量子線によるプラスチック製品の高次構造解析に係る試験研究

宇田 裕貴* 飯村 修志* 早乙女 秀丸* 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、構造のスケール が異なる。これらの構造は、プラスチックの物性と結 び付いており、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。

これまでの研究成果より,射出成形の条件設定によって成形品の高次構造の制御が可能であること,及び, 再利用による材料劣化の影響が,特性に比べて鋭敏に 高次構造に反映されることがわかっている¹⁾。

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場合があ る。例えば、紫外線がプラスチックに照射されると、 分子同士の化学結合が切断されて特性が劣化すること は良く知られている。紫外線や応力などの外的負荷に よって成形品の特性が劣化する場合、外的負荷の影響 が高次構造の変化として表れることが期待されるが、 その変化を詳細に調べた報告例は少ない。

本研究では、射出成形品の高次構造が外的負荷によ って受ける影響を詳細に評価し、外的負荷による特性 劣化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, MA1B,日本ポリプロ製)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,異なる高次構造を有す る射出成形品を作製した。成形品の形状はダンベル形 状とした。成形条件を表 1,成形品の寸法を図 1 に示 す。条件 1 と条件 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 2 に示す。さらに、ダン ベル試験片の真ん中部分約 5 cm 程度を 5 nm 角にカット し、凍結粉砕を行ってサンプルを粉末状にしたものを 用いて,X 線回折パターンを調べた結果を図 3 に示す。 これらの図は、 α (110)面のピーク強度で全体を除し て、規格化したものである。

表1成形条件						
条 件	樹脂 温度 (℃)	金型 温度 (℃)	射出 速度 (mm/s)	保圧 (MPa)	保圧時 間(sec)	冷却 時間 (sec)
1	200	40	50	30	15	25
2	200	40	250	30	15	25



図 2 より,条件 1 と 2 によっ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 $\theta \Rightarrow$ 14.5,16.7 度で見られるピークは α 相の回折ピーク であり,2 $\theta \Rightarrow$ 16 度で見られるものは β 相のピークで ある。



図3より,条件1,2によって作製した成形品を粉砕 した試料では、ピーク強度の形状に大きな違いがない 事がわかった。 茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告 第47号

このことから,条件 1,2 によって作製した成形品 は,材料としての本質的な違いは生じてないものの, 射出速度の違いで配向の異なる結晶構造を有する成形 品が生じていることがわかった。

図4には、 α 相、 β 相の分布を確認するため、光照 射のない試験片の両面を削った試料に対して、X線回 折を行った結果を示す。



図4 表層と内部のX線回折強度比較 (a)条件1(b)条件2

図4(a)より,条件1は,表層から内部0.2mm程度 にβ相が多く存在していることがわかった。これは, 成形時に金型に充填される速度が遅いため,表層が冷 却された後,中間層にせん断応力が多くかかったため であると考えられる。

図4(b)より,条件2は,表層にβ相が多く存在していることがわかった。これは,金型への充填速度が 速いため,せん断応力が大きくかかる表層が薄くなり, 内部がゆっくり冷却されたためであると考えられる。

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 180W/m²とし,照射中の槽内のブラック パネル温度は 63 度とした。光の照射時間と積算照射 エネルギーの関係を表 2 に示す。

照射 時間 (hr.)	0	6	20	42	70	118
積算 照射 (MJ/m ²)	0	3. 88	12. 91	31. 13	45.35	75.64

表 2	照射時間と積算照射エネルギー	の関係

3.3 成形品の評価

結晶構造の異なる成形品に光を照射して作製した 試料の各種特性評価を実施した。

a)曲げ特性

万能試験機(AG-1,島津製作所製)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、図1に 示したダンベル形状から切り出して作製した。試験条 件及び試験片寸法を表3に示す。

我 · 叫於不						
試験	支点間	試験片寸法				
速度	距離	(mm)				
(mm/s)	(mm)	幅	厚み	長さ		
2	64	10	4	80		

表 3 試験条件

b)結晶化度

示差走査熱量計(Q2000, TAインストルメンツ製)を 用いて, 試料の結晶化度を調べた。測定に用いた試料 は, ダンベル試験片の中央部付近から, 10mg 程度試験 片を切り出して作製した。

c)X線回折

X線回折装置(Smartlab, リガク製)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試験片とし,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5に示す。



図5 測定箇所

d)表面性状観察

3CCD カラーコンフォーカル顕微鏡 (OPTELICS H1200, レーザーテック製)を用いて, 試料の表面性状を評価した。

e)FT-IR

FT-IR (Spectrum One, パーキンエルマージャパン 製)を用いて, 試料の深さ方向における酸化度を評価 した。測定に用いた試料は, ダンベル試験片の中央部 を流れ方向にミクロトーム (RX-860, 大和光機製)を 用いて半分に切り出して作製した。

