

示差走査熱量計 DSC-60 Plus を用いた 高分子の熱履歴の推定

はじめに

プラスチックの物性は、成形時の温度や冷却条件、材料のリサイクルや使用環境温度などの熱履歴に大きな影響を受けます。熱履歴とは、材料が受けた温度変化の履歴のことです。プラスチック製品の不具合をなくし、品質を安定させるためには、熱履歴を管理することが非常に重要です。もし、製品に不具合が生じた時、こういった熱環境にさらされたのかが分かれば、不具合改良の有益な情報になります。この熱履歴の有無は、示差走査熱量計（DSC）を用いて調べることが可能です。

結晶性高分子において、主要な融解による吸熱ピークより低温側に、試料が受けた熱処理温度付近で吸熱ピークが出現することがあります。しかし、DSC 曲線において、吸熱ピークではなく微小な変曲点として現れると、見つけ出すことは困難です。この場合、DSC 微分曲線が有効であることが報告されています。今回、熱処理により出現した吸熱ピークの DSC 微分曲線の立ち上がり温度とピークトップ温度より、熱処理温度と熱処理時間を推定する手法¹⁾を用いて、高密度ポリエチレンでの熱処理温度と熱処理時間の関係を求めた事例をご紹介します。

A. Naganishi

試料

市販品の高密度ポリエチレン（HDPE）を試料としました。試料はペレット状であるため、細かくカットしたものを測定に供しました。

熱処理温度を変えた試料の測定

熱処理温度は、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃、110℃の7種類とし、HDPE をアルミ製試料容器に約 6 mg 入れ、25℃から上記の熱処理温度まで加熱し 10 分保持後、25℃まで-10℃/min で冷却して、再度 170℃まで 10℃/min で加熱しました。

熱処理時間を変えた試料の測定

熱処理時間は、10分、30分、60分、90分、120分の5種類とし、HDPE をアルミ製試料容器に約 6 mg 入れ、25℃から 80℃まで加熱し上記の熱処理時間保持後、25℃まで-10℃/min で冷却して、再度 170℃まで 10℃/min で加熱しました。

熱処理温度の推定結果

熱処理を行っていないバージン HDPE では 120℃までの DSC の微分曲線にピークは確認されていません(図1)。80℃で 10 分間熱処理を行うと DSC 曲線には融解による主要な吸熱ピークより低温側に吸熱ピークは観察されていませんが、DSC の微分曲線にはピークが見られ立ち上がり温度は 80.2℃でした(図2)。

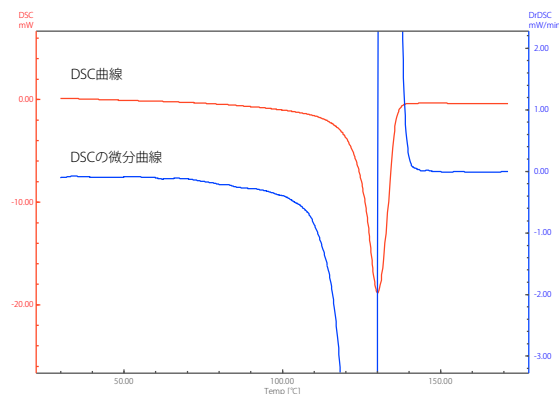


図1 バージン HDPE の DSC 曲線と微分曲線

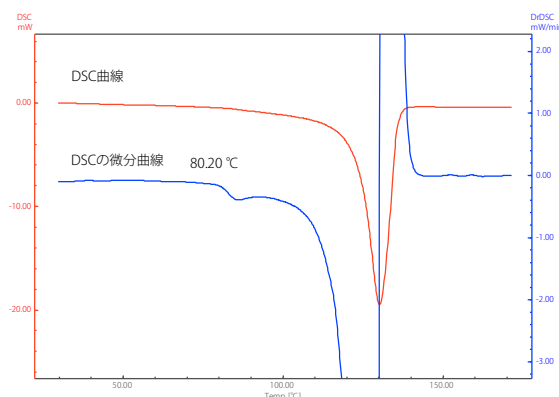


図2 80℃で 10 分間熱処理した HDPE の DSC 曲線と微分曲線

次に、80℃から110℃まで5℃刻みで熱処理を行った試料のDSCの微分曲線を重ね書きし、立ち上がり温度を求めました(図3)。熱処理温度とDSCの微分曲線の立ち上がり温度との関係(図4)に示すように、両者は、非常によく一致していることが確認できました。このことから、DSCの微分曲線の立ち上がり温度から熱処理温度の推定が可能であることが示唆されました。

