

熱分析による ポリエチレンのキャラクタリゼーション

ポリエチレンは、フィルム・一般成形品・電気絶縁材・ロープ・ホースなどとして、最も広く使用されている高分子材料です。

ポリエチレンは、密度や製造方法により低密度ポリエチレン (LDPE)、中密度ポリエチレン (MDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) に分類されます。さらに、構造や分子量の違いから、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) など、多くの種類が存在します。

各種ポリエチレンには、結晶性・融解温度・分解温度など諸特性に差があり、製品の用途に応じて使用されます。

今回、熱分析手法である DSC、DTG (TG-DTA)、TMA を用い、ポリエチレンの熱特性を評価した例をご紹介します。その有用性を示します。

H. Kato

■ プラスチック転移温度測定 (DSC)

ポリエチレンの融解温度や結晶化温度は DSC (示差走査熱量計) で測定することができます。融解温度は DSC 曲線の融解ピーク温度で代表され、定性に用いることができます。また、成形加工時の最低温度の指標となります。

図 1 に LDPE を用いて JIS K7121-2012 に記載されたプラスチックの転移温度測定を行った結果を示します。昇温時の 112 °C 付近に融解の吸熱ピーク、降温時の 99 °C 付近に結晶化の発熱ピークを検出しています。今回の測定条件は表 1 の通りです。

表 1 測定条件

温度範囲	: 25 °C → 170 °C → 25 °C → 170 °C (170 °Cにて 10 min 保持)
昇温・降温速度	: 10 °C/min
試料量	: 約 5 mg
使用セル	: アルミニウムクランプセル
雰囲気	: N ₂

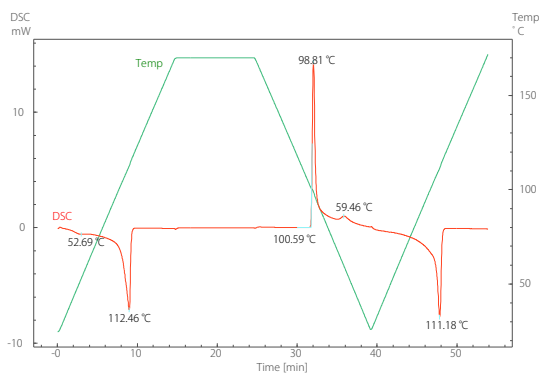


図 1 LDPE の転移温度測定

■ 融解・結晶化度の測定 (DSC)

高分子材料の硬さ、耐衝撃性、透明度などの物理的特性は結晶化度によって変化します。例えば結晶化度が高いほど材料は硬くなりますが、衝撃には弱く、脆くなります。結晶化度は DSC の融解ピーク面積 (融解熱量) から次式により計算することができます。

$$\text{「結晶化度 (\%)} = (\text{測定融解熱量} / \text{完全結晶体熱量}) \times 100\text{」}$$

図 2 は LDPE/HDPE/UHMW-PE の 3 種のポリエチレンを測定し結晶化度を求めた例です。完全結晶体の熱量は 290 J/g を用いました。

データより密度が大きいほど結晶化度が高くなり、融解ピーク温度が高温になることがわかります。

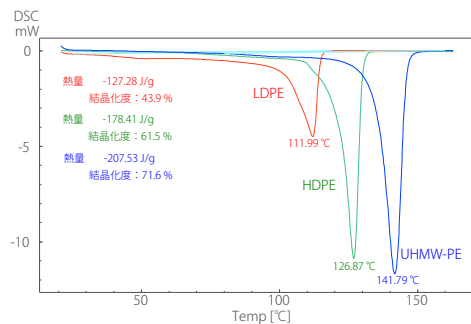


図 2 各種 PE の結晶化度測定

■ 熱分解特性—密度による差 (TG-DTA)

熱分解の過程を測定することにより材料の耐熱性を評価することが可能です。

図 3 は LDPE/HDPE の熱分解特性を DTG-60 (示差熱-熱重量同時測定装置 TG-DTA) により窒素雰囲気中で測定した結果です。

データより、LDPE の方が HDPE より低温で分解が始まり耐熱性が低いことがわかります。これは LDPE の方が分子構造中に相対的に分岐が多く、分解が進行しやすいためと推察されます。

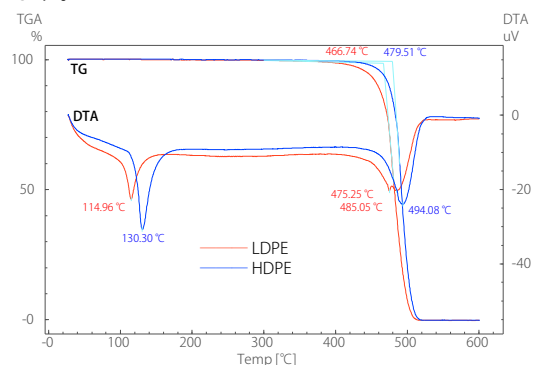


図 3 LDPE/HDPE の熱分解 (雰囲気: N₂)

■ 熱分解特性—雰囲気による差 (TG-DTA)

