

## 量子線によるプラスチック製品の三次構造解析に係る試験研究

安藤 亮\* 飯村 修志\* 星川 晃範\*\*

### 1. はじめに

プラスチックは階層構造を形成する。分子の立体配置は一次構造に、結晶構造や分子鎖の配向は高次構造に該当する。それぞれの階層構造はその大きさが異なる。これらの構造は、プラスチックの物性と結び付いていることから、プラスチック製品に必要な特性を発現させるには、分子設計に加えて高次構造の制御が重要となる。

### 2. 目的

射出成形によってプラスチック原料から作られる成形品は、日用品をはじめとする身の回りの多くの製品に使用されている。近年は、自動車関連産業を中心に使用用途が拡大している。

これらの成形品は、多様な環境で使われるが、使用環境によってはその特性が大きく低下する。例えば、紫外線が成形品に照射されると、プラスチックを構成する分子同士の化学結合が切断されて特性が低下することは良く知られている。これまでの研究成果より、高次構造が再利用による材料劣化の影響を鋭敏に反映することがわかっていることから<sup>1)</sup>、成形品に紫外線や応力などの外的負荷が付加された場合、それらの影響が高次構造の変化として表れることが期待される。

本研究では、射出成形品の高次構造が外的負荷から受ける影響を詳細に評価し、外的負荷による特性低下の要因を抽出することで、外的負荷の影響下における品質の安定化に資する成形条件の取得をめざす。

### 3. 実験方法

#### 3.1 使用原料

評価に用いた成形品の原料は、汎用樹脂であるポリプロピレン(以下 PP)とし、結晶核剤を含まないグレード(日本ポリプロ株式会社製 MA1B)とした。

#### 3.2 各種評価用試料の作製方法

成形条件を制御することで、異なる結晶構造を有する射出成形品を作製した。成形品の形状はダンベル形状とし、厚みおよび幅は、それぞれ 4, 10mm とした。成形条件を表 1 に示す。条件 1 と 2 は射出速度が異なる。X 線回折装置 (Smartlab, リガク製) を用いて射出成形品の X 線回折パターンを調べた結果を図 1 に示す。

表 1 成形条件

条件	温度 <sup>※1</sup> (°C)	温度 <sup>※2</sup> (°C)	速度 (mm/s)	保圧 (MPa)
1	200	40	50	30
2			250	

※1 シリンダ温度, ※2 金型温度

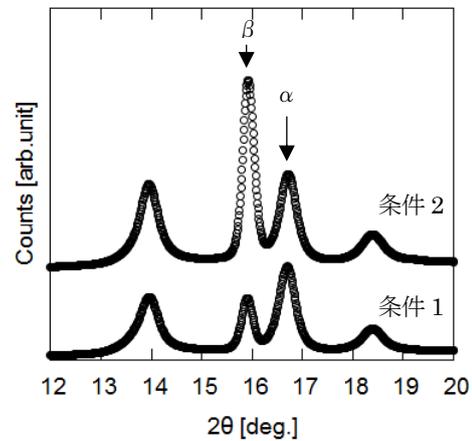


図 1 X 線回折パターン

図 1 より、条件 1 と 2 を用いて作製した成形品の X 線回折パターンが異なることを確認した。回折角  $2\theta \approx 15.8$  度で見られるピークは  $\beta$  相の回折ピークであり、 $2\theta \approx 16.5$  度で見られるものは  $\alpha$  相のピークである。 $\alpha$  相は安定相であり、 $\beta$  相は流れの影響を受けて生成するとされている<sup>2)</sup>。本報告書では、X 線回折パターンにおいて、 $\alpha$  相のピークに対して  $\beta$  相のピークが大きい成形品を  $\beta$ -rich、小さい成形品を  $\beta$ -poor とする。

耐候試験機(スーパーキセノンウェザーメーター SX2D-75, スガ試験機製)を用いて結晶構造の異なる成形品に対して紫外線を含む光を照射し、照射時間の異なる試料を作製した。耐候試験機による光の単位照射エネルギーは  $180\text{W}/\text{m}^2$  とし、照射中の槽内のブラックパネル温度は  $63^\circ\text{C}$  とした。それぞれの光の照射時間に対応する積算照射エネルギーを表 2 に示す。

