実成形時の燃焼ガス収集とガス組成分析による PBT 燃焼挙動に関する研究

福島 祥夫^{*1}・黒岩 広樹^{*1}・小松 秀和^{*1}・鈴木 崇^{*1}
須田 高史^{*1}・村田 泰彦^{*2}

Study on Combustion Behavior of PBT Polymer in Injection Molding by Combustion Gas Collection and Component Analysis

Fukushima, Yoshio^{*1}/Kuroiwa, Hiroki^{*1}/Komatsu, Hidekazu^{*1}/Suzuki, Takashi^{*1}/
Suda, Takashi^{*1}/Murata, Yasuhiko^{*2}

Burn marks are serious defects that can occur during injection molding, and from the viewpoint of the molding engineer, are a problem that urgently needs to be solved. In the present study, a gas collection and component analysis system was used to determine the gas production mechanism during injection molding of PBT polymer. The relationship between the occurrence of burn marks, the injection speed and the gas production mechanism was investigated, and the following results were obtained.

- 1) The principal components in the collected gas were CO₂, CO, CH₄ and H₂.
- 2) When burn marks were observed, about 70% of the collected gas was CO₂.
- 3) It is thought that there are some important chemical reactions occur during the plastic molding process.
- 4) According to the characteristic of chemical reactions, it is inferred that the parts of metal in injection machine and mold have important effects on chemical reactions.
- 5) When the injection speed was higher, the chemical reaction that is related to the methanation was retarded.

Keywords : burn marks, PBT, gas collection and component analysis system, gas production mechanism, chemical reaction

1. 緒 言

プラスチック射出成形に関わる不良現象は、ウェルドライン、充填不良、ヒケ、ソリ、ガス焼けなど様々であり問題となっている。一方、近年では自動車、家電などの分野において部品の軽量化や微細化が進みプラスチック製品に対する益々の高品質化・高機能化が求められている。著者らはプラスチック製品の品質・高機能化に貢献するた

めに、射出成形時にポリマーから発生するガスと、これが起因となるガス焼け成形不良に注目し研究を行っている。ガス焼け不良対策に関する案件は中小成形企業からも解決要望の多い不良対策事項であることから、産業界が抱えるニーズとも言え、ガス焼け不良対策に関する技術開発を行い、不良対策の基本的な知見を蓄積することは大変重要であると思われる。

金型内には従前から存在する大気とシリンダ・スクリュウ部位での可塑化の段階でポリマーから発生するガスが混在しており、これらの気体がガス焼けの原因となる。化学的な見地からのガス焼け現象については、ポリマー中の炭素—水素結合 (CH 系) から水素が何らかの反応によって引き抜かれ、表面がカーボンリッチの状態となると解釈できる。つまり、熱分解や燃焼によってポリマーの分子構造に何らかの変化が起されば、これを起因として、いくつかの化学反応が誘発され、その結果として生成されるガス (分解ガス) が存在し、その組成は成形条件、ガス焼け度

^{*1} 群馬県立群馬産業技術センター
Gunma Industrial Technology Center
前橋市亀里町 884-1 (〒379-2147)
884-1 Kamesato, Maebashi 379-2147, JAPAN
fuku-shio@pref.gunma.lg.jp

^{*2} 日本工業大学
Nippon Institute of Technology
埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1 (〒345-8501)
4-1 Gakuendai, Miyashiro 345-8501, JAPAN
2012.12.26 受理

