

2018A1800

BL19B2

紫外線によるポリプロピレンの劣化と高次構造 Degradation of Polypropylene by Ultraviolet Light and Higher Order Structure

星川 晃範^a, 早乙女 秀丸^b
Akinori Hoshikawa^a, Hidemaru Sootome^b

^a茨城大学, ^b茨城県産業技術イノベーションセンター
^aIbaraki University, ^bIndustrial Technology Innovation Center of Ibaraki Prefecture

射出成形ポリプロピレン(PP)に対する紫外線の影響を調べるため、紫外線照射時間の異なる試料を用意した。それぞれ試料の表面から 0.1 mm ずつ 0.5 mm まで切り出し、小角散乱と広角散乱を用いてそれぞれ構造評価を行った。散乱パターンの違いから、スキン層はおよそ 0.2 mm までで 0.3 mm 以上はコア層と考えられることが分かった。また、このスキン層でのみ紫外線による影響を反映した変化が観測された。

キーワード: ポリプロピレン、紫外線、射出成形、階層構造

背景と研究目的:

ポリプロピレン(PP)はプラスチックの一種で、1954年にイタリアで初めて重合に成功してから、今日に至るまでめざましい発展を遂げ、さまざまな工業製品の材料として広く普及している。PPは $(C_3H_6)_n$ で表され、特にアイソタクチックPPと呼ばれるPPは直鎖状であり、これが折り畳まれて周期的な秩序構造を形成し結晶性が高いことが知られている。このような結晶性ポリマーは観測するスケールにより、その形態(モルフォロジー)が階層的に変化し[1]、結晶よりも大きなスケールの構造は高次構造と呼ばれている。

PPは製品を作る上で多種多様な成形加工が可能な材料である。その成形加工の一つである射出成形は同型のPP製品を大量に成形する際に非常に優れた費用対効果を示す手法である。射出成形PPは巨視的モルフォロジーとして、スキン-コア構造をとることが知られている。スキン層はその射出による流れが結晶化で凍結されることにより強い配向性を示す。表面からコア層へ移るにつれ冷却速度が遅くなり、それとともに配向が小さなモルフォロジーとなる[2]。

一方でPPをはじめとしたプラスチック製品は経年劣化することが知られており、その外的要因の一つとして紫外線が挙げられる。紫外線が照射されることにより、射出成形PPの階層構造はどのように変化するのはあまり詳細に調べられていなかった。射出成形PP製品の耐光性の向上等を考える上で、紫外線によるモルフォロジーの変化を明らかにすることを目的としてBL19B2にて実験を行った。

実験:

射出成形で製作された平板のダンベル形状のPP製品(168×10~20×4 mm³)に対し、紫外線照射時間がそれぞれ0h、6h、24h、120h、300hである試料を用意した。射出成形はシリンダ温度200℃、金型温度80℃、保圧30MPa、射出速度50mm/sの条件下にて、グレードMA1BのPPを用いて実施した。紫外線照射はスーパーキセノンウェザーメーター(SX2D-75)にキセノンロングライフアークランプ(7.5kW)をセットし、単位照射エネルギー180W/m²にて試料の全表面に対して均一に照射した。

測定用試料は、ダンベル形状の中心部分(平行部)を切り取り、マイクロトームを用いて側面(幅4mmの面)の表面から深さ約0.5mmまで、0.1mm間隔の厚さで切り出したものとし、照射時間毎に各5個ずつ用意した。試料を図1に示すようにホルダーにセットし、BL19B2の小角モード(X線: 18keV、カメラ長: 2m)と広角モード(30keV、0.77m)で透過法による測定を行った。検出器は2次元検出器(PILATUS-2M、1475×1695ピクセル)を用いた。本測定では、切り出した試料面の中央に対して垂直に約0.1mm程度の放射光を照射した。

