

# Application News

精密万能試験機 AGX™-V2 ダイナミック超微小硬度計 DUH™-210  
示差走査熱量計 DSC-60Plus 赤外ラマン顕微鏡 AIRsight™

## 高度再生処理によるリサイクルプラスチックの物性変化とそれに影響を与える微細構造変化の多角的評価（その3） —自動車工程内端材充填剤無しリサイクルポリプロピレンへの適用例—

丸山かれん<sup>1</sup>、顔旭<sup>1</sup>、木村元史<sup>1</sup>、太田充<sup>1</sup>、宮崎然<sup>1</sup>、八尾滋<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> 株式会社島津製作所、<sup>2</sup> 福岡大学

### ユーザーベネフィット

- ◆ 汎用的な装置での多角的測定により、成形時のプラスチック内の微細な物理構造の変化を評価することが可能です。
- ◆ プラスチックの物性と物性に影響を及ぼす要因の把握が可能です。

### ■はじめに

既発行のアプリケーションニュース「高度再生処理によるリサイクルプラスチックの物性変化とそれに影響を与える微細構造変化の多角的評価（その2）」では、疑似劣化ポリプロピレン（PP）を対象として高度再生処理により微細な物理構造を制御し、その結果、破断伸び、衝撃特性が向上することが分かりました。そして、弾性率、押し込み硬さ、結晶化開始温度、Helix構造の割合、ミクロン領域の配向構造などを組み合わせた多角的な評価は、微視的な物理構造の変化を捉える有効な手段であることが分かりました（特許出願中）。本稿では、リサイクルプラスチックの社会実装の実用化を踏まえ、多角的な評価が実際のリサイクルプラスチックにおいても、微細な物理構造を捉える上で有効な手段であるかを検討した結果を報告します。なお、自動車産業界では、2023年7月に欧州委員会（EC）が発表した規則案に端を発してリサイクルプラスチックの実装検討がグローバルに活発化しています。この動向を踏まえて、今回、試料として自動車工程内端材充填剤無しリサイクルPPを用いました。

### ■試験片

材料は自動車部品の工程内端材の中で充填剤（タルクなど）が含まれていないPPに高度再生処理を行ったペレットおよび、未処理のペレットを用いました。高度再生処理の有無双方のペレットに対して、射出成形によりISO 527-2 1A ダンベル試験片形状に成形しました。また、熱分析および赤外分析については、ダンベル試験片を適切なサイズと形状にカットおよび、加工を行いました。

### ■引張試験による破壊ひずみ・弾性率評価

精密万能試験機を用いて引張試験を行いました。試料の伸び量の測定としてビデオ式非接触伸び幅計TRViewXを使用しました。図1に装置の外観、表1に装置構成と試験条件、図2に試験の様子を示します。また、図3に破断までの応力-ひずみ線図、図4に弾性領域の応力-ひずみ線図、表2に破壊ひずみの測定結果、表3に弾性率の測定結果を示します。破壊ひずみは高度再生処理により増加すると想定しましたが、想定とは異なり、高度再生処理有の方が低下しました。弾性率は高度再生処理有の方が処理無に比べて低くなりました。

試験中に高度再生処理有の試験片表層に斑点状の模様が発生したことから異物の影響で破壊ひずみが低下した可能性があり、異物含有についてフーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）で確認しました。



図1 AGX™-V2

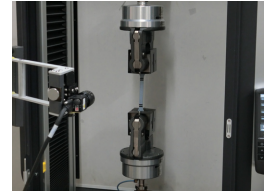


図2 試験の様子

表1 装置構成と試験条件

精密万能試験機	: AGX-V2
ロードセル	: 5 kN
つかみ具	: 空気式平面形つかみ具
伸び計	: TRViewX500D
ソフトウェア	: TRAPEZIUM™X-V
試験速度	: 1 mm/min（弾性率測定の場合） 50 mm/min（破断まで測定の場合）
標点間距離	: 75 mm
試験数	: n=3
試料幅	: 10 mm
試料厚さ	: 4 mm
つかみ具距離	: 115 mm

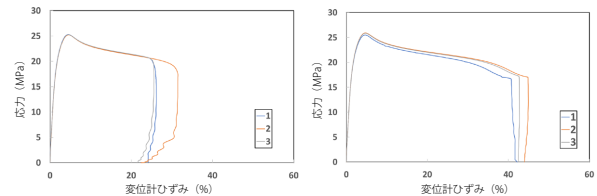


図3 破断までの応力-ひずみ線図  
(左：高度再生処理有 右：高度再生処理無)

