

機関番号：13301  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20550184  
 研究課題名（和文） 回転成形による傾斜構造と粒子分散構造を有するプラスチック材料の開発  
 研究課題名（英文） Structure and physical properties of the polyolefin materials Produced by rotomoldings  
 研究代表者  
 新田 晃平（Nitta Koh-hei）  
 金沢大学・自然システム学系・教授  
 研究者番号：70260560

## 研究成果の概要（和文）：

本研究では、近年の消費傾向である多品種小ロットの生産に適した生計方法である回転成形法を用いて、粉体の流動性や付着性を制御することで、厚み方向の層構造が異なる成形体を得ることを試み、さらに成形体の力学特性を層構造に基づき解析した。その結果、以下のことが明らかになった。

結晶性高分子の場合、付着開始温度は材料中の結晶の融点とほぼ一致した。

付着性の異なる2種の粉体を用い、その成形条件を選択することで、厚さ方向に異なる層構造を有する成形体を得ることができた。層構造を制御することで、同一組成でありながら幅広く固さや変形挙動の異なる材料を作製することができた。異なる層構造を持つ試料のヤング率は、高柳モデルを元に構築した力学モデルで記述できた。

## 研究成果の概要（英文）：

A uniaxial roto-molding system with a glass mold allows direct observation of the rolling motion of sample particles during molding. The apparatus is used to investigate the adherence behavior of EMMA and LLDPE powders *in situ* during molding. Direct observation of the rolling motion and adhesion process of molding powders *in situ* during rotational molding showed that the adhesion starting temperature of semi-crystalline polymer powders corresponds to the melting temperature of the materials. Differently layered structures from the mold contact side to the molding interior or “air” side can be constructed by controlling the order of the introduction of the powder into the mold and by the adhesion temperature, even for blended samples with the same components. The tensile properties of the blend products were strongly affected by the layered structure. The experimental values of Young’s modulus were quite in accordance with the theoretical values calculated using simple Takayanagi models.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：繊維材料・ポリオレフィン・熔融エレクトロスピンング

## 1. 研究開始当初の背景

近年注目され始めた新規成形法である回転成形は、粉体の流動性で均一に金型内面に付着させ、樹脂の低せん断速度での熔融流動でもって表面の均一性を高める成形法である。回転成形は、多様なデザインを有する大型の中空成形体を低コストで成形可能であり、同一規格品を大量生産するシステムから、多品種製品を小ロット単位で生産するシステムへの転換が求められる今後の日本に適している。

日本では回転成形を研究する大学はほとんどないが、目を世界に移せば、多くの大学で研究が行われ、教育カリキュラムを有している。特に21世紀になって、欧米やオセアニアだけでなく、アフリカ・中東・アジア・中南米など、これまでプラスチックの研究や教育が遅れていた地域でも大学ですら研究活動が始まっている。本研究チームは、立ち遅れている日本における回転成形の草分け的な存在となり、国内外と強固なネットワークをいち早く組むことで、回転成形における一大研究拠点を形成する。

研究協力者五十嵐が、現地で調査研究してきたところ、McMasterなどカナダの大学では、回転成形に適する材料をレオロジーの視点から研究を行っており、米国のAkron, Ohio, 英国のQueens(Belfast), NZのAucklandなど多くの大学では、回転成形性そのものの研究を行ってきた。しかしながら回転成形を特徴付けるスローな成形で創生される特異な構造に着目し、その構造から発現する新規で有用な機能に着目した研究は全く行われていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、回転成形の性質を利用し、粉体の流動性や付着性の差を利用することで、他の成形法では作製困難な厚み方向に構造の異なる成形体を得、その力学挙動を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### 3.1 材料

住友化学社製エチレン-エチルメタクリレート共重合体（メタクリレート含有量30%）(EMMA)、および直鎖状低密度ポリエチレン（緑色に着色済み）(LLDPE)の粉体を材料として用いた。各粉体の粒径は、EMMAで200-500 $\mu$ m、LLDPEで50-300 $\mu$ mである。

### 3.2 一軸回転成形機

市販のエバポレータにオイルバスを組み合わせることで、オイル加熱型一軸回転成形機を組み立てた。なお、成形型には各種ガ

ラス製の試料瓶やビーカー等を用いることで、成形時の粉体の挙動を観察できるようにした。オイルバスは室温から220 $^{\circ}$ Cまで $\pm$ 2 $^{\circ}$ C以内で温度制御可能である。