表 2 照射時間に対応する積算照射エネルギー

照射時間 (hr.)	0	6.3	20.4	42.8	69.4	117.7
積算照射 (MJ/m <sup>2</sup> )	0	4.06	13.2	27.76	44.98	76.28

#### 3.3 成形品の評価

結晶構造の異なる成形品  $\beta$ -poor および  $\beta$ -rich にそれぞれ光を照射して作製した試料に対して各種特性評価を実施した。

##### a) 引張特性

万能試験機 (AG-1, 島津製作所製) を用いて試料の引張特性を評価した。試料の形状は 3.2 節で述べたダン

ベル形状とした。試験条件について、試験速度および掴み間隔は、それぞれ 50mm/s, 100mm とした。

**b) 曲げ特性**

万能試験機を用いて試料の曲げ特性を評価した。試料の形状は短冊状とした。試験条件および試験片寸法を表3に示す。

表3 試験条件

試験速度 (mm/s)	支点間距 (mm)	試験片寸法 (mm)		
		幅	厚み	長さ
2	64	10	4	80

**c) 分子量測定**

ダンベル形状の成形品の中央付近から、分子量測定用試料を切り出した。切り出した試料を *o*-ジクロロベンゼンに溶かし、高温型 GPC (HLC-8321GPC/HT, 東ソー製) を用いて分子量分布を調べた。測定に用いた溶離液も *o*-ジクロロベンゼンとした。試料溶解および溶離液に用いた *o*-ジクロロベンゼンの温度は 145°C とした。

**d) X線回折**

X線回折装置を用いて、試料の結晶構造を調べた。測定に用いた試料はダンベル形状とし、X線照射位置は成形品の中央付近とした。X線照射位置を図2に示す。

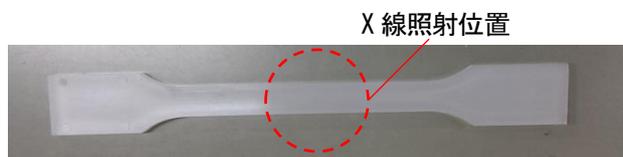


図2 X線照射位置

**4. 結果と考察**

**a) 引張特性**

結晶構造の異なる成形品  $\beta$ -poor および  $\beta$ -rich について、それぞれ光の照射時間と引張強度の関係を図3に示す。同様に照射時間と破断ストロークの関係を図4に示す。図中のエラーバーは標準誤差を表し、標準誤差を算出するための試験本数  $n$  は5とした。

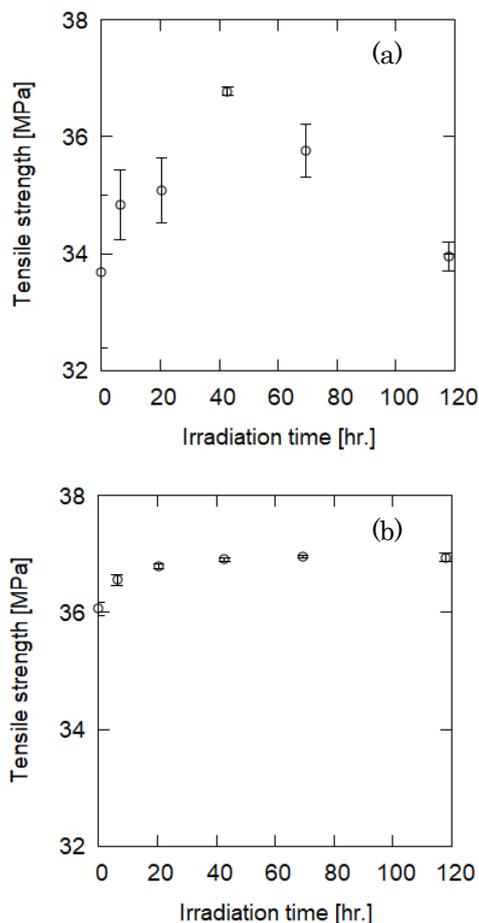


図3 光の照射時間と引張強度の関係 (a)  $\beta$ -poor (b)  $\beta$ -rich

図3より、 $\beta$ -poor の引張強度は照射時間に対して一度増加し、その後減少した。一方、 $\beta$ -rich の引張強度は照射時間に対して増加し、照射時間が40時間を超えるとほぼ一定値を示した。

