

ポリプロピレン系自動車バンパーのストライプ状劣化：

単純な熱処理で発生するストライプならびに成形品の高次構造

Striped-Pattern Deterioration Caused by Heating  
on Automotive Bumper Facia Composed of PP/Rubber Blend

((株)プライムポリマー)○(正)平野幸喜、(賛)田村聡、(出光興産(株))(賛)小幡寛、(正)金井俊孝

Koki Hirano, Satoshi Tamura (Prime polymer Co., Ltd.),  
Yutaka Obata, Toshitaka Kanai (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

Here, a unique deterioration with striped pattern caused by simple heat treatment is described for PP/rubber (/talc) blend as a model system of the automotive bumper facia composed of the blend. After the heat treatment, a number of dome-shaped objects, whose size of about  $10\ \mu\text{m}$  in diameter and about  $2\ \mu\text{m}$  in height, appeared on the surface of the injection molding. These objects were observed almost selectively on the cloudy part of the stripe. Some experimental results confirmed that the objects are rubber component which migrated from inside of the injection molding to the surface. Higher order structures of the injection molding were discussed to estimate the reason why the stripe is formed by selective migration of rubber.

*Key words: Polypropylene, rubber, blend, injection molding, stripe, flow mark*

## 1. 緒言

ポリプロピレン(PP)/ゴム/タルク系ブレンドは自動車バンパーやインパネ、ドアトリム等の大型部品に使用されている。これらは構造部品だけでなく、意匠部品としても重要である。近年、バンパーには部分塗装(塗り残し)の意匠も多く見受けられ、成形品素地自身の外観が重要となる場合が多い。特にフローマークや実車使用環境での経年変化で発生するストライプ状の劣化は代表的な外観不良である。我々はこれまで、成形品素地に発生するフローマークの原因と対策<sup>1</sup>ならびに紫外線で発生するストライプ状の劣化<sup>2</sup>について報告してきた。本研究においては、単純な熱処理で発生するストライプに着目し、成形品のモルフォロジーや結晶状態など高次構造との関係を考察した<sup>3</sup>。

## 2. 実験

機械的混練によって得た PP ブレンド材を

K. Hirano\*

\*Research & Development Division,  
Prime Polymer Co., Ltd.

580-30 Nagaura, Sodegaura, Chiba, 299-0265 JAPAN

Tel: 0438-64-2455, Fax: 0438-64-2451

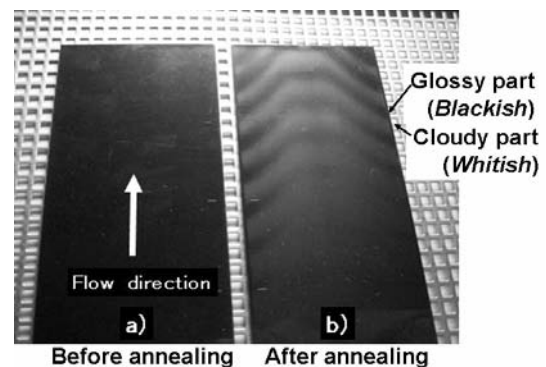
E-mail: [Koki.Hirano@primepolymer.co.jp](mailto:Koki.Hirano@primepolymer.co.jp)

420mmL×100mmW(t=3mm)の形状に射出成形した。加熱にはオーブンをういて  $140^\circ\text{C}\times 240\text{h}$  の熱処理をおこなった。得られたストライプ部について、適宜、レーザー顕微鏡観察(LSM)・広角 X 線回折(WAXS)・微小硬度測定をおこなった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 熱処理で発生したストライプ

Fig.1 に示すように熱処理によってストライプ模様が発生する。なお熱処理前の成形品にはストライプ状の目立つ痕跡(フローマーク)はない。



**Fig.1** Striped deterioration caused by the heat treatment of PP/rubber/talc blend a) Before, b) After

### 3.2 ストライプ部のキャラクタリゼーション

PP/ゴム二成分系ブレンド(モデル材)を熱処理して生じたストライプ(光沢部とくもり部の繰り返し)を観察したところ、特にくもり部にドーム型の物体(直径約  $10\ \mu\text{m}$ ・高さ約  $2\ \mu\text{m}$ )が多数出現していた(Fig.2)。この物体には弾力があり、なおかつ溶剤処理によって消失した。材料の組成を考慮した結果、この物体をゴム成分と結論づけた。なお、溶剤処理によってストライプも消失した。

