

TMAによる熱可塑性プラスチックの軟化温度試験方法(JIS規格化のための検討)

Test Method for Thermal Softening
Temperature of Thermoplastics by
Thermomechanical Analysis

— Investigation for standardization of
Japanese Industrial Standard —

金子 剛

1. まえがき

近年開発された高性能のプラスチックは、各特性に優れ、より小さく薄い素材に必要な特性値を提供するものが多い。このため、従来の試験規格では、測定可能な範囲を超えたり、形状的に適用が不可能となったりして、特性評価のために早急な対策を要する場合が生じる。

我々は、通商産業省工業技術院委託による有機・複合系新素材の標準化に関する調査研究の一端として、(財)高分子素材センター内に高機能性高分子材料委員会を設け、実態調査を行った。この結果、加熱媒体の使用限度とフィルム材料の評価の面から、熱軟化温度試験方法の改良に対する希望が多いことがわかり、熱的特性試験方法分科会でTMA(Thermomechanical Analysis, 熱機械分析)の利用を検討項目の一つとして調査活動を続けてきた。その結果共同実験のくり返しにより、JIS規格原案を作成することができたので、これらの成果を報告する。

2. 共同実験の経緯

我々の調査から、調査対象の半数近くが高温領域まで測定可能な簡易型熱特性試験装置としてTMAを保有しており、測定モードの切り換えによって微小試験片の熱軟化も測定されていることがわかった。この概況から、まず分科会でTMAの針入モードによる熱軟化測定の共

同実験計画を作成し、プラスチックフィルムおよび板7試料を用いて、7実験者での測定を行った。この共同実験は、純金属を標準物質に用い、その融点で測定結果を補正するというTMAでは初めての試みであったが、実験操作の規定にもかかわらず、試験片の変形点のみを高感度で測定したために、変形の全過程がつかめず、統一した軟化温度点の対比に役立たないデータが多く見られた。しかしながら、TMAが薄いフィルムや非常に高軟化温度の材料にも適用可能なことと、金属融点による装置間の補正がかなり有効なことが立証されたため、共同実験の規定に手を加え、JIS試案を作成した。昭和62年には、工業技術連絡会議化学連合部会高分子分科会において、高分子材料試験技術共同研究として、公設12機関がこの試案をとり入れた共同研究を実施した。この結果の中の分科会活動に関連する部分は、共同研究の幹事である大阪工業技術試験所を經由して、提供をいただいた。また、これと並行して当分科会独自の第2次共同実験も実施した。これらの共同実験の結果は十分に満足すべきものであり、JIS試案の要点を裏付けできた。この試案に共同実験結果に基づく修正を加えJIS原案としたが、これは近々工業標準調査会の審議に付託される予定である。

3. 実験方法

各共同実験での測定は、JIS原案の要点と同じく、次のように行われた。

試験片は装置に適した形状に切断し、 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $50 \pm 5\% \text{RH}$ で24時間以上状態調節する。

温度の校正用金属は、純度99.9%以上のTable1の物質を用いる。

装置は針入モードで使用し、針状圧子の直径は0.5~1.0mm、圧子先端に加わる荷重は50gfとするが、共同実験では一部10gf、100gfの荷重でも測定する。

昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、50~100ml/minの不活性ガス気流中で、各2回の繰り返し測定を行う。

測定は、試験片の厚さに最も近く、それより大きい変

Table 1 Referential metals and their melting points.

Metal	Melting point ($^\circ\text{C}$)
In	156.4
Sn	231.9
Pb	327.4
Zn	419.5

* (財)日本電気用品試験所 研究部：渋谷区代々木5-14-12 〒151

位置が記録できるよう感度を設定し、変位の全過程のTMA曲線を記録する。

TMA曲線からFig.1に示すように圧子の貫入より低温側の直線部分の延長と、貫入速度の最大部分の接線の交点を針入温度とする。曲線が段階状を示す場合は、各対応する針入温度を求める。

針入温度と校正用金属の測定結果から、次式を用いて補正された軟化温度 T_s を得る。

$$T_s = T_i - \Delta T_l - (T_i - T_l) \frac{\Delta T_h - \Delta T_l}{T_h - T_l}$$

ここで、 $T_i (= T_1, T_2, \dots)$ は針入温度、 T_h と T_l は

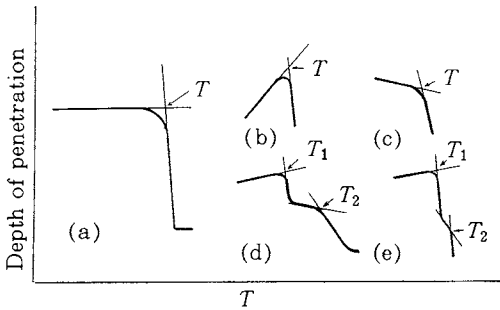


Fig. 1 Determination of softening temperature. (typical TMA curves of plastics)

