

無水酸硬化エポキシ樹脂の誘電性と動的粘弾性

Dielectric and Dynamic Mechanical Properties of Anhydride-Cured Epoxy Resins

紫 藤 延 彦*
Nobuhiko Shitô

笠 木 トシエ**
Toshie Kasagi

佐 藤 幹 夫**
Mikio Satô

内 容 梗 概

エポキシ系の絶縁材料のモレキュラーデザイン資料を得る目的で、分子構造的に特色のある8種の無水酸を用いて硬化したエポキシ樹脂の構造と諸性質との関係を調べた。

これよりガラス転移点、比容積、誘電吸収、動的ヤング率、ロックウェルかたさなどの諸性質に対する樹脂の分子構造の寄与を明らかにすることができた。

1. 緒 言

近年、電気機器の性能は、使用絶縁材料とくに高分子絶縁材料の進歩とともに飛躍的に向上したが、絶縁材料に対する性能上の要求は年とともにますます高度に、複雑に、また特殊的になってきている。今日の絶縁材料関係の研究者、および技術者の最も重要な任務は、高分子材料の分子構造と性質に関する正しい知識に基づいて、用途に応じて常に最適の材料を提供することで、これに対してモレキュラーデザイン、あるいはモレキュラーエンジニアリングという言葉が使われている。

固体高分子の分子構造と性質との関係については、従来不明確な点が多かったが、高分子関係の学問の進歩により、今日では定性的にはかなりはっきりわかってきている。

さきにわれわれは、こうした高分子の基本的な知識と詳細な実験結果に基づいて、誘電的性質の面からみた不飽和ポリエステル樹脂のモレキュラーデザインの法則を提案した⁽¹⁾。

本報では、同じくモレキュラーデザインの資料を得ることを目的として、現在絶縁材料として最も広く用いられている硬化エポキシ樹脂を対象にとりあげ、分子構造と電気的性質、機械的性質との関係を調べて、現在の高分子について得られている一般的な知識を手がかりに、できるだけ定量的な検討を行なった結果を報告する。

2. 硬化エポキシ樹脂試料

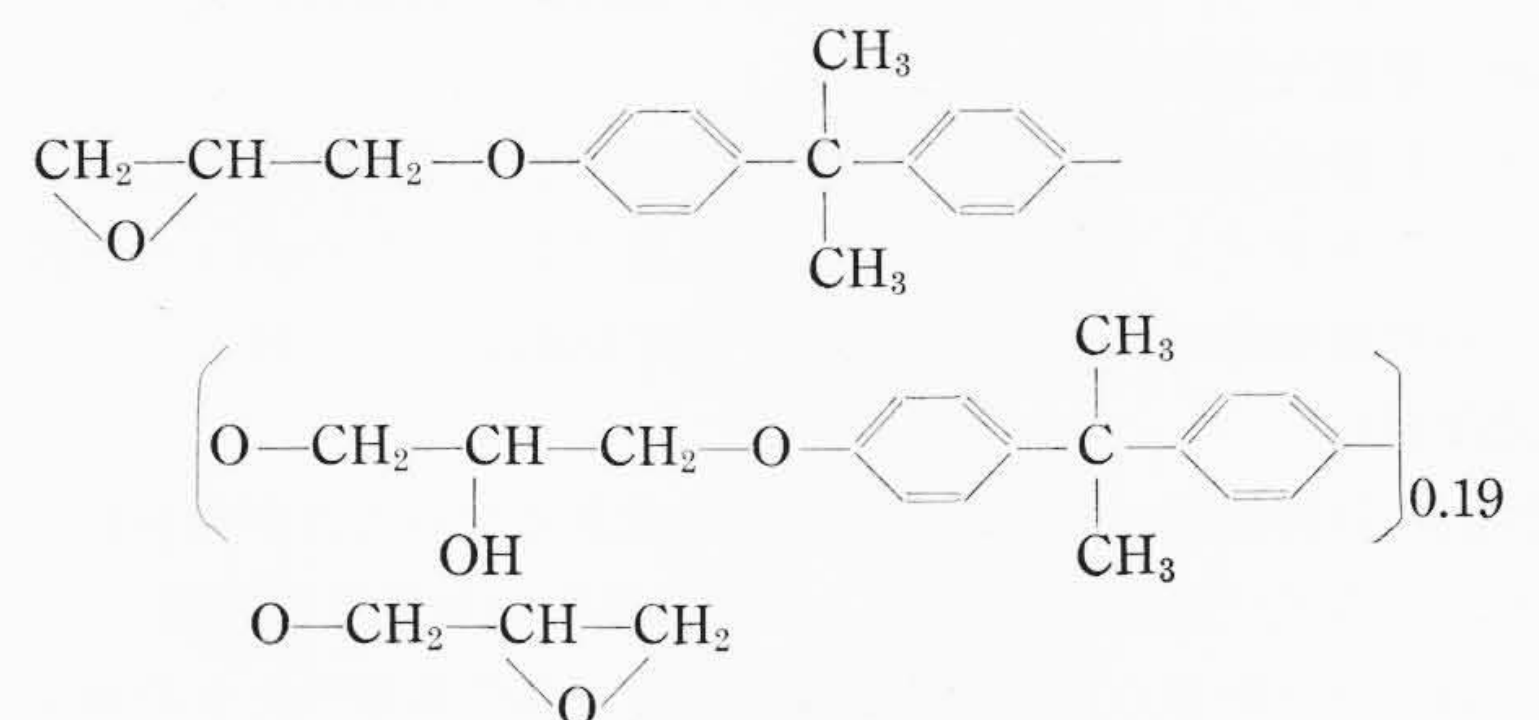
硬化エポキシ樹脂は、エポキシ基をもったいわゆるエポキシ樹脂を硬化剤で橋かけした三次元の網状構造の高分子である。現在市販されているエポキシ樹脂、硬化剤の種類はきわめて多く、これらの組み合わせにより種々の性質の硬化樹脂が得られる。

今回の実験ではエポキシ樹脂として Shell 社のビスフェノール A 形のエポキシ樹脂エポコート 828 を用いた。その平均構造を第1図に示す。硬化剤としては無水コハク酸 (SA)、無水メチルコハク酸 (MSA)、無水フェニルコハク酸 (PSA)、無水ドデセニルコハク酸 (DSA)、無水マレイン酸 (MA)、無水フタル酸 (PA)、無水ヘキサヒドロフタル酸 (HHPA)、無水メチルハイミック酸 (MHA)⁽²⁾ の計8種の無水酸を使用した。これらは第2図に示す分子構造のもので、こうした構造の差異が硬化後の樹脂の性質にどのように反映していくかを調べようとしたものである。

エポキシ樹脂と無水酸を、エポキシ基1個に対して無水酸1分子の割合になるように混合し、さらにエポキシ樹脂100部に対して1部の2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを硬化促進剤として加えたものを、80°C/5 h+120°C/2 h+150°C/24 h の条件で硬化して試料を作成した。

* 日立製作所日立研究所 理博

** 日立製作所日立研究所



第1図 エポキシ樹脂

名 称	略号	分 子 式	分子量	備 考
無水コハク酸	SA		100	合 成
無水メチルコハク酸	MSA		114	合 成
無水フェニルコハク酸	PSA		176	合 成
無水ドデセニルコハク酸	DSA		266	Allied Chem. 社製
無水マレイン酸	MA		98	一 級 試 薬
無水フタル酸	PA		148	一 級 試 薬
無水ヘキサヒドロフタル酸	HHPA		154	Allied Chem. 社製
無水メチルハイミック酸	MHA		178	日立化成社製商品名MHAC-P

第2図 8 種の無水酸硬化剤

3. 比容積および体膨張係数

膨張計を用いて測定した8種の樹脂のガラス転移点、ガラス転移点における比容積、体膨張係数を第1表に示す。

3.1 ガラス転移点

比容積の温度特性にあらわれる折れ曲り点がガラス転移点***で、ガラス転移点より高い温度では高分子鎖のセグメントはマイクロ・ブラウン運動を行なっているが、ガラス転移点以下ではセグメントの

