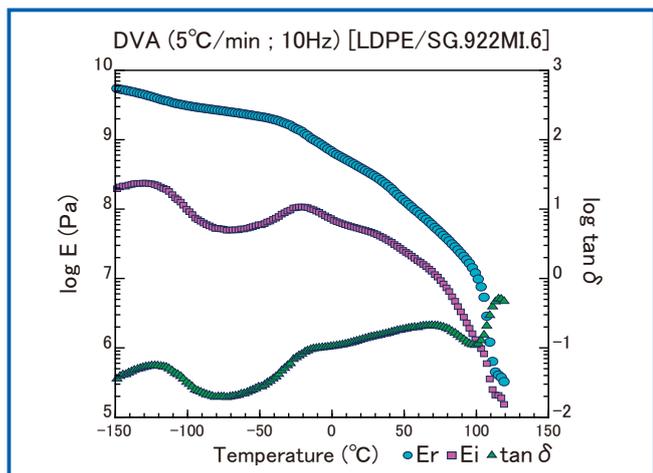


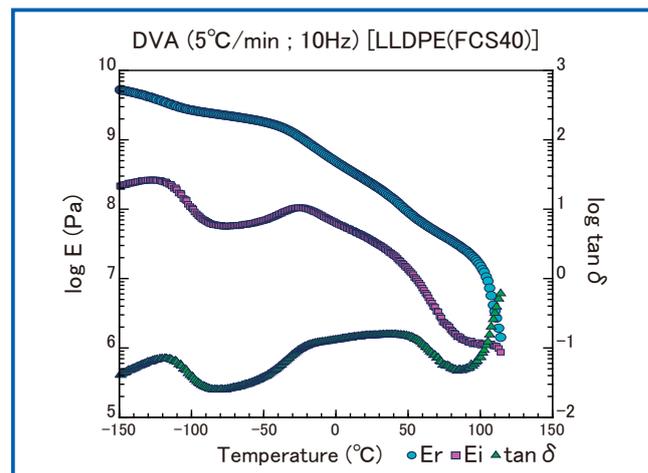
各種ポリエチレン試料の温度分散

3種のフィルムと2種のシートについての周波数10Hzでの結果です。分子量の大きいLDPEフィルムや超高分子量PEは結晶融点をすぎてもゴム弾性があり測定が可能です。超高分子量PEは高い融点とフラットなゴム弾性が特徴的です。

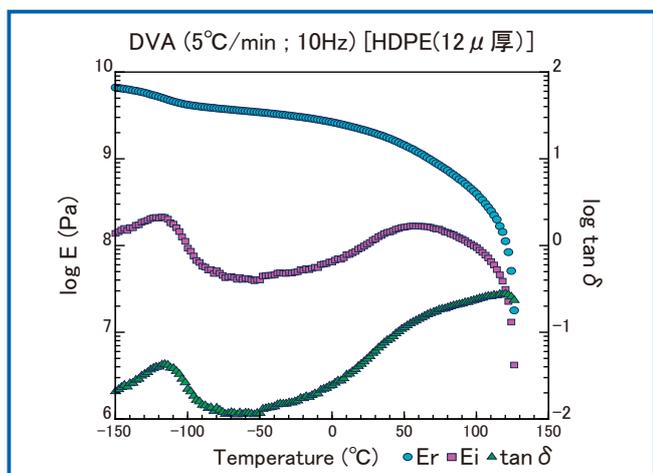
LDPEフィルム(SG0.922、MI0.6)厚さ75 μ



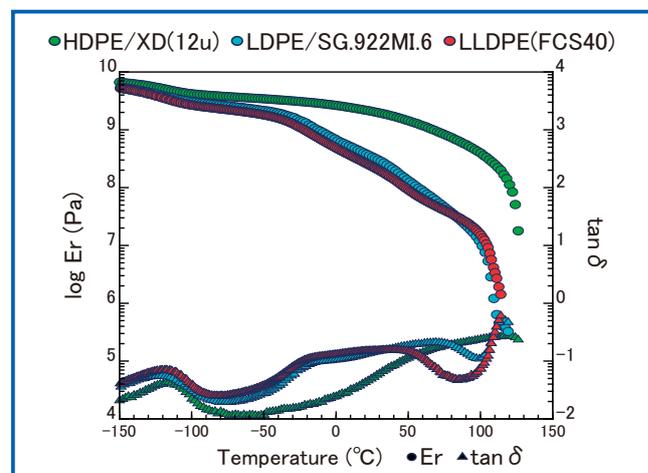
LLDPEフィルム(FCS40) 厚さ 40 μ



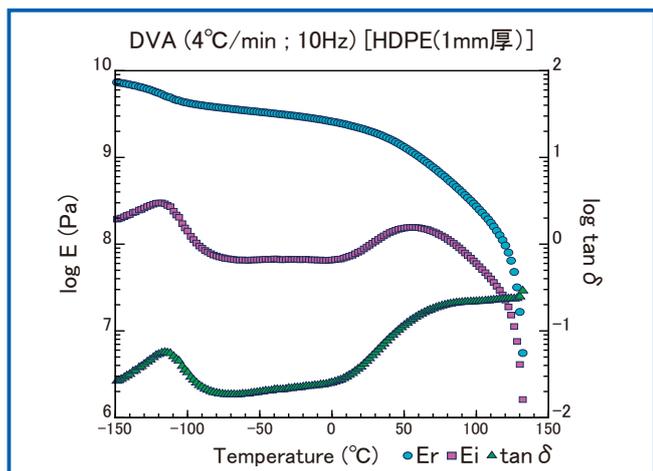
HDPEフィルム 厚さ12 μ



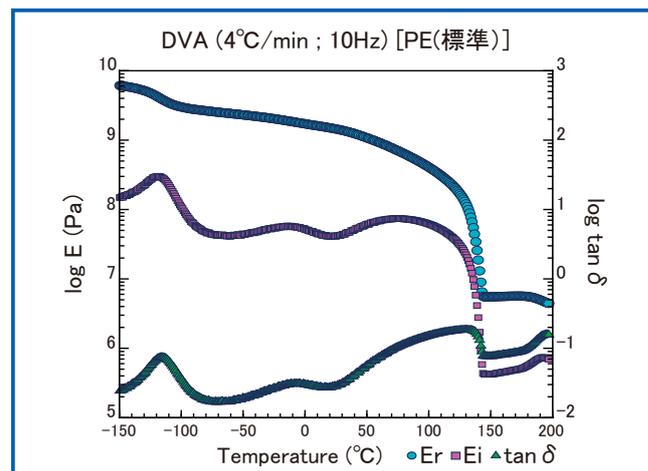
3種類のPEフィルム(10Hz測定)の比較



HDPEシート 厚さ1mm



超高分子量PEシート* 厚さ0.5mm



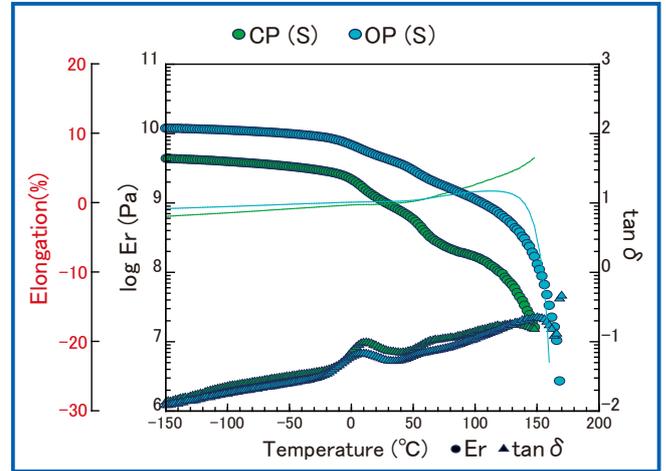
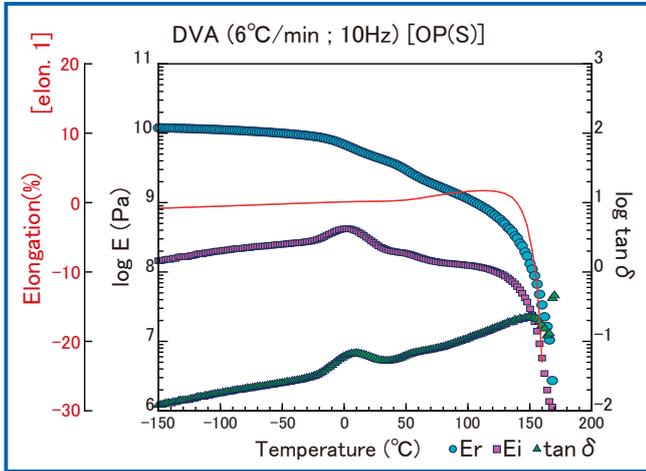
*「高分子動的粘弾性評価用標準物質 PE-UHMW」

