

高分子材料の熱分析例

1. はじめに

プラスチックやゴム、合成繊維は一般的に高分子材料に分類されます。高分子材料は航空機や宇宙船、自動車、家電製品、OA機器、医療品、レジャー用品、生活日用品などあらゆるところで使われています。21世紀を迎えようとしている現代社会においてなくてはならない材料です。高分子材料グループでは、高分子材料を用いた製品のトラブルなどの課題を解決するために熱分析装置赤外分光分析ガスクロマトグラフ、質量分析計や材料試験機などを用いて対応しています。その中でも熱分析システムは最も稼働率の高い装置の一つです。

熱分析装置は高分子材料の熱酸化温度や熱分解温度、融解温度、ガラス転移温度、熱膨張係数、応力緩和などを測定するのに適した装置です。したがって、熱分析装置を使って製品開発時における素材の選択、品質管理、クレーム対策などに非常に有用な情報を得ることができます。

今回は熱分析の概要、利用法および分析事例を紹介いたします。当所に設置されている熱分析装置は示差走査熱量計(DSC)、示差熱重量同時測定装置(TG/DFA)、熱応力歪み測定装置(TMA)で構成されたシステムです(セイコーインスツルメンツ社製)。

2. 熱分析の概要

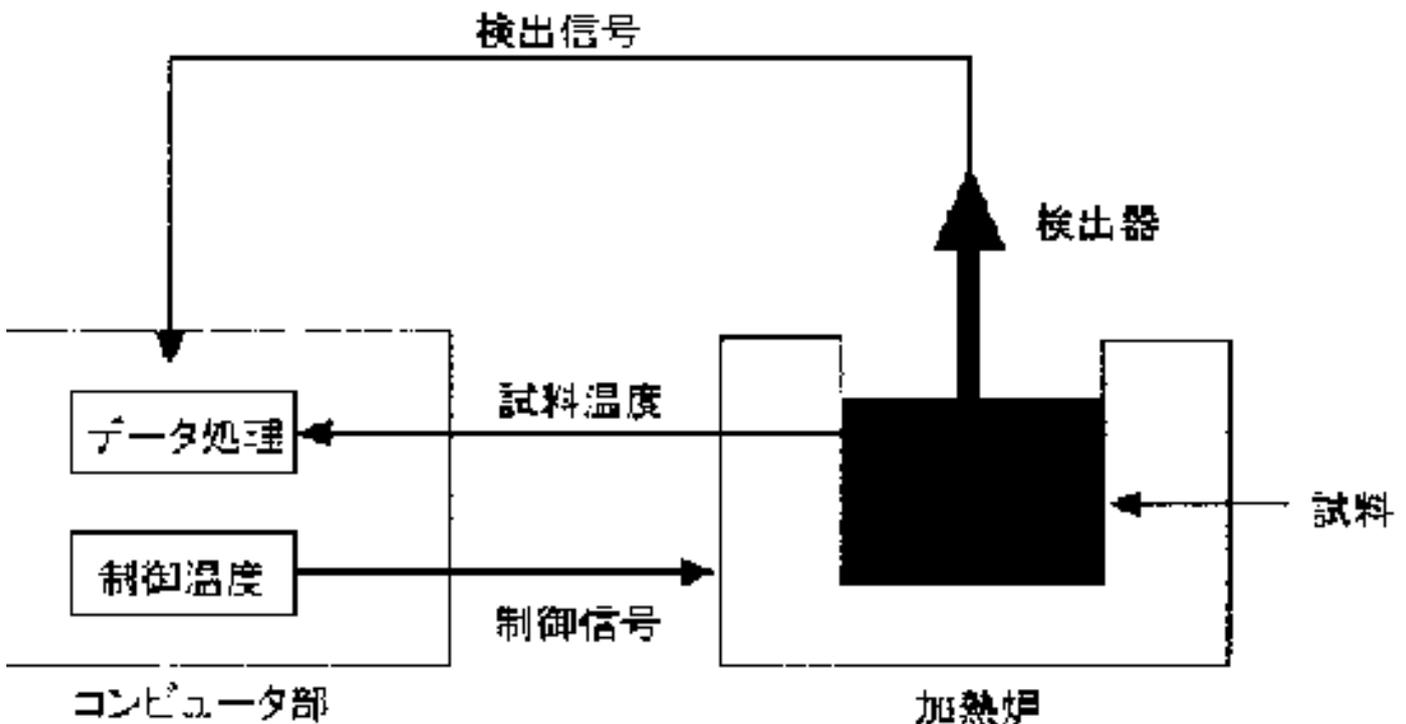


図1 熱分析原理図

国際熱測定連合では熱分析を「物質の温度を、調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質(あるいはその反応生成物)のある物理的性質を温度(または時間)の関数として測定する一連の技法の総称」と定義しています。すなわち熱分析とは図1のように加熱炉に試料を入れ、温度を変化させたときの試料の物性の変化を調べる手法です。このとき、使用する検出機の違いにより、検出される物理量が異なるため、熱分析はいくつかの技法に分類されます。代表的な熱分析技法を表1に示します。以下に当所に設置されている熱分析装置とそれぞれの装置を用いた分析事例を紹介いたします。

