

TMAによる汎用非晶質プラスチック材料の熱履歴と熱的挙動の解析

材料科 吉岡正行 伊藤芳典

Analysis of thermal influence and thermal behavior of general-purpose amorphous plastic materials by TMA

Masayuki YOSHIOKA and Yoshinori ITOH

Recently, the demand for various plastic materials is increasing and the importance of evaluation and analysis of physical properties is increasing in the trend of worldwide weight-saving.

Troubles of destruction and breakage of plastic materials are often caused by "influence of thermal attack" that does not involve changes in appearance and hue.

Thermal analysis includes DSC (Differential Scanning Calorimetry), DTA (Differential Thermal Analysis), TGA (Thermal Gravimetric Analysis), TMA (Thermal Mechanical Analysis), etc. DSC is effective method to analyze thermal behavior especially. However, it is difficult to obtain useful and effective knowledge except "crystalline" plastic materials by DSC.

PS, ABS, PMMA, PVC, and PC are plastic materials that have been widely used because of their excellent cost performance, but they are representative "amorphous" plastics materials.

In this research, we investigated the usefulness and effectiveness of TMA as a method to obtain knowledge on "amorphous" plastic materials that have been received influence of thermal attack at the temperatures above the T_g .

As a result, in all of the five types of amorphous plastic materials subjected to the preheating treatment at the temperatures above the T_g , which showed shrinkage or very gentle expansion, in spite of the slope of the coefficient of linear expansion that becomes several times to several tens of times generally.

Keywords : thermal analysis, TMA, amorphous plastic materials

キーワード：熱分析、TMA、非晶質プラスチック材料

1 はじめに

輸送機器、産業用ロボット等をはじめとする各種産業分野における世界的な軽量化の流れを受け、各種プラスチック材料の需要は増加傾向にあり、新たなプラスチック材料の開発も積極的に行われている。それは同時に、プラスチック材料の物性評価・解析、とりわけ機器分析による不良不具合原因の解析の重要性も増すことに繋がると言える。

不良不具合原因は大きく分けて異物・異材の混入によるものと、材料自身の劣化・変質（製造時の残留歪みや熱ダメージ、経時に伴う配合剤の流露や溶剤・油剤の接触もしくは熱・紫外線によるダメージ）に分けられる。

前者については、近年当センターにおいてもフーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）による分析・解析スキルの向上やオリジナルデータベースの充実により、原

因が特定できる場面が増えつつある¹⁾。

後者、特に熱による劣化・変質について、著者らは近年加熱劣化させた各種プラスチック材料の分析・解析結果のデータベース化を行い、褐色化・黒褐色化したプラスチック材料の同定も一部可能となった。しかしそのニーズは、目視でもわかるレベルで外観・色相の変化（褐色・黒褐色化）が生じる程度まで熱ダメージを受けた場合や状態に限られる。

このため、目視ではわからないレベルの熱履歴（成形時に受けた過剰な熱や、出荷後の使用環境下で受けた熱の痕跡）、とりわけガラス転移温度（ T_g ）以上の温度域で加熱を受け、熱ダメージを負ったか否か、劣化・変質が生じたか否かに関する知見を得る分析・解析手法が望まれている。

事実、材料の破壊・破損トラブルにおいて、強度低下をもたらす、成形時の残留応力や加熱による分子

【報告】

鎖の切断（分子量の低下）等は、外観や色相の変化を伴わない程度の熱ダメージによって生じるケースも多い。

一般に、プラスチック材料の熱履歴を知る手段としては、「熱分析」が最も有効とされており、広く用いられている。

熱分析には、Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量分析（DSC）、Differential Thermal Analysis：示差熱分析（DTA）、Thermal Gravimetric Analysis：熱重量分析（TGA）、Thermal Mechanical Analysis：熱膨張係数測定（TMA）等があり、中でもとりわけDSCによる融解・結晶化に伴う吸熱・発熱反応に関する熱的挙動の解析から熱履歴を知ることが有効とされている。しかし問題として、DSCでは融解挙動を呈するプラスチック材料、すなわち融点（ T_m ）を有する「結晶性プラスチック材料」でないと有用・有効な知見が得られにくいというデメリットがある。

PS（ポリスチレン）、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）、PMMA（ポリメタクリル酸メチル；代表的なアクリル樹脂の一種）、PVC（ポリ塩化ビニル）、PC（ポリカーボネート）は、その優れたコストパフォーマンスから幅広く利活用されているプラスチック材料であるが、これらは代表的な「非晶質プラスチック材料」である。

