

APPLICATION NOTE

PUR Foam – EPLEXOR® 500 N

DMA 動的粘弾性測定による発砲ポリウレタン樹脂の機械特性評価

はじめに

低密度の特性により発泡材料は幅広い用途に使用されています。例えば軟質ポリウレタンはクッション材や防音材、がたつき防止などの用途に使用されています。硬質ポリウレタンは特に断熱材や靴底、複合構造体の中間層などに使用されます。断熱効果や様々な環境下に対する材料の耐性が要求される用途では気泡の構造が密閉である「独立気泡」の硬質ウレタンが一般的に使用されます。その一方で一般的な軟質ウレタンは気泡が閉じていない「連続気泡」のため気体が内部気泡を自由に移動できるため、弾力的な大きな圧縮変形を与えることができます。

一般的には複数の高分子樹脂で発泡体の基材となりえますが、ポリスチレンやポリウレタンが特に基材として幅広く使用されています。発泡樹脂の密度や架橋度は発泡材の量や添加剤、分子鎖の長さにより様々な変化させることができるため軟質から硬質まで幅広い特性の発泡製品を作ることができます。

機械物性の特定には昔ながらの万能試験機による測定が良く知られています。静ひずみに挙動の評価に加え、減衰特性の評価が最も重要視される用途も多々ございます。DMA（動的粘弾性測定装置）は発泡樹脂の粘弾性挙動を余すことなく捉えるため、物性評価に貢献します。本書では連続気泡の軟質ポリウレタンを使用した試験例を紹介致します。

静的試験

高荷重 DMA の EPLEXOR500N (Netzsch GABO) は万能試験機のように変位や荷重をリニアに変化させる静的試験（準静的）を行い、サンプル応答の荷重や変位量を測定します。一般的な発泡樹脂の用途に合わせ圧縮モードで測定します。

Fig. 1 の左側は EPLEXOR にセットした、負荷を与える前の発泡樹脂サンプルで、右側は圧縮されているサンプルです。圧縮に伴いサンプル水平方向に相対的に小さなひずみが発生し、かなり大きな圧縮の負荷を与えられることが推察できると思います。

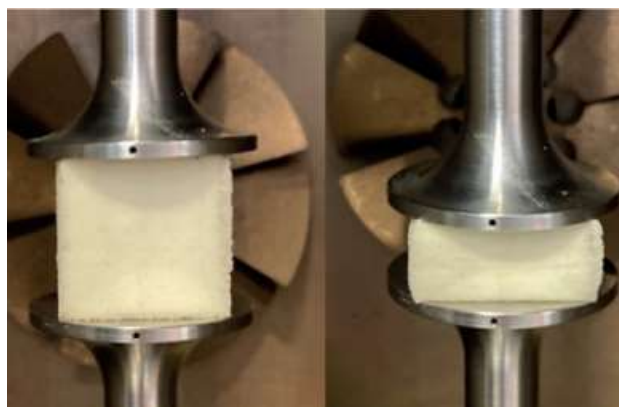


Fig.1 発泡ポリウレタンサンプル寸法 18 x 18 x 20mm
左：無負荷のサンプル、右：圧縮されたサンプル

最初に EPLEXOR の引張試験モードで静的な以下の S-S カーブ（応力-ひずみ曲線）が得られました。初回の負荷に対するサンプルの特異な挙動を消すため、サンプルに負荷を与え、元に戻すサイクルを 2 回繰り返しています。下記 Fig. 2 はサイクル 2 回目の測定データです。

