

講演概要

二軸スクリュ押出技術の進展と次世代への展開（グリーンコンポジットの創製）

2024年7月27日(土) 日本技術士会中国本部 化学/繊維/金属部会 講演会
講師：静岡大学 イノベーション社会連携推進機構 客員教授 酒井 忠基 氏

*スライド1

二軸スクリュ押出技術の進展と次世代への展開（グリーンコンポジットの創製）

日常生活の中にはプラスチックがあふれており、もはやプラスチックなしの生活は考えられない。最近のプラスチックの動向、すなわち、大きな流れとしてはサステナビリティ、環境負荷の低減、付加価値を高める方法の追求が望まれている。地球環境を維持するためのサステナビリティを含めて、成形加工の技術でプラスチックの持つ付加価値を上げる方向に持っていくことが必要である。ボトル、フィルム、射出成形品などでも付加価値の高いものにする必要がある。グリーンコンポジット創製の基本技術になるのが、二軸スクリュ押出機である。混練操作と化学反応をコントロールできる機械と成形加工技術を組み合わせる事、これが重要であると考えている。

*スライド2

世界のプラスチック生産量の推移

60年前、プラスチックは年間100万トンしか日本で生産されていなかった。当時、世界の年間生産量は1,000万トンであった。現在では日本の年間生産量は1500万トンである。世界全体の年間生産量は4億トンである。このような生産量でもプラスチックは原油採掘量の3%しか使われていない。一方、鉄鋼は世界で年間18億トン作られている。比重を考慮すると、容積ではプラスチックの方が鉄鋼より約10倍大きくなるので、プラスチックの方が鉄鋼より2倍以上の量が生産されていることになる。

*スライド3

世界のプラスチックの種類・用途

そこで、廃棄物の問題が発生してくる。この図で示すように、特に、廃棄量の大きいのはフィルム・シートやボトル関係である。使い捨て用途にプラスチックを使うことは便利であるが問題を引き起こす。ガラスのボトルよりもプラスチックボトルは軽くて便利であるが、海などに流され易い。今、問題になっているのはこれらが引き起こしている海洋プラスチックである。

*スライド4

海洋中のマイクロプラスチック その発生源と内訳

出展：広域

特に、化学繊維が洗濯などで大量に排出される。次は自動車のタイヤからの摩擦粉塵、さらに、路面の交通用塗料がタイヤで剥がされたものが7%、タイヤからの排出は30%近い。これをどう持っていくか。電気自動車EVは重量が大きい。重いほどマ

マイクロプラスチックの発生量も多くなる。環境的にはEVは良いが、別の面ではマイクロプラスチックが増える要因となってくる。

*スライド5 ポリ乳酸を用いた製品群

Tokyo Eco-Friendly Product Show 2007

そこで切り札として生分解性プラスチックBDPが注目されてきた。捨てられた時に自然界で生分解するからである。しかし石油の3%に相当するプラスチックを全部、生分解性プラスチックで代替するのは難しい。生分解性プラスチックは作るのにかなり長い時間がかかり、天然資源からの転換率も低いので、大量の生産を行うのは難しい。このため、用途に合ったところではできるだけBDPを使うという流れを作っていないなければならない。BDPを用いた製品例を図に示す。

*スライド6

日本のプラスチック産業界と関連する主な学協会および規制の動き

この表はプラスチック関連の業界や学会などの動きを示したものである。米国プラスチック技術者協会SPEができた1942年頃からプラスチックが自動車に使われるようになった。そして、プラスチックの進展に伴って、米国のNPE、ドイツのK-ショウ、日本のジャンプラスが世界の3大プラスチック見本市となった。プラスチック産業はその後もどんどん発展していった。日本では1990年によくプラスチック成形加工学会ができた。この背景には、産業界では大量のプラスチックを生産するが、学問としても成形加工技術を取りあつかっていかなければならないとの動きがあった。さらに、1971年のプラスチック処理研究会から始まって、BDP研究会、容器リサイクル法の制定など、プラスチックリサイクルに処理を義務付ける流れが大きくなっている。こういう動きは世界的にますます強くなり、特に、海洋に流入するプラスチックへの規制がますます強くなっている。

1972年、二軸スクリュ押出機の国際会議がドイツの押出機メーカーを中心に世界で初めてオーストリアで開催された。当時、二軸スクリュ押出機は各種のプラスチック材料を混練する、コンポジットを作る、使用済み材料をリサイクルするなど、色々な形で重要な役割を果たす装置としての重要性が増していた。小職もオーストリアで開催されたこの国際会議に参加し、その後、さらに欧州の各研究機関を訪問した。そして、二軸スクリュ押出機は多くの用途への応用が展開され始めていたが、基礎的な研究はまだ不足していることが分かった。そこで、会社に頼んで、二軸スクリュ押出機に対する基礎的な研究を行いながら、新しい時代に合致する二軸スクリュ押出機の開発をめざす開発プロジェクトをスタートさせてもらった。現在では、二軸スクリュ押出機はポリマーアロイ、ナノコンポジット、リサイクル等の中心になる装置となっている。

*スライド7

東京モーターショーに出展したコンセプトカー 木からつくったミライのクルマ

現在、注目されている素材のひとつにセルロースナノファイバーCNFがある。スライドに示すように、CNFを使って車をもっと軽くする研究がなされている。CNF活用ターゲットのひとつに低燃費タイヤがあり、CNF5%の充填でカーボンブラック40%充填と同等の強度特性が出ることが発表されている。現状では製品化コスト、生産の安定性などのいろいろな問題がある。実用化されている例としては、ヤマハ発動機が水上オートバイの部品にCNFを使っている。このように、CNFは色々な所で注目されているが、大きな問題として、CNFを作るコストが高い、混練加工時にうまく分散しない等の大きな課題がある。

*スライド8

二軸スクリュ押出機技術の進展と二軸スクリュ押出特性のシミュレーション

そこで、先ず、二軸スクリュ押出機がどのように発展してきたかをみていきたい。

*スライド9

1872年 ファイアットが開発したセルロイド成形用射出成形機 HPM

1916年 バンバリミキサー

1940年代 ドイツで開発された二軸スクリュ押出機ラボ機

1961年 日本最初のスクリュ式射出成形機(独アンケルベルグ技術導入)

二軸スクリュ押出機の始まりはバッチ式の練り機であるバンバリミキサーからである。バンバリミキサーとは商品名であり、正式にはインテンシブミキサーである。当初、これはゴムの混練処理で使われていた。これを連続化できないか、というところから二軸スクリュ押出機がスタートしている。

一方、射出成形機はセルロイドの成形から始まっている。セルロイドは1872年に開発され、世界最初の熱可塑性プラスチックである。最初の合成樹脂はベークライト(フェノール樹脂)であるが、これは熱硬化性樹脂である。最初の熱可塑性プラスチックというのは、米国のファイアットが天然物を改質したセルロイドから始まった。その時に開発されたのが世界最初の射出成形機である。これはスクリュ構造ではなく、加熱した樹脂をプレス型に押し込むものである。これらの業績から、ファイアットはプラスチック産業の父、ベークライトはプラスチックの父と呼ばれている。日本に最初に入ってきた射出成形機はISOMAという装置である。現在、旭化成が保管している。これは、戦中の1941年ドイツからUボートで日本に運んできたものである。当時はレーダーの部品を作る射出成形機であった。これがスタートになって、戦後、名機製作所などが射出成形機を製作し始めた。当時の射出成形機は、プランジャー式と称されて、熔融した材料をピストンで金型に押し込んでいた。一方、プラスチックを融かすところから押し込むところまで一気にスクリュで行う技術が1950年代にドイツのアンケルベルグ社で開発された。日本製鋼所は日本で初めてこの技術を導入して、スクリュ式の射出成形機を展開した。

