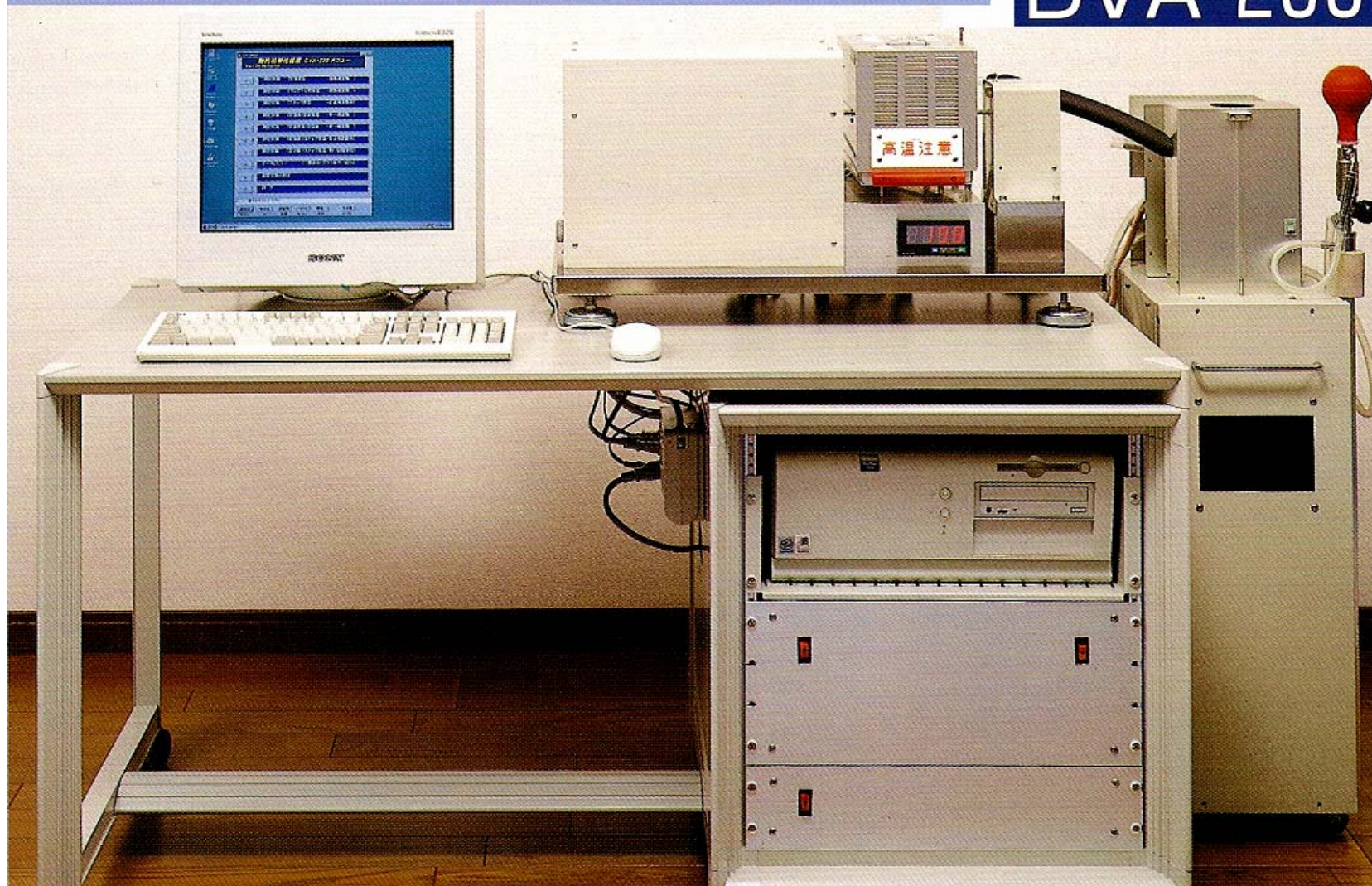


フィルム・シートの温度・湿度制御下での粘弾性測定

アイティー計測制御株式会社 井伊 忠興

動的粘弾性測定装置

DVA[®]-200



はじめに

高分子材料の弾性率は、きわめて広い範囲にわたる。

共有結合で説明される 10^{11}Pa のオーダーの値から
エントロピー弾性（ゴム弾性、あえて $10^7 \sim 10^5\text{Pa}$ ）で説明される値まで

$2 \times 10^{11}\text{Pa}$ ・ ・ “ケブラー繊維” [Kevlar](#)

10^5Pa ・ ・ 粘着剤 [PSA](#)

をつぎに、古い私どもの報告から紹介

まず、 $2 \times 10^{11} \text{Pa} = 200 \text{GPa}$ と高いほうですが・・・・・・ なぜか横軸は温度です。

表 2.7.1 供試したアラミド繊維試料

アラミドポリマー	ソース, 名称	弾性率 (著者ら)
P B A :		
poly(p-benzamide)	Du Pont,	lattice : 188 GPa
$-\text{[NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{)]}-$	PRD 49	bulk fiber : 171 GPa
P P T A :		
poly(p-phenyleneterephthalamide)	Du Pont,	lattice : 168 GPa
$-\text{[NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{)]}-$	Kevlar 49	bulk fiber : 112 GPa

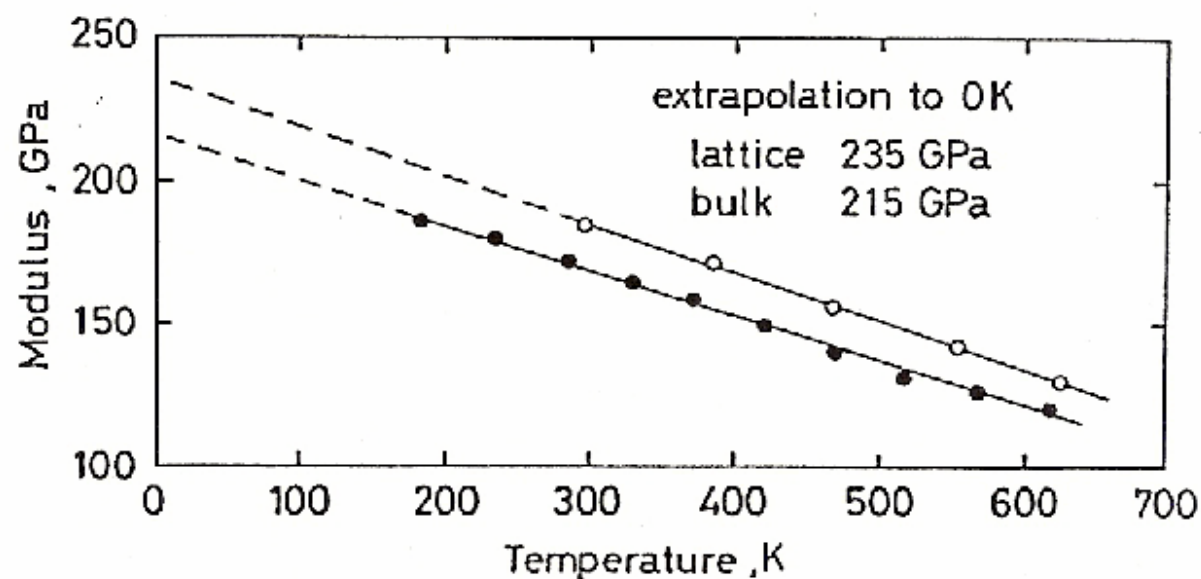


図 2.7.7 PRD 49 の弾性率の温度依存性

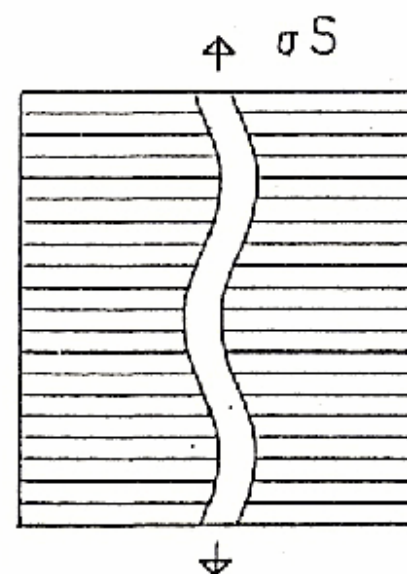


図 2.7.8 String-in-medium model

こちらは、 10^5Pa 、つまり 10^6dyn/cm^2 のほうです。クラシクな・・・ むろん温度です。

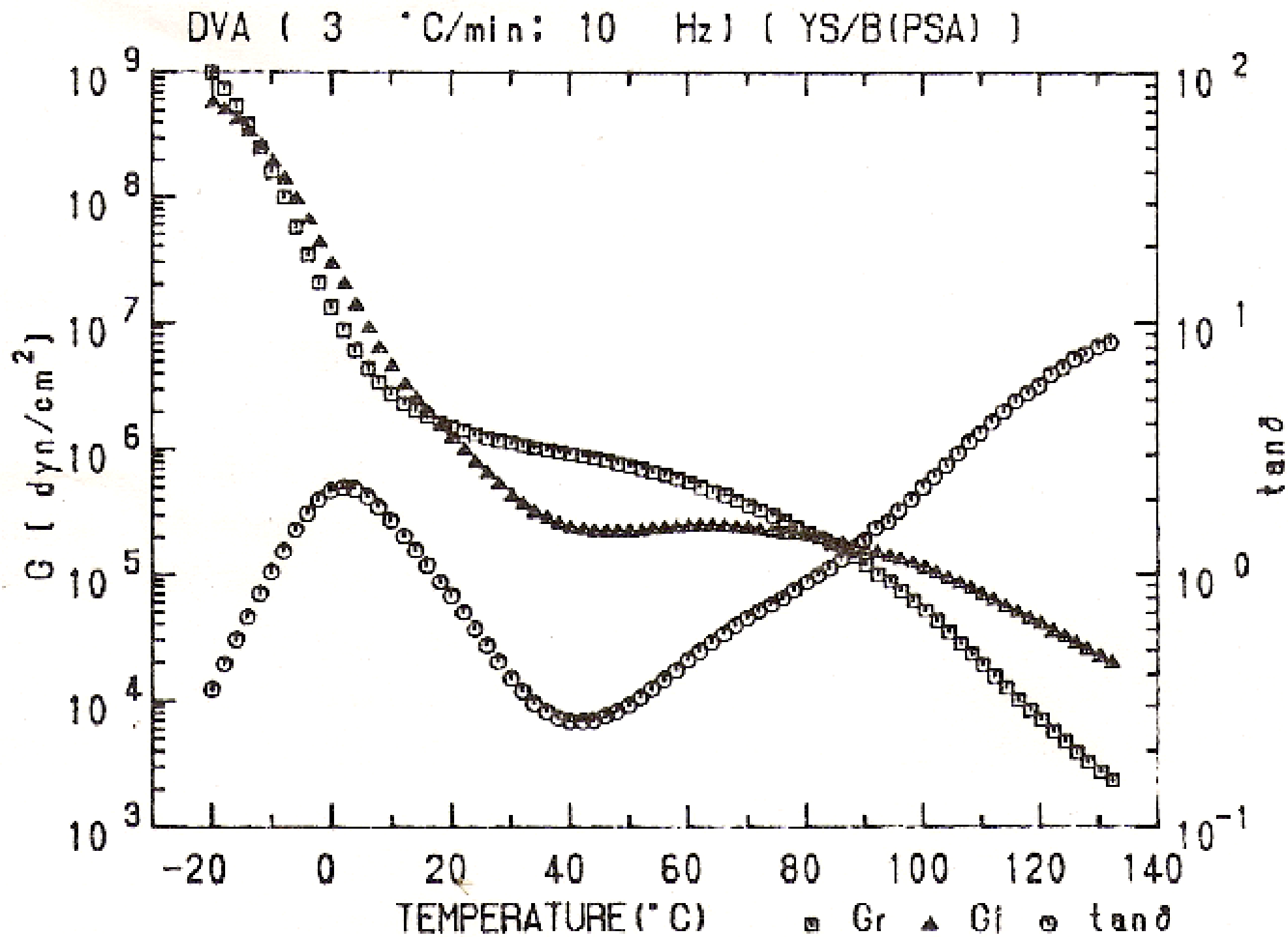


図1. 粘着剤YS/Bのせん断弾性率の温度依存性

供試した粘着剤 ヤスハラケミカル(株)提供

1990年～ 動的粘弾性測定装置 DVA200 シリーズを開発 (DVA ; Dynamic Viscoelastic Analyzer の意)

願望・目標・必要条件

温調を高精度化し、冷却用液体窒素使用量は 2,3L に

簡単操作・簡潔構造の湿度コントロール機能をつける

→ 作業時間の大幅短縮

フィルム～厚いシートまで、

4桁以上の弾性率が実測できる力学精度

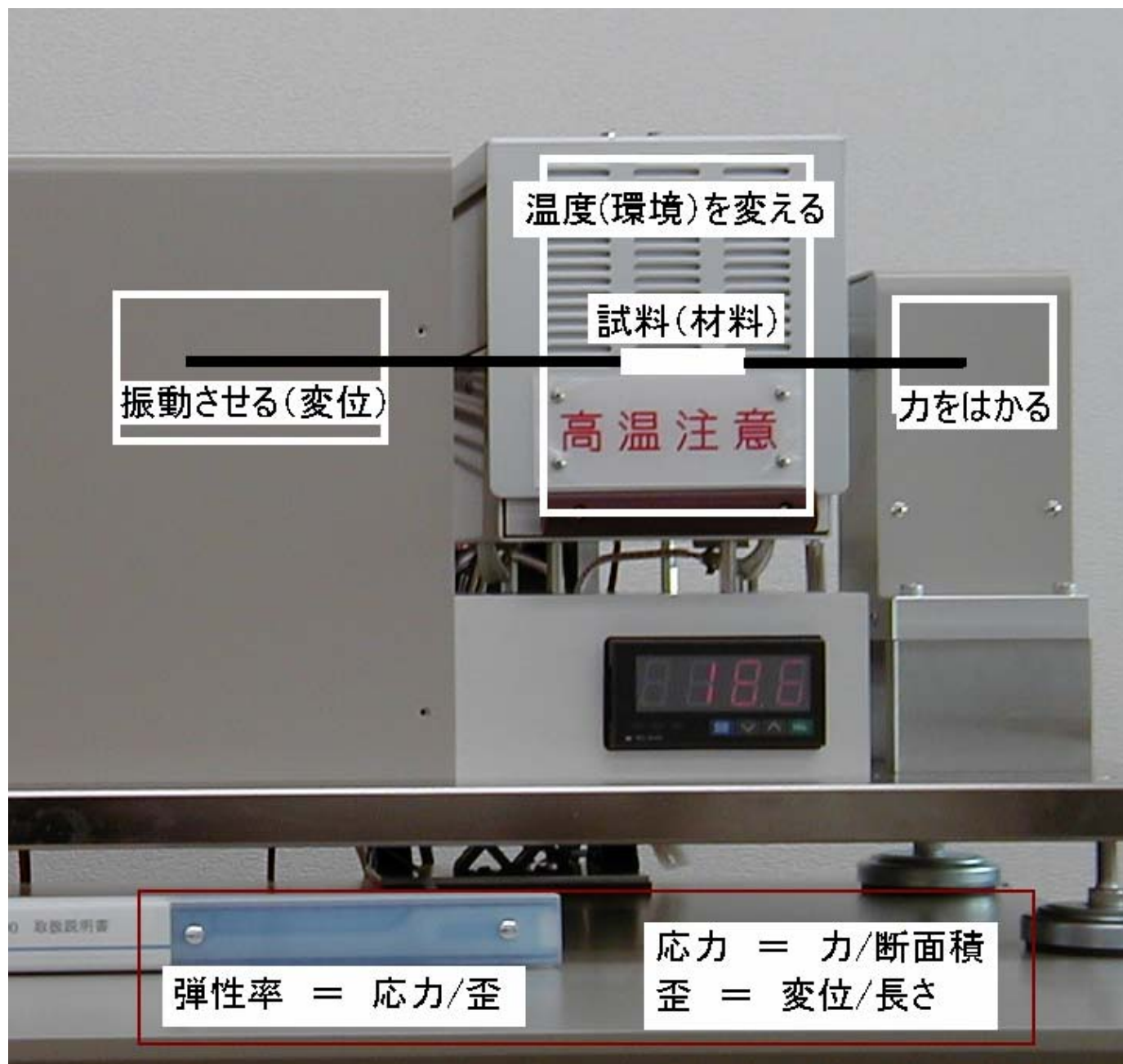
→ 測定結果の再現性向上

時代状況 パソコンの出現 →

ユーザである材料屋・物性屋の意向を反映しやすくなった

本題に入ります

装置にかんする お話

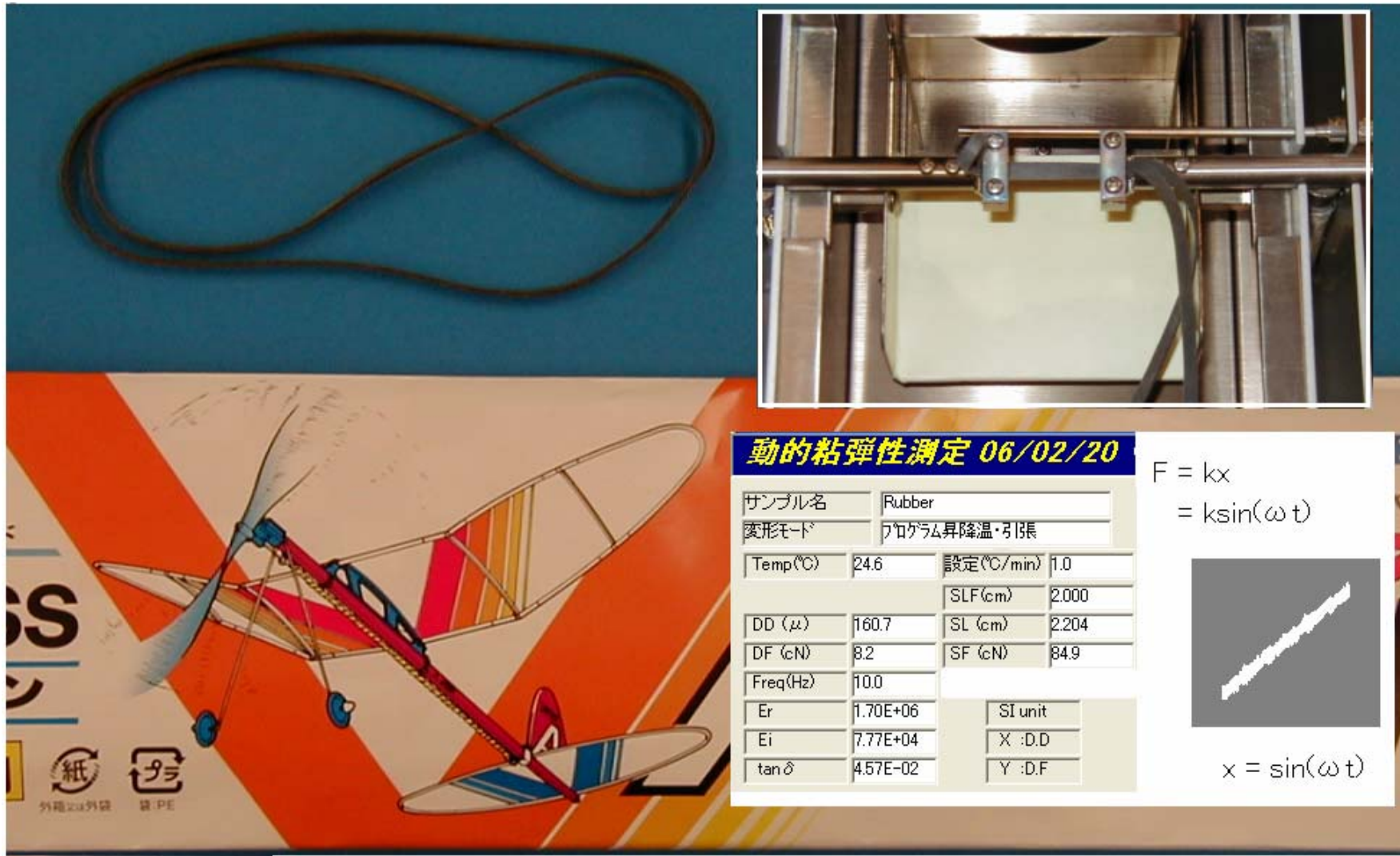


材料(試料)に関する お話

1. 普通の弾性 (Hooke の法則 $F = kx$; 力 は距離(もしくは変位)に比例する)

材料は あたえたエネルギー{力 × 距離(もしくは変位)} をためる

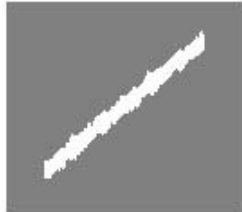
→貯蔵弾性率; Strage Modulus, KeepElastic , real part



The image is a composite of three parts. The top left shows a brown rubber band on a blue background. The top right is an inset photo of a mechanical testing machine with a yellow sample. The bottom part features a technical data table and a graph. The table is titled '動的粘弾性測定 06/02/20' and lists various parameters for a rubber sample. To the right of the table, the equations $F = kx$ and $= k\sin(\omega t)$ are shown, along with a graph of a sine wave and the equation $x = \sin(\omega t)$.

