

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

宇田裕貴* 早乙女秀丸* 飯村修志** 星川晃範***

1. はじめに

プラスチックはスケールが異なる階層構造を形成しており、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。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。

これまでの研究から、成形条件を調整することにより成形品の高次構造を制御すること、および、再利用した際に発生する材料劣化に高次構造が大きく関わっていることが確認されている¹⁾。

また、昨年度までの結果から、射出速度の違いにより、酸化反応の進行度合いが異なることを確認している²⁾。

2. 目的

プラスチックを原料とした射出成形品は、製品の軽量化に資することが期待されており、自動車関連産業を中心に用途が拡大する傾向にある。

しかしながら、多くのプラスチック製品は、使用環境による特性の低下等が問題となっている。特に紫外線は分子鎖を切断することから、プラスチック製品の劣化を促進する要因となっている。

このような中、成形品の特性に大きく関わる高次構造と、製品特性の低下を招く紫外線を関連付け、詳細に報告した例は少ない。そこで本研究では、高次構造と各種特性および劣化との関連性を調査した。具体的には、結晶構造の異なるポリプロピレン（以後 PP）や分子構造の異なるポリフェニレンサルファイド（以後 PPS）を用い、高次構造の違いによる紫外線劣化の違いについて評価を試みた。

3. PP の紫外線劣化と結晶構造

3.1 比較試料について

表 1 に成形条件を示す。添加剤等の影響を避けるため、同一の PP（日本ポリプロ（株）製ノバテック PP MA1B）を使用し、射出速度のみを変更して、異なる結晶構造をもつ成形品を作製した。なお、形状は JIS K7139 タイプ A1 とした。

表 1 PP の成形条件

条件	射出速度 (mm/s)	樹脂温度 (°C)	金型温度 (°C)	保圧 (MPa)	保圧時間 (sec)	冷却時間 (sec)
1	50	200	40	35	23	25
2	250	200	40	35	23	25

条件 1 と条件 2 で作製した試験片の回折ピークを図 1 に示す。なお、測定は X 線回折装置（（株）リガク製、SmartLab）を用い、「3.3.5」に示す方法で行った。なお、PP の場合 $2\theta \approx 14.2, 16.9$ 度で見られるピークが α 相、 $2\theta \approx 16.1$ 度で見られるピークが β 相となる。

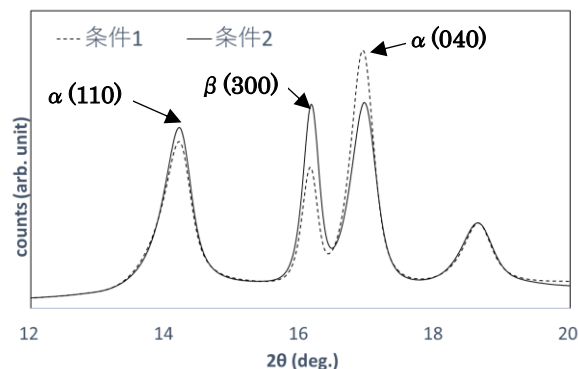


図 1 PP の X 線回折パターン

それぞれの試験片を比較すると、条件 2 の方が条件 1 に比べ β 相が多く、結晶構造が異なる試験片であることが確認できる。

3.2 紫外線照射

紫外線による劣化を評価するため、スーパーキセノンウェザーメーター（（株）スガ試験機製 SX2D-75）を用い、紫外線を照射した。なお、フィルターは 320nm、照射エネルギーは 162W/m^2 、照射時の槽内ブラックパネル温度は 63°C に設定した。照射時間については、4.3, 10, 21.5, 43.1, 64.6, 86.2, 107, 129, 172, 215, 258, 387 の 12 パターン用意し、紫外線照射量の違いによる変化が評価できるように設定を行った。表 2 には代表的な時間の積算照射エネルギーを示す。

表 2 照射時間と積算照射エネルギーの関係

照射時間 (h)	10	43.1	86.2	172	258	387
積算照射 E (MJ/m ²)	5.83	25.3	50.2	100	150	225

3.3 評価項目

3.3.1 力学的特性

紫外線照射量と曲げ強度の関係性を評価するため、万能試験機（（株）島津製作所製 AG-1）を用いて、三点曲げ試験を実施した。なお、試験片は幅 10mm 厚さ 4mm 長さ 80mm とし、支点間距離 64mm、試験速度 2mm/min で試験を行った。