これらはDSCにおいて、 $60^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ あたりの温度域でガラス転移という二次の相転移を示す（分子の主鎖セグメントの結合軸まわりのミクロブラウン運動・回転運動が急激に活発になる）が、結晶性プラスチック材料の融解挙動ほどのドラスティックな分子運動を伴わない（流動しない）ためか、例えば T_g 以上の温度域で熱ダメージを受けたとしても、曲線の変化が小さく知見が得られにくいケースが多い。

そのため事実上、非晶質プラスチック材料の熱履歴、とりわけ T_g 以上の温度域で熱ダメージを負ったか否かについて調べる術は無かったが、著者らのグループにおける近年の取り組みにより、TMAで非晶質プラスチック材料においてもその知見が得られる可能性があることがわかってきた。

TMAとは、「試料に一定の荷重（圧縮or引張）を加えながら、雰囲気温度を変化させることで、熱膨張・熱収縮等の力学的性質（機械物性）や、ガラス転移挙動を評価・解析できる」機器分析手法である。そこにある通り、熱膨張・熱収縮という物性は、FT-IRやDSCでは熱履歴が現れない程度の熱量（温度×時間）を

受けた場合でも、敏感に変化・挙動を示す可能性がある。

そこで本研究では、非晶質プラスチック材料における熱履歴の解析手法としてのTMA測定の有用性・有効性について調べたので報告する。

DSCによる結晶性プラスチック材料の解析例

図1に、代表的な結晶性プラスチック材料の一つであるPP（ポリプロピレン； T_m =約 165°C ）に、低融点タイプのPP（ T_m =約 145°C ）がブレンドされていると思われるPP材のDSC曲線データを示す。

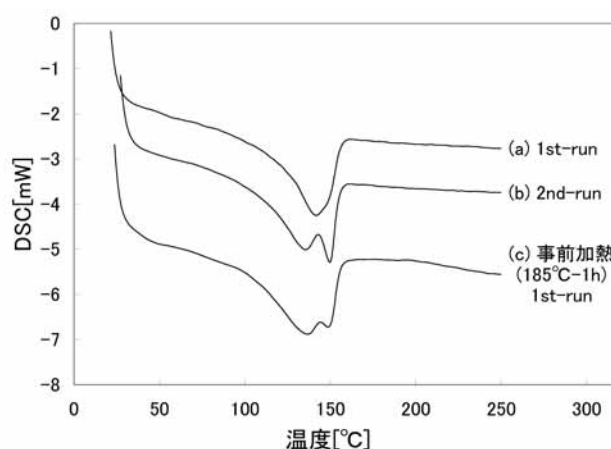


図1 PPブレンド材のDSCデータの例

(a)は熱分析で「First-run(1st-run)」と呼ばれる、そのサンプルについて初めて測定したデータであり、このPP材がDSC測定以前に最後に受けた熱履歴の情報を含むデータである。このFirst-runは極めて重要なデータであると同時に、これだけではこのサンプルの熱的性質に関する情報・知見は不十分ということになる。

(b)は、First-runを実施した結果、DSC装置内で融点以上の温度域にまで加熱された後、室温近くまで除冷された後、そのまま引き続き再測定したデータであり、「Second-run(2nd-run)」と呼ばれ、このPP材の「本来の熱的挙動」もしくは「熱履歴が消失した」データと言える。この測定によって、このPP材は明確に区別できる T_m の異なる2種のPPがブレンドされていることがわかったことになる。また同時にFirst-runで1本の幅広ピークが現れた理由として、通常、プラスチック材料であれば射出成型や押出成型の工程で溶融→急冷という履歴を受けるのが一般的であり、(a)はその急冷の影響によって融点の異なるPPがそれぞれ本来の結晶を形成するのに十分な時間と熱が与えられなかったためと説明できる。

そして(c)は、(a)と同一のPP材を、事前に電気炉で185℃-1h加熱後に徐冷したものをDSC測定したデータである。当然ながらこのサンプルは、DSC測定としてはFirst-runであるにもかかわらず、(b)のSecond-runと似た曲線となっている。

このことは、とある不良不具合品をDSC測定し、そのFirst-runの曲線がSecond-runと変わらない、もしくはOK品のFirst-runの融解挙動とは明らかに異なるということがわかった場合、 T_m 以上の温度に加熱され熱ダメージを受けたことが示唆されるといった有用な手がかりとなり得る。