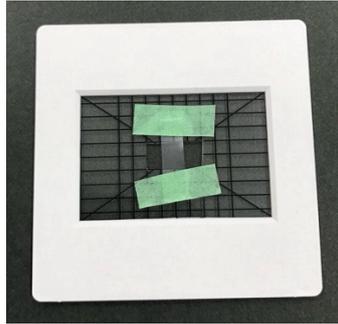


図 1. 測定時の試料の様子

結果および考察：

射出成形 PP の試料では紫外線照射の有無によらず、表層から深さ方向に対して散乱パターンの変化が、小角散乱および広角散乱それぞれで観測された。代表例として図 2 に未照射の試料の結果を示す。表面から 0.1~0.2 mm の試料では図 2(a)のように射出方向の上下方向に対応して配向性が強く現れ、0.3~0.5 mm に関しては図 2(c)のように配向性が弱くなった。なお、1 mm 程度までの深さの測定をしても配向は完全に無くなる事はなかった。以上を踏まえると、今回我々が用いた試料のスキン-コア構造の境目は配向性の変化が観測された 0.2 mm と 0.3 mm の間と考えられる。

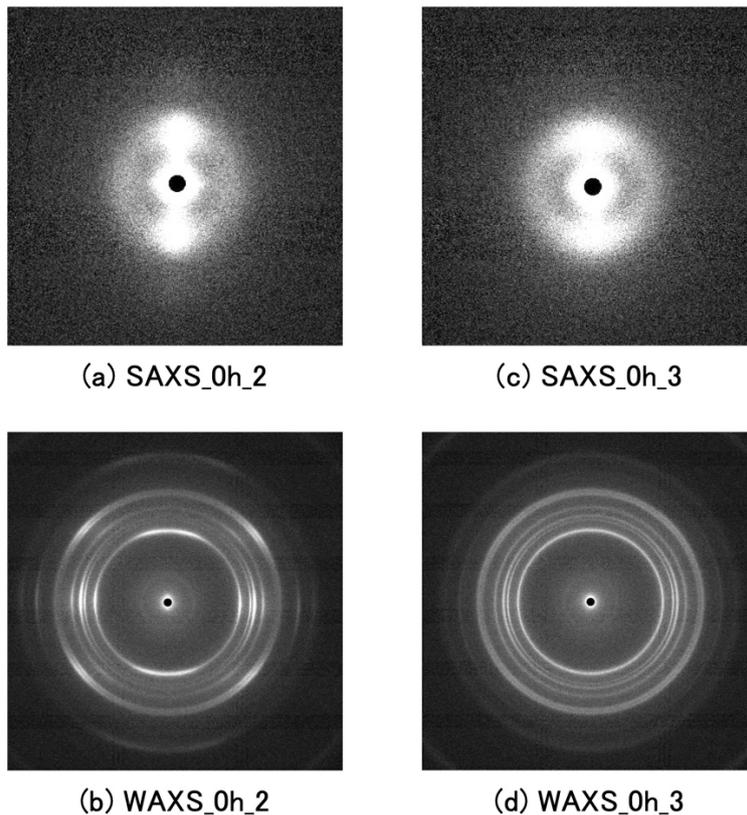


図 2. 紫外線未照射の試料における小角散乱と広角散乱パターンの変化。図の上下方向が射出方向に相当し、(a)、(b)と(c)、(d)はそれぞれ表面から 0.2 mm と 0.3 mm の試料に対応する。また、(a)、(c)と(b)、(d)はそれぞれ小角散乱(SAXS)と広角散乱(WAXS)の計測結果に対応する。ここで SAXS_0h_2 は紫外線の照射時間が 0 h(未照射)で表面から 0.2 mm の試料を用いた SAXS の結果を意味する。なお、最表面の 0.1 mm は 0.2 mm と同様に強い配向を示しており、0.3 mm 以上の深さではほぼ同じであった。

