

学位記番号 工課 第 23 号

博士学位論文

ポリスチレン射出成形品における非晶構造の緩和と
物理的耐熱性の関係に関する研究

A Study on the Relationship between Relaxation of
Amorphous Structure and Physical Heat Resistance in
Polystyrene Injection Moldings

2023 年 3 月 21 日

滋賀県立大学大学院 工学研究科 先端工学専攻

埜 幸作

目次

第1章 序論

1.1 研究背景	1
1.1.1 地球環境への負荷低減における非晶性樹脂の役割	1
1.1.2 自動車用途での要求特性とスチレン系樹脂に求められる課題	2
1.1.3 非晶性樹脂の成形品における熱力学的不安定構造の緩和現象	2
1.1.4 非晶性樹脂の射出成形品における非晶構造	4
1.1.5 樹脂製品における耐熱性および熱物性	6
1.1.6 非晶性樹脂の耐熱性向上における研究事例	8
1.2 本研究の目的と研究意義	10
1.2.1 本研究の目的と着想に至った経緯	10
1.2.2 本論文における研究成果の波及効果	11
1.3 本論文の構成	11
1.4 参考文献	13

第2章 ポリスチレン射出成形品の熱処理による耐熱性の変化と動的粘弾性および熱物性の関係

2.1 要旨	20
2.2 諸言	20
2.3 実験	21
2.3.1 材料	21
2.3.2 射出成形	21
2.3.3 熱処理	21
2.3.4 熱分析	21
2.3.5 引張試験	22
2.3.6 シャルピー衝撃試験	22
2.3.7 曲げ試験	22
2.3.8 荷重たわみ温度(HDT)の測定	22
2.3.9 動的粘弾性測定	22
2.4 結果と考察	23
2.4.1 ポリスチレン射出成形品の機械物性に及ぼす熱処理の影響	23
2.4.2 熱物性に及ぼす熱処理の影響	26
2.4.3 熱処理による動的粘弾性の変化と耐熱性の関係	30
2.4.4 非晶構造変化と耐熱性および動的粘弾性の関係	33
2.5 第2章結言	37

2.6 参考文献	38
----------	----

第3章 ポリスチレン射出成形品における分子配向状態の解析

3.1 要旨	40
3.2 諸言	40
3.3 実験	41
3.3.1 材料	41
3.3.2 射出成形	42
3.3.3 レーザーラマン分光法による偏光ラマン観察	42
3.3.4 試験片断面の偏光ラマンマッピング測定	43
3.3.5 引張試験	43
3.3.6 熱処理	43
3.4 結果と考察	44
3.4.1 配向度の解析方法の検討	44
3.4.2 射出成形品における分子配向度の解析	48
3.4.3 射出成形品における配向方向の解析	51
3.4.4 T_g 以下での熱処理による分子配向緩和の解析手法の検討	53
3.5 第3章結言	56
3.6 参考文献	57

第4章 ガラス転移温度以下における残留分子配向の緩和挙動と耐熱性の関係

4.1 要旨	60
4.2 諸言	60
4.3 実験	61
4.3.1 材料	61
4.3.2 射出成形	61
4.3.3 熱処理(T_g 以下)	61
4.3.4 熱処理(T_g 以上)	62
4.3.5 レーザーラマン分光法による偏光ラマン観察	62
4.3.6 試験片断面の偏光ラマンマッピング測定	62
4.3.7 動的粘弾性測定	62
4.3.8 荷重たわみ温度(HDT)の測定	63
4.3.9 エンタルピー緩和量の算出	63
4.4 結果と考察	63
4.4.1 残留分子配向に及ぼす熱処理の影響	63
4.4.2 昇温過程における残留分子配向の緩和挙動と動的粘弾性の関係	64

4.4.3	熱処理による分子配向の経時変化と耐熱性の関係	66
4.4.4	T_g 以下での熱処理による残留分子配向の緩和過程の解析	67
4.4.5	残留分子配向に及ぼす成形履歴の影響	70
4.4.6	耐熱性に及ぼす金型温度の影響	73
4.4.7	過剰エンタルピーに及ぼす金型温度の影響	74
4.4.8	残留分子配向の緩和挙動に及ぼす金型温度の影響	75
4.4.9	T_g 以下での熱処理による残留分子配向の緩和挙動と耐熱性の関係	77
4.5	第4章結言	83
4.6	参考文献	84

第5章 エンタルピー緩和に伴う非晶構造変化と耐熱性の関係

5.1	要旨	86
5.2	諸言	86
5.3	実験	87
5.3.1	材料	87
5.3.2	射出成形	87
5.3.3	熱処理	87
5.3.4	熱分析	87
5.3.5	動的粘弾性測定	88
5.3.6	荷重たわみ温度(HDT)の測定	88
5.3.7	密度測定	88
5.3.8	陽電子消滅寿命時間(PALS)測定	89
5.3.9	レーザーラマン分光法による偏光ラマン観察	89
5.3.10	試験片断面の偏光ラマンマッピング測定	89
5.4	結果と考察	90
5.4.1	熱処理によるエンタルピー緩和量(ΔH)の経時変化	90
5.4.2	エンタルピー緩和に伴う非晶構造の変化	92
5.4.3	熱処理による熱物性の経時変化	94
5.4.4	熱処理による動的粘弾性の経時変化	95
5.4.5	熱処理による HDT の変化とエンタルピー緩和の関係	100
5.4.6	熱処理による HDT 上昇と熱処理温度との関係	102
5.5	第5章結言	107
5.6	参考文献	108

第6章	結論	110
-----	----	-----

付録	114
本論文に関する研究業績	116
謝辞	120

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 地球環境への負荷低減における非晶性樹脂の役割

近年、世界的に地球環境問題への関心が高まり、樹脂製品においても大気汚染の防止や廃棄物の削減など、環境負荷低減に配慮したモノづくりが求められている。

樹脂製品の付加価値を高めるため、しばしば樹脂製品の表面に塗装が施される。塗膜の役割として、意匠性の向上、雨や紫外線等による劣化の防止、ならびに傷付き防止のための表面保護などが挙げられる¹⁾。塗装は高品質の樹脂製品を得るために重要な二次加工の一つであるが、その一方で塗料や溶剤に含まれる VOC (Volatile Organic Compounds, 揮発性有機化合物)が大気汚染の原因物質として問題視されている²⁾。また、昨今では SDGs (持続可能な開発目標)の実現に向けて、廃棄物の削減を目的とした使用済み樹脂製品の再利用(マテリアルリサイクル)に対する需要が高まっている。しかしながら塗膜は樹脂製品にとって異物となるケースが多く、マテリアルリサイクルにおいて摩擦などによる塗膜の剥離工程が必要となる³⁾。

そこで、VOC の削減や、マテリアルリサイクルにおける工程の削減を目的とした、「樹脂製品の無塗装化」に対するニーズが近年高まっている。無塗装化を実現するためには、意匠性や耐候性(雨や紫外線に対する耐性)、耐傷付き性に優れる必要があり、要求される品質レベルが高い。中でも、光劣化や傷はコンパウンド剤などで表面を研磨することで修復できることが多いが、外観品質を高めることは困難であるため、意匠性において最も無塗装化のハードルが高い。無塗装にてさまざまな色彩の樹脂製品を得るための製造方法としては、顔料や染料などの着色剤を樹脂原料に練り込む手法が一般的に用いられる⁴⁾。

樹脂製品の着色において、着色剤の色を樹脂製品に反映させる必要があり、樹脂原料には高い透明性が求められる。ここで、樹脂は結晶性樹脂と非晶性樹脂に大別されるが、結晶性樹脂の成形品内部においては結晶構造と非晶構造が混在している場合が多く、屈折率が均一ではないため、結晶のドメインサイズにもよるが、不透明である場合が多い。その一方で、非晶性樹脂の多くは透明性が高く、無塗装樹脂製品において、特に高度な意匠性が要求される用途では非晶性樹脂が多く使われている。

例えば、自動車は走行性能だけでなくデザイン性も重視されるため、自動車用途の樹脂部品では高い意匠性が要求される。特に、自動車の内外装における樹脂部品のうち、フロントグリル、ピラーガーニッシュ、フロントパネル等の部品は人の目につきやすいため、高い意匠性が求められる。それらの部品の無塗装化を目的に、スチレン系樹脂やポリカーボネート系樹脂などの非晶性樹脂が採用されている⁵⁾。

1.1.2 自動車用途での要求特性とスチレン系樹脂に求められる課題

自動車は現代では生活に欠かせないため、生産台数が年々増えており、かつ自動車部品はOA 機器用途や玩具用途などに比べて製品寸法が大きいため、自動車用樹脂部品の製造および販売においては多量の樹脂原料を必要とする。さらに、自動車は基本的には屋外で使用され、直射日光に曝される機会が多く、高い物理的耐熱性(以下、耐熱性とする)が要求される。非晶性樹脂の中でもポリスチレン(Fig. 1-1)などのスチレン系樹脂は 5 大汎用性樹脂の一つに挙げられ、生産量が多いため、安価でかつ安定した供給が期待できる⁶⁾。また、スチレン系樹脂は 5 大汎用樹脂の中で最も耐熱性が高く、有機ガラスとして使用されるほど透明性が高い。そのため、先述したように、自動車の無塗装樹脂部品に多く使われている⁵⁾。

他方で、自動車内外装における意匠部品において、部品ごとに要求される耐熱性は大きく異なる⁷⁾。一般的に、内装部品ほど、また天井付近ほど要求される耐熱性が高くなる傾向にある。しかしながら、スチレン系樹脂は 5 大汎用樹脂の中では最も耐熱性が高いものの、全ての意匠部品に使用できるほどの耐熱性は有しておらず、適用部品はフロントグリルやピラーガーニッシュなどの外装部品に限定される。樹脂部品の無塗装化を推進するにあたっては、様々な部品に展開する必要があることから、耐熱性向上が重要な課題であるといえる。

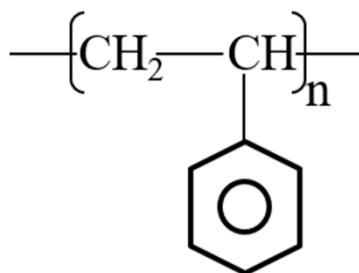


Fig. 1-1 The structure of polystyrene.

1.1.3 非晶性樹脂の成形品における熱力学的不安定構造の緩和現象

非晶性樹脂を用いて樹脂部品を製造するにあたって、目的とする形状の部品を製造するためには、樹脂原料を金型内で熔融後にガラス転移温度(T_g)以下まで冷却する、あるいは熔融状態にて T_g 以下の温度に設定された金型内に流し込むといった工程が必要である。その冷却過程において、 T_g 付近での緩和時間の急激な増大により、樹脂は平衡状態から外れた非平衡なアモルファス状態で見かけ上凍結する^{8,9)} (Fig. 1-2)。分子間距離が密になる間もなく分子運動が凍結し、過剰なエンタルピーを保有した、比較的低密度な樹脂成形品が得られる^{8,9)} (Fig. 1-2)。とくに冷却速度が速い場合、平衡状態からのズレは大きくなる¹⁰⁾。したがって、成形品におけるポリマーは熱力学的に不安定な状態にあり、また T_g 以下でも分子運動が完全に停止したわけではないため、 T_g 以下の温度域においても時間の経過とともに平衡状態へと徐々に緩和する(Fig. 1-2)。この熱力学的安定状態への緩和として、保有する過剰エンタルピーの緩和(エンタルピー緩和)が広く知られており^{11,12)}、熱分析にてエンタルピー

緩和の進行を解析することができる。

これまでに、エンタルピー緩和に伴うアモルファス構造(以下、非晶構造と呼ぶ)の変化について、多くの研究例がある。例えば、非晶性樹脂であるポリメタクリル酸メチルやポリカーボネートにおいて、エンタルピー緩和に伴う密度の増大が報告されている^{13,14}。また、ポリメチルメタクリレートにて、エンタルピー緩和の進行によって密度分布が変化することが報告されている¹⁵。同じくポリメチルメタクリレートにて、エンタルピー緩和の進行と屈折率の上昇が関係することが報告されている^{16,17}。その理由について、谷尾らはポリマー鎖のパッキングに起因すると考察している^{16,17}。また、エンタルピー緩和に伴う自由体積の変化についても解析されており、ポリカーボネートのエンタルピー緩和においては自由体積空隙の割合が減少することが報告されている^{18,19}。一方で、Liuらはエンタルピー緩和に伴って陽電子消滅寿命が短くなることを報告しており、これは自由体積のサイズが減少することを示唆している²⁰。また、分子レベルでの構造変化についても解析されており、Luらはポリカーボネートのエンタルピー緩和において、*trans-cis* 配座から *trans-trans* 配座への変化がポリマー鎖のパッキングを促進すると考察している²¹。以上のように、エンタルピー緩和においては、ポリマー鎖の粗密状態が変化することが広く知られている。

スチレン系樹脂のエンタルピー緩和においても同様に、粗密状態の変化を示唆する実験結果が報告されている。Adachiらはエンタルピー緩和とともに体積緩和が生じることを明らかにした²²。また、谷尾らはエンタルピー緩和の進行にしたがいポリスチレンの屈折率が上昇することを明らかにした²³。さらに、Grigoriadiらによって、ポリスチレンのエンタルピー緩和においても、*trans-cis* 配座から *trans-trans* 配座への変化が報告されている²⁴。

エンタルピー緩和はポリマー鎖の分子運動と関係し^{25,26}、 T_g 以下で生じる現象である^{12,27}。そのため、エンタルピー緩和は T_g 以下での加熱処理で促進される²⁸。また、先述したようにエンタルピー緩和においては非晶構造が変化するため、樹脂の物性も変化することが知られている。例えば、Tiganisらはアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)を T_g 以下で熱処理すると、硬度や引張弾性率が上昇する一方で、耐衝撃性や引張破断ひずみが低下することを報告している²⁹。また、Nanzaiらはポリメタクリル酸メチルの T_g 以下での熱処理において、エンタルピー緩和の進行に伴い引張弾性率や引張応力が上昇することを報告している³⁰。その他、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネート、ポリスチレンなどの非晶性樹脂の T_g 以下での熱処理において、引張弾性率の上昇³¹、引張応力の上昇^{31,33}、脆性化³²、クリープ挙動の抑制^{33,34,35,36,37}、表面硬度の上昇³⁴、貯蔵弾性率の上昇³⁵、曲げ弾性率の上昇³⁸、疲労試験における破壊誘導回数の低下³⁸などの物性変化が報告されている。これらの緩和現象に起因する物性変化は、基本的には樹脂が脆性化するため、物性の老化現象という意味で *Physical aging* と呼ばれている³⁹。

時間の経過や加温によって非晶構造に変化が生じ、脆性化が進めば品質の低下が懸念される。1.1.1項で述べたようにSDGsの実現に向けて、昨今では樹脂製品の長期使用が求められる。したがって、先述したような非晶構造の変化と関係する物性を明らかにすることは、

樹脂製品の長期使用における懸念点を事前に把握するために極めて重要である。加えて、物性変化やその要因となる構造変化の温度・時間依存性を明らかにすることは、樹脂製品における品質変化の長期予測を行う上で望まれる。そのような背景から、過剰エンタルピーや密度、物性の経時変化について詳細に研究され、それらの経時変化を記述する速度式が導かれている^{40,41,42}。

また、非晶構造の緩和に伴う物性変化は、学術的には老化現象と呼ばれているものの、先述したように弾性率や硬度は上昇するため、用途によってはその物性変化がメリットとなり、工業的には物性向上の手段として活用されている。例えば、熱処理によってエンタルピー緩和を促進することで、耐圧性を向上させた樹脂フィルムが特許出願されている⁴³。また、製品開発において、エンタルピー緩和量が品質向上の目安とされる^{44,45}。

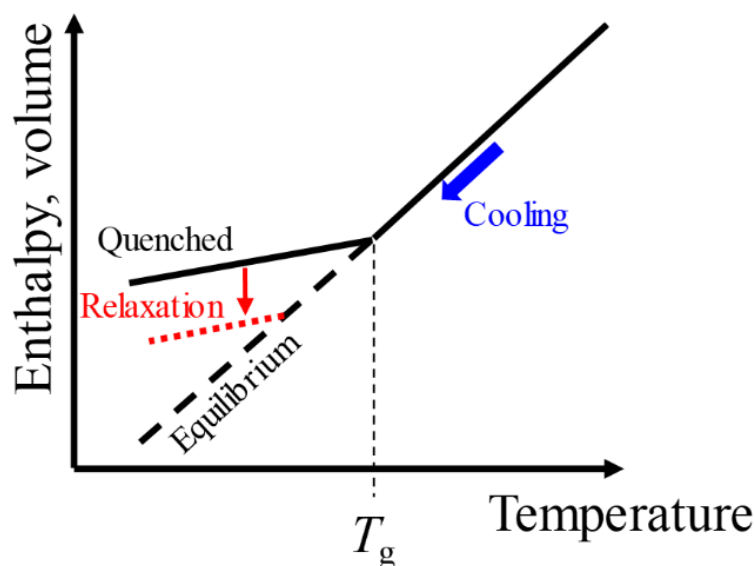


Fig. 1-2 Schematic representation of the volume and enthalpy as a function of temperature for an amorphous polymer, and the relaxation of the volume and enthalpy during the physical aging.

1.1.4 非晶性樹脂の射出成形品における非晶構造

自動車用途における樹脂部品の成形方法としては、押出成形(ブロー成形)や射出成形などが挙げられるが、寸法精度が高くかつ短時間で大量に製造できるため、樹脂部品の多くは射出成形によって製造される。従来はブロー成形が主流であったリアスポイラーにおいても、生産性の点で近年では射出成形での製造に置き換わりつつある⁴⁶。

非晶性樹脂の射出成形においては、樹脂を一旦溶融させた後に、溶融状態のまま T_g 以下の温度に設定された金型に流し込んで冷却し固化させる(Fig. 1-3)。金型内で樹脂は溶融状態から急冷されるため、射出成形品においては過剰なエンタルピーが残留しており、 T_g 以下での熱処理でエンタルピー緩和が生じる⁴⁷。

また、射出成形において、金型内に射出された樹脂は、金型壁面に接触した瞬間に熱を奪

われ、薄い固化層を形成する。その固化層の間において、熔融樹脂が流動する(Fig. 1-4)。したがって、射出成形品の表面近傍(金型壁面近傍)と内部では、成形時における樹脂の流速が大きく異なる。金型壁面近傍では固化されながら流動するため流速が遅く、内部では流速が速い⁴⁸⁾ (Fig. 1-4)。このような速度差はせん断応力を発生させるため、射出成形工程において樹脂は高せん断応力場に置かれ、分子鎖が流動方向に引き伸ばされて分子配向する。引き伸ばされると同時に急冷されるため、エントロピー的により安定なランダム状態へと緩和することができず、その分子配向が凍結した状態で成形品が得られる⁴⁹⁾ (Fig. 1-5)。分子配向した状態は熱力学的に不安定であり、加熱によりエントロピー的に安定なランダム構造へと緩和する⁵⁰⁾。

射出成形品における分子配向の増大が曲げ弾性率などの機械物性の向上に寄与することが古くから知られている^{51,52)}。また、射出成形品の表面近傍(すなわち金型表面近傍)と内部では、成形時における樹脂の流速や温度が大きく異なるため、射出成形品内部の分子配向状態(配向度や配向方向)は一様ではなく、複雑な分子配向を示すことが知られている^{49,53)}。さらに、先述したように射出成形ではせん断流動が支配的であるが、充填過程において固化層が形成されるまでの間に金型ごく近傍においては伸長流動が生じることが報告されており、流動様式が金型内で異なることが知られている⁵⁴⁾。

これまでにフィルム成形品にて、 T_g 以下で緩和する分子配向の存在が報告されている⁵⁵⁾。また、射出成形品における複雑な分子配向分布においては、 T_g 以下では緩和しない分子配向と、 T_g 以下で緩和する分子配向が混在していることが報告されている⁵⁴⁾。

先述したように、Physical aging において、エンタルピー緩和と物性の関係についてはすでに多くの研究例があり、射出成形品においても同様に報告事例がある^{38,47)}。その一方で、 T_g 以下における分子配向の緩和と物性の関係に関する報告はあまり見られない。

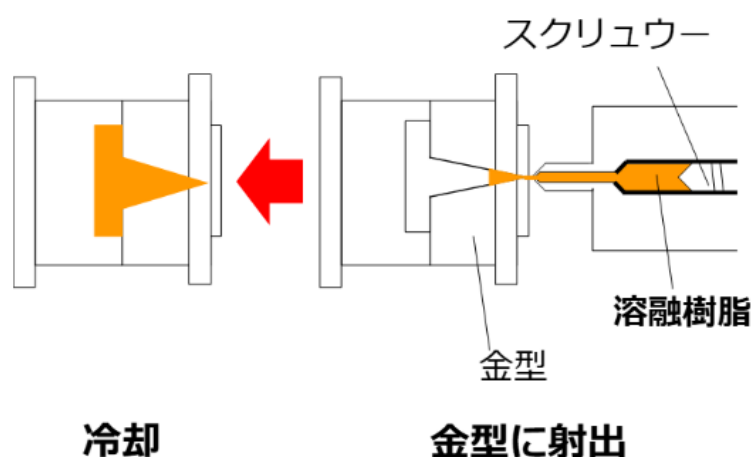


Fig. 1-3 The schematic of the injection molding process.

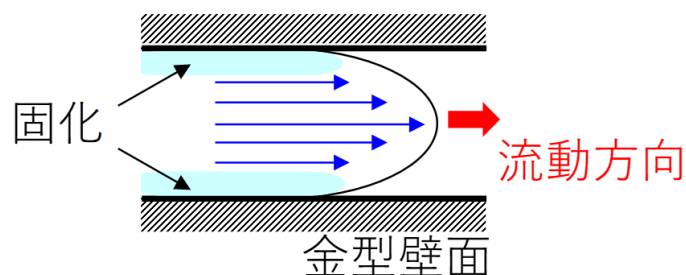


Fig. 1-4 The flow state during the filling stage.

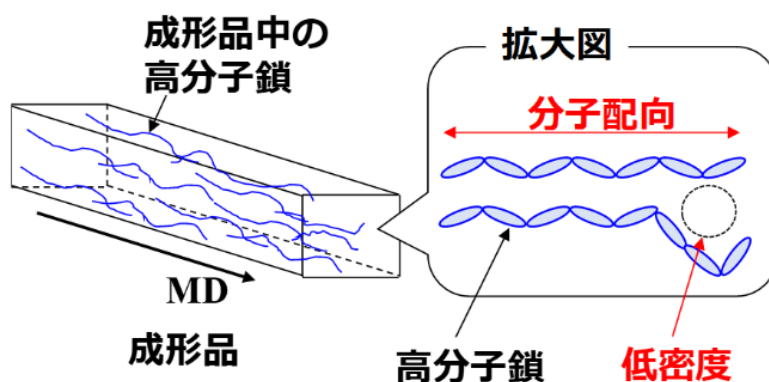


Fig. 1-5 The thermodynamically unstable structures inside the injection moldings.

1.1.5 樹脂製品における耐熱性および熱物性

樹脂材料の耐熱性には、化学的耐熱性と物理的耐熱性がある。化学的耐熱性は、熱による分解のしにくさを示し、熱重量測定などで評価される。化学的耐熱性は、ポリマー分子中の化学結合の強さに大きく依存する⁵⁶⁾。一方で物理的耐熱性は、高温における変形のしにくさを示し、熱変形温度などで評価される⁵⁶⁾。熱変形温度としては、荷重たわみ温度試験(JIS K7191)やビカット軟化温度試験(JIS K7206)などが挙げられ、とくに荷重たわみ温度(Heat distortion Temperature, HDT)は材料の実用的な耐熱性を評価する試験として、工業的に広く採用されている。Fig. 1-6 に荷重たわみ温度試験の概略図を示す⁵⁶⁾。試験片を両端で支え、試験片の中央に 1.8 MPa もしくは 0.45 MPa の曲げ応力をかけながら、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ の割合で加熱槽を昇温する。試験片が標準たわみに達したときの温度が荷重たわみ温度である。なお、ビカット軟化温度試験に関しては、荷重たわみ温度試験では加圧くさびがアールを有した形状であるのに対し、ビカット軟化温度試験では断面積が 1 mm^2 の針を用いる。針が試験片に規程の深さ侵入したときの温度がビカット軟化温度である。1.1.2 項で述べたように、自動車用樹脂部品においては高い物理的耐熱性が要求される。高温環境下で樹脂部品に負荷がかかった際に変形が生じた場合、市場クレームが懸念されるため、荷重たわみ温度の基準が部品ごとに細かく定められている。その基準を満たさない場合、材料の採用に至らない。

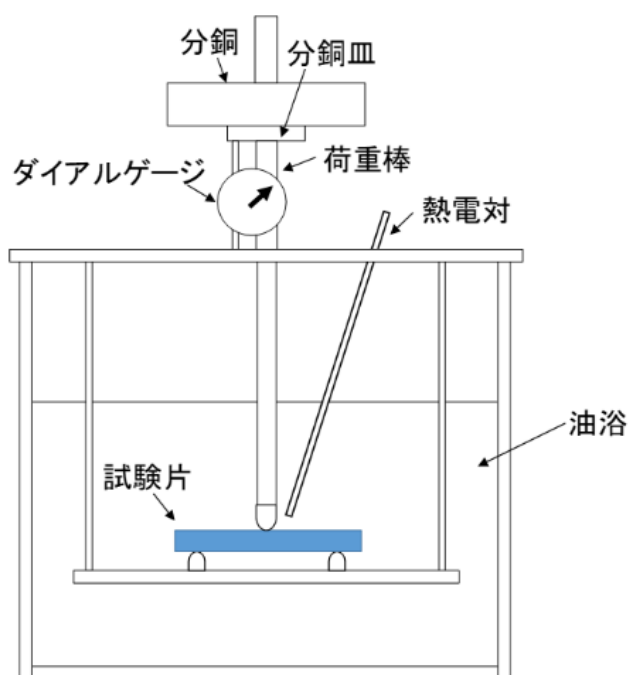


Fig. 1-6 The schematic of the measurement of the heat distortion temperature.

物理的耐熱性は樹脂の熱的挙動と深くかかわる。非晶性樹脂の主鎖の運動は低温では見かけ上凍結しているが、ある温度で急激に運動性が増大する。この温度を境として、相は部分的な熱平衡しか達成されないガラス状態から、液状(高分子材料の場合はゴム状態)の平衡状態へと転移する。この転移をガラス転移、転移する温度をガラス転移温度(T_g)と呼ぶ。1.1.3 項で述べたようにガラス状態は樹脂ならびに成形品の作製条件(冷却速度など)や保管環境(温度など)によって変化するため、高分子材料のガラス転移点の厳密な定義はゴム状態からガラス状態への転移についてなされる⁵⁷⁾。ただし、実際に高分子材料のガラス転移温度を求める場合、多くは昇温過程におけるガラス状態からゴム状態への転移について調べ、日本産業規格の JIS K7121 においても昇温過程にて測定することが定められている。

ポリマー中の分子が動くと、その近傍に余分な体積が生じる。モノマーの骨格によって占有されていないという意味で、その体積は自由体積と呼ばれる。また、自由体積は、実際のポリマーの体積と、占有体積(原子半径や共有結合距離、ファンデルワールス距離などから計算されるポリマーの体積)との差で表される⁵⁸⁾。温度の上昇とともに分子運動は激しくなるため、自由体積は増加し、ガラス転移温度近傍ではその増加率が変化(増大)することが知られている⁵⁹⁾。

高分子材料のガラス転移のメカニズムに関して、未だ議論の余地は残るが、Adam-Gibbs 理論では冷却過程において、 T_g に近づくとともに協同的に運動(セグメント運動)する分子の数が飛躍的に増大することを予想している⁶⁰⁾。また、田中らは、自由体積の存在がセグメント運動の協同性の低下をもたらすと考察している⁶¹⁾。すなわち、冷却過程において、分子の熱運動の低下に伴い自由体積が減少し、協同的に運動する分子の数が急激に増大するこ

とで、樹脂は見かけ上凍結するとされる。また、Fox と Flory の自由体積理論によれば、自由体積が一定分率(2.5%)以下になるとガラス転移が生じるとされる⁶²⁾。

高分子材料のガラス転移では、見かけの性状がゴム状態から固体状態へと変化する。また、ガラス転移は熱力学的転移ではないが、ある温度で緩和時間が無限大に発散する速度論転移とされている。冷却過程で、ガラス転移においては、セグメント運動の協同性の上昇に伴い、平衡状態への緩和時間の急激な増大が生じると考えられている⁶³⁾。緩和時間の急激な増大の結果、Fig. 1-2 に示したように、樹脂は平衡状態から外れた非平衡なアモルファス状態にて見かけ上凍結する。なお、1.1.3 項で述べたように、ガラス転移温度以下であっても、分子運動は完全に停止したわけではないため、樹脂は長い時間をかけて非平衡状態から平衡状態へと緩和する。

Fig. 1-2 に示したように、ガラス転移点においては体積の温度依存性が変化する。また、弾性率などの力学特性も急激に変化する。

T_g 以下でもポリマー鎖中の側鎖や主鎖の局所的な運動は存在し、それに伴って粘弾性に変化が生じる。これらの緩和機構は、ガラス転移を主分散と呼ぶのに対し、副分散と呼び、高温側より α 分散 (すなわち主分散)、 β 分散、 γ 分散、 \dots と呼ばれる⁶⁴⁾。

1.1.6 非晶性樹脂の耐熱性向上における研究事例

非晶性樹脂の場合、荷重たわみ温度は熱物性であるガラス転移温度(T_g)と深く関係することが知られている⁶⁵⁾。例えば、加門らは荷重たわみ温度が T_g と相関することから、 T_g からの荷重たわみ温度の予測式を考案し、報告した⁶⁶⁾。また、Wu らは非晶性ポリ乳酸の荷重たわみ温度が T_g に依存することを報告した⁶⁷⁾。さらに、Srathi らは主分散の温度(すなわち T_g)の変化が荷重たわみ温度の変化と関係することを報告した⁶⁸⁾。

したがって、荷重たわみ温度を向上させるにあたって、一般的には材料の T_g 上昇が開発の指針とされる。 T_g を上昇させる手法について古くから研究されているが、嵩高い官能基を分子内に導入することで、ポリマーの運動性を低下させる手法が工業的に広く行われている。スチレン系樹脂のようなビニル系ポリマー(ビニル基を有したモノマーの重合体)では、ビニル基を有した嵩高いモノマーとの共重合がその手法として挙げられ、スチレンとの共重合性の点で N-フェニルマレイミドもしくはその誘導体が、共重合させるモノマーとして選択される場合が多い^{69,70,71,72)}。

Fig. 1-7 に、スチレン系樹脂における構成モノマー中の N-フェニルマレイミドの含有率と、 T_g および荷重たわみ温度との関係を示す⁷²⁾。N-フェニルマレイミドとの共重合により、 T_g および荷重たわみ温度が上昇する。一方で、嵩高い官能基が分子内に導入されるため、この手法では樹脂の流動性が低下する。Fig. 1-8 に、N-フェニルマレイミドとの共重合に伴う流動性の変化を示す⁷²⁾。なお、Fig. 1-8 では、射出成形時の金型内における樹脂の流動長にて流動性を評価しており、流動長が短いほど流動性に劣る。Fig. 1-8 に示すように、耐熱性と流動性がトレードオフの関係にあり、N-フェニルマレイミドとの共重合により耐熱性が向

上する一方で、射出成形可能な成形品のサイズが制限される。

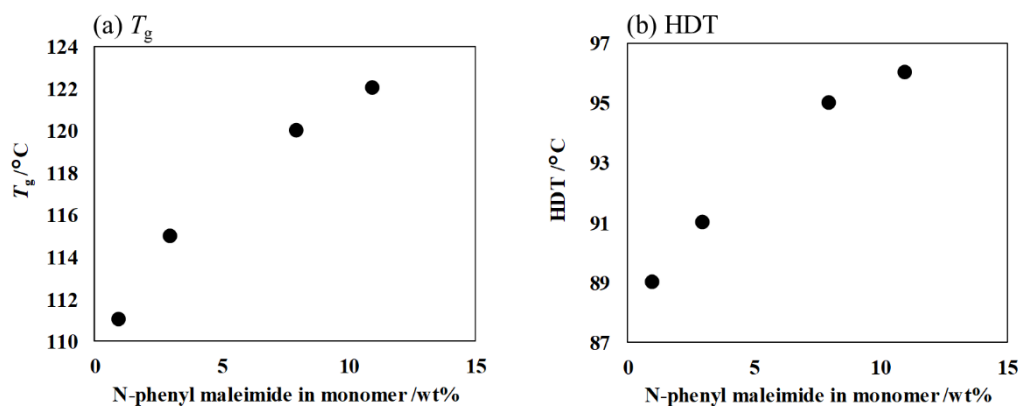


Fig. 1-7 The effect of the copolymerization of the N-phenyl maleimide on the T_g (a) and HDT (b) (Ref. 72).

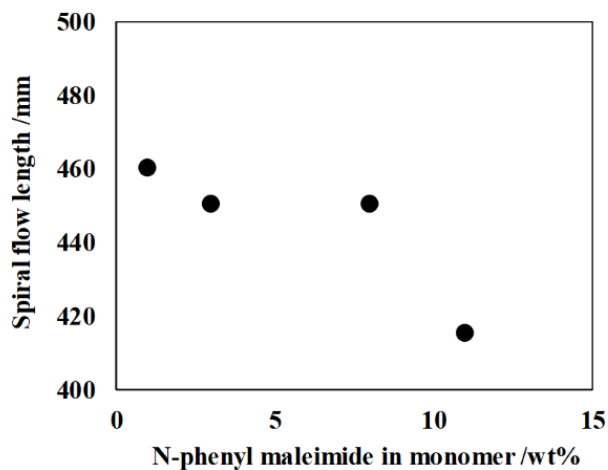


Fig. 1-8 The effect of the copolymerization of the N-phenyl maleimide on the flowability (Ref. 72).

その他にも、マテリアルリサイクルの点では好ましくないが、架橋構造を形成させることでポリマーの運動性を低下させる手法も挙げられ、例えばガンマ線を用いた ABS 樹脂中の架橋構造形成による T_g の上昇が報告されている⁷³⁾。

また、高 T_g の樹脂とのブレンドや⁷⁴⁾、クレーなどの高融点物質との複合化による物理的耐熱性の向上が報告されている⁷⁵⁾。さらに、非晶性樹脂の配向制御として、ポリメチルメタクリレートとポリカーボネートのブレンド材料に短繊維ガラスを充填することで、射出成形品の表層付近における分子配向が増大し、 T_g と荷重たわみ温度が上昇することが報告されている⁷⁶⁾。これらの手法は異なる成分との複合化によって達成されるが、多くの場合屈折率が異なる成分が混在することになるため、透明性の維持が困難である。

1.1.3 項で述べた非晶構造の緩和による物性向上に関して、エンタルピー緩和と耐熱性の関係についてはこれまでに報告が見られない。他方で、エンタルピー緩和に伴う T_g の上昇については、ポリメタクリル酸メチル¹⁵⁾、非晶性ポリ乳酸⁷⁷⁾やポリエーテルスルホン⁷⁸⁾にて報告されている。また、 T_g 以下での熱処理による非晶性樹脂の耐熱性向上に関しては、特許文献の明細書中にて、ポリカーボネート成形品の熱処理による残留応力の低減と、それに伴う耐熱性向上についての言及が見られる⁷⁹⁾。

1.2 本研究の目的と研究意義

1.2.1 本研究の目的と着想に至った経緯

先述したように、非晶性樹脂であるスチレン系樹脂は汎用性および透明性に優れるため、無塗装用途での使用が期待される。他方で、様々な部品に展開するために、耐熱性向上が重要な課題である。本論文では、代表的なスチレン系樹脂であるポリスチレンの射出成形品を研究対象に、耐熱性向上における新たな設計指針を確立することを目的とし、非晶構造と物理的耐熱性の関係を解明することを試みた。

非晶性樹脂の耐熱性向上に関しては、Fig. 1-7 に示したような樹脂組成の設計による検討が多い。粗密構造の変化による熱物性への影響として、エンタルピー緩和に伴う T_g 上昇が報告されていることから^{15,77,78)}、耐熱性への影響も考えられるが、具体的に耐熱性にどの程度の影響を及ぼすのか明らかになっていない。1.1.6 項で述べたように、非晶性樹脂であるポリカーボネートでは T_g 以下での熱処理による耐熱性の向上が報告されており⁷⁹⁾、 T_g 以下での熱処理による物性変化は **Physical aging** の特徴であるため、粗密構造の変化と耐熱性が関係する可能性が考えられる。同じ非晶性樹脂であるポリスチレンにおいても、粗密構造の変化による耐熱性の向上が期待される。また、先行文献では、ポリカーボネートの T_g 以下での熱処理による耐熱性向上に関して、残留応力の低減が関係すると推察している⁷⁹⁾。射出成形品において、 T_g 以下で緩和する分子配向の存在が報告されており⁵⁴⁾、分子配向の緩和が耐熱性の向上をもたらす可能性も考えられる。

以上の先行研究における実験結果や考察をもとに、本論文では、ポリスチレン射出成形品における粗密構造や分子配向の変化が耐熱性と関係すると仮説を立てて、その検証を行った。

非晶構造の制御による物性向上は、工業的には熱処理などの 2 次加工によって達成されるため、樹脂原料の変更は伴わず物性を向上させることができる。したがって、1.1.6 項で述べたような成形品サイズの制限や、異種材料の混在による透明性の低下などの懸念は生じない。また、非晶構造の緩和が進行した樹脂でも、再度溶融後に急冷すれば、緩和前の非平衡状態へと戻ることが明らかとなっており⁸⁰⁾、**physical aging** の進行はマテリアルリサイクルにおける懸念点にならないと考えられる。

1.2.2 本論文における研究成果の波及効果

本論文では、非晶構造と耐熱性の関係について主に論じた。得られる知見は射出成形品の耐熱性向上における設計指針としての活用が期待される。

また、熱処理により物性を向上させた樹脂製品の特許文献において、エンタルピー緩和量が数値限定としてクレームに用いられている⁴³⁾。熱処理はプロセスであり、プロダクト・バイ・プロセスクレームは特許性がないと判断されるため、製品性能と関係するエンタルピー緩和量で請求項を定めている。したがって、熱処理による耐熱性向上に関して、非晶構造と耐熱性の関係が明らかになることは、耐熱性を向上させた樹脂製品の特許化の点で、産業上の価値があると考えられる。

さらに、1.1.3項で述べたように非晶構造は経時的に変化するため、非晶構造と耐熱性の関係についての知見は、耐熱性を長期的に管理する上でも重要となると考えられる。

1.3 本論文の構成

本論文では、ポリスチレン射出成形品における非晶構造と耐熱性の関係を明らかにするため、以下の研究を行った。

第1章では、環境負荷低減における非晶性樹脂の役割と、自動車樹脂部品における要求特性、ならびに代表的な非晶性樹脂であるポリスチレンの特徴を整理し、ポリスチレンの今後の用途展開にあたって耐熱性向上が課題であることを論じた。また、非晶性樹脂およびその成形品における非晶構造と物性の関係や、非晶性樹脂の耐熱性向上に関する国内外の研究事例を挙げて、ポリスチレン射出成形品における非晶構造と耐熱性の関係を明らかにすることの目的や着想に至った経緯、研究意義を論じた。

第2章では、 T_g 以下での熱処理によるポリスチレン射出成形品の機械物性(耐熱性、耐衝撃性、引張特性、曲げ特性)の変化を調べることで、ポリスチレンの Physical aging における物性変化について整理した。また、熱処理による成形品の内部構造変化に関する手がかりを得るために、熱物性や動的粘弾性測定に及ぼす熱処理の影響を調査した。さらに、動的粘弾性と耐熱性の関係から、動的粘弾性による荷重たわみ温度の予測を試みた。

第3章では、第2章にて耐熱性変化の要因がエンタルピー緩和以外にも考えられたため、射出成形品を研究対象としていることから分子配向に着目し、分子配向(配向度および配向方向)の解析手法を検討した。また、その解析手法を用いて、ポリスチレン射出成形品の内部における、配向度および配向方向について詳細に解析した。さらに、 T_g 以下での熱処理における分子配向緩和の解析方法について論じた。

第4章では、第3章で確立した解析手法を用いて、分子配向の緩和に及ぼす熱処理温度

の影響や、昇温過程における分子配向の変化、および熱処理における分子配向の経時変化について詳細に調査し、分子配向と、動的粘弾性および耐熱性の関係を議論した。また、熱処理における分子配向の緩和過程を速度論的に解析し、緩和過程を記述する速度式を考案するとともに、射出成形品における配向形態について議論した。さらに、熱処理以外の方法での耐熱性向上を目的に、成形履歴の制御による残留分子配向の低減を検討した。

第5章では、第2章および第4章で示唆された、エンタルピー緩和の耐熱性への影響に関して、耐熱性、動的粘弾性および熱物性の熱処理における経時変化を調査し、比較することで議論した。また、エンタルピー緩和に伴う非晶構造の変化を明らかにするため、熱処理による密度および自由体積の変化を解析した。さらに、 T_g の異なるポリスチレンを用いて、エンタルピー緩和および耐熱性向上と熱処理温度との関係を調査し、ポリスチレンの耐熱性向上における熱処理条件の指針について論じた。また、Physical aging における耐熱性変化の速度式を考案した。

第6章では、第2章～第5章で得られた知見について総括するとともに、研究成果の波及効果や、非晶構造の緩和によるポリスチレン射出成形品の耐熱性向上に関する今後の方向性について論じた。

1.4 参考文献

1. 特開 2005-343939
2. 環境省 水・大気環境局 大気環境課, “すぐにできる VOC 対策” (2007)
3. 阿部知和, “自動車リサイクルの現状と樹脂リサイクル”, 成形加工, **30**, 2, p.64-67 (2018)
DOI: 10.4325/seikeikakou.30.64
4. 特開 2019-127510
5. 梶井捷平, “表面加飾技術の最新の進歩と今後の展開”, プラスチックエージ, **68**, p.18-27 (2022)
6. 眞田隆, 中辻淑裕, 西尾太一, “材料—汎用樹脂”, 成形加工, **20**, 8, p.618-620 (2008)
DOI: 10.4325/seikeikakou.20.618
7. 塚本好宏, “プラスチック光ファイバ(POF)と車載用 POF ケーブルに要求される性能”, 繊維学会誌, **66**, 9, p.303-307 (2010)
DOI: 10.2115/fiber.66.P_303
8. P. Pan, B. Zhu and Y Inoue, “Enthalpy Relaxation and Embrittlement of Poly(L-lactide) during Physical Aging”, *Macromolecules*, **40**, 26, p.9664-9671 (2007)
DOI: 10.1021/ma071737c
9. O. A. Hasan, M. C. Boyce, “Energy storage during inelastic deformation of glassy polymers”, *Polymer*, **34**, 24, p. 5085-5092 (1993)
DOI: 10.1016/0032-3861(93)90252-6
10. H. Yoshida, K. Nakamura and Y. Kobayashi, “Differential Scanning Calorimetric Study of Enthalpy Relaxation in Polystyrene, Poly(4-hydroxystyrene) and Their Copolymers”, *Polymer Journal*, **14**, 11, p.855-859 (1982)
11. K. Itoyama, “Effects of thermos-mechanical glass-forming histories on enthalpy relaxation of amorphous poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer*, **35**, 10, p.2117-2122 (1994)
DOI: 10.1016/0032-3861(94)90236-4
12. H. Yoshida, “Relationship between enthalpy relaxation and dynamic mechanical relaxation of engineering plastics”, *Thermochimica acta*, **266**, 15, p.119-127 (1995)
DOI: 10.1016/0040-6031(95)02437-9
13. 畠山立子, 金網久明, “ポリカーボネートのガラス状態と延伸性”, 高分子化学, **27**, 306, p.713-717 (1970)
DOI: 10.1295/koron1944.27.713
14. N. Tanio, H. Kato, Y. Koike, H. E. Bair, S. Matsuoka and L. L. Blyer Jr., “Physical Aging and Light Scattering of Low-Loss Poly(methyl methacrylate) Glass”, *Polymer Journal*, **30**, 1, p.56-59 (1998)
15. K. Takahara, H. Saito and T. Inoue, “Physical aging in poly(methyl methacrylate) glass: densification via density fluctuation”, *Polymer*, **40**, 13, p.3729-3722 (1999)

DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00580-1

16. N. Tanio, “Structural Relaxation and Refractive Index of Low-Loss Poly(methyl methacrylate Glass)”, *Polymer Journal*, **34**, 6, p.466-470 (2002)

17. N. Tanio, T. Nakanishi, “Physical Aging and Refractive Index of Poly(methyl methacrylate) Glass”, *Polymer Journal*, **38**, 8 p.814-818 (2006)

18. D. Cangialosi, H. Schut, A. van Veen and S. J. Picken, “Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy for Measuring Free Volume during Physical Aging of Polycarbonate”, *Macromolecules*, **36**,1, p.142-147 (2003)

DOI: 10.1021/ma021214z

19. T. C. Sandreczki, X. Hong and Y. C. Jean, “Sub-Glass-Transition-Temperature Annealing of Polycarbonate Studied by Positron Annihilation Spectroscopy”, *Macromolecules*, **29**, 11, p.4015-4018 (1996)

DOI: 10.1021/ma951505q

20. L. B. Liu, D. Gidley and A. F. Yee, “Effect of Cyclic Stress on Structural Changes in Polycarbonate as Probed by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **30**, 3, p.231-238 (1992)

DOI: 10.1002/polb.1992.090300301

21. J. Lu, Y. Wang and D. Shen, “Infrared Spectroscopic and Modulated Differential Scanning Calorimetric Study of Physical Aging in Bisphenol A Polycarbonate”, *Polymer Journal*, **32**, 7, p.610-615 (2000)

22. K. Adachi and T. Kotaka, “Volume and Enthalpy Relaxation in Polystyrene”, *Polymer Journal*, **14**, 12, p. 959-970 (1982)

23. 谷尾宣久, 塚原直樹, “光学ポリマーのエージングによる屈折率変化”, 高分子論文集, **66**, 1, p.31-35 (2009)

DOI: 10.1295/koron.66.31

24. K. Grigoriadi, T. Putzeys, M. Wubbenhorst, L. C. A. van Breemen, P. D. Anderson and M. Hutter, “Effect of Low-Temperature Physical Aging on the Dynamic Transitions of Atactic Polystyrene in the glassy State”, *Journal of Polymer Science, part B: Polymer physics*, **57**, 20, p. 1394-1401 (2019)

DOI: 10.1002/polb.24883

25. 吉田博久, “高分子ガラスのエンタルピー緩和”, 熱測定, **13**, 4, p.191-199 (1986)

DOI: 10.11311/jscta1974.13.191

26. 糸山國義, “ポリ(エチレンテレフタレート)物理的エージング時のエンタルピー緩和動力学”, 日本レオロジー学会誌, **23**, 3, p.131-137 (1995)

DOI: 10.1678/rheology1973.23.3_131

27. Z. N. Qi, Z. H. Wan and Y. P. Chen, “A Comparative DSC Method for Physical Aging Measurement of Polymers”, *Polymer Testing*, **12**, 2, p.185-192 (1993)

DOI: 10.1016/0142-9418(93)90035-N

28. Y. Tanaka, S. Kashiwabara and Y. Okuya, "Time-temperature superposition in the enthalpy relaxation study of polystyrene", *Polymer engineering and Science*, **56**, 5, p.561-565 (2016)

DOI: 1002/pen.24280

29. B. E. Tiganis, L. S. Burn, P. Davis and A. J. Hill, "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends", *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 3, p.425-434 (2002)

DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00045-9

30. Y. Nanzai, A. Miwa and S. Z. Cui, "Aging in Fully Annealed and Subsequently Strained Poly(methyl methacrylate)", *Polymer Journal*, **32**, 1, p.51-56 (2000)

31. S. Z. Cui and Y. Nanzai, "Aging in Quenched Poly(methyl methacrylate) under Inelastic Tensile Strain", *Polymer Journal*, **33**, 5, p. 444-449 (2001)

32. G. M. Gusler and G. B. McKenna, "The craze initiation response of a polystyrene and a styrene-acrylonitrile copolymer during physical aging", *Polymer Engineering and Science*, **37**, 9, p.1442-1448 (1997)

DOI: 10.1002/pen.11791

33. J. M. Hutchinson, S. Smith, B. Horne and G. M. Gourlay, "Physical Aging of Polycarbonate: Enthalpy Relaxation, Creep Response, and Yielding Behavior", *Macromolecules*, **32**, 15, p.5046-5061 (1999)

DOI: 10.1021/ma981391t

34. V. A. Soloukhin, J. C. M. Brokken-Zijp, O. L. J. van Asselen and G. de With, "Physical Aging of Polycarbonate: Elastic Modulus, Hardness, Creep, Endothermic Peak, Molecular Weight Distribution, and Infrared Data", *Macromolecules*, **36**, 20, p.7585-7597 (2003)

DOI: 10.1021/ma0342980

35. 宮野靖, 笠森正人, 中田政之, 田川高司, "エポキシ樹脂のクリープ挙動に及ぼすフィジカルエージングの影響", *材料*, **42**, 476, p.530-535 (1993)

DOI: 10.2472/jsms.42.530

36. K. K. Biswas and S. Somiya, "Effect of Isothermal Physical Aging on Creep Behavior of Stainless-Fiber/PPE Composites", *Materials Science Research International*, **7**, 3, p.172-177 (2001)

DOI: 10.2472/jsms.50.9Appendix_172

37. 坂井建宣, 宗宮詮, "ガラス繊維強化ポリカーボネートのクリープ挙動に及ぼすフィジカルエージングの影響", *材料*, **56**, 5, p.399-405 (2007)

DOI: 10.2472/jsms.56.399

38. 蜂須賀良祐, 小林利彰, 柴崎頭一郎, "ポリエステル樹脂のエンタルピー緩和と疲労特性の関係", *成形加工*, **28**, 2, p.68-70 (2016)

DOI: 10.4325/seikeikakou.28.68

39. 斎藤拓, "温度変調 DSC", *マテリアルライフ学会誌*, **22**, 2, p.48-53 (2010)

DOI: 10.11338/mls.22.48

40. Y. P. Koh and S. L. Simon, "Enthalpy Recovery of Polystyrene: Does a Long-Term Aging Plateau Exit", *Macromolecules*, **46**, 14, p.5815-5821 (2013)

DOI: 10.1021/ma4011236

41. J. M. G. Cowie, S. Harris and I. J. McEwen, "Physical Aging in Poly(vinyl acetate). 2. Relative Rates of Volume and Enthalpy Relaxation", *Macromolecules*, **31**, 8, p.2611-2615 (1998)

DOI: 10.1021/ma970287t

42. G. M. Odegard and A. Bandyopadhyay, "Physical aging of epoxy polymers and their composites", *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS*, **49**, 24, p.1695-1716 (2011)

DOI: 10.1002/polb.22384

43. 特開 2001-329076

44. 特開 2009-236745

45. 特開 2010-46856

46. 特開 2011-256366

47. H. Tamada, S. Okita and K. Kobayashi, "Physical and Mechanical Properties and Enthalpy Relaxation Behavior of Polyphenylenesulfidesulfone (PPSS)", *Polymer Journal*, **25**, 4, p.339-346 (1993)

48. 瀬戸雅宏, 田中克, 佐藤和人, 山部昌, "射出成形品に生じる物性値分布の予測手法の検討(2) -射出成形中の板厚方向の樹脂流速分布と分子配向度の関係-", 成形加工, **14**, 10, p.671-677 (2002)

DOI: 10.4325/seikeikakou.14.671

49. R. Pantani, A. Sorrentino, V. Speranza and G. Titomanlio, "Molecular orientation in injection moldings: experiments and analysis", *Rheologica Acta*, **43**, 2, p.109-118 (2004)

DOI: 10.1007/s00397-003-0325-8

50. 竹島幹夫, 船越宣博, "ポリカーボネート射出成形品の分子配向分布", **42**, 3, p.191-198 (1985)

DOI: 10.1295/koron.42.191

51. 井上正男, 山田久男, 深見徳繁, 高木幹夫, "スパイラル金型によるポリスチレンの射出成形 第2報スパイラル成形物の機械的性質", 高分子化学, **22**, 237, p.17-23 (1965)

DOI: 10.1295/koron1944.22.17

52. T. A. P. Engels, L. C. A. van Breemen, L. E. Govaert and H. E. H. Meijer, "Predicting the Long-Term Mechanical Performance of Polycarbonate from Thermal History during Injection Molding", *Macromolecular Materials and Engineering*, **294**, 12, p.829-838 (2009)

DOI: 10.1002/mame.200900227

53. 亀田隆夫, 高橋辰宏, 小山清人, "ABS樹脂射出成形における保圧条件が収縮率異方性に与える影響", 成形加工, **17**, 5, p.342-348 (2005)

DOI: 10.4325/seikeikakou.17.342

54. 吉井正樹, 蔵本浩樹, 金田愛三, “射出成形薄肉円板における三次元複屈折に及ぼす型内冷却条件の影響”, 高分子論文集, **48**, 3, p.129-135 (1991)

DOI: 10.1295/koron.48.129

55. C. Pellerin, R. E. Prud'homme and M. Pezolet, “Effect of thermal history on the molecular orientation in polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends”, *Polymer*, **44**, 11, p.3291-3297 (2003)

DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00251-9

56. (株)プラスチック・エージ, プラスチック読本 第22版

57. (社)プラスチック成形加工学会, 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 第1版第2刷

58. Z. Yu, U. Yahsi, J. D. Mcgervey, A. M. Jamieson and R. Simha, “Molecular Weight-Dependence of Free Volume in Polystyrene Studied by Positron Annihilation Measurements”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **32**, 16, p.2637-2644 (1994)

DOI: 10.1002/polb.1994.090321609

59. 中道敏彦, “陽電子消滅法によるポリマーの自由体積の評価”, 色材協会誌, **71**, 1, p.36-44 (1998)

DOI: 10.4011/shikizai1937.71.36

60. 深尾浩次, “誘電緩和測定による高分子薄膜のガラス転移ダイナミクス”, 日本レオロジー学会誌, **36**, 2, p.73-80 (2008)

DOI: 10.1678/rheology.36.73

61. 田中敬二, “単分散ポリスチレン固体膜表面のガラス転移挙動に関する研究”, 日本レオロジー学会誌, **32**, 1, p.17-25 (2004)

DOI: 10.1678/rheology.32.17

62. 板垣秀幸, “高分子固体の自由体積”, 高分子, **43**, 6, p. 432-437 (1994)

DOI: 10.1295/kobunshi.43.432

63. 猿山靖夫, 深尾浩次, “高分子のガラス転移とガラスダイナミクス”, 熱測定, **35**, 1, p.26-35 (2008)

64. 高原淳, “動的粘弾性-固体試料から固体表面まで-”, 繊維学会誌, **65**, 12, p.472-476 (2009)

DOI:10.2115/fiber.65.P_472

65. C. K. Chozhan, P. Elumalai and M. Alagar, “Studies on Morphology and Thermomechanical behavior of Polyethylene Glycol/1,8Octanediol-modified Epoxy-organoclay Hybrid Nanocomposites”, *Journal of COMPOSITE MATERIALS*, **43**, 23, p.2753-2770 (2009)

DOI: 10.1177/0021998309345394

66. 加門隆, 斉藤和美, 三輪泰彦, 佐伯健作, “エポキシ樹脂のガラス転移温度と耐熱変形温度との関係”, 高分子論文集, **31**, 11, p.665-668 (1974)

DOI: 10.1295/koron.31.665

67. F. Wu, M. Misra and A. K. Mohanty, “Studies on why the heat deflection temperature of polylactide bioplastic cannot be improved by overcrosslinking”, *Polymer Crystallization*, **2**, 6, p.1-11 (2019)
DOI: 10.1002/pcr2.10088
68. R. Sarathi, R. K. Sahu and P. Rajeshkumar, “Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites”, *Materials Science and Engineering A*, **445-446**, 15, p.567-578 (2007)
DOI: 10.1016/j.msea.2006.09.077
69. 高瀬巖, 河津和幸, 和田博, 高亀寿, “アクリロニトリル, *N*-フェニルマレイミド, 及び *N-p*-クロロフェニルマレイミドと α -メチルスチレンのラジカル共重合および共重合体の熱的性質”, 高分子論文集, **47**, 7, p.569-574 (1990)
DOI: 10.1295/koron.47.569
70. S. Oswal, V. K. Bhandari, P. Bhamore and N. I. Malek, “Free Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene with *N*-(4-Carboxyphenyl)maleimide”, *International Journal of Polymeric Materials*, **56**, 4, p.421-435 (2007)
DOI: 10.1080/00914030600900015
71. 特開 2017-114990
72. 特開 2019-127510
73. 名郷訓也, “耐衝撃性 ABS 樹脂の微細組織と粘弾性特性におよぼす γ 線照射効果”, 工業科学雑誌, **73**, 7, p.1551-1557 (1970)
DOI: 10.1246/nikkashi1898.73.7_1551
74. T. Bubmann, A. Seidel and V. Altstadt, “Transparent PC/PMMA Blends Via Reactive Compatibilization in a Twin-Screw Extruder”, *Polymers*, **11**, 12, p.2070 -2092 (2019)
DOI: 10.3390/polym11122070
75. 山田展也, 萩原隆, 小形信男, 斎藤修一, 上山明彦, 前川知一, 雲竜常宗, “熔融混練による ABS 樹脂/クレー系ナノコンポジットの作製とその性質, 成形加工, **20**, 5, p.307-314 (2008)
DOI: 10.4325/seikeikakou.20.307
76. 長守一滉, 藤田裕介, 栗山卓, “PMMA/PC ブレンド射出成形品の相分離構造に及ぼす短繊維ガラスの影響”, *Preprints of Seikei-Kakou Autumnal Meeting 2019*, P281-282 (2019)
77. A. Celli and M. Scandola, “Thermal properties and physical aging of poly(L-lactic acid)”, *Polymer*, **33**, 13, p. 2699-2703 (1992)
DOI: 10.1016/0032-3861(92)90440-8
78. A. A. Mehmet-Alkan, F. Biddlestone and J. N. Hay, “The thermal properties of polyether sulphone”, *Thermochimica Acta*, **256**, 1, p.123-135 (1995)
DOI: 10.1016/0040-6031(94)02168-N
79. 特開 2011-161785
80. 十時稔, “DSC (3) -高分子のガラス転移挙動編-”, 繊維学会誌, **65**, 10, p.385-393 (2009)

DOI: 10.2115/fiber.65.P_385

第2章 ポリスチレン射出成形品の熱処理による耐熱性の変化と動的粘弾性および熱物性の関係

2.1 要旨

First, we investigated the effect of heat treatment on heat distortion temperature (HDT), and clarified that the heat treatment below glass transition temperature (T_g) increases HDT of polystyrene injection moldings. It was also clarified that HDT is more affected by the heat treatment than other mechanical properties such as tensile properties and impact strength in the case of polystyrene. Next, we investigated the changes in physical properties that cause the increase in HDT. Although there was no change in T_g before and after the heat treatment, there was the change in the dynamic viscoelasticity in the temperature range below T_g . In the untreated specimen, loss modulus (E'') and loss tangent ($\tan\delta$) increased around 60 °C during heating process. On the other hand, the increase in E'' and $\tan\delta$ around 60 °C did not occur after the heat treatment. It was clarified that there was a negative correlation between $\tan\delta$ at 90 °C and HDT, and we devised a prediction formula for HDT using dynamic viscoelasticity.

Because the dependence of the enthalpy relaxation and the increase in HDT on the heat treatment temperature were similar, it was considered that the enthalpy relaxation was related to the increase in HDT due to the heat treatment. On the other hand, when we investigated the time variation of the HDT during the heat treatment at 70 °C, it was clarified that HDT increased significantly even in the short time in which the progress of enthalpy relaxation was not observed. Therefore, it was suggested that structural changes other than the enthalpy relaxation also might have caused the increase in HDT. From the comparison with previous studies, it was suggested that the decrease in residual stress due to the heat treatment might cause the increase in HDT.

2.2 緒言

序論で述べたように、非晶性樹脂を T_g 以下で加熱処理することで、熱力学的安定構造への緩和が促進され、機械物性が変化することが **Physical aging** として知られている。スチレン系樹脂においても、ABS 樹脂での硬度や引張弾性率の上昇、耐衝撃性の低下や¹⁾、ポリスチレンおよびスチレン-アクリロニトリル共重合体での脆性化²⁾が報告されている。熱処理による非晶性樹脂の耐熱性向上に関する報告は少ないが、ポリカーボネートにて耐熱性の向上が報告されている³⁾。そこで第2章では、ポリスチレン射出成形品の耐熱性に及ぼす熱処理の効果について調査するため、まずは T_g 以下での熱処理における機械物性(耐熱性、耐衝撃性、引張特性、曲げ特性)の変化を測定した。

また、非晶性樹脂を T_g 以下で加熱処理することでエンタルピー緩和が生じ、示差走査熱

量測定における T_g ⁴⁾や、動的粘弾性測定における主分散の温度⁵⁾が上昇することが報告されている。さらに、Ramarkrishnan らはポリカーボネートの射出成形品にて、主分散における損失正接が上昇し始める温度が、 T_g 以下での熱処理に伴い上昇することを報告しており、メカニズムとして残留応力の緩和が関係すると推察している⁶⁾。また、荷重たわみ温度は高温における弾性率⁷⁾やガラス転移温度⁸⁾と関係することが報告されている。

そこで、 T_g 以下での熱処理による内部構造の変化を明らかにするとともに、耐熱性向上の要因となる熱物性や動的粘弾性などの性状変化についても明らかにするために、熱物性や動的粘弾性に及ぼす熱処理の影響を調査した。

2.3 実験

2.3.1 材料

射出成形用途の標準的な汎用ポリスチレンとして HF77 [PS ジャパン(株)製アタクチックポリスチレン、メルトマスフローレート=7.5 g・10 min⁻¹ (200 °C, 5 kgf), $M_w=240,000$ g・mol⁻¹, $M_w/M_n=2.53$]を用いた。

2.3.2 射出成形

射出成形機[東洋機械金属(株)製 Si-80IV]により、シリンダー温度 210 °C, 金型温度 40 °C, 冷却時間 10s, 射出率 10.4 cm³・s⁻¹, 保圧 30 MPa, 保圧時間 20s の条件で、長さ 80 mm, 幅 10 mm, 厚さ 4 mm の試験片を射出成形した。なお、成形前に熱風乾燥機を用いて材料を 80 °C で 2 時間乾燥させた。

2.3.3 熱処理

成形した試験片について、定温恒温乾燥機[東海理化器械(株)製 EYELANDO-450N]を用いて熱処理を行った。試験片設置位置付近の実温度が所定の温度で安定したことを確認後、定温恒温乾燥機内に試験片を入れ、所定の時間経過後に試験片を取り出し、室温で放冷した。

2.3.4 熱分析

各試験片の熱分析を示差走査熱量計(DSC)(NETZSCH 製 DSC214 polyna)を用いて、平均昇温速度 2 °C・min⁻¹の条件で、窒素雰囲気下で行った。このとき、試験片のゲートから長さ方向に 40 mm, 幅方向に 5 mm の位置において、常温の水を用いた湿式切削により、試験片の厚さ方向に全面、長さ方向に 1 mm, 幅方向に 2 mm となるよう切り出し、切り出した試験片をアルミニウムパンに詰めて測定に用いた。リファレンスとして、空のアルミパンを使用し、温度変調モード、変調周期 60s, 変調振幅 0.5 °C の条件で得られる DSC 曲線の不可逆成分において、 T_g 付近に生じる吸熱ピーク面積から換算した熱量をエンタルピー緩和量 (Enthalpy relaxation (ΔH))とした⁹⁾。エンタルピー緩和の進行に伴って吸熱ピークが増大するため、エンタルピー緩和量(ΔH)を各試験片で比較することで、成形品が保有する過剰エンタ

ルピーの緩和の進行を比較できる⁹⁾。

また、ガラス転移温度(T_g)および補外ガラス転移開始温度(T_{ig})を、DCS 曲線の可逆成分において、JIS K7121 に記載の求め方により算出した。なお、エンタルピー緩和量(ΔH)、 T_g 、 T_{ig} ともに3回測定による平均値を測定データとして示した。

2.3.5 引張試験

(株)島津製作所製万能材料試験機 AGS-10kNX を用いて、引張弾性率を引張速度 $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で、引張強さと引張破壊応力、引張破壊呼びひずみを引張速度 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ でそれぞれ測定した。各試験は JIS K7161-1 および 7161-2 を参考にした。また、引張試験は温度 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50% の試験雰囲気下で行った。本試験では、5回測定による平均値をデータとして示した。

2.3.6 シャルピー衝撃試験

(株)東洋精機製作所製デジタル衝撃試験機 DG-UB を用いてシャルピー衝撃強さを測定した。ノッチタイプは JIS K7111-1 に示される形状 A(切削加工)とした。ハンマのひょう量は 2 J とした。試験は JIS K7111-1 を参考にした。また、シャルピー衝撃試験は温度 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50% の試験雰囲気下で行った。本試験では、10回測定による平均値をデータとして示した。

2.3.7 曲げ試験

(株)島津製作所製万能材料試験機 AGS-10kNX を用いて曲げ弾性率および曲げ強さを曲げ速度 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で測定した。支点間距離は 64 mm とした。試験は JIS K7171 を参考にした。また、曲げ試験は温度 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50% の試験雰囲気下で行った。本試験では、5回測定による平均値をデータとして示した。

2.3.8 荷重たわみ温度(HDT)の測定

(株)マイズ試験機製 No.520-PC を用いて、フラットワイズ法で HDT を測定した。試験荷重は 1.8 MPa とし、支点間距離 64 mm 、昇温速度 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の条件で行った。試験は JIS K7191-2 を参考にした。なお本規格では、たわみ量が 0.33 mm に到達したときの温度が HDT となる。本試験では、3回測定による平均値を HDT のデータとして示した。

2.3.9 動的粘弾性測定

(株)ユービーエム製 Reogel E 4000FZ を用いて、動的粘弾性(貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、損失正接 $\tan\delta$)を測定した。常温の水を用いた湿式切削により、試験片を長さ方向に両端 20 mm 、幅方向に片端 7 mm 切り落とし、長さ 40 mm 、幅 3 mm 、厚さ 4 mm の測定用試験片(Fig. 2-1)を作製した。曲げモード、支点間距離 30 mm の条件で、 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の速度で昇温し、

測定周波数 1 Hz のデータを取得した。

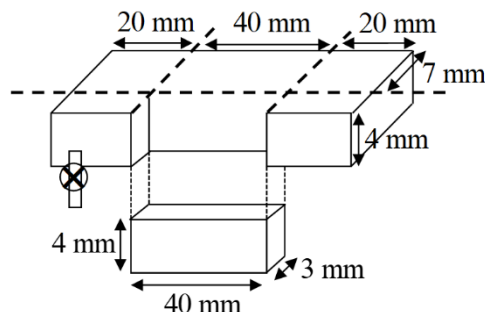


Fig. 2-1 Specimen for dynamic viscoelasticity measurement.

2.4 結果と考察

2.4.1 ポリスチレン射出成形品の機械物性に及ぼす熱処理の影響

まず、ポリスチレンの Physical aging における物性変化について整理するため、60 °C～90 °C で7時間熱処理後に引張試験、シャルピー衝撃試験、曲げ試験および HDT の測定を行い、未処理試験片と比較した。結果を Fig. 2-2～Fig. 2-5 に示す。

T_g 以下での熱処理による物性変化に関して、先行研究では ABS 樹脂における引張弾性率の上昇、耐衝撃性の低下および引張破断ひずみの低下や²⁾、ポリメタクリル酸メチルでの引張弾性率および引張応力の上昇¹⁰⁾、非晶性ポリエステルでの曲げ弾性率の上昇¹¹⁾が報告されている。本研究では、ポリスチレン射出成形品を T_g 以下にて熱処理を施したところ、引張弾性率、引張応力、引張破断歪みおよび曲げ応力に関しては、大きな変化は見られなかった。その一方で、曲げ弾性率は上昇傾向に、耐衝撃性は低下傾向にあり、先行研究にて報告されている結果と同様の結果が得られた。しかしながら、曲げ弾性率の上昇幅は 50 MPa 程度と小さく、この程度の上昇幅では用途範囲の拡大は期待できないと考えられる。

HDT に関しては、熱処理により大幅に上昇する傾向にあり、本実験の熱処理条件では最大で 15 °C 程度の上昇が確認された(Fig. 2-5)。この上昇幅であれば、用途範囲の拡大が十分に期待できる。

また、引張特性や曲げ特性、耐衝撃性に比較し、熱処理による HDT の変化は顕著であった(Fig. 2-5)。薄いフィルムでも測定が可能であり、少量の樹脂原料で機械物性を評価できることから、学術的には引張特性が aging の目安として多く用いられる。しかしながら、Fig. 2-2～Fig. 2-5 の結果から、HDT は非晶構造の変化に非常に鋭敏であることが示唆された。HDT は、Physical aging において重要な物性であると考えられ、aging の進行の目安としての活用も期待できると考えられる。

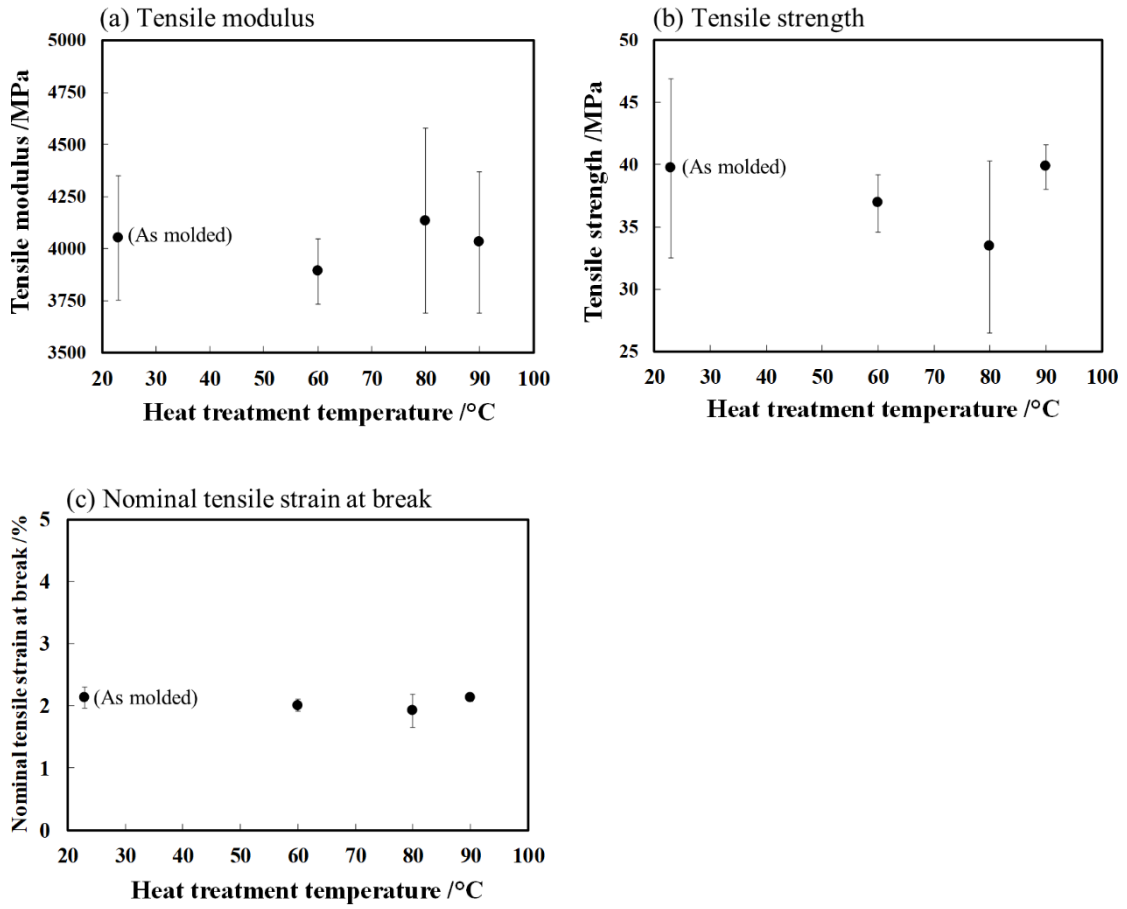


Fig. 2-2 The tensile properties as a function of the heat treatment temperature. (a):Tensile modulus, (b):Tensile strength, (c):Nominal tensile strain at break.

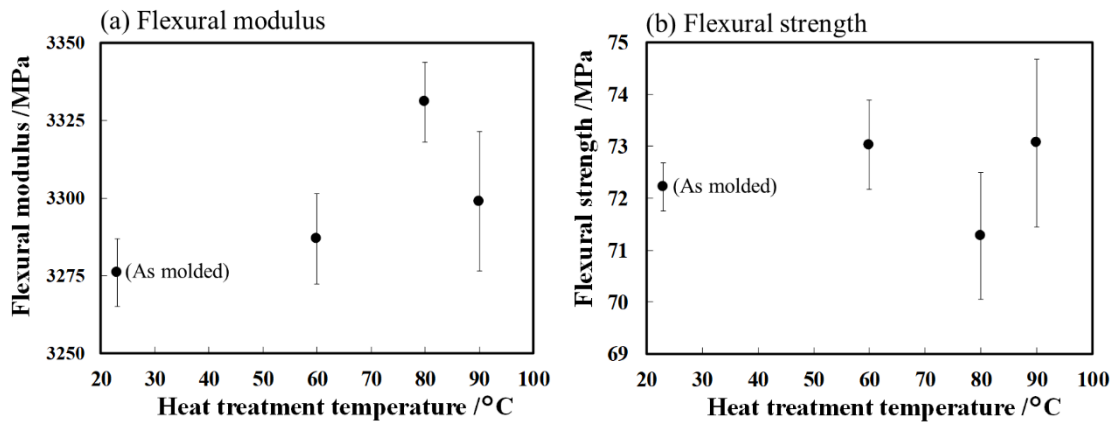


Fig. 2-3 The Flexural properties as a function of the heat treatment temperature. (a):Flexural modulus, (b):Flexural strength.

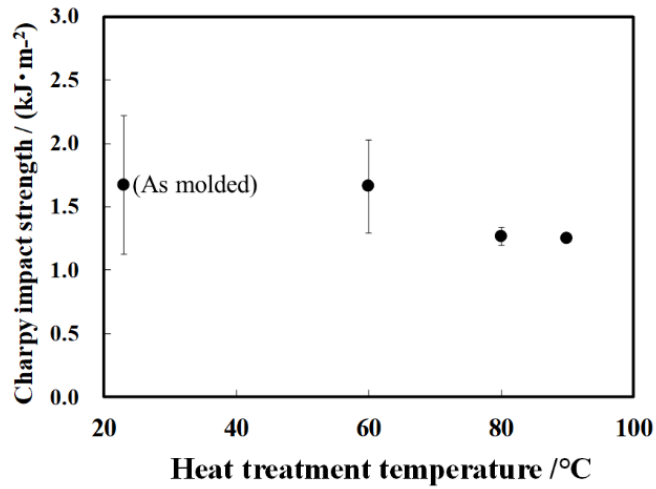


Fig. 2-4 The charpy impact strength as a function of the heat treatment temperature.

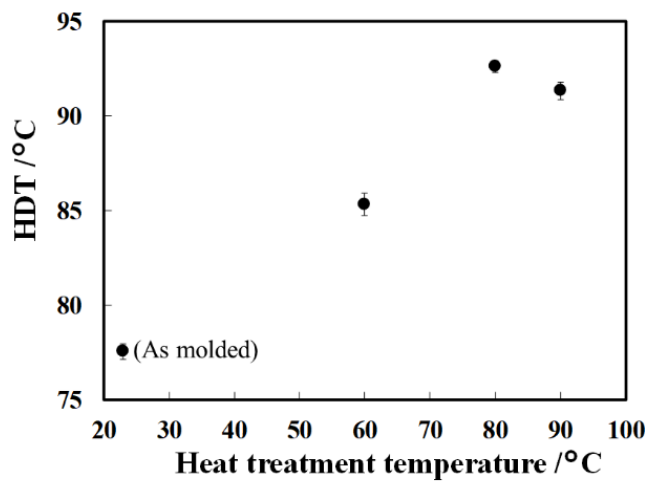


Fig. 2-5 The HDT as a function of the heat treatment temperature.

なお、7時間熱処理した試験片および未処理試験片の HDT 測定における、たわみ量の昇温変化を Fig. 2-6 に示す。昇温過程において、たわみ量が増大し始める温度が熱処理により上昇しており、高温域における何らかの性状が熱処理で変化している可能性が示唆された。

また、Fig. 2-5 にて熱処理による HDT の上昇が見られた、60°C~90°C における熱処理において、熱処理温度と HDT の関係をさらに詳細に調査したところ、80°C までは熱処理温度の上昇に伴い HDT が上昇し、熱処理温度と HDT に正の相関が見られた (Fig. 2-7)。

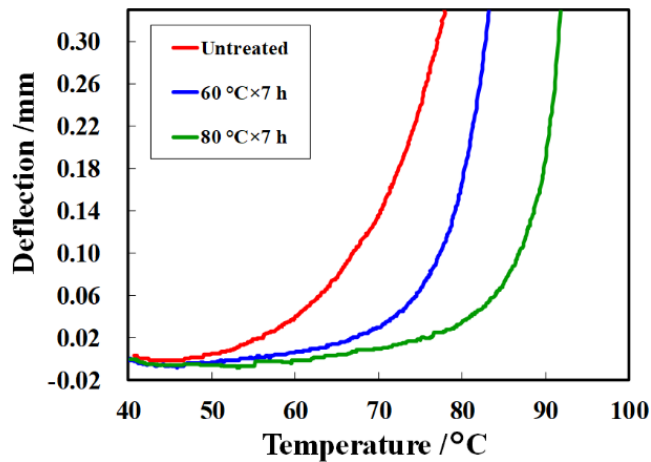


Fig. 2-6 The deflection during the HDT measurement.

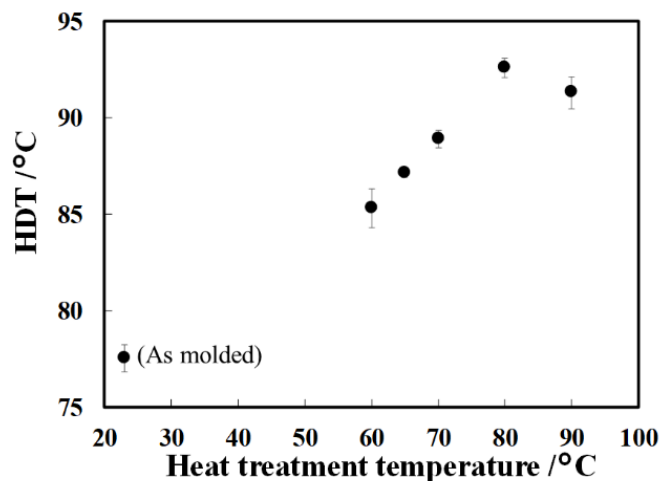


Fig. 2-7 The HDT as a function of the heat treatment temperature.

2.4.2 熱物性に及ぼす熱処理の影響

非晶性樹脂の T_g 以下での熱処理により、エンタルピー緩和および T_g の上昇が生じることが報告されている⁴⁾。また、HDTは T_g と関係することが報告されている¹²⁾。そこで、本研究における熱処理による内部構造変化の手がかりを得るとともに、HDT 上昇の要因となる熱物性の変化について明らかにするために、熱物性に及ぼす熱処理の影響を調査した。

2.3.4 項に記述したように、本研究ではエンタルピー緩和の進行に関して、温度変調モードでの DSC 測定により解析した。

Fig. 2-8 においてエンタルピー緩和が進行したサンプルを、 T_g 付近まで昇温するとエンタルピーの急激な回復が生じ、それにより吸熱ピークが DSC 曲線に現れる¹³⁾。従来の DSC 測定では、ガラス転移に伴う DSC 曲線の変化と、エンタルピーの回復に由来する吸熱ピーク

がほぼ同じ温度で観測される。一方で、温度変調モードでは、温度変調に追従する成分が可逆成分として観測され、ガラス転移は可逆成分にて観測される。ただし、そのガラス転移は、温度変調に追従できる緩和時間のものに限られる。通常、可逆成分にはエンタルピー回復の影響は無視できる程度しか含まれず、エンタルピーの回復に由来する吸熱ピークは不可逆成分にて観測される¹⁴⁾。

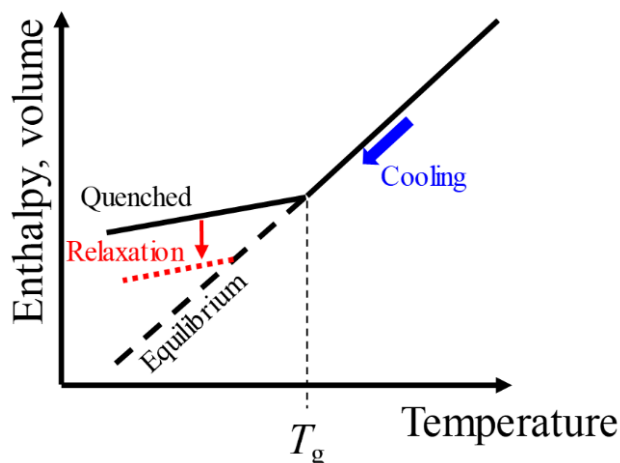


Fig. 2-8 Schematic representation of the volume and enthalpy as a function of temperature for an amorphous polymer, and the relaxation of the volume and enthalpy during the physical aging.

温度変調モードで測定したときの、DSC 曲線を移動平均法で平均化することで得られる全 DSC 曲線 (Total Heat Flow)を Fig. 2-9(a)に、DSC 曲線の不可逆成分 (Non-reversing heat flow)を Fig. 2-9(b)に、可逆成分 (Reversing heat flow)を Fig. 2-9(c)に示す。なお、Total heat flow は、従来の DSC 曲線と等価とみなすことができる¹⁴⁾。Fig. 2-9 には、70 °C にて熱処理時間を変えたときの測定結果を例示した。

熱処理した試験片において、Total heat flow では前述したように、ガラス転移とエンタルピーの回復に由来する吸熱ピークの両方が観測される (Fig. 2-9(a))。一方で、Reversing heat flow ではガラス転移のみが観測される (Fig. 2-9(c))。このように、温度変調モードでの測定では、ガラス転移のみを分離して解析できる。

先行研究で、 T_g 以下での熱処理でエンタルピー緩和が進行し、ポリメチルメタクリレート の補外ガラス転移温度(T_{ig})が上昇することが報告されている¹⁵⁾。しかしながら、Total heat flow では、24 時間熱処理した試験片の T_{ig} が未処理試験片よりも低い結果となった(Fig. 2-9(a))。一方で、Reversing heat flow では T_{ig} が同程度であった(Fig. 2-9(c))。Total heat flow ではエンタルピーの回復に由来する吸熱ピークがガラス転移と重なることで、24 時間熱処理した試験の T_{ig} が未処理試験片よりも見かけ上低くなったと考えられる。温度変調モードでの測定により、Reversing heat flow にて T_{ig} を解析することで、 T_{ig} の評価に吸熱ピークが影響を及ぼすことを防ぐことができると考えられる。なお、昇温速度が極めて遅い場合は昇温中

にエンタルピー緩和が進行すると考えられるが、後述するように本実験の昇温速度では、熱処理有無で DSC 曲線における吸熱ピークに違いが見られ、熱処理前の試験片では吸熱ピークがほとんど見られなかった。したがって、本実験の昇温速度は、昇温中におけるエンタルピー緩和の進行が無視できる時間スケールであると考えられる。

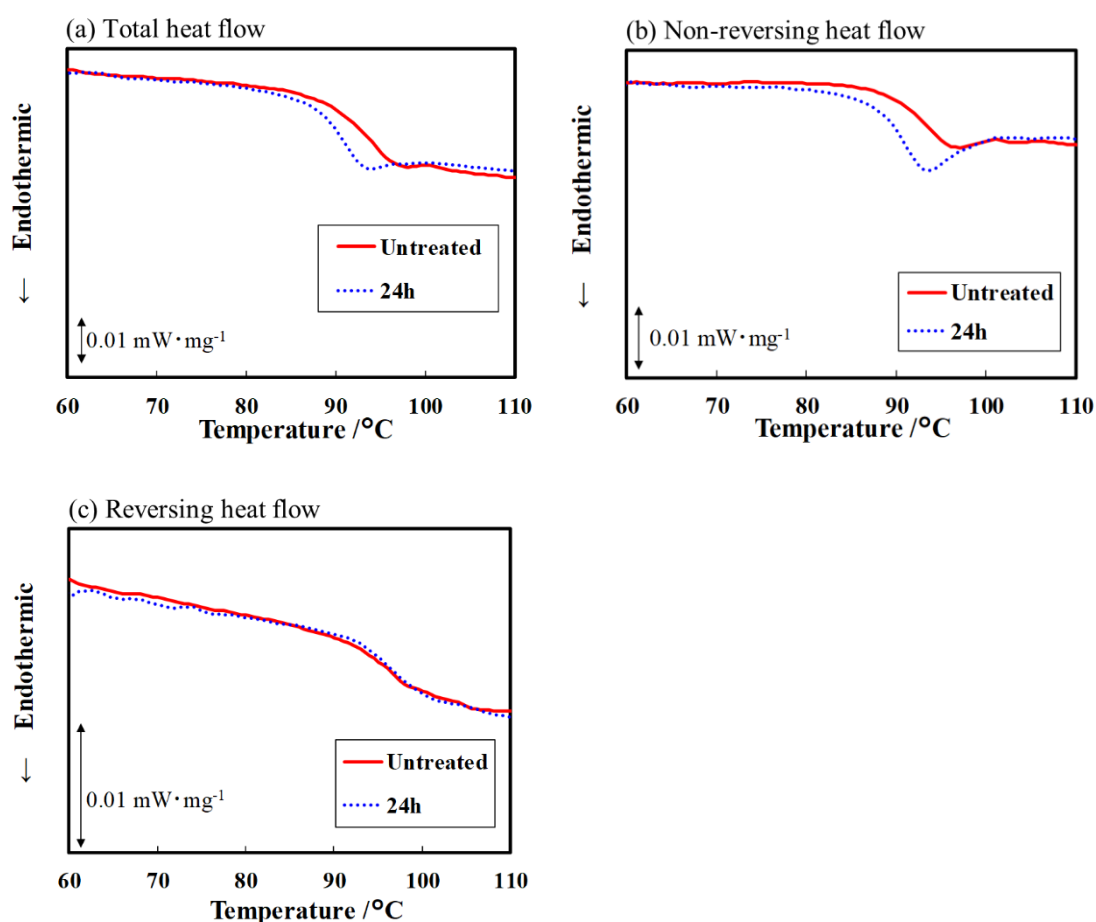


Fig. 2-9 DSC curves obtained from each specimen. (a):Total heat flow, (b):Non-reversing heat flow, (c):Reversing heat flow.

