

射出成形品の強度および寿命の予測に関する研究 —プラスチック再生材が製品寿命に及ぼす影響に関する研究— (第2報)

寺澤 章裕・阿部 治・山田 博之・尾形 正岐・長田 和真

Study on Estimation of Strength and Life Time of Injection Molding Parts

-Study on Effect for Life Time of Injection Molding Parts with Reused Plastics-(2nd Report)

Akihiro TERASAWA , Osamu ABE , Hiroyuki YAMADA , Masaki OGATA and Kazuma OSADA

要 約

プラスチック射出成形では、製品部以外にスプルー等が成形される。これらスプルー等は、粉碎された後、再生材として新品のペレットと混合されて、再利用されることがある。しかし、再生材を使用した製品の物性や寿命評価については研究例が少ない。そこで、本研究では、ABS 樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂それぞれに、再生材を混合した試験片を作製して屋外暴露試験を実施し、各種物性値の経時変化から再生材の寿命への影響について評価を行った。その結果、色味やポリエチレンの最大荷重時の伸び量等のように再生材の影響が出現する評価項目と、試験片表面のナノインデンタによる押し込み硬さ等のように、再生材の影響が出現しにくい評価項目がある点が明らかとなった。また、暴露試験において再生材の影響が出現しやすい評価項目においては、成形直後においても再生材の影響と考えられる物性値の差が現れる傾向が確認できたため、成形直後の再生材の使用による物性値の変化と、再生材を使用していない製品における劣化曲線とを利用して、再生材の寿命を検討する方法を提案した。

1. 緒 言

プラスチック射出成形加工は、熔融した樹脂材料を金型内へ射出して製品を成形することで、大量の製品を低コストで生産できる。そのため、製品一個あたりの利益は低く、製品価格に占める材料費の割合は高い傾向がある。金型から取り出された成形品は、製品部分の他に、樹脂材料を金型内の樹脂充填部に流すための流路である、スプルー・ランナー・ゲートも成形される。これらスプルー等は、ゲートカットされた後、材料費の抑制を目的に、それらの一部は粉碎され、新品のペレット材料（バージン材）と混合されて、再度成形加工に用いられることがある。このように一度成形された後に粉碎されて再利用される材料は再生材と呼ばれている。

再生材を使用する際は、成形品の性能が規定の値よりも低下しない範囲内で使用しなければならない。成形直後の製品の性能試験であれば比較的短時間に行えるが、寿命評価となると長期間の試験が必要となる。また、バージン材のみで成形した製品の寿命評価については、研究も行なわれ、試験データも存在することが多いが、再生材を使用した製品の寿命評価についての研究例はほとんど報告されていない。

そこで、本研究では、プラスチック再生材を利用した製品に対して、長期間の暴露試験等を実施しなくとも、成形直後に実施可能な試験の結果や、既に寿命試験等が実施されているバージン材 100%で成形した成形品の劣化曲線等との比較から製品寿命の概算を行うことを目的とした。

昨年度は ABS 汎用グレード、ABS 耐光（耐候）グレード、高密度ポリエチレン（HDPE）に対して再生材を混合した試験片を作製し、暴露試験を行い、色味の経時変化等を測定した。今年度は、上記樹脂材料に加えてポリカーボネート（PC）に対しても再生材を混合した試験片を作製し、屋外暴露試験を行い、色味の測定、ナノインデンタによる押し込み硬さ試験、材料試験（引張試験）、分子量測定を行い、再生材が製品の劣化（寿命）に及ぼす影響等について考察し、再生材を使用した製品についての寿命の概算方法を提案した。

2. 実験方法

2-1 試験材料

評価する樹脂材料として、ABS、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリカーボネート（PC）を選定した。

ABS は、樹脂中のブタジエン成分が熱により劣化する

ため¹⁾、再生材が製品寿命に影響を及ぼしやすいと考慮して選定した。HDPE は分子構造が単純な汎用樹脂であるため、劣化を評価する際に適していると考え選定した。

また、PC は光学部品等で広く用いられているため、劣化の影響が出現しやすい色味²⁾の評価が重要であると考え、評価材料に選定した。

ABS 樹脂は汎用グレードと耐光グレードを準備した。汎用グレードは、旭化成ケミカルズ(株)製のスタイラック ABS 191 を、耐光グレードは旭化成ケミカルズ(株)製のスタイラック FW130 を用いた。HDPE は旭化成ケミカルズ(株)製のサンテック J311 を、PC は旭化成ケミカルズ(株)製の WONDERLITE PC-115 を用いた。樹脂材料はすべて、着色されていないナチュラル状態の材料を用いた。

2-2 試験片の作製

図1に本研究で用いた試験片の形状を示す。試験片は、射出成形機（ファナック（株）製 ROBOSHOT α -30C）を用いて作製した。まず、新品のペレットでバージン材100%の試験片を成形した。次にこのバージン材100%の試験片を粉砕したものを再生材として、試験片にシめる再生材の重量割合が、25%、50%、100%のとなるように新品のペレットと混合して試験片を成形した。さらに再生材100%で成形した試験片を再度粉砕した材料のみを用いて成形した試験片（以下、「2回再生材」と記す）を成形した。表1に主な成形条件を示す。成形は再生材の混合割合によらずに同一条件で行った。また、ABS 樹脂は汎用グレード、耐光グレード共に同一条件で成形した。

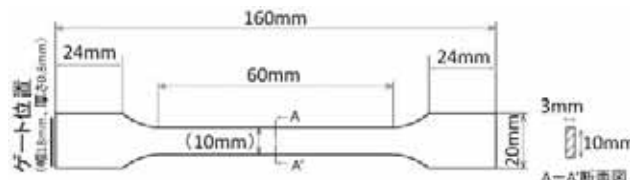


図1 成形品の形状と寸法

2-3 屋外暴露試験

成形した試験片で屋外暴露試験を実施した。図2に試験の概略写真を示す。JIS K7219 に従って架台を作製し、山梨県富士工業技術センター（東経 138° 48′、北緯 35° 29′、標高 778m）の敷地内で南向きに設置角度 30° で設置した。ABS、HDPE は平成 25 年 8 月 7 日から、PC は平成 26 年 4 月 21 日から屋外暴露試験を開始し、ABS、HDPE については約 1 年半、PC については約 1 年間の屋外暴露試験を行った。照射紫外線量は、(株)ティアンドデイ製データロガー「おんどとり TR-72Ui」を用いて記録した。その際、データロガーのセンサー部分は、紫外線の吸収が少ない材料である石英ガラスで作製した容器に入れて架台に設置した。

