

研究課題名

## 高温耐圧近赤外プローブセンサーの開発と射出成形プロセスのための インライン組成計測システムの構築

京都大学 大学院工学研究科:引間 悠太

### 1. はじめに

高分子射出成形機は、複雑な形状のプラスチック成形品の量産に工業的に利用されている。そこでは、金型に射出する直前のバレル内での熔融樹脂の状態を知るために、圧力・温度センサーを用いたインライン計測が一般的に利用されている。しかし、熔融樹脂の化学構造や組成などの化学情報を計測するためのセンサーはこれまで存在していなかった。これは、射出時に熔融樹脂には瞬間的に 100 MPa 以上の圧力が印加されるためである。もし射出成形機内の射出直前の熔融樹脂の組成をインラインで計測可能になれば、成形不良要因の決定や、添加物質の濃度制御、適切な成形条件の決定など、成形プロセスの改善に大きく寄与することができる。

そこで我々は、近赤外分光法(NIR)を用いた射出成形プロセスの熔融樹脂内のインライン組成分析法の開発に取り組んできた。NIR は試料の分子振動の倍音や結合音に由来する光吸収を計測することで、試料の化学的情報を分析する手法である。測定対象の装置内にプローブを差し込み、光ファイバー経由で分光計に接続すれば、装置内の化学情報を非破壊・非侵襲で計測可能である。これまでに、既存の圧力・温度センサーと同じ規格で射出成形機に取付可能な近赤外プローブを新たに開発している。このプローブは最大圧力 120 MPa, 210°C の条件で射出成形を行っても透過光量に変化がなく、高い耐熱性、耐圧性を有することが確認されていた。さらに、本プローブを用いて、発泡射出成形プロセスにおいて、熔融ポリプロピレン中に溶解した発泡剤(CO<sub>2</sub>)の溶解量をインラインでモニタリングすることに成功している[1]。

以上のように、NIR を用いたインライン組成計測法を開発したことで、射出成形プロセスを組成の観点から評価、制御することが可能になったと。しかし、本手法をより広く工業的に利用するためには、熔融温度が高いエンプラなどの材料や、ファイラーが分散した複合材料に対しても、本手法の適用が可能であることが求められる。

### 2. 目的

本研究課題では、NIR を用いた射出成形プロセスのインライン組成分析法を熔融温度の高いポリマーへと応用することを目的に、まず、既存プローブの耐熱性の向上に取り組んだ。また、ファイラーが分散した熔融樹脂についても組成分析を行うことを目

的に、拡散反射測定用プローブの新規開発に取り組んだ。

### 3. 実用的な価値、実用化の見込など

近赤外プローブの耐熱性と耐圧性を、270°C、最大圧力 100 MPa での条件での射出成形において連続使用が可能なレベルまで、向上させることができた。これによりナイロン6などの熔融温度の高いポリマーの射出成形プロセスにおいても、インライン組成分析が可能になり、応用範囲が広がった。

また、1本のプローブ中に照射部と受光部を併せ持つ、拡散反射測定用の近赤外プローブを新たに作製し、タルク含有ポリプロピレンの射出成形プロセスにおいても化学組成分析が可能であることを実証した。ただし、現状では NIR スペクトルのノイズが大きいため、本研究課題を通して得られた実験データを元にプローブ内部の設計の見直し、改良を進める予定である。

### 4. 研究内容の詳細

#### 4.1 プローブの耐熱性向上

我々が開発した近赤外プローブは先端部にサファイア窓を有しており、高温高圧環境下においても熔融樹脂がサファイア窓と外装部の間からプローブ内へ侵入することを防ぐため、Oリングを用いて封止する構造をとっている。本研究では、高い耐熱性と耐圧性を有する Oリング(SGOINT 高強度グレード, サンアロー)を用いることで、耐圧性と耐熱性の両立を試みた。

35 トン型縮力射出成形機(J35ELⅢ-F, 日本製鋼所)を使用して、ポリアミド 6(PA6, 1030B, UBE)の射出成形を行った。図1に示すように、耐圧耐熱近赤外プローブを射出成形機のシャットオフノズル手前に1対取り付けた。

