

## 【熱測定応用研究のページ】

50 mg 以下の試料量による  
粘弾性特性評価

江尻 ひとみ

(株) 日本サーマル・コンサルティング

Evaluation of Viscoelastic Properties  
of a Sample Below 50 mg

Hitomi Ejiri and Keita Noro

Nihon Thermal Consulting Co.,

## 1. はじめに

材料の硬さ、柔軟度等の温度依存性や軟化温度、ガラス転移温度の評価を粘弾性特性測定から得られることは一般的に知られている。粘弾性特性を調べる測定には様々な手法が提案されている。主に固体試料を対象とするものとしては動的粘弾性測定装置 (DMA: Dynamic Mechanical Analysis) が一般的である。DMA ではマクロサイズの試料を測定対象としておりマクロ的な機械特性を知ることができるため、材料の強度や耐熱性の評価に利用できる。高分子材料などでは分子構造が複雑であり、粘弾性特性はミクロな分子構造的特徴を反映する。近年では、より小さいポリマーコンポジットのマトリックスとドメイン及びその境界評価が新機能材開発に重要な情報となるため、マイクロスケールで測定する需要が増えている。しかしながら従来 DMA 法ではマイクロ領域評価には限界があり対応が困難である。そこで、ペレット 1 粒 (数 10 mg) で粘弾性特性評価できる方法を報告する。

## 2. 測定原理及び装置

Fig.1 に示したサンプルホルダーの中央部にペレット等の固体材料 (約 30~50 mg 程度) をセットし、Fig.2 の Molding part に設置する。前処理として、一度プレスをしなが昇温することによりサンプルホルダーにある隙間をサンプルで埋める。その後、Measurement part にサンプルホルダーごと移動させて粘弾性測定をする。Measurement part の下側にある温度センサー兼プローブが特定周波数で上下に振れることによりサンプルホルダーの隙間にある試料が一般的な DMA 測定でいう曲げモードで測定される。得られるデータとしては粘弾性測定と同時に DTA 測定も行っているため  $\tan \delta$ 、Stiffness、DeltaT のカーブが得られる。これによりガラス転移温度 ( $T_g$ )、End point 及び軟化温度 ( $T_m$ ) 等を解析できる。

またこの装置は各種ポリマーのデータベースが内蔵されている。上記 3 つの情報 ( $T_g$ 、End point、 $T_m$ ) から測定した材料の識別が可能となるため、容易に品質管理も可能である。前処理及び測定時の測定条件は任意の昇温速度・到達温度・振幅等を設定可能である。この測定には identiPol 社製 QA2 を使用した。

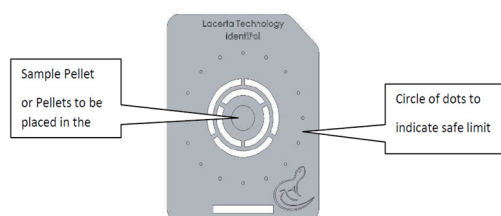


Fig.1 Sample holder.

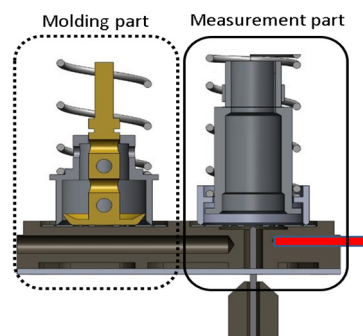


Fig.2 Schematic of QA2.

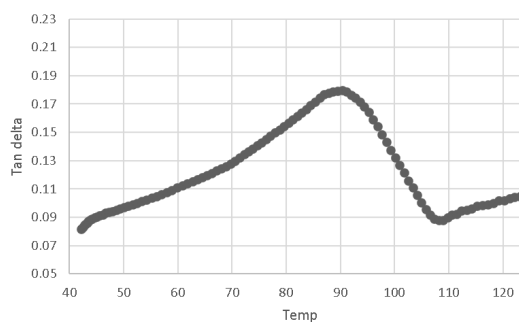
## 3. 測定例

## 3.1 ポリエチレン (PE) ペレット 1 粒

PE のペレットを測定したときの  $\tan \delta$ 、Stiffness' 及び  $\delta T$  のカーブを Fig.3~Fig.5 に示す。また測定条件を Table 1 に示す。今回測定に使用した PE ペレットはシグマアルドリッチ製低密度 PE で 1 粒でおよそ 40 mg 程度である。本測定は Molding の前処理を含めて約 15 分で測定が完了する。Fig.3~Fig.5 の結果より、 $\tan \delta$  のピークトップが 92 °C 付近、Stiffness' の End point が 112 °C 付近、そして  $\delta T$  のピークトップが 112 °C 付近に検出されていることから低密度ポリエチレンと判断できる。

Table 1 Test parameters for PE pellet.

Temperature range / °C	RT~250
Heating Rate for Molding / °C min <sup>-1</sup>	100
Heating Rate for measurement / °C min <sup>-1</sup>	70
Frequency / Hz	55

Fig.3 Temperature vs  $\tan \delta$  of PE pellet.

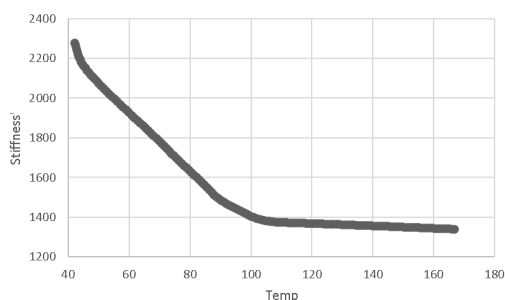


Fig.4 Temperature vs Stiffness' of PE pellet.