しかし非晶質プラスチック材料では、たとえ予期せぬ熱ダメージを受けたとしても、DSC測定でFirst-runとSecond-runに顕著・有意な差異が無い、すなわちFirst-runから熱履歴に関する情報・知見が得られないケースが圧倒的に多いのである。

2 方法

本研究ではTMA測定の結果との比較のために、非晶質プラスチック材料のDSC測定についても実施した。

2.1 試料

市販のPS、ABS、PMMA、PVC、PCの板材 (t : 2 mm) から、DSCには3~4 mgになるよう採取したものを試料とし、専用のアルミパンに入れて測定に供した。TMAには5 mm×5 mmに切り出したものを試料とし、変位・ストローク測定用の石英棒との溶着を避けるため、共通のガラス板 (スライドガラスから5 mm×5 mmに切り出したもの) を乗せ、測定に供した。

2.2 装置及び測定条件

<DSC>

- ・熱分析装置DSC50 (株島津製作所)
- ・昇温速度: 10℃/min
- ・雰囲気: 窒素 (50mL/min)

<TMA>

- ・熱分析装置TMA50 (株島津製作所)
- ・測定モード: 圧縮荷重法 (荷重: 5 g)
- ・試料長(高さ): 全て 2 mm
- ・昇温速度: 10℃/min
- ・雰囲気: 窒素 (50mL/min)

今回、First-runデータから熱履歴を知ることが目的であることから、データは全てFirst-runとした。

2.3 事前加熱試験

2.1の5種類の試料について、磁性ルツボでそれぞれの T_g に対して-20℃、-10℃、+10℃、+20℃で

1時間ずつ加熱処理後徐冷したサンプルと未処理サンプルの計5点をTMA測定に供した。

3 結果

3.1 PSのDSC&TMA

図2、3に、種々の温度で加熱したPSのDSC曲線とTMA曲線を示す。

未処理品のTMA曲線は、温度が T_g を超えると、縦軸[μm]の傾きが数倍から数十倍になるという、典型的な非晶質プラスチック材料の挙動を示している。

DSC曲線では、 T_g 近傍やその前後の温度域で顕著・有意な差異は認められない。それに対しTMA曲線では、 T_g 以下の温度域で事前加熱処理したサンプルは未処理サンプル同様、試験温度が T_g を超えると顕著な膨張を示すのに対し、 T_g 以上の温度で事前加熱処理したサンプルは明らかな収縮を示した。

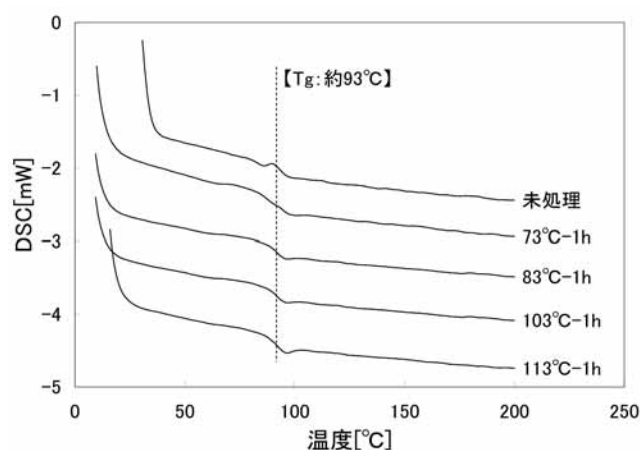


図2 PS材のDSCデータ

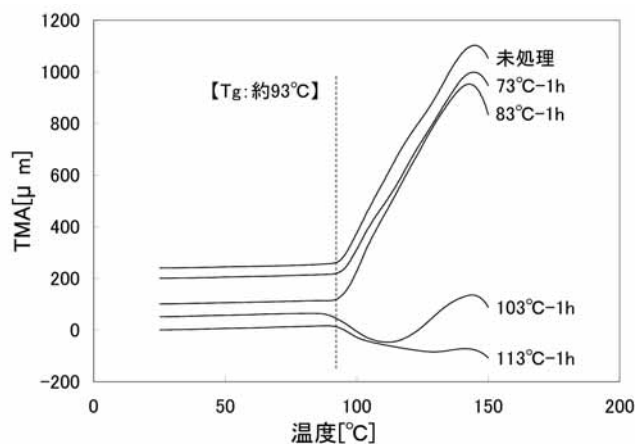


図3 PS材のTMAデータ

3.2 ABSのDSC&TMA

図4、5には、種々の温度で加熱したABSのDSC曲線とTMA曲線を示す。

【報告】

DSC曲線で、91℃-1h加熱サンプルの T_g 近傍での挙動と、121℃-1h加熱サンプルの120～130℃の挙動にわずかな違いはあるが特徴が認められる。しかし残念ながら融解挙動と異なり、ガラス転移挙動・メカニズムに関する情報や知見は極めて少ないため、これらの結果を考察し、材料の評価解析に活用することは現時点では困難である。

