

マイクロビーム広角X線回折法を用いた ポリプロピレン樹脂成形品の配向評価

Crystal Orientation Analysis of Injection-Molded Polypropylene by Micro-Beam Wide Angle X-ray Diffraction

伊倉幸広^{*1}
Yukihiro Ikura

伊藤涼音^{*1}
Suzune Ito

佐々木宏和^{*2}
Hirokazu Sasaki

〈概要〉

ポリプロピレンに無水マレイン酸変性ポリプロピレンを溶融混練した射出成形試験片に対し、SPring-8の高い空間分解能を有するマイクロビーム広角X線回折測定により射出成形試験片内の局所的部位の結晶配向の解析を実施し物性との相関を検討した。結果として、ポリプロピレン中の無水マレイン酸変性ポリプロピレンの添加量が増えることによる流動性変化の影響で成形品のスキン層が薄化するが、これの添加が成形品の引張強度、弾性率には大きな影響を与えないことが分かった。

1. はじめに

近年、自動車の軽量化を目的としたガラス繊維強化ポリプロピレン (PP) などのプラスチック部材の開発が多く行われている。その中で、強化繊維であるガラス繊維をはじめとする添加フィラーとPPとの力学的性質を良好化するために、無水マレイン酸変性PP (Mah-PP) の添加が広く行われている¹⁾。また、Mah-PPは近年注目されている材料の一つであるセルロース繊維強化材料の強度改善の手法の一つとしても知られている²⁾。また、Mah-PPは通常、PPよりも低分子量、低粘度のものが多いため、PPにMah-PPを添加すると、溶融粘度 (Melt Mass-Flow Rate: MFR) をはじめとする流動性の変化や、成形品の結晶化速度に変化を及ぼす可能性があり、結晶化度や配向状態が変化し、ひいては物性にも変化が起こると推測される。

樹脂の成形方法としては、実験室でのダンベル試験片の作製から大型部品の製造に至るまで、射出成形が広く用いられる。射出成形は、溶融させた樹脂を金型内に流し込み成形する成形手法である。金型内に溶融樹脂を流し込む際には、金型に接した溶融樹脂の表面は、金型で急冷され分子が配向したスキン層を形成するが、成形品の内部におけるプラスチックの熱伝導率は金属などと比べると非常に小さいので、すぐには冷えずに流れ方向に対して弱い配向もしくは無配向なコア層を形成する。

しかしながら、PPにMah-PPを添加した射出成形試験片の結晶状態の変化などについての詳細な分析例は少ない。そこで、本研究では基盤解析技術としてPP単体にMah-PPを溶融混練した組成の射出成形試験片に対して、SPring-8の高い空間分解

能を有するマイクロビームX線を用いて射出成形試験片内の局所的部位の広角X線回折像を観測することで、成形品内に生じる結晶化度分布と配向構造分布解析を行い、機械的特性に影響を与える因子である成形品の厚さ方向での詳細な結晶化度と結晶配向について検討し物性との相関を確認した。

2. 実験

2.1 大型放射光設備を用いたマイクロビーム測定

実験室系のX線装置では、一般的には数100 μm のビーム径にフォーカスすることが限界であり、数 μm の局所的な場所からの情報を得ることは困難である。一方、産業製品の解析では、数 μm の空間分解能で製品構造の面内分布解析が必要な場合が多くある。SPring-8などの放射光設備では、そのような産業界の要請に応えるべく、様々なビームラインでマイクロビームを実現している。その中で兵庫県が運営するSPring-8のBL24XUでは、X線を10 μm 以下までフォーカスすることに成功している。このマイクロビームを利用して、SAXS (小角X線散乱: Small Angle X-ray Scattering) 測定、WAXD (広角X線回折: Wide Angle X-ray Diffraction) 測定、XAFS (X線吸収微細構造: X-ray Absorption Fine Structure) 分析などを実現できる。本研究では、これらの手法の中からマイクロビーム広角X線回折法を用いて、PPの結晶配向解析を試みた。