合いによって変化すると考えられる。これらを収集・分析することで、ガス焼け挙動の解明と防止・抑制技術を開発するための重要な知見となりえると考えられる。

過去の研究では、発生ガス・気体が樹脂に閉じ込められ発火する様子¹⁾や、樹脂の流動先端のさらに前方を白い気体状のものが進行する映像²⁾を可視化技術によって映像化し、発生したガス・気体の存在や挙動を明らかにした例がある。これらの発生ガス・気体の挙動についても数値流体力学の観点から、金型内に閉じ込められた気体の挙動について、押しつぶされるという現象を解析的に明らかにした例³⁾もある。ガス焼け不良について射出速度や射出圧力の増加によって金型内に気体が閉じ込められ高温・発火そしてガス焼けというプロセス⁴⁾は一般的であるため、シリンダ・スクリー内で発生したガスを射出成形機の構造で排気する対策をとった例⁵⁾もある。また、製品コストを低く抑えるために重要な射出速度条件についても、高速射出成形領域において金型内のジェットング等の挙動が変化するという報告⁶⁾があるなど射出速度が変化すると不良の現象も異なってくるということを示唆している。つまり、射出速度と不良現象に関する知見は重要といえる。更に、化学的な見地からのポリマーの分解によるガスの発生については、本研究で対象とするPBTの分解実験を行い、温度や触媒の種類によって重量の減少率を調査した研究⁷⁾、PBT⁸⁾、PET⁹⁾の昇温熱分解実験による分解ガスの研究などがある。我々もPBTを使った熱分解実験^{10), 11), 12)}を行っているが、その際金属の触媒作用も同時に検討している。これらの多くの研究のようにガス焼け不良対策のために、ガスの挙動や分解の観点の研究は大変重要であると考えられる。また、著者らは、これまでの研究例には見当たらない、実際の射出成形機を利用した実成形時のガス組成について、知見を蓄積することは重要であるとも考えている。

著者らは将来的にガス焼け対策技術確立することが前提であるが、そのために本研究では故意にガス焼けを発生させる成形条件、金型と発生ガス収集システムを構築し、樹脂温度に影響を与える射出速度・ヒータ設定温度などの成形条件によるガス組成の変化特性について検討、射出条件によるガス組成の違いの検討を行い、将来的なガス焼け

挙動の解明を行うため、その基礎的な知見について考察を行った。

2. 実験方法

2.1 実験モデルと金型

本研究で用いた実験モデルの可動側金型と成形品図面を図1に示す。モデルは二等辺三角形形状であり、ゲートは短辺に2点、最終充填位置は頂点P部分となり、P部の金型には排気口が設けられている。キャビティ内の何処かで燃焼等で発生したガスを、この排気口より金型内に設けた通気口と金型外側に取り付けてある排気ポートを経由して取り付けられる収集袋に収集することを狙いとした仕組みとなっている(図2)。

2.2 分解ガス収集装置

図1で示した金型の排気口に図2に示すガス収集装置を取り付けた。発生ガスを採取するときは、バルブV1及びV2を開けバルブV3を閉じて排気口からのガスをガス収集袋に導いた。なお、実験条件を変更した際は、バルブV3を開けバルブV1以降の流路内及びガス収集袋内を真空ポンプで排気した。

2.3 ガス成分の分析方法

ガス収集袋に採取されたガスの分析にはガスサンプラー(GC-323, GLサイエンス製)を備えた熱伝導度検出器付ガスクロマトグラフ(TCD-GC, GC-8 APT, 島津製作所製)および水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ(FID-GC, GC-8 APF, 島津製作所製)を用いた。水素、窒素、一酸化炭素、メタン、エタン、二酸化炭素の分析には3mmφ (i.d.) のステンレス管にUnibeads-C (60~80メッシュ, GLサイエンス製)を充填した分離カラムを取り付けたTCD-GCを用い、オープン温度を80℃ から100℃ まで1℃/minの勾配を持たせて昇温した。メタン、エタン、1, 3-ブタジエンなどの炭化水素の分析には3mmφ (i.d.) のステンレス管にUnipack-S (80~100, GLサイエンス製)を充填した分離カラムを取り付けたFID-GCを用い、オープン温度を50℃ から150℃ まで10℃/minの昇温勾配を持たせて操作した。各GCにはインテグレータ(C-R 8 A, 島津製作所製)を接続し各ピーク面積を求め

Fig.1 Schematic of test model

Fig. 2 Schematic of gas collection system

た．分析に先立ち，濃度既知の水素，一酸化炭素，メタン，窒素，二酸化炭素，エチレン，および1,3-ブタジエンを含む標準ガスをTCD-GCで分析し各成分の感度補正係数を求めた．実ガスの分析ではTCDで得られたメタン量とFIDで得られたメタン量を合わせることによってFIDで分析された他の炭化水素量を求めた．