60 °C~90 °C で7時間熱処理した試験片について、Non-reversing heat flow より求めたエンタルピー緩和量(ΔH)を Fig. 2-10 に、Reversing heat flow より求めた T_g および T_{ig} を Fig. 2-11 に示す。

Fig. 2-8 において過剰エンタルピーの緩和(エンタルピー緩和)が進行したサンプルを T_g 付近まで昇温するとエンタルピーの急激な回復が生じ、それにより吸熱ピークが DSC 曲線に現れる¹³⁾。2.3.4 項に記載したように、Non-reversing heat flow における吸熱ピーク面積から換算した熱量をエンタルピー緩和量(Enthalpy relaxation (ΔH))とした⁹⁾。エンタルピー緩和の進行に伴って吸熱ピークが増大するため、エンタルピー緩和量(ΔH)が大きいほど、エンタル

ピー緩和が進行していることを意味する。

エンタルピー緩和量(ΔH)は熱処理で増大し (Fig. 2-10(b)), 熱処理後では T_g 付近に吸熱ピークも見られ (Fig. 2-10(a)), 60 °C~90 °C で7時間での熱処理によりエンタルピー緩和が進行したと考えられる。

70 °C での熱処理では T_g 付近における吸熱ピークが現れたものの, その形状は 80 °C や 90 °C と比較しブロードであった。ポリメチルメタクリレートにて同様の現象が報告されており, エンタルピー緩和の初期では密度分布が大きいためと考察されている¹⁵⁾。したがって, 70 °C での熱処理では未処理試験片に比べエンタルピー緩和は進行しているものの, その緩和の進行はまだ初期の段階であると考えられる。Fig. 2-10(b)に示したように, 60 °C~80 °C の範囲では熱処理温度が高いほど緩和量が大きかった。エンタルピー緩和はポリマー鎖の分子運動と関係し^{16, 17)}, 温度が高いほど緩和速度が速くなるため¹⁸⁾, 60 °C~80 °C の範囲では熱処理温度が高いほど緩和が進行したと考えられる。

その一方で, 80 °C の方が 90 °C よりも緩和量が大きかった。ポリメチルメタクリレートにてエンタルピー緩和の進行に最適な熱処理温度が存在することが報告されており¹⁹⁾, 本研究においても同様に緩和に最適な熱処理温度の存在が示唆された。また, HDT も 80 °C での熱処理において最も高く (Fig. 2-7), 温度依存性がエンタルピー緩和と同様の傾向にあったことから, 熱処理による HDT 上昇にエンタルピー緩和が関係していると考えられる。

一方で, 先行研究ではエンタルピー緩和に伴う T_g の上昇が報告されているものの⁴⁾, 本研究の熱処理では T_g および T_{ig} の上昇が見られなかった (Fig. 2-11)。

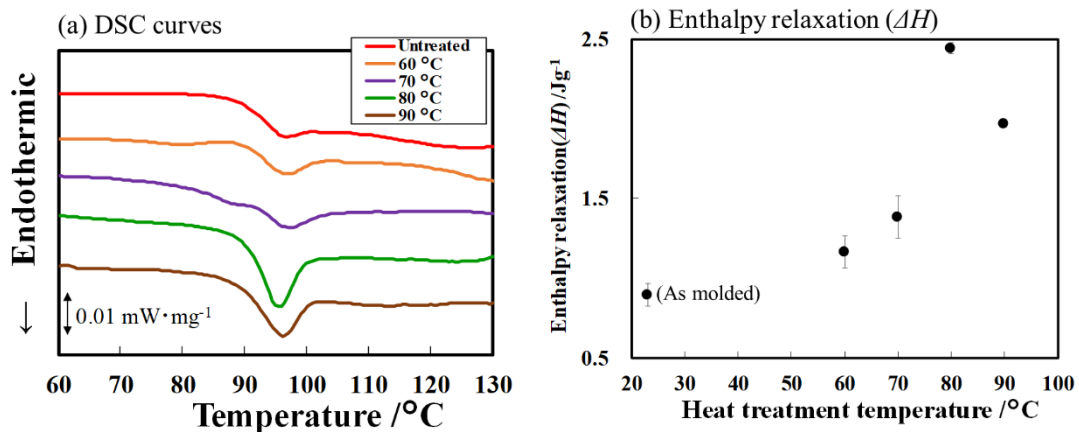


Fig. 2-10 The progress of the enthalpy relaxation following the heat treatment. (a): Non-reversing heat flow of DSC curves, (b): The enthalpy relaxation (ΔH) as a function of the heat treatment temperature.

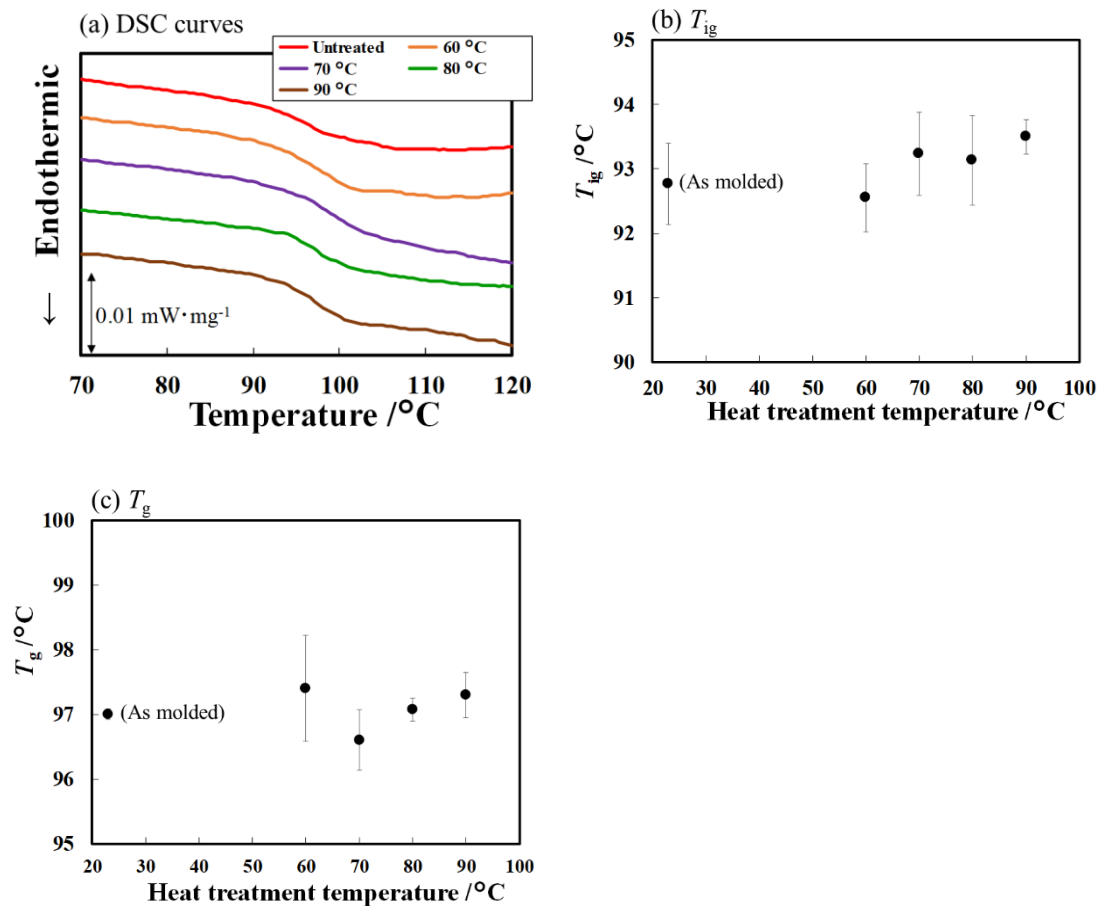


Fig. 2-11 Changes in the glass transition following the heat treatment. (a):Reversing heat flow of DSC curves, (b): T_{ig} as a function of the heat treatment temperature, (c): T_g as a function of the heat treatment temperature.

2.4.3 熱処理による動的粘弾性の変化と耐熱性の関係

2.4.2 項において、熱処理によるガラス転移温度の変化は見られなかった。先行研究にて、Srathi らは動的粘弾性測定における主分散の温度が荷重たわみ温度と関係することを報告している²⁰⁾。そこで次に、動的粘弾性に及ぼす熱処理の影響について調査した。Fig. 2-12 に、測定温度範囲 40 °C~120 °C における各熱処理試験片の動的粘弾性を示す。

Fig. 2-12 に示すように、ガラス転移と関係する主分散のピーク温度に関して、熱処理前後での変化は見られなかった。DSC 測定にて示唆されたように、本実験における熱処理条件では、ガラス転移挙動に及ぼす熱処理の影響は小さかった。

その一方で、 T_g 以下の温度域での動的粘弾性において、熱処理有無で違いが見られた。まず、未処理試験片では 60 °C 付近から損失弾性率 E'' が上昇することが明らかとなり、60 °C 付近から何らかの分子運動が生じることが示唆された (Fig. 2-12(a))。一方で、熱処理後では 60 °C 付近における E'' の上昇が見られず、分子運動が熱処理で抑制されたと推察される。ま

た、60 °C 付近での E'' の上昇に伴って損失正接 $\tan\delta$ も上昇すること、ならびにその $\tan\delta$ の上昇も熱処理で抑制されることが明らかとなった (Fig. 2-12(b)). とくに、90 °C 付近における $\tan\delta$ の低下において、熱処理温度依存性が HDT と同様の傾向にあった。

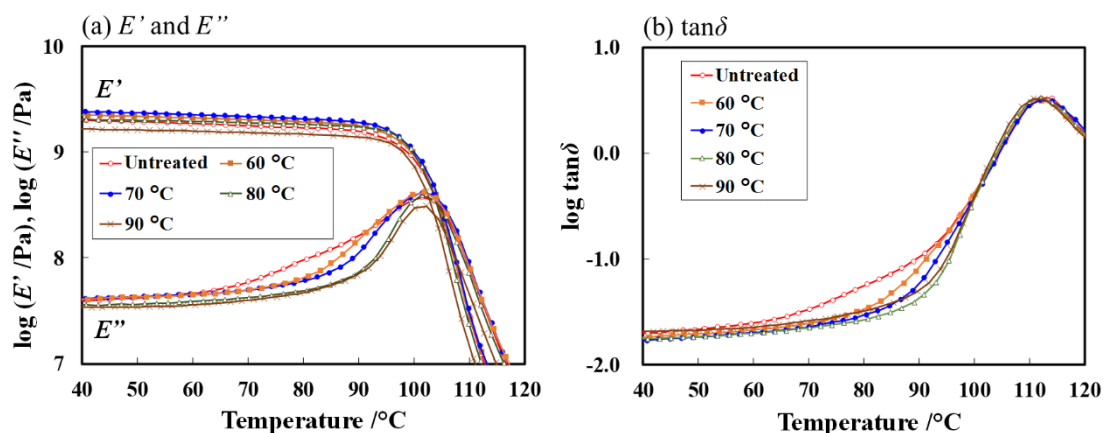


Fig. 2-12 Changes in dynamic viscoelasticity parameters following the heat treatment. (a): E' and E'' , (b): $\tan\delta$.

そこで、各熱処理試験片の 90 °C における貯蔵弾性率 E' もしくは $\tan\delta$ と、HDT との関係を整理した。結果を Fig. 2-13 に示す。先行研究にて、HDT は高温における弾性率と関係することが報告されているものの⁷⁾、 E' と HDT の間に相関は見られなかった (Fig. 2-13(a)). その一方で、 $\tan\delta$ と HDT については、負の相関が見られた (Fig. 2-13(b)). したがって、高温における $\tan\delta$ の低下 (Fig. 2-12(b)) が、熱処理による HDT 上昇に大きく関係すると考えられる。

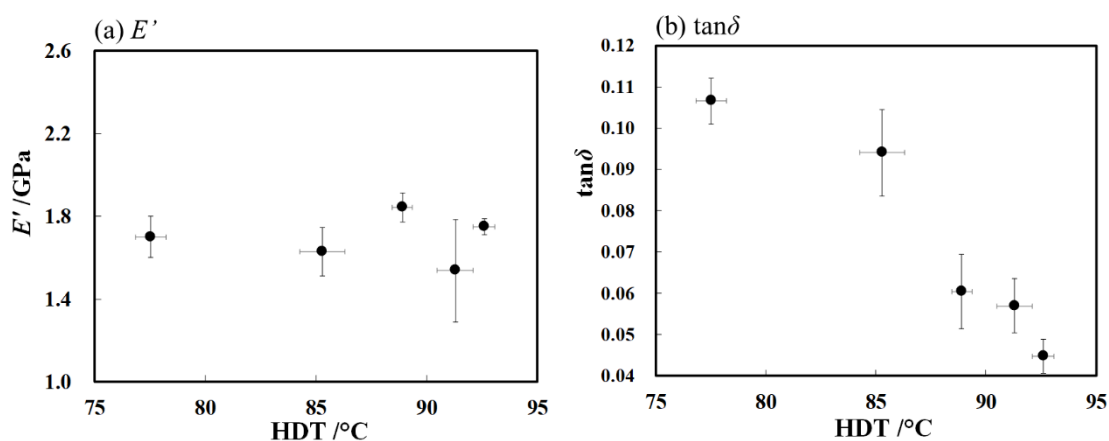


Fig. 2-13 Relationship between the HDT and the dynamic viscoelasticity parameters at 90 °C. (a): E' , (b): $\tan\delta$. The data point represent the mean from five measurements.

$\tan\delta$ と HDT との関係についてさらに詳細に解析するため、各熱処理試験片の HDT と同温度における $\tan\delta$ を比較した。結果を Table 2-1 に示す。いずれの試験片においても $\tan\delta$ は同程度であった。この結果は、昇温過程にて同程度の $\tan\delta$ であるとき、たわみ量も同程度となることを意味している。 $\tan\delta$ が 0.05 以上になったときに規程のたわみ量に達すると考えられる。すなわち、粘弾性体における粘性的ふるまいの程度が、規程のたわみ量に達するときの温度と関係すると考えられる。

Fig.1-6 で説明したように、HDT 測定では一定荷重下でのたわみ量の温度変化を測定する。すなわち、試験温度の上昇によりクリープ変形を促進し、規程のたわみ量に達する。規程のたわみ量に到達後の試験片には永久歪みが残留しており、粘性流動が生じる領域での試験である。そのため、弾性的ふるまいを維持できる温度の上昇が、HDT の上昇において重要であると考えられる。

Table 2-1 The relationship between the HDT and the $\tan\delta$ at the HDT of each specimen.

Condition	Untreated	60°C	70°C	80°C	90°C
HDT /°C	78	86	89	93	91
$\tan\delta$ (at HDT)	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06

そこで、熱処理温度を変えた試験片について、測定周波数が 1Hz において、昇温過程で $\tan\delta$ が 0.05 以上となる温度($T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)}$)と HDT の関係を調査した。まとめた結果を Fig. 2-14 に示す。

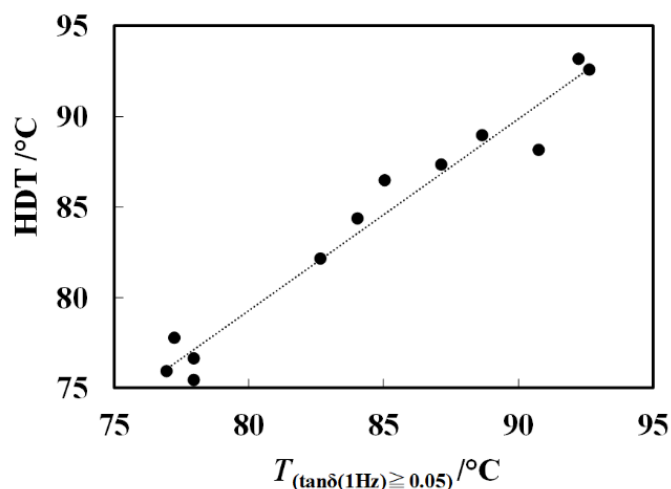


Fig. 2-14 The relationship between the HDT and $T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)}$.

Fig. 2-14 に示したように、 $T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)}$ と HDT に正の相関があり、最小二乗法により回帰直線の傾きと切片を求めたところ、下記式(2-1)が得られた。 $T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)}$ と HDT が同程度の温度であり、 $\tan\delta$ が 0.05 以上になったときに規程のたわみ量に達すると考えられる。昇温における $\tan\delta$ の増大はたわみ量の増大と密接に関係すると推察される。

また、従来は DSC 測定における T_g や動的粘弾性測定における主分散の温度を開発の指針としていたが、下記(2-1)式により、 $T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)}$ を新たな指針として加えることができたと考えられる。

$$\text{HDT} = 1.056 \times T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)} - (5.2018 \pm 1.279)$$

(2-1)

2.4.4 非晶構造変化と耐熱性および動的粘弾性の関係

エンタルピー緩和と耐熱性の関係を明らかにするため、Fig. 2-7 および Fig. 2-11 から、エンタルピー緩和量(ΔH)と HDT の関係を整理した。結果を Fig. 2-15 に示す。なお、Fig. 2-15 において括弧内の数字は熱処理温度を示す。熱処理温度が 70 °C より低い温度域と、70 °C より高い温度域では、エンタルピー緩和の進行に対する HDT 上昇の挙動が異なることが示唆された。

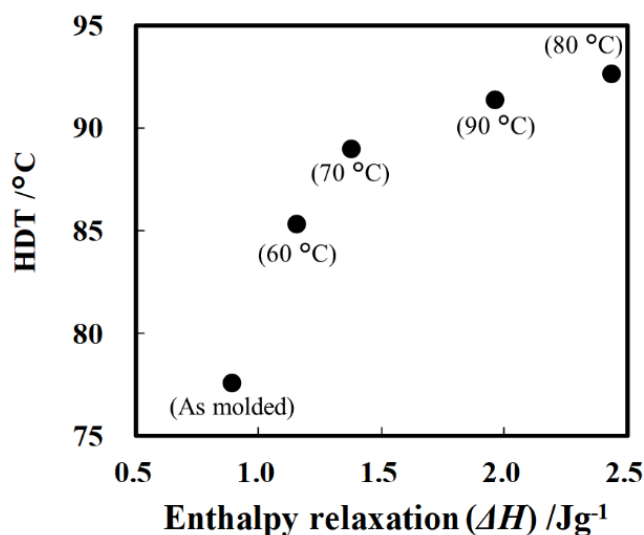


Fig. 2-15 The relationship between the enthalpy relaxation (ΔH) and HDT.

そこで、70 °C での熱処理におけるエンタルピー緩和量(ΔH)および HDT の経時変化を調査した。結果を Fig. 2-16 および Fig. 2-17 に示す。4 時間以上の熱処理では、 T_g 付近におけ

る吸熱ピークの増大が確認された。また、4時間および7時間での熱処理では、Fig. 2-10における80°Cや90°Cでの熱処理と比較し、吸熱ピークがブロードで、 T_g より少し低い温度域から吸熱が見られた。4時間および7時間での熱処理では、Fig. 2-10で議論したように、緩和の進行が初期の段階にあり、未処理試験片と比較して密度分布が増大していると推察する。

Fig. 2-16 および Fig. 2-17 を比較すると、熱処理によるHDT上昇とエンタルピー緩和の進行における時間変化の挙動が大きく異なり、エンタルピー緩和の進行がほとんど見られなかった2時間以内の熱処理でも、HDTは大きく上昇することが明らかとなった(Fig. 2-17)。

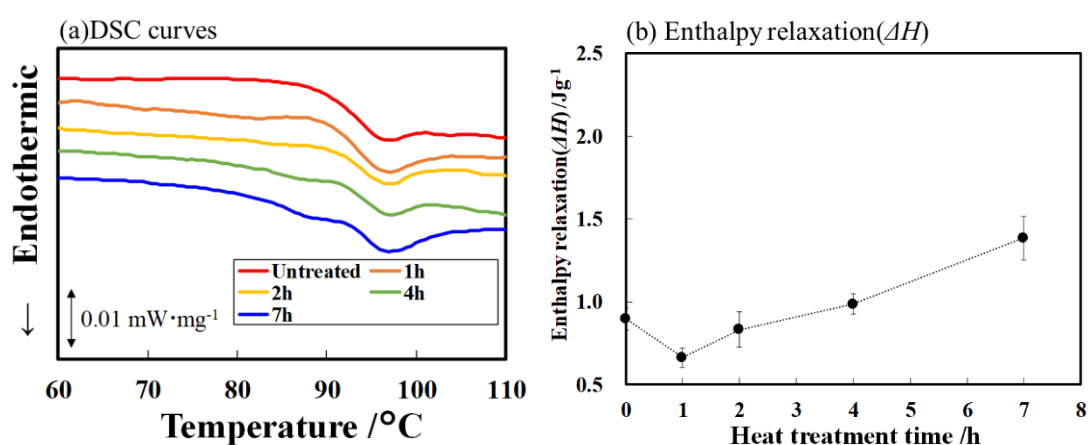


Fig. 2-16 The time variation of the enthalpy relaxation during the heat treatment at 70 °C. (a):Non-reversing heat flow of DSC curves, (b):The enthalpy relaxation (ΔH).

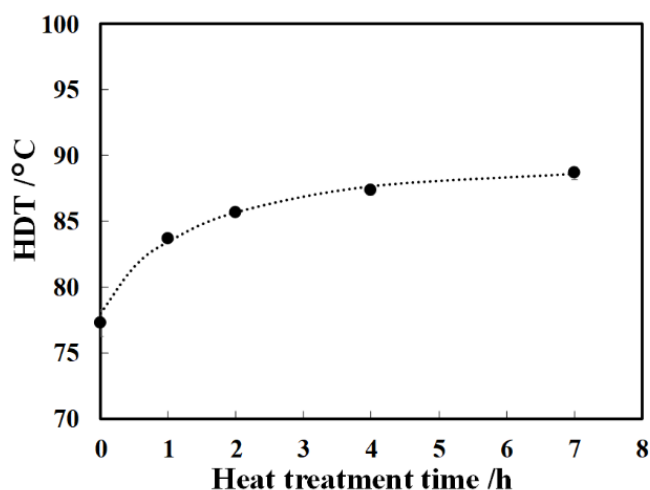


Fig. 2-17 The time variation of the HDT during the heat treatment at 70 °C.

その要因について解析するため、70°Cでの熱処理における動的粘弾性の経時変化を調査

した (Fig. 2-18). Fig. 2-18 に示すように、熱処理開始 2 時間ですでに E'' が増大し始める温度が高温側に大きくシフトしており、それに伴って $\tan\delta$ が増大し始める温度も高温側にシフトし、 $T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)}$ も増大した (Fig. 2-19). Fig. 2-14 に示したように、HDT と $T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)}$ が相関するため、 $\tan\delta$ が増大し始める温度の高温側へのシフトが Fig. 2-17 における HDT 上昇の要因であると考えられる。

しかしながら、Fig. 2-16 に示したように、2 時間の熱処理ではエンタルピー緩和の進行はほとんど見られなかった。エンタルピー緩和ならびに HDT 上昇は、ともに 80 °C の熱処理にて最も進行しており (Fig. 2-5, Fig. 2-7), 熱処理温度依存性が同様の傾向にあったことから、HDT 上昇にエンタルピー緩和が関係していると考えられる。しかしながら、Fig. 2-16~Fig. 2-18 の結果より、エンタルピー緩和以外にも HDT 上昇の要因となる非晶構造の変化が熱処理で生じている可能性が示唆された。

ROE らは、ポリスチレンの Physical aging に関して、エンタルピー緩和が進行しない熱処理時間域においてもクリープ特性が変化することを報告しており、クリープ特性の変化がエンタルピー緩和だけでは説明できないことを指摘している²¹⁾。本研究においても、エンタルピー緩和以外の要因を考察する必要があると考えられる。

緒言で述べたように、Ramarkrishnan らはポリカーボネートの射出成形品にて、主分散における $\tan\delta$ が増大し始める温度が T_g 以下での熱処理で上昇することを報告しており、そのメカニズムとして残留応力の緩和が関係すると推察している⁶⁾。本研究のポリスチレン射出成形品においても熱処理による残留応力の低下が生じている可能性が有り、そのためエンタルピー緩和の進行が見られなかった 2 時間の熱処理においても“ $\tan\delta$ が増大し始める温度の高温シフト”が生じた可能性が考えられる (Fig. 2-18)。したがって、Fig. 2-17 で見られた短時間での熱処理による HDT 上昇には、残留応力の低下が寄与している可能性が推測される。先行研究にて、ポリカーボネート成形品の T_g 以下での熱処理による荷重たわみ温度の上昇について、残留応力の低下に起因すると推察されており²²⁾、本研究でも同様の現象が生じている可能性が考えられる。

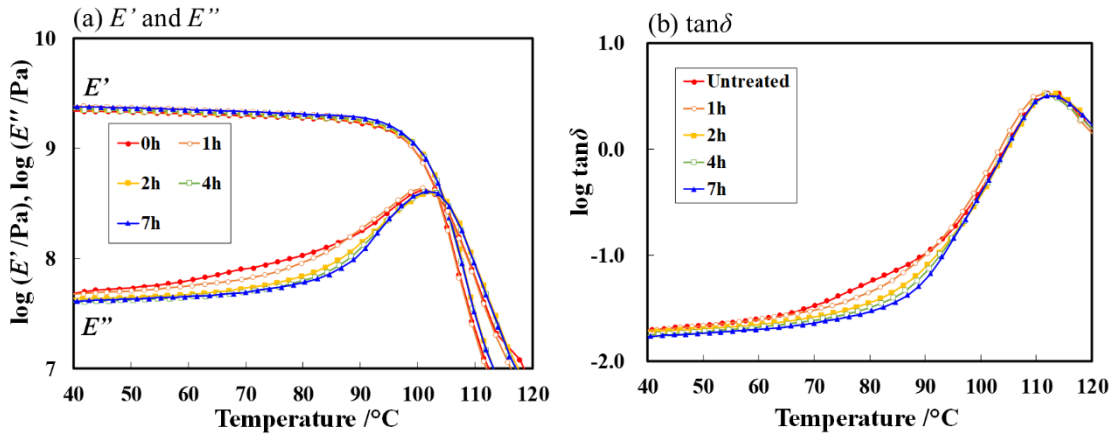


Fig. 2-18 The time variation of the dynamic viscoelasticity parameters during the heat treatment at 70 °C. (a): E' and E'' , (b): $\tan\delta$.

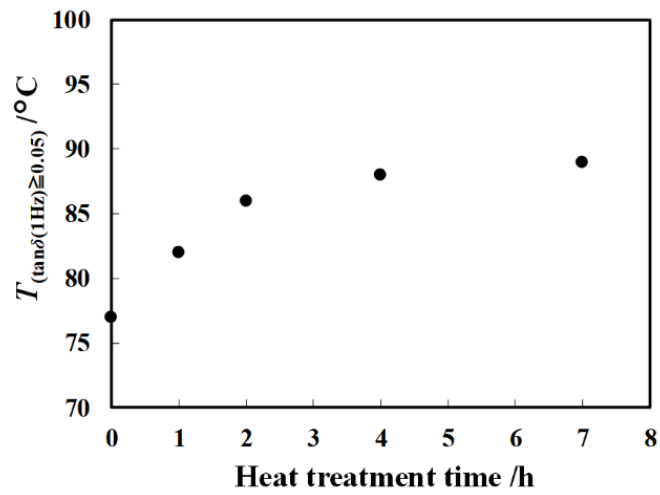


Fig. 2-19 The time variation of $T_{(\tan\delta(1\text{Hz})\geq 0.05)}$ during the heat treatment at 70 °C.

2.5 第 2 章結言

第 2 章では、まず T_g 以下での熱処理によるポリスチレン射出成形品の機械物性(耐熱性、耐衝撃性、引張特性、曲げ特性)の変化を調べた。その結果、熱処理後では、曲げ弾性率の上昇、耐衝撃性の低下、および荷重たわみ温度(HDT)の上昇が見られた。とくに HDT の上昇は、曲げ弾性率の上昇および耐衝撃性の低下と比較し、熱処理による変化が顕著であった。本実験の熱処理条件では最大で 15 °C 程度の HDT 上昇が確認され、用途範囲の拡大が期待された。また、60~90 °C の範囲で 7 時間熱処理したところ、80 °C にて最も HDT が高かった。

次に、熱処理による非晶構造の変化と、HDT 上昇の要因となる熱物性の変化を明らかにするために、熱物性に及ぼす熱処理の影響を調査した。本研究では、ガラス転移とエンタルピー緩和を分離して評価するため、温度変調モードでの DSC 測定により解析した。その結果、熱処理によりエンタルピー緩和が進行したことが明らかとなった。また、その緩和量は 80 °C の方が 90 °C よりも大きく、温度依存性が HDT と同様の傾向にあったことから、HDT 上昇にはエンタルピー緩和が関係していると考えられた。

動的粘弾性に及ぼす熱処理の影響について調査したところ、主分散のピーク温度は熱処理前後で変わらなかったが、 T_g 以下の温度域での動的粘弾性において、熱処理有無で違いが見られた。未処理試験片では 60 °C 付近から E'' が上昇した一方で、熱処理後ではその E'' 上昇が見られず、その温度域における分子運動が熱処理で抑制されたと推察される。また、60 °C での E'' 上昇に伴って $\tan\delta$ も上昇しており、昇温過程で $\tan\delta$ が 0.05 になるときの温度と HDT に正の相関が認められたことから、 $\tan\delta$ を用いた HDT の予測式を考案した。

非晶構造の変化と、動的粘弾性および耐熱性の関係を明らかにするため、70 °C での熱処理における熱物性、動的粘弾性、および HDT の経時変化を調査したところ、エンタルピー緩和以外にも HDT 上昇の要因となる内部構造変化が生じている可能性が示唆された。先行研究との比較から、熱処理による残留応力の低下が HDT 上昇をもたらしている可能性が推測された。

2.6 参考文献

1. B. E. Tiganis, L. S. Burn, P. Davis and A. J. Hill, “Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends”, *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 3, p.425-434 (2002)
DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00045-9
2. G. M. Gusler and G. B. McKenna, “The craze initiation response of a polystyrene and a styrene-acrylonitrile copolymer during physical aging”, *Polymer Engineering and Science*, **37**, 9, p.1442-1448 (1997)
3. 特開 2011-161785
4. A. A. Mehmet-Alkan, F. Biddlestone and J. N. Hay, “The thermal properties of polyether sulphone”, *Thermochimica Acta*, **256**, 1, p.123-135 (1995)
DOI: 10.1016/0040-6031(94)02168-N
5. A. Celli and M. Scandola, “Thermal properties and physical aging of poly(L-lactic acid)”, *Polymer*, **33**, 13, p. 2699-2703 (1992)
DOI: 10.1016/0032-3861(92)90440-8
6. V. Ramakrishnan, S. Harsiny, J. G. P. Goossens, T. L. Hoeks and G. W. M. Peters, “Physical Aging in Polycarbonate Nanocomposites Containing Grafted Nanosilica Particles: A Comparison between Enthalpy and Yield Stress Evolution”, *Journal of polymer science, part B: polymer physics*, **154**, 20, p.2069-2081 (2016)
DOI: 10.1002/polb.24125
7. 渡辺武美, 安田雅昭, “不飽和ポリエステル樹脂のクリープ挙動”, 高分子論文集, **39**, 1, p.7-13 (1982)
DOI: 10.1295/koron.39.7
8. 加門隆, 齊藤和美, 三輪泰彦, 佐伯健作, “エポキシ樹脂のガラス転移温度と耐熱変形温度との関係”, 高分子論文集, **31**, 11, p.665-668 (1974)
DOI: 10.1295/koron.31.665
9. N. Tanio, T. Nakanishi, “Physical Aging and Refractive Index of Poly(methyl methacrylate) Glass”, *Polymer Journal*, **38**, 8 p.814-818 (2006)
10. Y. Nanzai, A. Miwa and S. Z. Cui, “Aging in Fully Annealed and Subsequently Strained Poly(methyl methacrylate)”, *Polymer Journal*, **32**, 1, p.51-56 (2000)
11. 蜂須賀良祐, 小林利彰, 柴崎頭一郎, “ポリエステル樹脂のエンタルピー緩和と疲労特性の関係”, 成形加工, **28**, 2, p.68-70 (2016)
12. F. Wu, M. Misra and A. K. Mohanty, “Studies on why the heat deflection temperature of polylactide bioplastic cannot be improved by overcrosslinking”, *Polymer Crystallization*, **2**, 6, p.1-11 (2019)
DOI: 10.1002/pcr2.10088
13. 斎藤拓, “温度変調 DSC”, マテリアルライフ学会誌, **22**, 2, p.48-53 (2010)
DOI: 10.11338/mls.22.48

14. J. M. G. Cowie, S. Harris and I. J. McEwen, "Physical Aging in Poly(vinyl acetate). 2. Relative Rates of Volume and Enthalpy Relaxation", *Macromolecules*, **31**, 8, p.2611-2615 (1998)
DOI:10.1021/ma970287t
15. K. Takahara, H. Saito and T. Inoue, "Physical aging in poly(methyl methacrylate) glass: densification via density fluctuation", *Polymer*, **40**, 13, p.3729-3722 (1999)
16. 吉田博久, "高分子ガラスのエンタルピー緩和", *熱測定*, **13**, 4, p.191-199 (1986)
DOI: 10.11311/jscta1974.13.191
17. 糸山國義, "ポリ(エチレンテレフタレート)物理的エージング時のエンタルピー緩和動力学", *日本レオロジー学会誌*, **23**, 3, p.131-137 (1995)
DOI: 10.1678/rheology1973.23.3_131
18. Y. Tanaka, S. Kashiwabara and Y. Okuya, "Time-temperature superposition in the enthalpy relaxation study of polystyrene", *Polymer engineering and Science*, **56**, 5, p.561-565 (2016)
DOI: 1002/pen.24280
19. N. Tanio, T. Nakanishi, "Physical Aging and Refractive Index of Poly(methyl methacrylate) Glass", *Polymer Journal*, **38**, 8 p.814-818 (2006)
20. R. Sarathi, R. K. Sahu and P. Rajeshkumar, "Understanding the thermal, mechanical and electrical properties of epoxy nanocomposites", *Materials Science and Engineering A*, **445-446**, 15, p.567-578 (2007)
DOI: 10.1016/j.msea.2006.09.077
21. ROE R-J, MILLMAN G M, "Physical aging in polystyrene: Comparison of the changes in creep behavior with the enthalpy relaxation", *Polymer Engineering and Science*, **23**, 6, p.318-322 (1983)
DOI: 10.1002/pen.760230605
22. 特開 2011-161785

第3章 ポリスチレン射出成形品における分子配向状態の解析

3.1 要旨

In this study, in order to investigate the change in molecular orientation during physical aging of polystyrene injection moldings, we considered the analysis method of molecular orientation. We evaluated the degree of molecular orientation according to the peak intensity ratio at 1000 cm^{-1} and 620 cm^{-1} ($I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$), with the flow direction of the injection moldings set at 45° relative to the laser polarization plane in a crossed Nicols configuration. In addition, we determined whether the orientation was parallel or orthogonal to the flow direction by measuring the peak intensity ratio at 1000 cm^{-1} and 620 cm^{-1} while varying the angle between the flow direction and polarization plane of the Raman analyzer, with the flow direction set at 45° to the laser polarization plane. When we analyzed the distribution of the degree of molecular orientation from the surface to the center in the thickness direction of the injection moldings, the degree of orientation was highest at around $400\text{ }\mu\text{m}$ from the surface and relatively low at depths of $400\text{ }\mu\text{m}$ or more. Overall, the orientation inside the injection moldings was almost parallel to the flow direction. When we analyzed the change in molecular orientation due to the heat treatment below T_g , the orientation direction did not change, and only the decrease in the degree of orientation at depth $400\text{ }\mu\text{m}$ or more from the surface was confirmed. Then, it was suggested that the progress of orientation relaxation can be analyzed by measuring the decrease in $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$. Furthermore, based on the results of in-situ Raman observation in the tensile test and the result that the orientation direction did not change during the heat treatment below T_g , it was considered that the change in residual stress during the heat treatment can be estimated from the change in $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$.

3.2 緒言

第2章では、 T_g 以下での熱処理によりHDTが上昇すること、またそのHDT上昇にはエンタルピー緩和が関係することを明らかにした。したがって、 T_g 以下での熱処理によるHDT上昇はPhysical agingであると考えられた。さらにエンタルピー緩和以外にもHDT上昇の要因となる内部構造変化が生じている可能性を示した。先行研究との比較から、熱処理による残留応力の低下がHDT上昇をもたらしている可能性が推測された。

残留応力は成形品中の残留ひずみに起因し、成形品に残留している応力である。高分子材料においては、残留応力は残留分子配向と関係するとされる¹⁾。第1章で述べたように、射出成形品では多くの場合分子配向が残留している²⁾。そこで本研究では、熱処理による内部構造変化の詳細を明らかにするために、残留分子配向の変化に着目した。

先行研究にて T_g 以下での熱処理で緩和する分子配向の存在が報告されていることから³⁾、本研究においても T_g 以下での熱処理で射出成形品中の残留分子配向の緩和が生じている

可能性が考えられる。しかしながら、緒言でも述べたように、Physical aging を配向の緩和に着目して研究した例はあまり見られない。本研究では、HDT 上昇と配向緩和との関係を調査し、まずは T_g 以下での熱処理による分子配向の変化について解析を試みた。

高分子材料における分子配向状態の解析手法はこれまでにいくつか報告されており、例えば X 線回折法⁵⁾や偏光観察法⁶⁾、赤外分光法^{5,7)}、レーザーラマン分光法⁵⁾がよく知られている。中でもレーザーラマン分光法を用いた解析は、試料を薄片化する必要がなく、かつ不透明な材料でも測定が可能であることから、あらゆる樹脂材料の分子配向解析に使用できる。また、レーザーラマン分光法では、顕微鏡を用いてレーザースポット径をサブミクロン～ミクロンオーダーまで絞ることができ、その空間分解能の高さから微小部の解析が可能である⁸⁾。レーザーラマン分光法を用いた分子配向の解析においては、偏光子および検光子を使用し、励起光の偏光方向に対する、試料における対象となる振動軸の振動方向の違いにより、励起に差が生じることを利用して分子配向の方向や程度を解析する⁹⁾。レーザーラマン分光法を用いた分子配向解析としては、ポリエチレン^{10,11,12)}、ポリプロピレン¹³⁾、ポリエステル^{5,12)}、ポリスチレン^{12,13)}、ポリカーボネート¹⁴⁾、ポリメチルメタクリレート¹⁵⁾、ポリアミド¹⁶⁾など、多くの樹脂で解析事例が報告されている。また、その空間分解能の高さを活かし、射出成形品内部の分子配向分布を詳細に解析した事例も報告されている^{14,17)}。

ポリスチレンは剛性や硬度に優れる一方で、非常に脆い樹脂であるため、試料の薄片化が困難である。そのため、熱処理によるポリスチレン射出成形品の分子配向状態の変化を解析するにあたっては、レーザーラマン分光法が適していると考えられる。

レーザーラマン分光法によるポリスチレンの配向解析において、配向度に関しては目安となるパラメータが提案されており、ポリスチレン射出成形品における配向度の分布を解析した事例が報告されている¹³⁾。しかしながら、配向方向まで解析した事例はあまり見られない。例えば、ポリプロピレンでは、レーザー光の偏光面に対して、対象となる振動の方向が平行の場合と直交の場合で、ラマン散乱強度が大きく異なるため⁹⁾、配向方向を容易に解析することができる。一方で、ポリスチレンにおいては、平行の場合と直交の場合で同程度のラマン散乱強度となる⁹⁾。そのことが、ポリスチレンにおける配向方向の解析を困難にする技術的な要因として挙げられる。

本章では、ポリスチレンにおける分子配向状態(配向度および配向方向)の解析手法を検討した。そして、ポリスチレン射出成形品における配向度および配向方向の分布についての解析を試みた。さらに配向度および配向方向に及ぼす熱処理の影響について調査し、得られた結果から T_g 以下での熱処理による分子配向緩和の解析方法を論じた。

3.3 実験

3.3.1 材料

射出成形用途の標準的な汎用ポリスチレンとして HF77 [PS ジャパン(株)製アタクチックポリスチレン、メルトマスフローレート=7.5 g・10 min⁻¹ (200 °C, 5kgf), $M_w=240,000$ g・mol⁻¹,

$M_w/M_n=2.53$]を用いた。

3.3.2 射出成形

射出成形機[東洋機械金属(株)製 Si-80IV]により、シリンダー温度 210 °C、金型温度 40 °C、冷却時間 10s、射出率 $10.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 、保圧 30 MPa、保圧時間 20s の条件で、長さ 80 mm、幅 10 mm、厚さ 4 mm の試験片を射出成形した。なお、成形前に熱風乾燥機を用いて材料を 80 °C で 2 時間乾燥させた。

3.3.3 レーザーラマン分光法による偏光ラマン観察

Fig. 3-1 に、本測定の概略図を示す。レーザーラマン分光分析装置[(株)堀場製作所製 LabRAM HR Evolution]を用いた。光源にはグリーンレーザー(532 nm)を使用し、対物レンズは 10 倍、露光時間は 1 秒とした。レーザースポット径は対物 10 倍レンズを用いて直径 10 μm 程度に絞り込んで測定を行った。この条件では、Fig. 3-1 における x 軸および y 軸方向の空間分解能は 10 μm 程度であり、z 軸方向の空間分解能は 15 μm 程度である。

試験片の流動方向とレーザー光の偏光面とのなす角度 θ_a 、ならびにレーザー光の偏光面と検光子の偏光方向とのなす角度 θ_b を変えながら測定した。角度はレーザー光の偏光面を基準に時計回りを正方向とした。Fig. 3-1 では、直交ニコル配置で、 θ_a が 45°、 θ_b が 90° の場合を例示した。なお、Fig. 3-1 において、レーザー光の偏光面は y 軸に対して平行である。

測定では、 θ_a を変える場合、レーザー光の偏光面を Fig. 3-1 の y 軸に対して平行方向に固定し、試験片の流動方向を y 軸に対して平行方向($\theta_a=0^\circ$)から x 軸に対して平行方向($\theta_a=90^\circ$)に向かって、時計回りに変化させた。このとき、検光子の向きは、直交ニコル配置のまま保持した。

θ_b を変える場合は、レーザー光の偏光面を Fig. 3-1 の y 軸に対して平行方向に固定し、 θ_a を固定したまま、検光子を y 軸に対して平行方向から時計回りに回転させた。

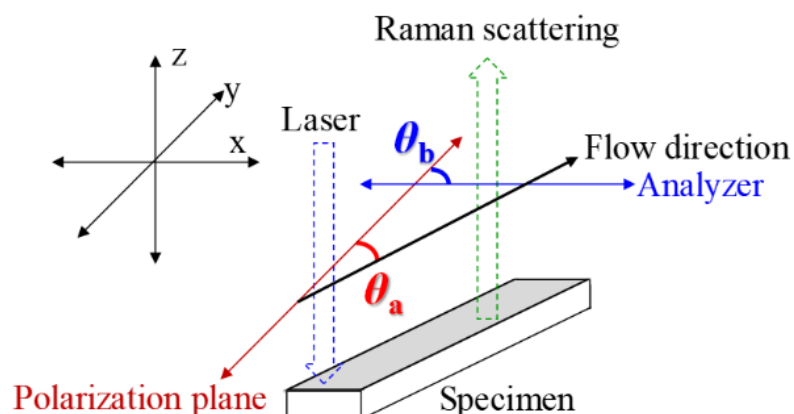


Fig. 3-1 Geometry of Laser Raman spectroscopy.