2.2 大型放射光設備を用いたPPのマイクロビーム広角X線回折測定と配向解析手法

マイクロビーム広角X線回折測定は、SPring-8のBL24XUを用いてカメラ長96 mmにて測定を行った。図1に装置の外観を示す。測定条件は、ビームサイズ $8.2 \times 7.0 \mu\text{m}^2$ (FWHM) の10 keV (波長 $\lambda = 0.12 \text{ nm}$) のX線を出力し、検出器はPILATUS3-X-300K (487 \times 689ピクセル、ピクセルサイズ172 μm^2) を用い、露光

*1 研究開発本部 コア技術融合研究所

*2 研究開発本部 先端技術研究所

時間は5秒とした。測定は、2 mm厚の引張り試験片の平行部をMD-ND平面におよそ1 mm切り出した測定片(図2)の表面から厚さ中央までND方向に25 μmおきに、40点スキャンを実施した。

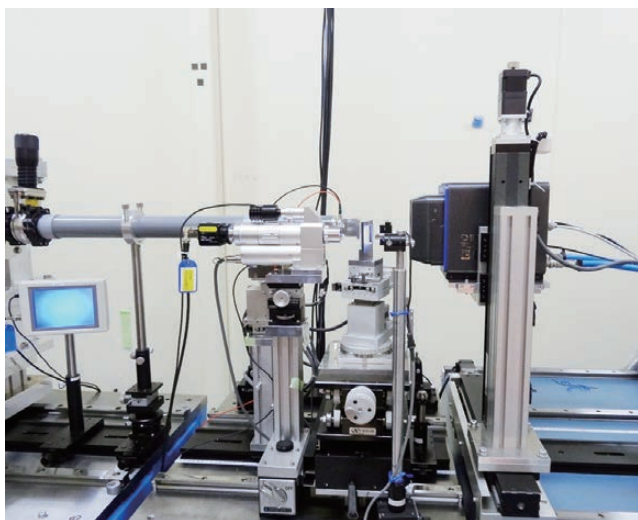


図1 マイクロビーム広角X線回折装置の外観
Schematic photograph of micro beam-WAXD.

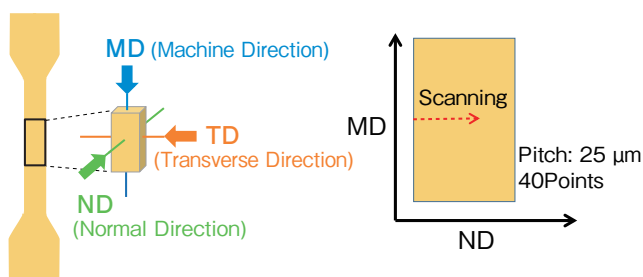


図2 ダンベル試験片のMD-ND平面の模式図
Schematic diagram of dumbbell specimen MD-ND plane.

今回のX線回折測定で得られたPPの結晶構造は、回折ピーク位置から主にa晶に帰属される。PPのa晶は単斜晶であり、各格子定数はa=0.665 nm, b=2.096 nm, c=0.650 nm, β=99.20°である³⁾。代表的なPPのスキン層における2次元回折像を、図3に示す。図3の回折ピークは中心から(110)面、(040)面、(130)面、(111)面と順に帰属される。今回PPの配向解析には(110)面を用いて解析を行った。理由としては、(110)面の回折において十分な回折強度が得られることや、(040)面を解析に用いると赤道方向にa軸とc軸由来の配向情報が同時に表出するため、c軸配向度を過大評価してしまう可能性がある点、更に測定箇所によっては、(040)面のわずかに内側にPPのβ晶(300)面由来の回折ピークが観測され、配向解析の際に分離することが困難なためである。