この当時、ドイツでは、玩具のレゴのように、用途に応じて押出機のスクリュやシリンダを組み合わせるセグメント形式の二軸スクリュ押出機が開発された。これは、

1940年代にバイエルのエルドベンガーが開発した構造であるが、当時は混練操作よりも合成ゴムの重合反応操作などに活用されていたようである。

*スライド 10

DSM 型同方向回転二軸スクリュ+単軸スクリュ

異方向回転 2 軸スクリュ、FCM 型

この頃から、プラスチックを混ぜるためにはこういう構造の機械が使えるのではないかという考え方が出てきて、多くの構造の押出機が開発された。これを図に示す。我々は色々な二軸スクリュ構造を検討し、どれが今後伸びるのか、各種の材料に適した混練をするのにはどのような構造が効果的か、基本的な特性の解析を含めて研究を続けてきた。日本製鋼所が最初に商業化した二軸スクリュ押出機はドイツから技術導入した装置であり、これは同方向回転かみあい形二軸スクリュ押出機と単軸押出機を組み合わせた方式であった。我々はこの形式の二軸スクリュ押出機をスタートに、アメリカで開発されたスクリュが非かみ合い型の二軸スクリュ押出機、FCM あるいは CIM というバンバリミキサーの基本構造を連続化したような二軸スクリュ押出機など、色々な形式の二軸スクリュ押出機の開発を手掛けてきた。こうした中で、同方向回転かみ合い型の二軸スクリュ押出機が多く用途に対して汎用性があり、操作しやすく、機械的にも設計しやすいことが見出されて、この方向に技術開発の方向が向けられていった。現在では、世界的にも二軸スクリュ押出機といえば、この形式を指すようになっている。

*スライド 11

世界最大の二軸スクリュ押出機 (450mm) (JSW)

6 個のベント口をもつ脱気用二軸スクリュ押出機(250mm)

最新の PP フィルム成形 (6.2m 幅、Bruckner)

4 軸平行制御 射出・圧縮成形機 (型締め力 3,500 トン、製品面 2 平方メートル、名機製作所)

ベントとは脱気、すなわち、プラスチック中に入っている異物を抜く技術である。溶融した非常に粘性の高いプラ計された脱気用二軸スクリュ押出機ではベント口を 6 個つけたものもある。さらに大きなものでは、スクリュ口径が 450mm の脱気用二軸スクリュ押出機等も開発されている。このスクリュの大きさは戦艦大和の 420mm の主砲に匹敵する大きさである。現在では、二軸スクリュ押出機の処理量がどんどん大きくなってきており、1 時間スチックの中に、モノマー、溶剤、分解副生成物、さらに、空気が存在すると、なかなか簡単には除去できない。この操作を行う目的の装置が脱気押出機である。特別に設に 100 トン超の処理をするものもある。このような押出機ではモータ出力が 1 万 kW 超というところまできている。戦艦大和のエンジンの出力は 10 万 kW であった。

これに伴って、フィルム・シート成形装置も大きくなってきている。大きな製品の幅では 6 m から 10m に達するところまできており、成形速度は年々高速化している。射出成形機も大型化する傾向である。この図は型締め力 3,000 トンの四軸並行制御機構

を有する射出成形機である。得られる成形品はポリカーボネート製の自動車のウインドウガラスなどである。ポリカーボネートを普通に射出成形すると、複屈折が発生する。それを抑制するために射出圧縮成形という成形機構を使うのである。現在、射出成形機は型締力 8,000 トン超まで製作可能であり、急成長している大型リチウム・イオンバッテリー関連部品や建築資材などに展開されている。環境保持に寄与する用途で大型のプラスチック成形品を活用するという流れは今後も伸長すると予想される。

*スライド 12

かみ合い型同方向回転二軸スクリュ押出機の基本構造

現在、主流となっている二軸スクリュ押出機はこの図に示すような構造である。すなわち、二本のスクリュが同じ方向に回り、スクリュやシリンダは分割されたセグメント形式である。これらを組み合わせることにより、全体の長さが自由に換えられる。どこにベントを設けるか、例えば、超臨界炭酸ガスを注入する時にどこに注入孔やスクリュのミキシングエレメントを設ければよいかなどを自由に設計できる。この装置は最初にドイツで開発され、世界に広まった。この構造の良さというのは、まず、シリンダやスクリュが組み合わせ自由なセグメント構造をとっていることにあり、それからもう一つは、セルフクリーニング構造であることである。すなわち、単軸スクリュの場合、スクリュの溝に巻き付いた樹脂は機械的に取ることができないが、この形式の二軸スクリュの場合はお互いのスクリュ溝をクリーニングしながら押し出していく。同方向かみ合い型二軸スクリュ押出機のその他の大きな利点としては、混練度合を自由に設計できる、脱気機能が良好、メンテナンス部品の入手が容易とか、運転ノウハウが蓄積されてきたなどがある。このため、現在、二軸スクリュ押出機としては世界的にこの形式が主流となっている。塩ビのパイプを成形するラインでは別の形式の二軸スクリュ押出機が使われるが、この装置は賦形だけであり、混練機能は期待されていない。

*スライド 13

二軸スクリュ押出機におけるスクリュおよびシリンダ構造の変遷

この二軸スクリュ押出機の開発当初は非常にスクリュ溝が浅かったが、スクリュ溝が深いほど回転当たりの輸送量が多くなるので、図に示すように、年毎にスクリュの溝深さはどんどん深くなっていった。一方、セグメント化されたスクリュでは各エレメントが長いスクリュ軸に嵌め込まれている。スクリュ溝が深くなると各種のエレメントを嵌め込むためのスクリュ軸も必然的に細くなり、破損し易くなる。この輸送量の増大とスクリュ軸の破損防止という全く相反する要求をどのようにバランスさせるかが、機械メーカーの腕のみせ所となる。スクリュ軸がどれだけの動力を伝達できるかを評価する指標が“トルク密度”である。この数値が高くなればなるほど、スクリュ溝が深くても、スクリュ回転数が低くても、高い軸トルクを伝達できることになる。一方、スクリュ軸の伝達動力の向上と同時にシリンダについても、図に示すように、冷却構造が大きく変わってきている。

*スライド 14

駆動トルクおよびスクリュ回転数向上と生産性の向上との関連

トルク密度が上がることによって、どういう利点が出てくるかについて説明する。トルク密度が低いスクリュ軸では許容値以上の高い動力を伝達すると、スクリュ軸が折れて材料を送ることができなくなる。図に示すように、古い二軸スクリュのトルク密度が現状の二軸スクリュの50%であるとする、スクリュ回転数を700rpmまで上げられてもその処理量は最大450kg/hである。ところが、トルク密度を69%まで増大できれば、限界処理量は増加し、同じ回転数でも処理量は660kg/hになる。さらにトルク密度が90%まで上がると、同じ回転数で処理量を930kg/hまで増やすことができる。

もう一つの利点は、処理量が増大すると押出された熔融樹脂の温度が下がることである。プラスチックは成形加工時の温度と分解温度との許容幅が狭く、非常に高温に弱い。このため、できるだけ低い温度で運転したいということになる。今、スクリュ軸のトルク密度が90%、スクリュ回転数が700rpmのところ、930kg/hの処理量を行うと、樹脂温度は290°Cから275°Cまで下がることになる。樹脂温度290°Cはトルク密度69%の二軸スクリュを回転数700rpmで660kg/hの処理した場合の数値である。ところが、トルク密度が90%の場合でも、樹脂温度を290°Cまで上げることが許容されるとすると、スクリュ回転数を増やすことができ、最大回転数を700rpmから1200rpmにすることができる。その結果、トルク密度90%の二軸スクリュ押出機では、スクリュ回転数1200rpm、樹脂温度290°C、処理量1,500kg/hの運転が可能となる。すなわち、トルク密度の高い押出機を用いると、今まで、処理量450kg/h程度の操業が1.5ton/hまで増大できるようになる。こういうことで、二軸スクリュ押出機設計技術の進展は直接その生産性に非常に大きく寄与することがわかる。

処理量の増大化と同時に、グリーンコンポジット創製上重要なことは、例えば、熱劣化しやすい生分解性プラスチックなどに対して、樹脂温度を下げて運転できることである。樹脂温度が下げられると、混練分散度を上げることができる。つまり、樹脂温度を下げられるということは、それだけ高い剪断応力をかけられるからである。

