

平成20年度 工業標準化推進調査等委託
(新規分野・産業競争力強化型国際標準提案事業)

プラスチック-水分に敏感な材料のMFR及びMVR測定方法に関する調査研究

1. 要 約
目 的

現在、再生 PET 樹脂の成形性を評価する方法として、関連業界で用いられている固有粘度 (IV 値) 法は、ISO 1628-5、JIS K 7367-5、JIS K 7390 等の規格で規定されているウペローデ粘度計を用いる測定方法で、塩素系溶剤を使用するために作業環境が悪く、測定に熟練を要するなどの問題がある。

これらの問題を解決するため、固有粘度法に代わる有効な測定方法として、従来 ISO 1133、JIS K 7210 に規定されているメルトフローレイト (MFR) 法を改良した流動性試験方法 (押出溶融法) について研究開発を行い、研究成果を基に国際規格案を作成し、ISO(国際標準化機構)/TC61 (プラスチック専門委員会) へ提案することを目的として、経済産業省から委託 (三菱総合研究所からの再委託) を受けて「プラスチック-水分に敏感な材料の MFR 及び MVR 測定方法」に関する研究開発を実施した。

実施体制

本事業を実施するに当たって、学識経験者、生産者、使用者の三者構成による「MVR 測定方法標準化委員会」を設置し、研究計画の策定、研究内容の評価、国際規格案作成等に関する指導及び助言を得ながら平成 20 年度の調査研究を下記のとおり実施した。

スケジュール

平成 15 年度から平成 17 年度までの 3 年間で国際規格案作成のための開発研究を実施し、その成果を ISO/TC61 へ提案し、NWIP として受け入れられることになった。

本事業では、平成 18 年度から平成 20 年度までの 3 か年計画で、国際標準作成のための提案事業を推進してきた。

今年度は、平成 20 年 9 月にアメリカ・オーランドで開催された ISO/TC61/SC5/WG9 (レオロジー) 会議で、日本提案は国際標準原案 (DIS) に進められることになった。

実施事項

今年度は、調査研究の最終年度であり、ISO に提案している試験方法に関して、PET で代表される水分に敏感な材料の溶融流動性を評価するための最適条件についてまとめ、日本提案の試験方法、試験条件の妥当性の確認と併行精度を高めるために、基礎的な検討に加えて、共同実験を実施した。今年度の具体的な調査研究項目は、次のとおりである。

(1) 基礎データの集積と測定精度の向上に関する研究

- ①MVR 値の安定性に関する諸要因の把握
- ②真空乾燥での問題点の把握
- ③予熱時間の変動が MVR 値に及ぼす影響
- ④特殊グレードでの問題点の把握
- ⑤光学式エンコーダを用いた流動プロファイルの解析

(2) 共同実験による試験精度管理

ISO/DIS1133-1(案)及び ISO/DIS1133-2(案)に従って共同実験を行い、試験精度(室内精度、室間精度)に及ぼす諸要因を究明した。

(3) 国際規格案作成及び国際標準化活動

- ① CD1133-1.2 及び CD1133-2.2 の国際投票（締切日：2008-08-07）で提案される各国からのコメントへの対応を検討した。
- ② 平成 20 年 9 月 20 日～9 月 26 日にアメリカ・オーランドで開催された ISO/TC61/SC5/WG9（レオロジー）会議にプロジェクトリーダーとして出席した。提案の ISO/CD1133-1.2 及び ISO/CD1133-2.2 が審議され、国際標準原案（DIS）に進められることになった。
- ③ DIS 1133(案)作成の討論と作業を行うための Drafting Panel Meeting を開催する予定であったが、世界中の経済状況悪化に伴い DIS1133(案)の作成は、web 上、あるいは、e-mail での会議で実施することになり、コンビーナ、プロジェクトリーダ及びノミネートされたエキスパートが協力して、DIS 案の検討と作成作業を行った。

得られた成果

基礎的検討、共同実験結果等から、次のとおり成果が得られた。

(1) 真空乾燥での問題点の把握

従来、日本からは、循環式熱風乾燥機を用いた乾燥条件を提案してきた。特に、PET 以外の水分率に敏感な材料で、真空乾燥機を用いることの提案があった。真空下での乾燥は、通常の熱風乾燥機を用いる場合よりも、低い温度での乾燥が可能である点に長所が見られる。通常の熱風乾燥機との比較において、PET の MVR 測定に適した乾燥条件（時間依存性など）を確認した。一方、真空乾燥機を用いた場合の後重縮合や、オリゴマーや低分子量の蒸発の問題が予想されることに加えて、乾燥後のハンドリングの困難性などを考慮する必要がある。