各種結晶性高分子材料の温度分散、 PP, TPXならびにPET

■ PP40 μ フィルム(2軸延伸OP(S)、無延伸CP(S))2種、10Hz測定での結果と比較

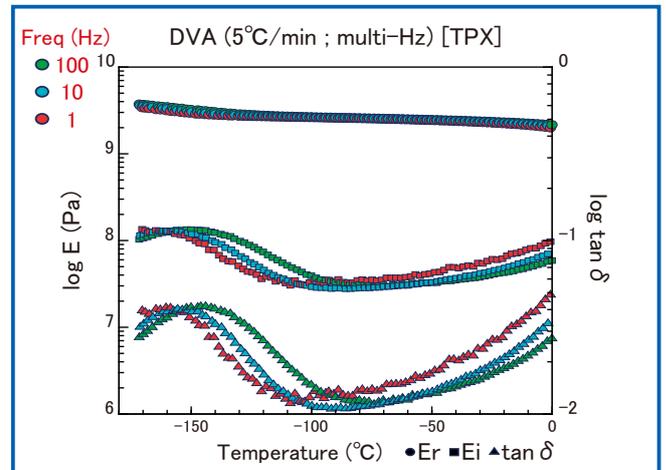
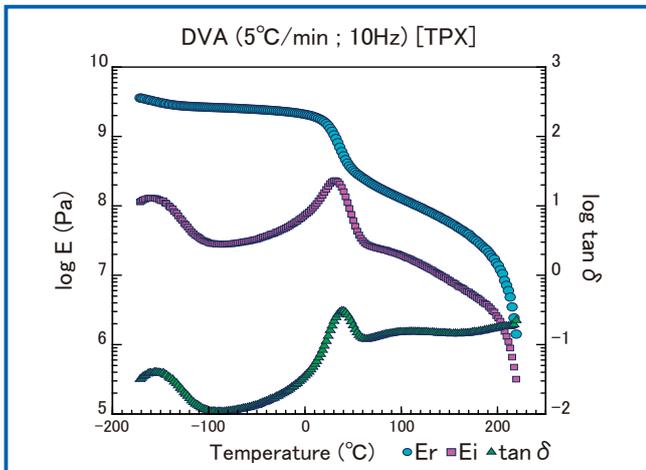
2軸延伸PPフィルム、OP(S)では弾性率が無延伸のCP(S)より数倍たかいです。

2軸延伸と無延伸のPPフィルムの比較、延伸フィルムでは150 $^{\circ}$ C以上での収縮が特徴的です。



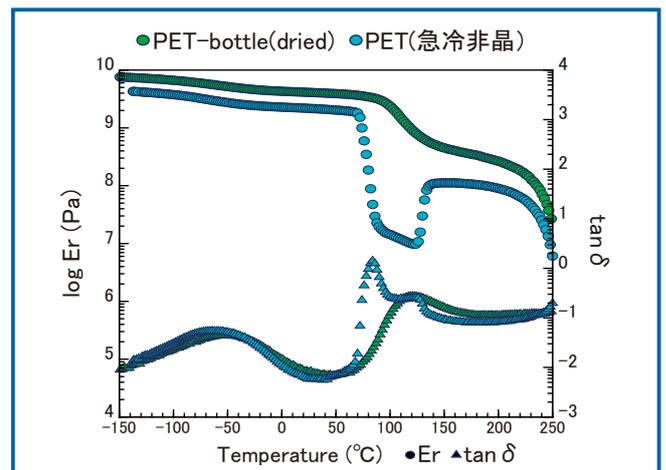
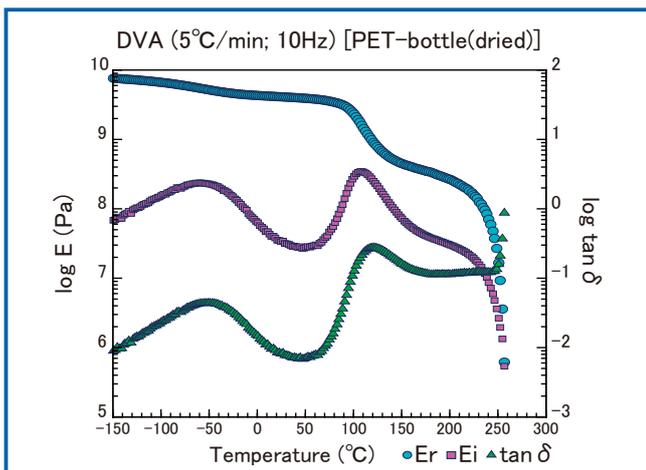
■ TPX

TPXは耐熱性と耐衝撃性に優れたオレフィン系樹脂です。試料:50 μ フィルム厚フィルム。左図は10Hzのデータです。ここで、極低温度の-150 $^{\circ}$ Cあたりに副分散があることが特徴的です。右図はこの副分散の周波数依存性をしめします。



■ PET

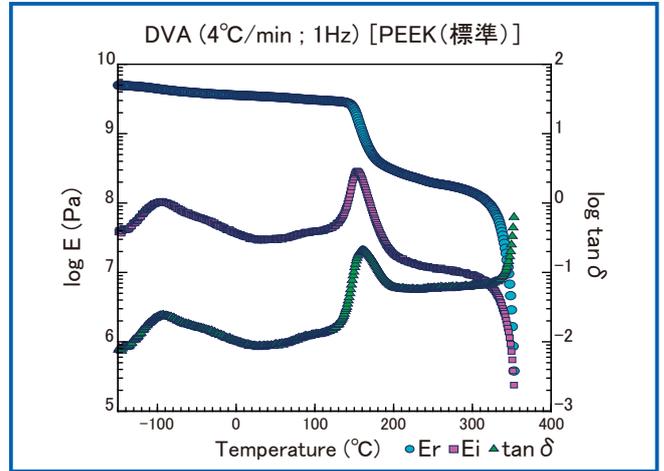
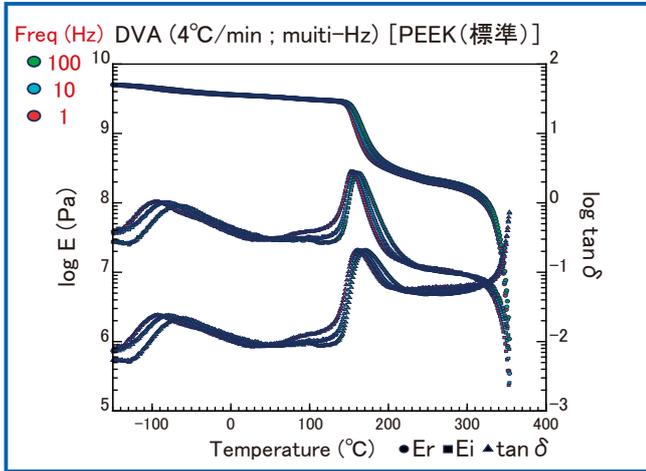
現在、大量のPETが消費されています。左図はPETボトル壁体(37 μ 厚)データです。右図は包装用パッケージの測定データを重ねたもので、150 $^{\circ}$ C付近に再結晶化の挙動がみられます。



各種結晶性高分子材料の温度分散、耐熱性のある2種、PEEKならびにPTFE

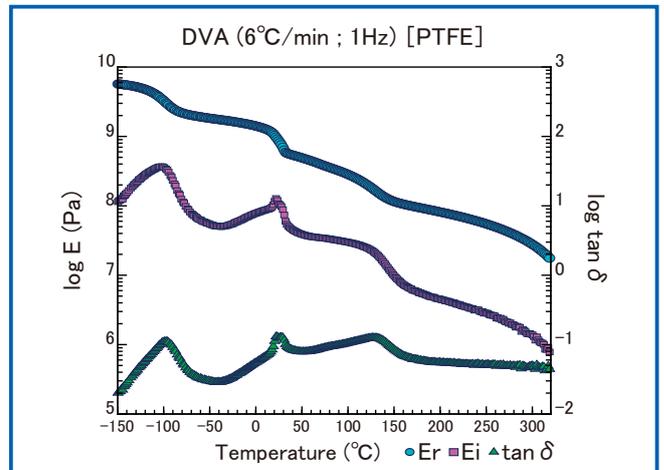
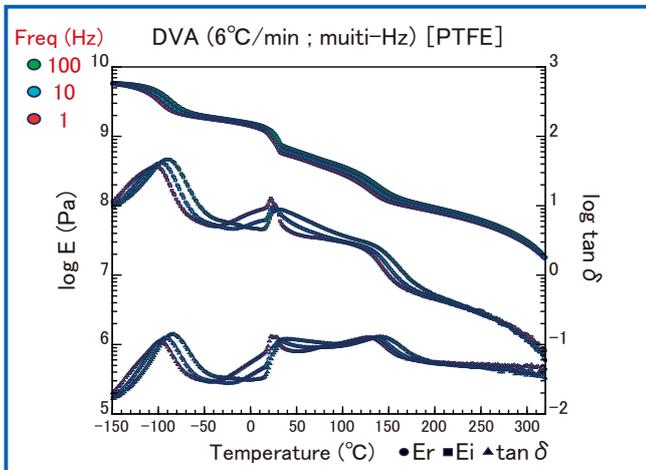
■ PEEK (標準*) *高分子動的粘弾性評価用標準物質 PEEK [(独)産業技術総合研究所計量標準総合センター]。

試料:0.5mm厚シート。測定は左図のように複数の周波数で行っています。350℃付近はどの周波数でも似た変化をします。結晶の融点に対応すると推定させる結果です。右図(1Hz)に対応する認証値データが公開されています。



