

精密万能試験機 AGX™-V2 高速引張試験機 HITS™-TX
ダイナミック超微小硬度計 DUH™-210 示差走査熱量計 DSC-60 Plus
赤外ラマン顕微鏡 AIRsight™、走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nano™
**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）
—疑似劣化ポリプロピレンへの適用例—**

丸山かれん¹、顔旭¹、木村元史¹、平出雅人¹、太田充¹、宮崎然¹、八尾滋²
¹ 株式会社島津製作所、² 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1）」において、リサイクルポリエチレン（PE）を高度再生処理することにより微細な物理構造が制御され、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、ミクロン領域での配向性や構造情報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）。ここでは、対象を疑似劣化ポリプロピレン（PP）とし、同様の多角的な評価を行い物性と微細構造の変化について解析を行いました。

■試験片

材料としてバージンホモPPを用いました。混練機で複数回せん断を加えて疑似劣化させたバージンホモPPに対して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。2種類のペレットに対して、射出成形によりISO 527-2 1AならびにASTM D1822 TYPE Lの試験片形状に成形しました。表1に試験片形状と実施した評価を示します。

表1 試験片形状と実施した評価

試験片形状	実施した評価
ISO 527-2 1A	引張試験、硬さ試験、DSC、FTIR、SPM
ASTM D1822 TYPE L	高速引張試験

（DSC、FTIR、SPMは、応じたサイズ、状態にカットおよび加工して使用）

■評価内容

まずは高度再生処理による物性への影響を確認するため、静的引張試験による破壊ひずみと弾性率、高速引張試験による衝撃特性を確認しました。次に破壊ひずみ、衝撃特性の変化の要因考察のため、以下の評価を実施しました。

- ・ダイナミック超微小硬度計（DUH）：硬さ
- ・熱分析（DSC）：結晶化開始温度
- ・走査型プローブ顕微鏡（SPM）：配向性
- ・フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）：Helix構造とParallel構造比率

■引張試験による破壊ひずみ・弾性率評価

精密万能試験機により引張試験を行いました。伸び計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、図2に試験の様子、表2に装置構成と試験条件を示します。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3に破壊ひずみの測定結果を示します。高度再生処理有は処理無に比べて破壊ひずみが増加しました。表4には弾性率の測定結果を示します。高度再生処理有は処理無に比べて弾性率が低くなりました。



図1 AGX™-V2



図2 試験の様子

表2 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=7
試料幅	: 10 mm
試料厚さ	: 4 mm
つかみ具距離	: 115 mm

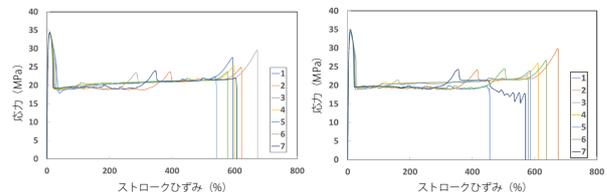


図3 破断までの応力-ひずみ線図
（左：高度再生処理有 右：高度再生処理無）

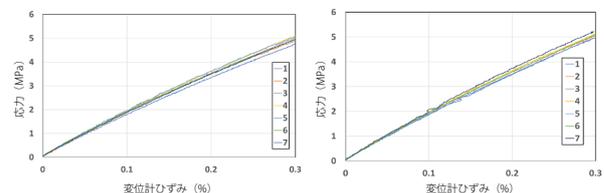


図4 弾性領域の応力-ひずみ線図
（左：高度再生処理有 右：高度再生処理無）

表3 破壊ひずみの測定結果

試験片	破壊ひずみ (%)	試験片	破壊ひずみ (%)
高度再生処理有_1	594.1	高度再生処理無_1	448.1
高度再生処理有_2	622.5	高度再生処理無_2	676.0
高度再生処理有_3	673.2	高度再生処理無_3	579.6
高度再生処理有_4	599.2	高度再生処理無_4	612.3
高度再生処理有_5	539.8	高度再生処理無_5	586.8
高度再生処理有_6	578.0	高度再生処理無_6	638.3
高度再生処理有_7	604.9	高度再生処理無_7	449.8
平均	601.7	平均	570.1
標準偏差	40.85	標準偏差	88.86
変動係数	6.8%	変動係数	15.6%

