# **JAIST Repository**

https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	長尺形状の結晶性プラスチック材料が曲げ変形下で示す 力学特性に関する研究
Author(s)	蜂須賀,良祐
Citation	
Issue Date	2021-09
Туре	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17537
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士



Japan Advanced Institute of Science and Technology

### 博士論文

# 長尺形状の結晶性プラスチック材料が 曲げ変形下で示す力学特性に関する研究

# 蜂須賀 良祐

# 主指導教員 山口 政之

# 北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [マテリアルサイエンス]

# 令和3年9月

目次

第1章 序論	
1-1 結晶性プラスチック材料	
1-1-1 ポリプロピレン	3
1-1-2 ポリオキシメチレン	5
1-2 プラスチック材料の成形加工	6
1-2-1 押出成形	6
1-2-2 ブロー成形	7
1-2-3 射出成形	7
1-3 プラスチック材料の力学特性	8
1-3-1 応力とひずみ	8
1-3-2 プラスチック材料の破壊と破壊様式	15
1-3-3 靭性	16
1-4 力学特性の改質法	17
1-4-1 ポリマーブレンドによる改質	17
1-4-2 副資材の添加による改質	19
1-4-3 成形体の構造制御による改質	19
1-5 本研究の目的	
1-6 本論文の構成	21
第1章 参考文献	23
	• ~
第2章 積層構造を利用した結晶性ブラスチック材料の破壊靱性向上	25
2-1 緒言	25
2-1-1 平面応力状態と平面ひずみ状態	25

	2-1-2	二色成形	27
	2-1-3	熱可塑性エラストマー	28
	2-1-4	ポリプロピレンの力学特性向上	29
2-2	実験		32
	2-2-1	試料	32
	2-2-2	試験片作製	33
	2-2-3	測定	34
2-3	結果と	考察	38
	2-3-1	動的粘弹性	38
	2-3-2	X線解析	40
	2-3-3	熱特性	47
	2-3-4	三点曲げ強度	48
	2-3-5	Izod 衝擊強度	56
2-4	まとめ	5	59
第2	2章 参	考文献	60
htte o			~ •
用 ざ	9早 日	ンン構造を利用した結晶性ノフスナック材料の可聴音発生	65
3-1	緒言		65
	3-1-1	音の基礎	66
	3-1-2	飛び移り座屈	68
	3-1-3	結晶性プラスチック材料の音響特性	71
3-2	実験		73
	3-2-1	試料	73
	3-2-2	試験片作製	73

ii

3-3 結果と考察    8      3-3-1 動的粘弾性    8      3-3-2 熱特性    8      3-3-3 X線解析    8      3-3-4 曲げ強度および音響特性    8      3-4 まとめ    9      第3章 参考文献    9      第4章 総括    10      業績    10		3-2-3	測定	78
3-3-1    動的粘弾性    8      3-3-2    熱特性    8      3-3-3    X線解析    8      3-3-4    曲げ強度および音響特性    8      3-4    まとめ    9      第3章    参考文献    9      第4章    総括    10      業績    10	3-3	結果と	之考察	81
3-3-2    熱特性    8      3-3-3    X線解析    8      3-3-4    曲げ強度および音響特性    89      3-4    まとめ    99      第-4    まとめ    99      第-3<章		3-3-1	動的粘弾性	81
3-3-3 X線解析    84      3-3-4 曲げ強度および音響特性    89      3-4 まとめ    92      第3章 参考文献    96      第4章 総括    10      業績    105		3-3-2	熱特性	82
3-3-4 曲げ強度および音響特性    89      3-4 まとめ    92      第3章 参考文献    96      第4章 総括    105      業績    105		3-3-3	X線解析	84
3-4 まとめ    95      第3章 参考文献    96      第4章 総括    105      業績    105		3-3-4	曲げ強度および音響特性	89
第3章 参考文献  96    第4章 総括  10    業績  105	3-4	まとめ	6	95
第4章 総括    10      業績    10	第3	章 参	考文献	96
業績 105	第4	章 総	括	101
	業績	11		105

謝辞	107

## 第1章

### 序論

#### 1-1 結晶性プラスチック材料

プラスチックの語源はギリシャ語の "plastikos" であり、"思う通りの形にでき る"という意味がある。その語源通り、プラスチックは加熱により流動性を示し、 目的の形状に賦形することができる。このようなプラスチック材料は分子量が 一万以上の分子である長いひも状の"高分子"が絡み合って構成されている。加 熱されて溶融状態となったプラスチック材料は高分子鎖が運動している状態と なる。溶融状態から温度を低下させると分子運動のスケールが徐々に小さくな る。樹脂の温度が結晶化温度(Tc)まで低下して固化する際、結晶性プラスチッ ク材料は結晶格子の中に組み込まれて結晶を形成する高分子鎖と結晶を形成し ない高分子鎖(非晶)からなる。高分子はそれぞれの分子が長く、分子量に分布 があるため、結晶性プラスチックでもすべての分子鎖を規則的に並べることは 不可能であり、結晶領域と非晶領域が混在している。結晶領域は非晶領域のラン ダムな配置とは異なり、三次元的な規則性のある高分子鎖の配置となる。Fig. 1-1に結晶性プラスチックの微細構造を示す。結晶の最も小さな構造単位は単位格 子であり、単位格子が千個程度集まって微結晶となる。この時、高分子鎖はエネ ルギー的に最も安定なコンホメーションをとりやすく、全体としてはまっすぐ に伸びた形(ステム)となる。微結晶が数百個集まると折りたたみ構造の薄層状 のラメラとなり、ラメラが幾重にも重なり放射状に成長すると数µmの球晶とな る。

結晶性プラスチック材料としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオキシメチレン、ポリアミドなどが挙げられ、これらの結晶性プラスチック材料は、

1

我々の生活に身近な日用品や家電製品だけでなく、輸送分野や建築分野まで日 常の幅広い分野で利用されている。以下に代表的な結晶性プラスチックである ポリプロピレン、ポリオキシメチレンの用途や物性について記す。



Figure 1-1 Typical structure of crystalline plastic<sup>1)</sup>.

#### 1-1-1 ポリプロピレン

ポリプロピレンは結晶性プラスチックの一つであり、プロピレン分子が重合 した熱可塑性樹脂である。ポリプロピレンの化学構造を Fig. 1-2 に示す。力学特 性・耐熱性・耐薬品性に優れ、また安価であることから、包装材料・日用品・家 電部品・文具・自動車部品など、工業用途として幅広く用いられている。1954 年 に Natta<sup>2)</sup>らが高分子量・高結晶性のポリプロピレンを重合することに成功してか ら 60 年以上を経た現在、日本国内におけるポリプロピレンの生産量は 247 万 t (2016 年度) に至っている<sup>3)</sup>。2022 年度には約 258 万 t と予測されており、さ らに増える傾向にある。Tab. 1-1 に各国・各地域の生産量と将来予測量を示す。

ポリプロピレンの物性を理解する上で重要な概念となるのが立体規則性(タ クチシチー)である。隣り合うメチル基の相対的な配置が、ポリマーの結晶形成 に強い影響を与えるため、物性に大きく寄与する。立体規則性にはアイソタクチ ック、シンジオタクチック、アタクチックの3種類が存在する<sup>4)</sup>。不斉炭素の立 体配置(コンフィギュレーション)が全て同じ、すなわちメチル基が主鎖に対し て一方向に並んでいるポリマーをアイソタクチック、隣り合う不斉炭素が逆の コンフィギュレーションを持つ、すなわちメチル基が主鎖に対して交互に反対 方向を向いているポリマーをシンジオタクチック、メチル基に規則性がなく乱 れているポリマーをアタクチックと呼ぶ。アイソタクチックポリプロピレンと シンジオタクチックポリプロピレンは結晶性、アタクチックポリプロピレンは 非晶性の高分子である。このポリプロピレンのコンフィギュレーションは重合 触媒によって決定され、工業化されているポリプロピレンの多くは、Ziegler-Natta 系の固体触媒によって重合されたアイソタクチックポリプロピレンである。こ のアイソタクチックの立体規則性が高いほど結晶性も高くなり、ポリプロピレン は汎用的に用いられているが、特に長尺形状が多い日用品においては曲げ荷重 を負荷した際に脆性破壊する、すなわち力学特性に問題を生じることがある。



Figure 1-2 Chemical structure of polypropylene.

Production (2016) Future forecast (2022) Country Japan 2.47 2.58 China 20.9 31.0 Korea 4.09 4.50 Thai 1.72 1.90 Singapore 1.45 1.50 India 4.28 6.10 America 7.26 8.14 Europe 10.2 9.96 Middle East 8.78 10.1 Brazil 1.59 1.57 Africa 0.59 0.96

Table 1-1 Polypropylene production and future forecasts in each country / region<sup>3)</sup>. (Million tons)

#### 1-1-2 ポリオキシメチレン

ポリオキシメチレンは引張強さや耐摩耗性などの力学特性・低吸湿性・寸法安 定性・耐薬品に優れる結晶性プラスチックであり、汎用エンジニアリングプラス チックに属する。汎用エンジニアリングプラスチックの中でも比較的安価であ ることから、日用品・家庭用電化製品・歯車・自動車部品・クリップ・ベアリン グカム・摺動部材料など、工業用途として幅広く用いられている。ポリオキシメ チレンはオキシメチレンだけが重合したホモポリマーとオキシメチレンの三量 体であるトリオキサンとオキシエチレンが共重合したコポリマーの二種に大別 される。各化学構造を Fig. 1-3 に示す。コポリマーは三フッ化ホウ素などのカチ オン系触媒を用い、トリオキサンを主原料にオキシエチレンや1.3-ジオキサンの ような少なくとも二個の隣接炭素原子を有する環状エーテルをトリオキサンに 対して 0.1~10 mol%添加して共重合する。これらのコモノマー成分は主鎖の熱 分解を抑制するために用いられる。つまり、分子鎖末端からの解重合(ジッパー 反応)を防ぐ役割を果たす。このことから、一般的にコポリマーは高温や酸性成 分存在下の環境における安定性、長期的な力学特性に優れるといわれている。 1960 年代前半にデュポン社が世界で初めてホモポリマーのポリオキシメチレン の工業生産を開始して以来、日本国内におけるポリオキシメチレンの生産量は 2004 年度には 16.4 万 t であったものの<sup>6</sup>、2014 年度には 11.6 万 t と減少傾向に ある<sup>7)</sup>。ポリオキシメチレンも長尺形状の射出成形体に対して一定の曲げ荷重を 加えて放置した際に時間の経過と共に変形が進み最終的には破壊する(クリー プ特性<sup>8)</sup>)ため、力学特性に問題がある。

 $-\left(C-O\right)_{n}$   $\left(-C-O\right)_{p}$  ran  $\left(-C-O\right)_{q}$ 

Figure 1-3 Chemical structure of polyoxymethylene: (left) homo-polymer and (right) co-polymer.

#### 1-2 プラスチック材料の成形加工

プラスチック成形加工の基本原理は、"溶かす"・"流す"・"固める"の三つで ある。プラスチックに熱をかけて溶融する可塑化工程、溶融したプラスチックを 金型に充填させる賦形工程、金型に充填したプラスチックを固める冷却工程を 経て成形体を得る。以下に代表的なプラスチック成形加工である押出成形、ブロ 一成形、射出成形について記す。

#### 1-2-1 押出成形

押出成形はフィルム、シート、パイプのような長尺成形体を連続成形する成形 方法である。プラスチック材料を加熱シリンダ(バレル)内で溶融させてスクリ ューで押出し、先端のダイ(金型)で賦形して水などで冷却固化させる。ダイの 形状によって、フィルム、シート、パイプなどの様々な断面形状の成形体を作製 することができる。押出成形機の概略を Fig. 1-4 に示す。



①アダプタ ②ブレーカブースト ③スクリーン ④ヒーター ⑤冷却溝 ⑥ダイ
 ⑦冷却ファン ⑧スクリュー ⑨ランナー ⑩シリンダバレル ⑪冷却水ジャケット
 ⑫ホッパー ⑬スラスト軸受 ⑭ギアトレン ⑮ロータリージョイント ⑯主電動機

Figure 1-4 Schematic illustration of extrusion molding machine<sup>9)</sup>.

#### 1-2-2 ブロー成形

ブロー成形は中空成形とも言われ、空気を吹き込むことで内部を中空とする 成形法であり、原理としては古くからおこなわれているガラス瓶の成形法と同 じである。チューブ状の成形体(パリソン)を射出成形して取り出した後、中空 金型に入れて空気を吹き込んで膨張させ、冷却固化させて成形体を得る。ブロー 成形の概略を Fig. 1-5 に示す。



Figure 1-5 Schematic illustration of blow molding<sup>9</sup>.

#### 1-2-3 射出成形

射出成形はシリンダ内で加熱溶融させたプラスチック材料を高圧で金型内に 射出注入し、金型内で冷却固化させて成形体を得る方法である。インサート成形 やインジェクション成形とも呼ばれる。この操作は型締め、プラスチック材料の 射出、保圧、冷却、型開き、成形体の取り出しの繰り返しで行われる。射出成形 機の概略を Fig. 1-6 に示す。



Figure 1-6 Schematic illustration of injection molding machine<sup>9)</sup>.

### 1-3 プラスチック材料の力学特性

"金属材料"・"セラミックス材料"・"高分子(プラスチック)材料"は三大材 料と呼ばれる。これらの材料は結晶構造や原子同士の結び付きの違いによって、 外力に対する変形特性や耐熱性が異なる。その中でもプラスチック材料は軽く て丈夫であり、成形加工性にも優れることから構造材料として大量に使用され ている。プラスチック材料を使用する場合、物理的・化学的性質の中でも力学特 性は最も重要である。また、プラスチック材料は典型的な粘弾性体であるため、 力学特性が時間と温度に強く依存する。

#### 1-3-1 応力とひずみ

物体に外力を負荷して変形させるときの刺激と応答を考える。ここで、変形と は物体が外力で形、大きさのいずれかもしくは両方を変えることである。物体の 形や大きさを変えるには多くの方法があるが、基本の変形様式は伸長(または圧 縮)変形、せん断変形および体積変形の三種類である。伸長変形とは、Fig. 1-7 に示すような物体の一方向に力を加えたときの変形である。この時、応力 $\sigma$ (公 称応力)は式(1-1)、ひずみ $\varepsilon$ (公称ひずみ)は式(1-2)で与えられる。

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \tag{1-1}$$

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \tag{1-2}$$

Fは外力、Aoは初期の断面積、hは変形後の長さ、bは初期の長さを示す。 引張弾性率(ヤング率) Eと伸長粘度ηEは式(1-3)および式(1-4)で定義される。

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{1-3}$$

$$\eta_E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{1-4}$$

ε はひずみを時間で微分したひずみ速度である。



Figure 1-7 Schematic illustration of simple tensile deformation.

せん断変形とは、Fig. 1-8 に示すような直方体の一組の平行面に沿って逆方向 に外力を加えた際の変形である。せん断変形が生じているときに物体を横から 見ると長方形が平行四辺形に変形する。この時、応力σは式(1-5)、ひずみγ は式(1-6)で与えられる。

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$
(1-5)  
$$\gamma = \frac{x}{h}$$
(1-6)

Fは外力、A<sub>0</sub>は初期の断面積、xは変形量、hは高さを示す。せん断弾性率(剛 性率)Gとせん断粘度η<sub>E</sub>は式(1-7)および式(1-8)で定義される。

$$G = \frac{\sigma}{\gamma}$$
(1-7)  
$$\eta_E = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$
(1-8)

γはひずみを時間で微分したひずみ速度である。



Figure 1-8 Schematic illustration of simple share deformation.

体積変形とは、Fig. 1-9 に示すような静水圧的な力を加えた際の変形である。 この時、応力 $\sigma$ は式 (1-9)、ひずみ $\kappa$ は式 (1-10) で与えられる。

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$
(1-9)  
$$\kappa = \frac{V_1 - V_0}{V_0}$$
(1-10)

*F*は外力、*A*<sub>0</sub>は初期の断面積、*V*<sub>1</sub>は変形後の体積、*V*<sub>0</sub>は初期の体積を示す。体 積弾性率*K*と体積粘度 η*v*は式(1-11)および式(1-12)で定義される。

$$K = \frac{\sigma}{\kappa} \tag{1-11}$$

$$\eta_V = \frac{\sigma}{\dot{\kappa}} \tag{1-12}$$

κはひずみを時間で微分したひずみ速度である。

そして、引張弾性率 E、せん断弾性率(剛性率) G および体積弾性率 K の間に は式(1-13)の関係が成り立つ。

$$E = 2G(1 + v) = 3K(1 - 2v)$$
(1-13)

vはポアソン比を示す。



Figure 1-9 Schematic illustration of simple volumetric deformation.

曲げ変形は物体が湾曲するような変形、言い換えると側面から見た時に形状 が長方形から扇形になるような変形である。曲げ変形では物体の各領域で伸長 変形、圧縮変形、せん断変形が生じる。Tab. 1-2 に各曲げ変形の試験法の模式 図を示す。一般的には、三点曲げ試験<sup>10</sup>と二点曲げ試験<sup>11)</sup>(片端固定の曲げ試 験)で物体の力学特性を調べることが多い。四点曲げ試験<sup>12)</sup>は主に繊維強化プ ラスチックの弾性係数を決定するために行われる。

Table 1-2	Bending tests.	



