

## 論文

## ポリプロピレン射出成形品の落錘衝撃強さ

清水研一\* 阿部 聡\* 山本 真\*

Impact Strength of Injection Molded Polypropylene by Falling Weight Method

Kenichi SHIMIZU, Satoshi ABE and Makoto YAMAMOTO

**Abstract** Injection molded polypropylene was investigated in the correlation between impact strength and molding conditions using the falling weight method. The sample pieces, measuring  $100 \times 100 \times 3$ mm, were molded in the combined conditions with the cylinder temperature 200 or 260 , the mold temperature 30 or 60 and the injection velocity  $16.6\text{cm}^3/\text{s}$  or  $49.8\text{cm}^3/\text{s}$ . The impact strength was better in the case of the molding condition at the higher cylinder temperature and the lower mold temperature, in which larger spherulites were raised. On the contrary, the injection velocities had little effect on the impact strength. The time dependent deterioration of impact strength was observed in some conditions. In this sample, multiplied crystallinity was not admitted from the X-ray diffraction pattern, only the growth of the absorbance ratio at  $998\text{cm}^{-1}$  to at  $974\text{cm}^{-1}$  was recognized in the infrared spectrum.

**Keywords** Polypropylene, Injection Molding, Impact Strength, Falling Weight Method, Spherulite

## 1. はじめに

ポリプロピレンは1993年以来高分子材料では国内最大の生産量を誇り、そのうち約6割が射出成形品である<sup>1)</sup>。射出成形品の利用分野は主に日用品であるが、医療分野や自動車分野への利用も多く、物性面も含めたより精度の高い射出成形が望まれている。

一般に、射出成形品の高次構造は成形条件によって変化し<sup>2)3)</sup>、製品の物性に影響を及ぼす<sup>4)</sup>。特に、ポリプロピレンのような結晶性高分子は明瞭なスキン-コア構造を持ち、球晶の集合構造となるコア層は鉄鋼材料における多結晶構造と類似の概観を呈する。鉄鋼材料においては、結晶粒の大きさと強度や靱性の間にHall-Petchの式に代表される負の相関があるが、ポリプロピレンの球晶の大きさと物性との間の関係については議論の余地がある。

ポリプロピレンの衝撃強さはこうした高次構造に依存するのみならず、経時変化により低下する場合もある。これについては、ガラス転移温度が室温以下にあることにより生ずる二次的な結晶化に起因するとの見方がある<sup>5)</sup>。しかし、ポリプロピレンの示差走査熱量測定においては、著しい急冷試料においてもポリエチレンテレフタレートに見られるような再結晶化のピークは認められない。

こうしたことから、本研究では衝撃に強いポリプロピレ

ン射出成形品を得るための成形条件を明らかにするとともに、球晶の大きさと落錘衝撃強さの関係、ならびに衝撃強さの経時変化をもたらす構造変化について検討した。なお、落錘衝撃試験は、高分子材料の耐衝撃性評価では一般的なアイゾット衝撃試験やシャルピー衝撃試験などのノッチ付試験片による試験に比べて、実際の製品の衝撃強さと良く対応する結果を示すといわれている<sup>6)</sup>ため用いた。

## 2. 実験方法

## 2.1 材料

市販のポリプロピレン、ノバテック MA5 (日本ポリケム(株))を用いた。試験温度 230 , 試験荷重 21.2N で測定したメルトフローレートは  $5\text{dg}/\text{min}$  である。

## 2.2 試験片の作製

$100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 3\text{mm}$  の試験片を射出成形機、住友ネスタールネオマット 150/75 (住友重機械工業(株)製、スクリュー径  $37.5\text{mm}$ 、型締め力  $750\text{kN}$ )により作製した。このとき、保圧は  $90\text{MPa}$  で2秒間に設定し、冷却時間は30秒とした。シリンダー温度は成形機に付属の温度計のうち、最もノズル先端に近い位置にある温度計の指示値で  $200$  ,  $260$  の二水準を用いた。また、金型温度は表面温度計での測定値より  $30$  ,  $60$  の二水準とした。射出速度は、設定値とスクリュー径から算出し  $16.6\text{cm}^3/\text{s}$  ,  $49.8\text{cm}^3/\text{s}$  の二水準の成形条件を用いた。作製した試料と

