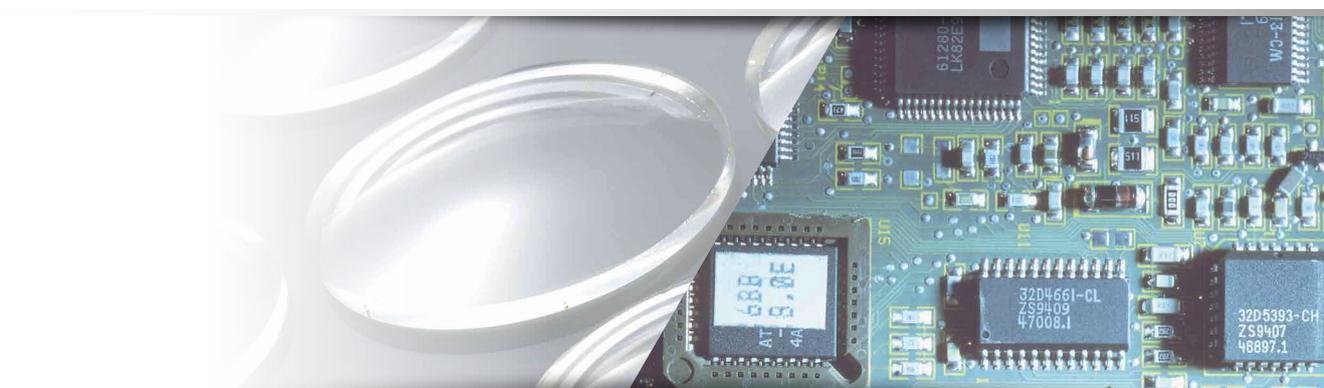


熱分析装置

Applications of Thermal Analysis Instruments

# 熱分析シリーズアプリケーション

## 高分子・電子材料



# 目次

<b>1</b>	<b>プラスチック</b>	1.1 ポリエチレンテレフタレート (PET) の熱処理の影響 ..... 3 1.2 ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) の熱履歴 ..... 4
<b>2</b>	<b>融解・結晶化による キャラクタリゼーション</b>	2.1 ナイロンA、Bの融解と結晶化 ..... 5 2.2 ポリプロピレン (PP) のオリジナルと熱処理品の測定 ..... 6 2.3 ポリエチレン (PE) -ポリプロピレン (PP) ブレンド試料の測定 ..... 7
<b>3</b>	<b>ガラス転移による キャラクタリゼーション</b>	3.1 耐衝撃性ポリスチレン (PS) のガラス転移 ..... 8 3.2 ポリ塩化ビニル (PVC) のガラス転移 ..... 10 3.3 ポリイミド (PI) のガラス転移 ..... 11
<b>4</b>	<b>分解および酸化反応の測定</b>	4.1 ナイロン6 の分解特性 ..... 12 4.2 変性ポリフェニレンオキサイド (PPO) の分解特性 ..... 13 4.3 ポリエチレンテレフタレート (PET) の分解特性 ..... 15 4.4 ポリエチレン (PE) の酸化誘導時間 (OIT) ..... 17 4.5 フッ素樹脂の熱分解 ..... 19
<b>5</b>	<b>フェノール樹脂の縮合反応</b>	5.1 フェノール樹脂の縮合反応 ..... 20
<b>6</b>	<b>補強材の定量</b>	6.1 ポリエチレンテレフタレート (PET) 中のガラス繊維量の定量 ..... 21 6.2 スチレンブタジエンゴム (SBR) 中のカーボンブラックの定量 ..... 22
<b>7</b>	<b>電子材料</b>	7.1 ダイオードの分解 ..... 23 7.2 エポキシ樹脂中の石英の定量 ..... 24 7.3 エポキシ樹脂の硬化反応とガラス転移 ..... 25 7.4 鉛フリーはんだの測定 ..... 26
<b>8</b>	<b>電池材料</b>	8.1 リチウムイオン電池のセパレーターの測定 ..... 28 8.2 高分子燃料電池膜の測定 ..... 29
<b>9</b>	<b>樹脂部品の評価</b>	9.1 樹脂部品の不具合解析 ..... 30
<b>10</b>	<b>温度変調 DSC</b>	10.1 ポリエチレンテレフタート (PET) の測定 ..... 31 10.2 温度変調 DSCによる接着剤のガラス転移の測定 ..... 32

# 1 プラスチック

## 1.1 ポリエチレンテレフタレート (PET) の熱処理の影響

### ■解説

PETをDSCで測定しました。オリジナル試料では主に融解によるピークが254.8℃に観察されます。これは加熱前の構造が規則的に並んだ結晶性であったことを示しています。これに対しオリジナル試料を加熱した後、急冷して作成した試料のDSC (再加熱) は77.6℃にガラス転移が観察されます。ガラス転移は非晶性固体に現れるため、PETを急冷すると非晶性になることがわかります。136.8℃の発熱ピークは急冷によって生じた非晶性PETを加熱したときにこの温度で結晶性へと変化することを示します。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : PET  
試料量 : 6.72mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 50mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

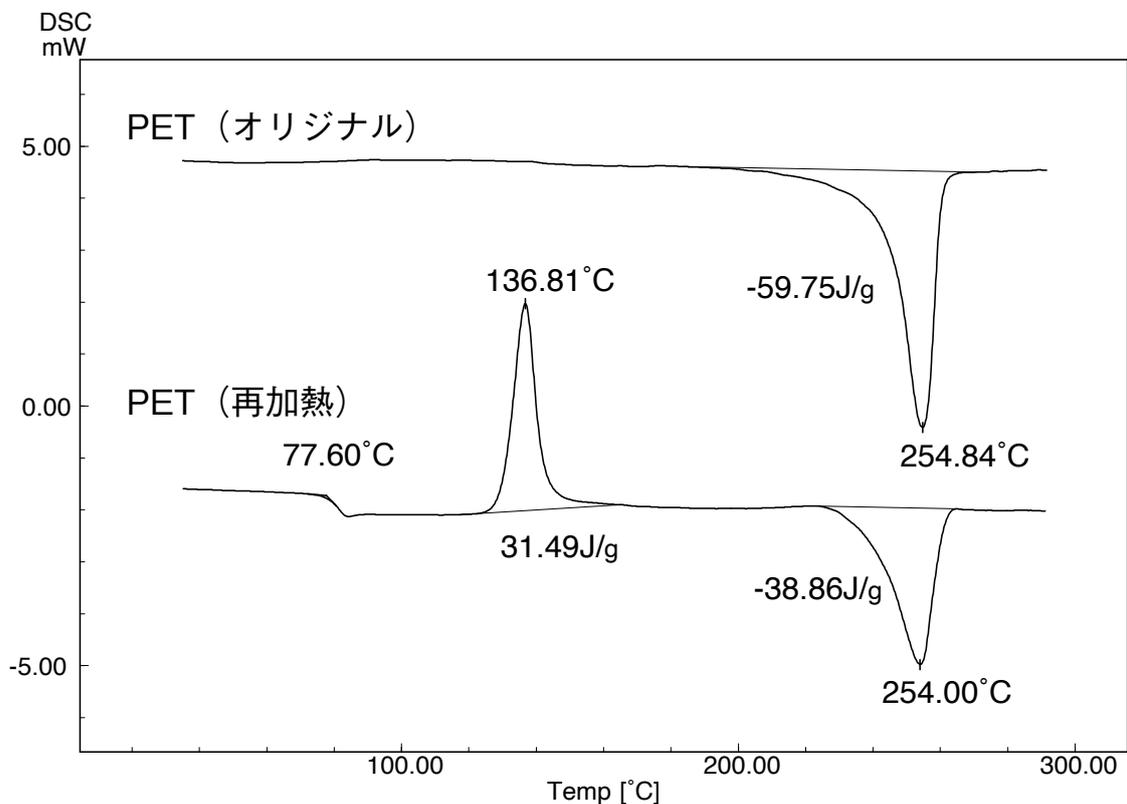


図 1.1.1 PET (オリジナルと再加熱) のDSC曲線

## 1.2 ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)の熱履歴

### ■解説

高分子材料のもつ熱的性質や機械的特性は、材料が受けた熱履歴によって大きく変化することが知られています。熱可塑性プラスチックの場合は融解後の冷却速度に依存して固体の結晶構造が変化するため、冷却速度の違った試料をDSCで加熱を行うとピーク形状に差異が観察されるケースが多くみられます。フィルム状のPEEKは144.6℃にガラス転移が観察されるため非晶性です。これに対しブロック状のPEEKは主に339.2℃の融解だけが観察されるため結晶性です。同じPEEKでもフィルムは成形したときに急冷されたために結晶化しておらず、ブロックは徐冷されたためによく結晶化したことが予想されます。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : PEEKフィルム  
試料量 : 5.86mg  
試料名 : PEEKブロック  
試料量 : 8.44mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 50mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 20℃/min

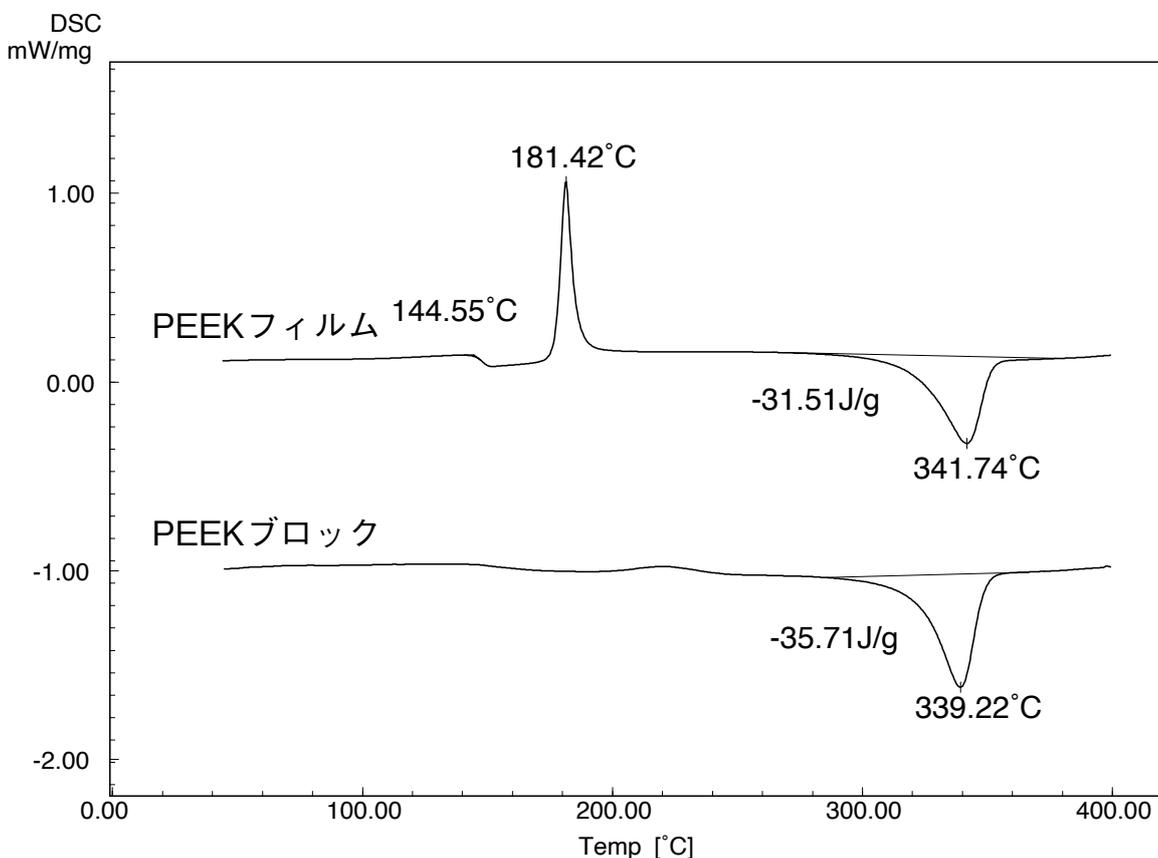


図 1.2.1 PEEKのDSC曲線

## 2.1 ナイロンA、Bの融解と結晶化

## ■解説

ロットが異なるナイロンA、Bの融解と結晶化を測定しました。融解過程においてロットの違いにより吸熱ピーク幅に差が見られます。冷却過程においては結晶化による発熱ピーク形状が異なり、さらにロット間の差が顕著に見られます。

## ■分析条件

装置：DSC 【温度プログラム】  
 試料名：ナイロンA 加熱速度：10 °C /min  
 試料量：5.35mg 冷却速度：- 10 °C /min  
 試料名：ナイロンB  
 試料量：5.52mg  
 雰囲気ガス：窒素  
 ガス流量：40mL/min

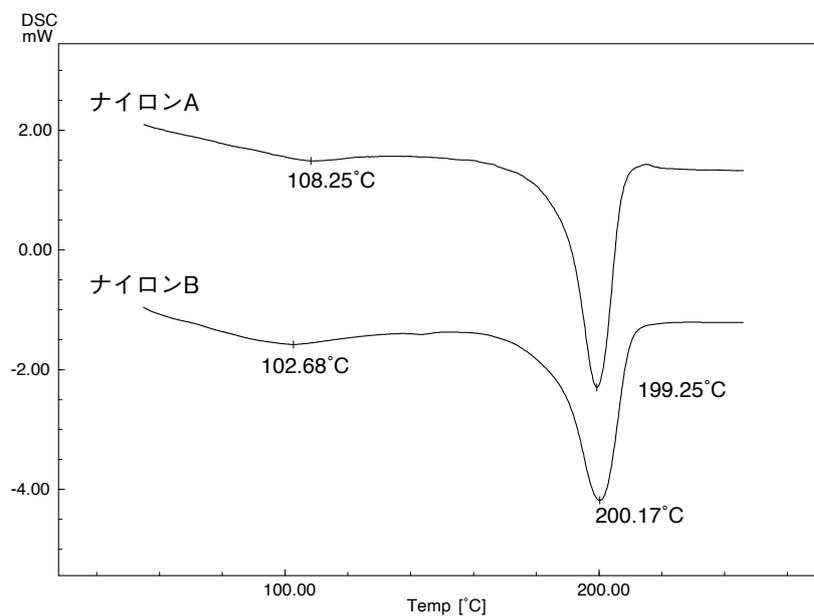


図 2.1.1 ナイロンA、BのDSC曲線 (融解)

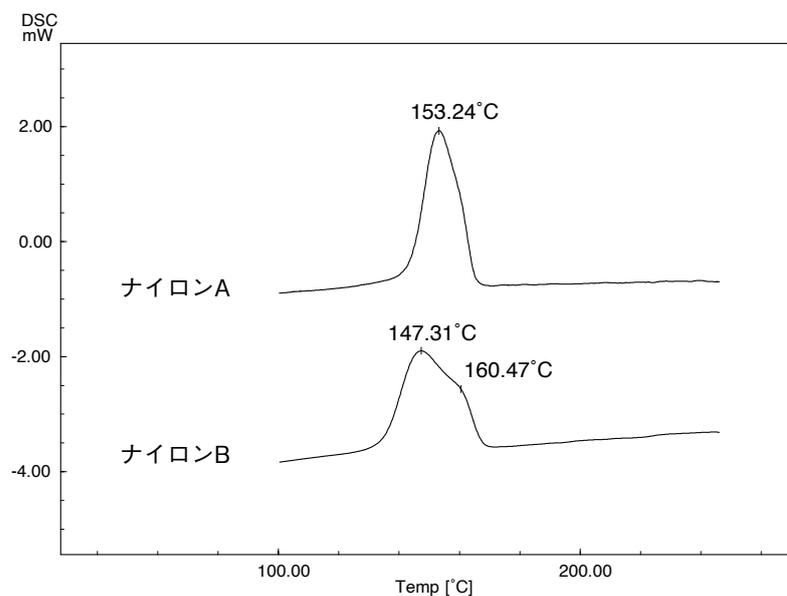


図 2.1.2 ナイロンA、BのDSC曲線 (結晶化)

