SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

フーリエ変換赤外分光光度計 IRTracer™-100、精密万能試験機 AGX™-V
ダイナミック超微小硬度計 DUH™-210、示差走査熱量計DSC-60Plus
紫外可視分光光度計 UV-2600i、レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置 MALDI-8020

プラスチックの多角的評価
ー混練条件の違いー

川原 和美、矢野 文彬、西村 司、山崎 雄三、太田 充

ユーザーベネフィット

- ◆ 機器分析による多角的な評価によって樹脂材料の混練条件など、成形条件の違いによる特性の変化をより詳細に把握することが可能で、それらデータは最適な成形条件検討に有効です。
- ◆ MALDI-TOF MSを用い、成形時の樹脂材料の分子構造の変化を解析することが可能です。

■はじめに

樹脂の射出成形においては、温度、圧力、時間をはじめとして種々成形条件が成形品の特性に影響を与えるため、最適な条件の検討が必要とされます。ブレンド樹脂の場合は特に成形時の混練の差による特性の変化も懸念されます。今回、ポリカーボネート（PC）／アクリロニトリルスチレンブタジエン（ABS）ブレンド樹脂を対象として、混練条件の違うサンプル（混練処理の有無の違い）の特性を多角的に測定し、混練条件の影響を確認しました。

■試験片

ここでは、混練機による混練処理を実施せず成形機の混練のみで射出成形を行ったPC:ABS ＝ 50:50のサンプルAと、混練機による混練処理を施したうえで射出成形を行ったPC:ABS ＝ 50:50のサンプルBとの材料特性を比較しました。サンプルの写真を図1、成形条件は表1に示しました。

表１　成形の温度と混練時間

	混練処理	加熱条件
サンプルA	なし	成形機の混練260 ℃、約250秒
サンプルB	あり	混練機260 ℃、120秒＋ 成形機の混練260 ℃、約250秒

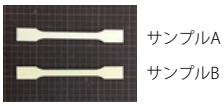

図１　サンプル写真

■組成均一性の確認

サンプルAとサンプルBにおいて、フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）によりブレンド樹脂の組成均一性における差を確認しました。測定は1回反射ATR法を用い、ダンベル形状試験片（図1参照）の中央と両端付近の計3カ所で測定を行いました。

表２　測定条件

装置	：IRTracer-100、QATR™10（ダイヤモンドプリズム）
波数範囲	：400-4000 cm^{-1}
分解	：4 cm^{-1}
積算回数	：40回
アポダイズ関数	：Happ-Genzel
検出器	：DLATGS

図２　IRTracer™ -100

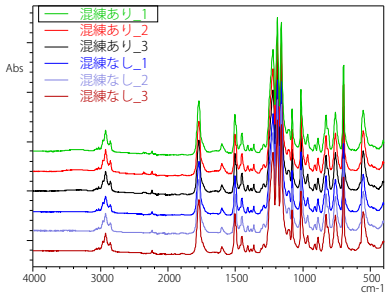

図３　赤外スペクトル

図3より、両サンプル計6箇所におけるスペクトル形状は一致しており、赤外スペクトルから、今回の混練条件の違いによるサンプル間の差はないと考えられます。

■熱分析

DSC（示差走査熱量計）による測定を行いました。図5にDSC曲線を示します。110 ℃付近にABS、140 ℃付近にPCのガラス転移が測定されました。ガラス転移は耐熱性の指標となります。サンプルAとサンプルBで差は見られませんでした。

図４　DSC-60Plus

表３　測定条件

装置	：DSC-60Plus
加熱速度	：20 ℃/min
試料量	：8 mg
雰囲気	：窒素

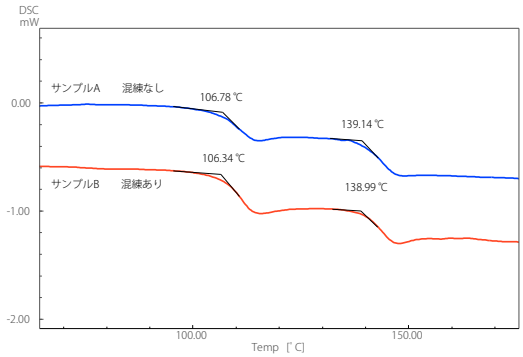

図５　DSC-曲線

■黄色度測定

成形された試験片の外観を比較するとサンプルAとサンプルBで色味が異なりました。このため紫外可視分光光度計（UV）により黄色度の評価を実施しました。黄色度は反射率から計算によって求めます。混練処理されたサンプルBの方が黄色度が高くなりました。