*** 熱膨張は一種の体積緩和過程なので、ガラス転移点も昇温あるいは冷却の速度に依存するが、通常の測定では±10°C以下におさまることが知られている⁽³⁾。

第1表 各樹脂のガラス転移点, 比容積, 体膨張係数

無水酸 硬化剤	ガラス転移点 $t_g(^{\circ}\text{C})$	t_g における比容積 $v(\text{cc/g})$		体膨張係数 ($10^{-4}/^{\circ}\text{deg}$)		
		obs	cal	α_g^*	α_r^*	$\alpha_r - \alpha_g$
SA	82	0.806	0.822	2.2	5.3	3.1
MSA	80	0.822	0.836	2.0	6.1	4.1
PSA	88	0.825	0.819	2.2	6.4	4.2
DSA	63	0.923	0.933	2.8	6.2	3.4
MA	123	0.802	0.806	2.2	6.3	4.1
PA	124	0.803	0.792	2.0	7.2	5.2
HHPA	116	0.836	0.831	2.1	6.8	4.7
MHA	131	0.833	0.812	2.1	6.3	4.2

* α_g, α_r はそれぞれガラス状態, ゴム状態の体膨張係数をあらわす。

運動は凍結している。このためにガラス転移点を境に高分子の諸性質は著しく変わり、低温側ではガラス状、高温側ではゴム状になる。

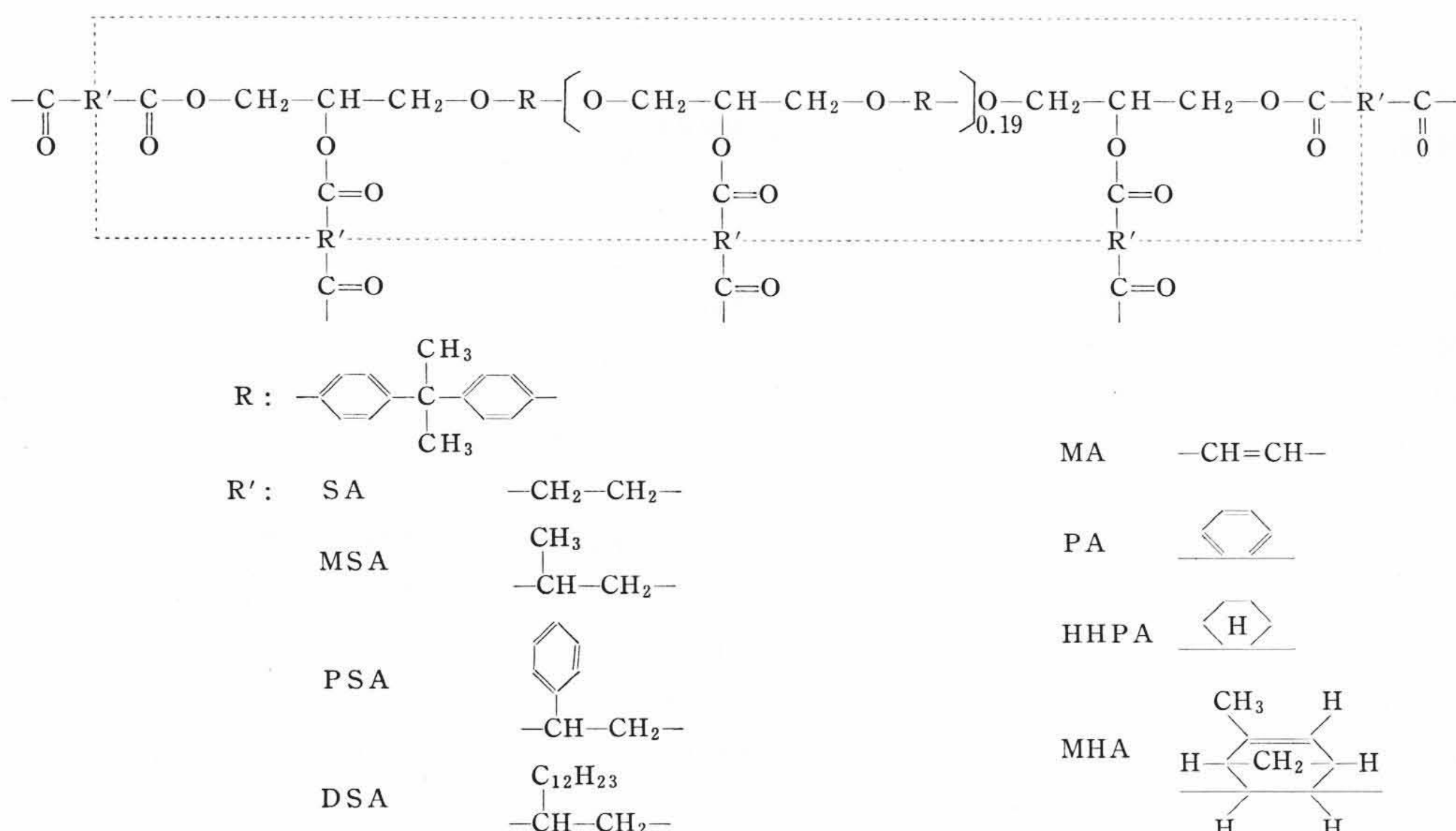
以上の理由から、高分子物質のガラス転移点の高低は、実用的にきわめて重要な意味をもっている。

ガラス転移点は熱による分子鎖の回転運動が分子間の凝集力にうち勝って、セグメント運動がはじまる温度である。したがって一般に分子間の凝集熱が大きく、また分子鎖が回転しにくいほどガラス転移点は高い。

定性的には極性基が増すほど凝集熱が大きくなることが知られていたが、河合氏⁽⁴⁾は、沸点における分子凝集熱の加算性を応用して、高分子のガラス転移点における凝集熱密度（単位体積当たりの凝集熱）を分子構造から求める方法を提案している。

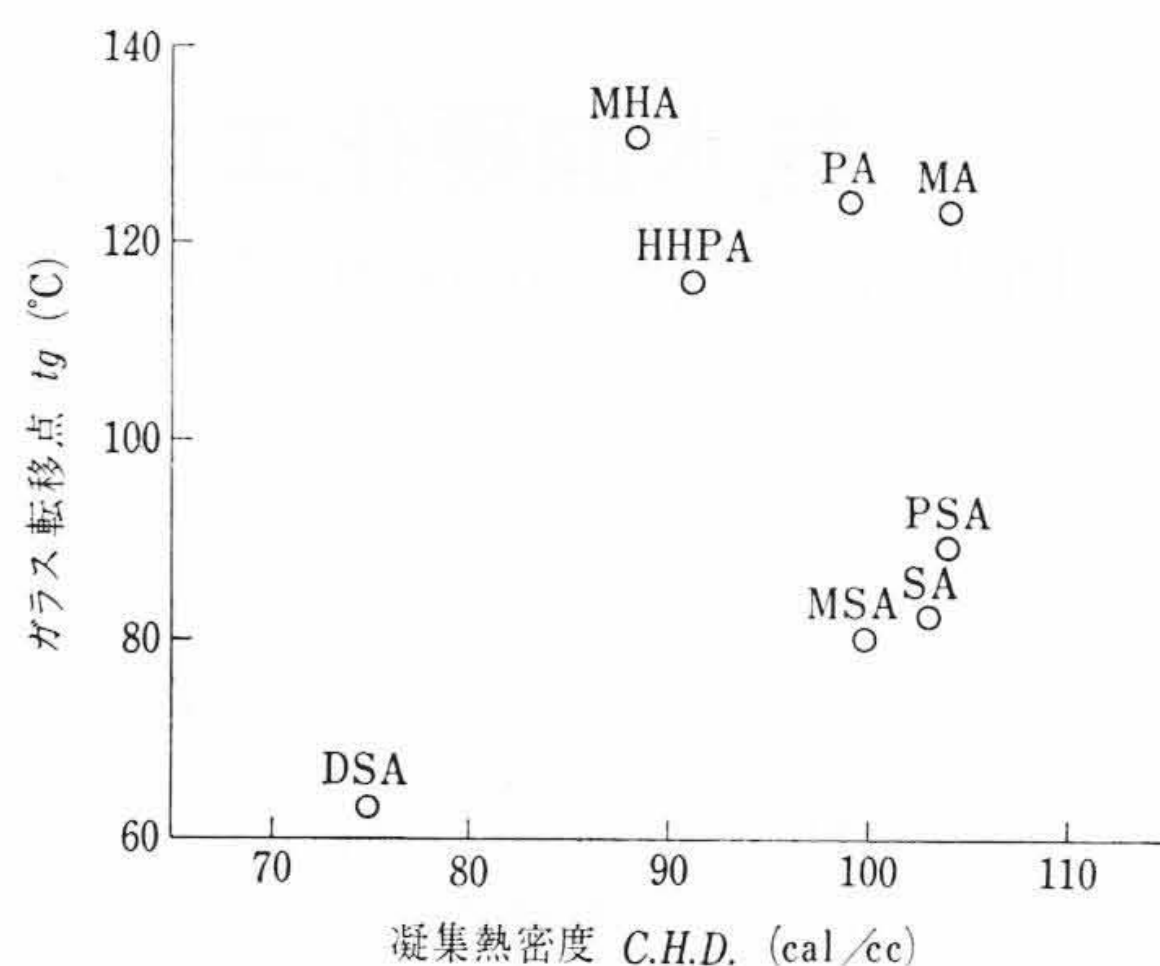
エポキシ基と無水酸が化学量論的に反応し、硬化後の樹脂が第3図に示す平均構造をとるものと仮定して、ガラス転移点における凝集熱密度を河合氏の方法により計算し、ガラス転移点との関係を求め第4図に示す。SAに側鎖のついたDSA, MSA, SA, PSA硬化樹脂の系列では、凝集熱密度の増加とともにガラス転移点が高くなっていくが、その効果は比較的小さい。またMHA, HHPA, PA, MA硬化樹脂はSA系列の樹脂と同様な凝集熱密度をもつにもかかわらず、ガラス転移点は後者に比べて約40℃ほど高い。

