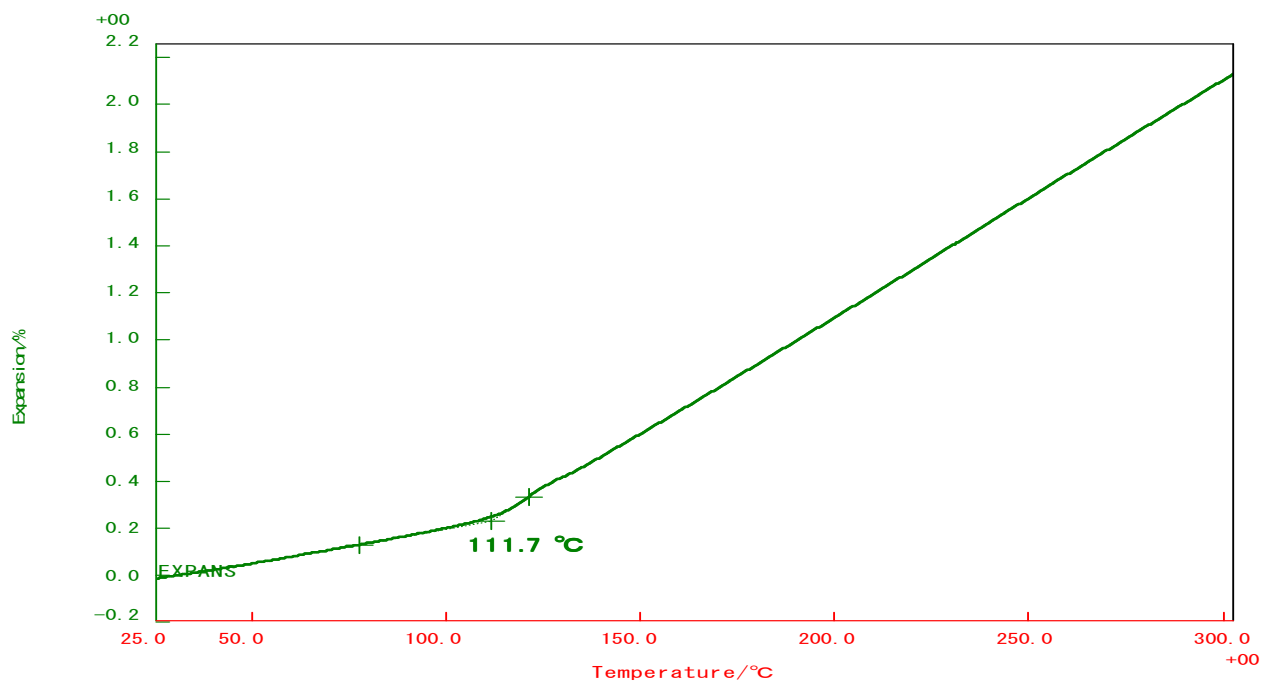


TMA 測定データ集

株式会社 リガク

熱分析事業部

① エポキシ樹脂の膨張測定



エポキシ樹脂の TMA 圧縮荷重法測定結果です。

112°C付近にガラス転移による膨張率の増加が見られます。平均膨張係数を比較すると、ガラス転移後の平均膨張係数は、ガラス転移前に比較して約3倍になっています。

基準温度(°C)	指定温度(°C)	CTE ($\times 10^{-5}$)
50	100	3.03
150	200	9.95

支持管：圧縮荷重法

試料：エポキシ樹脂