3.3.2 表面形状の観察

紫外線照射量と試料表面の状態を比較するために、デジタルマイクロスコープ(株)ハイロック製 KH-8700)を用い、1000 倍で観察を実施した。

3.3.3 断面形状の観察

紫外線の影響が表層からどの程度あるかを確認するため、偏光顕微鏡((株)ニコン製 ECLIPSE LV100POL)を用いて、観察を実施した。観察片は、試験片中央部を流れ方向に切断し、マイクローム(大和光機工業(株)製 RX-860)を用いて、厚さ 10 μm に切り出して作製した。

3.3.4 分子構造解析

紫外線照射量の違いによる試料表面の酸化状態を比較するため、FT-IR ((株)パーキンエルマー・ジャパン製 Spectrum One)を用いて評価を行った。一般的にプラスチックは酸化反応が進行すると、酸素を含むカルボニル基等の官能基が生成する。そこで酸化状態は、IR スペクトルにおけるケトン基(1715cm⁻¹)の吸光度を CH 変角振動(1453cm⁻¹)の吸光度で除した、カルボニルインデックス(CI)を計算し、比較した³⁾。なお、測定は ATR 法で行い、スキャン回数は 16 回とした。

3.3.5 結晶構造解析

紫外線照射量の違いによる結晶構造の変化を評価するため、X線回折装置による測定を行った。測定には、銅管球を使用し、2θ で 5~30 度の範囲を測定した。なお、試験片は図 2 のように設置し、測定部は成形品の中央付近とした。



図 2 X線回折装置

3.4 結果と考察

3.4.1 力学的特性と表面観察結果

図 3 に、横軸に紫外線の積算照射時間、縦軸に最大曲げ応力を配置した、三点曲げ試験の結果を示す。

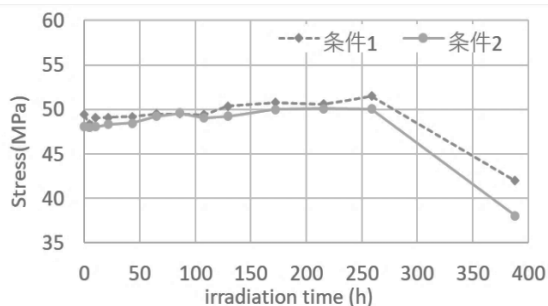


図 3 PP の照射時間と曲げ応力の関係

この結果から、両条件ともに 258 時間までは特に大きな変化は見られなかったが、378 時間照射した試験片では、明らかな曲げ強度の低下が見られた。また、条件 2 の方が条件 1 よりも低下の量が多いことも確認された。

次に、258 時間と 378 時間照射した試験片の表面観察結果について記載する。

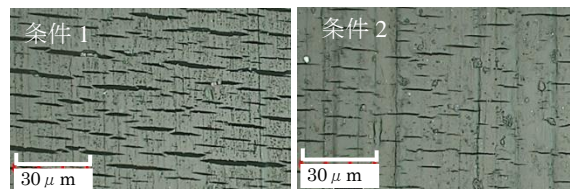


図 4 PP の表面観察結果

観察の結果、258 時間照射した両試験片には、クラックの発生は見られなかった。しかし、大きな強度変化が見られた 378 時間照射した試験片については、図 4 に示すようにクラックの発生が確認できた。また、クラックをよく観察すると、それぞれの条件では形態が異なっており、条件 1 の方が条件 2 に比べ、クラックが長く、量も多いことが確認された。

これらの結果から、378 時間照射した試験片の強度が大きく低下したのは、紫外線の影響により表面にクラックが発生したからであると考えられる。また、条件 1 は条件 2 よりもクラック量が多い分、応力が分散し、結果として条件 2 よりも強度低下の幅が小さくなったと考えられる。

3.4.2 断面性状観察

表層に多数のクラックが発生した照射時間 387 時間とクラックのない 258 時間の試験片について、偏光顕微鏡を用いて断面観察した結果を図 5、図 6 に示す。



図 5 PP 条件 1 のスキン層断面観察結果

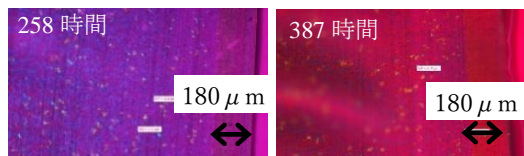


図 6 PP 条件 2 のスキン層の断面観察結果

観察の結果、試料表面のクラックはスキン層(配向層)を貫くほどの深さはなく、ごく表層で止まっていることが確認できる。次にスキン層の厚みに着目すると、クラックの量が多い条件 1 では 280 μm であるのに対し、条件 2 では 180 μm と、差があるのが確認できる。

また、同条件の照射時間 387 時間と 258 時間を比較したところ、両試験片ともに変化がほとんど見られなかった。

このようなことから、クラックの量はスキン層の厚みと関係があると考えられる。条件 1 は条件 2 よりもスキン層が厚く、その分残留応力の蓄積も多く、紫外線の影響を受けクラックが多く発生したと考えられる。