図 6　UV-2600i

表 4　測定条件

装置	: UV-2600i、ISR-2600Plus
測定波長範囲	: 380-780 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 中速
スリット幅	: 5.0 nm

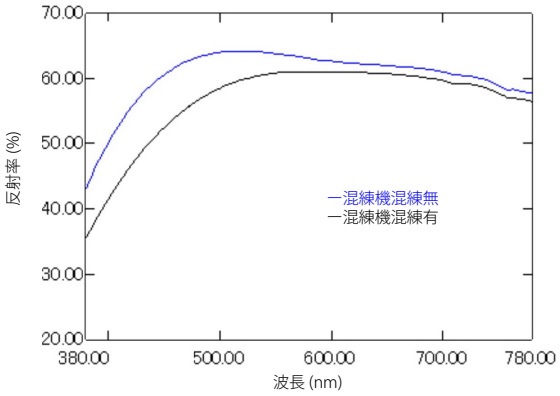

図 7　各試験片の反射スペクトル

表 5　黄色度の計算結果

	混練	黄色度
サンプルA	なし	3.44
サンプルB	あり	12.99

■引張試験

精密万能試験機により引張試験を行った結果を示します。

表 6　装置構成と試験条件

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
試験速度	: 1 mm/min 50 mm/min（変位0.3 %で切替）
標点間距離	: 75 mm
試験数	: n=5
試料幅	: 10 mm
試料厚さ	: 4 mm
つかみ具距離	: 115 mm

図 8　AGX™-V

図 9　測定の様子

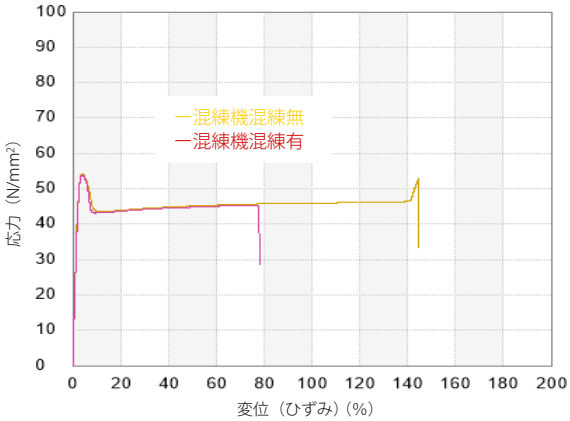

図 10　試験曲線

表 7　試験結果

	混練	引張強さ（Mpa）	弾性率（Mpa）	破断伸び（%）
サンプルA	なし	54.23	2459.13	120.92
サンプルB	あり	53.90	2492.45	71.75

引張強さ、弾性率については大きな差異は見受けられませんが、サンプルBの方がサンプルAに比べて破断伸びが小さくなりました。

■硬さ試験

ダイナミック超微小硬度計（DUH）により硬さ試験を行いました。

図 11　DUH™-210

表 8　測定条件（ISO／TS 19278準拠）

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回を抜粋）
室温	: 23±2 ℃
湿度	: 50±10 %

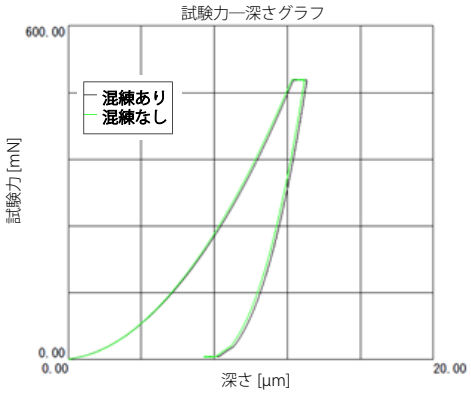

図 12　試験曲線

表 9　試験結果

	混練	H_{IT} (MPa)
サンプルA	なし	166.46
サンプルB	あり	160.36

押し込み硬さ（H_{IT}）は両サンプルで有意差が見られませんでした。

■分子構造の変化の測定

前項までの結果で、サンプルAとサンプルBにおいて黄色度、破断伸びで差が見られました。この差は混練条件の違いにより、樹脂の化学構造に変化が起きたためと予想し、これを確認する目的で両者の分子構造の差をレーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置（MALDI-TOF MS）で測定しました。結果を図14に示します。

