

薄肉プラスチック射出成形品の不均一構造形成と破壊じん性発現機構に関する研究

京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻
博士後期課程 3 年次 前田恵介

1. 緒言

自動車のバンパーや内装など、様々な用途で用いられている射出成形品は、経済性や環境性向上の観点で薄肉化による軽量化が求められていることから、薄肉成形品の物性発現機構理解のため、その内部構造との関係を把握しなければならない。しかしながら、薄肉成形品の物性、特に破壊じん性の測定は、寸法上の問題から測定が容易でないため、その理解は遅れている。本研究では、射出速度の異なるポリプロピレン(以下、PP)射出成形品に対し、内部構造観察と本質破壊仕事(Essential Work of Fracture : EWF) 試験を行うことにより、薄肉成形品の内部構造と破壊じん性の関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 材料および成形条件

本研究に用いた材料として、MFR=5 g/10min のホモPP(日本ポリプロ、ノバテック(SA4L))を用い、異なる3種類の射出成形品を作製した。成形条件は、射出速度が 10, 100, 300 mm/s、樹脂温度 240 °C、金型温度 40 °C、保圧 30 MPa で行った。試験片寸法は 100×20×1 mm の薄肉試験片とした。

2.2 偏光顕微鏡(POM)観察

結晶の複屈折性を利用して射出速度の相違により形成された分子鎖の配向および結晶モルフォロジーの相違の評価を行うため、偏光顕微鏡(オリンパス, BX-51)により、FD-ND 断面(FD: 流動方向, ND: 厚み方向)の観察を行った。

2.3 レーザーラマン分光

射出速度の相違による成形品厚み方向の分子配向性の分布を明らかにするために、レーザーラマン分光法(堀場製作所, Lab-Ram-HR800)による、FD-ND 断面のFD 方向に対する分子配向性を評価した。具体的には、FD-ND 断面の成形品最表層からコア層 0~500 μm までを 2 μm 毎に測定した。分子配向性は、844 cm⁻¹ と 813 cm⁻¹ のスペクトルピークの比から算出した。

2.4 小角 X 線散乱測定

射出速度の相違による成形品厚み方向の結晶配向性の分布を明らかにするために、成形品を表層から内部までマイクロトームを用いて 50 μm 厚のフィルムにスライス加工後、小角 X 線散乱装置(Rigaku, MicroMax-007HF)を用いてラメラ晶の結晶配向分布を明らかにした。結晶配向度は(1)式より算出した。

$$Crystalline\ Orientation = \frac{180 - FWHM}{180} \quad (1)$$

ここで、FWHM は full width at half maximum: 半値幅である。

2.5 引張試験

薄肉試料の引張特性を得るため引張試験を行った。引張試験は、1 mm 厚のダンベル試験片(JIS K7162-1BA)を打ち抜き引張試験用の試験片とした。試験は、室温環境下で 10 mm/min の引張速度で行った。

2.6 EWF 試験

内部構造と破壊じん性の関係を明らかにするため、EWF 試験を行い、破壊じん性を評価した。試験条件は、リガメント長さLを変えるため深さの異なる幅2mmのUノッチを導入し、その先端に1mmの予き裂を導入した。リガメント長さはL=3, 4, 5, 6, 7 mm として破壊じん性値 w_f を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 スキン-コア構造モルフォロジー

Fig. 1 に偏光顕微鏡によるFD-ND 断面のスキン-コア構造モルフォロジーの POM 画像を示す。どの試料においても、試料中心部で結晶が観察され(コア層)、表層部においてはコア部に比べて強く分子鎖が配向した領域が観察された(スキン層)。その厚さは、(a)10 mm/s 試料では、約 350 μm であるのに対し、(b)100 mm/s および(c) 300 mm/s 試料では、約 150 μm そして 100 μm と大きくその厚さが異なる事がわかった。1 mm 厚の薄肉成形品で形成されるスキン-コア構造は、射出速度の遅い 10 mm/s において大きく異なる構造が形成されることが明らかになった。

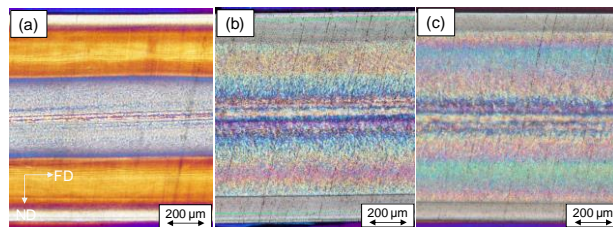


Fig. 1 Skin-Core morphology of injection molded PPs with 3-types injection speed, (a)10 mm/s, (b)100 mm/s, (c)300 mm/s.

3.2 分子配向性

Fig. 2 に各試料におけるFD-ND 断面のFD 方向に対する分子配向性を示す。(b)100 mm/s, (c)300 mm/s 試料では、表層で非常に高い分子配向性を示す領域がそれぞれ 160 μm, 120 μm 付近まで存在するのに対し、(a)10

mm/s 試料ではそのような非常に高い分子配向領域は観察することができないが、表層の高分子配向領域はコア層よりも厚く、その厚さは約 330 μm であった。

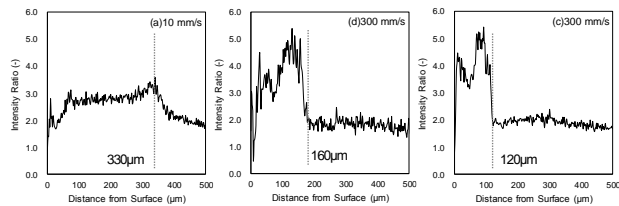


Fig. 2 Peak intensity ratio measured by Laser Raman Spectroscopy of injection molded PPs, (a)10 mm/s, (b)100 mm/s, (c)300 mm/s.