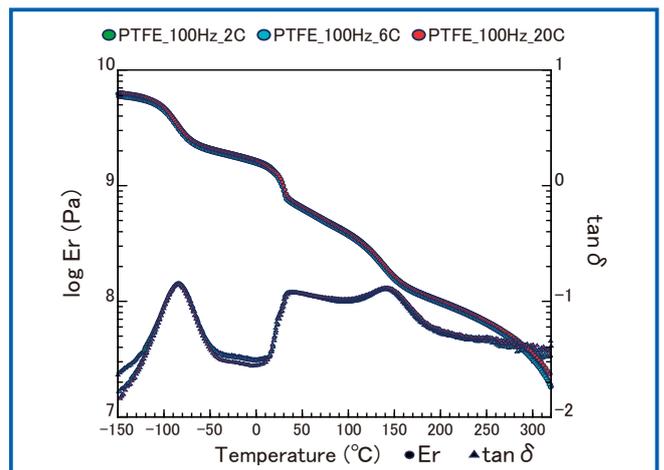
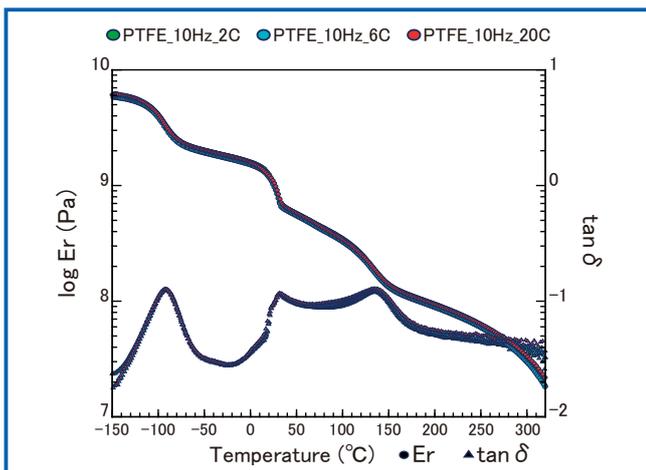
■ PTFE

1mm厚シート。PTFEは室温付近に左右非対称のいびつなtanδとE'の分散ピークがあります。これは結晶内の分子のらせん転移とパッキングの変化によるといわれています。周波数ごとにこれらの分散の左右の傾きが変わります(左図)。



■ 昇温速度による差

温度的に特徴のあるPTFEについて昇温速度 2,6,20°C/分で測定したデータ(左図10Hz,右図100Hzの場合)を重ねてもズレはほとんどありません。DVAの優れた温調性能をしめす1例です。



各種結晶性高分子材料の温度分散、EVA、切り出し方向による差・引張とせん断の対比

EVA

厚さ2mmの市販のシートを測定。測定周波数1Hz。昇温速度:引張は5°C/分、せん断は4°C/分です。
引張

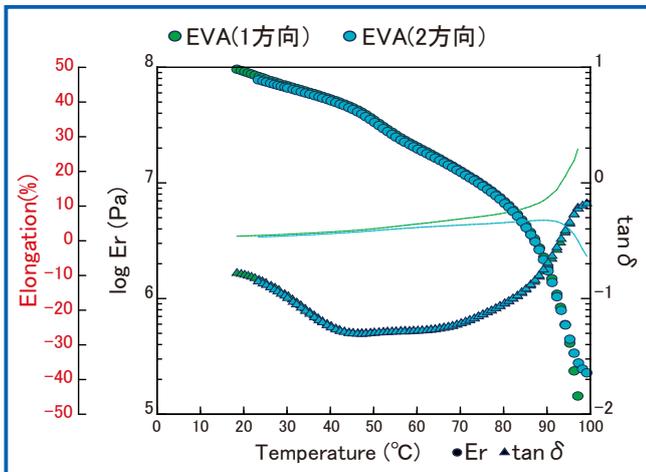
- 1) 試料に方向性がありますので、2つの方向について測定しました(便宜上、1方向、2方向と記します)。
- 2) 試料長 25、10mmでの違い(高温側で試料がつり橋上になる結果)もみています。
- 3) 冷却すると結晶化がすすむなど、室温からの測定結果と異なる材料もあります。室温～、-150°C～の開始の測定を対比しました。引張弾性率Eについて、以下のグラフでは、断らない限り、ポアソン比を0.5と仮定して伸びによる断面積の補正をしています。

せん断

- 4) せん断で測れる範囲は(2mmシートについて)およそ、 $10^{7.5}$ Pa～ 10^3 Paの範囲です。等方性材料でポアソン比0.5では $E=3G$ の関係があります。引張のデータから測定可能な温度域は室温以上です。室温からせん断測定を行いました。グラフでは引張Eとせん断3Gの結果を比較しました。良い一致がみられます。

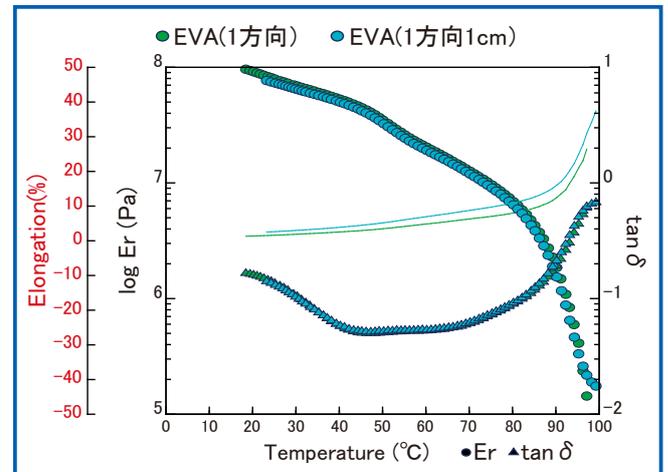
1) 切出し方向

試料伸縮(elongation)のみ差がみられる。



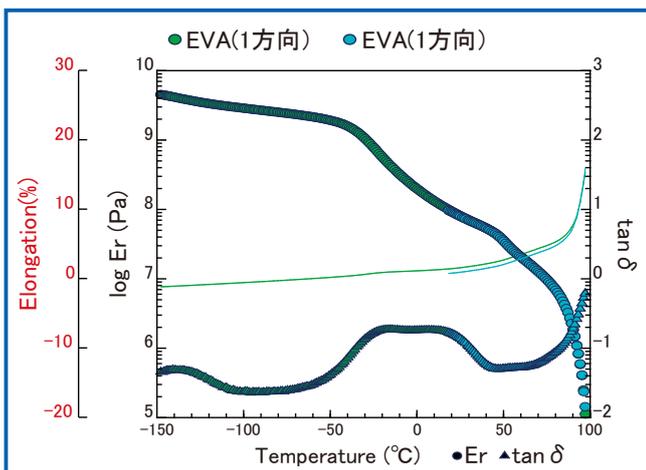
2) 試料長 25と10mm

差は少ない。



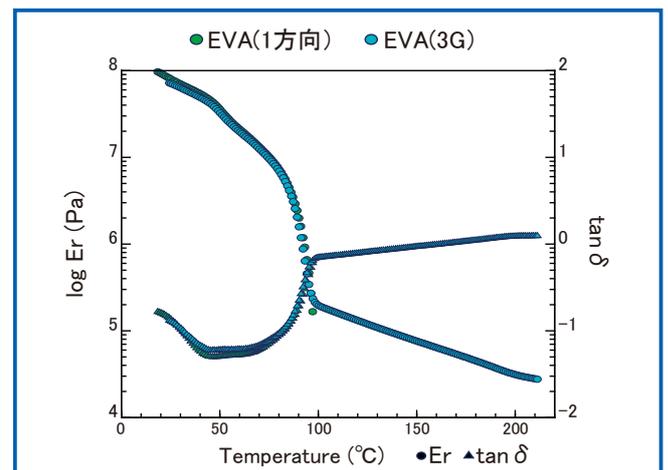
3) 測定開始温度の差

●-150°C～、●室温～。差はほとんどない。



4) Eと3Gの差

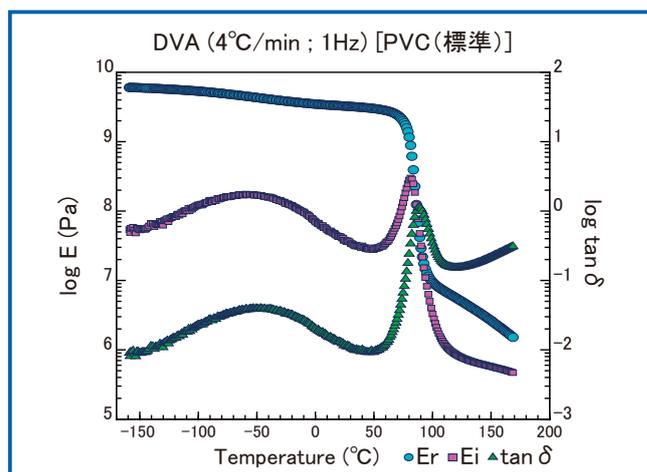
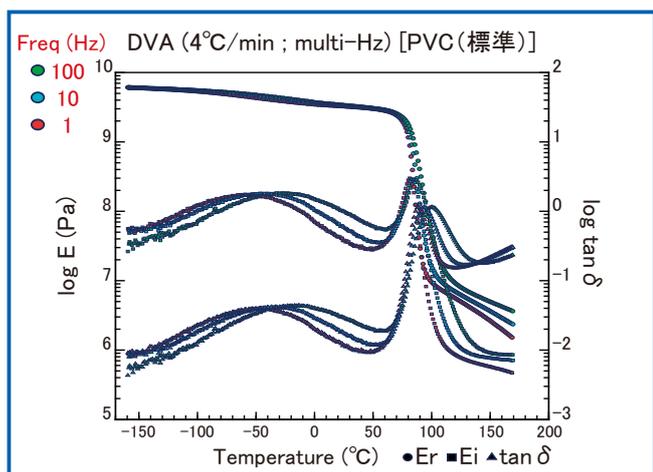
比較した $E < 10^8$ Paの領域では少ない。