分子鎖の回転運動は分子間の橋かけによってもある程度妨害されると考えて、ガラス転移点におけるみかけの橋かけ密度（単位体積中の橋かけのモル数）とガラス転移点との関係をしらべた結果を第5図に示す。みかけの橋かけ密度はさきに第3図に示した平均構造* とガラス転移点における比容積の値から算出したものである。

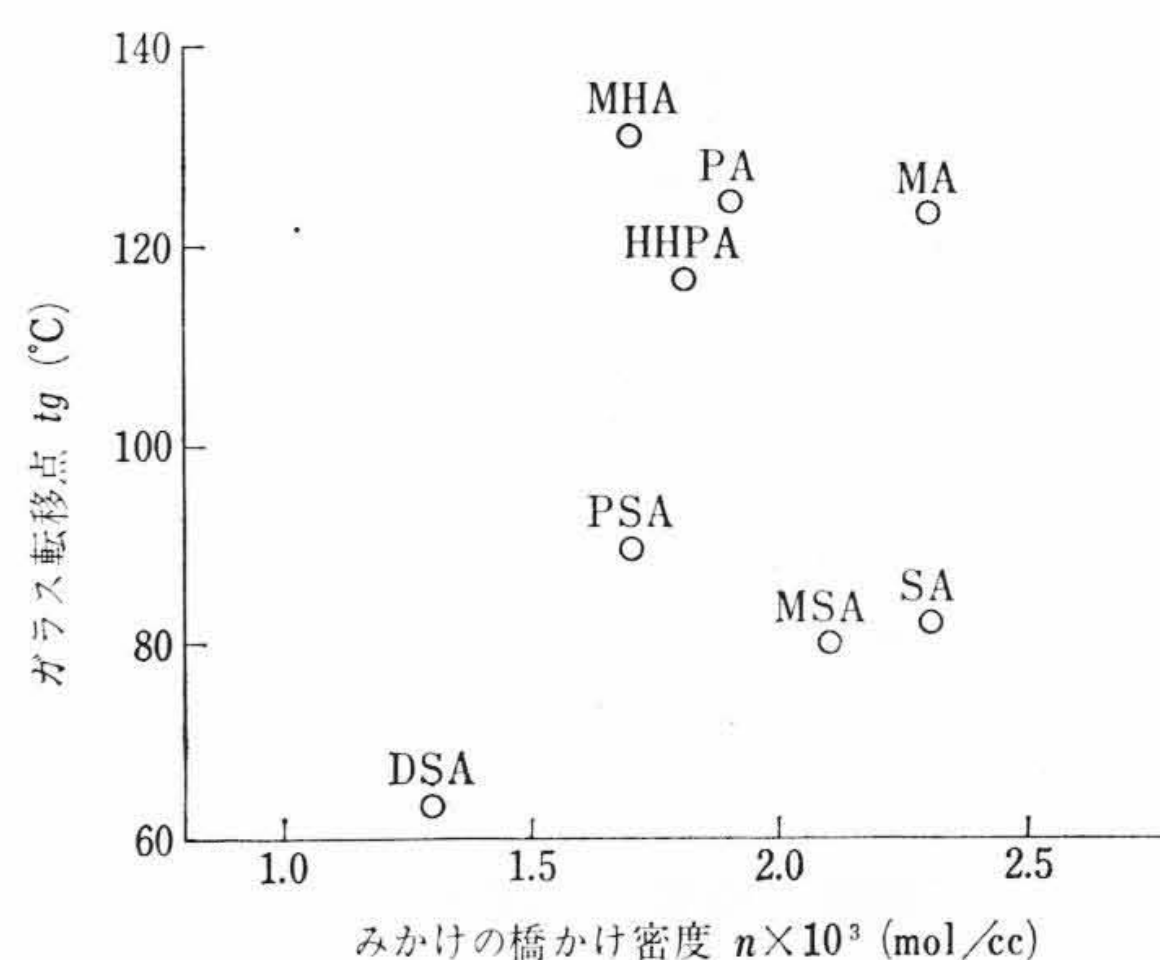


第3図 硬化エポキシ樹脂の平均構造 破線わく内が構造単位

* 第3図の平均構造で、端の4個の無水酸のうち2個、中央の0.19個の無水酸が橋かけ分子になり、結局橋かけの数は平均構造あたり $(1+0.19/2)$ 個となる。



第4図 凝集熱密度とガラス転移点



第5図 みかけの橋かけ密度とガラス転移点

みかけの橋かけ密度とガラス転移点との間には明らかな関係は認められない。

各樹脂のガラス転移点の高低をきめるのに最も大きな役割を果たしているのは、分子の構造に由来する分子鎖の回転束縛と考えられる。各樹脂の分子構造の差は橋かけの無水酸に由来するエステル結合間の部分だけであるが、この部分の分子鎖の回転が全く困難な無水酸、すなわち2重結合をもつMA、ベンゼン環をもつPA、シクロヘキサン環をもつHHPA、2重の環をもつMHAで硬化した樹

脂はいずれも高いガラス転移点を示し、この部分の分子鎖の回転が可能な無水酸、すなわち側鎖のついた SA 系列で硬化した樹脂はいずれも低いガラス転移点を示す。

なお、さきの側鎖のついた SA 系列で硬化した樹脂で、ガラス転移点に対する凝集熱密度の影響が比較的小さかった理由も、それぞれの側鎖による回転障害の大きさを考慮するとよく理解できよう。

3.2 比容積および体膨張係数

第1表からガラス転移点における比容積を比較すると DSA 硬化樹脂がとびぬけて大きく、他はだいたい似た値を示しているが、MA, PA, SA 硬化樹脂の比容積がやや小さい。

比容積についても、定性的には、環状構造や Cl, Br などがはいると比容積が小さくなることなどが知られているが、河合氏⁽⁵⁾は沸点における液体の分子容に加算性があるのと同様に、ガラス転移点

における無定形鎖状高分子にも分子容の加算性があることを見だしている。

河合氏の方法にしたがい、沸点の原子容の75%の値を用いて計算した各樹脂のガラス転移点における比容積の値を第1表にあわせて示した。各樹脂とも実測値に3%以内の偏差で一致している。

分子内に橋かけ構造があれば、その部分だけ分子間距離が減るので、橋かけのない場合に比べてガラス転移点における自由体積(分子間の空孔)がいくぶん減るはずであるが、線状高分子のガラス転移点における自由体積自体が全体積の約2.5%程度⁽⁶⁾⁽⁷⁾といわれているので、橋かけによる自由体積の減少効果を上記の分子容の加算の精度で検出することは不可能である。

第1表で、ガラス状態の体膨張係数 α_g として $2.0 \sim 2.8 \times 10^{-4}/\text{deg}$ 、ゴム状態の体膨張係数 α_r として $5.3 \sim 7.2 \times 10^{-4}/\text{deg}$ の値が得られているが、これらの値は一般の鎖状高分子について得られている値と同様である。 α_r と α_g との差は自由体積の膨張分をあらわすが、第1表の $(\alpha_r - \alpha_g)$ の値は $3.1 \sim 5.2 \times 10^{-4}/\text{deg}$ で後述のWLFの式⁽⁶⁾から導かれる自由体積の膨張分 $4.8 \times 10^{-4}/\text{deg}$ とほぼ一致している。

