

DMA による高分子複合材料の力学的性質

横田力男*, 秋山昌純*, 神戸博太郎*

(昭和 55 年 7 月 7 日受理)

Dynamic Mechanical Properties of Polymer Composites by DMA

Rikio Yokota, Masazumi Akiyama and Hirotarō Kambe

Dynamic mechanical properties of composites, glass reinforced aromatic polyamideimide and BT resin, were measured by means of flexural oscillation with a du pont 980 Dynamic Mechanical Analyzer (DMA), and tensile oscillations with a Rheovibron DDV-II-C were used for comparison.

Corresponding molecular relaxations were found for each oscillation mode.

It was found that flexural oscillation mode (DMA) is particularly sensitive for a part of composites with low rigidity, while tensile oscillation mode is susceptible for a part of composites with high rigidity.

DMA is especially well suited for study of dynamic mechanical properties of polymer composites.

高分子の力学的性質の動的測定は、ひっぱり振動法やねじれ振動法などいろいろな方法があり、多くの研究者により報告され、まとめられている¹⁾。我々もすでに、ひっぱり振動とねじれ振動による特性の比較を報告した²⁾。

デュポンにより新しく開発された DMA (Dynamic Mechanical Analyzer) は、試料に曲げ変形を与えた後、試料に貯えられたエネルギーによって生じる共鳴発振の周波数と振幅を差動変圧器で検出し、またこの振幅が一定になるように加えられた試料のエネルギー損失と同量のエネルギーが検出されるものである³⁾。これが X、Y プロッターに貯蔵弾性率に対応する周波数と損失弾性率に対応するダンピングとして自動的に記録されるもので、短時間に高分子の力学的性質の温度変化を測定できる。

本研究は、DMA を用い高分子複合材料の力学的性質の温度依存性を測定し、ひっぱり振動法と比較検討した。

1. 実 験

1.1 試 料

芳香族ポリアミドイミド (PAI) フィルムは、トリメリットアミドイミドとジフェニルエーテルから成るもので東レ株式会社より提供された。

ガラス強化ポリアミドイミド (PAI-FRP) は、上記試料を溶液とした後、ガラスクロスに滴下し含浸させて得た。試料は、段階的に乾燥させた後 560 K で 2 時間、熱処理した。試料は、約 35% (重量) の強化材を含む。強化材は、旭ファイバークラス社の E-ガラス (フェイバーおよびクロス) を用いた。

ひっぱり振動用 PAI-FRP は、上記 PAI-FRP と同様にして作成したが、繊維束は 500 本を含み、厚さ約 100 μ である²⁾。

NO₂ 劣化 PAI は、すでに報告³⁾した条件を用い、1~15 日間行なって得た。

BT 樹脂は、ビスマレイミドとトリアジン樹脂のモノマーを主体として反応させたトリアジン環を含む樹脂で、FRP として三菱瓦斯化学より提供された。

1.2 測 定

曲げ変形に対する温度依存性の測定には、デュポン社 980 DMA を用い、窒素中、5 K/min の昇温速度で行なっ

* 東京大学宇宙航空研究所：目黒区駒場 4 丁目 6-1
〒153

Institute of Space and Aeronautical Science,
Univ. of Tokyo, 4-Komaba 6-1, Meguro-ku,
Tokyo, Japan. 153

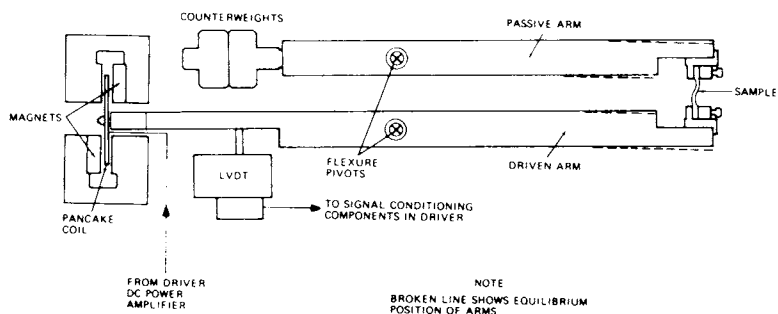


Fig. 1. Schematic diagram of DMA.