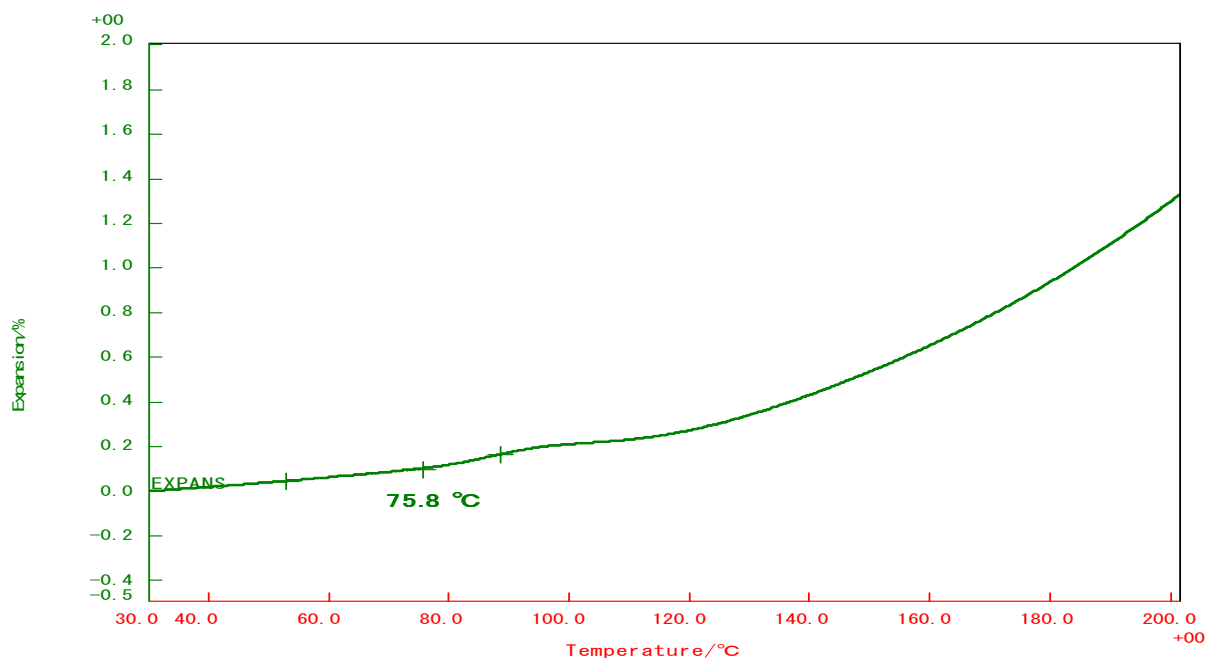
試料長：18.127 mm

荷重：49 mN

昇温速度：5 °C/min

雰囲気：air static

② PET シートの引張荷重法による測定

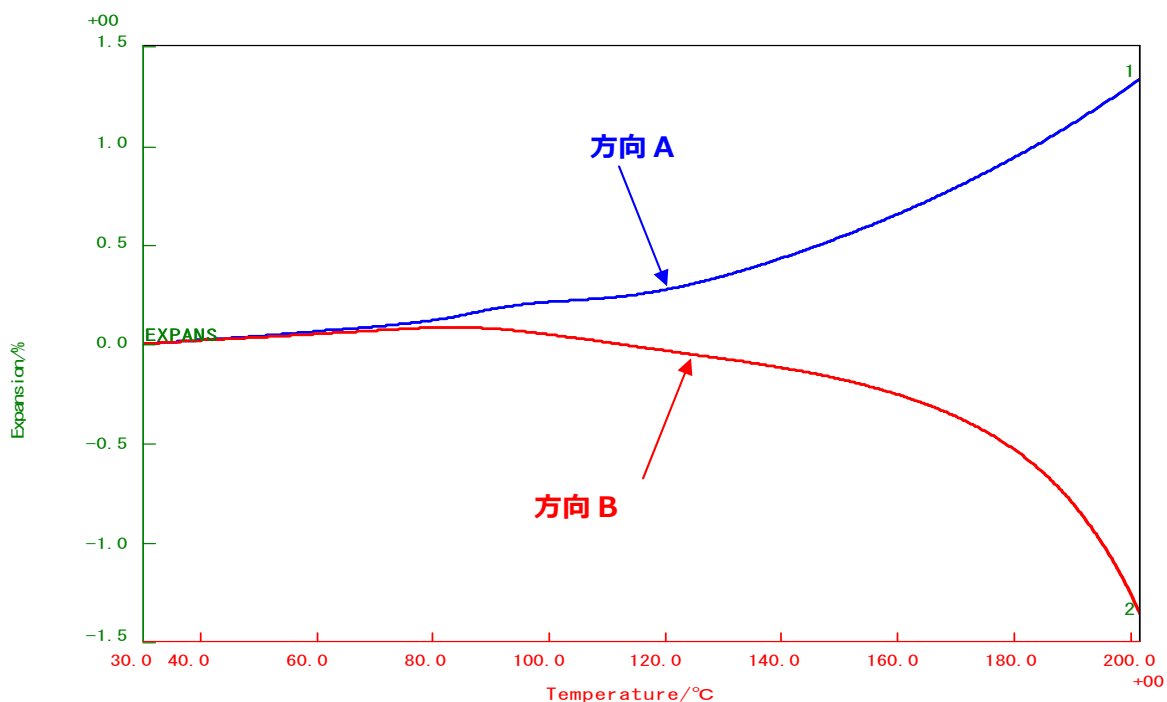


PET フィルムの TMA 引張荷重法測定結果です。

ガラス転移による膨張率の変化が 76°C 付近に見られます。

引張荷重アタッチメントを使用することにより、シートやフィルムなどの長さ方向の膨張を測定することが可能です。

②-2 PET シートの引張荷重法による測定 (方向による違い)