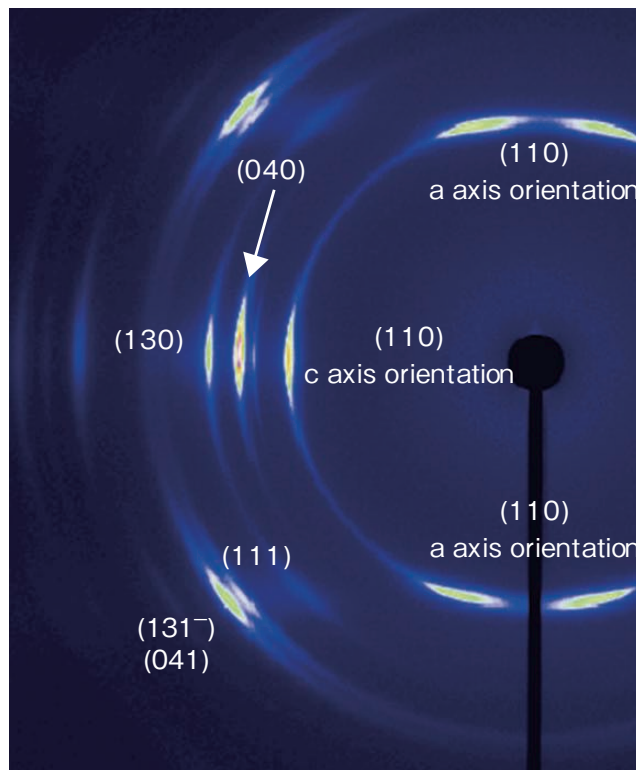


図3 PP射出成形試験片のMD-ND平面の表面領域の2次元WAXDパターン
2D-WAXD pattern of surface region of MD-ND plane for PP injection-molded sample.

図4に、図3の2次元回折像を1次元化して示す。図4の1次元化X線パターンをここで、ピーク高さをh、ピーク位置をp、また半値幅をwとして角度をxとしたときに、下記ローレンツ関数L(x)を用いてカーブフィッティングを行った。

$$L(x) = \frac{h}{1 + \frac{(x-p)^2}{(w/2)^2}}$$

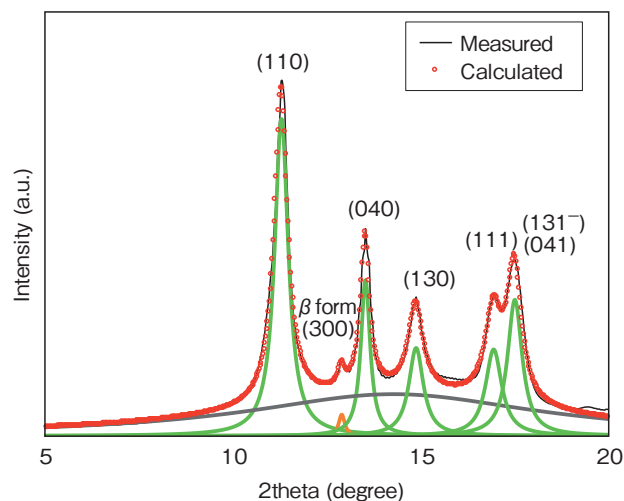


図4 PP射出成形試験片のMD-ND平面の表面領域の1次元WAXDパターン
1D-WAXD pattern of surface region of MD-ND plane for PP injection-molded sample.

その結果、(110)面のピーク位置 ϕ は $2\theta = 11.3^\circ$ であった。そこで、配向解析に用いる角度範囲を $2\theta = 10.8^\circ \sim 11.8^\circ$ とし、方位角(ϕ)方向の1次元プロファイルを作成した。図5にこの1次元プロファイルを示す。