エラーバーに着目すると、 $\beta$ -poor では照射時間との明確な相関は見られなかった。 $\beta$ -rich では、全ての照射時間において  $\beta$ -poor よりも小さかった。

$\beta$ -rich の標準誤差は、一般的なプラスチック射出成形品と比較しても小さいと考えられる。プラスチック射出成形品の引張強度における標準誤差は、原料の不均一や成形品中のボイドなどの成形不良を反映して大きくなると考えられる。 $\beta$ -poor および  $\beta$ -rich は共通の原料を用いて作られていること、および、 $\beta$ -rich の成形不良が  $\beta$ -poor に比べて著しく少ないことは考えにくいため、 $\beta$ 相を多く含む結晶構造が引張強度の標準誤差の低減および紫外線に対する安定性に寄与すると推察される。

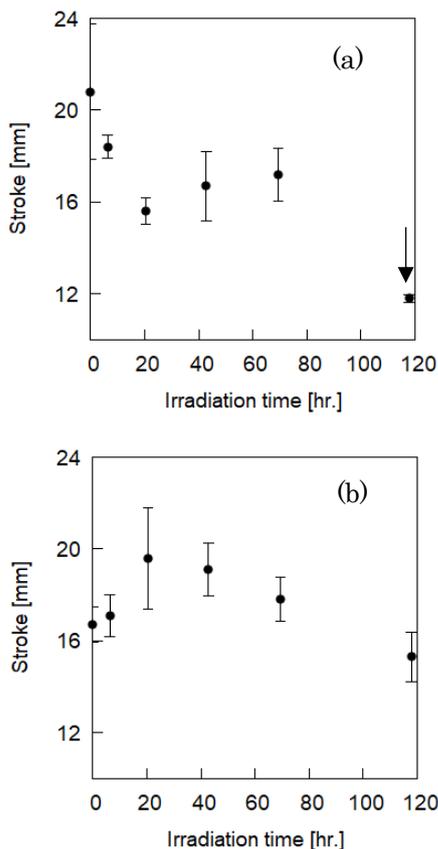


図 4 光の照射時間と破断ストロークの関係  
(a)  $\beta$ -poor (b)  $\beta$ -rich

図 4(a), (b) より,  $\beta$ -poor および  $\beta$ -rich の破断ストロークは照射時間に対して複雑な挙動を示すが, 結晶構造に依らず, 照射時間が 117 時間に達すると照射前に比べて減少した。減少の度合いは,  $\beta$ -poor の方が  $\beta$ -rich に比べて大きかった。

エラーバーに着目すると,  $\beta$ -rich では照射時間との明確な関連性は見られなかったが,  $\beta$ -poor では照射時間が 117 時間を超えると, 他の照射時間に比べて小さくなることがわかった。このことは,  $\beta$ -poor では, 照射時間が 117 時間を超えると紫外線による硬化が進み, 引張試験において脆性的な破壊に至るケースが多くなることを示唆すると推察される。

