SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

精密万能試験機 AGX™-V、プラスチック硬さ測定アナライザーDUH™-210
示差走査熱量計 DSC-60 Plus、フーリエ変換赤外分光光度計 IRTracer™-100

プラスチックの多角的評価
- 熱処理条件の違い -

矢野 文彬、川原 和美、西村 司、太田 充

ユーザーベネフィット

- ◆ 熱処理による物性値の変化を引張試験機や硬度計により評価可能です。
- ◆ 熱分析やFTIR等による多角的な評価が物性変化の原因検討に有効です。
- ◆ 引張試験と硬さ試験の試験データを蓄積することで、品質管理に役立ていただける可能性があります。
- ◆ 硬さ試験は試験片に部分的な負荷を与えるだけで評価できるため、部品形状で硬さが評価可能です。

■はじめに

ポリ乳酸樹脂（PLA）は、植物由来のプラスチックであるため、地球温暖化や石油資源の枯渇など、環境負荷を低減する材料として期待されています。この樹脂は、自動車や電気製品として広く使用されているABS樹脂の代替材料として開発されましたが、アクリロニトリルスチレンブタジエン樹脂（ABS）と比較して、耐久性や耐熱性が弱く、同等の性能を出すためには高温で結晶化させる処理（アニール処理）を行う必要があります。PLAで、狙った材料特性を得るためには、アニール処理による材料特性を正確に把握する必要があります。

本稿では、アニール処理による材料特性の違いを引張試験と硬さ試験により評価しました。また、それぞれの結晶化の状態について、DSCとFTIRにより評価しました。アニール処理は、100 ℃で30分としました。

表 1　装置構成

精密万能試験機	： AGX-V
ロードセル	： 5 kN
つかみ具	： 空気式平面形つかみ具
伸び計	： TRViewX240S
ソフトウェア	： TRAPEZIUM™X-V

表 2　試験条件と試験片情報

試験速度	： 1 mm/min
標点間距離	： 75 mm
試験数	： n = 5
アニール温度	： 100 ℃
アニール時間	： 30分

■引張試験

精密万能試験機AGX-Vに非接触式伸び幅計TRViewXを取り付けて、引張試験を行いました。図1に試験の様子を、表1に装置構成を示します。また、引張試験の条件と試験片の情報を表2に示します。試験結果の一例として、PLA（アニール無）とPLA（アニール有）の応力-ひずみ線図を図2に示します。また、図3に引張強さ、弾性率、破断伸びの結果を示します。図3(a)、(b)より引張強さと弾性率は、アニール処理により上昇しています。一方、破断伸びはアニール処理によって大きく低下し、アニール処理無の半分程度の値となりました。