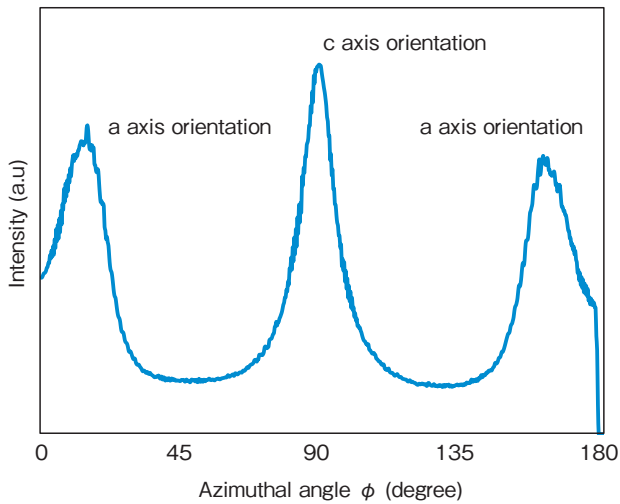


図5 PP結晶の(110)面における強度の方位角依存性
Azimuthal intensity distribution of (110) of PP crystal.

配向度の解析には下記の配向関数 f を用いて解析を行った。

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int I(\phi) \sin \phi d\phi}$$

ここで $I(\phi)$ は、(110)面の方位角方向の強度プロファイルである。

図5のように、PPのスキン層ではa軸配向(15° および 161°)とc軸配向(90°)の双方の配向情報が方位角方向に同時に観測される。結晶高次構造としては、流動方向に分子鎖軸が並び結晶成長したペアレントラメラに、流動方向にa軸が並び結晶成長したドーターラメラが付帯したペアレント-ドーターラメラ構造をとることが知られている⁵⁾。今回は、分子鎖軸であるc軸の配向情報を得ることが目的であるために、a軸とc軸の配向成分をピーク分離により除去し、c軸の成分のみの配向関数 f を求めた。

2.3 評価組成の作製

ホモPP(MFR 約15 g/10 min)と市販のMah-PPをMah-PPの濃度が0, 1, 3 mass%となるように二軸押出機を用いて溶融混練した。二軸押出機から吐出されたストランドを水冷後にペレタイズすることにより、各組成のペレットを得た。

2.4 射出成形

各組成のペレットを、ファナック株式会社製射出成形機ロボットショット a-S30iAで、JIS5号ダンベル試験片を成形した。シリンダ温度は、 200°C 、金型温度は、 40°C とした。

2.5 溶融粘度の測定

各組成のペレットを用いて、株式会社安田精機製作所製メルトフローインデックステスターで、シリンダ温度 230°C 、荷重2.16 kgの条件でMFR測定を行った。

2.6 融解結晶化挙動の測定

示差走査熱量(DSC)測定は、株式会社島津製作所製TA-60Aを用いた。各組成の射出成形試験片をおよそ10 mg切り出してアルミパンに詰め、 200°C まで昇温し十分に溶融させた後に $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却しながら結晶化による発熱ピーク温度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 Mah-PP添加による流動性と結晶化への影響

各組成ペレットのDSC曲線を、図6に示す。Mah-PPの添加量が多くなるにつれて、結晶化温度が高温度側にシフトする結果となり、結晶化速度が早くなる傾向が確認された。

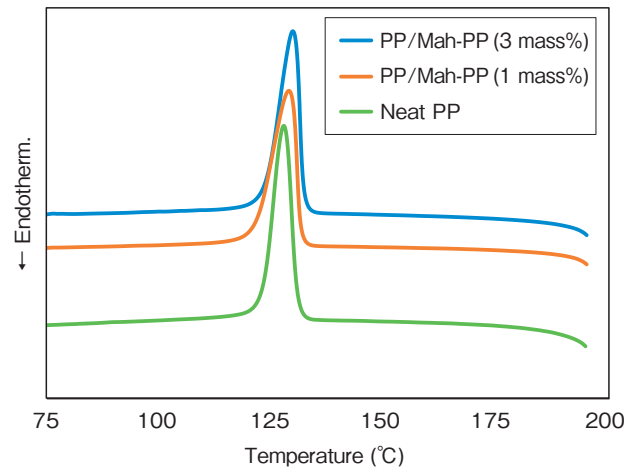


図6 PP単体およびPP/Mah-PPブレンドのDSC曲線
DSC thermograph of cooling curve for neat PP and PP/Mah-PP blends.

