



月刊名工研

No.810

2019 年 11 月 1 日発行

※NMIRI : Nagoya Municipal Industrial Research Institute

とびっくす

- 【技術紹介】 プラスチックの分子量と熱特性について
熱分析の測定結果の数値について
傾斜多孔質樹脂の開発
- 【お知らせ】 講演会のお知らせ



【技術紹介】

プラスチックの分子量と熱特性について

プラスチックは主にポリマー材料で構成されています。ポリマー材料は、図に示すような重合反応によって得られ、その重合度 (n) は得られた材料の特性に大きな影響を与えます。

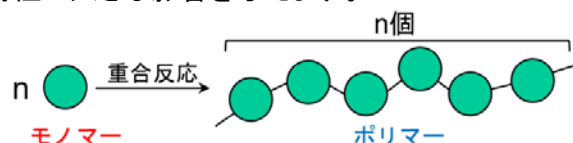


図 ポリマー合成の概念図

例えば、ポリエチレン ($\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{H}$) は、表に示すように n の大きさで性質が変わり、n が 2 以下では常温 (25℃) で気体、n が 3 から 8 では液体、n が 9 を超えると固体になります。そのため、ポリマー材料の特性評価では、分子量測定を行います。分子量測定ができない場合は、融点やガラス転移温度などの熱測定を行うことがあります。

例えば、ポリエチレンに限らず、プラスチック製品の不良の原因がポリマー材料の分子量に起因

表 エチレンの重合度と熱的性質

重合度 (n)	分子量	外観	融点 (°C)	沸点 (°C/mmHg)
1	30	気体	-183	-89/760
2	58	気体	-138	-42/760
3	86	液体	-95	69/760
9	254	固体	約 28	317/760
30	844	固体	99	250/10 ⁻⁶
60	1684	固体	100	分解
100	2802	固体	106	分解
1000	28002	固体	110	分解

すると思われ、その製品の良品と不良品との比較を行う場合、その材料が有機溶媒に溶ける場合はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法により分子量の測定を行います。溶けない場合は、対応した熱測定を行うことで、ポリマー材料の分子量の違いに起因した情報を得ることができる場合があります。当所では、GPC 法や熱分析など、様々な角度からの分子量に関連する評価を行っておりますので、お気軽にお問い合わせください。

(有機材料研究室 林 英樹)

TEL (052) 654-9912

熱分析の測定結果の数値について

示差熱分析(DSC)、熱機械分析(TMA)、熱重量測定(TG)、動的粘弾性測定(DMA)は試料を連続的に加熱または冷却しながら転移や分解、分子運動に伴う熱の出入りや寸法、重量、弾性・粘性の変化を測定するため熱分析とよばれ、その結果は融点やガラス転移点(T_g)などとして製品カタログなどにも掲載されています。

数字として記載されているとそれがゆるぎない値のように感じてしまいがちです。しかし、プラスチックは巨大な分子のためその運動や形態は複雑です。特に T_g は動きの遅い分子主鎖の運動が関わるため、測定条件やサンプルの調製条件でその値は大きく変わります。例えばDMAで T_g を測定するときは損失弾性率と貯蔵弾性率の比($\tan \delta$)が最大になる点を基準とすることが多いのですが、温度が低くて分子運動が遅くても、変形速度(周波数)が遅ければ分子運動がついていけるため $\tan \delta$ のピーク位置は低温になります。

例としてポリスチレンをDMA(回転レオメーター)で昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で粘弾性測定を行い、ガラス転移に伴う $\tan \delta$ のピークを測定した結果を図に示します。測定周波数が一桁増えるとピークの位置が 6°C ほど高温側に移動することがわかります。

この測定結果は周波数に大きく依存しますが昇温速度にはあまり影響を受けず 10Hz で昇温速度を $3^\circ\text{C}/\text{分}$ から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ に上げててもピークの移動は観測されません。

また同じ現象を測定しても測定方法が異なると得られる値が異なります。このポリスチレンの T_g をDSC測定 of 比熱の変化に伴うベースラインシフトから求めると中間点ガラス転移温度(T_{mg})は 93°C になります。一般にDMAで求めた T_g はDSCより高くなるので材料選定等で比較する場合は測定方法まで気に掛ける必要があります。

同じサンプル・同じ現象でも測定結果が異なる原因は、測定方法や測定条件だけではなく、熱分析でサンプル温度を測定しているのはDSCやTGではサンプルを置く台に埋め込まれたセンサー、TMAやDMAでは加熱オープンに突き出た

センサーであって、サンプルの温度を直接測っているわけではありません。金属の融点測定などでセンサーを校正しますが、主な校正点が 156°C と 419°C なので低温では数 $^\circ\text{C}$ ずれることがあります。また、サンプルの偏りや大小による昇温速度やサンプル内の温度分布の変化の影響が出ることもあります。

さらに、全く同じサンプルでも成形時の配向や結晶化条件、成形後の熱履歴や経時変化で転移温度は変わります。必要に応じて、それらの影響が明確に出るような測定や打ち消す測定をすることがあります。