表1 主な成形条件

樹脂名	ABS	HDPE	PC
射出速度	35mm/sec	35mm/sec	35mm/sec
射出圧力	1100kg/cm ² (108MPa)	350kg/cm ² (34.3MPa)	1450kg/cm ² (142MPa)
保圧	500kg/cm ² (49.0MPa)	150kg/cm ² (14.7MPa)	700kg/cm ² (68.6MPa)
保圧時間	5 秒	5 秒	5 秒
冷却時間	20 秒	20 秒	20 秒
成形温度	220℃	220℃	290℃
金型温度	40℃	40℃	75℃
ペレットの乾燥時間	70℃ 3~5 時間	70℃ 3~5 時間	120℃ 約 5 時間

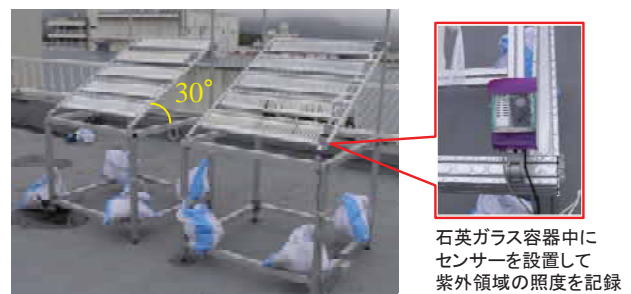


図2 屋外暴露試験の概略写真

2-4 色味の経時変化量の測定

2-4-1 測色計による測定（ABS，HDPE）

プラスチック製品の外観不良において、色味の違いが問題となることがある。そこで、暴露による試験片の色味の経時変化に再生材が及ぼす影響を調べることを目的に、ABS と HDPE について測色計（日本電色工業(株)製 SD6000）で試験片表面の色味を暴露期間ごとに測定した。測色計による測定には、SCI 方式と SCE 方式の 2 通りの測定方法があるが、試験片表面の正反射光及び散乱光を評価する SCI 方式の方が、素材そのものの色の評価に適していると考えて SCI 方式を採用した。評価は $L^*a^*b^*$ 表色系で行い、暴露時間の経過ごとに L^* （明度）、 a^* （+：赤方向，-：緑方向）、 b^* （+：黄方向，-：青方向）を測定して、暴露試験前のバージン材 100%の試験片との差（ ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* ）を求めた。なお、半透明である HDPE 樹脂は、測定面と反対の面に白色の紙を密着させて測定した。

2-4-2 分光光度計による測定（PC）

光学的な用途に多く用いられる PC については、劣化によって変色し、光の波長ごとの吸収率に変化が生じると、

製品寿命に大きな影響を及ぼす。そこで、PC については、暴露試験によって生じる試験片の吸収波長域の経時変化に、再生材が及ぼす影響について評価することを目的に、波長ごとの透過率を分光光度計（(株)島津製作所製、SolidSpec-3700）により測定した。暴露試料は表面に付着した汚れを除去するために流水で十分に洗浄した後、入射光が暴露面の裏面から進入するように装置内に配置して測定を行った。透過率の測定は暴露開始からおよそ1か月1回とし、1年間測定を行うことで暴露時間の経過による透過率の変化を調査した。

2-5 ナノインデンタによる押し込み硬さ測定

暴露による紫外線等の影響は試験片表面ほど影響を受けやすい。そこで、試験片表面近傍の硬さを深さごとに比較することで、再生材の影響を評価しようと試み、ナノインデンタ（アジレントテクノロジー製 G200）による押し込み硬さ測定を実施した。ナノインデンタは圧子により試験片表面に微小な荷重を加え、これにより生じるくぼみ深さからその面積を算出して硬さを求めることができるため、試験力の調整により、深さごとの押し込み硬さを求める事ができる。本研究においては、ABS 樹脂汎用グレード、HDPE、PC について、未暴露の試験片及び1年間屋外暴露した試験片で測定を実施した。表2に主な試験条件を示す。

2-6 強度評価方法

プラスチック製品の寿命においては、強度の低下が問題となることが多い。そこで、強度について再生材の影響を評価することを目的に、材料試験（引張試験）を実施し、荷重値と伸び量との関係性を評価した。試験機は、精密万能試験機（(株)島津製作所製オートグラフ AG-50kNIS）を用いた。試験片の両端の幅広部をクランプし、引張速度は2mm/min に設定して、室温（約20℃）で試験を行った。ABS と PE については、暴露開始から約1年6ヶ月までの試験片を、PC については暴露開始から約1年までの試験片について試験を実施して、暴露期間の経過による強度の変化について再生材の影響を評価した。

2-7 分子量測定

紫外線等が影響する分子量の低下について、再生材の影響を評価するため、GPC 法による分子量測定を実施した。試験は、ABS 汎用グレード及びPC について、バージン材と2回再生材で行った。バージン材については暴露前後の試験片の表面付近と内部を、2回再生材については、暴露前後の試験片の表面付近と、暴露後の試験片の内部を削り取り、これらを移動相であるテトラヒドロフラン（THF）に溶解させて測定を実施した。測定はジャスコエンジニアリング(株)に委託して行った。なお、ABS のブタジエン成分は THF に溶解しないため、暴露前後の試験

片について FT-IR 測定を行い、屋外暴露によるブタジエン成分の変化についても考察を行った。

表2 ナノインデンタの主な測定条件

試験片	ABS（汎用グレード）、PE、PC
再生材混合割合	0%[バージン材 100%]
	再生材 100% 再生 2 回材 100%
暴露期間	未暴露、1 年
最大荷重	ABS:1,3,5,10,25,50,100 mN
	PE:1,3,5,10,20mN
	PC:1,3,5,10,25,50,100,200,400mN
荷重印加時間	15 秒
最大荷重保持時間	10 秒
許容ドリフト速度	5nm/s
ポアソン比	0.35
除荷割合	90%
圧子	Berkovich 型圧子