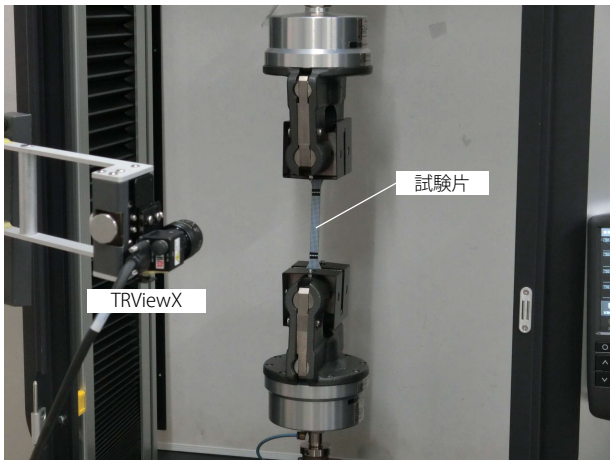


図 1　試験の様子

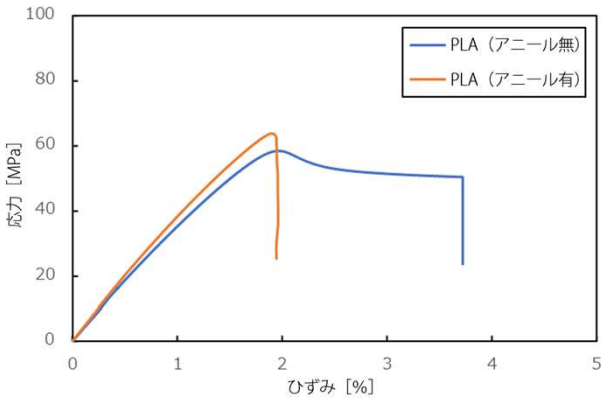


図 2　アニール処理の有無によるPLAの応力-ひずみ線図の一例

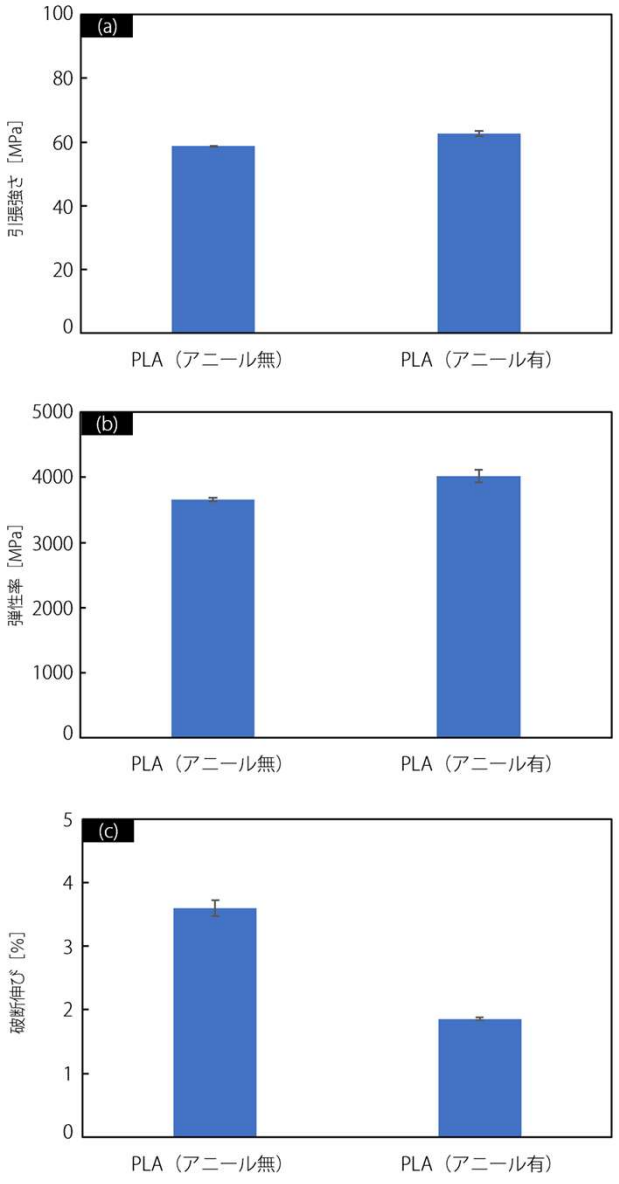


図 3　試験結果
(a) 引張強さ　(b) 弾性率　(c) 破断伸び
※エラーバーは標準偏差

■硬さ試験

硬さ試験では、プラスチック硬さ測定アナライザーDUH-210を使用しました。今回は、2019年にプラスチックの押し込み硬さを測定する手法として発行されたISO/TS 19278を参考に試験を行いました。装置構成と試験条件を表3に示します。

硬さ試験の一例として、図4にPLA（アニール無）とPLA（アニール有）の試験力-深さ線図を示します。また、表4に試験結果を示します。硬さ試験の結果、アニール処理によりH_{IT}（押し込み硬さ）が高くなることがわかりました。