3.3.4 試験片断面の偏光ラマンマッピング測定

3.3.3 項に記載した条件で、長さ方向に平行方向の切削面(Fig. 3-2 の斜線部分)について、偏光ラマンマッピング観察を行った。マッピングにおける厚み方向の測定点間隔は $10\ \mu\text{m}$ とした。

また、試験片の切り出しは、常温の水を用いた湿式切削により行った。なお、切り出しに伴う加工歪の発生は見られなかった。

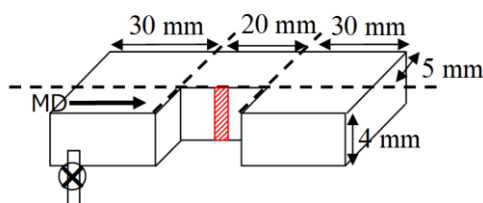


Fig. 3-2 Measurement part of polarized Raman mapping.

3.3.5 引張試験

(株)神藤金属工業所製 37t 圧縮成形機を用いて、3.3.1 項に記載の材料のペレットを $200\ ^\circ\text{C}$ で熔融後に、圧縮および徐冷することでポリスチレンのシート(厚み $0.47\ \text{mm}$)を成形した。そのシートを、圧縮成形機を用いてダンベル形状(平行部の幅が $2\ \text{mm}$)に打ち抜き、(株)アクロエッジ製小型引張試験機 Stency を用いて、引張速度 $0.5\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で室温にて引張応力および引張呼びひずみを測定した。チャック間距離は $25\ \text{mm}$ とした。

3.3.6 熱処理

成形した試験片について、定温恒温乾燥機[東海理化器械(株)製 EYELANDO-450N]を用い

て熱処理を行った。試験片設置位置付近の実温度が所定の温度で安定したことを確認後、定温恒温乾燥機内に試験片を入れ、所定の時間経過後に試験片を取り出し、室温で放冷した。

3.4 結果と考察

3.4.1 配向度の解析方法の検討

偏光ラマン観察による解析では、ラマンスペクトルから分子配向状態に関する情報を得るために、配向依存性を有すピークに着目する。先行研究で、延伸ポリスチレンシートにおいて、延伸方向とレーザー光の偏光面とのなす角度により、 1000 cm^{-1} や 620 cm^{-1} のピーク強度が変化することが報告されている¹³⁾。延伸方向とレーザー光の偏光面とのなす角が 40° と 90° において、 1000 cm^{-1} と 620 cm^{-1} のピーク強度比に大きな差が生じる¹³⁾。 1000 cm^{-1} も 620 cm^{-1} もスチレンのベンゼン環における振動に由来する¹⁸⁾。それぞれ異なるモードに帰属され、 620 cm^{-1} はベンゼン環の骨格振動に、 1000 cm^{-1} はベンゼン環の呼吸振動に由来する¹⁴⁾。

ポリスチレンにおいては、延伸時にポリマー鎖が延伸方向に伸びるとともに、ベンゼン環の平面が延伸軸に対し垂直方向に配向することが知られている¹⁹⁾。また、瀬戸らはポリスチレンにおいて、そのベンゼン環の配向の強さが間接的に主鎖の配向の強さを示すことを報告している²⁰⁾。したがって、延伸ポリスチレンシートにおいては側鎖であるベンゼン環が延伸軸に対して垂直方向に配向していると考えられる。すなわち、レーザー光の偏光面に対するベンゼン環平面の向き(すなわち振動軸の向き)が変化するため、延伸方向とレーザー光の偏光面とのなす角度が変わるとピーク強度比が変化する。

本研究ではまず、直交ニコル配置($\theta_a=90^\circ$)にて、 θ_a を 40° もしくは 90° とし、射出成形試験片表面の偏光ラマン観察を行った。なお、先行研究¹³⁾では平行ニコル配置にて測定を行っているが、予備検討にて直交ニコル配置の方が平行ニコル配置よりも、ピーク強度比の θ_a 依存性が大きいことが明らかとなったため、本研究では直交ニコル配置にて行った。得られたラマンスペクトルを Fig. 3-3 に示す。Fig. 3-3 に示すように、 1000 cm^{-1} のピーク強度は 40° と 90° で大きく異なったが、 620 cm^{-1} のピーク強度に顕著な差は見られなかった。

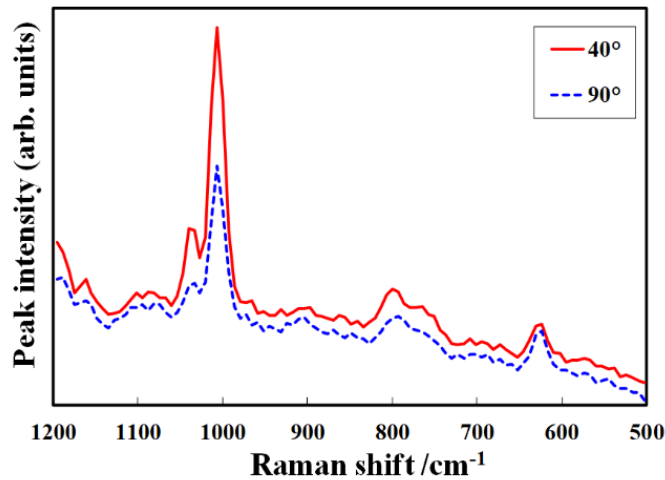


Fig. 3-3 Raman spectra obtained from polystyrene injection moldings in a crossed Nicols configuration.

次に、 1000 cm^{-1} のピーク強度と θ_a の関係をさらに詳細に調査するため、直交ニコル配置にて、 θ_a を 0° から 90° まで変えながら、試験片表面の偏光ラマン観察を行った。ここで、ピーク強度の絶対値は試験片の表面状態等の環境因子により変動するため、先行研究と同様に 1000 cm^{-1} および 620 cm^{-1} のピーク強度比について、 θ_a 依存性を評価した。

また、長さ80 mm、幅10 mm、厚さ4 mmのキャビティを有す圧縮成形用金型と(株)神藤金属工業所製37 t圧縮成形機を用いて、3.3.1項に記載の材料のペレットを 200°C で熔融後に、圧縮および徐冷することで作製した圧縮成形試験片についても、射出成形試験片に対する比較として測定した。圧縮成形試験片においては、試験片の長さ方向とレーザー光の偏光面とのなす角度を θ_a とした。

なお、圧縮成形試験片では直交ニコル間において干渉色が観察されなかった(Fig. 3-4)。ポリスチレンにおいて生じる配向複屈折は、主鎖の配向に伴い、ベンゼン環が主鎖の配向方向に対して垂直方向に配向することで生じる²⁰⁾。射出成形試験片において、その製造プロセスから基本的には主鎖は流動方向に配向していると考えられるため、先述したようにベンゼン環平面の向きは流動方向に対し垂直方向に配向していると推察される。そのため、Fig. 3-4において、射出成形試験片では干渉色が観察されたと考えられる。一方で、Fig. 3-4の結果から、圧縮成形試験片においてはベンゼン環の向きはランダムであり、すなわち主鎖の配向方向もランダムであると考えられる。

偏光ラマン観察の結果をFig. 3-5に示す。Fig. 3-5以降では、直交ニコル配置にて θ_a を変えながら偏光ラマン観察を行ったときの、 1000 cm^{-1} および 620 cm^{-1} のピーク強度比を I_{1000}/I_{620} と表記する。また、Fig. 3-5では、5回測定による平均値を測定データとして示した。

Fig. 3-5に示すように、射出成形試験片では I_{1000}/I_{620} は θ_a に依存し、 $40\sim 45^\circ$ で極大となり、圧縮成形試験片との差が最大となった。一方で、圧縮成形試験片では、いずれの θ_a におい

ても I_{1000}/I_{620} は同程度であった。圧縮成形試験片では主鎖の配向がランダムであるため、 θ_a が異なっても I_{1000}/I_{620} は変わらなかったと考えられる。

Fig. 3-5 より、直交ニコル配置にて、 θ_a を 45° として測定することで、分子配向状態の違いを最も鋭敏に検出できることが示唆された。なお、これ以後、 θ_a が 45° における I_{1000}/I_{620} を、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ と表記する。

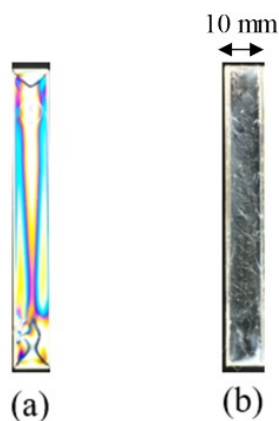


Fig. 3-4 Observation of strain in (a):injection molded and (b):hot-pressed specimen.

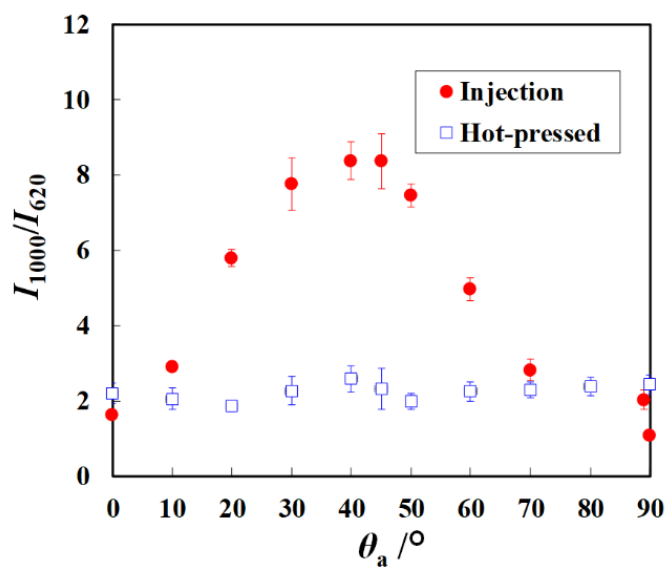


Fig. 3-5 Effect of the angle θ_a between the flow direction and laser polarization on I_{1000}/I_{620} in a crossed Nicols configuration.

ここで、残留分子配向は残留応力と関係することが知られている¹⁾。また緒言で述べたように、先行研究との比較から、熱処理による残留応力の低下が HDT 上昇をもたらしている可能性が推察された。

樹脂成形品における残留応力の評価方法として、先行研究では、穴を開けて応力解放時の歪みを計測する穿孔法²¹⁾や、薬品浸漬時のクラックから残留応力を推定する薬品浸漬法²²⁾が報告されている。また、非破壊検査としては、光弾性法²³⁾やX線回折法²⁴⁾、レーザーラマン分光分析を用いた手法が報告されている²⁴⁾。穿孔法や薬品浸漬法、X線回折法を用いた手法は測定領域が大きいため平均的な残留応力を評価する上では有効とされる。その一方で光弾性法やレーザーラマン分光分析を用いた手法は局所的な残留応力を解析できることが特長である。ただし、光弾性法を用いて射出成形品内部の局所的な残留応力を解析する場合、薄片化して複屈折を測定する必要があり、解析にかなりの時間を要する。

レーザーラマン分光法を用いた残留応力の評価では、負荷応力とラマンスペクトル変化の関係を明らかにすることで、ラマンスペクトルより残留応力を推定する²⁴⁾。そこで、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ から残留応力を推定できるか検証するため、3.3.5項に記載の条件で引張試験を行いながら、試験片表面のin-situラマン観察により $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を測定した。なお、3.3.5項に示したように、圧縮および徐冷することで作製したポリスチレンシートをダンベル形状に打ち抜いて試験片を作製しており、その試験片における引張方向とレーザー光の偏光面とのなす角度を 45° とした。結果をFig. 3-6に示す。また、Fig. 3-6より解析した引張応力と $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の関係をFig. 3-7に示す。Fig. 3-6に示すように、引張ひずみの小さい領域では $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ がそれほど増大していないにもかかわらず応力は増大しており、その領域における相関は低いものの、引張ひずみが1より大きい領域では引張応力は $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ と良好に相関した。Fig. 3-7より、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の値に着目すると、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が3より大きい領域においては $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の変化から残留応力の変化を推定できると考えられる。

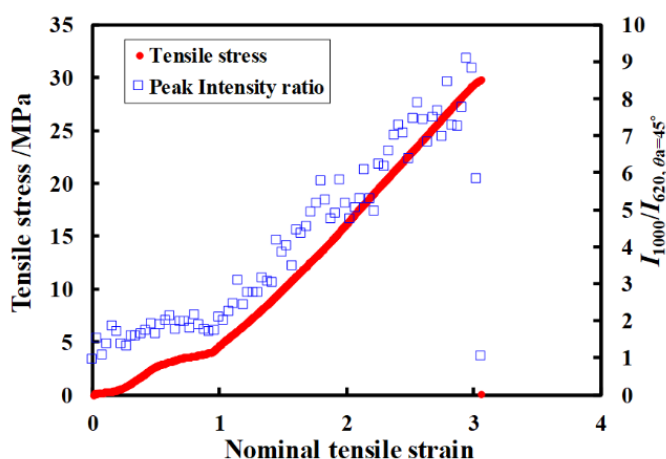


Fig. 3-6 The changes in tensile stress and $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ during tensile test.

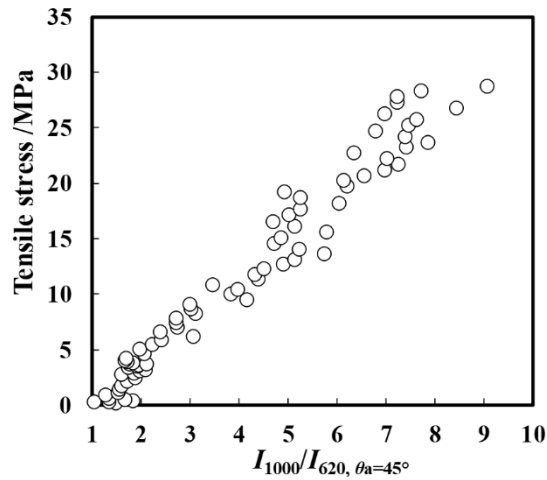


Fig. 3-7 The relationship between tensile stress and $I_{1000}/I_{620}, \theta_a=45^\circ$ during tensile test.

3.4.2 射出成形品における分子配向度の解析

次に、射出成形品内部における配向度を解析するために、直交ニコル配置にて、 θ_a を 45° とし、Fig. 3-2 に示した試験片断面について、表層から厚み方向の中心部にかけて偏光ラマンマッピング観察を行った。試験結果を Fig. 3-8 に示す。試験片表面から厚さ方向に $800\ \mu\text{m}$ までは、表面からの距離により $I_{1000}/I_{620}, \theta_a=45^\circ$ が変化した。その一方で、 $800\ \mu\text{m}$ から中心部にかけての $I_{1000}/I_{620}, \theta_a=45^\circ$ は、ほぼ一定値を示すことが明らかとなった。

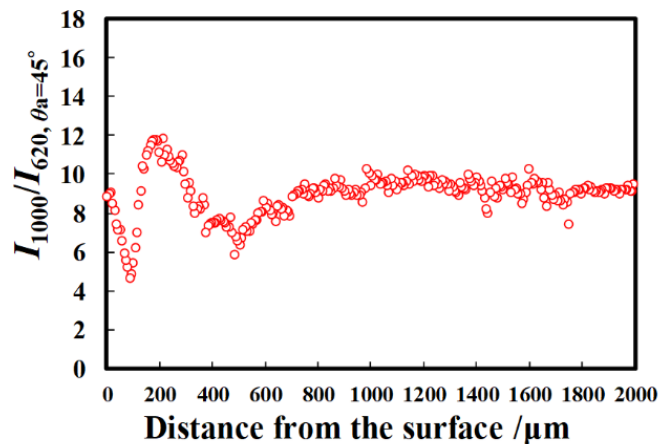


Fig. 3-8 Depth profile of the Raman peak intensity ratio ($I_{1000}/I_{620}, \theta_a=45^\circ$) inside injection moldings in a crossed Nicols configuration. θ_a is set at 45° .

Fig. 3-8 において、試験片表面からの距離により $I_{1000}/I_{620}, \theta_a=45^\circ$ が大きく異なった理由について考察するため、直交ニコル配置にて、 I_{1000}/I_{620} の θ_a 依存性を解析した。表面 $\sim 20\ \mu\text{m}$ の部分をも A、 $70\sim 100\ \mu\text{m}$ を B、 $200\sim 260\ \mu\text{m}$ を C、 $450\sim 500\ \mu\text{m}$ を D、 $1000\sim 2000\ \mu\text{m}$ を E と

し、各部分における I_{1000}/I_{620} の平均値を θ_a ごとにプロットした結果を Fig. 3-9 に示す。

Fig. 3-5 に示したように、ピーク強度比は配向方向とレーザー光の偏光面とのなす角度に強く依存する。Fig. 3-9 より、 I_{1000}/I_{620} が極小となるときの θ_a での比較から、A と C と E がほぼ同方向に配向していると推察される。一方で、B と D がほぼ同方向に配向しており、A や C、E と比べ、20°程度傾いて配向していると推察される。

Fig. 3-8 に示したように、 θ_a が 45°でのピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ は B よりも C の方が高く、D よりも E の方が高かった。しかしながら、 $\theta_a=0\sim 90^\circ$ における I_{1000}/I_{620} の最大値を比較すると、B は C と、D は E と同程度であった (Fig. 3-9)。そのため、実際の配向度は B は C と、D は E と同程度であると考えられる。B は C に対し、D は E に対して配向方向が異なるため、 θ_a が 45°でのピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ に差が生じたと考えられる。その結果、Fig. 3-8 では、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ において、B は C より低く、D は E より低い値を示し、B や D で極小値を示したと考えられる。

その検証として、直交ニコル配置にて、表面から厚み方向の中心部にかけて、 θ_a を変えながら 30 μm 刻みで I_{1000}/I_{620} を測定した。そのときの、 $\theta_a=0\sim 90^\circ$ における I_{1000}/I_{620} の最大値 ($I_{1000}/I_{620, \text{maximum}}$ と表記)の分布を Fig. 3-10 に示す。 $I_{1000}/I_{620, \text{maximum}}$ は正味の配向度を意味すると考えられる。

Fig. 3-10 より、実際の配向度は、表面から 100 μm 付近は 200 μm と同程度、500 μm は 1000 μm と同程度であることが示唆された。射出成形では、成形時の樹脂流速分布により、表面から少し内部においてせん断応力が最大となり、せん断配向層が生じることが知られている²⁵⁾。また、射出成形品の内部においては、流動時に生じたせん断配向が金型内での冷却の間に幾分か緩和されたコア層が生じる¹⁴⁾。したがって、Fig. 3-10 より、表面から 200 μm 近傍のピーク強度比が高い部分がせん断配向層で、400 μm ～試験片中心部がコア層であると推察される。

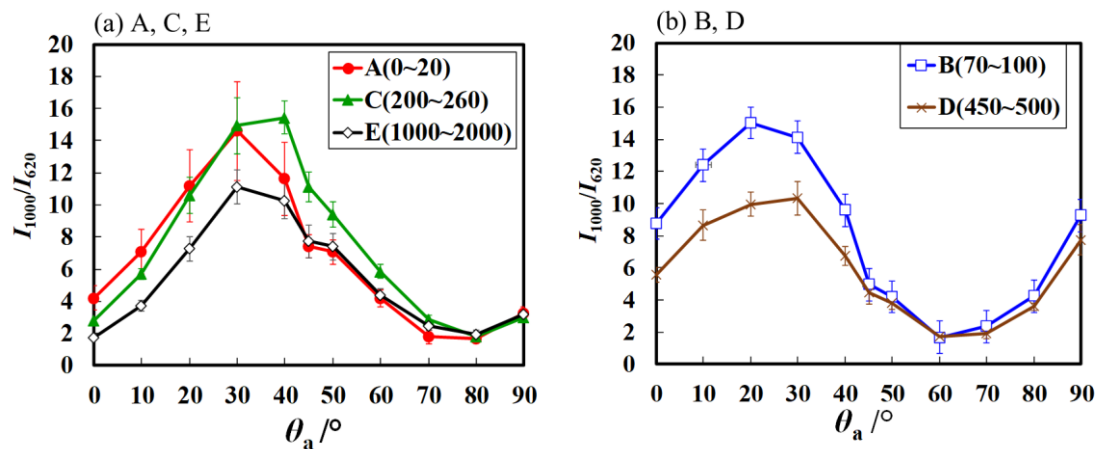


Fig. 3-9 Variation of the Raman peak intensity ratio (I_{1000}/I_{620}) with the angle θ_a between the flow direction and laser polarization inside injection moldings, in a crossed Nicols configuration.

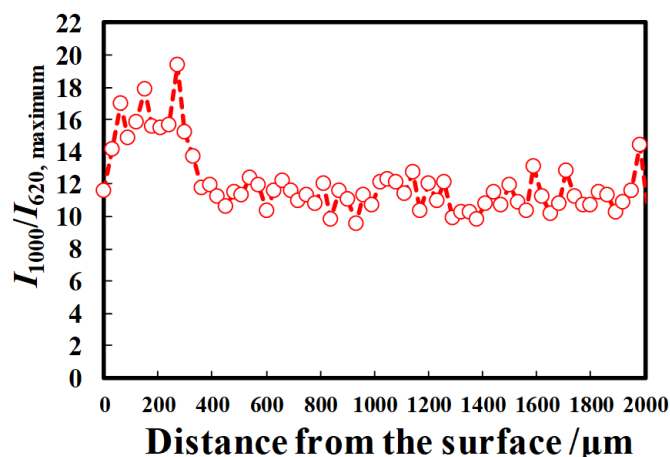


Fig. 3-10 Maximum Raman peak intensity ratio inside injection moldings with changing θ_a in a crossed Nicols configuration.

また、本研究の解析手法との比較として、Fig. 3-2 の斜線部近傍を厚さ方向に切削することで得られた 1 mm 厚切片を、偏光顕微鏡を用いて直交ニコル下にて偏光観察した。結果を Fig. 3-11 に示す。表層からコア層にかけて偏光観察したところ、表層付近に干渉色が観察された。Fig. 3-10 に示した結果と同様に、せん断配向層が観察されたものと推察される。この方法では、試験片内部の分子配向状態を広範囲にわたって一目で把握できるといった利点はあるものの、定量性の面で課題が残る。Fig. 3-11 において、せん断配向層とコア層の境界は不明瞭であり、その厚みを定量的に評価するのは難しい。また、厚みを定量的に評価し、Fig. 3-10 のように数 10 μm オーダーで配向度を解析するためには、数 10 μm 刻みで薄片化して複屈折を測定する必要がある。しかしながら、それには膨大な時間を要するとともに、ポリスチレンは非常に脆いため薄片化が困難であるという課題も解決しなければならない。射出成形品の表面近傍(すなわち金型表面近傍)と内部では、成形時における樹脂の流速や温度が大きく異なるため、射出成形品内部の分子配向状態(配向度や配向方向)は一様ではなく、複雑な分子配向を示すことが知られている^{2,26)}。したがって、射出成形品においては、その分子配向状態を表層から内部にわたって詳細に解析する必要があることから、本研究の解析手法は射出成形品での分子配向状態の解析に適した手法であると考えられる。

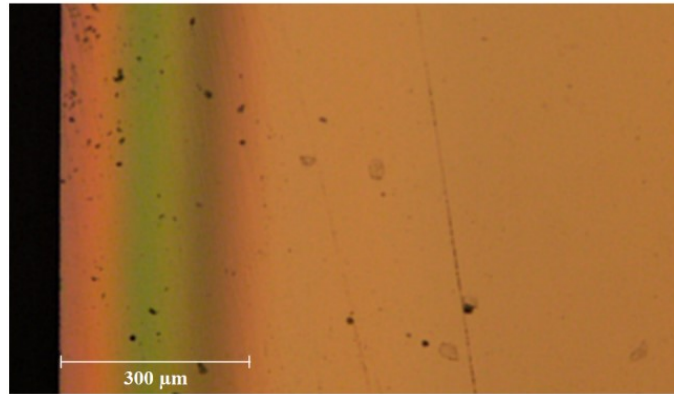


Fig. 3-11 Observations of strain inside injection moldings.

3.4.3 射出成形品における配向方向の解析

Fig. 3-5 において、 θ_a が 45° のとき、流動方向に対して平行方向(MD)の分子配向についても、垂直方向(TD)の分子配向についても、レーザー光の偏光面と配向方向のなす角度が 45° となる。すなわち、直交ニコル配置における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ では、MD への分子配向と、TD への分子配向が同程度の値となり、配向方向を解析することが困難である。

本研究では、配向方向を解析するにあたって、レーザー光の偏光面と検光子とのなす角度 θ_b に着目した。 θ_a が 45° における、MD への分子配向と TD への分子配向の、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の θ_b 依存性を Fig. 3-12 に示す。Fig. 3-12 では射出成形品の表面を測定しており、5 回測定による平均値を測定データとして示した。また、Fig. 3-12 において、MD への分子配向の結果は、 θ_a を 45° として測定したときの結果であり、TD への分子配向の結果は、 θ_a を 135° として測定したときの結果である。 θ_a が 135° での測定結果を、 θ_a が 45° における TD への分子配向の測定結果とみなした。また、圧縮成形試験片の表面についても同様に測定した (Fig. 3-12(b))。

MD への分子配向では、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の最大が $\theta_b=90^\circ \sim 180^\circ$ の範囲にあり、TD への分子配向を想定した場合は、 $\theta_b=0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にあることが示唆された (Fig. 3-12(a))。圧縮成形試験片では MD と TD に差が見られなかったことから (Fig. 3-12(b))、分子配向の影響が Fig. 3-12(a) の結果に表れていると考えられる。Fig. 3-12 の結果から、 θ_a を 45° に固定し、 θ_b を変えながら $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を測定することで、MD もしくは TD への分子配向を区別することができると考えられる。

射出成形試験片表面の高分子鎖はその製造プロセスから流動方向に配向していると推察される。また、先述したように、分子配向したポリスチレンでは、呼吸振動の振動軸が主鎖の配向軸に対しておよそ直交方向であると考えられる。したがって、 θ_a が 45° において、MD に分子配向している場合、呼吸振動の振動軸と検光子の軸が一致するときの θ_b は $90^\circ \sim 180^\circ$ の範囲内となり、TD に分子配向している場合は $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲になると推察される。そのため、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が最大となるときの θ_b が、MD に配向している場合と TD に配向している場合で異なると考えられる。

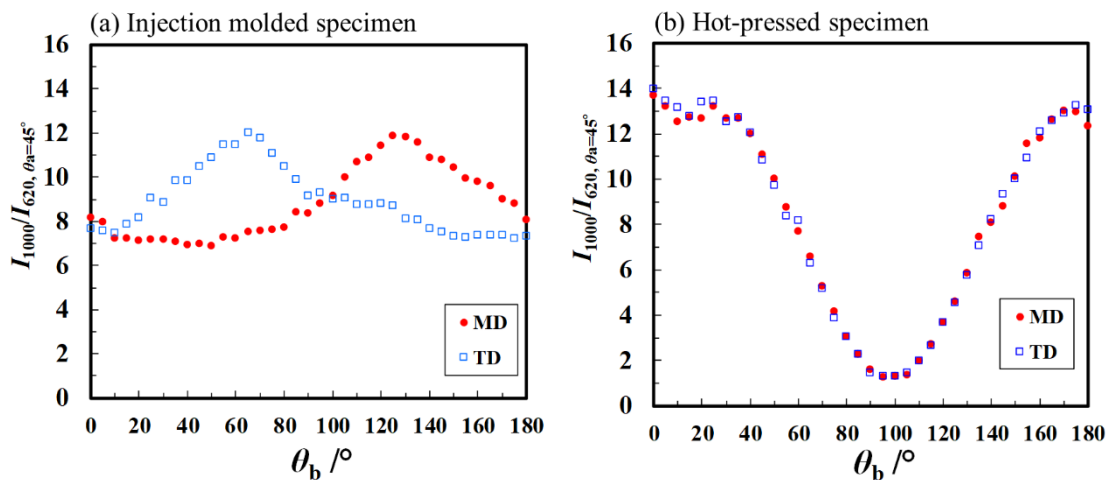


Fig. 3-12 Variation of the Raman peak intensity ratio ($I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$) with the angle θ_b between the analyzer and laser polarization. (a):Injection molded specimen, (b):hot-pressed specimen.

次に、射出成形品内部における配向方向を解析するため、 θ_a を 45° に固定し、 θ_b を変えながら、Fig. 3-2に示した試験片断面について表層から厚み方向の中心部にかけて偏光ラマンマッピング観察を行った。結果をFig. 3-13に示す。なお、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を数値ごとに色分けして表示した。Fig. 3-13に示すように、射出成形品内部は、全体的に $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の最大が、 θ_b が $90^\circ \sim 180^\circ$ の範囲にあったことから、その製造プロセスから推察されるように、MDに分子配向していると考えられる。

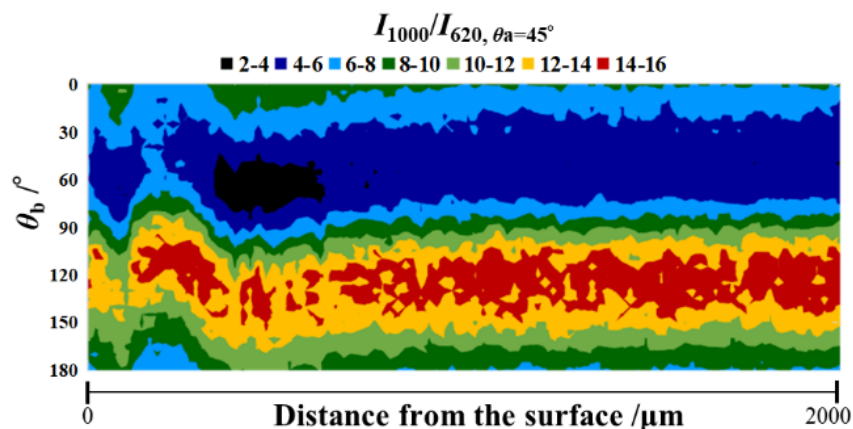


Fig. 3-13. Dependence of the Raman peak intensity ratio ($I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$) on θ_b inside injection moldings. θ_a is set at 45° .

ここで、Fig. 3-13において、射出成形品の内部には $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の θ_b 依存性が異なる部分が存在することが明らかとなった。Fig. 3-8と比較すると、Fig. 3-8の $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が低い場所(Fig. 3-9におけるBおよびD)と対応しているように見受けられた。先述したように、B

および D における分子配向は、A および C における分子配向とは配向方向が異なると考えられる。そこで、射出成形試験片表面について、分子配向の方向が異なる場合の、 I_{1000}/I_{620} , $\theta_a=45^\circ$ の θ_b 依存性を評価した (Fig. 3-14)。

Fig. 3-9 において、B および D では I_{1000}/I_{620} が極小となる時の θ_a が、A および C と比較し 20° 小さかった。このことは、B および D においては、A および C に比べ、Fig. 3-1 における時計回りの方向に 20° 程度傾いて配向していることを意味する。そこで、 θ_a をレーザー光の偏光面に対して、Fig. 3-1 における時計回りに 40° , 50° , 60° と変えたときの、 I_{1000}/I_{620} の θ_b 依存性を評価した (Fig. 3-14)。なお、Fig. 3-14 では 5 回測定における平均値を測定データとして示した。

Fig. 3-14 において、Fig. 3-1 における時計回りの方向に傾いて配向した場合、 I_{1000}/I_{620} が最大を示す時の θ_b が大きくなることが明らかとなった。したがって、Fig. 3-13 において、表面から $100 \mu\text{m}$ および $500 \mu\text{m}$ 近傍における I_{1000}/I_{620} , $\theta_a=45^\circ$ が最大となる時の θ_b が、 $200 \mu\text{m}$ や $1000 \mu\text{m}$ と比較して大きかった理由として、 $100 \mu\text{m}$ および $500 \mu\text{m}$ 近傍における高分子鎖は、 $200 \mu\text{m}$ および $1000 \mu\text{m}$ 近傍等に比べ、Fig. 3-1 における時計回りの方向に傾いて配向しているためと推察される。

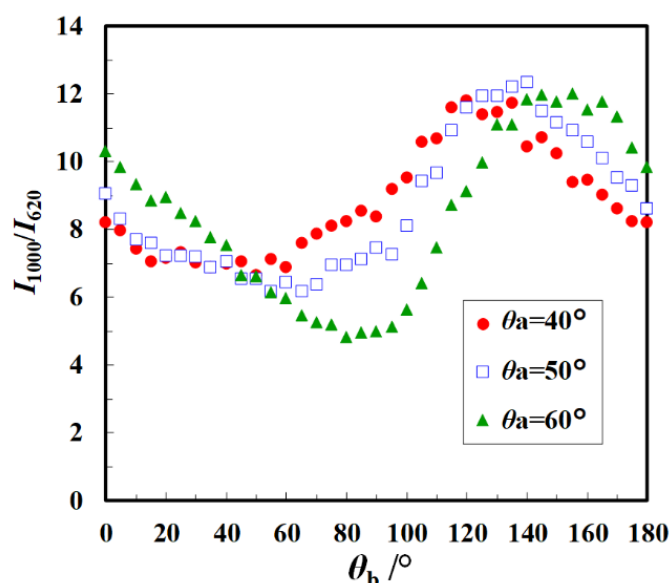


Fig. 3-14 Variation of the Raman peak intensity ratio (I_{1000}/I_{620}) with the angle θ_b between the analyzer and laser polarization.

3.4.4 T_g 以下での熱処理による分子配向緩和の解析方法の検討

次に、 T_g 以下での熱処理による分子配向緩和の解析方法を確立するため、 T_g 以下での熱処理による分子配向状態への影響について調査を行った。本研究で使用したポリスチレンの T_g は DSC 測定にておよそ 97°C であり (Fig. 2-10)、かつ 80°C での熱処理にて最も HDT が高かったことから (Fig. 2-7)、 80°C での熱処理による配向度および配向方向の変化について

て解析した。

80 °C で7時間熱処理後の，射出成形試験片内部における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を，直交ニコル配置にて測定した．結果を Fig. 3-15 に示す．なお，Fig. 3-15 では，3回測定による平均値を測定データとして示した．

Fig. 3-15 より，試験片の表面から 400 μm 以深における分子配向が熱処理により緩和することが明らかとなった．先行研究において，ポリスチレン射出成形品における残留歪みを複屈折測定により検出する試みが報告されているが， T_g 以下で緩和する歪みに関しては，ガラス状態における光弾性係数(C_g)が非常に小さいため検出が困難であるとされる²⁷⁾．Fig. 3-15 に示したように，本論文の手法では， T_g 以下で緩和する分子配向も検出できることが明らかとなった．

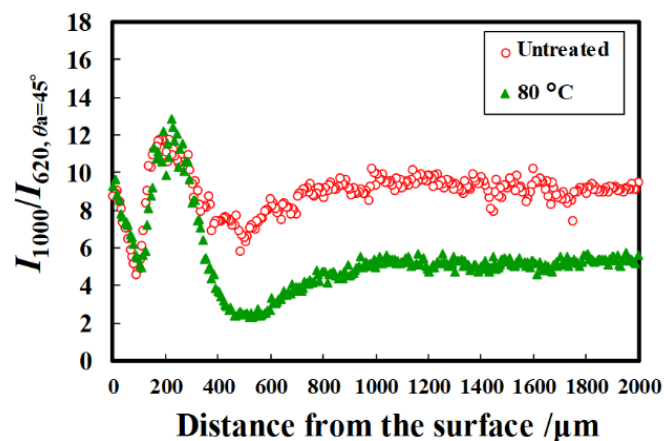


Fig. 3-15 Molecular orientation inside the injection moldings after heat treatment. The Raman peak intensity ratio ($I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$) was measured in a crossed Nicols configuration with θ_a set at 45° .

Fig. 3-15 では，射出成形品の内部における分子配向の低下が示唆されたが，配向度は変わらずに配向方向が変化した場合でも， $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が低下することが Fig. 3-9 より明らかとなっている．そこで，熱処理による $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下が，配向度の低下に起因していることを検証するため，直交ニコル配置にて，80 °C 熱処理試験片の内部における I_{1000}/I_{620} の θ_a 依存性を解析した．Fig. 3-9 と同様に，表面から 0~20 μm の部分を A，70~100 μm を B，200~260 μm を C，450~500 μm を D，1000~2000 μm を E とし，各部分における I_{1000}/I_{620} の平均値を θ_a ごとにプロットした(Fig. 3-16)．Fig. 3-9 および Fig. 3-16 の比較から， I_{1000}/I_{620} が極小となる時の θ_a において，熱処理前後で大きな変化は見られなかった．また，D および E における I_{1000}/I_{620} の最大値が熱処理で低下した．したがって，Fig. 3-15 で見られた射出成形品の内部における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下は，配向方向の変化ではなく，配向度の低下に起因することが明らかとなった．

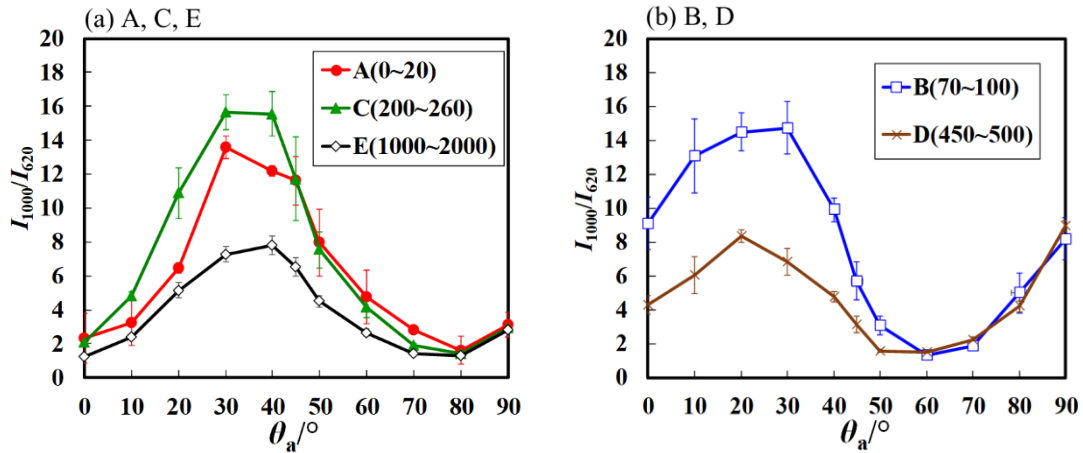


Fig. 3-16 Variation of the Raman peak intensity ratio (I_{1000}/I_{620}) with the angle θ_a between the flow direction and laser polarization in the 80 °C heat-treated specimen in a crossed Nicols configuration.

配向度低下の検証として、Fig. 3-10 と同様に、直交ニコル配置にて、表面から厚み方向の中心部にかけて、30 μm 刻みで $I_{1000}/I_{620, \text{maximum}}$ を測定した(Fig. 3-17). その結果、表面から 400 μm 以深における配向度が熱処理で低下することが明らかとなった. したがって、 T_g 以下の熱処理では、配向方向に変化はなく、配向度が低下すると考えられることから、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下度合いにて、分子配向緩和の進行を解析できると考えられる.

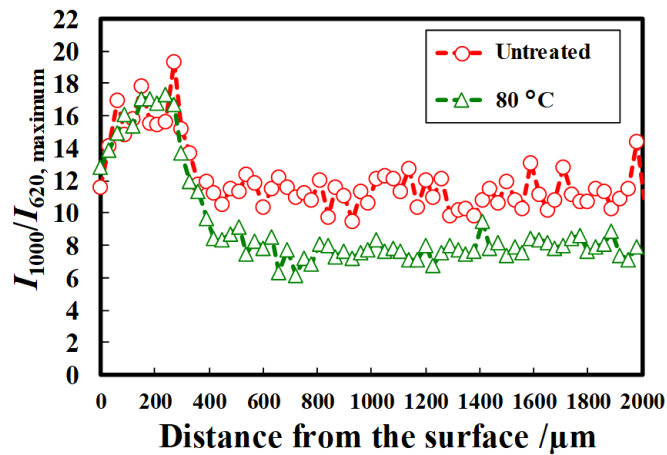


Fig. 3-17 Maximum Raman peak intensity ratio inside the 80 °C heat-treated specimen with changing θ_a in a crossed Nicols configuration.