3. 結果および考察

3-1 屋外暴露試験による色味の経時変化

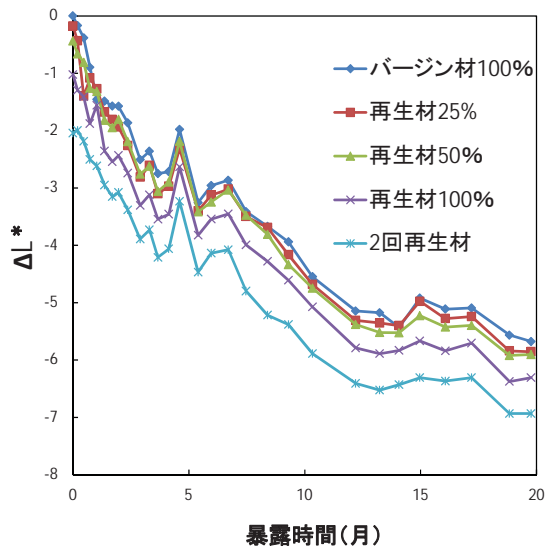
3-1-1 測色計による測定結果（ABS、PE）

図3、図4及び図5にABS及びPEの屋外暴露試験片の色差測定結果を示す。図の横軸は暴露開始時からの経過時間（単位：月）を示し、縦軸は、暴露前のバージン材100%（再生材0%）の試験片の色味を基準とし、その基準との差（ ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* ）を暴露時間ごとに計測した値を示している。

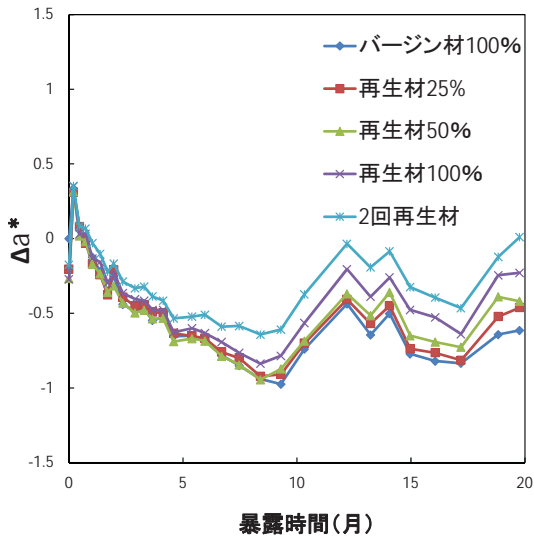
暴露時間の経過による色味の変化は、屋外暴露開始直後に、一部の色差で変動が大きい傾向を示すが、暴露試験開始から数週間経過してからは、緩やかに推移していく傾向が見られた。また、いずれの樹脂材料においても、再生材を混合したことによって、成形直後からバージン材100%の成形品との間に色差が生じた。その後の屋外暴露における色差の変化量は再生材の混合割合によらずに同程度であった。言い換えると、成形直後のバージン材100%の成形品と再生材を混合した成形品との間に生じていた相対的な色差が、暴露によっても保たれながら色味が変化していく傾向が確認できた。

3-1-2 分光光度計による測定結果（PC）

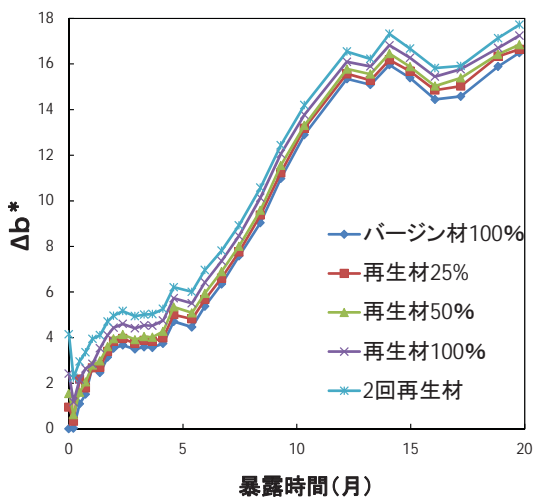
図6に、暴露試験開始前の試験片の波長に対する透過率を、図7に約1年間屋外暴露試験を実施した試験片の波長に対する透過率を示す。また、波長ごとに吸収率の経時変化を調査するために、青(472nm)、緑(532nm)、黄(580nm)、赤(684nm)それぞれの波長の透過率を暴露期間ごとに記し