## 2.2 ポリプロピレン (PP) のオリジナルと熱処理品の測定

### ■解説

ポリプロピレンのオリジナルと230℃、1時間保持を2回繰り返された熱処理品を測定しました。結晶性が低下したために、熱処理品の融解熱量はオリジナルの94.1%に低下していることが分かります。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : PP  
試料量 : 5.13mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 50mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

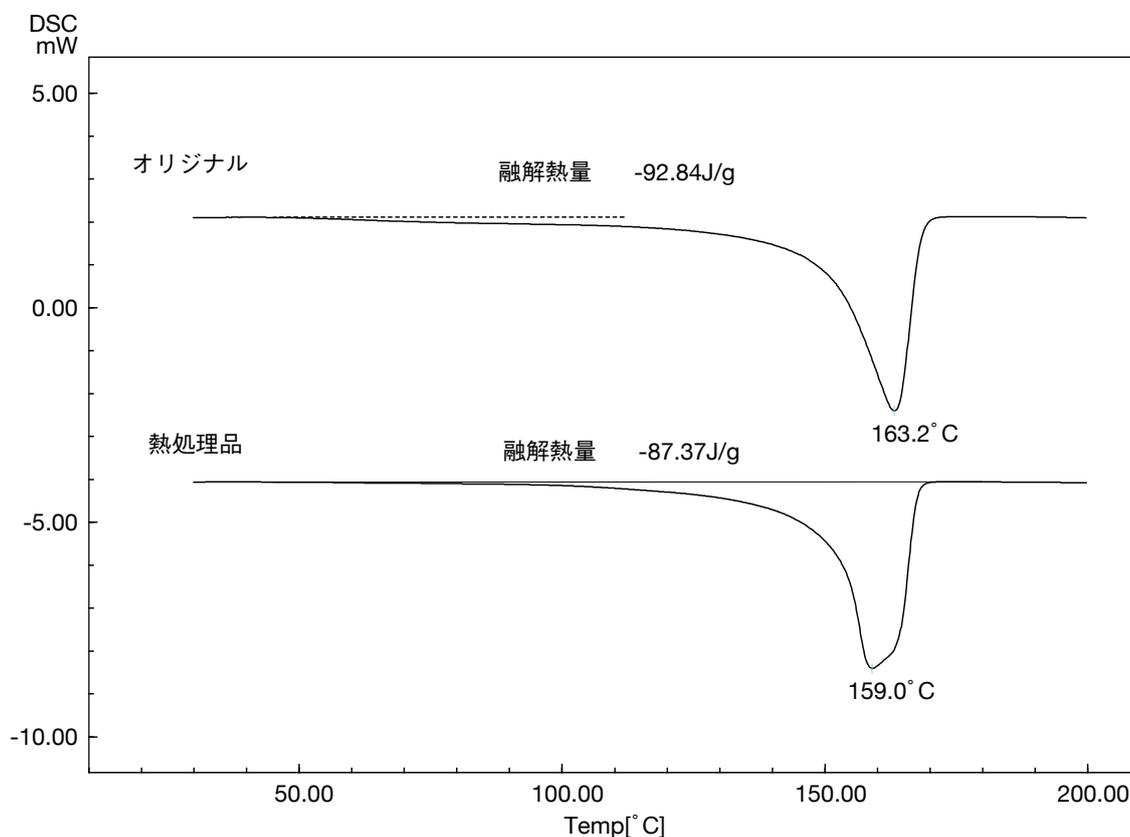


図 2.2.1 PP オリジナルと熱処理品のDSC 曲線

## 2.3 ポリエチレン(PE) –ポリプロピレン(PP) ブレンド試料の測定

### ■解説

DSCの融解ピーク面積は試料量に比例するため、混合物の場合、それぞれの融解ピーク面積から混合比を求めることができます。ここではPEとPPの単品とそれらの混合物のDSC測定を行いました。

計算すると

$$\text{PE} : 439.98 \div 132.63 = 3.32\text{mg}$$

$$\text{PP} : 300.70 \div 89.81 = 3.35\text{mg}$$

となり、混合比は1:1であることが分かります。このようにDSCで材料のおおよその混合比を知ることが可能です。

### ■分析条件

装置 : DSC

試料名 : PE-PP ブレンド

試料量 : 6.71mg

雰囲気ガス : 窒素

ガス流量 : 50mL/min

【温度プログラム】

加熱速度 : 5 °C /min

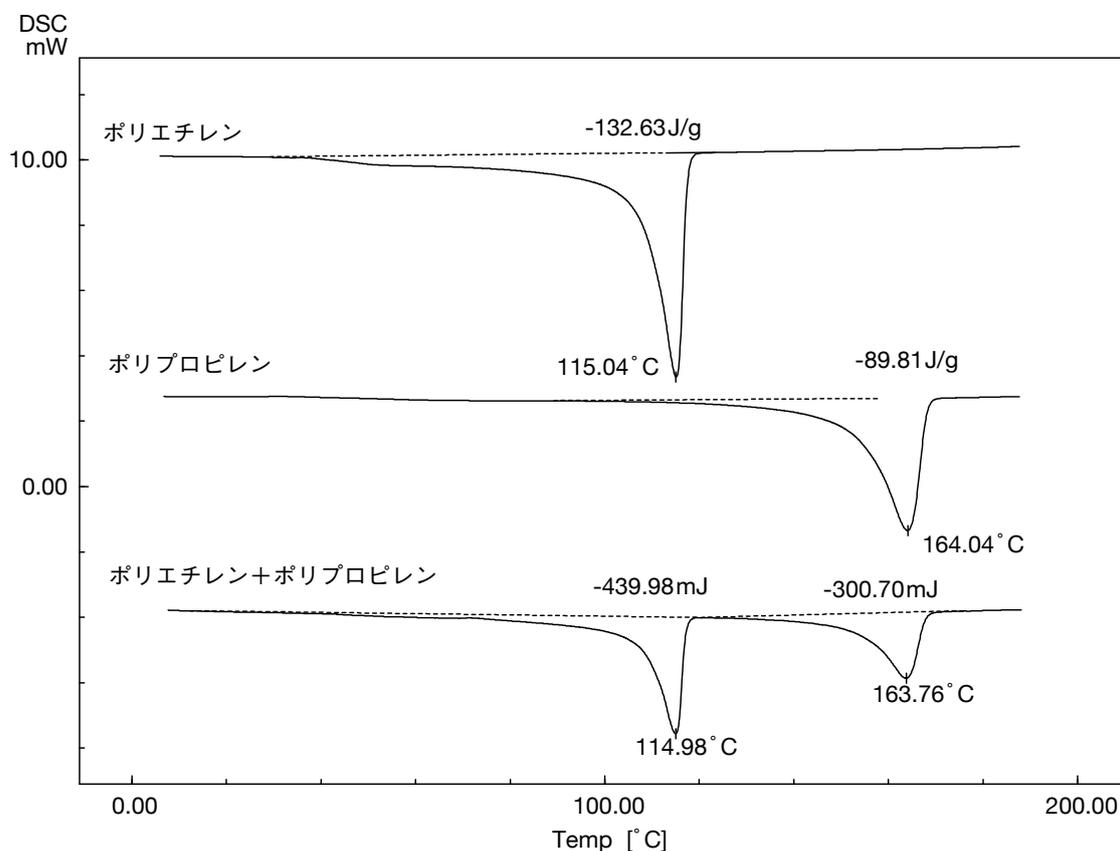


図 2.3.1 PE-PP ブレンド試料のDSC 曲線

# 3 ガラス転移によるキャラクタリゼーション

## 3.1 耐衝撃性ポリスチレン (PS) のガラス転移

### ■解説

非晶性高分子を加熱すると、ある温度で高分子鎖が内部回転を始めるため比熱が急激に変化します。この温度をガラス転移温度と呼んでいます。ガラス転移温度は高分子の熱的な性質を表わす特徴的な温度で試料の分子構造や熱履歴を直接反映します。ここではPSと耐衝撃性PSのガラス転移を測定しました。耐衝撃性PSのガラス転移は一般のPSよりも約14℃低下しています。また各試料を150℃で熱処理した後、急冷するとガラス転移はそれぞれ5～6℃上昇しました。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : PS  
試料量 : 10.18mg  
試料名 : 耐衝撃性PS  
試料量 : 10.02mg  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 20℃/min

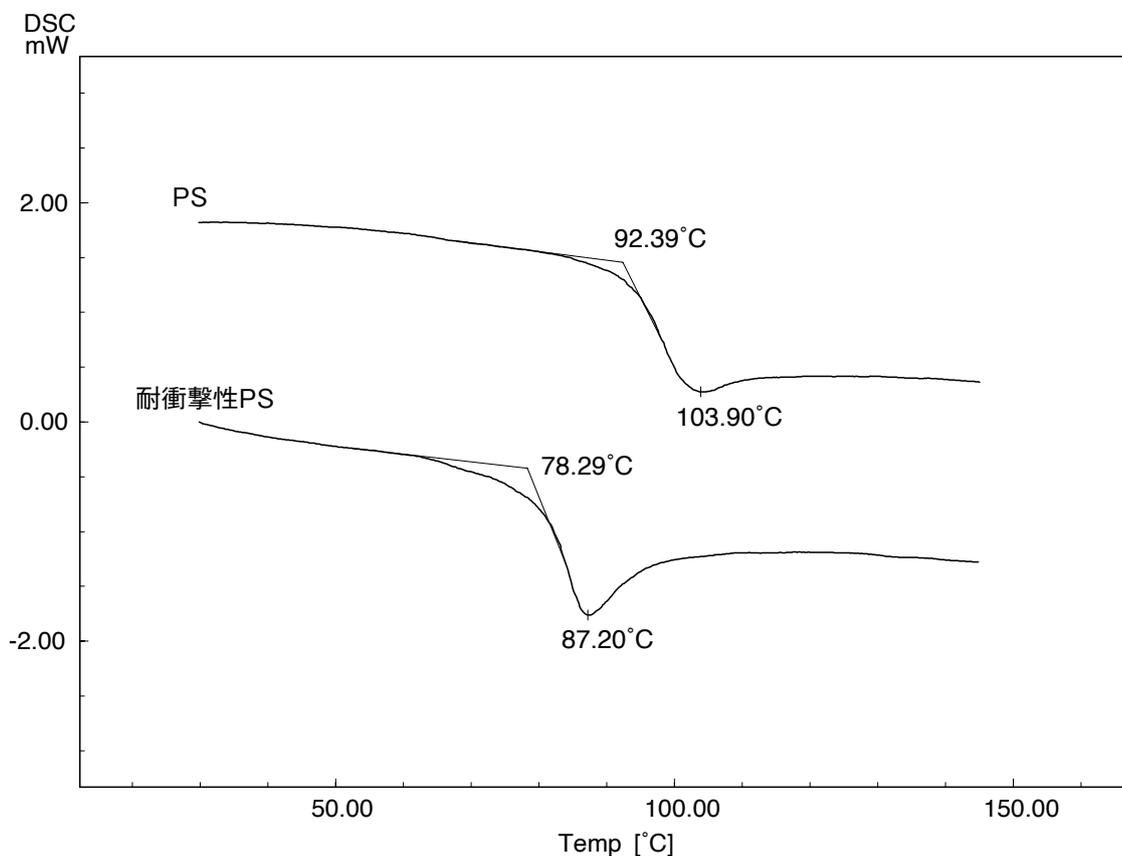


図 3.1.1 PSと耐衝撃性PSのDSC曲線

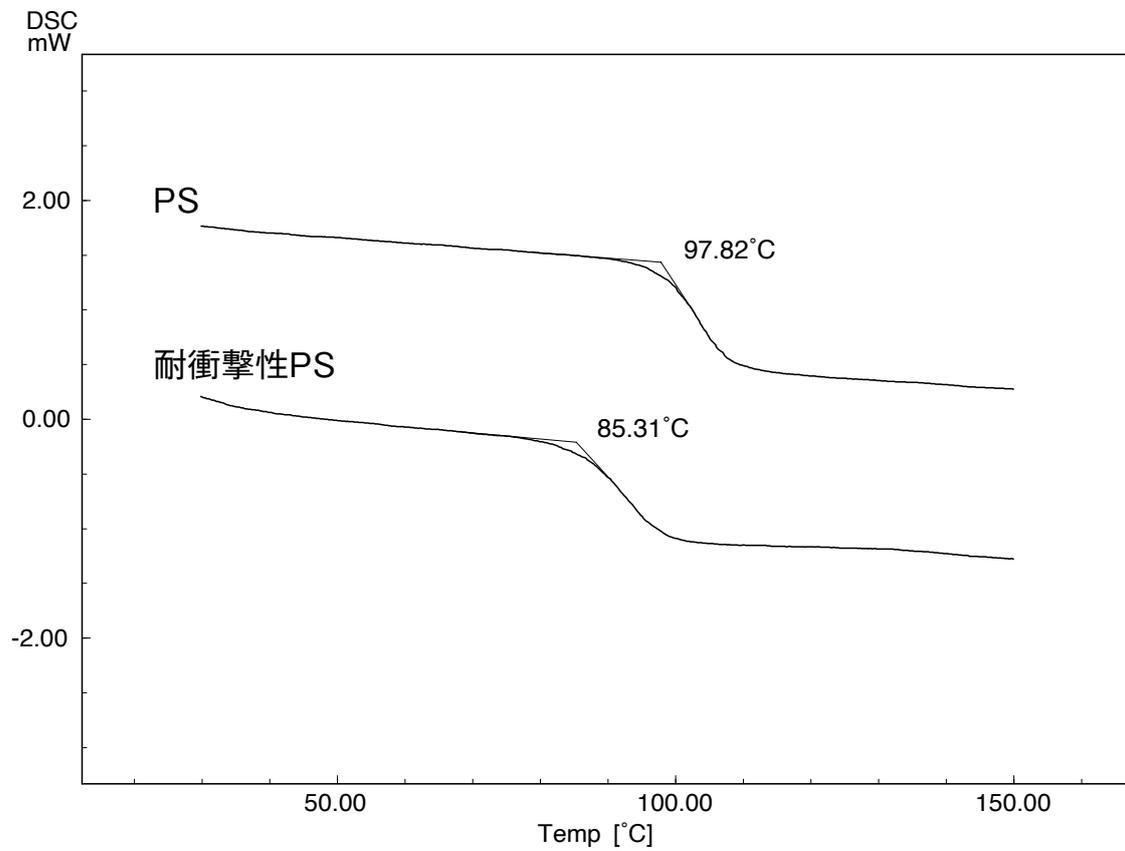


図 3.1.2 熱処理後のDSC曲線

## 3.2 ポリ塩化ビニル (PVC) のガラス転移

### ■解説

ここでは可塑剤の添加量を変えたPVCのガラス転移温度を測定しました。試料 BはAに比べて可塑剤量が多く、ガラス転移温度が約 7.8 °C低くなっています。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : PVC (A)  
試料量 : 10.76mg  
試料名 : PVC (B)  
試料量 : 9.77mg  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 20 °C /min