4. 誘電性

各樹脂について30 kc/sで測定した誘電率、損失率の温度特性を第6図に示す。どの樹脂についても -60°C から 200°C までの測定温度範囲内に2個の緩和過程が存在し、おのおの誘電率の急増(分散)および損失率の極大(吸収)が認められる。ガラス転移点より高温にあらわれる α 過程のみかけの活性化熱の実測値は $60 \sim 90 \text{ kcal}$ で主鎖セグメントのミクロブラウン運動に基づく緩和過程と考えられる。ガラス転移点より低温にあらわれる β 過程のみかけの活性化熱の実測値は $10 \sim 16 \text{ kcal}$ で主鎖のさらに局所的な回転運動に基づく緩和過程と考えられる。

4.1 α 吸収, β 吸収の極大値

一つの緩和過程における分散の大きさはこの過程の配向分極の大きさを表わし、吸収の大きさは双極子回転によるエネルギー吸収の大きさを表わすので、いずれも配向にあずかる極性基の濃度とともに増すはずである。

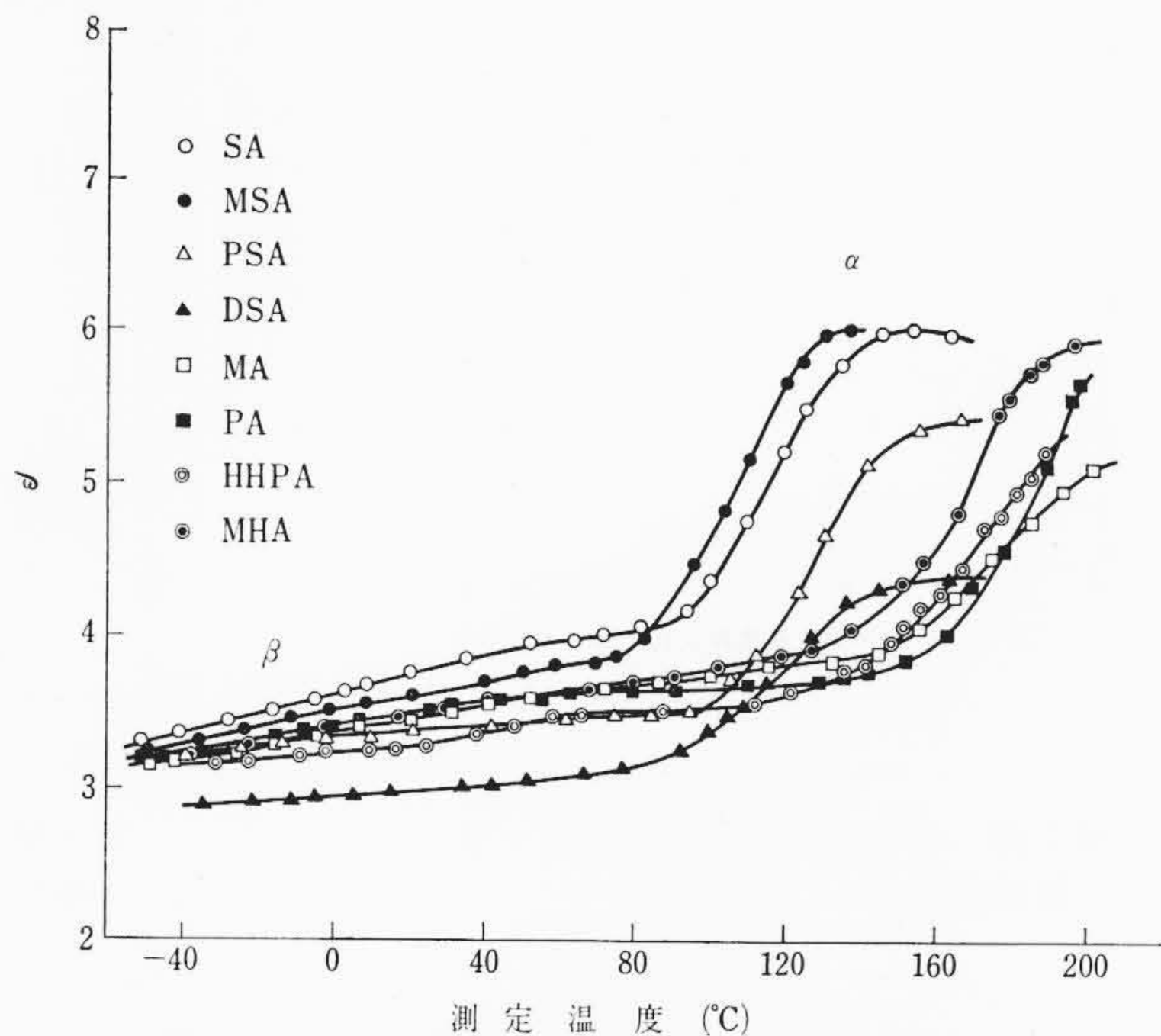
硬化エポキシ樹脂がさきに第3図に示した平均構造をとるものとすれば、樹脂中にふくまれる極性基はエステル基、エーテル基、フェニル基だけである。

第3図の平均構造から樹脂中のエステル基、エーテル基、フェニル基濃度を計算した結果を第2表に示す。エステル基、エーテル基は無水酸分子量の増加とともに減少するが、フェニル基はフェニル基を含む無水酸を用いた場合に著しく増加する。フェニル基の双極子能率 $0.4 \text{ D}^{(8)}$ はエステル基の $1.8 \text{ D}^{(8)}$ 、エーテル基の $1.2 \text{ D}^{(8)}$ に比べて小さいので、樹脂全体の極性をエステル基(エーテル基でも同様)濃度であらわしてもそれほど大きな誤りはない。

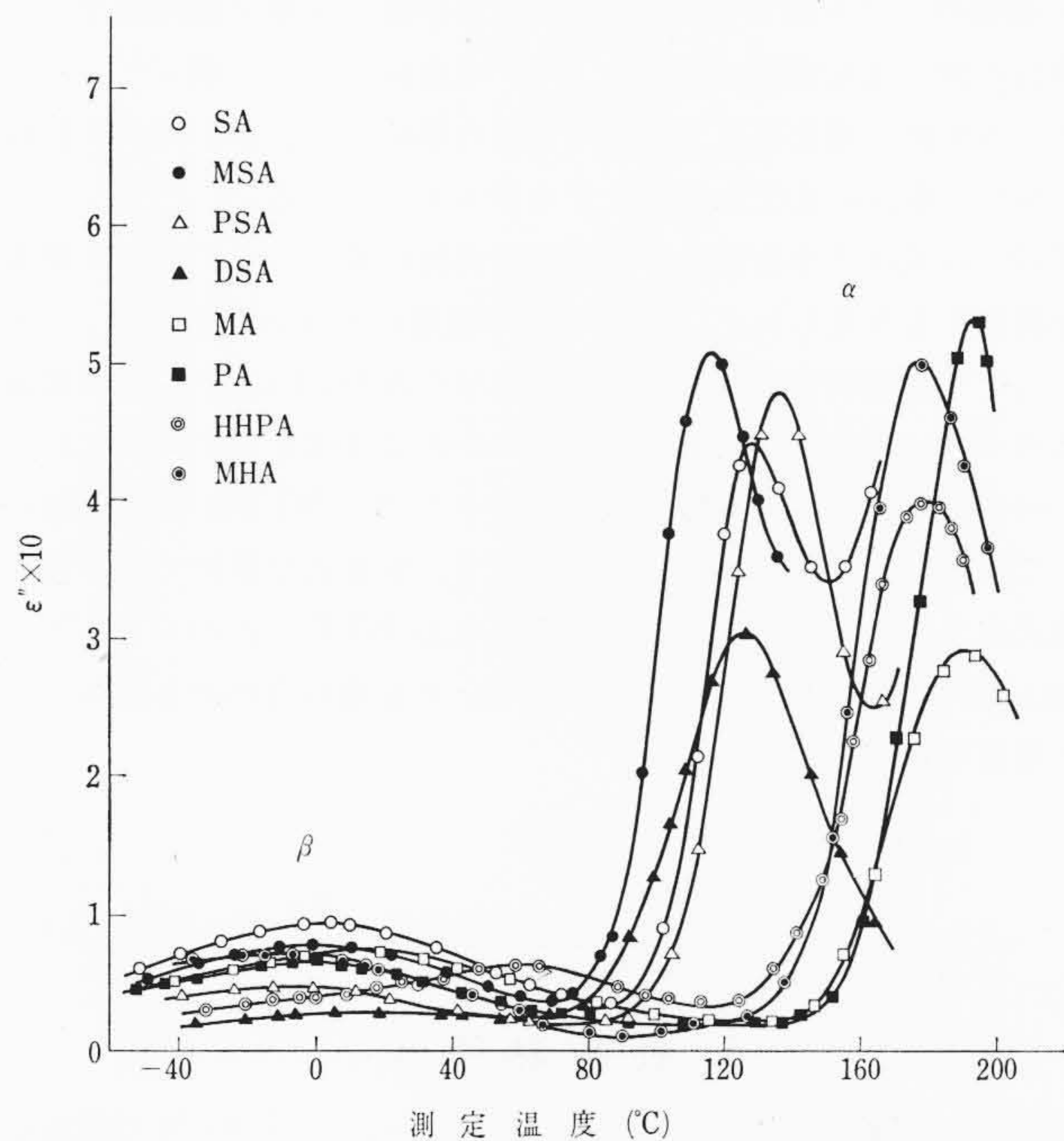
α 吸収, β 吸収の損失率の極大値とエステル基濃度との関係を第7, 8図に示す。 β 吸収では極性基濃度とともに損失率極大値が増加するが、 α 吸収では損失率極大値は極性基濃度と一見無関係に見える。 α 吸収の極大値が極性基濃度によらない理由としては、導電損失の影響、みかけの橋かけ密度(極性基濃度に比例して増す)の増加による配向の束縛、2重結合や環構造による分子内回転の禁止、分子鎖の幾何学的な配置による双極子能率相互の打ち消しなどが考えられるが、第7図の様子からはいずれとも決められない。