(a)ABS 汎用グレードにおける ΔL^*

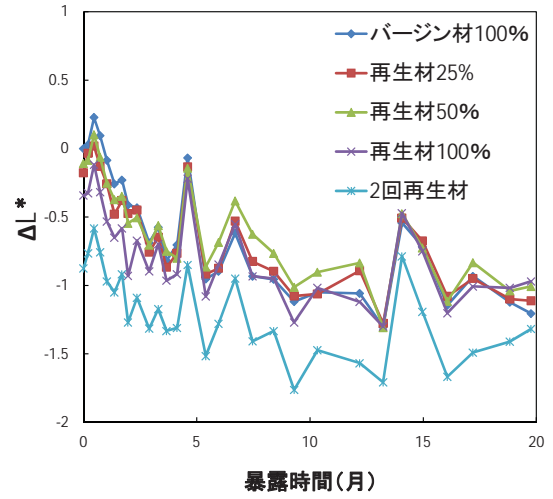


(b) ABS 汎用グレードにおける Δa^*

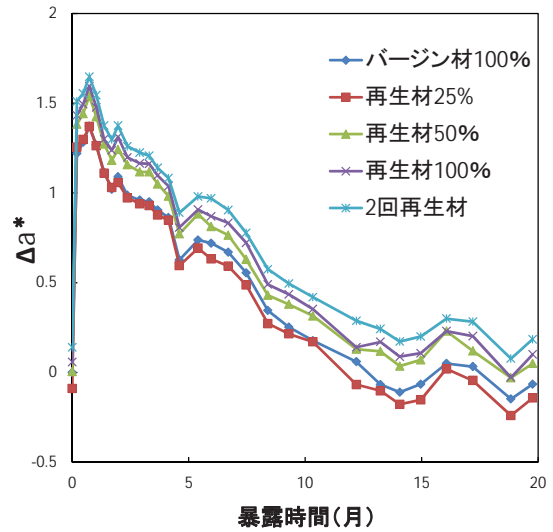


(c) ABS 汎用グレードにおける Δb^*

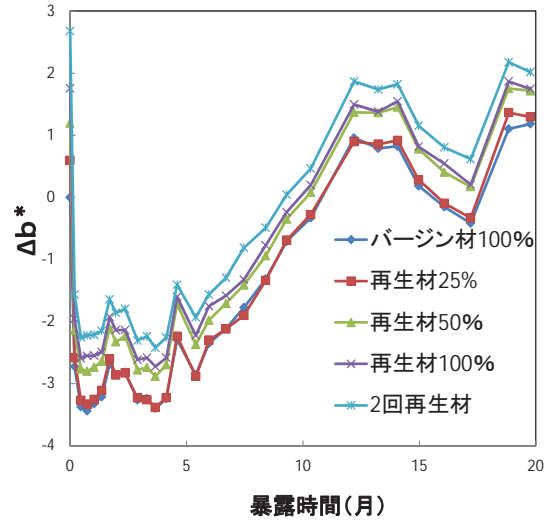
図 3 屋外暴露試験片色差測定結果 (ABS 汎用グレード)



(a) ABS 耐光グレードにおける ΔL^*

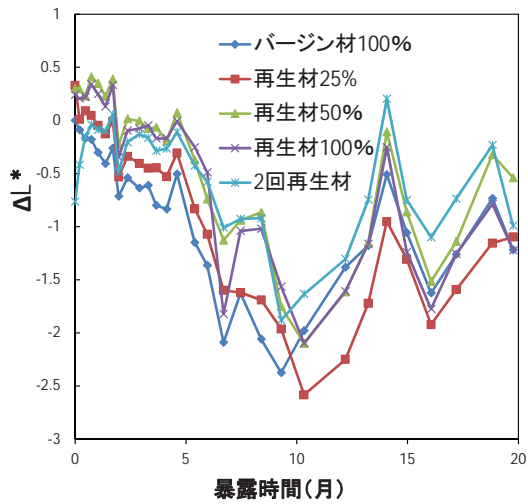


(b) ABS 耐光グレードにおける Δa^*

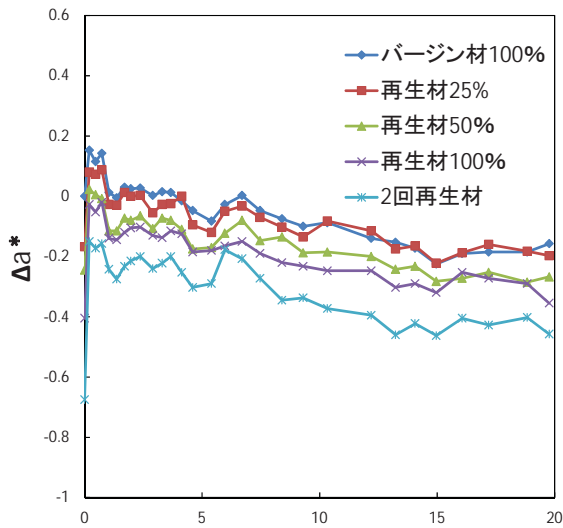


(c) ABS 耐光グレードにおける Δb^*

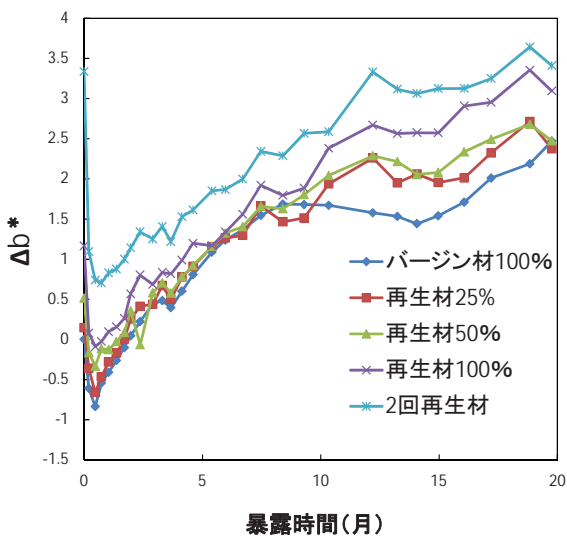
図 4 屋外暴露試験片色差測定結果 (ABS 汎用グレード)



(a) HDPE における ΔL^*



(b) HDPE における Δa^*



(c) HDPE における Δb^*

図5 屋外暴露試験片色差測定結果 (HDPE)

た結果を図8から図11に示す。

図6と図7の比較から、いずれの試験片も屋外暴露試験による劣化によって、光の透過率が減少したことが確認できる。また、その減少率は可視光の領域で目立っていた。

図8から図11に示す波長ごとの透過率の変化は、いずれの波長においても緩やかに減少していくことが確認できる。この減少割合は青色の波長で特に大きい。色立体では青色の反対側に黄色が位置しており、青色の波長域の透過率の減少により相対的に黄色の波長域の透過割合が増加した結果試験片が黄色に変色したことが分かる。

各波長についての再生材の影響は、ABS、PEの色差の変化と同様に、いずれの波長においても、成形直後より再生材の影響が生じていた。また、暴露期間の経過にともなって僅かにその差が増加する傾向が見られた。