熱分析は材料の特性を評価する上で便利な方法で結果も温度という身近な指標のため、その値を絶対視しがちです。しかし、測定結果は様々な要因に左右されるため、 $1\sim 2^\circ\text{C}$ 、時には数 $^\circ\text{C}$ の違いが出てもそれが本当に意味のある違いかどうか検討する必要があります。特に文献値や異なる機関での測定結果、時間をおいて測定した結果の比較は注意が必要です。

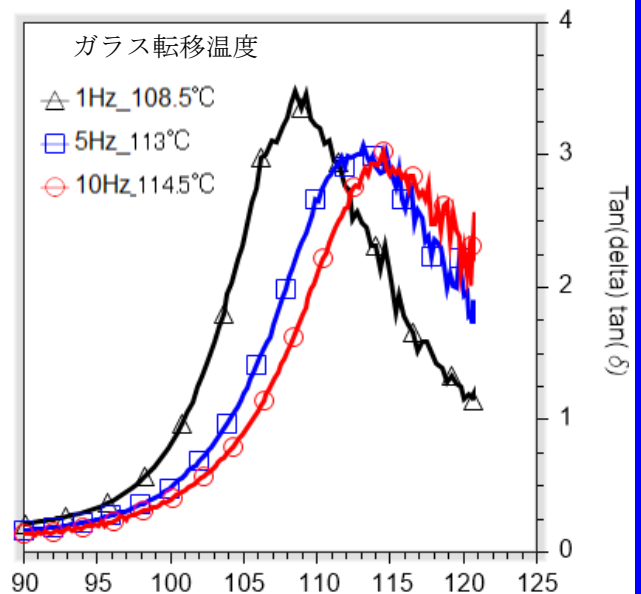


図 ポリスチレンの粘弾性試験によるガラス転移点測定($\tan \delta$ 測定周波数 1, 5, 10Hz)

傾斜多孔質樹脂の開発

自然界には傾斜構造が多数存在し、例えば竹や人骨などは進化の過程で自らの構造を傾斜化することで、軽くて強い優れた特性を獲得しています。近年では、こうした自然界の構造に倣った傾斜機能材料の開発が行われています。金属やセラミックスから多くの優れた傾斜機能材料が開発されている一方、樹脂やゴムを基材とした研究開発は比較的進んでいません。樹脂やゴムの高い柔軟性を活かした傾斜機能材料が開発できれば、プロテクターや衝撃吸収材など、人間に近い分野での利用が期待できます。

当所ではこれまでにシリコン樹脂を基材とした多孔質樹脂の開発に取り組んできました。シリコン樹脂は軽量性、耐久性に優れた材料であり、これに空孔を与えることで、柔軟性に優れた生体材料やロボット材料としての応用が可能となります。この材料の空孔径を傾斜化することで、既存の均一材料とは異なる圧縮特性を持つ新規材料の開発が期待できます。これは大径空孔の部分は低応力で、小径空孔の部分は高応力でそれぞれ大きく変形すると考えられるためです(図1)。そこで、内部で空孔径が特定方向に向かい徐々に変化する傾斜多孔質樹脂を開発し、均一空孔の樹脂と比較を行いました。

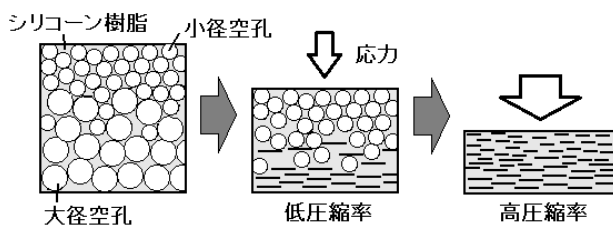


図1 傾斜多孔質樹脂の変形

図2に X 線 CT で撮影した均一多孔質樹脂、傾斜多孔質樹脂の空孔分布を示します。図2(a)、図2(b)の均一多孔質樹脂では、それぞれ $\phi 70 \mu\text{m}$ 、 $\phi 610 \mu\text{m}$ 程度の空孔がサンプル全体にほぼ均一に付与されています。一方、図2(c)の傾斜多孔質樹脂では、上側から下側に向かって空孔径が $\phi 70 \mu\text{m}$ から $\phi 610 \mu\text{m}$ まで徐々に変化しており、傾斜構造が形成されていることが確認できます。

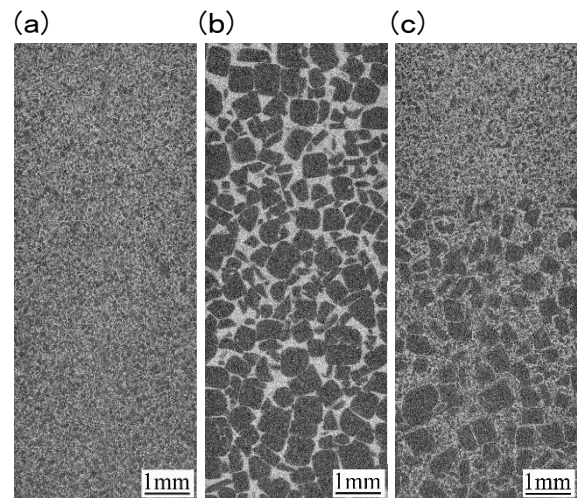


図2 X線CTによる撮影像 (a)均一多孔質樹脂($\phi 70 \mu\text{m}$)、(b)均一多孔質樹脂($\phi 610 \mu\text{m}$)、傾斜多孔質樹脂($\phi 70 \mu\text{m}$ - $\phi 610 \mu\text{m}$)