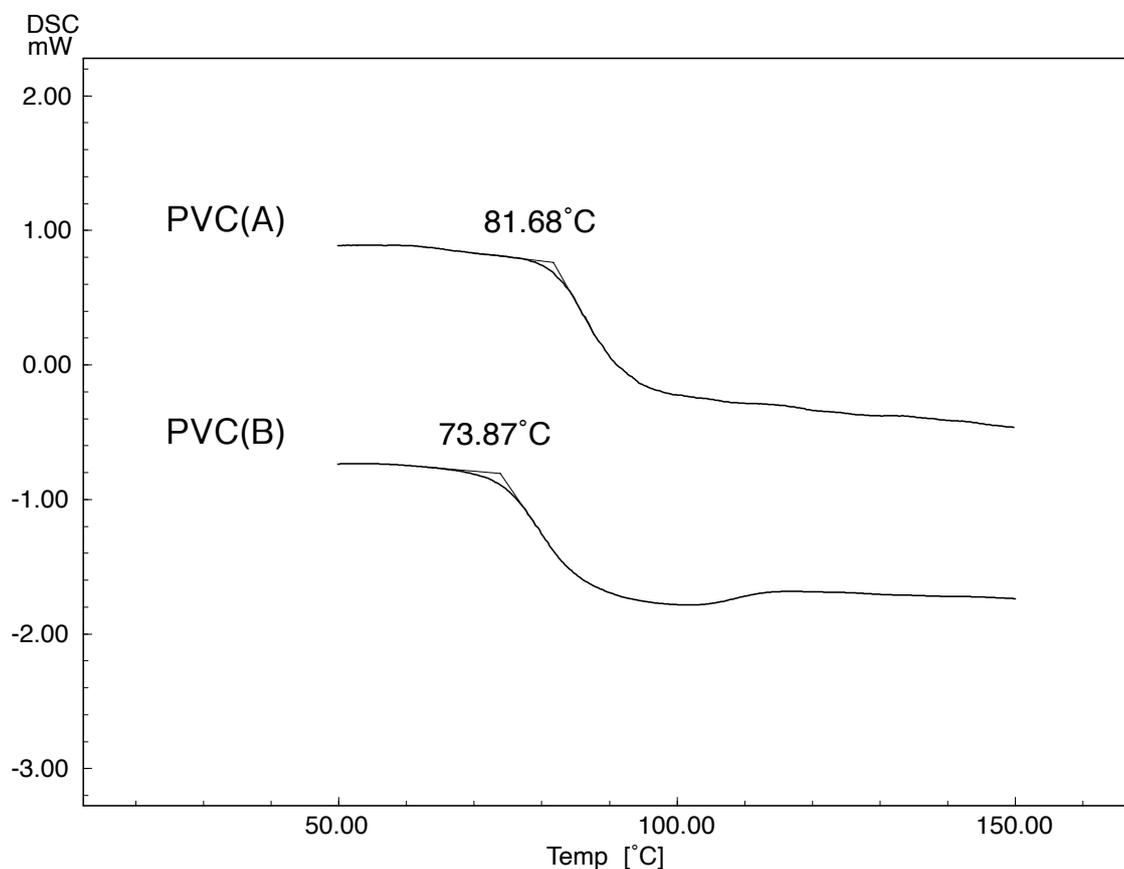


図 3.2.1 PVCのDSC曲線

### 3.3 ポリイミド (PI) のガラス転移

#### ■解説

ポリイミドのガラス転移は307.6 °Cと高温にあります。371.4 °Cに6.2J/gの未反応ポリイミドの硬化が検出されました。また2nd runではガラス転移は314.8 °Cとなり7.2 °C高温側に移動しました。

#### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : PI  
試料量 : 7.56mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 30mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 20 °C /min

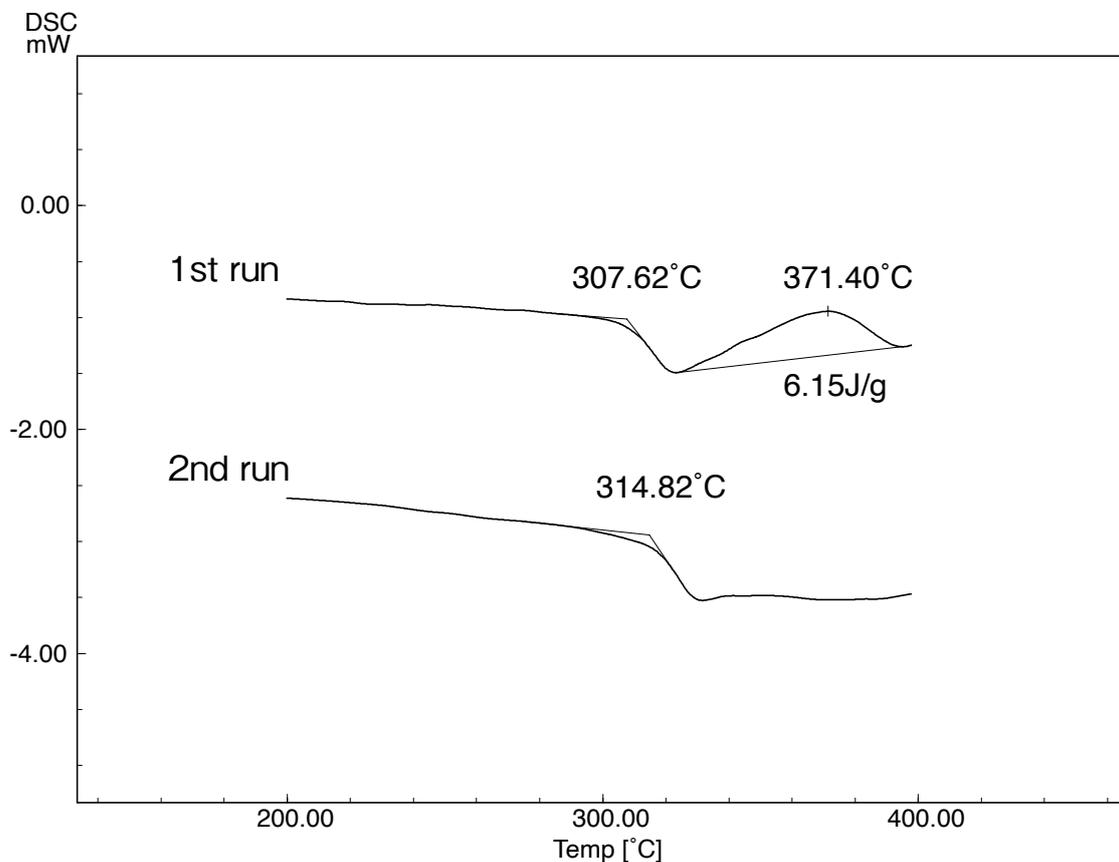


図 3.3.1 ポリイミドのDSC曲線

# 4 分解および酸化反応の測定

## 4.1 ナイロン6の分解特性

### ■解説

ナイロン6を窒素中で加熱しました。DTAで222℃の吸熱ピークは融解に相当し、447.3℃の吸熱ピークは分解反応に相当します。500℃以降の吸熱変化も分解反応です。またTGで200℃までに見られる微少な減量は脱水によるものです。その後、分解による減量が測定されています。

### ■分析条件

装置 : TG-DTA  
試料名 : ナイロン6  
試料量 : 9.43mg  
雰囲気 : 窒素  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

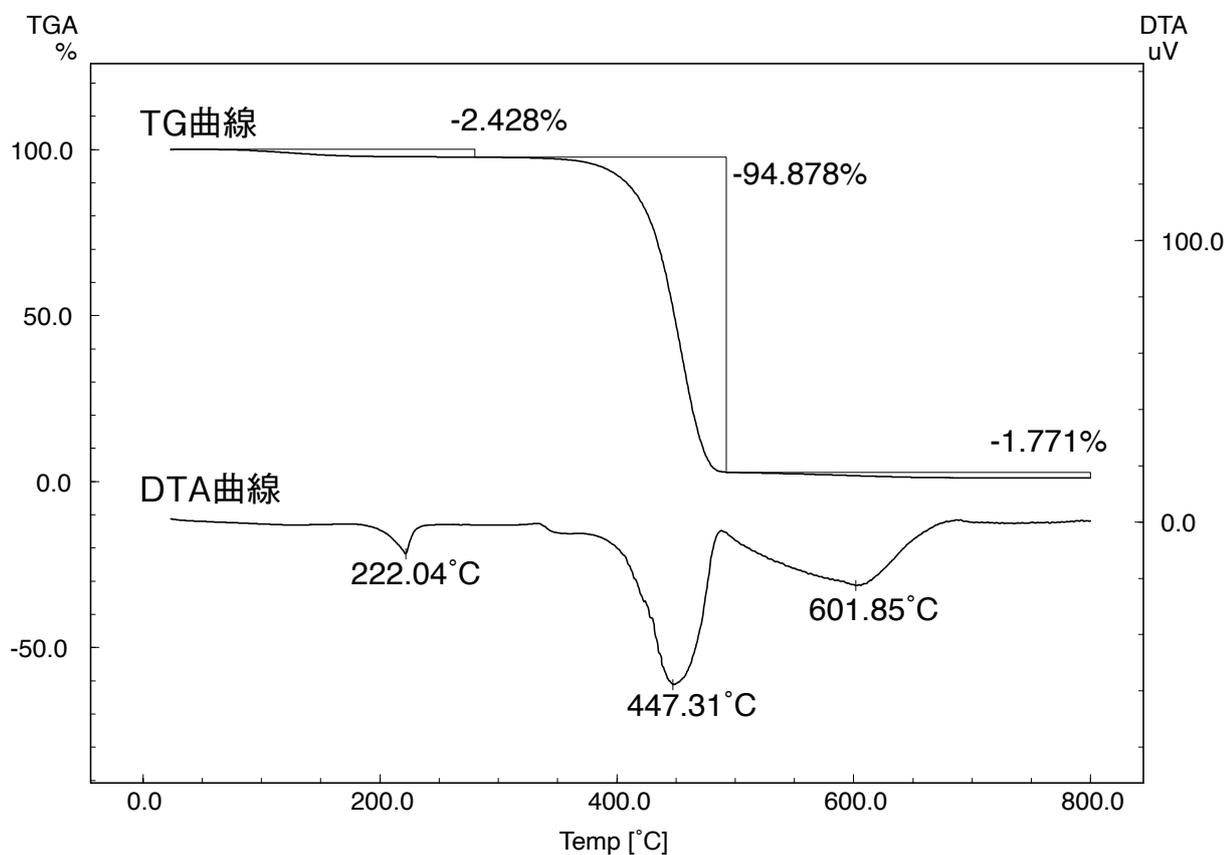


図 4.1.1 ナイロン6のTG-DTA曲線

## 4.2 変性ポリフェニレンオキサイド(PPO)の分解特性

### ■解説

熱分析による耐熱性評価としてTGAによる分解過程の測定が上げられます。定速昇温を行い分解開始温度と分解率を求めます。ここでは変性PPOを測定しました。見かけ上、300℃付近より分解が始まっていることが分かります。また、一定温度における分解反応の進行度を直接測定することもできます。ここでは300℃に保持した時の分解過程を測定しました。

### ■分析条件

装置 : TGA  
試料名 : 変性 PPO  
試料量 (図 4.2.1) : 12.05mg  
試料量 (図 4.2.2) : 11.6mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 30mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 (図 4.2.1) : 10℃/min  
ホールド温度 (図 4.2.2) : 300℃

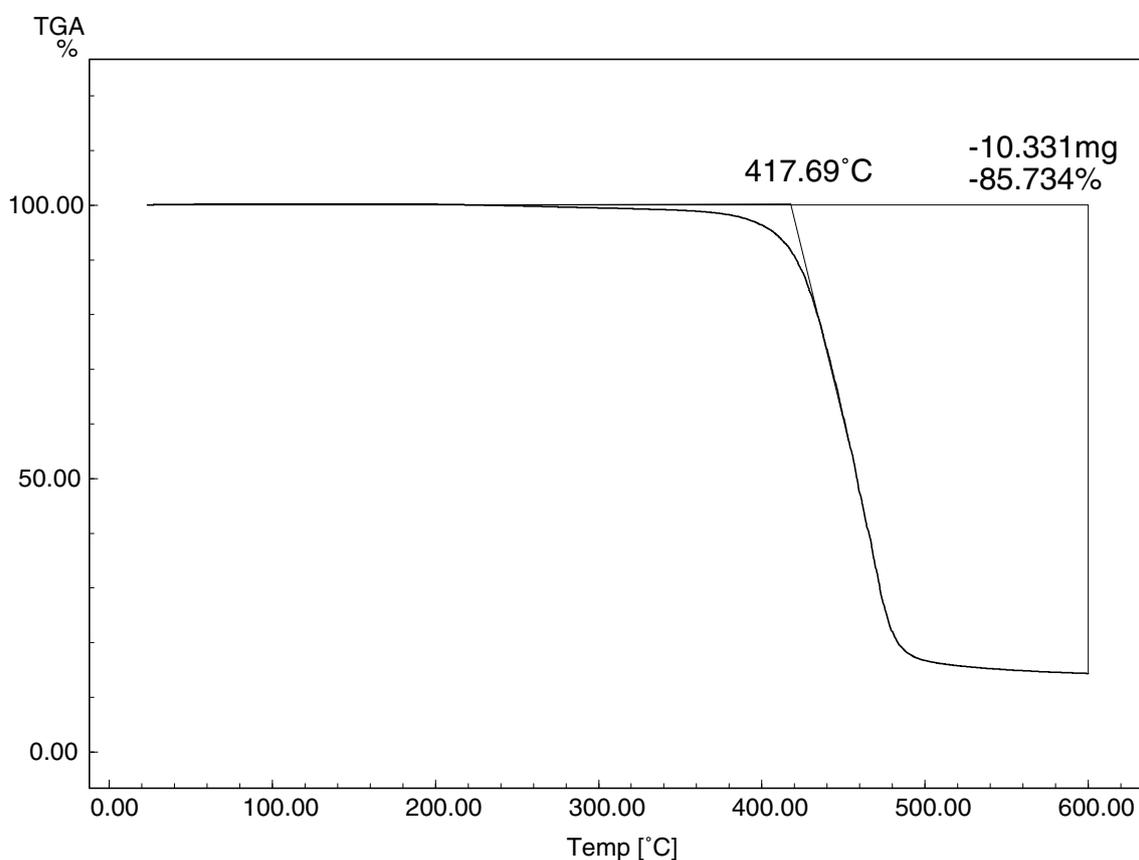


図 4.2.1 変性 PPO の TG 曲線 (定速昇温)

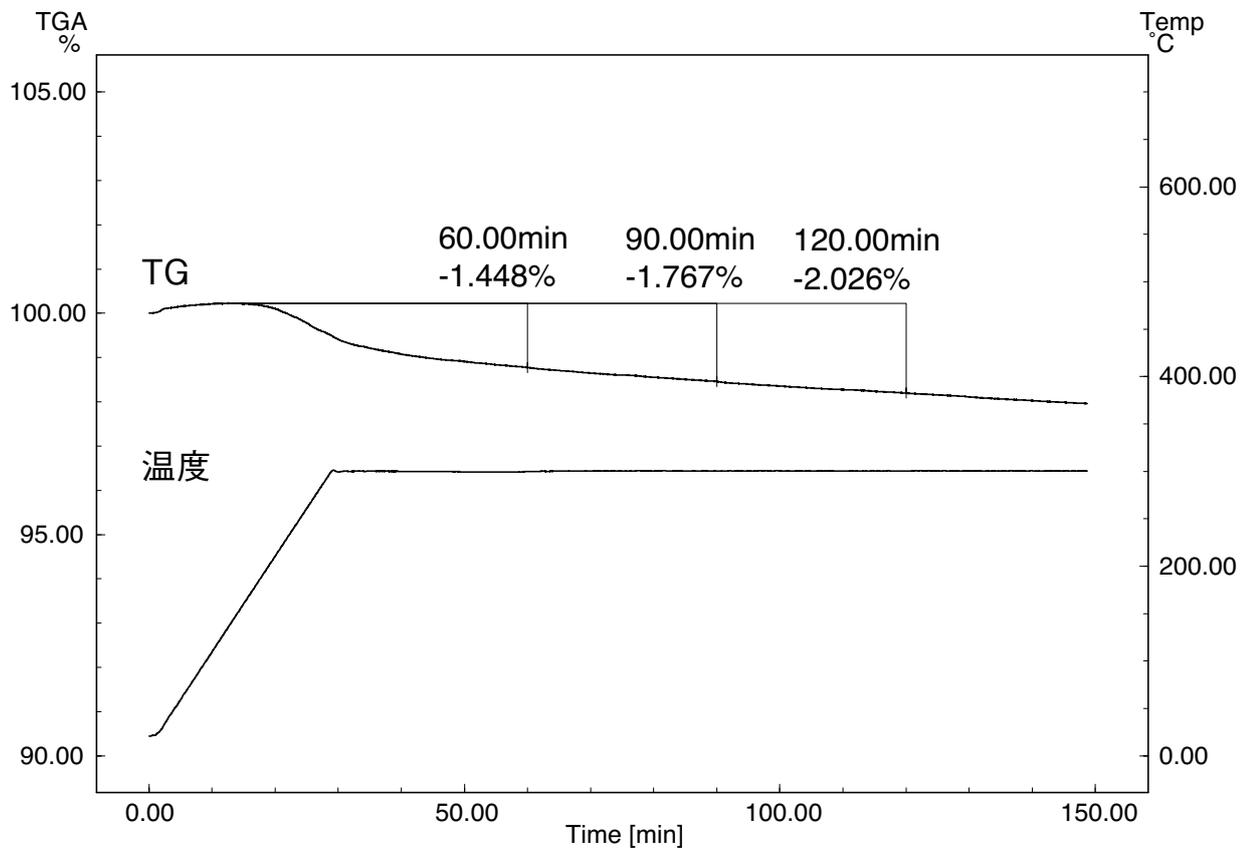


図 4.2.2 変性 PPO の TG 曲線 (一定温度)