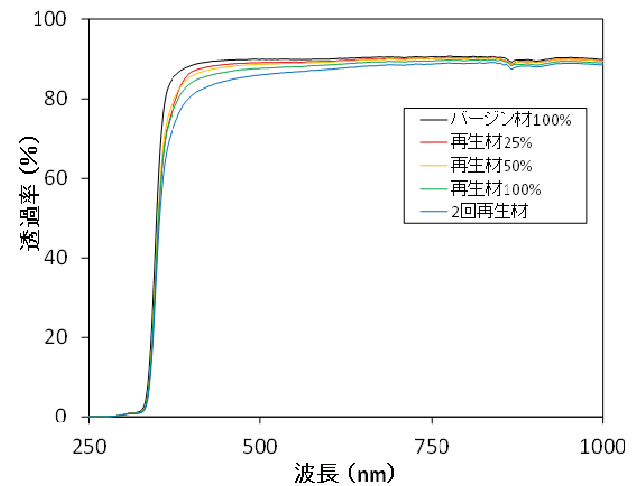


図6 暴露試験前のPC透過率

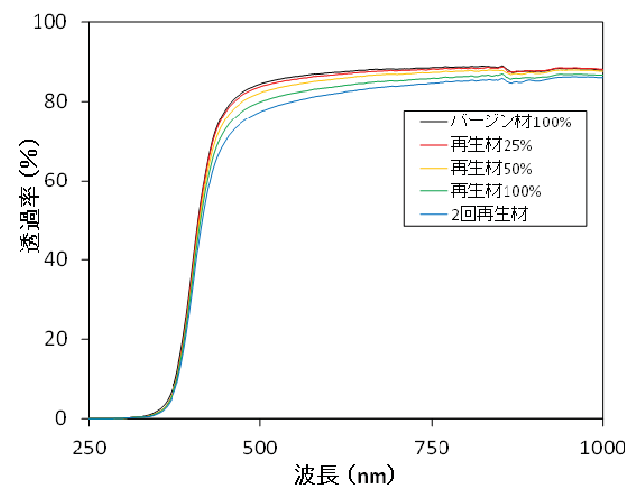


図7 1年間暴露試験後のPC透過率

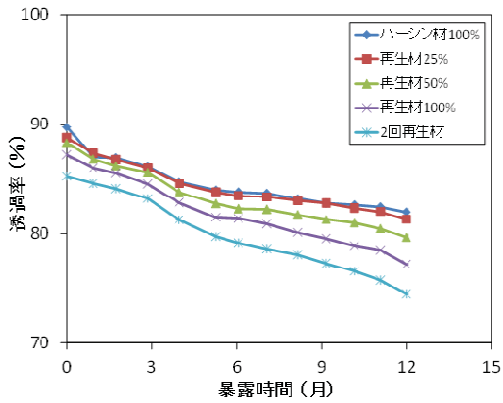


図 8 青色波長 (472nm) の透過率の経時変化

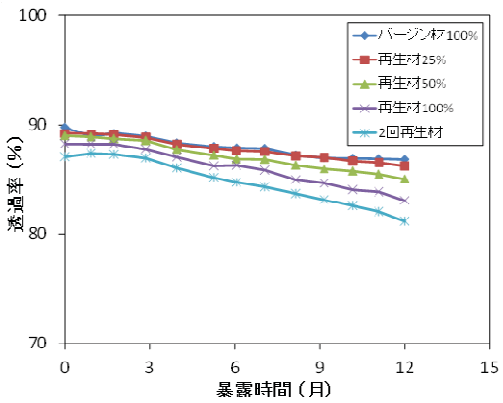


図 9 黄色波長 (580nm) の透過率の経時変化

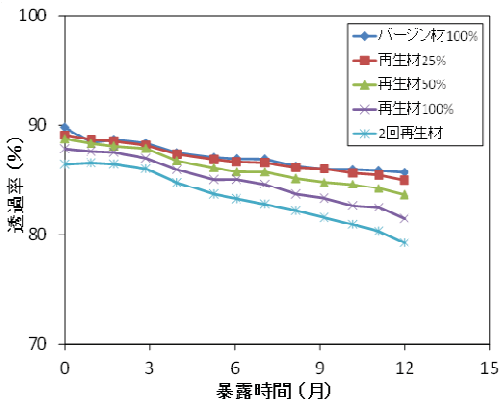


図 10 緑色波長 (532nm) の透過率の経時変化

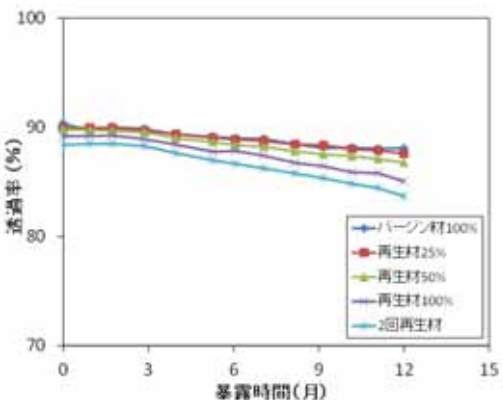
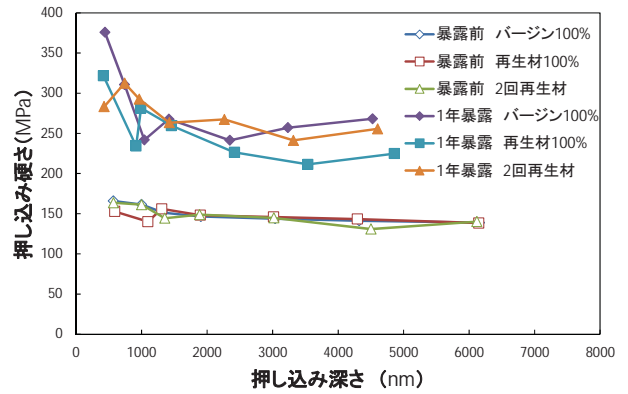


図 11 赤色波長 (684nm) の透過率の経時変化

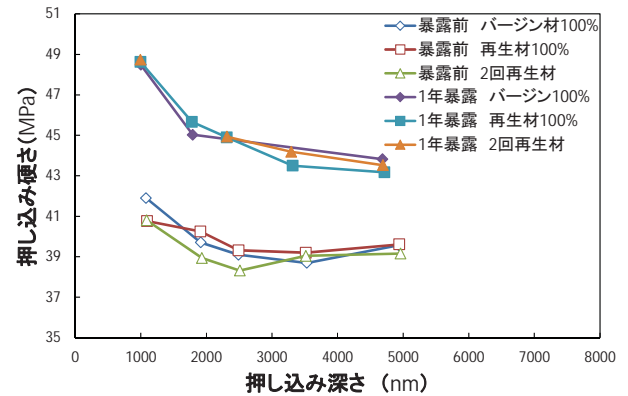
3-2 ナノインデンタによる押し込み硬さ測定結果

図 12 に、屋外暴露試験 (1 年間) 前後の試験片について、ナノインデンタによる押し込み硬さ測定の結果を示す。図の横軸は押し込み深さを、縦軸は押し込み硬さを示している。