3.5 第3章結言

第3章では、ポリスチレン射出成形品の Physical aging における分子配向状態の変化を調査するにあたって、分子配向状態(配向度および配向方向)の解析手法を検討した。

直交ニコル配置にて、試験片における流動方向とレーザー光の偏光面とのなす角度 θ_a を 45° としたときの 1000 cm^{-1} および 620 cm^{-1} のピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ において、光学歪みの差を鋭敏に検出できたことから、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を配向度の目安とした。

また、 θ_a が 45° においてレーザー光の偏光面に対する検光子の角度 θ_b を変えたときの、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の変化の挙動から、配向方向が流動方向に対して平行方向であるか直交方向であるかを判定した。

射出成形品の内部について分子配向状態を解析したところ、配向度は表面から $200\text{ }\mu\text{m}$ 付近において最も高く、 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以深はそれよりも低いことが明らかとなった。射出成形品の内部においては、全体的に概ね流動方向に配向しているものの、表面から $800\text{ }\mu\text{m}$ 付近までは表面からの距離によって配向方向が異なることが示唆された。

T_g 以下で熱処理したときの分子配向状態の変化を解析したところ、表面から $400\text{ }\mu\text{m}$ 以深の分子配向状態が変化することが明らかとなった。また、 T_g 以下での熱処理で配向方向に変化は見られず、配向度の低下のみが確認された。したがって、 T_g 以下での熱処理による配向緩和を解析するにあたって、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下にて緩和の進行を解析できることと考えられる。

本章では、これまで困難であったポリスチレンにおける配向方向の解析を行うことで、熱処理による配向緩和の解析手法を示した。また、引張試験における in-situ ラマン観察の結果と、 T_g 以下での熱処理では配向方向に変化が見られなかったことから、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下から残留応力の低下を推定できることが示唆された。したがって、先行研究にて報告されている残留応力と耐熱性の関係についても、本章で示した方法を用いることで検証できると考えられる。

3.6 参考文献

1. C. Vechambre, A. Buleon, L. Chaunier, C. Gauthier and D. Lourdin, “Understanding the Mechanism Involved in Shape Memory Starch: Macromolecular Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility”, *Macromolecules*, **44**, 23, p.9384-9389 (2011)
DOI: 10.1021/ma202019v
2. R. Pantani, A. Sorrentino, V. Speranza and G. Titomanlio, “Molecular orientation in injection moldings: experiments and analysis”, *Rheologica Acta*, **43**, 2, p.109-118 (2004)
DOI: 10.1007/s00397-003-0325-8
3. C. Pellerin, R. E. Prud’homme and M. Pezolet, “Effect of thermal history on the molecular orientation in polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends”, *Polymer*, **44**, 11, p.3291-3297 (2003)
DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00251-9
4. 吉井正樹, 蔵本浩樹, 金田愛三, “射出成形薄肉円板における三次元複屈折に及ぼす型内冷却条件の影響”, 高分子論文集, **48**, 3, p.129-135 (1991)
5. G. Voyiatzis, G. Petekidis, D. Vlassopoulos, E. I. Kamitsos and A. Bruggeman, “Molecular Orientation in Polyester Films Using Polarized Laser Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopies and X-ray Diffraction”, *Macromolecules*, **29**, 6, p.2244-2252 (1996)
DOI: 10.1021/ma951199g
6. T. Kanai, K. Shimizu and Y. Uryu, “Prediction of Birefringence for Optical Memory Disk”, *International Polymer Processing*, **4**, 3, p.132-142
DOI: 10.3139/217.890132
7. C. Pellerin, L. Pelletier, M. Pezolet and R. E. Prud’homme, “Influence of the Reference Temperature on the Orientation and Relaxation of Miscible Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends”, *Macromolecules*, **36**, 1, p.153-161 (2003)
DOI: 10.1021/ma021035h
8. 村木直樹, 石田英之, “レーザーラマンを用いた成形品構造の評価技術”, 成形加工, **11**, 2, p.89-94 (1999)
9. K. Yamada, “Microscopic Raman Spectroscopy –An Application to Measurement of Molecular Orientation–”, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **47**, 11, p.438-443(2011)
DOI: 10.1295/koron.48.129
10. C. Lafrance, P. Chabot, M. Pezolet and R. E. Prud’homme, “Study of the distribution of the molecular orientation in thick polyethylene samples by X-ray diffraction, infra-red dichroism and Raman spectroscopy”, *Polymer*, **34**, 24, p.5029-5037 (1993)
DOI: 10.1016/0032-3861(93)90245-6
11. T. Kida, Y. Hiejima and K. Nitta, “Microstructural Interpretation of Influences of Molecular Weight on the Tensile Properties of High-Density Polyethylene Solids Using Pheo-Ramana Spectroscopy”, *Macromolecules*, **54**, 1, p.225-234 (2021)

DOI: 10.1021/acs.macromol.0c02124

12. M. Richard-Lacroix and C. Pellerin, "Accurate New Method for Molecular Orientation Quantification Using Polarized Raman Spectroscopy", *Macromolecules*, **46**, 14, p.5561-5569 (2013)

DOI: 10.1021/ma400955u

13. 山田浩二, 泊清隆, "レーザーラマン分光法を用いた射出成形品の分子配向測定法", *成形加工*, **21**, 2, p.76-79 (2009)

DOI: 10.4325/seikeikakou.21.76

14. 竹島幹夫, 船越宣宏, "レーザーラマン分光法によるポリカーボネート射出成形品の分子配向の研究", *高分子論文集*, **42**, 5, p.317-324 (1985)

DOI: 10.1295/koron.42.317

15. 特開 2019-179124

16. T. Kida, T. Sasaki, Y. Hiejima, S. Maeda and K. Nitta, "Rheo-Raman spectroscopic study of plasticity and elasticity transformation in poly(ether-block-amide) thermoplastic elastomers", *Polymer*, **189**, 17, p.1- (2020)

DOI: 10.1016/j-polymer.2019.122128

17. J. Martin, S. Margueron, M. Fontana, M. Cochez and P. Bourson, "Study of the molecular orientation heterogeneity in polypropylene injection-molded parts by Raman spectroscopy", *Polymer Engineering and Science*, **50**, 1, p.138-143 (2010)

DOI: 10.1002/pen.21524

18. B. Jasse, R. S. Chao and J. L. Koenig, "Laser Raman scattering in uniaxially oriented atactic polystyrene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **16**, 12, p.2157-2169 (1978)

DOI: 10.1002/pol.1978.180161206

19. 岩清水ちひろ, 大久保昌典, 小沢拓, 君塚肇, "分子動力学シミュレーションによる延伸高分子の配向複屈折予測", *成形加工シンポジウム'06*, p.107-108 (2006)

20. 瀬戸雅宏, 山部昌, "射出成形品に生ずる物性値分布の予測手法の検討(1)", *成形加工*, **13**, 12, p.812-817 (2001)

DOI: 10.4325/seikeikakou.13.812

21. O. Sicot, X. L. Gong, A. Cherouat, J. Lu, "Influence of residual stresses on the mechanical behavior of composite laminate materials", *Advanced Composite Materials*, **14**, 4, p.319-342 (2005)

DOI: 10.1163/156855105774470393

22. A. Turnbull, A. S. Maxwell, S. Pillai, "Residual stress in polymers-evaluation of measurement techniques", *Journal of Materials Science*, **34**, 3, p.451-459 (1999)

DOI: 10.1023/A:1004574024319

23. J. C. Coburn, M. T. Pottiger, S. C. Noe, S. D. Senturia, "Stress in polyimide coatings", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **32**, 7, p.1271-1283 (1994)

DOI: 10.1002/polb.1994.090320714

24. 來海博央, 與語勇一, 池田竜也, 水野良政 “共焦点顕微ラマン分光法を用いた炭素繊維強化複合材料中の残留応力ならびに内部応力マッピング”, 材料, **60**, 8, p.756-762 (2011)

DOI: 10.2472/jsms.60.756

25. 藤山光美, 木村修吉, “ポリプロピレン射出成形物の諸物性に及ぼすスキン層の影響”, 高分子論文集, **32**, 10, p.581-590 (1975)

DOI: 10.1295/koron.32.581

26. 亀田隆夫, 高橋辰宏, 小山清人, “ABS 樹脂射出成形における保圧条件が収縮率異方性に与える影響”, 成形加工, **17**, 5, p.342-348 (2005)

DOI: 10.4325/seikeikakou.17.342

27. 奥村雅彦, 永澤満, “射出成形品内の高分子鎖形態のひずみ”, 日本レオロジー学会誌, **20**, 3, p.146-152 (1992)

DOI: 10.1678/rheology1973.20.3_146

第 4 章 ガラス転移温度以下における残留分子配向の緩和挙動と耐熱性の関係

4.1 要旨

We investigated the effect of the heat treatment temperature on the molecule orientation, and we clarified that the molecular orientation at depth 400 μm or more from the surface relax due to the heat treatment below T_g . When we calculated the apparent activation energy regarding the relaxation of the molecular orientation in the core layer, the molecules in the core layer were considered to be oriented with the deformation of the polymer main chains. The oriented molecules in the skin layer could be considered to be oriented during the filling stage and be elongated owing to the high strain rate. On the other hand, the molecules in the core layer could be oriented during the holding stage and might not be elongated owing to the slow strain rate.

In the untreated specimen, the molecular orientation in the core layer relaxed around 60 $^{\circ}\text{C}$ during the heating process. Because $\tan\delta$ also increased around 60 $^{\circ}\text{C}$ during the heating process in the untreated specimen, it was suggested that the increase in $\tan\delta$ around 60 $^{\circ}\text{C}$ occurred with the molecular motion due to the relaxation of the molecular orientation. In the heat-treated specimen, because the residual molecular orientation in the core layer had relaxed in advance, the relaxation of molecular orientation around 60 $^{\circ}\text{C}$ did not occur during the subsequent heating process and the increase in $\tan\delta$ around 60 $^{\circ}\text{C}$ did not occur. Therefore, the increase in HDT due to the heat treatment was considered to be caused by the relaxation of the residual molecular orientation in the core layer.

We found that increasing the mold temperature was effective as a method for increasing the HDT by controlling the amorphous structure other than the heat treatment. Although the excessive enthalpy did not change as the mold temperature increased, the residual molecular orientation in the core layer decreased with the increase in the mold temperature. Meanwhile, it was considered that the increase in HDT due to the heat treatment is a combined effect of the relaxation of molecular orientation and the enthalpy relaxation.

4.2 緒言

第 2 章において、 T_g 以下での熱処理による HDT 上昇は Physical aging であることを明らかにした。また、エンタルピー緩和以外にも HDT 上昇の要因となる構造変化が生じている可能性を示した。先行研究との比較から、熱処理による残留応力の低下が HDT 上昇をもたらしている可能性が考えられた。

射出成形品では多くの場合分子配向が残留しており¹⁾、高分子材料において残留応力は残

留分子配向と関係する²⁾。そこで本研究では、HDT 上昇の要因となる構造変化を明らかにするにあたって、残留分子配向の変化に着目した。

第3章では、ポリスチレン射出成形品を T_g 以下で熱処理すると、配向方向に変化は見られず、配向度のみが低下することを明らかにした。直交ニコル配置にて、流動方向とレーザー光の偏光面とのなす角度 θ_a を 45° としたときの、 1000 cm^{-1} および 620 cm^{-1} のピーク強度比 I_{1000}/I_{620} , $\theta_a=45^\circ$ の変化で配向緩和の進行を解析できることを示した。

第4章では、第3章で示した配向緩和の解析手法を用いて、まずは射出成形品内部における配向緩和の熱処理温度依存性を調査した。

また第2章にて、 T_g 以下の熱処理により $\tan\delta$ が増大し始める温度の高温シフトが生じ、その温度シフトが HDT 上昇と関係することを示した。そこで、昇温過程における分子配向の緩和挙動を調査し、動的粘弾性との比較を行った。また、 T_g 以下での熱処理における配向度の経時変化を測定し、 $\tan\delta$ および HDT の経時変化と比較することで、配向緩和と耐熱性の関係について議論した。加えて、緩和過程の速度論的解析を行い、射出成形品における残留分子配向の配向形態について議論した。

また、熱処理以外の方法での耐熱性向上を目的に、成形履歴の制御による残留分子配向の低減および耐熱性の向上を検討した。そして、熱処理の場合との比較を行い、分子配向の緩和挙動と耐熱性の関係について議論した。

4.3 実験

4.3.1 材料

射出成形用途の標準的な汎用ポリスチレンとして HF77 [PS ジャパン(株)製アタクチックポリスチレン、メルトマスマフローレート= $7.5\text{ g}\cdot 10\text{ min}^{-1}$ ($200\text{ }^\circ\text{C}$, 5 kgf), $M_w=240,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n=2.53$]を用いた。

4.3.2 射出成形

射出成形機[東洋機械金属(株)製 Si-80IV]により、シリンダー温度 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 、金型温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、冷却時間 10 s 、射出率 $10.4\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 、保圧 30 MPa 、保圧時間 20 s の条件で、長さ 80 mm 、幅 10 mm 、厚さ 4 mm の試験片を射出成形した。なお、成形前に熱風乾燥機を用いて材料を $80\text{ }^\circ\text{C}$ で 2 時間乾燥させた。

4.3.3 熱処理(T_g 以下)

成形した試験片について、定温恒温乾燥機[東海理化器械(株)製 EYELANDO-450N]を用いて熱処理を行った。試験片設置位置付近の実温度が所定の温度で安定したことを確認後、定温恒温乾燥機内に試験片を入れ、所定の時間経過後に試験片を取り出し、室温で放冷した。

4.3.4 熱処理(T_g 以上)

4.3.3 項に示した方法で 80°C にて 7 時間熱処理した試験片を、長さ 80 mm、幅 10 mm、厚さ 4 mm のキャビティを有す圧縮成形用金型に入れ、(株)神藤金属工業所製 37t 圧縮成形機を用いて、金型を加熱した。金型温度が 110°C もしくは 170°C に到達後、金型温度が 40°C になるまで徐冷した。

4.3.5 レーザーラマン分光法による偏光ラマン観察

レーザーラマン分光分析装置[(株)堀場製作所製 LabRAM HR Evolution]を用いた。光源にはグリーンレーザー(532 nm)を使用し、対物レンズは 10 倍、露光時間は 1 秒とした。レーザースポット径は対物 10 倍レンズを用いて直径 $10\ \mu\text{m}$ 程度に絞り込んで測定を行った。

直交ニコル配置にて、試験片の流動方向とレーザー光の偏光面とのなす角度 θ_a (Fig. 3-1 参照)を 45° としたときの、 1000 cm^{-1} および 620 cm^{-1} のピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下を配向緩和の目安とした。

4.3.6 試験片断面の偏光ラマンマッピング測定

4.3.5 項に記載した条件で、長さ方向に平行方向の切削面(Fig. 4-1 の斜線部分)について、偏光ラマンマッピング観察を行った。

また、試験片の切り出しは、常温の水を用いた湿式切削により行った。なお、マッピングにおける厚み方向の測定点間隔は $10\ \mu\text{m}$ とした。

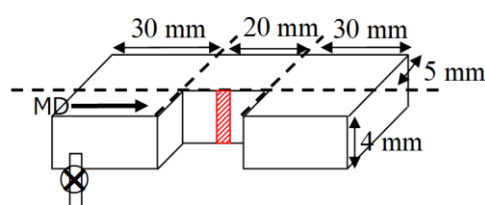


Fig. 4-1 Measurement part of polarized Raman mapping.

4.3.7 動的粘弾性測定

(株)ユービーエム製 Reogel E 4000FZ を用いて、動的粘弾性(貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、損失正接 $\tan\delta$)を測定した。常温の水を用いた湿式切削により、試験片を長さ方向に両端 20 mm、幅方向に片端 7 mm 切り落とし、長さ 40 mm、幅 3 mm、厚さ 4 mm の測定用試験片(Fig. 4-2)を作製した。曲げモード、支点間距離 30 mm の条件で、 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で昇温し、測定周波数 1 Hz のデータを取得した。

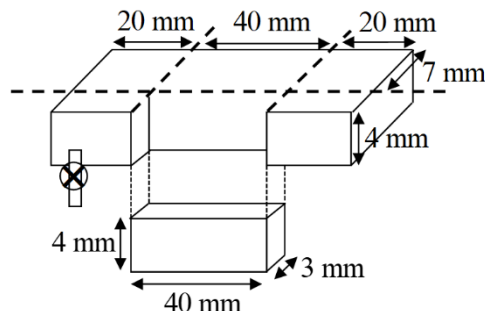


Fig. 4-2 Specimen for dynamic viscoelasticity measurement.

4.3.8 荷重たわみ温度(HDT)の測定

(株)マイズ試験機製 No.520-PC を用いて、フラットワイズ法で HDT を測定した。試験荷重は 1.8 MPa とし、支点間距離 64 mm, 昇温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で行った。試験は JIS K7191-2 を参考にした。なお本規格では、たわみ量が 0.33mm に到達したときの温度が HDT となる。本試験では、3 回測定による平均値を HDT のデータとして示した。

4.3.9 エンタルピー緩和量の算出

各試験片の熱分析を示差走査熱量計(DSC)(NETZSCH 製 DSC214 polyma)を用いて、平均昇温速度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で、窒素雰囲気下で行った。このとき、試験片のゲートから長さ方向に 40 mm, 幅方向に 5 mm の位置において、常温の水を用いた湿式切削により、試験片の厚さ方向に全面、長さ方向に 1 mm, 幅方向に 2 mm となるよう切り出し、切り出した試験片をアルミニウムパンに詰めて測定に用いた。リファレンスとして、空のアルミパンを使用し、温度変調モード、変調周期 60s, 変調振幅 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ の条件で得られる DSC 曲線の不可逆成分において、 T_g 付近に生じる吸熱ピーク面積から換算した熱量をエンタルピー緩和量 (Enthalpy relaxation (ΔH)) とした³⁾。エンタルピー緩和の進行に伴って吸熱ピークが増大するため、エンタルピー緩和量を各試験片で比較することで、成形品が保有する過剰エンタルピーの緩和の進行を比較できる³⁾。3 回測定による平均値を測定データとして示した。

4.4 結果と考察

4.4.1 残留分子配向に及ぼす熱処理の影響

第 3 章で、ポリスチレン射出成形品を $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ で熱処理すると、試験片内部における配向度が低下することが明らかになった(Fig. 3-15, Fig. 3-16)。射出成形品の表面近傍と内部では、成形時における樹脂の流速や温度が大きく異なるため、射出成形品内部の配向度は一様ではない^{4,5)}。そのため、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ での熱処理における配向緩和の挙動に、表層と内部で違いが見られたと考えられる。

そこで、試験片内部における配向緩和の挙動についてさらに詳細に調査するため、様々な

温度で加熱処理した試験片について、表層から厚み方向の中心部にかけて、Fig. 4-1 に示した試験片断面における偏光ラマンマッピング測定を行った。結果を Fig. 4-3 に示す。なお、Fig. 4-3 では、3 回測定による $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の平均値を測定データとして示した。

Fig. 4-3 より、 T_g 以下である $70^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ での熱処理では、表層から $400\ \mu\text{m}$ 以深の分子配向が低下し、熱処理温度が高いほど緩和が進行することが明らかとなった。一方で、表層付近の分子配向は T_g 以上 ($110^\circ\text{C}, 170^\circ\text{C}$) で緩和することが明らかとなった。したがって、Physical aging が T_g 以下で生じる現象であることを考えると、Physical aging では表層から $400\ \mu\text{m}$ 以深での分子配向緩和が生じていると考えられる。

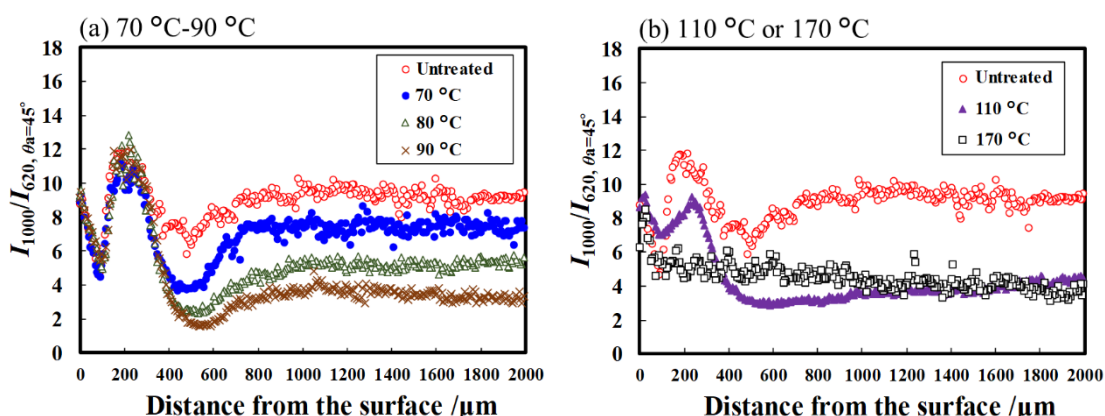


Fig. 4-3 Molecular orientation inside (a) an untreated moldings and those heated at 70°C - 90°C and (b) an untreated moldings and those heated at 110°C or 170°C .

4.4.2 昇温過程における残留分子配向の緩和挙動と動的粘弾性の関係

第2章にて、 T_g 以下の温度域での動的粘弾性において、熱処理の有無で相違が見られた。未処理試験片では 60°C 付近から E'' および $\tan\delta$ が増大し、 60°C 付近から何らかの分子運動が生じることが示唆された(Fig. 2-12)。

そこで、昇温過程における T_g 以下の温度域での分子配向の変化を熱処理有無で解析した。昇温過程における配向変化をリアルタイムで追跡するため、光路上に加熱ステージを組み込み、動的粘弾性測定や HDT 測定と同様に $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温しながら、in-situ ラマン観察を行った。なお、Fig. 4-3(a)より、 T_g 以下での熱処理では試験片内部の分子配向が緩和したことから、表層から $1000\ \mu\text{m}$ における分子配向の昇温変化を測定した。

結果を Fig. 4-4 に示す。未処理試験片では、 60°C 付近までは配向緩和が生じず、 60°C 付近から緩和し始めることが明らかとなった。一方で、熱処理後では昇温過程における緩和量が小さくなり、とくに 80°C および 90°C で熱処理した試験片では配向緩和はほとんど見られなかった。熱処理により予め残留分子配向が緩和しているため、その後の昇温過程では配向緩和が生じなかったと考えられる。

Fig. 4-5 に、昇温過程における動的粘弾性の挙動を示す (Fig. 2-12 と同一データ)。未処理

試験片では 60 °C 付近から E'' および $\tan\delta$ の増大が生じており、分子配向緩和が生じる温度と $\tan\delta$ の増大が生じる温度が同程度である。また、80 °C および 90 °C で熱処理した試験片では 60 °C 付近からの $\tan\delta$ の増大が生じなかった。したがって、未処理試験片で見られた 60 °C 付近からの $\tan\delta$ の増大は、昇温過程における分子配向緩和に伴う分子運動を表していると考えられる。熱処理試験片では、熱処理により残留分子配向があらかじめ緩和したため、その後の昇温過程では配向緩和が生じず、60 °C 付近からの $\tan\delta$ の増大も生じなかったと推察される。

先行研究において、Ramarkrishnan らはポリカーボネート射出成形品にて、主分散における $\tan\delta$ が増大し始める温度が T_g 以下での熱処理で上昇することを報告している⁶⁾。メカニズムとして残留応力の緩和が関係すると推測しているが、具体的なデータは示されていない。

射出成形品の内部においては配向度や配向方向が一様ではない。そのことが、射出成形品における残留応力およびその変化の定量的な解析を難しくする一因である。第3章で、ポリスチレン射出成形品内部における配向度や配向方向の分布や、それらの熱処理に伴う変化を詳細に解析することで、熱処理による $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下から残留応力の低下を推定できると考えられた。Fig. 4.3(a)に示すように、 T_g 以下での熱処理で試験片内部の $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が低下していることから、試験片内部の残留応力も低下していると考えられる。したがって、熱処理による $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下が、60 °C 付近からの $\tan\delta$ 増大の抑制と関係すると考えられたことは、先行研究の主張を裏付ける実験結果である。

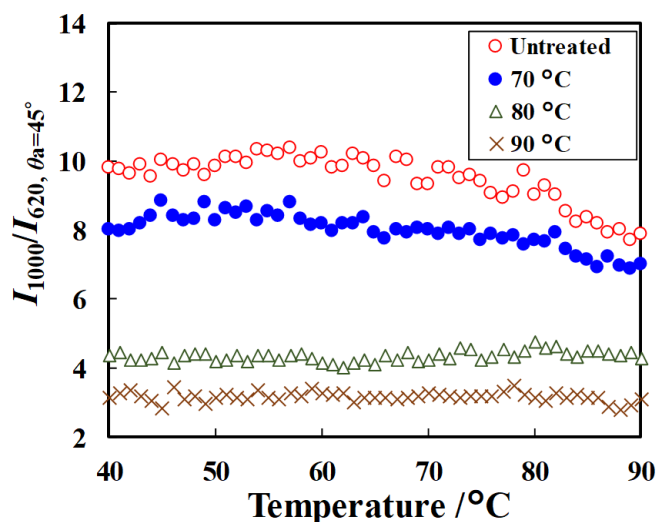


Fig. 4-4 Relaxation of the molecular orientation during heating.

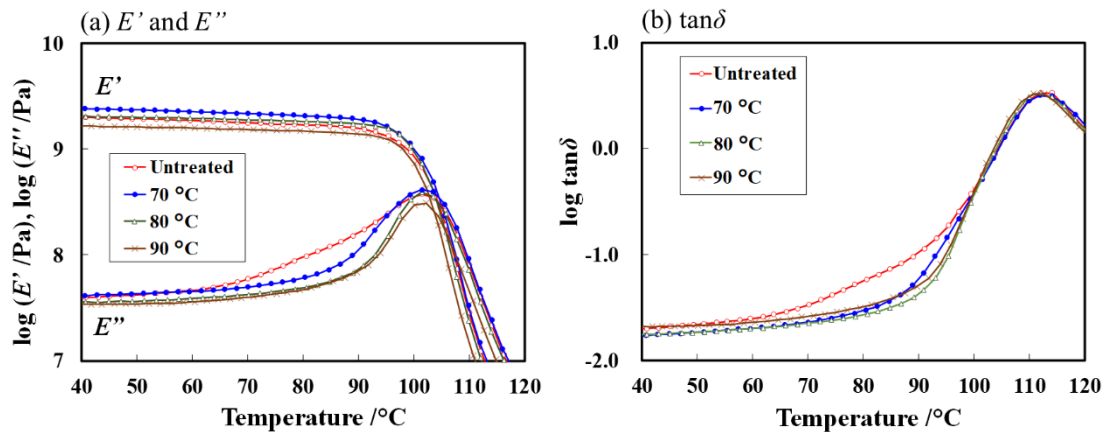


Fig. 4-5 Changes in dynamic viscoelasticity parameters following the heat treatment. (a): E' and E'' , (b): $\tan\delta$.

4.4.3 熱処理による分子配向の経時変化と耐熱性の関係

第2章において、70 °Cでの熱処理におけるエンタルピー緩和およびHDTの経時変化を調査したところ、エンタルピー緩和の進行がほとんど見られなかった2時間以内の熱処理でも、HDTは大きく上昇することが明らかとなった(Fig. 2-16, Fig. 2-17)。また、70 °Cでの熱処理における動的粘弾性の経時変化を調査したところ、2時間以内の熱処理で $\tan\delta$ が増大し始める温度が大きく高温側にシフトした(Fig. 2-19)。

Fig. 4-4 および Fig. 4-5 より、 $\tan\delta$ が増大し始める温度の高温シフトに残留分子配向の緩和が関係していることが示唆された。そこで、70 °Cでの熱処理による分子配向の経時変化を調査した。結果を Fig. 4-6 に示す。Fig. 4-6 では、表層から2000 μm における分子配向の変化を測定した。

Fig. 4-6 に示すように、2時間以内の熱処理で配向緩和は進行した。熱処理における分子配向の経時変化が、動的粘弾性やHDTの経時変化と同様の挙動を示したことから (Fig. 2-17, Fig. 2-19, Fig. 4-6), 2時間以内の熱処理におけるHDT上昇には分子配向の緩和が関係していると推察される。

先行研究において、ROEらはポリスチレンのPhysical agingによる物性変化がエンタルピー緩和だけでは説明できないことを主張している⁷⁾。Physical agingによる耐熱性向上に関しても同様にエンタルピー緩和だけでは説明がつかず(Fig. 2-16~Fig. 2-19), 本章での実験結果により分子配向の緩和についても考慮する必要があることが示唆された。

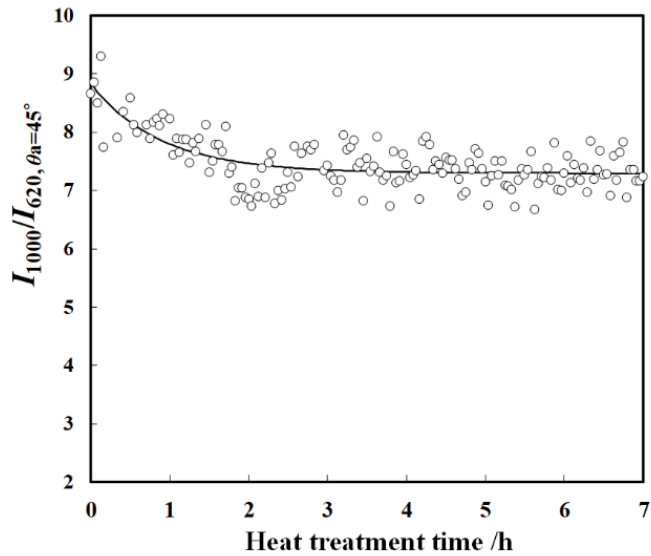


Fig. 4-6 Time variation of the molecular orientation during the heat treatment at 70 °C.

4.4.4 T_g 以下での熱処理における残留分子配向の緩和過程の解析

Physical aging は室温でも生じる現象であるが、緩和に非常に長い年月を要する⁸⁾。そのため、工業的には加熱処理により緩和を促進し⁹⁾、aging 時間を短縮する。

また、加熱により緩和が促進されるため、樹脂製品を高温環境下で使用または保管した場合、Physical aging の起因となる非晶構造の変化が数時間～数ヶ月の時間スケールで生じる可能性が考えられる。すなわち、樹脂製品の使用または保管中に非晶構造が変化し、製品の品質が変化する可能性が考えられる。昨今では樹脂製品の長期使用が求められることから、樹脂製品における品質変化の長期予測を行う必要がある。そのような背景から、Physical aging において、過剰エンタルピーの緩和やそれに伴う密度および物性の経時変化に関して、経時変化を記述する速度式が導かれている^{10,11,12)}。

そこで、分子配向の緩和についても、経時変化の挙動を把握することを目的に、熱処理温度および時間を変えたときの分子配向の変化を調査した。

Fig. 4-7 に、70 °C、80 °C、90 °C での熱処理における分子配向の経時変化を示す。なお、Fig. 4-8 に示すように、長時間の熱処理においても、試験片内部においてのみ分子配向の緩和が見られたことから、Fig. 4-7 では表層から 2000 μm における分子配向の変化を示した。

Fig. 4-7 に示すように、緩和は時間の経過とともに徐々に進行し、熱処理温度が高いほど速く緩和することが明らかとなった。

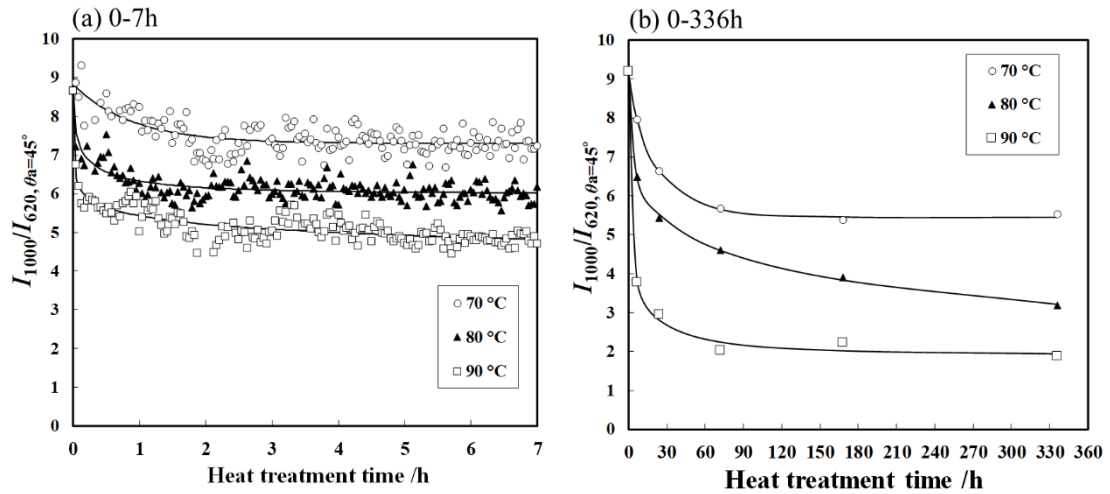


Fig. 4-7 Time variation of the molecular orientation during heat treatment below T_g . (a):0-7h, (b):0-336h.

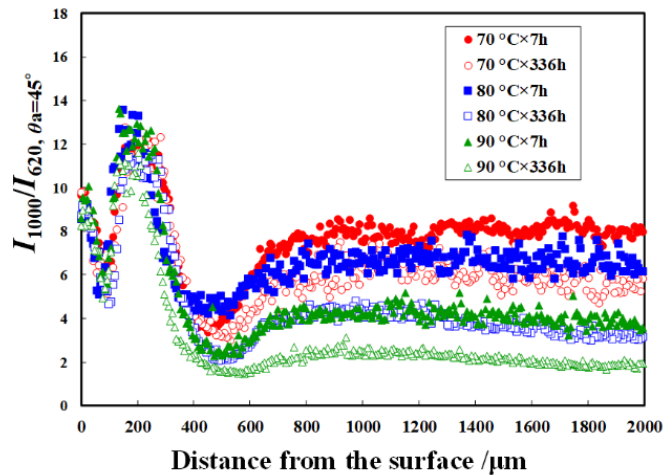


Fig. 4-8 The changes in the molecular orientation inside the injection moldings due to the heat treatment.

次に、Fig. 4-7 の結果について、緩和挙動の解析を検討した。Physical aging における緩和現象であるエンタルピー緩和において、高分子材料の緩和時間には分布があるため、その緩和過程は拡張指数型の緩和関数に従うことが経験的に知られている¹³⁾。そこで、分子配向の緩和においても拡張指数型の緩和関数に従うと仮定し、下記式(4-1)を用いて緩和過程の記述を試みた。

$$R_t = R_0 \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] + C \quad (4-1)$$

式(4-1)において、 R_t は t 時間熱処理後のピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ 、 τ は実験での熱処理時間における見かけの緩和時間である。 β は拡張指数パラメータであり、指数関数の形と関係する。元々は経験的に導入されたフィッティングパラメータであるが、緩和時間の分布と関係すると考えられている¹³⁾。また、Fig. 4-7に示したように、熱処理条件によっては配向が緩和した後に見かけ上平衡状態となった。その平衡状態の部分も記述するために、見かけの平衡状態のピーク強度比 C を式(4-1)では導入した。なお、 R_0 はピーク強度比の初期値と関係する値である。

Fig. 4-7における実線は、式(4-1)によるフィッティング曲線である。また、Table 4-1にフィッティング結果を示す。

Fig. 4-7に示すように、式(4-1)およびTable 4-1のパラメータを用いた解析は実験結果を良好に再現しており、70℃～90℃といった高温環境下で、ピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ がある値に緩和するまでの時間を予測したい場合に用いることができる。配向変化の長期予測が可能となるため、工業的には有用であると考えられる。しかしながら、Table 4-1に示したように、熱処理温度によって β が大きく異なる結果となった。その理由として、活性化エネルギーが異なる成分が混在し、単一の緩和モードではないことが可能性として挙げられる。式(4-1)は配向緩和の理論式ではなく、先述したようにあくまでも経験式にすぎない。

熱処理温度によって β が大きく異なるため、Table 4-1より緩和時間 τ を各温度で相対比較することが困難である。そこで次に、式(4-1)を用いて、各熱処理温度においてピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が5.5に達するまでの熱処理時間を緩和時間(τ)として算出した。そして、その緩和時間(τ)を用い、Fig. 4-9に示したアレニウスプロットより、配向緩和における見かけの活性化エネルギーを算出した。その結果、見かけの活性化エネルギーは256 kJ·mol⁻¹であり、先行研究にて報告されている、 α -緩和における活性化エネルギーよりは小さいものの、側鎖の運動を含んだ β -緩和よりも大きい値であった¹⁴⁾。また、Fig. 4-4において、分子配向は昇温過程で60℃付近から緩和しており、この温度は先行研究で報告されている β -緩和が生じる温度よりも高い¹⁴⁾。したがって、射出成形試験片の内部においては主鎖の変形を伴って配向が緩和していると考えられる。

Table 4-1 Parameters of equation (4-1) obtained by fitting with the results in Fig. 4-7.

Heat treatment temperature /°C		70	80	90
0-7h (Fig. 4-7(a))	R_0	1.5	2.6	5.2
	τ /h	0.89	0.19	1.10
	β	0.98	0.44	0.17
	C	7.3	6.0	3.5
0-336h (Fig. 4-7(b))	R_0	3.7	8.3	7.3
	τ /h	20	150	3.0
	β	0.85	0.29	0.35
	C	5.5	0.85	1.9

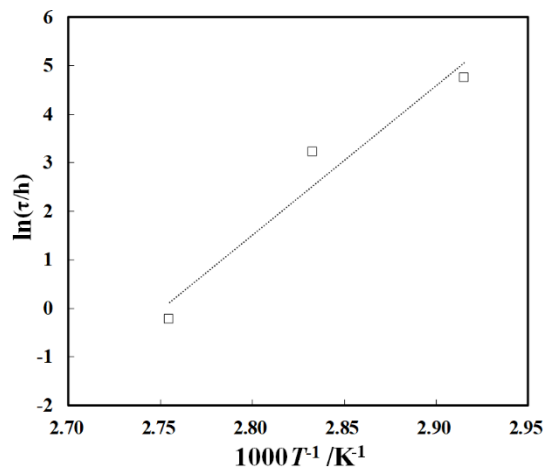


Fig. 4-9 Relationship between the relaxation time and the heat treatment temperature.

4.4.5 残留分子配向に及ぼす成形履歴の影響

Fig.4-3 に示したように、射出成形品における残留分子配向を低減するには、射出成形後に加熱処理という二次加工を行う必要がある。

射出成形品における分子配向状態は、射出速度などの成形条件によって大きく変化することが知られている¹⁵⁾。そこで、熱処理を行うことなく、成形条件を変えることで、分子配向の残留が少ない成形品を成形できないか検討した。なお本検討では、成形サイクル時間が増大しない範囲内で、4.3.2 項に示した成形条件において金型温度と射出速度、保圧を変えて、分子配向状態に及ぼす影響について調査した。

Fig. 4-10 に、射出速度を変えて作製した射出成形試験片の断面における偏光ラマンマッピング測定の結果を示す。なお、金型温度は 40 °C、保圧は 30 MPa とした。射出速度を変えると、表層から 400 μm の間における分子配向に変化が見られた。その一方で、表層から 400 μm 以深における分子配向については射出速度を変えても大きな変化は見られなかった。

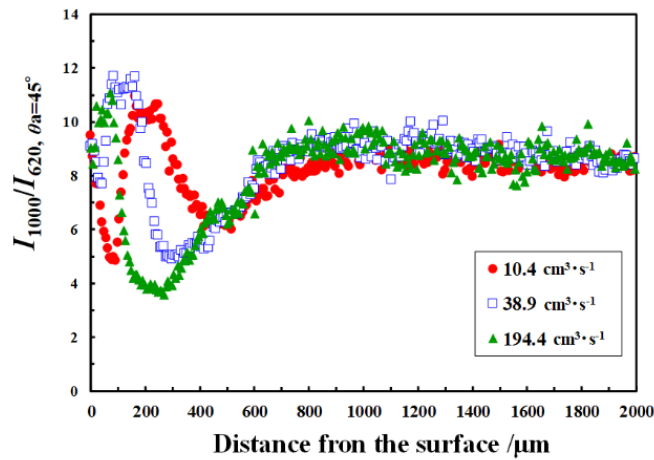


Fig. 4-10 Changes in the molecular orientation with changing the injection rate.

Fig. 4-3 に示したように、射出率が $10.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ の試験片では、表層から $400 \mu\text{m}$ の間における分子配向においては T_g 以下での緩和が見られなかった。そこで、射出速度を変えて成形した試験片を T_g 以下である 80°C にて7時間熱処理を行った。その結果、 80°C での熱処理で緩和しない分子配向層の厚みは、射出速度の増大に伴い薄くなることが明らかとなった (Fig. 4-11)。

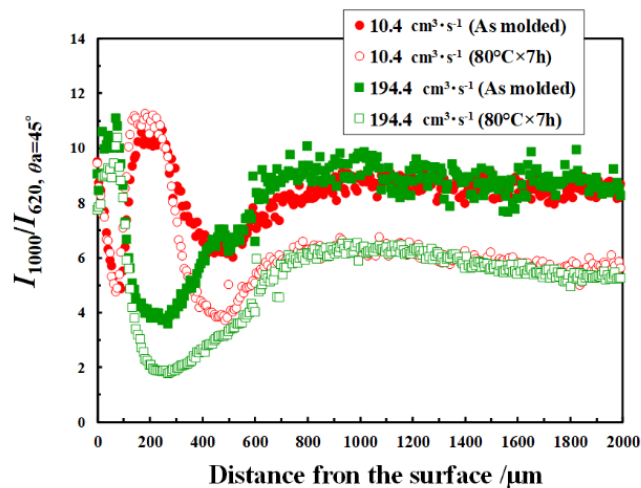


Fig. 4-11 Effect of the heat treatment at 80°C on the molecular orientation.

次に、保圧を 30 MPa から 15 MPa に変えたときの分子配向の変化を調査した。なお、金型温度は 40°C 、射出率は $10.4 \text{ cm}^3/\text{s}$ とした。その結果、試験片内部における分子配向は保圧によって変化することが明らかとなった (Fig. 4-12)。

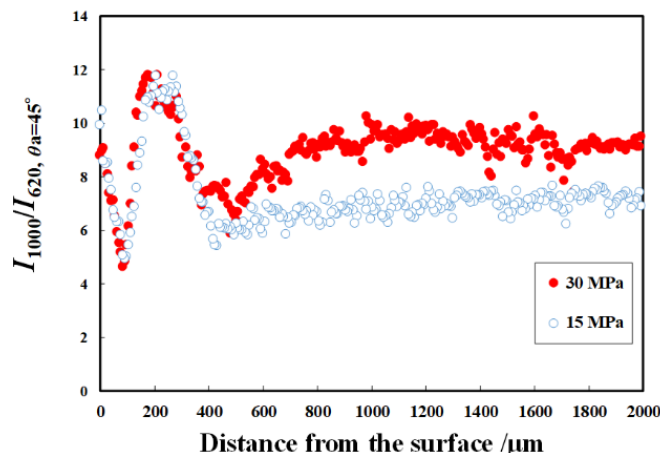


Fig. 4-12 Changes in the molecular orientation with changing the holding pressure.