4.2 緩和時間の温度依存性

一般にガラス化する物質のガラス転移点以上で緩和現象を測定した場合に、緩和時間の温度依存性は次のWLFの式⁽⁶⁾にしたがうことがよく知られている。



第6図(1) 誘電率の温度特性 (30 kc/s)



第6図(2) 誘電損失率の温度特性 (30 kc/s)

第2表 各樹脂のガラス転移点における極性基濃度

無水酸硬化剤	エステル基濃度 (10^{-3} mol/cc)	エーテル基濃度 (10^{-3} mol/cc)	フェニル基濃度 (10^{-3} mol/cc)
SA	8.6	4.9	4.9
MSA	8.1	4.6	4.6
PSA	6.7	3.8	7.1
DSA	4.8	2.7	2.7
MA	8.8	5.0	5.0
PA	7.5	4.2	8.0
HHPA	7.0	4.0	4.0
MHA	6.6	3.7	3.7

$$\log_{10} a_T = \frac{-8.86 (T - T_s)}{101.6 + T - T_s} \quad (1)$$

$$\tau = a_T \tau_s \quad (2)$$

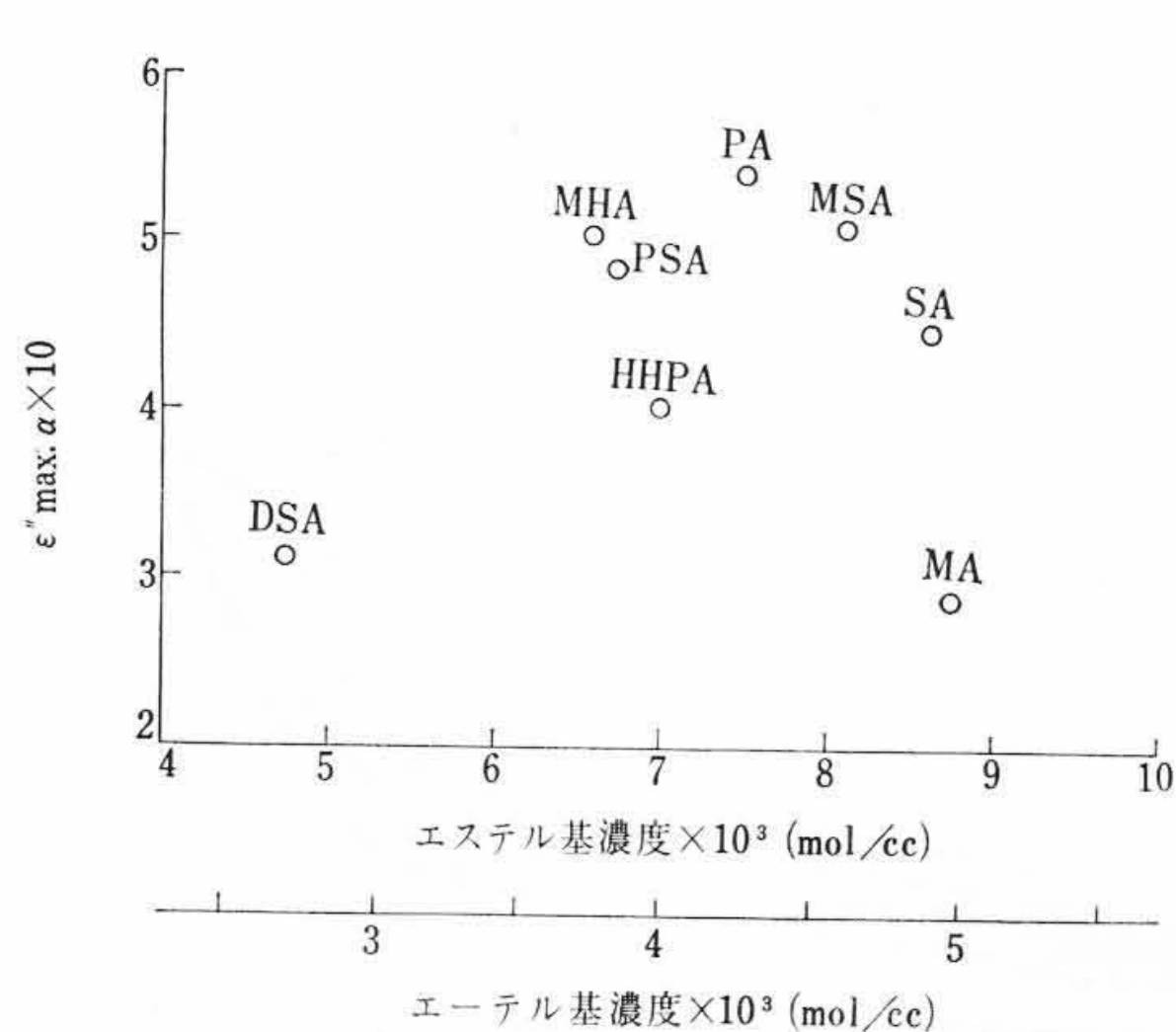
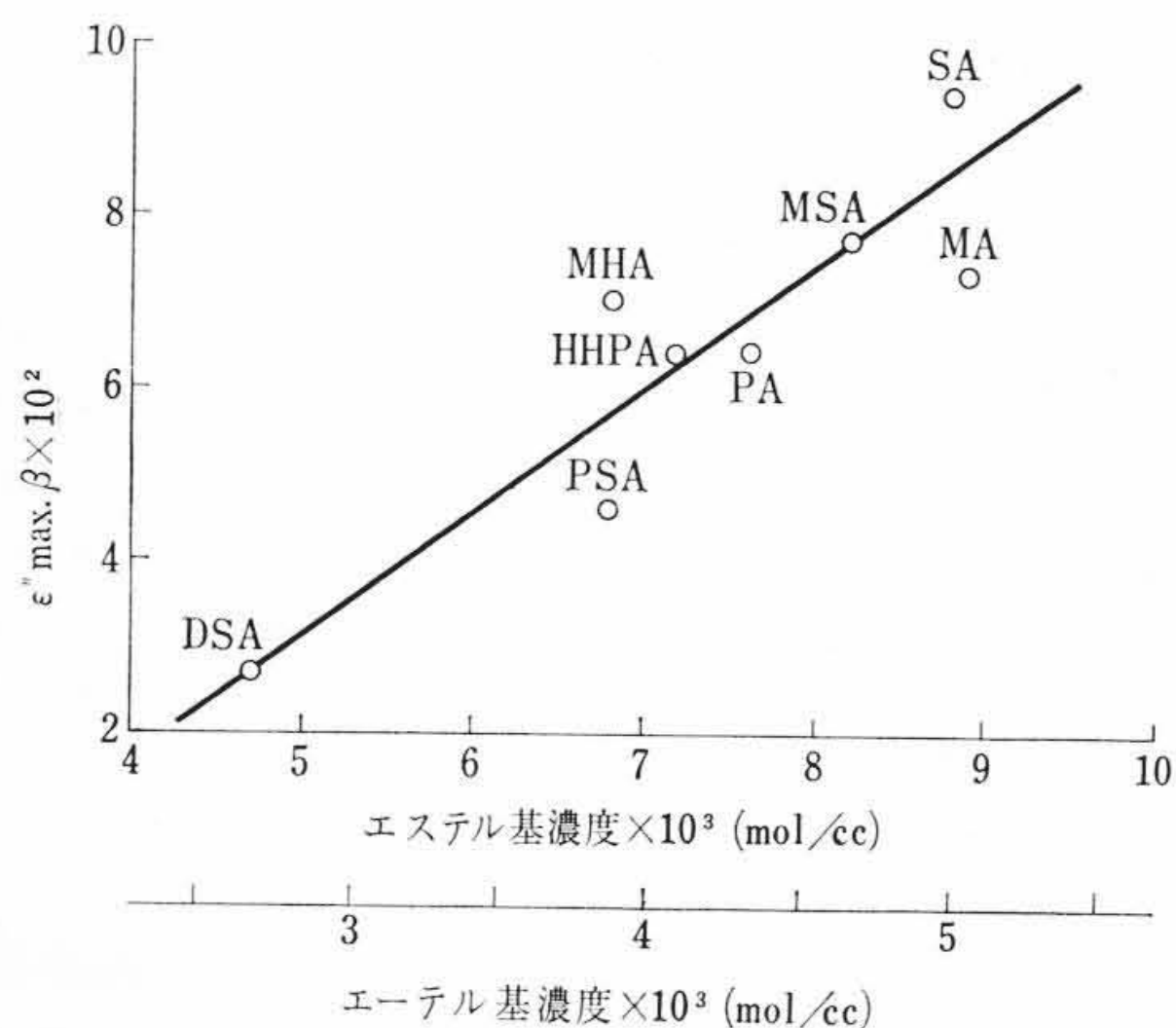
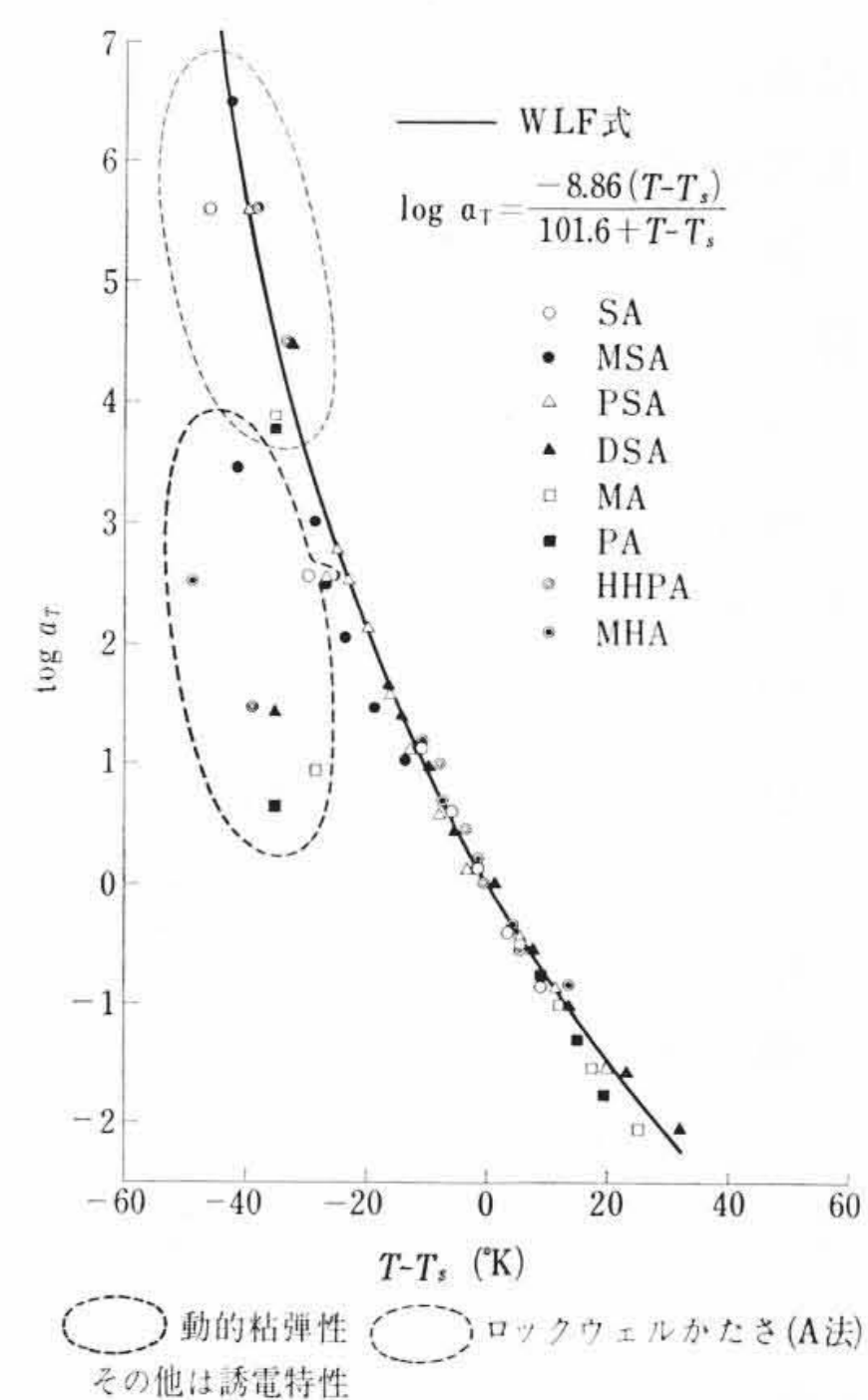
ここに, T : 温度

τ : 緩和時間