動的粘弾性測定 06/02/20			
サンプル名	Rubber		
変形モード	プログラム昇降温・引張		
Temp(°C)	24.6	設定(°C/min)	1.0
		SLF(cm)	2.000
DD (μ)	160.7	SL (cm)	2.204
DF (cN)	8.2	SF (cN)	84.9
Freq(Hz)	10.0		
Er	1.70E+06	SI unit	
Ei	7.77E+04	X :D.D	
tan δ	4.57E-02	Y :D.F	

$F = kx$
 $= k\sin(\omega t)$



$x = \sin(\omega t)$

2. 普通の粘性（ニュートンの法則； $F = \eta \cdot \text{変形速度}$ ） → 弾性扱いてもできる

材料は あたえたエネルギー{力 × 距離(もしくは変位)} を熱にかえて消費し、取り戻せない

→ 損失弾性率； Loss Modulus, LossElastic , imaginary part

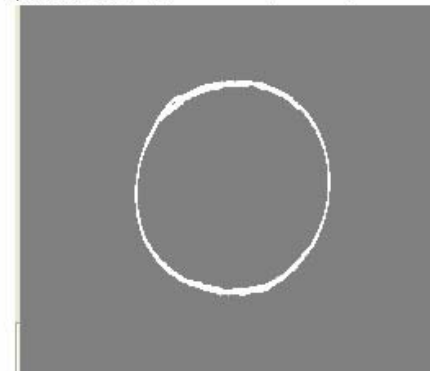


動的粘弾性測定 06/02/20

サンプル名	氷あめ		
変形モード	プログラム昇降温・せん断		
Stage-1	13 (7)		
Temp(°C)	20.7	設定(°C/min)	1.0
DD (μ)	109.3		
DF (cN)	72.8		
amp (V)	0.73	Vd(G20)	4.493
Freq(Hz)	10.0	Vf(G20)	5.577
Gr	6.43E+01	SI unit	
Gi	2.08E+03	X :D.D	
tan δ	3.23E+01	Y :D.F	

$$F = \eta \dot{x}$$

$$= \omega \eta \cos(\omega t) = \omega \eta \sin(\omega t + 90^\circ)$$



$$x = \sin(\omega t)$$

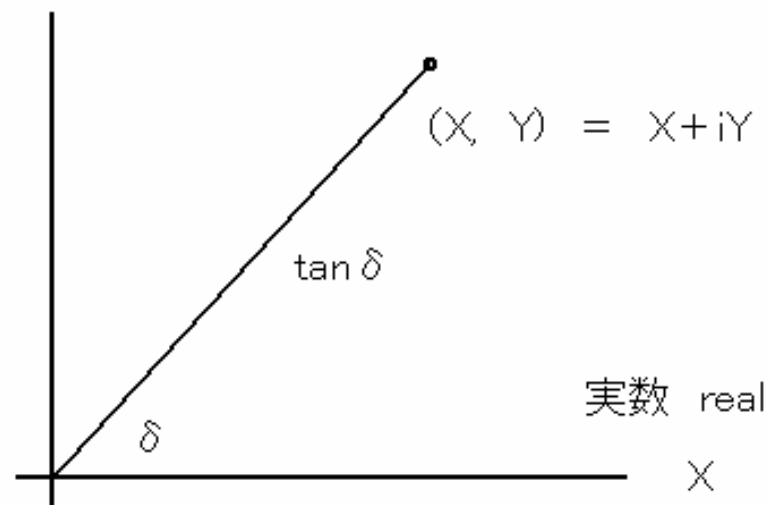
3. 弾性と粘性を コミ で扱うとても素直な方法* ……動的(Dynamic)測定データ のとき

$$E^* = E_r + iE_i = E_r [1 + i \tan(\delta)] \quad i: \text{虚数単位 } i^2 = -1 \quad (\text{まあ、} E_i = \omega \eta)$$

○ $\tan(\delta)$ が大きいとは 材料に粘性的要素が目立つということ

ゴム飛行機	貯蔵弾性率	フック(弾性?)の法則
水あめ	損失弾性率	ニュートン粘性
	複素弾性率	E^*

Y 虚数 imag.



(* これは 電気、物理、化学、機械 などで振動や交流をみつかうときの ごく普通の方法)

ラップフィルムと複合フィルム

定番ラップフィルム

品名	食品包装用ラップフィルム		
原材料名	ポリ塩化ビニリデン		
添加物名	脂肪酸誘導体(柔軟剤) エポキシ化植物油(安定剤)		
寸法	幅22cm×長さ20m		
耐熱温度	140度	耐冷温度	-60度
使用上の注意	●油性の強い食品を直接包んで、電子レンジに入れしないでください。 ●火気に近づけないでください。		
事業者の名称 及び住所	旭化成工業株式会社 東京都千代田区有楽町1-1-2		

品名	食品包装用ラップフィルム		
原材料名	ポリ塩化ビニリデン		
添加物名	脂肪酸誘導体(柔軟剤) エポキシ化植物油(安定剤)		
寸法	幅22cm×長さ20m		
耐熱温度	140度	耐冷温度	-60度
使用上の注意	●油性の強い食品を直接包んで電子レンジに入れしないでください。 ●火気に近づけないでください。		
事業者の名称 及び住所	呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1-9-11		

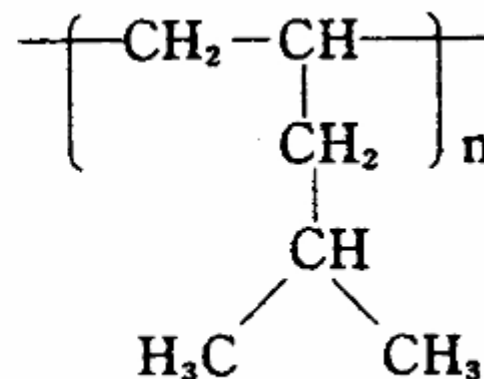
→ 脱塩素化 ポリエチレンをつかって

品名	食品包装用ラップフィルム		
原材料名	ポリエチレン		
添加物名	なし		
寸法	幅22cm×長さ60m		
耐熱温度	110度	耐冷温度	-50度
使用上の注意	<ul style="list-style-type: none"> ●油性の強い食品を直接包んで電子レンジに入れないでください。 ●火気に近づけないでください。 		
事業者の名称及び住所	株式会社ダイエー 神戸市中央区港島中町4丁目1番1 〒650		

品名	食品包装用ラップフィルム		
原材料名	ポリエチレン		
添加物名	なし		
寸法	幅22cm×長さ15m		
耐熱温度	110度	耐冷温度	-70度
使用上の注意	<ul style="list-style-type: none"> ●油性の強い食品を直接包んで電子レンジに入れないでください。 ●火気に近づけないでください。 		
事業者の名称及び住所	宇部フィルム株式会社 山口県小野田市大字小野田1020		

→ 脱塩素化と 耐熱性確保 ポリメチルペンテンの場合

品名	食品包装用ラップフィルム		
原材料名	ポリメチルペンテン		
添加物名	ポリブテン-1(ポリオレフィン)		
寸法	幅30cm×長さ20m		
耐熱温度	180度	耐冷温度	-30度
使用上の注意	<ol style="list-style-type: none"> 1.油性の強い食品を直接包んで電子レンジに入れないでください。 2.火気に近づけないでください。 		
事業者の名称及び住所	日本生活協同組合連合会 〒150-0002 東京都渋谷区渋谷3-29-8		



複層化 → 脱塩素化と 耐熱性確保、ガスバリア性確保

厚さは変わらず、10 μ

使いやすさと
高性能の
5層構造

ピタッとくっつく → 表面層：ポリエチレン
カットしやすい → 中間層：ポリプロピレン
電子レンジに強い → コア層：ナイロン
中間層：ポリプロピレン
表面層：ポリエチレン

熱に強い160℃

熱に強く、破れにくく、伸縮がほとんどありません。
(電子レンジのオープン機能には、お使いにならないでください。)



■ラップの耐熱温度の素材別比較表

ラップの素材	ポリエチレン	ポリ塩化ビニリデン	レンジ食品ラップ
耐熱温度	110℃	140℃	160℃

野菜をフレッシュ保存

バリア性にすぐれており食品の乾燥を防ぎみずみずしさを保ちます。また香りのバリア性にもすぐれており、匂い移りを防ぎます。

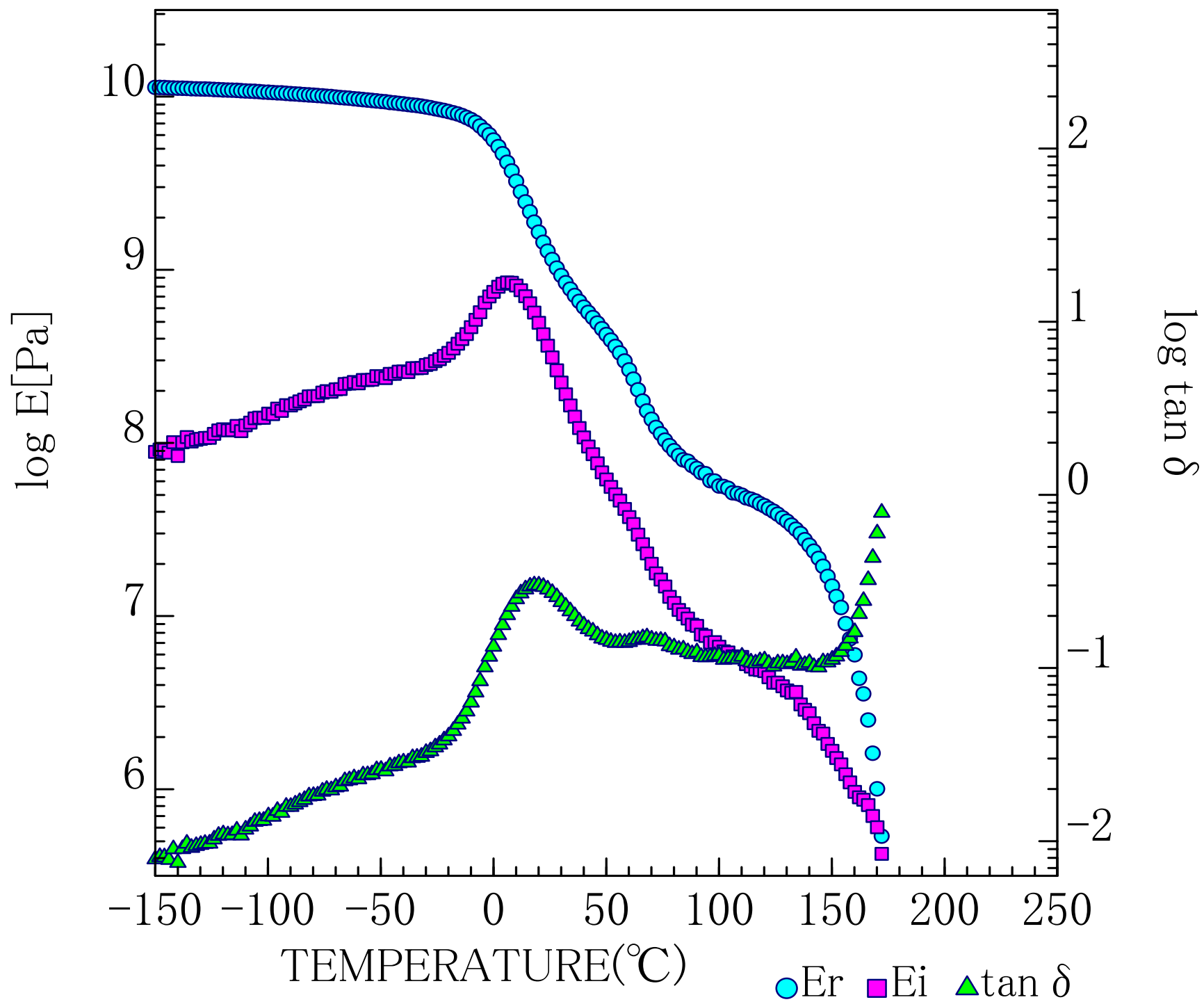


大気のために

焼却しても塩素系ガスが発生しません。

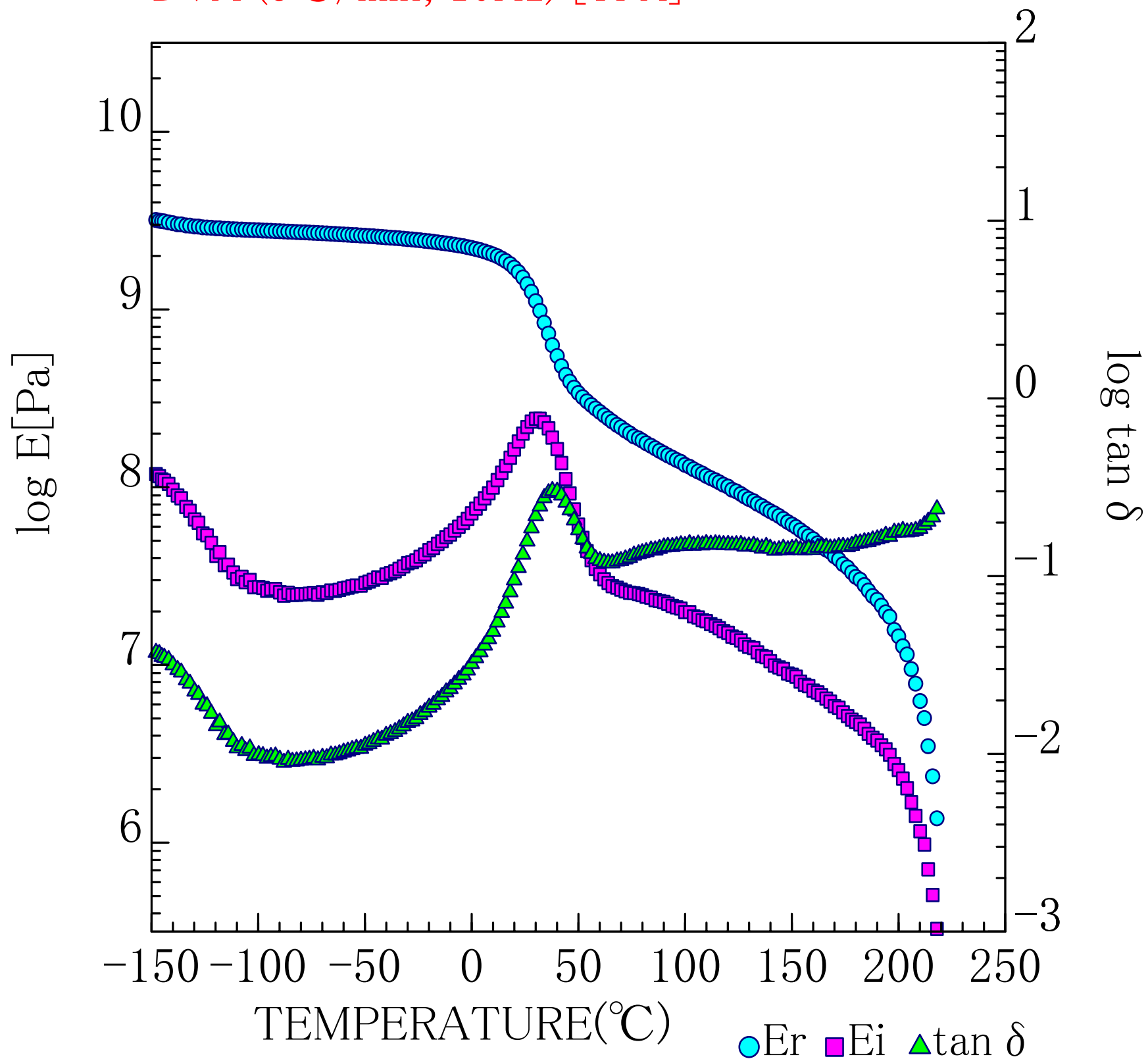


DVA (3°C/min; 10Hz) [PVDC系ラップ]

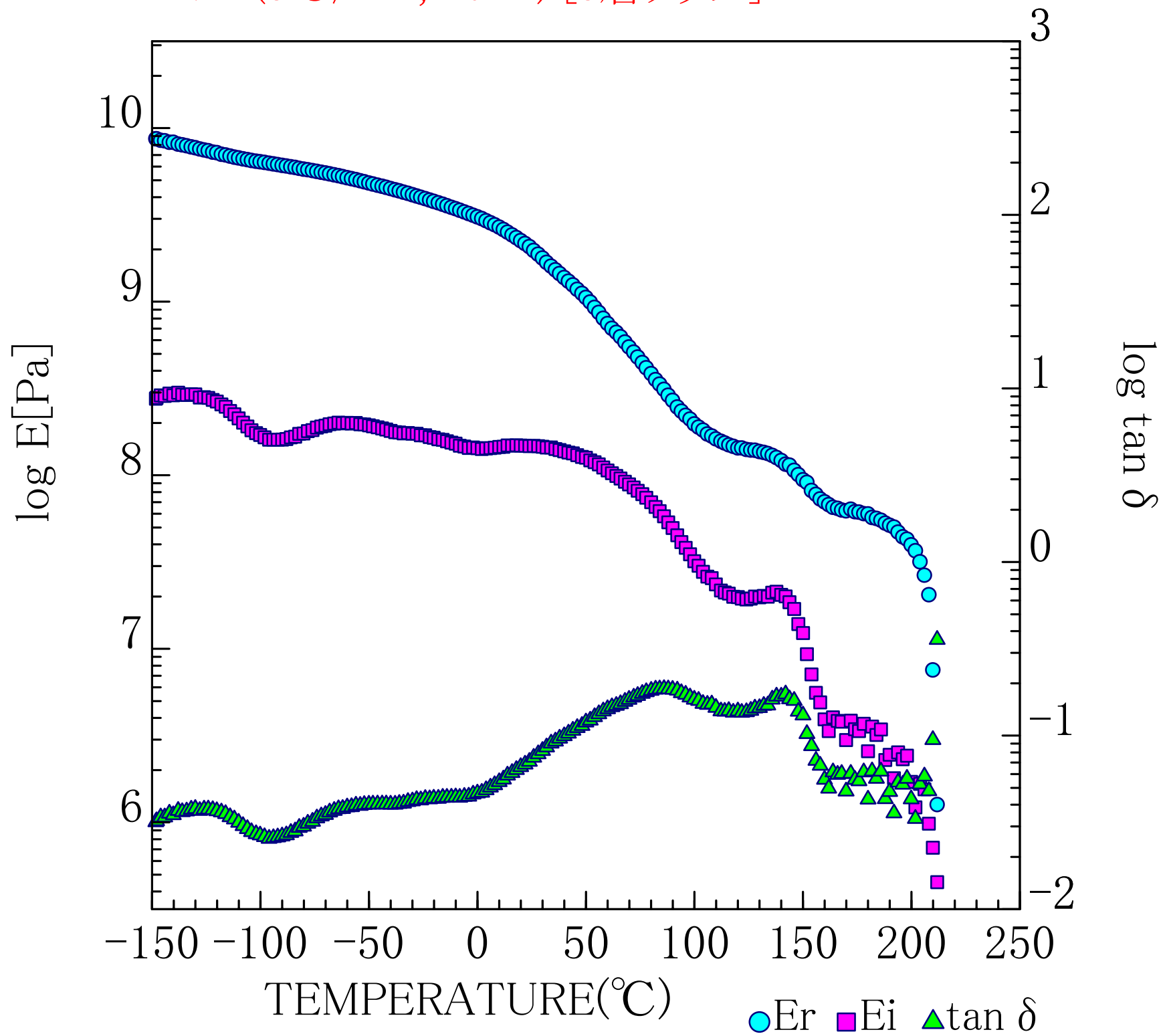


一連のデータの最初に、縦横の枠、記号の説明を

DVA (5°C/min; 10Hz) [TPX]



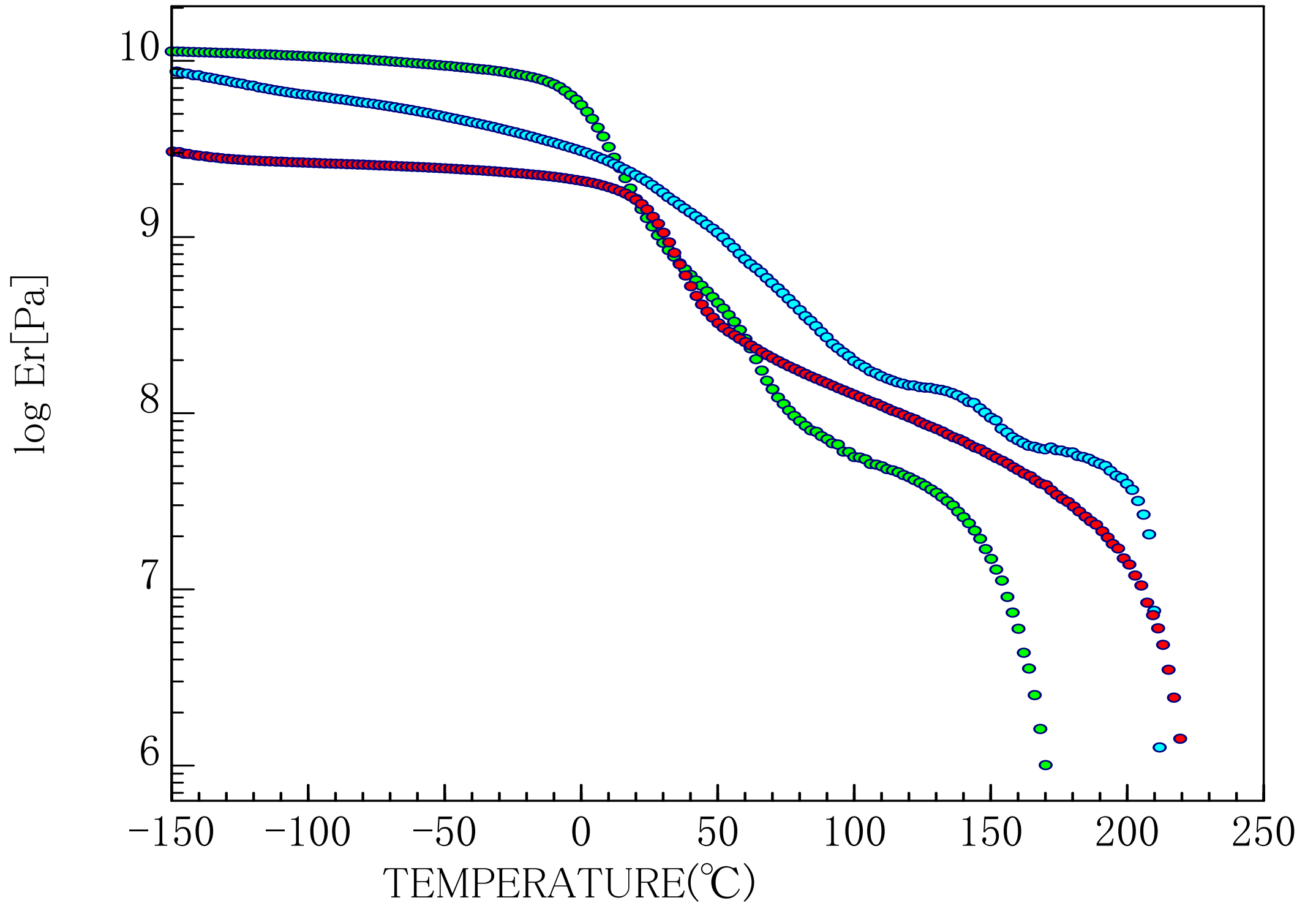
DVA (5°C/min; 10Hz) [5層ラップ]