Fig. 4-11 より、 T_g 以下では緩和しない配向層の厚みが射出速度によって変化したことから、この配向は射出成形時の充填過程において形成した分子配向であると考えられる。すなわち、充填時に急冷されながら流動したことによるせん断応力が起因となって生じていると考えられる。先行研究でも、充填過程でのせん断応力による配向層の厚さは、射出速度の増大に伴い薄くなることが報告されており、本研究でも同様の現象が生じていると考えられる¹⁶⁾。その一方で、試験片内部における分子配向は保圧によって変化した。射出成形品の内部においては、射出成形プロセスにおける冷却速度差によるひずみ(熱ひずみ)も含まれると考えられるが、第 3 章で示したように射出成形品の内部は全体的に流動方向に配向していること、また後述するように流動方向において加熱収縮の挙動が見られたことから、保圧工程における二次流動が試験片内部における分子配向形成の主要因であると推察される。

Fig. 4-3 に示したように、表層と内部では 80°C での熱処理における緩和挙動に違いが見られたことから、配向形態が異なっていると推察される。充填過程における流動は保圧過程における流動よりもかなり速いと考えられ¹⁷⁾、変形速度が速いために表層近傍の高分子鎖は流動方向に引き伸ばされて伸長していると推察される。そのため、緩和に大きな熱エネルギーが必要となり、 T_g 以下では緩和しなかったと考えられる。その一方で、試験片内部の分子配向は保圧過程で生じていると考えられ、遅い変形速度のために伸長しておらず、高分子鎖のランダムコイルの扁平により異方性が生じているにとどまっていると推察される。

検証として、湿式切削により、表層から厚み方向に 1 mm 切り落とし、厚み 1 mm の薄片(表層 $\sim 1\text{ mm}$ における薄片)を作製した。同様に、さらに厚み方向に 1 mm 切り落とすことで、厚み 1 mm の薄片(表層から $1\text{ mm}\sim 2\text{ mm}$ における薄片)を作製し、各薄片について 110°C で 7 時間熱処理後の、流動方向における収縮率を測定した(Table 2)。その結果、表層 $\sim 1\text{ mm}$ における薄片の収縮率は、 $1\text{ mm}\sim 2\text{ mm}$ における薄片の収縮率よりも著しく大きかった。したがって、表層付近の分子鎖と内部における分子鎖では伸長度合いが大きく異なると推察さ

れる。

Table 2 Dimensional change during heating at 110 °C.

Distance from the surface /mm	Heat shrinkage /%
0-1	17
1-2	1

次に、金型温度と残留分子配向との関係について調査した。結果を Fig. 4-13 に示す。金型温度の上昇に伴い、試験片の内部における分子配向が変化することが明らかとなった。ピーク強度比は低下しており、金型温度を高くすることで、残留分子配向の少ない成形品を成形できる可能性が示唆された。

保圧を 30 MPa から 15 MPa に変えることでも試験片内部における分子配向は低下したが (Fig. 4-12), 表面にヒケが見られ目的とする寸法の成形品を得ることが困難であった。そのため、高い金型温度による成形が、残留分子配向の少ない成形品を成形する手段として有効であると考えられる。

なお、これ以後、 T_g 以下での熱処理で緩和が見られた成形品内部における配向層をコア層、緩和が見られなかった成形品表面の配向層をスキン層と便宜的に呼ぶ。

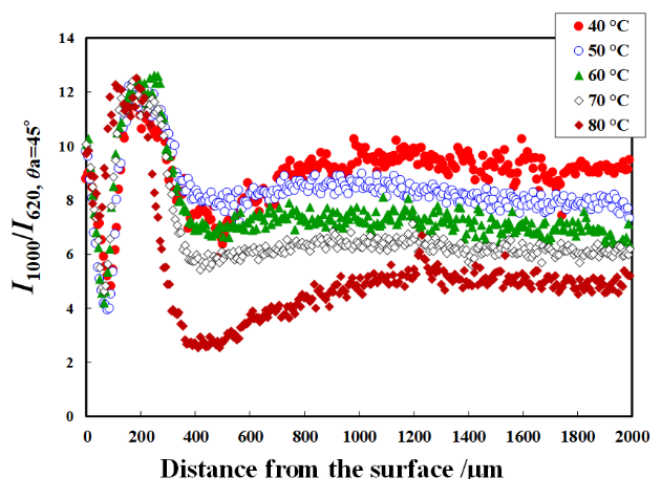


Fig. 4-13 Changes in the molecular orientation with the change in the mold temperature.

4.4.6 耐熱性に及ぼす金型温度の影響

金型温度の上昇による耐熱性向上効果を検証するため、金型温度を変えて成形した試験片について、HDT を測定した (Fig. 4-14(a)). 同様に、射出速度を変えて成形した試験片につ

いても測定を行った(Fig. 4-14(b)). Fig. 4-14(a)に示したように, 金型温度の上昇に伴い, HDTが上昇することが明らかとなった. その一方で, 射出速度を変えた試験片では HDT はいずれの試験片においても同程度であった(Fig. 4-14(b)). したがって, ポリスチレン射出成形品においては, Fig. 4-11 に示した程度の変化であれば, スキン層厚みの変化は HDT に大きな影響を及ぼさないと推察される.

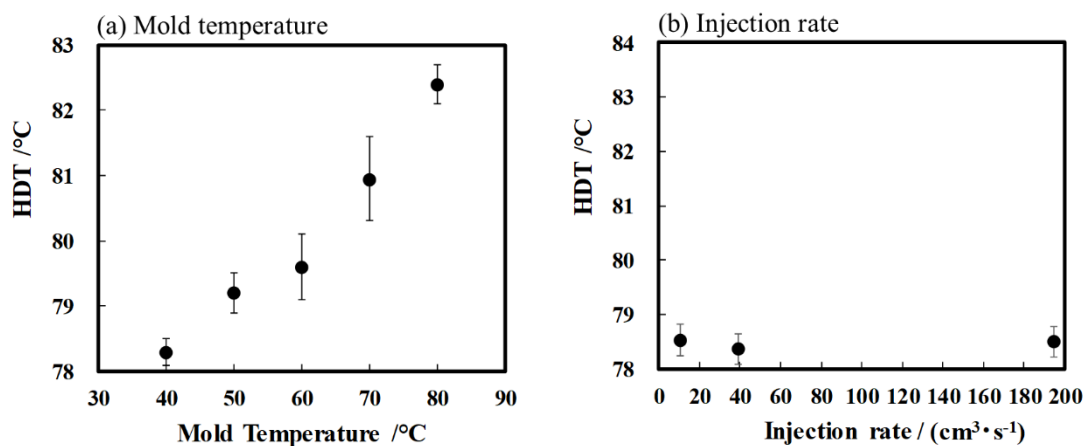


Fig. 4-14 Change in HDT with changing the molding conditions. (a):Mold temperature. (b):Injection rate.

4.4.7 過剰エンタルピーに及ぼす金型温度の影響

非晶性樹脂であるポリスチレンの射出成形において, 金型内に射出された際に樹脂は熔融状態から急冷されるため, 樹脂はエンタルピー的に不安定な状態で見かけ上凍結する(Fig. 2-10). 金型温度の上昇に伴い, 冷却速度が遅くなり, 過剰エンタルピーが減少することで, HDTが上昇した可能性も考えられる. そこで, 金型温度を変えて成形した試験片について, エンタルピー緩和量を測定した(Fig. 4-15). また, 射出速度を変えて成形した試験片についてもエンタルピー緩和量を測定した(Fig. 4-16). その結果, 金型温度を変えてもエンタルピー緩和量に変化は見られなかった(Fig. 4-16). したがって, Fig. 4-14(a)で見られた HDT の上昇は, コア層における分子配向の低下が主な要因であると考えられる. 以上の結果から, 過剰エンタルピー量が同程度であっても, 残留分子配向の程度によって耐熱性が変化することが示唆された.

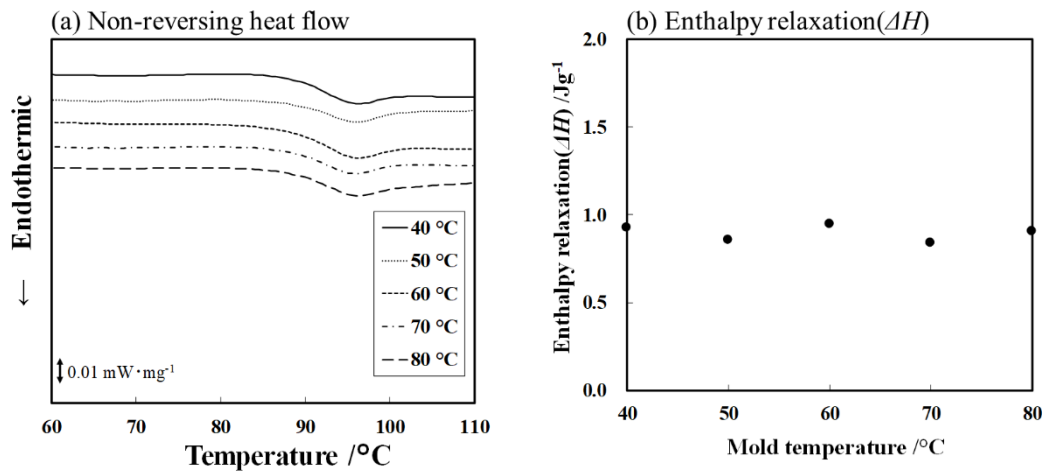


Fig. 4-15 Change in the excess enthalpy with changing the mold temperature. (a):Non-reversing heat flow of each specimen, (b):Enthalpy relaxation (ΔH) of each specimen.

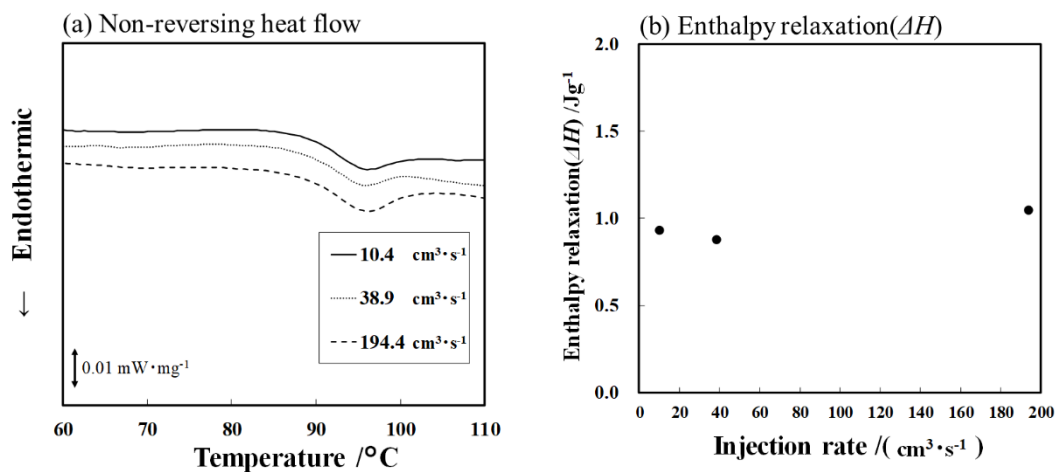


Fig. 4-16 Change in the excess enthalpy with the change in the injection rate. (a):Non-reversing heat flow of each specimen, (b):Enthalpy relaxation (ΔH) of each specimen.

4.4.8 残留分子配向の緩和挙動に及ぼす金型温度の影響

次に、金型温度を高くすることで残留分子配向の配向形態においてどのような影響を及ぼすか検証するため、残留分子配向の T_g 以下における緩和挙動を、金型温度が異なる場合について比較した。なお、Fig. 4-17 に示すように、金型温度が $80\text{ }^\circ\text{C}$ の場合においても、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ での熱処理では試験片内部の分子配向が緩和することが明らかとなった。そこで、表層から $2000\text{ }\mu\text{m}$ における分子配向について、金型温度が $40\text{ }^\circ\text{C}$ と $80\text{ }^\circ\text{C}$ の場合で、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ での熱処理における緩和挙動を比較した(Fig. 4-18)。

短時間での熱処理において、金型温度を高くすることで、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の減衰が遅くなっ

ており、短時間緩和成分が減少したと考えられる(Fig. 4-18(a)). また、長時間での熱処理において、金型温度が 40 °C の場合は時間の経過とともに緩和が進行したのに対し、金型温度が 80 °C の場合は 72 時間以降においては緩和の進行が見られなかった(Fig. 4-18(b)). したがって、金型温度を高くすることで、長時間緩和成分も減少したと考えられる. $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の絶対値における緩和量について、金型温度が 40 °C と 80 °C の場合で比較すると、6 時間以内の熱処理においてはその緩和量に大きな差は見られず、長時間の熱処理において大きな差が見られた(Fig. 4-18). したがって、金型温度上昇による $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下には、長時間緩和成分の減少による効果が大いといと推察される.

先述したように、緩和の活性化エネルギーから、コア層においては主鎖の変形を伴って配向していると考えられる. 長時間緩和成分はその変形の程度が大きい分子であると考えられ、金型温度が高くなることで保圧過程におけるせん断応力が小さくなり、長時間緩和成分が減少したと考えられる.

なお、金型温度が 80 °C における 0h と金型温度が 40 °C における 2h を比較すると、同程度の $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ であってもその後の緩和挙動は大きく異なり、金型温度が 80 °C における 0h の方が、短時間緩和成分が多く残留していると考えられる. これは、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が同程度であっても、残留している配向形態が異なることを示唆している.

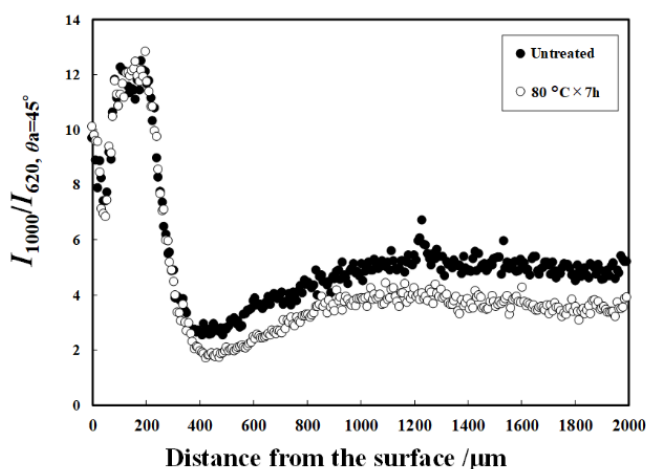


Fig. 4-17 Effect of the heat treatment at 80 °C on the molecular orientation.

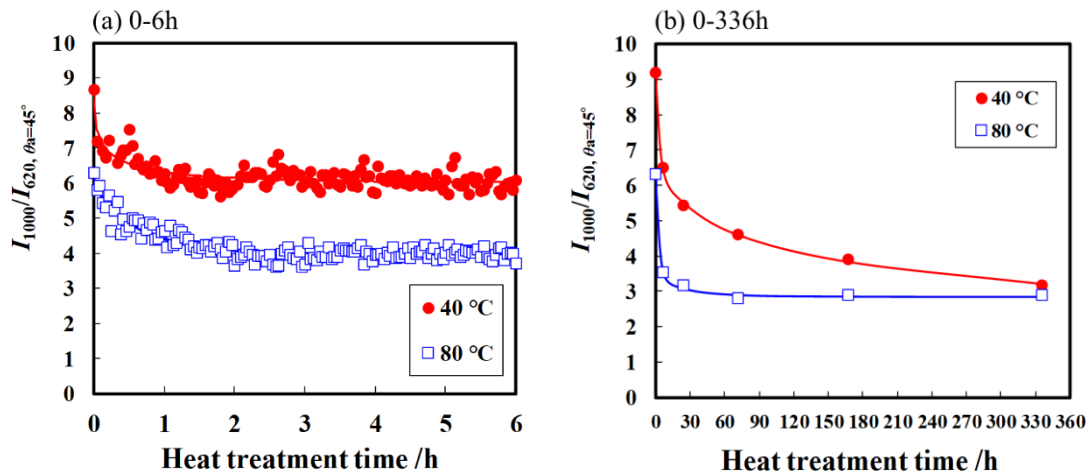


Fig. 4-18 Time variation of the molecular orientation during the heat treatment. (a):0-6h, (b):0-336h.

4.4.9 T_g 以下での熱処理による残留分子配向の緩和挙動と耐熱性の関係

これまでの検討より、コア層における残留分子配向の低下が耐熱性に影響を及ぼすと考えられた。そこで、コア層における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を HDT 上昇の設計指針として活用できるか検証するため、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ と HDT の関係について整理した。ただし、熱処理においては分子配向とエンタルピー緩和が同時に生じる場合もあり、エンタルピー緩和と切り分けて耐熱性との関係を整理するため、分子配向の低下のみが生じている試験片に着目した。

金型温度が 40 °C の場合、70 °C で 2 時間以内の熱処理ではエンタルピー緩和が生じなかった(Fig. 2-16)。そこで、熱処理温度が 70 °C にて、未処理、30 分熱処理、1 時間熱処理、2 時間熱処理したときの、試験片表面から 2000 μm における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ と HDT の関係を Fig. 4-19 にまとめた。Fig. 4-19 において、括弧内の時間は熱処理時間を示す。

また、金型温度を 40 °C から 80 °C に変えた場合も、エンタルピー緩和量に変化は見られず HDT が上昇した(Fig. 4-14, Fig. 4-15)。そこで、金型温度が 80 °C の場合(Fig. 4-19 では MT 80 °C と表記)の未処理試験片についても同様に、試験片表面から 2000 μm における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ と HDT の関係を Fig. 4-19 にまとめた。

Fig. 4-19 に示すように、熱処理温度が 70 °C にて熱処理時間を変えた場合、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ と HDT が良好に相関した。一方で、金型温度が 80 °C においては、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ に対する HDT の値が他とは大きく異なった。金型温度が 40 °C で成形した試験片を 70 °C で 1 時間熱処理したときの結果と比較し、金型温度が 80 °C の方が $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が 2 程度小さいにも関わらず、HDT が低かった。

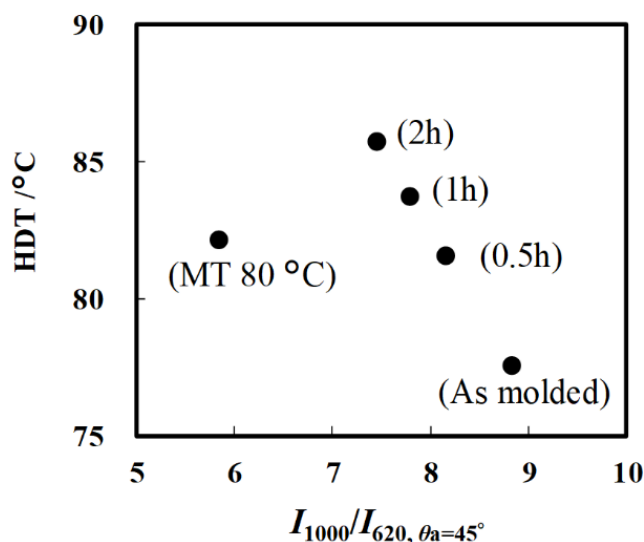


Fig. 4-19 Relationship between $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ and HDT.

Fig. 4-4 に示したように、未処理試験片では、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ は昇温過程で 90 °C において、8 程度まで緩和している。Fig. 4-7 との比較から、残留分子配向における短時間成分のみが緩和していると推察される。

Fig. 4-20 に、未処理試験片を T_g 以上まで昇温したときの、試験片表面から 2000 μm における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の、昇温過程における変化を示す。 T_g に近い 105 °C 付近までは徐々に配向が緩和し、105 °C 付近から大きく緩和することが明らかとなった (Fig. 4-20)。

T_g 以下である 80 °C で熱処理した場合、長い時間をかければ $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ は 3.5 程度まで緩和するが (Fig. 4-7)、未処理試験片の昇温過程において 105 °C 付近での $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ は 6.5 程度であった (Fig. 4-20)。105 °C 付近までは緩和時間が比較的短い成分が緩和し、105 °C 付近では長時間緩和成分が残留しているため、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下は 6.5 程度までにとどまったと推察される (Fig. 4-20)。

以上のように、昇温過程において T_g 以下では短時間緩和成分が緩和することが示唆されたことから、残留分子配向における短時間緩和成分の残留量が HDT と関係すると考えられる。

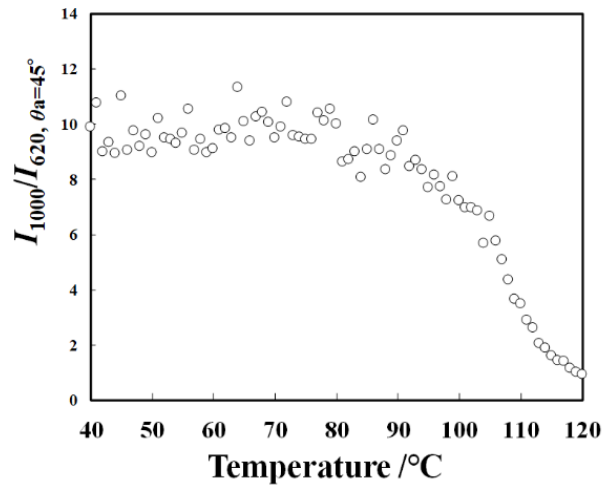


Fig. 4-20 Changes in the peak intensity ratio at the core layer during the heating process.

Fig. 4-18 で議論したように、金型温度が 80 °C の場合は、金型温度が 40 °C で熱処理した試験片と比較し、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が同程度でも配向形態が異なると考えられる。そこで、残留分子配向における短時間緩和成分の残留量で、HDT との関係をあらためて整理した。

Fig. 4-21 に示すように、70 °C で 6 時間以内の熱処理において、熱処理前の $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を I_0 、熱処理開始 6 時間後の $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を I_6 、 t_a 時間熱処理後の $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を I_{t_a} とする。ここでは、70 °C で 6 時間で熱処理で緩和する分子配向を短時間緩和成分と定義し、熱処理温度が 70 °C にて、30 分、1 時間、2 時間熱処理した試験片における短時間緩和成分の残留量を、 $I_{t_a} - I_6$ とした。金型温度が 40 °C もしくは 80 °C での未処理試験片における短時間緩和成分の残留量は、 $I_{t_a} = I_0$ であるため、 $I_0 - I_6$ となる。金型温度が 40 °C もしくは 80 °C で成形した試験片を、70 °C で熱処理したときの $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の実測値を Fig. 4-22 にプロットで、その実測値を式(4-1)によりフィッティングした結果(フィッティング曲線)を Fig. 4-22 に実線で示した。

各熱処理時間における I_0 、 I_6 、 I_{t_a} を Fig. 4-22 におけるフィッティング曲線より算出し、そこから求めた $I_{t_a} - I_6$ と、各熱処理時間における HDT を Fig. 4-23 にプロットした。その結果、Fig. 4-23 に示すように、 $I_{t_a} - I_6$ と HDT が良好に相関した。

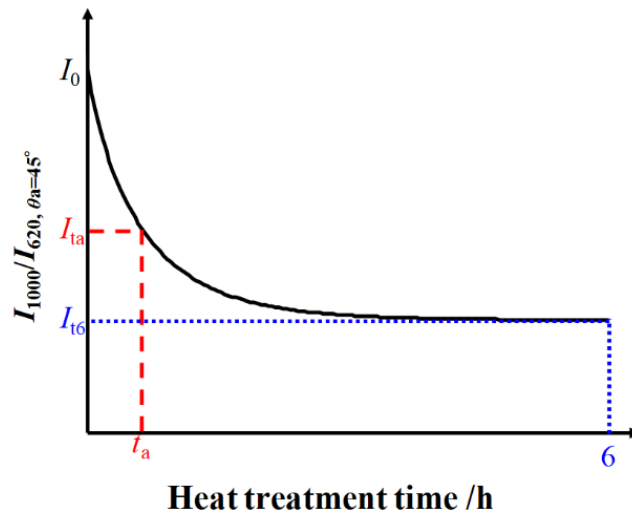


Fig. 4-21 Schematic of the change in the peak intensity ratio during the heat treatment.

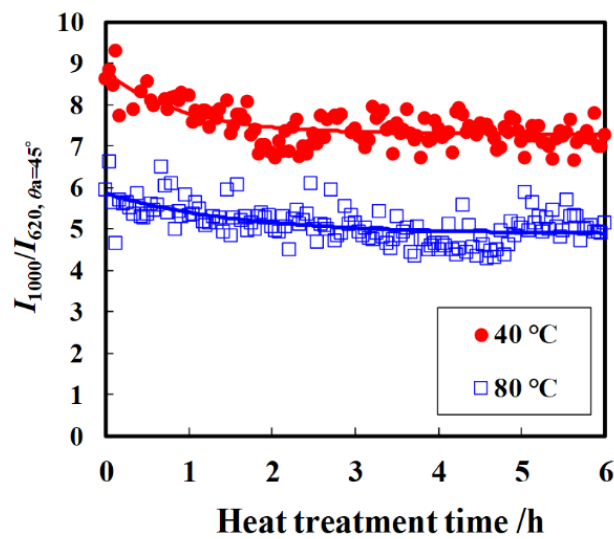


Fig. 4-22 Time variation of the molecular orientation during the heat treatment at 70 °C.

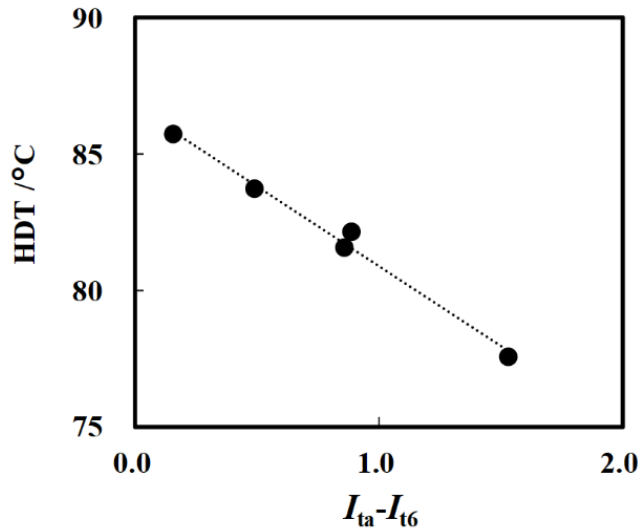


Fig. 4-23 Relationship between $I_{ta} - I_{t6}$ and HDT.

以上のように、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ よりも、 $I_{ta} - I_{t6}$ と HDT が良好に相関したことから(Fig. 4-19, Fig. 4-23), 短時間緩和成分の残留量が HDT と関係すると考えられる。Fig. 4-20 で議論したように、短時間緩和成分の残留が、昇温過程にて T_g 以下で配向緩和が生じる要因となると考えられるため、 $I_{ta} - I_{t6}$ と HDT が相関したと考えられる。

第 3 章の Fig. 3-7 より、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の変化から残留応力の変化を推定できると考えられた。先行研究において残留応力が物理的耐熱性¹⁸⁾や昇温過程における $\tan\delta$ ⁶⁾と関係することが報告されている。熱処理では $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下とともに $I_{ta} - I_{t6}$ も低下するため(Fig. 4-21, Fig. 4-22), 熱処理による HDT の上昇については $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下で説明できる(Fig. 4-19)。しかしながら、金型温度が 80 °C の場合、金型温度が 40 °C での熱処理試験片に比べ、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ が小さいにもかかわらず HDT が低かった(Fig. 4-19)。したがって、熱処理による HDT 上昇に関して、残留応力の低下は HDT 上昇の本質的な要因ではなく、残留分子配向における短時間緩和成分の低減が本質であると考えられる。

なお、短時間緩和成分の残留量として定義した $I_{ta} - I_{t6}$ と、HDT が負の相関関係にあることから(Fig. 4-23), エンタルピー緩和が生じない場合は $I_{ta} - I_{t6}$ から HDT を下記式(4-2)を用いて予測できると考えられる。

$$\text{HDT} = -5.87 \times (I_{ta} - I_{t6}) + 86.8 \quad (4-2)$$

最後に、Fig. 4-3(a)に示したように、熱処理温度が 90 °C の方が 80 °C よりもコア層の分子配向が緩和しているにも関わらず、HDT は 80 °C の方が高かったことについて考察する (Fig. 2-7)。Fig. 4-4 に示したように、熱処理温度が 90 °C もしくは 80 °C のどちらの場合でも、

2 °C · min⁻¹での昇温過程において分子配向の緩和は生じない。そのため、Fig. 4-3(a)の 90 °C と 80 °C の分子配向の差は、昇温過程における tan δ の変化やたわみ量の変化に影響を及ぼさず、80 °C の方が 90 °C よりも過剰エンタルピーが緩和しているため(Fig. 2-10)、80 °C の方が HDT が高かったと考えられる。したがって、分子配向の緩和だけでなく、エンタルピー緩和も HDT 上昇に寄与すると推察される。

昇温過程において 105 °C 付近での $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ は 6.5 程度であり(Fig. 4-20)、80 °C で 7 時間熱処理後ではコア層の $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ はそれよりも小さい。したがって、昇温過程にて T_g 以下で緩和する短時間緩和成分が、80 °C での熱処理中に既に緩和していると推察される。そのため、Fig. 4-4 に示したように、80 °C で 7 時間熱処理した試験片では、昇温過程における配向緩和が見られなかったと考えられる。

Fig. 4-7 に示したように、未処理試験片のコア層においては T_g よりも低い温度域にもかかわらず、高分子主鎖の分子運動が生じ、配向が緩和したことから、コア層においては高分子主鎖のセグメント運動が生じやすくなっていると考えられる。コア層の分子配向は、射出成形プロセスにおいて、熔融状態における高分子鎖のランダムコイルの扁平が急冷によってそのまま凍結した状態であると考えられる。したがって、ランダムコイルの扁平とともに、分子内に微小な空隙が存在していると推察する。その結果、分子内におけるセグメント運動の協同性が低下し、 T_g よりも低い温度域であるにもかかわらず、高分子主鎖の分子運動が生じたと考えられる。

4.5 第4章結言

本章ではまず、分子配向に及ぼす熱処理温度の影響について調査した。 T_g 以下では表層から400 μm 以深の分子配向が低下し、熱処理温度が高いほど緩和が進行することが明らかとなった。その一方で、表層付近の分子配向は T_g 以下では緩和しないことが明らかとなった。Physical aging が T_g 以下で生じる現象であることを考えると、Physical aging では表層から400 μm 以深での分子配向緩和が生じていると考えられる。

表層付近における T_g 以下で緩和しない配向層(スキン層)の厚みは射出速度に依存したことから、充填過程で生じていると考えられる。その一方で、内部の分子配向は配向度が保圧に依存したことから、保圧過程で生じていると考えられる。 T_g 以下で緩和する試験片内部(コア層)の分子配向について、緩和過程の速度論的解析を行い、緩和における見かけの活性化エネルギーを算出したところ、コア層においては主鎖の変形を伴って配向していることが示唆された。加熱収縮の挙動から、スキン層の高分子鎖は伸長していると推察される。その一方で、コア層の高分子鎖は伸長しておらず、高分子鎖のランダムコイルの扁平により異方性が生じているにとどまっていると推察される。

昇温過程における分子配向の変化を調査したところ、短時間緩和成分が T_g 以下の温度域(60-70 $^{\circ}\text{C}$)で緩和することが明らかとなった。また、未処理試験片において、分子配向が緩和し始める温度と、 $\tan\delta$ が増大し始める温度が同程度であった。熱処理によって短時間緩和成分が緩和した試験片では、その後の昇温過程における60 $^{\circ}\text{C}$ 付近からの配向緩和が見られなかった。したがって、第2章にて未処理試験片でのみ見られた60 $^{\circ}\text{C}$ 付近からの $\tan\delta$ の増大は、分子配向(短時間緩和成分)の緩和における分子運動を表していると考えられる。熱処理試験片では、短時間緩和成分が熱処理中に緩和したため、その後の昇温過程における T_g 以下での配向緩和や60 $^{\circ}\text{C}$ 付近からの $\tan\delta$ の増大が生じず、HDTが上昇したと考えられる。

非晶構造制御によるHDT上昇に関する熱処理以外の方法として、金型温度の上昇が有効であることを見出した。金型温度の上昇に伴い、過剰エンタルピーに変化は見られなかったが、コア層における分子配向が低下することが明らかとなった。ただし、金型温度の上昇では、長時間緩和成分が大きく低減し、コア層におけるピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^{\circ}}$ が同程度の熱処理試験片と比較して短時間緩和成分の残留量が多いことが示唆された。そのため、熱処理試験片と比較し、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^{\circ}}$ に対するHDTの値が低かった。

エンタルピー緩和よりも分子配向緩和の方が進行が速く、エンタルピー緩和が生じない時間スケールでは、残留分子配向における短時間緩和成分の残留量として定義した $I_{ta}-I_{t6}$ からHDTを予測できることが示唆された。また、過剰エンタルピーに変化はなく、残留分子配向のみに変化が見られた、金型温度を高くした場合においても、 $I_{ta}-I_{t6}$ からHDTを予測できた。

その一方で、残留分子配向における短時間緩和成分が熱処理中に緩和し、その後の昇温過程にて T_g 以下での配向緩和が生じない熱処理条件(時間)では、HDTはエンタルピー緩和の進行に依存することが示唆された。

4.6 参考文献

1. R. Pantani, A. Sorrentino, V. Speranza and G. Titomanlio, "Molecular orientation in injection moldings: experiments and analysis", *Rheologica Acta*, **43**, 2, p.109-118 (2004)
DOI: 10.1007/s00397-003-0325-8
2. C. Vechambre, A. Buleon, L. Chaunier, C. Gauthier and D. Lourdin, "Understanding the Mechanism Involved in Shape Memory Starch: Macromolecular Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility", *Macromolecules*, **44**, 23, p.9384-9389 (2011)
DOI: 10.1021/ma202019v
3. N. Tanio, T. Nakanishi, "Physical Aging and Refractive Index of Poly(methyl methacrylate) Glass", *Polymer Journal*, **38**, 8 p.814-818 (2006)
4. R. Pantani, A. Sorrentino, V. Speranza and G. Titomanlio, "Molecular orientation in injection moldings: experiments and analysis", *Rheologica Acta*, **43**, 2, p.109-118 (2004)
DOI: 10.1007/s00397-003-0325-8
5. 亀田隆夫, 高橋辰宏, 小山清人, "ABS 樹脂射出成形における保圧条件が収縮率異方性に与える影響", *成形加工*, **17**, 5, p.342-348 (2005)
DOI: 10.4325/seikeikakou.17.342
6. V. Ramakrishnan, S. Harsiny, J. G. P. Goossens, T. L. Hoeks and G. W. M. Peters, "Physical Aging in Polycarbonate Nanocomposites Containing Grafted Nanosilica Particles: A Comparison between Enthalpy and Yield Stress Evolution", *Journal of polymer science, part B: polymer physics*, **154**, 20, p.2069-2081 (2016)
DOI: 10.1002/polb.24125
7. ROE R-J, MILLMAN G M, "Physical aging in polystyrene: Comparison of the changes in creep behavior with the enthalpy relaxation", *Polymer Engineering and Science*, **23**, 6, p.318-322 (1983)
DOI: 10.1002/pen.760230605
8. 十時稔, "DSC (3) -高分子のガラス転移挙動編-", *繊維学会誌*, **65**, 10, p.385-393 (2009)
DOI: 10.2115/fiber.65.P_385
9. Y. Tanaka, S. Kashiwabara and Y. Okuya, "Time-temperature superposition in the enthalpy relaxation study of polystyrene", *Polymer engineering and Science*, **56**, 5, p.561-565 (2016)
DOI: 1002/pen.24280
10. Y. P. Koh and S. L. Simon, "Enthalpy Recovery of Polystyrene: Does a Long-Term Aging Plateau Exit", *Macromolecules*, **46**, 14, p.5815-5821
DOI:10.1021/ma4011236
11. J. M. G. Cowie, S. Harris and I. J. McEwen, "Physical Aging in Poly(vinyl acetate). 2. Relative Rates of Volume and Enthalpy Relaxation", *Macromolecules*, **31**, 8, p.2611-2615 (1998)
DOI:10.1021/ma970287t
12. G. M. Odegard and A. Bandyopadhyay, "Physical aging of epoxy polymers and their composites",

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS, **49**, 24, p.1695-1716 (2011)

DOI: 10.1002/polb.22384

13. C. Bhugra, R. Shmeis, S. L. Krill and M. J. Pikal, "Predictions of Onset of Crystallization from Experimental Relaxation Times I-Correlation of Molecular Mobility from Temperatures Above the Glass Transition to Temperatures Below The Glass Transition", *Pharmaceutical Research*, **23**, 10, p.2277-2290 (2006)

DOI: 10.1007/s11095-006-9079-1

14. Y. Miwa, O. Urakawa, A. Doi, K. Yamamoto and S. Nobukawa, "Glass Transition Temperature and β Relaxation Temperature around Chain End of Polystyrene Determined by Site Specific Spin Labeling", *The Journal of Physical Chemistry B*, **116**, 4, p. 1282-1288 (2012)

DOI: 10.1021/jp210630m

15. 藤山光美, 木村修吉, "ポリプロピレン射出成形物の諸物性に及ぼすスキン層の影響", *高分子論文集*, **32**, 10, p.581-590 (1975)

DOI: 10.1295/koron.32.581

16. K. Yamada, "Microscopic Raman Spectroscopy –An Application to Measurement of Molecular Orientation–", *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **47**, 11, p.438-443(2011)

DOI: 10.1295/koron.48.129

17. 瀬戸雅宏, 田中克, 佐藤和人, 山部昌, "射出成形品に生じる物性値分布の予測手法の検討(2) -射出成形中の板厚方向の樹脂流速分布と分子配向度の関係-", *成形加工*, **14**, 10, p.671-677 (2002)

DOI: 10.4325/seikeikakou.14.671

18. 特開 2011-161785

第 5 章 エンタルピー緩和に伴う非晶構造変化と耐熱性の関係

5.1 要旨

In this paper, we investigated the relationship between the amorphous structural change associated with the enthalpy relaxation and HDT in the polystyrene injection moldings. It was clarified that the enthalpy relaxation progressed with the increase in the heat treatment time. An extrapolation glass transition temperature (T_{ig}) increased with the progress of the enthalpy relaxation. Also, the high-temperature shift of the temperature which the storage modulus (E') decrease near T_g occurred due to the progress of the enthalpy relaxation. Therefore, we considered that the segment motion of polymer chains near T_g was suppressed as the enthalpy relaxation progressed.

At long-term heat treatment, the enthalpy relaxation and the HDT were correlated. Furthermore, density increased by the heat treatment, and the increase in the density also correlated with the progress of the enthalpy relaxation. Therefore, we considered that the polymer chains densely packed along with the enthalpy relaxation. As the results of polymer chains being densely packed, the segment motion of polymer chains near T_g can be suppressed and the HDT increases.

Since the increase in HDT due to the heat treatment was related to both the relaxation of the molecular orientation and the enthalpy relaxation, we assumed that the time variation of HDT can be described by an extended exponential relaxation function. And then, we derived a rate equation for the increase in HDT during the heat treatment. Furthermore, using the polystyrene with different T_g , we investigated the heat treatment temperature dependence of the enthalpy relaxation, and it was suggested that the optimum heat treatment temperature for the increase in HDT depends on the temperature difference from T_g .

5.2 緒言

第 4 章にて、昇温過程における T_g 以下での分子配向の緩和挙動に差が見られない場合、HDT 上昇はエンタルピー緩和の進行と関係することが示唆された。しかしながら、第 2 章～第 4 章において、エンタルピー緩和により HDT が上昇する理由は明らかになっていなかった。そこで、本章にてエンタルピー緩和が HDT 上昇に影響を及ぼすメカニズムについて調査を行った。

先行研究で、エンタルピー緩和に伴う T_g の上昇に関して、ポリメタクリル酸メチル¹⁾、非晶性ポリ乳酸²⁾やポリエーテルスルホン³⁾にて報告されている。そこで本章ではまず、熱物性および動的粘弾性に及ぼすエンタルピー緩和の影響について調査し、HDT 上昇の要因となる物性変化について明らかにすることを試みた。

また、エンタルピー緩和における構造変化として、ポリメタクリル酸メチルやポリカーボ

ネートでの密度の増大^{4,5)}, ポリスチレンでの体積緩和⁶⁾がこれまでに報告されている。また, ポリメタクリル酸メチルやポリスチレンのエンタルピー緩和においては, ポリマー鎖のパッキングに起因して, 屈折率が增大することが報告されている^{7,8,9)}。エンタルピー緩和に伴う自由体積の変化についても研究されており, ポリカーボネートのエンタルピー緩和においては自由体積空隙の割合やサイズが減少することが報告されている^{10,11,12)}。このように, エンタルピー緩和において, ポリマー鎖の粗密状態が変化することが知られている。そこで本章では, 密度測定および陽電子消滅寿命時間測定を行い, エンタルピー緩和に伴う非晶構造の変化を解析し, HDT と関係する非晶構造の解明を試みた。

5.3 実験

5.3.1 材料

射出成形用途の標準的な汎用ポリスチレンとして HF77 [PS ジャパン(株)製アタクチックポリスチレン, メルトマスフローレート=7.5 g・10 min⁻¹ (200 °C, 5kgf), $M_w=240,000$ g・mol⁻¹, $M_w/M_n=2.53$]を用いた。

また, エンタルピー緩和および HDT 上昇における最適な熱処理温度の探索にあたって, 射出成形用途の汎用ポリスチレンで, HF77 よりも T_g が低い 679 [PS ジャパン(株)製アタクチックポリスチレン, メルトマスフローレート=18 g・10 min⁻¹ (200 °C, 5kgf), $M_w=237,000$ g・mol⁻¹, $M_w/M_n=3.49$]を用いた。

5.3.2 射出成形

射出成形機[東洋機械金属(株)製 Si-80IV]により, シリンダー温度 210 °C, 金型温度 40 °C, 冷却時間 10s, 射出率 10.4 cm³・s⁻¹, 保圧 30 MPa, 保圧時間 20s の条件で, 長さ 80 mm, 幅 10 mm, 厚さ 4 mm の試験片を射出成形した。なお, 成形前に熱風乾燥機を用いて材料を 80 °C で 2 時間乾燥させた。本試験片は熱分析, 動的粘弾性測定, HDT 測定, 密度測定に用いた。

また, 陽電子消滅寿命時間測定用に, 射出成形機[東洋機械金属(株)製 Si-15V]により, シリンダー温度 210 °C, 金型温度 40 °C, 冷却時間 10s, 射出率 10.4 cm³・s⁻¹, 保圧 30 MPa, 保圧時間 20s の条件で, 長さ 50 mm, 幅 50 mm, 厚さ 2 mm の平板試験片を射出成形した。

5.3.3 熱処理

成形した試験片について, 定温恒温乾燥機[東海理化器械(株)製 EYELANDO-450N]を用いて熱処理を行った。試験片設置位置付近の実温度が所定の温度で安定したことを確認後, 定温恒温乾燥機内に試験片を入れ, 所定の時間経過後に試験片を取り出し, 室温で放冷した。

5.3.4 熱分析

各試験片の熱分析を示差走査熱量計(DSC)(NETZSCH 製 DSC214 polyme)を用いて, 平均

昇温速度 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で、窒素雰囲気下で行った。このとき、試験片のゲートから長さ方向に 40 mm 、幅方向に 5 mm の位置において、常温の水を用いた湿式切削により、試験片の厚さ方向に全面、長さ方向に 1 mm 、幅方向に 2 mm となるよう切り出し、切り出した試験片をアルミニウムパンに詰めて測定に用いた。リファレンスとして、空のアルミパンを使用し、温度変調モード、変調周期 60 s 、変調振幅 0.5°C の条件で得られる DSC 曲線の不可逆成分において、 T_g 付近に生じる吸熱ピーク面積から換算した熱量をエンタルピー緩和量 (Enthalpy relaxation (ΔH)) とした。また、ガラス転移温度 (T_g) および補外ガラス転移開始温度 (T_{ig}) を、DCS 曲線の可逆成分において、JIS K7121 に記載の求め方により算出した。なお、エンタルピー緩和量、 T_g 、 T_{ig} とともに 3 回測定による平均値を測定データとして示した。

5.3.5 動的粘弾性測定

(株)ユービーエム製 Reogel E 4000FZ を用いて、動的粘弾性(貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、損失正接 $\tan\delta$)を測定した。常温の水を用いた湿式切削により、試験片を長さ方向に両端 20 mm 、幅方向に片端 7 mm 切り落とし、長さ 40 mm 、幅 3 mm 、厚さ 4 mm の測定用試験片 (Fig. 5-1) を作製した。曲げモード、支点間距離 30 mm の条件で、 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で昇温し、測定周波数 1 Hz のデータを取得した。

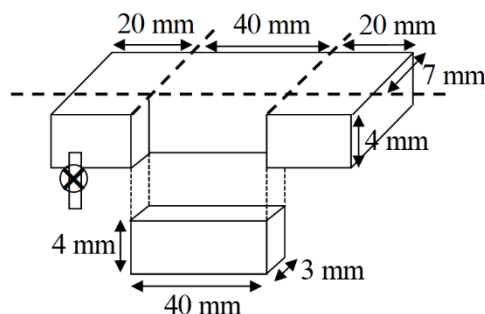


Fig. 5-1 Specimen for dynamic viscoelasticity measurement.