また、MFRの測定結果を、表1に示す。こちらも結晶化温度の傾向と同じようにMah-PPの添加量が多くなるにつれてMFRが大きくなった。つまり、Mah-PPの添加量が増えるにつれて粘度が低くなることが確認できる。

表1 PP単体およびPP/Mah-PPブレンドの結晶化温度とMFR
Crystallization temperature and MFR of neat PP and PP/Mah-PP blends.

Mah-PP content [mass%]	Crystallization temperature [$^\circ\text{C}$]	MFR [g/10min]
0	127.8	15.0
1	128.9	17.1
3	129.7	17.9

藤山らは、緩和時間、結晶化時間と配向結晶化する分子鎖の量 (= スキン層の厚さ) との関係の基礎的な考察を行っており、緩和時間が長いほど、また結晶化時間が長いほどスキン層がより厚くなることを示している⁴⁾。本節での結果をこの点に合わせて考えるとMah-PPの添加によりMFRは増加し、また粘度は低下し、緩和時間は短くなっている。一方で、結晶化温度が高温側にシフトしており、結晶化が開始するまでの時間が短くなる。この結果は、藤山らが考察しているスキン層の厚さへの影響因子2つがそれぞれスキン層を厚化する効果と薄化する影響の両方を持ち合わせていることを示している。引き続き次節にてマイクロビームX線回折測定を用いて、詳細にスキン層厚さについて検討を行う。

3.2 Mah-PPを添加した射出成形品のX線構造解析

Mah-PPの添加量を変化させた射出成形試験片のMD-ND平面における様々な照射位置で得られた広角X線回折パターンを、図7に示す。

すべての成形品で、最表層の25 μmの位置では配向している回折パターンが得られている。一方で、あまり回折強度が高くない傾向が確認された。これは金型に触れる成形品の最外表

面で、金型による急冷により結晶化度が相対的に低くなったためと推測される。次に表層から225 μmの位置では、Mah-PPの添加量によらずすべての射出成形試験片で高配向な広角X線回折パターンを得ることができた。一方で、表層から475 μmより内側の広角X線回折パターンはすべての成形品で等方円のような回折パターンが得られており、この厚さの場所には配向度が低いコア層が形成されていることを示唆する結果となった。

次に、スキン層とコア層の境界を明らかにするために、それぞれの測定点で得られたPP結晶の(110)反射の方位角方向強度分布からc軸のMDに対する配向度 f_c を算出し、MD-ND平面内におけるND方向のPP結晶配向度分布を計算した結果を、図8に示す。

