

紫外可視分光光度計UV-2600i ダイナミック超微小硬度計 DUH™-210
精密万能試験機 AGX™-V 示差走査熱量計 DSC-60Plus
フーリエ変換赤外分光光度計 IRTracer™-100 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nano™

プラスチックの多角的評価 —PC/ABS樹脂の配合比率による違い—

川原 和美、矢野 文彬、西村 司、平出 雅人、太田 充

ユーザーベネフィット

- ◆ 材料投入比率に対して直線性が得られた評価手段を用いると、未知の材料に対する配合比率の予測が可能です。
- ◆ 多角的な評価は一つの管理基準に比べて、誤判断のリスク低減に有効です。

■はじめに

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) 樹脂はPC樹脂の耐熱性、耐衝撃性、ABS樹脂の成形加工性、メッキ特性などが付加された熱可塑性樹脂です。このような特性から、自動車内装部品、事務機器、家電機器など幅広く使用されています。またPC/ABS樹脂は組成比率を変えることで要求仕様に合わせた特性を得ることができます。射出成形においては混練、温度、圧力等の複数の要素が複雑に影響し、成形機に投入する配合比率と成形後の組成比率が必ずしも一致するとは限りません。このため、製造工程の中で目的とした組成比率の成形品を得るために投入する配合比率の調整は非常に重要です。ここでは、配合比率を変えて成形したPC/ABS試験片5種 (PC:ABS=0:100、25:75、50:50、75:25、100:0) について、配合比率と各種特性の関係性を評価すると共に、配合比率と成形後の組成比率の一致性についても評価しました。また成分ポリマーの分布を微視的に観察する目的でSPM測定を実施しました。

■試験片

試験片は混練機および射出成形機にて成形を行いました。混練の条件を表1に、各試験片の外観を図1に示します。

表1 混練の条件

PC:ABS	混練機での混練	成形機での混練
0:100	なし	220℃・約250秒
25:75	260℃・約120秒	260℃・約250秒
50:50	260℃・約120秒	260℃・約250秒
75:25	260℃・約120秒	260℃・約250秒
100:0	なし	290℃・約250秒



図1 試験片の外観

左からPC:ABS = 0:100、25:75、50:50、75:25、100:0

■黄色度測定

成形された試験片を比較すると各配合比率により色味が異なります。そこで、紫外可視分光光度計 (UV) に積分球を組み合わせたシステムにより紫外可視吸収スペクトルを取得し、黄色度を評価しました。各試験片の反射スペクトルを図3に示します。ABSの比率が高まるにつれて反射率が低くなりました。この結果より求めた黄色度を表3に示します。ABS配合比率の増大に伴い黄色度が高くなるのがわかりました。



図2 UV-2600i

表2 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

表3 黄色度の計算結果

PC:ABS	黄色度
25:75	20.52
50:50	12.99
75:25	8.48

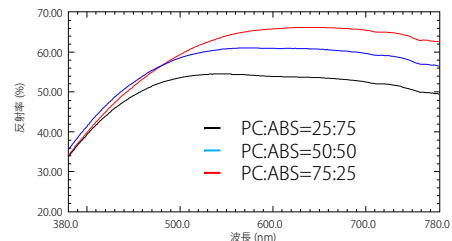


図3 各試験片の反射スペクトル

■硬さ試験

次にダイナミック超微小硬度計 (DUH) による硬さ試験の結果を示します。表5に示すようにPCの割合比率が低い領域ではPCの割合が増えるにつれて押し込み硬さ (H_{IT}) が増加する傾向が見られました。ただ、H_{IT}の増大は直線的ではなくPCの割合75%で最大に、100%では75%と同等もしくは若干小さくなる結果となりました。

表4 測定条件 (ISO/TS 19278準拠)

試験機	: DUH-210
圧子	: バーコピッチ圧子
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%

表5 試験結果

PC:ABS	H _{IT} (MPa)
0:100	156.1
25:75	159.6
50:50	164.3
75:25	170.8
100:0	169.9



図4 DUH™-210

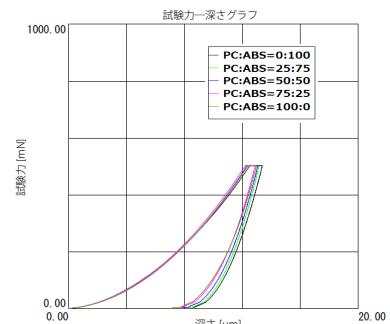


図5 試験曲線

■ 引張試験

精密万能試験機により引張試験を行いました。今回は伸び計に非接触式伸び幅計TRViewXを使用しました。図7に試験の様子、図8にそれぞれの配合比率試料の代表的なグラフを、図9～図11にそれぞれの配合比率に対する引張強さ、弾性率、破断伸びを示します。引張強さ、破断伸びはPCの配合比率が増大するほど大きくなりました。一方、弾性率はPCの割合が50～75%の場合が最も大きくなりました。図12のPCの配合比率に対する引張強さのプロットにおいて概ね直線性が確認され、引張強さから配合比率を予測できることが示唆されました。