● PVDC系ラップ

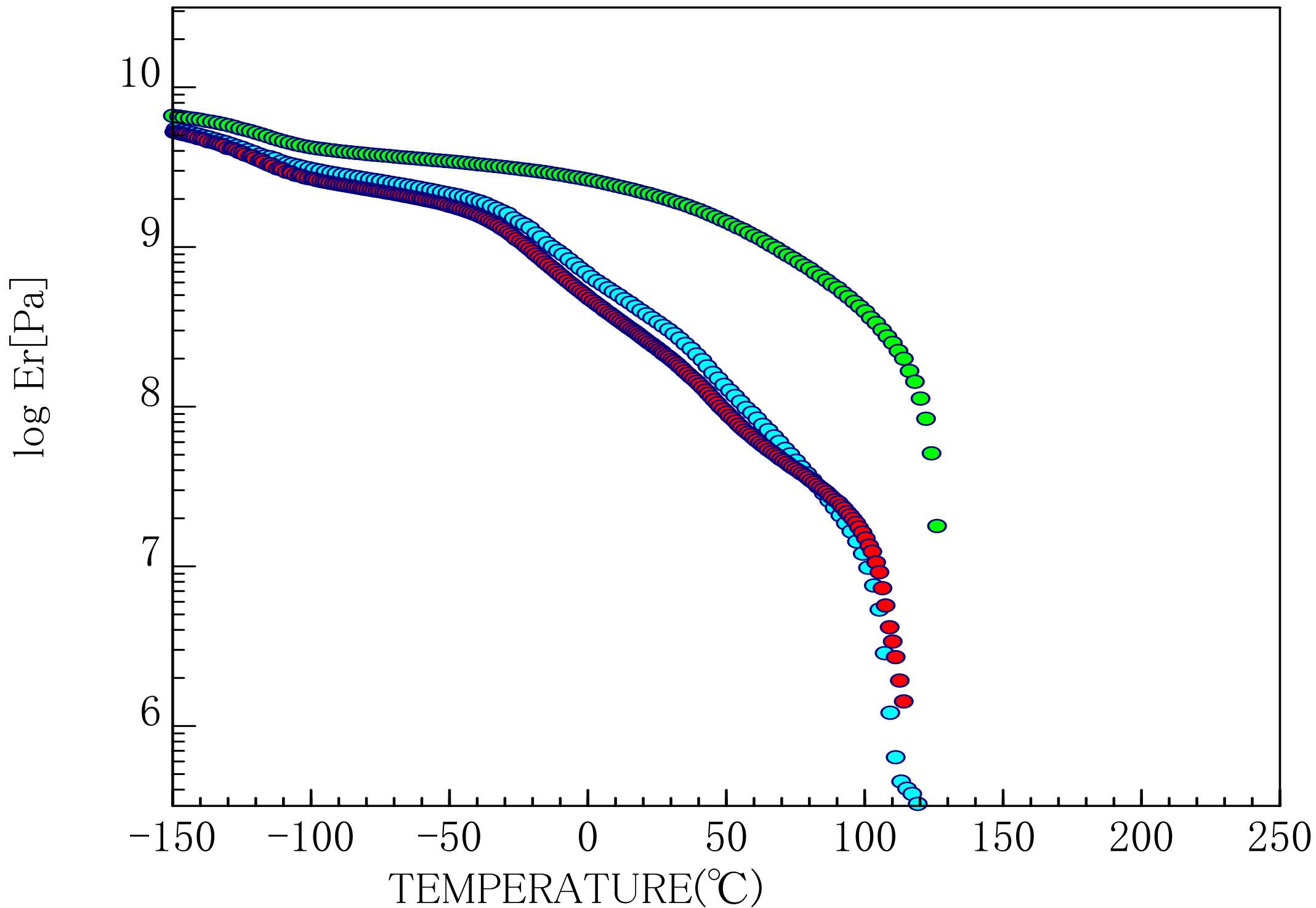
● 5層ラップ

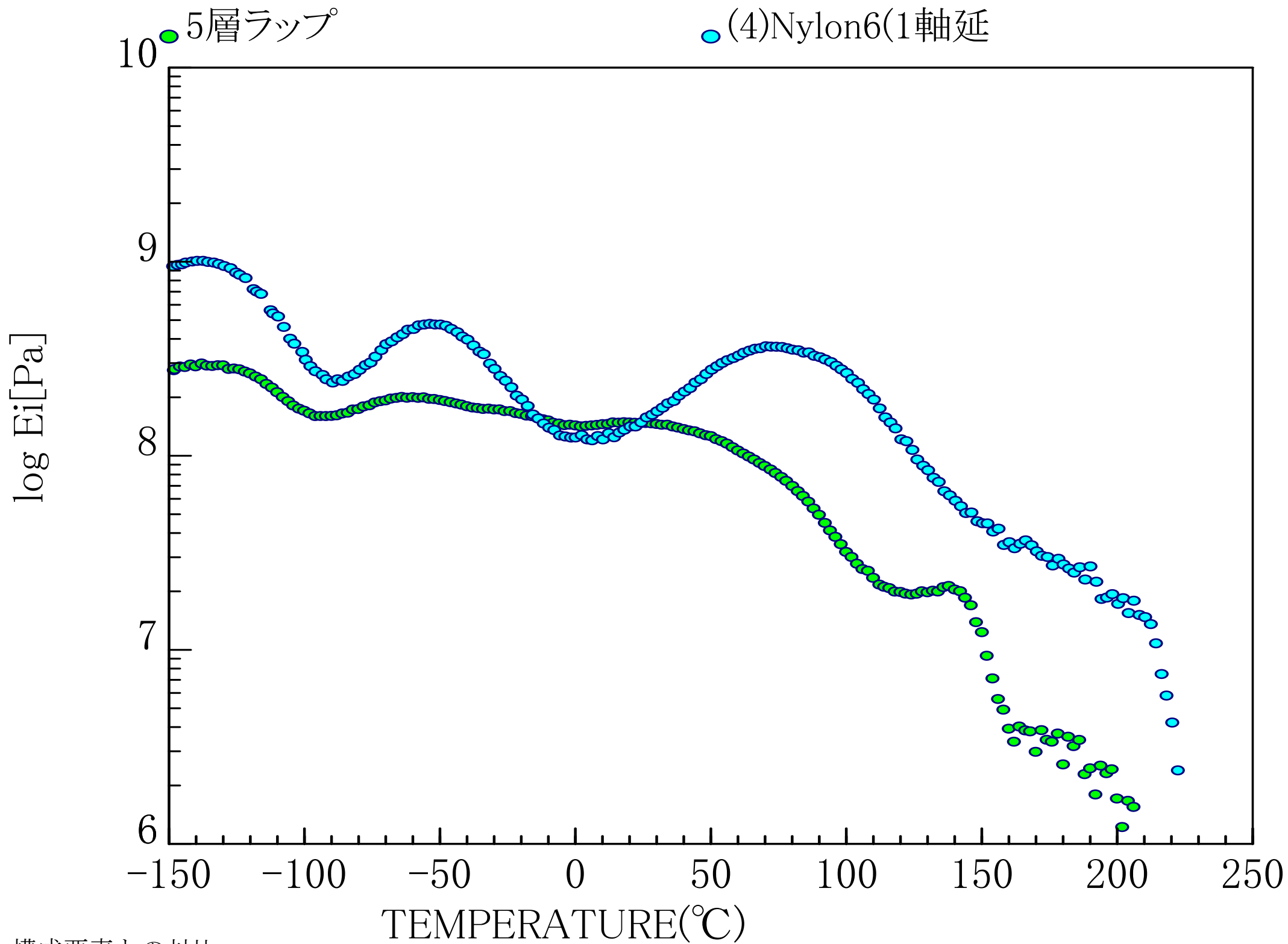
● TPX(40 μ film)



3種の比較

● HDPE/XD(12u) ● LDPE/SG.922MI.6 ● LLDPE(FCS40)

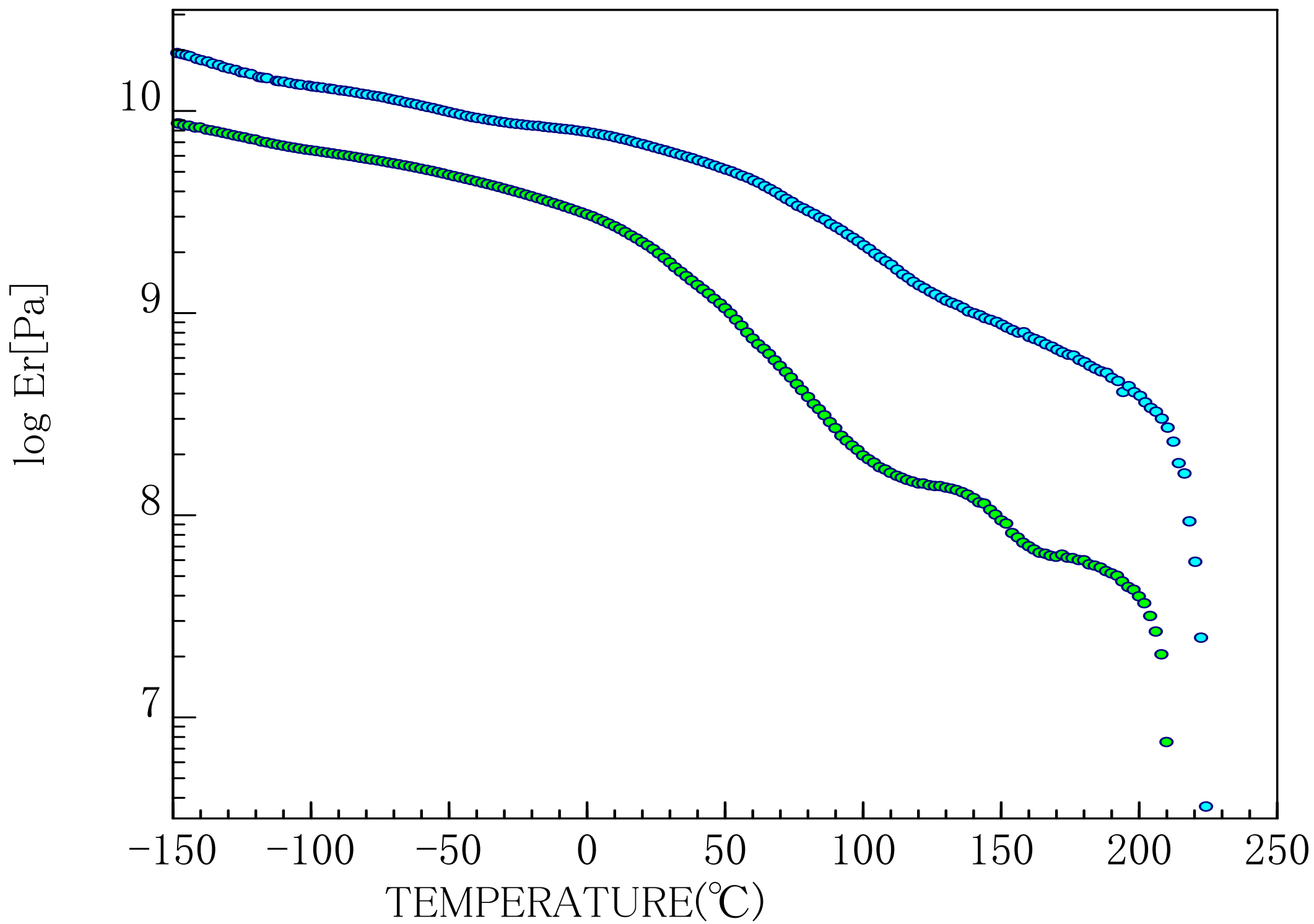




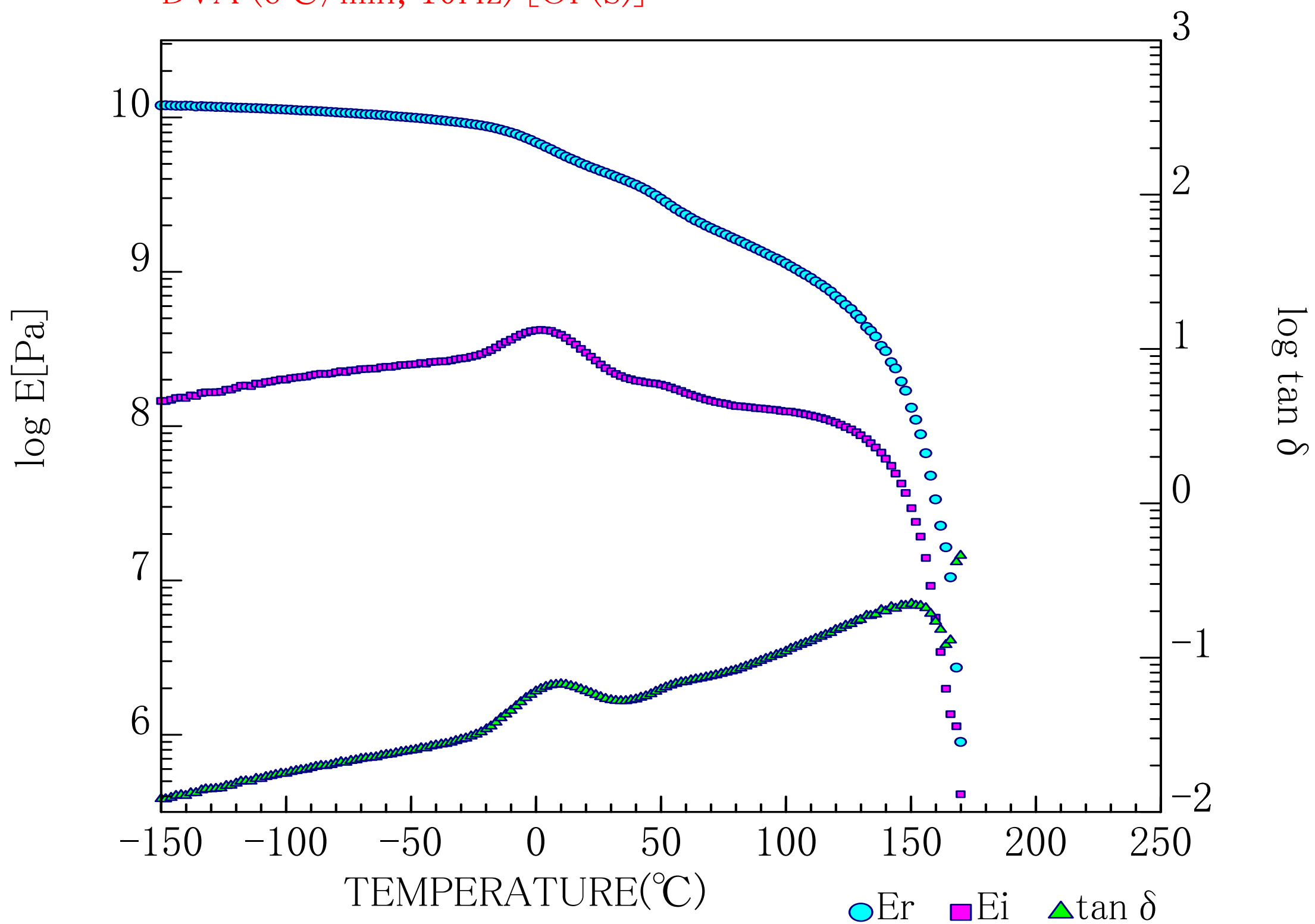
構成要素との対比

● 5層ラップ

● (4)Nylon6(1軸延



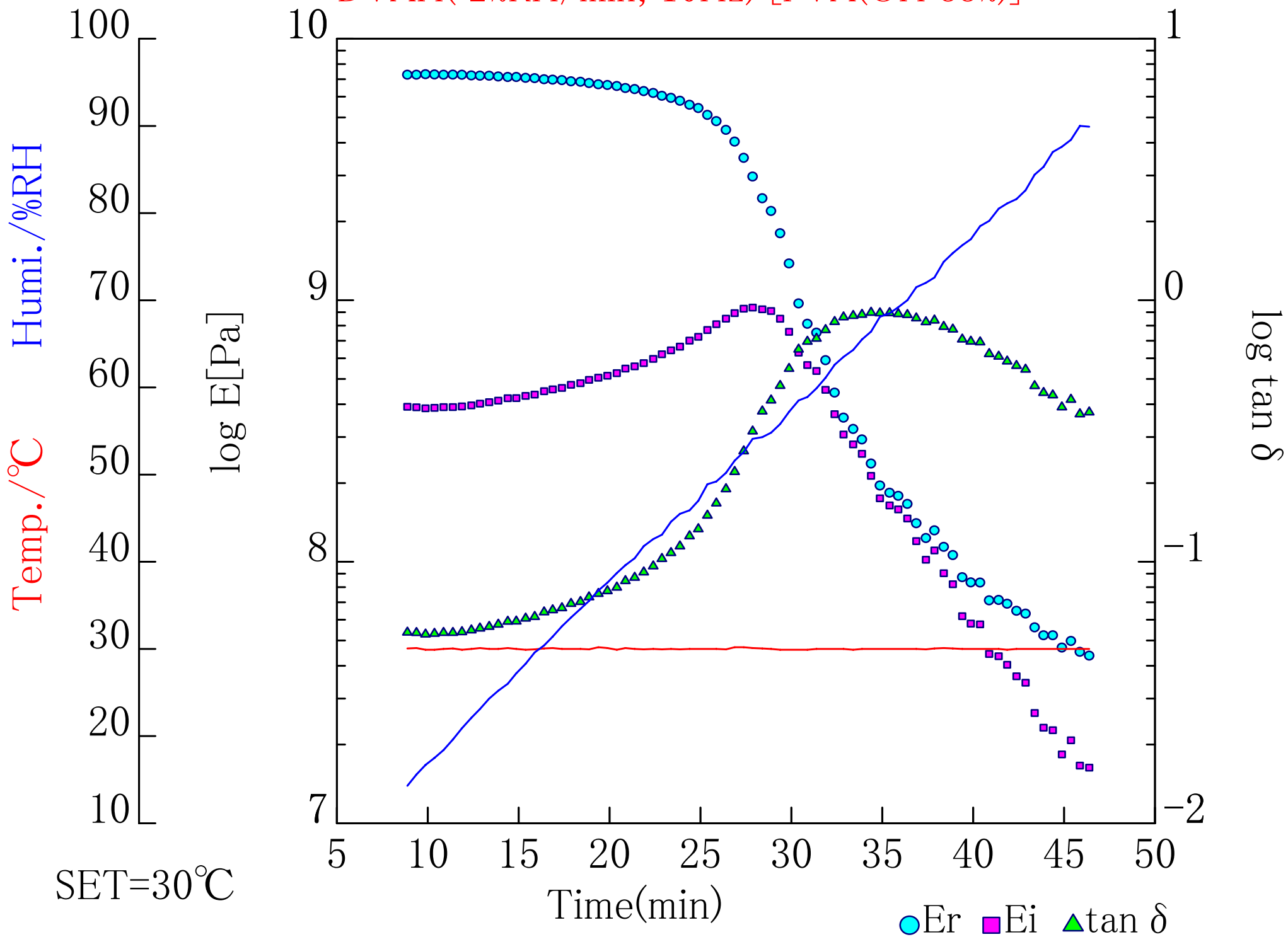
DVA (6°C/min; 10Hz) [OP(S)]



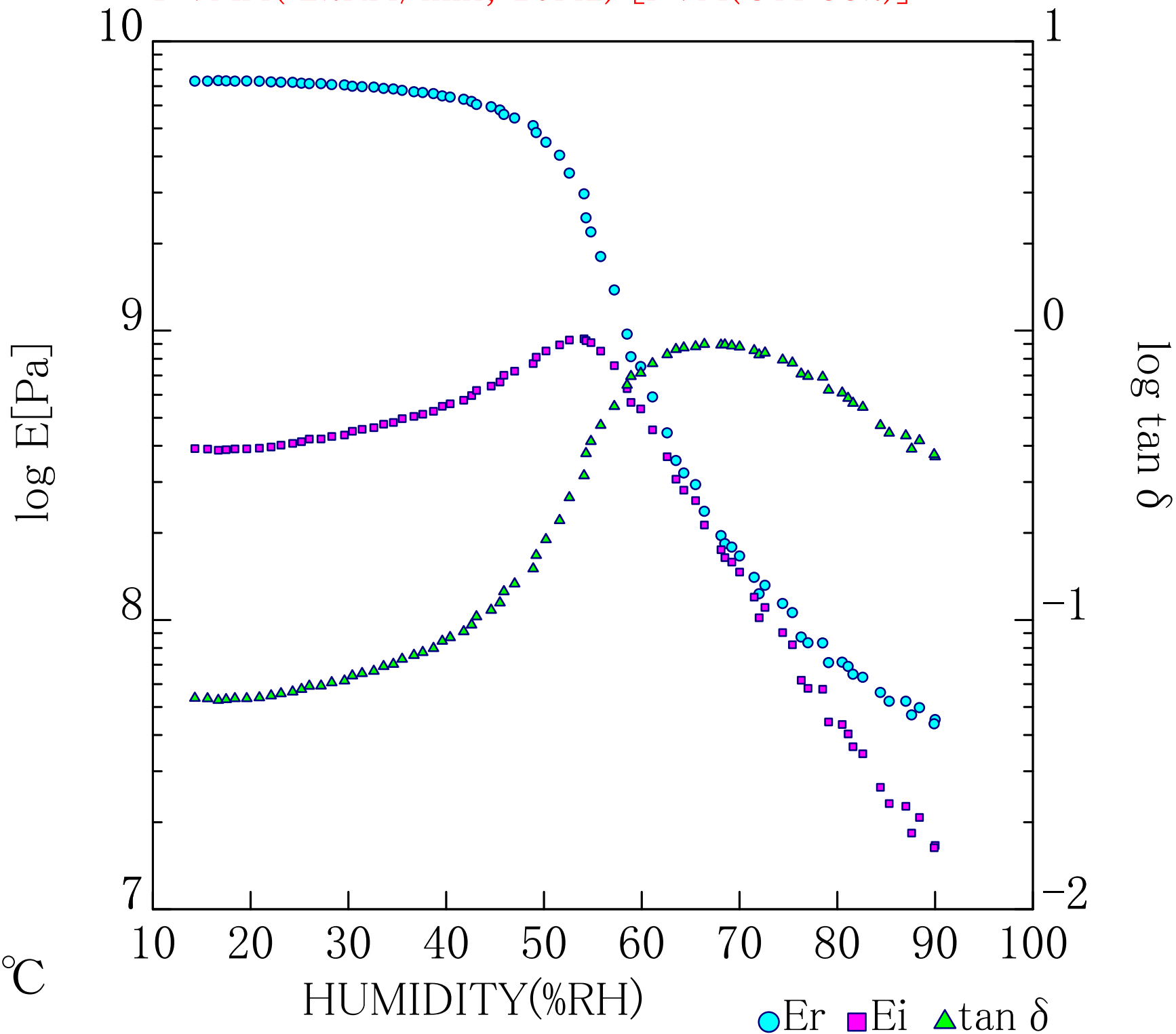
湿度依存性の測定(第1期)