## 4.3 ポリエチレンテレフタレート (PET) の分解特性

### ■解説

窒素中でポリエチレンテレフタレート (PET) の分解を測定しました。DTAで80 °Cの階段状の変化はガラス転移、139 °Cの発熱ピークは結晶化、260 °Cの吸熱ピークは融解です。300 °C以降の吸熱ピークは熱分解によります。TGは融解の温度域まで変化がなく、300 °C以降の熱分解では大きな減量が現れます。窒素中では600 °Cまでの加熱で85 %の減量を示し、完全に分解していない事がわかります。

### ■分析条件

装置 : TG-DTA  
試料名 : PET  
試料量 : 11.52 mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 300ml/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10 °C /min

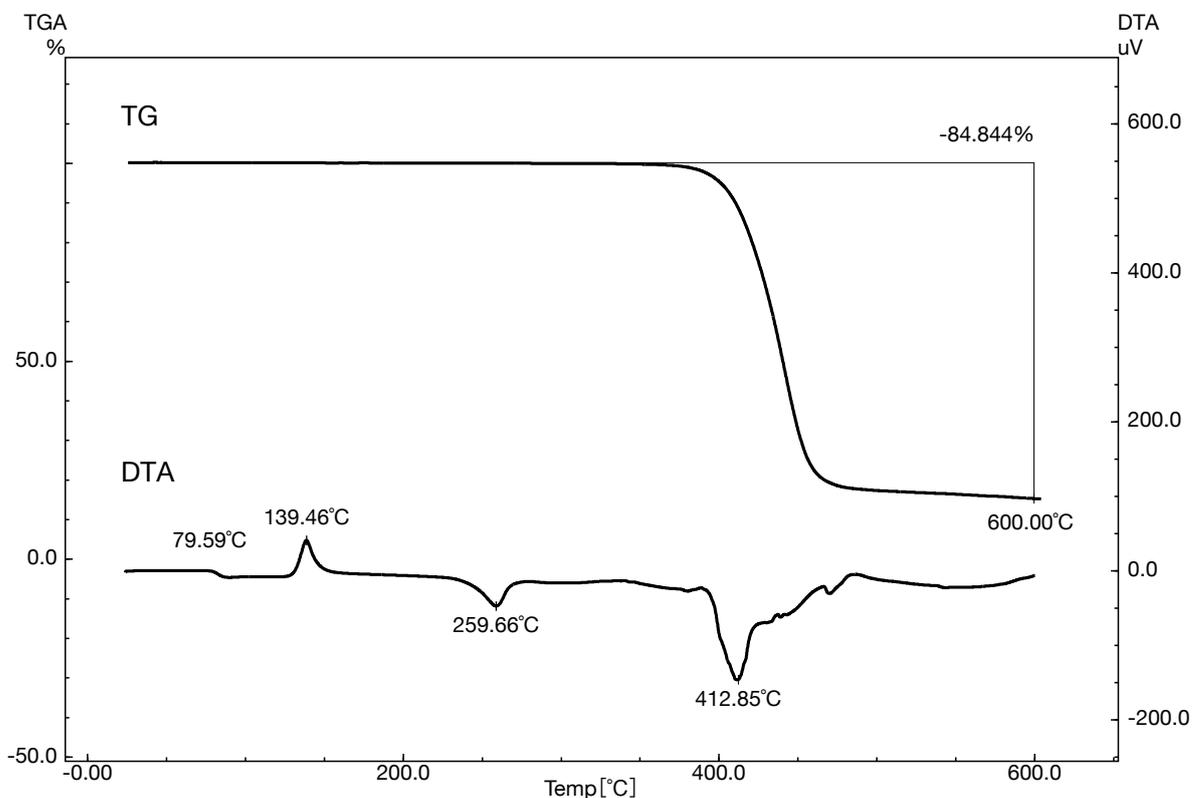


図 4.3.1 PETのTG-DTA曲線 (窒素中)

## ■解説

空气中でポリエーレンテレフタレート (PET) の分解を測定しました。分解までの変化は窒素中での測定結果と同様ですが、分解中に相違が現れています。DTAでは分解時に2つの大きな発熱ピークが現れています。これは、酸化分解による発熱です。二つ目の発熱は、一つ目の分解で生じた煤が燃焼する為と予想されます。TGは600℃までで99%の減量を示しておりほぼ全量が分解している事がわかります。このように高分子材料の分解過程は雰囲気によって変化します。

## ■分析条件

装置 : TG-DTA  
試料名 : PET  
試料量 : 12.12 mg  
雰囲気ガス : 空気  
ガス流量 : 300ml/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

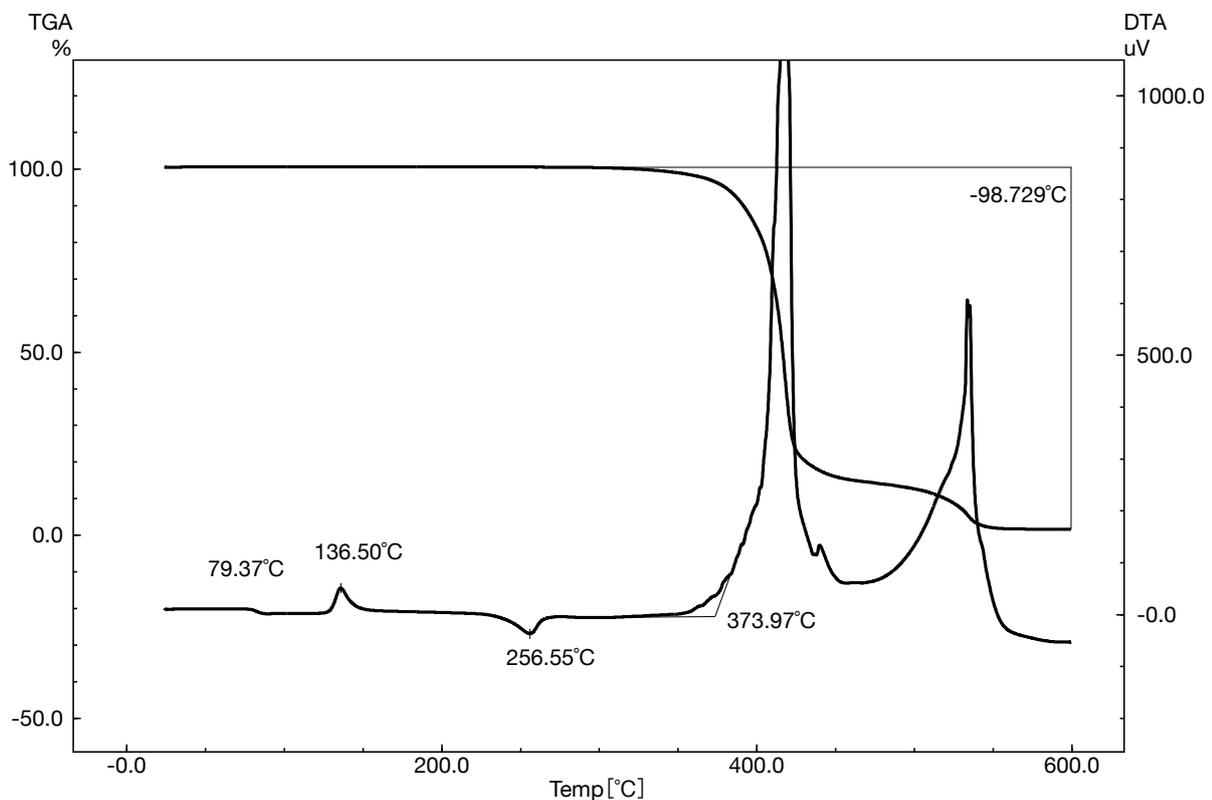


図 4.3.2 PETのTG-DTA曲線 (空气中)

## 4.4 ポリエチレン(PE)の酸化誘導時間 (OIT)

### ■解説

PEは電線の被覆に使用されています。しかし長期間使用することによって空気中の酸素を吸収して徐々に劣化していきます。この酸化反応を防止するためにPEには抗酸化剤が添加されています。この効果をDSCを用いて酸化誘導時間 (OIT) を測定することによって評価することができます。測定する温度までは窒素中で加熱し目的の温度に到達してから雰囲気ガスを酸素に切替えます。この切替えた時間から酸素吸収による発熱ピーク立ち上がりまでの時間を測定します。ここでは190℃に保持すると78.58分、200℃に保持すると20.46分となりました。

### ■分析条件

装置	: DSC
使用ソフト	: OIT
試料名	: PE
試料量 (図 4.4.1)	: 5.05mg
試料量 (図 4.4.2)	: 5.05mg
雰囲気ガス	: 窒素→酸素
ガス流量	: 50mL/min

【温度プログラム】

ホールド温度 (図 4.4.1)	: 190℃
ホールド温度 (図 4.4.2)	: 200℃

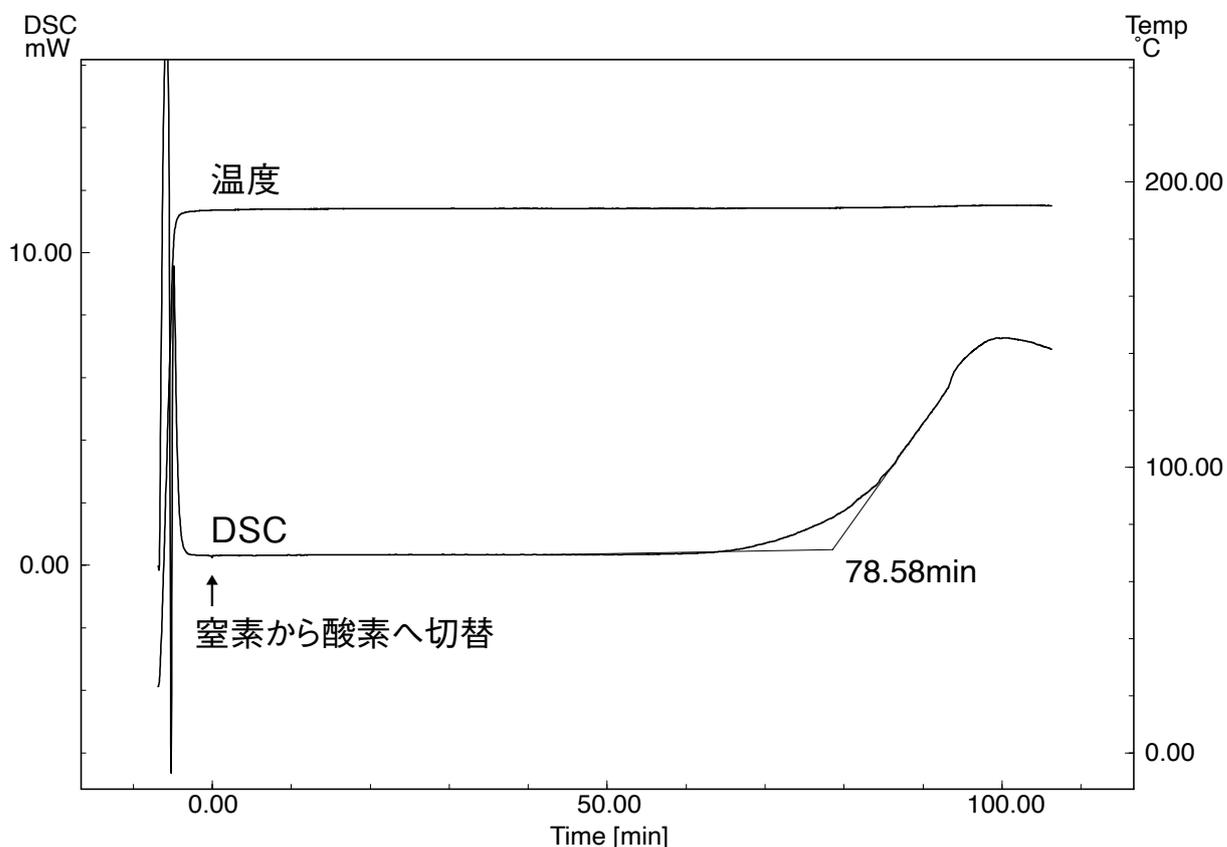


図 4.4.1 PEの190℃における酸化誘導時間

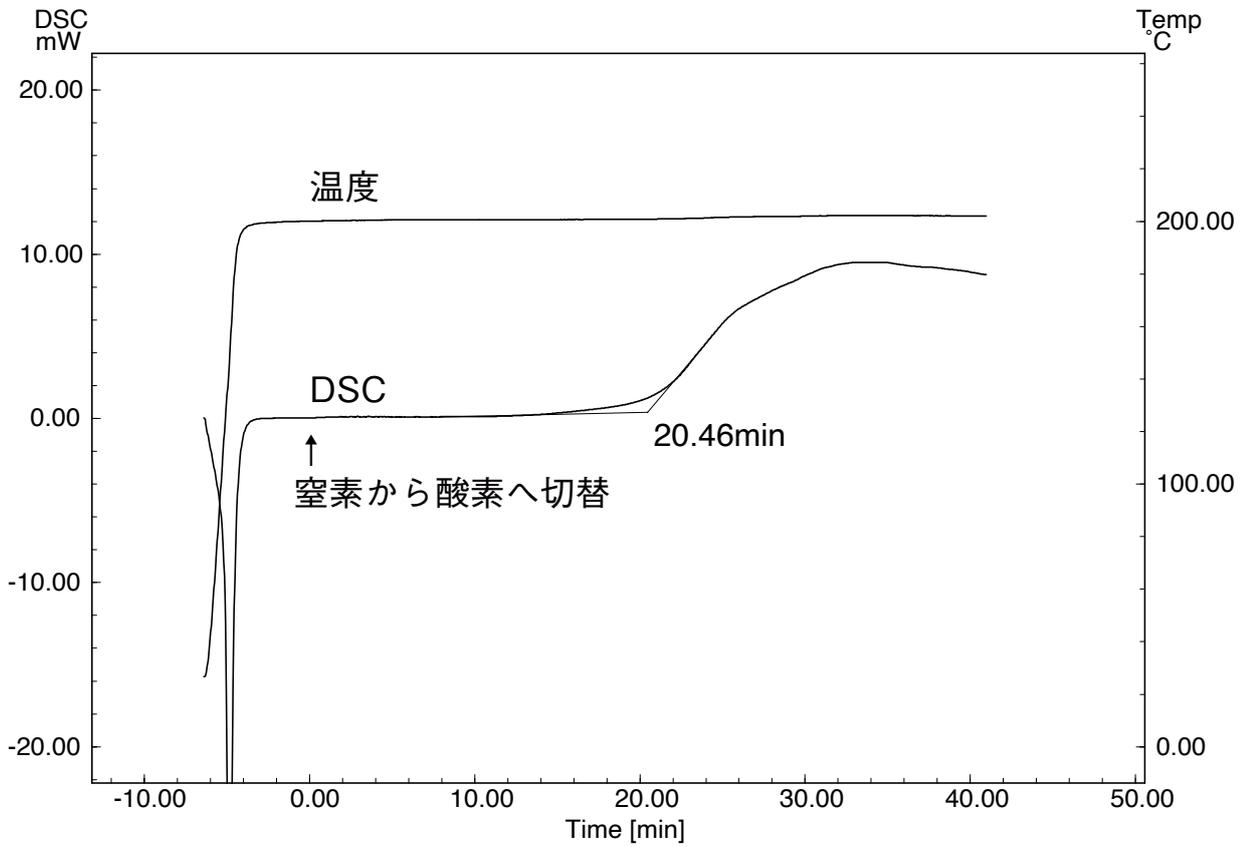


図 4.4.2 PEの200℃における酸化誘導時間

## 4.5 フッ素樹脂の熱分解

### ■解説

フッ素樹脂は、分子構造に強固なC-F結合をもつ高分子重合体です。その分子構造により優れた特性を持ち合わせています。例えば、化学薬品に対して耐久性があり、電気絶縁性が高く、表面の摩擦係数は低く、高温にも安定で不燃性のため過酷な環境や特殊分野で使用されています。ここではフッ素樹脂の分解測定を行いました。分解は、高温の500℃付近から始まっていることがわかります。