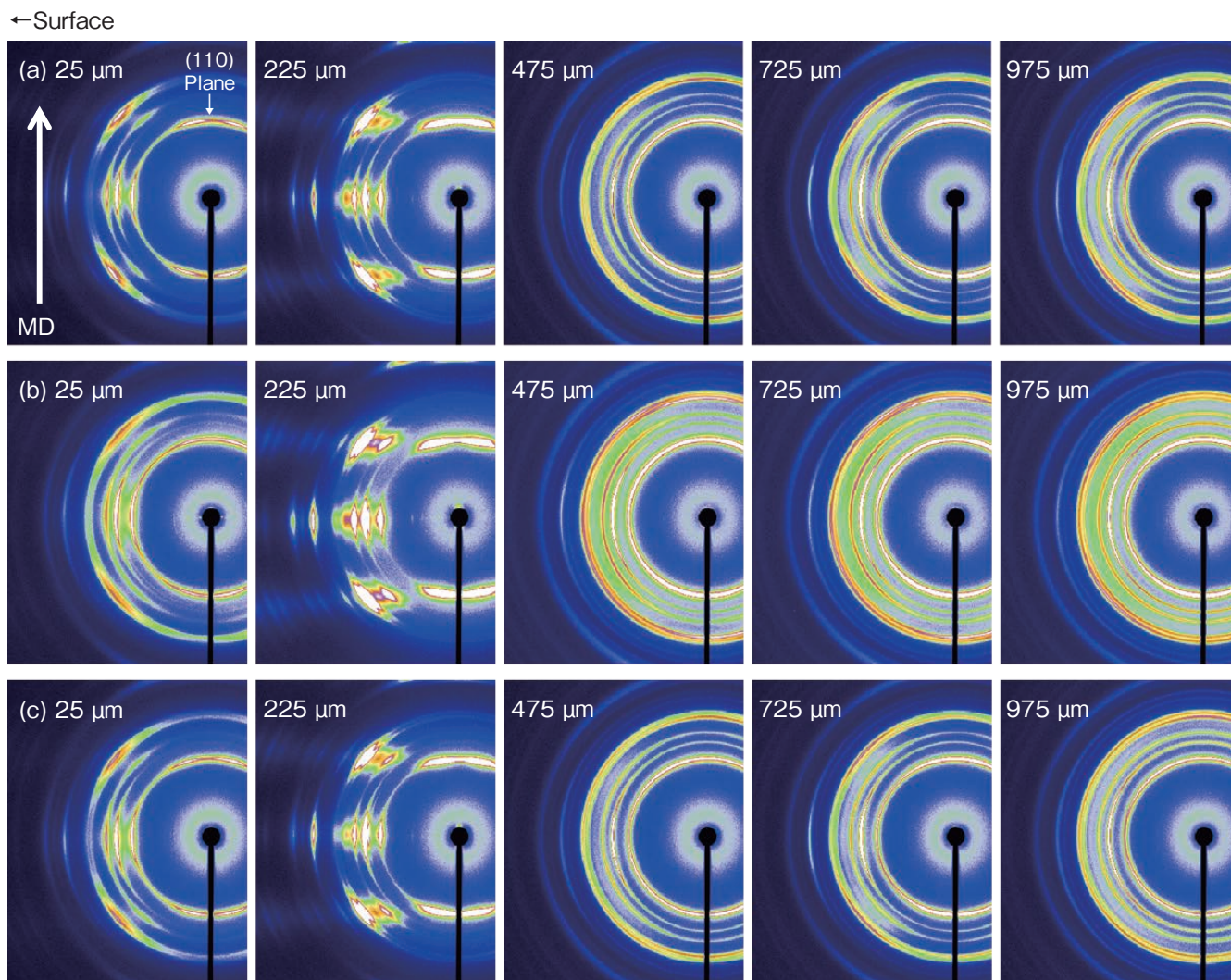


図7 PP単体(a)、PP/Mah-PP(1 mass% (b))、PP/Mah-PP(3 mass% (c))の成形品表面からそれぞれの位置における2次元WAXD像
2D-WAXD profiles of (a) neat PP, (b) PP/Mah-PP (1 mass%) and (c) PP/Mah-PP (3 mass%) at various position.
The value of upper-left corner indicates the distance from the sample surface.

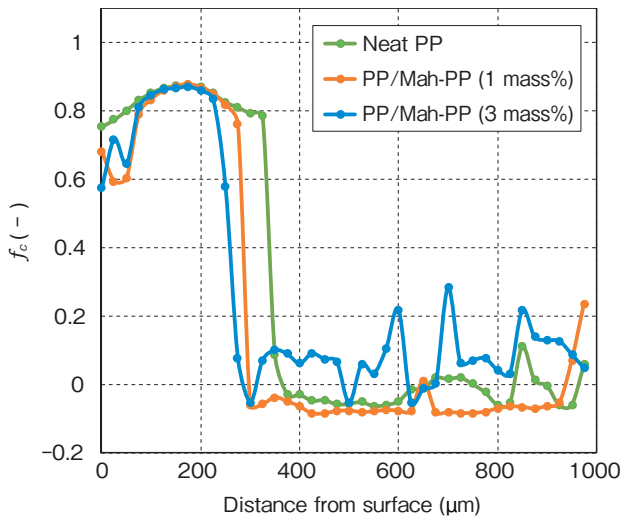


図8 成形品MD-ND平面のPP単体およびPP/Mah-PPブレンドの配向度
Orientation functions of c-axis of various samples as a function of distance from surface.