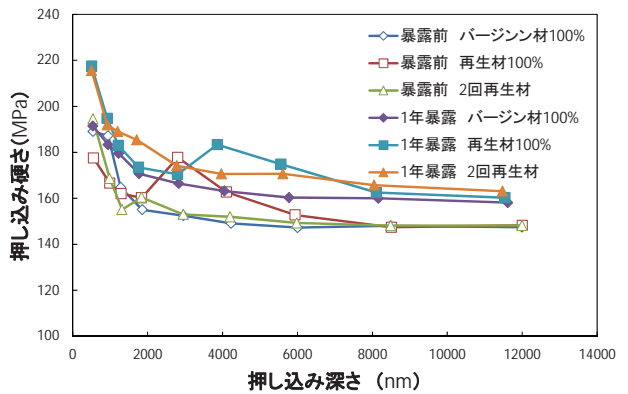
いずれの樹脂材料においても、屋外暴露試験によって試験片表面が硬化した。また、その割合は表面に近いほど大きい割合で硬化していたが、再生材使用の有無による大きな差異は確認できなかった。



(a) ABS 汎用グレード



(b) HDPE



(c) PC

図 12 ナノインデンタによる押し込み硬さ測定結果

3-3 強度試験による評価

図13から図16にそれぞれの材料で実施した引張試験の結果を示す。本試験で使用したプラスチック材料の引張試験の破断は、暴露試験前では、延性破壊をする傾向にあるのに対して、一定期間暴露試験を行った後は脆性破壊をする傾向があった。そこで、実用上重要となる最大荷重値と、最大荷重値を示した時点での試験片の伸び量（最大荷重時の伸び）について暴露期間ごとに評価を行った。

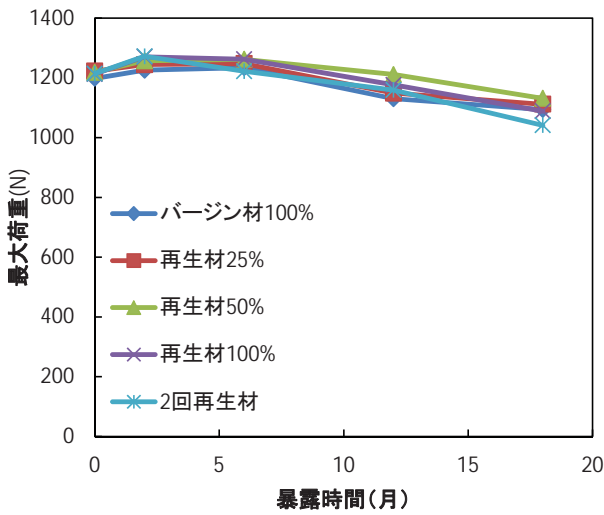
ABS汎用グレードは、約1年6ヶ月の屋外暴露試験では、最大荷重値及び最大荷重時の伸び量に大きな変化は見られず、また、再生材の影響についても確認できる程の差異は生じていなかった。

ABS耐光グレードは、再生材による影響は確認できなかったが、暴露期間の経過に伴って、最大荷重値及び最大

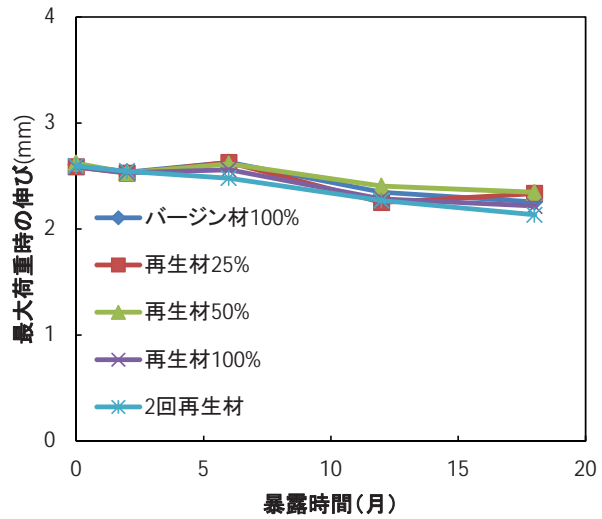
荷重時の伸び量が緩やかに減少した。

HDPEでは、およそ1年6ヶ月の屋外暴露試験においては最大荷重値について暴露試験に起因する大きな変化はなく、また、再生材の影響も確認できなかった。一方、最大荷重時の伸び量は暴露前の試験片においても再生材の影響と思われる低下が見られた。さらに、6ヶ月以上屋外暴露を行うと、その値は急激に減少し、バージン材の試験片と再生材を使用した試験片との差も増加した。

PCにおいては、6ヶ月から1年間の屋外暴露によって最大荷重値及び最大荷重値での伸び量が急激に減少することが確認できた。これは、強度が急激に落ちる前は延性破壊であったのに対して、強度が低下した後は脆性破壊が起きたためである。なお、PCの引張試験では再生材使用の有無による差異は確認できなかった。

