

APPLICATION NOTE

動的粘弾性 DMA 圧縮試験モードによるゴムサンプルのガラス転移温度特定

(Dr. Horst Deckmann)



Fig1. EPLEXOR500N

はじめに

ゴムやタイヤ材料の研究・開発において、動的粘弾性測定 (DMA : Dynamic Mechanical Analysis) は欠かせない評価法として確立されています。例えばタイヤの新規コンパウンド開発では機械物性の詳細な情報が必要で、これには動的粘弾性測定で得られる温度や周波数、ひずみを関数とした貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' 、損失正接 $\tan\delta$ などの粘弾性情報が含まれます。

ショア硬さ試験は良く行われる試験ですが、粘弾性特性の大部分を把握するには十分とは言えない試験法です。例えば温度や周波数への依存性などはこの試験では得られず、

与えたひずみも記録されないため、ひずみへの依存性を評価することもできません。

必要な材料物性を得るには動的粘弾性測定が不可欠です。エラストマーの動的粘弾性特性 (E' , E'' , $\tan\delta$) はひずみへの依存性があるため、温度依存性を求める温度分散測定は動ひずみを一定に行われます。

ゴムコンパウンドはガラス転移温度 T_g 以下の低温では極めて硬く、必要な静ひずみ、動ひずみを得るには高い荷重を与える必要があります。

圧縮測定モードでは直径 10mm、高さ 10mm 程度の円柱状サンプルを使用することが多いと思います。

ガラス転移温度以下の E' 貯蔵弾性率の典型的な値は 3,000MPa 程度で、わずか $2\mu\text{m}$ ほどの変位を得るにも $\pm 50\text{N}$ の動荷重を与える能力が求められます。この高い動荷重は一般的な動的粘弾性装置では得ることができません。このような高荷重測定には NETZSCH 社の EPLEXOR[®]500N が適しています。

EPLEXOR[®]500N は高荷重測定に対応するためのハイパワーモーターとダブルドライブを装備しています。

温度分散測定は時間を要するため、品質管理のような目的ではコストがかかり過ぎ、最適な方法ではないかも知れません。品質管理はサンプルの準備も含めできる限り短時間で完了する試験が求められます。本書では T_g 温度近傍での周波数分散試験により温度分散試験の代用となる事例を紹介致します。

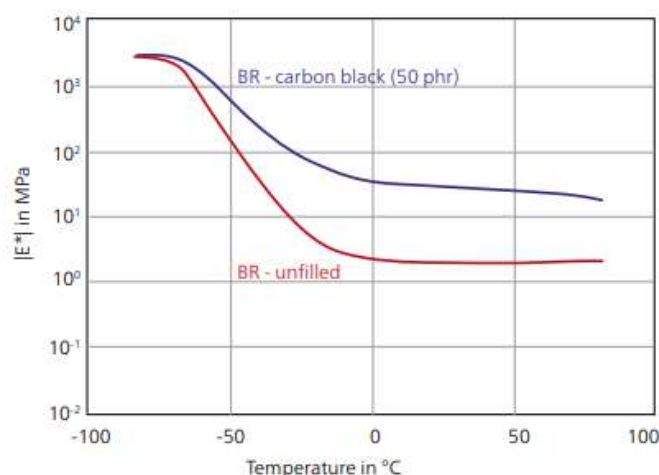


Fig.2 温度分散試験データ：カーボンブラック充填と未充填の2つのブタジエンゴム（BR）、複素弾性率データ
試験モード：圧縮、静ひずみ：4%、動ひずみ：±0.2%、周波数：10Hz

ブタジエンゴム（BR）とスチレン・ブタジエンゴム（SBR）の温度依存性

-80℃～+80℃の温度分散測定を行いました。サンプル高さ 10mm に対して静ひずみ 4%と±0.2%の動ひずみを周波数 10Hz で与えています。

Fig.2 はカーボンブラックを 50phr 充填した BR と未充填

BR の複素弾性率のグラフです。

0℃以上の温度域で充填したサンプルと未充填のものでは弾性率に 10 倍程度の差が発生します。

Fig.3 は同じ測定データで $\tan\delta$ をプロットしたグラフです。ガラス転移領域のレンジがいずれも 50K（ $\tan\delta$ ピークの半分）とかなり広く、また $\tan\delta$ の絶対値はカーボンブラックの充填量により明確な差が見られます。