すべての成形品で、最表層から比較的高い配向度を有している一方で、最表層から100 μmの位置ではMah-PPの添加によりわずかに配向度が低下していることが分かった。

次に、厚さ方向の配向度の変化からスキン層の厚さを求める。PP単体では325 μmから350 μmの間で急激な配向度の低下が確認され、この範囲にスキン層とコア層との境界があると考えられる。一方で、Mah-PPを添加すると、配向度が急激に低下する範囲が1 mass%添加では275~300 μmの間に、3 mass%添加では225~275 μmの間へと変化していく。つまり、高配向なスキン層がMah-PPの添加により薄化していくことを示している。Mah-PPの添加により、3.1項で述べた結晶化の影響よりも、粘度の低下による緩和時間が短くなったことがスキン層の薄化への影響が大きいということになる。

コア層側の配向度に着目すると、コア層側ではすべての成形品で配向度が負の値となった。これは、コア層側にわずかにa軸配向が見られたためであると考えている。一方で、Mah-PPの添加量が多くなると、コア層側のc軸配向度が若干高くなる傾向も確認されている。これはMah-PPの添加による結晶化挙動や緩和時間の変化が寄与したと推測しているが、どのようにしてこのような形態となるのかは詳細についてはまだ不明である。

次に、回折パターンを方位角方向に平均化し、2θ vs 強度曲線から求めた結晶化度を、図9に示す。Mah-PPを添加することで、PP単体と比べて最表層側とコア層で結晶化度がわずかに高くなることが分かった。これは3.1項に記載した通り、結晶化速度が速くなったためと推測される。ここまでの結果から、射出成形試験片の厚さ方向の配向度と結晶化度を詳細に分析することができ、Mah-PPの添加によりスキン層が薄化することが分かった。スキン層の薄化は弾性率の低下などを招く可能性があるため、次節で強度測定を行った結果について検討する。

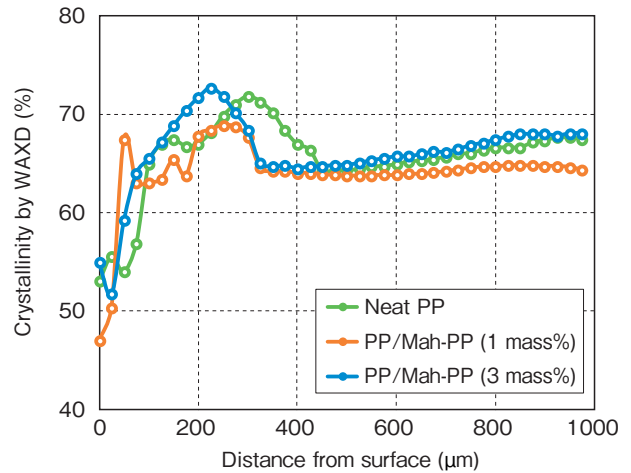


図9 PP単体およびPP/Mah-PPブレンドの結晶化度の位置依存性
The degree of crystallinity for various samples as a function of distance from surface.

3.3 Mah-PP添加した射出成形試験片の強度および弾性率測定

表2に引張試験の結果を示す。3.2項にて、Mah-PPの添加によりスキン層の厚さが薄化することを報告したが、引張強度や弾性率はMah-PPの添加量が多くなっても大きくは変化しなかった。PPの配向度と弾性率の相関については、PP繊維について古くから検討が多く行われている。清水らはPP繊維の繊維引き取り速度と配向度や複屈折の関係について明らかにしている^{6), 7)}。彼らは、弾性率と複屈折の間には、しきい値をもって、高複屈折率側では複屈折の増加に対して大きな傾きで弾性率増加効果がみられるが、低複屈折率側では複屈折の増加に対して弾性率の増加の傾きが小さいことを示している。複屈折と分子鎖軸の結晶配向度は文献からも比例関係にあると考えられる。

表2 PP単体およびPP/Mah-PPブレンドの引張強度と弾性率
Tensile modulus and strength of neat PP and PP/Mah-PP blends.