2.4 成形条件

(1) 実験1：ヒータ設定温度を変数とした実験

シリンダ部のヒータ設定温度は樹脂の可塑性に影響があるものと考えられるため，これらを変数とした実験を行った．ヒータ設定温度以外の成形条件について，射出速度は300 (mm/s)，シリンダ径45 (mm)，温度設定は金型温度65 (°C)とし，樹脂はポリブチレンテレフタレートPBT (ウィンテックポリマー(株)製)，成形機は住友重機械工業製SE 180 DUZを利用した．

図3に示すようにヒータ温度は4区分(HT_N , HT_1 , HT_2 , HT_3)の設定が可能である．これらの4区分について人為的な設定の偏りを防ぐために直交表(L9)を基本とした設定を行った．なお，温度は265~280°Cの間とした．そのため本来であれば9条件の実験であるが，実験日での差異やショット毎の影響も考え，直交表中から更に条件を選択し，表1に示す18条件で実験を行った．原則として1条件あたり8ショットを1つの袋に収集した．

次に1条件内でのばらつきも考慮した実験(表1中実験No.13~18)については，1袋に3ショットのガスを収集した．具体的には条件変更後，1~3ショット，4~6ショット，7~9ショットの3つに分けそれぞれ収集した．

ガス収集は図2に示したガス収集装置によって行い，ガスクロマトグラフでガス組成の分析を行った．なお，1条

Fig. 3 Schematic of molding system

件あたり3ショットでも分析が可能なガス量を収集できた．条件を変更する際には，金型の清掃を行った．

当初，本実験はヒータ設定温度の発生ガスへの影響を確認することが目的であったが，本実験では顕著な影響が確認できなかった．そのため，詳細な実験結果は割愛する．しかしながら，取得した18条件のガス組成分析結果(後述する表2)については後述するガス組成の議論に重要な結果であるためここで実験条件を記述した．

(2) 実験2：射出速度Vを変数とした実験

次に，ヒータ温度条件を固定して射出速度の変化による差異を確認するため，以下に示す5つの射出速度条件について実験を行い，射出速度と焼け現象及びガスの組成について検討を行うことにした．なお，ヒータの温度条件は $HT_N=260^{\circ}\text{C}$ ， $HT_1=270^{\circ}\text{C}$ ， $HT_2=270^{\circ}\text{C}$ ， $HT_3=265^{\circ}\text{C}$ である．

- ① $V = 30 \text{ mm/s}$
- ② $V = 60 \text{ mm/s}$
- ③ $V = 150 \text{ mm/s}$
- ④ $V = 300 \text{ mm/s}$
- ⑤ $V = 800 \text{ mm/s}$

これらの速度は，事前実験において $V=30 \text{ mm/s}$ では焼け不良は確認できず， $V=60, 150 \text{ mm/s}$ で少量のガス焼け， $V=300, 800 \text{ mm/s}$ では広範囲にわたるガス焼け不良を確認できていることから決定した．なお， $V=800 \text{ mm/s}$ は利用した射出成形機の最高射出速度である．

3. 実験結果および考察

3.1 成形品の焼け状態

図4には射出速度が300 mm/sと800 mm/sの実成形サンプルを示す．

双方ともにガス焼けの範囲は2点ゲート付近から製品内

Table 1 Molding conditions

Exp. No.	Heater Temperature(°C)				Number of shots for gas collection
	HT_N	HT_1	HT_2	HT_3	
1	260	260	260	255	8
2	260	270	270	265	8
3	260	280	280	275	8
4	270	260	270	275	8
5	270	270	280	255	8
6	270	280	260	265	8
7	280	260	280	265	8
8	260	270	260	275	8
9	280	280	270	255	8
10	280	270	260	275	8
11	270	270	280	255	8
12	260	270	270	265	8
13	280	270	260	275	3
14	280	270	260	275	3
15	280	270	260	275	3
16	260	270	270	265	3
17	260	270	270	265	3
18	260	270	270	265	3