もう一つは高分子量のプラスチックへの展開である。プラスチックは用途から考えると、できるだけ分子量が高いものを使いたい。しかし、分子量が高いプラスチックほど、熔融粘度が高くなるので加工が難しくなる。近年では流れ性の良くないプラスチック、例えば、非常に高分子量のプラスチック(超高分子量PEなど)のコンパウンディングへの要望が増している。このようなプラスチックの混練操作にはトルク密度の高い二軸スクリュ押出機でないと対応できない。さらに、グリーンコンポジットの分野では、各種の無機フィラーの充填量を増加させたいという要望が強くなっている。しかし、フィラー充填量が30%と50%とでは、その流動性が大きく異なり、充填量の増加に伴って、急激に流れ性が悪くなる。このような材料のコンパウンディング操作では、トルク密度の大きな二軸スクリュ押出機が強く要請されることになる。

*スライド 15

二軸スクリュ押出機に用いられる代表的なミキシングエレメント

二軸スクリュ構造に関連する大きな技術の進展として、スクリュエレメントを自在に組み合わせていく技術がある。二軸スクリュでは、スクリュエレメントの形状は自在に設計でき、その組み合わせも千差万別である。このため、二軸スクリュ押出しの分野では、目標に合致した特性を有するコンパウンドを得るためには各種の形状のスクリュエレメントをどのように組み合わせればよいのかは大きな命題であった。その解決策として、「経験と勘」に頼り、試行錯誤的に組み合わせざるを得ない時代が続いていた。次に、二軸スクリュエレメントに対する最近の解析技術の進展について述べる。

***スライド 16**

各種ニーディングディスクの組み合わせ方とその効果

二軸スクリュ押出機における混練混合には分配混合と分散混合という二つの概念がある。分散混合とは混練したい成分をすりつぶして最小化する混合であり、分配混合というのは成分を振り分けて分配していくという混合である。分散混合では高いせん断応力を与える、すなわち、樹脂温度を下げるのが重要あり、分配混合では高い歪みを与える、すなわち、高いせん断速度や滞留時間を与えることが重要である。スクリュエレメントの組み合わせの選択により、これらは自由に変えることができる。

図に示すように、スクリュエレメントの組み合わせには、ニーディングディスクの枚数を変える、ニーディングディスクの一枚当たりの厚さを変える、ニーディングディスクのねじり方やずらし方を正方向あるいは逆方向に変える、などがある。これらの組み合わせによって、せん断応力に重点をおくニーディングディスクの組み合わせにするか、せん断歪みに重点をおくニーディングディスクの組み合わせにするかが決定される。最終的には、組み合わせたスクリュエレメントでコンパウンディング運転を行い、目標とする性能のコンパウンドが得られるまで、スクリュエレメントの組み合わせを調整することになる。

***スライド 17**

押出機・混練機における混合・混練過程

単軸スクリュ押出機においては、1本のスクリュで混練をコントロールするので、シリンダ温度とスクリュ回転数とに操作パラメータが制約される。それに対して、図に示したように、二軸スクリュ押出機というのは、スクリュ回転数、スクリュ形状、長さ、シリンダ形状など数多くの操作パラメータで混練状態を変えることができる。さらに、プラスチックやその他の材料をどこから入れるか、供給位置も自由にコントロールでき、単軸スクリュに比べて非常にたくさんの制御要素がある。こういうことで、これからは、AIを使って最適な制御パラメータの組み合わせを探していく流れが出てくるかもしれない。ただ、現状では、機械面からの非常に多くの操作パラメータと、プラスチック材料、さらに添加剤や補強剤などに関する配合上の操作パラメータがあり、最適な混練状態を得るためには、蓄積された経験と勘の役割を否定することはできない。

*スライド 18

統括的な二軸スクリュ押出特性解析手順 Flow Analysis Network (TEX-FAN)

富山、福澤、日本製鋼所技報 67, p26 (2016.11) New TEX -FAN

最近では、各種のスクリュエメントの組み合わせにより得られる押出特性を簡単なシミュレーションソフトで予測できるようになった。そのためのソフトが市販されている。JSW の TEX-FAN、フランスの Ludovic、ドイツの Sigma などのソフトはパソコン上で活用できる。図に示すように、スクリュエメントを色々に組み合わせた場合、どこで樹脂温度がどれ位上がるか、各部位の滞留時間はどれくらいか、消費エネルギーはどのように配分されるか、というような基本的な押出特性が比較的簡単に試算できる。今までの経験と勘で対応していたものに比べて根拠のある推算ができるようになった。

*スライド 19

TEX-FAN による二軸スクリュ押出機に対する解析

富山、福澤、日本製鋼所技報 67, p26 (2016.11) New TEX -FAN

JSW の TEX-FAN では、充満状態、滞留時間の分布、樹脂温度分布などがどこでどのように変化するか？せん断応力やせん断速度はスクリュ形状に応じてどのようになるか？このスクリュの組み合わせならば、せん断歪みの分布はどうなるか？混練時にガラス繊維、カーボンナノチューブ、セルロースナノファイバーなどは簡単に折損するが、その時のせん断応力はどの程度かなどを試算し、実験結果と対比することにより、より理論的な根拠に基づいた検討を行うことができる。いくつかの試算例を図に示した。

*スライド 20

各種ミキシングスクリュエメントと応力分布、粒子分散との関連 (理論計算)

K. Hirata, H. Ishida, M. Hiragohri, Y. Nakayama, T. Kajiwara: Int.

Polym. Processing, 28, 368 (2013)

ここ 10~20 年近く前から、3次元の流動シミュレーションが盛んになってきた。有限要素法、粒子追跡法などを用いて、3次元の流動シミュレーション研究が展開されている。これにより、二軸スクリュの中での溶融体の複雑な流れが解析できるようになった。この一例を図に示す。最近では、スクリュ溝が溶融体で充満状態にされていなくても(非充満状態)解析できるレベルまできている。このような理論解析によって、どのようなニーディングディスクの組み合わせが良いのか？歯車形状のギヤ型スクリュエメントと通常のニーディングディスクとはどの程度流れ挙動が異なるのか？発生する応力分布はどのよう違うのか？などがシミュレーションできるようになった。

*スライド 21

ニーディングディスク型とギヤ型スクリュエメントに対する押出量と良品質境界の

比較 K. Hirata, H. Ishida, M. Hiragohri, Y. Nakayama, T. Kajiwara: Int. Polym. Processing, 28, 368 (2013)

これは九州大学での研究成果である。算出された最小時間積分せん断応力（時間積分したせん断応力）を横軸にとり、実際の押出物から計測されたガラス繊維の分散状態を縦軸にとると、この図に示すようなきれいな関係が得られている。このように、流動シミュレーション結果と実際の押出し結果とをすり合わせると、それぞれのスクリュ形状のもつ混練効果が解析でき、その解析結果から、ギヤ型ニーディングディスクと通常のニーディングディスクとの混練性能の差異が比べられる。この図の横軸はスクリュエレメントの挿入数を示す。ニーディングディスクやギヤ型ニーディングディスクを数多く使えば使うほど、ガラス繊維の分散は良くなる。さらに、図で示したように、許容される樹脂温度域を考慮すると、ギヤ型ニーディングディスクの方が通常のニーディングディスクに比べて、より少ないスクリュ挿入数でガラス繊維の分散状態の良好な結果が得られ、しかも処理量も高くなるということが解析されている。最近ではこのような理論解析結果から、生産現場で用いる二軸スクリュエレメントの形状や組み合わせを推定するところまでシミュレーションのレベルが到達している。

***スライド 22**

二軸スクリュ押出機を活用したコンパウンディング技術の進展

ナノフィラーに対する高度コンパウンディング技術

ナノスケールのモルフォロジーを制御するポリマーブレンド技術

二軸スクリュ押出機技術の最近の進展は二つの方向に向かっている。すなわち、押出し処理量を向上させるための技術開発(生産性の向上)と、もう一つはグリーンコンポジットの創製など、プラスチック製品の付加価値を上げる方向での興味深く、かつ意義のある技術開発(高機能化)とである。ここでは、それらについて紹介する。

***スライド 23**

化学修飾したセルロースナノファイバーで強化したナノコンポジットの機械特性

Kyoto Nanocellulose Symposium H.Yano, B.Nakatsubo, K.Kitagawa, JSPP

Symposia (Nagoya) Nov. (2012)