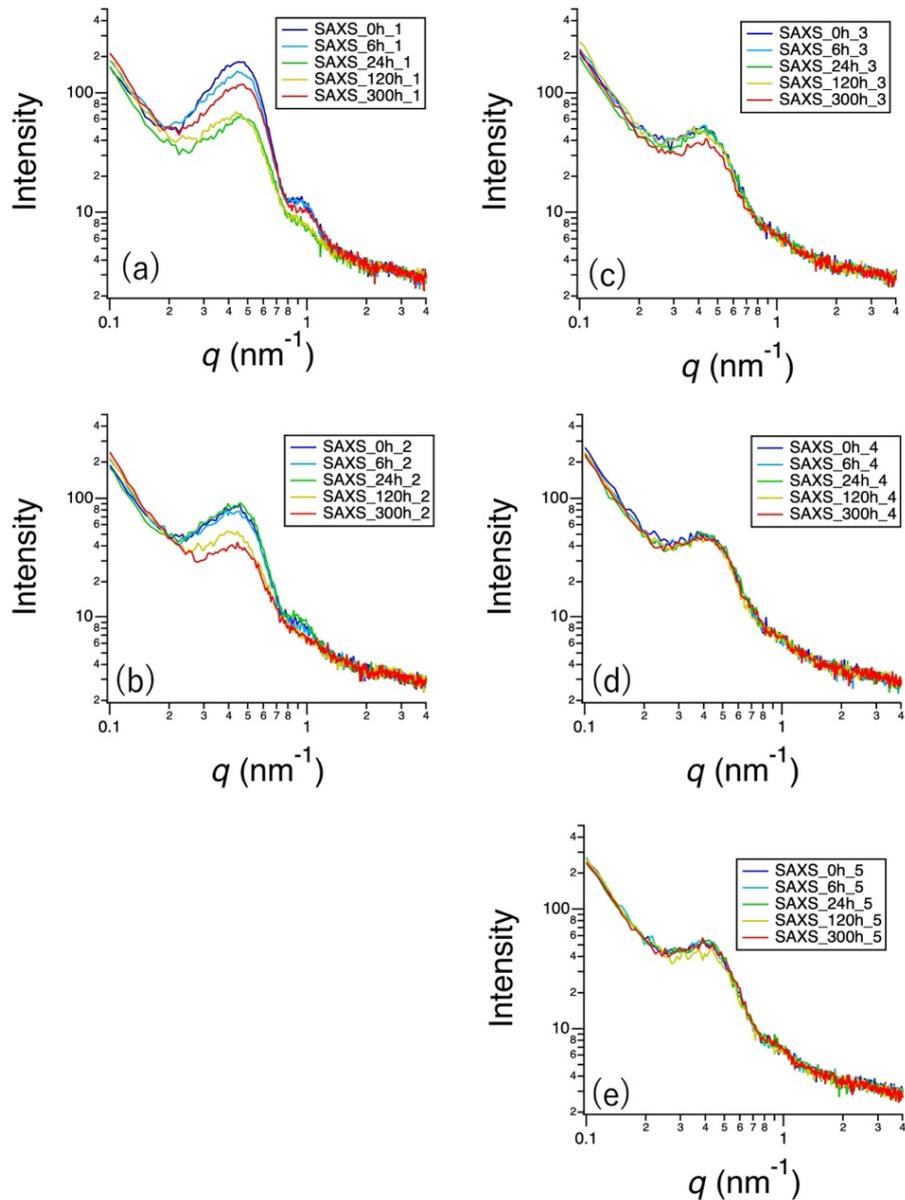


図 3. 紫外線による射出方向と平行な成分の小角散乱パターンの変化。(a)、(b)、(c)、(d)、(e)はそれぞれ表面から 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mm の試料に対応し、その位置での紫外線照射時間による違いを示す。

図 2(a)(c)に示すような小角散乱強度の配向性は紫外線照射前後で変化はなかった。散乱強度が強く観測された射出方向の上下に対して平行な成分として $90^\circ \pm 5^\circ$ を平均した散乱プロファイルを抽出し、試料の表面からの深さの違いによる紫外線照射時間による変化を図 3 に示した。図 3 の小角散乱の結果から、表面から 0.1 mm と 0.2 mm ではラメラ構造の周期を反映した 0.45 nm^{-1} と 0.89 nm^{-1} の二つのピークが観測されているのに対して、深さ 0.3 mm 以上の試料では 0.45 nm^{-1} のピーク 1 つに変化した。照射時間に対する変化は、時間に対して表層の 0.1 mm の部位に関しては 24 h の試料まではピーク強度が減少しているが、120 h 以上の試料で再び強度が増加している。0.2 mm の部位に関しては 120 h 以上の照射時間から時間と共にピーク強度は小さくなる傾向が得られた。このことから、300 h の紫外線照射による影響は表面から 0.2 mm までであったと考えられる。また、ラメラ構造によるピーク強度が紫外線により減少する傾向にあることから、その構造が紫外線により乱される傾向にあることがわかった。