3.4.3 分子構造解析

図 7 は、紫外線の照射時間を変えてサンプリングした試料について、酸化状態の指標とした CI 値を測定した結果である。

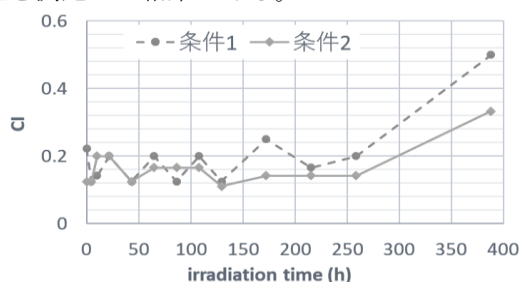


図 7 PP の照射時間と CI の関係

387 時間紫外線を照射した試験片は、CI 値が大きく増加しており、試料表面の酸化が進行していることが確認できる。また、曲げ応力の低下は条件 2 の方が大きいですが、酸化は逆に条件 1 の方が大きく進行していることが確認された。このことから、図 3 で見られた最大曲げ強度の低下は、表面酸化に関する変化の大きさと完全に一致せず、単純に酸化と物性の低下を結びつけることはできないことを示唆する結果となった。

3.4.4 結晶構造解析

紫外線照射前と 387 時間照射した試験片に対し、X 線回折を測定した結果を、図 8, 9 に示す。

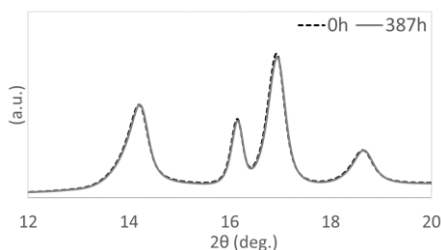


図 8 条件 1 の紫外線照射と X 線回折パターン

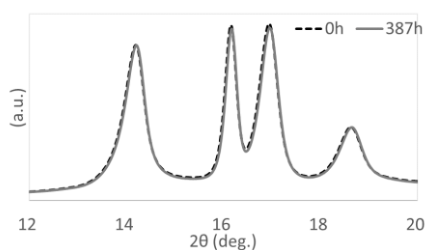


図 9 条件 2 の紫外線照射と X 線回折パターン

α 層、 β 層のピーク位置等について比較を行ったところ、条件 1、条件 2 ともに、いずれの結晶面でも、大きな変化は見られなかった。

このことから、紫外線による劣化では結晶構造といったミクロな領域の構造は影響が表出せず、スキン層、コア層などのかかなりマクロな領域の構造で違いが顕著に見られており、ラメラ構造や非晶性構造に着目した評価が有効と考えられる。

4. PPS の紫外線劣化と結晶構造

4.1 比較試料について

架橋型 PPS (DIC(株)製 LD-10G) を原料 1、リニア型 PPS (DIC(株)製 MA-520) を原料 2 とし、表 3 の成形条件で分子構造の異なる試験片を作製した。なお、形状は JIS K7139 タイプ A1 とした。

表 3 PPS の成形条件

原料	射出速度 (mm/s)	樹脂温度 (°C)	金型温度 (°C)	保圧 (MPa)	保圧時間 (sec)	冷却時間 (sec)
1	10	305	135	30	20	23
2	10	310	135	20	20	20

なお、原料 2 のほうが原料 1 に比べ、ノズル詰まりを起しやすく、また型離れも悪かったため、それを改善するため一部成形条件を変更した。

原料 1 と原料 2 の試験片について、「3.3.5」に示す方法で回折ピークを測定した結果を図 10 に示す。なお、このグラフは、 $2\theta \approx 18.6$ 度の (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。

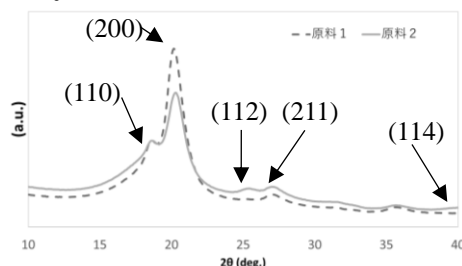


図 10 PPS の X 線回折パターン

PPS の場合、 $2\theta \approx 18.6, 20.1, 25.3, 27.2, 39.8$ 度に、回折ピーク (110), (200), (112), (211), (114) が現れる。原料 1、原料 2 を比較すると、原料 1 では (112), (114) が消失しており、成形品の表面は異なる構造をしていることが確認できる。このような差が表れたのは、分子構造の違いによるものと思われる。架橋型である原料 1 は、ポリマー分子の一部がお互いに酸素を介して 2 次元あるいは 3 次元の架橋構造を形成している。それに対してリニア型の原料 2 は、ポリマー分子中には架橋構造は含まれず、分子は 1 次元の直鎖状をしている。これらの差が、表面に現れる結晶面に影響したと考えられる。