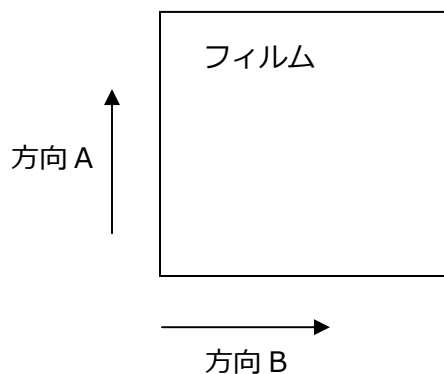


PET フィルムについて、方向を変えて切り出した試料の引張荷重法での測定結果です。

同一のフィルムにおいて縦 (A) と横 (B) 方向での膨張率を比較しました。

方向 A では試料は膨張しているのに対し、方向 B では90℃付近から収縮しています。このことは、フィルム作製時に B 方向に延伸した結果によるものと思われます。

このように延伸されたフィルムでは方向によって膨張率及び挙動に違いが発生する場合があります。



③ PET(ペレット) の挙動

TMA 圧縮荷重法測定結果と DSC 測定結果との比較

③-1 ガラス転移

Fig.1 の TMA 測定結果では、PET のガラス転移による膨張率の増加が 78℃付近に見られます。その後、試料の軟化による収縮挙動が見られます。DSC 測定結果においては 71℃付近にガラス転移によるベースラインのシフトが見られます。