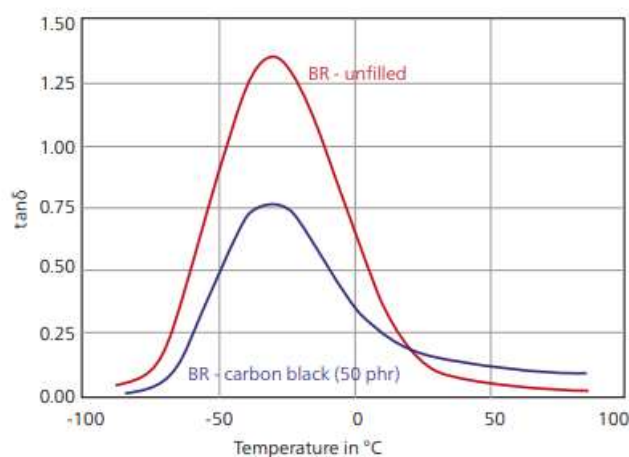


Fig3. カーボンブラック充填量の異なるブタジエンゴムの $\tan\delta$ 比較

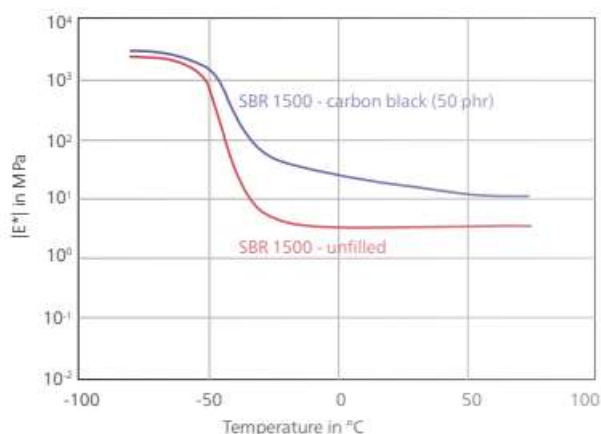


Fig4. 温度分散試験データ：カーボンブラック充填と未充填の2つのスチレン・ブタジエンゴム（SBR1500）、複素弾性率データ
試験モード：圧縮、静ひずみ：4%、動ひずみ：±0.2%、周波数：10Hz

Fig4.と Fig5.は SBR1500 にカーボンブラックを 50phr 充填した SBR と未充填 SBR を比較した温度分散測定データです。

SBR のガラス転移温度領域は BR に比べ温度レンジが狭いことがわかります。SBR はガラス転移温度の領域（ $\tan\delta$ ピークの半分）がおよそ 20K です。未充填 SBR の複素弾性率はガラス転移温度より低い温度ではおよそ 3,000 MPa 程度ですが、より高い温度では 5 MPa 未満と大きく変化します。カーボンブラックを充填（50 phr）したサンプルは

ガラス転移温度より高い温度で未充填に比べ 2 倍近く弾性率が高くなります。

温度分散測定はサンプルの特性を評価し、違いを明確にできますが、測定時間が長くなります。簡易的ながらも素早く適切に各材料の粘弾性特性を把握する方法があれば試験時間を短縮することができます。