それよりも、TMA曲線ではPSと同様に、 T_g 以下の温度で事前加熱処理したサンプルは未処理サンプル同様、試験温度が T_g を超えると顕著な「膨張」を示すのに対し、 T_g 以上の温度域で事前加熱処理したサンプルは明らかな収縮を示した。

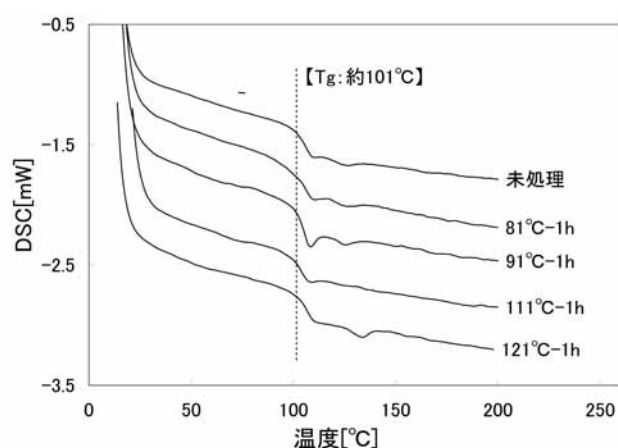


図4 ABS材のDSCデータ

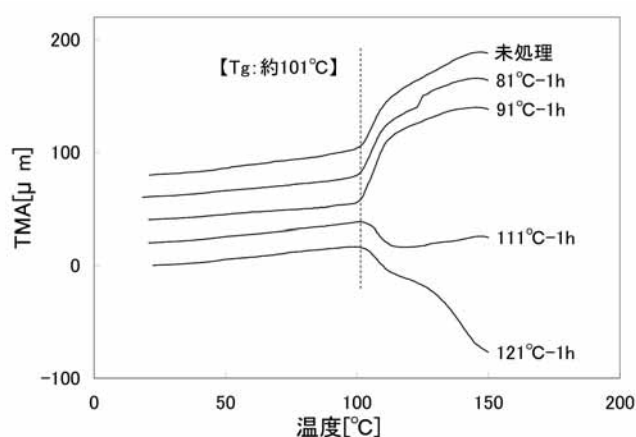


図5 ABS材のTMAデータ

3.3 PMMAのDSC&TMA

図6、7には、種々の温度で加熱したPMMAのDSC曲線とTMA曲線を示す。

DSC曲線では、顕著・有意な差異は認められない。

TMA曲線では T_g 以下の温度で事前加熱処理したサンプルは未処理サンプル同様、試験温度が T_g を超えると急激な膨張が続くが、 T_g 以上の温度域で事前加熱処

理したサンプルはPS、ABSとは異なり、わずかな収縮の後に緩やかな膨張を示すという特異的な挙動を呈した。いずれにしても、事前加熱処理温度が T_g を超えるか否かで有意な差異が現れることが確認できた。