### 3.3 回転成形

各粉体30gを直径15cmの円筒状のガラス瓶に投入し、回転成形機にセットした。毎分15回転で、室温から毎分3 $^{\circ}$ Cで200 $^{\circ}$ Cまで昇温させながら、各粉体単体の転動性や付着性、熔融から最終成形体を得るまでを観察した。

次に、各粉体15gを以下の条件で混合し成形した。

① 初めにEMMAのみを成形型に入れ、成形を行う。すべてのEMMAを付着させた後、LLDPEを投入し、更に成形を行う。室温より成形を開始し、毎分3 $^{\circ}$ Cで昇温した。また、EMMAのみが付着する90 $^{\circ}$ Cですべての粉体が付着するまで10分間等温に保った。

② 成形前にEMMAとLLDPEを十分混合したものを成形方に投入し、成形を行う。両材料の付着温度以上の200 $^{\circ}$ Cで成形を開始した。

③ 成形前にEMMAとLLDPEを十分混合したものを成形型に投入し、成形を行う。室温より成形を開始し、毎分3 $^{\circ}$ Cで昇温した。また、EMMAのみが付着する90 $^{\circ}$ Cですべての粉体が付着するまで10分間等温に保った。

### 3.4 成形体の物性評価

得られた成形体の円筒部分より、円周方向に幅3mmの短冊を切り出し、動的粘弾性測定を行った。測定周波数は10Hz、温度範囲は-150-140 $^{\circ}$ Cである。

## 4. 研究成果

### 4.1 単体の付着過程の観察結果

二種の粉体を成形する前に、EMMAとLLDPEそれぞれの粉体の付着過程および熔融過程を観察した。その結果、粉体の付着開始温度は、DSCで測定した融点やDMAで測定した軟化点とほぼ一致していることがわかった。このことは、粉体中の結晶の融解が粉体の付着性に大きく関与していることを示唆している。また、この知見は、未知の粉体であっても、その融点を測定することで、付着温度を推定できることを意味しており、実際の成形現場において、極めて重要な知見となる。

### 4.2 二種の粉体の成形

次に、付着開始温度の異なるEMMA、LLDPE二種の粉体を用い、その投入方法および成形温度プロファイルを制御することで、厚み方向に層構造が異なる成形体を得た。これらの成形体の断面を切り出し、光学顕微鏡で観察

した結果を図1-3に示す。

成形体の断面観察から、付着温度の異なる2種の粉体を逐次に成形する条件①の場合、明確な境界線を持つ二層構造が得られた。2種の粉体を事前混合したのち同時に付着させた条件②の場合、LLDPEが海相となるような海島構造を有する1層構造が観察された。さらに、2種の粉体を事前混合したのちEMMAの付着温度で保った条件③の場合、図3に示すように、成形体の外側(成形型側)にはEMMA相(白色部)が、また、内側(空気面)にはLLDPE相(黒色部)を有し、中間層はLLDPEが海相となるような海島構造を持つ三層構造が形成されることがわかった。

これらの構造を持つ試料の動的粘弾性測定の結果を図4に示す。 $-130^{\circ}\text{C}$ 近傍に見られるLLDPEの $\gamma$ 緩和および $-25^{\circ}\text{C}$ 近傍に見られるEMMAのガラス緩和のピーク位置が、各種層構造を有するブレンド系において単体とほぼ同じ位置に見られることから、いずれのブレンド系でもLLDPEとEMMAは分子混合していないことがわかる。

一般的にこのような非相溶系のブレンド試料の弾性率は、各単体要素の幾何学的な和で表されるとする高柳モデルでよく記述できることが知られている。本研究においても、これらのブレンド系の試料の粘弾性スペクトルを記述するモデルとして、高柳モデルに基づいた力学モデルを構築した。構築したモデルを図5に示す。黒と白の長方形はそれぞれEMMAとLLDPE相を示し、その大きさは、実測データから見積もった比率に基づき決定した。