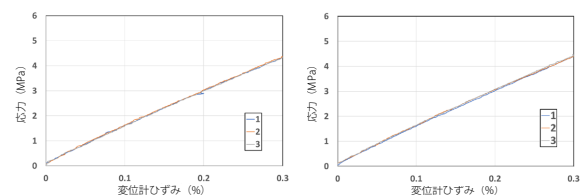


図4 弾性領域の応力-ひずみ線図  
(左：高度再生処理有 右：高度再生処理無)

表2 破壊ひずみ測定結果

試験片	破壊ひずみ (%)	試験片	破壊ひずみ (%)
高度再生処理有_1	25.98	高度再生処理無_1	40.71
高度再生処理有_2	31.46	高度再生処理無_2	44.85
高度再生処理有_3	25.51	高度再生処理無_3	42.68
平均	27.65	平均	42.75
標準偏差	3.309	標準偏差	2.070
変動係数	11.97 %	変動係数	4.84 %

表3 弾性率測定結果

試験片	弾性率 (MPa)	試験片	弾性率 (MPa)
高度再生処理有_1	1396.64	高度再生処理無_1	1418.87
高度再生処理有_2	1396.06	高度再生処理無_2	1415.35
高度再生処理有_3	1404.10	高度再生処理無_3	1429.03
平均	1398.93	平均	1421.08
標準偏差	4.48	標準偏差	7.10
変動係数	0.3 %	変動係数	0.5 %

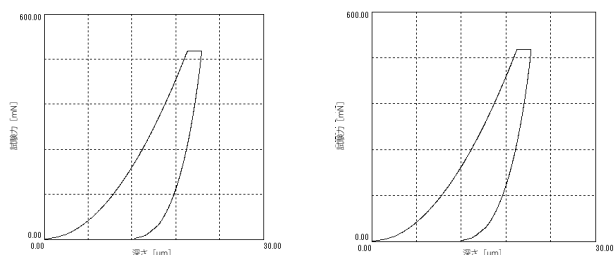


図8 試験力-深さ線図 (左:高度再生処理有 右:高度再生処理無)

表5 押し込み硬さH<sub>IT</sub>の測定結果 (N=5)

試験片	H <sub>IT</sub>		
	平均値 (MPa)	標準偏差	変動係数 (%)
高度再生処理有	55.6	2.0	3.5
高度再生処理無	58.4	0.27	0.5

## ■ FTIRによる異物の確認

赤外ラマン顕微鏡AIRsightの赤外モード用いて、透過法で異物を測定しました。使用装置外観は図11を参照ください。15倍反射対物鏡による観察画像(図5)では、異物と思われる白い斑点状のものが見つかりました。その付近で取得した赤外スペクトルとスペクトル検索をした結果の重ね書きを図6に示します。検索では、ポリエチレン(PE)がヒットし、異物がPEの凝集物の可能性が示唆されました。このPEの凝集物が原因で破壊ひずみが低下したと予想されます。

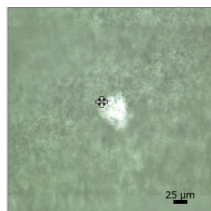


図5 異物周辺の観察画像

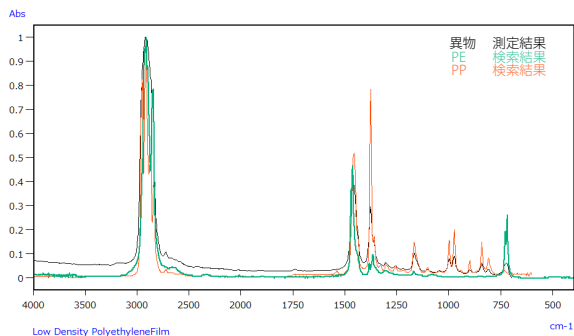


図6 異物のスペクトルと検索結果の重ね書き

## ■ 硬さ評価

次にダイナミック超微小硬度計(DUH)による硬さ試験を行いました。ISO 527-2 1A試験片平行部の中央近傍にて試験を行いました。図7に装置外観を示します。また、表4に試験条件、図8に試験力-深さ線図、表5に押し込み硬さH<sub>IT</sub>の測定結果を示します。高度再生処理有の方が処理無に比べてH<sub>IT</sub>は低くなりました。

表4 試験条件 (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
室温	: 23±2 °C
湿度	: 50±10 %