3.3 結晶配向性

Fig. 3 に、SAXS を用いた各成形品の表層からコア層における 50 μm 毎の 2D-SAXS Pattern を示す。100, 300 mm/s 試料ではともに表層 0~150 μm 部まで強いラメラ長の配向性が観察された。一方 10 mm/s 試料ではその表層からの配向性は表層 0~250 μm 部まで配向していることが明らかになった。Fig. 4 に式 (1) より算出された表層からコア層までの結晶配向分布を示す。分子配向性と同様、射出速度の遅い試料が他の試料より広範囲でラメラが配向していることが明らかになった。

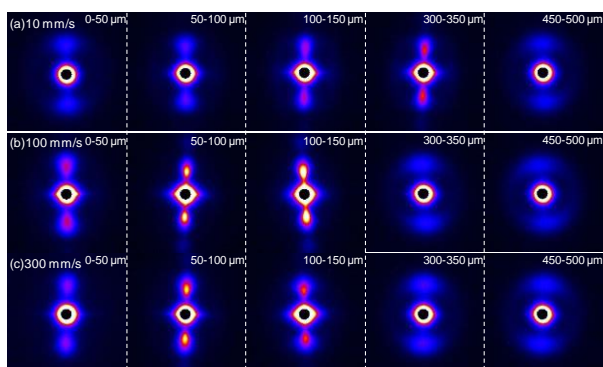


Fig. 3 2D-SAXS patterns from the surface to core layer.

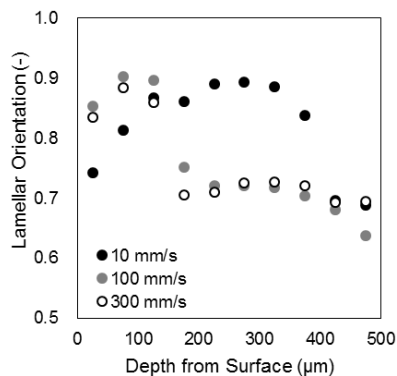


Fig. 4 The lamellar orientation distribution throughout the thickness direction of the samples measured by SAXS patterns.

3.4 引張特性

Fig. 5 に、引張試験における引張初期部の応力-ひずみ曲線を示す。Fig. 3 より、100, 300 mm/s 試料と比べ、10 mm/s 試料は降伏応力が他の試料よりも明らかに高く 10 mm/s 試料が異なる引張特性を有していることがわかった。Table 1 に成形品全体の引張試験結果を示す。Table 1 から、100, 300 mm/s 試料がほとんど同様の弾性率および降伏応力を有しているのに対し、10 mm/s 試料は 100, 300 mm/s 試料よりも高い弾性率と降伏応力を有していることがわかった。また 10 mm/s 試料は、100, 300 mm/s 試料より破断伸びが短いことが明らかになった。

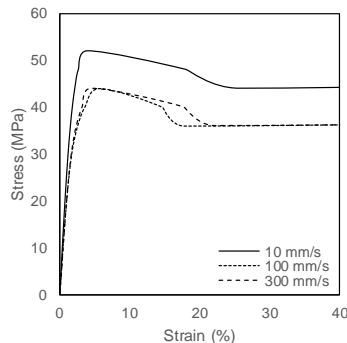


Fig. 5 Stress-Strain curves of each samples by tensile test.

3.5 破壊じん性

Fig. 6 に、EWF 試験の結果と算出された破壊じん性値 W_f を示す。(a)10 mm/s 試料の破壊じん性値が 45.5 kJ/m^2 であるのに対し、(b)100 mm/s, (c)300 mm/s 試料の破壊じん性値はそれぞれ 19.0, 18.0 kJ/m^2 となり、10 mm/s の射出速度で成形された試料が最も高い破壊じん性を示した。

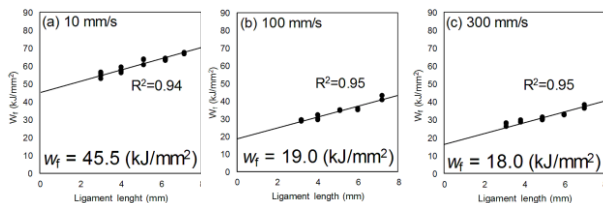


Fig. 6 Stress-Strain curve distribution from the surface to core of each samples. (a)10 mm/s, (b)100 mm/s, (c)300 mm/s.

以上の結果より、1 mm 厚の薄肉成形品において、射出速度の相違により、異なる不均一構造の形成と引張特性、そして破壊じん性を示すことが明らかになったと共に、EWF 試験が薄肉プラスチック成形品の破壊じん性評価に有効であることを示した。低射出速度の試料が示す高い破壊じん性値は、その表層に有する分子配向および結晶配向層の存在に起因し、配向強度ではなくむしろ配向性を有する範囲の大きさに影響を受けることが示唆された。

Table 1 Tensile properties of each samples.

	Modulus (GPa)	Yield Stress (MPa)	Strain at Break (%)	Stress at Break (MPa)
10 mm/s	2.66±0.07	50.8±2.3	267±84	42.4±2.1
100 mm/s	2.21±0.11	44.1±0.1	679±15	52.7±3.1
300 mm/s	2.12±0.04	44.1±0	766±20	57.0±2.7