以上のことから,  $\beta$ -rich の引張特性は  $\beta$ -poor に比べて紫外線を含む光の影響を受けにくい可能性があると言える。

### b) 曲げ特性

光の照射時間が異なる試料について, 照射時間と曲げ強度の関係を図 5 に示す。

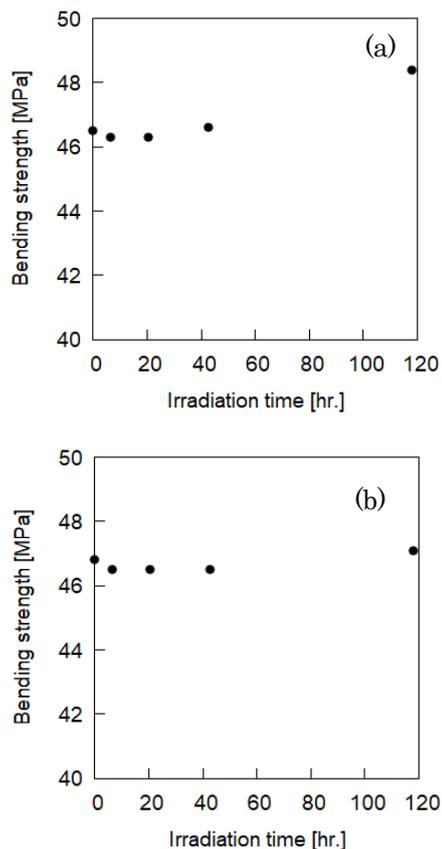


図 5 光の照射時間と曲げ強度の関係  
(a)  $\beta$ -poor (b)  $\beta$ -rich

図 5(a) より,  $\beta$ -poor の曲げ強度は, 照射時間が 40 時間程度まではほぼ横ばいであったが, 照射時間が 117 時間に達すると増加した。図 5(b) より,  $\beta$ -rich の曲げ強度は照射時間に対してほとんど変化しなかった。引張特性の評価結果を考慮すると, 光の照射時間が 117 時間に達した時に,  $\beta$ -poor の曲げ強度が増加したのは, 紫外線による硬化が影響していると推察される。以上のことから,  $\beta$ -rich の曲げ特性は  $\beta$ -poor に比べて紫外線による影響を受けにくいと言える。

### c) 分子量測定結果

光の照射時間が異なる試料について, 照射時間と重量平均分子量  $M_w$  の関係を図 6 に示す。 $M_w$  は照射時間 0 時間における値を 1 として規格化してある。

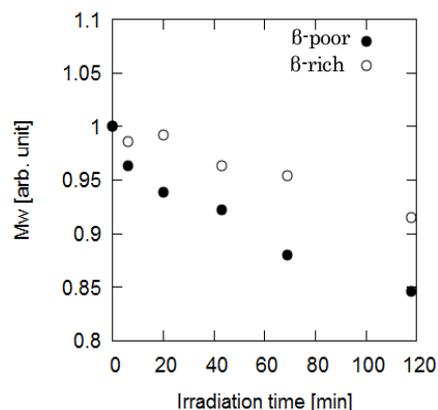


図 6 光の照射時間と重量平均分子量  $M_w$  の関係

図6より、成形品の結晶構造に依らず、 $M_w$ は照射時間に対して減少したが、 $\beta$ -poorの方が $\beta$ -richに比べて大きく減少した。このことから、 $\beta$ -richは光による分子鎖の切断が起こりにくい構造であることが示唆された。また、結晶構造が異なるそれぞれの成形品における $M_w$ の照射時間に対する変化は、引張特性や曲げ特性結果の変化と完全に一致していないことから、光照射による特性変化の要因は一次構造である分子量の変化だけではないことがわかった。

d) X線回折

光の照射時間が異なる試料のX線回折パターンを図7に示す。 $\beta$ 相のピーク強度 $I_\beta$ を $\alpha$ 相のピーク強度 $I_\alpha$ で除した強度比 $I_\beta/I_\alpha$ と照射時間の関係を表4に示す。