現在、注目されているフィラーの一つはセルロースナノファイバーCNFである。セルロース繊維はどこにでもある天然資源である。通常、CNFは非常に凝集力が強く、簡単にはプラスチックの中に分散していかない。そこで、分散を促進するためにはCNFの末端を化学修飾する必要がある。オレイン酸、ステアリン酸など色々な極性基で修飾したCNFを用いて分散しやすい状態にすると、得られるコンポジットの機械強度が飛躍的に上がってくる。CNF製造会社、あるいはタイヤ製造会社からの発表によると、天然ゴムにカーボンブラックを40%入れた機械強度と同じレベルのものが、CNFを5%混ぜるだけで得られるとの研究成果が発表されている。重要なことは、如何にCNFをゴムやプラスチック中に分散させるかであるが、これは機械的な混合・混練操作だけでは無理である。CNFの末端を化学修飾するなどの化学的な手法との併用が重要となる。すなわち、良好な混練性能を有する二軸スクリュ押出機の活用だけで

はなく、化学的な手法に関するノウハウの蓄積も不可欠となる。機械メーカーにはお客様から、「分散が悪いよ。機械が悪いのではないのか？」と問われることがある。しかし、ナノレベルのフィラーなどの混練系になると機械操作だけで良い分散を追及することは不可能である。機械操作の最適化は当然必要であるが、化学的な手法、レオロジー的な手法など、色々な技術を組み合わせていくことが重要となってくる。

*スライド 24

通常のナノコンポジット製造プロセス(マスターバッチ法)

ナノコンポジットは約 30 年前から世界中で注目されてきたコンポジットである。このコンポジットの特徴は、従来の μ サイズのフィラーに比べて、ナノサイズのフィラー(ナノフィラー)を極く少量入れることで、良好な諸特性が得られることである。例えば、機械的な強度はガラス繊維 30%充填したコンポジットとナノフィラーを数%入れたものが同等となる。さらに、耐薬品性、ガスバリア性、リサイクル性も大きく向上する。高機能性のナノフィラーとしては、ナノクレイ、無機あるいは有機のナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェンなどが注目されている。これらのナノフィラーはポリマー中への分散が難しいので、例えば、ナノクレイを**ナノフィラーとして用いる**場合は、まず、無機のナノナノクレイの末端をアンモニウム塩で有機化する。さらに、このナノクレイの有機化処理に加えて、ベースとなるポリプロピレンには無水マレイン酸をグラフト化した改質ポリプロピレンを併用する。次に、**有機化したナノクレイと改質ポリプロピレンとのマスターバッチを作成し、最終工程で多量の汎用ポリプロピレンで希釈する**。このような操作を経て、やっとナノコンポジットができてくる。一般的に、CNF の混練処理も同様なやり方で行う。

次のスライドでは、二軸スクリュウ押出機を用いた混練処理時に大量の水を注入してナノフィラーの分散を促進する水アシスト混練法について紹介する。**この混練法を用いれば、ナノフィラーの末端処理は不要となる。**

*スライド 25

水スラリー法 111111a を利用した非晶性ポリエステル系ナノコンポジットの製造法 Hasegawa, Usuki, et al., Polym er 44, p2933 (2003)

H. Takase, H. Masago, Y. Katami, et al, Seikei-Kakou, 1 6 (9), p616(2004)

M. Kato, M . Matsushita, K. Fukumori, Polym. Eng. & Sci . 4 4 , p1205 (2004)

この混練法はトヨタグループなどで開発されたものである。ナノクレイは水に入れると分散して簡単に劈開状態になる性質がある。そこで、水の中で分散した状態(スラリー)で、二軸スクリュウ押出機に投入すれば、単に乾燥したナノクレイを混練処理するよりも、ポリマー中への分散が良いことが見出されたのである。水とナノクレイからなるスラリーを注入して無理やり混練し、混練後水を抜く、つまり、ベントで蒸発させる方法である。この方法は水アシスト混練法と呼ばれる。これによって、ナノクレイがうまく劈開する(exfoliation する)状態を保持しながら、ナノコンポジットとなる。この水アシスト混練法では、用いるポリプロピレンを予め無水マレイン酸などで改質処理をする必要がないのも大きな利点となる。

*スライド 26

各種のコンパウンディング方法とナノコンポジットの特性

高瀬、et al, 成形加工, 16 (9), p610 (2006)

これも国内の会社での開発例である。これまでポリエステル共重合体 PETG ベースのナノコンポジット化では有機化したナノクレーを用いるしか良い特性のナノコンポジットが得られなかった。しかし、水アシスト混練法を用いると、未処理のナノクレーを直接用いても、有機化処理をしたナノクレーと同等の諸特性が得られることが報告されている。この結果を図に示す。ここでは、二軸スクリュ押出機に注入する前に予めナノフィラーをスラリー化することはせず、最初に、乾燥状態のナノクレーを押出機に投入した後、大量の水を注入して混練処理を行っている点が前者の混練方法とは異なっている。

*スライド 27

水スラリー法を活用したナノコンポジットのコンパウンディングシステム

M.Kato, M. Matsushita, K. Fukumori, Polym. Eng. Sci. 44(7), 1205 (2004)

M.Matta, P. Anderson, SPE-ANTEC 2013, 1106 (2013)

このような面白い方法をカーボンナノチューブ CNT の混練に使ったのがこの図である。CNT もプラスチック中に分散させることが難しく、また、凝集しやすく、通常のコンパウンディング操作で混練しても均一な分散は難しい。そこで、最初に、水で CNT スラリーを作っておいて、二軸スクリュ押出機に供給する水アシスト混練法を用いると、良好な CNT コンポジットを創製できることがわかる。通常、CNT は水だけでスラリー化することはできないので、ナノクレーの場合と異なり、分散剤などを活用したスラリー化技術が必要となる。この方法は CNF の場合にも使うことができる。

*スライド 28

コンパウンディングプロセスによる CNT パーコレーション特性の相違

M.Matta, P. Anderson, SPE-ANTEC 2013,1106(2013)

従来のコンパウンド操作では CNT の分散が悪く、所定の特性あるいは性能を確保できない場合には CNT の添加量を増やさなければならない。そうしないと、例えば、良好な導電性が得られないからである。一方、CNT は高価であるので、できるだけ少ない添加量に抑えたいという要請が出てくる。つまり、CNT の添加量を減らしたい。この図は水アシスト混練法の活用により CNT のポリマー中での分散状態を向上させて、その添加量を減らした事例である。

*スライド 29

相分離系ポリマーブレンドにおけるナノフィラーの分散形態

K. Fukumori, Plastics Age, 67(4), p63 (2021)

次に、ポリマー中の CNT の分散度を向上させる別の方法として、ポリマーアロイをうまく利用するやり方がある。アロイの中に存在する CNT の分散状態には、図に示すような各種の形態がある。すなわち、アロイを形成しているポリマー成分に応じ

て、CNT との親和性が異なるので、CNT がマトリックスのポリマー中に取り込まれたり、CNT がドメインのポリマー中に集中的に分散したり、あるいはポリマー成分の境界域に偏析したりするのである。そして、アロイ中の CNT の分散状態により製品の特性あるいは性能が大きく依存するので、どのような CNT の形態が最適かどうかは製品に求められる性能によって決定される。

次のスライドでは、このポリマーアロイを活用した CNT の分散制御の例を示す。

*スライド 30

MWCNT 添加による EMI 特性の向上とモルフォロジー形成との関連

P V D F/PS/HDPE のモルフォロジー形成

P V D F/PS/HDPE/CNT のモルフォロジー

親和性の違いにより、CNT には分散しやすいポリマーと分散しにくいポリマーとがある。そこで、分散しやすいポリマー成分と分散しにくいポリマー成分とをうまく組み合わせて、CNT の分散状態を制御していく方法がある。この図の場合は、CNT が取り込まれやすいポリマー成分である PS がドメインになっており、CNT が分散しにくい PVDF と HDPE はマトリックスのポリマー成分である。ここでは、CNT を取り込んだドメイン PS のモルフォロジーをマトリックスの PVDF と HDPE の中で最適化して、少量の CNT 添加で良好な EMI 性能を発揮するポリマーアロイを形成させる。このコンパウンディング操作を二軸スクリュ押出機で行う。このコンポジットの配合は PVDF/PS/HDPE/CNT=44/20/36/1.6 である。