この要望に合う試験方法としてガラス温度領域での周波数分散測定を提案致します。

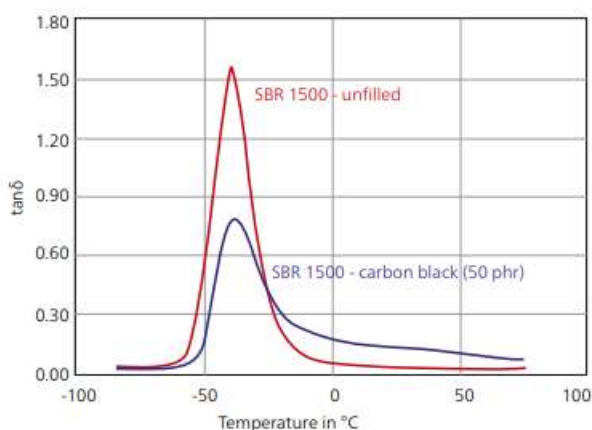


Fig5. カーボンブラック充填量の異なるスチレン・ブタジエンゴムの $\tan\delta$ 比較

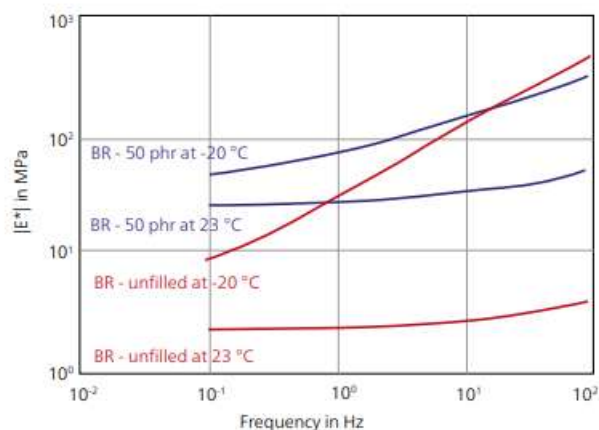


Fig6. 異なる温度での充填・未充填ブタジエンゴムの周波数分散試験データ

カーボンブラック充填・未充填ゴムの周波数分散測定

Fig6.は2種類のブタジエンゴムの周波数依存性を表しています。23℃で測定した充填・未充填のBRを比較すると複素弾性率の絶対値に違いはありますが、カーブ傾きである周波数依存性には同じ傾向が見られます。

しかし-20℃の測定データを比べると傾向に大きな違いが現れます。カーボンブラック未充填のBRは周波数への依存性が高く、充填したBRに比べカーブの傾きがより急であることがわかります。

Fig7.は同様の測定を充填・未充填のSBR1500で行った試験データです。BRと近似した傾向が見られています。予想通りにカーボンブラックを充填したSBRは未充填のものに比べ弾性率が高くなります。23℃で測定されたデータを比べるとカーブの傾向は似ており、周波数への依存性は同じ傾向を示します。-20℃の試験データを比べると充填・未充填でカーブの傾きに大きな違いが見られます。-20℃における周波数分散測定ではカーボンブラックの充填量の違いが複素弾性率のデータに現れることがわかります。

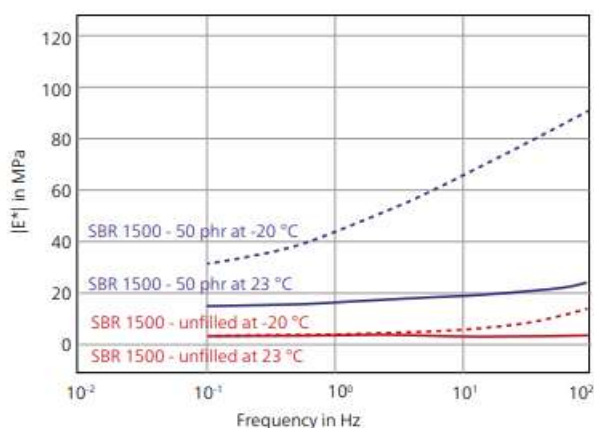


Fig7. 異なる温度での充填・未充填スチレン・ブタジエンゴムの周波数分散試験データ

概要

比較的大きめの直径 10mm のゴムサンプルを圧縮モードで測定するために高荷重 DMA の NETZSCH GABO Instruments 社の EPLEXOR500N 装置を使用しております。

カーボンブラック充填量の違いに対し複素弾性率 E^* はどのような指標となりえるかとの問いに対し、異なる温度水準での周波数分散試験がその答えとなります。時間—温度換算則の原理に基づき、ある一定温度において周波数を変化さ

せた測定は温度分散測定と近似したデータを提供します。

一般的な温度分散測定は 2 時間程度要するのに対し、周波数分散測定はおよそ 5 分程度で終了するため、品質管理の試験プロセスを加速させます。

測定データから判明した通り、 T_g 温度近辺での周波数分散測定ではカーボンブラック充填量の違いによる影響を短時間で確認することができます。