Fig. 1-10 に三点曲げ試験による曲げ変形を示す。この時、物体の上面領域(弧の内側)は圧縮変形、物体の下面領域(弧の外側)は伸長変形、そして物体の厚さ方向の中央領域ではせん断変形が起こる。物体は圧縮変形、伸長変形、せん断変形の最も弱い部分で破壊する。応力のは式(1-14)、ひずみ&は式(1-15)で与えられる。

$$\sigma_b = \frac{3FL}{2cd^2}$$
(1-14)  
$$\varepsilon_b = \frac{6yd}{L^2}$$
(1-15)

Fは外力、Lは支点間距離、cは試験片の幅、dは試験片の厚さ、yは変位を示す。曲げ変形における弾性率 $E_b$ は式(1-16)で与えられる。

$$E_b = \frac{F l_0^3}{4c d^3 y}$$
(1-16)

loは試験片の初期の長さを示す。



Figure 1-10 Schematic illustration of three point bending deformation.

Fig. 1-11 に片端固定の曲げ変形を示す。この時、物体の上面中央領域は伸長 変形、物体の下面中央領域は圧縮変形が起こる。応力のbbは式(1-17)、ひずみ &bbは式(1-18)で与えられる。

$$\sigma_{bb} = \frac{Me}{I} \tag{1-17}$$

$$\varepsilon_{bb} = \frac{M}{E_{bb}Z} \tag{1-18}$$

*M* は曲げモーメント、*e* は中立軸から端面までの距離、*I* は断面二次モーメント、 *E*<sub>bb</sub> は弾性率、*Z* は断面係数を示す。片端固定の曲げ変形における弾性率 *E*<sub>bb</sub> は式 (1-19) で与えられる。

$$E_{bb} = \frac{4Fl_0^3}{cd^3y}$$
(1-19)

loは試験片の初期の長さ、cは試験片の幅、dは試験片の厚さ、yは変位を示す。



Figure 1-11 Schematic illustration of beam bending deformation.

プラスチック材料の力学特性を理解する際に応力-ひずみ曲線<sup>13)</sup>が用いられる。 引張試験等で試験片が破断するまでの荷重と伸びの関係を表す。Fig. 1-12 に応 カ-ひずみ曲線の模式図を示す。この曲線の初期の傾きは弾性率に対応し、赤色 の曲線のようにひずみに対して応力が高い曲線形状であれば硬いプラスチック 材料、青色の曲線のように応力が低い曲線形状であれば柔らかいプラスチック 材料であることが分かる。応力-ひずみ曲線は弾性限界以上で形状が直線から外 れる。緑色の曲線で示す極大点を降伏点、その際の応力を降伏応力、ひずみを降 伏ひずみと呼ぶ。



Figure 1-12 Typical example of stress-strain curves for plastics.

### 1-3-2 プラスチック材料の破壊と破壊様式

プラスチック材料の破壊は負荷される荷重や変形の時間的変化によって引張 破壊、圧縮破壊、衝撃破壊、疲労破壊などに大別される。これらの破壊挙動はプ ラスチック材料が粘弾性体であるため、変形速度や環境温度に依存する。理論的 には主鎖の共有結合が全て切断した際に破壊は生じるが、分子鎖のすべり、分子 鎖末端や結晶-非晶の界面への応力集中など、複合的な変形・破損が生じて破壊 が進行する。一般的にプラスチック材料の破壊様式は、脆性破壊と延性破壊に大 別される。測定温度において、クレイズ形成応力と降伏応力のいずれかが臨界応 力となるかで破壊様式が決定される。クレイズ形成応力が臨界応力の際に生じ る脆性破壊は破壊ひずみが小さく、また破断面は変形方向に対して垂直である。 一方、降伏応力が臨界応力の際に生じる延性破壊は破壊ひずみが大きく、破断面 に塑性変形が顕著となることが多い。Fig. 1-13 にポリオキシメチレンとポリメ タクリル酸メチルの引張降伏応力と破壊様式の温度依存性<sup>14)</sup>を示す。図中の矢 印で示すように温度が高くなるとともに脆性破壊から延性破壊に転移する臨界 引張降伏応力が確認できる。



Figure 1-13 Temperature dependence of tensile yield stress of polyoxymethylene (POM) and poly(methylmethacrylate) (PMMA)<sup>14)</sup>.

#### 1-3-3 靭性

靭性とは物体が破壊するまでに吸収できるエネルギーを指し、"タフネス"と も表現される。靭性が高いと外部から衝撃を受けた際に多くのエネルギーを吸 収し、粘り強く破壊しにくいが、靭性が低いとガラスのように脆く割れやすくなる。靭性は曲げ試験や衝撃試験で定量化することができる。曲げ試験において試験片を破壊するために必要なエネルギーは Fig. 1-12 に示す応力-ひずみ曲線や荷重-変位曲線の面積に対応する<sup>15)</sup>。

ポリプロピレンやポリオキシメチレンは日用品や家電製品等の分野で広く用 いられており、これらの分野では身体に近い状況で長期間使用されることから 特に曲げ変形下における安全性が求められる。昨今のプラスチック材料に関す る研究では曲げ強度と曲げ弾性率の議論に留まることが圧倒的に多いが、安全 性の観点から靱性を向上させて破壊抑制を実現することは非常に重要となる。

#### 1-4 力学特性の改質法

近年、プラスチック材料の機能付与や力学特性向上が求められているが、新規 の一次構造を有するプラスチック材料を設計して工業化まで実現することは難 易度が非常に高い。そのため、ポリマーブレンドや添加剤・充填材等の副資材の 添加による課題解決の必要性が高まっており、ニーズに合ったプラスチック材 料の設計手法に関する研究が活発に行われている。

#### 1-4-1 ポリマーブレンドによる改質

ポリマーブレンドとは"二種類以上のポリマーの混合物"を意味し、非混和性 のブレンドも含まれる。ポリマーブレンドの基礎理論は分子を基本単位とする 混合の熱力学によって解釈することができ、その熱力学は低分子溶液論に基づ く。混合による Gibbs の自由エネルギー変化 *ΔG<sub>m</sub>* で表される(式 1-20)。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \tag{1-20}$$

 $\Delta H_m$ は混合によるエンタルピー変化、T は絶対温度、 $\Delta S_m$ は混合によるエントルピー変化を示す。多成分系の熱力学的性質はこの $\Delta G_m$ で決定される。すなわち、 $\Delta G_m$ が負になれば熱力学的な相溶性を意味する。ポリマーブレンドの相溶性は三次元の格子モデルを用いて $\Delta H_m$ および $\Delta S_m$ を個別に求めることで Flory-Huggins の式<sup>16,17)</sup> (式 1-21)によって表される。

$$\frac{\Delta G_m}{RT(V/V_r)} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12}$$
(1-21)

R は気体定数、V は系の総体積、V, はセグメントのモル体積、φは i 成分の体積 分率、r, は高分子鎖あたりのセグメント数、χ12 は相互作用パラメータを示す。右 辺の第一項と第二項はエントロピー変化を示しボルツマンの式より得られるが、 ポリマーブレンドの場合、r, が非常に大きいため限りなく0 に近い値となる。つ まり、エントロピー項による ΔGmへの寄与は非常に小さい。よって ΔGmの符号 は右辺の第三項のエンタルピー変化、すなわち χ12 に大きく依存する。χ12 は式 (1-22) で表される。

$$\chi_{12} = \frac{V_r}{RT} \, (\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{1-22}$$

V,はモノマーのモル体積、δiは高分子の溶解度パラメータ<sup>18)</sup>を示す。δiとδ2の 値が近いほど χ12が小さくなり相溶性が向上する。しかし、式(1-22)からは負 の χ12の値を算出することはできず引力系の相溶性に関する議論はできない。式 (1-22)を用いるメリットは多くの高分子に関する溶解度パラメータが明らかに なっているため、おおよその目安として相溶性を見積ることが出来る点である が、注意が必要である。

近年では、ポリマーブレンドの目的は極めて多様化しており、力学特性だけで

なく、熱特性、光学特性、成形加工性の改善も挙げられる。特に力学特性の改質 に関しては、これまで数多く報告されている<sup>19-21)</sup>。しかし、弾性率や引張強度が 増加する一方で引張破断伸びといった他の力学特性は低下するトレードオフの 関係になっており、問題が残る。

#### 1-4-2 副資材の添加による改質

多くのプラスチック材料には無機充填材や低分子化合物などの副資材が添加 される。例えば、プラスチック材料にフィラーを充填することで、剛性、耐クリ ープ性、耐熱性等を改質できることが知られている<sup>22)</sup>。しかし、本手法におい ては脆性的な破壊様式になる点が問題となることがある。また、酸化防止剤、結 晶核剤、可塑剤等の添加剤も求められる物性を発現するために幅広く用いられ ている。結晶核剤を用いると成形体に数多くの結晶核が生成して結晶化が早く 進行するため、成形サイクルタイムの短縮などを実現できる。さらに結晶化度が 高くなりやすいため、剛性や耐熱性も向上する。可塑剤をプラスチックに添加す るとポリマーの分子間に浸透して分子間力が弱くなり、分子鎖が動きやすくな る。その結果、粘度が低下して成形加工性を改善することが可能となる。一方で、 ガラス転移点(*Tg*)や弾性率が低下するデメリットも伴う。近年では、天然資源 由来の副資材であるシリカを添加したゴム材料<sup>23,24)</sup>、非相溶性ポリマーブレン ドに第三成分として副資材を添加し、相互作用パラメータの温度依存性を利用 してこの第三成分を偏在、局在化させる新たなプラスチック材料の設計手法も 提案されている<sup>25-27</sup>。

#### 1-4-3 成形体の構造制御による改質

前述のようにプラスチック材料の機能や力学特性を向上する手法としては、 新規の一次構造設計、ポリマーブレンドおよび副資材の添加などが挙げられ、数 多く研究されてきた。これらの手法は共通して"マテリアルの構造"に着目した 改質手法である。新規の一次構造を有するプラスチックを設計することは非常 に難易度が高く、またポリマーブレンドと副資材の添加についても、力学特性を 向上させる一方、問題点もある。

改質手法のもう一つの視点として、"成形体の構造"が考えられる。具体的に は後述する成形体の厚さなどである。精密な理論に関してはこれまでに研究<sup>28,29)</sup> されてきたが、力学特性の改質手法として成形体の構造に着目した具体的な研 究例は極めて少なく、確立されているとは言い難い。成形体の構造を制御するこ とで成形体の物性を損なわず、且つ実用的に力学特性を改質できることが期待 できる。

#### 1-5 本研究の目的

近年、様々な分野において、多種多様な結晶性プラスチック材料が用いられて いる。特に日用品や家電製品においては身体に近い状況で長期間使用されるた め、安全性が重要視される。具体的には、曲げ変形下における破壊抑制であり、 産業界から強く求められている。

本研究では、日用品や家電製品等の分野で広く使用されている結晶性プラス チック材料として主にポリプロピレンとポリオキシメチレンを用い、曲げ変形 下における破壊抑制を実現する新たな設計手法の確立を目的とした。特に成形 体の物性を損なわずに力学特性を改質できる"成形体の構造"の視点から学術的 に提案する。

#### **1-6** 本論文の構成

本論文は四つの章から構成される。各章の概要を以下に簡単に示す。

#### 第1章 序論

#### 第2章 積層構造を利用した結晶性プラスチック材料の破壊靭性向上

結晶性プラスチック材料としてポリプロピレンを用い、射出成形体の曲げ変 形下における破壊靱性を検討した。成形体の厚みを制御した平面応力状態およ び二色成形で熱可塑性エラストマーの高い体積弾性率を利用することによっ て、ボイドの生成を意味する応力白化を抑制することができた。本技術は過剰 な外力が負荷した際にも成形体の破壊を防ぐことが可能であり、安全性を必要 とする様々なプラスチック製品に応用することができる。

#### 第3章 ヒンジ構造を利用した結晶性プラスチック材料の可聴音発生

結晶性プラスチック材料として主にポリオキシメチレンを用い、射出成形体 の曲げ変形下における音響特性を検討した。ヒンジ構造の飛び移り座屈を利用 することで、臨界値を超える外力が負荷した際に可聴音を発生させることが可 能となった。本技術は使用者に過剰な外力が負荷した際の臨界値を五感の一つ である聴覚で認識させられるため、過剰な荷重負荷を防ぎ破壊を回避すること が可能となる。日用品等の安全性が求められる様々なプラスチック製品への応 用が期待される。

### 第4章 総括

### 第1章 参考文献

- プラスチック成形加工学会編. テキストシリーズ プラスチック成形加工学
  I 流す・形にする・固める.2011 森北出版
- 2. Natta G, Pino P, Corradini P, Danusso F, Mantica E, Mazzaniti G, Moraglio G. Crystalline high polymers of α-olefins. 1955 *J. Am. Chem. Soc.* 77:1708-1710
- 3. 経済産業省 製造産業局 素材産業課. 世界の石油化学製品の今後の需給動向. 2018
- 4. Bovey FA. Chain structure and conformation of macromolecules. 1982 Academic Press, INC.
- 5. 平川学. ポリプロピレンの現状と将来展望. 1997 高分子 46:476-479
- 6. 鞠谷雄士, 竹村憲二. 図解プラスチック成形材料. 2006 工業調査会
- 7. エンジニアリングプラスチック. 2015 SOKEIZAI 56:86-93
- 8. 成澤郁夫. プラスチックの破壊靭性. 1993 シグマ出版
- 9. 廣恵章利, 本吉正信. プラスチック成形加工入門 第2版. 1995 日刊工業新聞 社
- 10. プラスチック 曲げ特性の求め方. 2016 JIS K 7171
- 11. 片持ちばりによるプラスチックの曲げこわさ試験方法. 1995 JIS K 7106
- 12. 繊維強化プラスチック 曲げ特性の求め方. 1999 JIS K 7017
- Nielsen LE. Simple theory of stress strain properties of filled polymers. 1966 J. Appl. Polym. Sci. 10:97-103
- Vincent PI. A correlation between critical tensile strength and polymer crosssectional area. 1972 *Polymer* 13:558-560
- 15. 高原淳. 高分子材料 岩波講座現代工学の基礎 6.2000 岩波書店
- Flory PJ. Thermodynamics of high polymer solutions. 1941 J. Chem. Phys. 9:660-661
- 17. Scott RL. The thermodynamics of high polymer solutions. V. phase equilibria in the ternary system: polymer 1-polymer 2-solvent. 1949 *J. Chem. Phys.* 17:279-284
- 18. Hansen CM. The universality of the solubility parameter. 1969 *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8:2-11
- 19. Lindsey CR, Paul DR, Barlow JW. Mechanical properties of HDPE-PS-SEBS blends. 1981 J. Appl. Polym. Sci. 26:1-8
- 20. Bartlett DW, Barlow JD, Paul DR. Mechanical properties of blends containing HDPE and PP. 1982 J. Appl. Polym. Sci. 27:2351-2360
- 21. Jose S, Aprem AS, Francis B, Chandy MC, Werner P, Alstaedt V, Thomas S. Phase morphology, crystallisation behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends. 2004 *Eur. Polym. J.* 40:2105-2115.

- 22. フィラー研究会編. 複合材料とフィラー. 2004 シーエムシー出版
- 23. Doan VA, Nobukawa S, Ohtsubo S, Yamaguchi M. Crystallization behavior of polybutadiene containing silica Particles. 2013 J. Appl. Polym. Sci. 128:1848-1853
- 24. Doan VA, Nobukawa S, Ohtsubo S, Tada T, Yamaguchi M. Selective migration of silica particles between rubbers. 2013 *J. Polym. Res.* 20:145-150
- 25. Kuhakongkiat N, Wachteng V, Nobukawa S, Yamaguchi M. Interphase transfer of plasticizer between immiscible rubbers. 2015 *Polymer* 78:208-211
- 26. Kuhakongkiat N, Nobukawa S, Yamaguchi M. Interphase transfer of tackifier between immiscible rubbers. 2016 *J. Macromol. Sci., Part B, Phys.* 55:262-271
- Hachisuka R, Inomata T, Yamaguchi M. Transfer of a low-molecular-weight compound between two immiscible polymers. 2018 J. Appl. Polym. Sci. 136:47386/1- 47386/6
- Argon AS. The physics of deformation and fracture of polymers. 2013 Chap.12. Cambridge Univ. Press, Cambridge
- 29. Ward IM, Sweeney J. Mechanical properties of solid polymers 3rd edn. 2013 John Wiley & Sons, Ltd.

## 第2章

# 積層構造を利用した結晶性プラスチック材料の 破壊靱性向上

2-1 緒言

第1章でも記載したとおり、結晶性プラスチック材料を用いた長尺形状の成 形体は私たちの身近にある日用品や家電製品等に幅広く活用されている。本章 ではその中でも最も使用される頻度が高いポリプロピレンを主対象とする。

ポリプロピレンは、代表的な結晶性プラスチックの一つであり、力学特性・耐 熱性・耐薬品性に優れる。さらに安価であることから、包装材料・文具・日用品 といった工業用途に広く利用されている。しかし、曲げ変形下におけるポリプロ ピレンの破壊様式は鋭利な破断面を生じる脆性破壊であり、安全性が求められ る当該用途において大きな問題となる。そこで、本章では曲げ変形下におけるポ リプロピレンの破壊靭性について考察する。なお、工業用途における実用性を優 先し、高分子の一次構造の改良やポリマーブレンドなどの"マテリアルの構造" ではなく、ポリプロピレンを用いた"成形体の構造"に着目する。具体的には、 射出成形体の厚みと熱可塑性エラストマーによる積層であり、これらの構造が 破壊靭性におよぼす影響を検討する。成形体の構造によって破壊靭性を増加さ せ、曲げ変形下における力学特性向上の実現という課題を解決する実用的な手 法の確立を目指す。

#### 2-1-1 平面応力状態と平面ひずみ状態

第1章で示したように、粘弾性固体などの物体に力を負荷して変形させたときの刺激と応答の関係を議論する際には応力とひずみを用いる。この応力とひ

ずみは成形体の構造に影響を受けることがある。

建築工学における鉄筋コンクリート造の床や屋根、また高分子フィルムのような z 軸(厚み)方向が小さい、すなわち薄い物体に x 軸と y 軸方向から荷重を加えた場合、z 軸方向のせん断応力成分 $\sigma_{xz}$ 、 $\sigma_{yz}$  と法線応力成分 $\sigma_{z}$  は他の応力成分と異なり 0 と仮定できる (Fig. 2-1)。 $\sigma_{xz}$ 等の二つの添え字は面の方向を指定する添え字と力や移動の方向を指定する添え字であり、二階のテンソルを示す。これは z 軸(厚み)方向に式 (2-1)で与えられるひずみを生じるため、言い換えると物体が z 軸(厚み)方向に収縮するためである。その結果、物体は延性的に変形し、破壊しにくくなる。ただし、厳密には z 軸にも僅かながらポアソン効果により応力が発生する。このような状態を平面応力状態<sup>1-3)</sup>という。

$$\gamma_z = -\frac{v}{E} \left( \sigma_x + \sigma_y \right) \tag{2-1}$$

 $\gamma_{z}$ はz軸方向の引張ひずみ、 $\sigma_{x}$ はx軸方向の法線応力、 $\sigma_{y}$ はy軸方向の法線応力  $\nu$ はポアソン比、Eはヤング率を示す。



Figure 2-1 Schematic illustration of plane stress state.