このように、ガラス転移について、TMA では形状変化(体積膨張)として、DSC ではエネルギー(比熱容量)変化として測定することが可能です。

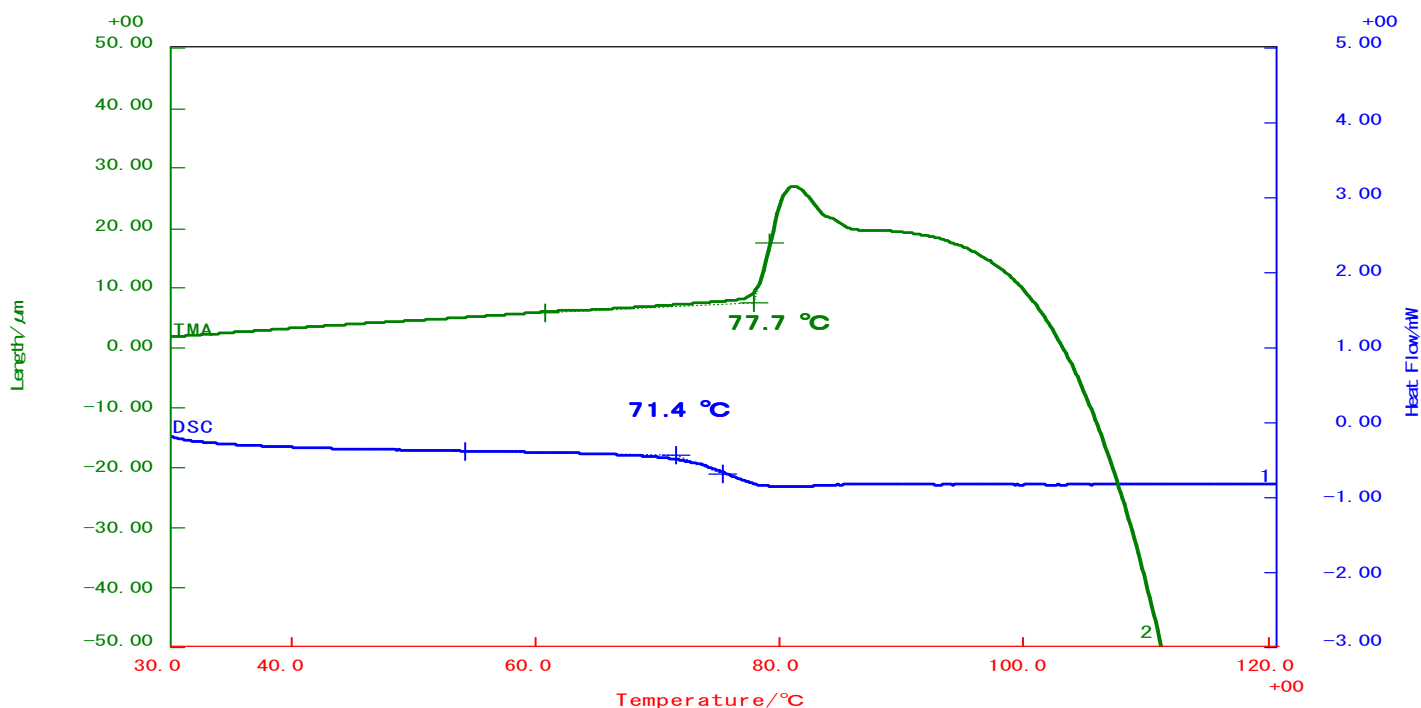