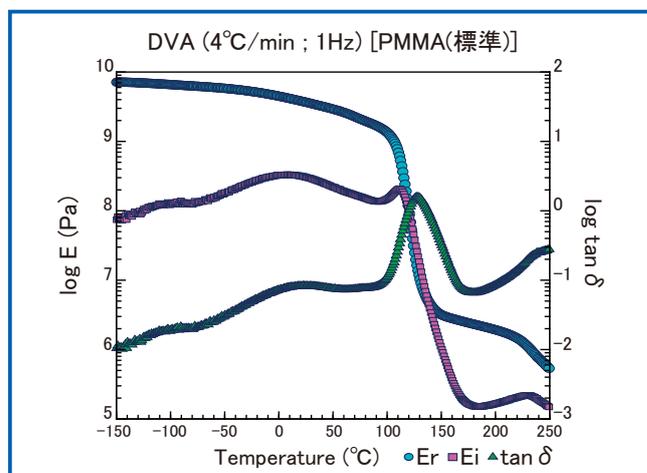
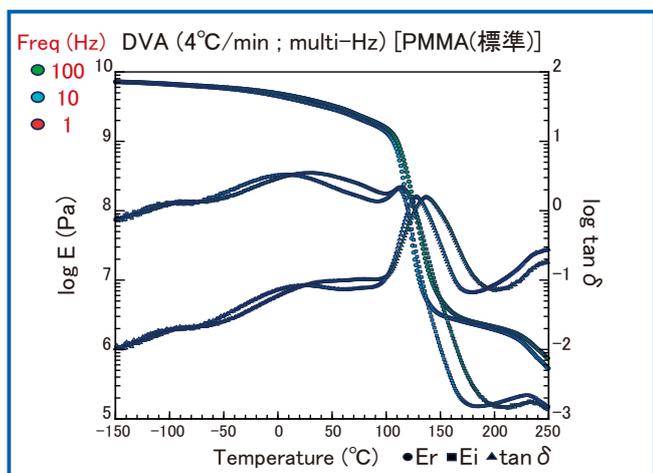
各種非晶性高分子材料の温度分散、PVC、PMMA、PC

PVC、PMMAは高分子動的粘弾性評価用標準物質((独)産業技術総合研究所計量標準総合センター)を使用。PCは市販シートです。測定は複数周波数で行い、1Hzでのデータを分離してプロットしています。前二者については、1Hzでの認証値があります。

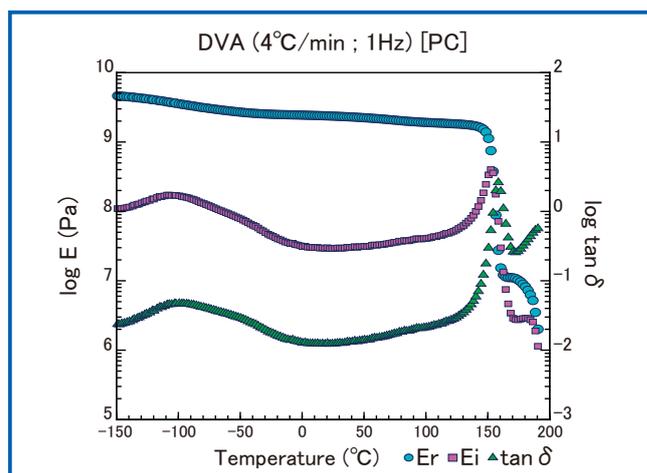
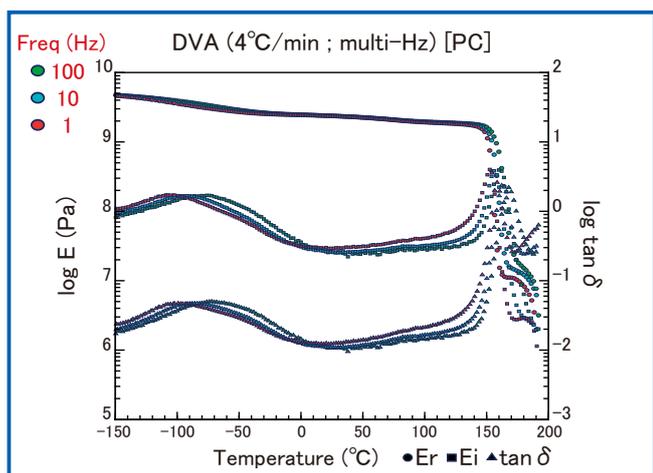
■ PVC(標準) 厚さ2mm



■ PMMA(標準) 厚さ2mm



■ PC 厚さ0.5mm



各種 高耐熱・高耐候性ゴムの温度分散、シリコンゴム、フッ素系ゴム、EPTゴム

試料 いずれも市販品、シート状で厚みはシリコンゴム：2mm、ほか2種：1mm。

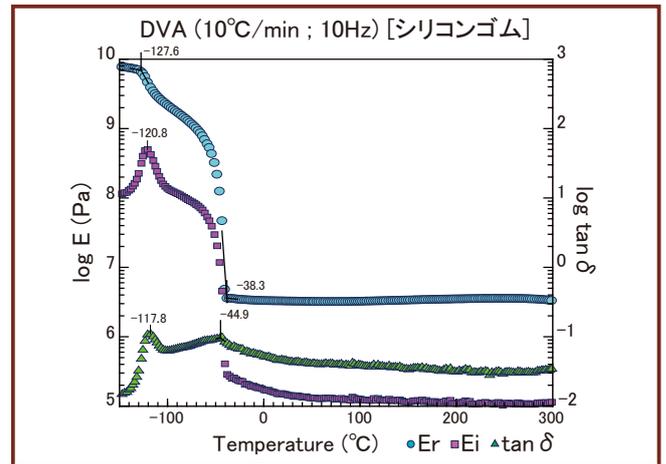
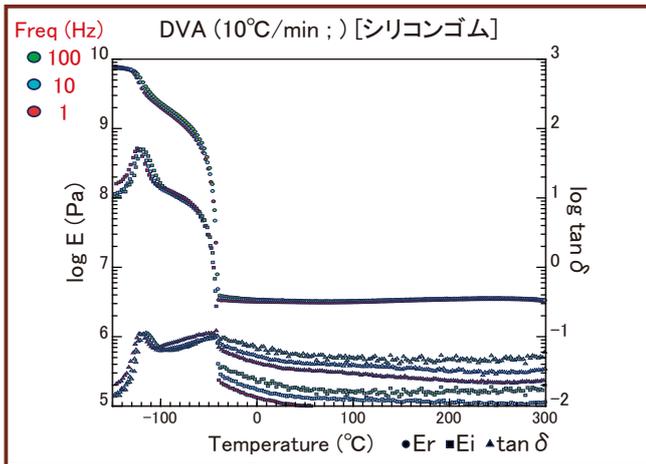
測定条件 温度範囲：-150~300℃、昇温速度：10℃/min、周波数 100,10,1Hzで並行測定。

■ シリコンゴム

-128℃付近はT_g。 約-40℃は結晶融解温度です；E'のL字型の変化の位置は周波数に依存しません。

100,10,1Hz 並行測定結果

左図の10Hz 成分

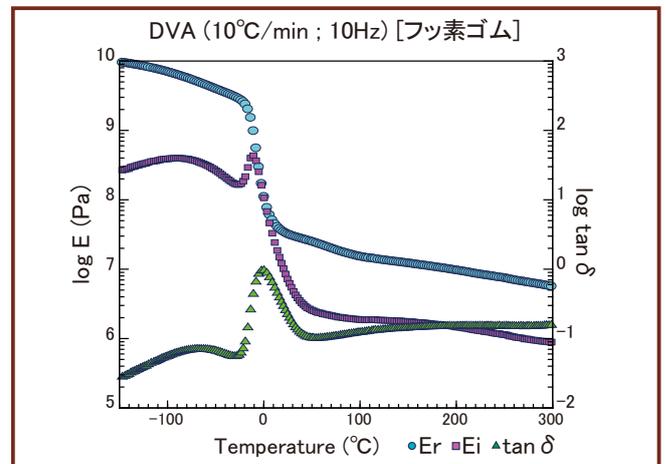
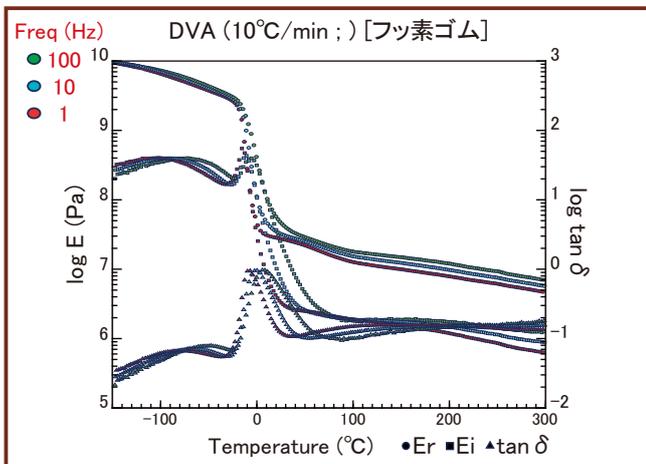


