レオメーター

直続式力学的 $\tan\delta$ メーターの試作*

芳 野 正 継** 高 柳 素 夫**

Mechanical $\tan\delta$ Meter of Direct Reading Type

by

Masatsugu YOSHINO and Motowo TAKAYANAGI

(Kyushu University, Fukuoka)

In order to measure the temperature dependence of the dynamic modulus in crystalline high polymers at definite frequency, an apparatus was constructed, which was found to be very useful for analysis of temperature-dispersion curve of dynamic modulus, due to its high accuracy and rapid operation for measurements, adding to the advantage of constant frequency.

Both ends of sample fiber or high polymer film are fixed to two strain gauges of unbonded type, one of which is used to transform the sinusoidal displacement into electrical quantity proportional to the displacement and the other is transducer of generated force. Absolute values of these electrical vectors representing force and displacement are adjusted to unity (full scale of voltmeter) and vector reduction are conducted by changing the connection of the output circuit of two strain gauges. By this operation the value of $\tan\delta$ can be directly read off by the voltmeter. Regulation of the magnitude of vector is conducted conveniently by controlling the input of strain gauges. Dynamic modulus, G' , can also be calculated from the ratio of the input voltages of strain gauges, E_2/E_1 , when the output voltages of them are regulated to be equal,

$$G' = K(E_2/E_1),$$

where K is a constant relating to the dimensions of samples and strain gauges.

The main structural feature of this apparatus exists in that the vector reduction is conducted without amplifying the respective electrical output from two strain gauges proportional to force and displacement respectively. By this method the possibility of introducing experimental error based on the phase shifting effect from amplifier could be avoided. However, in order to make this possible, it was necessary to amplify very small output voltage (less than one micro volt) by using selective amplifier of the highest sensitivity.

Another advantage of this apparatus must be cited: the reading of the output voltages of strain gauges is not necessary in absolute values but the relative values of them are satisfactory for determination of both values of $\tan\delta$ and G' . This makes the measuring operation so rapid that the long time stability of the amplifier is not so serious, and high reproducibility of data can be realized.

The measurements of $\tan\delta$ and G' at one temperature need only several tens seconds. The temperature characteristics of viscoelasticity of several fibers over a wide temperature range were measured with heating rate of $1^\circ\text{C}/\text{min.}$, with high precision and reproducibility.

(Received Jan. 12, 1959)

1. 緒 言

力学的 $\tan\delta$ および動的弾性率 G' の温度分散は高分子物質の転移現象、微細構造の影響（たとえば高分子物質の放射線照射効果）などを論ずる上にきわめて有意義なものであり、近年多くの測定がなされるようになった。しかし、これらの結果から得られる知識はなお定性的なものである。

著者らは第1報において結晶性高分子の弾性率の温度分散曲線を定量的に解析し、その力学的性質につい

* 原稿受付 昭和34年1月12日 本報告を「結晶性高分子における粘弾性の温度特性に関する研究(第2報)」とする。

** 九州大学工学部

て一そう多くの知識を得ようと試みた。この目的のためには、粘弾性の温度特性は一定周波数において測定されることがとくに必要である。従来しばしば用いられてきた共振法においてはこの条件を満足しがたく、測定温度の変化とともに周波数が変化するのが普通である。著者らはこの目的を達するとともに、精度が高く、かつ迅速に $\tan\delta$ および G' を測定できる装置の製作を試みた。とくに測定を迅速にするために、抵抗線ひずみ計を用い、繊維あるいは高分子皮膜の力学的 $\tan\delta$ をメーターの直読により、また、 G' もメーターの読みのみから簡単な計算により測定できるようにくふうした。試作した装置の概要とその性能について報告する。

2. 測定原理

粘弾性体に正弦的応力を加えると、一般にある位相の遅れ(位相差角 δ)を伴ったひずみを生ずる。そこで正弦的応力とひずみの大きさとその位相の遅れとを、なんらかの方法で検出すれば、応力とひずみの比より G' が、位相の遅れより力学的 $\tan\delta$ が求められる。