Injection speed : 300 mm/s

Injection speed : 800 mm/s

Fig.4 Appearance of products molded at different injection speeds

にかけて確認されるが、300 mm/s に比べ 800 mm/s では焼けが広範囲であり、両ゲートから左右方向に角部に至るまで焼け現象が広がっている様子が確認される。すでに述べたように射出速度が速くなるにしたがって焼けの範囲は広がっていることを確認した。これは射出速度が速いほど焼け現象が起きやすいという一般論と合致する現象と考えられる。

なお、成形はジェティング現象が起きていると考えられるため、2つのゲート付近に集められたガスが燃焼し、結果としてこれによる燃焼ガスを主に収集したと考えられる。

3.2 ガスの組成分析と合計ガス量

節 2.4 の(1)で示した 18 条件のガスの組成分析データを表 2 に示す。なお、数値は収集袋中のガス濃度 (vol%) である。さらに、表 2 の結果について、空気中に含まれる窒素濃度を内部標準としてガス濃度を算出したが、基本的な傾向は変わらないことが確かめられた。よって、本結果には燃焼反応によって生成した成分を示した。(反応に関与しない空気中の窒素分を除外した。) なお、表 2 に示した結果は射出速度が 300 mm/s の場合であり、図 4 で示した写真のようにすべてガス焼けが発生している。

このように収集したガス中には水素 (H_2)、メタン (CH_4)、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO_2)、エチレン (C_2H_4)、1,3-ブタジエン (C_4H_6) が含まれている。これらの成分または濃度は自然界で空気中に含まれている主要成分 (窒素約 78%、酸素約 21%、アルゴン約 1%、二酸化炭素約 0.03%) とは乖離していることから、収集したガスは射出成形過程においてポリマーを主たる発生源としたガス・燃焼ガスであるものとするのが妥当である。本来なら燃焼は酸化反応と記すべきところであるが、本論では発火からの光を確認していることから燃焼という用語を利用している。

収集したガスの主成分は、 CO_2 で、合計ガス量に対して約 70% を占めていた。このことは、燃焼をはじめとした

Table 2 Gas composition results for injection speed (V) of 300 mm/s

No.	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_4H_6	Total
1	0.176	0.214	0.483	3.353	0.053	0.057	4.336
2	0.219	0.274	0.496	2.912	0.022	0.049	3.973
3	0.272	0.299	0.595	1.783	0.022	0.046	3.017
4	0.295	0.456	0.916	2.220	0.038	0.081	4.006
5	0.345	0.505	1.056	2.094	0.041	0.087	4.128
6	0.167	0.200	0.531	1.186	0.016	0.042	2.142
7	0.155	0.182	0.446	1.314	0.017	0.038	2.153
8	0.141	0.174	0.465	1.544	0.015	0.040	2.379
9	0.111	0.128	0.267	0.840	0.010	0.027	1.382
10	0.254	0.316	0.680	2.625	0.042	0.079	3.996
11	0.315	0.492	0.855	2.660	0.049	0.103	4.474
12	0.298	0.428	0.832	2.142	0.036	0.090	3.826
13	0.298	0.260	0.758	3.830	0.044	0.077	5.267
14	0.399	0.449	1.060	3.869	0.053	0.128	5.958
15	0.281	0.304	0.744	3.272	0.039	0.101	4.741
16	0.322	0.478	0.939	3.436	0.039	0.081	5.296
17	0.195	0.286	0.529	2.396	0.036	0.062	3.503
18	0.243	0.315	0.654	2.628	0.034	0.068	3.942

(vol%)

反応によって CO_2 が生成されていることを示唆している。 CO_2 に続いて、ガス濃度は CO 、 CH_4 、 H_2 という順に高かった。また、 C_2H_4 、 C_4H_6 のガス濃度は低いですが、通常の空気中に存在する成分ではないため、これらもポリマーを主たる発生源としたガスであるものと思われる。また、ガス成分という観点でみると実験日やショット間での大きなばらつきは認められなかったことから、18 条件を総合してガス成分についての結果をまとめることにする。

図5には合計ガス量とCO₂の相関を示している。このように本研究における成形条件において、相関係数は0.952と高い。本条件では合計ガス量の変動しても、安定してその約70%をCO₂が占める結果となっている。