### ■分析条件

装置 : TGA  
試料名 : フッ素樹脂  
試料量 : 24.47mg  
雰囲気ガス : 空気  
ガス流量 : 40mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

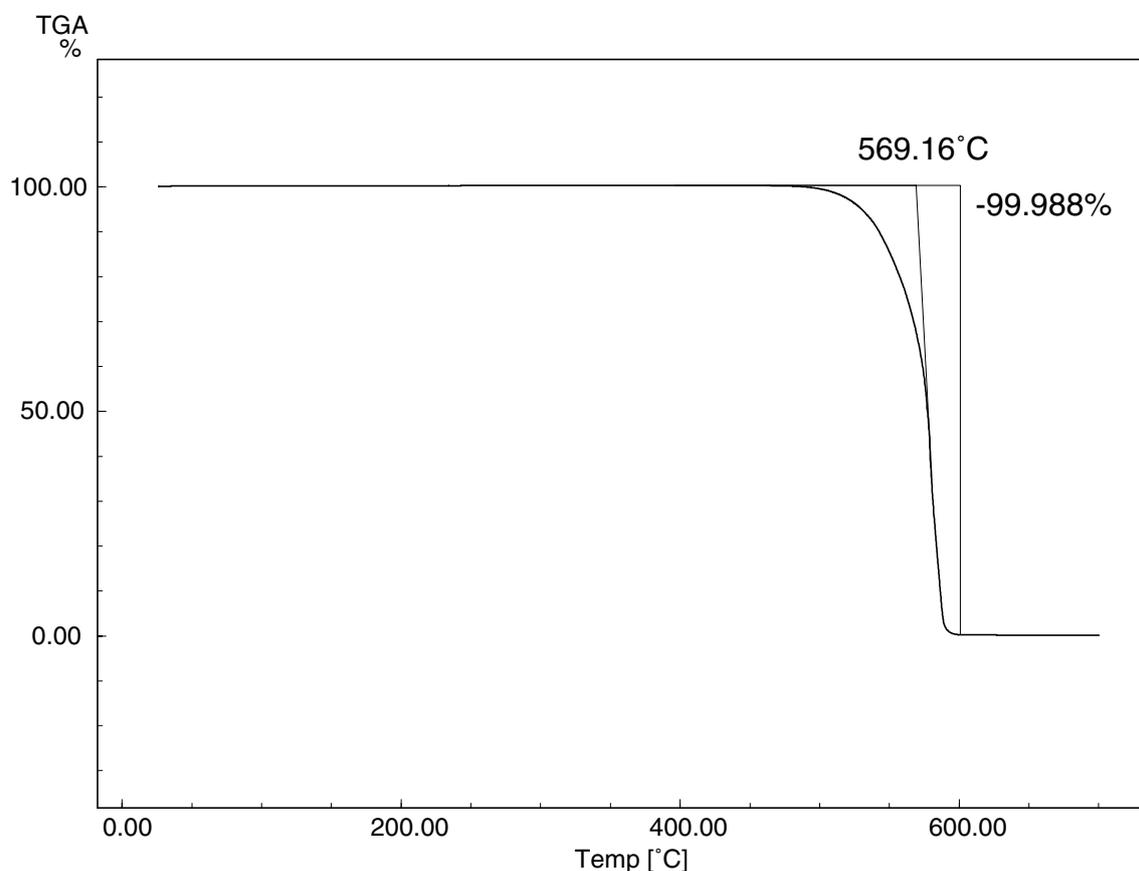


図 4.5.1 フッ素樹脂のTG曲線

# 5 フェノール樹脂の縮合反応

## 5.1 フェノール樹脂の縮合反応

### ■解説

縮合反応の熱量測定では水の蒸発を防止する必要があります。反応が169℃という高温で起こるため、耐圧セルを用いて測定しました。ガラス転移は70.9℃に見られました。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : フェノール樹脂  
試料量 : 3.44mg  
セル : アルミニウム耐圧セル  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 30mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

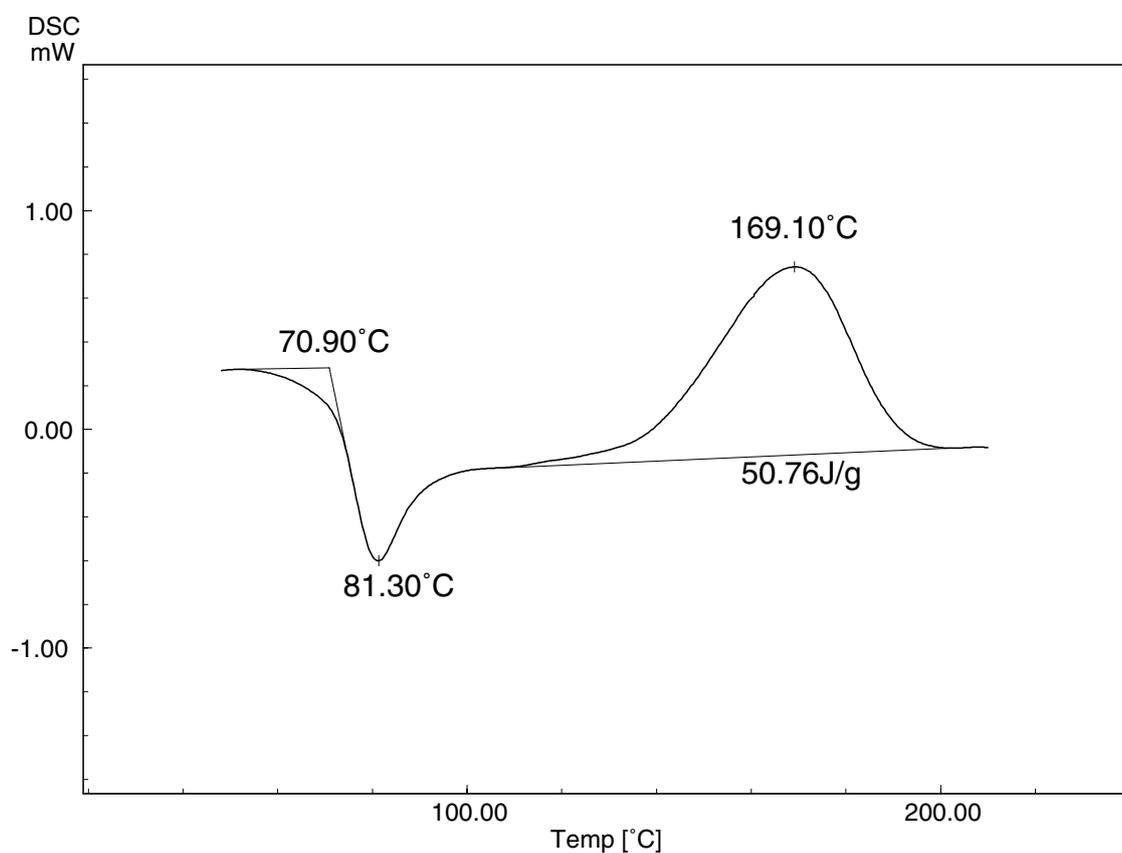


図 5.1.1 フェノール樹脂のDSC曲線

## 6.1 ポリエチレンテレフタレート (PET) 中のガラス繊維量の定量

## ■解説

無機の補強材料は、機械的強度や耐熱性の改善のために添加されています。TGを用いて空气中で加熱すると簡単にこの量を測定することができます。TGより400℃付近から分解が始まり、650℃付近で終了することが分かります。この間にPETは完全に分解するため、後には無機残渣が生じます。従って元の試料量からPETの分解量を引いた値がガラス繊維量となります。(100-65.85=34.15%)

## ■分析条件

装置 : TGA  
試料名 : PET  
試料量 : 11.19mg  
雰囲気ガス : 空気  
ガス流量 : 30mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 50℃/min

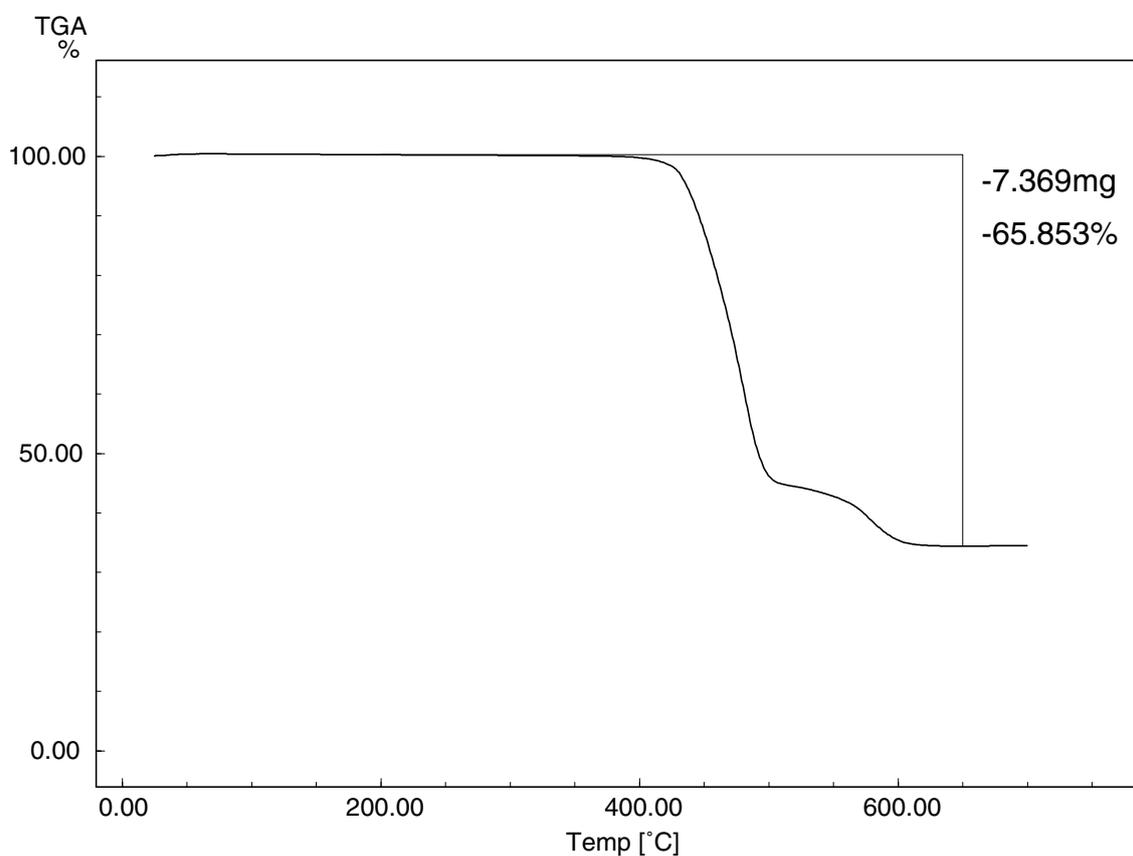


図 6.1.1 PETのTG曲線

## 6.2 スチレンブタジエンゴム (SBR) 中のカーボンブラックの定量

### ■解説

カーボンブラックは雰囲気をコントロールしながら加熱することによって定量を行います。まず装置に試料をセットした後、窒素雰囲気に十分置換します。約 600 °C まで加熱すると SBR の熱分解による重量減少が TG で観察されます。SBR が完全に分解した後、雰囲気を空気に切替えると今度はカーボンブラックの酸化による重量減少が観察されます。定量値は 28.2% となりました。DTA では SBR の分解による吸熱ピークとカーボンブラックの酸化による発熱ピークが観察されます。

### ■分析条件

装置 : TG-DTA  
試料名 : SBR  
試料量 : 20.19mg  
雰囲気 : 窒素→空気  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 20 °C /min

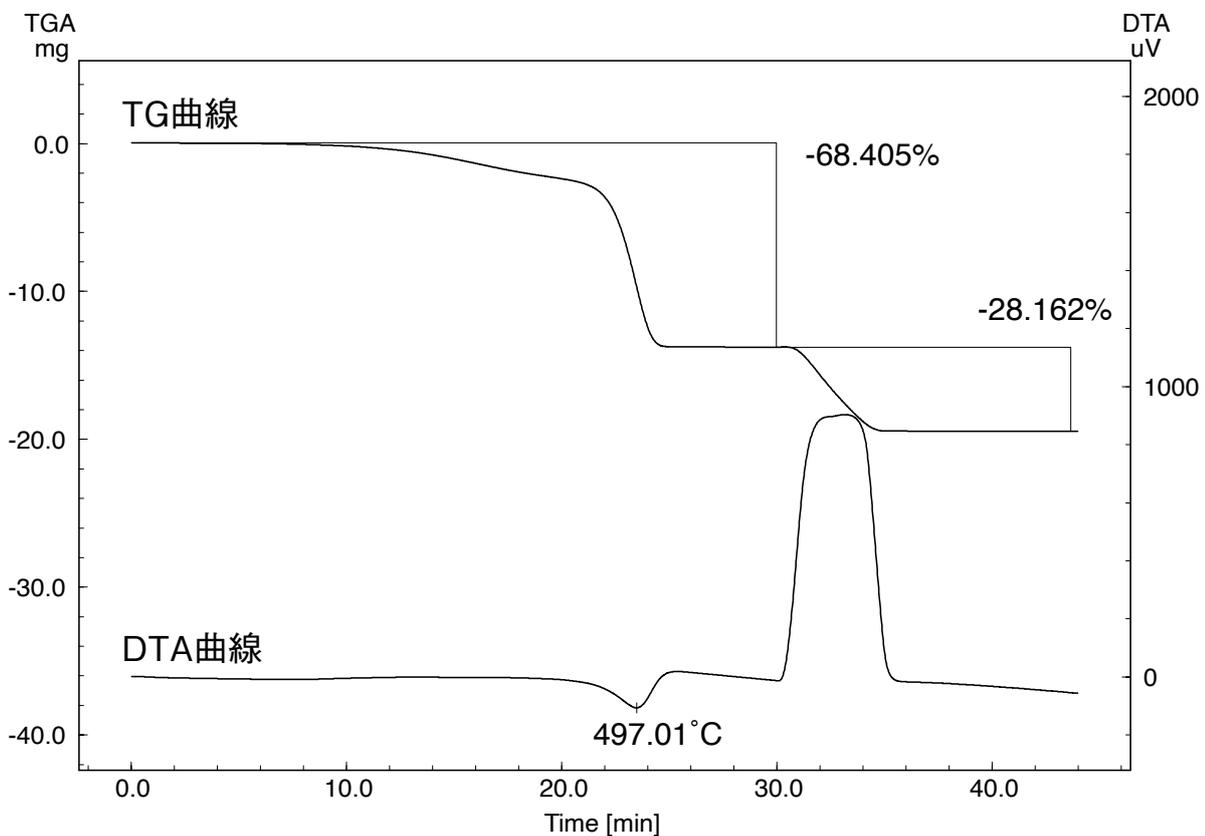


図 6.2.1 SBR の TG-DTA 曲線

## 7.1 ダイオードの分解

## ■解説

半導体部品のダイオードを測定しました。226 °C 付近でダイオードを構成している成分の一部が融解しており、300 °C 付近より分解が始まっています。

## ■分析条件

装置 : TG-DTA  
試料名 : ダイオード  
試料量 : 10.1mg  
雰囲気 : 空気  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10 °C /min