まず、試料の両端は Fig. 1 に示すように2個の非接着型抵抗線ひずみ計 T_1 と T_2 に固定する。 T_2 は駆動装置に直接連結されている。 T_1 は張力測定用、 T_2 は変位測定用のひずみ計であって、それぞれの量に比例する電気的出力がとり出される。力学的 $\tan\delta$ の値は T_1 と T_2 からの電気的出力について直接ベクトル減法を行うことによって求められる。そのために Fig. 2 のように回路を構成する。スイッチ S を(1)あるいは(2)の位置におけばそれぞれ T_1 あるいは T_2 の出

Fig. 1 Arrangement of the electric resistance strain gauges in the $\tan\delta$ -meter; T_1 is the unbonded type electric resistance strain gauge used to detect the force, T_2 is that used to detect the displacement

Fig. 2 Principle of the $\tan\delta$ -meter

力が選択増幅器によって増幅され、真空管電圧計によって読みとられる。スイッチを3に接続すれば、上述のベクトル減法の結果が電圧計に読みとられる。もちろん T_1 の出力と T_2 の出力とを一たんそれぞれ増幅したのちにベクトル減法を行う方法もあるが、増幅器による位相のずれにもとづく誤差を導入する危険があるので、この方法は避けた。これが本装置の特徴の一つであるが、そのためには後述するように高感度の増幅器を必要とする。

$\tan\delta$ の値を直接求めるためには T_1 と T_2 の入力電圧を可変抵抗 $VR1$, $VR2$ を用いて調節し、真空管電圧計の読みがそれぞれ1になるようにしたのち、スイッチを3に切り換えると $\tan\delta$ の値が電圧計によって直読できる。その関係は、Fig. 3 のベクトル図から明らかのように、 $\mathbf{a}_1$ を T_1 の出力に、 $\mathbf{a}_2$ を T_2 の出力に比例するベクトルとし、 $|\mathbf{a}_1|=|\mathbf{a}_2|=1$ とすれば、 δ が小さいときには、

$$|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2| = 2 \sin \frac{\delta}{2} \approx \tan\delta \quad (1)$$

なる関係が成立するからである。また、 δ が大きい場合にはメーターの目盛をあらかじめ $\tan\delta$ に校正しておけば直読できる。

動的弾性率 G' は張力の振幅を F 、伸びの振幅を Δl とすれば次式で表わされる。

$$G' = \frac{F}{\Delta l} \cdot \frac{l}{A} \quad (2)$$

ただし、 l は試料の高さ、 A はその断面積である。いま、 T_1 と T_2 の出力電圧を e_1 , e_2 , T_1 と T_2 とに加わる直流入力電圧を E_1 , E_2 とすれば、 F と Δl について(3)式の関係がある。

$$F = \frac{e_1}{E_1 f_1}, \quad \Delta l = \frac{e_2}{E_2 f_2} \quad (3)$$

ここで、 f_1 と f_2 とはそれぞれ T_1 と T_2 との Calibration Factor である。(2)式に(3)式の F と Δl とを入れると、

$$G' = \frac{f_2 e_1 l}{f_2 e_2 A} \cdot \frac{E_2}{E_1} \quad (4)$$

ここで、 e_1 と e_2 とは $\tan\delta$ 測定の際に等しくするから ($|\mathbf{a}_1|=|\mathbf{a}_2|$),

$$G' = \frac{f_2 l}{f_1 A} \cdot \frac{E_2}{E_1} \quad (5)$$

Fig. 3 Vector representation of the outputs of electric resistance strain gauges. $\mathbf{a}_1$ and $\mathbf{a}_2$ are proportional to force and displacement, respectively

ここで, $f_2 l / f_1 A$ は試料およびひずみ計に関する定数であって, あらかじめ求められるものである. したがって, E_1 と E_2 を精度よく読みとるならば, G' が簡単に求められる. $|a_1| = |a_2| = 1$ すなわち $e_1 = e_2 = 1$ とする操作は VR1, VR2 の調節によってきわめて迅速に行うことができるので, 増幅器の長時間変動による誤差の介入はつねに避けることができる.