この図にあるように、MWCNT(多層 CNT)を PS に一定量供給すると、良好な電磁波シールド特性(EMI 特性)が得られる。これに PVDF を添加すると、EMI 特性は少し改善される。つまり、CNT は PVDF 成分に取り込まれず、PS 内に残るため、見かけ上、PS 内の CNT 濃度が高まった形になる。さらに、HDPE を添加して混練すると、新しいモルフォロジーが生じて、HDPE のマトリックスの中で PVDF 成分が PS を包み込むような形態となる。この時、CNT はドメインの PS だけに残っている。この状態がこの図であり、ここで得られた PDVE/PS/HDPE/CNT のコンポジットの電磁波シールド EMI 特性は大きく向上してくる。これがポリマーアロイのモルフォロジーを制御することによって優れた性能を有するコンポジットを創製するコンパウンディング技術の一例である。

*スライド 31

高せん断速度混練による PVDF/PA/CNT 複合材の物性比較

H.Shimizu, Y.Li, Kobunshi Ronbunshu, 71(3), p69 (2014)

この図は、混練操作を変えることによって、CNT の入ったポリマーアロイの形態が少しずつ変わってくることを示しており、それをうまく利用した技術開発例である。この開発は特殊な単軸スクリュ押出機で行っているが、二軸スクリュ押出機でも同様の効果が出ると考える。この系の組成は PVDF とナイロン 6 に CNT を混ぜたものである。図に示されたように、スクリュを 2,000~3,000rpm のような非常に高速度で混練すると、同じ配合でありながら、得られたコンパウンドの導電性が上がってくる。

すなわち、スクリュ回転数を上げた混練を行うと、低速回転条件よりコンパウンドの導電性を上げる効果と同時に、力学特性も引き上げられていることが分かる。

*スライド 32

コンパウンディング操作条件による CNT ナノコンポジットのモルフォロジー制御

H. Shimizu, Y. Li, Kobunshi Ronbunshu, 71(3), p69 (2014)

つまり、混練条件のコントロールで得られるコンパウンドの特性を制御できることになる。なぜこのようなこと生じるかをこのスライドで説明する。まず、PVDF とナイロン PA6 はお互いに混合しない系なので、そのポリマーアロイは海島構造の分散状態になる。マトリックスは PA6 である。ここに CNT を入れると、CNT は親和性のある PA6 にしか混ざらず、PVDF には移行していかない。つまり、PVDF を入れることによって、PA6 だけの系に CNT を入れるよりも、CNT の添加効果(導電率)が改善される。ここで、スクリュ回転数を高速にした混練条件にすると、さらに、高い導電率が得られる。この理由は次の通りとなる。つまり、スクリュ回転数の高い、すなわち、高いせん断領域では PA6 と PVDF とがお互いに溶解した状態となり、図に示されたように、PA6 の一部が PVDF の中に入り込んだモルフォロジーを形成する。一方、CNT は PA6 の中にしか存在できないので、マトリックスの PA6 の中に濃縮された形で残存する。その結果、CNT の添加量を増大した場合と同じような導電性の向上効果が発現される。このように、CNT の添加量を抑制しながら、混練操作で CNT の分散状態を制御して、コンパウンドの導電特性と力学特性を向上させるという優れたコンパウンディング技術の事例である。

*スライド 33

熱伝導率と体積抵抗率の双方を制御した CNT コンパウンディング技術

T. Morishita, Y. Katagiri, T. Matsunaga, Y. Muraoka, K. Fukumori: Composites Sci& Techn. 142, p41 (2017)

これもトヨタグループによる技術開発の一例である。プラスチックは熱伝導性が良くないので、自動車などで熱伝導性の良い添加剤 CNT を入れて熱伝導率を上げたい用途がある。CNT には熱伝導率を良くする特性と、導電性をよくする特性とがある。しかし、このコンパウンドの用途は、絶縁性を有するプラスチックの特性を生かしながら、熱伝導率だけを上げたいという矛盾した要求を満足させなければならない。ここで紹介する事例は、図に示すように、PPS と PA6 とのポリマーアロイの組成とモルフォロジーとを制御して、CNT を添加したコンパウンドの絶縁性と熱伝導性の変化を調べたものである。PPS/PA/CNT のコンパウンドを普通に混練すると、図中の C という状態つまり熱伝導性は上がるが、絶縁性も落ちてしまう。そこで、二軸スクリュ押出機を用いた混練操作とカップリング剤とをうまく使って、このコンパウンドのモルフォロジーを制御すると、熱伝導率を高く保持しながら、良好な絶縁性も保持する、図の f に示された特性を示すようになる。

*スライド 34

熱伝導率と体積抵抗率の双方を制御した CNT コンパウンディング技術

T. Morishita, Y. Katagiri, T. Matsunaga, Y. Muraoka, K. Fukumori, Composites Sci & Techn. 142, p41 (2017)

この図は相反する性能を保持させた前述のコンパウンドのモルフォロジーを解析したものである。通常に PPS/PA/CNT のコンパウンドを作ると図の a のようなモルフォロジーになる。そこにシランカップリング剤を入れて、PPS の粒子と CNT をうまく結合させる図の c のようなモルフォロジーを作り上げると、矛盾する絶縁性と熱伝導性を両立させるコンパウンドが創製できる。これは、二軸スクリュウ押出機のもつ混練機能と配合剤処方技術とをうまく使いながら、高度なモルフォロジーの制御を行う優れたコンパウンディング技術事例である。

*スライド 35

二軸スクリュウ押出機を活用したポリマーアロイ創製技術の進展

ナノスケールのモルフォロジー制御を行うポリマーアロイ化技術

以上はナノフィラーを活用した混練の例であるが、ポリマーアロイを作る場合でも二軸スクリュウ押出機のもつ機能を引き出して優れたポリマーアロイを創製する事例が増えている。次にそれらについて紹介したい。

*スライド 36

複雑なモルフォロジーを有するポリマーアロイの実例

図は各種のポリマーアロイが有する複雑なモルフォロジーを示す。これ迄のポリマーアロイでは、 μm レベルの海島構造を有するモルフォロジー形成させることが主流であったが、近年は二軸スクリュウ押出機を用いて、ナノレベルの複雑なモルフォロジーを有するポリマーアロイを創製することに研究開発のターゲットが移行している。ここでは、ナノレベルの複雑なモルフォロジーを形成させて、独自のあるいは特異な製品特性を有するポリマーアロイ創製の事例を紹介する。

*スライド 37

二軸スクリュウ押し法で組織化した大豆蛋白質

畜肉の組織

食品押出用二軸スクリュウ押出機

実は 30 年程前に、二軸スクリュウ押し技術を駆使して大豆蛋白から人工肉を作る開発を行ったことがある。非常に面白いことに、二軸スクリュウ押出機で大豆(脱脂大豆および生大豆)を混練してタンパク質を組織化すると、まるで鶏肉のような食感の押出物が得られる。これを油で唐揚げすると鶏肉との違いが分からないほどである。この技術は食料難の問題解決に結び付くのではないかと意気込んだ記憶がある。なかなかそこまで簡単にはいかなかったが、当時は動物性蛋白質を避けたい人の健康食品として需要が広がり、実際に台湾等に結構輸出されていた。牛肉はおいしいが、大豆から牛肉を作るためには、牛の何百倍という豆を食べさせなくてはならない。鶏肉を取るた

めにも何倍もの豆を鶏に食べさせなくてはならない。直接、豆から人工的に畜肉を作れば、非常に効率よく肉ができ、環境にも優しい技術であると考えている。

現在の人工肉、あるいは畑の肉と呼ばれているものは二軸スクリュ押出しとは別の方法で作られているかもしれないが、二軸スクリュ押出しを用いて植物性蛋白質のモルフォロジーを制御して組織化した肉に変換できるという技術はプラスチックのモルフォロジー制御にも応用できるのではないかと考えている。