4. 結果と考察

1)曲げ特性

図6に紫外線を照射した試料に対して三点曲げ試験 を行った結果を示す。図6の(a)は、条件1で作製 した成形品、(b)は条件2で作製した比較的β相を多 く含む成形品の結果を示す。横軸は紫外線の積算照射 時間とし、縦軸は曲げ応力とした。



(a)条件1(b)条件2

図6(a),(b)より,紫外線を照射すると,条件1 及び条件2ともに,20時間程度の初期段階で応力が低 下する傾向がみられた。20時間における応力の低下度 合いは,条件1と条件2で同程度であった。しかし, どちらも118時間後には照射前と同程度まで物性が戻 っていることが確認できる。この回復については,条 件2の方が,早い傾向がみられた。

2) 表面性状観察

図7に光を118時間照射した試料について,表面観察した結果を示す。図7(a),(b)より,表面性状を比較すると,118時間経過後の試験片表面に紫外線劣化によるクラックの発生は見られなかった。



図7 光照射後の表面性状 (a)条件1(b)条件2

3) X 線回折

図8に光の照射時間が異なる試料に対して,X線回 折を行った結果を示す。横軸は紫外線の積算照射時間 とし,縦軸は強度とし,劣化を進行させた場合の各結 晶面のピーク強度の変化を示した。



図8光の照射時間とXRDピーク強度の関係 (a)条件1(b)条件2

図8(a),(b)より,ピーク強度を比較すると,いず れの結晶面でも,同じような挙動を示すことがわかっ た。また,条件1,2ともに初期に強度低下するこ と,強度回復にかかる時間について,曲げ特性と同じ ような挙動が見られた。このことから,紫外線を照射 すると,特定の結晶面だけが影響を受けるのではな く,α相,β相ともに影響を受けていることがわかっ た。

4) 結晶化度

光の照射時間が異なる試料に対して,DSC を行なった結果から,算出した結晶化度と光の照射時間の関係を図9に示す。



茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告 第47号

図9(a)より,初期段階で結晶化度が低下し,また42時間後のサンプルについては初期値近くまで戻り,その後低下する傾向が見られた。また,初期段階で見られる低下の傾向は,曲げ特性及びX線強度の結果と似たような挙動を示した。

図9(b)より,初期段階で結晶化度が低下し,また42時間後のサンプルについては初期値近くまで戻り,その後増加する傾向が見られた。また,初期段階で見られる早い回復傾向は,曲げ特性及びX線強度の結果と似たような挙動を示した。

5) FT-IR

図 10 に光照射した試料に対して,深さ方向に 50 μ m ずつ FT-IR 測定を行なった結果から算出した酸化劣 化の指標と光照射時間との関係を示した。酸化劣化指 標は,エステル (1745 cm⁻¹)の吸光度を CH 変角振動 (1458 cm⁻¹)の吸光度で除することで定義した。



図 10 光の照射時間と表層の酸化劣化の関係 (a) 条件 1 (b) 条件 2

図 10(a),(b)より,表層の酸化は,条件2の方の増 減が大きく,条件1では,緩やかに酸化していく傾向 が見られた。また,条件1の表層から0.35mm付近と条 件2の表層から0.05mm付近の酸化が同程度であるよ うに見られた。

図 4, 図 10 より, β相が多く存在している箇所の酸 化が進みやすいと考えられる。

しかし、これまでの研究結果からβ相を多く含む試料の方が、分子量の低下が少ないという結果が得られていることから²⁾、光照射による劣化は、表層の酸化劣化と分子量低下に結び付かないその他の要因があることが推測できる。

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、光の照射時間が異 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。

- 射出速度の違いによる成形品全体の結晶の構成比率に大きな違いは無かった。しかし、射出速度を変えることで、結晶配向の異なる成形品を作製出来ることがわかった。
- 2) 成形品に紫外線を照射すると、20時間程度の初期 段階で曲げ応力が低下し、その後初期値付近まで 戻る傾向が見られた。また、X線回折等の高次構 造解析による評価でも、類似した傾向が確認でき た。しかし、成形品表面には、クラック等の発生 は無く、目に見えない物性低下要因があることが 考えられた。
- 3) FT-IR による成形品の深さ方向の酸化指標から, 射出速度が遅い方が酸化反応が進行しにくい傾向 があることがわかった。また、β相が多く存在し ている所が酸化しやすい傾向も見られた。

以上の結果より,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, FT-IR より,β相の方が初期段階では,光から受ける 影響は大きい可能性が示唆されたが,曲げ特性や分子 量低下の傾向と結び付かないことから,様々な要因が 複雑に絡み合って進行していく可能性が示唆された。 紫外線による影響は,表層から進行していくため,今 後は表層と内部で分けて,調べていく予定である。

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)安藤 亮,谷萩 雄一朗,千葉 顕一郎,飯村 修志,

茨城県産業技術イノベーションセンター研究報告,第 46号, pp. 31-34 (2018).