

〈熱測定応用研究の頁〉

TMA による高分子材料の
線膨張率の測定
(JIS規格化のための共同実験)

Round-robin Test on Thermal Expansion
Coefficient of Plastics by Thermomechanical
Analyser — Investigation for Standardi-
zation of Japanese Industrial Standard —

岡路 正博

1. はじめに

高分子素材センターが設けた高機能性高分子材料委員会(機械的・物理的試験方法分科会)では、通商産業省工業技術院の委託を受けて1987~1989年度の3年間にわたって熱機械分析装置(TMA)による線膨張率の測定方法のJIS原案作成のための調査および検討を進めてきた。この間、原案作成のための基礎データを得ることを目的として、1988年度及び1989年度にそれぞれ9機関、および5機関の参加を得て共同実験を実施した。以下に、参考文献を基にし、主に1989年度に行った共同実験の概要を述べる。

2. 共同実験参加機関と試験装置

1988年度：大阪工業技術試験所、埼玉県工業技術研究所、岐阜県工業技術センター、徳島県工業試験場、(株)島津製作所分析センター、理学電気(株)、北海道立工業試験場、(株)東レリサーチセンター、(財)高分子素材センター

1989年度：大阪工業技術試験所、(株)島津製作所分析センター、理学電気株式会社、(株)東レリサーチセンター、(財)高分子素材センター

試験装置は、いずれも各機関所有のTMAが用いられた。測定チャートからのデータの読み取り・解析はすべて計量研究所の責任において行われた。

工業技術院計量研究所：〒305 つくば市梅園1-1-4
National Research Laboratory of Metrology, 1-1-4,
Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305, JAPAN

3. 実験に用いた試料

1989年度の共同実験に用いた試料を表1に示した。試料形状は、ブロック(B)一直径5×長さ10mmの円柱、及びフィルム(F)一厚み2×長さ20mm×厚さ26 μm である。アルミを除く高分子試料については、成形歪の解放及び脱水処理を行うことを目的としてそれぞれの試料の測定最高温度(Table 1参照)で48時間保

Table 1 試料種類、測定温度範囲(1989年度)
B:ブロック、F:フィルム

試料	B	F	測定温度範囲	備考
ポリエチレン(PE)	○		室温~60℃	高密度
エポキシ(EP)	○		室温~120℃	
ポリイミド(PI)	○	○	室温~200℃	
アルミニウム(Al)	○		室温~240℃	99.99%

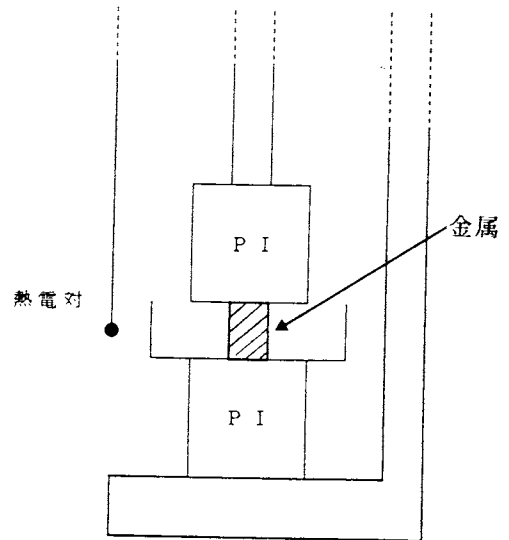


Fig. 1 温度校正用金属による融点測定の配置

持という条件で熱処理を行い、すぐに密封して各測定機関に配布した。各機関では、直前に密封を破り測定を行った。1988年度には、この他にポリメチルメタアクリレートとポリオキシメチレンについても測定を行った。