5.3.6 荷重たわみ温度(HDT)の測定

(株)マイズ試験機製 No.520-PC を用いて、フラットワイズ法で HDT を測定した。試験荷重は 1.8 MPa とし、支点間距離 64 mm 、昇温速度 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で行った。試験は JIS K7191-2 を参考にした。なお本規格では、たわみ量が 0.33 mm に到達したときの温度が HDT となる。本試験では、3 回測定による平均値を HDT のデータとして示した。

5.3.7 密度測定

(株)島津製作所製アキュピック 1330 密度計を使用し、ヘリウムガスを用いた乾式測定により、各試験片の密度を測定した。測定温度は 20°C とした。なお、10 回測定による平均値

を測定データとして示した。

5.3.8 陽電子消滅寿命時間(PALS)測定

常温の水を用いた湿式切削により、長さ 20 mm、幅 20 mm、厚さ 2 mm の試験片を作製した。次に、カプトンフィルムで密閉された $^{22}\text{NaCl}$ (日本アイソトープ協会)を用い、そのカプトンフィルムの外側をさらに上記切削加工後の試験片 2 枚で挟み込んで、測定用の試料とした。室温下で測定を行い、 ^{22}Na 線源から陽電子と同時に放出される 1.28MeV の γ 線を検出した時刻を陽電子が試料に入射した時刻とし、511keV の γ 線を検出した時刻を陽電子が消滅した時刻とし、fast-fast 同時計数装置で時間差を測定した。これをパルスの高さに変換した後、陽電子寿命曲線を得た。得られた陽電子寿命曲線は、非線形最小二乗近似法(PALSfit)によって解析し、各成分の寿命のうち長寿命時間(τ_3)およびその相対強度(I_3)を求めた¹³⁾。なお、室温での測定は 3 回測定による平均値を示した。

5.3.9 レーザーラマン分光法による偏光ラマン観察

レーザーラマン分光分析装置[(株)堀場製作所製 LabRAM HR Evolution]を用いた。光源にはグリーンレーザー(532 nm)を使用し、対物レンズは 10 倍、露光時間は 1 秒とした。レーザースポット径は対物 10 倍レンズを用いて直径 10 μm 程度に絞り込んで測定を行った。

直交ニコル配置にて、試験片の流動方向とレーザー光の偏光面とのなす角度 θ_a (Fig. 3-1 参照)を 45°としたときの、1000 cm^{-1} および 620 cm^{-1} のピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下を配向緩和の進行の目安とした。

5.3.10 試験片断面の偏光ラマンマッピング測定

5.3.9 項に記載した条件で、長さ方向に平行方向の切削面(Fig. 5-2 の斜線部分)について、偏光ラマンマッピング観察を行った。

また、試験片の切り出しは、常温の水を用いた湿式切削により行った。なお、マッピングにおける厚み方向の測定点間隔は 10 μm とした。

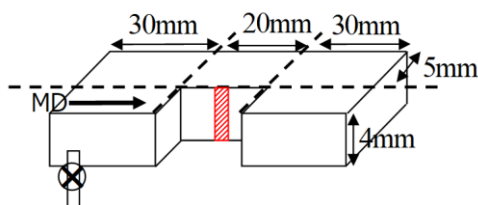


Fig. 5-2 Measurement part of polarized Raman mapping.

5.4 結果と考察

5.4.1 熱処理によるエンタルピー緩和量(ΔH)の経時変化

エンタルピー緩和の進行による熱物性への影響を議論するにあたって、まずは T_g 以下での熱処理におけるエンタルピー緩和量(ΔH)の経時変化を調査した。各熱処理温度におけるエンタルピー緩和量の経時変化を Fig. 5-3 に示す。

エンタルピー緩和は下記の式(5-1)に示す KWW の半経験式で緩和過程を解析できることが報告されている¹⁴⁾。式(5-1)において、 ΔH_t は t 時間熱処理後のエンタルピー緩和量、 ΔH_∞ は平衡状態のエンタルピー緩和量、 τ は緩和時間である。また、 β は非指数関数パラメータで、元々は経験的に導入されたフィッティングパラメータであるが、緩和時間の分布と関係すると考えられている。エンタルピー緩和量の経時変化の実験値について、式(5-1)によるフィッティングを行った結果を Fig. 5-3(b) に点線で示す。また、算出した各パラメータを Table 5-1 に示す。 ΔH_∞ は、ガラス転移前後の熱容量差 ΔC_p と、 T_g と熱処理温度 T_a の温度差($T_g - T_a$)との積 $[\Delta C_p \cdot (T_g - T_a)]$ で近似的に推定できることが知られている¹⁴⁾。その方法で算出した ΔH_∞ は、熱処理温度が 70 °C の場合は 10.6 J・g⁻¹、80 °C の場合は 7.0 J・g⁻¹、90 °C の場合は 3.3 J・g⁻¹ であり、Table 5-1 の値と大きく離れたものではなかった。ただし、Table 5-1 に示した 70 °C および 80 °C における τ と ΔH_∞ に関して、実際の熱処理時間ならびに実験で得られたエンタルピー緩和量(ΔH)よりもはるかに大きい値であることから、Fig. 5-3 (b) からさらに熱処理時間を延ばし、フィッティング結果の妥当性を今後評価する必要がある。

Fig. 5-3(b) より、いずれの温度においても、7 時間以内においては式(5-1)の拡張指数関数における立ち上がりの段階であり、とくに 70 °C での熱処理では 7 時間以内は緩和における初期の段階であることが明らかとなった。

また、熱処理開始初期の段階では、90 °C での熱処理で最もエンタルピー緩和が進行していた(Fig. 5-3(a))。熱処理時間が長くなると、80 °C の方が 90 °C よりもエンタルピー緩和量が大きく、336 時間後ではその差はより顕著であった(Fig. 5-3(b))。

ポリスチレンやポリメチルメタクリレートのエントロピー緩和において、緩和の初期では緩和時間が熱処理温度に依存するが、緩和が進行すると緩和時間が各時刻における配置エントロピーに依存することが報告されている¹⁵⁾。熱処理温度が一定の場合、緩和の初期では緩和時間がほとんど変化せず、緩和が進むと徐々に緩和時間が変化(増加)する¹⁵⁾。エントロピーの平衡値に向けた減少が緩和時間の増大をもたらすと考えられている。また、その緩和時間の増加に伴い、DSC 曲線における T_g 付近の吸熱ピークのピーク温度(T_{max})が高温側にシフトする¹⁵⁾。なお、緩和の初期では、吸熱ピークは低温側にシフトすることが知られている¹⁵⁾。

Fig. 5-4 に、80 °C で熱処理時間を変えたときの DSC 曲線における変化を例示する。熱処理時間が 7 時間では吸熱ピーク温度(T_{max})が低温側にシフトし、72 時間を超えると高温側にシフトする。

Fig. 5-5 に、各熱処理温度における吸熱ピーク温度(T_{max})の時間変化を示す。いずれの熱処

理温度においても、7時間では吸熱ピーク温度(T_{\max})の上昇は見られず、7時間は緩和の初期の段階であると推察される。緩和の初期の段階では緩和時間は熱処理温度に依存するため、熱処理時間が短い場合は 90 °C にて最もエンタルピー緩和量(ΔH)が大きかったと考えられる (Fig. 5-3 (a)).

90 °C での熱処理では吸熱ピーク温度(T_{\max})の高温シフトが 163 時間以降では見られず、90 °C においては熱処理開始 163 時間ですでに平衡状態に達していると推察される (Fig. 5-5). 一方で、70 °C では 336 時間後においても、吸熱ピーク温度が未処理試験片と同程度であり、緩和の初期の段階である (Fig. 5-5). 平衡状態のエンタルピー緩和量(ΔH)は熱処理温度が低いほど大きいと考えられるが、熱処理温度が高いほど平衡状態に達する時間が短くなる (Fig. 5-5). したがって、336 時間の熱処理においては、緩和速度と平衡状態におけるエンタルピー緩和量(ΔH)のバランスから、80 °C にてエンタルピー緩和量(ΔH)が最大を示したと考えられる。

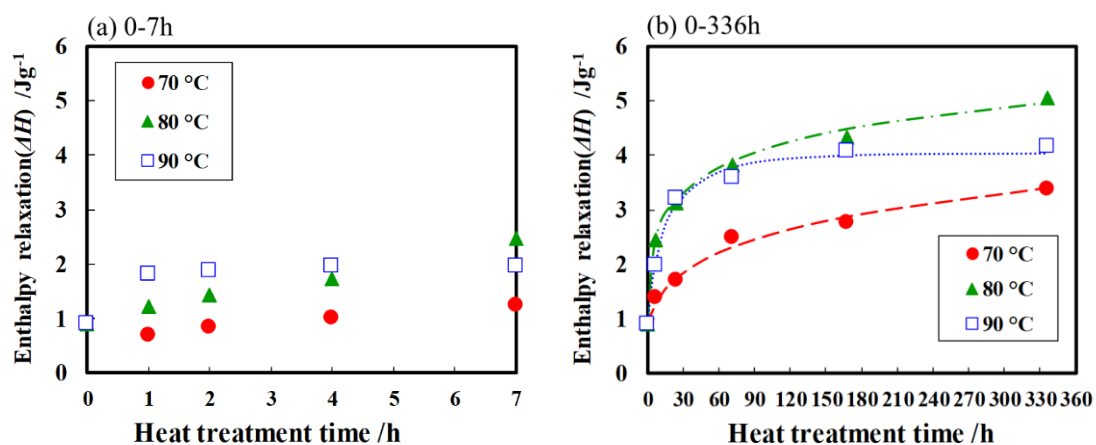


Fig. 5-3 Enthalpy relaxation as a function of the heat treatment temperature and time. (a): 0-7h, (b): 0-336h.

$$\Delta H_t = \Delta H_{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\beta} \right] \right\} \quad (5-1)$$

Table 5-1 KWW Parameters at each heat treatment temperature.

Heat treatment temperature /°C	70	80	90
τ /h	7804	1406	13
β	0.29	0.23	0.59
ΔH_{∞} /J · g ⁻¹	10.37	9.76	4.04

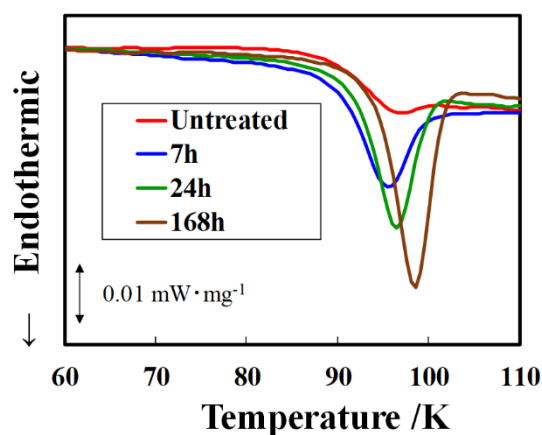


Fig. 5-4 The time variation of non-reversing heat flow of DSC curves during heat treatment at 80 °C.

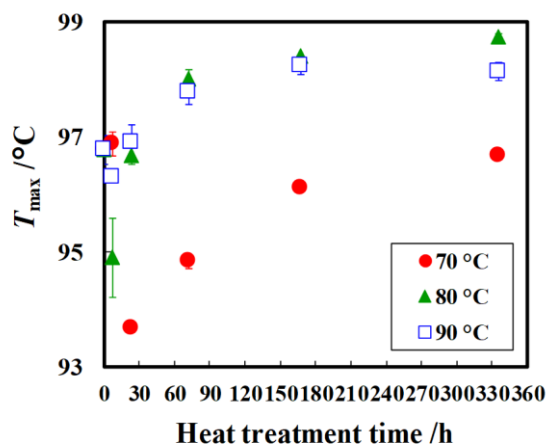


Fig. 5-5. T_{\max} as a function of the heat treatment temperature and time.

5.4.2 エンタルピー緩和に伴う非晶構造の変化

緒言で述べたように、エンタルピー緩和においては、ポリマー鎖の粗密状態が変化することが広く知られている。本研究のポリスチレン射出成形品における、エンタルピー緩和に伴う非晶構造変化を明らかにするため、熱処理による密度の変化を調査した。

結果を Fig. 5-6 に示す。いずれの温度においても、熱処理により密度が増大した。また、

7時間以内の熱処理では温度が高いほど密度が高く、長時間の熱処理においては80℃の方が90℃よりも密度が高くなり、エンタルピー緩和と似た傾向にあったことから、密度の増大とともにエンタルピー緩和が進行したと推察される。

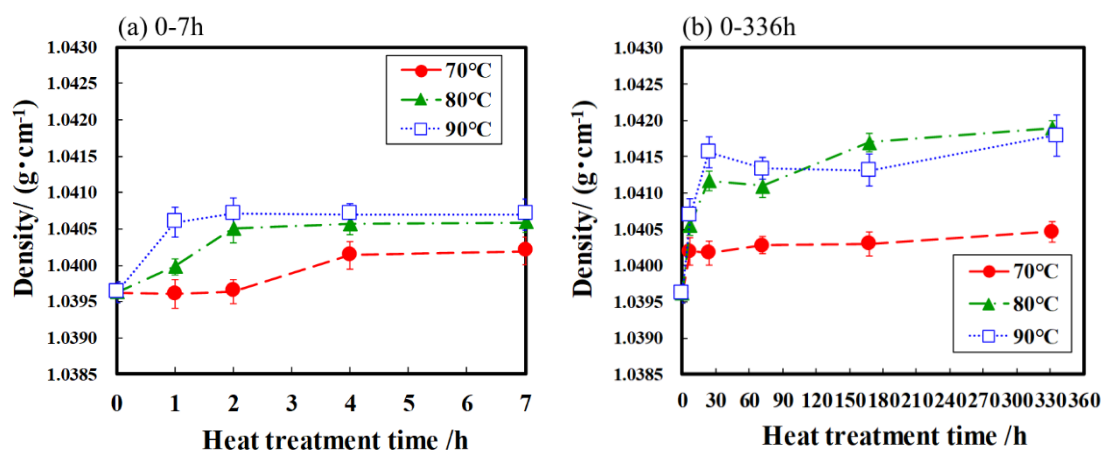


Fig. 5-6 Changes in the density following the heat treatment. (a):0-7h, (b):0-336h.

ここで、高分子材料における自由空隙(高分子鎖間隙や自由体積)の解析に、陽電子消滅寿命の測定が用いられる¹⁶⁾。物質に入射された陽電子は正電荷を有するため、イオン核から反発されやすく、物質中の空隙に補足されやすい。高分子材料などの絶縁体中では、陽電子が電子とポジトロニウムを形成した後、空隙壁面の電子と対消滅する。ポジトロニウムの消滅のうち、陽電子と電子のスピンの互いに平行なオルトポジトロニウム(*o*-Ps)が、周囲の原子や分子に束縛されている逆スピンの電子と消滅することをピックオフ消滅と呼ぶ。ピックオフ消滅により、高分子材料における *o*-Ps の寿命は数 ns まで短くなる¹⁶⁾。*o*-Ps の平均寿命は空隙の大きさに応じて変化するため、*o*-Ps の平均寿命を測定することで、高分子材料の自由体積を解析できる。*o*-Ps の平均寿命と消滅強度は、5.3.8 項で述べた長寿命時間(τ_3)およびその相対強度(I_3)により解析する。なお、 τ_3 は自由体積空隙の大きさに、 I_3 は自由体積空隙の濃度に関連していると考えられている¹⁶⁾。

緒言でも述べたように、ポリカーボネートにおいて、エンタルピー緩和の進行に伴って自由体積空隙の割合やサイズが減少することが報告されている^{10, 11, 12)}。そこで、エンタルピー緩和が最も進行した80℃での熱処理後の試験片について、陽電子消滅寿命時間の測定を行った。室温にて未処理試験片と比較した結果を Fig.5-7 に示す。 τ_3 および I_3 とともに、熱処理による大きな変化は見られなかった。また、測定温度を変えて測定したところ、熱処理有無に関わらず τ_3 は測定温度が高いほど長くなる傾向にあった (Fig. 5-8)。昇温に伴う自由体積の増大が本測定で確認できているものの、熱処理有無で大きな差は見られなかった。*o*-Ps により検出する空隙サイズは 0.02~0.2 nm³ 程度と考えられており¹⁷⁾、 τ_3 および I_3 測定での検出範囲とはサイズスケールが異なる空隙が、熱処理で変化している可能性が考えられる。

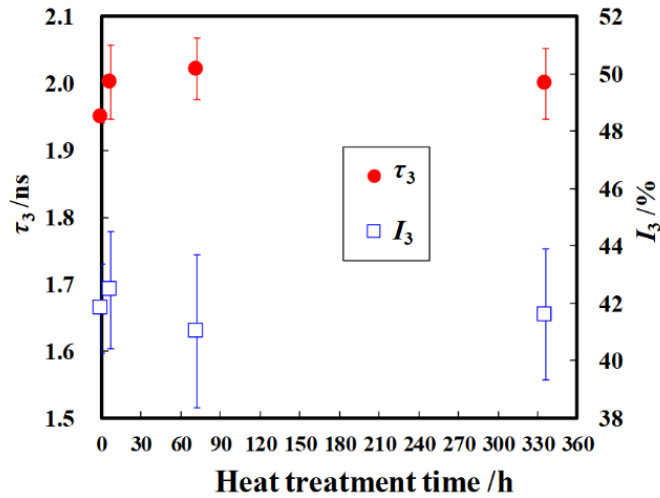


Fig. 5-7 *o*-Ps lifetime, τ_3 , and intensity, I_3 as a function of the heat treatment time.

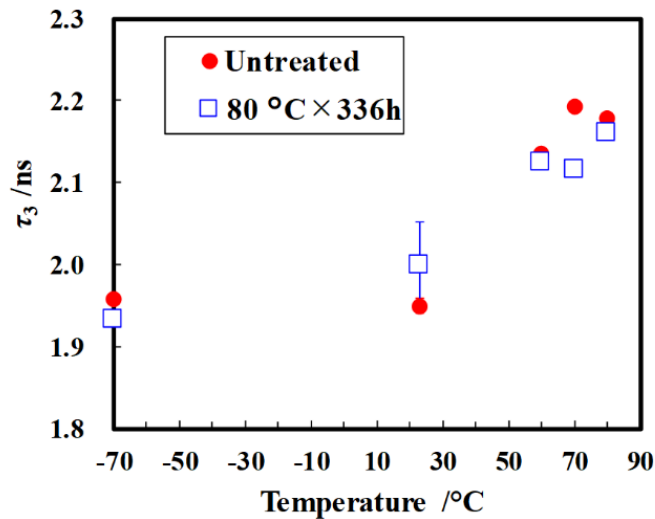


Fig. 5-8 The measurement temperature dependence of *o*-Ps lifetime, τ_3 .

5.4.3 熱処理による熱物性の経時変化

つづいて、 T_{ig} および T_g の各熱処理温度での経時変化を Fig. 5-9 および Fig. 5-10 に示す。熱処理時間の増大とともに T_{ig} が上昇する傾向にあり(Fig. 5-9(b)), とくに熱処理時間が72時間以上においては、各熱処理温度において、72時間未満に比べて T_{ig} が高かった。 T_g に関しては、Fig. 5-10(b)では熱処理時間が長くなるに伴って上昇する傾向が見られたものの、Fig. 5-10(a)と Fig. 5-10(b)の比較では、 T_g に大きな上昇は見られない。 T_{ig} に及ぼす熱処理の影響の方が T_g への影響よりも大きいと考えられる。

また、336時間熱処理後の T_{ig} は、エンタルピー緩和と同様に、熱処理温度が80°Cのと

きに最も高かった。したがって、熱処理による T_{ig} の上昇はエンタルピー緩和の進行と関係すると考えられる。エンタルピー緩和の進行とともに、ガラス転移におけるポリスチレン主鎖のセグメント運動が生じにくくなり、 T_{ig} が上昇したと推察される。エンタルピー緩和に伴って高分子鎖が密にパッキングすることで、セグメント運動が抑制されたと考えられる。

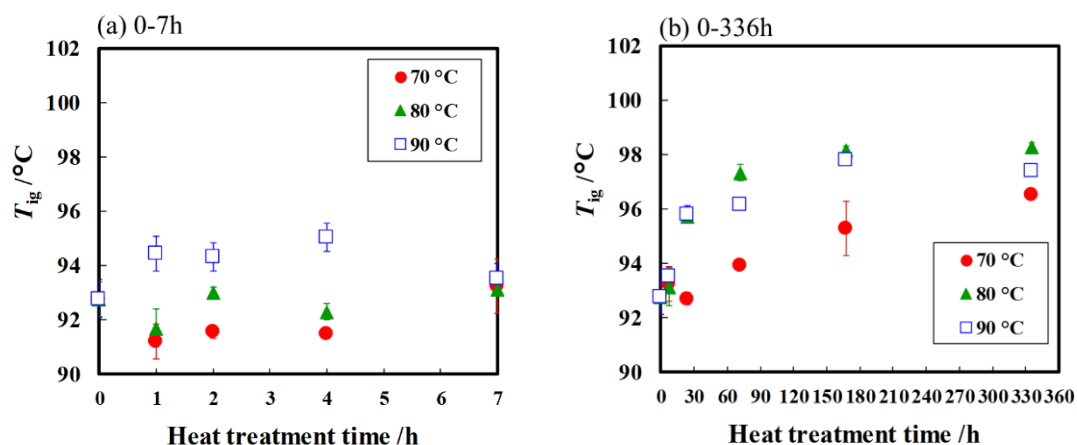


Fig. 5-9. T_{ig} as a function of the heat treatment temperature and time. (a):0-7h, (b):0-336h.

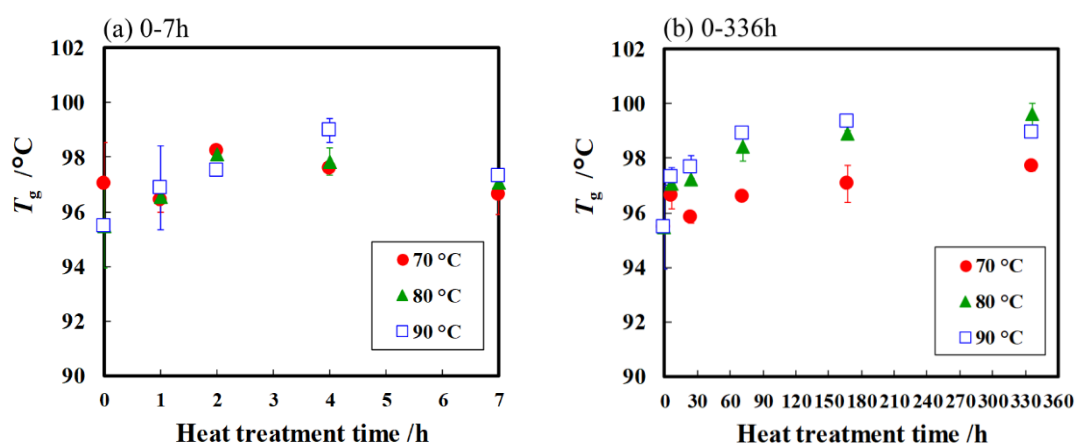


Fig. 5-10. T_g as a function of the heat treatment temperature and time. (a):0-7h, (b):0-336h.

5.4.4 熱処理による動的粘弾性の経時変化

第2章において、熱処理による $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ における $\tan\delta$ の低下が HDT 上昇と関係することが明らかとなった。 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ で7時間以内の熱処理では、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ における $\tan\delta$ に変化が見られ(Fig.2-18), HDT が上昇したものの(Fig. 2-17), エンタルピー緩和量においてはほとんど変化が見られなかった(Fig. 5-3)。第4章より、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ で7時間以内の熱処理における $\tan\delta$ および HDT の変化は分子配向緩和の進行と関係することが示唆された(Fig. 4-6)。

Fig. 5-3 の解析より、熱処理温度が $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ における7時間以内は、エンタルピー緩和にお

ける初期の段階であることが明らかとなった。そこで 5.4.4 項では、動的粘弾性に及ぼすエンタルピー緩和の影響を明らかにするため、エンタルピー緩和量(ΔH)の上昇が見られた 7 時間以上における動的粘弾性の変化について調査し、エンタルピー緩和量の変化(ΔH)と比較した。

Fig. 5-11(a)に示すように、70 °C での熱処理では、24 時間以上の熱処理において、 T_g 付近で E' が低下し始める温度(E' 低下温度)が高温側にシフト(高温シフト)することが明らかとなった。とくに、168 時間後と 336 時間後において、未処理試験片との差が顕著であった。

70 °C での熱処理において、エンタルピー緩和は 7 時間以内ではほとんど進行しておらず、7 時間以降は時間の経過とともに緩和が進行した(Fig. 5-3 (b))。一方、分子配向の緩和は、7 時間以内でも緩和が進行し、72 時間以降はほとんど緩和が進行しなかった(Fig. 4-7)。したがって、 E' 低下温度の高温シフトは、24 時間以降において見られ、72 時間以降において顕著であったことから、エンタルピー緩和の進行と関係すると考えられる。 E' 低下温度の高温シフトが生じた理由として、 T_{ig} の上昇と同様に、ポリスチレン主鎖のセグメント運動が抑制されたためと推察される。

また、 T_g 付近で E'' が増大する温度(E'' 増大温度)についても、熱処理による高温シフトが見られた(Fig. 5-11(b))。 E'' 増大温度の高温シフトはエンタルピー緩和がほとんど進行していない 7 時間以内での熱処理でも生じ、高温側に大きくシフトする (Fig. 2-18(a))。第 4 章での検討より、この高温シフトには残留分子配向の緩和による影響が大きいと考えられる。その一方で、分子配向の緩和は、70 °C では 72 時間以降においてほとんど緩和の進行が見られなかったが(Fig. 4-7)、72 時間以降も E'' 増大温度の高温シフトが生じた(Fig. 5-11(b))。したがって、エンタルピー緩和が生じた場合も、 E'' 増大温度の高温シフトが生じると考えられる。

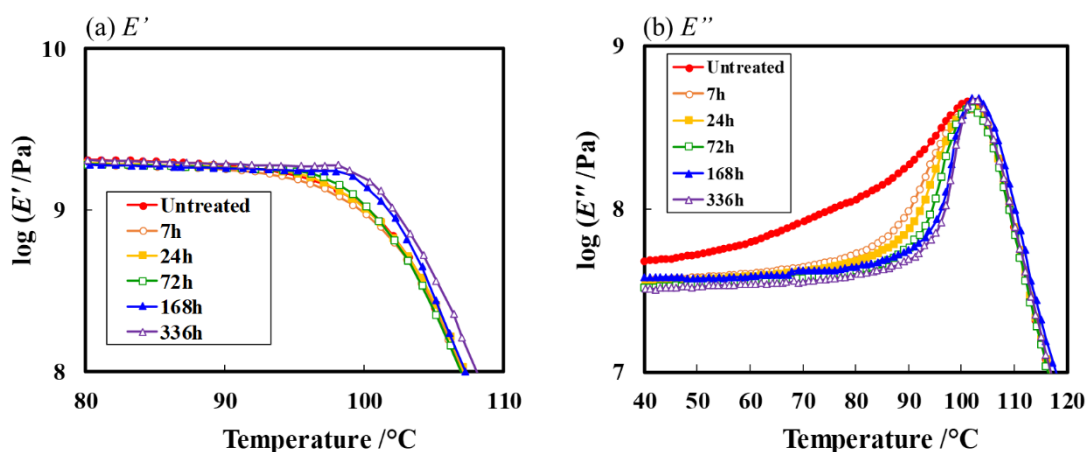


Fig. 5-11 Changes in dynamic viscoelasticity parameters following the heat treatment at 70 °C. (a): E' ,(b): E'' .

検証として、昇温過程にて T_g 以下での分子配向緩和が見られなかった OPS(Biaxial Oriented

Polystyrene, 二軸延伸ポリスチレンシート) を用いて, 80 °C で 24 時間熱処理後のエンタルピー緩和量, 配向度($I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$)および E'' の変化を調査した. Fig. 5-12 に (株) タミヤ製 OPS[透明プラバン (板厚 0.4 mm)] の, 昇温過程における E'' および $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の変化を示す. Fig. 5-12 では, OPS における延伸方向とレーザー光の偏光面とのなす角を 45° とし, Fig. 4-4 での実験と同様に, 2 °C·min⁻¹ で昇温しながら in-situ ラマン観察を行うことで, 昇温過程における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の変化を解析した. なお, シート表面において $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ は一様であったため, シート表面の任意の点における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の変化を解析した. Fig. 5-12 に示すように, OPS では T_g 以下での配向緩和が生じず, T_g 以上で配向が緩和した. 昇温過程において大きく収縮する様子が確認されたことから, OPS においては高分子鎖が伸長しており, 緩和に大きな熱エネルギーが必要なため, T_g 以下では配向緩和が生じなかったと考えられる.

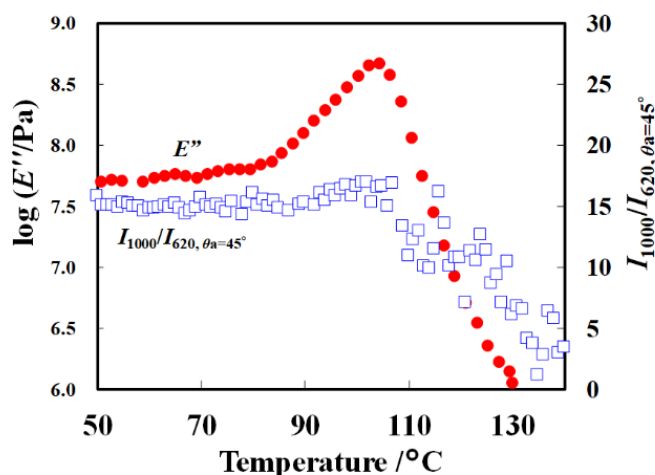


Fig. 5-12 Changes in both the molecular orientation and E'' during heating process.

エンタルピー緩和量(ΔH)と $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の変化を Table 5-2 および Table 5-3 に示す. また, 熱処理前の試験片について, 昇温過程における E'' の挙動を射出成形品と比較した結果を Fig. 5-13 に, OPS における熱処理前後での E'' の変化を Fig. 5-14 に示す. なお, 先述したように, OPS のシート表面において $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ は一様であったため, シート表面の任意の点における $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の熱処理に伴う変化を解析した (Table 5-3).

未処理の場合, 射出成形品における E'' のピーク温度が 100 °C であったのに対し, OPS では 105 °C と, 5 °C 程度の差であった (Fig. 5-13). 一方で, 射出成形品の場合は 50 °C 付近から E'' が増大し始めたが, OPS では 80 °C 付近から増大し始めており, E'' 増大温度には大きな差が見られた (Fig. 5-13). これは, OPS では T_g 以下で緩和する分子配向が残留しておらず (Fig. 5-12), OPS における E'' ピークがガラス転移のみに由来するためと考えられる.

熱処理後では, OPS においても E'' 増大温度の高温シフトが見られた (Fig. 5-14). また,

Table 5-3 に示すように、OPS では分子配向の緩和は生じず、エンタルピー緩和のみが生じた(Table 5-2)。したがって、Fig. 5-11 にて議論したように、エンタルピー緩和のみが生じた場合も、 E'' 増大温度の高温シフトが生じると考えられる。

残留分子配向における短時間緩和成分の緩和は昇温過程で 60 °C 付近から進行する(Fig. 4-4)。したがって、Fig. 5-11(b) で未処理試験片において、70 °C 付近での E'' のショルダーが、配向緩和に伴う分子運動を表していると考えられる。Fig. 5-11(b) の未処理試験片と 7 時間熱処理後を比較すると、 T_g から T_g-50 °C 程度の温度範囲における E'' に大きな違いが見られた。したがって、残留分子配向における短時間緩和成分が熱処理で緩和した場合、 T_g よりかなり低い温度域における動的粘弾性に変化が生じると考えられる。一方で、残留分子配向に違いは見られずエンタルピー緩和量(ΔH)のみに違いが見られた、72 時間後と 168 時間後を比較すると、 T_g から T_g-10 °C 程度の温度範囲における E'' に違いが見られた(Fig. 5-11(b))。したがって、エンタルピー緩和が進行した場合は、 T_g に近い温度域における動的粘弾性に変化が生じると考えられる。Fig. 5-9 の T_{ig} の変化や Fig. 5-11(a) の E' 低下温度の変化から推察されたように、エンタルピー緩和の進行に伴って高分子鎖が密にパッキングすることで、ガラス転移におけるセグメント運動が抑制され、 T_g に近い温度域における動的粘弾性に変化が生じると考えられる。

Table 5-2 Changes in the enthalpy relaxation (ΔH) following the heat treatment.

	Injection moldings	OPS
Enthalpy relaxation (ΔH) / ($J \cdot g^{-1}$)	Untreated	0.90
	80 °C×24h	3.1

Table 5-3 Changes in the peak intensity ratio of OPS following the heat treatment.

	Untreated	80 °C×24h
$I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$	16.0	16.3

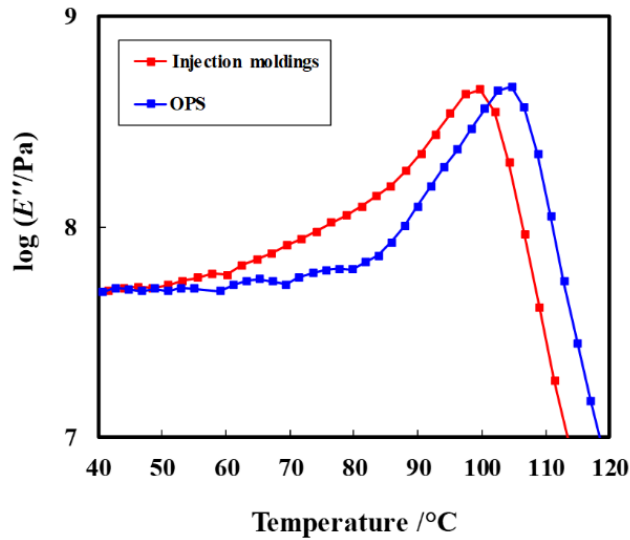


Fig. 5-13 Comparison of E'' between the injection moldings and OPS.

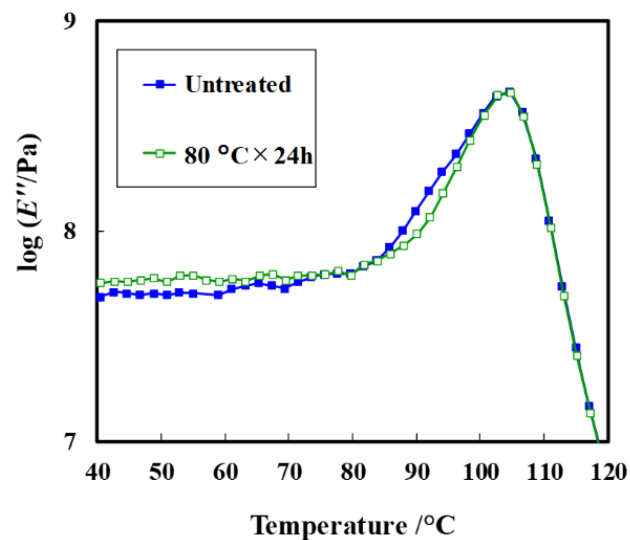


Fig. 5-14 Change in E'' following the heat treatment.

次に、第2章において HDT と関係することが明らかとなった、昇温過程における $\tan\delta$ の挙動に及ぼすエンタルピー緩和の影響について調査した。70°Cでの熱処理における $\tan\delta$ の経時変化を Fig. 5-15 に示す。Fig. 5-15 では、分子配向緩和のみが生じた2時間以内の熱処理における結果と、エンタルピー緩和量(ΔH)の増大のみが生じた72時間以上の熱処理における結果を示した。

2時間以内での熱処理では、 $T_g-50^\circ\text{C}\sim T_g-10^\circ\text{C}$ 付近における $\tan\delta$ に変化が見られた。第4章にて考察したように、残留分子配向の緩和に伴ってその温度域における E'' が変化した結果、 $\tan\delta$ が変化したと考えられる。その一方で、72時間以上の熱処理では $T_g-20^\circ\text{C}\sim T_g-$

10 °C における $\tan\delta$ に変化が見られた。Fig. 5-11 に示した E' 低下温度および E'' 増大温度の高温シフトが関係していると考えられる。すなわち、エンタルピー緩和に伴い、ガラス転移におけるセグメント運動が抑制された結果、 T_g 付近における $\tan\delta$ に変化が生じたと考えられる。

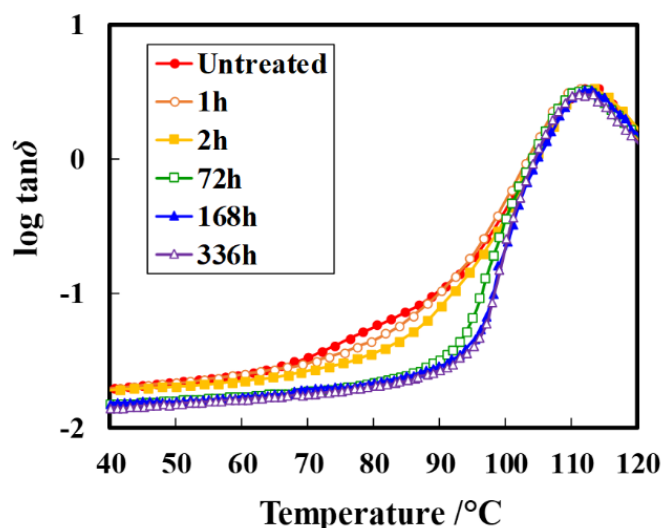


Fig. 5-15 Changes in $\tan\delta$ following the heat treatment at 70 °C.

5.4.5 熱処理による HDT の変化とエンタルピー緩和の関係

次に、各熱処理温度における HDT の経時変化を調査した。結果を Fig. 5-16 に示す。いずれの熱処理温度においても HDT は大きく上昇した。第 2 章および第 4 章にて議論したように、7 時間以内での熱処理における HDT の経時変化は、残留分子配向における短時間成分の緩和と関係するため、エンタルピー緩和量の経時変化とは異なる挙動を示す(Fig. 5-3(a), Fig. 5-16(a))。その一方で、長期熱処理後の HDT は 80 °C が最も高く、熱処理温度依存性がエンタルピー緩和と似た傾向にあった。したがって、第 4 章でも議論したように、熱処理による HDT 上昇にエンタルピー緩和が関係していると考えられる。

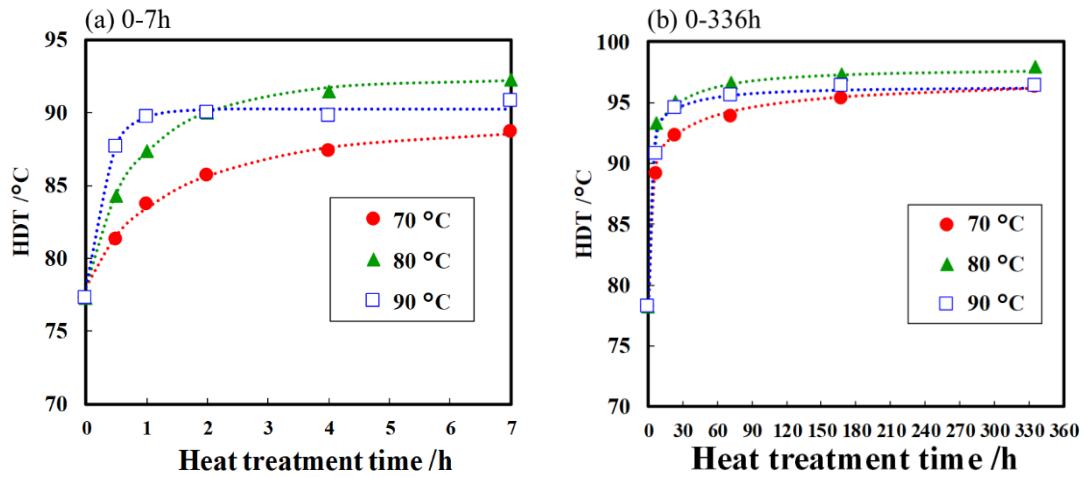


Fig. 5-16 Changes in HDT following the heat treatment. (a):0-7h, (b):0-336h.

ここで、Physical aging における樹脂製品の品質の長期変化を予測するにあたっては、物性変化の温度・時間依存性を明らかにし、物性の経時変化を記述する速度式を考える必要がある。分子配向の緩和およびエンタルピー緩和は、式(4-1)および式(5-1)に示したような拡張指数型の緩和関数で実験値を再現できる(Fig. 4-7, Fig. 5-3)。また、本論文におけるこれまでの実験結果により、熱処理における HDT 上昇は Physical aging であり、分子配向の緩和やエンタルピー緩和が関係することが示唆された。そこで、熱処理に伴う HDT の経時変化も拡張指数型の緩和関数で記述できると仮定し、下記式(5-2)に示す速度式による Fig. 5-16 の実測値の記述を試みた。

式(5-2)において、 HDT_t は t 時間熱処理後における HDT、 A は aging における見かけの平衡状態と関係する定数、 τ は実験での熱処理時間における見かけの緩和時間、 β は拡張指数パラメータ、 C は HDT の初期値である。

Fig. 5-16 における実線は、式(5-2)によるフィッティング曲線である。式(5-2)により、実測値を良好に記述できることが明らかとなった。したがって、Physical aging における HDT の経時変化を、KWW の関係式を用いて定式化できると考えられる。なお、Table 5-4 にフィッティングにより算出された各パラメータの値を示す。

$$HDT_t = A \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \right\} + C \quad (5-2)$$

Table 5-4 Parameters of equation (5-2) obtained by fitting with the results in Fig. 5-16.

