

伝導型熱量計による高分子の熱物性測定

(北海道工業技術研究所) ○齊藤 喜代志、成田 英夫

高分子の熱物性を測定するため、TGと伝導型熱量計を用い、標準物質(安息香酸)でガス流速、試料量、昇温速度等の物理的な条件を選択した。これらの結果を基に、HIST PE(1475)試料は、40°Cから熱分析が可能となり固体、融解、液体、分解・気化の温度領域や潜熱に伴う吸熱ピークが明確に分析された。分析時間は30分間程度であった。融解熱量は57.6cal/g、分解・気化熱量は71.7 cal/gとなり、40°Cから分解・気化までの総熱容量は472.0cal/gであった。

1. はじめに

プラスチック類の熱物性を測定することは、用途の適否を判断するための尺度となるもので、新製品の開発、品質管理、廃プラスチックの合理的な再資源化の確立及び処理装置の基礎データとして役立つと考えられる。現在、プラスチック類の熱物性を評価する汎用熱分析装置では、試料が分解・気化を伴うまでの定量的な熱測定の性能を持っているものは見当たらない。紹介する熱分析装置は、TGと伝導型熱量計(CSC)を組み合わせ、赤外線イメージ炉を用いて外部のみから試料を加熱し、熱重量変化と比熱、潜熱などの熱容量変化を同時に測定できる分析方法である。

本報告では、既知な標準試料を用いて測定条件と物性値の精度を確認し、PEの熱測定を行った。

2. 熱分析装置の構成と熱測定方法

図1には、TG-CSCのブロック図を示した。

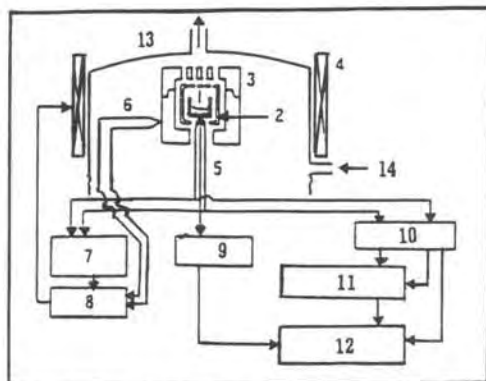


図1 TG-CSCのブロック図

- 1: 試料容器 2: 温度調節カバー 3: 外筒容器
4: 赤外線イメージ炉 5: 試料熱電対 6: 外筒熱電対
7: 温度差設定器 8: 温度制御器 9: 秤量回路
10: 熱量測定回路 11: デジタルプリンタ
12: 記録計 13: 石英保護管 14: 窒素ガス

装置は試料測定部、温度制御部、天秤回路部、熱測定回路部及び記録部からなっている。試料部分には、加熱源を持たずR熱電対がニッケル製の外筒容器(3)の側面(6)と天秤回路部(9)に連結している白金製の試料容器(1)の底面(5)に配置してある。

熱測定を行うためには、外側の赤外線加熱炉(4)で加熱すると、透明石英保護管(13)を通して外筒容器が加熱され、温度調節カバー(2)を通じて試料容器に熱が伝達される。ここで、試料への熱の伝達は、外筒容器と試料容器との温度差(バイアス電圧)の調節によって決

定される。そのため、予め温度差設定器(7)で温度差を設定すると、精密な制御により、外筒容器と試料容器との間には、常に一定の温度差を保つことができるため、定量的な熱移動が行われるようになっている。測定中の試料の温度、昇温に要する時間及び熱重量変化は5°C間隔で自動記録される。

3. 試料

標準試料として安息香酸($C_6H_5CO_2H$ 、キシダ製、99.5%)及びNIST PE(1475)を用いた。

4. 結果と考察

図2には空容器、 $\alpha-Al_2O_3$ 及びPEの昇温時間曲線、重量減少曲線及び温度曲線の測定結果を示した。設定温度間隔 ΔT (°C)ごとに昇温に要する時間 Δt_1 (sec)とすると、単位時間に外筒容器から試料容器に伝達される熱量 ΔQ (cal/sec)は(1)式で表される。

$$M_1 C_{p1} \Delta T = \Delta Q \Delta t_1 \dots (1)$$

M_1 は容器の重量(g)、 C_{p1} は容器の比熱(cal/g°C)である。

図2のAカーブは試料容器が空の昇温時間曲線である。次に比熱値が既値の $\alpha-Al_2O_3$ を容器に入れ、昇温するとこの場合には(2)式で表される。

$$(M_1 C_{p1} + M_2 C_{p2}) \Delta T = \Delta Q \Delta t_2 \dots (2)$$

M_2 は $\alpha-Al_2O_3$ の重量、 C_{p2} は $\alpha-Al_2O_3$ の比熱、 Δt_2 は $\alpha-Al_2O_3$ と試料容器が ΔT ごとに昇温に要する時間である。