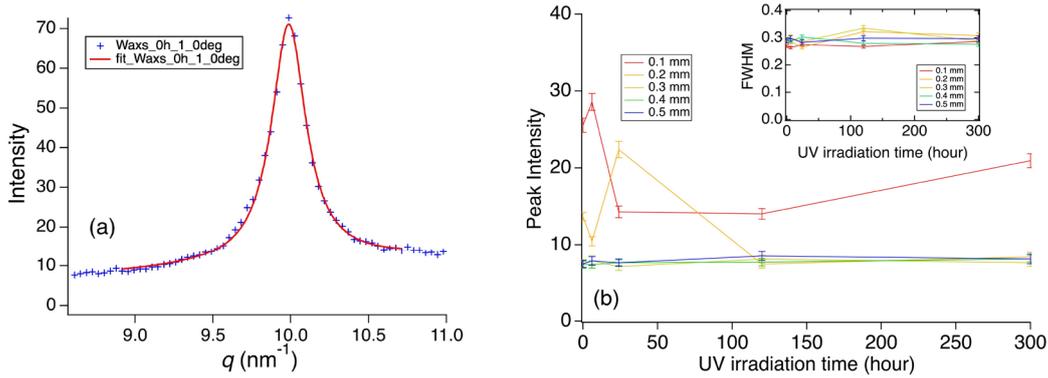


図 4. (a) α 相の 110 反射のフィッティング結果の例、(b) 110 反射に関するピーク強度の紫外線照射時間による変化。散乱パターンは配向性の強い、射出方向と垂直な成分(図 2 の水平成分)を抽出し平均した。挿入図はピークの半値幅の紫外線照射による変化を示す。

広角散乱に関しては、 α 相(単斜晶 [3])と β 相(三方晶 [4])の 2 種類の PP の結晶相が存在していた。配向性の強い成分として、図 2 に示す水平方向の $0^\circ \pm 5^\circ$ を平均した散乱パターンを抽出し、さらに α 相の 110 反射($q \sim 10 \text{ nm}^{-1}$)に着目した。散乱パターンの 8.9 nm^{-1} から 10.7 nm^{-1} の q 領域に対して(1)式を使って図 4(a)に示す様にフィッティングし、バックグラウンドを差し引いたピーク強度としてローレンツ関数の積分値である $\pi A/\sqrt{B}$ で評価した。

$$I = y_0 + y_1 x + \frac{A}{(x-x_0)^2+B} \quad (1)$$

こうして得られた配向したピーク強度の紫外線照射時間による変化は図 4(b)に示すように、表面から 0.2 mm の試料までは紫外線による変化が観測された。表面から 0.1 mm の試料は配向性が強く、全体的に高いピーク強度が観測された。また、0.2 mm の試料では 120 h 照射後に、0.3 mm 以上の試料と大差無いことから、紫外線照射により配向性が弱められる傾向にあることがわかった。この際、図 4(b)の挿入図に示すようにピークの半値幅は紫外線照射により変化は無かった。