図7 DUH™-210

## ■ 熱分析による結晶化開始温度の評価

示差走査熱量計(DSC)による測定結果を示します。図9に装置外観を示します。また、表6に測定条件、図10に加熱後の冷却時の代表的なDSC曲線(青線:高度再生処理有、赤線:処理無)、表7に結晶化開始温度の測定結果を示します。高度再生処理有の方が処理無に比べて結晶化開始温度が低下しました。これはポリマーの絡み合いが増加することで高分子鎖の運動が抑制されるため、結晶化が遅くなることが原因と考えられます。なお、ここでは示しません加熱過程の融解熱量を比較した結果より、高度再生処理の有無で結晶化度に有意な差は見られませんでした。



図9 DSC-60Plus

表6 測定条件

装置	: DSC-60Plus
加熱・冷却速度	: 10 °C/min
試料量	: 6 mg
雰囲気	: 窒素

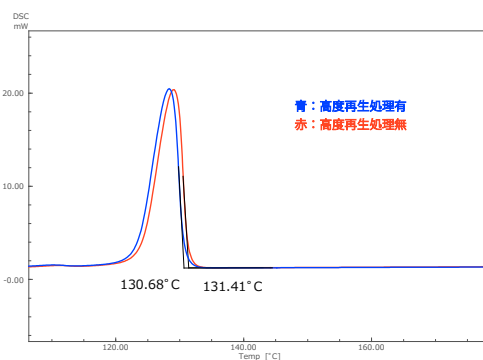


図10 結晶化におけるDSC曲線(冷却過程)

表7 結晶化開始温度測定結果 (N=5)

試料	結晶化開始温度 (°C)	
	平均値	標準偏差
高度再生処理有	130.66	0.064
高度再生処理無	131.45	0.080

## ■ FTIRによる構造比率評価

高度再生処理の有無により機械特性に差異が見受けられたこと、熱特性の一つである結晶化開始温度の低下からポリマーの絡み合いが増加したと考えられること、以上の2点から、プラスチック中の微細な物理構造が変化している可能性が考えられます。微細な物理構造の変化を評価する上で、ポリマーの絡み合いと密接な関係があると考えられるHelix構造の割合に着目しました。

PPのポリマー構造はHelix構造とParallel構造があり、FTIRではこれら構造に由来してピークを検出することが可能です。ここでは、これら2つの構造の比率について高度再生処理の有無による差を評価しました。ISO 527-2 1A試験片の平行部からマイクロトームにより15 μm厚の試料切片を作成し、赤外ラマン顕微鏡AIRsightの赤外モードを用いて透過法によるエリアマッピング測定を実施しました。図11に装置外観、表8に測定条件を示します。

高度再生処理有無の両試料の各1点のスペクトルを図12に示します。998 cm<sup>-1</sup>にHelix構造、971 cm<sup>-1</sup>にParallel構造由来のピークが確認され、両ピークの高さ比（Helix/Parallel）でケミカルイメージを作成しました（図13）。比較のため、両ケミカルイメージの縦軸を0.71~0.85 AUに統一しました。高度再生処理有は、処理無に比べてHelix/Parallel比率の面内の平均値が高くなっていることが確認されました。



図 11 IRXross™ + AIRsight™

表 8 測定条件

装置	: IRXross™、AIRsight™（赤外モード）
分解	: 8 cm <sup>-1</sup>
積算回数	: 10回
アポダイズ関数	: SqrTriangle
アパーチャサイズ	: 30 μm × 30 μm
ステップ幅	: 30 μm
マッピング範囲	: 150 μm × 330 μm（高度再生処理有） 40 μm × 260 μm（高度再生処理無）
検出器	: T2SL

