

熱測定応用研究の頁

TMA 振動荷重法による粉体、 液体試料の粘弾性評価

桃田道彦, 佐藤博明

Evaluation of Viscoelasticity for Powder and Liquid Sample by TMA

Michihiko Momota and Hiroaki Satoh

1. はじめに

材料の粘弾性の把握は、工業材料の利用や評価に役立ち、製品の開発、製造、品質管理などに利用される。ここに報告する手法は、試料の中に貫入したピンの動きを検出して、従来のTMAでは測定が困難であった粉体や液体状試料の粘弾性の変化を、温度の関数として、簡便に検出するものである。実際の測定の結果、DSCでは検出しにくい軟化や、硬化過程の変化を、連続的に検出することができ、分析の一手段として有用な情報が得られた。

2. 測定

試料部の構成をFig.1に示す。試料を容器（内径5mm、高さ8mm）に入れ、支持管に固定する。検出棒に固定したピンの一部を試料の中に貫入させ、周期的な荷重を加える。ピンは荷重に応じて上下振動する。試料の粘性や、形状に変化が生じると、振幅や貫入の位置が変わる。この変位を検出し、試料の粘弾性の変化と、形状の変化の情報を得る。温度は試料容器中央に接触させた熱電対で検出する。試料温度および荷重の制御と変位の検出は、理学電機製TMA8140Cを使用した。測定条件は試料の特性に依存し、荷重範囲0.1 mg ~ 0.3 mg、荷重周波数0.05 Hz ~ 0.2 Hzの正弦波を用いた。ピンの形状は、直径0.5 mmと1 mmの先端がフラットなものと、直径2 mmで先端の尖ったものを用いた。

3. 測定結果

Fig.2に粉末状フェノール系樹脂100%の振動荷重法と、TG-DTAの測定結果を示す。図中のA点64℃付近まで、ピンは粉末の中を振動し、大きな変化はない。72℃付近から

B点93℃まで試料は収縮し、ほとんど振動していない。分解に伴い試料が収縮し、ピンの動きを押さえ込んでしまうため、この間の収縮率は15~20%である。93℃よりピンは再び徐々に振動を始め、試料が軟化し始めたことを示している。特に130℃付近から始まる試料の硬化とともに振動は急に大きくなり、試料の粘性が低くなってきたことがわかる。C点140℃より振幅は小さくなり、硬化が完了に向かい、D点147℃でほぼ収束する。その後膨張側へ振り切れているのは、試料が急激に発泡したことを示している。なお、この測定において荷重や周波数、ピン等の条件を変えても、A、B、C、D点のバラツキは、1.5℃以内であった。

Fig.3に実用例として、フェノール系樹脂45%と基材（石英粉末）55%の混合比の試料の測定結果を示す。Fig.2の樹脂のみの場合に比べて、B点までの収縮量、粘性の変化を表すB点からD点までの振幅量や温度、D点からの膨張量に差が見られる。これは基材を混合することにより、粘性や形状の変化に差が生じることを示している。基材の混合比を0%~60%まで変えた場合、収縮開始温度A点および硬化収束温度D点は、混合比に関係なく一定値を示した。軟化開始温度B点と最大振幅C点は基材の混合比が増えるとともに高温側にずれ、試料の粘性を示す120℃~145℃付近の振幅は基材の混合比が増えるとともに小さくなり、75%では振幅は観測されなかった。この様に各種粉末試料の配合や、前処理条件の差による粘弾性の変化を比較的簡便に知ることができる。

Fig.4に粘性の高い液体状の試料の例として、30分硬化型のエポキシ樹脂系接着剤の測定例を示す。硬化温度は室温24℃で保持した。測定開始から10分過ぎてから振幅が徐々に小さくなり、約28分後に振幅が完全にとまり、硬化が完了したことを示している。Fig.5には、附加型シリコン系接着剤を80℃まで昇温し、保持した場合の測定例を示す。試料は昇温途中の約50℃より、硬化に伴う粘性の低下が観測され、その後約35分で硬化が完了している。この様に硬化温度や時間など、硬化条件による粘性の変化を簡便に知ることができ、材料の選定や、工程管理、作業条件の検討な