た。貯蔵弾性率に対応する周波数と損失弾性率に対応するダンピングの室温から673 Kまでの温度依存性を得た。

ひっぱり振動には、東洋ボールドウィン社直読式 Rheovibron DDV-II-C型を用い、窒素中、3.5 K/minの昇温速度で、3.5 Hzにおける貯蔵ヤング率 E' 、および損失ヤング率、 E'' の室温から673 Kまでの温度依存性を得た。

Fig. 1にDMAの運動モードの概要の概念図を示す⁴⁾。ピボットを支点とした平行な腕の先にとりつけた試料に図のように曲げ変形を加えるもので、図から予想されるように変形を与えるアームは、それ自体がたわみや測定に影響を与える固有振動があってはならないので構造上相当な機械的安定性を要求される。

そのため2本のアームは相当の質量をもち、これと試料で形成される短形の平行運動が達成されるためには、試料の見かけの剛さがある程度なければならない。DMAはその剛さに応じて試料の長さを6.3 mm、12.7 mmと19.1 mmの3通りに変えることができ、このためアームの位置が移動できるようになっている。

2. 結 果

Fig. 2に未反応PAI-FRP試料のDMA曲線の温度変化を示す。これは先に述べた試料の厚さとDMAの結果との関連を調べたものである。DMAの運動モードに十分対応できる厚さと思われる。0.85 mmの試料の結果をみると、周波数の560 K付近の軟化を示す急激な減少に対応し、ダンピングは鋭いピークとなり、ガラス転移が観測される。また400 K付近には、芳香環の局所運動に関連すると思われるブロードなピークがみられる。これは、Fig. 4のPAIフィルムのひっぱり振動の結果の中で、—○—印の未反応PAIフィルムの変化とよく一致する。しかし試料が0.6 mm、0.4 mmと薄くなると、主分散ピークの位置は変らないが400 K付近の局所運動や T_g の立上がり方が不自然となる。0.4 mmの試料では主分散のところでダンピングが急に变化するのみで、大

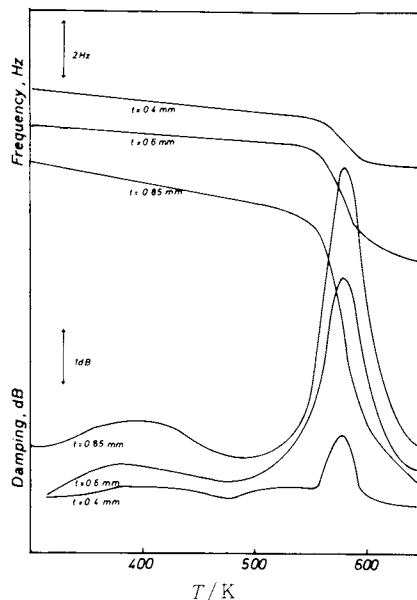


Fig. 2. DMA curves for glass-cloth reinforced PAI with various sheets.

きなエネルギー損失が起らないとダンピングの変化とならないことを示し、この厚さでは2本のアームの間で平行運動を達成するには、試料の見かけの剛さが不足しているものと予想される。この結果から、普通のポリマーのFRPの場合には、0.6 mm以上の厚さがDMAの試料として望ましいことがわかる。

Fig. 3はPAI-FRP試料の NO_2 による劣化をDMAで測定したものである。2日間劣化させたものは未劣化とほとんど変わらず、6日間の劣化で初めて劣化による吸収が主分散の肩に現われる。これは劣化が進んでも独立した吸収とはならない。