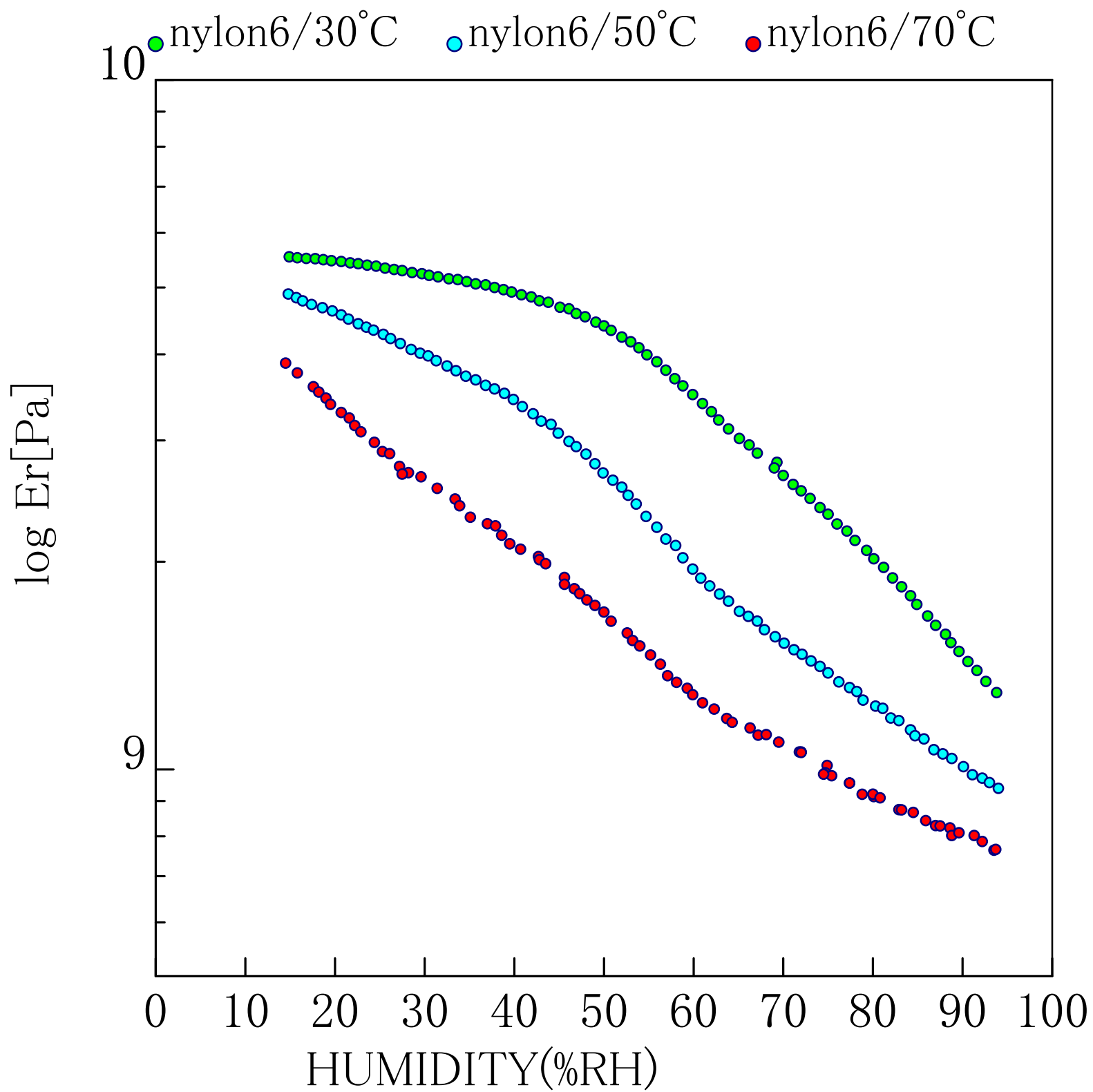
制御のようすを、横軸に時間をとって

DVAH(2%RH/min; 10Hz) [PVA(OH 88%)]

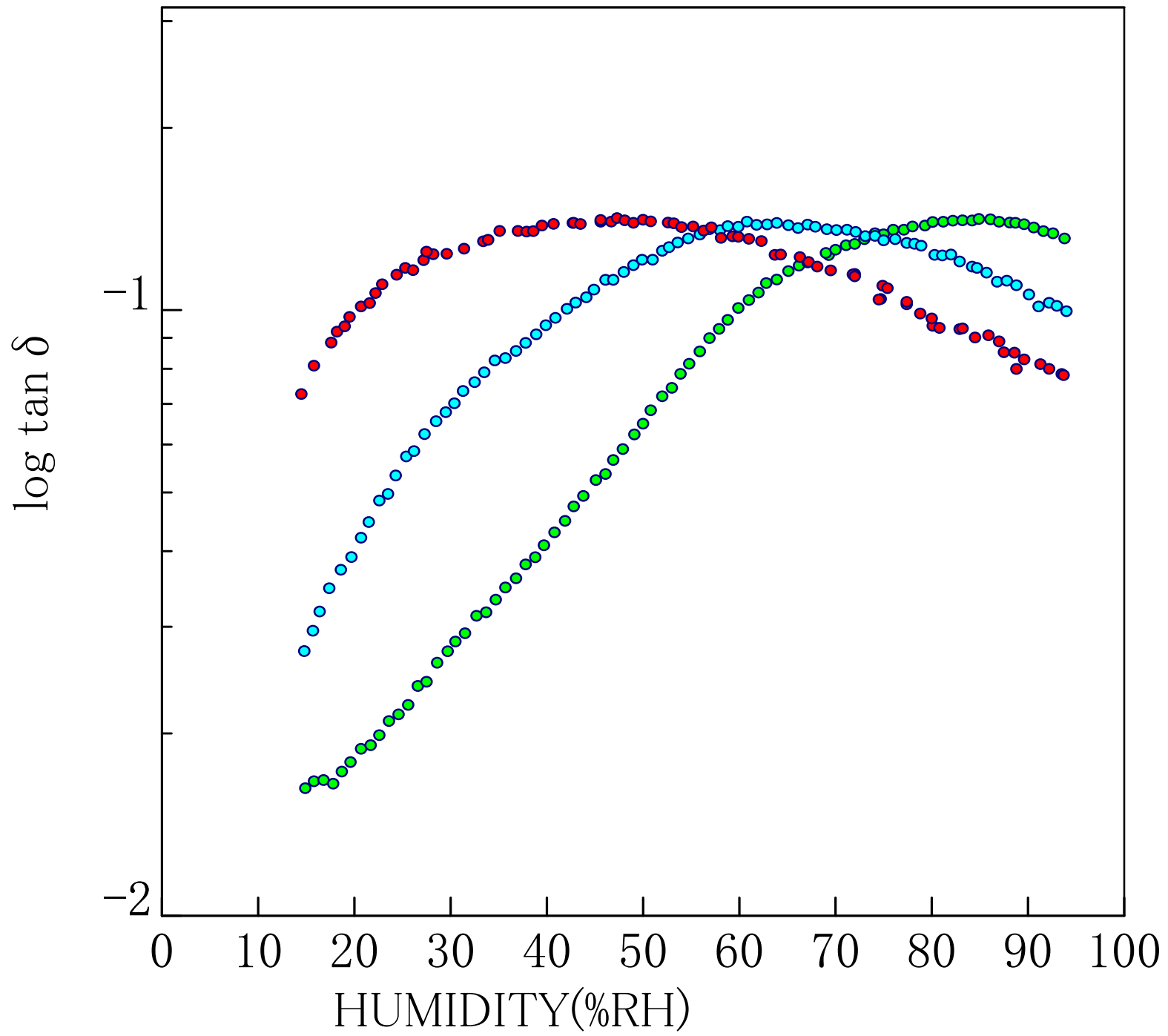


DVAH(2%RH/min; 10Hz) [PVA(OH 88%)]





● nylon6/30°C ● nylon6/50°C ● nylon6/70°C



湿度依存性の測定(第2期)

水の蒸気圧

0°C 610 Pa

30 4244

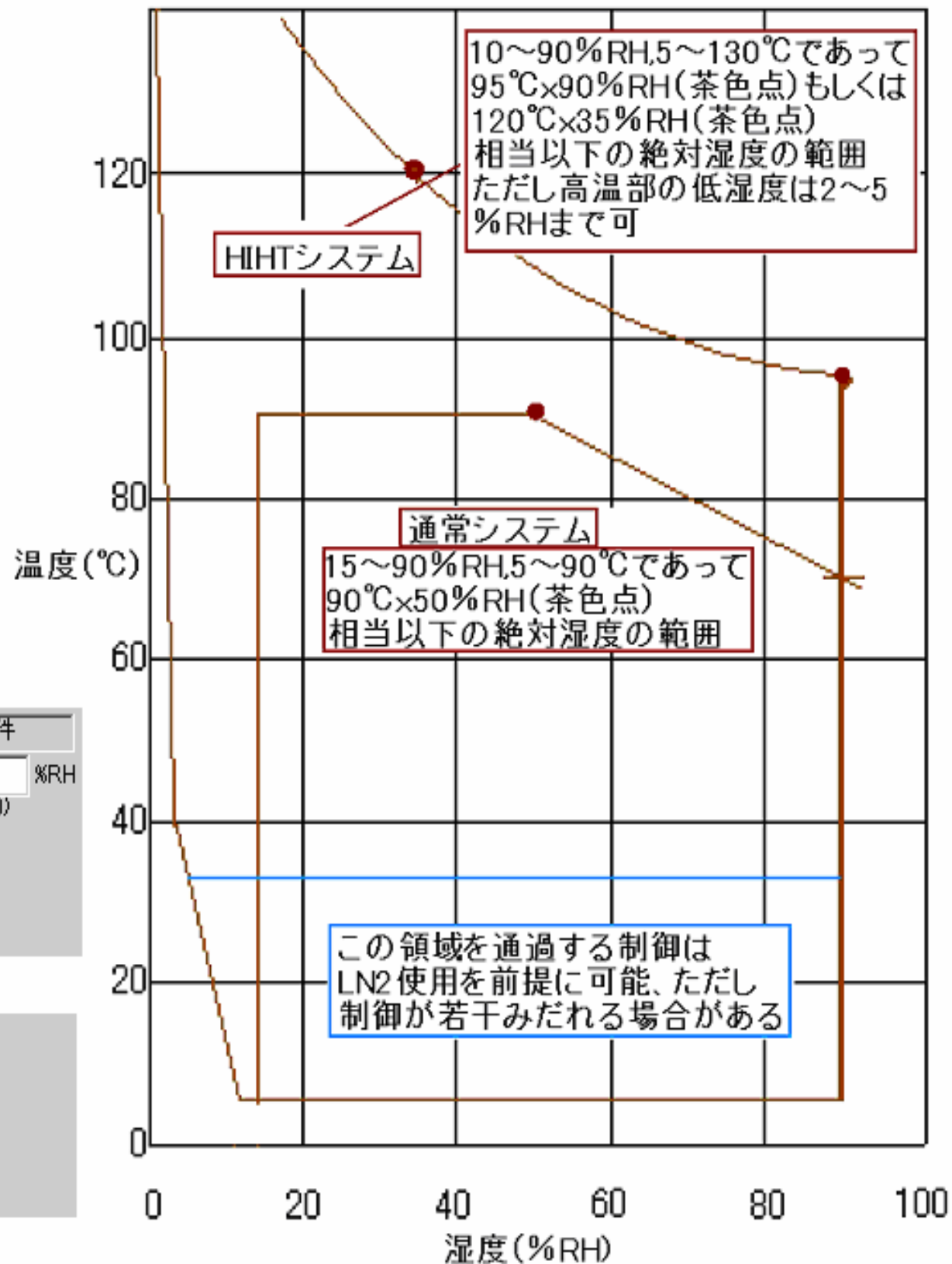
60 19934

90 70121

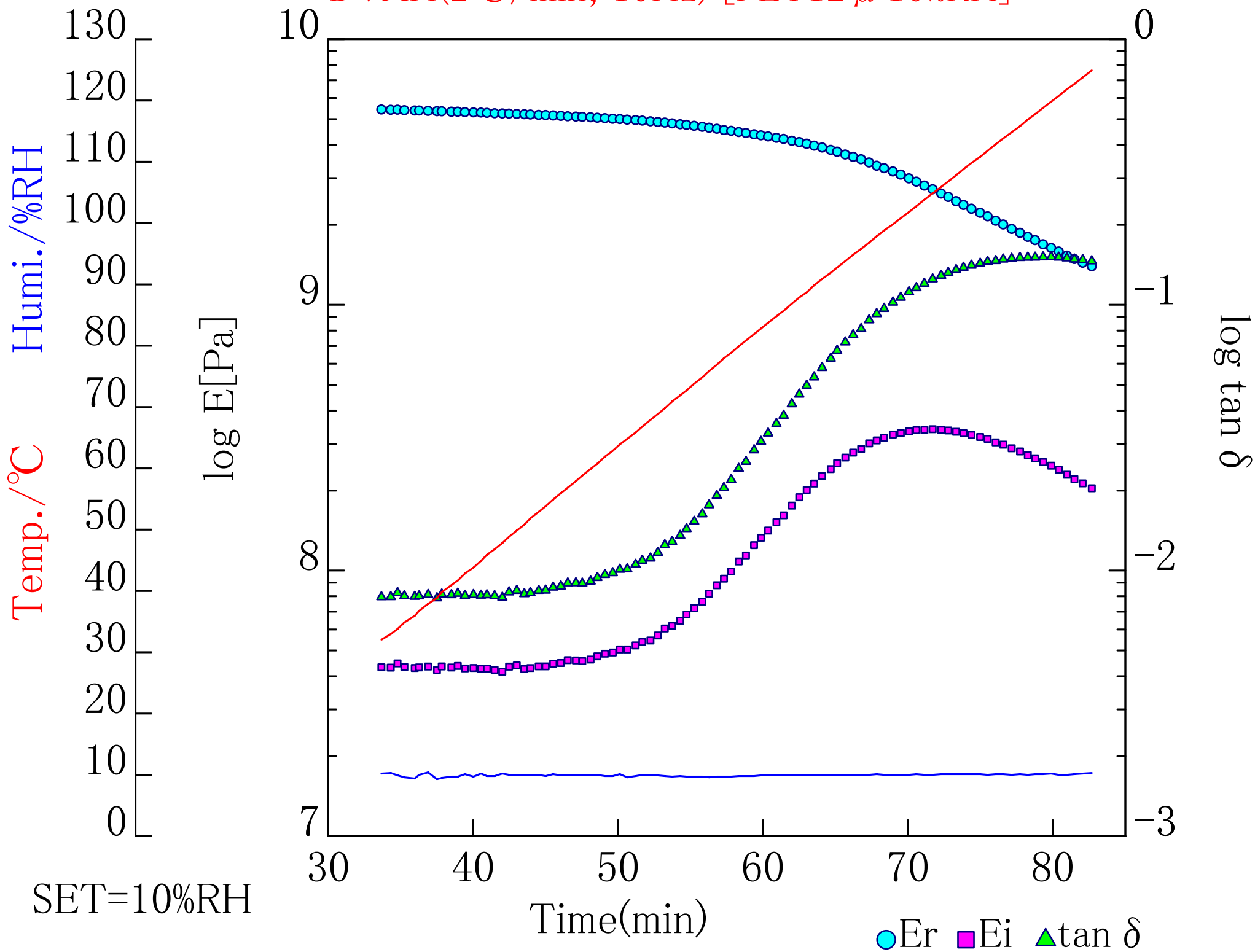
100 101325

HIHTシステム

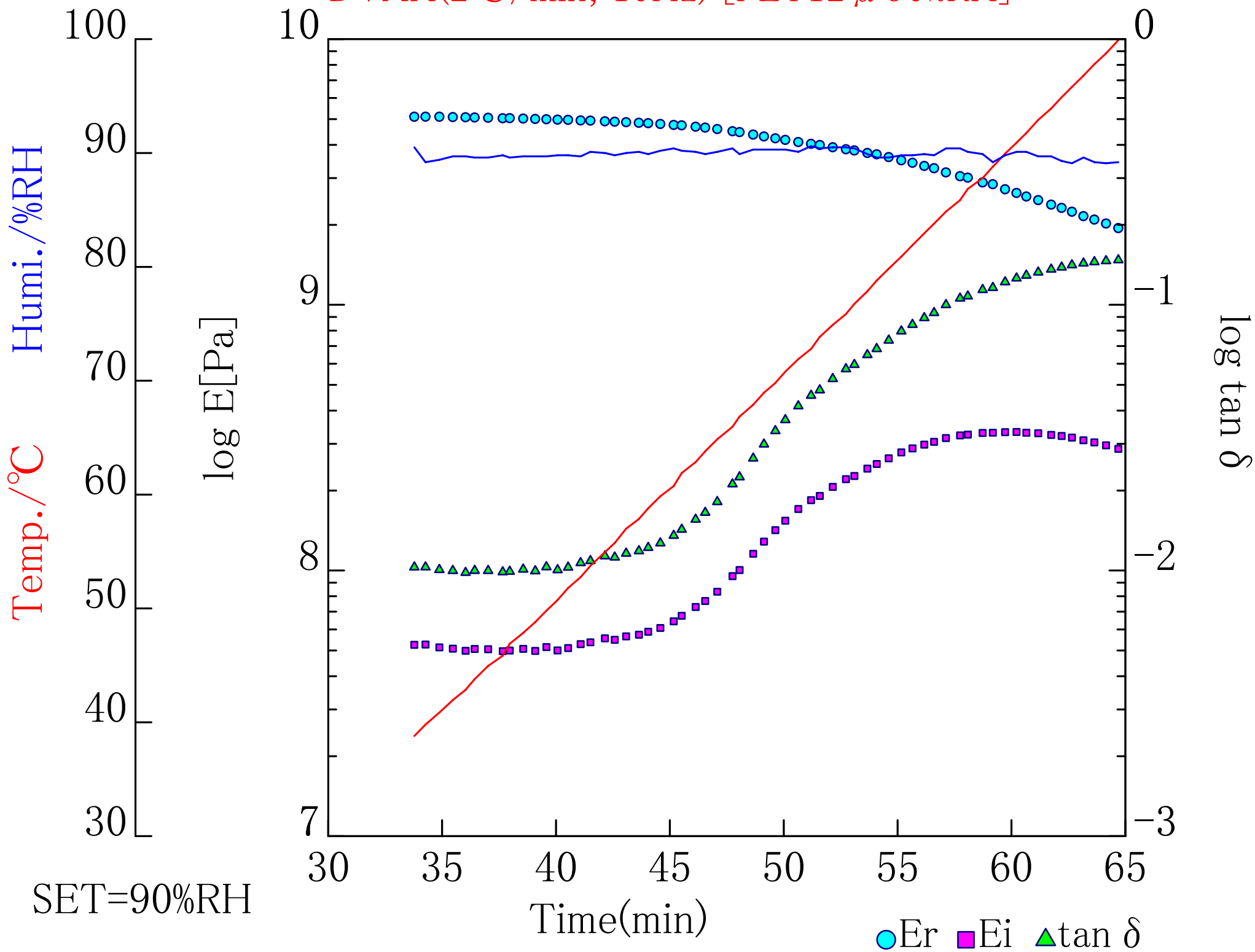
測定開始温度	<input checked="" type="radio"/> 室温 <input type="radio"/> 冷・熱	<input type="text" value=""/>	°C	温度条件	<input type="text" value="50"/>	%RH
		(5-90)			(10-90)	
測定終了条件	上限温度 (<125)	<input type="text" value="125"/>	°C			
	下限弾性率	10 E <input type="text" value="4"/>	Pa			
	下限動方から	<input type="text" value="0"/>	cN			
湿度変化条件	開始 (>8)	<input type="text" value="3"/>	%RH			
	速度 (0.1-3)	<input type="text" value="2"/>	%RH/分			
	終了 (<92)	<input type="text" value="92"/>	%RH			
温度条件 (5-125)	<input type="text" value="90"/>		°C			