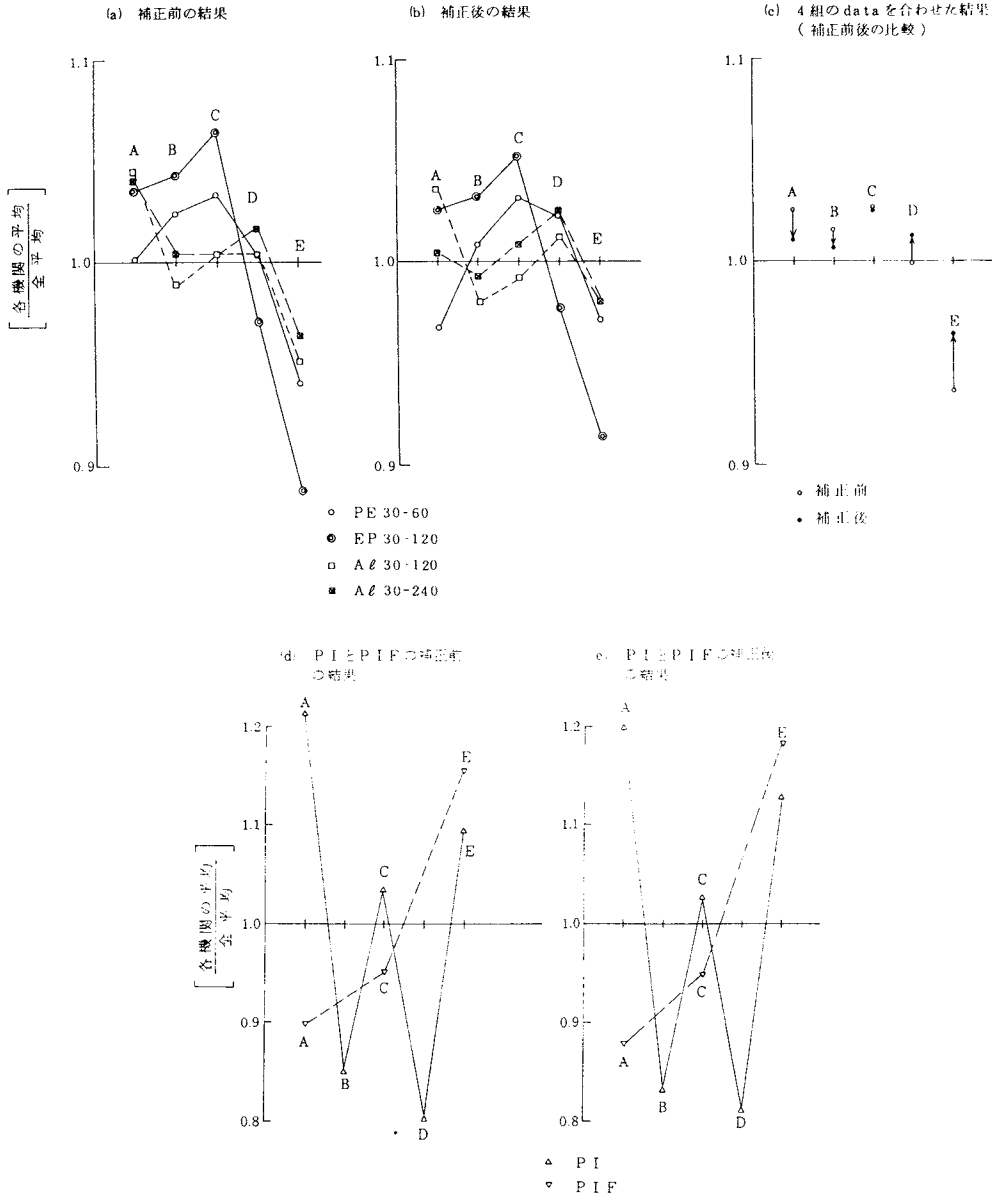


Fig. 2 各機関における測定値を全平均値により規格化した値。

4. 測定条件と校正方法

4.1 測定条件

以下の測定条件で実験を行った。

測定条件

- 加熱速度 : 2.5°C/min および 5°C/min
- 荷重 : 20 g/cm² および 40 g/cm² (圧縮, 定荷重モード)

雰囲気 : 不活性ガス, 50~100ml/min
 TMAレンジ : 200μm フルスケール
 熱電対の位置 : 支持台からの高さは試料長の半分 (すなわち 5 mm), 試料側面から 1 mm 離れた位置に配置。

備考 : フィルム (PI) の場合は, 引っ張りモード, 引っ張り荷重 2 g で測定。

4.2 変位校正

ブランクテスト：石英ガラス(長さ10mm)を試料として用いたブランクテストによるゼロ点の補正を、荷重20 g/cm²及び40 g/cm²、昇温速度2.5°C/min及び5°C/minの条件で行った。

検出器の感度校正：使用装置のマニュアルにしたがってマイクロメータを用いて変位検出器の感度校正を行った。フルスケール200µmを、マイクロメーターのバックラッシュを防ぎながら5回測定し、各データおよび平均値を求めた。

4.3 温度校正

圧縮モード(昇温速度：2.5°C/minおよび5°C/min、実荷重50g、200µmフルスケール)で、配布したウッドメタル(Wood Metal)、インジウム(In)およびすず(Sn)の融点測定により熱電対の温度校正を行った。各融点校正試料は厚さ0.2mm×直径5 mm程度に加工したものを使用した。Fig. 1に測定の配置を示したが、ポリイミド試料を半分に切断し融点測定試料を間に挟み込んで、熱電対の位置を線膨張測定時と同じ位置に保つ様に注意しながら測定を行った。

5. 共同実験の結果

5.1 変位校正について

試料として石英ガラスを用いてブランクテストを行うことにより温度変化によるベースラインの変動の大きさをチェックした。その大きさは室温~240°Cの温度変化に対して、最も大きい場合でも0.8µm程度であった。この変動の線膨張率に対する寄与を計算すると $0.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 程度となり、測定値にそれほど大きな影響は及ぼさないことが分かる。一方、マイクロメータを用いて行った差動トランスの感度校正の結果につい

ては、補正量は0.01~1.6%となった。感度校正の線膨張率への寄与は、最大 $2.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 程度となる。支持棒(石英ガラス)の伸びによる変位の減少分については、測定値に対して石英ガラスの線膨張率($0.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ とした)分を加えることによって補正した。

