

プラスチック製容器蓋の破損原因調査

Investigation of the cause of damage to the lid of a plastic container

Osumi Corporation . Namie Suzuki

Abstract

In this case, The cause of the crack occurrence was considered to be an unfused part of the resin because a semi-mirror-like form and a granular-like form were observed from the fracture surface observation. Starting from these sites, it is considered that the crack was opened from the arched center neighborhood where stress is easily concentrated due to stress loading during use. In addition, the phenomenon of deterioration of the resin due to ultraviolet rays and the period of use is also cited as one of the factors that caused the crack to develop.

1. はじめに

プラスチック材は、様々な構成部品に採用されており、家庭製品から軽量化を狙う自動車製造など使用用途は幅広い。材質として、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル (PVC) 類がシェアの約1/3を占めており、また製品としてはフィルム・シートや容器類が多く生産されていることはご存じの方も多いかと思う(下図1参照)。これらの製品を成形する手法には、射出成型やペットボトル等のブロー成型による容器などの用途として用いられる。他の成型法では、チューブ類などの押出(引抜き)成形などあるが、何れもバリ、引け、ウエルドライン、ジェッティングや微小クラックなどの成型不具合が生じるは否めない。また、これらが要因となり、製品に不具合(破損、亀裂など)を生じる事例もある。この不具合は明確な調査を行うことで改善に繋がる。

本件では、樹脂製品容器の破損不具合について、その原因調査解析を行った。

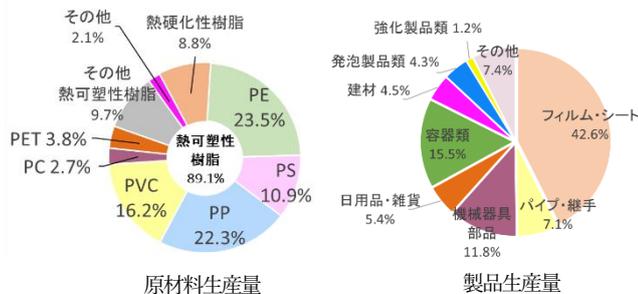


図1 プラスチック生産量の実績(2022年)
(引用:日本プラスチック工業連盟 HP 掲載データ)

2. 調査方法および装置

調査方法は、以下に記す。

- (1) 外観および損傷部のマクロ観察調査
デジタルマイクロスコープ(KEYENCE 社製 VHX-7000 型)(以下、DMS)
- (2) 表層面および破損部の詳細観察調査
SEM-EDS(JEOL 社製 JSM-7600 型)
- (3) 樹脂の経年劣化有無調査
FT-IR(Thermo FisherScientific 社製 Nicolet iS5)

3. 調査結果

3.1 外観およびマクロ観察

容器蓋は約φ30cm であり、蓋側面部にアーチ型亀裂形態が8カ所に確認された。調査部位の亀裂長はアーチ部中央近傍から側部約12mm、表面側約5mmに伝播した亀裂形態で観察された。また、外表層面全域で汚れ変色や表面傷が多数確認されたことで長期間にわたり使用された経緯が伺える。



図2 調査試料全体

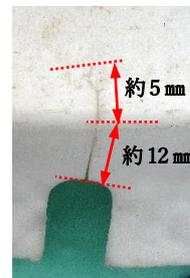


図3 亀裂全形

3.2 破面観察

亀裂部開放後のマクロ観察では、一部で凹凸面が観察されたが、ほぼ全域で平坦様の破面形態で観察された。

SEM 詳細観察においては、起点推定では、半ミラー面形態が観察され、この形態は躯体コーナー部の外表層面で多く観察されたことで樹脂の未融合状態部位と判定された。また、これらは樹脂の凝固欠陥の一つであると結論付けられる。この形態は、破面中央部近傍でも確認され、一部ではポロシティ化もしくは樹脂の欠損脱落様の形態が観察された。

一方、コーナー部外表層面側では、外側に応力負荷された延性破面が観察されたことから、この部位が亀裂の最終破断部と推定した。なお、亀裂伝播先端部(図4:B部)では、延性破面は観察されなかった(図4参照)。