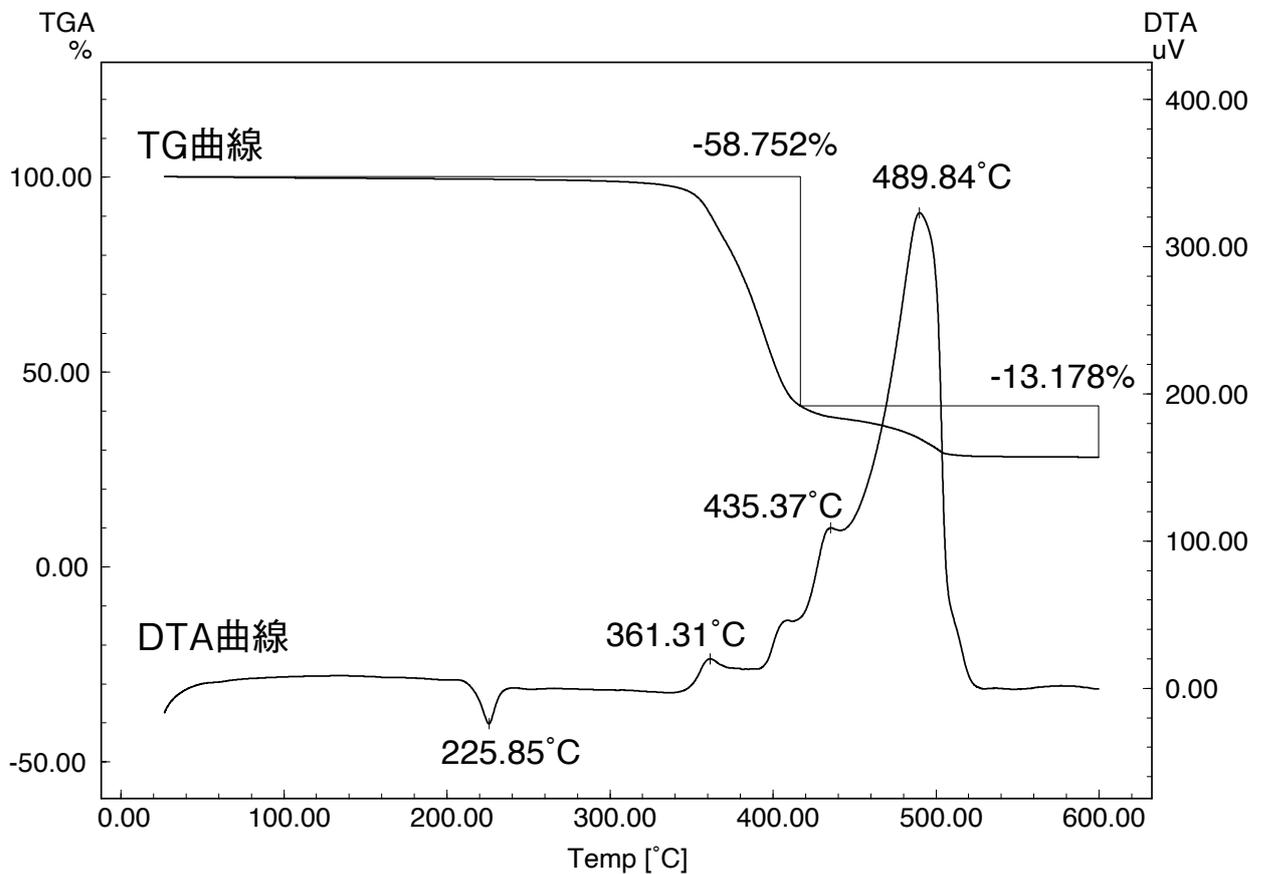


図 7.1.1 ダイオードのTG-DTA曲線

## 7.2 エポキシ樹脂中の石英の定量

### ■解説

ここではエポキシ樹脂を空气中で加熱しました。TGより300℃付近から分解が始まり、550℃付近で終了することが分かります。この間にエポキシ樹脂は完全に分解するため、後には無機残渣が生じます。従って元の試料量からエポキシ樹脂の分解量を引いたものが石英の充填量となります。(100-33.8=66.2%) またDTAでは85℃にエポキシ樹脂のガラス転移、300～550℃では分解による吸・発熱ピークが測定されています。さらに580℃の微小な吸熱ピークは石英の転移に相当します。

### ■分析条件

装置 : TG-DTA  
試料名 : エポキシ樹脂  
試料量 : 22.67mg  
雰囲気ガス : 空気  
ガス流量 : 150mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 20℃/min

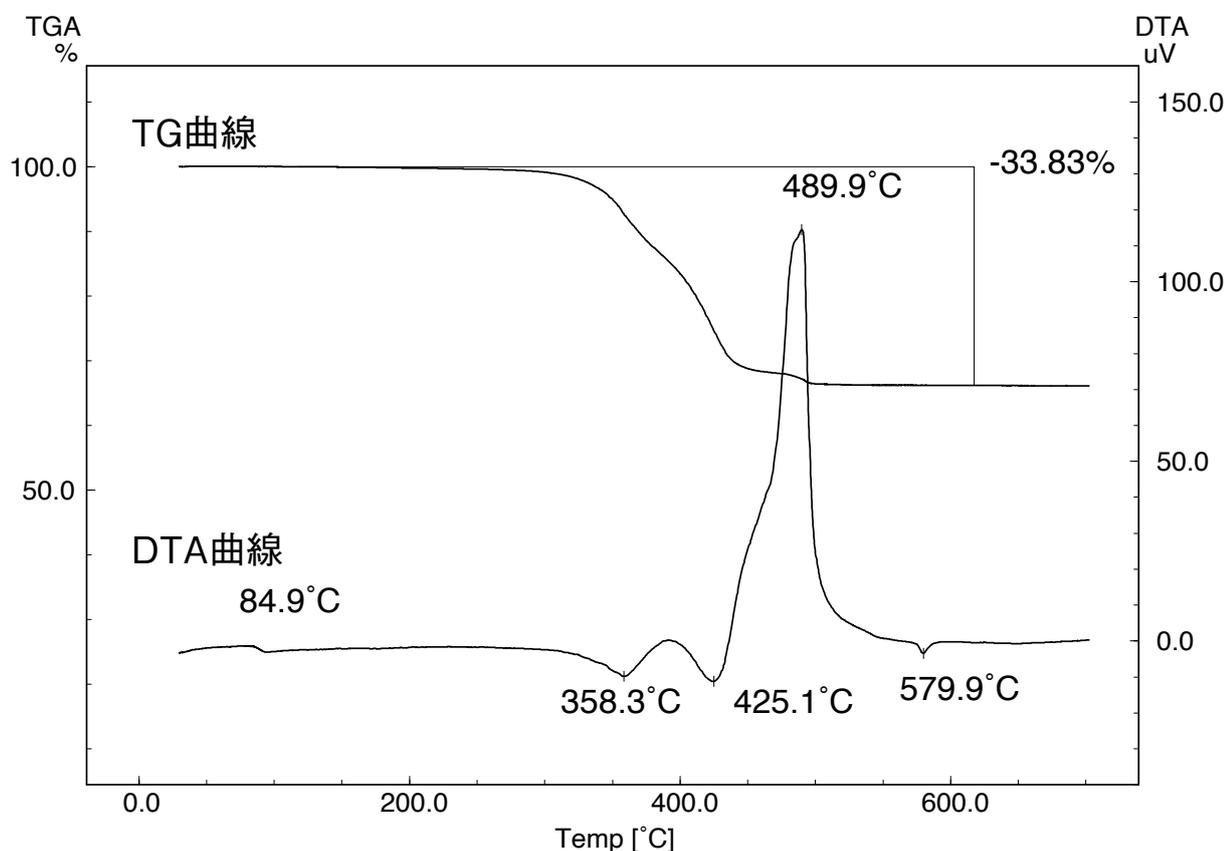


図 7.2.1 エポキシ樹脂のTG-DTA曲線

## 7.3 エポキシ樹脂の硬化反応とガラス転移

### ■解説

2液混合型の接着剤（エポキシ樹脂）について  
①混合直後 ②100℃で5分間処理 ③100℃で60分間処理したものを測定し比較しました。混合直後の試料は-39.2℃にガラス転移が検出された後、硬化反応による発熱ピークが測定されました。反応熱量は221.6J/gでした。100℃で5分間処理した試料は12.1℃にガラス転移が検出され、さらに硬化反応による発熱ピーク（熱量69.3J/g）が測定されていますが、その大きさは①に比べ小さくなっています。100℃で60分間処理した試料は37.0℃にガラス転移が検出され、硬化反応は測定されませんでした。エポキシ樹脂の硬化が進むに従って反応熱が小さくなり、ガラス転移が高温に移動することが確認されました。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : エポキシ樹脂  
試料量 : チャート上に記載  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 50ml/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

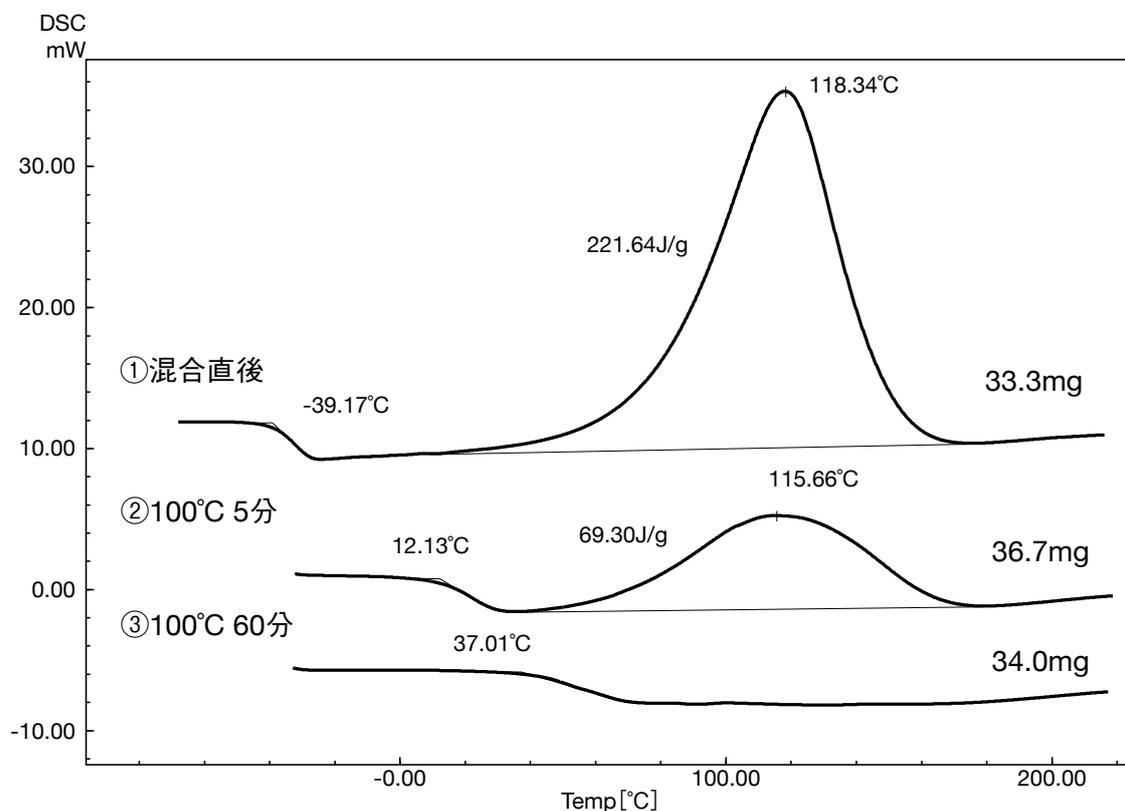


図 7.3.1 熱処理時間の違うエポキシ樹脂のDSC曲線

## 7.4 鉛フリーはんだの融点

### ■解説

環境汚染の問題から鉛を含まない鉛フリーはんだの開発が行われています。ここでは従来のSn-Pbはんだと2種類の鉛フリーはんだの融点を測定しました。鉛を含むはんだは182.3℃で融解が見られましたが、鉛フリーはんだでは209.2℃と217.5℃で融解が見られました。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 (図 7.4.1) : はんだ  
試料量 : 11.26mg  
試料名 (図 7.4.2) : 鉛フリーはんだ  
試料量 : 10.38mg  
試料名 (図 7.4.3) : 鉛フリーはんだ  
試料量 : 10.71mg  
雰囲気 : 窒素  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