Fig.1

③-2 ガラス転移・結晶化

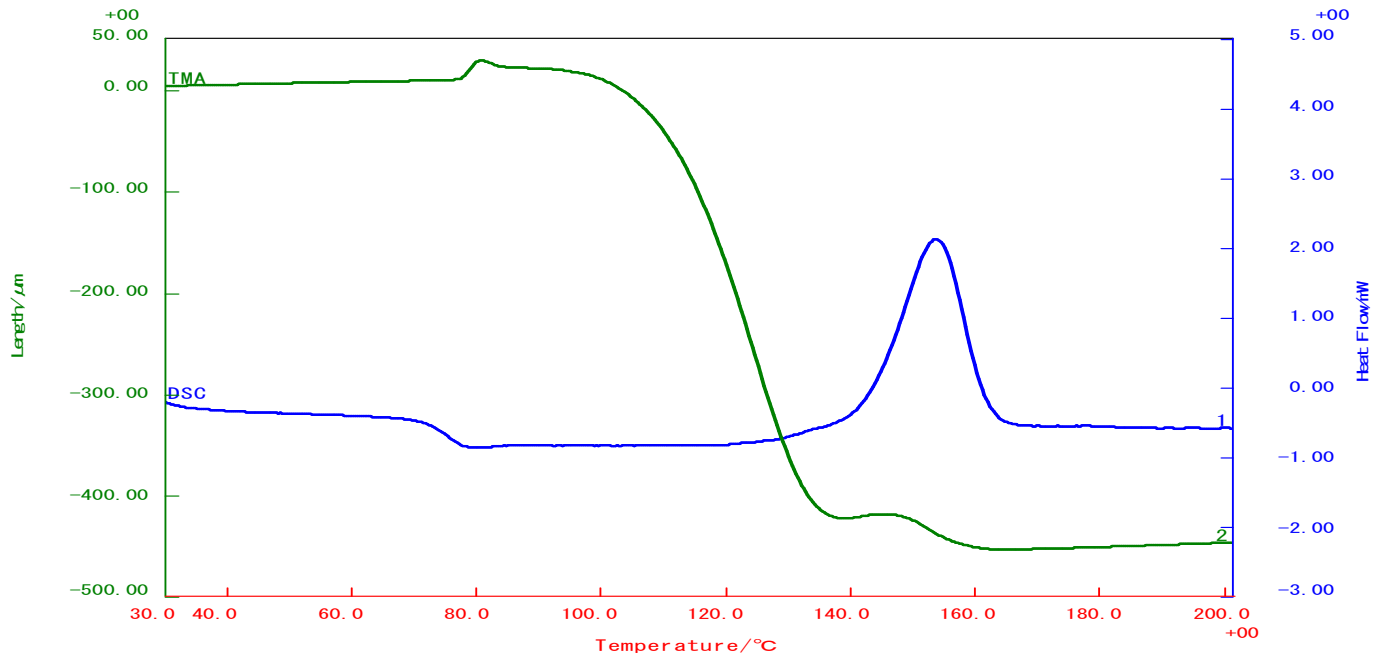
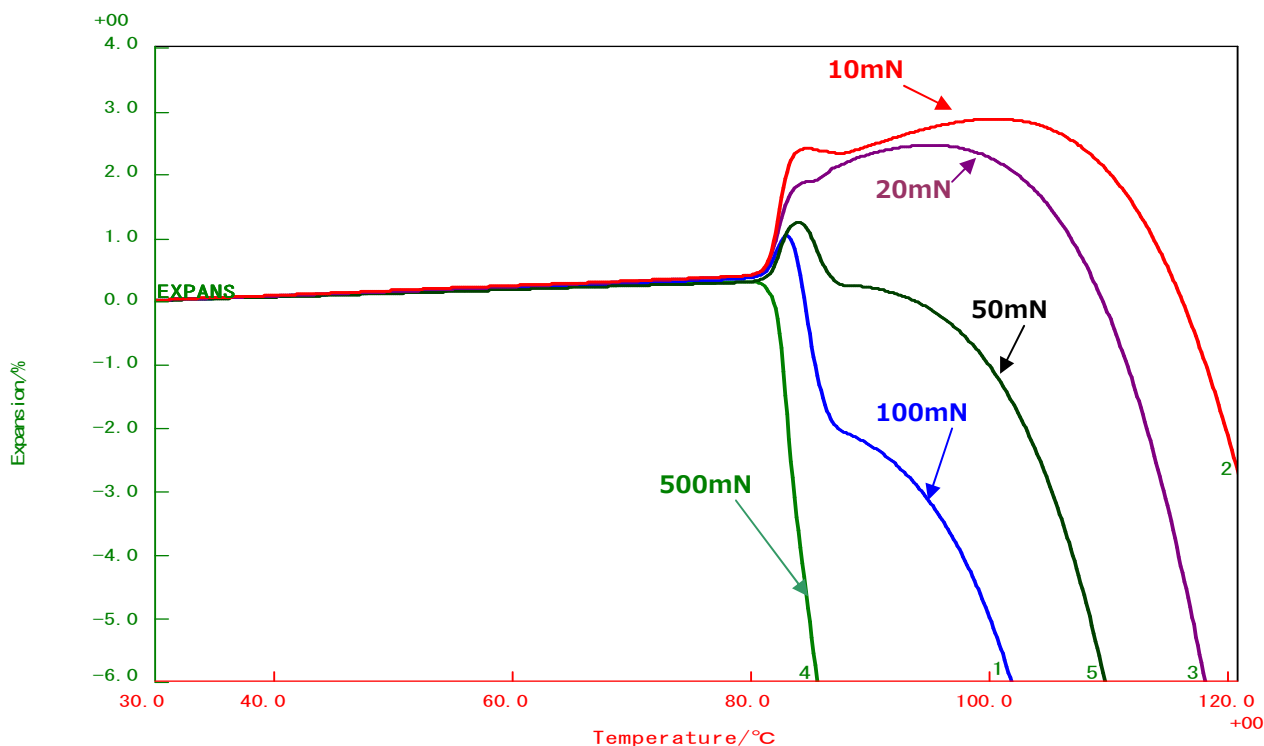