表 3　装置構成と試験条件

試験機	： DUH-210
圧子	： バーコビッチ圧子
試験モード	： 負荷・除荷試験
試験力	： 500 mN
負荷・除荷時間	： 30秒
保持時間	： 40秒
試験回数	： 5回（中央の3点を抜粋）
室温	： 23±2 ℃
湿度	： 50±10 %

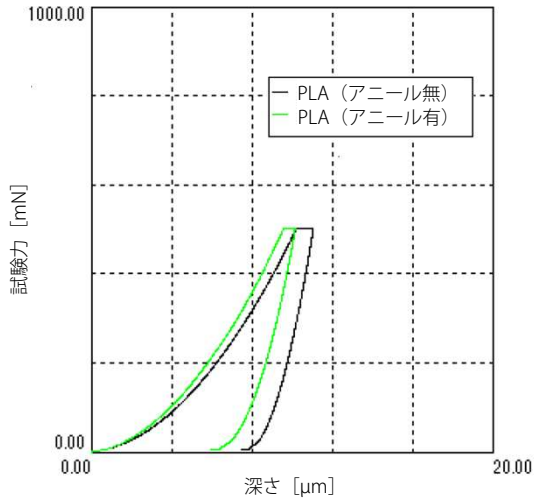


図 4　試験力-深さ線図

表 4　試験結果

試験片	H_{IT}［MPa］
PLA（アニール無）	221.5
PLA（アニール有）	277.6

■熱分析

引張試験や硬さ試験における機械特性に差が生じた原因を確認するため、DSC測定を行いました。測定装置と測定条件を表5に示します。図5にDSC曲線を示します。1st.runの測定値を比較すると、PLA（アニール無）の測定では、55.96 ℃のガラス転移点や114.08 ℃の結晶化のピークが検出されています。一方、PLA（アニール有）の測定では、これらは現れず、アニール処理により結晶化が進んでいることがわかりました。また、融解には大きな差が現れませんでした。表6に1st.runの測定結果をまとめます。参考までに、1st.runの後、急冷し2nd.runを実施すると両試料ともガラス転移、結晶化が見られ、非晶性を示しました。

表 5　測定装置と測定条件

測定装置	：	DSC-60Plus
加熱速度	：	10 ℃/min
試料量	：	8 mg
雰囲気	：	窒素

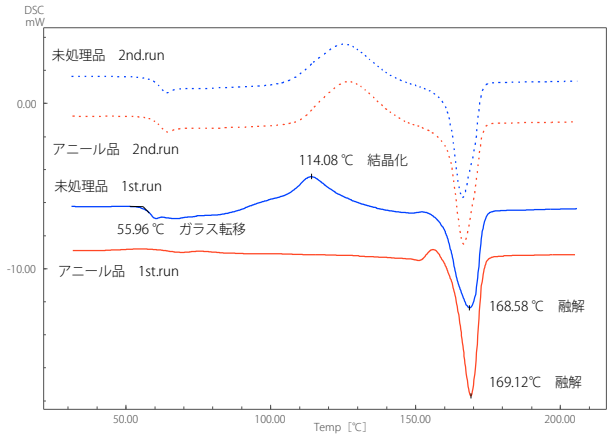


図 5　DSC曲線

表 6　1st.runの熱分析の結果

試験片	Tg［℃］	結晶化［℃］	融解［℃］
PLA（アニール無）	55.96	114.08	168.58
PLA（アニール有）	-	-	169.12

■FTIR分析

プラスチックの分子構造を解析する上で有用なFTIR分析を行いました。測定装置と測定条件を表7に示します。

分析結果を図6(a)に、1000-800 cm^{-1}付近の拡大図を図6(b)に示します。アニール処理により結晶化が進み、955 cm^{-1}付近のアモルファス由来のピークが減少しました。これに対し、921 cm^{-1}付近におけるα晶内のC-C骨格伸縮振動由来のピークが増加しました。FTIR分析の結果、アニール処理により非晶質が減少し結晶化が進んでいること、また、結晶形がα晶に変化していることがわかりました[1)]。