■ フッ素系ゴム

非結晶性です。 主分散ピークが0℃近くにあり、その位置は周波数増大とともに高温側にシフトします。

100,10,1Hz 並行測定結果

左図の10Hz 成分

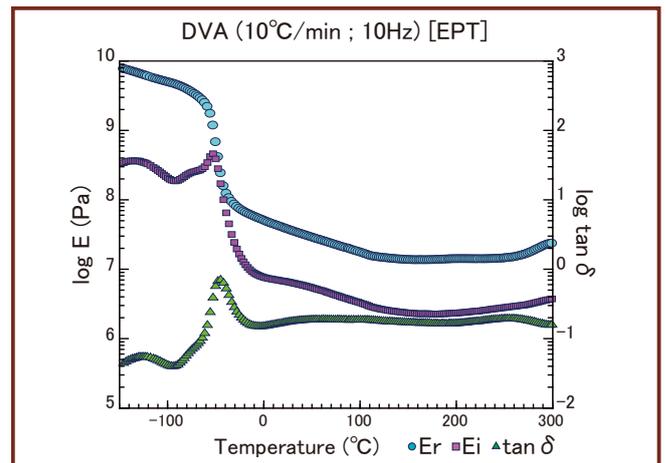
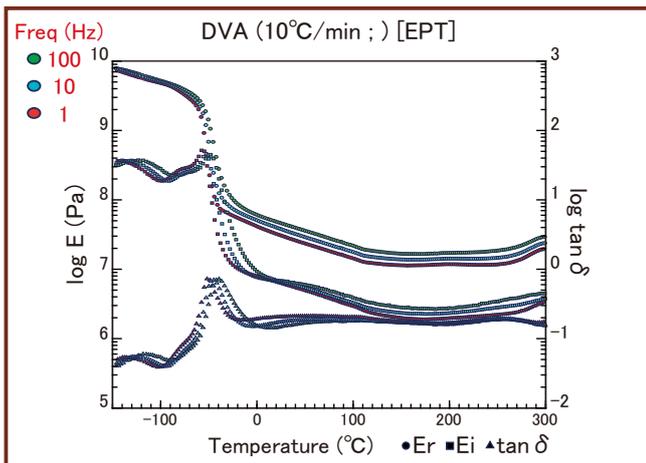


■ EPTゴム

非結晶性です。 主分散ピークが-50℃近くにみられます。 温度位置は周波数増大で高温側にシフトします。

100,10,1Hz 並行測定結果

左図の10Hz 成分

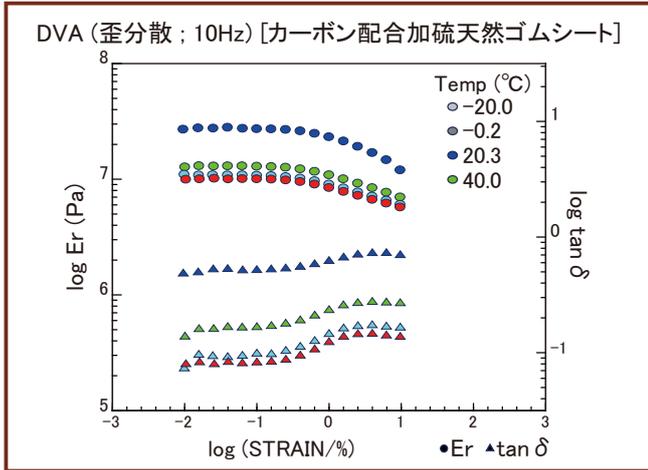


ゴム材料の歪分散と周波数分散

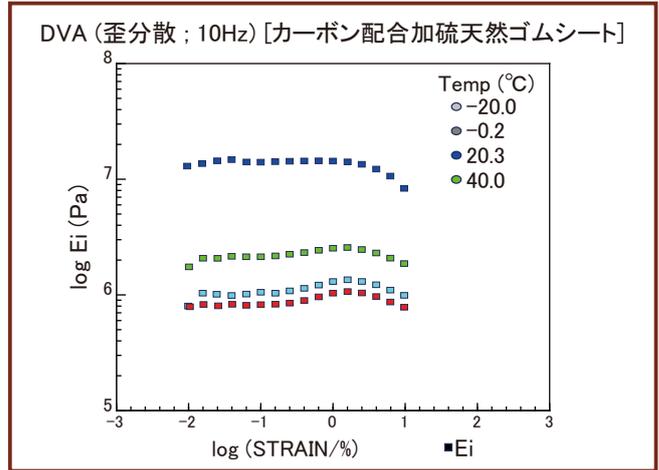
■ カーボン配合加硫天然ゴム(市販品、シート状、厚さ2mm)の歪分散

20℃の一定温度間隔で、各一定温度毎に動的歪を小から大に対数的等間隔で変えて測定。動的歪が0.3%のあたりからErの低下とtan δの増加が、動的歪が2%付近では0℃以上でEiにゆるいピークがみられます。

貯蔵弾性率 Er および tan δ の歪依存性

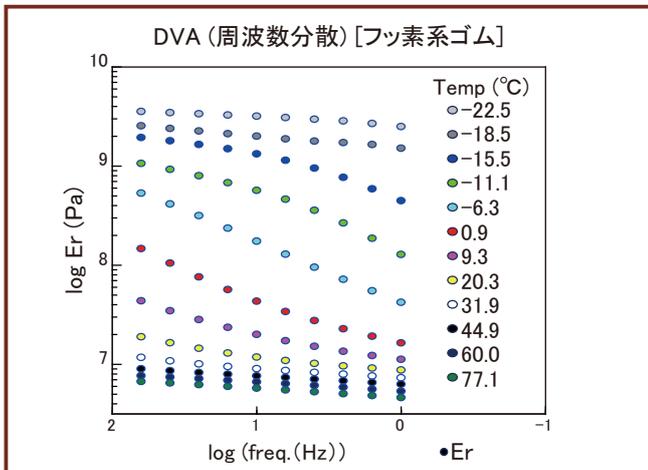


損失弾性率 Ei の歪依存性

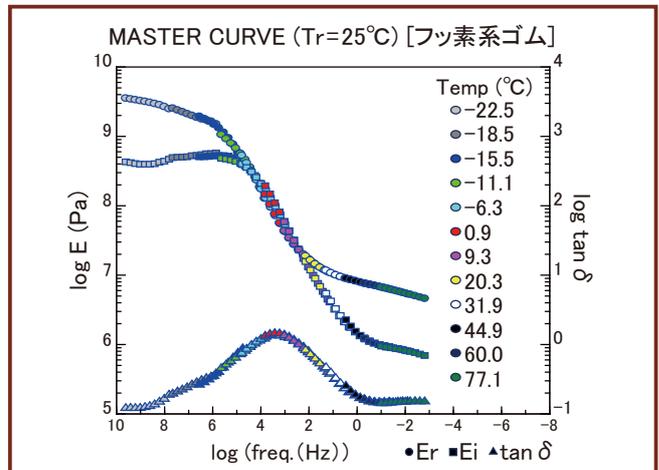


■ フッ素系ゴム(市販品、シート状、厚さ1mm)の周波数分散

生データ (横軸は実測周波数)

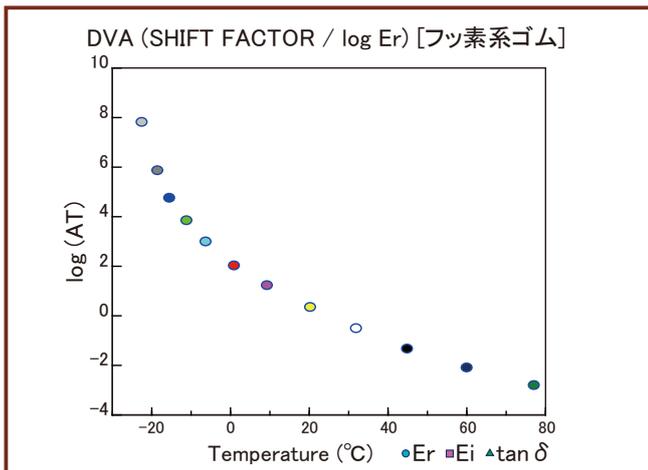


マスターカーブ (横軸は換算周波数)