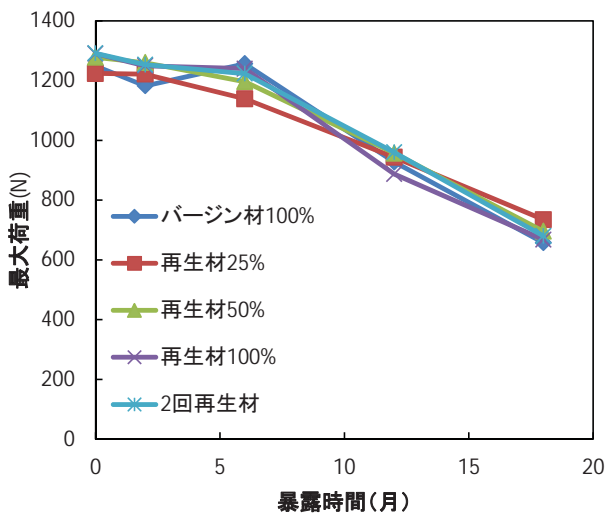


(a) 最大荷重値

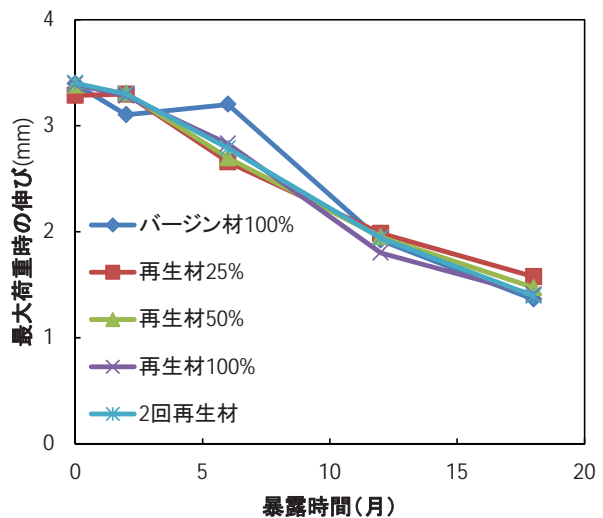


(b) 最大荷重時の伸び

図13 ABS汎用グレード引張試験結果

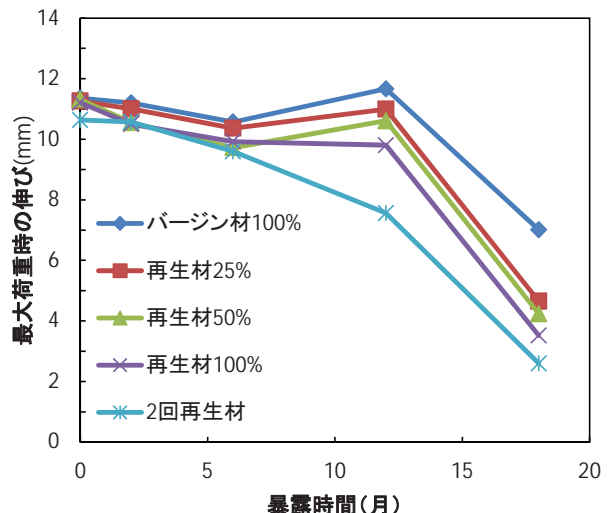
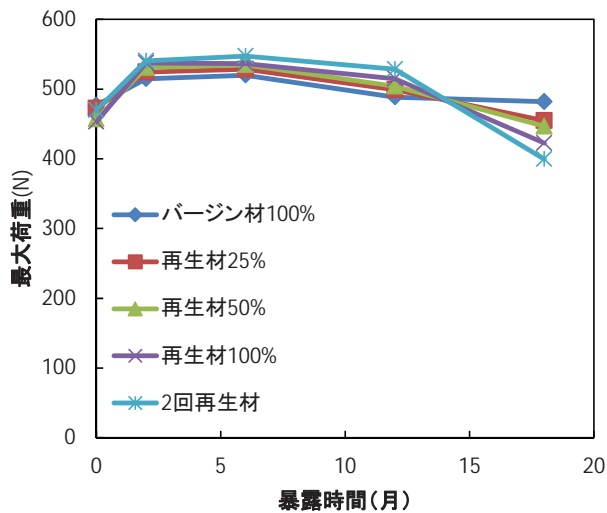


(a) 最大荷重値



(b) 最大荷重時の伸び

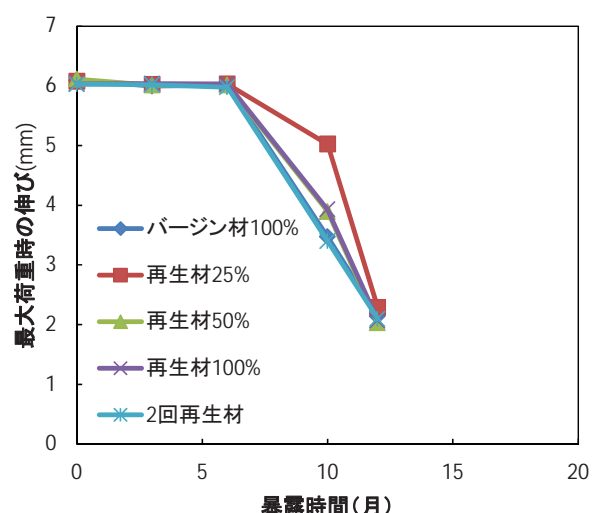
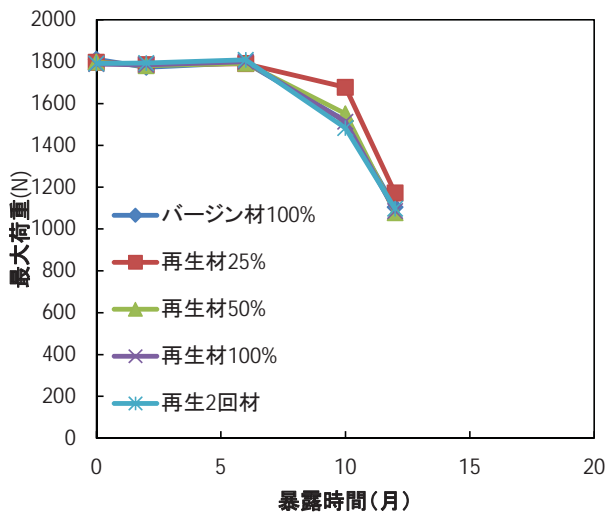
図14 ABS耐光グレード引張試験結果



(a) 最大荷重値

(b) 最大荷重時の伸び

図 15 HDPE 引張試験結果



(a) 最大荷重値

(b) 最大荷重時の伸び

図 16 PC 引張試験結果

3-4 分子量測定結果

表 3 に ABS 汎用グレードの分子量測定結果を、表 4 に PC の分子量測定結果を示す。評価は、低分子量の成分の評価指標となる数平均分子量 (Mn)、物性に影響を与えやすい重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布の広がりを示す Q 値 (Mw/Mn) を用いた。