一方で、分厚いまな板など Fig. 2-2 に示すような z 軸(厚み)方向が大きい、 すなわち厚い物体に x 軸と y 軸方向から荷重を加える場合、z 軸方向のせん断ひ ずみ成分 $\gamma_{xz}$ 、 $\gamma_{yz}$  と垂直ひずみ成分 $\gamma_z$  は他のひずみ成分と異なり限りなく 0 に近 くなる。これは物体自身が存在することで z 軸(厚み)方向に収縮できないため である。このような状態を平面ひずみ状態<sup>1-3</sup>という。平面ひずみ状態の時には、 z 軸方向には膨張応力が発生するため、クレイズやクラックが進行して脆性的に 破壊する。この時の応力は式(2-2)で与えられる。

$$\sigma_z = \nu \left( \sigma_x + \sigma_y \right) \tag{2-2}$$

σ<sub>c</sub>は z 軸方向の法線応力を示す。σ<sub>x</sub>は x 軸方向の応力、σ<sub>y</sub>は y 軸方向の応力を示 す。つまり、成形体の厚みを調整して平面応力状態にすることで応力の発生を制 御できるため、曲げ変形下における破壊抑制を実現できる可能性がある。



Figure 2-2 Schematic illustration of plane strain state.

### 2-1-2 二色成形

二色成形は、第1章で記載した射出成形を二回行い、種類や色の異なる材質 を一次成形体に溶着させる成形方法である(Fig. 2-3)。例えば、パソコンのキー ボード、スイッチの押しボタンなど文字、数字、記号を入れる場合に適用される。 第一のシリンダで一次成形体を成形し、型開きした後に第二の金型に一次成形 体を移動させ、第二のシリンダで二次成形して最終成形体が出来上がる。二色成 形をさらに展開すれば、三色以上の多色成形を行うことも可能である。異材料を 用いた二色成形体は様々な分野に展開されており、昨今においては一般的な技 術<sup>40</sup>である。



Figure 2-3 Example of double-injection molding specimen<sup>7</sup>).

#### 2-1-3 熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーとは、高温では流動性を示すが室温ではエラストマー としてふるまう材料の総称である。一般的に、強い分子間力が作用するハードセ グメントと熱運動性に富むソフトセグメントから構成される。Fig. 2-4 にスチレ ン/ブタジエン/スチレン(SBS)ブロック共重合体の構造の模式図を示す。高温 ではこのハードセグメントであるスチレン部分が物理的な架橋点として働かな い。すなわち、スチレン部分が流動性を示すまで温度が高くなると材料全体とし て巨視的な流動性を生じる。一方で低温ではスチレン部分が物理的な架橋点と して働き、ソフトセグメントであるブタジエン部分の巨視的な流動を抑制する ため、結果として架橋ゴムのようにふるまう。



Figure 2-4 Schematic illustration of SBS block co-polymer.

### 2-1-4 ポリプロピレンの力学特性向上

ポリプロピレンの力学特性を向上させる手法についてはこれまで数多く報告 されている。その中でも繊維を含有したポリプロピレン複合材料については、精 力的に研究されてきた<sup>8,9)</sup>。天然繊維に関して、Ljungberg らは直径 10-20 nm、長 さ 1-数μm のセルロース単結晶を 6 wt%分散させたアイソタクチックポリプロピ レンフィルムの引張強度は 27MPa と純粋なアイソタクチックポリプロピレンフ ィルムと比較して約 1.5 倍に向上することを報告している<sup>10)</sup>。Pracella らはアイ ソタックポリプロピレンに大麻繊維を配合し、引張弾性率を調査した。その結果、 10 wt%および 20 wt%ブレンドした際の引張弾性率は約 2.8 GPa であり、アイソ タクチックポリプロピレン単体と比較して 1.5 倍高くなることを見出した<sup>11)</sup>。 Van de Velde らは亜麻を 60 wt%配合したアイソタクチックポリプロピレンの曲 げ弾性率、曲げ強度を検討した。その結果、曲げ弾性率は 16.5 GPa、曲げ強度は 129 MPa まで高くなることを明らかにしている<sup>12)</sup>。合成繊維に関して、Fu らは 直径約 8 μm のカーボンファイバーを用いることでシャルピー衝撃強度が約 2.5 倍の 5 kJ/m<sup>2</sup>に高くなること<sup>13)</sup>を報告している。また、Nishikawa らは 20 wt%の PVA ファイバーを含む水溶液をポリプロピレンに 10%配合することで曲げ弾性 率が 1.6 GPa から 2.1 GPa、曲げ強度が 48.1 MPa から 58.5 MPa に増加すること を明らかにしている<sup>14)</sup>。その他にも Ide らは無水マレイン酸グラフト型のアイ ソタックポリプロピレン存在下において、6-ナイロン 20 wt%をアイソタックポ リプロピレンにブレンドすると Izod 衝撃強度が約 4 倍に高くなることを見出し た<sup>15)</sup>。このようにポリプロピレンの力学特性を向上させる手法として、各種繊 維の添加やポリマーブレンドが頻繁に研究されてきたが、その相構造を制御し た上でブレンド品の力学特性を向上させる手法を確立することは困難である。

一方で、射出成形体の構造が力学特性に及ぼす影響についても報告がある。例 えば、厚みと力学特性の関係に関する研究例である<sup>3,16-19)</sup>。これまでに Hashemi<sup>20)</sup> や Pitman<sup>21)</sup>らの報告により、試験片の厚さが増すにつれて靭性は減少して一定 値に近づく、つまり試験片厚さに依存することが分かっている。しかし、平面応 力状態については、一般的に薄い物体に対して *x* 軸と *y* 軸方向から荷重を加え た際に、*z* 軸 (厚み)方向の応力成分は0と仮定できると説明されるが、平面応 力状態となる *z* 軸 (厚み)方向の大きさの臨界値は明らかになっていない。

よって、曲げ変形下において物体に作用する応力を制御する一手法として確 立するには、さらなる研究が必要である。また、二色成形は汎用的な技術になり つつあるものの、得られた成形体の力学特性について研究した報告例は非常に 少ない。例えば、分子動力学シミュレーション<sup>22)</sup>や有限要素法<sup>23)</sup>による PP 積層 試験片の力学特性予測に関しては、予測値と実験値が一致しない事例もあり、現 時点では PP 積層試験片の力学特性を完璧に予測することは困難である。なお、 この積層構造の力学特性予測は、ゴム<sup>24)</sup>や熱可塑性エラストマー<sup>25,26)</sup>を試験片 とする研究も進んでいる。このように二色成形体のような積層構造は種々の機 能を付与<sup>27-29)</sup>することができるが、曲げ変形下における力学特性については十 分な理解が進んでいない。

以上のように、成形体の構造の視点から力学特性を向上させた手法に関する 研究例はほとんどない。また、力学特性についても曲げ弾性率や曲げ強度に関 する議論が圧倒的に多く、安全性に重要な破壊靭性や破壊様式に関する研究例 は非常に少ない。よって、構造面から曲げ変形下における力学特性を向上させ る手法を確立することは学術的にも重要になると考えられる。

そこで本章では、長尺形状の厚みの異なるポリプロピレンおよびポリプロピレンに熱可塑性エラストマーを二色成形した射出成形体を用いて、曲げ変形下における破壊靭性を詳細に検討する。
#### 2-2 実験

#### 2-2-1 試料

本章では、破壊様式が脆性的であるプラスチック材料として、分子量が異なる 二種類の市販のアイソタクチックポリプロピレン(プライムポリマー製、Prime Polypro<sup>TM</sup> J-700GP と J108M)を用いた。J-700GP を PP-H、J108M を PP-L と記す。 共にプロピレンのホモポリマーであり、メソペンタッド分率は 96 %である。数 平均分子量と重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(東ソー製、HLC-8321GPC/HT)を用いて評価した。カラムは TSK-GEL<sup>®</sup> GMH<sub>HR</sub>-H(20)HT、溶媒は 1,2,4-trichlorobenzene を用い、140 ℃ の条件でポリスチレン換算より値を算出し た。測定から得た分子量および材料メーカーから開示されているメルトフロー レート (MFR)を Tab. 2-1 に示す。さらにハードセグメントがスチレンブロック の市販の熱可塑性エラストマー(リケンテクノス製、Leostomer<sup>®</sup> EFR9967P)を 用いた。23 ℃ における密度は 890 kg/m<sup>3</sup>、ショア A 硬度は 61 である。

Polymer	Mn	Mw	Mw/Mn	MFR
PP <sub>-H</sub>	$4.9 \times 10^{4}$	$2.5 \times 10^{5}$	5.1	8 g / 10 min
PP.L	$2.9 \times 10^{4}$	$1.6 \times 10^{5}$	5.6	45 g / 10 min

Table 2-1	Charact	teristics	of	pol	ymers

Polystyrene standard

*Mn* number-average molecular weight, *Mw* weight-average molecular weight MFR was measured according to ISO 1133: 97.

#### 2-2-2 試験片作製

(1) 成形

ポリプロピレンのペレットを用いて射出成形機(目精樹脂工業製、FNX-180III) で厚さが異なる三種類の長尺形状の試験片(長さ100mm、幅5mm、厚さ1、2、 3mm)を成形した。バレル温度220 ℃、射出圧力6.4 MPa、金型温度10 ℃、冷 却時間7秒の条件で作製した。結晶化を促進させるため、成形後の試験片を23 ℃、50%の条件の恒温槽(ヤマト科学製、IS400)で72時間保管した。さらにポ リプロピレンの試験片に熱可塑性エラストマーを二色成形して長さ100 mm、幅 5 mmのラミネート試験片も作製した。ラミネート試験片の厚さは6 mmである。 ポリプロピレン試験片を金型に挿入し、バレル温度200 ℃、射出圧力5.4 MPa、 金型温度10 ℃、冷却時間280秒の条件で熱可塑性エラストマーを射出成型した。 熱可塑性エラストマーを二色成形した際の冷却時間が長い理由は、熱可塑性エ ラストマーの後収縮を防いでポリプロピレン試験片と完全溶着させるためであ る。ラミネート試験片の外観をFig.2-5 に示す。図中の Machine direction (MD)、 Transverse direction (TD) はそれぞれ樹脂の流れ方向と樹脂の流れと垂直方向を 表す。



Figure 2-5 Laminated specimen composed of PP-<sub>H</sub> and Elastomer.

#### 2-2-3 測定

#### (1) 動的粘弹性測定

射出成形によって作製した厚み 1 mm のポリプロピレンおよびペレットを用 いてプレス成形で作製した厚み約 1 mm 熱可塑性エラストマーシートを幅 5 mm、 長さ 20 mm のサイズに切り出し、強制振動型固体粘弾性測定装置(UBM 製、 Rheogel-E4000)に引張型治具を取り付け、引張貯蔵弾性率(E')と損失弾性率

(E")の温度依存性を調べた。温度範囲はポリプロピレンが - 60  $^{\circ}$  から 180  $^{\circ}$ 、 熱可塑性エラストマーが - 120  $^{\circ}$  から 80  $^{\circ}$ 、周波数は 10 Hz、昇温速度は 2  $^{\circ}$ /min の条件で測定した。なお本検討においては、損失弾性率 (E")のピーク温度をガ ラス転移温度 ( $T_g$ ) と定義した。

#### (2) X 線回折測定

試験片の結晶化度と配向状態を調べるため、射出成形で作製した厚み 2 mm の 各試験片を用いて二次元広角 X 線回折 (2D-WAXD) パターンを測定した。ラミ ネート試験片は PP-H 面から X 線を照射した。測定器としてイメージングプレー トを備えた X 線回折 (XRD) 装置 (Rigaku 製、SmartLab)を用いた。試験片に 45 kV および 200 mA の条件下、グラファイト単色化 CuKα 放射線ビームを 30 秒 間曝露した。さらに方位角の積分値を求め、回折強度の 20 プロファイルを得た。

(3) 示差走查熱量測定

示差走査熱量測定装置(DSC、PerkinElmer 製、DSC8500)を用いて、窒素雰囲 気下で厚み2mmの各試験片の熱特性を評価した。各試験片から切削した約10 mgのペレットをアルミニウム製のパンに挿填し、25℃から190℃まで10℃/min の条件で昇温した。 (4) 三点曲げ試験

曲げ試験のアタッチメントを付けた一軸の引張試験機 (Shimadzu 製、AGS-X)を用いて、クロスヘッドスピード 100 mm/min、温度 23 ℃、湿度 50 %の条件 で三点曲げ試験を行った。荷重は間隔 64 mm の支持ピンに設置した試験片の中 間位置に負荷した。三点曲げ試験の荷重-変位の結果、および式 (2-3)から応力 (の、式 (2-4) からひずみ (y) を求めた。繰り返し回数は 10 回とした。

$$\sigma = 3F_o L / 2WH^2 \tag{2-3}$$

$$\gamma = 6H\delta/L^2 \tag{2-4}$$

 $F_o$ は荷重、Lは支持ピン間の距離(64 mm)、Wは試験片の幅(5 mm)、Hは試験 片の厚み、 $\delta$ は変位である。

さらに荷重-変位の結果、および式(2-5)から曲げ強度(F<sub>s</sub>)を求めた。

$$F_s = 3F_{max}L / 2WH^2 \tag{2-5}$$

Fmax は最大荷重である。測定の方法を Fig. 2-6 に示す。



Figure 2-6 Schematic illustration of the apparatus for three-point bending test.

試験片の中間位置において、垂直方向の変位が 30 mm に達したタイミングで圧 子を止めて、曲げ角度βの時間変化を Fig. 2-7 のように評価した。



Figure 2-7 Schematic illustration to evaluate the bending angle.

#### (5) Izod 衝撃試験

Izod 衝撃試験機(東洋精機製、DG-1B)を用いて、温度 23 ℃、湿度 50%、振 り子ハンマー2.75 J の条件で Izod 衝撃試験を行った(Fig. 2-8)。厚み 1、2、3 mm のポリプロピレン各試験片および厚み 6 mm のラミネート試験片(PP-Hの厚み 2 mm、熱可塑性エラストマーの厚み 4 mm)を用いて、長さ方向の片端から 50 mm の中央部分をチャッキングし、振り子ハンマーは長さ方向の逆の片端から 10 mm の部分に接触する条件で評価した。ラミネート試験片にはポリプロピレン層側 から衝撃荷重を負荷した。試験片が吸収したエネルギーを試験前後の振り子ハ ンマーの位置エネルギーの差から求めた。測定は 10 回行い、平均値と標準偏差 を求めた。



Figure 2-8 Schematic illustration of the Izod impact test.

(6) モルフォロジー観察

曲げ角度と試験片の表面状態の関係を調査するため、変位を負荷して 5 分後 の曲げ角度βを測定した後に引張試験機から試験片を取り除き、モルフォロジー を評価した。光学マイクロスコープ(キーエンス製、VHX-2000)を用いて、荷 重を負荷した側と反対、すなわち試験片が伸長変形した面の試験片表面を観察 した。

さらに Izod 衝撃試験を行った後の試験片についても、振り子ハンマーから負荷を受けた側の試験片表面のモルフォロジーを評価した。

#### 2-3 結果と考察

#### 2-3-1 動的粘弹性

三点曲げ試験や Izod 衝撃試験を行う前に、各材料の動的粘弾性を評価した。 ポリプロピレン二種の動的引張弾性率の温度依存性を Fig. 2-9 に示す。サンプル は射出成形体であり、動的ひずみは流動方向 (MD) と平行になるように与えた。 23 ℃ の室温付近における PP-Hの引張貯蔵弾性率 (E') は PP-L と同程度であり、 その値はそれぞれ 1.76 GPa と 1.73 GPa であった。さらに 23 ℃ 以上の温度領域 における PP-H と PP-L の E'にも大きな差はなかった。しかし、-80~120 ℃ の温度 域では PP-H の方が弾性率の温度依存性がわずかに強い。配向した結晶性高分子 の場合、配向度が高いほど温度依存性が強くなることから<sup>30)</sup>、PP-H は PP-L に比 べて配向状態が高い可能性がある。

また、10℃付近には損失弾性率(E")のピークが観測される。これはガラス -ゴム転移に基づく極大であり、ガラス転移温度 Tg とみなすことができる。E" は物体の内部エネルギーの増減ではなく、試験片が外力を受けた際に生じる熱 エネルギーであり、この熱エネルギーを外部に散逸することを示す。すなわち、 試験片は10℃付近でガラス状からゴム状に転移したことを意味し、主鎖の非晶 部分におけるミクロブラウン運動によって分子鎖全体が振動することで運動エ ネルギーが最大になったといえる。非晶領域の体積分率が高いほど E"のピーク 面積は大きくなる。本結果からは PP<sub>L</sub>の方が PP<sub>H</sub>よりもピーク面積は小さく結 晶化度が高いことが示唆される。また、高い結晶性を示すために PP<sub>L</sub>には 80~ 120℃付近で E"に結晶分散に基づく弱い極大が観測される。



Figure 2-9 Temperature dependence of tensile storage modulus (E') and loss modulus (E'') at 10 Hz for (red circle) PP-<sub>H</sub> and (blue triangles) PP-<sub>L</sub> specimens.