Fig-2

Fig.2 の TMA 測定結果では 80°C 付近からガラス転移に伴う膨張が見られた後、転移後の軟化による収縮が 130°C 付近まで現れています。また、DSC 測定結果では、130°C 付近から結晶化による発熱ピークが見られます。これらのことより 130°C 付近で試料は結晶化により硬くなり、その結果収縮方向への試料の変形が止まることがわかります。

また、TMA 測定結果から、結晶化過程ではわずかに膨張した後、結晶化完了に伴い収縮していることがわかります。

④ 圧縮荷重法による PET (ペレット) のガラス転移測定 —荷重依存性—



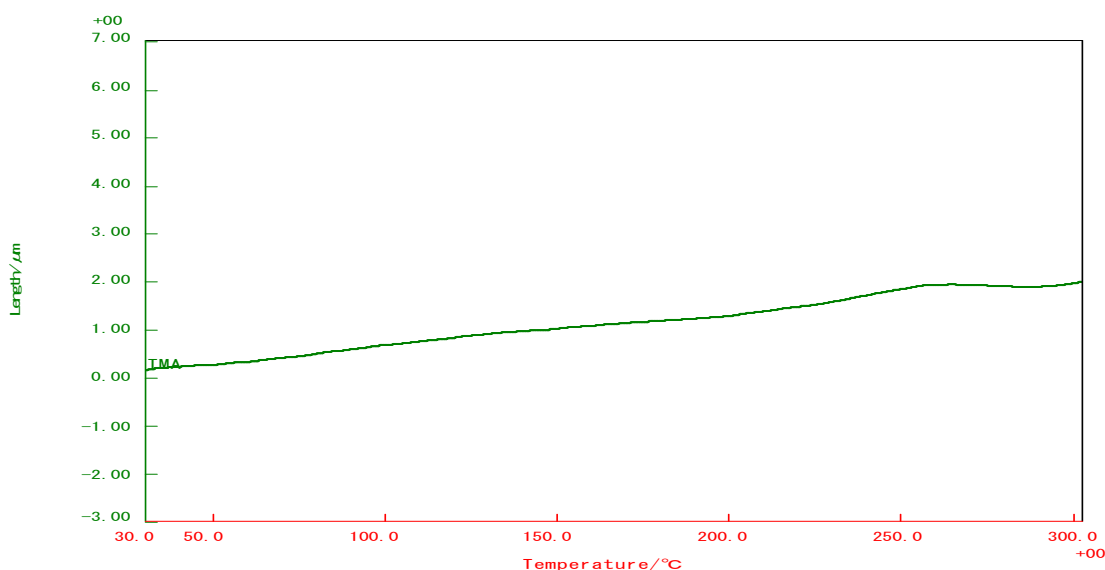
PET (ペレット) について、荷重を変えて測定した結果です。

同一の試料について荷重 10、20、50、100、500mN で測定を行いました。

80℃付近からガラス転移による膨張率の増加と転移後の軟化による収縮方向への挙動が見られますが、挙動には荷重依存性が見られます。

ガラス転移後の試料の形状変化としては、①膨張率の増加 (体積の増大)、②軟化の 2 種類の変化が連続して起こります。ガラス転移後の挙動は試料に加わる荷重 (単位面積当たりの荷重) と試料の軟化とのバランスによって変化します。上の測定結果で見られるように、荷重が小さければ最初に膨張率の増加が見られ、その後軟化による収縮方向への挙動が見られます。また、荷重が非常に大きければ膨張方向への挙動は現われず、すぐに収縮が起こります。このように、軟化などを伴う挙動を測定する場合、測定結果は荷重依存性を示します。