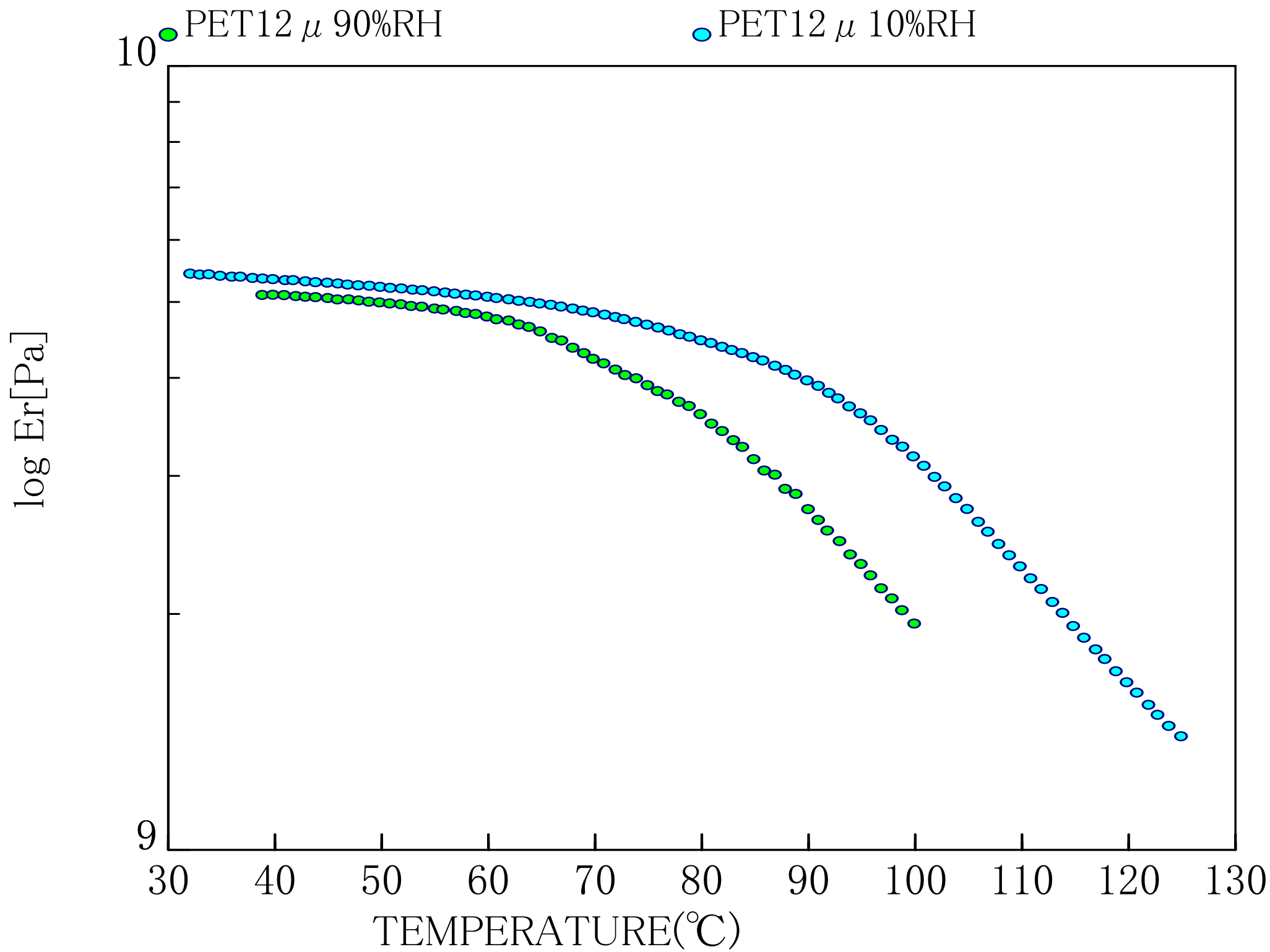


DVAH(2°C/min; 10Hz) [PET12 μ 10%RH]



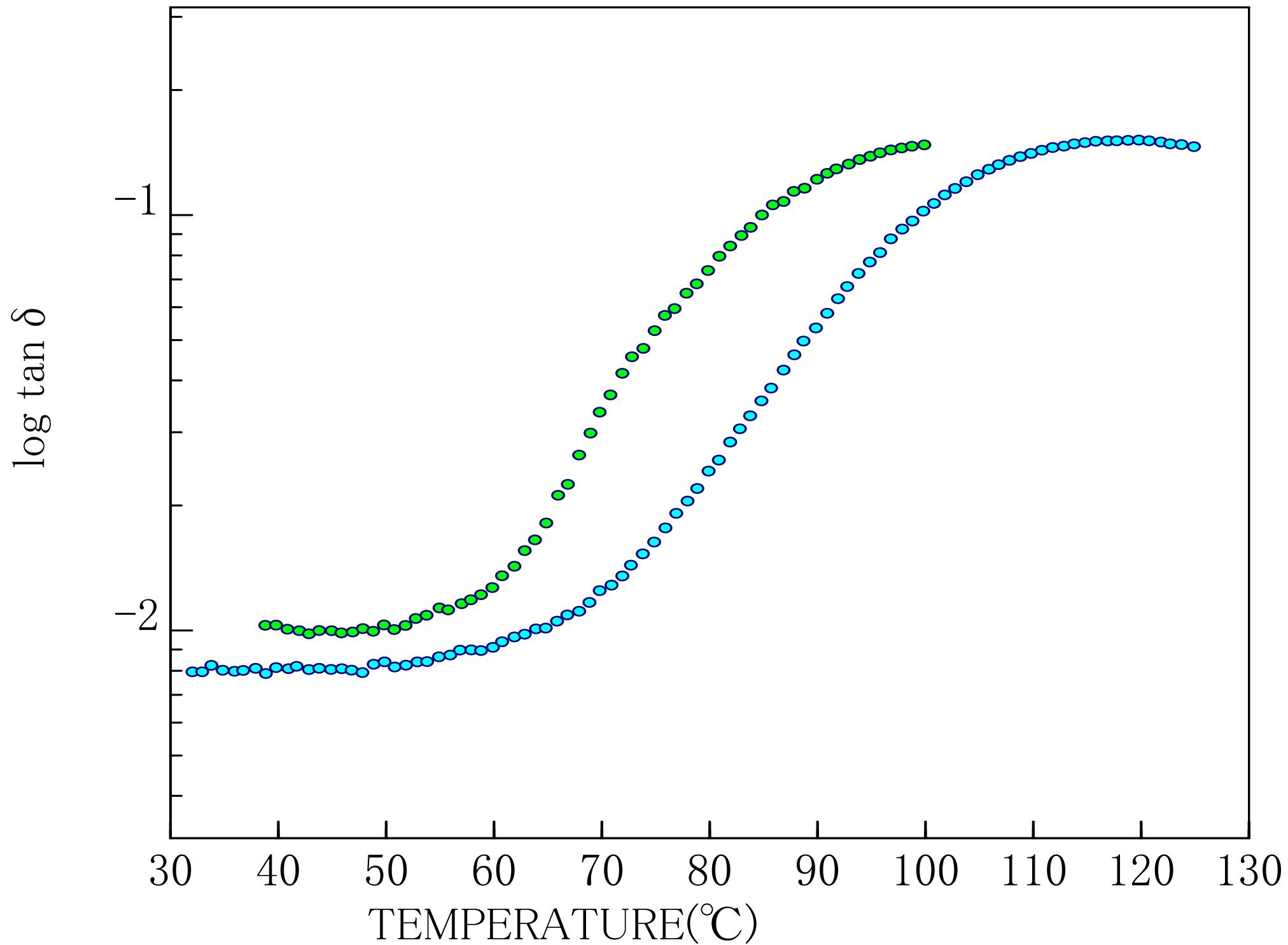
DVAH(2°C/min; 10Hz) [PET12 μ 90%RH]



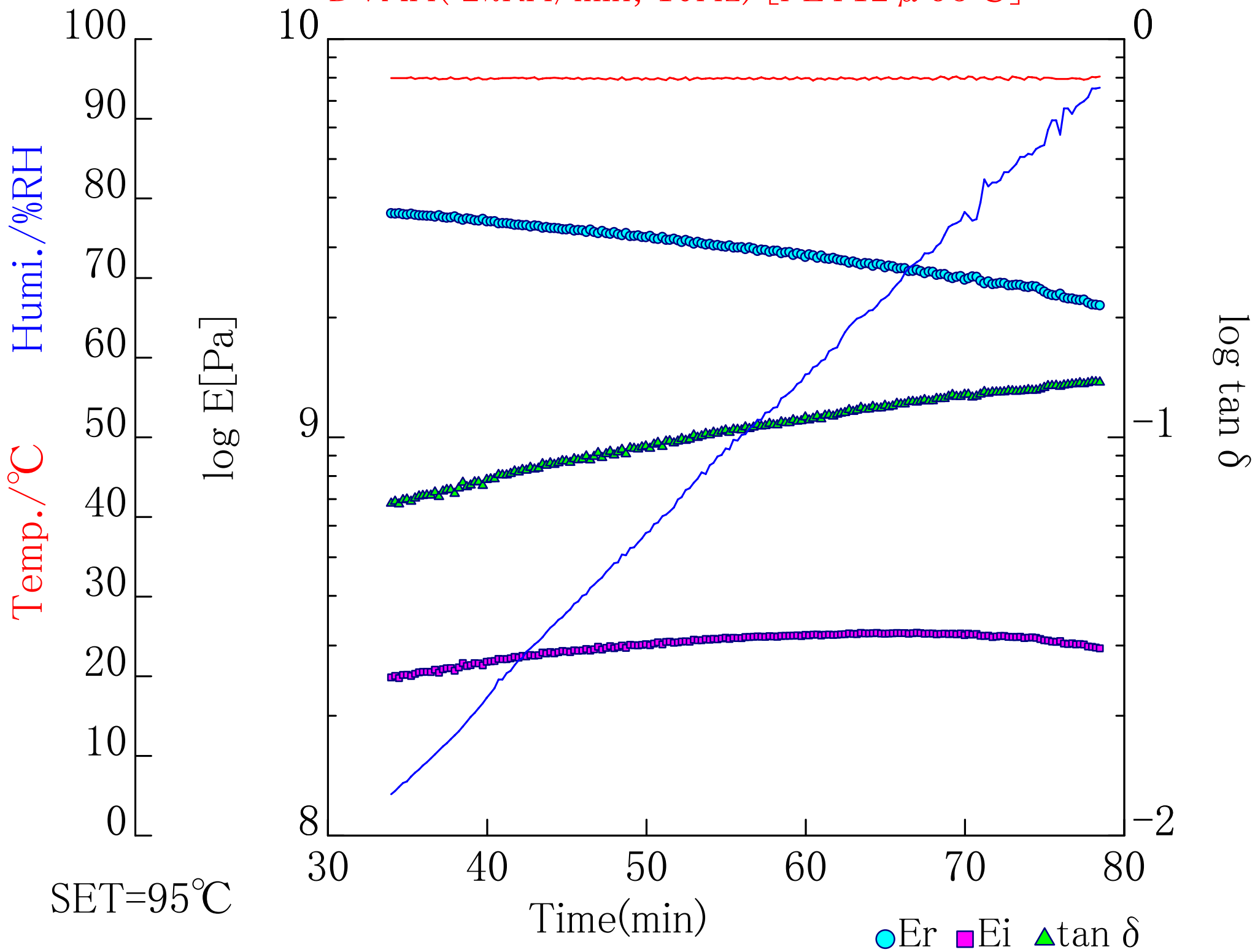


● PET12 μ 90%RH

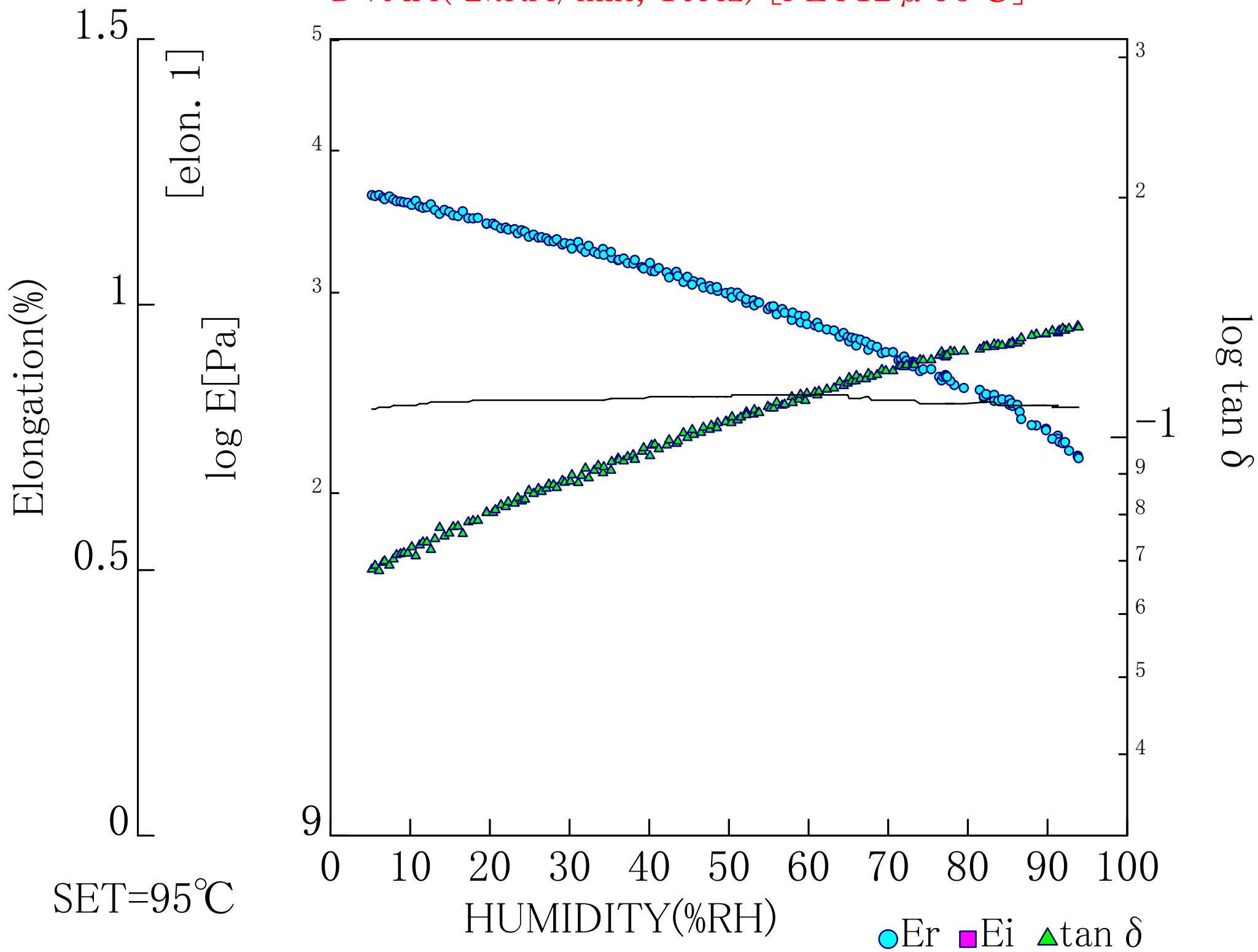
● PET12 μ 10%RH



DVAH(2%RH/min; 10Hz) [PET12 μ 95°C]

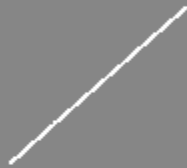


DVAH(2%RH/min; 10Hz) [PET12 μ 95°C]



Stage-4	360 (219)		
Temp(°C)	-3.7	設定(°C/min)	4.0
		SLF(cm)	2500
DD (μ)	20.1	SL (cm)	2492
DF (cN)	826.6	SF (cN)	1236.7
Freq(Hz)	10.0		
Er	255E+09	SI unit	
Ei	3.30E+07	X :D.D	
tan δ	1.30E-02	Y :D.F	

tan δ 1.30E-02



測定終了 グラフ描画 **XY表示** XT表示

Stage-4	593 (393)		
Temp(°C)	112.3	設定(°C/min)	4.0
		SLF(cm)	2500
DD (μ)	25.0	SL (cm)	3501
DF (cN)	65.7	SF (cN)	160.5
Freq(Hz)	10.0		
Er	1.53E+08	SI unit	
Ei	1.70E+08	X :D.D	
tan δ	1.11E+00	Y :D.F	

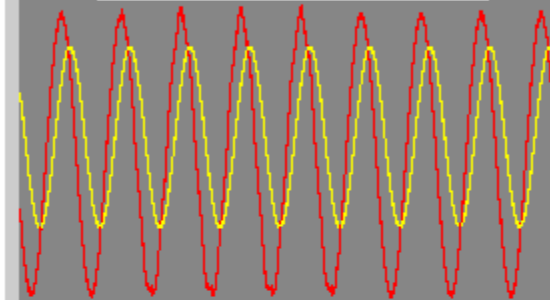
tan δ 1.11E+00



測定終了 グラフ描画 XY表示 **XT表示**

Stage-4	601 (399)		
Temp(°C)	115.0	設定(°C/min)	4.0
		SLF(cm)	2500
DD (μ)	18.3	SL (cm)	3500
DF (cN)	37.2	SF (cN)	103.9
Freq(Hz)	10.0		
Er	1.01E+08	SI unit	
Ei	1.45E+08	ylw:D.D	
tan δ	1.44E+00	red:D.F	

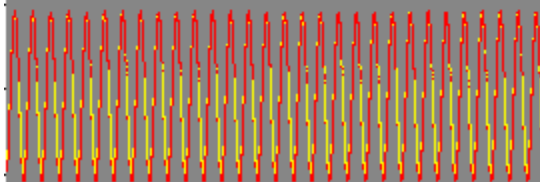
tan δ 1.44E+00



測定終了 グラフ描画 XY表示 **XT表示**

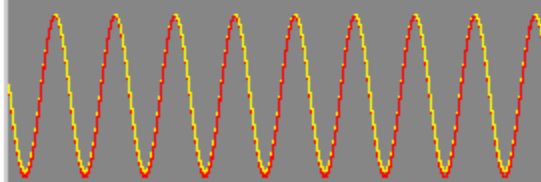
Freq(Hz)	100.0		
Er	2.61E+09	SI unit	
Ei	2.99E+07	ylw:D.D	
tan δ	1.14E-02	red:D.F	

Freq(Hz) 100.0



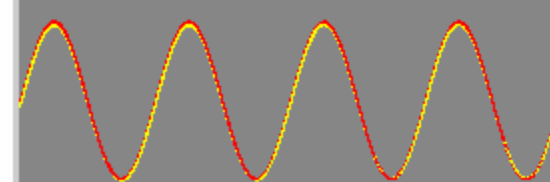
Freq(Hz)	10.0		
Er	2.62E+09	SI unit	
Ei	3.34E+07	ylw:D.D	
tan δ	1.28E-02	red:D.F	

Freq(Hz) 10.0



Freq(Hz)	1.00		
Er	2.57E+09	SI unit	
Ei	3.54E+07	ylw:D.D	
tan δ	1.38E-02	red:D.F	

Freq(Hz) 1.00



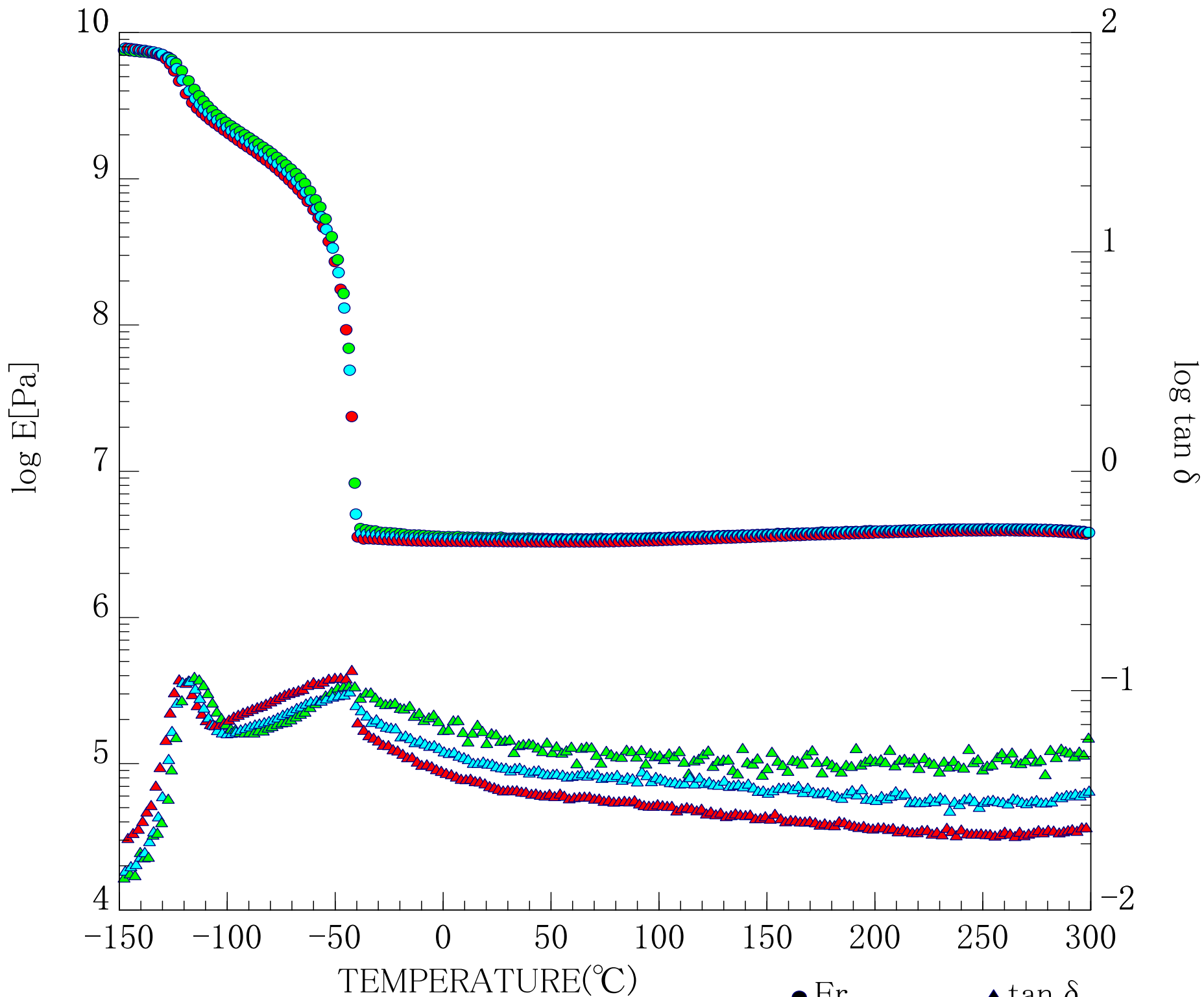
結晶性ポリマー(シート;厚さ 1~2mm)の測定

複数周波数下で

DVA (10°C/min; multi-Hz) [シリコンゴム]

Freq(Hz)