図6 AGX™-V



図7 試験の様子

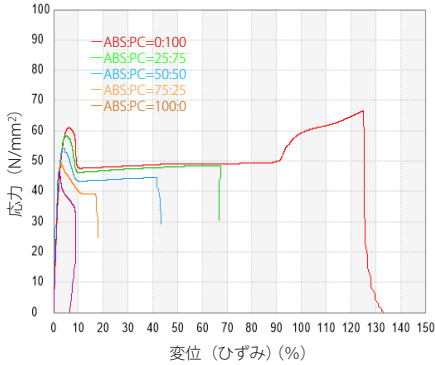


図8 試験曲線

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

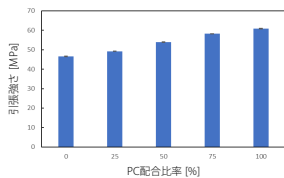


図9 引張り強さ

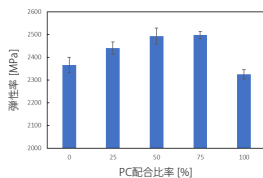


図10 弾性率

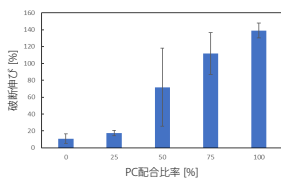


図11 破断伸び

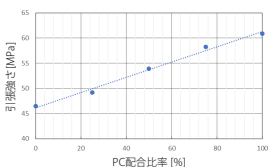


図12 配合比と引張強さの関係

■ 熱分析

次に示差走査熱量計 (DSC) による測定結果を示します。図14にDSC曲線を示します。ABSのガラス転移点 (Tg1) とPCのガラス転移点 (Tg2) の2つの変化が見られました。図15にPC配合比率とガラス転移点の関係を示しました。両者の関係に直線性が得られたことからガラス転移点により配合比率を予測できることが示唆されました。



図13 DSC-60Plus

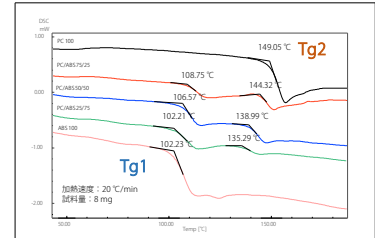


図14 DSC曲線

表7 測定条件

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

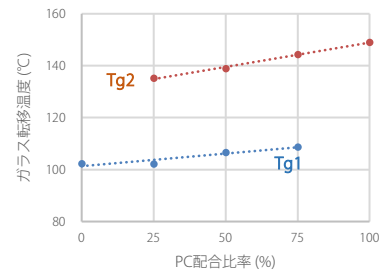


図15 ガラス転移点とPC配合比率の関係

■ 組成分析

次にフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) による測定結果を示します。図17に各試験片の赤外スペクトル、図18にピーク強度とPC配合比率の関係を示します。PC由来のC=O結合のピーク強度 (1770 cm⁻¹) は配合比率に比例して大きくなりました。両者の間で高い直線性が得られ、配合比率と成形後の組成比率の一致が確認されました。



図16 IRTracer™-100

表8 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

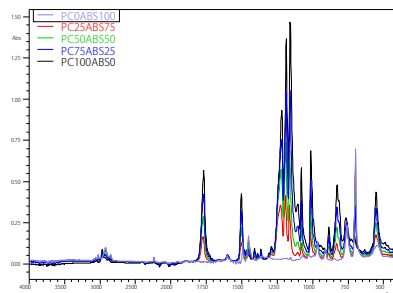


図17 各試験片の赤外スペクトル

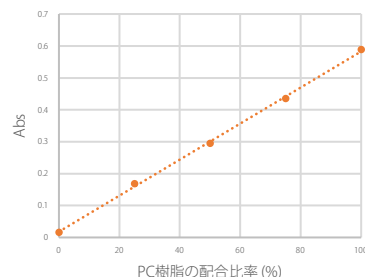


図18 ピーク強度とPC配合比率の関係

■ 微視的観察

ブレンドポリマーでは成分ポリマーの分布の状態が材料の強度に影響することが予想され、その把握も成形の上で重要と考えられます。ここでは配合比率PC:ABS=0:100、25:75、100:0の3試料について走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用い、測定モードの一つであるナノ3DマッピングFastを利用して表面の硬さの分布像を取得しました。ポリマーの分布の状態を評価した結果を図20～図23に示します。この画像では、色が薄いほど試料が硬いことを意味しています。