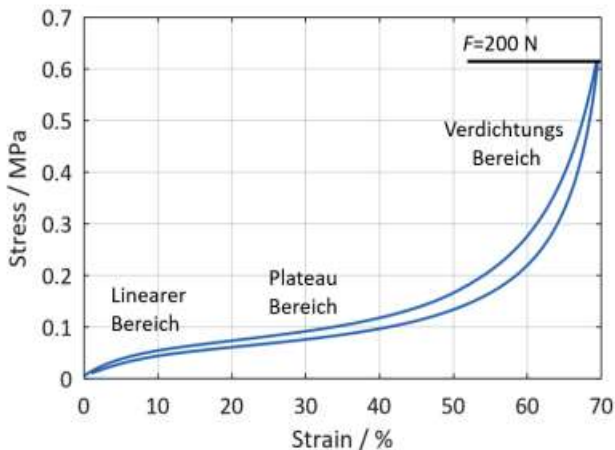


Fig.2 発砲ポリウレタンの応力-ひずみ曲線(SS カーブ)
負荷を与え、取り除くサイクル 2 回目のグラフ v=2mm/s

この応力-ひずみ曲線 (SS カーブ) は弾性的な軟質ウレタンの典型的な例で、3 つのパートで構成されています。相対的に小さなひずみの領域では気泡の変形はわずかであり、線形な弾性挙動を示します。ひずみが大きくなるに従い、連続発泡の気泡は潰されていきます。気泡内のエアが抜けるこの過程ではひずみではなくひずみ速度への依存性を示します。この平坦なカーブの領域では変形に必要

な応力は緩やかな増加を示します。ひずみ量が大きい領域（このグラフでは 50%を超える辺りから）は既に潰れた気泡が更に圧縮されるため、ひずみに対する急激な応力の上昇が見られます。最大ひずみから最小値に戻す過程ではエネルギーの散逸により、発生する応力は低くなり典型的なヒステリシスカーブが得られます。

ISO3386 では圧縮硬さはひずみを増加させ、40%に達した際に必要な応力と規定されています。このサンプルの圧縮硬さ $\sigma_{d40} = 0.12\text{MPa}$ となります。ヒステリシス曲線の面積によりサンプルの減衰特性をざっくりと予測することができます。発泡ウレタンの減衰能力は多岐に渡ります。

Fig.3 は減衰特性の違う発泡ウレタンのヒステリシスカーブ(SS カーブ)を表しています。減衰挙動の違いにより発泡ポリウレタンは中間的な減衰能力の type A、減衰性能が最も高い type B、最も低い type C などに分類されます。本書のサンプルはこのグラフによる分類では type C に相当します。

サンプル全面に圧縮負荷を与える試験の代わりに、インデンテーション試験も頻繁に行われます。この試験では小さな先端の圧子をサンプルに押し込み、その際に発生した荷重をインデンテーション硬さと呼ばれます。

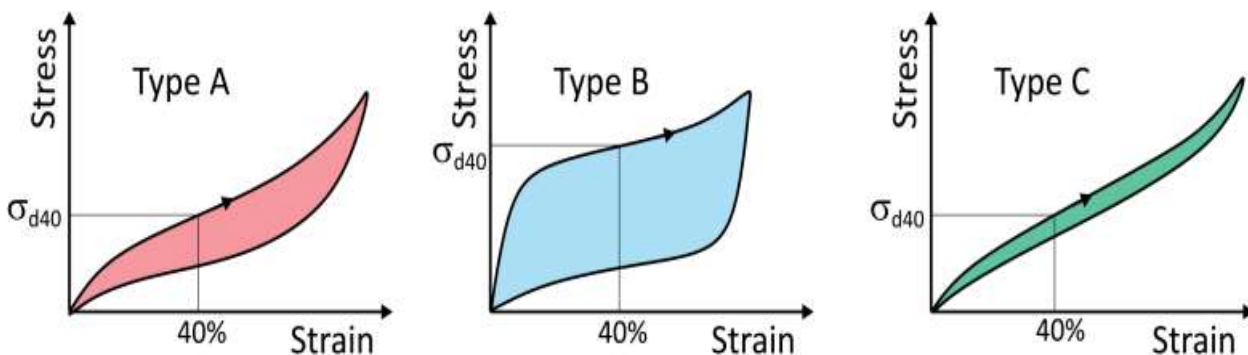


Fig.3 軟質ポリウレタンの圧縮変形における SS カーブ (www.wiki.polymerservice-merseburge.de, 2022)

動的試験

DMA（動的粘弾性装置）で行う静ひずみ分散試験ではステップ状に変化させた静ひずみを与え、その状態で動的振幅を与えます。この測定により異なる静ひずみにおける弾性率と減衰特性を表す $\tan\delta$ を直接求めることができます。