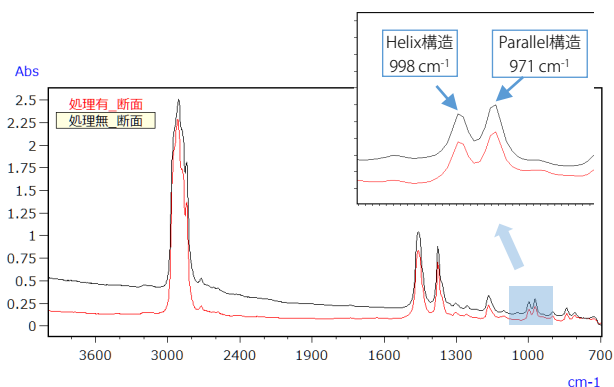


図 12 高度再生処理有無の両試料の赤外スペクトル

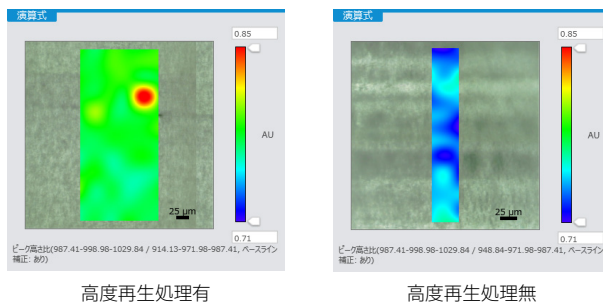


図 13 試料切片のケミカルイメージ

## ■ 多角的評価による微細な物理構造変化の検討

### ① マクロな視点によるタイ分子と中間層の増加の確認

本評価では破断伸びの向上は見受けられませんでした。弾性率、 $H_{IT}$ 、結晶化開始温度、Helix構造比率に差異があることが分かりました。高度再生処理により微細な物理構造が変化していると考えられますが、異物の影響により破断伸びの向上は見受けられなかったと判断されます。冒頭で紹介した既発行アプリケーションニュースと同様に、微細な物理構造の変化として、タイ分子の増加について考えます。高分子の集合状態については図14を参照ください。

高度再生処理により、弾性率、 $H_{IT}$ が共に低下しました。この原因として結晶化度が低下したか、タイ分子を含んだ中間層が増加したか、のいずれかが考えられます。今回の評価では、DSC測定による融解熱量に差が無かったことから、高度再生処理の有無で結晶化度の差は無いと確認されました。これらのことから、高度再生処理によりタイ分子を含んだ中間層が増加していると考えられます。

### ② ミクロな視点による物理構造変化の考察

弾性率、 $H_{IT}$ 、結晶化度のマクロ物性から、ミクロ構造に視点を変え、タイ分子の増加について考えます。熔融時のポリマーの絡み合い増加がタイ分子を含む中間層の生成に寄与すると考えられます。熔融時におけるポリマーの絡み合いの状況を、成形後の固体状態のポリマー構造から推定します。熔融状態からの成形過程で、せん断が加わるとポリマーは引き延ばされてParallel構造に、緩和が進むとHelix構造になる確率が高まると考えられます。FTIRによりHelix構造とParallel構造の比率を確認すると、Helix構造が増加していたことから高度再生処理により緩和が進行したと考えられます。前述のとおり、DSC測定において高度再生処理により冷却時の結晶化開始温度が低下していることからポリマーの絡み合いが増加していると考えられます。

以上から、自動車工程内端材充填剤無しPPにおいても高度再生処理により熔融時のポリマーの緩和によりポリマーの絡み合いが増加し、タイ分子を含んだ中間層が増加したと考えられます。しかし、バージンホモPP疑似劣化サンプルの場合と異なり、ポリマーの絡み合いが増加したにもかかわらず、異物の影響により破断伸びへの効果が打ち消されたと考えられます。

## ■まとめ

弾性率、 $H_T$ 、結晶化開始温度、Helixの割合を組み合わせた評価は、異物が存在するサンプルであっても、微細な物理構造の変化を捉える指標になることが分かりました（特許出願中）。

異物の評価にはFTIRが有効でした。尚、対象が無機物の場合はエネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDX）などの使用が考えられます。

## ■参考：高分子溶融時の絡み合いと冷却後の結晶のイメージ<sup>1)</sup>

参考として、本文中でご説明している高分子の集合状態についてイメージ図を下に示します。高度再生処理により分子の絡み合いが増加すると結晶化後、タイ分子が増加することを表しています。

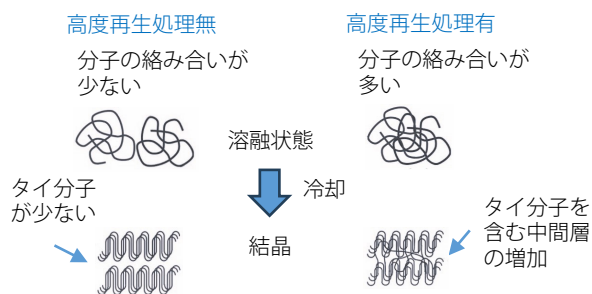


図 14 高分子の集合状態のイメージ

### <謝辞>

本報の作成にあたり、いその株式会社 加賀様、藤岡様、久泉様よりご指導をいただきました。心より感謝申し上げます。

### <参考文献>

1) 廃プラスチックの現在と未来, 日本エネルギー学会, p.147

AGX、TRAPEZIUM、DUH、IRXrossおよびAIRSight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。

## 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



▶ AIRsight™  
赤外ラマン顕微鏡



▶ SPM-Nanoa  
走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡

## 関連分野

▶ 化学

▶ プラスチック-化学

▶ 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