*スライド 38

材料特性・機能と構造・モルフォロジー及び混合・混練

ポリマーアロイのモルフォロジーは千差万別であり、金属と同様、モルフォロジーを調整することによって多くの特性を創出している。プラスチックの場合は、機械的に混ぜる操作、混練という操作、化学反応を起こす操作などを行っている。当然、そこには、熱力学的特性が関連してくる。さらに、相溶性、お互いに溶けるプラスチックと溶けあわないプラスチック同士のレオロジー、熔融粘度の違い、伸長粘度の違い、融点の相違、界面での化学反応などが相互に関連している。この図はそのような制御要素の相互関係を示したものである。

*スライド 39

二軸スクリュ押出機内での混練押出し挙動の観察

T. Sakai, *Advances in Polymer Technology*,14(4), p277-290 (1995)

若い頃から二軸スクリュ押出機の中でプラスチックがどの位置で、どのような変化が起こっているかを、可視化観察する、あるいはスクリュの途中からオンラインで熔融した樹脂をサンプリングして、そのモルフォロジーの変化を分析するという研究を行ってきた。それによって、二軸スクリュ押出機の混練操作中に、どこで、どの様な変化が起きているのか、また、それらの変化には何が効いているのかなどの解析を展開した。

*スライド 40

高い衝撃強さを有するポリマーアロイの二軸スクリュ押出機内での構造変化 (PPE/エラストマー/PA 3 成分)

H.Sano, K.Yano, S.Ooi, K.Nishida, *Seikei-Kakou*, 6(11) p825 (1994)

これは非常に高い耐衝撃性もつ、PPE とエラストマーとナイロン PA の 3 成分系のポリマーアロイの事例である。この製品の主な用途は自動車のバンパー部材である。このアロイは米国の GE が開発し、日本でも競合する製品の開発が手掛けられた。そして、このポリマーアロイで高い衝撃強度が発揮されるためには、非常に複雑なモルフォロジーを形成しなければならないことが分かった。そこで、このようなモルフォロジー形成が二軸スクリュ押出機の中でどのように生じるのかについて解析した結果がこのスライドである。解析は二軸スクリュの各部位に設置したノズルからオンラインで熔融混練物を直接採取して行った。この研究は三菱化学(三菱油化)で実施されたものである。その結果、このような非常に複雑なモルフォロジー形成には、各ポリマ

一成分が二軸スクリュウ押出機の中で溶融・混練された後、それぞれの界面で化学反応を生じたり、スクリュウのせん断力でポリマーの分子量が変化して相転移(Phase Conversion)を引き起こしたりすることなどが解析されている。

*スライド 41

二軸スクリュウ押出機の混練操作および化学反応を活用したコンパウンディング技術 ／動的加硫技術を活用した新規ポリマーアロイ創製

前述のコンパウンディング操作で示したように、二軸スクリュウ押出機の中では単純な混練操作以外に、複雑な化学反応を伴うポリマーアロイのモルフォロジー形成が生じている。相転移を含むこのような現象とその機構については未だ解明されていないことが多く残っているが、ここでは、複雑なナノレベルのモルフォロジー形成により、新しい機能性プラスチックを創製した事例について解説し、時代が要請するグリーンコンポジット展開の一助としたい。

*スライド 42

ゴムへの動的加硫処理と単純ブレンド処理とのモルフォロジー形成の相違

H.J. Radusch, Phase morphology of T PV, CRC Press, (2005)

ポリマーアロイのモルフォロジーを二軸スクリュウ式押出機で作り上げる良い例として動的加硫プロセスが挙げられる。これを図に示す。動的加硫操作を行うには、まず、PP20-30%と未加硫のゴム 70-80%とを二軸スクリュウ押出機でブレンドしていく。混練の初期の段階では添加量の多い成分のゴムがマトリックス相となり、少成分のPPがドメイン相を形成している。そこに途中から、加硫剤を二軸スクリュウ押出機に添加すると、ゴムは架橋しながら混練されて溶融粘度が急上昇する。ゴムの溶融粘度が急上昇すると、少成分で溶融粘度の低いPPとゴムとの間で相転移が生じ、PPがマトリックス相に転移する。ここで、PPは熱可塑性樹脂と同様な流動性を付与し、加硫されたゴムはゴム弾性を発現する。このように、動的加硫という操作をすると、創製されたポリマーアロイはPEなどと同じような熱可塑性を示し、押出成形や射出成形が可能となる。しかも、このアロイは良好なゴム弾性を有しているので、熱可塑性エラストマーと呼ばれている。通常、加硫したゴムは直接リサイクルすることはできないが、この熱可塑性エラストマーは一般の熱可塑性樹脂のようにマテリアルリサイクルすることができ、環境負荷低減に貢献できるプラスチックといえる。これは米国のモンサントで開発された手法であるが、現在、世界中で幅広く使われている。

*スライド 43

PP/E PDM 動的加硫物のモルフォロジー変化

PP/E PDM(50/50) 単純ブレンド物と動的加硫物の AFM 像

H. Wu, M. Tian, L. Chang, H. Tian, et al, ACS Sustainable Chem. Eng. 3 (1), p26 (2015)

S. Shahbikian, P.J/ Carreau, <https://do.org/10.577/61414> (2015)

最近の研究では、動的加硫が進行する過程でナノレベルのモルフォロジーの変化が生じていることが分かってきている。これを図に示す。何故、PPを20%から30%しか添加してないのに、熱可塑性樹脂と同じような成形加工ができて、しかも加硫ゴムと同じようなゴム弾性も発揮するのか、不思議であった。どうも、ナノレベルのモルフォロジー形成機構が密接に関係しているようである。

*スライド 44

二軸スクリュ押出機を用いた加硫済みゴムの再生化プロセス

Fukumori, et al, Toyota RD report, 38(1) 39 (2003)

これをうまく利用したのが、ゴムの再生処理、所謂、リサイクルである。ゴムのリサイクル方法のひとつとして、使用済みの加硫EPDMを二軸スクリュ押出機で混練処理するとゴムの架橋結合部を選択的に切ることができる。図に示すように、一般に、ゴムは硫黄で加硫されるが、ゴムの主鎖結合に比べて、硫黄が結合している架橋部位は結合エネルギーが低位にある。そこで、せん断力がかかると、硫黄の架橋結合が選択的に切断して元の未加硫状態のゴムに戻る。二軸スクリュ押出機を使って、このリサイクルプロセスを実用化したのがこのスライドである。

ゴムを高温で処理すると、ゴム特有の悪臭が発生する。これに対して、混練処理時に水を注入すると、悪臭成分である分解物を二軸スクリュ押出機のベント孔から効率的に脱気・除去できる。つまり、悪臭成分を取りながらゴムを再生処理することが可能となる。このようにして得られた再生ゴムは再度加硫すれば、通常に加硫ゴムとしてリサイクルされる。

*スライド 45

二軸スクリュ押出機による加硫ゴムの再生処理および動的加硫操作

K. Fukumori, et al, Toyota RD report, 38(1) 39 (2003)

トヨタグループは、使用済みゴムの再生処理に加えて、非常に面白い技術開発を行っている。それは前述のゴム再生処理工程の後に新たにPPを加えて動的加硫操作を行い、廃棄ゴムから直接熱可塑性エラストマーを作る新しい動的加硫プロセスの開発である。得られた熱可塑性エラストマーは押出成形や射出成形を通じて自動車の部品として再び活用されている。これを図に示す。

*スライド 46

二軸スクリュ押出機の混練および化学反応操作を活用したナノサイズの複雑な相構造を創製する高度なポリマーブレンド技術

さらに、二軸スクリュ押出機を使ってポリマーアロイのモルフォロジーをナノサイズで制御する技術が進展してきている。次に、そのような事例について紹介する。

*スライド 47

MAH-PP/PA-6 ポリマーアロイのモルフォロジーの相違 相溶化剤の添加効果

相容化剤とは、水と油を分散させる界面活性剤のように溶けにくい複数のポリマー系に添加して界面活性剤効果を発現させる添加剤である。図に示すように、ブレンド系に合った相容化剤をうまく使うと、ポリマー同士の分散が大きく改善されることが分かる。この相容化剤を使う手法は通常のポリマーアロイの生産で広く用いられる伝統的な技術である。