Fig. 2-10 に熱可塑性エラストマー単体の温度依存性を示す。23  $^{\circ}$ C の室温付近における E'は 1.42×10 MPa であり、PP<sub>-H</sub>や PP<sub>-L</sub>と比較して著しく低かった。 また、E"のピーク、すなわち Tg は約-63  $^{\circ}$ C であった。この条件で測定すると ポリブタジエンの Tg は-100  $^{\circ}$ C 付近 <sup>31)</sup>に観測されるが、スチレン相に拘束され ているため運動が抑制されて Tg が高くなったと考えられる <sup>32)</sup>。測定範囲より もさらに高温域ではスチレン相が Tg を超えて流動を生じることになる。



Figure 2-10 Temperature dependence of tensile storage modulus (E') and loss modulus (E'') at 10 Hz for elastomer sheet.

## 2-3-2 X 線回折

Fig. 2-11 に射出成形で作製した厚み 2 mm の PP<sub>-H</sub>、PP<sub>-L</sub>および厚み 6 mm のラ ミネート試験片の二次元広角 X 線回折 (2D-WAXD) 画像を示す。X 線は試験片 の MD-TD 面に垂直に照射した。なお、X 線は厚さ 2 mm および 6 mm の試験片 全体を通過したため、各回折ピークが広がっている。ポリプロピレンの主な結晶 形態として、単斜晶 (α晶) と三方晶 (β晶) が知られている。α晶は熱力学的 に最も安定と言われ、β晶は特定の核剤存在下で形成される <sup>33,34</sup>。

いずれの試験片においても、明瞭な回折リングが検出され、そのピーク位置か らα晶が選択的に生成していることが分かる。Fig. 2-11 に矢印で示したピークは それぞれα晶の(110)、(040)、および(130)面に起因する。またそれらの回折 ピークは赤道上に強いピークとして現れる。このことからポリプロピレン鎖は 主に MD 方向、すなわち流動方向に配向していることが分かる。なお、α晶(110) 面の回折は極付近にも強いピークを生じているが、これは MD 方向に配向した 母ラメラに対してほぼ垂直に成長した娘ラメラによる回折である<sup>35)</sup>。



Figure 2-11. 2D-WAXD images of the injection-molded specimens, (top) PP-H, (middle) PP-L, and (bottom) PP-H + Elastomer.

Fig. 2-12 に射出成形で作製した厚み 2 mm の PP<sub>-H</sub> と PP<sub>-L</sub>の二次元広角 X 線回 折 (2D-WAXD) 2  $\theta$  プロファイルを示す。2 $\theta$ =14.1°、16.9°、18.5° に三つのシャ ープなピークが観測された。これらはそれぞれポリプロピレンの  $\alpha$  晶の (110)、 (040)、および (130) 面に起因するピークであり、広いアモルファスのバック グラウンドから容易に識別することができる<sup>14,36</sup>。一方で、ポリプロピレンの  $\beta$ 晶に起因する回折ピーク (2 $\theta$  = 16.1°) は検出されず、  $\alpha$  晶が選択的に生成して いるといえる。 $\beta$  晶の相対的な割合は、一般的に Turner-Jones らによって定義さ れたパラメータ  $K_{\beta}$ を用いて算出することができる<sup>37)</sup>。

$$K_{\beta} = \frac{I_{(110)\beta}}{I_{(110)\alpha} + I_{(040)\alpha} + I_{(130)\alpha} + I_{(110)\beta}}$$
(2-6)

 $I_{(110)\beta}$ はβ晶の(110)面、 $I_{(110)\alpha}$ 、 $I_{(040)\alpha}$ および $I_{(130)\alpha}$ はそれぞれα晶の

(110)、(040)、および(130)面に起因するピークの積分強度を示す。 20分布を確認する限り、PP-H、PP-L共にその $K_{\beta}$ 値はほぼゼロであった。すなわ ち、本検討で用いた PP-H と PP-Lの試験片には、 $\beta$  晶がほとんど生成されていな いことが分かる。さらに、Fig. 2-12の 2D-WAXD2 $\theta$ プロファイルから結晶化度 を求めた。X線の干渉性散乱の強度は結晶部分、非晶部分にかかわらず一定であ ることから、結晶部分による散乱(シャープなピーク)と非晶部分による散乱(ブ ロードなハロー)に多重ピーク分離しそれぞれの積分強度を式(2-7)に代入し て結晶化度 $\chi_w$ を算出した。

$$\chi_w = \frac{\sum_i I_{Ac_i}}{\sum_i I_{Ac_i} + I_{Aa}}$$
(2-7)

IAciは結晶部分の積分強度、IAaは非晶部分の積分強度を示す。

その結果、PP-Hの結晶化度は42.9%、PP-Lの結晶化度は46.7%であった。この値は動的粘弾性の結果と対応する。



Figure 2-12.  $2\theta$  profiles for the injection-molded specimens.

Fig. 2-13、Fig. 2-14 に Fig. 2-11 の 2D-WAXD 画像から得られた(040) 面および(110) 面の方位角分布を示す。前述の通り、PP-H と PP-Lの両試験片は 90° と 270°の赤道上に強いピークを示しており、分子鎖が MD 方向に配向していることが分かる。(110) 面については、0°、180°の極方向にもピークが存在しており、これらは極から±10°ほど異なった方位角でピークを生じている。アイソタクチックポリプロピレンで頻繁に観察されるクロスハッチ構造では、母ラメラの分子鎖から 9°ほど傾いて娘ラメラが生成するため、合理的な結果である<sup>38)</sup>。

また、それぞれの配向度Aを式(2-8)により求めた。

$$A = \frac{360 - \sum W_i}{360} \times 100 \tag{2-8}$$

上式における  $W_i$ は強度測定から得たピークの半値幅を示す。さらに Hermans の配向関数 fは、式(2-9)で定義される。

$$f = \frac{3 < \cos^2 \varphi > - \ 1}{2}$$
(2-9)

 $\varphi$ は分子鎖と流動方向(MD)のなす角度であり、<>はその平均値を示す。fの値は-0.5(試験片と結晶の軸が垂直に配向)から1(試験片と結晶の軸が並行に配向)の範囲となる。fの値が0の時は完全なランダム配向を意味する。そして、式(2-10)で表される Wilchinskyの式を使って配向関数fを算出することができる<sup>39-42</sup>。

$$<\cos^2 \varphi > = 1 - 1.090 < \cos^2 \phi_{110} > -0.901 < \cos^2 \phi_{040} >$$
(2-10)

 $<\cos^2\phi_{110}>$ と $<\cos^2\phi_{040}>$ は式(2-11)を使用して計算できる $^{41,42)}$ 。

$$\cos^{2} \phi_{hkl} = \frac{\int_{0}^{\pi} I(\phi_{hkl}) \cos^{2} \phi_{hkl} \sin \phi_{hkl} d\phi_{hkl}}{\int_{0}^{\pi} I(\phi_{hkl}) \sin \phi_{hkl} d\phi_{hkl}}$$
(2-11)

 $I(\phi_{hkl})$ は方位角 $\phi$ での(hkl) 面の強度を示す。Fig. 2-13、Fig. 2-14 に示した A 値および式(2-9)より算出したf値(PP-H は 0.24、PP-L は 0.19)から、PP-H の配向は PP-L よりも高いことは明らかであり、動的粘弾性の結果と対応する。



Figure 2-13 Azimuthal distributions of (040) of  $\alpha$ -form in 2D-WAXD images of the injection-molded specimens.



Figure 2-14 Azimuthal distributions of (110) of  $\alpha$ -form in 2D-WAXD images of the injection-molded specimens.

#### 2-3-3 熱特性

射出成形で作製した厚み 2 mm の PP<sub>-H</sub> と PP<sub>-L</sub> を示差走査熱量測定(DSC)で 昇温し融解吸熱時の挙動を調べた。射出成形した試験片からスキン-コア層が共 に含まれるようにサンプルを切り出して用いた。Fig. 2-15 に昇温曲線を示す。 PP<sub>-H</sub> と PP<sub>-L</sub>いずれも 160 ℃ 付近に結晶の融解に伴う吸熱ピークが確認できる。 それぞれの融解熱量は PP<sub>-H</sub>が 70.0 J/g、PP<sub>-L</sub>が 78.5 J/g であった。すなわち、PP-Lは PP<sub>-H</sub>よりも結晶化度が高いことが示唆される。ポリプロピレンの完全結晶の 融解熱量を 209 J/g とすると <sup>43</sup>、結晶化度は PP<sub>-H</sub>が 33.4 %、PP<sub>-L</sub>が 37.6 %であ る。この値は動的粘弾性測定の損失弾性率(*E*")の結果と対応するが、X 線回折 の積分強度から算出した結晶化度の値と比較してその値が幾分乖離し、10 %程 度低い結果であった。これは、試験片の構造が完全結晶と完全非晶ではなく、測 定方法によって結晶領域あるいは非晶領域とみなす量が異なるためである。



Figure 2-15 DSC heating curves of PP specimens.

#### 2-3-4 三点曲げ強度

試験片の厚みが曲げ変形下における力学特性におよぼす影響を調べるため、 種々の厚み(1、2、3 mm)の PP 試験片および厚み 2 mm の PP 試験片に厚み 4 mm の熱可塑性エラストマーを二色成形したラミネート試験片を用いて曲げ試 験を行った。Fig. 2-16、Fig. 2-17 に曲げ試験から得た PP-H と PP-Lの応力-ひずみ 曲線、Tab. 2-2 に応力-ひずみ曲線から算出した曲げ弾性率、曲げ強度 44および 降伏ひずみを示す。PP 試験片の初期の曲げ弾性率は、試験片の厚みが薄くなる にしたがって高くなる傾向であり、この傾向はポリプロピレンの分子量とは無 関係であった。これは、試験片の厚みが薄いほどスキン層内における分子配向が 高くなると共にスキン層分率も増加するためと考えられる 45,46)。また、試験片の 曲げ強度は、試験片の厚みの増加と共に徐々に高くなった。曲げ弾性率と同様に ポリプロピレンの分子量には依存しなかった。本結果と同様に試験片の厚みが 厚くなると曲げ強度は高くなることがこれまでにも報告されている<sup>44,47)</sup>。最大 応力におけるひずみ、すなわち降伏ひずみは試験片の厚みが増すにつれて高く なった。ラミネート試験片においては、初期の曲げ弾性率は低かった。これは、 熱可塑性エラストマーの弾性率が低いことが強く影響している。実際、プレス成 形で作製した4mm厚の熱可塑性エラストマー単体の応力は、全ひずみ領域にお いて極めて低く、その値は 2 MPa 未満であった。図の青色の破線は 2 mm の厚 さ、すなわちポリプロピレンのみの厚さを想定して計算したラミネート試験片 の応力-ひずみ曲線を表す。具体的には、式(2-3)と式(2-4)において試験片 H の値を2mmとして応力とひずみを算出した。曲げ変形下において熱可塑性エラ ストマーシートが応力を生み出さなければ、応力-ひずみ曲線は2mm 厚の PP の 曲線と重なるはずである。しかしながら、初期の曲げ弾性率、曲げ強度および降 伏応力は2mm 厚の PP 試験片の値より高かった。この結果は、PP の表面に二色

48

成形された熱可塑性エラストマーが応力発現に関して重要な役割を果たすこと を示唆する。



Figure 2-16 Stress–strain curves at the bending tests:  $PP_{-H}$  samples with different thicknesses. The solid lines denote the curves of PP specimens: (red) 1 mm, (blue) 2 mm, and (green) 3 mm. The dotted lines denote the curves of the laminated specimens (orange) calculated with a thickness of 6 mm, and (blue) calculated assuming a thickness of 2 mm.



Figure 2-17 Stress–strain curves at the bending tests:  $PP_{-L}$  samples with different thicknesses. The solid lines denote the curves of PP specimens: (red) 1 mm, (blue) 2 mm, and (green) 3 mm. The dotted lines denote the curves of the laminated specimens (orange) calculated with a thickness of 6 mm, and (blue) calculated assuming a thickness of 2 mm.

				(n=10)
Polymer	Thickness	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Yield strain (-)
PP. <sub>H</sub>	1 mm	2.00 (0.03)	46.0 (0.9)	0.032 (0.001)
	2 mm	1.92 (0.02)	51.1 (0.7)	0.051 (0.001)
	3 mm	1.88 (0.03)	56.6 (1.2)	0.065 (0.001)
PP <sub>-H</sub> + Elastomer	2 mm	2.68 (0.03)	71.7 (0.8)	0.050 (0.001)
Elasionici	6 mm	0.10 (0.02)	8.0 (0.8)	0.149 (0.001)
PP <sub>-L</sub>	1 mm	1.99 (0.03)	44.7 (1.0)	0.029 (0.001)
	2 mm	1.92 (0.02)	53.6 (0.7)	0.041 (0.001)
	3 mm	1.87 (0.04)	58.9 (0.8)	0.062 (0.001)
PP_L+	2 mm	2.69 (0.02)	75.3 (1.1)	0.050 (0.001)
Elastomer	6 mm	0.10 (0.03)	8.4 (0.7)	0.147 (0.001)

Table 2-2 Mechanical properties at bending tests for injection-molded specimens.

(standard deviation).

Fig. 2-18 に三点曲げ試験後の PP 試験片の外観を示す。PP-H と PP-L いずれにお いても 3 mm 厚の試験片には、矢印で示すように強い応力白化が確認されたが、 1 mm および 2 mm 厚の試験片には応力白化は発生しなかった。応力白化はボイ ドにより生じた光散乱が原因であり、塑性変形が発生していることを意味する。 すなわち、厚み 1 mm および 2 mm の試験片は本曲げ試験において、厚み方向に 応力が発生しにくい平面応力状態であったと考えられる。対象的に、厚み 3 mm の試験片は平面ひずみ状態であり、曲げた試験片の両端において急激に膨張応 力が増加したと考えられる。その結果、クレイズ形成を導き、応力白化の原因と なるボイドを生成したと言える <sup>48-53</sup>。



Figure 2-18 Photographs of the PP specimens of (a) PP-<sub>H</sub> and (b) PP-<sub>L</sub> after the three-point bending tests. The loads were applied from the opposite side of the samples. The white arrows indicate the stress whitening regions.

PP<sub>H</sub>と PP<sub>H</sub>に熱可塑性エラストマーを二色成形したラミネート試験片を用い て、三点曲げ試験中に圧子の移動を停止した後の曲げ角度の変化量を評価した。 ラミネート試験片の厚みは 6 mm であり、PP<sub>H</sub>が 2 mm、熱可塑性エラストマー が 4 mm である。ラミネート試験片については、エラストマー側から圧縮荷重を 負荷した。圧子の移動を止めた瞬間(t=0)及び、止めてから 5 分後(t=5)の両 試験片の曲げ角度 βを Fig. 2-19 に示す。PP<sub>H</sub>については、曲げ角度 βが 158°(t=0) から 155°(t=5)に変化し、3°小さくなった。そして、圧子を止めてから 5 分後 (t=5)では明らかな応力白化が試験片表面に確認された(Fig. 2-20)。しかし、 圧子の移動を止めた瞬間(t=0)において応力白化は検出されなかった。対照的 に、ラミネート試験片の曲げ角度 βは、圧子の移動を止めた瞬間(t=0)と圧子 を止めてから 5 分後の間でほとんど変化しなかった。また、応力白化は全ての 試験片において検出されなかった。これは、熱可塑性エラストマーの積層がポリ

プロピレンの変形挙動に影響していることを意味する。Tab. 2-3 に各種材料の弾 性率を示す 54)。体積弾性率とは、応力とひずみが比例する領域内(線形性)で圧 縮荷重を加えたときに生じる圧縮応力と体積ひずみの比である。ゴムのヤング 率(引張弾性率)は1MPaと鉄・ガラス・ポリスチレンと比較して著しく低く、 またポアソン比は約0.5と常圧ではほとんど体積変化しない。しかし、ゴムの体 積弾性率は2GPaであり、ポリスチレンと近い値を示す。鉄・ガラス・ポリスチ レンについて、それぞれの引張弾性率と体積弾性率は近い値を示すことから、引 張弾性率と体積弾性率の大きな差はゴムのもつ珍しい力学特性である。すなわ ち、ゴムを引っ張るには小さな力で十分であるが、体積を変化させるには非常に 大きな力が必要であることを意味する。このことから、Fig. 2-16 および Fig. 2-17 に示した応力-ひずみ曲線、Fig. 2-19 に示した曲げ角度 βの結果は、熱可塑性エ ラストマーの高い体積弾性率に起因する現象であると考えられる。曲げ変形下 の状況において、ラミネート試験片の内側に存在する熱可塑性エラストマーは、 圧縮応力に抵抗し容易に体積収縮しない。その結果、ラミネート試験片の PP-H 層の曲げ角度βは、エラストマー層がない PP<sub>-H</sub>と比較してその値が大きく、また 圧子を止めてから5分後(t=5)でも鋭角にならない。すなわち、試験片中央の 変形位置において応力集中しなかったため、応力白化が生じなかったと考える。 プラスチック製品において、大きな曲げ角度と長時間の角度維持性能は、破壊靭 性を向上させると共に脆性破壊を回避できるため利点になる。

以上の結果は、熱可塑性エラストマー単体は鋭角に曲がりにくいことを示唆 する。そこで、熱可塑性エラストマー単体の試験片を用いて、更なる検討を行っ た。Fig.2-21 に三点曲げ試験において、圧子の移動を停止してから5分後(t=5) の画像を示す。その結果、熱可塑性エラストマー単体の試験片(厚み4mm)の 曲げ角度はラミネート試験片の曲げ角度と同程度であることも明らかとなった。

53



Figure 2-19 Bending angle  $\beta$ , as defined in Figure 2-7, for the 2-mm-thick PP-H specimens and the laminated specimens comprising 2-mm-thick PP-H and 4mm-thick elastomer.