⑤ 銅板の膨張率、平均膨張係数の測定



厚み 400μ m の銅板の厚み方向での TMA 圧縮荷重法測定結果です。

薄い試料や膨張量が非常に小さい試料においても水冷支持管を用いることで、精度の高い膨張測定が可能です。今回の測定から計算した膨張率と Cu の文献値 (TPRC) における膨張率を下表に示します。

基準温度30°C		
温度	膨張率 (%)	
	測定結果	文献値
100	0.133	0.120
200	0.290	0.296
300	0.466	0.479

測定結果において基準温度 30°C の時の膨張率は文献値と比較して 10% 以内の値となっています。

支持管：圧縮荷重法 (水冷支持管)

試料：銅板

試料長：0.4 mm

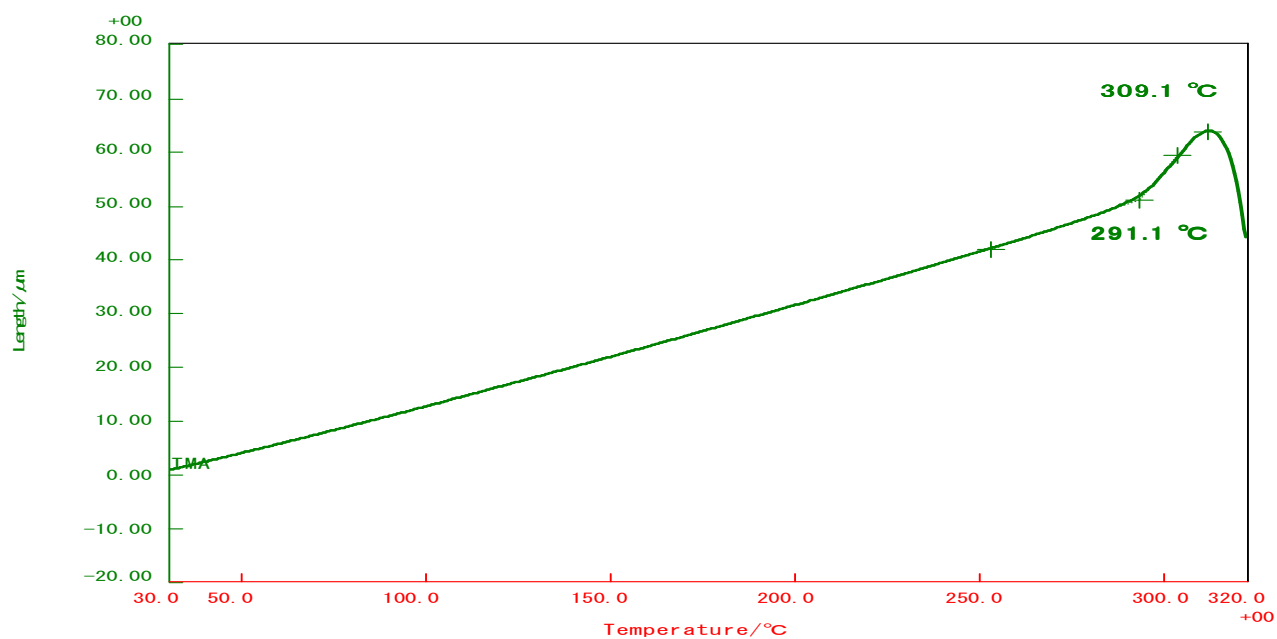
荷重：49 mN

昇温速度：5 °C/min

雰囲気：air static

熱電対：sample 側

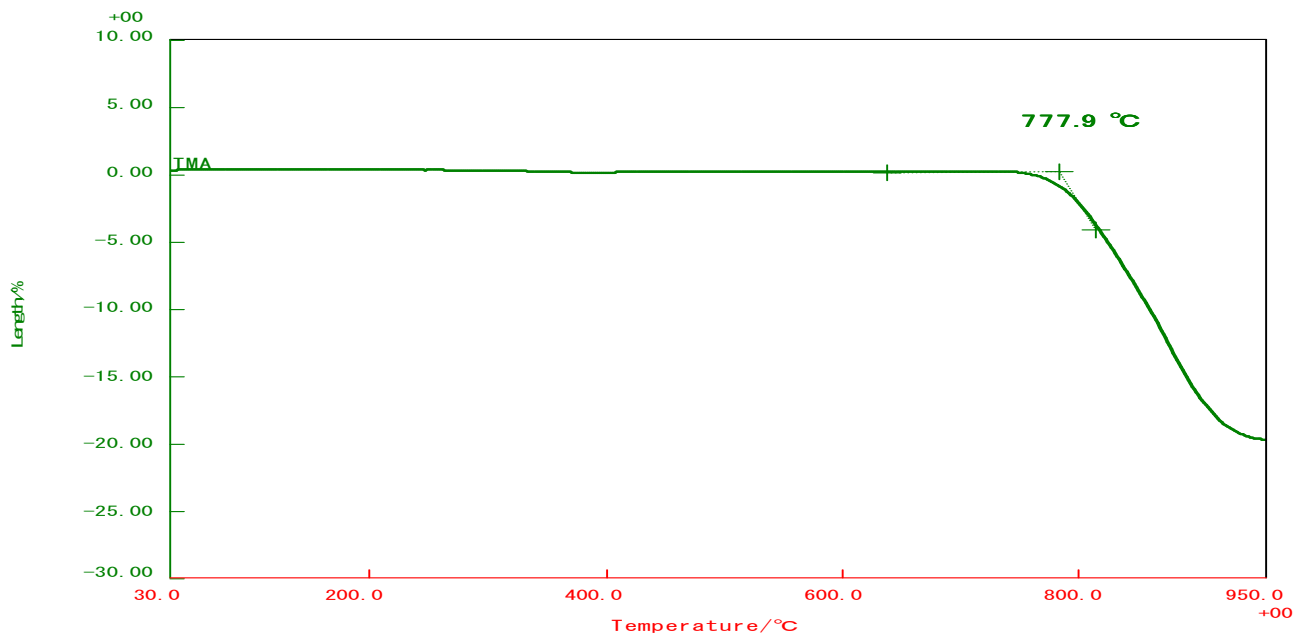
⑥ ガラスのガラス転移・軟化



ガラスの TMA 圧縮荷重法測定結果です。

290 $^{\circ}\text{C}$ 付近にガラス転移による膨張量の増加が見られ、その後、試料は軟化に伴って収縮しています。また、309 $^{\circ}\text{C}$ 付近に屈伏点が見られます。