T_s : ガラス転移点より約 50°C 高い基準温度

τ_s : T_s における緩和時間

a_T : シフト因子

第7図 α 吸収の誘電損失率極大値と極性基濃度第8図 β 吸収の誘電損失率極大値と極性基濃度第9図 各実験より求めたシフト因子 a_T と温度との関係

実測したガラス転移点より 50°C 高い基準温度における各樹脂の誘電緩和時間 $\tau_{s\cdot\epsilon''}$ をもとに、 60 c/s より 300 kc/s の範囲で測定した α 過程のシフト因子 a_T と $(T-T_g)$ との関係を第9図に示す。どの樹脂の測定値も実線で示した WLF の曲線上によく乗っている。これは各樹脂の損失率極大温度の高低の順位が、さきのガラス転移点の高低の順位に支配されることを示すものである。

WLF の式は自由体積分率の温度依存性に基づくものとして理論的な根拠⁽⁶⁾も与えられているが、基準温度にガラス転移点 T_g をとりいっそう物理的な意味をはっきりさせた次の(3)式を用いた場合には各樹脂の測定値の(3)式からのかたよりはきわめて大きかった。同様な事実は従来も報告されており⁽⁶⁾⁽⁹⁾、WLF の式が理論式としては定性的な関係を示すにとどまり、定量的な意味では一種の実験式にすぎないことを示している。なお WLF の式のシフト因子 a_T は、別の温度で測定した誘電特性データを重ね合わせる際にきわめて重要な働きをする⁽¹⁰⁾。