Figure 2-20 Photographs of the sample surfaces after the cessation of the crosshead movement at three point bending tests (t = 5) for (a) 2-mm-thick PP<sub>-H</sub> specimen and (b) the laminated specimen comprising 2-mm-thick PP<sub>-H</sub> and 4-mm-thick elastomer. The loads were applied from the opposite side of the samples. The white arrows indicate the stress whitening regions.

Materials	Young's Modulus	Poisson's ratio	Bulk modulus
Iron	220 GPa	0.28	160 GPa
Glass	60 GPa	0.23	37 GPa
Polystyrene	3.4 GPa	0.38	5 GPa
Natural rubber	1 MPa	0.4999	2 GPa

Table 2-3 Elastic modulus of various materials<sup>54</sup>).



Figure 2-21 Photographs after the three-point bending tests (t = 5). (a) Elastomer specimen with 4 mm thickness and (b) laminated specimen of 2-mmthick PP- $_{\rm H}$  and 4-mm-thick elastomer.

#### 2-3-5 Izod 衝擊強度

高速での曲げ変形下における応力白化の発生挙動に関して、Izod 衝撃試験機 を用いてさらに調査した。結果を Tab. 2-4 に示す。PP-Hの Izod 衝撃強度は厚み 1 mm で 0.05 J、2 mm で 0.25 J、3 mm で 0.69 J であり、試験片の厚みが厚くなる につれて高くなった。この値は振り子ハンマーから試験片に負荷されたエネル ギー、すなわち試験片が吸収したエネルギーであり、厚みが厚い試験片は振り子 ハンマーから外力を受けた際に変形抵抗を生じるため、高いエネルギー吸収量 を示したと考える。また、PP-Lの Izod 衝撃強度は厚み1mm で 0.06 J、2mm で 0.29 J、3 mm で 0.67 J と PP-Hの結果と同程度の値を示し、ポリプロピレンの分 子量に依存しなかった。厚みが2mmのPP-Hに厚み4mmの熱可塑エラストマ ーを二色成形したラミネート試験片の Izod 衝撃強度は 0.72 J であり、厚みが 2 mmのPP-Hと比較して著しく高い結果であった。ラミネート試験片については、 衝撃荷重はポリプロピレン層側から負荷して、熱可塑性エラストマーが内側に 存在する状態で曲げ変形を生じるようにした。熱可塑エラストマーは高い体積 弾性率を示すため、振り子ハンマーから外力を受けた際に熱可塑性エラストマ 一部分が体積収縮することなく大きな圧縮応力を支える役割を果たした結果と 考えられる。 同様に厚みが 2 mm の PP-Lに厚み 4 mm の熱可塑エラストマーを二 色成形したラミネート試験片の Izod 衝撃強度についても厚みが 2 mm の PP-L 試 験片と比較して高い結果であった。試験片の応力白化や破壊様式を検証したと ころ、試験片の厚みによってその結果は明確に異なった。Fig. 2-22 に振り子ハン マーを当てた後の各試験片の画像を示す。曲げ試験の結果と同様、分子量によら ず1 mm および2 mm 厚の試験片には応力白化が確認できなかった。すなわち、 衝撃試験においても、厚み1mm および2mm の試験片は平面応力状態であった ことが示唆される。一方で、厚み3mmの試験片には、矢印で示すように強い応 力白化が発生した。さらに厚み3 mmの PP-L に至っては、10本中2本の試験片 が破断した。ラミネート試験片については、応力白化や破断は生じなかった。以 上の Izod 衝撃試験の結果からも、試験片の厚みや熱可塑性エラストマーによる 積層は脆性破壊に繋がるクレイズやボイドの発生を抑制する効果があることを 示唆している。

(n=10)

Polymer	Thickness	Izod impact strength (J)	Stress whitening	Break
PP-H	1 mm	0.05 (0.001)	Not detected	None
	2 mm	0.25 (0.004)	Not detected	None
	3 mm	0.69 (0.017)	Detected	None
PP <sub>-H</sub> + Elastomer	2 + 4 mm	0.72 (0.009)	Not detected	None
PP <sub>-L</sub>	1 mm	0.06 J (0.002)	Not detected	None
	2 mm	0.29 J (0.006)	Not detected	None
	3 mm	0.67 J (0.094)	Detected	Occurred*
PP <sub>-L</sub> + Elastomer	2 + 4 mm	0.83 J (0.009)	Not detected	None

Table 2-4 Results of Izod impact test using PP and laminate specimens.

(standard deviation).

\*2 of 10 specimens were broken.



Figure 2-22 Photographs after striking by a pendulum. (a) The sample specimens using PP<sub>-H</sub> and (b) those using PP<sub>-L</sub>. The right sample in each figure represents the laminated specimen comprising 2-mm-thick PP and 4-mm-thick elastomer. The white arrows indicate the stress whitening region.

#### 2-4 まとめ

第2章では、射出成形によって作製した厚み1mm、2mm および3mm の長 尺形状のアイソタクチックポリプロピレン試験片と二色成形によって作製した 厚み2mmのポリプロピレンと厚み4mmの熱可塑性エラストマーのラミネー ト試験片を用いて、曲げ変形下における破壊靱性を調査した。厚みが1mmお よび2mm 厚のポリプロピレン試験片は、曲げ変形下においてボイド生成を意 味する応力白化を生じなかった。さらに、熱可塑性エラストマーで積層したラ ミネート試験片は応力白化を伴わない大きな曲げ角度を示すだけでなく、曲げ 角度は曲げ荷重を負荷し続けた後も一定であった。一方で、熱可塑性エラスト マーで積層していないポリプロピレン単体の試験片の曲げ角度は時間と共に小 さく、すなわち鋭角になり、応力白化が発生した。これらの結果は、熱可塑性 エラストマーは曲げ変形においては低い弾性率を示す一方、圧縮変形において は高い体積弾性率を有するため、急激な曲げ状態を回避することを意味する。 さらに、曲げ変形下におけるラミネート試験片の大きな曲げ角度、すなわち、 ポリプロピレン層の応力集中の減少は、ボイドの抑制に対して重要な役割を果 たす。したがって、試験片の厚み調整や熱可塑性エラストマーの積層は曲げ変 形下における脆性破壊を回避することができ、プラスチック製品の安全性に繋 がる。産業界において二色成形は広く利用されており、特に熱可塑性エラスト マーでの積層技術は、長尺形状の様々な製品に安全性を付与する一手法として 非常に有用であると言える。

59

## 第2章 参考文献

- 1. 成澤郁夫. 高分子材料強度のすべて 2012 S&T出版
- 2. Ward IJ, Sweeney J. Mechanical properties of solid polymers 3rd edn. 2013 John Wiley & Sons, Ltd.
- 3. Argon AS. The physics of deformation and fracture of polymers. 2013 Chap.12. Cambridge Univ. Press, Cambridge
- 4. Isayev A, Hung KM. Co-injection molding of polymers, in injection molding, Eds. 2009 Kamal M. Isayev A. Liu S. Chap. 21. Hanser, Munich
- 5. Kazmer DO. Injection mold design engineering 2nd edn. 2016 Hanser, Munich
- Geminger T, Jarka S. Injection molding of multimaterial systems. 2016 In: Heim HP (ed) Specialized injection molding techniques, Chap. 4. Elsevier, Amsterdam
- 7. 廣恵章利, 本吉正信. プラスチック成形加工入門 第2版. 1995日刊工業新聞社
- Rodriguz E, Petrucci R, Puglia D, Jose MK, Vazauez A. Characterization of composites based on natural and glass fibers obtained by vacuum infusion. 2005 J. *Compos. Mater.* 39:265-282
- Mohanty S, Sushil VK, Sanjay NK, Sudhansu TS. Influence of fiber treatment on the performance of sisal polypropylene composites. 2004 J. App. Polym. Sci. 94:1336-1345
- 10. Ljungberg N, Cavaille JY, Heux L. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. 2006 *Polymer* 47:6285–6292
- Pracella M, Chionna D, Anguillesi I, Kulinski Z, Piorkowska E. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. 2006 Compos. Sci. Technol. 66:2218–2230
- Van de Velde K, Kiekens P. Effect of material and process parameters on the mechanical properties of unidirectional and multidirectional flax/polypropylene composites. 2003 *Compos. Struct.* 62:443-448
- Fu SY, Lauke B, Mader E, Hu X, Yue CY. Fracture resistance of short-glass-fiberreinforced and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene under charpy impact load and its dependence on processing. 1999 J. Mat. Proc. Technol. 89-90:501-507
- Nishikawa R, Aridome F, Ojima N, Yamaguchi M. Structure and properties of fiberreinforced polypropylene prepared by direct incorporation of aqueous solution of poly(vinyl alcohol). 2020 *Polymer* 199:122566/1-122566/10
- Ide F, Hasegawa A. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. 1974 J. Appl. Polym. Sci. 18:963-974
- 16. Kausch HH, Polymer fracture 2nd edn. 1986 Berlin, Springer-Verlag

- Narisawa I, Kuriyama T, Ojima K. Crazing and shear deformation of polymer alloys. 1991 *Macromol. Symp.* 41:87-107
- Lazzeri A, Bucknall CB. Recent developments in the modeling of dilatational yielding in toughened plastics, in toughening of plastics, Eds. 2000 Pearson RA, Sue HJ, Yee AF. Chap. 2. American Chemical Society, Washington DC
- 19. Kinloch AJ, Young GJ. Fracture behavior of polymers. 2013 Springer, Berlin
- 20. Hashemi S, Williams JG. Size and loading mode effects in fracture toughness testing of polymers. 1984 *J. Mater. Sci.* 19:3746-3759
- 21. Pitman GL, Ward IM. Effect of molecular weight on craze shape and fracture toughness in polycarbonate. 1979 *Polymer* 20:895-902
- 22. Ju SP, Chen CC, Huang TJ, Liao CH, Chen HL, Chuang YC, Wu YC, Chen HT. Investigation of the structural and mechanical properties of polypropylene-based carbon fiber nanocomposites by experimental measurement and molecular dynamics simulation. 2016 *Comp. Mater. Sci.* 115:1-10
- 23. Mohammadpour E, Awang M, Kakooei S, Md Akil H. Modeling the tensile stressstrain response of carbon nanotube/polypropylene nanocomposites using nonlinear representative volume element. 2014 *Mater. Des.* 58:36-42
- 24. Georgantzinos SK, Giannopoulos GI, Anifantis NK. Investigation of stress–strain behavior of single walled carbon nanotube/rubber composites by a multi-scale finite element method. 2009 *Theor. Appl. Fract. Mech.* 52:158-164
- 25. Yuan C, Ding Z, Wang TJ, Dunn ML, Qi HJ. Shape forming by thermal expansion mismatch and shape memory locking in polymer/elastomer laminates. 2017 Smart Mater. Struct. 26:105027/1-105027/12
- 26. Shen J, Wang M, Li J, Guo S, Xu S, Zhang Y, Li T, Wen M. Simulation of mechanical properties of multilayered propylene-ethylene copolymer/ethylene 1octene copolymer composites by equivalent box model and its experimental verification. 2009 *Eur. Polym. J.* 45:3269-3281
- 27. Arayachukiat S, Doan VA, Murakami T, Nobukawa S, Yamaguchi M. Autonomic self-healing of poly(vinyl butyral). 2015 *J. Appl. Polym. Sci.* 132:42008/1-42008/6
- 28. Sako T, Nobukawa S, Yamaguchi M. Surface localization of poly(methyl methacrylate) in a miscible blend with polycarbonate. 2015 *Polym. J.* 47:576-579
- 29. Sako T, Ito A, Yamaguchi M. Surface segregation during injection molding of polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blend. 2017 *J. Polym. Res.* 24:89/1-89/5
- 30. Yamaguchi M, Suzuki K, Miyata H. Structure and mechanical properties for binary blends of polypropylene and ethylene-1-hexene copolymer. 1999 J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 37:701-713

- Doan VA, Nobukawa S, Ohtsubo S, Tada T, Yamaguchi M. Crystallization behavior of polybutadiene containing silica particles. 2013 J. Appl. Polym. Sci. 128:1848-1853
- Watanabe R, Sako T, Korkiatithaweechai S, Yamaguchi M. Autonomic healing of thermoplastic elastomer composed of triblock copolymer. 2017 J. Mater. Sci. 52:1214-1220
- 33. Hikosaka M, Seto T. The Order of the molecular chains in isotactic polypropylene crystals. 1973 *Polym. J.* 5:111-127
- 34. Phulkerd P, Nakabayashi T, Iwasaki S, Yamaguchi M. Enhancement of drawdown force in polypropylene containing nucleating agent. 2019 J. Appl. Polym. Sci. 136: 47295/1-47295/8
- 35. Lotz B, Wittmann JC. The molecular origin of lamellar branching in the α (monoclinic) form of isotactic polypropylene. 1986 J. Polym. Sci. Part B. 24:1541-1558
- 36. Yamaguchi M, Fukui T, Okamoto K, Sasaki S, Uchiyama Y. Anomalous molecular orientation of isotactic polypropylene sheet containing *N*,*N*'-dicyclohexyl-2,6-naphthalenedicarboxamide. 2009 *Polymer* 50:1497-1504
- Turner-Jones A, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline forms of isotactic polypropylene. 1964 *Macromol. Chem. Phys.* 75:134-158
- Lotz B, Wittmann JC. Polyethylene–isotactic polypropylene epitaxy: Analysis of the diffraction patterns of oriented biphasic blends. 1987 J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 25:1079-1087
- Seemork J, Siriprumpoonthum M, Lee Y, Nobukawa S, Yamaguchi M. Effect of die geometry on drawdown force of polypropylene at capillary extrusion. 2015 Adv. Polym. Technol. 34:21477/1-21477/7
- 40. Wilchinsky ZW. Measurement of orientation in polypropylene film. 1960 *J. Appl. Phys.* 31:1969-1972
- 41. Tanaka M, Young RJ. Molecular orientation distributions in uniaxially oriented poly(L-lactic acid) films determined by polarized Raman spectroscopy. 2006 *Macromolecules* 39:3312-3321
- 42. Arvidson SA, Khan SA, Gorga RE. Mesomorphic-α-monoclinic phase transition in isotactic polypropylene: a study of processing effects on structure and mechanical properties. 2010 *Macromolecules* 43:2916-2924
- 43. Hu Y, Krejchi MT, Shah CD, Myers SL, Waymouth RM. Elastomeric polypropylenes from unbridged (2-Phenylindene)zirconocene catalysts: thermal characterization and mechanical properties. 1998 *Macromolecules* 31:6908-6916

- 44. Folkes MJ, Hardwick ST. The mechanical properties of glass/polypropylene multilayer laminates. 1990 *J. Mater. Sci.* 25:2598-2606
- 45. Yamaguchi M, Irie Y, Phulkerd P, Hagihara H, Hirayama S, Sasaki. Plywood-like structure of injection-moulded polypropylene. 2010 *Polymer* 51:5983-5989
- 46. Tenma M, Yamaguchi M. Structure and properties of injection-molded polypropylene with sorbitol-based clarifier. 2007 *Polym. Eng. Sci.* 47:1441-1446
- 47. Felekoglu B. Effects of loading conditions and specimen thickness on the flexural behavior of fiber-reinforced cementitious composites. 2014 *Civ. Eng.* 58:279-291
- Bucknall CB, Smith RR. Stress-whitening in high-impact polystyrenes. 1965 Polymer 6:437-446
- 49. Brown N, Ward IM. The influence of morphology and molecular weight on ductile-brittle transitions in linear polyethylene. 1983 *J. Mater. Sci.* 18:1405-1420
- 50. Chiu HT, Shiau YG, Chiu WM, Syau SS. Toughening isotactic polypropylene and propylene-ethylene block copolymer with styrene-ethylene butylene-styrene triblock copolymer. 1995 *J. Polym. Res.* 2:21-29
- 51. Liu Y, Kennard CHL, Truss RW, Calos NJ. Characterization of stress-whitening of tensile yielded isotactic polypropylene. 1997 *Polymer* 38:2797-2805
- 52. Yamaguchi M, Nitta K. Optical and acoustical investigation for plastic deformation of isotactic polypropylene/ethylene-1-hexene copolymer blends. 1999 *Polym. Eng. Sci.* 39:833-840
- 53. Hegde RR, Bhat GS, Spruiell JE, Benson R. Structure and properties of polypropylene-nanoclay composites. 2013 J. Polym. Res. 20:323-335
- 54. Van Krevelen DW, Te Nijenhuis K. Properties of polymers 4th edn. 2009 Elsevier, Amsterdam

# 第3章

# ヒンジ構造を利用した結晶性プラスチック材料の 可聴音発生

#### 3-1 緒言

第2章の緒言でも述べたように剛性の高い結晶性プラスチック材料は長尺形 状の製品に応用されることが多い。前章ではその代表としてポリプロピレンに 着目したが、本章では主としてポリオキシメチレンを対象とする。