次に、焼け不良を発生しない射出速度30 mm/sの場合、または焼けの度合いが少ない射出速度60 mm/s、150 mm/sの場合におけるガス組成について表3に示す。射出速度30 mm/sの場合には低濃度のH₂が主成分である。射出速度60 mm/sの場合にはH₂に加え、CO₂が発生した。射出速度150 mm/sの場合にはCO₂が増えるが、H₂は300 mm/sの場合ほど増加しない。これらのガス組成は、表2に示した射出速度300 mm/sとは明らかに異なるものであるが、射出速度が速くなるほど、ガス焼け範囲が増加するほど、表2で示した射出速度300 mm/sの組成に近づいているといえる。

3.3 成分同士の相関関係

表4には各成分同士の相関係数を示す。相関係数が0.9を大きく超える顕著な関係はCOとH₂、COとCH₄、およびすでに述べた合計ガス量とCO₂である。これらの関係については次節にも述べるが、燃焼反応や水性ガスシフト反応（以下シフト反応）をはじめとした反応がCO₂を発生させる原因となることを裏付けるものであり、ガス焼け不良との関連性について重要な知見を含んでいると推察さ

Fig.5 Correlation between CO₂ volume and total gas volume

Table 3 Gas composition results for injection speed (V) of 30, 60, and 150 mm/s

V	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₄ H ₆	Total
30	0.028	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.029
60	0.031	0.000	0.000	0.111	0.001	0.001	0.144
150	0.039	0.005	0.000	0.467	0.015	0.002	0.529

(vol%)

Table 4 Correlation coefficients among measured gas components

	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₄ H ₆	Total
H ₂	1						
CH ₄	0.892	1					
CO	0.953	0.929	1				
CO ₂	0.641	0.433	0.541	1			
C ₂ H ₄	0.718	0.652	0.697	0.817	1		
C ₄ H ₆	0.893	0.804	0.879	0.695	0.827	1	
Total	0.835	0.677	0.769	0.952	0.877	0.849	1

れる。COとCH₄間の相関係数が高かったのは燃焼反応やシフト反応が起こる中でのCOからのメタン生成反応によるCH₄の発生と考えるのが妥当である。これらの成分の生成プロセスについては次節に述べることにする。

3.4 成分発生プロセスと反応

今回の実験結果からポリマー分解及びガス焼けの一連の反応プロセスには、すでに述べたように、燃焼反応、シフト反応、メタンガス生成反応の3つの反応が深く関与していると思われる。これらの化学反応式を以下に示す。

燃焼反応

シフト反応

メタン生成反応

式(1)、(2)、(3)の反応式の右辺において水分を除いた成分が、収集されたガスの主たる成分である。また、著者が考えている各化学反応式の関係性を示したのが図6である。まず、ガス焼けつまり燃焼反応では、ポリマーが酸素と反応（燃焼）し、CO₂、CO、H₂Oが生成される。このCOは不完全燃焼によるものであると考えられる。生成されたCOがシフト反応とメタン生成反応で利用され、更にシフト反応によって生成されたH₂がメタン生成反応に利用される。CO、H₂、CH₄はそれぞれ燃焼反応、シフト反応、メタン生成反応が主生成経路であるが、CO₂は燃焼反応とシフト反応の2系統から生成されることになる。また、シフト反応、メタン生成反応についてはFeやNiなどの金属が触媒作用をすること、反応温度が200~300℃程度であることが知られている。このことは、射出成形過程においてこれらの反応が活発に行われていることを推察できる知見である。

表3に示した射出速度が遅い場合について反応式の関係性に照らして述べる。射出速度30 mm/sの場合ではCOおよびCO₂は検出されなかったことから、燃焼反応は進行しなかったと考えられるが、この場合にもH₂が主に検出された。これに関してはCOおよびCO₂が検出されなかったことから、シフト反応による水素生成ではなく、ポリマーからの水素引抜によるものと考えられる。

射出速度60 mm/sの場合では若干の焼け不良が確認できることから燃焼によるCO₂が検出されている。更に、射出速度150 mm/sではより焼け不良が多くなるため、CO₂量が多くなり、CH₄も検出され、300 mm/sのガス組成に近くなっている。しかし、H₂量が300 mm/sに比べて極端に少ない。これは、燃焼反応が300 mm/sに比べ進行しないためCO生成が少なくシフト反応による水素生成