は針入温度に最も近い高温側と低温側の金属の融点、また T_h と T_l についての測定値を T_h' と T_l' とすると、 $\Delta T_h = T_h' - T_h$ 、 $\Delta T_l = T_l' - T_l$ である。

実験担当者を、公設機関のAグループと分科会員のBグループに分け、その内容をはじめとする測定に関連した事項をTable 2で示した。

4. 共同実験の結果

金属の軟化温度の2回の繰り返し測定との温度差は、4℃1例、3℃4例、2℃8例、1℃12例、差がなかったもの21例があったが、特に金属の種類による傾向は認められなかった。各実験者の2回の測定の平均値とTable 1の融点との差が、10℃を超える実験者もあって、温度校正が必要なことを明らかにできた。

プラスチックフィルムの軟化温度の測定でも、2回の繰り返しの間の差は、いくつかの例外を別にすれば、金属と同様の傾向が得られた。それぞれの2回繰り返し測定の平均値について、金属による補正の効果を見ると、各実験者間での標準偏差が、補正前は6℃程度であったものが、補正後は平均3℃以下に狭まり、変動係数は0.5～3%となった。Fig.2にPOMの補正前後の実験者間の差を1例として示す。

圧子にかかる荷重は、10, 50, 100gfの3水準で試験

Table 2 Number of participating laboratories in the round-robin test, TMA apparatus used for measurement, and plastic and metal samples allocated to the laboratories.

Group		A	B
Number of laboratories		12	5
Maker of TMA apparatus	Rigaku-denki	6	2
	Shimadzu-seisakusho	3	2
	Seiko-denshikogyo	2	
	Mettler	1	
	Shinku-riko		1
Plastics* (thickness of sample)		POM (500 μm) PC (500 μm) PAR (100 μm) PEEK (200 μm)	PET (40 μm) PPS (130 μm)
Metal (thickness of sample)		In (500 μm) Sn (300 μm) Pb (300 μm) Zn (300 μm)	Sn (350 μm) Pb (500 μm)

* POM : Polyoxymethylene
PAR : Polyarylate
PET : Polyethyleneterephthalate

PC : Polycarbonate
PEEK : Polyetheretherketone
PPS : Polyphenylenesulfide

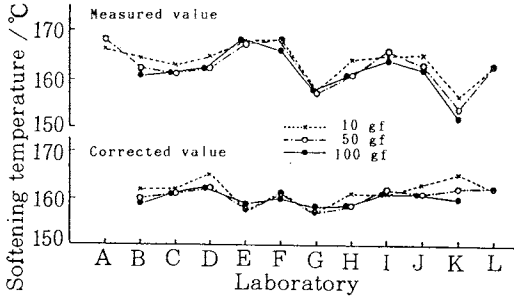


Fig. 2 Measuring result of POM.

を行ったが、一般に荷重が重いほど軟化温度が低くなる傾向にあり、統計的にも有意となった。しかし、50と100 gfの間では軟化温度の差が小さくなり、10gfの場合より標準偏差の値も小さくなることから、50gfの荷重での測定を推奨することにした。

針状圧子については、実験者によって0.5～1.2 mmに直径が異なったが、圧子径と軟化温度の間には相関関係が認められなかった。

5. ま と め

TMAについてのJIS試案に基づく共同試験の結果は、この手法がプラスチックフィルムの軟化温度試験方法として適しており、また、純金属融点による温度補正

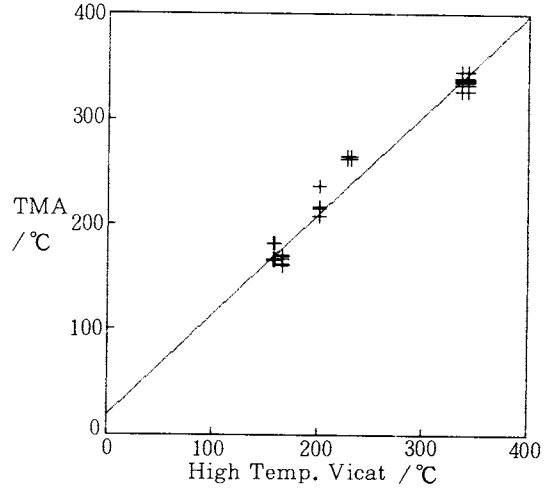


Fig. 3 Correlation of Vicat softening temperature vs penetrating temperature by TMA.

が効果的であることを立証した。また、第1回の共同試験においては、Fig.3に示すように、同一材料のTMAとピカット試験の軟化温度の間に良好な対応関係が得られており、TMAが従来の試験結果の集積を、より広い分野に拡大できるものと期待している。