた。このため、本研究の一部を含む発明を特許として出願した（特願 2019-184286）。

4 まとめ

雰囲気制御型 MFR 試験機を開発した。

この試験機では、従来の試験機では測定し得なかった、高分子材料の熱酸化及び熱劣化反応を低減した MF 値の測定が可能となった。

文 献

- 1) 田島ら、群馬県立産業技術センター研究報告、33 (2012)
- 2) 特許第 6089244 号
- 3) 特許第 6232598 号
- 4) 安永茂樹、プラスチック、11, 82-87, 2012
- 5) 大澤善次郎、高分子の劣化と安定性