3. 装置の概要

(a) 抵抗線ひずみ計

使用した非接着型抵抗線ひずみ計は Table 1 に示すように, 目的により規格の異なるものを使用する. T_1 は最大荷重が大きく, 相当する変位が小さく, 張力を検出するのに適当している (東洋測器株式会社製 T-1 型). T_2 型は最大荷重は小さく, 相当する変位は大きいので変位を検出するのに適当する (東洋測器株式会社製 T-7 型). なお, 個々の抵抗線ひずみ計について出力と荷重あるいは変形量との間に検定曲線を作成しておく. Fig. 4 に抵抗線ひずみ計部分の詳細な回路図を示す.

(b) 駆動装置

本装置では通常 100 c/s の正弦的力を試料に加えるためにスピーカー (25W) の電磁部分を使用した, 駆動

Table 1 Specification of the electric resistance strain gauges

	T_1	T_2
Maximum load	± 250 gr	± 15 gr
(Maximum displacement)	$(\pm 0.04 \text{ mm.})$	$(\pm 0.5 \text{ mm.})$
Maximum input voltage	5V.	5V.
Natural frequency	580 c/s	200 c/s

Fig. 4 Circuits of the strain gauge portion

Fig. 5 Block diagram of the $\tan \delta$ -meter

部へは Fig. 5 のブロックダイアグラムに示すように, 安定化電源, CR 発振器, 電力増幅器を経て安定化された入力に加えられ, それにより駆動された抵抗線ひずみ計の出力は, きわめて良好な正弦波が得られることを確認した. スピーカーの振動板とひずみ計 T_2 の結合および試料用クランプにはピアノ線を用いた. クランプの支持は十分に正しく行わないと誤差の原因となる.

(c) 選択増幅器

抵抗線ひずみ計の出力は最大数 mV である. きわめて低い弾性率を測定する場合には (たとえば主分散域以上の温度において) 抵抗線ひずみ計の出力は非常に小さく, $\tan \delta$ に相当する出力電圧はさらにその数%であり, 通常 $1 \mu\text{V}$ 以下の出力電圧を正確に読みとる必要が生ずる. このような微小電圧を増幅する場合には, 真空管の内部雑音, 電源からのハムなどが大きな問題となってくる. そこで, これらを軽減するためにヒーターを直流点火とした選択増幅器 ($Q=25$) を用いた. これにより $\tan \delta = 0.005$ まで, G' で 1000 倍の変化まで測定できるようになった.

(d) 真空管電圧計

小さな $\tan \delta$ を求める場合, 真空電圧計の読みの非直線性が問題になるが, 負帰還を利用した回路を用いて直線性を向上させた. メーターの感度は 7 段の切換えによって 1000 倍にまで変えることができる.

(e) 電源

増幅度の長時間変動はあまり問題にならないが, その短時間変動および CR 発振器の周波数の変動を防ぐため, 交流および直流の真空管式定電圧電源を使用した. ヒーター回路にはセレン整流器により直流電圧を供給し, ハムの軽減を行った.

(f) 温度可変装置

-70°C から室温までの温度範囲の測定には, 試料を三重管の中央に支持し, 外層は断熱の目的で高度減圧状態に溶封し, 中

層にはエタノールと固体炭酸を用いて冷却したエタノールをギアポンプで循環せしめ、所定の温度を得た。低温において試料に対する水分の凝縮を防ぐため、 P_2O_5 上で乾燥した空気を送入した。

室温以上の温度域における測定には2重ガラス管を用い、試料をそう入した内部ガラス管はニクロム線により直接に加熱した。このときの試料部分の温度分布はニクロム線の巻きかたを調節することにより $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下にすることができた。なお、必要に応じて試料管には乾燥空気または一定湿度の空気を通すこともできる。

