

# 高分子分析

## 熱機械分析 (TMA 法) -通常測定 (圧縮・引張・針入モード)

### 熱機械分析 (TMA 法) について

TMA(Thermomechanical Analysis, 熱機械分析)とは、標準試料と測定試料を一定速度で昇温したときの熱膨張量の差から、試料の熱膨張量を測定する方法です。標準試料としては石英ガラスまたはアルミナを用います。

プラスチックの熱機械分析は JIS K7197:1991 で規定され、TMA について以下のように定義されています。  
「試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、圧縮、引張などの非振動的な荷重を加えてその物質の変形を温度または時間の関数として測定する方法。」

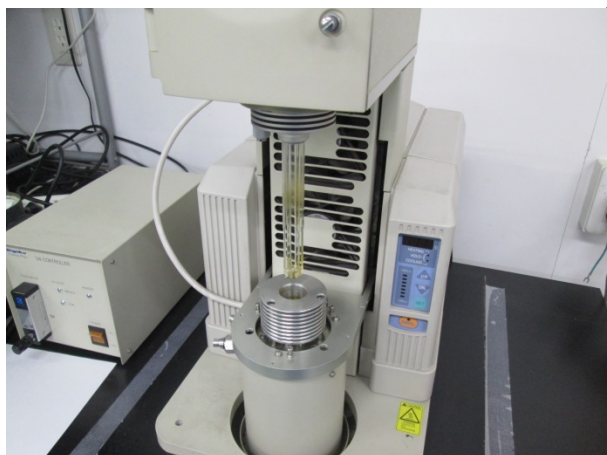
TMA では以下の測定が可能です。

- ①線膨張係数・膨張率の測定,    ②ガラス転移温度の測定,    ③軟化温度の測定,    ④熱収縮の観察

### 使用装置の仕様および試験片形状 <sup>1)</sup>

|          |                                                                                                                                                                                                          |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 装置名      | TMA8310L (株)リガク製)<br>EXSTAR TMA/SS6100 (株)日立ハイテクサイエンス製)                                                                                                                                                  |
| 測定モード    | 圧縮、引張、針入(ペネトレーション)                                                                                                                                                                                       |
| 本体部/検出方法 | TMA8310L … 示差膨張方式 (引張モードは全膨張方式)<br>EXSTAR TMA/SS6100 …全膨張方式 (全モード)                                                                                                                                       |
| 温度範囲     | -150 °C～600 °C (冷却制御可)                                                                                                                                                                                   |
| 最大昇温速度   | 20 °C/min                                                                                                                                                                                                |
| 荷重       | 最大 980 mN                                                                                                                                                                                                |
| 荷重モード    | <ul style="list-style-type: none"> <li>・一定荷重</li> <li>・等速度荷重<br/>(定速(1 mN/min～490 mN/min)で荷重を変化させていく方法。)</li> <li>・sin 波状周期荷重<br/>(一定周波数(0.01～1 Hz)で特定の振幅(1 mN～980 mN)で大きな荷重と小さな荷重を交互にかける方法。)</li> </ul> |
| サンプル形状   | 圧縮…約φ5 mm または 5 mm 角, 高さ 10 mm の円柱状または角柱状推奨。<br>(高さ 10 mm～20 mm が可能, 幅・厚さは要相談)<br>※底面とプローブのあたる面は平行で平滑であること。<br>引張…約 5 mm×20 mm または 5 mm×25 mm、厚さ最大 1mm 程度。<br>針入…約φ5 mm または 5 mm 角, 厚さ 0.1～4 mm。         |

<sup>1)</sup> 当社が保有する TMA 機器は、検出方式が異なる TMA8310L (株)リガク製)と EXSTAR TMA/SS6100 (株)日立ハイテクサイエンス製)の 2 機種があります。TMA8310L は示差膨張方式、EXSTAR TMA/SS6100 は全膨張方式。湿度制御(調湿)TMA は[こちら](#)。