例として最も複雑な3層構造のモデルおよびモデルの予測と実験結果の比較を図4に示す。この理論の予測値を実験値と比較すると、EMMAが熔融し流動し始める温度まで、 $E'$ 、 $E''$ 共にその理論値は実験値とほぼ一致した。また、他の層構造の試料についても、 $50^{\circ}\text{C}$ までは理論値と実験値はほぼ一致することがわかった。

さらに、得られた成形体からゲージ長10mm幅4mmのダンベル形状に打ち抜き、一軸引張試験を行った。得られた応力-ひずみ曲線を図6に示す。LLDPEとEMMAは典型的なプラスチック様、ゴム様の応力-ひずみ曲線を示している。両者を混合し成形した試料では、その層構造により、応力ひずみ曲線は大きく異なることがわかる。特に、応力レベルは、最も低い三層構造体と最も高井二層構造体で倍近くの差が有り、層構造を制御することで、同組成でも応力レベルを大きく変化させられることが明らかになった。また、一層構造、二層構造では、それぞれネックが発生し、伝播するネック伝播領域が観察された。

さらに、試料のヤング率の理論的な考察を行うために、先ほど構築した力学モデルをそ

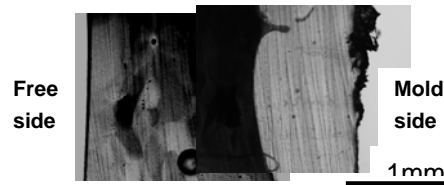


Figure 1. The POM picture of the cross-section of the EMMA/LLDPE blends rotomolded separately (Method I). The dark parts denote LLDPE and the white parts denote EMMA phases.

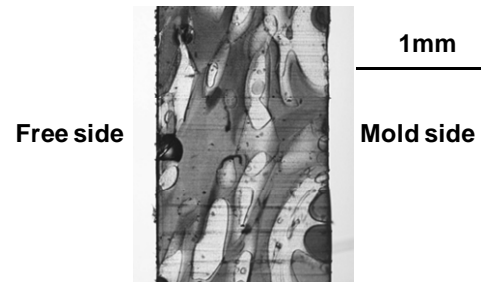


Figure 2. The POM picture of the cross-section of the EMMA/LLDPE samples roto-molded simultaneously at  $200^{\circ}\text{C}$  at which both powders can adhere (Method II).

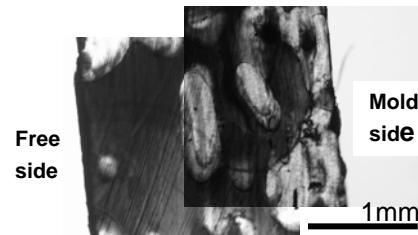


Figure 3. The POM picture of the cross-section of the EMMA/LLDPE samples roto-molded simultaneously at  $100^{\circ}\text{C}$  at which only EMMA powders can adhere (Method III).

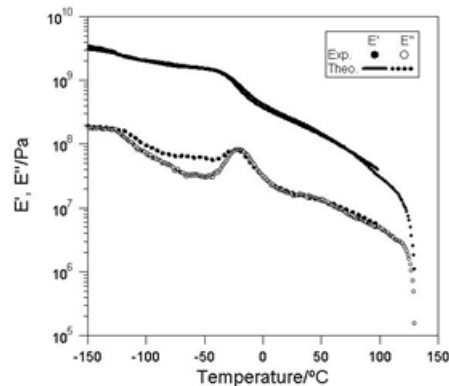


Figure 4 Comparison of experimental and theoretical mechanical spectra for EMMA/LLDPE blends.

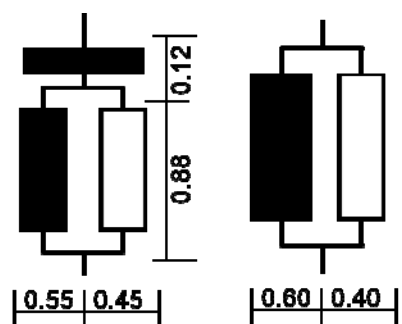
のまま成立するとし、各要素の弾性率は実測値の LLDPE 相が 290MPa、EMMA 相が 21MPa であると仮定した。力学モデルにより見積もった弾性率と実測値の比較を表 1 に示す。これら力学モデルと実測値は、おおむね誤差範囲で一致した。これらのことより、層構造を制御することで、同組成でもその弾性率を大きく変化させられ、かつ、その設計指針を得ることが出来た。

Table II Comparison on the Young's modulus ( $E$ ) experimentally estimated and predicted by Takayanagi model.