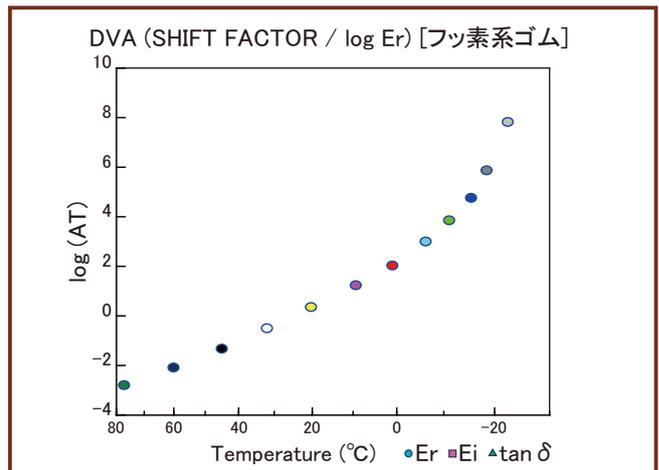
シフトファクタ(温度-時間換算関係)

横軸は各一定温度(°C)、リニアスケールでしめす。



シフトファクタ(温度-時間換算関係)

横軸は絶対温度の逆数スケール (アレニウスプロット)。

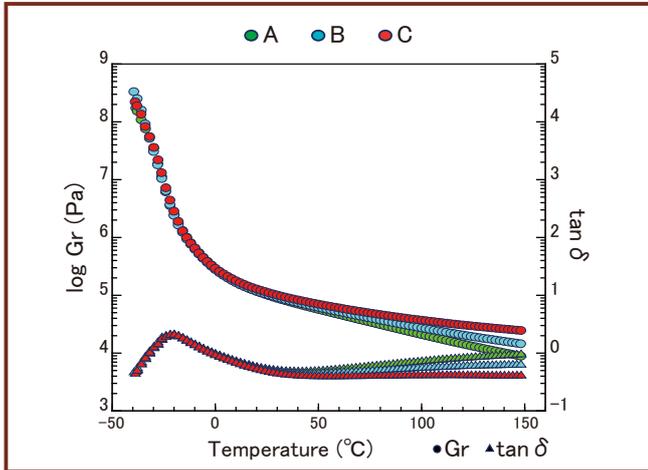


粘着剤のせん断モードでの測定(1) アクリル系粘着剤の温度分散と周波数分散

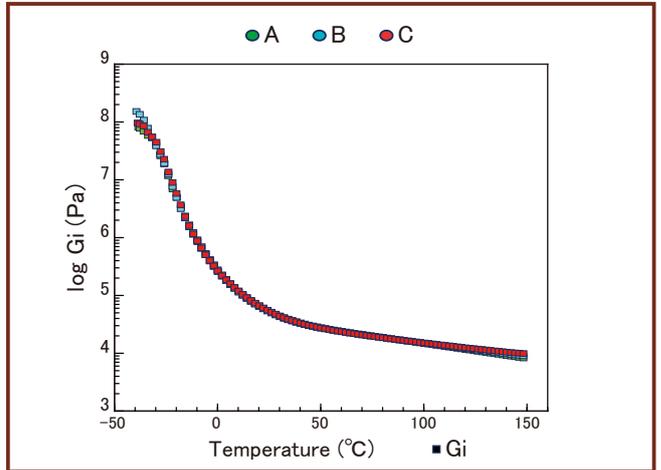
■ 温度分散測定 (測定周波数 10Hz)

同一のアクリル系共重合体からつくられた3種の試料A,B,C(この順で架橋密度が増大)のデータを比較します。

1) 貯蔵弾性率 Gr および $\tan \delta$



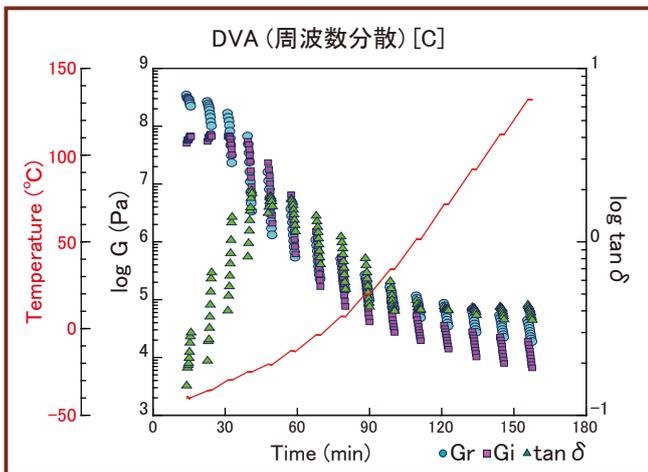
2) 損失弾性率 Gi



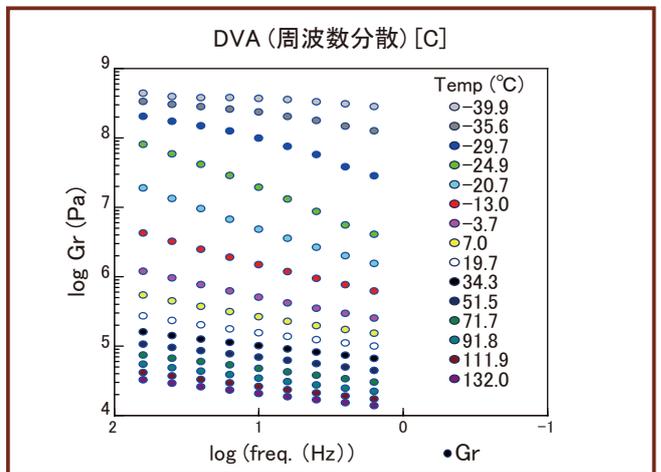
■ 周波数分散測定 (測定周波数 63~1.6Hz間の9点)

試料Cのデータに一連の処理をしてみた結果です。図3は測定の時間経過です。DVAでは各温度間の重ね合わせが必要十分であるように機械が自動的に次のホールド温度を決める結果、温度ステップは非等間隔(図4、低温4.5°C、高温20°C幅)できわめて短時間で測定が可能になります。図6、Cのシフトファクタ(アレニウスプロット)はA,Bについて得たものとほぼ重なりました。流動域の活性化エネルギーも記載されています。

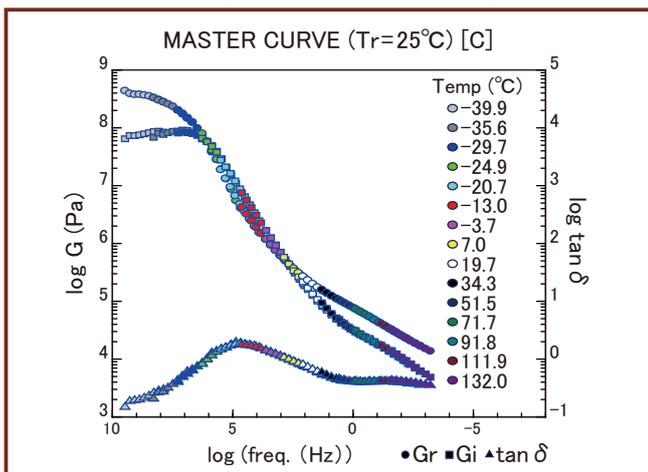
3) 横軸を時間 (必要時間が把握できる)



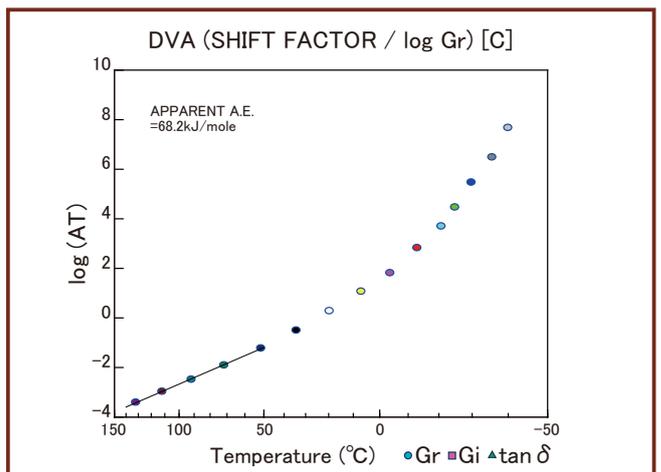
4) 横軸を測定周波数 (Gr の生データ→精度)



5) マスターカーブ (換算の基準温度は25°C)



6) シフトファクタ (1/Tスケール表示)

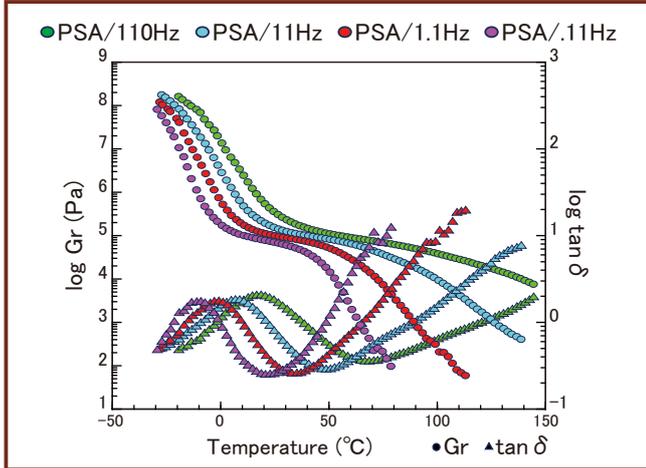


粘着剤のせん断モードでの測定(2) SEBS系ホットメルト粘着剤の温度分散と周波数分散

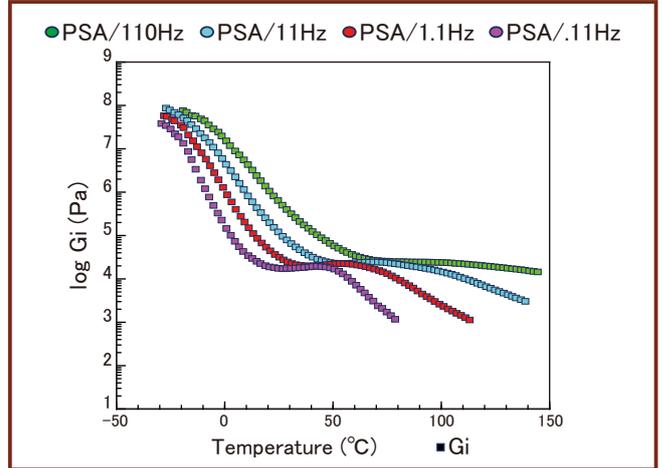
■ 温度分散測定

測定周波数110Hz, 11Hz, 1.1Hz, 0.11Hz。SEBS系ホットメルト粘着剤は高温領域でも周波数依存性が大変大きいのが特徴的です。これはSEBSがブロック共重合体で海島構造をしていることと関係します。