\*材料技術グループ

成形条件の一覧を表1に示す。

2.3 落錘衝撃試験

試験片を試験機に固定された内径 80mm の指示棒で上下から固定し、質量 1.52kg、先端の直径 19.05mm の錘を高さ 0.75m の位置から試験片の平面部に落下させた。このとき錘に取り付けた加速度センサーで錘が試料に衝突した際の加速度を時間とともに記録した。

2.4 簡易偏光顕微鏡観察

流動方向に平行な断面からマイクロームにより厚さ約 10 $\mu$ m の切片を切り出し、ガラスプレバート上で反射像を観察した。この際、偏光子と検光子は直交させ、いずれかの偏光面と流動方向が一致するよう試料を配置した。

2.5 広角 X 線回折

30kV、30mA の CuK $\alpha$  線を試料表面に入射し、 $2\theta = 5 \sim 30^\circ$  の広角 X 線回折測定を行った。

2.6 FT-IR

断面から厚さ約 10 $\mu$ m の切片をマイクロームにより切り出して測定した。測定範囲は 25 $\times$ 250 $\mu$ m で、表層から厚さ方向の中心まで 0.1mm ごとに 15 か所の測定を行い、998 $\text{cm}^{-1}$  と 974 $\text{cm}^{-1}$  の吸光度比の平均値を求めた。

表1 試験片の成形条件

試料名	シリンダー温度(°C)	金型温度(°C)	射出速度( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	保圧
2031	200	30	16.6	
2033	200	30	49.8	
2061	200	60	16.6	
2063	200	60	49.8	90MPa
2631	260	30	16.6	2s
2633	260	30	49.8	
2661	260	60	16.6	
2663	260	60	49.8	

3. 結果と考察

3.1 落錘衝撃による試料の外観変化

落錘衝撃による試料の外観変化は 4 つのタイプに分類できた。それぞれのタイプについて、試験後の試料の外観と対応する荷重 - 時間曲線を図 1 に示す。タイプ A は錘の落下部に線状の構造が衝撃中心から放射状に広がり白化したように見えるものである。この線状の構造は試料の内部のみに発生しておりミクロなクラックであるかもしれない。しかし表層は平滑で衝撃面にくぼみが観察され、延性的な変形を示している。荷重 - 時間曲線は衝撃を吸収したことを示すなめらかなピークが観測されるのみである。タイプ B は錘が突き抜けるように破壊するとともに、放射状の亀裂を生じて破壊するものである。衝撃中心にはタイプ A で見られるような白化が観察される。このタイプの破壊では破壊にいたる時間(したがって変位)が大きく、比較的延性的に破壊していると考えられる。タイプ C は中心から放射状に亀裂が発生するものである。このタイプでは白化は認められず、破壊までの変位も小さいため脆性的な破壊といえる。タイプ D はタイプ C よりさらに低荷重で破壊するもので放射状に亀裂が進行した後、円盤状に試験片が抜け落ちている。最も脆性的であると考えられる。

3.2 成形条件と落錘衝撃強さ

表 2 に衝撃試験による試料の外観変化の分類を、図 2 には成形条件による落錘衝撃強さの差を示した。ここで、前述のタイプ A では試料がマクロに破壊したわけではないが、荷重 - 時間曲線のピークをタイプ B~D の破壊荷重と同様に扱った。図 2 に示した破壊荷重は 5 つの試験片に関する荷重 - 時間曲線の最大荷重の平均値である。