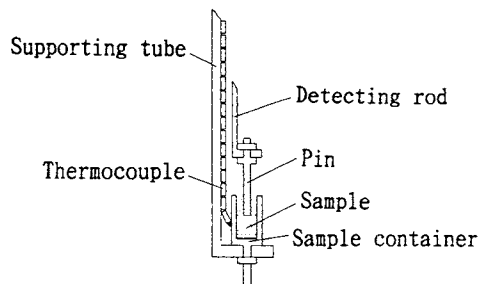


Fig.1 試料部の構造

理学電機(株)：〒196 昭島市松原町3-9-12

Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara, Akishima 196, Japan

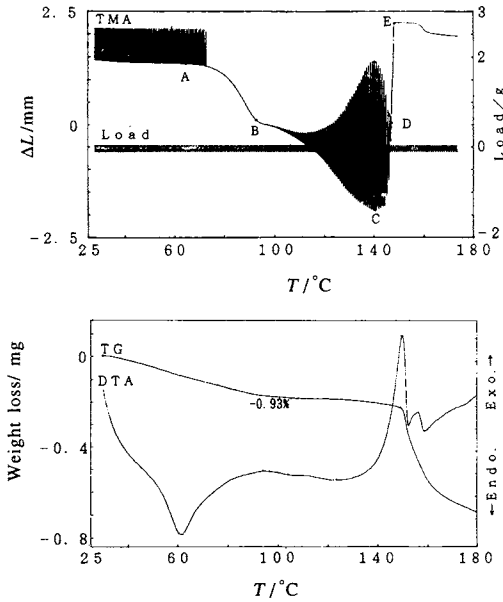


Fig.2 フェノール系樹脂100%の振動法とTG-DTA曲線

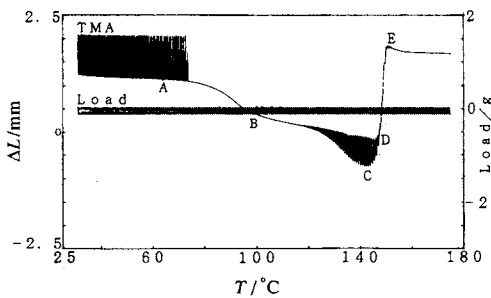


Fig.3 フェノール系樹脂45%と基材55%混合物の測定結果

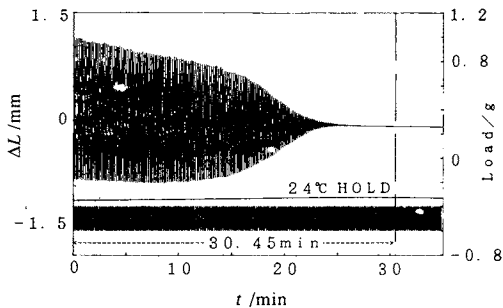


Fig.4 エポキシ系接着剤 (30分硬化形) の測定結果

どに利用できる。

液体試料の例としてFig.6に塗料、Fig.7に重油の場合を示す。塗料は約160℃より塗膜が形成され、固まって行く過程が検出される。重油の場合は2℃ min⁻¹で冷却し、固

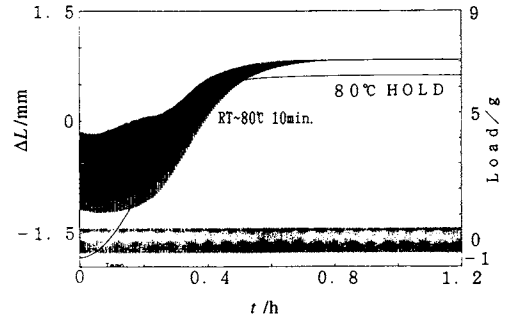


Fig.5 シリコン系接着剤の測定結果

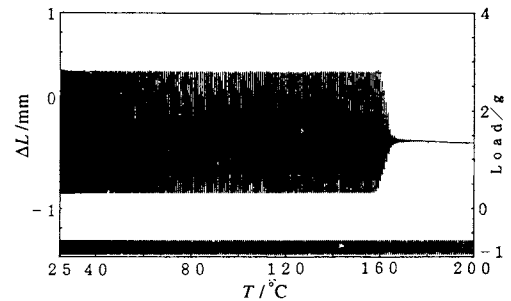


Fig.6 塗料の測定結果

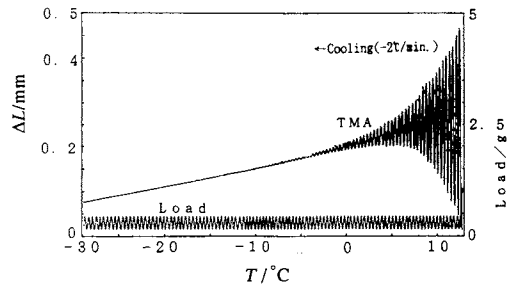


Fig.7 冷却過程 (-2℃ min⁻¹) の重油の測定結果

まっていく様子を見た。室温から温度が下がるにしたがって、連続的に粘度が高くなり、ピンの振動は-7℃でほとんどなく-20℃では完全に止まっている。以上のように粉体や、液体状の試料の粘弾性の変化と、形状の変化を簡便に、連続的に検出できた。またチップ状の試料でも同様な結果が得られ、製品の開発、製造、品質管理に有用な情報を提供してくれる。

文 献

- 1) 佐藤博明, 桃田道彦, 第27回熱測定討論会講演要旨集 (1991)。