- 100
- 10
- 1



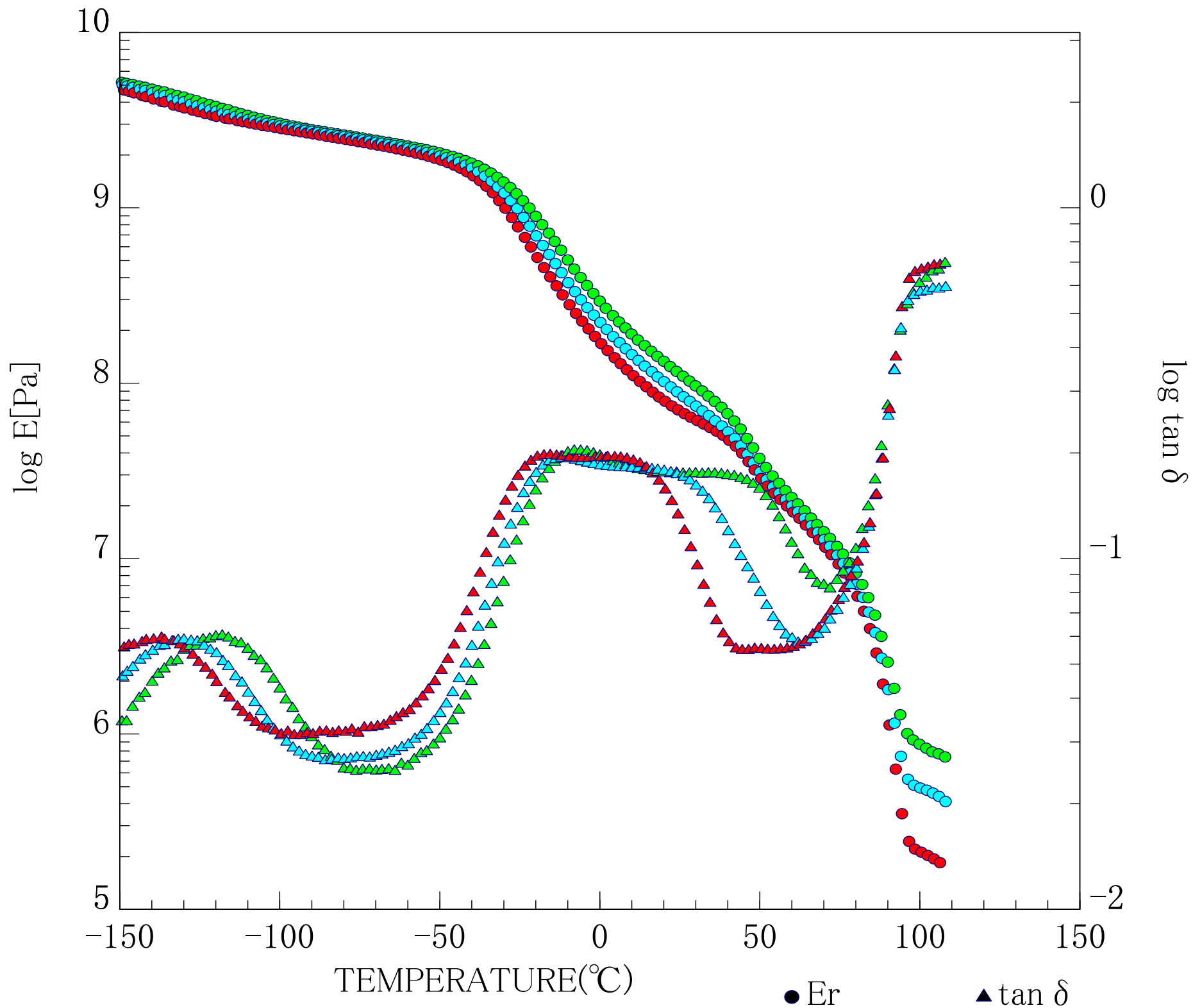
● E_r

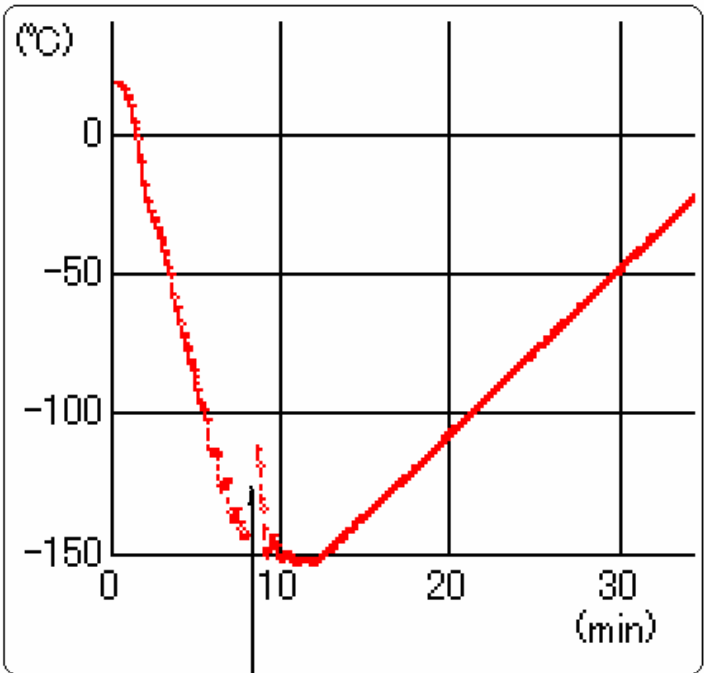
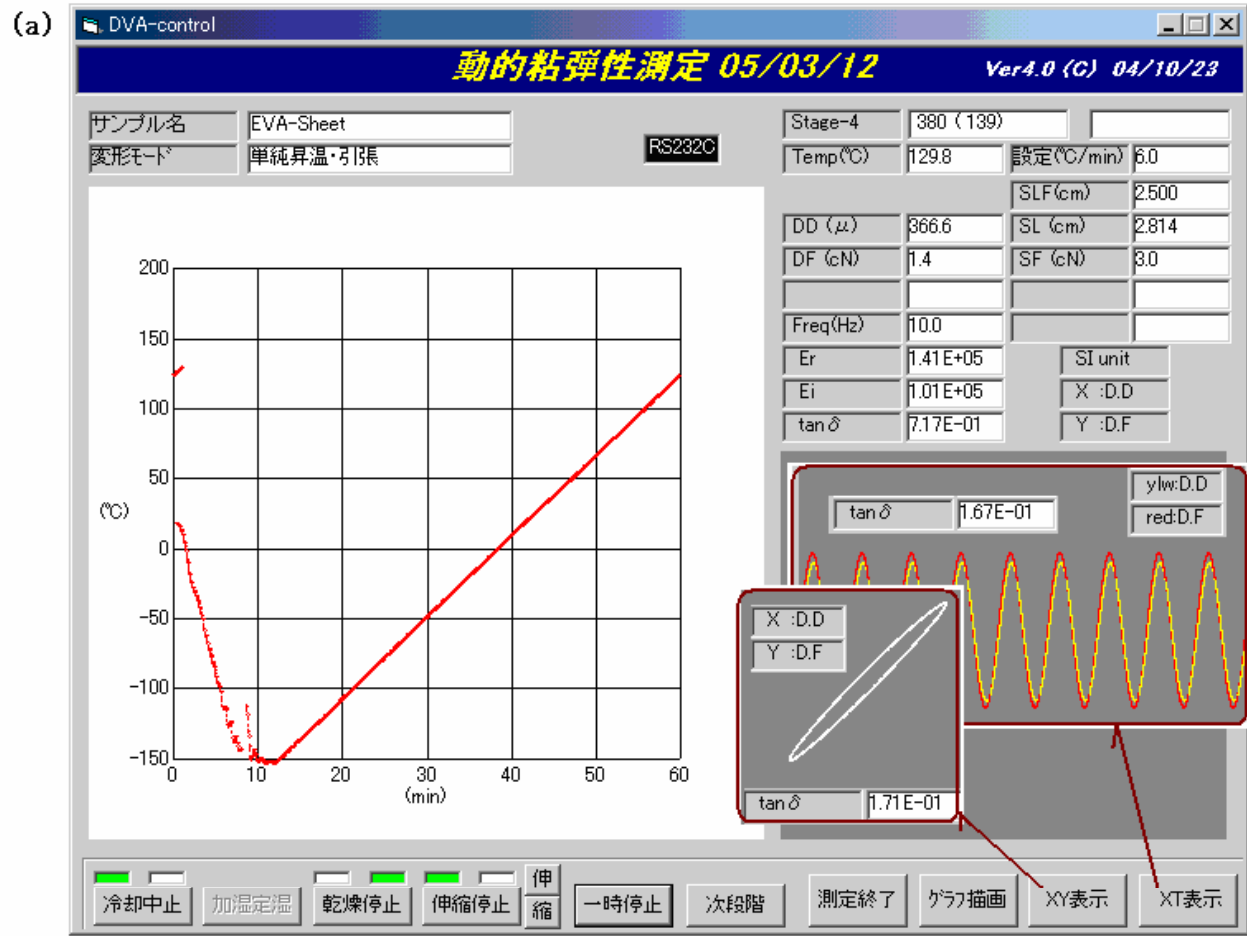
▲ $\tan \delta$

DVA (4°C/min; multi-Hz) [EVA-sheet]

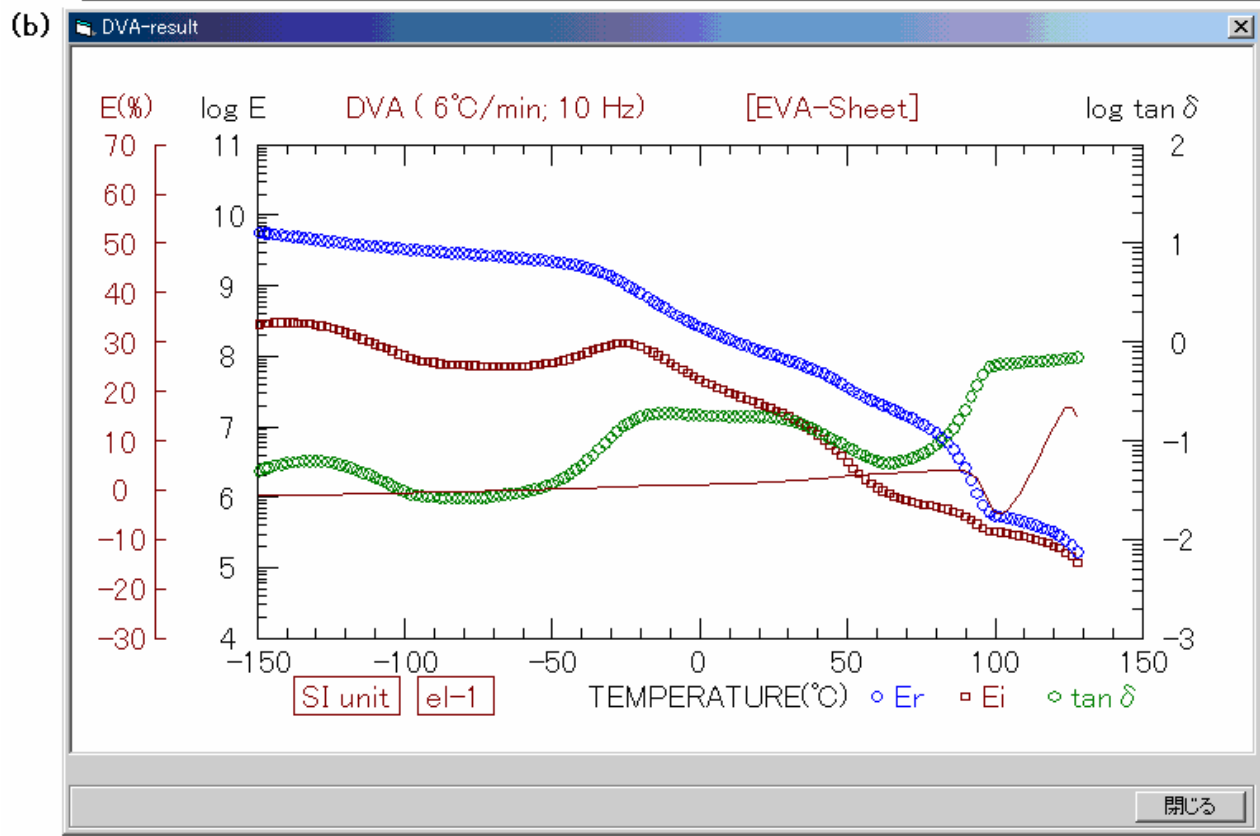
Freq(Hz)

- 100
- 10
- 1





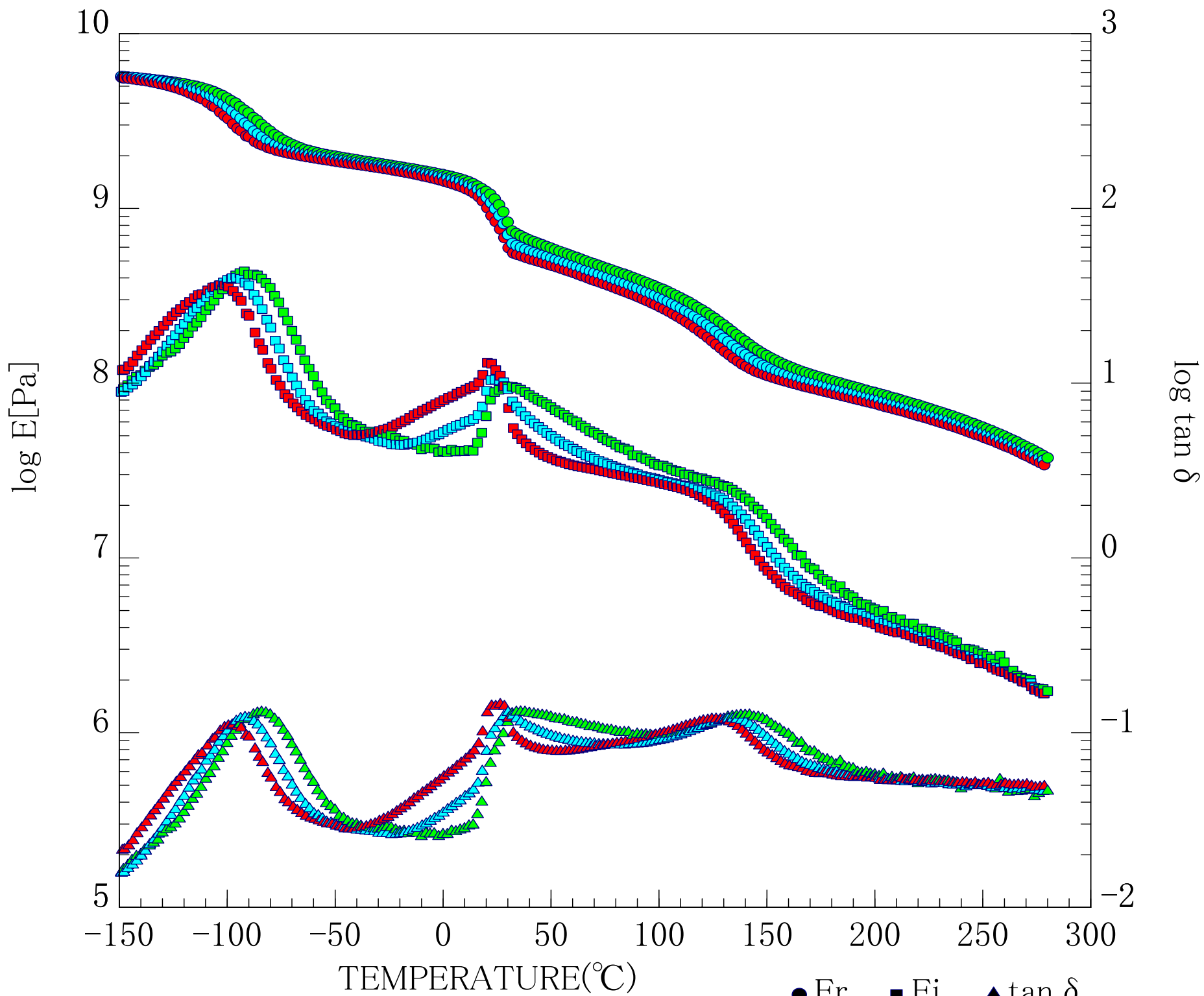
一時停止



DVA (4°C/min; multi-Hz) [PTFE]

Freq(Hz)