ポリオキシメチレンは、第1 章で示したとおり代表的な結晶性プラスチック の一つであり、汎用エンジニアリングプラスチックに属する<sup>1)</sup>。引張強さや耐摩 耗性などの力学特性・低吸水/吸湿性・寸法安定性・耐薬品性に優れており <sup>2)</sup>、歯 車やねじ、軸受けといった機械部品だけでなく、自動車部品や日用品にも用いら れている。ポリオキシメチレンは、このように信頼性が求められる用途に利用さ れているが、力学特性の一つであるクリープ特性に問題があり、一定の曲げ荷重 を加えて放置すると時間の経過と共に変形が進行して最終的に破壊する。この 時、ポリオキシメチレンの破壊様式は降伏応力が臨界応力となる延性破壊とい われている<sup>3,4)</sup>。そこで、本章ではポリオキシメチレンを主な対象とし、射出成 形体を用いて曲げ変形下における破壊抑制を実現する新たな設計手法を"成形 体の構造"の視点から検討する。本検討においては、外力が負荷した際の力学特 性を向上させるという従来の考え方ではなく、過剰な外力が負荷した際の臨界 値を五感(視覚・聴覚・触覚・味覚・嗅覚)の一つである聴覚で使用者に認識さ せるという機能付与を狙う。つまり、使用者が外力の臨界値を把握できるため、 破壊に至る荷重を成形体に負荷させないという新たなアプローチである。具体 的には、射出成形体にヒンジ構造を導入し、その形状や材料物性が音響特性にお よぼす影響を調査する。成形体の構造によって音響特性を発現させ、曲げ変形下 における破壊抑制の実現という課題を解決する実用的な手法の確立を目指す。

#### 3-1-1 音の基礎

音とは"空気の圧力変化"であり、音圧レベルと周波数の二つの物理量でその 特性を表すことが出来る。空気は窒素や酸素などの質量を持つ気体分子で構成 されており、圧縮すると元の状態に戻ろうとするバネの性質を有する弾性体で ある。例えば、物体が膨張・収縮すると連動して周囲の空気も圧縮・膨張するた め、空気に圧力変化が生じる。この空気の圧力変化が連続的に外側の空気へと波 及していくことで音が伝わる。

音圧は"大気圧からの圧力の変化分"である。人の音圧の可聴範囲はおおよそ 2.0×10<sup>-5</sup> Pa から  $3.0×10^2$  Pa と言われ、非常に範囲が広い。音圧を音の物理量とし て表示することを考えた際、範囲が広すぎるだけでなく、直感的にも理解し難い。 そこで生まれたのが音圧レベル(SPL)であり、音の強弱を式(3-1)で表す<sup>5)</sup>。

$$SPL = 10 \times \log_{10}(p^2/p_0^2) \tag{3-1}$$

ここでpは測定された音圧値、 $p_0$ は基準可聴音圧値 ( $2.0 \times 10^{-5}$  Pa) である。式 (3-1) によって、七桁にわたる音圧レベルの値を  $0 \sim 140$  dB の数値で表現すること が可能となる。dB とは、電話を発明したアレキサンダー・グラハム・ベルにち なんだ"ベル (B)"に十分の一を示す"デシ (d)"がついた単位である。実感と して、20 dB は"木の葉の擦れあい"、60 dB は"大人の会話"、100 dB は"電車 が走るガード下"の音の大きさに相当する。一般的には 10 dB の差があれば"明 確に"区別できると言われる。 周波数は"一秒間に繰り返される圧縮・膨張の回数"で、振動数とも表現される。人が音として知覚できる周波数の範囲は20~20,000 Hz と言われる<sup>6</sup>。Fig. 3-1 に空気の圧縮・膨張に伴って生じる音圧レベルの時間変化を示す。図中の矢印は一回の振動に要する時間であり、これを周期と言う。周波数はこの周期の逆数で表される。例えば、音の周期が0.001 s の時、周波数は1,000 Hz となる。

人の聴覚は、音圧レベルが同じでも音の周波数が変化すると異なる"音の大き さ(ラウドネス)"として認識する。様々な周波数の音が感覚的に同じ大きさに 聞こえる音圧レベルを等高線として結んだ周波数特性を等ラウドネス曲線<sup>7)</sup> (Fig. 3-2)と呼ぶ。この時、一本の曲線が示す音の大きさの程度は、1 kHz にお ける音圧レベルを表し、その単位は phon である。例えば、40 phons は 1 kHz で の音圧レベル 40 dB の音の大きさを意味する。

このように音響特性に関しては、音圧レベルと周波数の二つの物理量で表現 できるが、これまでの研究事例では音圧レベルだけに特化して議論されている 報告も散見される<sup>8,9)</sup>。そこで、本研究においても音圧レベルのみを物理量とし て用い、音響特性を調査することとする。



Figure 3-1 Time variation of sound pressure levels.


Figure 3-2 Equal loudness curves: (dashed line) ISO 226-1987 Robinson-Dadson curve<sup>10</sup>, (dashed line with one point) ISO  $389-7^{11}$ , and (solid line) ISO  $226-2003^{12}$ .

## 3-1-2 飛び移り座屈

飛び移り座屈<sup>13-19</sup>とは、臨界変形点を超えた際に試験片の形状が突然変化す る現象である。ある安定状態(つり合い点)から、それと連続しない他の安定状 態へと動的に移行する。Fig. 3-3 に両端を固定し中央部のシェルが飛び移り座屈 する構造、すなわち William のトグルの一例を示す<sup>20)</sup>。ここでのシェルとは、 Fig. 3-3 に示す半球状の蓋を指す。例えば、ハエトリグサが飛び移り座屈する機 構も同じメカニズムである。以下に詳細を記述する。

状態iは直径 a のセルにおける準安定状態の凹形状のシェルである。状態iiのようにセルの内部にヘキサンなどの有機溶媒を加えると有機溶媒は素早く拡散し、 圧力が発生する。状態iiiではシェルの端から中央方向に圧縮ひずみが生じてシェ ルが不安定になり、臨界圧縮ひずみでシェルが状態ivのように飛び移り座屈する。 その後、状態vに示すようにシェルは凹形状とは異なる凸形状の安定状態となる。 次に飛び移り座屈する際のひずみ-時間曲線を Fig. 3-4 に示す<sup>20)</sup>。縦軸はセルの 横方向のひずみを意味する。Fig. 3-4 中に記載したローマ数字は Fig. 3-3 の各状 態と対応する。ヘキサンを加えることによる圧力で圧縮ひずみが生じ、t=0.3 s 付 近の状態iiで圧縮ひずみはピークを向かえる。臨界値を超えると凹形状のシェル が変形し、状態iiiのように圧縮ひずみが小さくなる。さらに圧縮ひずみが生じる ことによって、t=2 s 付近でシェルが凹形状から凸形状に飛び移り座屈する(状 態iv)。この時、圧縮ひずみは瞬間的に大きくなる。その後、シェルがエネルギ ー的に安定な凸形状に変形すると、圧縮ひずみはほぼ一定の値となる。このよう にセルの内部の圧力が高くなると圧縮ひずみが発生し、シェルが凹形状から凸 形状へと飛び移り座屈することで不連続に変化することが分かる。

この飛び移り座屈現象は我々の生活においても身近な力学現象である。例え ば、キーボードを押す際に疲れにくくする支持構造は飛び移り座屈によるもの である。つまり、キーに外力を負荷してひずみを発生させ Fig. 3-4 の状態iiに達 するとそれ以上の力を加えなくてもキーは大きく沈み込む。そのあとキーを押 さえている力を緩めて状態ivに至るとキーは元の位置に飛び移る。また、髪留ク リップにも飛び移り座屈を利用した製品がある。髪留クリップも状態iiから飛び 移り座屈した後に力を抜き、状態ivの安定状態に留まることで髪の毛を挟んでい る。さらに、飛び移り座屈はしばしば音の発生を伴うことが明らかになっている。 ガラス玩具のビードロはまさに飛び移り座屈によって音を発生させている具体 的な製品事例であり、その詳細なメカニズムは大変興味深い<sup>21,22)</sup>。

69



Figure 3-3 Snap-through buckling transition of a single shell from concave to convex geometry an example of William's toggle<sup>20)</sup>.



Figure 3-4 Strain growth curve showing snap-through buckling transition<sup>20</sup>.

### 3-1-3 結晶性プラスチック材料の音響特性

前述したように音の発生などによって破壊に至る臨界荷重を使用者に知らせ、 適切な荷重で成形体を使用させることは安全性の確保に繋がると考えられる。 飛び移り座屈によって可聴音を発生する事例としてビードロを挙げたが、その 他にも自然界では同様の現象が見られる<sup>23-27)</sup>。例えば、Pierce らは雄のセミが交 尾の際に音を発生する方法について調査している。セミは Tymbal(発音膜)と 呼ばれる円形の厚い板を腹部第一体節に左右に一対持っており、この発音膜に は数本のひだが存在する。筋肉を収縮させるとひだが伸び、音が発生する。筋肉 が緩むと再びひだが折れて元に戻り、この時も音が発生する。Pierce らは基本モ デルとしてリブ付きの試験片を用い、座屈と可聴音の発生の関係についての理 論を提案した<sup>23)</sup>。また Boyle らはチョウチョウウオの一種が発生する脈拍音のメ カニズムを調べた。筋電図を用いて六つの筋肉の活動を検査した結果、前部下垂 体筋の収縮に対応して前部浮袋が急速に内向きに座屈することで脈拍音が発生 することを明らかにしている<sup>27)</sup>。このように生体においては飛び移り座屈と可 聴音の発生に関する報告例があるものの、ポリオキシメチレンに限らずプラス チック材料を用いた可聴音の発生を研究した事例はなく、その詳細についての 理解は全く進んでいない。また、曲げ変形下における飛び移り座屈によって可聴 音を発生させる手法を確立することは生物模倣型のプラスチック材料となり、 学術的にも新規性が高いと考えられる。

そこで本章では、結晶性プラスチック材料として主にポリオキシメチレンを 用いたヒンジ部を有する長尺形状の射出成形体を試験片とし、曲げ変形下にお いて生じる飛び移り座屈時の音響特性を調べる。特に結晶性プラスチック材料 の弾性率と射出成形体のヒンジ高さの影響について詳細に検討する。

#### 3-2 実験

#### 3-2-1 試料

本章で用いた結晶性プラスチック材料は、高密度ポリエチレン(HDPE、東ソー製、Nipolon<sup>®</sup> Hard #1000)、アイソタクチックポリプロピレン(PP、プライム ポリマー製、Prime Polypro<sup>TM</sup> J106MG)、オキシエチレンを約2%共重合したコポ リマー型のポリオキシメチレン(POM、ポリプラスチックス製、Duracon<sup>®</sup> M270-44)の三種である。各社から開示されているそれぞれの材料のメルトフローレー ト(MFR)と密度を Tab. 3-1 に示す。

Table 3-1 Characteristics of polymers.

Polymer	MFR (g/10 min)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
HDPE	20 (190 °C, 2.16 kgf)	964 (ISO 17855-1)
PP	16 (230 °C, 2.16 kgf)	900 (ISO 1183)
POM	27 (190 °C, 2.16 kgf)	1410 (ISO 1183)

#### 3-2-2 試験片作製

(1) 成形

弾性率が可聴音の発生に及ぼす影響を調べるため、高密度ポリエチレン、ポリ プロピレンおよびポリオキシメチレンのペレットを用いて射出成形機(ファナ ック製、α-s100iA)でヒンジ部(長さ18mm、幅1.8mm、厚さ1.5mm)を有す る長尺形状の試験片(長さ63mm、幅9.6mm、厚さ2mm)を成形した。各試験 片のバレル温度、射出圧力、射出速度、金型温度、および冷却時間をTab. 3-2 に 示す。

Sample	Barrel temp. (°C)	Injection pressure (MPa)	Injection speed (mm/s)	Mold temp. (°C)	Cooling time (s)
HDPE	200	165	15	40	15
PP	210	165	15	40	15
POM <sub>-h</sub>	190	165	1.5	90	5

Table 3-2 Injection-molding conditions for the HDPE, PP, and POM-h specimens.

成形した試験片の外観を Fig. 3-5 に示す。図中の MD (Machine direction)、TD (Transverse direction) はそれぞれ樹脂の流れ方向および樹脂の流れと垂直方向 を表し、白色の矢印はゲート位置を意味する。ヒンジ部の詳細な形状を Fig. 3-6 に示す。ヒンジ部は成形体の主要構成部位とは異なる面上に配置するように設計し、平板面と約 7.6 °の角度をなす。また、傾斜したヒンジ部の頂点の正面及 び背面は R1.5 mm で面取りしており、ヒンジ部の最も薄い部分の厚みは 0.4 mm である。試験片のヒンジ高さは 1.22 mm とし、本論文におけるヒンジ高さとは Fig. 3-5 に示す試験片の側面視において、「成形体の主要構成部位の平板面の背面とこの面に対して約 7.6 °の角度をなすヒンジの背面までの距離」として定義 した。さらに、ヒンジ部を持たない試験片も作製した。この試験片はヒンジ部を 有する試験片のヒンジ部分を低速回転のマイクロカッター (Maruto 製、MC-201) を用いて 0 ℃ の条件でカットして作製した。ヒンジ部を持たない試験片の外観 を Fig. 3-7 に示す。



Figure 3-5 Pictures of a rectangular specimen with the hinge: (a) top view, (b) side view, and (c) end view with the gate position.



Figure 3-6 Shape and dimensions of the hinge part.



Figure 3-7 Pictures of a rectangular specimen without the hinge: (a) top view, (b) side view, and (c) end view with the gate position.

さらにヒンジ高さが可聴音の発生に及ぼす影響を調べるため、ポリオキシメ チレンを用いてヒンジ高さが異なる長尺形状の試験片も作製した。各試験片を 成形した際のバレル温度、射出圧力、射出速度、金型温度、および冷却時間を Tab. 3-3、ヒンジ高さを Tab. 3-4 に示す。結晶化を促進させるため、成形後の全 ての試験片を 23 ℃、50 %の条件の恒温槽(ヤマト科学製、IS400)で 72 時間 保管した後、各試験を実施した。

Sample	Barrel temp. (°C)	Injection pressure (MPa)	Injection speed (mm/s)	Mold temp. (°C)	Cooling time (s)
POM <sub>-h</sub>	190	165	1.5	90	5
POM <sub>-m</sub>	190	165	2.0	90	5
POM-1	190	165	2.0	90	15

Table 3-3 Injection-molding conditions for the  $POM_{-h}$ ,  $POM_{-m}$ , and  $POM_{-l}$  specimens.

Table 3-4 Hinge height of the POM-h, POM-m, and POM-1 specimens.

Sample	Hinge height (mm)		
POM <sub>-h</sub>	1.22		
POM.m	1.10		
POM <sub>-1</sub>	1.00		

#### 3-2-3 測定

(1) 動的粘弹性測定

射出成形によって作製した厚み2 mmの HDPE、PP および POM<sub>-h</sub>の試験片を 幅 2.3 mm、長さ 15 mm のサイズに切り出し、強制振動型固体粘弾性測定装置

(UBM 製、Rheogel-E4000)を用いて、引張貯蔵弾性率(E')と損失弾性率(E'') の周波数依存性を調べた。周波数範囲は 0.1 から 999 Hz、温度は 25 ℃ の条件で 射出成形の流動方向(MD)と平行に振動ひずみを与えた。

(2) 示差走查熱量測定

試験片の結晶化度を調べるため、示差走査熱量測定装置 (DSC、PerkinElmer 製、 DSC8500)を用いて、窒素雰囲気下で厚み 2 mm の HDPE、PP、POM<sub>-h</sub>、POM<sub>-m</sub> および POM<sub>-1</sub>の熱特性を評価した。各試験片から切削した約 10 mg のペレット をアルミニウム製のパンに挿填し、20 ℃ から 200 ℃ まで 10 ℃/min の条件で昇 温した。

(3) X 線回折測定

射出成形によって作製した POM<sub>-h</sub>、POM<sub>-m</sub> および POM<sub>-l</sub> の各試験片を用いて 二次元広角 X 線回折 (2D-WAXD) パターンを測定した。測定器はイメージング プレートを備えた X 線回折 (XRD) 装置 (Rigaku 製、SmartLab)を用いた。試 験片のヒンジ部を 45 kV および 200 mA の条件下、グラファイト単色化 CuKα 放 射線ビームに 900 秒間曝露した。さらに方位角の積分値を求め、回折強度の 20 プロファイルを得た。

78

(4) 曲げ試験

曲げ試験のアタッチメントを付けた一軸の引張試験機 (Shimadzu 製、AGS-X)を用いて、温度 23℃、湿度 50%の条件で曲げ試験を行った。Fig. 3-8 に示す ように試験片の片端を固定し、反対側の端から 10 mm の部分に荷重を負荷した。 クロスヘッドスピードは 50 mm/min の速度で全ての試験を実施した。

試験片に貯蔵される力学的エネルギーE<sub>s</sub>は、式(3-2)を用いて曲げ試験の荷 重-変位曲線の面積から算出した<sup>28)</sup>。

$$E_{s} = \int_{0}^{\delta} F(\delta) \,\mathrm{d}\delta \tag{3-2}$$

Fは荷重、δは変位である。 さらに、式(3-3)を用いて放出される力学的エネルギーE,を算出した。

$$E_r = E_s (\text{with hinge}) - E_s (\text{without hinge})$$
(3-3)

### (5) 音圧測定

音圧測定機(RION 製、NL-20)を用いて、飛び移り座屈によって生じる音圧 レベルを測定した。Fig. 3-8 に示すように音圧測定機を試験片の端から 15 mm の 位置に設置し、曲げ試験時に観測された音圧レベルの最大値をデータとした。全 ての測定を 10 回行い、平均値と標準偏差を求めた。



Figure 3-8 Schematic illustration of the bending test with the sound pressure measurement.