発泡ウレタンサンプルに段階的に変化させた静ひずみを最大 70%まで与えます。Fig.4 は動的粘弾性試験のグラフで、応力の曲線（赤色）は先ほどの静的試験での SS カーブに似た傾向が見られます。ひずみが小さい領域ではサンプルの線形的な弾性特性が現れたあと、ひずみが増加するに従い、サンプルのバネ定数が減少する領域が見られます。次に静ひずみの増加に伴い、急激にバネ定数が増加する領域に変わります。

動的粘弾性測定（DMA）では動的な振幅を与えるため、各測定点で弾性率が求められます。予想通りに弾性率は静ひずみが低い領域で減少し、次に弾性率の変化が少ない領域となり、静ひずみが高くなるにつれ弾性率も増加する領域へと変わります。DMA 手法で求められる弾性率は静的試験で得られる SS カーブの接線弾性率と近似しています。

DMA 動的粘弾性装置においてサンプルの弾性率は直接求めることができず、検出される変位と荷重からまずは剛性を求めます。次にサンプルの寸法や材料モデルにより弾性率が算出されます。発泡ウレタンは大きな圧縮変形に対応するため、変形時の断面寸法の変化は僅少なため、サンプルへの応力は以下の式で求められます。

$$\sigma = F / A_0$$

F は荷重で A_0 はサンプルの見かけの断面積です。

サンプル厚みは測定中に大きく変化するため、動ひずみはその時のサンプル厚みとの関係で表す必要があります。

$$\varepsilon = \Delta L / L_m$$

ΔL は動ひずみで L_m は静ひずみを与えたサンプル厚みです。これらから弾性率を求めるためのサンプル寸法の係数が求められます。

$$L_m / A_0$$

この係数は圧縮試験サンプルに適用でき、Eplexor9 ソフトウェアで選択することができます。

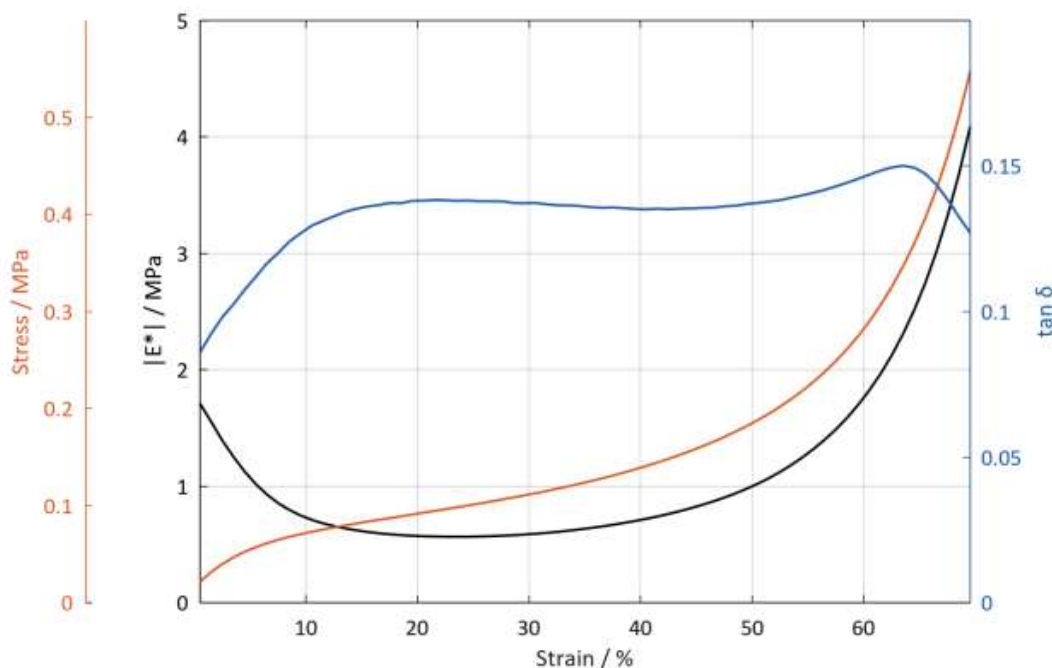


Fig. 4 静ひずみ 0.5%~70%、動ひずみ±0.5% @10Hz.