5.2 温度校正について

各機関の装置における温度校正用金属(ウッドメタル、インジウム、およびすず)の融点の文献値からの偏差の範囲は、ウッドメタル点(72.0°C：計量研究所で値付)で+4~-1.5°C、インジウム点(156.6°C)で+6~-3°C、すず点(231.9°C)で+8~-5°Cとなった。これらの値は、1988年度の共同実験での偏差の範囲(例えば、インジウム点で+17~-2.5°C)と比較すると大幅に小さくなっている。これは、4.3で示したように1989年度では試料と熱電対の相対位置について前年度よりも厳密に指定したことによるものと考えられる。温度校正による線膨張率に対する補正の寄与は、最大で6%弱(1988年度の場合は20%強)であった。

5.3 線膨張率の測定結果

線膨張率の計算の手順は、 T_1 (室温)における長さ L_1 と T_2 (最高温度)における長さ L_2 をチャート上で読み取り、試料長を L_0 (室温での測定値)として、式

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

から、平均線膨張率(補正前の値)を求めた。この値をもとに、4.2、4.3で述べた変位補正および温度補正を施し補正後の値とした。

各試料の測定データの補正前後の平均値と標準偏差を機関毎に計算した。その中から例としてポリエチレ

Table 2 ポリエチレン及びエポキシ試料の線膨張率の測定結果 機関毎の測定データの平均値と標準偏差(σ)

機 関	平均線膨張率(×10 ⁻⁶ K ⁻¹)							
	PE(30~60°C)				EP(30~120°C)			
	補正前		補正後		補正前		補正後	
	平均値	σ	平均値	σ	平均値	σ	平均値	σ
A	144.1	3.8	142.5	3.8	109.4	2.7	109.2	2.3
B	147.5	5.5	148.5	4.0	110.2	2.8	109.9	2.8
C	148.7	7.9	151.9	7.8	112.4	1.9	112.0	1.9
D	144.4	4.0	150.7	2.6	102.6	4.3	104.1	4.7
E	135.4	9.7	143.2	9.4	93.8	4.4	97.4	5.2
平均	144.0		147.4		105.7		106.5	

ンとエポキシの結果を Table 2 に示した。さらに、各試料において、各機関 A～E 毎の平均値を全平均値で規格化した値、すなわち、

$$\frac{\text{機関 } i \text{ の平均値}}{\text{全データの平均値}} \quad (\text{ここで } i = A \sim E)$$

を計算した。それらの結果を Fig. 2 (a)～(e) に示した。Fig. 2 (a)～(c) に見られるように 3 種類の試料の 4 組の結果 (PE, EP, Al₁₂ (30～120℃のデータ), Al₂₄ (30～240℃のデータ)) では補正によって各機関の値が相互に近づく効果が表れている。一方、PI と PIF (ポリイミドフィルム) については Fig. 2 (d), (e) に示したように機関間あるいは機関内のデータにおいさえもばらつきが大きく、他の試料の測定値とは同列に処理できないことが分かった。これは、これらの試料における熱処理条件 (200℃で 2 日間) では加工歪等の影響を取り除くには不十分であり個々の試料の同質性を達成できなかったことが原因と推定される。

さらに、測定データの分散分析による誤差解析を行った。要因としては各試料毎に、機関 L (5 水準)、昇温速度 S (2 水準)、荷重 W (2 水準) をとった。昇温速度 S と荷重 W については温度・変位補正前後共にほとんど有意差は見られなかったが、機関 L については補正前ではすべての試料で 1% 危険率で有意差が見られた。補正によって F 比は減少する傾向が見られたが、やはり L の有意差は解消されなかった。この有意差の原因は、各機関における測定が比較的短期間で行われたため、各装置における誤差要因の長期的な変動

が考慮されず、したがって今回の分析では測定値のばらつきを本来よりも過小に評価したためと予想される。いずれにせよ、すべての機関における測定値は PI 及び PIF を除いては ±2～7% 以内では一致しており、実用的な観点からは十分高精度な測定が実現できたとと言える。

6. ま と め

1989 年度は、4 種類の試料について 5 機関が参加して室温～最高 240℃ の温度範囲で共同実験が行われた。全測定データを解析した結果によれば、設定した昇温速度 (2.5℃/min, 5℃/min) および荷重 (20 g/cm², 40 g/cm²) についてはどの試料においても測定値に大きな有意差はなかったが、測定機関についてはすべての試料について 1% ないし 5% 危険率での有意差が見られた。しかしながら、機関による測定値の差は最大でも線膨張率の大きさの ±7% 以内 (PI および PIF を除く) に納まっており、実用的な見地からは十分高精度な測定が可能であることが確かめられた。これらの結果に基づき、「プラスチックの熱機械分析による線膨張率の試験方法」と称する JIS 原案が作成され、近い将来に制定の運びとなる予定である。

文 献

- 1) 平成元年度有機・複合系新素材の標準化に関する調査研究報告書[高機能性高分子材料編] (通商産業省工業技術院委託), (財)高分子素材センター, 1990, 3; 昭和63年度同報告書, 同, 1989, 3.