

## 高分子複合材料の硬化過程を追跡するための動的熱機械測定装置

高分子フィルム試料の一端に正弦的な引張りひずみを与え、他端における応力を測定する Rheovibron は応力とひずみの間の位相差角の正切 ( $\tan \delta = E''/E'$ ) が直読でき、弾性率の計算が簡単なので、高分子粘弾性測定装置として普及している。そこでこの装置を熱分析に利用しようという試みがなされており、永沼<sup>1)</sup>は金属スプリングを支持体とし、液状試料を付着させ、熱硬化性樹脂の硬化過程を追跡している。

Dynes ら<sup>2)</sup>はさらに複合材料の熱分析に Rheovibron を利用している。一方向に配列した強化繊維に熱硬化性樹脂プレポリマーを含浸させたプリプレグの場合、繊維に平行の方向は強化繊維の弾性率が高すぎるため、繊維に垂直の方向は硬化がある程度進むまではポリマーマトリックスの弾性率が低すぎるため、引張りによる測定はいずれも不可能である。そこで彼らは Fig.1 に示すような付属装置を用い、強制曲げ振動を行っている。試験片としては直径 0.0772 cm のタングステン棒にプリプレグのテープを、強化繊維がタングステン棒に平行になるようにきつく巻きつけたもの (直径 2 mm 以下) を用いている。

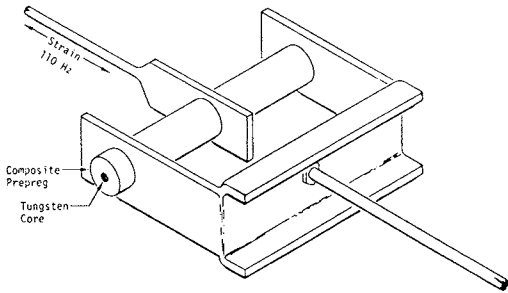


Fig. 1. Schematic representation of the Rheovibron flexural sample assembly.

なお、複素動的曲げ弾性率は次式で表わされる。

$$|E^*|_{\text{prepreg}} = \frac{4L^3}{3\pi[d_{\text{total}}^4 - d_{\text{core}}^4]} \frac{2 \times 10^9}{D_{\text{prepreg}} - D_0} \text{ dyn/cm}^2$$

ここで  $L$ : 試料の長さ,  $d$ : 試料直径,  $D$ : ポテンシオメーターの読み,  $D_{\text{prepreg}} = \frac{D_{\text{total}} \times D_{\text{core}}}{D_{\text{core}} - D_{\text{total}}}$ ,  $D_0$ : 装置の力学的コンプライアンスの補正。

グラファイト繊維/エポキシ樹脂・プリプレグの窒素中における硬化過程を、周波数 110 Hz で 1.5 K/min の

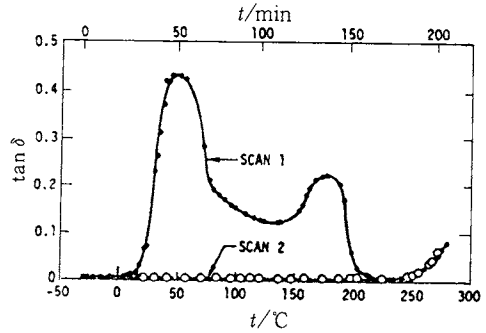


Fig. 2. Variation in loss tangent with temperature during the cure of 3501/AS-5 (scan 1) and after curing (scan 2).

速度で昇温しながら追跡すると、Fig.2 の scan 1 に見られるように  $\tan \delta$  に二つのピークと一つのピークの立上りが認められる。50°C 付近に現われるピークは未硬化の樹脂マトリックスの流動によるものであり、約 180°C に現われるピークはエポキシ樹脂マトリックスの硬化に伴うゲル化とガラス化が同時に起こっているためである。Gillham ら<sup>3)</sup>は torsional Braid Analysis による等温測定でこれらの二つの硬化に伴う現象を分離して観察している。約 250°C からはじまるピークは硬化した樹脂マトリックスのガラス転移の開始を示している。scan 1 で硬化過程を追跡した試料を室温まで冷却し、ふたたび測定をくり返すと (scan 2), マトリックスのガラス転移によるピークしか現われない。また、ここでは示さなかったが貯蔵弾性率  $E' (= |E^*| \cos \delta)$  と損失弾性率  $E'' (= |E^*| \sin \delta)$  の変化も  $\tan \delta$  の変化に対応している。

このように、この新しい動的熱機械測定法は熱硬化性樹脂複合材料の硬化過程の研究や品質管理に有力な手段となるであろう。

## 文 献

- 1) 永沼, 桜井, 高橋, 高橋, 高化 **29**, 105, 519 (1972)
- 2) P. J. Dynes, D. H. Kaelble, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 837 (1978)
- 3) P. G. Babayevsky, J. K. Gillham, *ibid.* **17**, 2067 (1973)

(中村茂夫)

## 溶融合金の比熱について

従来、溶融合金の比熱は Kopp - Neumann の加成則、すなわち  $\Delta C_p \equiv C_{p, \text{Alloy}} - (N_A C_{p, A} + N_B C_{p, B}) = 0$ , に近似的に従うものと見なされてきたが、近年、固相で中間化合物を生成する溶融合金系の多くが Kopp - Neumann

則からかなりはずれた挙動を呈することが実験的に明らかにされてきている。このことは合金の熱力学および溶液論の分野において次のような注意を喚起している。過剰定圧比熱  $\Delta C_p$  と混合熱  $\Delta H$  および混合エントロピー  $\Delta S$  の関係は次式 (1), (2) で表わされ,  $\Delta C_p$  は  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  の温度依存性に関する知見を与える。