暴露試験前の試験片表面の Mn は、PC、ABS 汎用グレード共に 2 回再生材の方がバージン材よりも大きな値を示した。これは、成形時に低分子量の成分がガスとして放出されたため、成形回数が多い 2 回再生材の方が大きい値を示したのではないと思われる。また、暴露試験後の ABS 汎用グレード、PC いずれにおいても 2 回再生材の方が、表面付近の分子量 (Mn) が低下していることから、再生材の方が紫外線等による影響を大きく受けていること

が推測できる。

PCについては、物性に影響を与えやすいMwが暴露試験後の試験片の表面・内部共に低下していることが確認できた。この点から3-3において述べたPCの強度低下の原因が分子量の低下にあると予測できる。

なお、THF に溶解しない ABS 汎用グレードのブタジエン成分は分子量測定結果には反映されていない。そこで、FT-IR で評価を行ったところ、ブタジエン成分に起因する C=C 結合の吸収ピーク (966cm⁻¹ 付近) が、試験片内部では暴露前後を通して確認できたのに対して、表面付近のピークは暴露によって消滅していた。3-2 のナノインデンタによる押し込み硬さが、ABS 汎用グレードの暴露試験片表面において特に大きく上昇しているのはこのためであると考えられる。

表3 ABS汎用グレードの分子量測定結果

暴露期間	再生材割合	測定箇所	Mn	Mw	Mw/Mn
未暴露	0% (バージン材100%)	表面	7420	110354	14.87
未暴露	0% (バージン材100%)	内部	9181	110896	12.08
未暴露	2回再生材	表面	8179	109422	13.38
約18ヶ月	0% (バージン材100%)	表面	6794	129202	19.02
約18ヶ月	0% (バージン材100%)	内部	7944	112782	14.20
約18ヶ月	2回再生材	表面	5422	112315	20.71
約18ヶ月	2回再生材	内部	8271	111676	13.50

表4 PCの分子量測定結果

暴露期間	再生材割合	測定箇所	Mn	Mw	Mw/Mn
未暴露	0% (バージン材100%)	表面	10553	49265	4.67
未暴露	0% (バージン材100%)	内部	14325	49928	3.49
未暴露	2回再生材	表面	13432	48313	3.60
約10ヶ月	0% (バージン材100%)	表面	10746	40540	3.77
約10ヶ月	0% (バージン材100%)	内部	14093	47627	3.38
約10ヶ月	2回再生材	表面	9995	37051	3.71
約10ヶ月	2回再生材	内部	10128	45336	4.48

3-5 寿命予測

今回の実験においては再生材の影響が確認された測定項目と、確認されなかった測定項目があった。再生材の影響が確認された色味とHDPEの最大荷重値での伸び量は、成形直後より再生材の影響が確認されていた点で共通していた。しかし、色味は、成形直後に生じていた色差を保ちながら推移していく傾向があったのに対して、HDPEの最大荷重時の伸び量は暴露時間が6ヶ月から1年経過すると、バージン材の試験片と再生材を使用した試験片との差が拡大した。これは、色差の経時変化量は緩やかであったのに対して、HDPEの最大荷重時の伸び量は6ヶ月から1年程度の屋外暴露によって急激に減少する傾向があったため、初期にバージン材に対する物性の差が生じていると、物性値が急激に減少する時期が早められ、その結果、差が拡大したと考えられる。

これらの点から再生材を使用した成形品の寿命予測においては、まず成形直後の製品における再生材の影響をバージン材で成形した製品と比較を行い、物性値について差が生じているか否かを検討すべきである。さらに、バージン材における劣化曲線を参照して、一定期間の暴露によっ

て急激な劣化が起こる物性であるか否かを確認する必要がある。これらの点を考慮して再生材を使用する際の寿命評価についてまとめると以下の点に留意すべきである。

- (1) バージン材の成形品と再生材を使用した成形品で、成形直後の物性に差が生じていない場合には、再生材を使用した成形品においてもバージン材の成形品の劣化曲線に類似した傾向を示す可能性が高い。
- (2) バージン材の成形品と再生材を使用した成形品で、成形直後の物性に差が生じている場合、
 - ① バージン材の劣化曲線が緩やかに変化する場合には、再生材を使用した成形品においても成形直後のバージン材との物性値の差を保ちながら劣化していく傾向が見られる。
 - ② バージン材の劣化曲線に、物性値が急激に変化する時期がある場合には、成形直後に生じていた物性の差により、劣化時期が早められ、バージン材を使用した製品と再生材を使用した製品との物性の差が、劣化に伴って拡大する場合がある。

4. 結言

ABS汎用グレード・ABS耐光グレード・HDPE・PCに対して再生材の混合割合を変えた試験片を作製し、屋外暴露試験を実施した。これらの試験片に対して各種物性値の経時変化を評価して再生材が製品寿命に及ぼす影響を調査した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 屋外暴露試験での色味の変化では、再生材を混合したことによって、バージン材100%の成形品と成形直後から色差が生じた。その後、暴露時間の経過と共に色味が変化した。一定期間経過後、再生材が混合された成形品とバージン材100%の成形品との色差は、暴露試験前に生じていた色差を同程度に保って推移する傾向があった。
- (2) ナノインデンタによる押し込み硬さ測定の結果、屋外暴露による表面付近の硬化を確認することができたが、再生材による影響は確認できなかった。
- (3) 引張試験では、HDPEの最大荷重時の伸び量が、一定期間の暴露試験を行うと急激に減少した。これは、成形直後に生じた再生材による物性の低下に起因して劣化が促進されたと考えられる。
- (4) ABS汎用グレードとPCの分子量測定の結果、試験片表面の劣化による数平均分子量(Mn)の低下を確認することができた。また、引張試験において強度が減少したPCでは重量平均分子量(Mw)も減少していた。

以上の結果から、再生材を使用した製品の寿命を概算する際には、成形直後の再生材の影響と、バージン材の成形

品における劣化曲線の特徴に留意して行う必要があると考えられる。

参考文献

- 1)大武義人：ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策，
日刊工業新聞社，P.48 (2005)
- 2)安永茂樹：プラスチックスエージ， Vol.52, No.9,
P.123(2006)