表 7　測定装置と測定条件

装置	：	IRTracer™-100、QATR™10（Diamond）
分解	：	4 cm^{-1}
積算回数	：	20
アポダイズ関数	：	Happ-Genzel
検出器	：	DLATGS

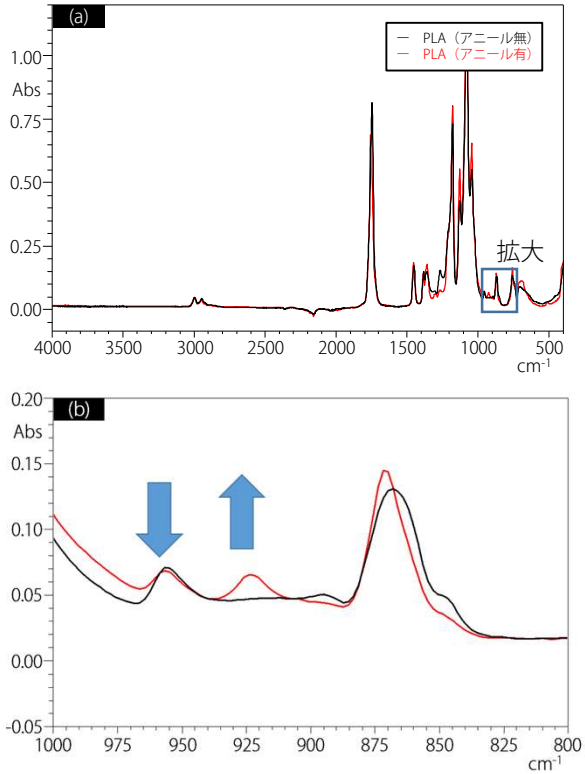


図 6　(a) FTIRの分析結果　(b) (a)の一部を拡大

■まとめ

アニール処理により、引張強さ、弾性率、H_{IT}が増加し、破断伸びが低下したことがわかりました。これらは、熱分析やFTIRの結果、アニール処理による結晶化にかかわりがあることがわかりました。このように多角的な評価は成形条件による機械特性への影響とその原因を評価する上で有効と考えられます。

また通常、プラスチックの材料強度評価は規格で規定された試験片形状での引張試験、曲げ試験といった破壊試験が実施されています。一方、部品形状で成形の影響を評価する場合は形状と寸法によっては部品から試験片を切り出すことができないため、引張試験、曲げ試験が実施できない場合が散見されます。硬さ試験は部分的に負荷を加えるだけで機械特性が評価できるため、試験片を大きく損傷させる必要がなく、部品形状でも簡易的に試験が可能です。このためデータを蓄積し、それぞれの特性値と硬さとの相関関係が明らかとなれば、材料評価だけではなく部品形状での材料特性評価が求められる品質管理業務の効率の向上につながると考えられます。

<参考文献>
1)　J.M. Zhang, Y.X. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I.Noda, S. Yan, and Y. Ozaki, Macromolecules, 38, 8012 (2005)

AGX、DUH、TRAPEZIUM、IRTracer、およびQATRは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00344-JP　初版発行：2022年 3月

島津コールセンター　0120-131691

本文書に記載されている製品は、医薬品医療機器等法に基づく医療機器として承認・認証等を受けた機器ではありません。
本文書に記載されている分析手法を診断目的で使用することはできません。

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

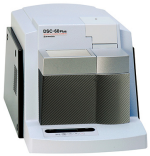
本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
最新版は、島津製作所＞分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

オートグラフ AGX-V2 シリーズ
精密万能試験機



DSC-60 Plusシリーズ
示差走査熱量計

プラスチック硬さ測定アナライザー（DUH-210）

DUH-211/DUH-211S
ダイナミック超微小硬度計

関連分野

- 物理的特性
- プラスチック-化学
- 化学
- 石油・化学工業

- 価格お問い合わせ
- 製品お問い合わせ
- 技術お問い合わせ
- その他お問い合わせ