*スライド 48

非相溶系ポリマーアロイ

混練操作が SAN/PC 共重合体のバイモーダル曲線に及ぼす影響

井上、ゴム協会誌,72(9)p514 (1999)

次に、スピノーダル分解現象を利用して、ナノサイズのモルフォロジーを有するポリマーアロイを創製する技術を紹介する。異種のポリマーを均一に溶け合わせて一相状態にしたのち、温度を変えて二相状態に移行させると、相平衡が不安定になって各ポリマー成分が相分離を引き起こす。これがスピノーダル分解である。この時、ポリマーブレンド系にせん断応力を付与すると、均一な溶解状態が高温側でも維持され、一相状態が保たれる。例えば、ポリカーボネート PC とスチレン・アクリロニトリル共重合体 AS との二成分系の場合、低温域では 2 成分のポリマー同士が均一な混合状態を保っているが、高温域になると二つの成分に相分離してしまう。ところが、混練工程では大きなせん断応力が発生しているため、高温領域に移行してもブレンド系は一相状態を保つことができる。この状況を図に示す。そして、混練工程が終了してせん断応力が作用しなくなると、ポリマーブレンド系内ではスピノーダル分解が進展して、ナノサイズの連続相 Co-Continuous が進展していく。このスピノーダル分解は混練後急冷すると安定化し、ナノサイズのモルフォロジーを有するポリマーアロイが創製される。このプロセスを示したのがこのスライドである。

*スライド 49

リアクティブプロセッシング用の L/D=100 の二軸スクリュウ押出機

PA/PO のモルフォロジー、ポリオレフィンアロイの機械的挙動

次の図は、L/D=100 という非常に長い二軸スクリュウ押出機を活用して高付加価値のポリマーアロイを創製した例である。これは山形大学と東レとの共同で開発されたもので、特殊な二軸スクリュウ押出機を用いてナノサイズの複雑なモルフォロジーの制御を行っている。図に示すように、創製されたポリマーアロイは超高速の引張り負荷を与えれば与えるほど、衝撃強度が増すという全く新規な性能を有する材料であることが示されている。通常は衝撃的な引張りを与えると、プラスチックは簡単にバラバラに壊れてしまう。ところが、この材料では、衝撃負荷を当てれば当てるほど高い衝撃吸収力を示すという興味深い材料特性を示している。このポリマーアロイは耐衝撃性の自動車部品とか、打球を受けるテニスのラケット等、強い衝撃力が加わるところに高い性能を発揮するのではないかと考えられている。

*スライド 50

二軸スクリュ押出機内における化学反応の進展状況

小林、東レ技術資料 2012

<http://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201201toray/pdf/toray.pdf>

この図は、L/D=100 という非常に長い二軸スクリュ押出機の中で長い滞留時間の混練操作を行い、ナノサイズの複雑なモルフォロジーを制御して、画期的なポリマーアロイを創製した前述の混練工程の進展状況を示したものである。

*スライド 51

モルフォロジー制御による PP/PA-11 アロイの衝撃特性の向上

2013 年 11 月 15 日トヨタ紡織および豊田中央研究所ニュースリリース

最近はさらに高度なポリマーアロイの創製技術が発表されている。これはトヨタグループにより開発されたものである。ここでは、天然物由来のバイオプラスチックである PA11 と PP とのポリマーアロイを活用してグリーンコンポジットの創製を行っている。通常の混練手法を用いると、このポリマーアロイのモルフォロジーは海島構造になるが、その機械特性はあまり高くない。しかし、図に示すように、このポリマーアロイのモルフォロジーを高度なサラム構造にすることによって、衝撃強度や曲げ弾性率を格段に向上させることができている。例えば、衝撃強度は 10 倍以上になる。これは、二軸スクリュ押出機をうまく使って、ポリマーアロイのモルフォロジー形成を高度に制御した画期的な実例であり、高機能のグリーンコンポジットを創製する優れたコンパウンディング技術として今後の進展が期待される。

*スライド 52

二軸スクリュ押出技術を駆使して天然ゴムラテックスから高付加価値のグリーンコンポジットを創製するプロセス

水スラリー混練、脱水処理、繊維状強化複合材の形成

次は、タイの大学と共同で研究したグリーンコンポジット創製の事例である。天然ゴムは天然物由来の持続性ポリマーとして注目されている素材である。現在、世界で年間約 300 万トンが生産され、自動車のタイヤ、医療福祉部材などに幅広く使われている。

*スライド 53

天然ゴム／ポリプロピレン／クレーコンポジットの製造プロセス

PP を補強剤とする天然ゴムベースの複合材の機械的特性

N. Lopattananon, A. Masa, A. Kaesam an , H. Saito, T. Sakai, J. Applied Polymer Science, 134(10), 44574 (2017)

通常の天然ゴムは加硫して使う素材である。ここにナノクレーを補強材として添加するだけではコンポジットの機械特性は大きく向上しない。しかし、少量の PP を加えて、さらに、その混練のし方を工夫すると、図に示すような、相当に強いゴム系コンポジットが得られる。重要なことは、コンポジット中の PP 成分の形態を調整することであり、単に PP とナノクレーを添加するだけでは向上しない。PP を添加する前

には、予め、天然ゴムのラテックスとナノクレートを十分に混合処理してマスターバッチ化を作成しておく必要がある。これは水アシスト混練法で既述したように、天然ゴム中でナノクレートの良好な分散状態を得るための重要な技術のひとつである。

次に、このような高い力学特性を示すゴム系コンポジットがどのようにして創製されるかについて説明する。

*スライド 54

ナノクレート添加による NR/PP ナノコンポジットのモルフォロジーの相違 NR/PP (80/20) コンポジットのモルフォロジー比較

N. Lopattananon, A. Masa, A. Kaesaman, H. Saito, T. Sakai, J. Applied Polymer Science, 134(10), 44574 (2017)

この図は加硫処理された天然ゴムコンポジット中の PP 成分の形態を観察した結果である。この図に示されたように、ナノクレートを添加しないで作った天然ゴムコンポジットでは PP 成分は単なる粒状の形態であるが、ナノクレートを添加したコンポジットでは PP 成分が引き延ばされて、髭状あるいは繊維状になっている。前述の図に示したように、この繊維状 PP を有するコンポジットは非常に大きな力学強度を示す。

*スライド 55

NR/PP 自己補強性ナノコンポジットの生成機構

N. Lopattananon, A. Masa, A. Kaesaman, H. Saito, T. Sakai, J. Applied Polymer Science, 134(10), 44574 (2017)

このような力学強度の増大には、ナノクレートと PP との相乗的な補強作用が重要な役割を示している。この関係を図に示す。少量のナノクレートを充填すると、天然ゴム中の PP 成分の分散は促進され、さらに、天然ゴムの加硫処理後もナノクレートが混練で生成した繊維状 PP の形態を保つのに役割を果たしている。これは繊維状 PP の周囲に偏析しているナノクレートが天然ゴムの加硫処理時に繊維状から球状に戻ろうとするのを抑制しているためと考えられる。混練によって発生する繊維状 PP とナノクレートの補強作用とを相乗的に活用することで、高度な力学特性を有するグリーンコンポジットを創製できるという事例である。

次に、ここで得られたコンポジットを連続的に創製する二軸スクリュウ押しプロセスを紹介する。

*スライド 56

合成ゴム・ポリマーの脱水・乾燥押出機

酒井、「高分子・複合材料の成形加工」信山サイテック出版(1992)

合成ゴム工業では水を大量に使う懸濁重合や乳化重合プロセスが多い。これらのプロセスでは合成したゴムから重合後に大量の水分を除去し、乾燥しなければならない。それに対して、重合後のゴムラテックスに凝固剤を入れて凝固させ、スリット付きの二軸スクリュウ押し機の中で水を絞り出す脱水乾燥プロセスがゴム工業界では広く活用されている。図はこの二軸スクリュウ脱水押しプロセスを示す。