(2) 予熱時間の変動が MVR 値に及ぼす影響

ISO/DIS 1133-1、ISO/DIS 1133-2 においては、試料をバレルに充てん後、一定の予熱時間を規定している。PET で、MVR 測定での経過時間が、MVR 値に及ぼす影響を詳細に調べた。事前に十分に乾燥した PET であっても、MVR に時間依存性が認められる。得られた結果から、PET の MVR の測定において、予熱時間を厳密に定めることが重要であることが分かった。また、これらの結果から、PET の MVR の測定では、1 バレル充てん、1 回測定が必要であることも指摘できた。

(3) 特殊グレード対応

PET の熱物性、溶融レオロジーを把握して、PET の MVR 測定での測定条件（特に、温度、ダイ形状、荷重）に反映させてきた。PET の融解温度における DSC 吸熱曲線の形状（融解の開始、ピーク、融解の終了）及び、融液の保持温度と降温時での結晶化開始温度と関係などを把握して、MVR 測定温度を決定してきた。

水分率に敏感なポリエステルには、芳香族ポリエステルのみならず、脂肪族ポリエステルが実用化されている。PET を代表とする芳香族ポリエステルにも、多くの種類と共重合ポリエステルが上市されている。非結晶性のポリエステル、結晶性のポリエステルも用途に応じて使われる。さらに、様々な要求性能に対応するために、ブレンドや強化グレード、充てんグレードも開発されている。こうした多種多様なグレードに関しては、ガラス転移温度、融点、結晶化温度、溶融レオロジーを把握して、測定条件を定める必

要性である。今後の材料規格の制定において、詳細の検討が望まれる。

(4) 光学式エンコーダを用いた流動プロファイルの解析

MVR 測定において、ピストンの変位を時間的に詳細に調べることで、複雑な流動挙動についての知見が得られ、また、精確な MVR 測定が可能になる。ピストンの変位と測定時間との関係を光学式エンコーダを用いて求め、流動プロファイルの解析を行った。

流動プロファイルの解析により、押出ストランドへの空気の同伴、加水分解又は熱分解に伴う、MVR の時間的な変化を含む、異常が生じた場合の把握が可能である。測定時の正常/異常の点検のみならず、適切な測定条件設定にも、流動プロファイルの解析が有用であることが分かる。

(5) PET の MVR 測定のための適切な測定条件

3 年間の調査研究を通して、PET の MVR の適切な測定条件を把握してきた。調査研究の最終年度にあたり、乾燥条件（乾燥機の種類、温度、時間）、フレーク、粉末試料の前処理方法・条件、乾燥後の試料のハンドリング、装置のクリーニングを含めて、MVR 測定条件（IV 値の範囲とダイ形状の関係、測定温度、荷重）についてまとめた。

さらに、温度の変動が MVR 値に及ぼす影響を詳細に調べ、MVR 測定装置の温度の許容差等への知見をまとめた。

国際規格案の内容・提出先・提案までの方法・審議状況

平成 17 年(2005 年)9 月 24 日～9 月 30 日に韓国・済州島で開催された ISO/TC61 の年次会議における SC5/WG9 会議で、新業務項目提案を行った。日本提案の「固体スティックの前処理装置と操作方法」を ISO1133 の附属書に加え、ISO1133-1 として改訂すること、さらに、日本提案の「水分に敏感な樹脂の MVR の求め方」を ISO1133-2 としてまとめることになった。同時に提出されたオランダから高精度な試験装置によるポリアミド、ポリエステルエラストマーなどの MVR 測定方法について審議が行われ、日本提案と合わせて、ISO 1133-2 としてまとめることになった。この ISO 1133-2 は日本とオランダが共同でプロジェクトリーダー（PL）として WD を作成することになった。

Part 1 及び Part 2 の WD の案をまとめるために、SC5/WG9 コンビーナと両 PL を含めたメンバーで、平成 17 年 12 月 6 日～7 日にオランダの NEN(オランダ規格協会)で Task Group 会議が開催された。作成した両 WD 案は、英国、日本、オランダの 3 か国の共同提案として、平成 18 年 7 月 3 日を締切日として、国際投票が行われた。ISO WD1133-1 及び ISO WD 1133-2 は、新規提案が認められた。