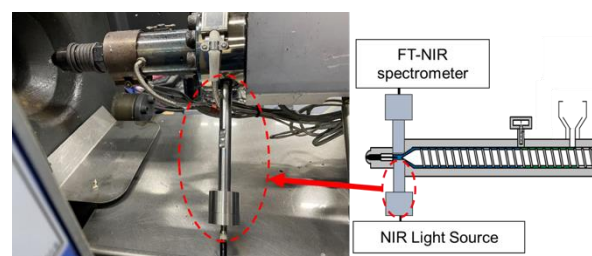


図1 射出成形機に取り付けた近赤外プローブ

光ファイバーを用いて、フーリエ変換型近赤外分光光度計(FT-NIR, FIR1000L, 横河電機)の光源側に

片側のプローブを接続し、検出器側にもう一方のプローブを接続することで、成形機内部の熔融樹脂を近赤外光が透過する光学系を構築した。このとき、対向するファイバーの先端間の距離(光路長)は 8 mm とした。樹脂温度 270°C、上限射出圧力を 100 MPa と設定し、60 回(ショット)射出成形を行っている間の、熔融状態の PA6 の NIR スペクトルを測定した。

図2に射出成形の直前と 60 回の射出成形を実施した後の PA6 の NIR スペクトルの変化を示す。横軸は近赤外光の波数(波長の逆数)、縦軸は吸光度を表す。波数 6000~5500  $\text{cm}^{-1}$  および 5000~4000  $\text{cm}^{-1}$  の領域では、試料の吸収係数が大きく透過光量が極端に小さいためノイズが大きい、それ以外の領域では、60 回の射出成形の前後においてスペクトル形状が完全に一致した。仮にプローブ内部へと熔融樹脂が侵入し、汚損した場合には透過光量が著しく低下し、スペクトル全体の吸光度が上側にシフトする。実験結果は、プローブ内部への熔融樹脂の侵入による汚損は発生しておらず、安定的にスペクトルを測定することができることを示している。実際に、実験後にプローブを成形機から取り外し、サファイア窓を取り外して内部を確認したところ、熔融樹脂が侵入した形跡はみられず、サファイア窓などの光学部品の損傷もみられなかった。

したがって、高い耐熱性と耐圧性を有する Oリングを封止に用いることで、270°C、最大 100 MPa の過酷な環境下でも熔融樹脂の NIR スペクトルを連続測定できることが確認できた。

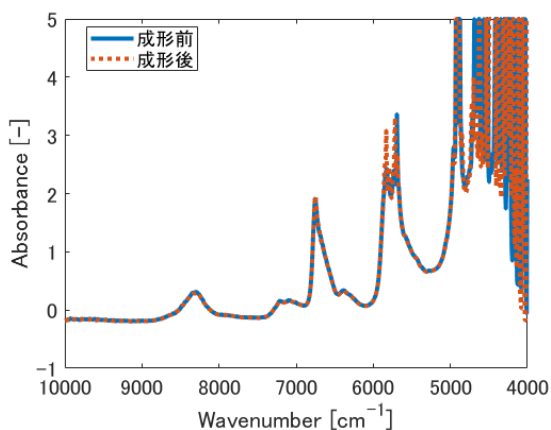


図2 270°C、100MPa の条件で射出成形(60 回)後に得られた PA6 の NIR スペクトルの比較

#### 4.2 拡散反射測定用プローブの開発

図1で示したように、著者らが当初開発したインライン組成分析法では、近赤外プローブ2本1対を向かい合わせで射出成形機に接続し、片側のプローブから照射された近赤外光が熔融樹脂中を透過し、反対側のプローブにて透過光を検出する、いわゆる透過光学系で計測を行っていた。しかし、透過光学系では、タルクやガラス繊維等のファイラーが樹脂中に分散した光が透過しづらい複合材料に適用することができない。工業的には、ファイラーやゴムなど

が添加された樹脂が広く用いられているため、そのような材料に対してもインライン組成分析を行うために、拡散反射測定用の近赤外プローブの開発も行った。

図3に開発した拡散反射測定用近赤外プローブの外観図と、射出成形機内における拡散反射 NIR 測定の模式図を示す。開発した拡散反射測定用プローブは、1本のプローブ内に光照射用の導光部と反射光検出用の導光部を併せ持った構造をしている。光ファイバー経由で近赤外分光器の光源側と検出器側に接続することで、1本のプローブを取り付けるだけで、成形機内部の NIR スペクトルを計測することができる。測定原理を簡単に説明する。プローブから入射した光は、熔融樹脂内に分散したファイラーによって散乱され、試料中で乱反射された後に、一部の光が反射光としてプローブへと戻ってくる。試料内を伝播した距離と試料の吸収係数に依存して反射光の強度は変化するため、反射光のスペクトルから試料の化学情報を読み取ることができる。