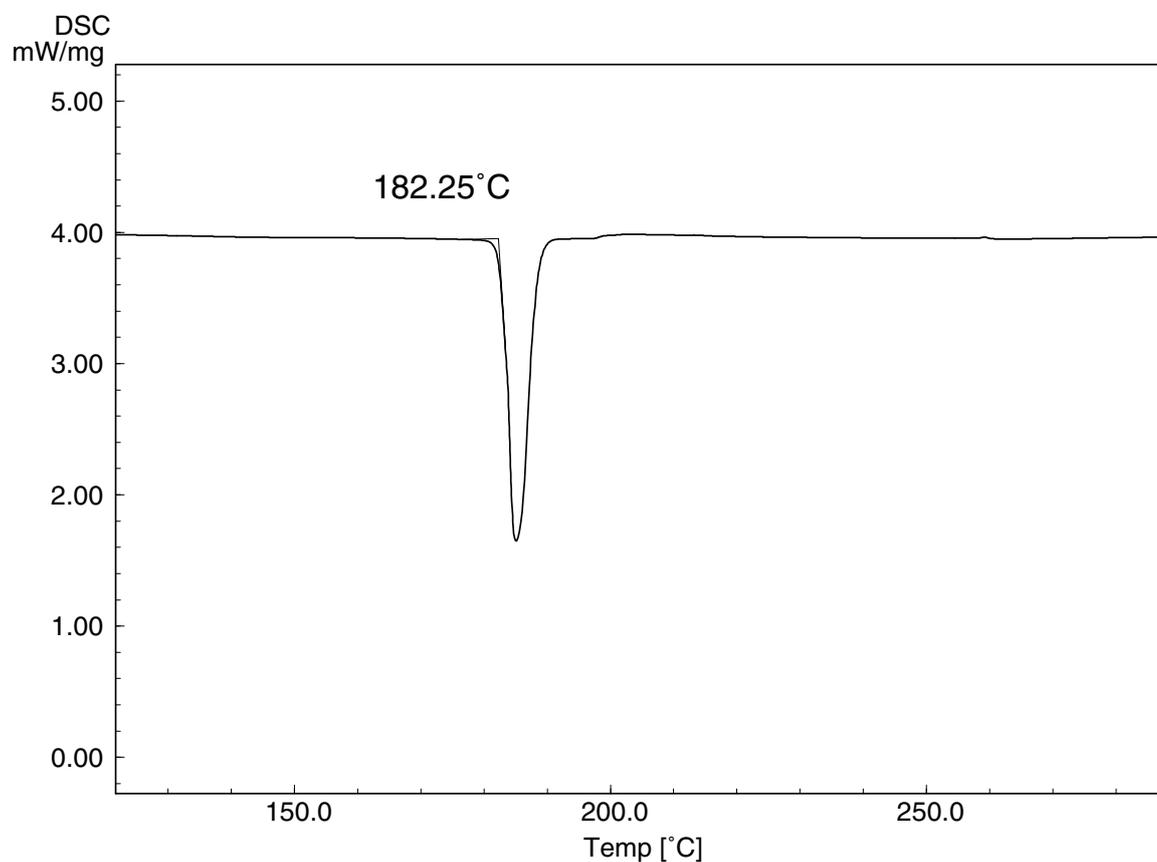


図 7.4.1 Sn-PbはんだのDSC曲線

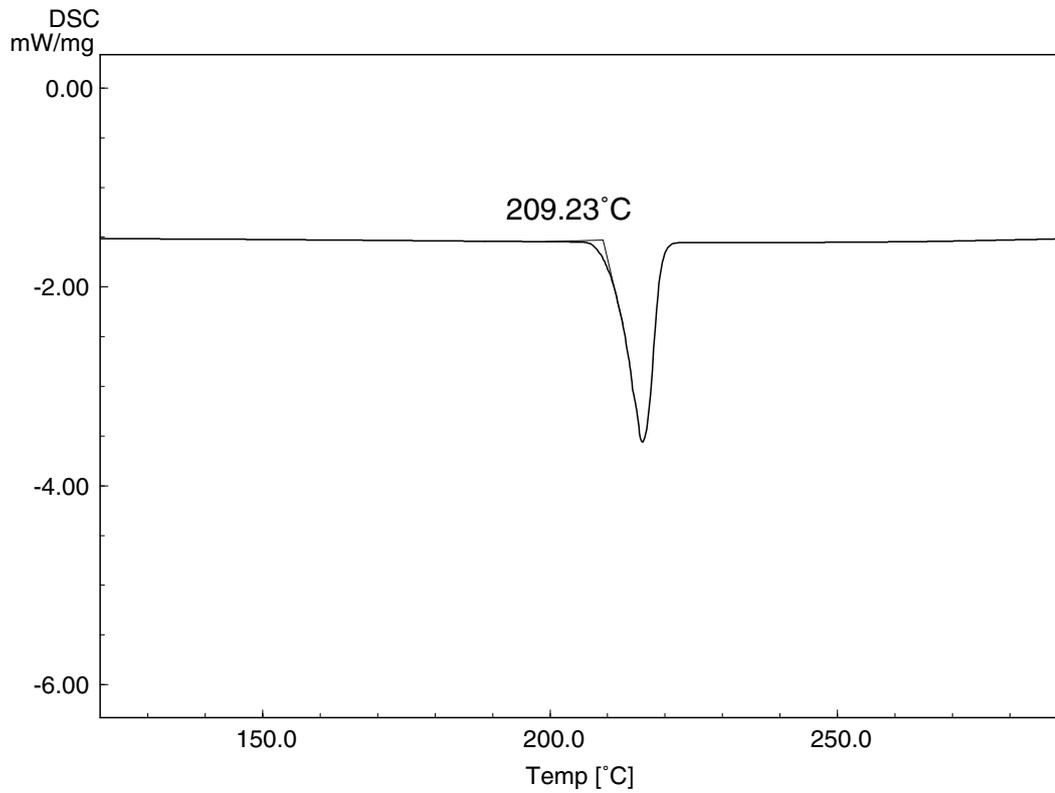


図 7.4.2 鉛フリーはんだ (Sn-Ag-Bi-Cu) のDSC曲線

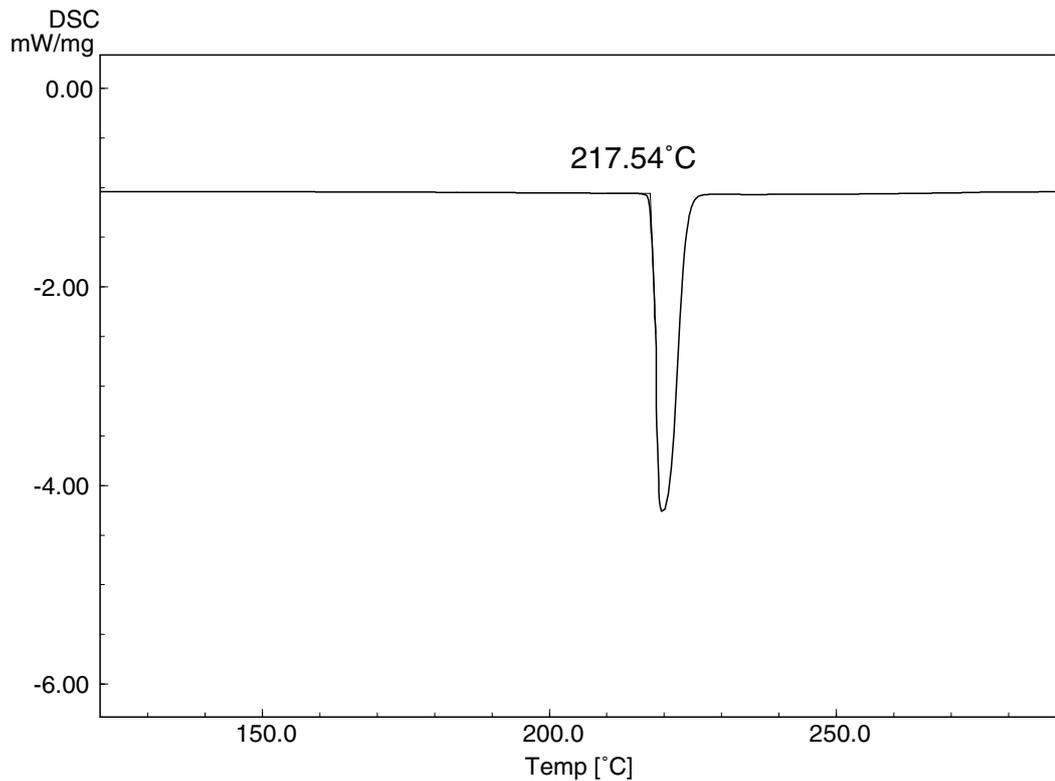


図 7.4.3 鉛フリーはんだ (Sn-Ag-Cu) のDSC曲線

# 8 電池材料

## 8.1 リチウムイオン電池のセパレーターの測定

### ■解説

リチウムイオン電池のセパレーターは正極と負極の短絡を防止するとともに電池が異常発熱した際にリチウムイオンの通過を止めるシャットダウン機能を有し、安全上重要な部材であり、この融解挙動の把握が必要です。ここではセパレーター3種類の融解をDSCで測定しました。3種の中で①の融解温度が若干低くなりました。①、②、③とも融解温度より材質はポリエチレンだと考えられます。また②に関しては160℃付近にも融解ピークが見られることよりポリプロピレンが混合されていることが分かります。融解熱量を比較すると①<②<③の順に大きくなっており、同じ順で結晶化度が高くなっていることが予想されます。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : セパレーター①、②、③  
試料量 : 2.0mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 50mL/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10℃/min

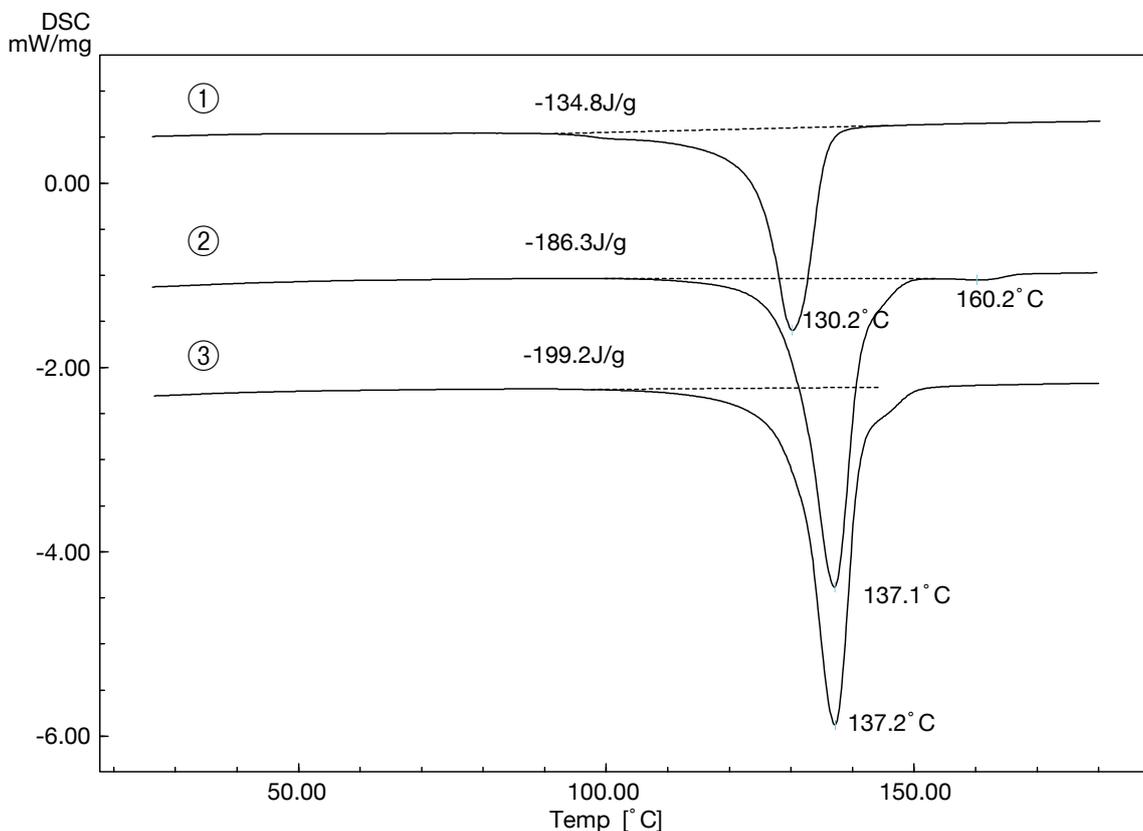


図 8.1.1 リチウムイオン電池のセパレーターのDSC曲線

## 8.2 高分子燃料電池膜の測定

### ■解説

高分子燃料電池膜であるナフィオン膜®は下図のようにクラスター構造を持ち内部に含有する水の中をプロトンが移動することによって電池として機能します。クラスターの大きさによって含有水の量が変わり、電池としての効率も変化します。水を含んだナフィオン膜®をマイナス温度域より加熱すると0℃で融解する自由水以外に、より低温で溶ける水が認められます。これがクラスターの水であると考えられています。

この融解ピークの面積はクラスター内の水の量を、温度はクラスターの平均的な直径と相関があると考えられています。DSCで試料内に取り込まれた水の融解を測定することにより試料の構造に関する情報を得ることができるようになります。

### ■分析条件

装置 : DSC  
 試料名 : 高分子燃料電池膜  
 試料量 : 12.0mg  
 雰囲気ガス : 窒素  
 ガス流量 : 50mL/min  
**【温度プログラム】**  
 加熱速度 : 1℃/min

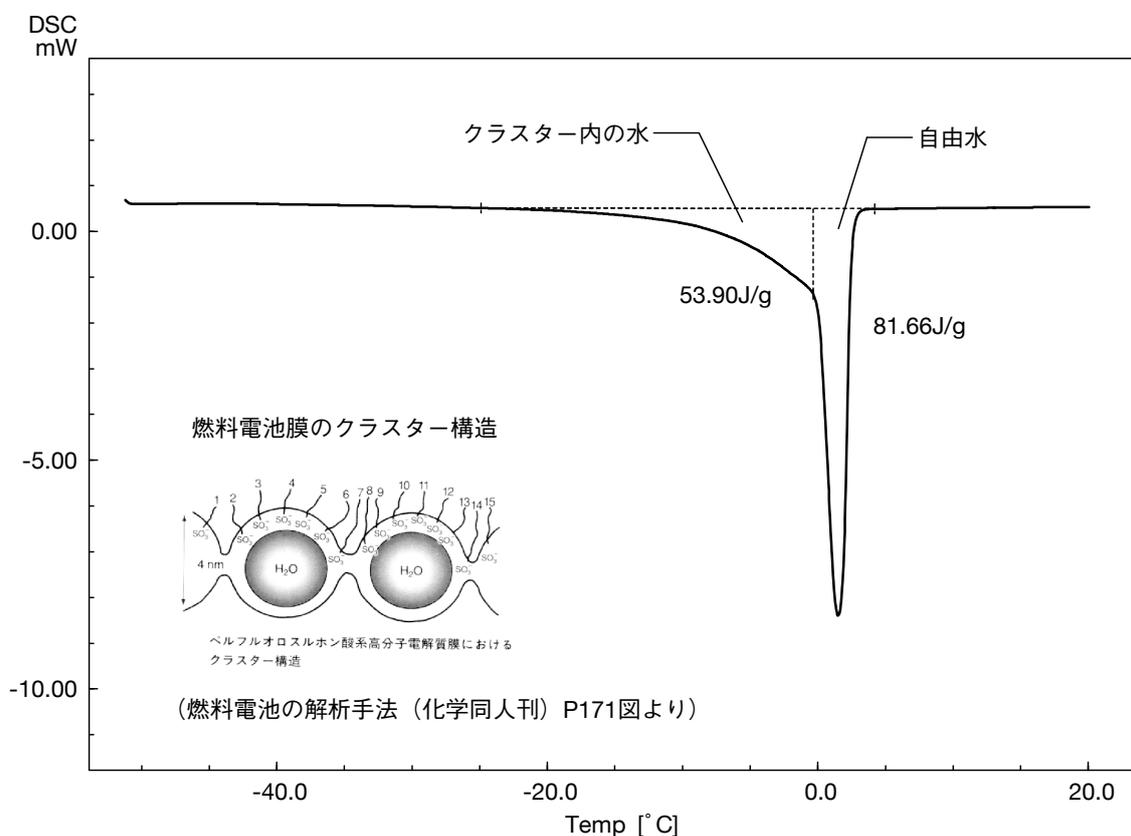


図 8.2.1 高分子燃料電池膜のDSC 曲線

# 9 樹脂部品の評価

## 9.1 樹脂部品の不具合解析

### ■解説

分析機器のモーターに使用されている樹脂製ギヤに写真のように摩耗の早い不具合品が生じたためTG-DTAによる検討を行いました。

TG-DTAより正常品は融点が高く融解熱量が大きい（結晶化度が高い）ことがわかります。また不具合品は分解温度が高温であることがわかります。この樹脂ギヤには原料としてポリアセタールが使用されていますがポリアセタールにはホモポリマーとコポリマーの2種類があり、ホモポリマーは高分子鎖が相対的に高い密度で集合するため融点、結晶化度が高く機械的強度に優れます。また、コポリマーは主鎖に存在するC-C結合により熱安定性には優れ分解温度は高くなります。このことより今回の不具合は、ギヤの原料として種類の違うポリアセタールが使用されたことにより発生したと推定されました。

### ■分析条件

装置 : TD-DTA  
試料名 : 樹脂製ギヤ (ポリアセタール)  
試料量 : 21.62 mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 300ml/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 10 °C /min

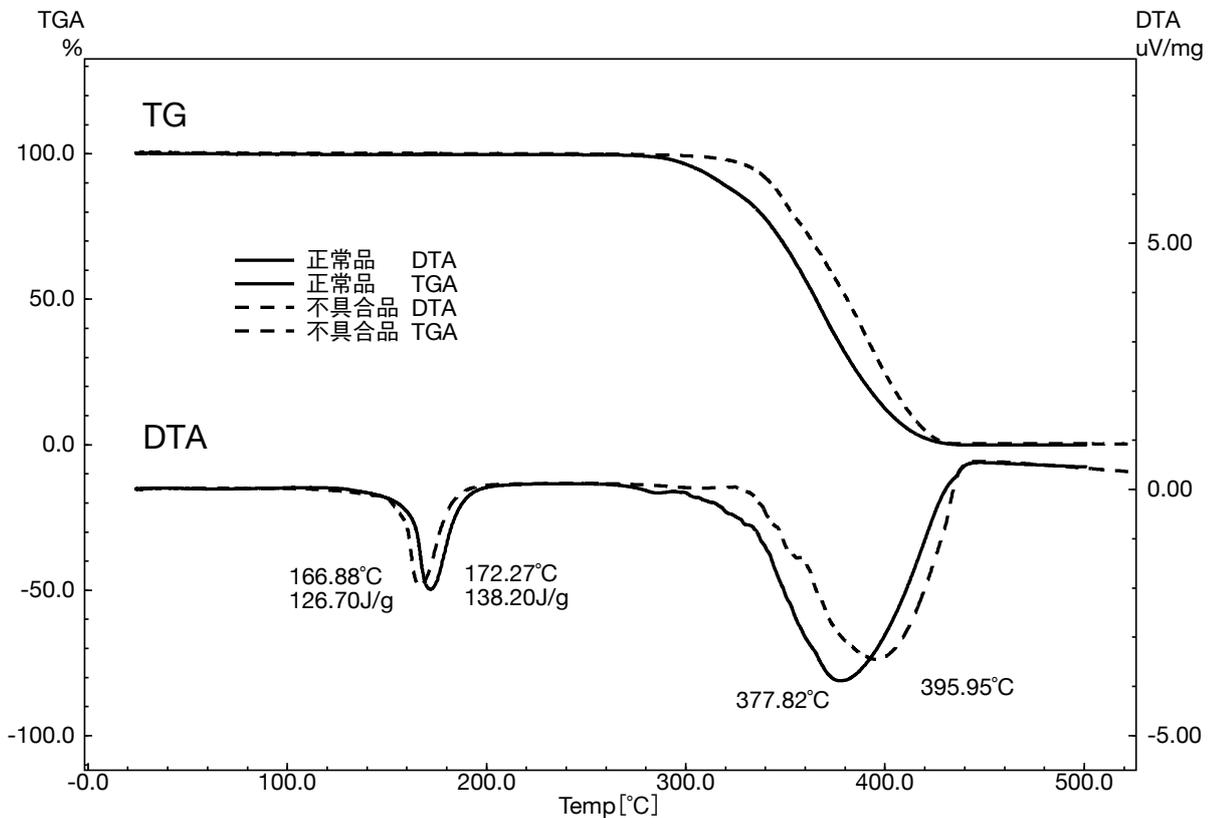
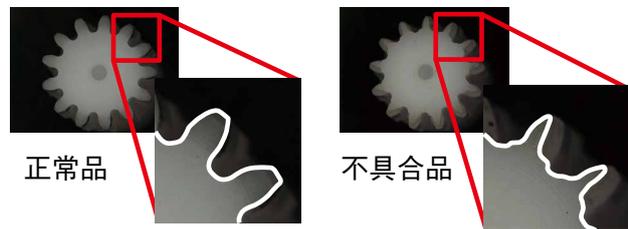