表4 弾性率の測定結果

試験片	弾性率 (Mpa)	試験片	弾性率 (Mpa)
高度再生処理有_1	1551	高度再生処理無_1	1622
高度再生処理有_2	1603	高度再生処理無_2	1642
高度再生処理有_3	1618	高度再生処理無_3	1613
高度再生処理有_4	1658	高度再生処理無_4	1668
高度再生処理有_5	1652	高度再生処理無_5	1625
高度再生処理有_6	1593	高度再生処理無_6	1653
高度再生処理有_7	1610	高度再生処理無_7	1723
平均	1612	平均	1649
標準偏差	36.33	標準偏差	37.64
変動係数	2.3%	変動係数	2.3%

■ 高速引張試験による衝撃特性評価

次に高速引張試験機 (HITS-TX) による高速引張試験を行いました。図5に装置外観、表5に装置構成と試験条件、図6に応力-ひずみ線図を示します。また、表6、表7に破壊ひずみ測定結果を示します。静的特性と同様に、高速引張試験においても、高度再生処理有の方が処理無に比べて破壊ひずみが増加しており、破断エネルギーも増加しました。

表5 装置構成と試験条件

試験機	: 高速引張試験機 HITS-TX
ロードセル	: 10 kN
つかみ具	: 高速用平板つかみ具
伸び計	: チャック変位計
ソフトウェア	: TRAPEZIUM HITS
試験速度	: 10、1/s
試験数	: n=5
つかみ具間距離	: 40 mm



図5 HITS-TX

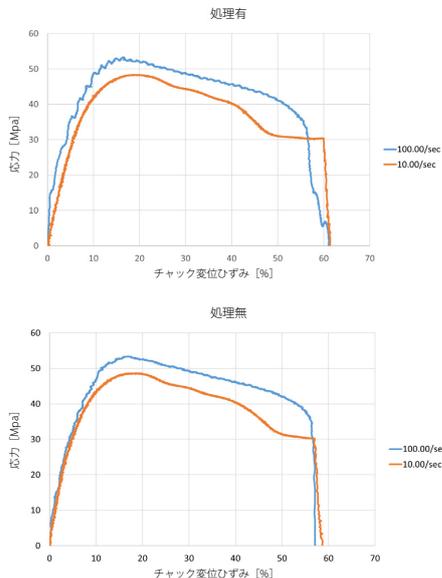


図6 破断までの応力-ひずみ線図 (上: 高度再生処理有 下: 高度再生処理無)

表6 高度再生処理有の破壊ひずみの測定結果 (N=5平均値)

ひずみ速度 (/s)	降伏応力 (MPa)	破壊ひずみ (%)	破断エネルギー (J)
100	53.327	57.006	2.335
標準偏差	0.541	2.075	0.086
変動係数 (%)	1	3.6	0.037
10	48.158	59.747	2.105
標準偏差	0.98	1.239	0.042
変動係数 (%)	0.2	2	0.020

表7 高度再生処理無の破壊ひずみの測定結果 (N=5平均値)

ひずみ速度 (/s)	降伏応力 (MPa)	破壊ひずみ (%)	破断エネルギー (J)
100	53.814	55.286	2.297
標準偏差	0.493	2.649	0.097
変動係数 (%)	0.92	4.8	0.042
10	48.636	56.639	2.051
標準偏差	0.028	3.523	0.123
変動係数 (%)	0.5	6.2	0.060

■ 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8に試験条件、図8に試験力-深さ線図、表9に押し込み硬さH_{IT}の測定結果を示します。高度再生処理有は処理無に比べてH_{IT}が低くなりました。

表8 試験条件

試験機	: DUH-210
圧子	: パーコビッチ圧子
試験モード	: 負荷・除荷試験
試験力	: 20 mN
負荷/除荷時間	: 30秒
保持時間	: 40秒
試験回数	: 10回
室温	: 23±2℃
湿度	: 50±10%