表1 熱分析の技法

名称	測定対象	測定単位
----	------	------

DTA	示差熱分析	温度差	°C, μV
DSC	示差走査熱量測定	熱流	W=J/sec
TG	熱重量測定	重量	mg
TMA	熱機械分析	長さ	μm
DMA	動的熱機械測定	弾性率	Pa, dyn/cm ²

DTAとTGはほとんどの場合、同時に測定されます。

(1) 示差熱熱量同時測定装置(Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analyser: TG/DTA)

TG/DTAを使って高分子材料の熱分解、熱酸化、脱水、昇華、蒸発、融解、結晶化、ガラス転移の温度がわかります。また、試料の水分量、灰分量の測定、促進劣化試験などへ応用できます。TG/DTAによるSBR(スチレンブタジエンゴム)の分析例を紹介します。ゴムの特性は、増粘剤や軟化剤等の種類や量によって異なります。TG/DTA測定でゴムの熱分解挙動を調べることにより、ゴムの種類や添加剤の違いによる物性の違いが観察でき、材料設計の一助になります。図2にSBRのTG/DTA曲線を示します。TG曲線は重量変化を示し、500°Cまでに99%の重量減少が認められます。これは試料の99%がポリマー成分と軟化剤であることを示しています。残りの1%は加硫剤や触媒として添加された金属化合物等であると考えられます。DTA曲線は吸発熱量の変化を示し、360°C付近に発熱ピークが見られます。このピークは試料の主鎖の切断によるラジカルの生成、ラジカルの再結合による部分的環状構造の形成という発熱反応に起因するものです。また、410°C~450°C付近に見られる吸熱ピークは試料の分解酸化によるものと考えられます。TGA曲線はTGの微分曲線でTGの変化率を示します。360°C付近から勾配が急になりだしており、この温度付近から分解酸化が始まっていると推定できます。また、このゴムの熱分解開始温度は約210°Cでカーボン等の充填剤は含まないと結論できます。