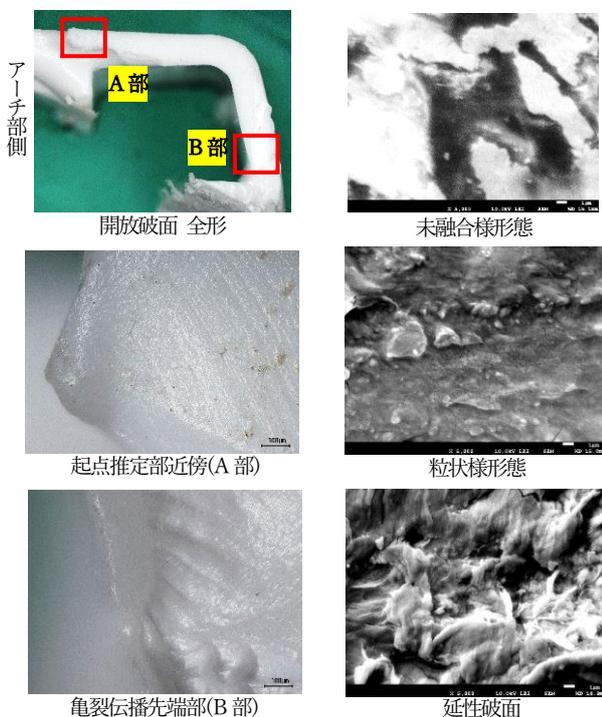


図4 破面観察図(左側:DMS 観察、右側:SEM 像)

3.4 樹脂の劣化有無

FT-IR 調査結果では、ライブラリとの照合結果からポリエチレンと判定された。また、1720cm⁻¹ 付近の C=O 伸縮のピーク強度の増加および 1640cm⁻¹ 付近の C=C 結合の減少が見られ、樹脂は劣化していると判定された。また、劣化は、紫外線による光、酸化が主な要因と考えられ、以下に記す一般的な機構と考えられる。

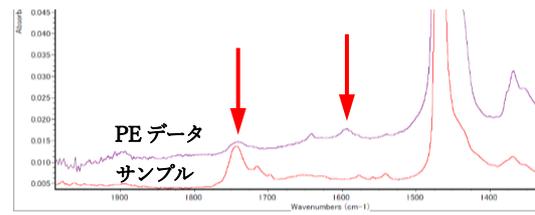


図5 IR スペクトル図

(上段:サンプル、下段:特徴的部位拡大)

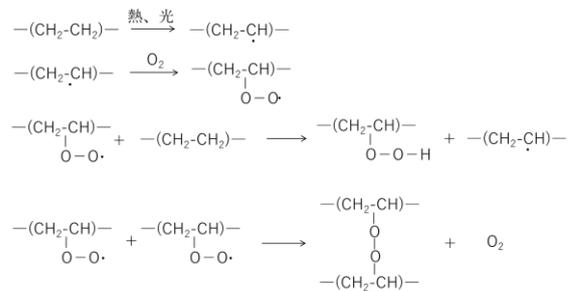


図6 ポリエチレンの酸化反応機構の一例

4. まとめ

以上の調査結果より、亀裂発生原因は、破面観察より半ミラー面様形態や粒状様形態が観察されたことから、樹脂の未融合部位が亀裂起点と推定された。これらの起点部位に使用時の応力が負荷されたことにより、最も応力集中を受けやすいアーチ型中央近傍から亀裂が伝播したと考えられる。また、樹脂の劣化現象も亀裂進展した要因とひとつとして挙げられる。

樹脂未融合の主要因には、射出成型での湯温低下、樹脂量不足、押し湯不良、金型温度調整不良などが挙げられ、これらを検証する必要がある。

5. 結言

樹脂成型品の不具合の要因には、特に射出成型条件が大きく関与する傾向にある。また樹脂のペレットにおいては、配合比(バージン材と再生品の割合)や水分除去乾燥なども挙げられ、成型後の物性試験等での確認検証が求められる。