図7 DUH™-210

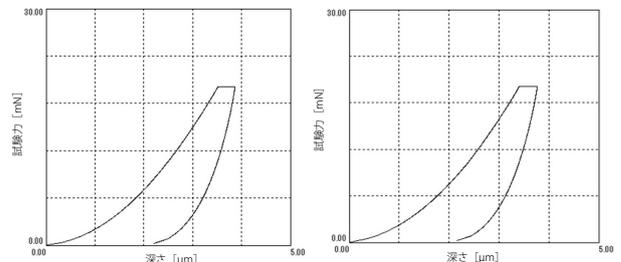


図8 試験力-深さ線図 (左: 高度再生処理有 右: 高度再生処理無)

表9 押し込み硬さH_{IT}の測定結果 (N=10)

試験片	H _{IT}		
	平均値 (MPa)	標準偏差	変動係数 (%)
高度再生処理有	70.3	2.1	3.0
高度再生処理無	74.0	1.9	2.6

■ 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。冷却時の結晶化過程に差異が見受けられたことから、結晶化開始温度に着目して比較しました。図9に装置外観を示します。また、表10に測定条件、図10に加熱後、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11に結晶化開始温度の測定結果を示します。高度再生処理有は処理無に比べて結晶化開始温度が低くなりました。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が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差は見られませんでした。



図9 DSC-60Plus

表10 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

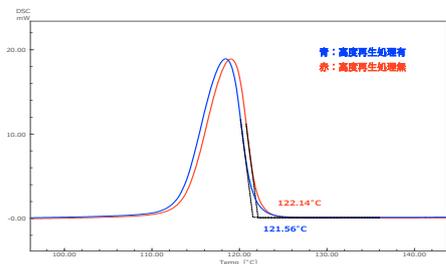


図10 結晶化におけるDSC曲線 (冷却過程)

表11 結晶化開始温度測定結果 (N=5)

試験片	結晶化開始温度 (°C)	
	平均値	標準偏差
高度再生処理有	121.64	0.067
高度再生処理無	122.06	0.117

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構造の割合と配向性に注目しました。

■ FTIRによる構造比率の評価

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た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13に装置外観を示します。測定条件は表12に示します。

高度再生処理有無の両試料の各1点のスペクトルを図11に示します。998 cm⁻¹にHelix構造、971 cm⁻¹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12)。比較のため、両ケミカルイメージの縦軸を0.78~0.84 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比率の内の平均値が高くなっていることが確認されました。

表12 測定条件

装置	: IRXross™、AIRsight™ (赤外モード)
分解	: 8 cm ⁻¹
積算回数	: 10回
アポダイズ関数	: SqTriangle
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	: 330 μm × 270 μm
検出器	: T2SL

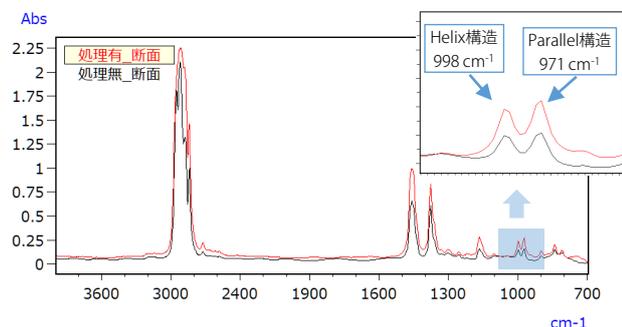


図11 高度再生処理有無の両試料の赤外スペクトル

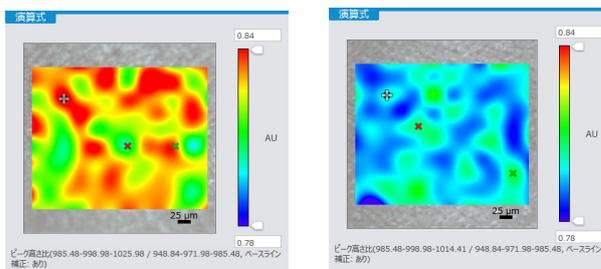


図12 試料切片のケミカルイメージ (左: 高度再生処理有 右: 高度再生処理無)