図 9.1.1 樹脂製ギヤのTG-DTA曲線

# 10 温度変調 DSC

## 10.1 ポリエチレンテレフタレート (PET) の測定

### ■解説

温度変調 DSC 測定では定速昇温に小振幅の変調を重ね合わせ温度制御を行います。得られた信号をソフトウェアで解析することで、通常の DSC で得られる総熱流に加え、ガラス転移などの比熱変化に対応する可逆熱流、結晶化やエンタルピー緩和などの吸発熱に対応する不可逆熱流を得ることができます。75 °C 付近のガラス転移に関して総熱流ではピークとベースラインのシフトが重なっていますが、可逆熱流にはベースラインシフトのみ、不可逆熱流にはピークのみが現れガラス転移が起っていることが明瞭に確認できます。また、116 °C 付近に結晶化のピークが見られますが、可逆熱流には現れず不可逆熱流として現れます。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : PET  
試料量 : 10.28mg  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 : 50ml/min  
【温度プログラム】  
加熱速度 : 5 °C /min  
変調周期 : 40sec  
変調振幅 : 0.2 °C

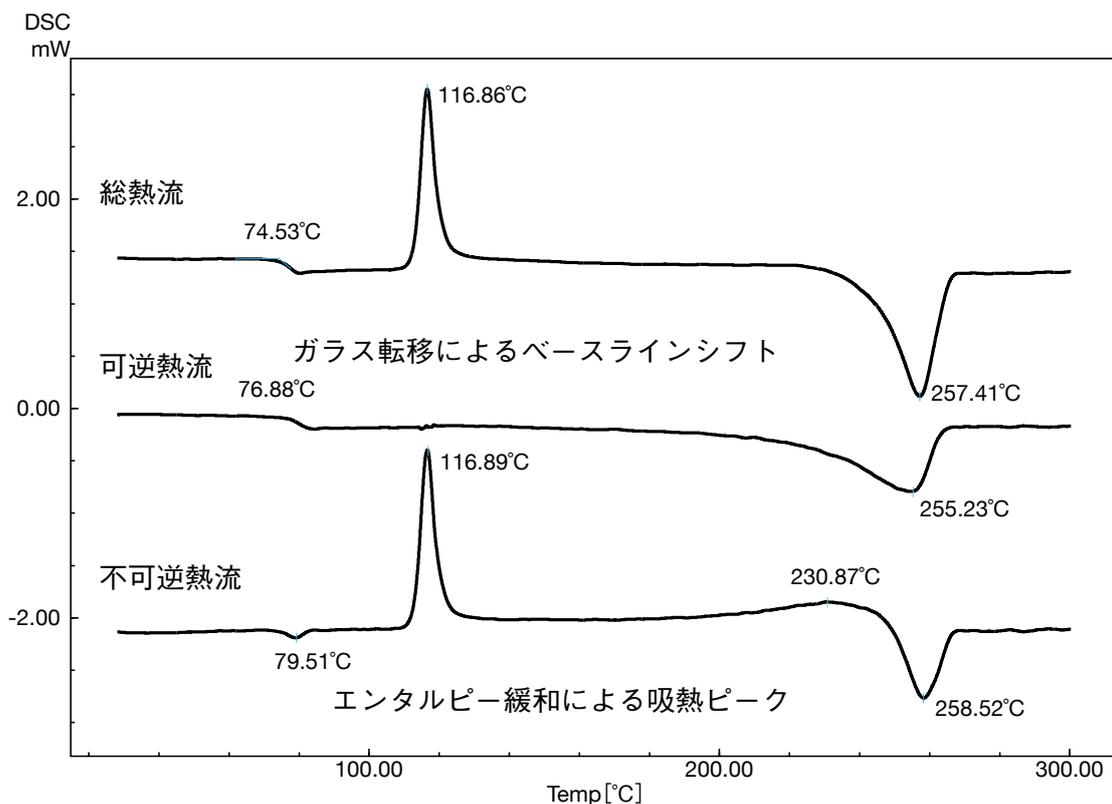


図 10.1.1 PET の DSC 曲線

## 10.2 温度変調 DSCによる接着剤のガラス転移の測定

### ■解説

2液混合型エポキシ樹脂系接着剤を混合1時間後、17時間後、22.5時間後の試料を準備し温度変調DSCにより測定を行いました。混合後1時間硬化させた場合、 $-35^{\circ}\text{C}$ 付近にガラス転移が確認でき同じ温度域でエンタルピー緩和も見られるため、ガラス転移は可逆熱流に、エンタルピー緩和は不可逆熱流にそれぞれ別々の曲線として分離できています。また、 $90^{\circ}\text{C}$ 付近に硬化による発熱ピークが見られますがこれは不可逆熱流にのみ現れています。また17時間、22.5時間と硬化が進行するほどガラス転移が高温側にシフトし、硬化反応による発熱ピークが小さくなっていることがわかります。ガラス転移が高温にシフトし、硬化反応温度と近接した場合でも温度変調測定によりガラス転移は可逆熱流に、硬化反応は不可逆熱流にそれぞれ分離することが可能です。

### ■分析条件

装置 : DSC  
試料名 : エポキシ樹脂系接着剤  
試料量 : チャート上に記載  
雰囲気ガス : 窒素  
ガス流量 :  $50\text{ml}/\text{min}$   
【温度プログラム】  
加熱速度 :  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$   
変調周期 :  $60\text{sec}$   
変調振幅 :  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$

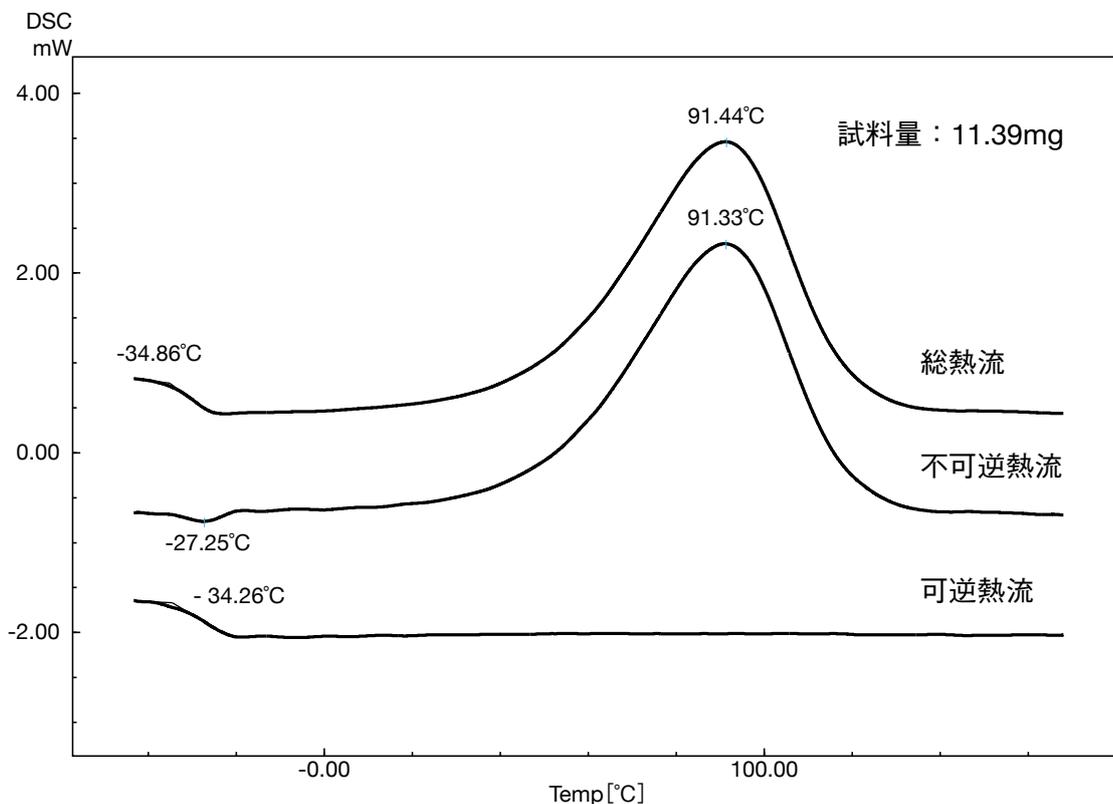


図 10.2.1 混合1時間後のDSC曲線

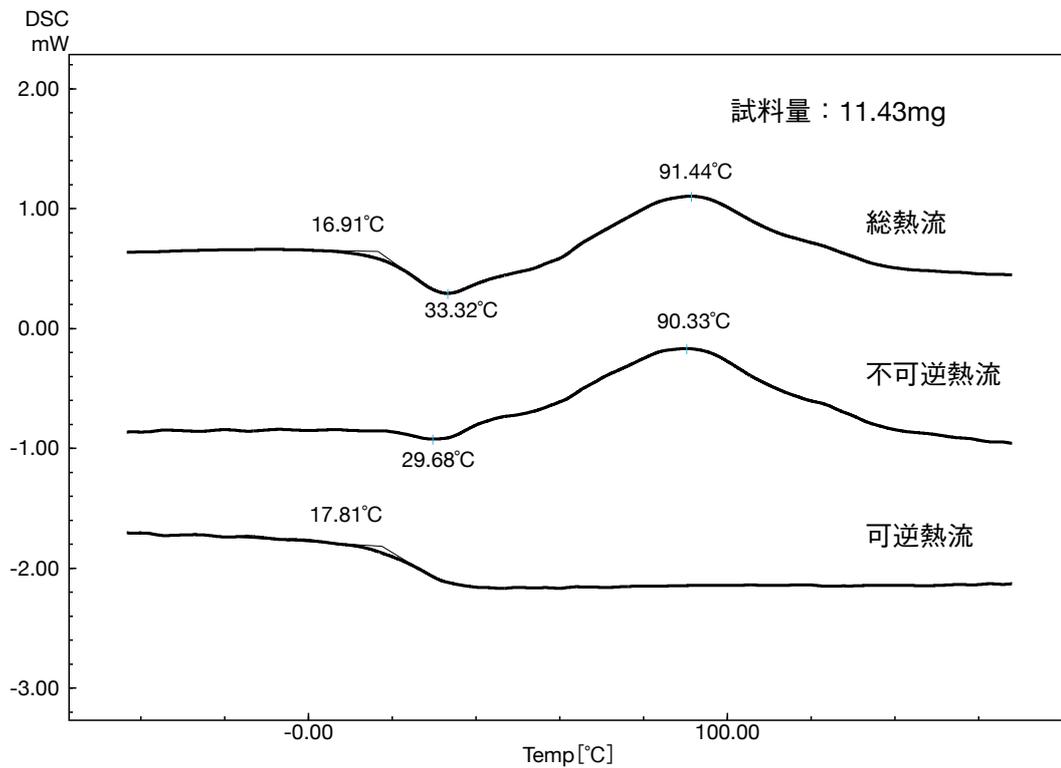


図 10.2.2 17 時間後のDSC曲線

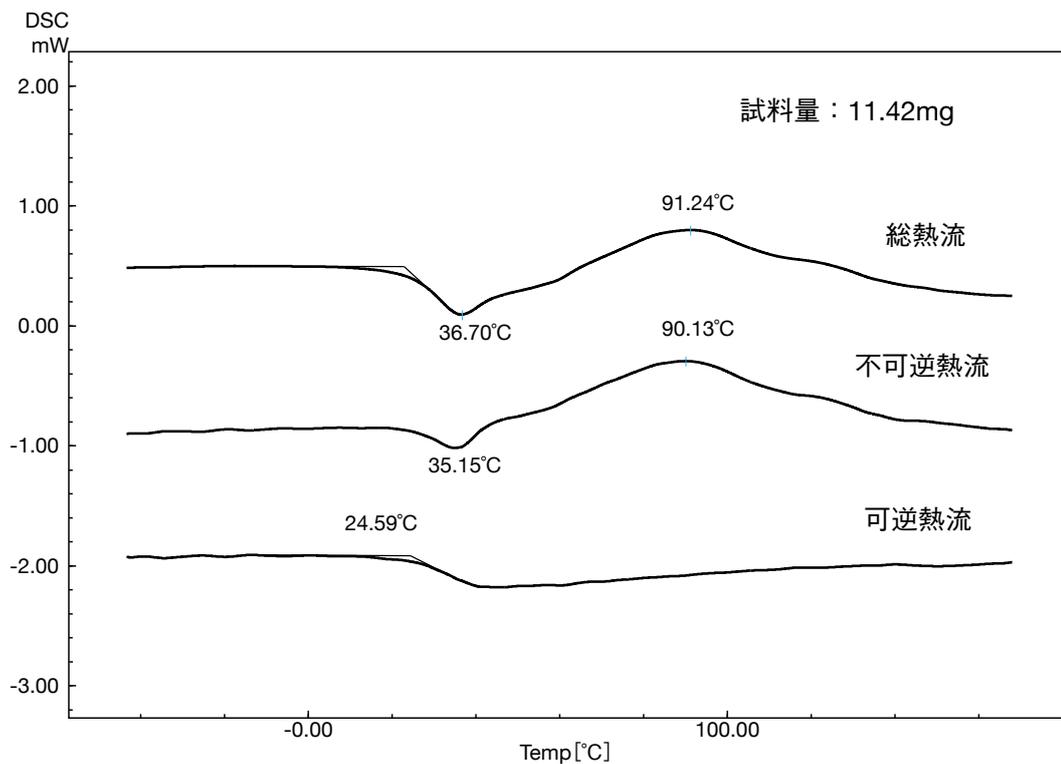


図 10.2.3 22.5 時間後のDSC

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。  
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。  
本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。  
治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。  
トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。  
外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

# 株式会社 島津製作所

## 分析計測事業部

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

製品情報



価格お問合せ



東京支社 (官公庁担当) (03) 3219-5631 (大学担当) (03) 3219-5616 (会社担当) (03) 3219-5622	つくば支店 (官公庁・大学担当) (029) 851-8511 (会社担当) (029) 851-8515	名古屋支店 (官公庁・大学担当) (052) 565-7521 (会社担当) (052) 565-7531	広島支店 (082) 236-9652
関西支社 (06) 4797-7230	北関東支店 (官公庁・大学担当) (048) 646-0095 (会社担当) (048) 646-0081	京都支店 (官公庁・大学担当) (075) 823-1604 (会社担当) (075) 823-1603	九州支店 (官公庁・大学担当) (092) 283-3332 (会社担当) (092) 283-3334
札幌支店 (011) 700-6605	横浜支店 (官公庁・大学担当) (045) 311-4106 (会社担当) (045) 311-4615	神戸支店 (078) 331-9665	島津ホールセンター ☎ 0120-131691 (操作・分析に関する相談窓口) IP電話等:(075) 813-1691
東北支店 (022) 221-6231	静岡支店 (054) 285-0124	岡山営業所 (086) 221-2511	
郡山営業所 (024) 939-3790		四国支店 (087) 823-6623	