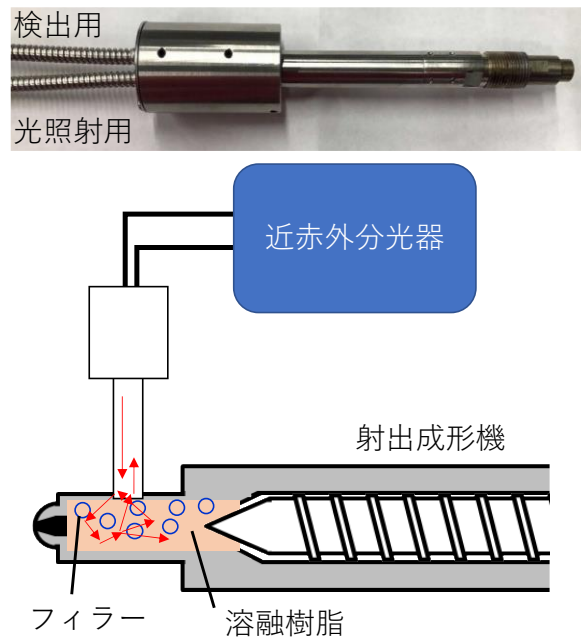


図3 (上) 開発したプローブ外観図、(下)射出成形プロセスにおける拡散反射 NIR 測定の模式図

拡散反射プローブの性能を評価するため、ポリプロピレン(PP)/タルク複合材料を試料として射出成形実験を行った。成形には 35 トン型縮力発泡射出成形機(J35AD-30H, SOFIT®, 日本製鋼所)を使用し、PP(J105G, プライムポリマー)および PP/タルクマスターバッチ(タルク濃度 80 %, MP480-2, 出光ライオンコンポジット)の2種のペレットをドライブレンドしてホッパーに投入することで、タルク濃度の異なる試料を作成した。樹脂温度を 210°C、上限射出圧力を 80 MPa と設定して射出成形を行いながら、約 30 秒間隔で NIR スペクトルを測定した。

得られた拡散反射 NIR スペクトルはノイズが大きかったため、各タルク濃度において射出成形を 10

回実施している間の平均スペクトルを算出した. 図4にタルク濃度の異なる PP/タルク試料の平均 NIR スペクトルを示す. また, 比較のために PP 単体を透過光学系で測定した際の NIR スペクトルを図5に示す. 図4, 5を比較すると, どのタルク濃度の試料においても, PP に由来する吸収ピークが拡散反射 NIR スペクトル内に観察された. したがって, 開発した拡散反射近赤外プローブを用いることで, フィラーを含む試料においても化学組成分析が可能であることが示された. また, タルク濃度 5%では NIR スペクトルの吸光度は全波数域で上昇しているが, タルク濃度が増加するほど, スペクトルのベースラインが低下することがわかった. これは, タルク濃度が低いと試料に入射した近赤外光があまり散乱されずに奥側まで浸透してプローブまで反射光が戻ってこないのに対し, タルク濃度が高くなるとプローブ近傍で光散乱が増加することで反射光強度が高くなったためだと考えられる.