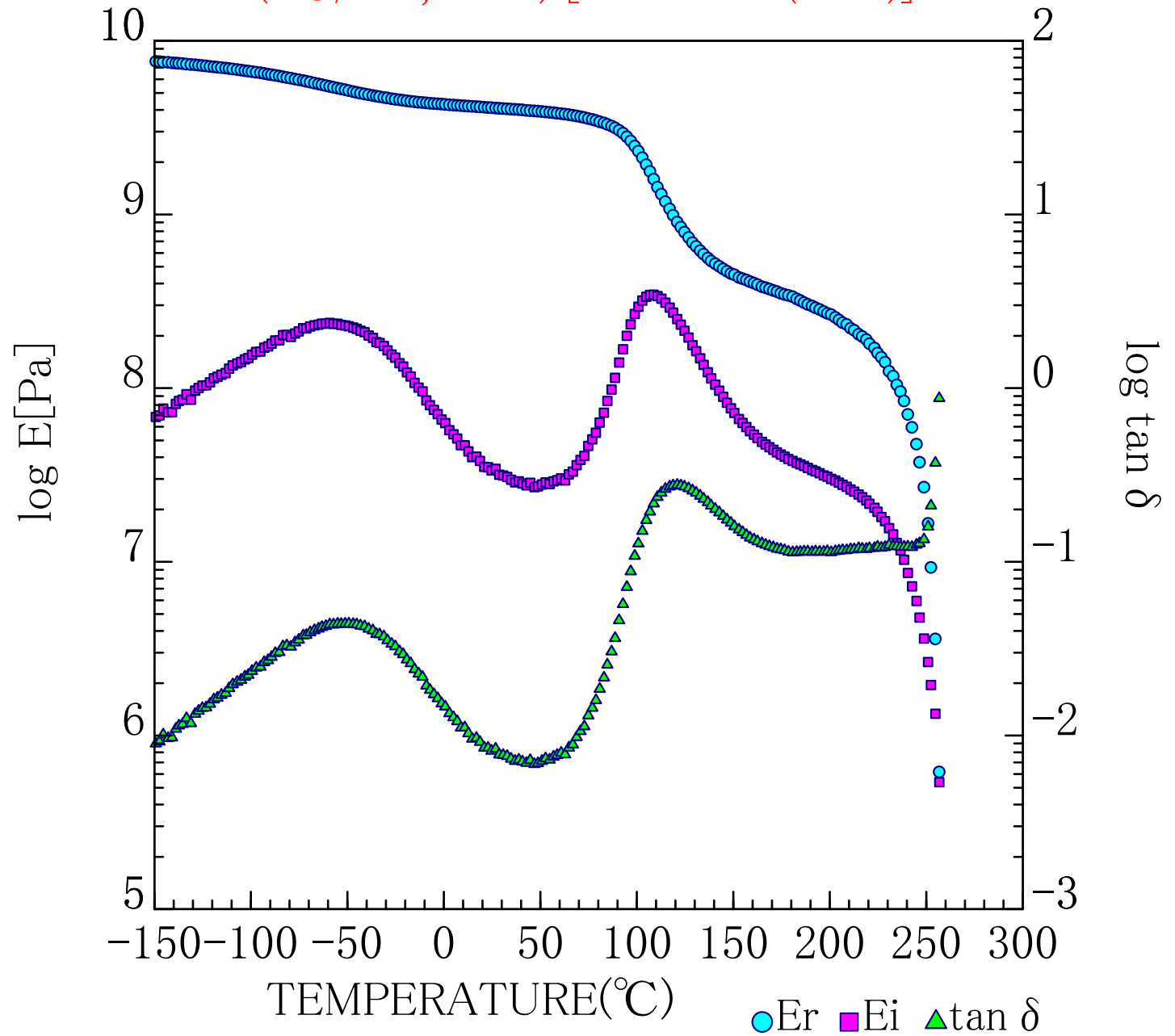
- 100
- 10
- 1



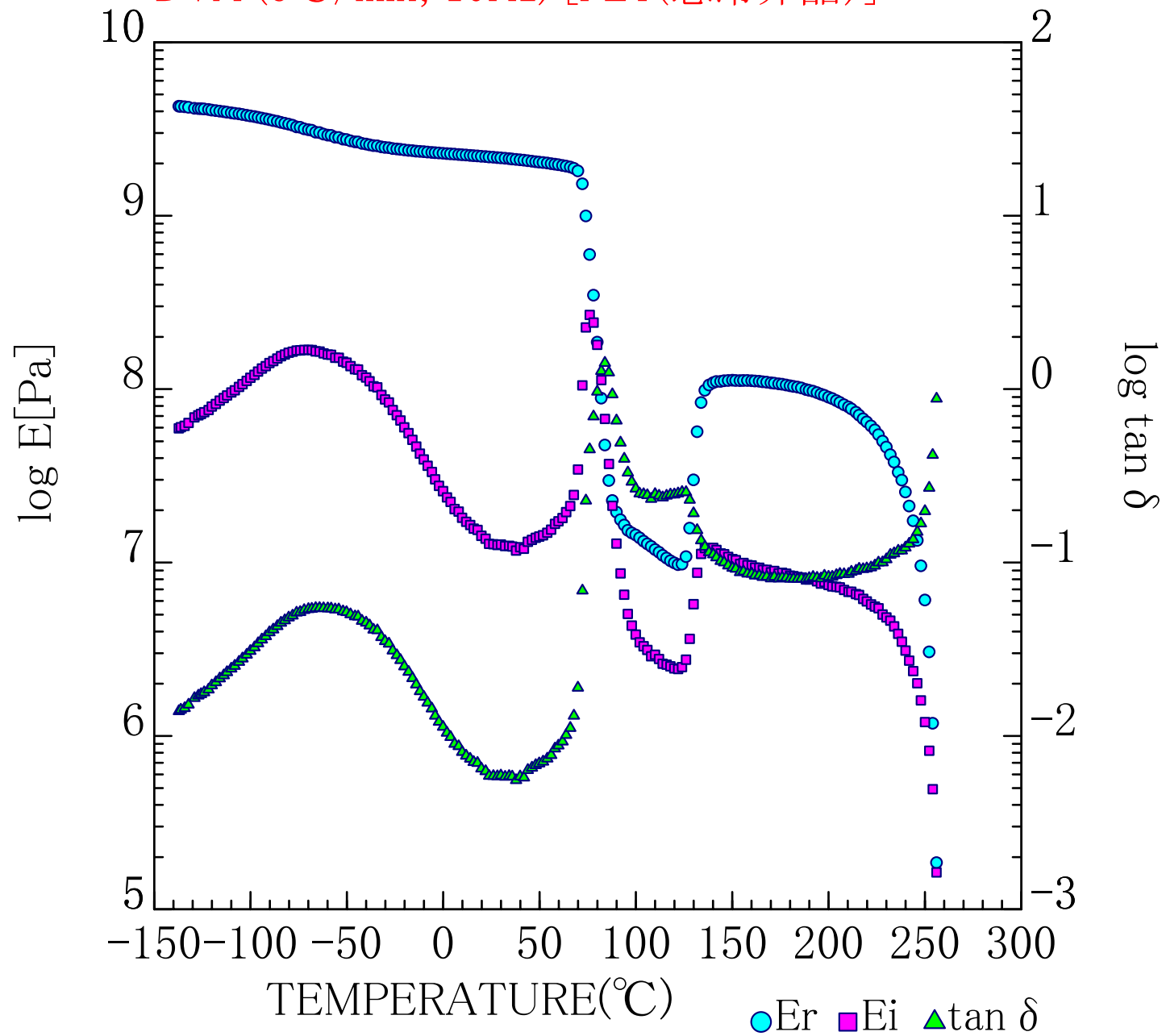
● Er ■ Ei ▲ $\tan \delta$

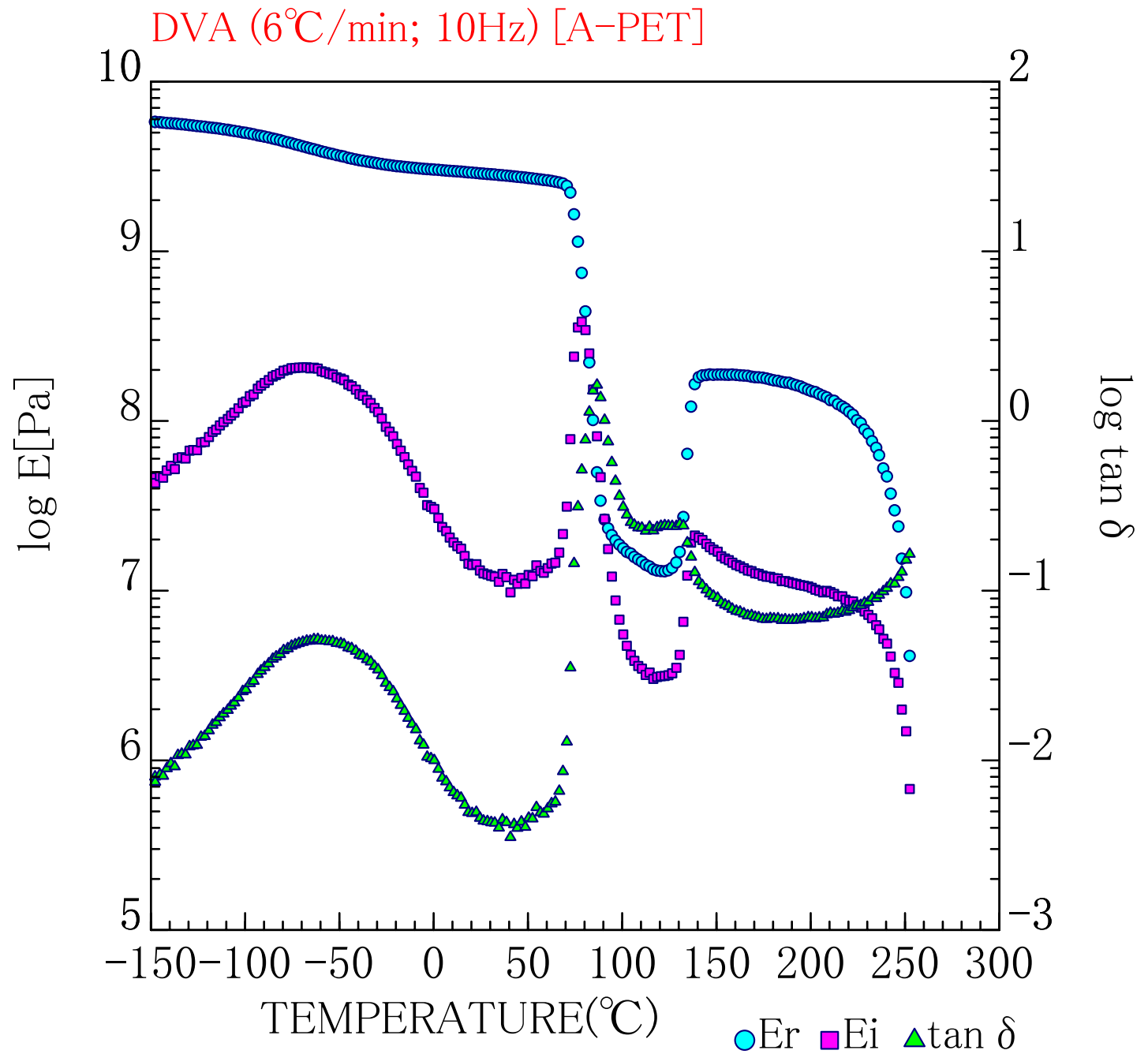
さまざまな PET の データ の紹介

DVA (5°C/min; 10Hz) [PET-bottle(dried)]



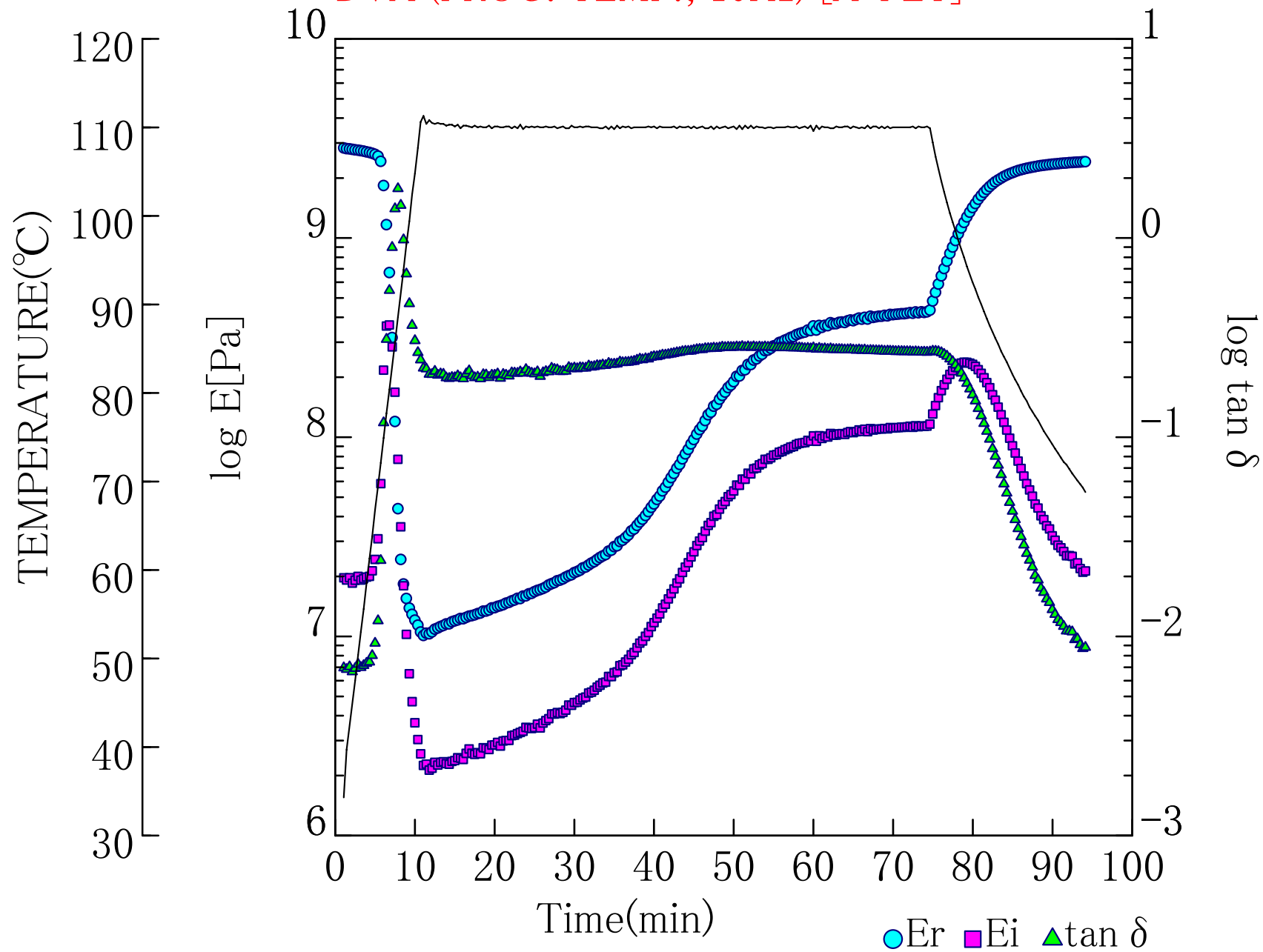
DVA (6°C/min; 10Hz) [PET(急冷非晶)]



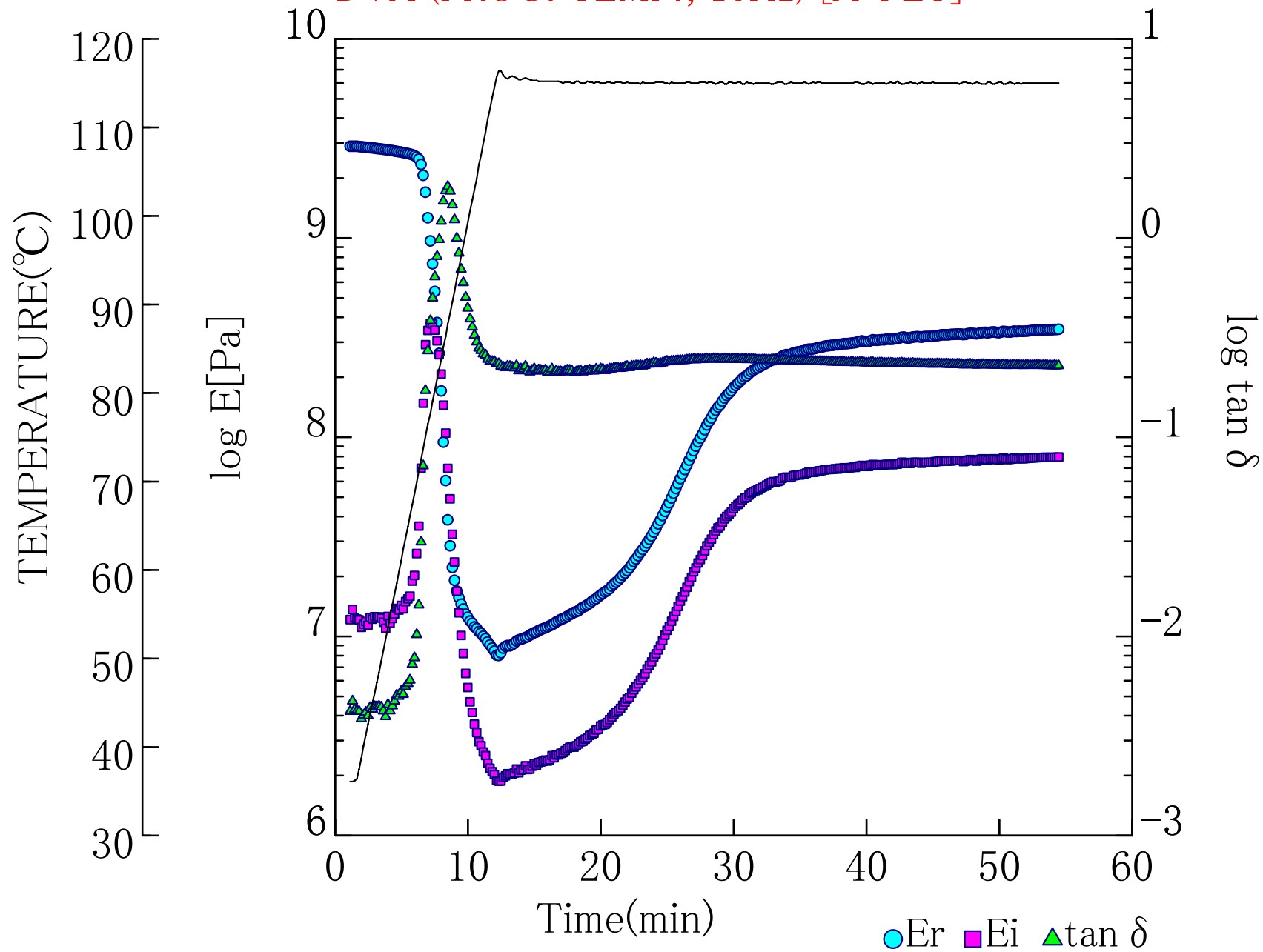


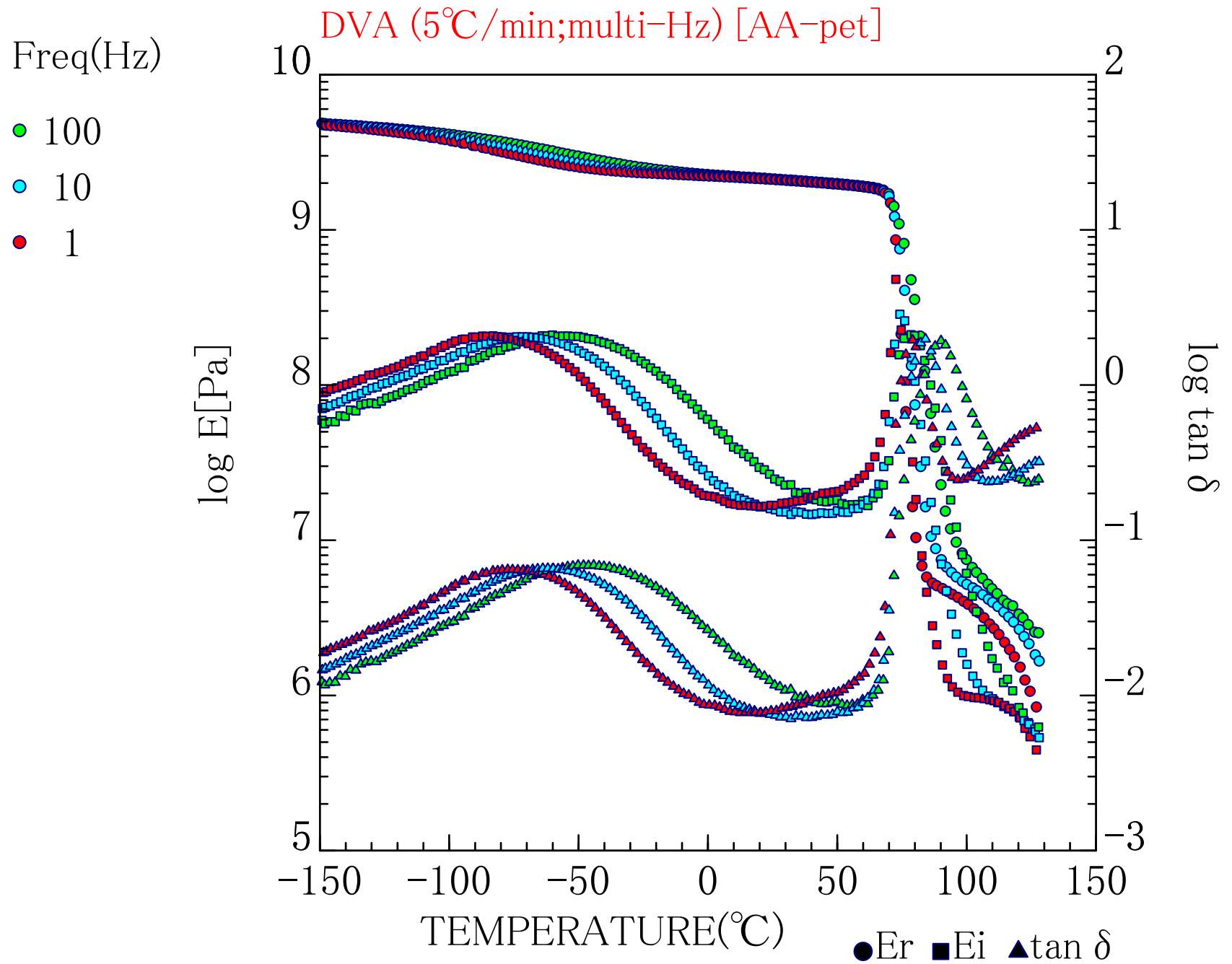
ここで、急冷 PET シートを A-PET と記載。！！ A-PET の定義しりません。

DVA (PROG. TEMP.; 10Hz) [A-PET]

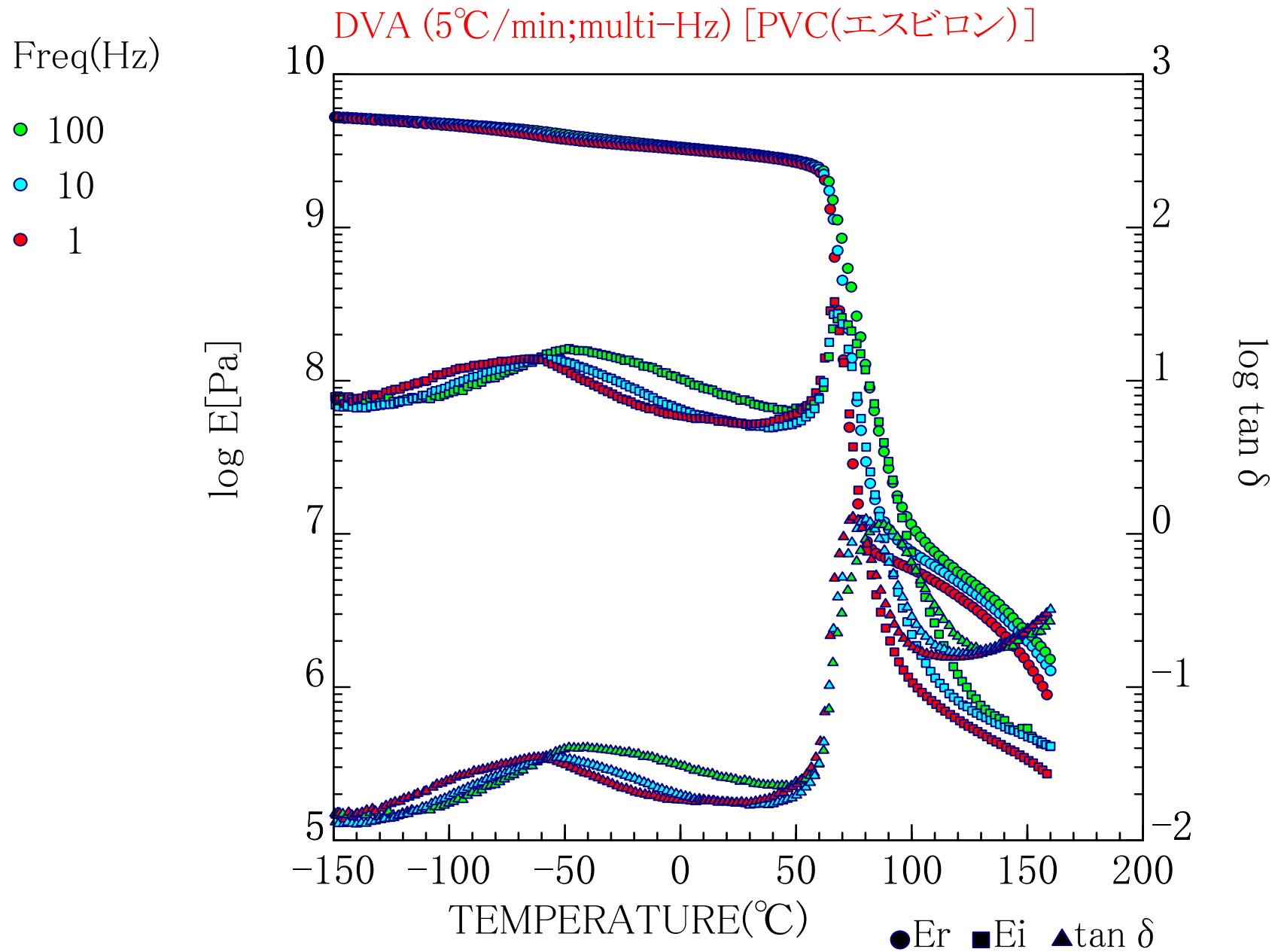


DVA (PROG. TEMP.; 10Hz) [A-PET]