静的試験では静ひずみを変化させた一連の SS カーブのヒステリシスから発泡樹脂の減衰挙動を評価します。DMA では異なる静ひずみにおけるサンプルの特性を正確に求めることができます。例えば静ひずみが小さい領域のサンプルの減衰特性（ここでは $\tan\delta$ ）は小さく、応力カーブが平坦な領域で減衰特性はほぼ一定となり、ひずみがより大きくなると減衰特性が高くなること $\tan\delta$ のカーブより明らかとなります。DMA であれば異なる静ひずみにおける減衰特性を正確に評価することが可能です。

材料の非線形挙動は動的振幅を大きくすることで得られます。Fig.5 は異なる静ひずみ水準(11%, 30%, 50%)における動的振幅 ($\pm 10\%$) のヒステリシスカーブです。弾性率は応力-ひずみ線図の傾きから求めることができます。このグラフから静ひずみが比較的小さい領域では弾性率は減少することが判り、静ひずみが大きい領域では弾性率が増加することが判ります。動的振幅を大きくしていくことによるヒステリシスの変形からこの傾向を見ることがもできます。静ひずみが大きくなるに伴い、ヒステリシスの面積が大きくなることから減衰特性が大きくなることも分ります。

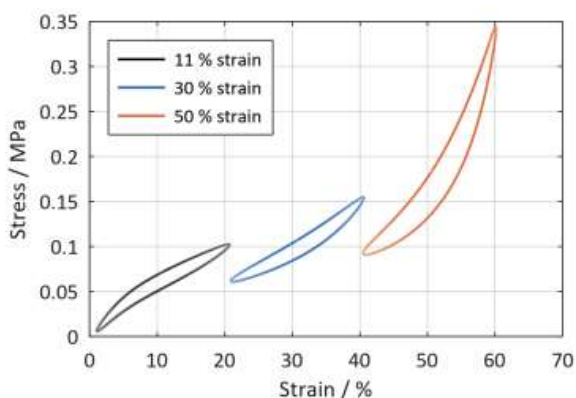


Fig.5 静ひずみ分散、 $\pm 10\%$ の動ひずみ

温度の依存性

材料の持つ機械的な非線形挙動の解明のみならず、DMA の GABO EPLEXOR[®] は温度に依存する機械特性も解明します。前述の解析もより高い温度や 0°C 以下の低温で行うことが可能です。温度特性の場合、小さな動ひずみの機械的に線形領域で評価することが多くなります。発泡樹脂は断熱性に優れるため、2K/分の低い昇温速度を選択します。

温度特性の評価に加えて、測定不可能な周波数での物性評価も御要望も多く、例えば発泡樹脂の吸音特性の評価などが挙げられます。ここでは時間・温度換算則を利用し、マスターカーブを作成することができます。これにより実際に測定できない周波数での材料物性を評価することができます。

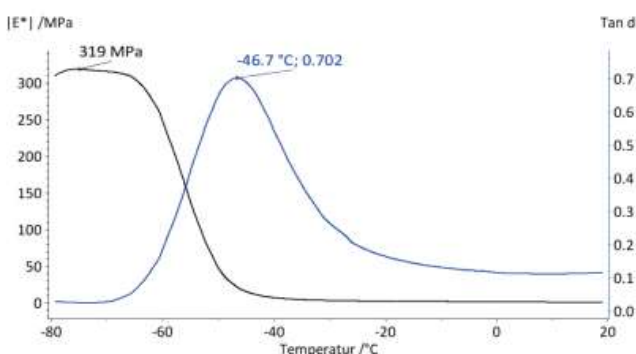


Fig.6 温度分散データ 動ひずみ $\pm 0.2\%$ @1Hz.
静ひずみと動ひずみの比例定数 1.5

概要

DMA の GABO EPLEXOR® 500N は十分な荷重性能を備えているため適正な評価ができる寸法のサンプルを使用し、非線形で時間に依存するサンプルの機械的特性を評価することができます。さらに DMA であれば温度の依存性を解明し、マスターカーブによる高周波での弾性率を 1 台のシステムで評価することもできます。発泡樹脂の幅広い用途に必要な様々な特性を評価することができます。

References

Keller, J.-H., 2019. Hysteresismessungen an Partikelschäumen: Erstellung eines Modells zur Simulation der Mitteldehnung bei dynamischer Ermüdung. Bayreuth

www.wiki.polymerservice-merseburg.de, 2022.
www.wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Stauchhärte. [Online].