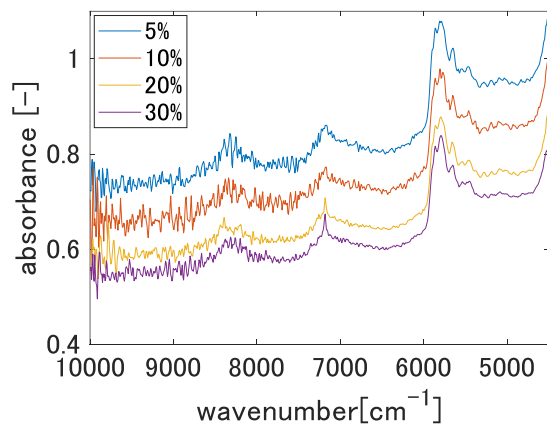


図4 射出成形中の PP/タルク試料の拡散反射 NIR スペクトル(射出 10 回の平均)のタルク濃度依存性

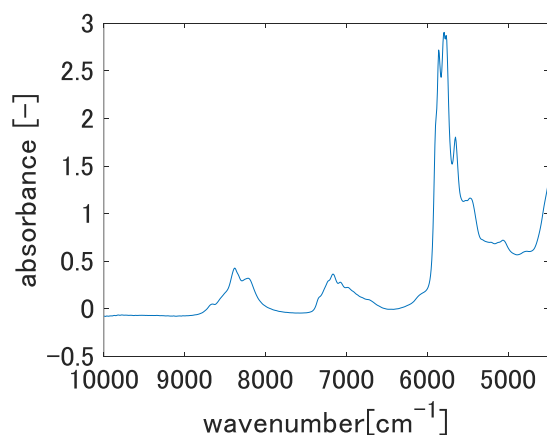


図5 溶融 PP の透過 NIR スペクトル

さらに, PP/タルク中に物理発泡剤として二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を溶解させ, 拡散反射 NIR スペクトルから溶融樹脂中の二酸化炭素溶解量を計測できるか調べた. 先行研究[1]と同様に, バレル内にガスを直接供給し, 溶融樹脂と接触させることで発泡剤を溶解させる方式(SOFIT®)の発泡射出成形機を用い

て実験を行った. 本方式では, CO<sub>2</sub> ガスの供給圧力を変えることで, 樹脂中に溶解する発泡剤濃度を変化させることが可能である. タルク濃度を 5%とし, ガス供給圧力を 3, 4, 5 MPa と変化させた際の, 拡散反射 NIR スペクトルの変化を調べた. 樹脂温度は 210°C, 上限射出圧力は 80 MPa とした.

図6(a)にガス供給圧力を変化させた際の拡散反射 NIR スペクトルの変化を示す. 図には, 各ガス供給圧力に対し 10 本の NIR スペクトルを示している. CO<sub>2</sub> 由来の吸収ピークが現れる 4952 cm<sup>-1</sup> 付近ではあまり顕著な変化が見られなかった. そこで, ベースライン補正処理と時間方向へ移動平均処理(窓幅 15 点)を行った結果を図 6(b)に示す. ベースライン変動とノイズの影響を除去したことで, ガス供給圧力の増加に対する CO<sub>2</sub> 由来の吸収ピーク(4952 cm<sup>-1</sup>)の微小な変化を捉えることができた.

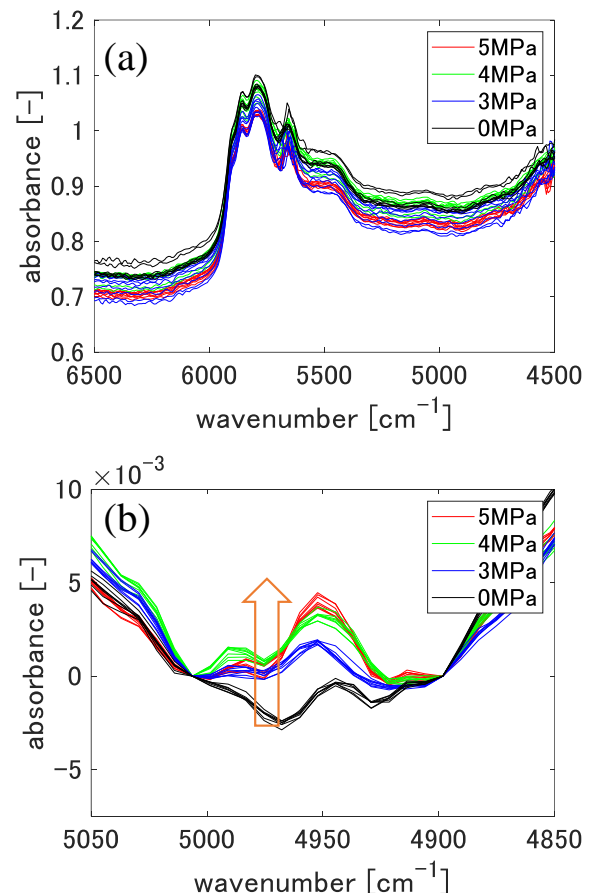


図6 (a) CO<sub>2</sub> ガス供給圧力に対する PP/タルク(5%) 試料の発泡射出成形中の拡散反射 NIR スペクトル変化. (b)ベースライン補正, 移動平均処理後の拡散反射 NIR スペクトルの CO<sub>2</sub> ピーク付近拡大図