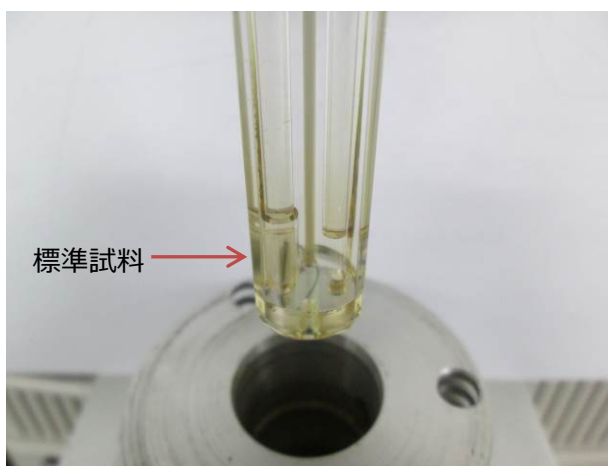


【TMA8310L (株)リガク製】

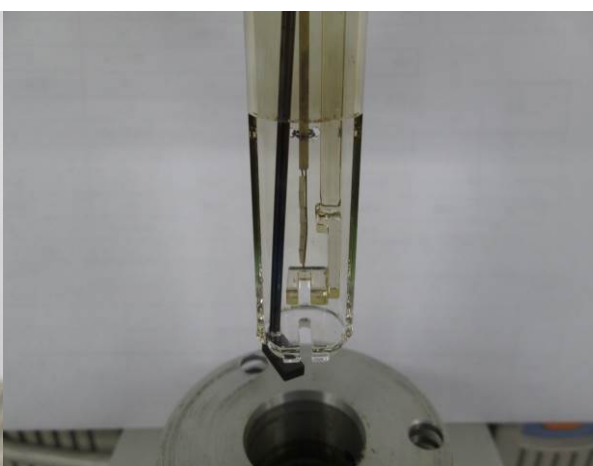


【EXSTAR TMA/SS6100 (株)日立ハイテクサイエンス製】

通常の圧縮モードの他に引張モード、針入モード(ペネトレーション)用のプローブもご用意しており、フィルム・シート状の試料の測定も可能です。



【圧縮プローブ(株)リガク製】



【引張プローブ(株)リガク製】

## 原理・測定方法

試料をセットし、変位検出部と荷重発生部に接続されているプローブを試料にあてます(引張モードの場合、試料をチャックで挟み、プローブに引っ掛けます)。電気炉を移動させて試料管を覆います。試料近傍には温度計測用の熱電対が配置されています。荷重発生部からプローブを介して試料に荷重を与えながら温度を変化させます。温度変化に伴い、試料の熱膨張、収縮、軟化等の変形が起こると、変位検出部でプローブの位置変化量を計測し変位量が出力されます。

## 線膨張係数について

物質は温度によって、その長さや体積が膨張若しくは収縮します。この割合を  $1^{\circ}\text{C}$  当たりで表したものが熱膨張係数(熱膨張率)です。熱膨張係数の中でも長さが変化する割合を線膨張係数(線膨張率)、体積が変化する割合を体積膨張率と言います。

## 平均線膨張率(線膨張係数)

膨張率の計算として、ある温度範囲における平均線膨張率(線膨張係数)がよく用いられます。温度  $T_1 \sim T_2$  での平均線膨張率( $\alpha$ )は下記の計算式で求められます。

温度の上昇によって試料の高さが膨張する割合を  $1\text{K}(^{\circ}\text{C})$  あたりで示したものであり、単位は  $1/\text{K}(^{\circ}\text{C}-1)$  です。

$$\alpha = 1/L_0 \cdot [\{L(T_2)-L(T_1)\}/(T_2-T_1)]$$

$L_0$  : 測定前の試験片高さ

$L(T_1)$  : 温度  $T_1$  における試験片高さの変化量

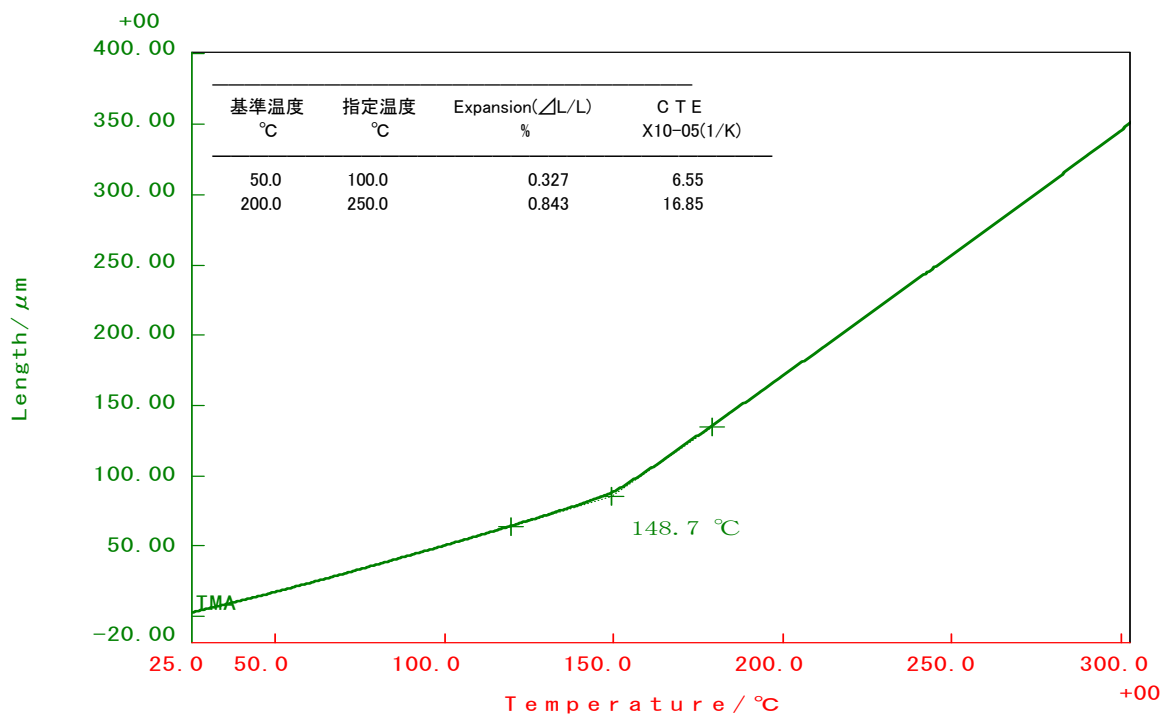
$L(T_2)$  : 温度  $T_2$  における試験片高さの変化量

## TMA 曲線

横軸に温度又は時間、縦軸に試料の変形量を取り描かれた曲線を TMA 曲線と呼びます。

## 測定例

エポキシ樹脂硬化物の圧縮モードでの測定例を以下に示します (TMA 曲線)。



約 150 °C で膨張率の急激な変化がみられます。この温度がガラス転移温度  $T_g$  です。

平均線膨張率は 50 °C ~ 100 °C では  $6.6 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 、200 °C ~ 250 °C では  $16.8 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  となります。