この場合の昇温時間曲線は図2のBカーブである。(2)式と(1)式から(3)式が得

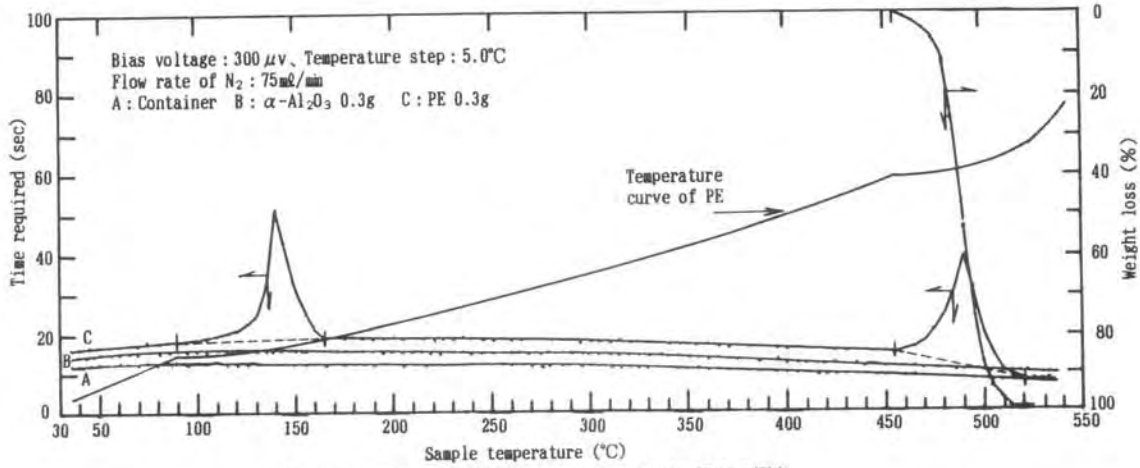


図2 TG-CSCによる空容器、α-アルミナおよびPEの測定

られる。

$$\Delta Q = M_2 C_{p2} \Delta T / (\Delta t_2 - \Delta t_1) \dots (3)$$

(3)式により、各温度間隔ごとの昇温に要する熱量 ΔQ が求められ、この ΔQ 値が各温度ごとの検量線の役割を果たす。さらに、未知試料を測定する場合には、(4)式で表される。

$$(M_1 C_{p1} + M_3 C_{p3}) \Delta T = \Delta Q \Delta t_3 \dots (4)$$

M_3 は未知試料の重量、 C_{p3} は未知試料の比熱、 Δt_3 は未知試料と試料容器が ΔT ごとに昇温に要する時間である。(4)式と(1)式から(5)式を得る。

$$C_{p3} = \Delta Q (\Delta t_3 - \Delta t_1) / M_3 \Delta T \dots (5)$$

(5)式により未知試料の比熱が求められる。この場合の昇温時間曲線は図2のCカーブ(PE)である。試料を熱測定中に融解、分解・気化などの潜熱ピークが生ずるときのエンタルピー ΔH (cal/g)は(6)式から求められる。

$$\Delta H = KA / M_3 \dots (6)$$

ここで、 K は装置定数(cal/sec)で(3)式の検量線から求める。 A は融解、分解・気化ピークの積算時間(sec)である。つぎに、プラスチックの比熱は、(7)式で表されていることが知られている。

$$C_p = a + bT \dots (7)$$

(7)式を積分すると(8)式になる。

$$\Delta H = \Delta T [a + (b/2) \cdot (T_1 + T_2)] \dots (8)$$

ここで a は切片、 b は勾配、 T は絶対温度(K)である。(8)式から比熱の場合のエンタルピーが求められる。プラスチックの40°Cから分解・気化までのエンタルピーは(6)式と(8)式から求めることができる。

図3には、 $C_6H_5CO_2H$ の熱測定結果を示した。その結果、本装置による熱測定最適条件は、試料量0.3g、バイアス電圧300 μ v、 N_2 ガス(99.995%以上)の流速75ml/minとした。融解温度は、120°Cから始まり130°Cでピークとなり140°Cで終了し、その融解熱量は(6)式から求めると34.8cal/gであった。

文献値¹⁾は、122.5°C、33.9cal/gであった。また、蒸発温度は170°Cから始まり250°Cがピークとなり、265°Cで終了し、その蒸発熱量は同様に求めると118.0cal/gであった。文献値¹⁾は249°C、120.4cal/gであり、よい一致を示した。

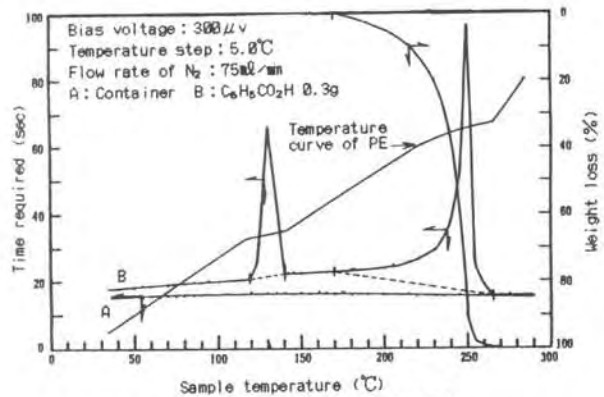


図3 TG-CSCによる安息香酸の熱測定

図2に示したPEの熱測定では40°Cから熱分析が可能となり、90~165°Cに融解ピークが分析された。455~520°Cに重量減少があり、それに伴う分解・気化ピークが同じ温度位置に分析された。

温度曲線はこれら潜熱ピークと同じ温度領域で擬平衡的に変化し、従来の熱分析装置にない特徴を示した。

PEの40~90°Cまでの固体の比熱は0.442~0.499cal/g \cdot °C、90~165°Cの融解熱量は57.6cal/g、165~455°Cまでの液体の比熱は0.604~0.754cal/g \cdot °C、455~520°Cの分解・気化熱量は71.7cal/gであった。式(6)と(8)から求めたエンタルピーは472.0cal/gであった。

PEが40°Cから分解・気化が終了した温度までに要した積算時間から昇温速度を求めると16.0°C/minと短時間に熱測定することができた。

文献¹⁾; 化学便覧基礎編改訂3版II-271