

アイソタクティックポリプロピレン射出成型物表面のナノ構造解析 Nanostructural Characterization at the Surface of Injection Moldings of Isotactic Polypropylene

里見 倫明¹、横澤 浩樹¹、関 基弘¹、山本 諭¹、佐々木 園²

(株) 三菱化学科学技術研究センター¹、(財) 高輝度光科学研究センター²
Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc., JASRI/Spring8

自動車用材料として用いられるアイソタクティックポリプロピレン (*i*PP) の射出成型板表面近傍における分子鎖凝集状態を放射光視射角入射 X 線回折 (GIXD) 測定に基づき解析した。In-plane GIXD 測定より、*i*PP 成型体表面近傍では、バルクと比較して結晶の密度が低く、また結晶の配向性が異なることを明らかにした。放射光 GIXD 法は、産業的に重要な樹脂成型物表面における結晶構造・配向性の評価に有効であることが判った。

Molecular aggregation state in the near-surface region of an injection molding of isotactic polypropylene (*i*PP), which was used as a material for automobiles, was investigated on the basis of synchrotron-sourced grazing-incidence X-ray diffraction (GIXD) method. The crystal density in the near-surface region of an *i*PP molding was lower than that of the bulk one. Also, the in-plane locking curves indicated the difference in crystal orientation of the *i*PP molding between the near-surface and bulk regions. It was clarified that the crystal structure and orientation in the near-surface region of plastic moldings, which are important for the industrial applications, could be characterized by synchrotron-sourced GIXD measurements.

ポリプロピレン (PP) は、安価で加工性や耐溶剤性が良く、結晶性が高いため耐熱性にも優れていることから、最も幅広い用途に使用されている結晶性高分子材料である。一般的に製品に加工する場合、成型物表面にコーティング（あるいは塗装）処理が施されることから、コーティング層と PP 成型物の接着性は重要な課題の一つとなっている。しかしながら、結晶性高分子成型物表面・界面は、空気あるいは金属ダイスのような異種媒体と

接触した状態で結晶化するため、成型物内部（バルク）とは異なった分子鎖凝集状態を形

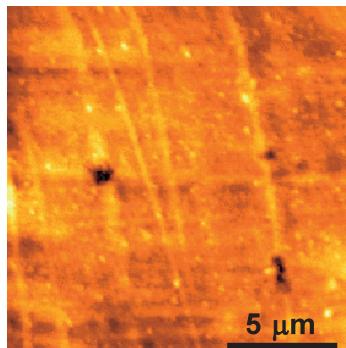


Fig. 1 Topographic image of an injection molding of iPP.

成する。¹⁻³⁾実用自動車材料では力学強度特性を制御するために、剪断応力下でゴム成分をブレンドして射出成型するので、表面近傍の結晶化度、配向性といった分子鎖凝集状態は更に複雑になる。このような結晶性高分子ブレンド成型物の表面凝集構造形成因子を明らかにすることは材料を設計・改良していく上で重要な知見となる。手始めとして、本課題では、単成分から成る PP 射出成型物表面の分子鎖のパッキング構造と配向性を放射光視射角入射 X 線回折 (GIXD) 測定に基づき検討した。

試料として、立体規則性を制御したアイソタクティック PP (*i*PP) 成型板を用いた。473K で射出成型した 2mm 厚の *i*PP 板を直径 1 インチのシリコンウエハー基板に合わせて切り出した後、基板に貼付けて測定に用いた。Fig.1 は、473K で射出成型した *i*PP 成型板表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。成型板表面に射出成型に由来すると推測される凹凸が観察された。AFM 観察で評価した成型板表面の粗さは約 40nm であった。波長 0.1117nm の X 線を 0.05 度および 0.18 度の入射角で成型板に照射し、表面近傍およびバルク領域からの In-plane 回折をそれぞれ検出した。

Fig.2 は、473K で射出成型した *i*PP 成型板の In-plane GIXD プロファイルである。X 線の入射方向は射出方向 (MD 方向) と平行で、プロファイルは (100) 反射のピーク強度で規格化した。Fig.2 に示すように、表面近傍及びバルク領域からの回折は、 α 晶 (单斜晶- $C2/c-C_{2h}^6$) に基づく反射として指数付けすることができた。成型板表面近傍からの (040)、(111)、(041) 及び (131) 反射の相対強度はバルクのそれと若干異なっていた。このこと