Fig.6 Relationship between chemical reactions

も起こりにくかったこと、およびメタン生成反応の進行も相俟って H_2 量が少なかったものと思われる。

次節以降には上述した反応にかかわる各種ガス同士の相関係数を示す。

3.5 CO を基準とした $CO_2 \cdot H_2 \cdot CH_4$ の関係

燃焼反応では CO_2 と不完全燃焼による CO を発生し、この CO がシフト反応とメタン生成反応の原料となり、 H_2 、 CH_4 そして更なる CO_2 を生成することはすでに述べた。そこで、節 3.4 で述べた系内での反応プロセスの根拠を検証するために、図 7~9 に CO を基準にした CO_2 、 H_2 、 CH_4 の関係を示すことにする。

図 7 に示す CO_2 は相関係数 $r=0.541$ と低くなっている。これは燃焼反応とシフト反応の 2 系統から CO_2 が生成されることや、燃焼反応により発生した CO がシフト反応の原料になるため、それぞれの反応の影響を受けているためと考えられる。

図 8 と 9 に示す H_2 、 CH_4 の相関係数はそれぞれ 0.953、0.929 と非常に高い。これらの 2 成分はそれぞれシフト反応とメタン生成反応に大きく依存することから、原料である CO に対する相関係数が高くなっていると考えられる。これらのことから、節 3.4 で述べた系内での反応プロセスを裏付けることができるものと考えている。さらに、我々

Fig. 7 Correlation between CO and CO_2 volume

Fig. 8 Correlation between CO and H_2 volume

Fig. 9 Correlation between CO and CH_4 volume

の過去の研究¹²⁾では Fe や Ni など金属が触媒作用をし、分解ガス発生を促進させるという結果を得ている。射出成形機内には多くの金属部位がありこれらが関与して、シフト反応やメタン生成反応を促進させている可能性が高い。

3.6 射出速度 800 mm/s の挙動

高速の射出速度 $V=800$ mm/s の場合について、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 の生成状況について追記する。図 10~12 はそれぞれ図 7~9 上に 800 mm/s のデータを追加してある。 CO_2 (図 10)、 H_2 (図 11)、については 300 mm/s の分布の延長線上にプロットされていることが分かる。つまり、より高速の射出速度の領域でもこれらのガスの生成挙動については 300 mm/s と同等であるということが分かる。

しかし、 CH_4 (図 12)、については 300 mm/s のときの挙動とは異なる結果となり、300 mm/s の分布の延長線上ではなく、より生成量の少ない結果となった。本現象について詳しく述べる。表 5 には収集ガス中の成分について射出速度 300 mm/s の全平均と 800 mm/s の成分を示しているが、数値的にみても CH_4 の生成量は 0.320 から 0.172 と少なくなっていることが分かる。

Fig. 10 Correlation between CO and CO_2 volume for injection speed (V) of 800 mm/s

Fig. 11 Correlation between CO and H_2 volume for injection speed (V) of 800 mm/s

Fig. 12 Correlation between CO and CH_4 volume for injection speed (V) of 800 mm/s

Table 5 Gas composition for injection speed (V) of 300 and 800 mm/s

V	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₄ H ₆	Total
300 mm/s Average	0.249	0.320	0.684	2.450	0.034	0.070	3.807
800 mm/s	0.750	0.172	2.234	6.326	0.009	0.077	9.567

(vol%)

更に主成分のガス量の大小関係を見てみると、以下のよう
に CH₄ と H₂ のガス量が反転する結果となった。

300 mm/s: CO₂ > CO > CH₄ > H₂

800 mm/s: CO₂ > CO > H₂ > CH₄

これについてはメタン生成反応の反応速度と関係してい
ると考えられる。炭化水素の改質では主反応の改質反応

とこれに続くシフト反応

が進行することが知られ、この時に起こるメタン生成速度
はこれらの反応に比べ遅いことが多い¹³⁾。このことを踏ま
えると、式(3)に示したメタン生成反応は式(2)に示したシ
フト反応に対し相対的に遅く、800 mm/s では接触時間が
短くメタン生成が抑制された可能性が高いと考えられる。
収集袋内では常温状態であり、かつ金属成分が存在しない
ことから水素分が 300 mm/s などの場合に比べて高い状況
でもメタン生成反応がそれ以上進行しないと考えられる。
このような理由から 800 mm/s の場合は H₂ が増加し、CH₄
が減少するものと推察される。