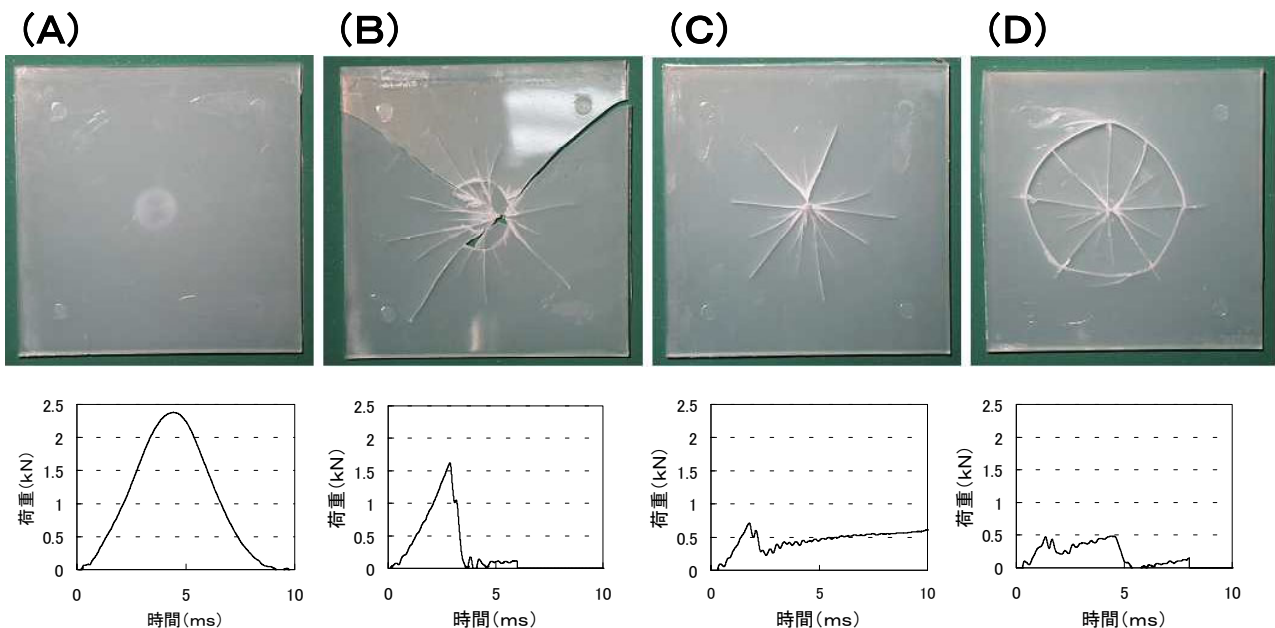


図1 落錘衝撃による外観変化と荷重 - 時間曲線

表2 落錘衝撃による外観変化の分類

試料名	1日後	7日後	28日後
2031	CCDDD	DDDDD	CDDDD
2033	CCDDD	CCCCD	CDDDD
2061	ACDDD	CDDDD	DDDDD
2063	CDDDD	CCDDD	DDDDD
2631	AAAAA	AABBD	AABDD
2633	AAAAA	AAACD	AADDD
2661	AAAAB	ABBDD	CDDDD
2663	DDDDD	CDDDD	CDDDD

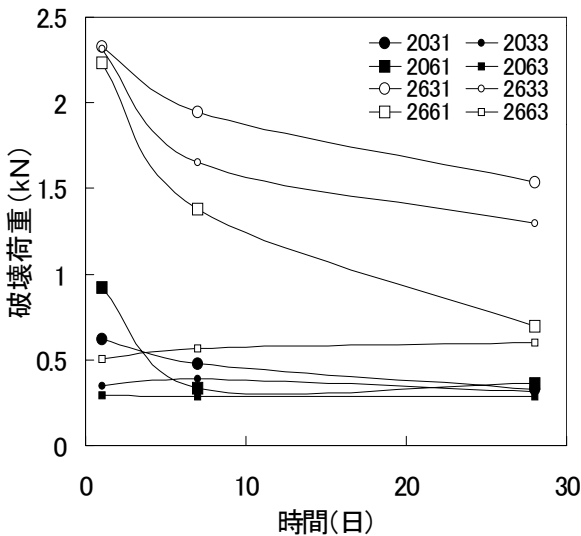


図2 成形条件と衝撃破壊強さ

表2から分かるように、成形条件や成形後の経過時間が同一な試料であっても衝撃による外観変化は全く同じにはならない。材料の破壊現象はごく局所的な欠陥の影響を受けやすく、しばしば統計的な問題として扱われる<sup>7)</sup>ことを考えればこれもやむを得ない。しかし、表2と図2から成形条件と落錘衝撃強さの関係についてはっきりとした傾向が読みとれる。まず、シリンダー温度200で成形した試料はほぼすべての試料がタイプCまたはタイプDの外観を示し、脆性的に破壊している。この時破壊荷重はおよそ500N以下の小さな値となる。シリンダー温度260では破壊しない試料が多数存在する。この場合、破壊荷重は2kN以上とシリンダー温度200のものに比べて4倍以上大きな値となる。つぎに、シリンダー温度260の試料では金型温度の影響を受け、金型温度30で成形したものは60で成形したものより破壊しにくい。さらに、成形後約1ヶ月経過した試料を比較すると、これら二つの成形条件に比べて射出速度の影響は小さいことが分かる。