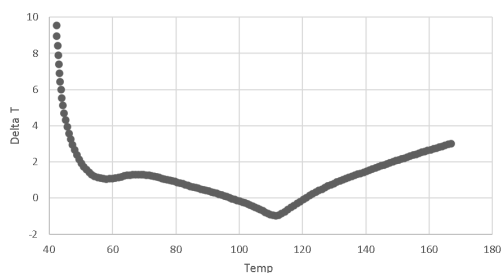


Fig.5 Temperature vs deltaT of PE pellet.

### 3.2 ポリカーボネート(PC)

PCの板を約50mg程度になるように裁断し、n5で測定したデータを重ねた図をFig.6~Fig.9に示す。測定条件はTable 2に示す。Tan δカーブ及びStiffness''カーブで150°C付近にピークトップが検出されている。Stiffness'カーブでも130°C付近でガラス転移に伴う軟化が急激に始まり、160°C付近でゴム状態になっていることが明確に判断できる。Fig.10にはTAInstrument社Q800で測定した結果を示す。Fig.10に示した一般的なDMAで曲げモードを使用して測定したデータと比較して、同様の結果が得られていることが分かる。さらに、deltaTのカーブでも150°C付近にガラス転移点を検出されている。また全てのカーブにおいてn5で測定したデータはほぼ重なっていることから再現性の高い結果が得られていることが分かる。

本手法で測定することにより、測定のためにサンプル加工をする必要がなく、数10mgの少ないサンプル量で簡単に固体材料の曲げモード粘弾性特性評価が可能であると考えられる。今回は昇温速度75°C min<sup>-1</sup>で測定しているが最高100°C min<sup>-1</sup>で測定することが可能であるため、さらに短時間で粘弾性測定及びDTA測定を完了することが可能である。

Table 2 Test parameters for Poly carbonate.

Temperature range / °C	RT~260
Heating Rate for Molding / °C min <sup>-1</sup>	75
Heating Rate for measurement / °C min <sup>-1</sup>	75
Frequency / Hz	55

### 4. おわりに

本稿ではペレット1粒や試料重量が数10mgで粘弾性特性評価ができる手法を紹介した。この手法で測定することにより、試料量と形状を問わない粘弾性特性評価が可能となった。

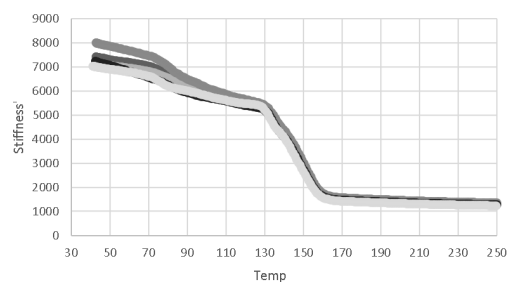


Fig.6 Stiffness' overlay of Poly carbonate.

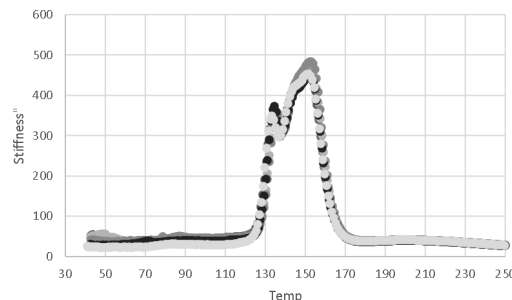


Fig.7 Stiffness'' overlay of Poly carbonate.

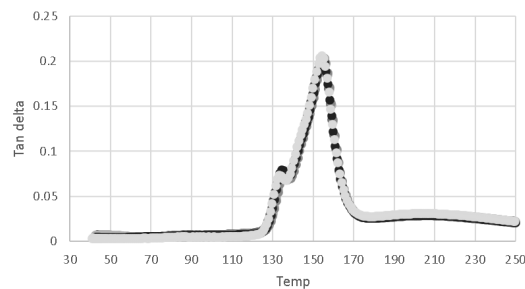


Fig.8 Tan δ overlay of Poly carbonate.

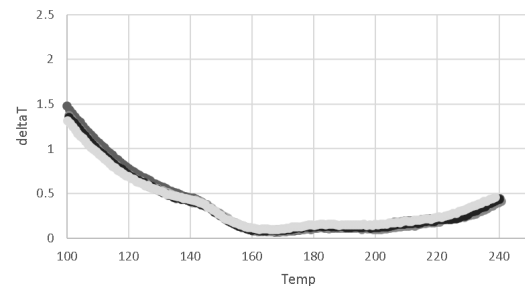


Fig.9 deltaT overlay of Poly carbonate.

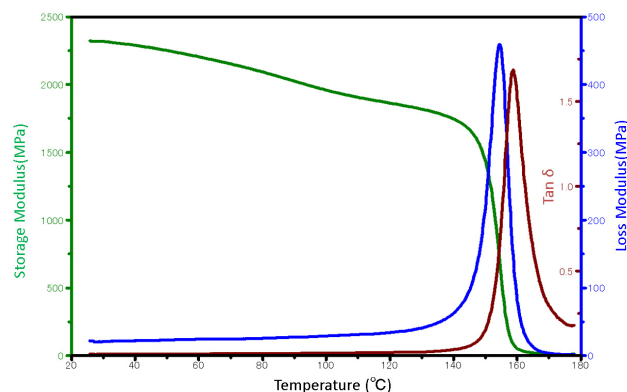


Fig.10 The data of normal DMA.