Heat treatment temperature /°C		70	80	90
0-7h (Fig. 5-16(a))	<i>A</i>	11.0	14.3	12.2
	τ /h	1.6	0.94	0.31
	β	0.81	0.81	0.96
	<i>C</i>	78	78	78
0-336h (Fig. 5-16(b))	<i>A</i>	19.4	19.7	18.3
	τ /h	8.0	3.6	1.6
	β	0.28	0.34	0.31
	<i>C</i>	78	78	78

5.4.6 熱処理による HDT 上昇と熱処理温度との関係

Fig. 5-16 に示したように、熱処理による HDT 上昇において、熱処理温度が高いほど HDT が高いわけではなく、336 時間の熱処理後では 80 °C での熱処理において HDT が最も高かった。また、エンタルピー緩和においても同様に、80 °C での熱処理においてエンタルピー緩和量 (ΔH) が最も大きかった (Fig. 5-3(b))。

そこで、エンタルピー緩和を利用したポリスチレン射出成形品の HDT 上昇における熱処理条件の指針を得るため、 T_g の異なるポリスチレンを用いて、エンタルピー緩和や HDT 上昇の熱処理温度依存性を検証した。5.3.1 項に示した HF77(以後、PS-H と表記)と 679(以後、PS-L と表記)の 2 材料について、昇温過程における動的粘弾性(E' , E'')の変化を Fig. 5-17 に、温度変調モードでの測定における DSC 曲線の可逆成分を Fig. 5-18 に示す。また、Fig. 5-17 中に各材料における E'' のピーク温度を、Fig. 5-18 中に 5.3.4 項に記載の方法で算出した各材料の T_g を示した。Fig. 5-17 および Fig. 5-18 に示したように、PS-L は PS-H より T_g が 8 °C 程度低いことが明らかとなった。

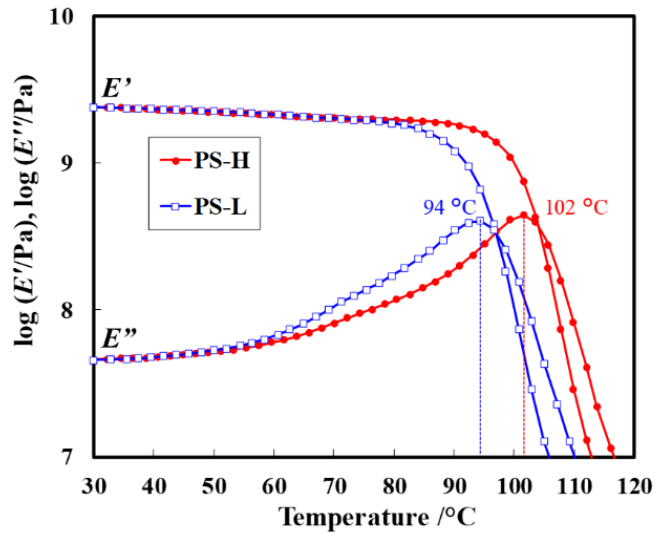


Fig. 5-17 Dynamic viscoelasticity parameters during the heating process.

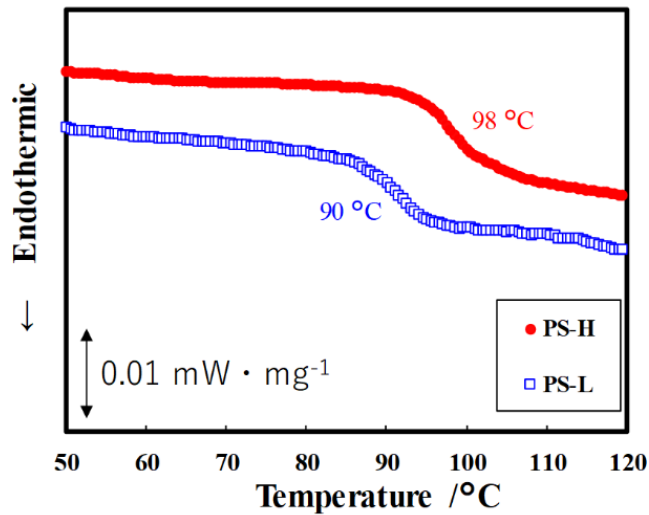


Fig. 5-18 The reversing heat flow of DSC curves obtained from each specimen.

次に、PS-L について、熱処理温度を変えたときのエンタルピー緩和量(ΔH)の経時変化を調査した(Fig. 5-19)。PS-H にてエンタルピー緩和の進行が見られた 7 時間～336 時間での熱処理における、エンタルピー緩和量(ΔH)を測定した。

また、Fig. 5-3 において、PS-H では熱処理温度は 70 °C、80 °C、90 °C で行っており、これらはそれぞれ PS-H の T_g より 32 °C、22 °C、12 °C 低い温度である。そこで、PS-L についても 62 °C (T_g-32 °C)、72 °C (T_g-22 °C)、82 °C (T_g-12 °C) で熱処理を行った(Fig. 5-19)。なお、DCS 測定で算出される T_g よりも、 E'' のピーク温度の方が測定によるバラつきが少ないため、熱処理の基準とする T_g には E'' のピーク温度を用いた。

Fig. 5-19 における各プロットが実測値であり，式(5-1)によるフィッティング結果が Fig. 5-19 における点線である．また，Table 5-5 に式(5-1)における各パラメータを示す．Fig. 5-19 に示したように，PS-L においても PS-H と同様に，温度が高いほど式(5-1)における立ち上がりは早く，7 時間から 336 時間のいずれの熱処理時間においてもエンタルピー緩和量(ΔH)は $T_g-22^\circ\text{C}$ で最も高かった．

Fig. 5-19 より， 82°C では 72 時間以降は緩和の進行が見られなかった．Fig. 5-3 にて議論したように， 82°C では 72 時間で平衡状態に達していると推察される．緩和の初期では，緩和速度は熱処理温度に依存し，温度が高いほど速度が速いため，7 時間の時点では 82°C の方が 62°C よりもエンタルピー緩和量(ΔH)が大きかったと考えられる(Fig. 5-19)．その一方で，平衡状態のエンタルピー緩和量(ΔH)は熱処理温度が高いほど小さいと考えられるため，24 時間以降では 82°C と 62°C のエンタルピー緩和量(ΔH)が逆転したと考えられる(Fig. 5-19)．336 時間の熱処理においては，緩和速度と平衡状態におけるエンタルピー緩和量(ΔH)のバランスから， 72°C でエンタルピー緩和量(ΔH)が最大を示したと考えられる(Fig. 5-19)．

なお，PS-L の分子配向状態に及ぼす熱処理温度の影響を調査したところ，PS-H での場合と同様に，熱処理温度が高いほど残留分子配向は緩和した(Fig. 5-20)．すなわち，分子配向の緩和は熱処理温度が高いほど進行し，エンタルピー緩和においては各熱処理時間において最適な熱処理温度が存在することが，材料のグレードが異なる場合においても確認された．また，PS-H と PS-L の比較から，エンタルピー緩和における最適な熱処理温度は T_g からの温度差に依存することが示唆され，両材料ともに 336 時間の熱処理においては， $T_g-22^\circ\text{C}$ で最もエンタルピー緩和量(ΔH)が大きかった．

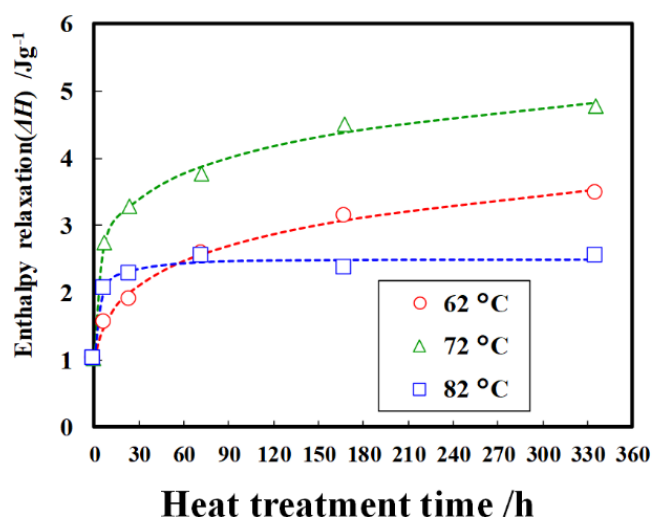


Fig. 5-19 Enthalpy relaxation as a function of the heat treatment temperature and time.

Table 5-5 KWW Parameters at each heat treatment temperature

Heat treatment temperature /°C	62	72	82
τ /h	2028	603	5
β	0.27	0.27	0.47
ΔH_{∞} /J · g ⁻¹	7.67	6.63	1.48

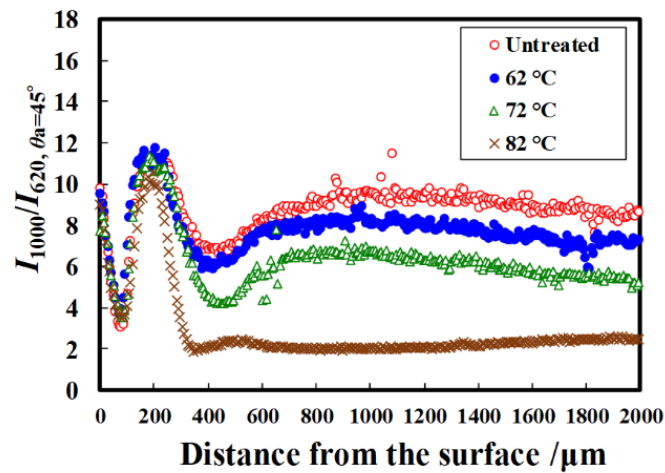


Fig. 5-20 Molecular orientation inside an untreated moldings and those heated at 62 °C -82 °C. Heat treatment time was 7h.

続いて、PS-L における HDT の各熱処理温度における経時変化を調査した(Fig. 5-21)。その結果、PS-L も PS-H と同様に T_g-22 °C で最も HDT が高かった。

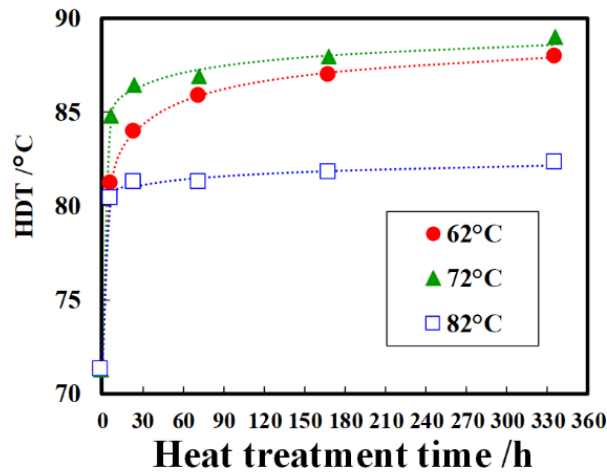


Fig. 5-21 Heat distortion temperature as a function of the heat treatment temperature and time.

エンタルピー緩和を活用した HDT 上昇における熱処理条件の設定に関する指針を得るため、PS-H および PS-L について、エンタルピー緩和量(ΔH)および HDT 上昇の熱処理温度依存性をさらに詳細に調査した(Fig. 5-22)。本論文におけるこれまでの実験結果から、HDT 上昇において最適な熱処理温度は熱処理時間によって異なると考えられるが、ここでは 336 時間の熱処理におけるエンタルピー緩和量(ΔH)および HDT の熱処理温度依存性を調査した。なお、Fig. 5-22 では、エンタルピー緩和量(ΔH)および HDT について、 T_g と熱処理温度(T_a)の温度差($T_g - T_a$)で整理した。Fig. 5-22 に示すように、いずれのポリスチレンにおいても、HDT が最大となるときの熱処理温度は、エンタルピー緩和量(ΔH)の場合と同程度であった。したがって、長時間の熱処理による HDT 上昇とエンタルピー緩和量(ΔH)は密接に関係すると考えられる。

また、材料のグレードに関らず、同程度の $T_g - T_a$ にてエンタルピー緩和量および HDT が最大となった。したがって、エンタルピー緩和を利用した HDT 上昇において最適な熱処理温度は T_g からの温度差に依存すると考えられる。

時間スケールによって HDT 上昇に最適な熱処理温度は異なると推察されるが、熱処理時間が 336 時間の場合、ポリスチレンでは $T_g - 20 \sim 25$ °C 付近が最適温度であると考えられる。

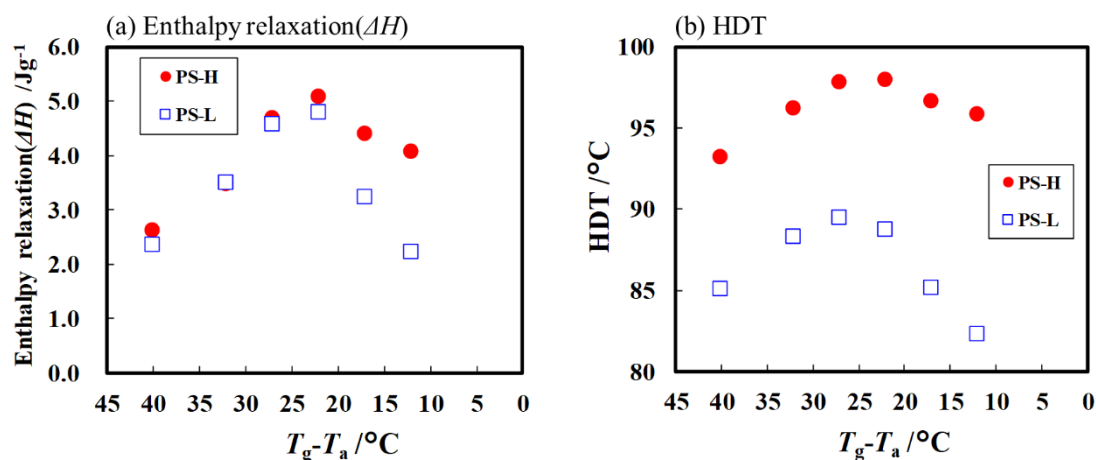


Fig. 5-22 The enthalpy relaxation (a) and heat distortion temperature (b) as a function of the heat treatment temperature.

5.5 第 5 章結言

本章では、ポリスチレン射出成形品のエンタルピー緩和と HDT の関係について明らかにするためにあたって、熱物性や動的粘弾性、粗密状態、HDT の熱処理による経時変化を調査した。

まず、温度変調 DSC 測定により、熱処理の時間が長くなるほどエンタルピー緩和は進行し、補外ガラス転移開始温度が上昇することが明らかになった。加えて、動的粘弾性測定から、長時間の熱処理により T_g 近傍における E' 低下温度の高温シフトが生じることが明らかとなった。補外ガラス転移開始温度の上昇および E' 低下温度の高温シフトにおいて、熱処理の温度や時間に対する依存性がエンタルピー緩和と同様の傾向にあったことから、両者はエンタルピー緩和の進行と密接に関係すると推察される。加えて、熱処理による T_g 近傍における $\tan\delta$ が上昇し始める温度の高温シフトとエンタルピー緩和の進行が関係することが示唆された。以上の結果より、エンタルピー緩和の進行に伴って、 T_g 近傍における高分子鎖のセグメント運動が抑制されたと考えられる。

また、熱処理により密度の増大が生じ、熱処理温度および時間に対する依存性がエンタルピー緩和と同様の傾向にあったことから、密度変化はエンタルピー緩和の進行と関係すると考えられる。したがって、エンタルピー緩和の進行とともに高分子鎖のパッキングが進行した結果、 T_g 近傍における高分子鎖のセグメント運動が抑制され、補外ガラス転移開始温度の上昇や E' 低下温度の高温シフト、 $\tan\delta$ が上昇し始める温度の高温シフトが生じたと推察される。高温における $\tan\delta$ の低下は HDT の上昇と関係するため、エンタルピー緩和の進行が HDT 上昇と関係したと考えられる。

一方で、陽電子消滅寿命時間測定においては、熱処理による大きな変化は見られず、陽電子消滅寿命時間測定での検出範囲とは異なるサイズスケールの空隙が熱処理で変化していると推察された。

また、熱処理における HDT 上昇は Physical aging であり、分子配向の緩和やエンタルピー緩和が関係することから、HDT の経時変化は拡張指数型の緩和関数で記述できると仮定し、熱処理による HDT 上昇の速度式を導いた。

さらに、 T_g の異なるポリスチレンを用いて、エンタルピー緩和や HDT 上昇の熱処理温度依存性を検証したところ、エンタルピー緩和を活用した HDT 上昇において最適な熱処理温度は、 T_g からの温度差に依存すると推察された。

5.6 参考文献

1. K. Takahara, H. Saito and T. Inoue, “Physical aging in poly(methyl methacrylate) glass: densification via density fluctuation”, *Polymer*, **40**, 13, p.3729-3722 (1999)
DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00580-1
2. A. Celli and M. Scandola, “Thermal properties and physical aging of poly(L-lactic acid)”, *Polymer*, **33**, 13, p. 2699-2703 (1992)
DOI: 10.1016/0032-3861(92)90440-8
3. A. A. Mehmet-Alkan, F. Biddlestone and J. N. Hay, “The thermal properties of polyether sulphone”, *Thermochimica Acta*, **256**, 1, p.123-135 (1995)
DOI: 10.1016/0040-6031(94)02168-N
4. 畠山立子, 金網久明, “ポリカーボネートのガラス状態と延伸性”, **27**, 306, p.713-717 (1970)
5. N. Tanio, H. Kato, Y. Koike, H. E. Bair, S. Matsuoka and L. L. Blyer Jr., “Physical Aging and Light Scattering of Low-Loss Poly(methyl methacrylate) Glass”, *Polymer Journal*, **30**, 1, p.56-59 (1998)
6. K. Adachi and T. Kotaka, “Volume and Enthalpy Relaxation in Polystyrene”, *Polymer Journal*, **14**, 12, p. 959-970 (1982)
7. N. Tanio, “Structural Relaxation and Refractive Index of Low-Loss Poly(methyl methacrylate Glass)”, *Polymer Journal*, **34**, 6, p.466-470 (2002)
8. N. Tanio, T. Nakanishi, “Physical Aging and Refractive Index of Poly(methyl methacrylate) Glass”, *Polymer Journal*, **38**, 8 p.814-818 (2006)
9. 谷尾宣久, 塚原直樹, “光学ポリマーのエイジングによる屈折率変化”, 高分子論文集, **66**, 1, p.31-35 (2009)
DOI: 10.1295/koron.66.31
10. D. Cangialosi, H. Schut, A. van Veen and S. J. Picken, “Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy for Measuring Free Volume during Physical Aging of Polycarbonate”, *Macromolecules*, **36**,1, p.142-147 (2003)
DOI: 10.1021/ma021214z
11. T. C. Sandreczki, X. Hong and Y. C. Jean, “Sub-Glass-Transition-Temperature Annealing of Polycarbonate Studied by Positron Annihilation Spectroscopy”, *Macromolecules*, **29**, 11, p.4015-4018 (1996)
DOI: 10.1021/ma951505q
12. L. B. Liu, D. Gidley and A. F. Yee, “Effect of Cyclic Stress on Structural Changes in Polycarbonate as Probed by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **30**, 3, p.231-238 (1992)
DOI: 10.1002/polb.1992.090300301
13. 澁谷光夫, 徳満勝久, 竹下宏樹, 住野翔郷, 西村伸, 藤原広匡, “側鎖 1, 2 ジオール結合を有するエチレンビニルアルコール共重合体とナイロン 6-66 ブレンド物の高圧水素耐性と分

散状態の関係”, 材料, **68**, 1, p. 34-41 (2019)

DOI: 10.2472/jsms.68.34

14. J. M. G. Cowie, S. Harris and I. J. McEwen, “Physical Aging in Poly(vinyl acetate). 2. Relative Rates of Volume and Enthalpy Relaxation”, *Macromolecules*, **31**, 8, p.2611-2615 (1998)

DOI:10.1021/ma970287t

15. 阪辻和希, 小西隆士, 宮本嘉久, “エンタルピー緩和における記憶効果”, 熱測定, **44**, 4, p.139-145 (2017)

16. 扇澤敏明, “高分子分析技術”, 高分子, **55**, 9, p.750-754 (2006)

DOI: 10.1295/koubunshi.55.750

17. 上殿明良, 谷川庄一郎, “陽電子消滅による高分子材料の評価”, 高分子, **44**, 3, p.136-140 (1995)

DOI: 10.1295/koubunshi.44.136

第 6 章 結論

代表的な非晶性樹脂であるスチレン系樹脂の無塗装樹脂部品としての用途拡大に向けて、物理的耐熱性の向上が重要な課題である。

本論文では、ポリスチレン射出成形品の耐熱性向上における新たな設計指針を確立することを目的とし、ポリスチレン射出成形品における非晶構造と物理的耐熱性の関係を解明することを試みた。射出成形品における非晶構造として、粗密状態や分子配向に着目し、熱物性や動的粘弾性、荷重たわみ温度との関係について詳細に調査した。

本論文は 6 章構成であり、各章における研究成果および結論を以下に記す。

第 1 章

序論

第 1 章では、代表的な非晶性樹脂であるスチレン系樹脂には、環境負荷低減を目的とした自動車樹脂部品等の無塗装化が期待される一方で、用途拡大のために耐熱性向上が課題であることを論じた。また、非晶性樹脂の粗密状態変化と物性の関係や、非晶性樹脂の射出成形品における非晶構造とそれに及ぼす熱処理の影響、および非晶性樹脂の耐熱性向上に関する国内外の研究事例を纏めることにより、粗密状態や分子配向の変化が耐熱性と関係する可能性を導いた。さらに、非晶構造の緩和現象に関する研究事例や、耐熱性向上における従来手法の課題、非晶構造の制御による品質向上に関する特許出願事例から、非晶構造と耐熱性の関係を明らかにすることの意義を論じた。

第 2 章

ポリスチレン射出成形品の熱処理による耐熱性の変化と動的粘弾性および熱物性の関係

第 2 章では、ポリスチレン射出成形品の荷重たわみ温度(HDT)が T_g 以下での熱処理により上昇すること、引張特性や耐衝撃性などの他の機械物性と比較して熱処理による影響が大きいことを明らかにした。HDT 上昇の要因となる物性変化について調査したところ、熱処理前後で、 T_g 以下の温度域での動的粘弾性において変化が見られた。未処理試験片では 60°C 付近から E'' および $\tan\delta$ が上昇した一方で、熱処理後ではその 60°C 付近からの E'' および $\tan\delta$ の上昇が見られなかった。また、昇温過程で $\tan\delta$ が 0.05 になるときの温度と HDT に正の相関が認められることを実験的に見出し、 $\tan\delta$ を用いた HDT の予測式を考案した。熱処理により、 $\tan\delta$ が 0.05 に達するときの温度が上昇したため、HDT が上昇したと考察した。

熱処理によるエンタルピー緩和の進行と HDT 上昇の熱処理温度依存性が同様の傾向にあったことから、熱処理による HDT 上昇にはエンタルピー緩和が関係していると考えられた。

その一方で、70 °C での熱処理における動的粘弾性および HDT の経時変化を調査したところ、エンタルピー緩和の進行が見られなかった短時間での熱処理においても、HDT は大きく上昇することを明らかにした。したがって、エンタルピー緩和以外にも HDT 上昇の要因となる内部構造の変化が生じている可能性が示唆された。先行研究との比較から、熱処理による残留応力の低下が HDT 上昇と関係すると推察した。

第 3 章

ポリスチレン射出成形品における分子配向状態の解析

第 3 章では、ポリスチレン射出成形品の Physical aging における分子配向状態の変化を調査するにあたって、分子配向状態(配向度および配向方向)の解析手法を検討した。

直交ニコル配置にて、試験片における流動方向とレーザー光の偏光面とのなす角度 θ_a を 45°としたときの 1000 cm^{-1} および 620 cm^{-1} のピーク強度比 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ を配向度の目安とした。

また、 θ_a が 45°において、レーザー光の偏光面に対する検光子の角度 θ_b を変えたときの $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の変化から、配向方向が流動方向に対して平行方向であるか直交方向であるかを判定した。

射出成形品の表面から厚さ方向の中心部にかけて配向度の分布を解析したところ、表面から 200 μm 付近において配向度が最も高く、400 μm 以深は比較的低配向であった。また、全体的に流動方向に配向していることを明らかにした。

T_g 以下である 80 °C で熱処理したときの分子配向状態の変化を解析したところ、配向方向に変化は見られず、表面から 400 μm 以深における配向度の低下のみが確認された。その結果より、 T_g 以下での熱処理において、 $I_{1000}/I_{620, \theta_a=45^\circ}$ の低下にて配向緩和の進行を解析できることを示した。

第 4 章

ガラス転移温度以下における残留分子配向の緩和挙動と耐熱性の関係

第 4 章では、分子配向に及ぼす熱処理温度の影響について調査したところ、 T_g 以下では表層から 400 μm 以深の分子配向が低下し、熱処理温度が高いほど緩和が進行することを明らかにした。また、コア層の分子配向について、緩和における見かけの活性化エネルギーを算出し、主鎖の変形を伴って配向していることを示した。

成形品の表層付近における分子配向は充填過程で生じていることを明らかにし、加熱収縮の挙動から高分子鎖が伸長していると考察した。一方で、成形品の内部(コア層)における分子配向は保圧過程で生じていることを明らかにし、高分子鎖はほとんど伸張しておらず、高分子鎖のランダムコイルが扁平していると推定した。

昇温過程における分子配向の変化を調査したところ、60 °C 付近から配向緩和が生じた。また、未処理試験片において、分子配向が緩和し始める温度と、 $\tan\delta$ が上昇し始める温度が

同程度であった。したがって、未処理試験片でのみ見られた 60 °C 付近からの $\tan\delta$ の上昇は、分子配向の緩和における分子運動を表していると考察した。また、コア層における残留分子配向を熱処理であらかじめ緩和させておくことで、その後の昇温過程における 60 °C 付近からの配向緩和や $\tan\delta$ の上昇が生じなくなった。したがって、コア層における残留分子配向の緩和が、短時間での熱処理による HDT 上昇の要因と考察した。

熱処理以外の非晶構造制御による HDT 上昇の手法として、金型温度の上昇が有効であることを見出した。金型温度の上昇に伴い、過剰エンタルピーに変化は見られず、コア層における残留分子配向が低減することを明らかにした。

また、残留分子配向における短時間緩和成分の低減が、短時間での熱処理による HDT 上昇と密接に関係することを明らかにした。その一方で、短時間緩和成分が緩和し、その後の昇温過程において T_g 以下での配向緩和が生じない熱処理条件(長時間での熱処理)では、HDT はエンタルピー緩和の進行に依存した。以上のように、熱処理による HDT の上昇は、分子配向の緩和とエンタルピー緩和の複合効果であり、熱処理条件(時間)によって主要因となる緩和が異なることを明らかにした。

第 5 章

エンタルピー緩和に伴う非晶構造変化と耐熱性の関係

第 5 章では、ポリスチレン射出成形品のエンタルピー緩和と HDT の関係について明らかにするため、熱物性や動的粘弾性、粗密状態、HDT の熱処理による経時変化を調査した。

エンタルピー緩和の進行に伴い、補外ガラス転移開始温度の上昇や、 T_g 近傍における E' 低下温度の高温シフト、 $\tan\delta$ 上昇温度の高温シフトが生じた。また、エンタルピー緩和の進行に伴い、密度が増大することを明らかにした。エンタルピー緩和の進行とともに高分子鎖のパッキングが進行した結果、 T_g 近傍における高分子鎖のセグメント運動が抑制され、補外ガラス転移開始温度の上昇や E' 低下温度の高温シフト、 $\tan\delta$ 上昇温度の高温シフトが生じたと考察した。

また、熱処理における HDT 上昇が分子配向の緩和やエンタルピー緩和と関係したことから、HDT の経時変化を拡張指数型の緩和関数で記述できると仮定し、熱処理による HDT 上昇の速度式を導いた。

さらに、 T_g の異なるポリスチレンを用いて、エンタルピー緩和や HDT 上昇の熱処理温度依存性を検証し、エンタルピー緩和や HDT 上昇における最適な熱処理温度は T_g との温度差に依存することを示した。

以上のように、本論文ではポリスチレン射出成形品における残留分子配向の緩和や密度の増大が、物理的耐熱性である HDT の上昇に有効であることを明らかにした。この成果は、成形品の耐熱性向上における設計指針としての活用が期待される。また、成形品の耐熱性において、製造ロットによるバラつき等の不良が発生した際に、原因究明の指針としての活用

も期待される。

本論文においても、残留分子配向を低減させることを設計指針とし、成形履歴の制御による耐熱性向上を見出した。さらに、エンタルピー緩和を指針とし、熱処理時間が7時間~336時間(2週間)の場合、HDT 上昇において $T_g-20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 付近が最適な熱処理温度であることを見出した。

研究を進める中で、ポリスチレンにおける配向度および配向方向の解析手法を新たに確立することで、分子配向緩和の解析に至った。分子配向状態は、耐熱性以外にも、機械特性や耐薬品性等と関係することが報告されている。本論文における分子配向の解析手法は、様々なポリスチレン製工業製品の開発や品質管理に活用できると考えられる。

また、第2章にて昇温過程における $\tan\delta$ からの HDT の予測式を導いた。従来では T_g を耐熱性向上の指針としており、本論文により新たな指針を得ることができた。さらに、第5章にて緩和に伴う HDT 変化の速度式を導いた。この成果は、ポリスチレン射出成形品における HDT の長期信頼性を評価する上で重要であると考えられる。

また、エンタルピー緩和は分子配向緩和に比べ、緩和に非常に長い時間を要することが明らかとなった。生産性向上のためには、熱処理時間の短縮が求められる。したがって、本研究領域の今後の課題としては、エンタルピー緩和における緩和時間の短縮が挙げられる。先行研究で、染料や可塑剤のブレンドによりエンタルピー緩和における緩和時間を短縮できることが報告されている。ポリスチレンにおいてはそのような報告は見られないが、ポリスチレンにおいても同様に添加剤を探索することで、緩和時間の短縮が期待される。また、主鎖にエーテル結合を有すポリマーは緩和時間が短いことや、低分子量化による緩和時間の短縮が報告されている。ポリスチレンと相溶性の高いポリフェニレンエーテルの低分子量体や、低分子量ポリスチレンを少量ブレンドすることで緩和時間を短縮できる可能性が考えられる。以上の技術的課題ならびに解決手段が、非晶構造の緩和現象を活用した耐熱性向上に関する今後の研究開発の方向性として挙げられる。

付録 射出成形品の厚さ方向における過剰エンタルピーの評価

1 緒言

第3章および4章において、射出成形品の厚さ方向において、スキン層とコア層では残留分子配向の配向度が異なり、 T_g 以下の熱処理による緩和挙動にも大きな違いが見られた。付録では、スキン層とコア層において、熱処理前後におけるエンタルピー緩和量(ΔH)を比較した結果を示す。

2 実験

2.1 材料

射出成形用途の標準的な汎用ポリスチレンとして HF77 [PS ジャパン(株)製アタクチックポリスチレン, メルトマスフローレート=7.5 g・10 min⁻¹ (200 °C, 5kgf), $M_w=240,000$ g・mol⁻¹, $M_w/M_n=2.53$]を用いた。

2.2 射出成形

射出成形機[東洋機械金属(株)製 Si-80IV]により、シリンダー温度 210 °C, 金型温度 40 °C, 冷却時間 10s, 射出率 10.4 cm³・s⁻¹, 保圧 30 MPa, 保圧時間 20s の条件で、長さ 80 mm, 幅 10 mm, 厚さ 4 mm の試験片を射出成形した。なお、成形前に熱風乾燥機を用いて材料を 80 °C で 2 時間乾燥させた。

2.3 熱分析

試験片のゲートから長さ方向に 40 mm, 幅方向に 5 mm の位置において、常温の水を用いた湿式切削により、スキン層の評価用に、試験片の表面から厚さ方向に 0.4 mm, 長さ方向に 2 mm, 幅方向に 2 mm となるよう切り出し、厚さ 0.4 mm の薄片を作製した。また、切削後の厚さ 3.6 mm の試験片を用いて、同様に試験片のゲートから長さ方向に 40 mm, 幅方向に 5 mm の位置において、コア層の評価用に、切削面を表面として厚さ方向に 1 mm, 長さ方向に 2 mm, 幅方向に 2 mm となるよう切り出し、薄片を作製した。切り出したそれぞれの薄片をアルミニウムパンに詰めて測定に用いた。

各薄片の熱分析を示差走査熱量計(DSC)(NETZSCH 製 DSC214 polyna)を用いて、平均昇温速度 2 °C・min⁻¹ の条件で、窒素雰囲気下で行った。リファレンスとして、空のアルミニウムを使用し、温度変調モード, 変調周期 60s, 変調振幅 0.5 °C の条件で得られる DSC 曲線の不可逆成分において、 T_g 付近に生じる吸熱ピーク面積から換算した熱量をエンタルピー緩和量(Enthalpy relaxation (ΔH))とした。

3 結果および考察

スキン層およびコア層におけるエンタルピー緩和量(ΔH)の評価結果を Table に示す. 80 °C で 72 時間熱処理を行い, 未処理試験片および熱処理試験片において, それぞれ 2 つずつ試験片を用いてスキン層およびコア層の評価を行った. Table には, 熱分析に用いた薄片の厚さも示した.

第 4 章に示したように, 80 °C の熱処理では, スキン層においては分子配向の緩和が見られなかった. その一方で, エンタルピー緩和はスキン層においても生じることが明らかとなった(Table). 自由体積は分子鎖末端に多く分布することが報告されており¹⁾, エンタルピー緩和は主に分子鎖末端における密度変化が関係していると考えられている. スキン層における伸長配向した高分子鎖においても, 分子鎖末端は T_g 以下の温度域で分子運動することができ, エンタルピー緩和が生じたと推察される.

ただし, コア層と比較するとスキン層の方が緩和の程度が小さい傾向にあった(Table). したがって, 伸長配向はエンタルピー緩和の挙動に多少なりとも影響を及ぼすと考えられる. 第 4 章に示したように, コア層では配向緩和に伴って高分子鎖のセグメント運動が生じる. 熱処理において, 末端だけでなく分子鎖内での運動が生じるため, スキン層よりもエンタルピー緩和が進行したと推察される. また, スキン層の方がコア層よりも熱処理前のエンタルピー緩和量(ΔH)が小さいことから, 過剰エンタルピーはスキン層の方が大きいと考えられる. このスキン層とコア層における過剰エンタルピーの差は, 射出成形時の金型内での冷却速度差に起因すると推察される.

Table Enthalpy relaxation (ΔH) in the skin layer and the core layer.

Enthalpy relaxation (ΔH)/ J·g ⁻¹	
Untreated	Skin① (0.34 mm) 0.68
	Skin② (0.35 mm) 0.62
	Core① (0.99 mm) 0.70
	Core② (1.03 mm) 0.72
80 °C×72h	Skin① (0.37 mm) 2.7
	Skin② (0.45 mm) 2.7
	Core① (1.24 mm) 3.3
	Core② (0.62 mm) 3.5

4 参考文献

1. 李洪玲, 氏平祐輔, 七沢淳, “陽電子消滅によるポリスチレンの自由体積の評価”, 高分子論文集, **53**, 6, p.358-365 (1996)

DOI: 10.1295/koron.53.358

本論文に関する研究業績

第 2 章

論文発表

- 1) ポリスチレン射出成形品の熱処理による動的粘弾性の変化と耐熱性の関係
埜幸作, 山田浩二, 東青史, 竹下宏樹, 徳満勝久
材料, **70**, 1, p.11-16 (2021)
DOI:10.2472/jsms.70.11
(査読有り)

学会発表

国内学会発表

- 1) 熱処理によるスチレン系樹脂射出成形品の耐熱性向上
埜幸作, 山田浩二, 東青史, 泊清隆
プラスチック成形加工学会第 27 回秋季大会(サンポートホール高松), 2019 年 11 月 12 日

第 3 章

論文発表

- 1) レーザーラマン分光法を用いたポリスチレン射出成形品の分子配向解析
埜幸作, 山田浩二, 東青史, 籠恵太郎, 竹下宏樹, 徳満勝久
成形加工, **34**, 5, p.183-190 (2022)
DOI:10.4325/seikeikakou.34.183
(査読有り)

学会発表

国内学会発表

- 1) レーザーラマン分光法を用いたポリスチレン射出成形品の分子配向解析
埜幸作, 山田浩二, 東青史, 籠恵太郎, 竹下宏樹, 徳満勝久
プラスチック成形加工学会第 28 回秋季大会(オンラインでの開催), 2020 年 12 月 2 日
- 2) レーザーラマン分光法によるポリスチレン射出成形品の分子配向解析
埜幸作, 山田浩二, 東青史, 籠恵太郎, 竹下宏樹, 徳満勝久
2020 年度プラスチック成形加工学会関西支部若手セミナー(オンラインでの開催), 2020

年 12 月 8 日

受賞

プラスチック成形加工学会第 28 回秋季大会 ベストポスター賞

第 4 章

論文発表

- 1) Relationship between Molecular Orientation Relaxation during Physical Aging and Heat Resistance of Polystyrene Injection Moldings
Kousaku Tao, Koji Yamada, Seiji Higashi, Keitaro Kago, Hiroki Takeshita and Katsuhisa Tokumitsu
International Polymer Processing, **36**, 5, p.577-585 (2021)
DOI:10.1515/ipp-2020-4093
(査読有り)
- 2) Effect of Molding History on Molecular Orientation Relaxation during Physical Aging of Polystyrene Injection Moldings
Kousaku Tao, Koji Yamada, Seiji Higashi, Keitaro Kago, Shiho Kuwashiro, Hiroshi Hirano, Hiroki Takeshita and Katsuhisa Tokumitsu
International Polymer Processing, published online (17/February/2023)
DOI:10.1515/ipp-2022-4264
(査読有り)

学会発表

国内学会発表

- 1) 熱処理によるポリスチレン射出成形品の配向状態変化と耐熱性向上
埜幸作, 東青史, 山田浩二
プラスチック成形加工学会第 31 回年次大会(予稿集の発行をもって開催), 2020 年 6 月 25 日
- 2) Physical aging におけるポリスチレン射出成形品の分子配向変化と動的粘弾性の関係
埜幸作, 山田浩二, 東青史, 籠恵太郎, 竹下宏樹, 徳満勝久
第 68 回レオロジー討論会(オンラインでの開催), 2020 年 10 月 22 日
- 3) フィジカルエージングにおけるポリスチレン射出成形品の分子配向緩和過程の解析
埜幸作, 山田浩二, 東青史, 籠恵太郎, 竹下宏樹, 徳満勝久

プラスチック成形加工学会第 32 回年次大会(オンラインでの開催), 2021 年 6 月 16 日

4) ポリスチレン射出成形品の Physical aging における成形条件の影響

埜幸作, 山田浩二, 東青史, 籠恵太郎, 桑城志帆, 平野寛, 竹下宏樹, 徳満勝久

プラスチック成形加工学会第 33 回年次大会(タワーホール船堀), 2022 年 6 月 16 日

国際学会発表

1) The Effect of Molding Conditions on the Residual Molecular Orientation of Polystyrene Injection Moldings

Kousaku Tao, Koji Yamada, Seiji Higashi, Keitaro Kago, Shiho Kuwashiro, Hiroshi Hirano, Hiroki Takeshita and Katsuhisa Tokumitsu

37th International Conference of the Polymer Processing Society(Fukuoka International Congress Center, Japan), 12/April/2022

第 5 章

論文発表

1) ポリスチレン射出成形品のエンタルピー緩和に伴う非晶構造変化と耐熱性の関係

埜幸作, 山田浩二, 羽田野歩美, 竹下宏樹, 東青史, 籠恵太郎, 桑城志帆, 平野寛, 徳満勝久

日本レオロジー学会誌, **50**, 2, p.181-187 (2022)

DOI:10.1678/rheology.50.181

(査読有り)

学会発表

国内学会発表

1) ポリスチレン射出成形品のエンタルピー緩和に伴う非晶構造変化と動的粘弾性の関係

埜幸作, 山田浩二, 羽田野歩美, 竹下宏樹, 東青史, 籠恵太郎, 桑城志帆, 平野寛, 徳満勝久

第 69 回レオロジー討論会(オンラインでの開催), 2021 年 10 月 22 日

2) ポリスチレン射出成形品の耐熱性に及ぼすエンタルピー緩和と分子配向緩和の影響

埜幸作, 山田浩二, 東青史, 籠恵太郎, 桑城志帆, 平野寛, 竹下宏樹, 徳満勝久

プラスチック成形加工学会第 29 回秋季大会(オンラインでの開催), 2021 年 11 月 30 日

3) ポリスチレン射出成形品の Physical aging における緩和挙動と熱処理温度の関係

埜幸作, 山田浩二, 東青史, 籠恵太郎, 桑城志帆, 平野寛, 竹下宏樹, 徳満勝久

プラスチック成形加工学会第 30 回秋季大会(同志社大学), 2022 年 11 月 28 日

国際学会発表

- 1) Molecular Orientation Relaxation of Polystyrene Injection Moldings during Physical Aging

Kousaku Tao, Koji Yamada, Seiji Higashi, Keitaro Kago, Hiroki Takeshita and Katsuhisa Tokumitsu

The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(Virtual) ,
19/December/2021

謝辞

本論文を結ぶにあたり、本研究を遂行する上でご指導、ご鞭撻とご援助をいただいた方々に感謝の意を表します。

指導教官である滋賀県立大学工学部材料科学科 徳満勝久教授には、実験計画の立案や取得したデータに関する考察、学会発表や学術論文発表などによる研究成果の発信において、多くのご指導を賜りました。深く感謝いたします。

滋賀県立大学工学部材料科学科 松岡純教授、北村千寿教授には、ご多忙中、本論文の副査をご快諾いただき、博士論文を完成させるにあたり多くのご助言を賜りました。深く感謝いたします。

滋賀県立大学工学部材料科学科 竹下宏樹准教授には、陽電子消滅寿命測定や、実験データに関するディスカッションで多くのご助言をいただき、深く感謝いたします。

大阪産業技術研究所物質・材料研究部 部長 山田浩二博士には、私が博士後期課程に進学するに際して、多大なご支援を賜りました。また、本研究を遂行するにあたって、とくにレーザーラマン分光法を用いた配向解析に関して、多くのご助言を賜りました。深く感謝いたします。

大阪産業技術研究所プラスチック成形工学研究室 主任研究員 東青史博士には、実験結果についてレオロジー的な考察を行う上で、多くのご助言を賜りました。また、大阪産業技術研究所 研究総括 平野寛博士、大阪産業技術研究所プラスチック成形工学研究室 主任研究員 籠恵太郎博士、同研究室 桑城志帆研究員には、大阪産業技術研究所に在籍しながら、社会人学生として博士後期課程に在籍するにあたって、多くのご理解とご支援を賜りました。深く感謝いたします。

滋賀県立大学大学院工学研究科先端工学専攻 有機複合材料研究分野 羽田野歩美様には、密度測定や陽電子消滅寿命測定で多くのご支援を賜りました。また、同研究分野 駒井茂様をはじめ、有機複合材料研究分野の皆様には大学での研究業務において多くのご支援を賜りました。深く感謝いたします。

最後に、博士課程に在籍した三年間、様々な苦勞をかけたにも関わらず、温かく支えてくれた妻 麻弓、長男 昌宏、次男 亮佑に心から感謝します。