図6(b)で得られた微小な吸光度変化とガス供給圧力の関係を調べるため, CO<sub>2</sub> 未供給時の平均スペクトルを差し引いた後の 4952 cm<sup>-1</sup> の吸光度を計算した. この値を Aco<sub>2</sub> と呼称する. 図7に示すように, Aco<sub>2</sub> とガス供給圧力の間には線形関係が現れた. 同様の結果は, 先行研究[1]において透過法を用いて PP 単体中の CO<sub>2</sub> 溶解量を評価した場合に

も得られたことから、拡散反射プローブを用いることで、光を透過しない PP/タルク試料の発泡射出成形においても、発泡剤濃度のインライン計測の可能性が示された。

拡散反射測定のための今後の課題として、受光強度が小さいために、スペクトルのノイズ低減処理が必要となり、計測の時間分解能が低下している。プローブ内部の光学設計の改良、分光光度計や光源の選定や、時系列フィルタリング、多変量解析などを駆使することで、この問題の解決を進める予定である。

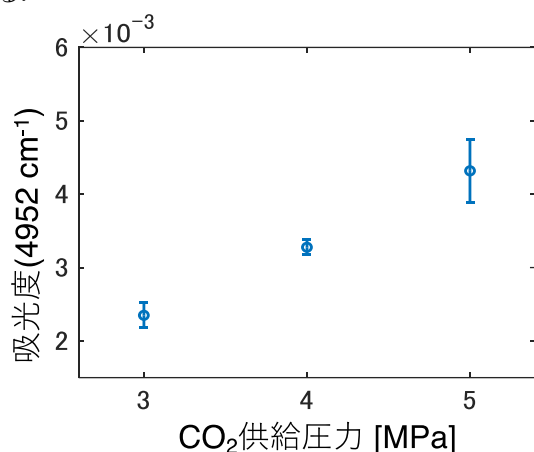


図7 Aco2 とガス供給圧力の関係

#### 4.3 ポリマーブレンドの組成計測

複数のポリマーをブレンドし、射出成形する場合、組成だけでなく溶融状態における相分離の有無、ドメインのサイズや分散状態が最終的な成形体の物性に影響する。本研究では、NIR を用いて溶融状態のポリマーブレンドの組成をインライン計測することを試みた。まず、ブレンド比率に対するスペクトルの変化を調べ、スペクトルから組成を推定する統計モデルを構築し、原料のブレンド比を変更した際の樹脂の置換過程における組成変化を調べた。

試料としてポリ乳酸(PLA, TP4000, UNITIKA)とポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA, FD92PB, PTT MCC Biochem)を用いた。まず PBSA 重量分率( $R_{\text{PBSA}}$ )が 10, 12, 14, 16, 18, 20 wt%となるように、PLA と PBSA のペレットをドライブレンドし、ホッパー投入し、それぞれの濃度条件に対して 40 回(ショット)の射出成形を行った。続いて、 $R_{\text{PBSA}} = 10$  wt%のブレンド試料が成形機のシリンダ内に残った状態で  $R_{\text{PBSA}} = 20$  wt%となるように混合したペレットをホッパー供給し、60 回(ショット)射出成形することで樹脂替え操作を行った。これらの実験の間、透過光学系を用いて NIR スペクトルを連続的に測定した。

図8(a)に  $R_{\text{PBSA}}$  を 10~20 wt%の間で変化させた際の NIR スペクトルの変化を示す。PBSA 濃度の増加に伴い  $5220 \text{ cm}^{-1}$  近傍では吸光度が減少し、対照的に  $5150 \text{ cm}^{-1}$  近傍では吸光度が増加した。比較のために PLA 単体、PBSA 単体の NIR スペクトルを図 8(b)に示す。図 8(a)のスペクトルにおいて PBSA