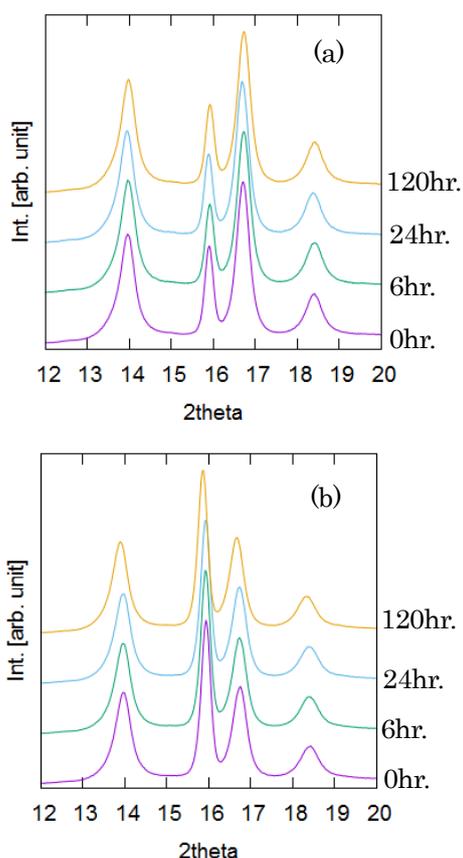


図7 光の照射時間が異なる試料のX線回折パターン  
(a)  $\beta$ -poor (b)  $\beta$ -rich

表4 強度比 $I_\beta/I_\alpha$ と光の照射時間の関係

	0hr.	6hr.	24hr.	120hr.
$\beta$ -poor	0.62	0.57	0.57	0.56
$\beta$ -rich	1.28	1.34	1.33	1.67

図7および表4より、 $\beta$ -poorの強度比は照射時間に対して僅かに低下したことから、結晶中の $\alpha$ 相に対する $\beta$ 相の量は僅かに減少したものと推察される。一方、 $\beta$ -richの強度比は照射時間に対して増加した。特に照射時間が24から120時間の間で大きく増加し

たことから、 $\alpha$ 相に対する $\beta$ 相の量が大きく増加したと考えられる。しかし、照射時間に依らず、強度比の変化と特性の変化との間に明確な関連性は見られないことから、特性変化の要因は結晶相の割合の違いとは関連性が低い可能性がある。

5. まとめ

異なる結晶構造を有する成形品に対して耐候試験機を用いて紫外線を含む光を照射し、照射時間が異なる試料を作製した。これらの試料に対して各種評価を行い、以下の知見を得た。

- 1) 成形品の結晶構造によって、照射時間に対する引張特性の変化が異なることがわかった。特に、 $\beta$ -richにおける引張強度の標準誤差は、照射時間に依らず、 $\beta$ -poorに比べて小さかった。このことは、 $\beta$ 相を多く含む結晶構造が引張強度の標準誤差の低減および紫外線に対する安定性に寄与することを示唆するものと推察される。
- 2)  $\beta$ -richは $\beta$ -poorに比べて、照射時間に対する重量平均分子量 $M_w$ の低下が小さいことから、光による分子鎖の切断が起こりにくい構造であるとされる。 $M_w$ の照射時間に対する変化は、結晶構造に依らず、機械的特性の変化と対応していないことから、光照射による特性変化の要因は一次構造である分子量の変化だけではないことがわかった。
- 3)  $\beta$ -poorのX線回折パターンにおける $\alpha$ 相と $\beta$ 相の強度比は、照射時間に対して僅かに減少したが、 $\beta$ -richの強度比は照射時間に対して増加した。しかし、照射時間に依らず、強度比の変化と特性の変化との間に明確な関連性は見られないことから、特性変化の要因は結晶相の割合とは関連性が低いと考えられる。

以上の結果より、PPを原料とする射出成形品は、結晶構造によって紫外線から受ける影響が異なる可能性があることがわかった。特に、機械的特性評価および分子量測定結果より、 $\beta$ -richは $\beta$ -poorよりも紫外線から受ける影響は小さい可能性が示唆された。今後は、紫外線照射による結晶構造の変化について、ラメラのようなより大きなスケールの構造や成形時の樹脂流動による配向の影響にも着目することで、紫外線による特性変化の要因を調べる予定である。

6. 参考文献

- 1) 安藤 亮, 谷萩 雄一朗, 千葉 顕一郎, 飯村 修志, 茨城県工業技術センター研究報告, 第45号, pp. 21-24 (2017).
- 2) 仲村佳代, 中村佐武郎, 梅本晋, 奥居徳昌, 高分子論文集, Vol. 66, No. 10, pp. 470-474(2009).