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1)$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p/T) dT \quad (2)$$

溶融合金の  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  の温度依存性は小さなものと一般には考えられているが,  $\Delta C_p$  が大きな場合には  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  はかなり顕著な温度依存性を示すようになることは注目されて良い。また, 熱力学データの引用やその妥当性の検討に際しては測定温度の相違というものを考慮に入れるべきであろう。さらに, 活量測定では  $\log a - 1/T$  あるいは  $\log a - T$  プロットの勾配の値から  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  を算出するが,  $\Delta C_p$  が大きな場合にはこれらのプロットは直線関係を示さなくなるので, 活量測定法により  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  を精度よく導出するためには慎重な配慮が必要とされよう。

合金融体の比熱の測定方法としては (1) 式を用いて混合熱あるいは溶解熱の温度依存性から間接的に求める方法が従来用いられてきたが, 最近では heat flow 型熱量計<sup>1)</sup> や断熱壁型熱量計<sup>2)</sup> を用いた直接測定も試み始められている。かなり大きな  $\Delta C_p$  値を呈する系として, 銅, 銀, 金などの IB 貴金属と多価 B 金属との溶融合金系が挙げられるが, この中でも Au-Sn 系は典型的な例として知られている。Au-Sn 系の比熱に関して, Kleppa<sup>3)</sup> が起電力-温度プロットの特異な形状から比熱の異常性を予測して以来, Bever<sup>4)</sup>, Kleppa<sup>5)</sup>, Hultgren<sup>6)</sup>, Jena<sup>7)</sup> など多数の熱測定研究者により比熱測定(溶融スズ中への金-スズ合金の溶解熱の温度依存性)が行なわれ, この系の比熱の異常性が実験的に明らかにされている<sup>8)</sup>。Au-Sn 系以外の溶融 IB 貴金属合金系として, Cu-Ga および Cu-Al 系<sup>9)</sup>, Cu-Sn および Ag-Sn 系<sup>2)</sup>, Cu-Sb 系<sup>10)</sup>, Cu-In 系<sup>11)</sup> などが報告されている。IB 貴金属以外の合金系としては Zn-Sb 系<sup>12)</sup> および Cd-Sb 系<sup>1)</sup> などが知られているが, 今後, 測定対象が広がるにつれ Kopp-Neumann 則からはずれる溶融合金系の数は増して行くものと考えられる。

比熱の測定例として, Komarek ら<sup>1)</sup> による Cd-Sb 系の結果を Fig. 1 に示した。Cd-Sb 系は固相で CdSb, Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Cd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> などの中間化合物を生成するが, 測定はこれらの化合物の融点直上約 200℃ までの温度範囲にわたり行なわれている。Fig. 1 で  $N_{Cd} = 0$  と 1 を結んだ直線との差が  $\Delta C_p$  に相当するが,  $\Delta C_p$  が化合物組成付近

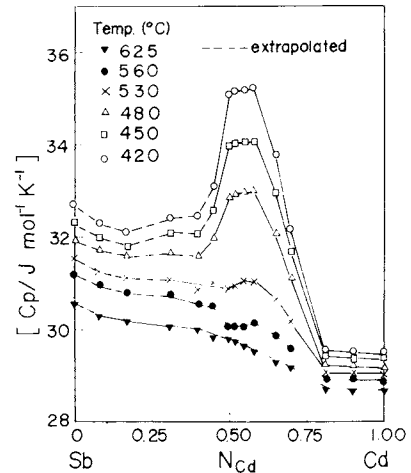


Fig. 1 Heat capacity isotherms of liquid cadmium – antimony alloys as a function of composition<sup>1)</sup>

で正の最大値を呈すること, 温度の上昇とともにかなり急激にゼロに近づくことなどが特徴的であり, これらの  $\Delta C_p$  の挙動から, 化合物の融点近傍では融体中に pseudo-molecule (クラスタ) が残存していること, クラスタは温度の上昇とともに急激に解離していくこと, などを窺い知ることができる。この例に見られるように,  $\Delta C_p$  の挙動は融体構造に関しても重要な知見を与えるので, 溶液論の分野においても興味の対象とされている。

文 献

- 1) G. Schick and K. L. Komarek, *Z. Metallk.* **65**, 112 (1974)
- 2) A. Yazawa, K. Itagaki and T. Azakami, *Trans. Japan Inst. Metals* **16**, 687 (1975)
- 3) O. J. Kleppa, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3346 (1950)
- 4) S. Misra, B.W. Howlett and M.B. Bever, *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 749 (1965)
- 5) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* **60**, 342 (1956)
- 6) R. L. Orr, A. Goldberg and R. Hultgren, *Rev. Sci. Instr.* **28**, 767 (1957)
- 7) A. K. Jena and J. S. Ll. Leach, *Acta Met.* **14**, 1595 (1966)
- 8) 板垣乙未生, 矢沢 彬, *NETSUSOKUTEI* **4**, 107 (1977)
- 9) R. Béjà, Thèse de Doctorat, Marseille (1969)
- 10) E. Hayer, K. L. Komarek and R. Castanet, *Z. Metallk.* **68**, 688 (1977)
- 11) T. Kang and R. Castanet, *J. Less-Common Metals* **51**, 125 (1977)
- 12) I. B. Rubin, K. L. Komarek and E. Miller, *Z. Metallk.* **65**, 191 (1974)

(板垣乙未生)