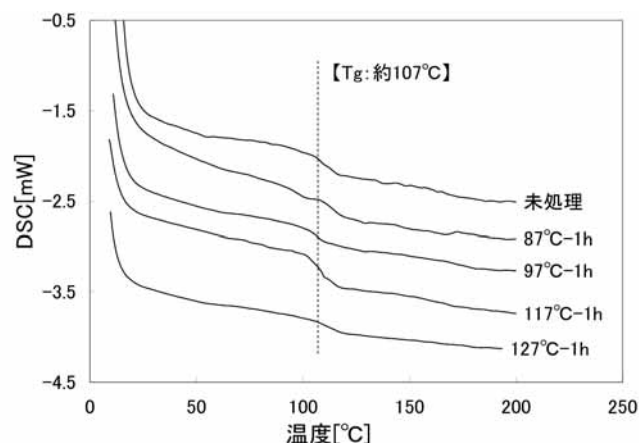


図6 PMMA材のDSCデータ

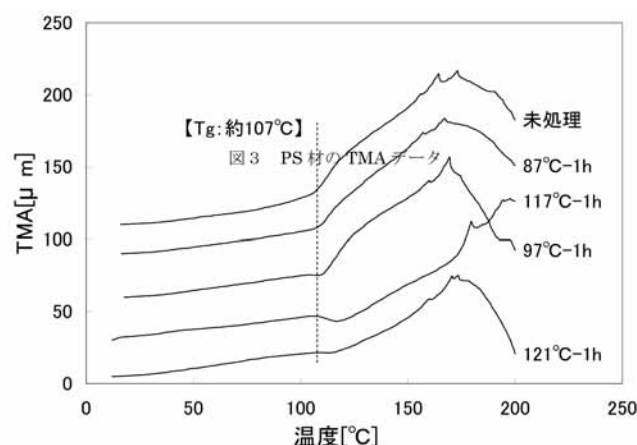


図7 PMMA材のTMAデータ

3.4 PVCのDSC&TMA

図8、9には、種々の温度で加熱したPVCのDSC曲線とTMA曲線を示す。

DSC曲線では、事前加熱処理サンプルのほとんどに、PS、ABS、PMMAでは認められなかった、約50℃での吸熱挙動が認められる。しかしABSと同様にこういった挙動に関する情報はなく、またその吸熱挙動は68℃-1hサンプルでは現れていないという再現性の乏しさからも、この結果を考察し、材料の評価解析に活用することは現時点では困難と考える。

TMA曲線では T_g 以下の温度域で事前加熱処理したサンプルは未処理サンプルと同様の膨張挙動を示すが、PS、ABS、PMMAほど顕著ではなく緩やかである。

それでも、 T_g 以上の温度域で事前加熱処理したサンプルは T_g を超えても一度も急激な膨張を示さず、わず

かではあるが収縮を示したことから、PVCでも事前加熱処理温度が T_g を超えたか否かについて知見が得られることが確認できた。

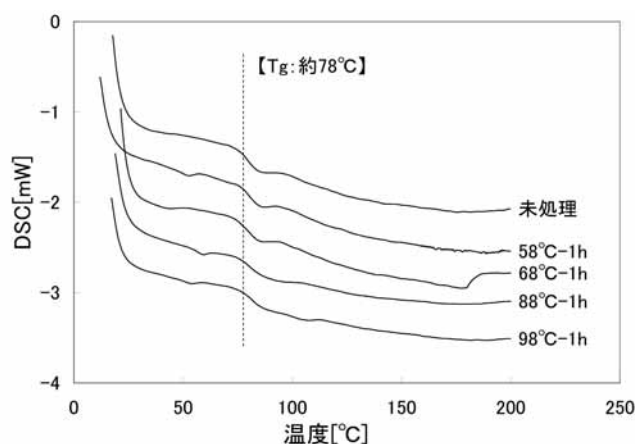


図8 PVC材のDSCデータ

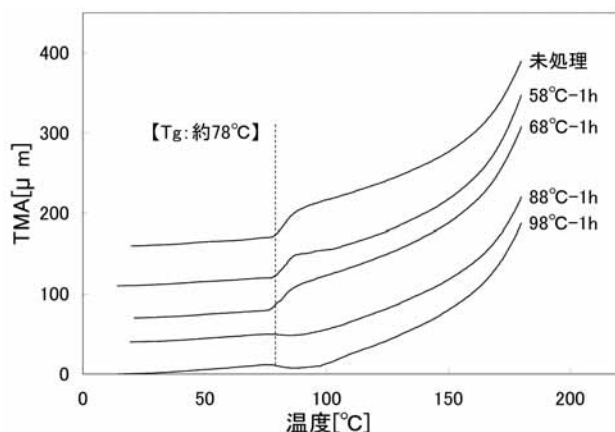


図9 PVC材のTMAデータ

3.5 PCのDSC&TMA

図10、11には、種々の温度で加熱したPCのDSC曲線とTMA曲線を示す。

DSC曲線では、顕著・有意な差異は認められない。

TMA曲線ではPS、ABSの場合と同様に、 T_g 以下の温度域で事前加熱処理したサンプルは未処理サンプル同様、試験温度が T_g を超えると顕著な膨張を示すのに対し、 T_g 以上の温度で事前加熱処理したサンプルは明らかな収縮を示した。