Mah-PP content [mass%]	Tensile modulus [GPa]	Tensile strength [MPa]
0	2.1	40.8
1	2.0	39.4
3	2.1	39.5

今回の弾性率測定結果も、スキン層が薄くなる影響はわずかにあるものの、弾性率に寄与できる十分な配向度を持っている領域の影響よりも、試験片の大部分の体積を占める配向度の低いコア層側の影響が大きく、成形品のバルク弾性率に大きな差がみられないことにつながったものと推測される。

一方で、スキン層の厚さなどは使用時のソリなどの発生にも影響する可能性があるため、Mah-PPを添加する本来の目的である繊維強化複合PPの場合の特性に関しては注意が必要であると考えられる。また、繊維強化した場合には、繊維を添加したことによる流動性の変化や結晶化挙動の変化などの影響も考

慮をする必要があり、フィラー添加系や繊維強化複合材料に対しても、今回の結果がそのまま適用できるかどうかは引き続き検証する必要がある。

4. おわりに

PP単体にMah-PPを溶融混練した組成の射出成形試験片に対して、SPring-8の高い空間分解能を有するマイクロビームX線を用いて射出成形試験片内の局所的部位の広角X線回折像を観測することで、成形品内に生じる結晶化度分布と配向構造分布解析を行い、機械的特性に影響を与える因子である成形品の厚さ方向での詳細な結晶化度と分子配向について検討し物性との相関を確認した。この結果、射出成形試験片のMD-ND平面内の構造分布をマイクロビーム広角X線回折法により解析し、Mah-PP添加量が増えることによる流動性変化の影響でスキン層が薄化することが解析できた。

一方で、Mah-PPの添加は成形品の引張強度や弾性率に大きな影響がないことが分かったが、成形品のスキン層厚の変化は、収縮によるヒケや残留応力の発生に伴うソリの発生などを含め長期特性に影響を与える可能性があり注意が必要である。

最近では、材料の高付加価値化が進むにつれて、開発における構造解析やシミュレーションなど基盤解析技術の重要性がこれまで以上に高まっており、射出成形のスキン層の急冷速度が 10^2°C/sec 以上であることに対応した、高速DSCなどの装置を活用し、高速結晶化解析を行い、流動場での結晶化と結晶配向を紐づけたシミュレーション技術に関する報告⁸⁾や、X線CTをはじめとする非破壊でのフィラーの分散・配向観察技術とCAE(Computer aided engineering)による流動解析技術が発達してきている⁹⁾。

今回の結晶配向の解析技術をそれら既存の技術と組み合わせることで基盤解析技術の強化を進め、プラスチック製品の設計へと生かしていく。

謝辞

本稿で用いたSPring-8実験は、課題番号2016A3270、2016B3270、2017A3270、2017B3270で、ビームラインBL24XUにて行った。産業界の技術課題を解決するために最先端の研究設備と支援体制が整備されており、関係者の皆様に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 野村学, 山崎康宣, 濱田泰以: 成形加工, 12 (2003), 830-832
- 2) 青木憲治: 成形加工シンポジウム'18, (2018), 123
- 3) 粟屋裕: 高分子, 158 (1965), 379-388.
- 4) 藤山光美, 木村修吉: 高分子論文集, 10 (1975), 581-590.
- 5) 小林豊: 成形加工, 4 (2016), 149-152.
- 6) 清水二郎, 鳥海浩一郎, 今井義隆: 繊維学会誌, 6 (1977), 59-64.
- 7) 清水二郎, 奥居徳昌, 今井義隆: 繊維学会誌, 10 (1979), 35-42.
- 8) 大槻安彦, 小林豊, 宝田亘, 鞠谷雄士: 成形加工シンポジウム'19, (2019), 189-190.
- 9) 飯田あずさ, 岡本和明, 近藤光一郎, 伊藤清治, 原田征, 村田真伸: 成形加工'13, (2013), 359-360.