図4は、DTG-60を用いてHDPEを窒素と空気の2種の雰囲気下で測定した結果です。窒素雰囲気中では、主に熱により試料が分解する過程が測定されます。TGにおいては500℃付近に1段の減量が、また、DTAでは吸熱ピークが検出されています。空気雰囲気中では主に酸素との反応(燃焼)により材料が分解する過程が測定されます。TGにおいては相対的に低温領域から多段の減量が、DTAでは複数の発熱ピークが確認されています。尚、両雰囲気ともDTAの130℃の吸熱ピークは融解に相当します。

このデータから、高分子材料の熱分解測定(耐熱性の評価)では目的に応じた雰囲気ガスの選択が重要であることが分かります。

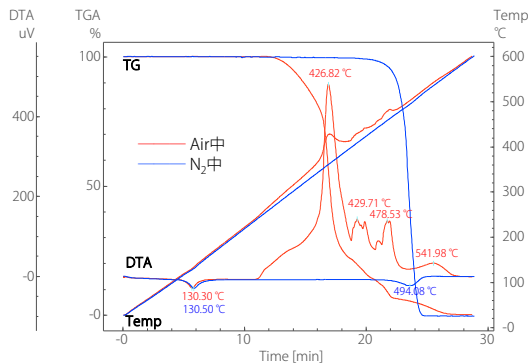


図4 HDPEの雰囲気による熱分解の違い

■ 熱分解特性—昇温速度による差 (TG-DTA)

DTGによって高分子材料の分解温度の指標を得ることができますが、得られた指標は測定条件における相対的な値である点に注意が必要です。特に昇温速度を変えて測定した場合、速度によって分解温度に変化が生じます。

図5に5℃/min~20℃/minまで昇温速度を変化させたときのDTG測定結果を示します。昇温速度が早くなるとTG曲線もDTA曲線も高温側にシフトしています。TG曲線の10%減量時の温度で比較すると430℃~460℃まで差が生じています。DTGによって分解過程を評価するときには加熱速度を一定にする必要がある事がわかります。

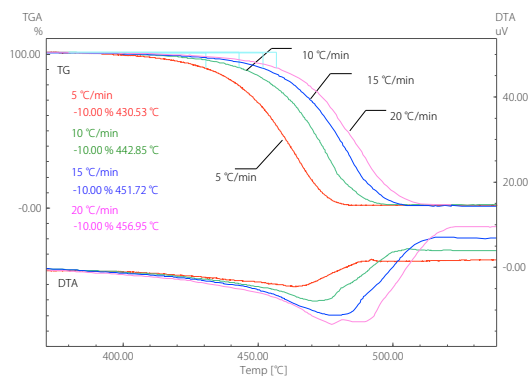


図5 LDPEの昇温速度による分解温度の違い

■ 熱変形温度の測定 (TMA)

高分子材料の熱変形温度の評価にはTMA(熱機械分析)が有効です。一般的に、TMAでは試料形状・目的に応じて、

- ① 膨張
- ② 針入
- ③ 引張り

の各種モードが選択されます。ここでは、針入モードによる熱変形温度(軟化点)の測定を紹介いたします。

図6に測定の様子を示します。試料に載せた針入用チップが加熱時の試料の軟化に伴って試料に貫入していく過程を測定します。

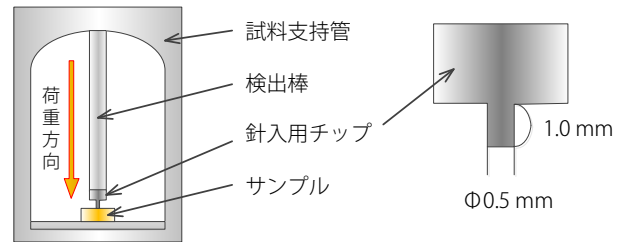


図6 TMAの熱変形温度(軟化点)の測定

LDPEとHDPEを測定した結果を図7に示します。ここでは50gの荷重を付加しながら加熱しました。データよりLDPEの方がより低温で軟化・変形していることが分かります。

この様にTMAの針入モード測定によって高分子材料の熱変形温度(軟化点)の評価を行う事が可能です。

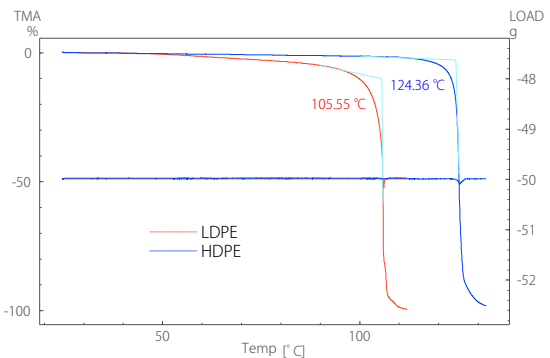


図7 LDPE/HDPEの軟化点の違い

■ まとめ

今回、各種熱分析法によって、代表的な高分子材料であるポリエチレンの加熱時に生じる変化を多角的に評価しました。各ポリエチレンではその結晶化度(密度)の違いにより熱特性に明瞭な差が確認されました。

熱分析は、結晶構造の違いが熱特性データに反映されるため、他の一般的な高分子材料のキャラクタリゼーションにも広く応用が可能な評価手法であると考えられます。