周波数の変化は、 α' 吸収に応じて低下する傾向を示す、ガラス転移点の高温側では、15日劣化させた試料も未劣化と同じ流動状態を示すに止る。

Fig. 4の結果と比較すると主分散の低温側の挙動は完

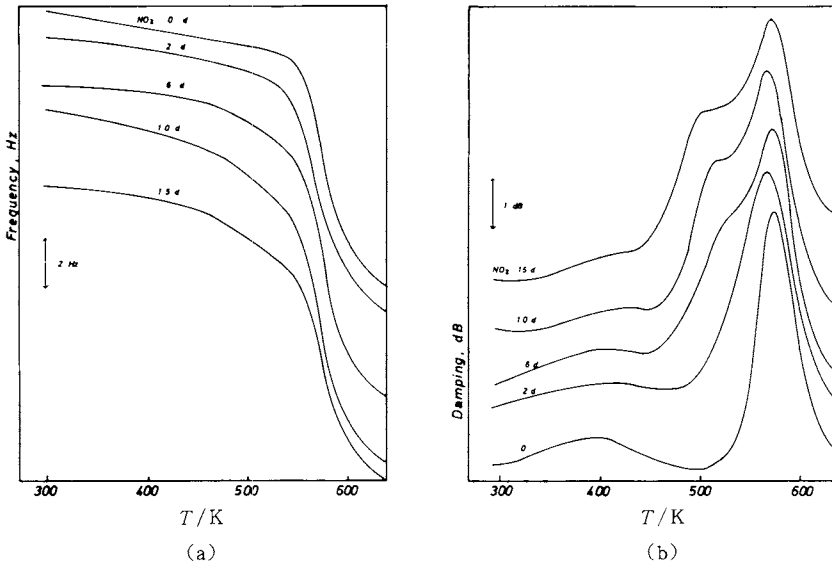


Fig. 3. DMA curves of glass-cloth reinforced PAI degraded in 100 mmHg NO₂ at 333K for various periods.

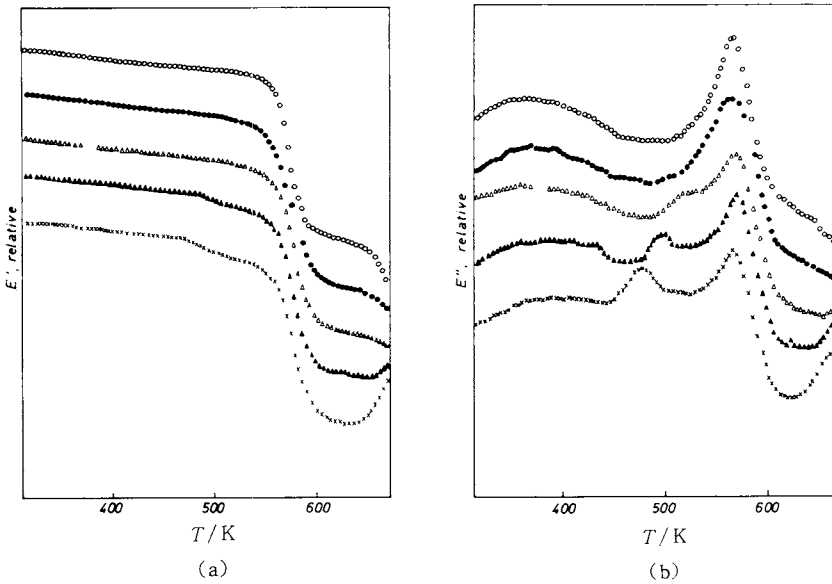


Fig. 4. Tensile dynamic mechanical properties of PAI films degraded in 100 mmHg NO₂ at 323K for various periods.

Reaction time: ○-- untreated, ●-- 6h, △-- 1d, ▲-- 3d, ×-- 8d.