*スライド 57

二軸スクリュ押出機を活用した自己補強性 NR/PP コンポジットの連続コンパウンディング技術

N. L. op attan an on, T. Sakai, PPS (Turkey) June (2019)

ここでは前述の高性能なゴム系コンポジットの実用的な製造方法として、二軸スクリュ押出機の脱水操作や混練操作などをうまく活用した高効率な連続コンパウンディングプロセスを提案したい。まず、天然ゴムのラテックスにナノクレートを添加して充分混合する。そして、次に、凝固剤を投入して天然ゴムラテックスを凝固させた後、スリット付き二軸スクリュ押出機を用いて水分除去、さらに連続的な乾燥操作を行う。ゴムとナノクレートの混合物が乾燥した時点で少量の PP を添加し、PP の融点以上の温度で混練処理をする。プラスチックには融点とガラス転移点とがあり、融点以上の温度では PP 成分は溶融するが、ガラス転移温度域では PP は溶融しない。先ず、PP の融点以上での混練処理で PP やナノクレートを天然ゴム中に分散させる処理を行い、引き続き、ガラス転移温度域でこの混合物にせん断応力を付与すれば、PP 成分は引き延ばされて繊維状の補強材となり、高い機械的強度を発現できるようになる。このような各工程を二軸スクリュ押出機で連続して行い、効率よくゴム系ナノコンポジットを創製するプロセスを提案したのがこのスライドである。

*スライド 58

二軸スクリュ押出機と各種成形加工装置とを組み合わせさせたシステム

C. B. P ark , et al, Plastics Age , 54(8), p108, (2008) (酒井訳)

これ迄、事例紹介したように、二軸スクリュ押出機は色々なプラスチックの特性や機能を向上させるのに使えると同時に、省エネ効果も大きいので、この押出機と製品成形システム(射出成形、ブロー成形、フィルム・シート成形等)とを組み合わせれば、もっと環境にやさしく、かつ高い生産性を発揮する成形加工プロセスが開発できるのではないかと考える。CNT や CNF などの繊維状ナノフィラーの場合、繊維の破断の防止策として、この図で示した直接成形法が活用でき、コンポジットの機械的強度の向上が図れる。通常、フィラーを充填したコンポジットでは二軸スクリュ押出機でコンパウンドを作ってから射出成形している。しかし、次の射出成形の途上で繊維が折れてしまったり、熱分解したりする。これを避けるのには、二軸スクリュ押出機と他の成形システムとを組み合わせれば可能となる筈である。この成形プロセスは「直接成形」と呼ばれている。さらに、射出成形だけでなく、パイプ成形、フィルム成形、プレス成形など、色々な成形ラインと組み合わせれば、今以上に面白い使い方が出てくるのではないと思われる。

二軸スクリュ押し出し工程は連続式であるが、一方、射出成形はバッチ式である。すなわち、金型に溶融樹脂を注入してから冷却する工程は間欠動作であり、連続プロセスではない。この射出成形操作は、連続プロセスである二軸スクリュによる押し出し操作とは矛盾がある。この解決手段として、この図に示すように、二軸スクリュ押出機の先端にアキュムレータを設け、溶融樹脂を溜めて射出する方法がある。このシステ

ムであれば、超臨界流体を活用した発泡成形などのプロセス制御も可能となる。将来的には、このような組み合わせが進展し、グリーンコンポジットの創製に大きな役割を果たしていくと考える。

*スライド 59

LIB セパレーター用プラスチックフィルム

現在、広く用いられているリチウムイオン電池 LIB には PE のセパレーターフィルムが用いられている。このフィルムがリチウムイオンの動きをコントロールすると同時に、負極と正極との絶縁をしている。このような製品の需要は環境に優しい用途に活用されるということで急速に伸びている。

*スライド 60

LIB セパレーターフィルム成形加工プロセス

二軸スクリュ押出機とフィルム延伸成形ラインとの組み合わせ

このセパレーターフィルムの成形加工技術の開発では日本製鋼所が本年度のプラスチック成形加工学会技術賞を受賞している。セパレーターフィルムの網目構造は二軸スクリュ押出機を使って、非常に分子量の高いポリエチレン (PE) にワックスを混ぜて混練し、その後フィルム・シートを作ってから延伸して作り出される。残存するワックスはオンラインで抽出除去する。これは二軸スクリュ押出機があるからできる技術である。超高分子量プラスチックとワックスとを練り、フィルム成形後延伸操作で中に網目状の穴をあける。70%から 80%の多量のワックスを高密度 PE に混ぜて延伸する。このようにして、二軸スクリュ押出機を使って創製されたこの製品は結果的に環境負荷を低減させる用途に使われる。その意味で、この成形加工プロセスはグリーンコンポジットの創製に重要な役割を有するプロセスといえる。

*スライド 61

市販セパレーターと CNF 入りセパレーターとの比較

S. Nakamura, R. Ishiguro, et al, JSW Techn. Report 64(10), p28 (2013)

興味深いのは、この図に示すように、CNF を活用すると、従来の LIB 用 PE セパレーターよりもさらに耐熱特性を上げられることである。すなわち、CNF を機能性充填剤として活用し、製品の機能を高めるのである。これ迄は CNF を用いて単に機械的な強度を上げる研究開発が多いが、この例は製品の高付加化のために CNF を活用する非常に面白い実例であり、グリーンコンポジット創製の一例といえるだろう。

*スライド 62

プラスチックの持続可能な開発目標(SDGs)事例

プラスチックに対する SDG s (持続可能な開発)の例として、理想的な例に生分解性プラスチックであるポリ乳酸を取り巻く技術開発がある。これを図に示す。ポリ乳酸は、通常、天然素材から得たラクチドを重合させるが、このラクチドは二軸スクリュ押出機で重合させることができる。また、使用後のポリ乳酸そのものを二軸スクリュ

押出機により高温で熱分解するとモノマーのラクチドに戻すケミカルリサイクルができる。さらに、ラクチドから重合したポリ乳酸だけでは製品特性が出ない場合は、二軸スクリュ押出機を用いれば、高機能化したポリマーアロイもできる。すなわち、二軸スクリュ押出機を使えば、ポリ乳酸の重合処理、ポリマーアロイ化処理、発泡成形などとの賦形処理、さらにケミカルリサイクル処理など、SDGs の概念に沿った技術開発の道が拓けており、近い将来は、このような概念に沿い、環境負荷低減を目指した技術開発が多くのプラスチックにおいて展開されるだろう。

*スライド 63

今後の展開

これまで述べてきたように、二軸スクリュ押出機の諸機能に射出成形やフィルム・シート成形などの成形加工技術、材料に対する改質技術などをうまく組み合わせていけば、時代が要請するグリーンコンポジットを対象とした日本独自の高付加価値製品の開発およびそれを製造する新規な産業が展開できるのではないかと考えている。

講演題目 二軸スクリュ押出技術の進展と次世代への展開（グリーンコンポジット）

講師,著者 静岡大学客員教授 酒井忠基 氏

sakai.tadamoto@shizuoka.ac.jp

質疑応答

会場参加者の質問

二軸スクリュ押出機で混練することによって、非常に細かく分散できることが分かった。この分散状態というのは、機械的に分散する場合、熱力学的には不安定な状態ではないのかと思っている。そういったものをそのまま固めて成形品にした場合に、その後の物性等に影響等はあるのか否か？

講師の回答

確かに混練状態にした後、再凝集してくるということは起こる。それを避けるために、一般には、相溶化剤を入れる等の処置をする。別の例では、例えばスピノーダル分解を活用したポリマーアロイの場合、混練したときは成分が互いに溶解しているが、時間が経過すると分離してくるので、溶解状態を得たところで急速に冷却し、ペレット化して固定する。しかし、せっかく混練押出成形で良好な混練状態のペレットを作っても、これを射出成形するとペレットが再び溶融してスピノーダル分解が開始することになる。ただ、射出成形では溶融したプラスチックは直ぐに金型に打ち込まれて冷却固化される。固化されれば、スピノーダル分解は進展しない。一般に、プラスチックの成形加工では溶融し、賦形した後は急速に冷却され、固定化される。このようにして、多くの成形プロセスでは安定化した混練状態を維持することができる。どのような成形品でも混練状態が安定することが重要であり、一般には、安定化するための添加剤、相溶化剤、あるいは混練・急速冷却操作などで調整することになる。

以上