また、表2と図2からは破壊挙動に経時変化があることが分かる。すなわち、成形初期に破壊しにくかった試料も経過時間とともに脆性的に破壊するようになり破壊荷重

が低下する。この傾向は試料2661で最も顕著であり試料2631と試料2633がこれに次ぐが、成形初期の段階から衝撃強さの小さな試料では確認できなかった。

### 3.3 落錘衝撃強さと球晶構造

図3に射出速度16.6cm<sup>3</sup>/sで成形した試料の偏光顕微鏡写真を示す。全ての試料で表面から深さ約20μmまで結晶の観察されないスキン層が存在する。これより内層では球晶の大きさの異なるいくつかの層があるように見える。各試料の球晶の大きさを比較すると、特にスキン層直下の球晶の大きさはシリンダー温度260の試料が200の試料より明らかに大きい。また、金型温度が60の試料では、球晶の大きさは30のものより大きく見える。この結果は、高温ほど結晶核生成が遅く、結晶成長速度が速いことを考えれば納得できる。

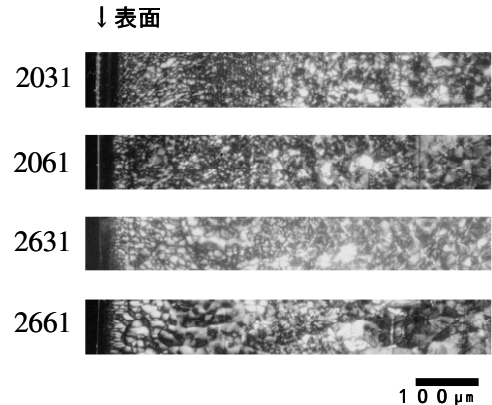


図3 断面の偏光顕微鏡像

通常、多結晶体の破壊は結晶粒界面で起こるとされる。さらに、球晶の肥大化は球晶界面の減少をもたらすため、破壊特性の劣化をもたらすと予想される。実際に、Schultzは球晶の肥大化は結晶性の材料をひ弱な球晶界面を内包する材料へと導き、引張破壊伸びを低下させると指摘している<sup>8)</sup>。また、デカリン溶液から調製したポリプロピレンの衝撃強度は球晶サイズが増大するにしたがって低下する結果も報告されている<sup>9)</sup>。このようなことから、一般には大きな球晶を持つ試料ほど衝撃強さが低下するものと考えられるが、結果は必ずしもそのとおりではなかった。すなわち、高シリンダー温度で成形した試料は大きな球晶を持つが、低シリンダー温度で成形した球晶の小さい試料よりも落錘衝撃に対して高い抵抗を示した。Wrightら<sup>4)</sup>は球晶サイズが大きくなると引張破壊伸びと脆化温度が低下することを報告しており、本研究の結果が支持される。

### 3.4 衝撃強度の経時変化と構造変化

衝撃強さの経時変化が最も顕著であった試料2661についてX線回折とFT-IRを用いて構造変化を検討した。結晶性高分子の物性に最も大きな影響を与える成形品の構造因子は結晶化度であるといわれている。結晶化度はX線