4.2 紫外線照射

紫外線照射は、「3.2」と同様の機器を用い、フィルターは 295nm、照射エネルギーは 180W/m²、ブラックパネル温度は 63°Cに設定し実施した。なお、照射時間は 470.9 時間とし、積算照度エネルギーが 305.7 MJ/m²となるように設定した。

4.3 結果と考察

紫外線を 470.9 時間照射した試料には、両原料ともに照射面に茶色い液体状の生成物が付着する現象がみられた。この生成物を特定するために、FTIR を用いて測定した結果を図 11 に示す。

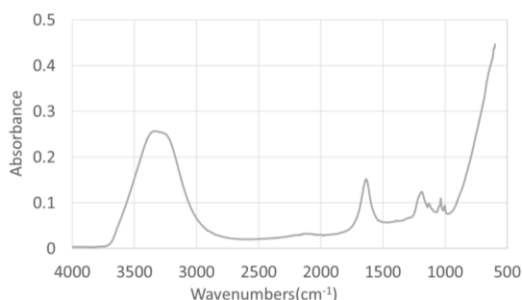


図 11 FT-IR の結果 (原料 1 の付着液)

この結果からドデシルベンゼンスルホン酸である可能性が確認された。PPS の光劣化はベンゼン環と硫黄の開裂からはじまり、複雑な過程を経ながら進行すると考えられている⁴⁾。その過程の中には、PPS 内にある硫黄への酸素付加によるスルホン基の生成も含まれている。このようなことから、紫外線照射後に現れた茶色い液体は、劣化過程内で作られた、分解生成物と考えられる。

次に、紫外線劣化及び分解生成物が、結晶構造へ与える影響を評価するために、回折ピークを比較した結果を、図 12、図 13 に示す。

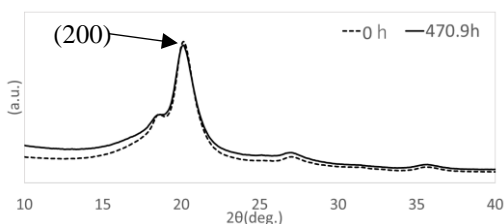


図 12 原料 1 の紫外線照射と X 線回折パターン

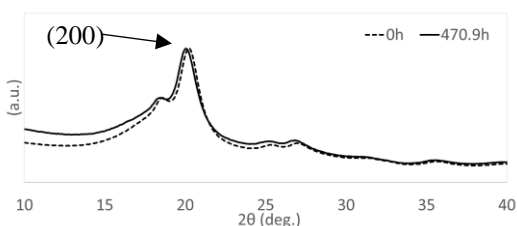


図 13 原料 2 の紫外線照射と X 線回折パターン

紫外線を照射した試料では、両原料ともに (200) 面のピークを除く部分では、ピーク強度が高くなる傾向が確認された。このことから、全体的に結晶性が低下し、非晶層が増加したと考えられる。

このようなことから、PPS の紫外線劣化は、結晶性が低下し、スルホン基を含む分解生成物が生成され、それらが非晶質化していると考えられる。

5. まとめ

5.1 PP の紫外線劣化について

- ①紫外線劣化による三点曲げ強度の低下について、単純に試料表面酸化の進行度合いと結びつけることはできず、スキン層の厚み等も考慮する必要がある。
- ②紫外線劣化による強度低下や酸化の進行度合いと、結晶サイズの構造には相関が見られなかった。一方で、スキン層サイズの構造と明確な関連性が得られており、比較的大きな領域の構造であるラメラ構造や非晶層を含むマクロな視点で検討が有効であることが分かった。

5.2 PPS の紫外線劣化について

- ①PPS の紫外線劣化が進行すると、硫黄への酸素付加によるスルホン基の生成が起こり、ドデシルベンゼンスルホン酸を含む分解生成物が発生する。
- ②紫外線による劣化では分解生成物が生成され非晶化しているため、結晶性が低下していると考えられる。

6. 参考文献

- 1) 安藤 亮：成形加工シンポジウム'17, p.81 (2017)
- 2) 宇田裕貴：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, (2019)
- 3) 飯塚 智則：促進暴露試験によるポリプロピレンの光劣化に関する研究, 九州大学学術情報リポジトリ (2016)
- 4) 大澤 善次郎：高分子劣化・長寿命化ハンドブック p.325, 丸善出版 (2011)