平成 18 年 9 月 16 日～22 日に開催された ISO/TC61 年次会議（横浜）における SC5/WG9 会議で、両 WD が承認された。さらに、国際投票で寄せられた各国からのコメントを集約、審議し、規格案の修正・改善の方向が討議され、CD 案作成へ進めることが決定された。

平成 18 年 11 月 29 日～30 日に、SC5/WG9 コンビーナ、プロジェクトリーダー、各国のエキスパートからなる Drafting Panel Meeting がオランダ NEN で開催された。この会議では、横浜会議で討論された内容を合わせて組み入れ、ISO CD 1133-1、ISO CD 1133-2 の案が作成された。

これらの CD 案は、国際投票にかけられ、その結果は、平成 19 年 9 月 15 日～21 日にインド・ゴアで開催された ISO/TC61 年次会議における SC5/WG9 会議で CD2 として継続審

議することが決定された。

平成 20 年 1 月 21～22 日に、英国 NPL において、Drafting Panel Meeting が開催された。ゴア大会で討議されたコメント、結論の再確認を行い、CD2 案に反映させた。Part2 への MFR 法の導入や、シリンダー温度の許容差、その他ハード面、ソフト面について幅広く討議し、Part1、Part2 の CD2 案の作成が行われた。

これらの CD2 案は、国際投票にかけられ、その結果は、平成 20 年 9 月 20 日～26 日にアメリカ・オーランドで開催された ISO/TC61 年次会議における SC5/WG9 会議で DIS に進めることが決定された。

平成 21 年 1 月末までに、コンビーナ、プロジェクトリーダーを中心に、Drafting Panel のメンバー間で両 DIS 案の討議が行われ、成案がまとめられた。今後、TC61/SC5 の事務局経由で、ISO 中央事務局に DIS 案が送付される予定である。

今後の展望

日本から、従前に提案している、「前処理装置及び前処理方法」については、横浜大会における装置のデモンストレーションなどを通して理解が深まり、大きな変更なしに規格案が進展するものと思われる。ISO 1133-2 において、日本から PET に関して、提案している「水分に敏感な材料の MVR の試験方法」に、フランス、イタリアから、ポリアミドなどの MFR の測定をこの規格案に含めることが希望されていた。MVR/MFR 相互比較国際共同実験のデータを基に、MFR 法が追加された。今後、Part2 を用いた測定での精度、はずれデータの棄却の際のクライテリアの設定等のための精度の把握が進められる。

国内においても、今までに集積した基礎データと共同実験等でのデータを集約し、日本が主張している PET（再生 PET）の測定条件の妥当性等の主張等に生かして行く必要がある。また、装置条件や試験条件が、併行精度や再現精度に及ぼす影響を調査して、設定している各条件の妥当性と重要性を広めていく必要がある。さらに、PET 以外の水分に敏感な材料の流動特性を評価する際の、乾燥条件、試験条件等を調査、把握して、ISO/TC61 での討議に備える必要がある。

平成 21 年 4 月以降に予想される DIS 国際投票で提出される各国からのコメントへの対応と、平成 21 年 10 月の ISO/TC61 イタリア・ローマ年次大会での討議で、我が国の主張が円滑に進むように、検討を継続して、足固めすることが必要である。また、ISO 1133-1 及び ISO 1133-2 の出版段階に併行して、水分率に敏感な各種材料の材料規格の制定、あるいは、改訂が行われることが予想される。こうした、材料規格の進展に伴い、ISO 1133-1 及び ISO 1133-2 に反映すべき事項に対応できるように、調査研究で得られた基礎データを求めておくことも重要である。

また、日本プラスチック工業連盟より ISO/TC61 に PET ボトルリサイクル品の仕様 (ISO/AWI 12418-1) 及びその試験方法 (ISO/AWI 12418-2) について提案している。この中で、特にリサイクル PET の MVR 測定方法は、本プロジェクトと大きく係わっており、本プロジェクトで得られた結果 (測定方法の適正化) を反映させることが必要と思われる。更に、PET の IV と MVR との相関を示すデータを提供して、MVR 測定方法の有効性を強調したい。したがって、ISO 1133-1 及び ISO 1133-2 の MVR に関する規格内容を ISO 12418-2 に取り入れることを日本プラスチック工業連盟の原案作成委員会に要請したい。