1) 貯蔵弾性率 Gr と $\tan \delta$ (4測定比較)



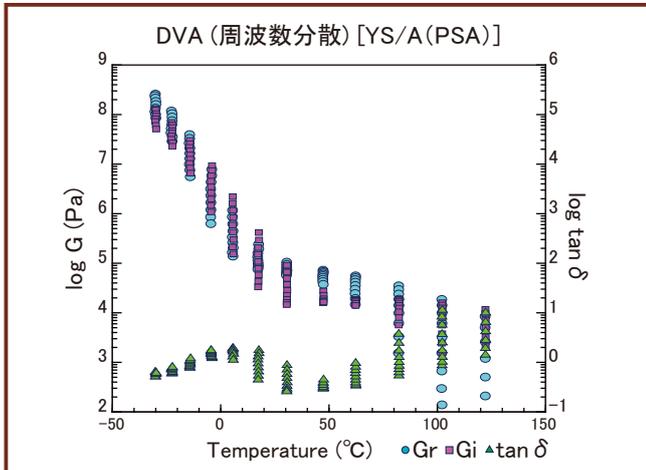
2) 損失弾性率 Gi (4測定比較)



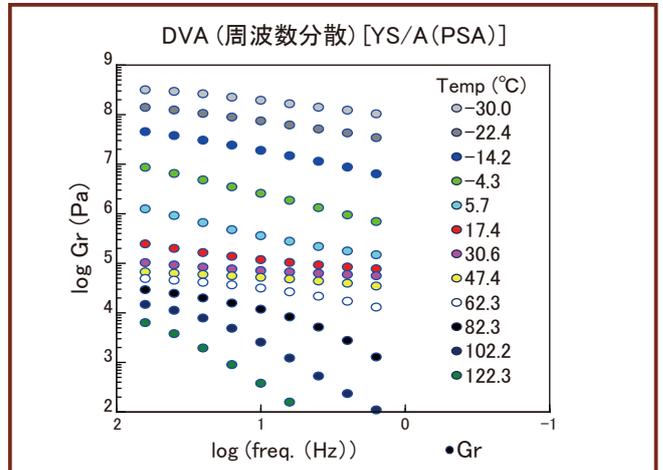
■ 周波数分散測定

一連のデータ処理結果をしめします。各温度間のステップは非等間隔です(理由2011-9で記述)。

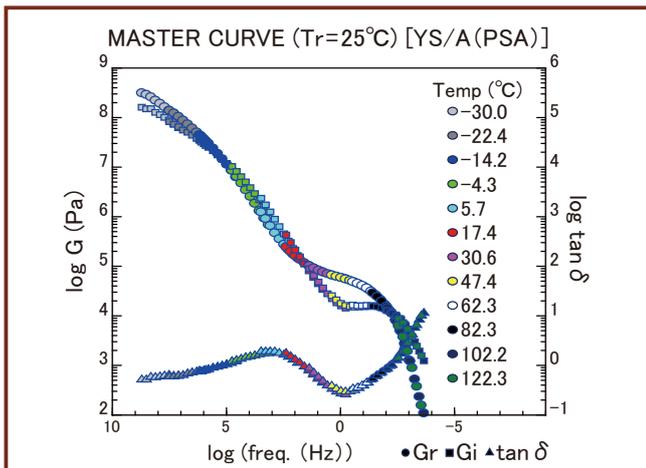
3) 横軸は時間 (温度精度が確認できる)



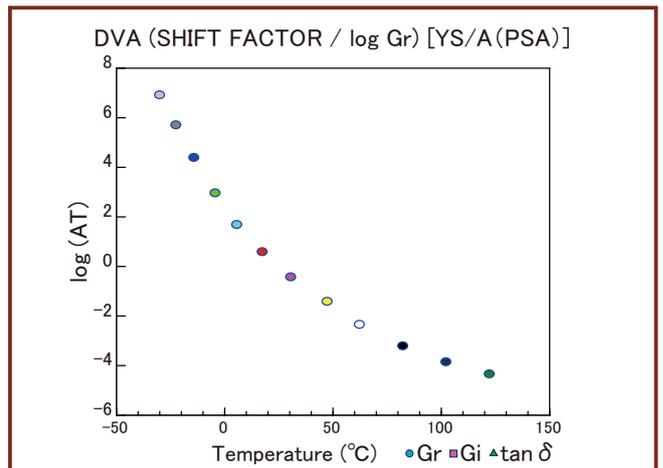
4) 横軸は測定周波数 (Gr の生データ→力学精度)



5) マスターカーブ (横軸は換算周波数, $T_r=25^\circ\text{C}$)



6) シフトファクタ (横軸はリニアスケール温度)

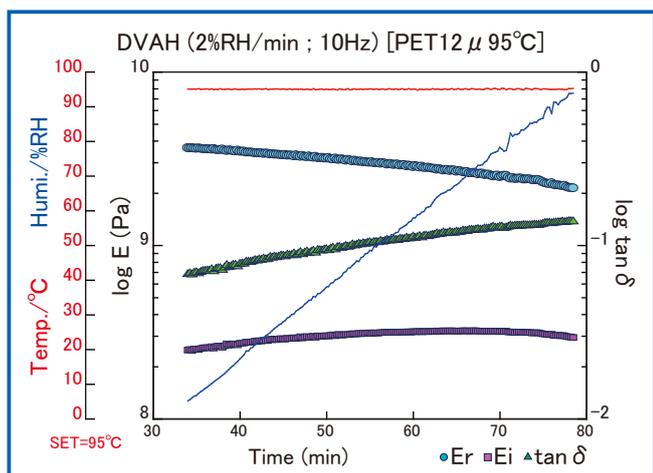


温度・湿度制御下での測定(1) PETフィルム(12μ厚)

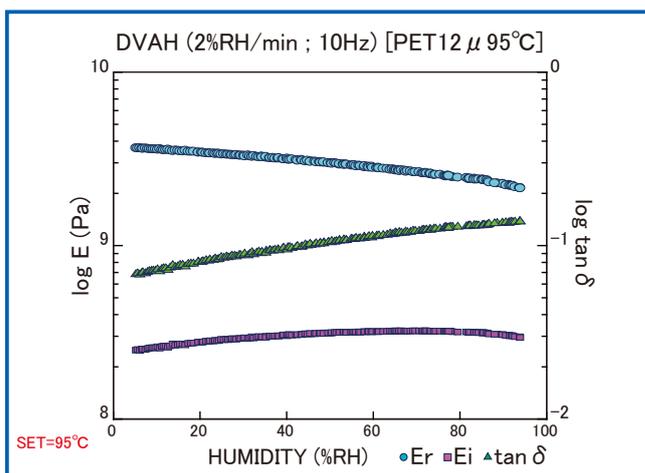
測定メニュー5と4で測定しました(2005年HiHT systemで実施)。図5,6から、10%RHと90%RHではPETの軟化してゆく過程に15°C程度のズレが認められます。

■湿度依存性測定 (温度95°C)

1)測定経過 (横軸は時間)

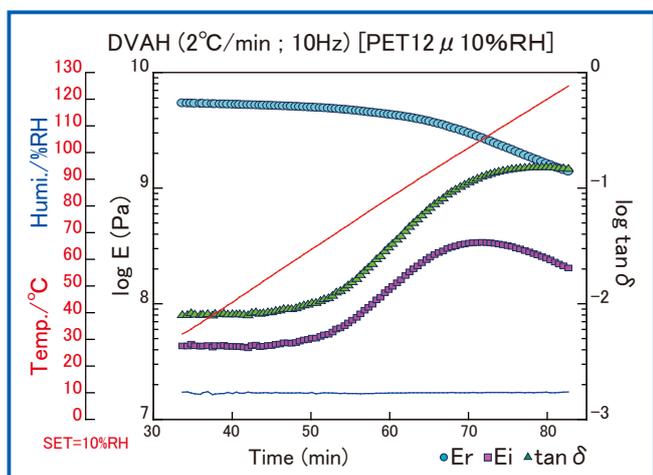


2)湿度依存性 (横軸は相対湿度)