全に一致する。ここで α' 吸収が独立した吸収を示すのは、PAI-FRP 試料に比べフィルムでは劣化部分の割合が多いことによると考えられる。しかし T_g 以上では、Fig. 4 では架橋による E' の増加と E'' のピークが劣化の進行とともにみられるが、DMA では Fig. 3 のように認められない。これは、DMA の曲げ変形では試料の剛い

部分は、みかけ上試料の柔らかい部分の支持体の役割をし、架橋が起っても相対的に柔らかい部分からの性質が検出されるためと考えられる。一方パイロンでは、この逆でひっぱり方向に対し試料の剛い部分が支配的となるため架橋のような変化が検出されやすいと予想される。

Fig. 5 は BT 樹脂の結果で、未反応モノマーのポスト

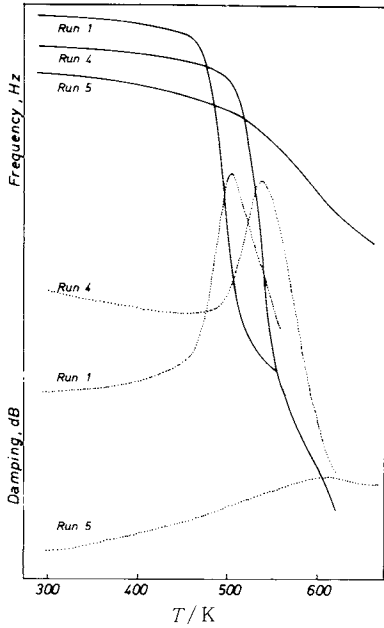


Fig. 5. Effects of thermal treatments on DMA curves of glass-cloth reinforced BT resin.

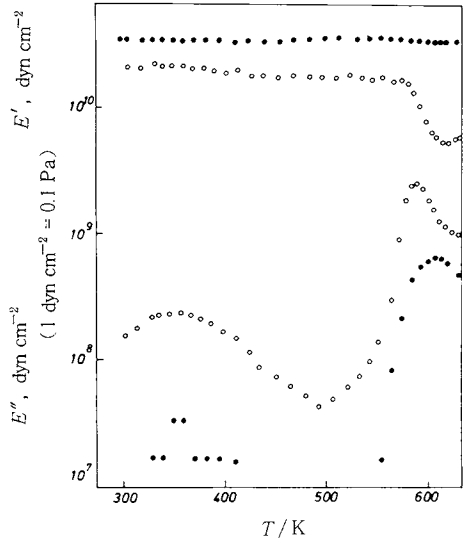


Fig. 7. Tensile dynamic mechanical properties of PAI film reinforced with varying direction of glass fiber. ●-- Straight fiber, ○-- Chips.

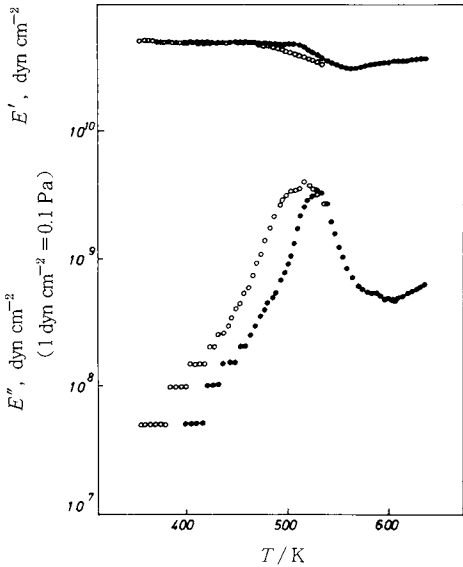


Fig. 6. Effect of thermal treatment on tensile properties of glass-cloth reinforced BT resin. ○-- Run 1, ●-- Run 2.