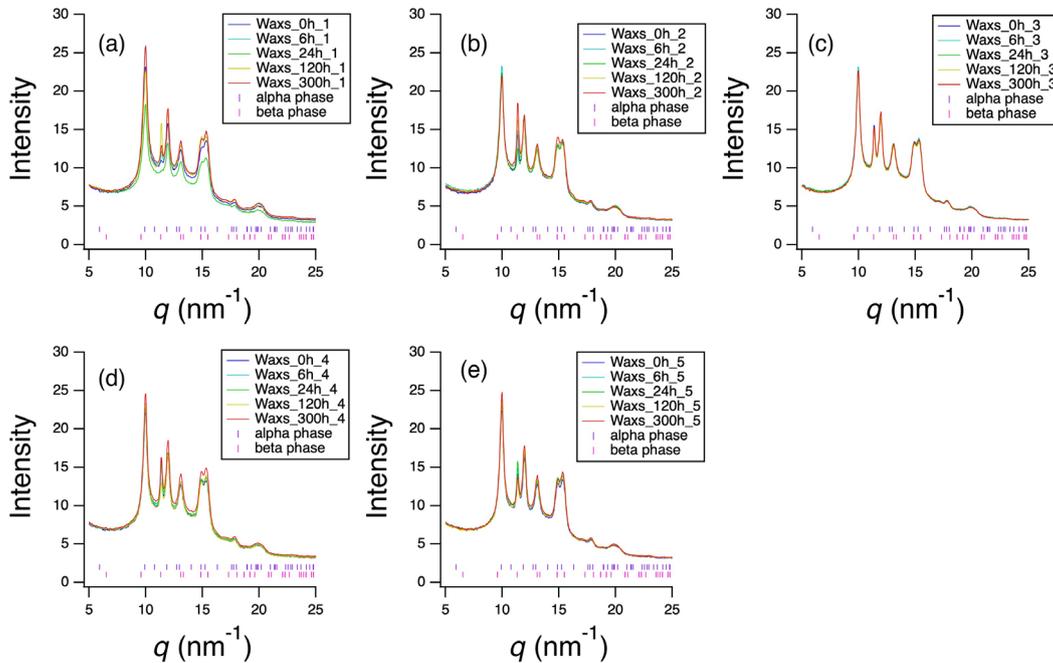


図 5. 紫外線による広角散乱パターン(円環平均)の変化。(a)、(b)、(c)、(d)、(e)はそれぞれ表面から 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mm の試料に対応し、その位置での紫外線照射時間による違いを示す。

次に配向の効果をなるべく除外するべく円環平均を行った場合の結果を図 5 に示す。表面から 0.1 mm の試料では、バックグラウンドに対するピーク強度の変化が最も大きく観測された。0.2 mm 以上の試料では、細かな変化は観測されているものの全体的にはほぼ同様の結果が得られた。このことから紫外線照射に対する影響が最も大きいのは表面の 0.1 mm の試料であるが、結晶構造としては紫外線照射時間によらずほぼ同様の結晶構造であると考えられる。なお、 α 相と β 相の割合は試料により異なっており、そのため β 相に特徴的な 11.5 nm^{-1} あたりのピークの強度が紫外線照射時間によらず、変化している場合が観測された。なお、表面のスキン層とコア層の境界に相当する 0.3 mm の試料では試料依存および照射時間による変化が最も少ない結果が得られた。

以上の結果から、紫外線照射により結晶構造自体に大きな影響は無いが、結晶の配向性が紫外線照射により弱められる傾向がある。つまり、単結晶のように方位の揃った結晶が紫外線により細分化され、結晶方位が崩されることを示唆している。また、ピークの半値幅に変化がないことから、ピークのブロードニングが起こるほどの結晶の細分化は起きていない。

PP の紫外線による影響は光酸化分解と呼ばれる酸化反応が起こっていると考えられ、さまざまな反応経路が存在することが知られている[5]。今回の測定では、紫外線照射による散乱プロファイルの変化や回折パターンの変化が観測されているが、紫外線照射時間に必ずしも比例した変化ではなかった。このことは、紫外線照射による反応プロセスが異なることにより、同じ構造変化が起きていない可能性があり、より多くのサンプルに対して計測し、統計的にデータを整理していく必要がある。

まとめ：

紫外線に対する射出成形 PP の階層構造の変化に関して、小角および広角散乱結果から調査した。実験で得られた散乱プロファイルの変化から、今回用いた射出成形 PP 試料では表面から 0.2 mm 程度までがスキン層で 0.3 mm 以上の深さではコア層に相当することがわかった。また、合わせて 300 h の紫外線照射したことによる散乱プロファイルの変化はスキン層までであった。ラメラ構造の周期を反映した 0.45 nm^{-1} と 0.89 nm^{-1} の二つのピークが観測され、紫外線照射によりその構造が乱されていく傾向が得られた。一方、結晶領域に関しては、スキン層では配向が強く観測され、紫外線照射によりこの配向性が弱められる傾向にあることがわかった。ただし、結晶構造としては本質的には紫外線による影響は少ないと考えられる。今回得られた結果では、紫外線照射による反応プロセスの違いによる影響もあり、必ずしも紫外線照射時間に比例した構造変化を捉えるに至ってはいないことから、試料数を増やして統計的に整理する必要があると考えている。

参考文献：

- [1] 新版 ポリプロピレンハンドブック、編著者：ネロ・パスクイーニ、翻訳監修：横山裕・坂本浩基、日刊工業新聞社、東京、2012年、3章。
- [2] M. Fujiyama, T. Wakino and Y. Kawasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 29 (1988).
- [3] G. Natta and P. Corradini, *Il. Nuovo Cimento*, **15**, 40 (1960).
- [4] D. L. Dorset *et al.*, *Polymer*, **39**, 6331 (1998).
- [5] P. Gijsman, G. Meijers and G. Vitarelli, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 433 (1999).