なお、本装置の測定温度範囲は常温~1300°Cで、窒素中と空気中での測圧が可能です。

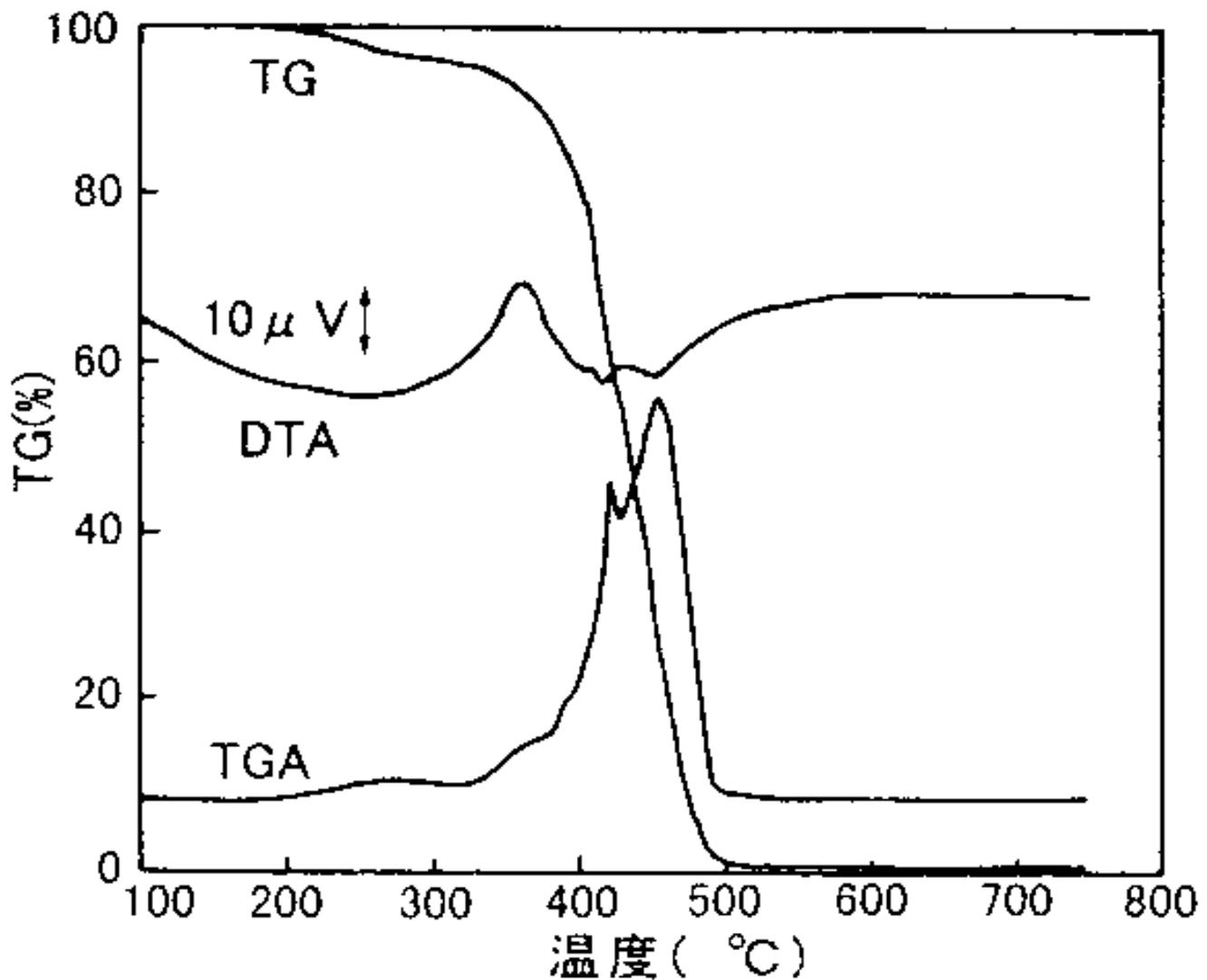


図2 SBRのTGA測定

試料量：15mg

昇温速度：10°C/min

雰囲気：窒素ガス 250ml/min

(2) 示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimetry: DSC)

DSCを使って、融解温度・融解熱、結晶化温度、結晶化熱、ガラス転移温度、硬化温度などの測定ができます。その他、医薬や食品の分析にも応用されています。

高分子材料の熱履歴をDSCで評価した分析例を示します。高分子材料の熱履歴を調べることは、高分子材料の内部構造と加工条件の関係を把握する上で非常に重要です。また、品質管理においても注意すべき要因の一つです。ここではPETの熱処理(一定温度で一定時間保持すること)の違いによる融解温度の変化を示します。図3は熱処理したPETについて測定した結果です。DSC曲線は吸発熱量の変化を示します(DTAより高感度)。急冷したPET(図3の試料a)を除き、融解温度(ピーク)より低い温度でしかも、それぞれのPETの熱処理温度より少し(5~10°C)高温側に小さな吸熱ピークが現れています。また、試料dのように多重熱処理の場合は熱処理の数だけピークが現れます。この吸熱ピークは、現場での事故原因解析に役立つことがよくあります。すなわち、製造条件保管状態など試料が辿ってきた履歴がわからなくとも、どのような熱履歴を経たものであるかを容易に推定でき、そのことがクラックやクレイズ(高分子材料特有の亀裂状欠陥)の発生した不良品における、犯人捜しの決め手となることがよくあります。

DSCは高温仕様と通常仕様の2台が設置されています。測定温度範囲は高温仕様では常温~130°Cで通常仕様では-150~600°Cです。双方とも窒素中でのみ測定可能です。