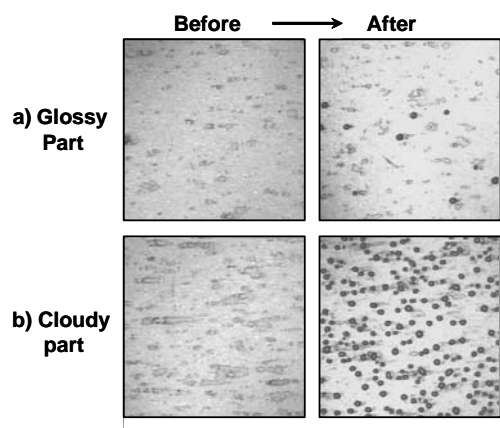


Fig.2 Surface observation of the stripe (LSM)

### 3.3 ゴムの移動現象とドーム型物体の形成

オープンから取り出した時点でストライプは発生している。また表面にドーム型物体のサイズは成形品中に分散したゴムのサイズ<sup>2</sup>と比較してはるかに大きい。さらに曲面形状を呈する。これらのことから熱処理温度( $140^\circ\text{C}$ )において表面に移行したゴムが凝集によって肥大化し、界面張力で曲面形状を取りドーム型になったと考えられる。

### 3.4 成形品表層付近のPP結晶化度の影響

ところで、このようなゴムの移動がストライプのくもり部にほぼ選択的に生じることは興味深い。そこでゴムがPPの結晶相のあいだを通過して表面に移動すると考え、表層近傍の結晶化度を深さ方向に測定した。Fig.3に結果を示す。熱処理品では光沢部(□)とくもり部(■)、および深さには関係なくほぼ一定(約50%)の結晶化度を示した。PPはすでに飽和結晶化度に達していると言えるので、結晶化度に差がないということはPP/ゴムの組成比が測定箇所によらず一定であることを示す。つまり多数のドーム型ゴムが発生したくもり部の直下のゴム濃度が高いということはない。一方、熱処理前は全体的に低い結晶化度を示す。

特にくもり部の  $20\ \mu\text{m}$  深さのみ、低い結晶化度であった(矢印)。元々結晶化度が低くゴムの通路になりやすい可能性がある。また熱処理による結晶化度の増加(体積収縮)はこの部分が最も大きく、いわゆる「絞り出し効果(Squeeze effect)」も関与していると考えた。既報のゴムの分散形態<sup>2</sup>を考慮し、このストライプのモデル図を示した(Fig.4)。

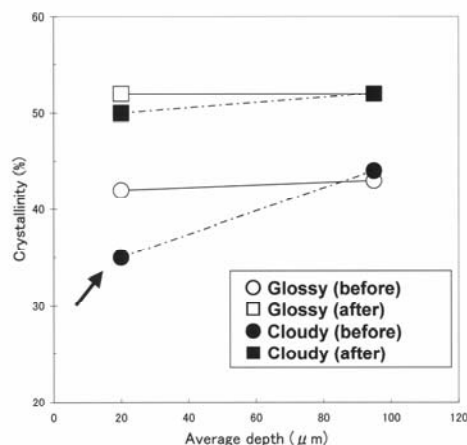


Fig.3 Depth dependence of the crystallinity changes in the injection molding with the stripe before and after the heat treatment

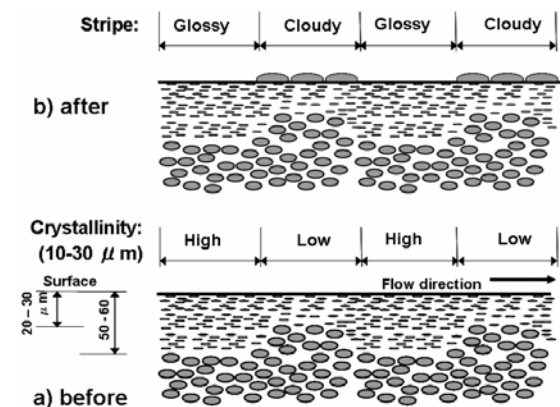


Fig.4 Schematic description of the stripe

## 4. 結論

熱処理で発生したストライプは、くもり部表面に移行したゴム成分により、成形品表層付近の結晶構造の周期的な差に起因していた。

## 参考文献

- 1) Hirano, Suetsugu, Kanai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104, 192-199 (2007)
- 2) Hirano, Tamura, Kanai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 2416-2426 (2007)
- 3) Hirano, Tamura, Obata, Kanai, *J. Appl. Polym. Sci.*, accepted