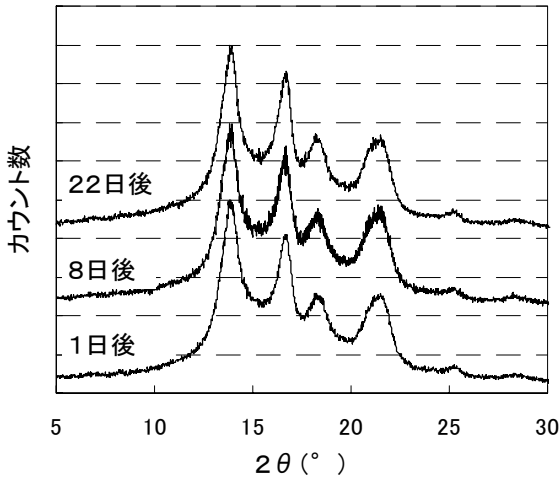


図4 X線回折パターンの経時変化

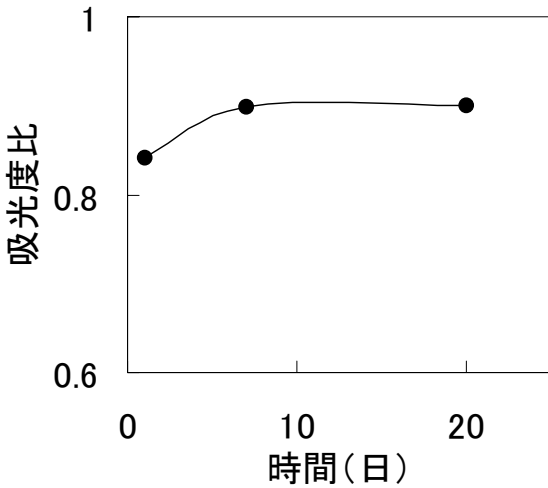


図5 998cm<sup>-1</sup>と974cm<sup>-1</sup>の吸光度比の経時変化

回折パターンから  $2\theta = 16^\circ$  付近にピークをもつ非晶性ハローを分離し、結晶部からのピーク面積との比を求めることによって定まる。図4にX線回折パターンの経時変化を示したが、経時変化はほとんど認められなかった。したがって、結晶化度に経時変化はなく、衝撃強度の低下には何か他の構造変化が関与している。

図5には998cm<sup>-1</sup>と974cm<sup>-1</sup>の赤外光の吸光度比の経時変化を示した。吸光度比は時間経過により上昇している。

この吸光度比についてLuongo<sup>10)</sup>は、アイソタクチックポリプロピレン(iPP)とアタクチックポリプロピレン(aPP)の比較からポリプロピレンのアイソタクチック分率に比例するものとの結論を得ている。998cm<sup>-1</sup>の吸収はタクチシティ(立体規則性)を直接反映したものではなく、固体のiPPにのみ見られ、熔融状態では消失する。このことから、この吸光度比を結晶化度に比例する量として扱っている場合<sup>11)</sup>もある。しかし、Luongoは融点以下の温度においても998cm<sup>-1</sup>の吸収が減少する結果も示している。また本質的に、赤外線吸収は官能基がおかれる環境に依

存しており、この吸収も主鎖のコンホメーション(立体配座)変化によりaPPにはないiPPに特有の構造が発現することを示しているにすぎない。こうしたことから、iPPには結晶構造の他に、主鎖が結晶状態と同様なコンホメーションをとりつつも、空間的な規則性が十分でない結晶類似の構造も存在し、吸光度比の経時変化はこの構造によるものと著者は考えている。この構造は前述のような温度依存性を持つから、室温以上の金型冷却で一度平衡状態に達したとしても、非晶鎖が室温においても運動可能なため、その後の室温保管中に新たな平衡状態へと向かう。これにより経時変化が観測されるものと考えられる。また、この構造は全く無条件の非晶鎖に比べて容易に変形できない構造であると考えられるから、落錘衝撃強さの低下に何らかの関係があるものと思われる。

#### 4. まとめ

ポリプロピレンの落錘衝撃強さに及ぼす射出成形条件はシリンダー温度、金型温度の順に大きく、シリンダー温度が高いほど、金型温度が低いほど落錘衝撃強さは向上する。また、これらの条件に比べて射出速度の影響は小さいことが分かった。一方、衝撃強さと高次構造に関する検討から、ポリプロピレン射出成形品の落錘衝撃強さは球晶が大きいためと必ずしも低いわけではないことが明らかとなった。また、衝撃強さの経時変化は空間的な規則性が不十分な結晶に類似した構造の増加より引き起こされるものと推測された。

#### 参考文献

- 1) プラスチックス, 53, 17(2002)
- 2) 松本喜代一, 三浦一郎, 林田建世:高分子論文集, 36, 401(1979)
- 3) M. Fujiyama, K. Azuma: J. Appl. Polym. Sci., 23, 2807(1979)
- 4) D. G. M. Wright, R. Dunk, D. Bouvard, M. Autran: Polymer, 29,793(1988)
- 5) 高島直一: 高分子, 12, 663(1963)
- 6) 成沢郁夫: 成形加工, 3, 323(1991)
- 7) L.M.カチャノフ著, 大橋善夫訳:破壊力学の基礎, 森北出版(1977).
- 8) J. M. Schultz : Polym. Eng. Sci, 24, 770(1984)
- 9) 高木謙行 佐々木平三:プラスチック材料講座 プロピレン樹脂, 日刊工業新聞社(1969)
- 10) J. P. Luongo: J. Appl. Polym. Sci., 3, 302(1960)
- 11) 水野渡, 川越誠, 邸建輝, 森田幹郎: 高分子論文集, 52, 445(1995)

(原稿受付 平成14年7月26日)