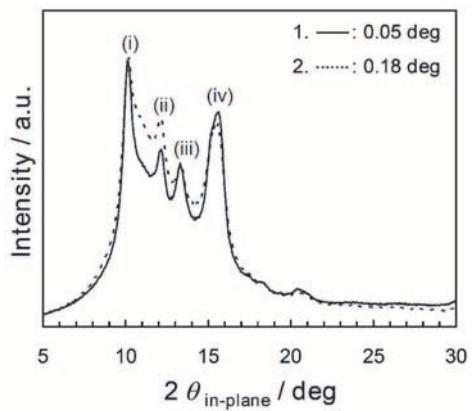


Fig.2 In-plane GIXD profiles of an *i*PP injection molding. The reflection profiles coming from the near-surface and bulk regions of the *i*PP molding were measured at 0.05 and 0.18 degrees, respectively. The reflection indices are (i) 110, (ii) 040, (iii) 130, and (iv) 111, 041 and 131.

Table 1. Lattice constants in the near-surface and bulk regions of the injection molding of *i*PP.

incident angle / deg	a / nm	b / nm	c / nm
0.05	0.660	2.100	0.652
0.18	0.645	2.091	0.653

から、成型板表面近傍とバルクで結晶化度あるいは結晶の配向性が異なることがわかる。Fig.2 のプロファイルを各反射と非晶成分に波形分離後、(100)、(040) および (111) 反射のピーク位置から α 晶の格子サイズを求めた。Table 1 に、*i*PP 成型板表面近傍及びバルク領域の α 晶格子定数 a , b および c を示す。成型板表面近傍の a および b はバルクのそれらと比較して若干大きく、 c は両方の領域で等しい値であった。このことから、結晶の密度はバルク領域と比較して、成型板表面で低下していることが示唆された。

Fig.3 (a) 及び (b) は、それぞれ (110) 及び (040) 反射のロッキングカーブである。横軸の回転角度 0 度は MD 方向に対応する。Fig.3(a)に示すように、表面近傍で観測されたピークは、バルクのそれらと位置が若干異なる

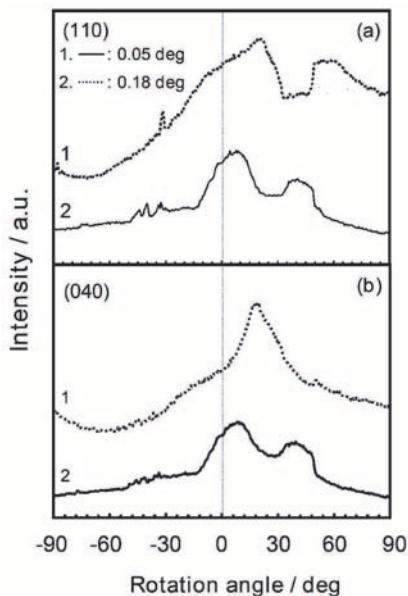


Fig.3 In-plane locking curves of the(110) and (040) reflections for the injection molding of iPP.

っており、また、半価幅が狭かった。Fig.3(b)は、*b* 軸の配向分布を示しているが、表面近傍では 10 度と 40 度付近に 2 つの比較的シャープなピーク、バルクでは約 20 度にブロードなピークが 1 つ観測された。これらのことから、iPP 成型板は、MD 方向と数十度ずれた方向に *b* 軸配向しており、その配向分布は表面近傍とバルク領域で全く異なることが明らかになった。

本課題の結果から、放射光 GIXD 法は、産業的に重要な樹脂成型物表面における結晶構造・配向性の評価に極めて有効であることが判った。

References

- N. Kawamoto, H. Mori, K. Nitta, S. Sasaki, N. Yuki, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 261 (1998).
- T. Nishino, T. Matsumoto, K. Nakamae, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 336 (2000).
- H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, T Kajiyama, *Macromolecules*, **36**, 5905 (2003).