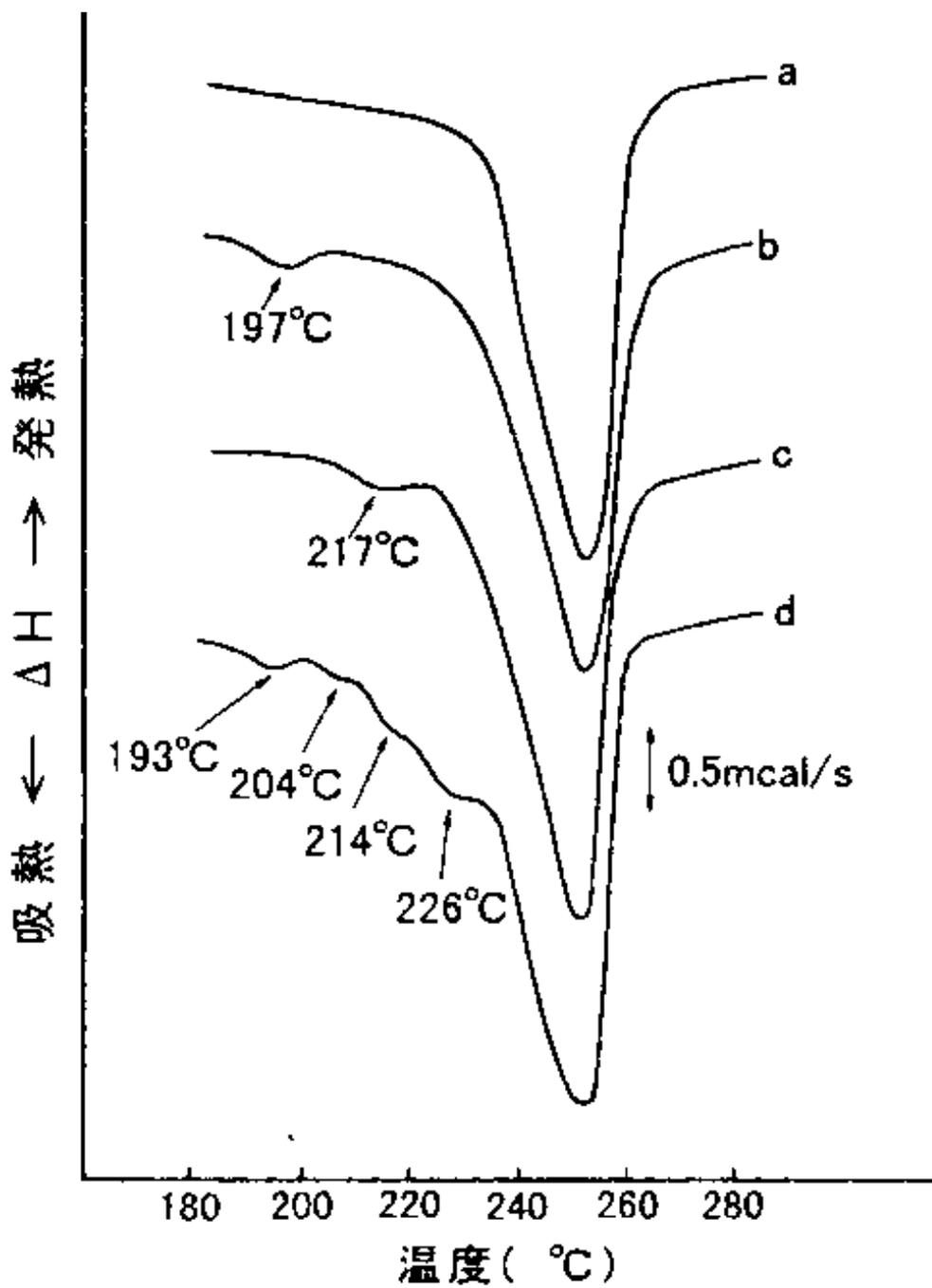


図3 PETの熱処理による融解温度の変化

試料量：18.3mg

昇温速度：20°C/min

285°Cより冷却

a：急冷

b：190°Cで3min熱処理

c：210°Cで5min熱処理

d：185°Cまで10°Cごとに10min熱処理

(3)熱・応力・歪測定装置(Thermo Mechanical Analyzer:TMA)

TMAは試料の熱膨張や収縮による寸法変化を調べる装置です。TMAを使って熱膨張係数・膨張率、ガラス転移、軟化、膨潤、応力・歪、応力緩和などを測定することができます。

ポリエチレンフィルムの熱変形をTMAで評価した分析例を示します。ポリエチレンフィルムは包装材として広く使用されています。通常ポリエチレンフィルムには物性を向上させるために種々な物質が添加されています。そのひとつにフィルムの強度を向上させるために添加する補強剤があります。ここでは補強剤の配合比率の異なるポリエチレンフィルムの熱変形の差をTMAで分析した例を紹介します。

図4は引っ張り測定によるポリエチレンフィルムのTMA曲線です。試料A、B、Cの補強剤の配合率はそれぞれ10%、20%、30%です。図より補強剤の配合比率が大きくなるほどフィルムの伸びが小さくなっていることから、補強剤がフィルムの熱変形を抑制していることがわかります。105℃付近の収縮は、伸びきっていた(延伸されていた)分子鎖が加熱によって収縮したものです。また、110℃付近からの急激な伸びは融解によるものです。