#### 3-3 結果と考察

### 3-3-1 動的粘弹性

曲げ試験を実施する前に、各材料の動力学特性を評価した。Fig. 3-9 に射出成 形した試験片から切り出した HDPE、PP および POM<sub>-h</sub> の長尺形状試験片の引張 弾性率を示す。25 °C における引張貯蔵弾性率 (E') と損失弾性率 (E'') の値は、 周波数によってほとんど影響を受けなかった。また、全ての試験片において、E' の値は E''よりも十分に高い値であった。これは、粘性が力学特性に及ぼす寄与 は小さいことを意味する。ヒンジ部が飛び移り座屈する際に必要な時間を高速 度カメラで測定した結果は約 0.0017 秒であったため、100 Hz (628 s<sup>-1</sup>) における 各試験片の E'を確認した。HDPE の E'は 1.10 GPa、PP は 1.56 GPa、POM<sub>-h</sub> は 1.70 GPa であった。



Figure 3-9 Frequency dependence of (closed symbols) tensile storage modulus E' and (open symbols) loss modulus E'' at 25 °C for the injection-molded specimens: (orange) HDPE, (blue) PP, and (green) POM<sub>-h</sub>.

#### 3-3-2 熱特性

射出成形で作製した厚み 2 mm の HDPE、PP、POM<sub>h</sub>、POM<sub>m</sub>および POM<sub>1</sub>を 昇温し、融解吸熱時の挙動を調べた。サンプルはスキン-コア層が共に含まれる ように射出成形した試験片から切り出した。Fig. 3-10 に HDPE と PP の昇温曲 線、Fig. 3-11 に POM<sub>h</sub>、POM<sub>m</sub>および POM<sub>1</sub>の昇温曲線、Tab. 3-5 に昇温曲線か ら求めた融解熱と結晶化度を示す。HDPE は 130 °C 付近、PP は 160 °C 付近に結 晶の融解に伴う吸熱ピークが確認された。それぞれの融解熱量は HDPE が 181.7 J/g、PP が 79.8 J/g であり、HDPE の完全結晶の融解熱量を 290 J/g<sup>29)</sup>、PP の完全 結晶の融解熱量を 209 J/g<sup>30)</sup> とすると、HDPE の結晶化度は 62.7 %、PP は 38.2 % であった。ヒンジ高さが異なる POM の全てのサンプルは 160 °C 付近に結晶の 融解に伴う吸熱ピークが確認できる。それぞれの融解熱量は POM<sub>h</sub>が 135.2 J/g、 POM<sub>m</sub>が 118.5 J/g、POM<sub>1</sub>が 124.2 J/g であった。POM の完全結晶の融解熱量を 186 J/g<sup>31)</sup> とすると、結晶化度は POM<sub>h</sub>が 72.7 %、POM<sub>m</sub>が 63.7 %、POM<sub>1</sub>が 66.8 % であり、POM のサンプル間に大きな差はなかった。これまでに POM の結 晶化度は 70-80 %<sup>32-34)</sup>と報告されており、本結果と概ね一致した。



Figure 3-10 DSC heating curves at 10 °C/min for (a) HDPE and (b) PP.



Figure 3-11 DSC heating curves at 10 °C/min for (green) POM<sub>-h</sub>, (red) POM<sub>-m</sub>, and (black) POM<sub>-l</sub>.

Sample	$\Delta H_f({\rm J/g})$	$\chi_c(\%)$
HDPE	181.7	62.7
PP	79.8	38.2
POM <sub>-h</sub>	135.2	72.7
POM <sub>-m</sub>	118.5	63.7
POM_I	124.2	66.8

Table 3-5 Heat of fusion and crystallinity of various specimens.

#### 3-3-3 X 線回折

Fig. 3-12 に射出成形で作製した POM<sub>-h</sub>、POM<sub>-m</sub> および POM<sub>-1</sub>のヒンジ部の二 次元広角 X 線回折(2D-WAXD)画像を示す。X 線は試験片の MD-TD 面に垂直 に照射した。なお、X 線は厚さ 0.4~1.5 mm のヒンジ部全体を通過したため、各 回折ピークが広がっている。POM の主な結晶形態は三方晶と斜方晶であり、三 方晶は熱力学的に最も安定である。準安定な斜方晶は Mortillario<sup>35)</sup>らや Iguchi<sup>36)</sup> らによって調製されており、加熱や外力の負荷による変形などで安定な三方晶 へ固相転移を起こすことが知られている。

POM<sub>-h</sub>、POM<sub>-m</sub>および POM<sub>-l</sub>の全ての試験片において、明瞭な回折リングが検 出され、そのピーク位置から後述するように三方晶が選択的に生成しているこ とが分かる<sup>37)</sup>。Fig. 3-12 に矢印で示した赤道上の二つの強いスポットは三方晶 の(100) 面、その周囲の四つのスポットは(105) 面に起因する。このことから ポリオキシメチレン鎖は主に MD 方向、すなわち流動方向に配向しているとい える。



Figure 3-12 2D-WAXD images of the injection-molded specimens, (top) POM<sub>-h</sub>, (middle) POM<sub>-m</sub>, and (bottom) POM<sub>-l</sub>.

Fig. 3-13 に射出成形で作製した三種の POM 試験片の2θプロファイルを示す。 2θ = 22.7°、34.6° に二つのシャープなピークが観測された。これらのピークはそ れぞれ POM の三方晶の (100) および (105) 面に起因するピークであり、アモ ルファスによるブロードなハローから識別できる。また、これまでの報告例 <sup>32,34,38</sup>と一致することから、本試験片では三方晶が選択的に生成しているといえ る。

さらに、Fig. 3-13 から結晶化度を算出した。X 線の干渉性散乱の強度は結晶部 分、非晶部分にかかわらず一定であることから、結晶部分による散乱(シャープ なピーク)と非晶部分による散乱(ブロードなハロー)に多重ピーク分離し、そ れぞれの積分強度を式(3-4)に代入して結晶化度χwを算出した。

$$\chi_{w} = \frac{\sum_{i} I_{Ac_{i}}}{\sum_{i} I_{Ac_{i}} + I_{Aa}}$$
(3-4)

*I<sub>Aci</sub>*は結晶部分の積分強度、*I<sub>Aa</sub>*は非晶部分の積分強度を示す。その結果、POM<sub>-h</sub>の結晶化度は 52.0 %、POM<sub>-m</sub>は 53.0 %、POM<sub>-1</sub>は 53.8 %であり、DSC での測定 値と同様に試験片間に大きな差はなかった。



Figure 3-13  $2\theta$  profiles for the POM injection-molded specimens.

Fig. 3-14 に 2D-WAXD 画像から得た(100) 面の方位角分布を示す。全ての 試験片は 90° と 270°の赤道上に強いピーク強度を示しており、分子鎖が MD 方 向に配向していることが分かる。配向度 A を式(3-5) により求めた。

$$A = \frac{360 - \Sigma W_i}{360} \times 100 \tag{3-5}$$

上式における  $W_i$ は強度測定から得たピークの半値幅を示す。さらに結晶領域の a 軸(ラメラの幅方向)の配向関数  $f_a$ は式(3-6)によって定義される <sup>39,40)</sup>。

$$f_a = \frac{3 < \cos^2 \varphi > -1}{2}$$
(3-6)

 $\varphi$ はa軸と流動の直角方向(TD)のなす角度であり、<>はその平均値を示す。 さらに< $\cos^2 \varphi$ >は式(3-7)から算出できる。

$$<\cos^{2}\phi> = \frac{\int_{0}^{\pi/2} I(\phi) \sin\phi \cos^{2}\phi d\phi}{\int_{0}^{\pi/2} I(\phi) \sin\phi d\phi}$$
(3-7)

*I*(*φ*)は(hkl)面の相対強度の方位角(*φ*)分布を示す。TD 方向とND 方向への
 結晶成長が等価、すなわち*f<sub>a</sub>=f<sub>b</sub>*と仮定するとc軸(分子軸)の配向関数*f<sub>c</sub>*は式(3-8)から算出できる。

$$2f_a + f_c = 0 (3-8)$$

 $f_c$ の値は-0.5(試験片と結晶の軸が垂直に配向)から1(試験片と結晶の軸が並行に配向)の範囲となる。fの値が0の時は完全なランダム配向を意味する。 Fig. 3-14に示すとおり、POM<sub>-m</sub>のA値およびF値は POM<sub>-h</sub>の POM<sub>-l</sub>と比較してやや高い傾向であった。



Figure 3-14 Azimuthal distributions of (100) in 2D-WAXD images for the POM injection-molded specimens.

#### 3-3-4 曲げ強度および音響特性

Fig. 3-15 に HDPE、PP および POM<sub>-h</sub>試験片の曲げ試験から得た荷重-変位曲線 を示す。実線はヒンジ部を持つ試験片、破線はヒンジ部を持たない試験片の結果 を表す。Fig. 3-15 に示す通り、変位が大きくなるにしたがって荷重も増加した。 そして、荷重は降伏点の前で最終的にはほぼ一定の値となった。これは、結晶性 プラスチックにおいて頻繁に観測される現象である<sup>41-43</sup>。いずれの変位におい ても荷重は POM<sub>-h</sub>、PP、HDPE の順に高かった。そして、この序列は *E*'の順と 一致した。

HDPEでは約14 mm、PP は約12 mm、POM<sub>-h</sub>は約11 mm の変位において、荷 重が瞬間的に低下した。これはヒンジ部がこの変位において反転し、飛び移り座 屈したことを意味しており、同様の現象がこれまでに報告されている<sup>44,45)</sup>。飛び 移り座屈による荷重の低下量は、POM<sub>-h</sub>、PP、HDPEの順に大きく、高い E'の試 験片ほど小さな変位で大きな力学的エネルギーを放出したことがわかる。飛び 移り座屈した後の荷重の値は、Fig. 3-15 に点線で示す通りヒンジ部を持たない 試験片とほぼ同程度であった。これは、飛び移り座屈した後はヒンジ部が荷重に 影響を及ぼしていないことを示唆している。

これらの結果は本曲げ試験で飛び移り座屈を生じる適切な変形が起こったこ とを示すものであり、その時の変位および飛び移り座屈で放出されるエネルギ ーは材料の弾性率と密接に対応する。

89



Figure 3-15 Load–displacement curves at the bending tests: the specimens with the hinge part are indicated by solid lines and those without the hinge part are indicated by dotted lines.

Fig. 3-16 に荷重-変位曲線から算出した力学的エネルギー $E_r$ を示す。放出され た力学的エネルギー $E_r$ は試験片のE'が高くになるにしたがって増加し、その値 は HDPE が  $6.6 \times 10^{-3}$  N·m、PP が  $13.3 \times 10^{-3}$  N·m、POM<sub>-h</sub>が  $15.8 \times 10^{-3}$  N·m であ った。すなわち、最も高いE'であった POM<sub>-h</sub>が飛び移り座屈によって一番大き な力学的エネルギー $E_r$ を放出したことを意味する。

HDPE、PP、POM<sub>h</sub>試験片が曲げ試験時に飛び移り座屈した際の音圧レベル を Fig. 3-17 に示す。PP と POM<sub>h</sub>の試験片は 60-70 dB 程度の可聴音を観測し、 その標準偏差はいずれも 0.8 と高い再現性を示した。これは、"大人の会話"に 相当する音圧レベルであり、臨界荷重を認識するには十分な値である。一方 で、HDPE の試験片の音圧レベルは検出限界の値である 30 dB よりも低い値で あった。音圧レベルの大きさは試験片の E'の序列に一致しており、POM<sub>h</sub>、 PP、HDPE の順に高かった。この結果は E'が音圧レベルの大きさに影響を及ぼ していることを示す。一方で、HDPEの結晶化度はPPよりも高かったが、音 Eレベルの結果との相関は確認されなかった。すなわち、結晶化度は音圧レベ ルに直接的には関係しないことが示唆される。



Figure 3-16 Released energy  $E_r$  levels of the HDPE, PP, and POM<sub>-h</sub> specimens.



Figure 3-17 Sound pressure levels of the HDPE, PP, and POM<sub>-h</sub> specimens.

次に、ヒンジ高さが異なる POM<sub>-1</sub>、POM<sub>-m</sub>、POM<sub>-h</sub>を用いて、ヒンジ高さが 荷重-変位曲線と音圧レベルに及ぼす影響を検討した。Fig. 3-18 にヒンジ部を持 つ各試験片とヒンジ部を持たない各試験片の荷重-変位曲線を示す。実線はヒン ジ部を持つ試験片、破線はヒンジ部を持たない試験片の結果である。Fig. 3-15 と同様に変位が大きくなるにしたがってヒンジ部を持つ試験片の荷重は単調に 増加し、その後 POM<sub>-1</sub>は約 8 mm、POM<sub>-m</sub>は約 9 mm、POM<sub>-h</sub>は約 11 mm の変位 において荷重が急激に低下した。ヒンジ高さが高い POM<sub>-h</sub>はより大きな変位で 飛び移り座屈している。すなわち、変位や荷重の臨界値はヒンジ高さが高くな るにしたがって増加した。さらに、飛び移り座屈する前の荷重-変位曲線はわず かながらにヒンジ高さの影響を受ける。つまり、同じ変位における荷重の大き さは POM<sub>-h</sub>、POM<sub>-m</sub>、POM<sub>-1</sub>の序列であった。このことは、ヒンジ高さが高く なるにしたがってヒンジ部を変形させるために必要な荷重が増加することを示 している。



Figure 3-18 Load–displacement curves at the bending tests: the dotted line denotes the curve of the POM specimen without the hinge part, and the solid lines denote the curves of the specimens with the hinge part: (black) POM<sub>-1</sub>, (red) POM<sub>-m</sub>, and (green) POM<sub>-h</sub>.

Fig. 3-19 に POM<sub>-1</sub>、POM<sub>-h</sub> を用いた曲げ試験の荷重-変位曲線から算出 した力学的エネルギーE<sub>r</sub>を示す。ヒンジ高さが 1.22 mm の POM<sub>-h</sub> について、放 出した力学的エネルギーE<sub>r</sub>は 15.8 × 10<sup>-3</sup> N·m であり、ヒンジ高さが 1.00 mm の POM<sub>-1</sub>の値 (5.0 × 10<sup>-3</sup> N·m) と比較して 3 倍以上高い結果であった。すなわち、 ヒンジ高さによって放出された力学的エネルギーE<sub>r</sub> は決定づけられる。準安定 状態におけるエネルギーレベルが高いため、POM<sub>-h</sub>は飛び移り座屈で第二の安定 状態になった際に大きな力学的エネルギーE<sub>r</sub> を放出する<sup>46,47)</sup>。言い換えると、 弾性率だけではなくヒンジ高さも、準安定状態のエネルギーレベルや第二の安

POM-1、POM-m、POM-h が曲げ試験時に飛び移り座屈した際のそれぞれの音圧 レベルを Fig. 3-20 に示す。POM-h と POM-m は 60 dB 程度の可聴音を発生した。 また、各試験片の標準偏差は 0.8 および 1.2 であることから高い再現性も確認し た。一方で、ヒンジ高さが 1.00 mm である POM-1の音圧レベルは 30 dB より低 く、Fig. 3-17 に示した HDPE と同じ結果であった。POM-1が放出した力学的エネ ルギーEr は HDPE と同程度、すなわち 5.0 × 10<sup>-3</sup> N·m であったためと考えられ る。また、音圧レベルの大きさは放出された力学的エネルギーが大きくなるにし たがって増加することも明らかになった。この結果から、音圧レベルは飛び移り 座屈時に放出される力学的エネルギーに影響を受けることがわかる。

しかしながら、材質が異なる場合は、放出した力学的エネルギーErだけで音 Eレベルを完全に予測することはできない。Fig. 3-16 に示す PP の放出した力 学的エネルギーEr は Fig. 3-19 に示す POM<sub>m</sub>の値よりも高かったが、いずれの 試験片の音圧レベルは同程度の結果であった。本結果の詳細は明らかになって いないが、弾性的性質と粘性的性質の双方が影響している可能性がある。弾性 的性質は生成される可聴音の周波数に影響を及ぼすと考えられるが、前述した ように本研究では周波数を考慮していない。さらに、損失正接で表すことがで きる粘性的性質による力学的エネルギーの散逸も厳密には音圧レベルに影響を 及ぼすと考えられる。



Figure 3-19 Released energy  $E_r$  levels of the POM<sub>-1</sub>, POM<sub>-m</sub>, and POM<sub>-h</sub> specimens.



Figure 3-20 Sound pressure levels of the POM<sub>-1</sub>, POM<sub>-m</sub>, and POM<sub>-h</sub> specimens.