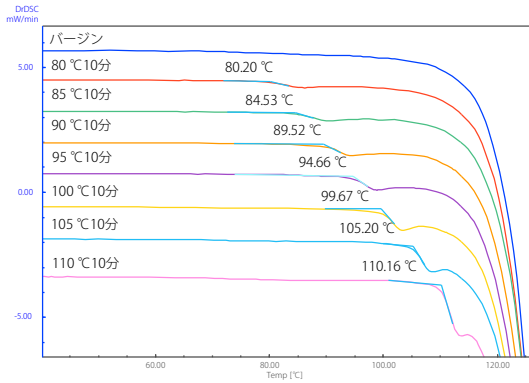


図3 各温度で熱処理を行ったHDPEのDSCの微分曲線

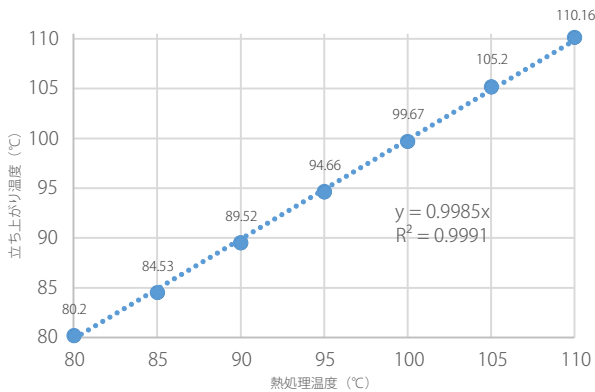


図4 熱処理温度とDSCの微分曲線の立ち上がり温度との関係

■ 熱処理時間の推定結果

HDPEを80℃で10分、30分、60分、90分、120分間、熱処理を行った試料をDSCで測定し、DSCの微分曲線のピークトップ温度を解析しました。

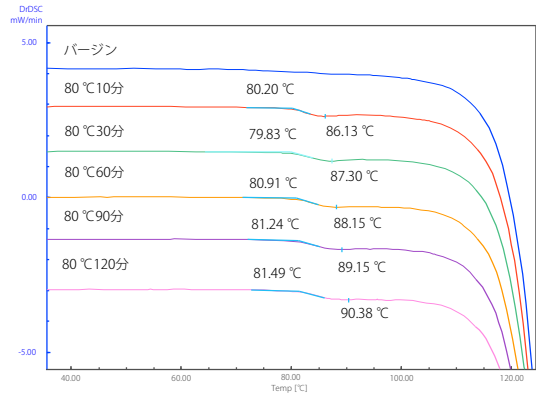


図5 80℃で10分、30分、60分、90分、120分間熱処理を行ったHDPEのDSCの微分曲線

熱処理時間が長くなるにつれ、DSCの微分曲線のピークトップ温度が高温側にシフトしていることが確認されました(図5)。一方、立ち上がり温度は、時間が変化しても80℃~81℃と熱処理温度とよく一致しており、熱処理時間に影響されないことが分かりました。DSCの微分曲線のピークトップ温度と熱処理時間の関係(図6)に示すように、両者には直線的な強い相関関係があることが確認できました。このことからHDPEのDSCの微分曲線のピークトップ温度から80℃における熱処理時間の推定が可能であることが示唆されました。

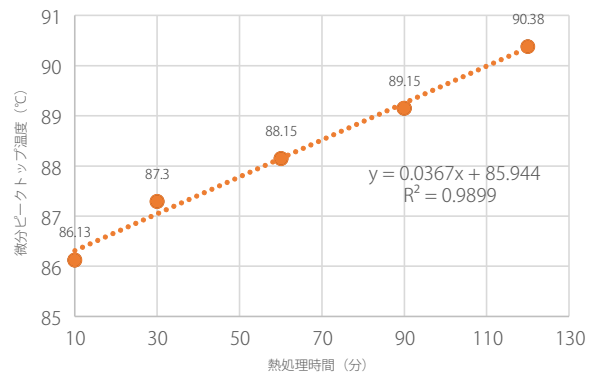


図6 80℃における熱処理時間とDSCの微分曲線のピークトップ温度との関係

■ まとめ

HDPEに対して、材料の受けた熱履歴をDSCの微分曲線から推定する方法を適用し、良好な結果を得ました。DSC曲線では解析することが難しい非常に小さな変曲点であっても、微分曲線を用いて解析すると、高感度な解析が可能になり、立ち上がり温度は熱処理温度と、ピーク温度は熱処理時間と相関関係があることが分かりました。これにより熱履歴の推定が可能であることが示唆されました。

<参考文献>

- 1) 高分子論文集(Kobunshi Ronbunshu), Vol.67, No.9, pp.511-515 (Sep., 2010)