図3にこれらの多孔質樹脂の圧縮試験の結果を示します。傾斜多孔質樹脂の曲線は、低圧縮率では $\phi 610 \mu\text{m}$ の空孔を有する均一多孔質樹脂に、高圧縮率では $\phi 70 \mu\text{m}$ の空孔を有する均一多孔質樹脂に、それぞれ近い傾きになっていることがわかります。これは圧縮された際に、まず下側(大径空孔側)の部分が主に変形し、その後上側(小径空孔側)の部分が変形していくためと考えられます。このように傾斜多孔質樹脂はユニークな圧縮特性を有するため、既存の均一材料とは異なる新しい用途での利用が期待できます。ご興味のある方は、ぜひご相談ください。

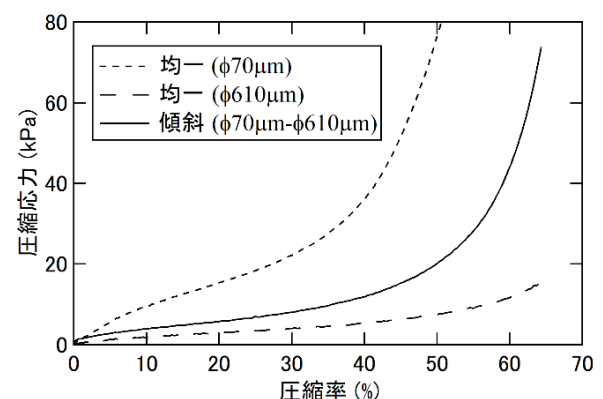


図3 傾斜多孔質樹脂の圧縮特性

(電子技術研究室 吉村 圭二郎)

TEL(052)654-9867

【お知らせ】

■新技術講演会「高速鉄道を実現する技術とその進化

～東海道新幹線からリニアへ～」の開催について

- 1 日 時 令和元年12月18日(水) 13:30～16:15
- 2 場 所 名古屋市工業研究所 ホール(熱田区六番三丁目 4-41)
- 3 内 容 ・13:35～14:45 「東海道新幹線の技術と進歩」
東海旅客鉄道(株)
執行役員、総合技術本部副本部長・技術開発部長 岡嶋達也 氏
・14:55～15:05 「工業研究所紹介」
名古屋市工業研究所 支援総括室長 山岡充昌
・15:05～16:15 「東海道新幹線の安全安心を支える技術」
東海旅客鉄道(株)
総合技術本部技術開発部次長 坂上 啓 氏
- 4 定 員 200名、参加費無料

■新技術講演会「外観検査にイノベーションをもたらす AI・画像処理技術」の開催について

- 1 日 時 令和元年12月12日(木) 13:30～16:30
- 2 場 所 名古屋市工業研究所 管理棟4階 第2会議室(熱田区六番三丁目 4-41)
- 3 内 容 ・13:35～14:45 「外観検査自動化における画像処理・AI技術活用の方法論
ー産学共同研究の実例からー」
中京大学工学部 教授 青木公也 氏
・15:10～15:55 「ディープラーニングによるAI外観検査システム RisingStar AIの紹介」
三友工業株式会社 技術部 部長付 今田宗利 氏
・15:55～16:30 「ハイパースペクトルカメラによる画像解析」
エバ・ジャパン株式会社 最高技術責任者 高良洋平 氏
- 4 定 員 100名、参加費無料

■技術講演会「プラスチックの現状と次の一手」の開催について

- 1 日 時 令和元年12月13日(金) 13:30～17:00
- 2 場 所 名古屋市工業研究所 管理棟 ホール(熱田区六番三丁目 4-41)
- 3 内 容 ・13:35～14:45 「EVシフトに対するエンプラメーカーの取り組み」
ポリプラスチックス株式会社 テクニカルソリューションセンター
グループリーダー 大須賀晴信 氏
・15:00～16:10 「ベント式射出成形機の有効性及び懸念事項について」
株式会社日本油機 生産技術営業部 部長 片岡明雄 氏
・16:20～17:00 「3Dものづくり支援センター見学」(先着60名)
- 4 定 員 200名、参加費無料

詳しくはウェブサイトを <https://www.nmiri.city.nagoya.jp/cgi/seminar/page.cgi> をご覧ください。

(編集・発行)

名古屋市工業研究所

〒456-0058 名古屋市熱田区六番三丁目4番41号

電話: 052-661-3161 FAX: 052-654-6788

URL: <https://www.nmiri.city.nagoya.jp> E-mail: kikaku@nmiri.city.nagoya.jp