$$\log_{10} a_T' = \frac{-17.44(T-T_g)}{51.6+T-T_g} \quad (3)$$

$$\tau = a_T' \tau_g \quad (4)$$

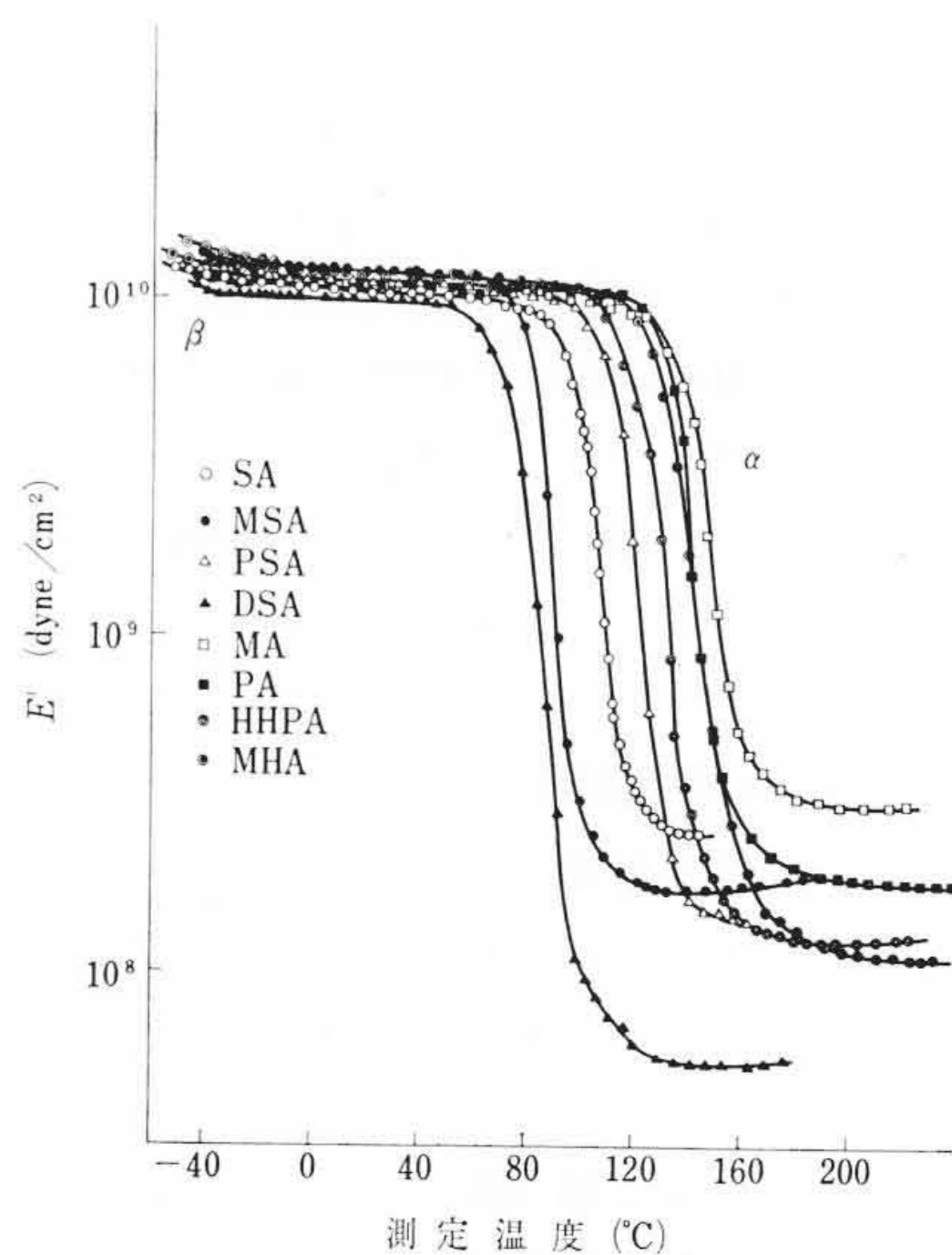
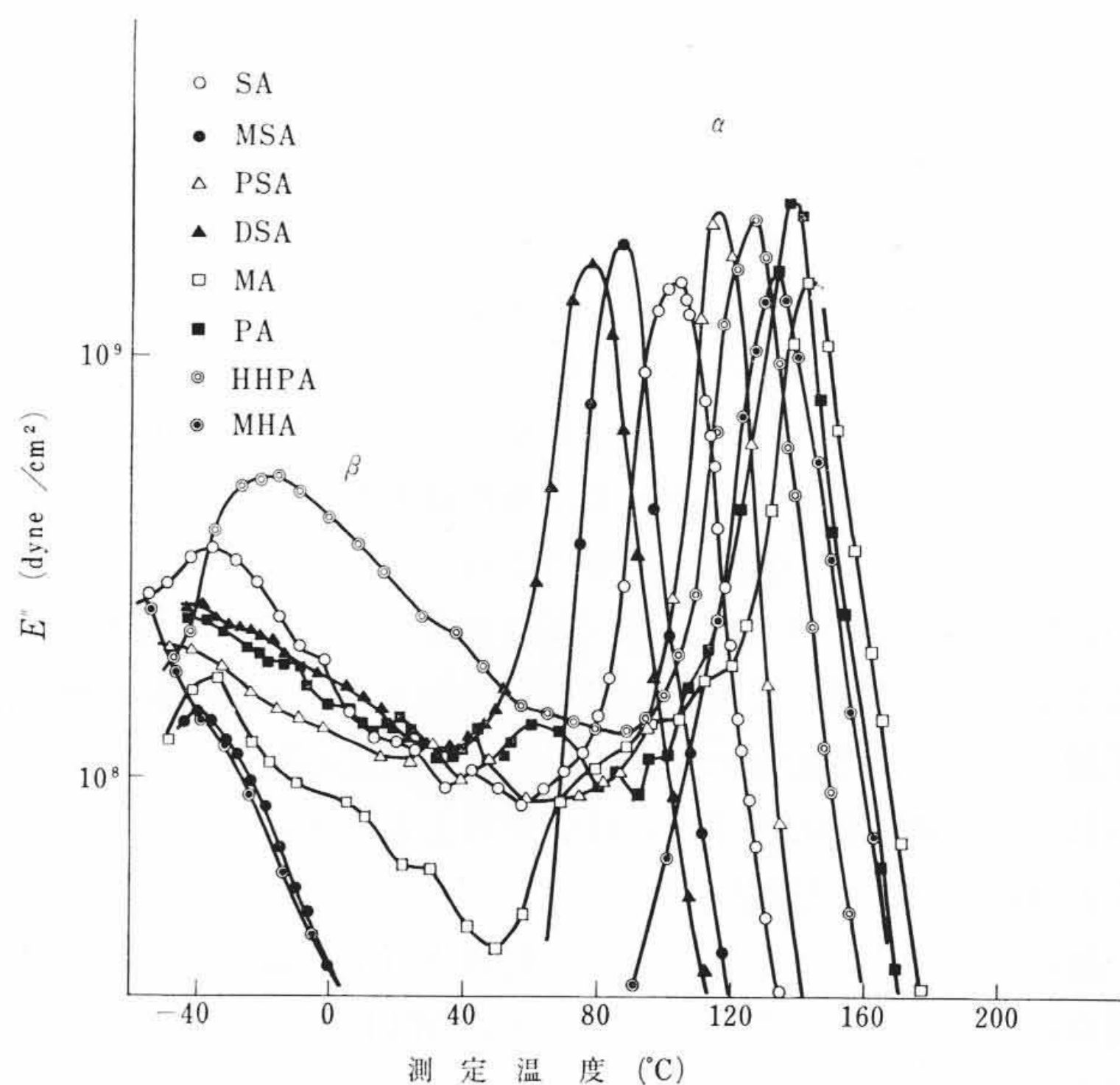
5. 動的粘弾性

高柳氏らの開発した強制振動非共振法⁽¹¹⁾により 110 c/s で測定した各樹脂の動的弾性率(動的ヤング率)および損失率の温度特性を第10図に示す。誘電性の場合の α, β 緩和過程に対応して、同様な α, β 緩和過程が存在し、ヤング率の減少および損失率の極大が認められる(一部の樹脂の β 過程は測定温度範囲外に存在するものと思われる)。

5.1 誘電性との対応

α 吸収の損失率極大温度の高低の順位は、誘電性の場合と同様にガラス転移温度の高低の順位とほぼ一致している。

基準温度 T_s における誘電緩和時間 $\tau_{s\cdot\epsilon''}$ を借用しそれに対する動的粘弾性のシフト因子を求め、 $(T-T_s)$ との関係を第9図にあわせて示した。図中破線でかこんだものが粘弾性の測定値で、WLF の曲線からかなりはずれている。これは、基準温度 T_s における動的粘弾性の緩和時間 $\tau_{s\cdot\epsilon''}$ が誘電性の緩和時間 $\tau_{s\cdot\epsilon''}$ より数けた小さいことを示すものである。誘電緩和時間は力学的遅延時間に対応するが、一般に力学的緩和時間よりも長く、力学的遅延時間よりは短いといわれている。なお前田氏ら⁽¹²⁾および Thurn 氏ら⁽¹³⁾は超音波縦波の吸収極大温度が誘電性の吸収極大温度より数度ないし数十度低いことを報じており、逆に Fitzgerald 氏ら⁽¹⁴⁾は動的ずれ応力の測定から吸収極大温度が誘電性の吸収極大温度より 10 度内外高いことを報じている。こうした差異が動的粘弾性の測定法の違いに基づ