4. 結 言

本研究では実成形時のガスを収集・分析及び射出条件と
ガス組成およびガス焼けとの関連性についての検討を行っ
た。ガス挙動の基礎的な知見の獲得において得られた結果
を以下に列挙する。

- (1) 提案したガス収集システムにより、燃焼ガスを収集で
き、収集したガスの組成分析が可能であることを確認
した。
- (2) 本研究における成形条件において、ガス焼け時の収集
ガスの組成の主成分(約 70%)は CO₂ であることを
確認した。空気中の CO₂ の濃度から考えるとこの CO₂
はポリマーが反応し発生したガス、つまり、燃焼反応
等によって発生した CO₂ であると推察できる。
- (3) 本研究の結果によれば、燃焼による CO₂ の発生に加
えて、シフト反応による CO₂ の発生が推察できる。
つまり、CO₂ は主に「燃焼から発生する CO₂」と「シ
フト反応から発生する CO₂」の 2 経路の発生原因があ
ると推察できる。

- (4) 収集ガス中の CO と H₂ の相関が高いことは、燃焼時の
不完全燃焼で発生した CO が水分とシフト反応を起こ
し、H₂ を発生させるためと推察できる。H₂ の発生は
シフト反応を主体とするため CO との相関が高くなる。
- (5) ガス焼け時の H₂ の生成はシフト生成反応が主な原因
と考えられるが、シフト反応には「Fe や Ni など金属
の触媒作用」、「反応温度が 250℃ 以上であること」が
反応を促進させることが分かっていることから、成形
機のスクリー、シリンダ、金型等の金属部品や表面
処理成分がポリマー分解に関与していることを示唆し
ている。
- (6) CH₄ の生成は主にメタン生成反応と考えられる。本反
応もシフト反応と同様に金属の触媒作用が働き、反応
が加速されると推察される。
- (7) 射出成形速度 800 mm/s のときは反応速度の遅いメタ
ン生成反応は起きにくいいため、CH₄ の生成量が少な
くると推察される。

謝 辞

本研究は平成 23 年度科学研究費助成事業基盤研究 (C)、
課題番号 23560146 において行われたものであることを記
し謝意を示す。

参 考 文 献

- 1) 横井秀俊編, 射出成形現象の可視化金型内成形現象
XIV, 東京大学出版会, (2008)
- 2) 横井秀俊編, 射出成形現象の可視化金型内成形現象 I,
東京大学出版会, (2006)
- 3) 尾崎勉, 松永栄一, 矢部孝: 成形加工, **20**(2), 119(2008)
- 4) Shoemaker, J.: Mold flow Design Guide, Hanser
Gardner Publications, (2006)
- 5) 麻生茂男: 成形シンポジウム'11 予稿集, 533(2011)
- 6) 長谷川茂, 横井秀俊: 成形加工, **19**(1), 48(2007)
- 7) Chiu, S. -J. and Wu, Y. -S.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **86**,
22(2009)
- 8) 佐藤浩昭, 大谷肇, 柘植新: *J. Mass Spectrom. Soc.
Jpn.*, **46**, 283(1998)
- 9) 大谷秀雄: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 361(1998)
- 10) 茂木幸伸, 鈴木崇, 黒岩広樹, 福島祥夫, 村田泰彦,
一倉史人: 成形加工シンポジウム'10, 147(2010)
- 11) 鈴木崇, 茂木幸伸, 黒岩広樹, 福島祥夫, 村田泰彦,
一倉史人: 成形加工'11, 99(2011)
- 12) 鈴木崇, 黒岩広樹, 福島祥夫, 一倉史人, 村田泰彦:
成形加工, **24**(10), 590(2012)
- 13) 鈴木崇, 村上恵理, 木村光: クリーンエネルギー, **24**
(8), 6(2012)