キュアーの効果がよくわかる。1回の測定で未反応イソシアネートがトリアジン環形成に参加し、4回目では反応が進み T_g が高温に移動したことを示し、BT樹脂の報告⁶⁾とよく一致する。

Fig. 6はガラスクロス1枚で強化した70μのBT樹脂

のひっぱり振動の結果で、主分散の移動はFig. 5と同じにみられるが E'' 全体では低温域の $\tan \delta$ は殆ど測定できず、 E' も振動方向の強化材のため軟化を示す減少が小さい。

Fig. 7はひっぱり振動でのフィルム状PAI-FRPの繊維方向の違いによる結果で、先に述べたように、この場合も強化材がチップの場合は、これまでの多数の報告⁶⁾同様、主分散や副分散が明瞭に観測され、フィルム同様測定できることがわかるが、振動方向に貫く場合は、主分散以外は測定がむずかしく、樹脂の軟化による E' の減少も非常に少ない。

3. 結 論

以上の結果より次の結論を得た。

- (1) DMAは高分子複合材料の力学的挙動の温度依存性を測定することができる。
- (2) DMAの測定は、試料の柔らかい部分の効果を検出しやすい、一方ひっぱり振動法では弾性率の高い部分の影きょうを受ける。
- (3) DMAは、成形された高分子複合材料に適した方法である。

文 献

- 1) L. E. ニールセン, 小野木重治訳, "高分子の力学的性質", 化学同人(1965), "高分子と複合材料の力学的性質", 化学同人(1976)
- 2) 神戸博太郎, 古知政勝, 横田力男, 及川克也, 属

- 宏道, レオロジー学会誌 **5**, 35 (1977)
- 3) H. Kambe, R. Yokota, *Polymer Eng. and Sci.* **20**, 696 (1980)
- 4) du pont "Thermal Analysis Review" E-12592, Du Pont Co.
- 5) S. Ayano, *Chemical Eco. & Eng. Review* **10** No. 3, 1 (1978)
- 6) 児玉峯一, 高分子論文集 **31**, 415 (1974)

〈書評〉

題名 Disorder in Crystals
 著者 N. G. Parsonage and L. A. K. Staveley
 発行所 Oxford, Clarendon Press
 発行年 1978
 ページ数 926

結晶の美しさはその規則性にある。しかし完全な規則性は理想上のものであり、現実の結晶は様々な乱れをもつ。多くの物理化学者にとって、結晶の面白さはその乱れにある。本モノグラフの主題はそのうちの均一な無秩序性と呼ぶべき乱れである。本来構造に関する概念である無秩序性はボルツマンの関係 $S = k \ln W$ によってエントロピーと結ばれる。化学熱力学の研究者である著者は序章ののち次の2章で相変化の熱力学と統計力学を概観する。ここでは Ehrenfest, Pippard, Tisza らの名で知られる相変化の分類、Landau 理論および格子統計のモデルが述べられる。第4章は実験法の概説に充てられる。当然熱測定が重視され、第3法則の正統的な適用の他に DTA, DSC による相変化の検出, X線回折, NMR,

振動スペクトル, 誘電率測定などが、それらのもたらす知見の種類に従って述べられる。第5章から後が本書の主要部分であり、著者らの分類にもとづいて種々の無秩序系がレビューされる。すなわち、5. 合金, 6. 無機化合物における位置の無秩序, 7. 塩における配向の無秩序, 8. 氷と水和物, 9. 分子性固体の無秩序 I (水素からメタンに至る単純な分子性結晶), 10. 同II (より大きい分子), 11. 包接化合物とチャンネル化合物, 12. 磁気系, である。これらの章題で示される系について前半に述べた実験法によって得られた結果が極めて多数挙げられている。未だ行われていない実験の可能性の指摘などもある。各章には多数の引用文献があり、その総数は 2500 に達する。

このように大部のレビューが可能であるのは無秩序性が極めて一般的な現象であるとともに、熱力学と統計力学がそれらに共通の基礎として存在するからである。昨年の *Acta Crystallographica B* には約 800 の結晶構造が報告され、そのうち 100 余り (約 13%) に disorder の記述がある。著者らの言う通り、この分野の研究活動は日ましく、それをこのような観点からまとめた著者の功績は高く評価される。(阪大理 松尾隆祐)