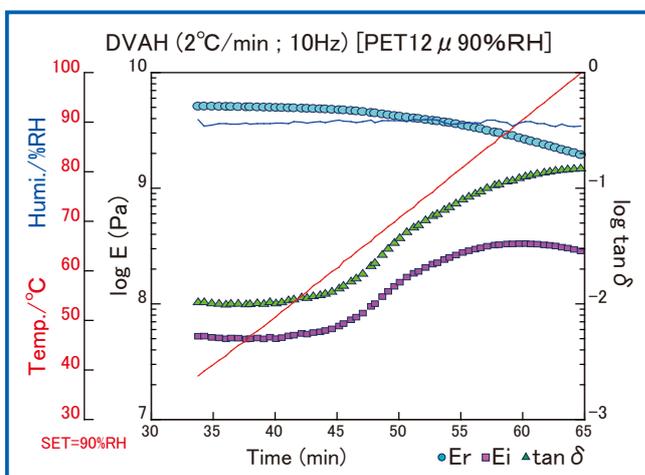


■温度依存性測定 (一定相対湿度2水準で実施・比較)

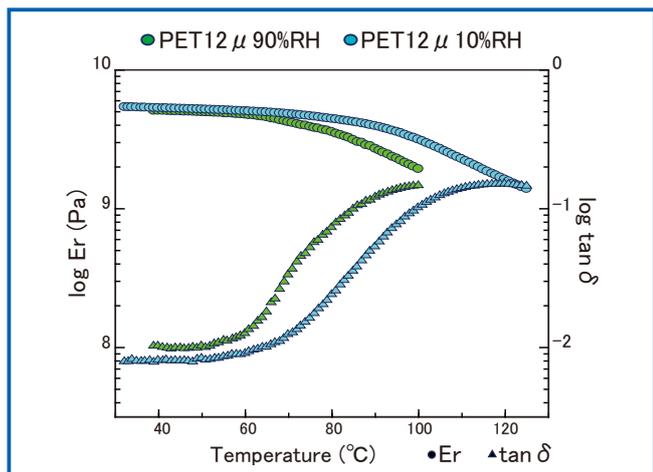
3)湿度10%RHでの温度依存性測定経過



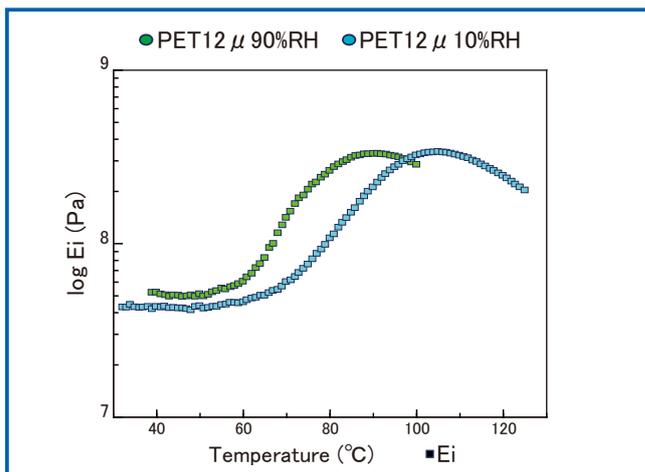
4)湿度90%RHでの温度依存性測定経過



5)2湿度水準データの比較 Er と tan delta



6)2湿度水準データの比較 Ei



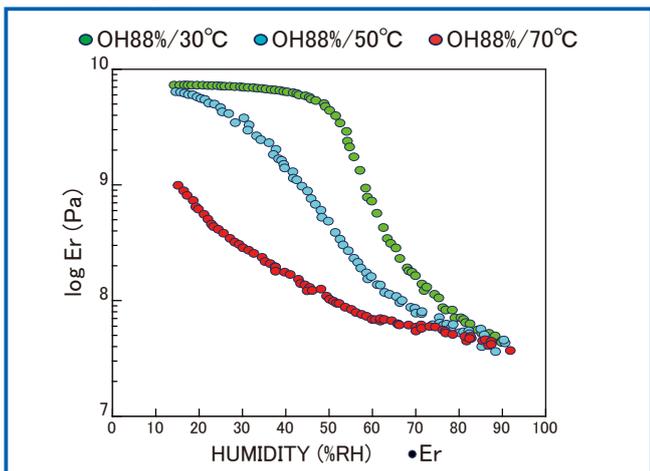
温度・湿度制御下での測定(2) PVA、Nylon6、およびNafionフィルム

すべて、周波数10Hzで測定しています。PVAとNylon6は旧湿度制御仕様機での測定結果です。

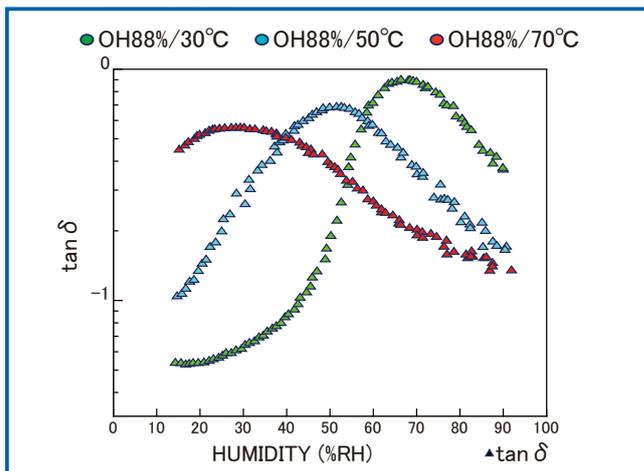
■ PVA (試料：鹼化度88%、厚さ5μ流涎フィルム、測定：30,50,70°Cでの湿度依存性)

PVAは加湿と乾燥過程での非可逆性が大きく、再現性のあるデータ測定が難しいポリマーです。鹼化度が100%よりかなり小さく、5μと薄いので、まずまずの測定ができました(1997測定)。

Erの湿度依存性

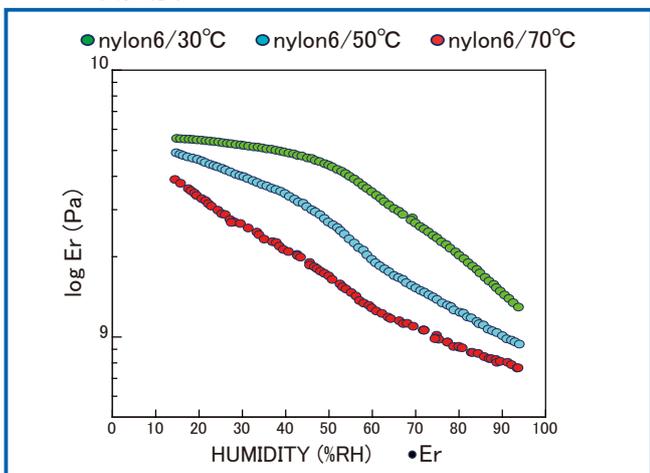


tanδの湿度依存性

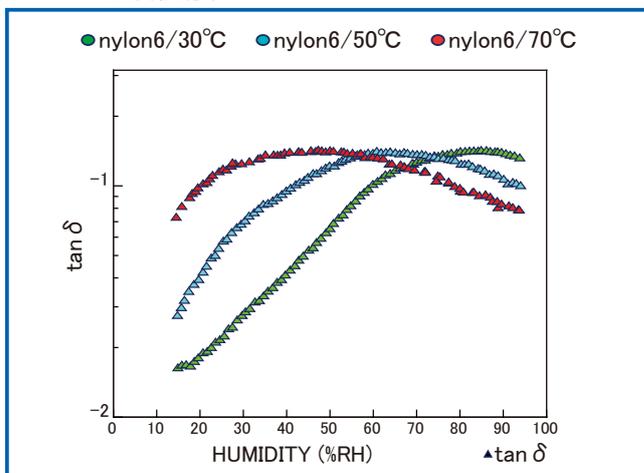


■ Nylon6 (試料厚さ12μ、測定：30,50,70°Cでの湿度依存性)(1993測定)

Erの湿度依存性



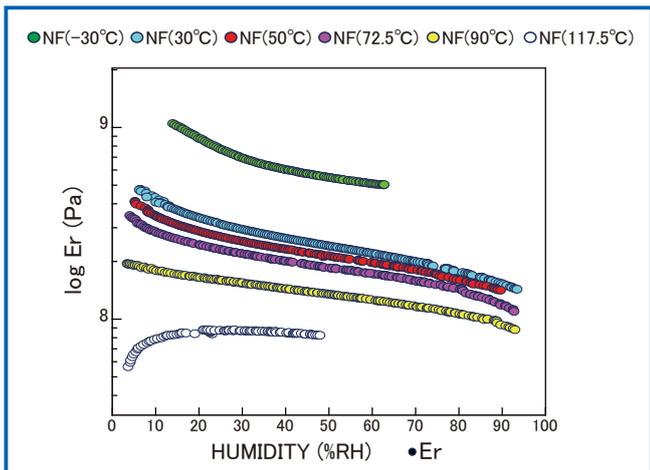
tanδの湿度依存性



■ Nafion 114 (試料厚さ約46μ、-30,30,50,72.5,90,117.5°Cでの湿度依存性)(2004測定)

-30°Cは使用範囲からはずれた無茶な条件です。60%RH付近で氷が付着してファン停止し終了しました。

Erの湿度依存性



tanδの湿度依存性