図20の配合比率がPC:ABS=0:100ではアクリロニトリルとスチレン共重合体のマトリックス相（相対的に色の薄い部分）にゴム成分が島のように分布した構造が確認されます。また、図21の配合比率PC:ABS=100:0ではPCの相のみが確認されます。一方、図22の配合比率PC:ABS=25:75では主に3つの相が確認され、最も色の薄い部分がPCの相と考えられます。全体の占める黄色部分の割合はおおよそ25%で、PCの配合比率と一致しており、また、PCが均一に分布していることが観察されました。



図 19 SPM-Nanoa™

■ まとめ

今回、配合比率を変えて成形したPC/ABS試験片に対する多角的測定で配合比率と諸特性の関係を確認することが出来ました。

UV測定ではABS配合比率が増大すると黄色度が高くなることが確認されました。

FTIRでの定量評価により、成形機に投入された材料の配合比率と成形後の試料の組成比率の一致性が確認でき、引張試験機で測定された引張強さならびにDSCで測定されたガラス転移点と成形後の試料の組成比率の間にもそれぞれ直線性が得られることから、これらの評価は成形品の組成比率を簡便に確認するのに有効な手段と考えられます。本事例ではFTIRによる成形後の試料の組成比率評価と引張試験や熱分析等の物性測定結果とを比較することで、簡便な測定で作業効率を高めつつ品質管理の信頼性を高められることが示唆されました。

一方、測定結果の中で弾性率、押し込み硬さは配合比率に対して直線性が得られませんでした。現状、理由は明確ではなく、配合比率に加えて別の要因が測定結果に影響を与えていると推察されます。今回SPMで測定したようなポリマーの分布の状況が弾性率等の強度変化に影響している可能性があります。配合比率を変えたブレンドポリマーの強度特性と微視的構造の関係について詳細に解析を進めることが次の課題と考えています。

表 9 測定条件

装置	: SPM-Nanoa
加熱速度	: ナノ3DマッピングFast
雰囲気	: 5 μm×5 μm

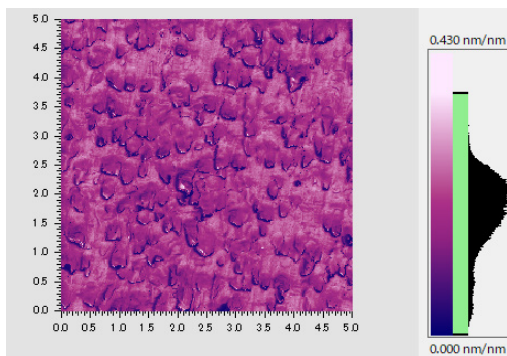


図 20 PC:ABS=0:100

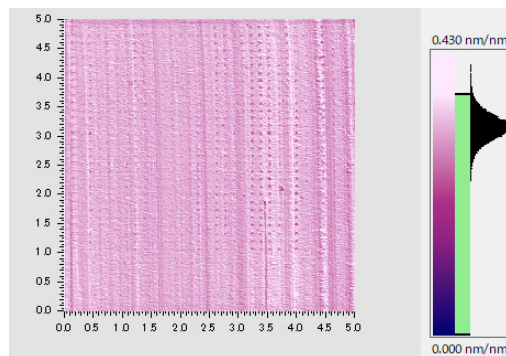


図 21 PC:ABS=100:0

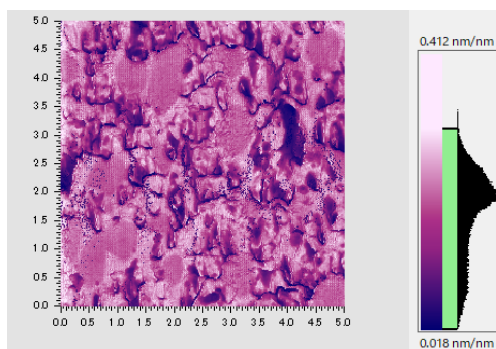


図 22 PC:ABS=25:75

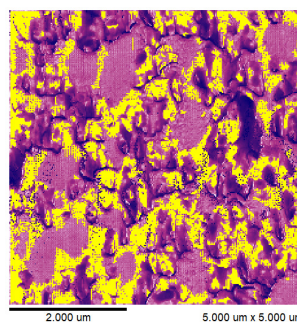


図 23 PC相の分布

DUH、AGX、TRAPEZIUM、IRTTracer、およびSPM-Nanoa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。