図 13　MALDI-8020

表 10　測定条件

装置	: MALDI-8020
レーザー光源	: 固体レーザー（λ=355 nm）
マトリックス	: DCTB、NaI（カチオン化剤）
質量範囲	: *m/z* 1-5000
検出イオン	: Positive ion mode
飛行モード	: Linear mode
遅延引き出し条件	: *m/z* 2500

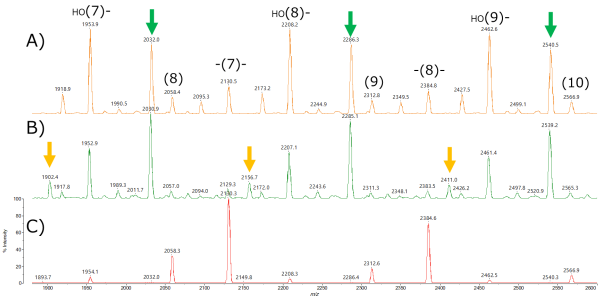

図 14　MALDI-TOF MSによる比較
A) 混練なし、B) 混練あり、C) PC
➡：混練による新たなシグナル
➡：ブレンド（成形）に特徴的なシグナル

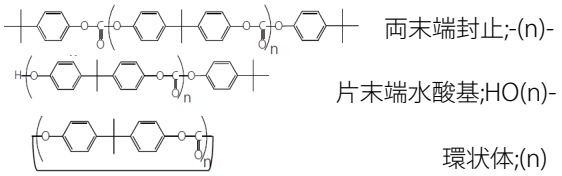

図 15　ポリカーボネート（PC）の末端構造

混練機による処理の有無にかかわらず、ブレンド品中のPC由来のシグナルに変化が見られました。バージンPCと比べてA、B両サンプルで両末端封止体が相対的に減少し、片末端水酸基体が増加していました。また、混練機で処理した試料で片末端水酸基体が減少し、化学構造は推定できませんでしたが新たな特徴的なシグナル（黄矢印）が生じました。長時間の混練により片末端水酸基で何らかの反応が生じてこのシグナルの由来となった可能性が考えられます。

黄色度、破断伸びが変化した点ついて明確な原因の解析まではできませんでしたが、少なくとも、混練時の化学反応によりPCの末端基で変化が生じていることが確認されました。強度のような、材料の物性の変化に加えて、このような化学的な変化、分子構造の変化の解析も適切な成形を行う上で有効になると考えます。

■まとめ

今回の混練条件の違いでは組成の均一性、引張強さ、弾性率、硬さ、ガラス転移温度は差が生じず、混練の効果は確認されませんでした。一方、黄色度、破断伸びでは混練処理により特性の低下が見られました。混練により分子構造の変化が進むことも確認されました。ご紹介したような多角的な評価は、混練だけでなく成形全般での条件の違いによる材料の特性変化を詳細に知ることを可能にし、最適な成形条件の検討の上で有効なアプローチだと考えます。

AGX、TRAPEZIUM、DUH、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
https://www.an.shimadzu.co.jp/
01-00590-JP　初版発行：2023年 7月
島津コールセンター　0120-131691

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。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、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。

© Shimadzu Corporation, 2023

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

IRTracer-100
フーリエ変換赤外分光光度計

DSC-60 Plusシリーズ
示差走査熱量計

DUH-211/DUH-211S
ダイナミック超微小硬度計

UV-2600i/2700i
紫外可視分光光度計

MALDI-8020
マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計

関連分野

- 石油・化学工業
- プラスチック - 石油・化学工業
- 自動車
- リサイクル

- 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