#### 3-4 まとめ

第3章では、射出成形によって作製したヒンジ部を有する長尺形状の高密度 ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリオキシメチレン試験片を用いて、曲 げ変形下での飛び移り座屈によって生じる音響特性を調べた。その結果、弾性 率は音圧レベルの大きさに重要な役割を果たすことが明らかとなった。すなわ ち、ポリオキシメチレンのような弾性率が高い粘弾性固体は、音響特性を付与 する際に適した材料といえる。さらに、飛び移り座屈を生じる臨界荷重/変位は ヒンジ高さが高くなるにしたがって増加する。音圧レベルは飛び移り座屈時に 放出する力学的エネルギーによって決定されるため、ヒンジ高さが高いと大き な可聴音を発生する。すなわち、成形体にヒンジ部を導入して、その弾性率や ヒンジ高さを調整することによって音圧レベルを制御できる。この現象を活用 すれば、使用者に負荷可能な臨界荷重を知らせることが可能となり、成形体へ の過剰な荷重負荷による破壊を回避して使用者の安全性を確保することができ る。本技術は、長尺形状の様々なプラスチック製品に安全性を付与する一手法 として非常に有用と考える。

# 第3章 参考文献

- 1. Samon JM, Schult JM, Hsiao BS, Khot S, Johnson HR. Structure development during the melt spinning of poly(oxymethylene) fiber. 2001 *Polymer* 42:1547–1559
- 2. Luftl S, Archodoulaki VM, Glantschnig M, Seidler S. Influence of coloration on initial material properties and on thermooxidative ageing of a polyoxymethylene copolymer. 2007 *J. Mater. Sci.* 42:1351-1359
- 3. Wu S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends. 1990 *Polym. Eng. Sci.* 30:753-761
- 4. 成澤郁夫. 高分子の変形機構と破壊理論. 1993 高分子 42:384-388
- 5. Speaks CE. Introduction of sound: acoustics for the hearing and speech sciences 3rd edn 1992 Chapman & Hall, London
- 6. 古野 良樹, 久津輪 敏郎, 小堀 研一. New data form with DAI format and its simulation. 1994 第49回全国大会講演論文集 453-454
- 3. 鈴木陽一,竹島久志. 最小可聴値と等ラウドネス曲線をめぐる最近の話題.
  2002 日本音響学会誌 58:130-137
- 8. 望月威夫, 尾身拓哉, 野田飛鳥, 奥崎秀典. フレキシブル透明圧電素子の作製 とフィルムスピーカーへの応用. 2017 高分子論文集 74:298-303
- 飯高玄, 冨田聡, 萩野智雄, 関道子, 苅安誠. パーキンソン病患者での発話課題での単調子 (monopitch) に対する体系的訓練LSVT<sup>®</sup>LOUDの効果. 2018 音声言語医学 59:327-333
- 10. Robinson DW, Dadson RS. A redetermination of the equal-loudness relations for pure tones. 1956 *Br. J. Appl. Phys.* 7:166
- 11. Acoustics Normal equal-loudness-level contours. 1996 ISO 389
- 12. Acoustics Normal equal-loudness-level contours. 2003 ISO 226
- Timoshenko S. Buckling of flat curved bars and slightly curved plates. 1935 J. Appl. Mech. 2:A17
- 14. Hutchinson JW. Plastic buckling. 1974 Adv. Appl. Mech. 14:67-144
- 15. Haftka RT, Mallett RH, Nachbar W. Adaption of Koiter's method to finite element analysis of snap-through buckling behavior. 1971 *Int. J. Solids Struct.* 7:1427-1445
- 16. Head D. Modeling the elastic deformation of polymer crusts formed by sessile droplet evaporation. 2006 *Phys. Rev. E* 74:021601
- Chen X, Meguid SA. On the parameters which govern the symmetric snap-through buckling behavior of an initially curved microbeam. 2015 *Int. J. Solids Struct.* 66: 77-87
- 18. Tripathi SM, Swain D, Muthukumar R, Anup S. Investigation on snap-through buckling behavior of dished shells under uniform external pressure. 2020 *J. Appl.*

Mech. 87:121001-121011

- 19. 菊池昇. 幾何学的非線型とFEM 特集有限要素法. 1975 数理科学編 144:18-26
- 20. Holmes DP, Crosby AJ. Snapping surfaces. 2007 Adv. Mater. 19:3589-3593
- 21. 笠原加奈子, 寺内文雄, 上田エジウソン. 素材による音の違いを活かした玩具の提案. 2014 日本デザイン学会研究発表大会概要集 61:288
- 22. 桑原 逸美. おもちゃ学試論-乳幼児保育におけるおもちゃの可能性. 2011千 葉敬愛短期大学紀要 33:11-24
- 23. Pierce AD, Hughes DR, Edoh K, Katz RA, Koch RM. Buckling as a source of sound, with application to the modeling of cicada sound generation. 2013 J. Acoust. Soc. America 19:010010/1-010010/10
- 24. Pringle JWS. A physiological analysis of cicada song. 1954 J. Exp. Biol. 31:525-560
- 25. Edoh K. Modeling cicada sound production and propagation. 2014 J. Biol. Systems 22:617-630
- 26. Fine ML, Malloy KL, King CB, Mitchell SL, Cameron TM. Movement and sound generation by the toadfish swimbladder. 2001 *J. Comp. Physiol. A* 187:371-379
- Boyle KS, Tricas TC. Pulse sound generation, anterior swim bladder buckling and associated muscle activity in the pyramid butterflyfish, *Hemitaurichthys polylepis*. 2010 J. Exp. Biol. 213:3881-3893
- 28. Goto K, Watanabe I, Ohmura T. Inverse estimation approach for elastoplastic properties using the load-displacement curve and pile-up topography of a single Berkovich indentation. 2020 *Mater. Des.* 194:108925/1-108925/8
- 29. Minick J, Moet A, Baer E. Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories. 1995 *Polymer* 36:1923-1932
- 30. Hu Y, Krejchi MT, Shah CD, Myers SL, Waymouth RM. Elastomeric polypropylenes from unbridged (2-Phenylindene)zirconocene catalysts: thermal characterization and mechanical properties. 1998 *Macromolecules* 31:6908-6916
- Siengchin S, Psarras GC, Karger-Kocsis J. POM/PU/carbon nanofiber composites produced by watermediated melt compounding: structure, thermo-mechanical and dielectrical properties. 2010 J. Appl. Polym. Sci. 117:1804-1812
- 32. Czarnecka-Komorowska D, Sterzynski T. Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane on the melting, structure, and mechanical behavior of polyoxymethylene. 2018 *Polymers* 10:203/1-203/12
- 33. Aoki Y, Nobuta Y, Chiba A, Kaneko M. Study of glass transition and partial melting in melt-crystallized poly(oxymethylene) by X-ray small-angle scattering. 1971 *Polym. J.* 2:502-508

- 34. Jiang Z, Chen Y, Liu Z. The morphology, crystallization and conductive performance of a polyoxymethylene/carbon nanotube nanocomposite prepared under microinjection molding conditions. 2014 *J. Polym. Res.* 21:451/1-451/15
- 35. Mortillario L, Galliazzo G, Bessi S, Water-formaldehyde system. Separation of aldehyde from metastable solutions in the presence of solid polymer: synthesis of poly(oxymethylene) having a new crystal habit. 1964 *Chim. Ind.* (Milan) 46:139-143
- 36. Iguchi M. Generation of orthorhombic polyoxymethylene in a cationic polymerization system of trioxane. 1983 *Polymer* 24:915-920
- 37. Tashiro H, Yamamoto H, Sugimoto K. Study of phase transition and ultimate mechanical properties of orthorhombic polyoxymethylene based on the refined crystal structure. 2018 *Polymer* 153:474-484
- 38. Everaert V, Groeninckxa G, Koch MHJ, Reynaers H. Influence of fractionated crystallization on the semicrystalline structure of (POM/(PS/PPE)) blends. Static and time-resolved SAXS, WAXD and DSC studies. 2003 *Polymer* 44:3491-3508
- Komatsu K, Enoki S, Aoshima A. The effects of pressure on drawing polyoxymethylene: 2. Drawn fibre properties and structure. 1991 *Polymer* 32:1988-1993
- 40. Mohanraj J, Bonner MJ, Barton DC, Ward IM. Physical and mechanical characterization of oriented polyoxymethylene produced by die-drawing and hydrostatic extrusion. 2006 *Polymer* 47:5897-5908
- 41. Tsugawa N, Ito A, Yamaguchi M. Effect of lithium salt addition on the structure and optical properties of PMMA/PVB blends. 2018 *Polymer* 146:242-248
- 42. Hachisuka R, Kobayashi T, Yamaguchi M. Improvement of mechanical toughness of polypropylene by laminating with elastomer. 2019 *J. Polym. Res.* 26:246-252
- 43. Nishikawa R, Aridome N, Ojima N, Yamaguchi M. Structure and properties of fiber-reinforced polypropylene prepared by direct incorporation of aqueous solution of poly(vinyl alcohol). 2020 *Polymer* 199:122566/1-122566/10
- 44. Zhao J, Jia J, He X, Wang H. Post-buckling and snap-through behavior of inclined slender beams. 2008 *J. Appl. Mech.* 75:041020/1-041020/7
- 45. Chen D, Yoon J, Chandra D, Crosby AJ, Hayward RC. Stimuli-responsive buckling mechanics of polymer films. 2014 J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 52: 1441-1461
- 46. Forterre Y, Skotheim JM, Dumais J, Mahadevan L. How the venus flytrap snaps. 2005 *Nature* 433:421-425

47. Chen D, Jin L, Suo Z, Hayward RC. Controlled formation and disappearance of creases. 2014 *Mater. Horiz.* 1:207-213

# 第4章

# 総括

結晶性プラスチック材料は、私たちの生活にとても身近な存在である日用品 や家電製品をはじめ、輸送分野や建築分野まで日常の幅広い分野で利用されて いる。本論文では、代表的な結晶性プラスチック材料として主にポリプロピレ ンとポリオキシメチレンに着目し、曲げ変形下における破壊抑制を実現する新 たな設計手法を提案した。特に成形体の物性を損なわずに力学特性を改質する ことが可能な"成形体の構造"の視点から詳細に検討し、以下に示す新しい材 料設計の知見を得た。

### 1. 積層構造を利用した結晶性プラスチック材料の破壊靭性向上(第2章)

第2章ではポリプロピレンを対象として射出成形体の曲げ変形下における破 壊靭性について検討した。分子量の異なる二種のアイソタクチックポリプロピ レンを用いて射出成形によって長さ100mm、幅5mm、厚み1、2および3mm の長尺形状の試験片を作製し、三点曲げ試験による曲げ変形を試験片に負荷し た。試験後に試験片の表面をマイクロスコープで観察した結果、厚みが3mm の試験片にはボイドの生成を意味する応力白化が発生したが、厚みが1および 2mmの試験片には応力白化が生じなかった。

更に長さ100mm、幅5mm、厚み2mmのポリプロピレン試験片に長さ100mm、幅5mm、厚み4mmの熱可塑性エラストマーを二色成形した合計厚み6mmのラミネート試験片を作製し、30mmの変位を負荷して5分保持する条件で三点曲げ試験を行った。試験後の試験片表面をマイクロスコープで観察した

ところ、長さ100mm、幅5mm、厚み2mmのポリプロピレン試験片には応力 白化が発生したが、ラミネート試験片には応力白化が生じなかった。

以上の結果から、試験片の厚さや熱可塑性エラストマーとの二色成形といっ た"成形体の構造制御"によって、曲げ変形下におけるポリプロピレン成形体 の応力白化を抑制することができた。本手法は成形体に過剰な外力が負荷して もその破壊を防ぐことが可能であり、安全性を必要とする様々なプラスチック 製品に応用できる。

### 2. ヒンジ構造を利用した結晶性プラスチック材料の可聴音発生(第3章)

第3章ではポリオキシメチレンを主な対象とし、射出成形体の曲げ変形下に おける音響特性を調査した。結晶性プラスチック材料として、ポリオキシメチ レンに加えて高密度ポリエチレンとポリプロピレンを用い、射出成形によって ヒンジ部を有する長さ63mm、幅10mm、厚み2mmの試験片を作製した。音 圧計を設置して試験片の片端を固定した状態で曲げ試験を行い、ヒンジ部が飛 び移り座屈した時の音圧レベルを測定した。その結果、高密度ポリエチレンは 検出限界の30dB未満であったが、ポリプロピレン及びポリオキシメチレン は、いずれも可聴音を発生することが明らかとなった。その中でも弾性率が最 も高いポリオキシメチレンの発生する可聴音は70dBと一番高かった。

更にポリオキシメチレンを用いてヒンジ高さの異なる三種の試験片を射出成 型によって作製した。上記と同様の曲げ試験を実施し、ヒンジ部が飛び移り座 屈した時の音圧レベルを測定した結果、ヒンジ高さが 1.00 mm の試験片は検出 限界の 30 dB 未満だったが、ヒンジ高さが 1.10 mm の試験片は 59 dB、ヒンジ 高さが 1.22 mm の試験片は 70 dB の可聴音を発生することが分かった。 以上の結果から、ポリオキシメチレンのような弾性率が高い結晶性プラスチ ック材料を用いてヒンジ構造やヒンジ高さといった"成形体の構造制御"によ って、曲げ変形下における飛び移り座屈現象を利用して可聴音を発生させられ ることを見出した。本手法は成形体に負荷できる外力の臨界値を使用者に五感 の一つである聴覚で認識させられるというこれまでになかった特徴を有する。 様々なプラスチック製品に適用可能であり、新たな破壊抑制の手法としての応 用が期待できる。

#### 今後の展望

結晶性プラスチック材料の力学特性向上については、これまでポリマーブレ ンドを中心として、主に曲げ弾性率や曲げ強度に関して精力的に検討、議論され てきた。また、近年では非相溶性ポリマーブレンドに第三成分として副資材を添 加し、相互作用パラメータの温度依存性を利用してこの第三成分を偏在、局在化 させる新たな手法も研究されている。本研究はこれら"マテリアルの構造"とは 異なる"成形体の構造"からのアプローチであり、また力学特性に関しても曲げ 弾性率等に留まらず破壊靭性や音響特性の改質手法である。よって、学術的に有 用なだけではなく工業的にも価値があると考える。

積層構造を利用した結晶性プラスチック材料の破壊靭性向上に関しては、射 出成形体の厚みや熱可塑性エラストマーとの積層構造を制御することによって、 曲げ変形下における破壊靭性を向上させることが出来た。今後はその他の結晶 性プラスチック材料、非晶性プラスチック材料および複合化材料に関しても検 討して本知見の適用範囲を拡大することが出来れば、更に実用性が高まる。

ヒンジ構造を利用した結晶性プラスチック材料の可聴音発生に関しては、材料の弾性率に加えてヒンジ高さを制御することによって、曲げ変形下において

103
可聴音を発生させることに成功した。今後は対象となるプラスチック材料を広 げるだけでなく、本研究では解明できていない材料の損失正接が可聴音へ及ぼ す影響、音の大きさに関するもう一つの物理量である周波数への影響も明らか にしていきたい。

最後に、本研究で得られた知見や手法を活用した新たなプラスチック材料が 設計され、日用品などの実際の工業製品を通じて全世界の人々の更なる幸福に 寄与することを強く願う。

## 業績

### 原著論文

 <u>Hachisuka R</u>, Kobayashi T, Yamaguchi M.
 "Improvement of mechanical toughness of polypropylene by laminating with elastomer"

Journal of Polymer Research 2019, 26:246-252 査読有

2. Hachisuka R, Noda R, Yamaguchi M.

"Material design of intelligent plastic products with sound generation function due to snap-through buckling" Engineering Research Express **2021**, 3:015006/1-015006/8 査読有

## 3. <u>Hachisuka R</u>, Inomata T, Yamaguchi M.

"Transfer of a low-molecular-weight compound between two immiscible polymers" Journal of Applied Polymer Science 2019, 136: 47386/1-47386/6 査読有

# その他

 青山友紀,船山ひろみ,荻原佑介,湯沢真弓,岡部早苗,熊谷千明,山口桃枝, 金丸直史,<u>蜂須賀良祐</u>,小林利彰,朝田芳信
 "軟質樹脂を主構成素材に用いた「新子供用歯ブラシ」の清掃能に関する 臨床研究"

小児歯科学雑誌 2019, 57: 396-403 查読有

<u>蜂須賀良祐</u>,小林利彰,柴崎顕一郎
 "ポリエステル系樹脂のエンタルピー緩和と疲労特性の関係"
 成形加工 2016, 28: 68-70 査読無

3. 蜂須賀良祐, 金丸直史

"曲がりやすく、折れない「EX kodomo F 0-2 才用、3-5 才用歯ブラシ」の開発 と機能について"

Dental Magazine 2019, 169: 72-76 査読無

4. 野田玲央奈, 川崎静香, <u>蜂須賀良祐</u>
"クリニカ NEXT STAGE ハブラシの開発"
包装技術 2020, 58: 888-893 査読無

# 学会発表

- <u>Hachisuka R</u>, Inomata T, Yamaguchi M.
   "Interphase transfer of plasticizer in immiscible polymer pair" Annual European Rheology Conference 2018 (AERC 2018) Sorrento, Italy, April 17-20, 2018 査読有
- <u>Hachisuka R</u>, Inomata T, Yamaguchi M.
   "Interphase transfer of plasticizer between two immiscible polymers"
   European Polymer Congress 2019 (EPF 2019) Crete, Greece, June 9-14, 2019 査読有

## 表彰

Springer Poster Award 受賞 (European Polymer Congress 2019)

### 謝辞

本研究は2016年10月から2021年9月にかけて、本学先端科学技術研究科 物質化学領域・山口政之教授のご指導の下で実施いたしました。本研究を遂行 するにあたり、研究に対する心構えから論文の執筆、学会報告の方法に至るま で、丁寧にご指導・ご鞭撻いただいた山口政之教授に厚く御礼申し上げるとと もに深く感謝の意を表します。ご多忙の中、本博士論文を審査すると共に有益 なご助言をいただいた本学先端科学技術研究科・谷池俊明教授、桶葭興資准教 授、ホ アン ヴァン准教授、大阪電気通信大学工学部機械工学科・吉岡真弥教 授に心から感謝の意を表します。

本研究の推進に対し、学位取得の機会だけでなく、ご理解もいただいた(公 財)ライオン歯科衛生研究所・小林利彰様、ライオン株式会社研究開発本部・ 柴崎顕一郎博士、西永英司博士、内藤厚志博士に厚く御礼申し上げます。

最後に、学生生活を支援いただきました山口研究室秘書・松本雅美様、共に 研究を行ってきた山口研究室のメンバー、心から応援してくれた妻・万里子、 娘・茉結、両親、親族に感謝すると共に皆様の今後の更なるご活躍を祈願いた します。

2021年9月

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 先端科学技術専攻

山口政之研究室

博士後期課程3年

蜂須賀 良祐

107