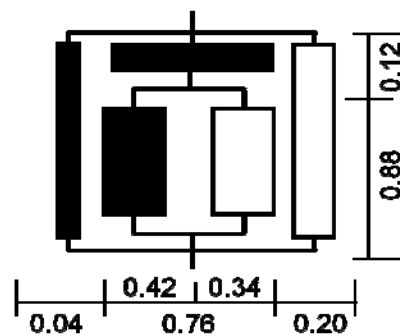
Layer Structure	$E(\text{exp.})/\text{MPa}$	$E(\text{theo.})/\text{MPa}$
Mono layer	175	175
Two layer	180	180
Three layer	130	148

以上のガラス型を用いた検討により、紛体の付着性を利用することで、厚み方向の層構造の異なる成形体を調製できることが分かった。さらに、成形体の力学特性は、層構造に基づいた高柳モデルを構築することで予測できることを示した。

さらに、金型を用いた一軸回転成形機における検討においても、同等の成果が得られており、紛体の付着性を利用した新しい層構造形成メカニズムを提唱することができた。



(a) mono layer (b) two layer



(c) three layer

Figure 5. Takayanagi models for the blend samples. The black and white box are represented for the LLDPE and EMMA phases, respectively. The component ratios used for the prediction of modulus are also shown in the right and bottom side of each model.

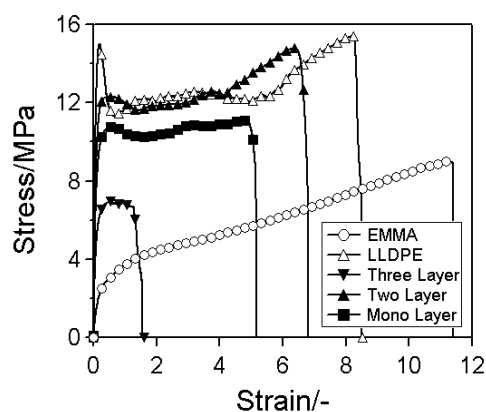


Figure 6. The Stress-strain curves of the rotationally molded products. The open and closed symbols are represented for the neat and blend samples, respectively.

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計7件)

①河村幸伸、Qian Shengying、五十嵐敏郎、新田晃平、Mechanical properties of polyethylene-based blend materials prepared by rotational molding, 7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific、JAIST International Symposium on Nano Technology 2010  
2010年10月1日(北陸先端科学技術大学院大学)(招待講演)

②河村幸伸、Qian Shengying、五十嵐敏郎、新田晃平、Preparation and viscoelastic behavior of layer structure of polyethylene materials by rotational molding、PRCR-8、2010年8月3日(北海道大学)

③河村幸伸、五十嵐敏郎、新田晃平、Viscoelastic properties and rotational moldabilities of polyolefinic materials、ANTEC2010、2010年5月17日(オーランド、USA)

④河村幸伸、五十嵐敏郎、新田晃平、回転成形によるポリエチレン系積層構造体の調製、第57回レオロジー討論会、2009年10月5日(宇部全日空ホテル)

⑤河村幸伸、五十嵐敏郎、新田晃平、回転成形により調製したポリエチレン系積層構造体の力学特性、第17回プラスチック成型加工学会秋季大会、2009年11月7日(長崎大学)

⑥河村幸伸、五十嵐敏郎、新田晃平、Mechanical Properties of polyolefinic layered structure molded by rotational molding、2nd International Workshop on Polymer Engineering and Processing at JAIST、2010年3月8日(北陸先端科学技術大学院大学)(招待講演)

⑦河村幸伸、五十嵐敏郎、大谷吉生、新田晃平、ポリオレフィン系材料の粘弾性特性と回転成形性、成形加工シンポジウム'08、2008年11月1日(福井大学文教キャンパス)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

新田 晃平 (Nitta Koh-hei)  
金沢大学・自然システム学系・教授  
研究者番号：70260560

### (2) 研究分担者

河村 幸伸 (Kawamura Takanobu)  
金沢大学・自然システム学系・助教  
研究者番号：20377401

### (3) 連携研究者

該当なし