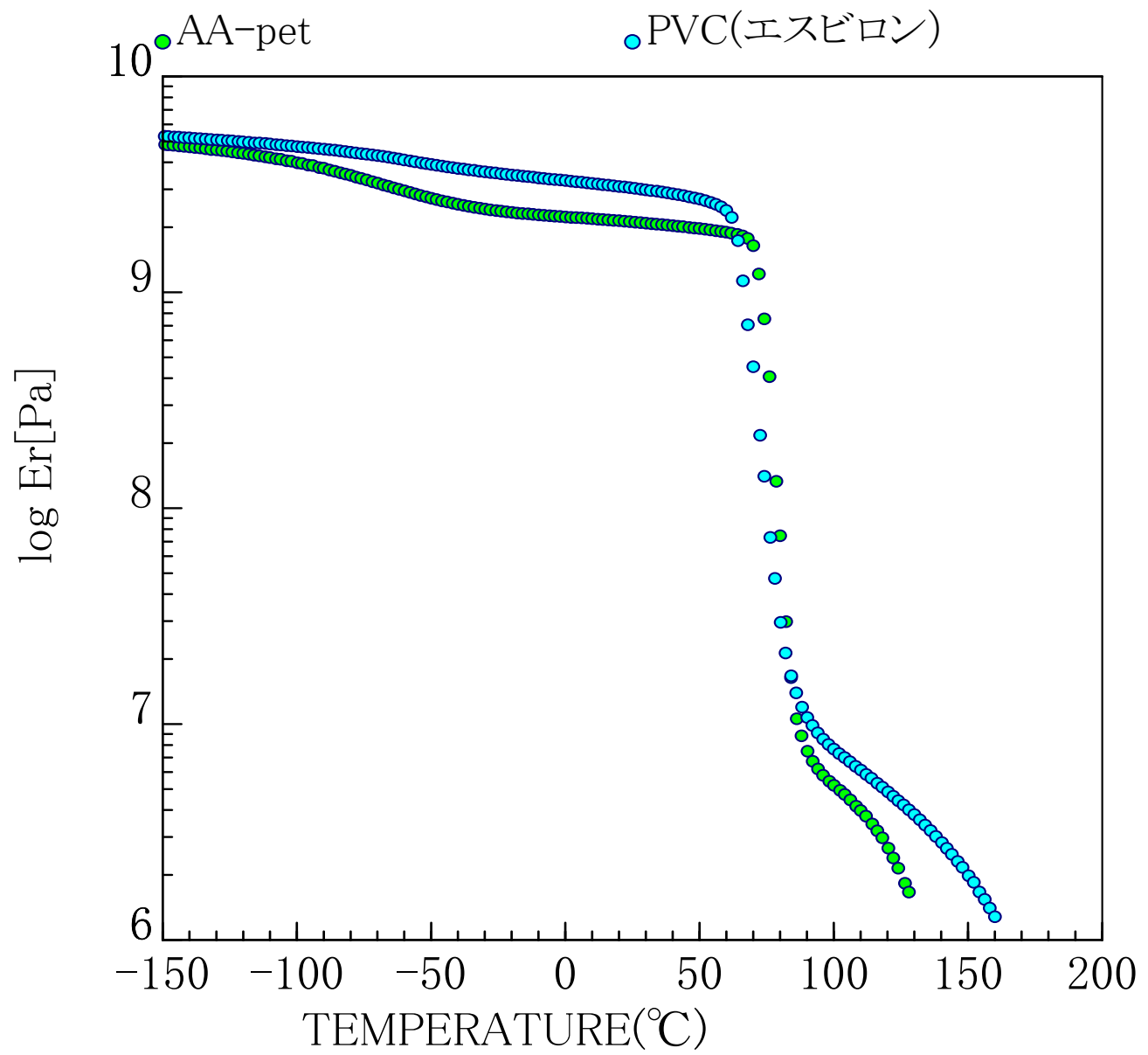




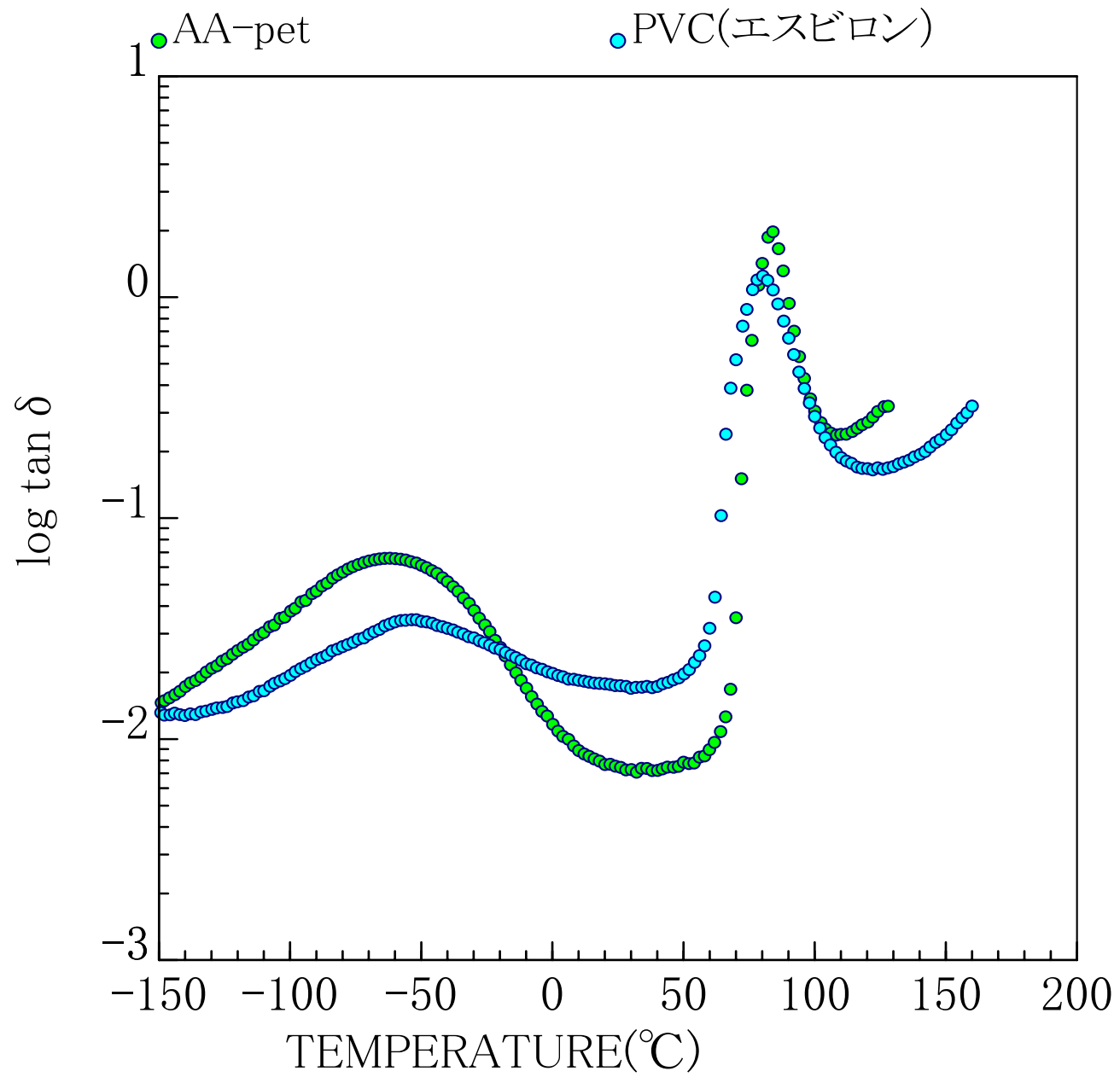
ここで、再結晶化しない PETシートを 仮に AA-PET と記載。



これは 塩ビシートです。比較のため お見せします。



両者の軟化温度(T_g)はわりあい似ています。



まとめ

動的粘弾性測定装置[DVA-200](#) シリーズでの測定結果を紹介

1. ラップフィルムと複合フィルム [Wrap](#) [FiveLayer](#) [Multi](#)

2. 湿度依存性の測定（初期および最近の取り組み）

[Nafion](#) [Pet](#) [Nylon](#) [PVA](#) [Humidity](#) [HIHT](#)

3. 結晶性ポリマー（シート；厚さ 1～2mm）複数周波数下での測定

（4. 非晶性ポリマー 周波数分散測定 1 例）

[Crystalline](#) [MASTER](#) [PTFE](#) [TPX](#) [Silicone](#) [EVA](#)

ご参考になることがあれば幸甚です。 なお、このようなグラフを通じて

横軸について

試料温調の高精度化・冷却用液体窒素は 2,3 L に低減

湿度コントロール機能も付加

縦軸について

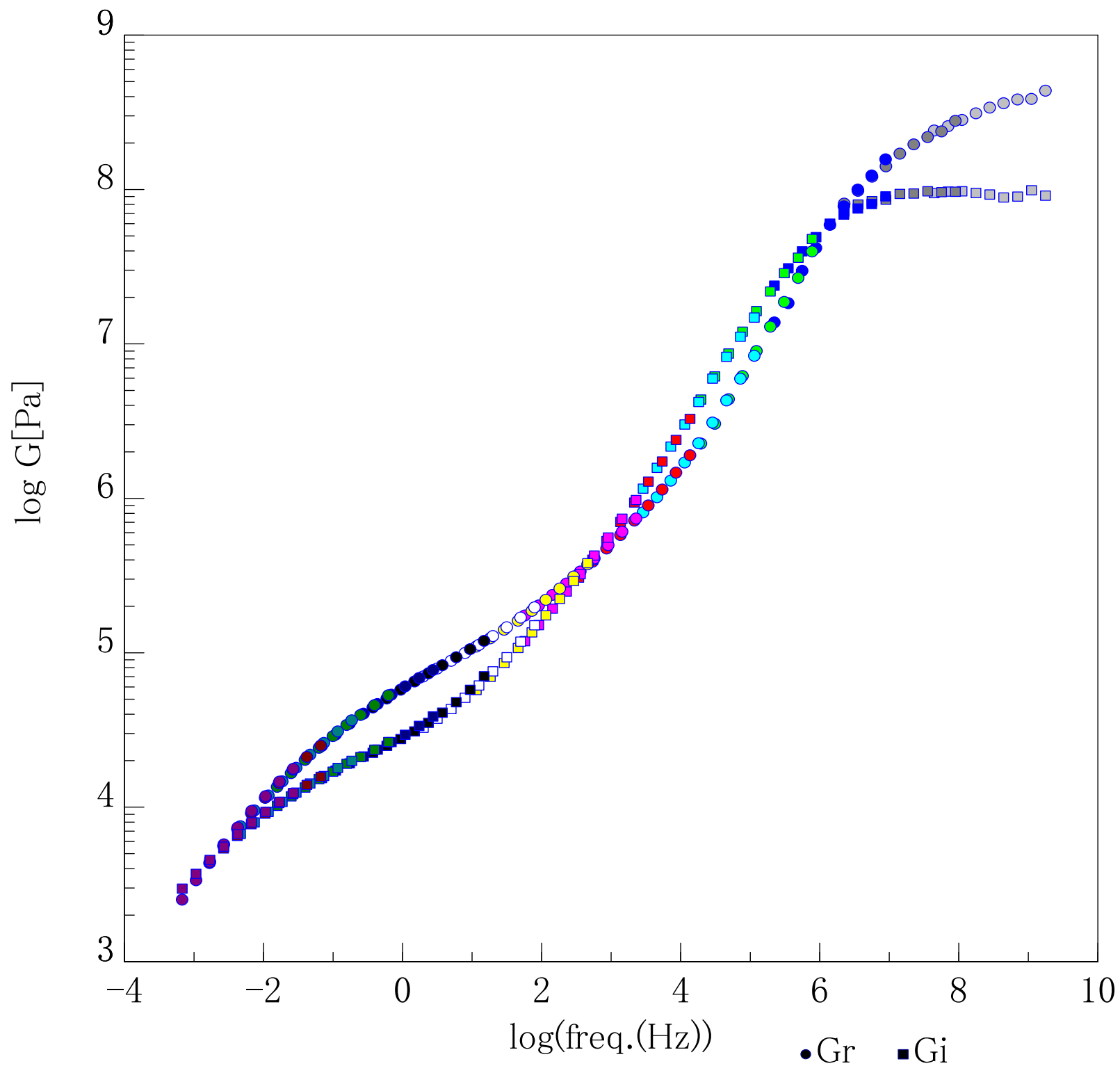
薄いフィルム・厚いシートともに、4桁以上の弾性率が測定できる力学精度を確保

測定の迅速さ・測定結果の質、今後なすべきことなどについて

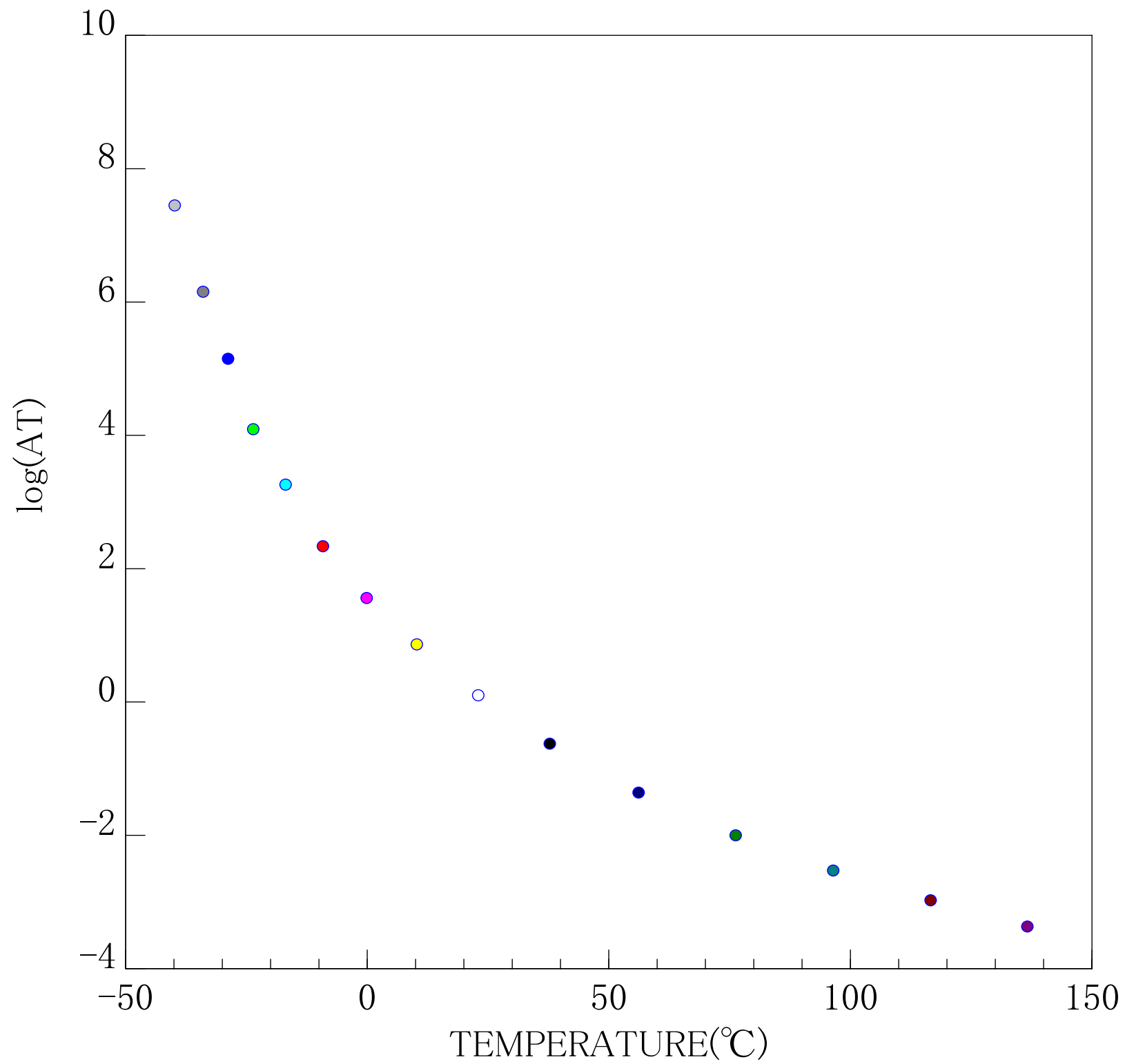
皆様のご批判・ご意見を・・・

非結晶性ポリマーの周波数分散測定 試料:PSA(測定所要時間 160分)

MASTER CURVE (Tr=25°C) [アクリル系粘着剤例]



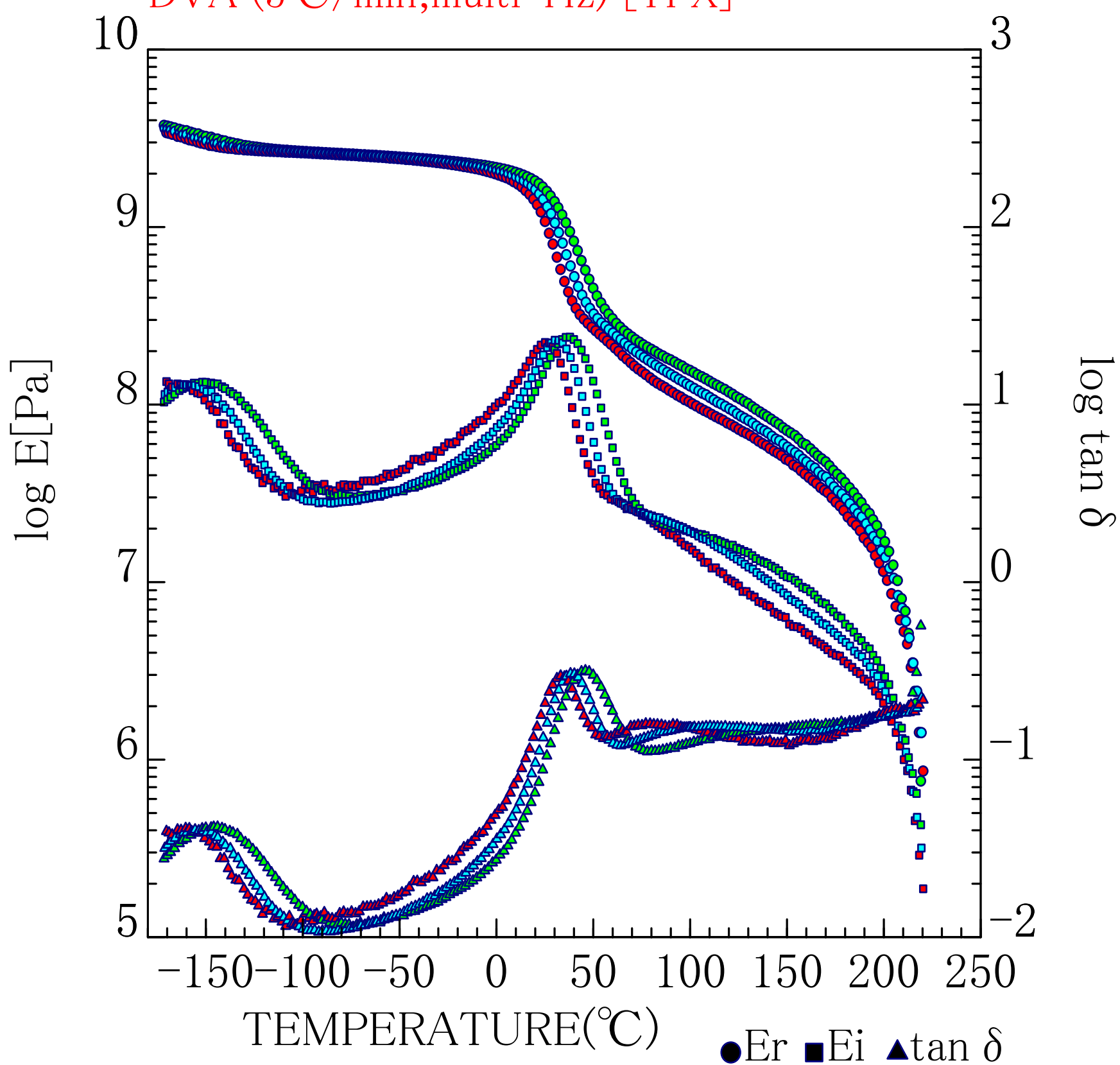
DVA (SHIFT FACTOR / log Gr) [アクリル系粘着剤例]

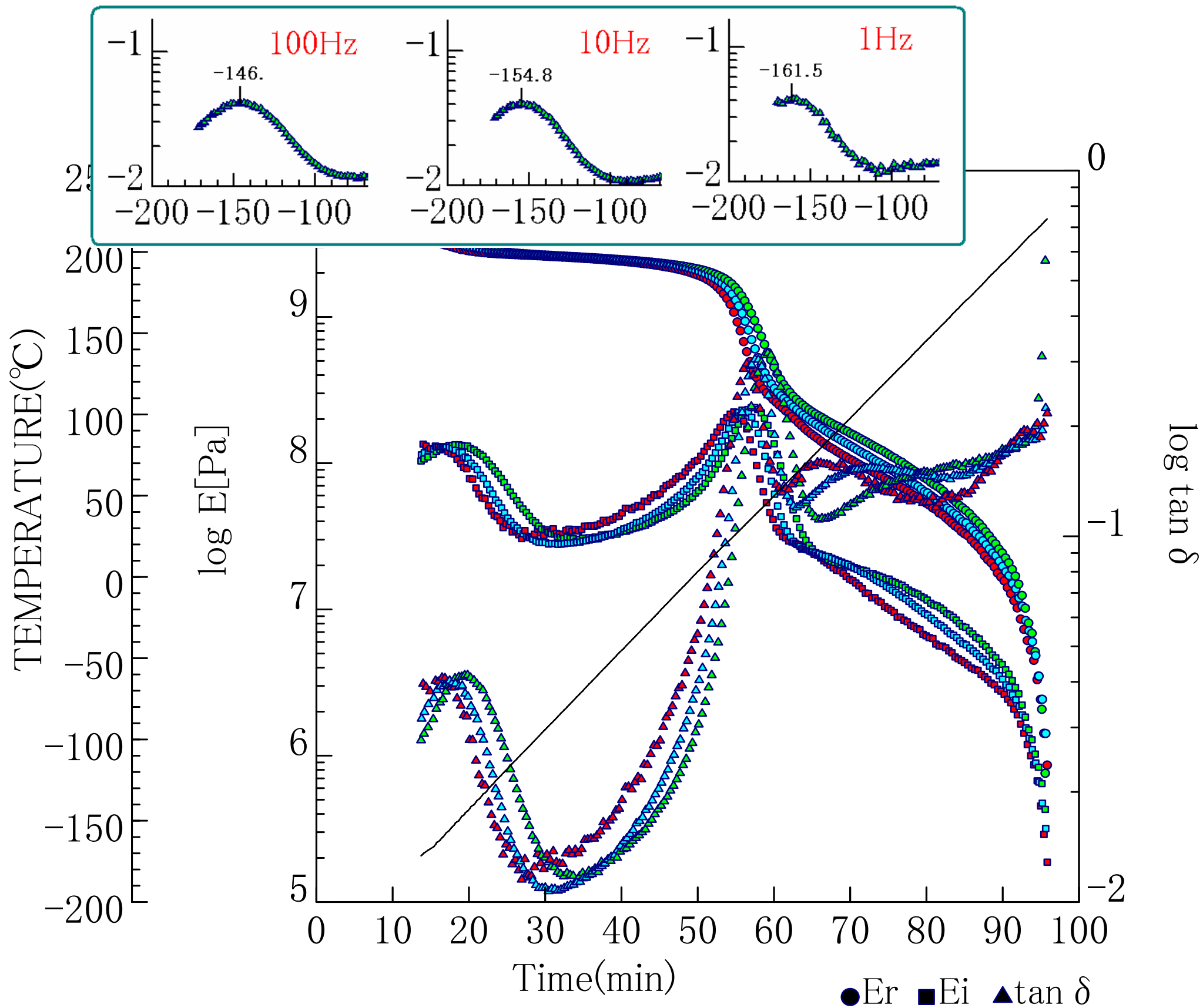


DVA (5°C/min; multi-Hz) [TPX]

Freq(Hz)

- 100
- 10
- 1





ついでながら、昇温速度の違いの比較(同じ PTFE、10Hz で)

● PTFE(10°C/min) ● PTFE(5°C/min) ● PTFE(2.5°C/min)