4. 測定条件の検討

(a) 試料の長さによる影響

繊維状または皮膜状の試料を使用する。繊維は通常、よりのない糸形で使用する。試料は長繊維から短繊維にわたり、測定できることが望ましいし、皮膜においても短い試料のほうが製作が容易である。しかし、あまり短い試料では長さ、伸長率の測定精度の低下するなどの点が一応考えられるので、試料長の影響を2cmより25cmの範囲で検討してみた。Fig. 6は 20°C におけるテトロン繊維の力学的 $\tan\delta$ と試料の長さの関係を測定した例である。Fig. 6によれば試料長の影響はほとんど無視できることがわかる。試料の短い場合にいく分データの散らばりが認められるけれども、以上の結果から短繊維から長繊維にわたる広範囲の試料を測定できるといってよい。

(b) 再現性

結晶性高分子材料における粘弾性と分子鎖の配向、結晶化度などの微細構造との関係を明らかにするためには、同一試料に対する測定結果の再現性が要求される。Fig. 7は熱処理により構造を固定したテトロン繊維の同一試料についてくりがえし $\tan\delta$ の温度特性を測定した結果で満足すべき再現性があることがわかる。

(c) Crimp Region の影響

繊維や皮膜においては低い伸張率の領域において低

Fig. 6 Effect of the sample length on mechanical $\tan\delta$ in oriented crystalline polyethylene terephthalate fibers at 20°C

Fig. 7 Reproducibility of the measurements of mechanical $\tan\delta$ on the same sample of oriented crystalline polyethylene terephthalate fibers

Fig. 8 Effects of crimp region on dynamic modulus and stress-strain curve in oriented crystalline polyethylene terephthalate fibers at 20°C

い応力で容易に伸張する Crimp region が多少とも存在し、そのため動的弾性率が見かけ上この領域では低い。Fig. 8はテトロン繊維につき伸張率と動的弾性率の関係を示す。伸張率 2×10^{-3} 付近において、Crimp region を経て G' 一定値に達する。この範囲は粘弾性的に線型の領域であって、つねにこの領域において測定を実施することが理論的考察に必要である（もちろん非線型領域における測定は別の意味において興味ある問題である）。

5. 測定例

本装置の精度、測定速度などを示すために、二、三の代表的繊維の測定例について示す。

(a) アイソタクティック・ポリプロピレン繊維

Montecatini 社の M-1 type ポリプロピレンを溶融紡糸した繊維を試料とする。測定前に3%伸張下に 140°C で1時間熱処理した。Fig. 9は同試料の動的弾性率 G' と力学的 $\tan\delta$ の温度特性を示す。各点の測

Fig. 9 Dynamic modulus and $\tan \delta$ vs. temperature curves for isotactic polypropylene fibers

Fig. 10 Dynamic modulus and $\tan \delta$ vs. temperature curves for oriented crystalline polyethylene terephthalate fibers

定時間は G' および $\tan \delta$ の測定を含めて数 10 秒であり, $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度の昇温速度において 2 時間で全測定を完了した. 低温部の分散は主分散であり, 140°C 付近の高温分散は結晶領域の融解に関する分散である.

(b) テトロン繊維

Fig. 11 Dynamic modulus and $\tan \delta$ vs. temperature curves for polyacrylonitrile fibers

熱処理したテトロン繊維を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で, G' および $\tan \delta$ を測定した結果を Fig. 10 に示す.

140°C 付近に主分散 (α 分散), -35°C 付近に副分散 (β 分散) が観測される. 使用した試料の熱処理条件は高温部と低温部の測定では異なる.

(c) ポリアクリルニトリル繊維

Fig. 11 に示すように, 主分散が 105°C 近傍に認められる. これらの曲線も (a), (b) の測定例と同様に 2 時間あまりで測定を完了したものである.

最後に, 本装置製作にあたり, 機械工作の面で御支援いただいた九州大学工学部生産機械教室の和栗明教授に感謝の意を表します.

参考文献

- 1) 高柳, 芳野, 佐伯, 材料試験投稿中「結晶性高分子における弾性率の温度分散曲線の解析」
- 2) たとえば, 河合, 高分子の物性 I, p. 73 参照 (高分子実験学講座第 3 巻, 共立出版, 1958)
- 3) H.A. Stuart 編, Die Physik der Hochpolymere, 4, Bd. S. 285 (Springer-Verlag, Berlin, 1956)