図13 IRXross™とAIRsight™

■ SPMによる配向性の評価

高度再生処理の有無による配向性の違いについて評価しました。SPMは測定モードの選択により多様な物理量分布を測定することが可能で、マイクロ領域を評価することができます。ここではサンプルの均一さを評価する上で有効な吸着力分布を用いました。

ISO 527-2 1A試験片の平行部をクライオマイクロームにより断面出しし、その断面をSPM測定しました。図14に装置外観、表13に測定条件を示します。図15、16に高度再生処理有無それぞれの表面形状像・吸着力像を示します。

マイクロ領域である1 μm視野の吸着力像で高度再生処理無は縞構造が見受けられ、配向性があると考えられます。これは成形工程中のせん断の影響が考えられます。一方で高度再生処理有は視野に対して均一な分布であることが見受けられます。このことから、高度再生処理によりせん断の影響が緩和されていると考えられます。



図14 SPM-Nanoa™

表13 測定条件

装置	: 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa
スキャナ	: 中域スキャナ (XY: 30 μm、Z: 5 μm)
観察モード	: ナノ3Dマッピング™Fast
観察視野	: 1 μm × 1 μm
画素数	: 256 × 256

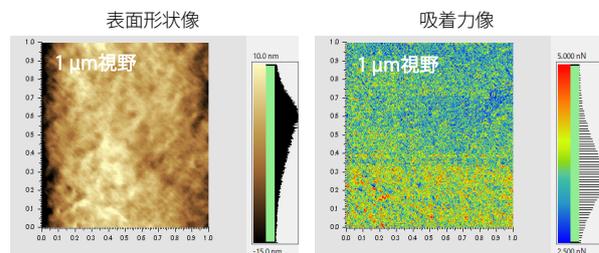


図15 高度再生処理有の表面形状像・吸着力像

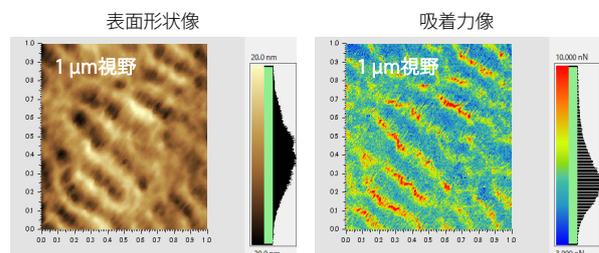


図16 高度再生処理無の表面形状像・吸着力像

■ 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
 プラスチックの衝撃特性や破断伸びの特性向上に強い影響を与えると予想されるタイ分子を含む中間層の存在について考えます。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なかったことから、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。高分子の集合状態については図17を参照ください。

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。また、SPMによるミクロン領域の配向性評価にて、高度再生処理により分布が均一化されていることから、せん断の影響が緩和されていることが見受けられました。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。

以上のような多角的な評価によって、高度再生処理により熔融時のポリマーの緩和が進行し、絡み合いが増加、それに伴いタイ分子を含む中間層も増加し、結果として衝撃特性と破断伸びが向上したと考えられます。

■ まとめ

高度再生処理により衝撃特性および破断伸びが向上することが分かりました。
 上述した多角的な評価は、微細な物理構造の変化を評価するのに有効な手段であることが分かりました（特許出願中）。

■ 参考：高分子熔融時の絡み合いと冷却後の結晶のイメージ¹⁾

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。

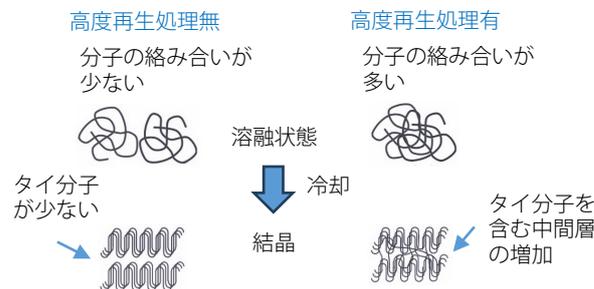


図17 高分子の集合状態のイメージ

<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

DUH、AGX、HITS、TRAPEZIUM、IRXross、AIRSight、SPM-Nanoaおよびナノ3DマッピングTM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。

▶ 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



▶ 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