濃度の増加に伴う吸光度の減少と増加が、PLA 由来の吸収、PBSA 由来の吸収にそれぞれ対応していることが確認できる。

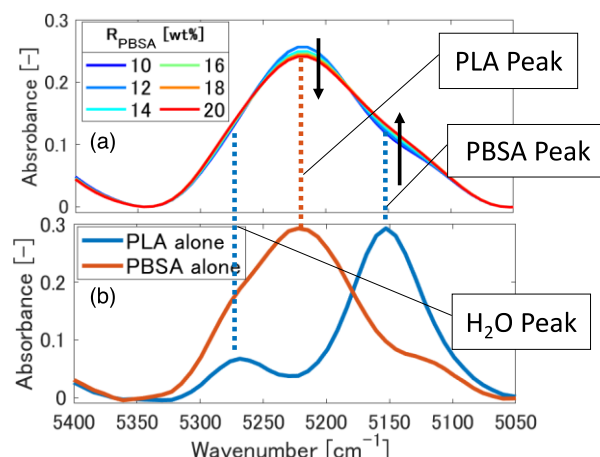


図8 (a) 溶融 PLA/PBSA ブレンドの NIR スペクトル (b) PLA 単体, PBSA 単体の NIR スペクトル

適切な前処理[2]を行った 150 本の NIR スペクトルを説明変数とし、部分的最小自乗回帰(PLSR)を用いて  $R_{\text{PBSA}}$  を推定する統計モデルを構築した。さらに、30 本の NIR スペクトルをモデル検証用データとし、検証を行い潜在変数の数は 3 と決定した。構築したモデルを樹脂替え操作の実験結果に適用した。 $R_{\text{PBSA}} = 20$  wt%のポリマーの投入を開始した時刻を基準として、統計モデルを用いて NIR スペクトルから求めた  $R_{\text{PBSA}}$  推定値の時間変化を図9に示す。射出成形を繰り返すことで、射出成形機シリンダ内の樹脂が入れ替わっていき、点線で示した範囲内において徐々に  $R_{\text{PBSA}}$  が 10 wt%から増加していき、その後 20 wt%付近において  $R_{\text{PBSA}}$  が安定した。

以上の結果より、NIR を用いて射出成形機内の溶融状態の PLA/PBSA ブレンドの組成をインライン計測し、樹脂替え工程の組成変化を可視化することができた。また、本報告では触れなかったが、図8に示すように  $5270 \text{ cm}^{-1}$  近傍に水由来と思われる吸収ピークが存在するが、PLA や PBSA の射出成形プロセスにおいてこのピークが時間変化する様子が確認できた。原料ペレットを十分に予備乾燥したにも関わらず、水由来の吸収ピークの変化が観察されたことから、この現象の原因や成形体物性との相関について、引き続き検討を進める予定である。

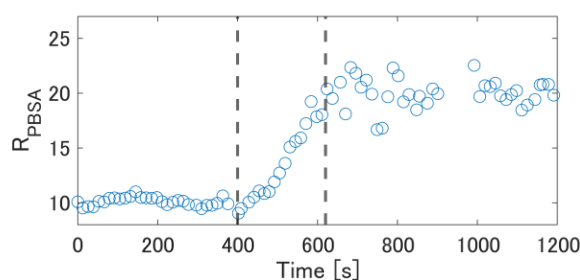


図9 NIR スペクトルから推定した  $R_{\text{PBSA}}$  の時間変化

## 5. まとめ(結言)

本研究課題を通して、以下の成果を達成することができた。

1. 樹脂温度 270°C, 最大圧力 100 MPa の条件下においても、開発した近赤外プローブを用いて NIR スペクトルを安定して計測できることが確認された。
2. 新たに拡散反射測定用の耐熱耐圧近赤外プローブを開発し、210°C, 80 MPa の条件下で拡散反射 NIR スペクトルを測定できることを確認した。
3. 拡散反射近赤外プローブを用いることで、PP/タルク複合材料のように熔融状態で白濁した試料の射出成形プロセスに対して、インライン組成分析可能であることを実証した。
4. NIR スペクトルを用いて、射出成形プロセスにおけるポリマーブレンドの組成計測が可能であることを示し、樹脂替え工程に対して応用した。

## 6. 参考文献等

- [1] 細江峻介, 引間悠太, 大嶋正裕, 渡正博, 内藤章弘, 成形加工 33, 176 (2021)
- [2] 吉川樹, 引間悠太, 大嶋正裕, PB260, 化学工学会第 87 年会 (2022)