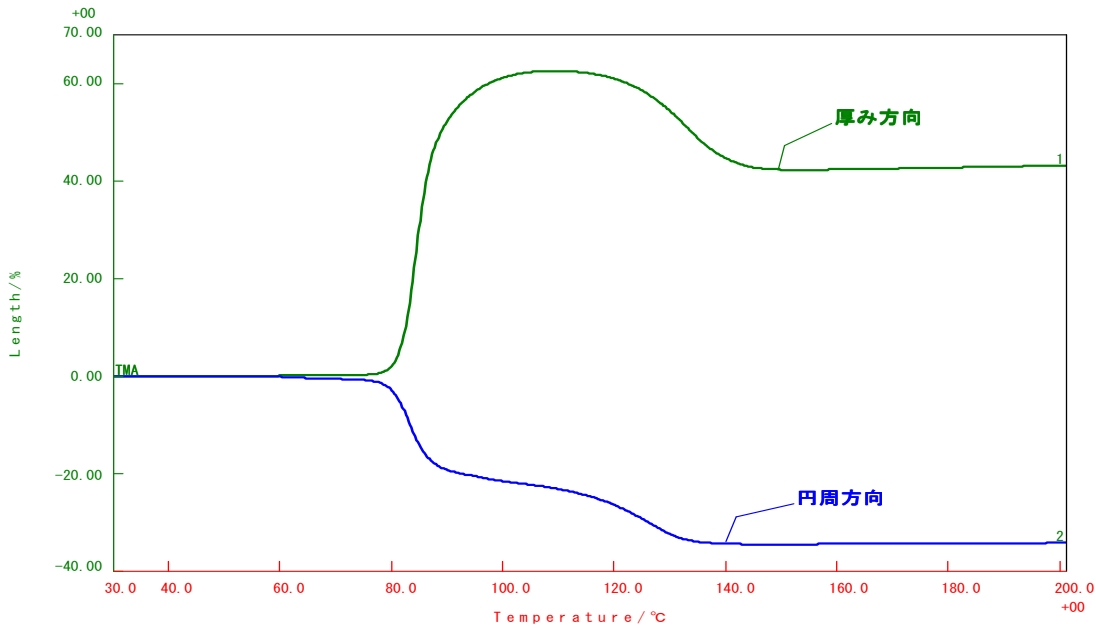
⑦ セラミックの焼結



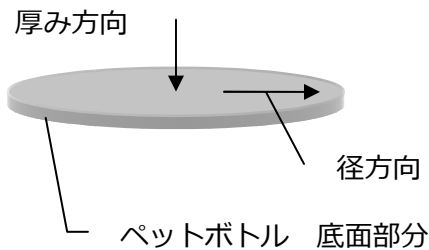
セラミックス（グリーン）のTMA 圧縮荷重法測定結果です。

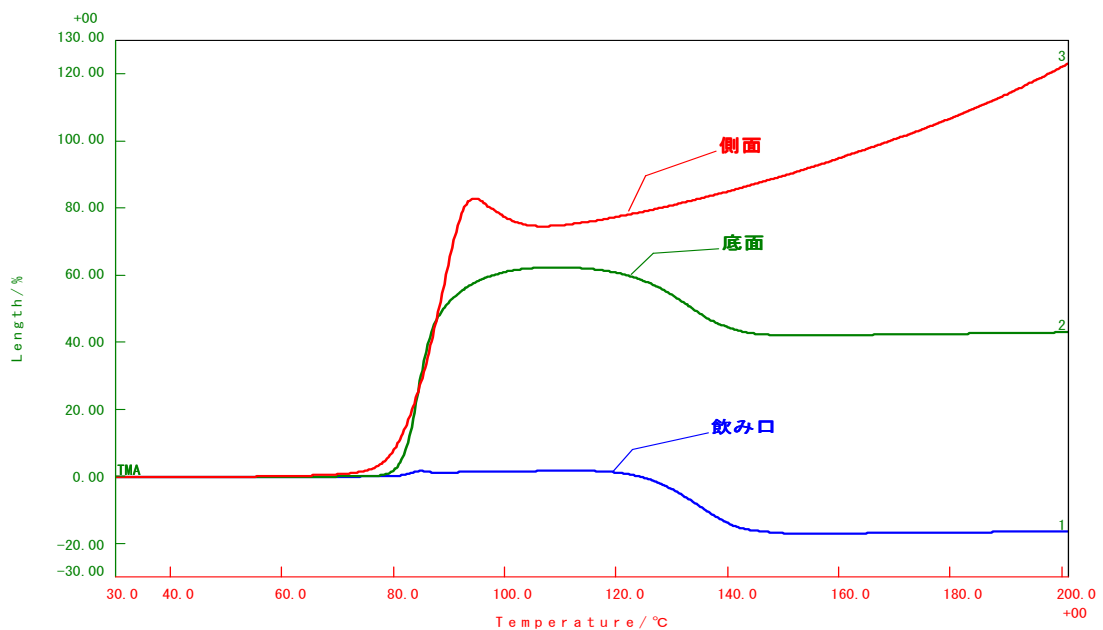
測定結果では778°C付近から焼結による収縮が見られ、950°Cまでに約20%収縮し、焼結が完了していることがわかります。このように、TMAでは焼結開始温度、終了温度および各温度における収縮率を求めることが可能です。

⑧ ペットボトルの TMA 測定結果



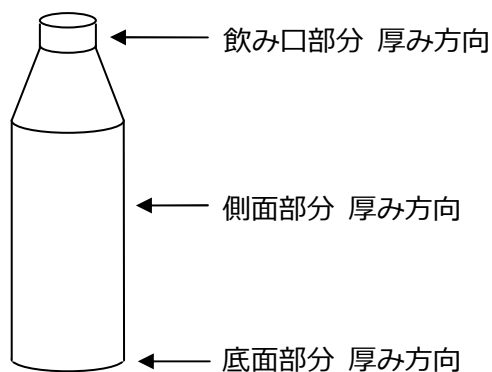
ペットボトル底面部分の厚み方向、円周方向の TMA ペネトレーション法(ピン径:1.0mm φ、荷重: 50mN)測定結果です。80°C付近から厚み方向では膨張方向への変化が見られ、円周方向では収縮方向への変化が見られます。一般的に PET はガラス転移温度の 80°C付近で膨張率の増加が見られますが、円周方向では収縮方向に変化しており、測定した方向によって異なる結果が得られました。これはペットボトルを作製する際の成型履歴によるものです。ペットボトルの底面部分は成型する際に加圧空気によって円周方向に広げられており、粘性が変わるガラス転移温度になると元の形に戻ろうとします。そのため、円周方向は収縮し、厚み方向は膨張します。この成型履歴による試料形状の変化がガラス転移温度の 80°C付近で見られたということになります。その後、120°C付近で両方向とも軟化による収縮方向への変化が見られます。





ペットボトルの飲み口部分、底面部分、側面部分の厚み方向のTMAペネトレーション法(ピン径：1.0mmφ、荷：50mN)測定結果です。飲み口部分では、ガラス転移による膨張率の増加が80℃付近で見られます。その後、120度付近で軟化が見られ、140℃付近ではPETが結晶質になることで軟化が止まります。一方、底面部分と側面部分では80℃付近で膨張方向への大きな変化が見られます。これは、成型履歴による試料形状の変化によるもので底面は円周方向に、側面は垂直方向に延伸されていることがわかります。また、側面部分は120℃から140℃付近で他の部分の挙動と異なり、軟化による収縮方向への変化が見られないことから結晶質のPETであることが示唆されます。

このように、TMA結果では成型履歴の違いによる差が見られます。



ペットボトル