使用上での不具合発生要因は、環境下でのケミカルアタックでの破損事例も多く報告されており、この防止には構造設計や樹脂の選定等の様々な対策が取られている。

近年、構造体での樹脂材の使用率が上がる一方で、不具合の発生率も高くなる現状であり、それを確実に調査検証し的確な対策を講じる必要性が求められている。

***ミニメモ～劣化について～

プラスチックの劣化要因のひとつとして、分子量の低下が挙げられ、これらは大きく下記に起因する。

- ①熱分解 …熱による影響
- ②加水分解 …水や薬品による影響
- ③酸化 …酸素、紫外線、オゾンなどによる影響

本件では、紫外線劣化によるものと考えられたが、なぜ、紫外線が当たると分子結合が分断されるのか。それは、ポリマー分析の結合エネルギーよりも紫外線エネルギーの方が大きいからである。それを科学的に考えると、アインシュタインの光子説から言える。光子と電子は1:1で反応するため、その光子のエネルギー(E)は(1)式となる。また、光子1モルのエネルギーは(2)式となり、光の振動数は(3)式である。

$$E=h \nu \quad \dots (1)$$

h : プランク定数($6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)

ν : 光の振動数(s^{-1})

$$E=N h \nu \quad \dots (2)$$

N : アボガドロ定数(6.02×10^{23})

$$\nu=C/\lambda \quad \dots (3)$$

C : 光の速度($2.998 \times 10^{10} \text{cm/s}$)

λ : 波長

以上より、

$$\begin{aligned} E &= (6.02 \times 10^{23}) (6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}) \\ &\quad (2.998 \times 10^{10} \text{cm/s}) / \lambda \quad [\text{J} \cdot \text{cm/mol}] \\ &= 2.855 \times 10^{-3} / \lambda \quad [\text{kcal} \cdot \text{cm/mol}] \quad \dots (4) \end{aligned}$$

紫外線の波長は200nm～400nmであり、内200nm～280nm(UV-C))は地表に到達しない。地表に到達する最小値として例えば290nmを(4)式に代入すると、約98kcal/molのエネルギーとなる。

一方、炭素結合(-C-C-)エネルギーは83kcal/mol、炭素と水素間(-C-H)の結合エネルギーは85kcal/molであり、紫外線のエネルギー値の方が高いため分解される。

参考文献

- 1)河野務・中村省三・飯田誠・藤本浩樹・王英夫. プラスチック材料の複合一体成型技術 第1報 アウトサート成形品のそり変形・金型クランプ不良の防止. 成型加工 第12巻 第4号, 2000年.
- 2)黒崎晏夫・佐藤勲・石井浩一郎. 射出成型機の金型内における溶融プラスチックの流動と固化(溶融プラスチックの流動と固化層の成長状況の観察). 日本機械学会論文集(C編)56巻522号, 1990.
- 3)佐藤靖. 塗膜のイオン透過機構. 電気化学 第29巻 p623-627, 昭和36年.
- 4)山野井 博. 高分子材料の劣化・変色メカニズムとその安定化技術. マテリアルライフ学会誌, 19[3] 103~108, 2007年7月.
- 5)水門潤治・三浦真紀子・北田幸男. 高分子材料の劣化のメカニズム解析. 成型加工 第33号 第8号, 2021年.
- 6)大藪権昭. 最近の塗料の動向と塗膜の防食. 「材料」第25巻 第278号, 昭和51年11月.
- 7)田辺弘往. 塗膜の防食性. 塗料基礎 講座(最終講) 色材, 62[5] 300-309, 1989.
- 8)藤山光美. プラスチック射出成型における分子鎖配向過程. 日本レオロジー学会誌 Vol.17, 1988.
- 9)日本プラスチック工業連盟. n.d. <https://www.jpif.gr.jp/>.
- 10)泊 清隆. 熱可塑性プラスチック射出成型品のウェルドライン特性. [No.02-2]日本機械学会第15回計算力学講演会講演論文集, 2002年11月.
- 11)八木博. プラスチック成型法の進歩. 化学工学 第33巻 第3号, 1969年.

以上

株式会社オオスミ

分析技術グループ 主任技師 鈴木奈美枝

