

プラスチックの熱分析 による試験の現状調査

Investigation on the Present Situation of the Thermoanalytical Test of Plastics

金 綱 久 明*

1. ま え が き

熱分析は高分子の融点、ガラス転移点、熱分解温度などの熱的特性を知る重要な測定手段として定着し、研究に利用されるばかりでなく、得られた結果が品質管理や商取引などにも使われるようになった。一方、耐熱性のエンジニアリングプラスチックの開発・利用が進出し、この熱的特性試験の重要性が一層増大している。しかし、このような熱的特性の試験法はまだ日本工業規格(JIS)として定められていない。米国では ASTM に熱分析による融点、ガラス転移点の試験法があり、ISOでは融点、熱重量測定試験法が Draft International Standard (DIS)の段階にある。このような背景のもとにプラスチックの熱的特性に関する試験法の JIS 化の機運が高まり、プラスチック標準試験法研究会*¹では、この JIS 原案作成を目的とした熱的特性試験委員会*²を発足させることになった。この発足に先立ち、運営上の参考資料にするため、会員に協力を願い、プラスチックの熱分析による試験の現状などに関するアンケート調査を実施した。調査結果は熱分析に携わる我々にとって興味深いものであり、学会からの依頼も受けたので以下にその概要を紹介する。

2. 調査結果の概要

プラスチックの熱的特性として、融点・融解温度域(T_m)、結晶化温度・結晶化温度域(T_c)、ガラス転移点・ガラス転移温度域(T_g)、融解熱(ΔH_m)、比熱(c_p)、熱伝導率(λ)、熱分解温度・熱分解温度域($T_{dec.}$)及び耐熱性(R.H.)をとり上げ、各試験の実施状況、実施の目的、実施の重要性の程度、使用している試験方法、対象

としている材料の種類、使用している各種の標準物質、実施上の問題点などについてアンケート調査を行った。アンケートに回答いただいた事業所は46か所(企業27社、大学・国公立研究所19か所)である。

熱的特性試験の実施の状況はTable 1, (1)に示したように、 T_m 、 T_g 、 $T_{dec.}$ 及びH.R.が非常によく行われており、これに T_c 、 ΔH_m 、 c_p 、 λ が続いている。

実施の目的は、Table 1, (2)に示したように、各項目とも研究のためが一番多く、技術データ、設計データ作成を目的とするところがこれに続き、次に、項目により順位の違いがあるが、品質管理、商取引、カタログ作成又は品質表示のために行われているほか依頼業務などとして実施されていることがわかる。

熱的特性試験の重要性の程度はTable 1, (3)に示すように各項目とも必要性を強く感じているところが多い。

使用している試験方法はTable 1, (4)に示した。 T_m 、 T_c 、 T_g の測定にはDSCが最も多く使われ他の方法より抜き出ており、これにDTAが続いている。また、 T_m の測定には顕微鏡法やTMAによる方法なども実施されている。この調査では T_g の測定にDTAよりTMAが多く利用されていることが示されている。 ΔH_m 及び c_p の測定は殆どDSCにより行われている。 $T_{dec.}$ の測定はTGが抜き出て使用されており、これにDTAが続き、DSCも使われている。H.R.の測定手段としてTG、TMA、DSC、DTAの順に使われていることがわかる。

測定の対象となる高分子材料は市場に出ているものを殆ど含んでおり30種類に及んでいる。材料の形態は原料ペレットが最も多く、これに原料粉末、成形品、フィルム・シートが続き、さらに、繊維・フィラメント、板材、棒材、管材が続いている。

DTA、DSC、TG用の温度の標準物質にはインジウム(18)、錫(10)、鉛(11)、亜鉛(5)、シュウ酸カルシウム(TG用)(4)のほか種々の物質が使用されている(()内の数字は回答事業所数を示す。以下同様)。比熱の標準物質にはサファイヤ(3)などが用いられている。これらの供給先は装置メーカー(20)、試薬メーカー(4)、NBS(3)、自家製(5)、取扱業者(3)である。

試験実施上の問題点、検討事項などについては種々の意見が寄せられた。①試験検体の寸法・形状、②試料容器への詰め方、③加熱速度、試験検体部の温度制御、④得られたDTA、DSC、TG曲線から転移点などの温度の読み取り方がその主なものであり、⑤測定雰囲気、⑥試料の均一性、⑦試験検体の量、⑧ベースラインの問題などがこれに続いている。これらはDTA、DSC、TGに共通しているが、TG独自の問題として、振動やガスフローさせた場合のベースラインの変動、TG曲線のドリフ

* (財)高分子素材センター新素材事業部熱的特性分科会、分科会長、繊維高分子材料研究所

*¹ 昭和60年10月1日、財団法人高分子素材センターが設立され、本センターの新素材事業部に移行。

*² 新素材事業部、熱的特性分科会として委員会活動も続けることになった。

Table 1. The present situation for utilizing thermal analysis.
The number represents the sum of answers.

		T_m	T_c	T_g	ΔH_m	c_p	λ	$T_{dec.}$	H.R.
(1) Schedule for testing	Often	28	17	24	13	6	9	21	24
	Occasionally	10	8	12	13	12	7	10	5
	At planning stage	2	5	3	4	6	4	2	2
	Interested	2	4	2	6	10	13	3	3
	Not interested	0	2	0	2	2	1	0	0
(2) Purpose of testing	Quality control	11	7	4	2	0	1	3	8
	Marketing	7	1	3	1	2	0	1	5
	For catalogue or quality indication	4	2	4	0	3	5	2	9
	Data for engineering	19	15	20	16	10	15	16	19
	Data for planning	28	25	32	29	25	18	29	26
	Research	4	2	2	2	1	1	3	2
	Others*								
(3) Importance of testing	Necessary for development of new materials	18	19	23	11	13	10	17	19
	Necessary for testing of industrial products	9	5	10	3	5	7	8	8
	Necessary for general purpose	5	3	2	10	11	11	3	1
	Not necessary	0	0	0	0	0	0	0	0
	Others	0	0	0	0	0	2	0	0
(4) Testing method	DTA	16	9	10	2			15	4
	DSC	29	24	28	26	16	2	9	6
	Dilatometry	2	1	2					2
	Polarizing microscope	9	1	2					
	Capillary tube	2	3	2					3
	TMA	6	2	16				1	9
	TG							28	12
	EGA							3	3

* For example requested by other organizations

トなどについて意見が寄せられた。

3. 試験法標準化の必要性

以上の調査結果から、①プラスチックの熱的特性試験はよく行われている、②研究のほか、技術データ、設計データの作成、品質管理、商取引、カタログ作成又は品質表示、公的機関の依頼業務のために使われ、③試験の必要性を強く感じている、④DSC、DTA、TGの利用が多く、TMA もかなり利用されている、⑤試験する材料及びその形態は多岐にわたっている、⑥標準物質を含め実施上の問題点を種々感じていることなどがわかった。アンケート用紙に「社内規格によっているが他機関との

比較ができない」、「社内的にも統一した規格がないため温度の読みとり方一つとっても違いがある」、「UL規格にTG、DSCが導入されるのでそれにあった規格化が必要」などの意見が書かれていた。

委員会では②のそれぞれの目的で試験されたそれぞれの結果を同じ土表の上にのせられるようにする必要があること、ISOやUL規格との関連、熱分析装置もよく普及し利用されていることなどを考え、熱分析による熱的特性試験のJIS化をめざし現在活動を進めている。日本熱測定学会の皆様方の大方の御支援を願う次第であります。