他の4種類のプラスチック材料と異なる点として、 T_g 以下（ -10°C ）の温度で事前加熱処理した $135^{\circ}\text{C}-1\text{h}$ サンプルの T_g を超えた後の膨張が未処理サンプルよりも顕著・有意に緩やかなことである。

さらにその $135^{\circ}\text{C}-1\text{h}$ サンプルそして $125^{\circ}\text{C}-1\text{h}$ サンプルについても、測定開始直後から T_g までの直線部分の傾きが未処理サンプルと区別できる程度の差異がある

ことから、このことも有用な知見となり得る。

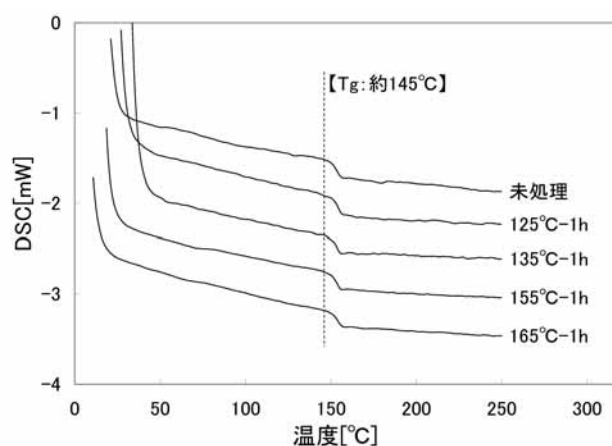


図10 PC材のDSCデータ

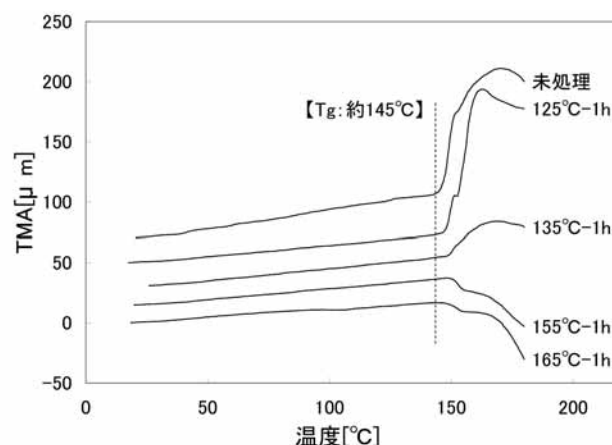


図11 PC材のTMAデータ

4 考察

5種類の非晶質プラスチック材料のTMA曲線における共通の挙動・事象として、事前に T_g 以上の温度で加熱処理&徐冷したサンプルは、TMA測定温度が T_g を超えると顕著な収縮もしくは緩やかな膨張を呈することを確認した。

一般的なプラスチック材料は前述のとおり、成形（射出成形や押出成形）された時の溶融→急冷工程において、程度の差はあれ必ず収縮しているため、TMA測定の T_g 以上では顕著な膨張を示すのに対し、事前に T_g 以上の温度域の加熱（→徐冷）を受けたサンプルは、当然ながら成形時の収縮によって生じていた応力が緩和されたり、緩和を乗り越えて膨張した状態になることも予想される。そのため、その後のTMA測定（First-run）において、 T_g 以上の温度域で顕著な収縮もしくは緩やかな膨張を呈すると考えられる。

その T_g 以上の温度域での挙動の違いは、主鎖や側鎖に「かさ高い」ベンゼン環を有するか否かによるとこ

【報告】

ろが大きいことが予想され、実際に分子鎖中にベンゼン環を有するPS、ABS、PCでは T_g を超えると顕著な収縮を、そして分子鎖中にベンゼン環を有さないPMMA、PVCが（若干の収縮の後の）緩やかな膨張を呈したことから説明できると考えている。

5 まとめ

これまで、目視では影響がわからないレベルの熱履歴に関する知見を得ることは、結晶性プラスチック材料のDSC測定以外は困難であると考えていたが、TMA測定を行うことで、非晶質プラスチック材料についても熱

履歴に関する知見が得られることがわかった。

今後は実際の材料において、TMAでわかる熱履歴と、実際の機械的強度の変化との相関・関連性について調べてみたい。

参考文献

- 1) 吉岡 他：金属材料・樹脂材料における不具合シミュレーションとデータ解析に関する研究[第5報]. 静岡県工業技術研究所研究報告，第5号，180-181(2012).