本装置の測定温度範囲は常温～600℃で、窒素中と空気中での測定が可能です。

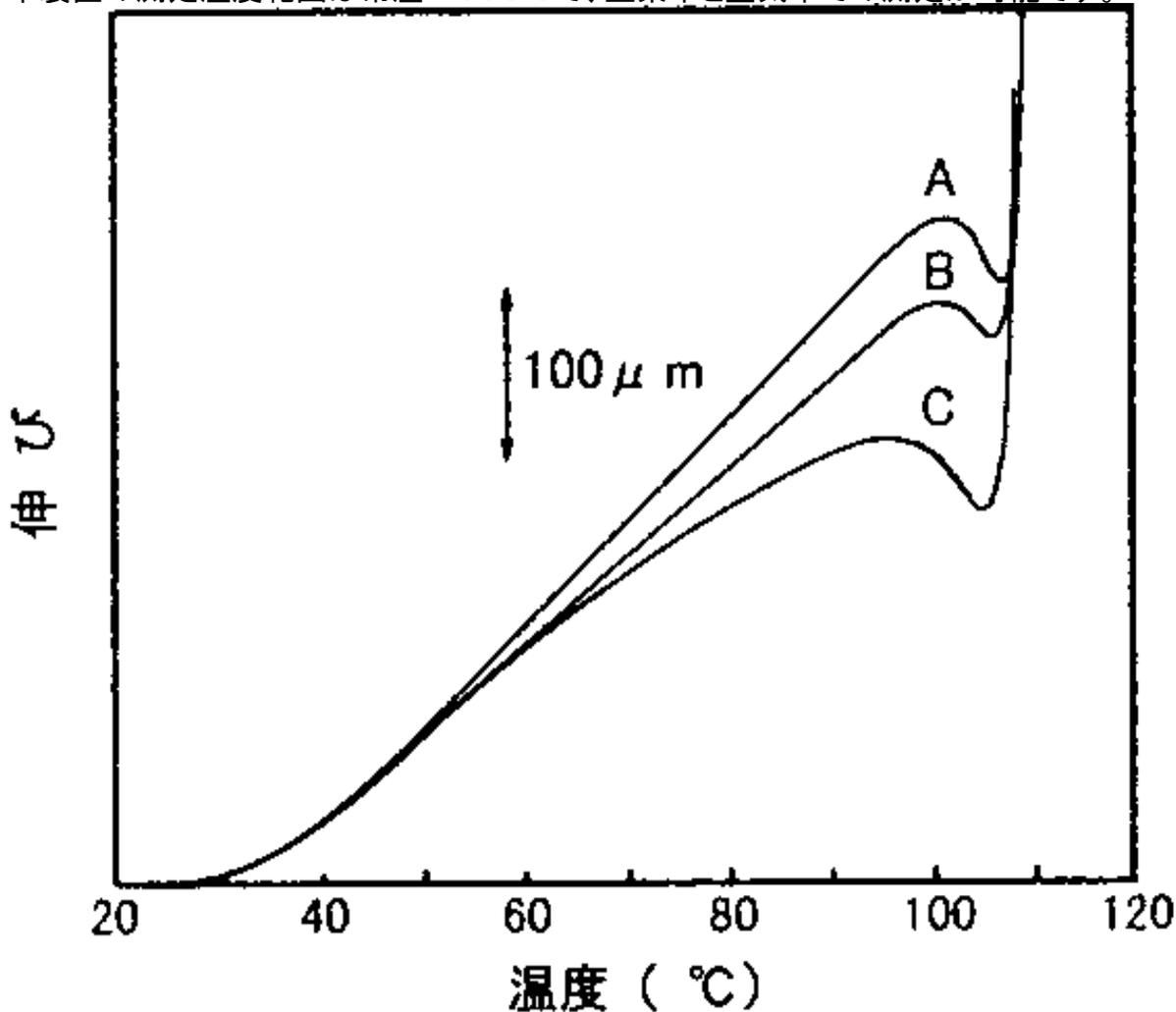


図4 ポリエチレンフィルムのTMA曲線

試料長：5 mm

荷重：2 g

昇温速度：5 °C/min

3. まとめ

熱分析装置(システム)を使って非常に多くの情報を得ることができます。ここに示したのはほんの一例にすぎません。対象となる試料も高分子材料だけでなく、無機物、金属、有機物、医薬、食品とほとんどの物質や材料が含まれます。そして、基礎研究や材料開発から品質管理、工程管理のような生産分野

まで広い範囲で利用されています。また、JIS、ISOの試験規格としても使われています。今後、熱分析装置に対する需要はますます増えると考えられます。また、最近では赤外分光分析装置やガスクロマトグラフ質量分析装置など、他の分析装置と複合した利用も行われています。