第10図(1) 動的ヤング率の温度特性 (110 c/s)第10図(2) 損失率の温度特性 (110 c/s)

第3表 各樹脂のガラス状態、ゴム状態における動的ヤング率

無水酸 硬化剤	ガラス状態におけるヤング率[25°C] (10^{10} dyne/cm ²)		ゴム状態におけるヤング率[$t_g+100^\circ\text{C}$] (10^8 dyne/cm ²)	
	E'_g	$E_g \cdot \text{cal}$	E'_r	$E_r \cdot \text{cal}$
SA	1.05	3.7	2.6	2.5
MSA	1.21	3.4	1.9	2.2
PSA	1.11	3.5	1.4	1.9
DSA	1.00	2.5	0.53	1.2
MA	1.11	3.5	3.1	2.7
PA	1.08	3.3	1.9	2.2
HHPA	1.16	3.1	1.25	2.1
MHA	1.22	3.0	1.10	2.0

くものか否かは明確でない。なお Williams 氏ら⁽¹⁵⁾ は基準温度 T_s における動的粘弾性の緩和時間 $\tau_{S \cdot E''}$ を基準にして動的粘弾性のシフト因子 a_T を求め、基準温度 T_s における誘電性の緩和時間 $\tau_{S \cdot \epsilon''}$ を基準にして誘電性のシフト因子 b_T を求めれば、両者が全く一致することを確認している。

5.2 ガラス状態の動的ヤング率

各樹脂の 25°C における動的ヤング率を第3表に示す。いずれも $1.0 \sim 1.3 \times 10^{10}$ dyne/cm² の間の値を示し、試料による差は少ない。

Tobolsky 氏⁽¹⁶⁾ は分子間のポテンシャルエネルギーが Leonard-Jones 氏の式⁽¹⁷⁾ によるとして、0°K における分子結晶の体積弾性率 $B_{c,0}$ が 0°K の凝集熱密度 ($C. H. D.$)₀ に比例する (5) 式の関係を導入した。

$$B_{c,0} = 8.04 (C. H. D.)_0 \dots\dots\dots (5)$$

高温の体積弾性率も近似的にその温度の凝集熱密度 ($C. H. D.$) を用いた同じ形の (6) 式で表わされ、結晶状、ガラス状の高分子に適用されるという。

$$B_{c,g} = 8.04 (C. H. D.) \dots\dots\dots (6)$$

一般の結晶状、ガラス状の高分子ではポアソン比は 0.25~0.33 なのでヤング率 $E_{c,g}$ は体積弾性率 $B_{c,g}$ にほぼ等しい。

$$E_{c,g} \approx 8.04 (C. H. D.) \dots\dots\dots (7)$$

既述の加算法則⁽⁴⁾ から求めたガラス転移点における凝集熱密度を (7) 式に代入して得たヤング率 $E_{g,cal}$ は、第3表に示すように 25°C における動的ヤング率の実測値 E'_g の約 3 倍の値になる。この差は加算法則の精度および動的ヤング率の測定精度から考えられる誤差よりも大きい。無定形高分子ではガラス転移点以下でも局所的な分子鎖の回転が行なわれている⁽¹⁸⁾ ので、ヤング率 E_g はこうした分子鎖の回転による分子配置の変化のない結晶のヤング率 E_c より小さくなるはずで、実測した第10図からも局所的な分子鎖の回転運動の凍結する β 分散より低温では動的ヤング率 E' が 25°C の値よりかなり大きくなることが予想される。

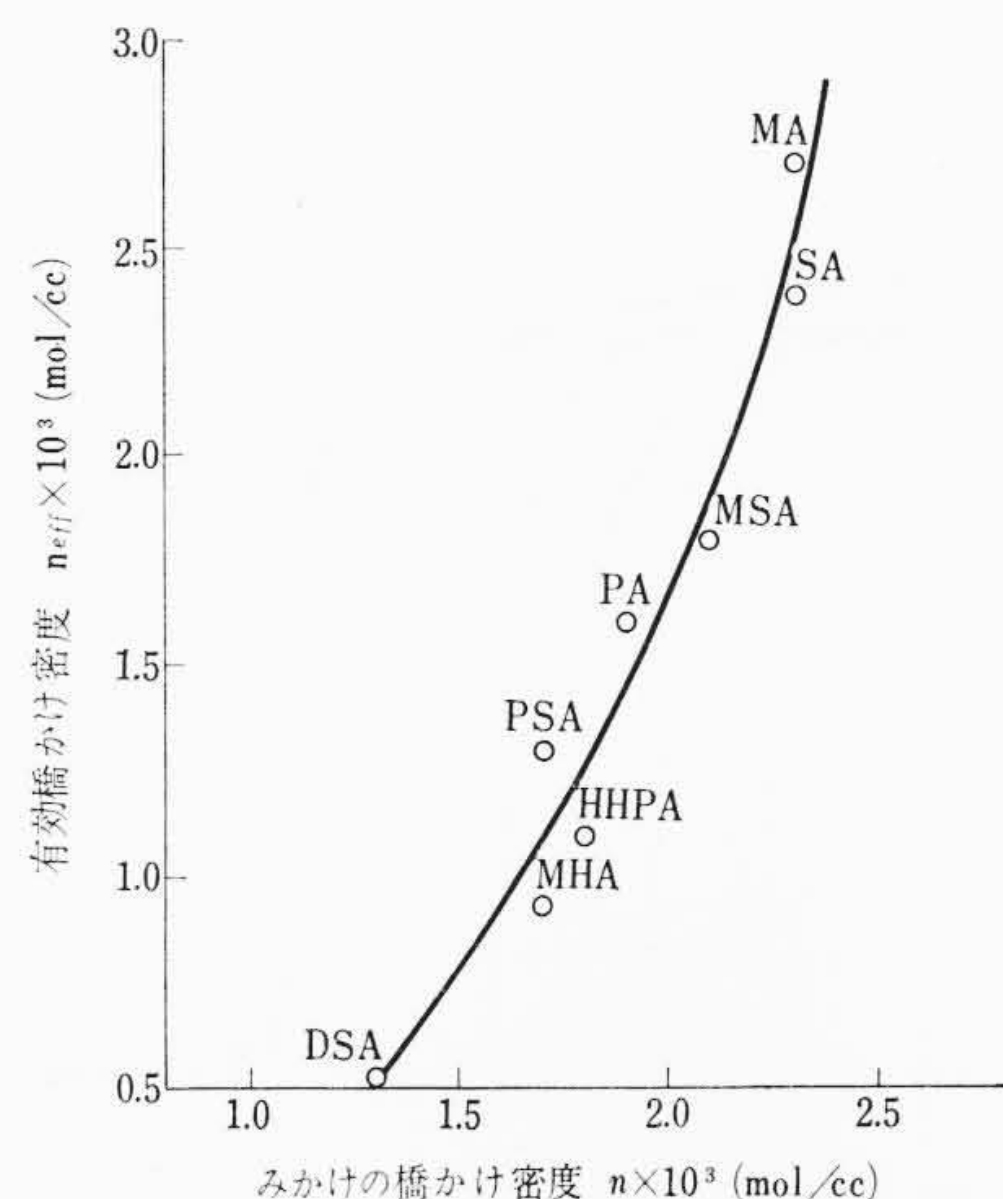
5.3 ゴム状態の動的ヤング率

ゴム状態の高分子をひきのばした場合に伸長度が 300% 程度までは、エネルギー変化がほとんどなく、エントロピーの減少だけがみられることはよく知られている⁽¹⁹⁾。伸長率が小さい場合の理想ゴムのヤング率 E_r は (8) 式であたえられ、橋かけ密度 n と絶対温度 T に比例する。

$$E_r = 3 n R T \dots\dots\dots (8)$$

各樹脂のガラス転移点より 100°C 高い温度における動的ヤング率の実測値 E'_r は第3表に示したように $0.5 \sim 3.1 \times 10^8$ dyne/cm² の広い範囲の値をとる。第3図の平均構造より同じ温度におけるみかけの橋かけ密度 n をもとめ、これを (8) 式に代入して得たヤング率 $E_{r,cal}$ の値を同じく第3表に示す。 $E_{r,cal}$ の大小の順位は実測値 E'_r の大小の順位とよく一致するが、無水酸の分子量が増しみかけの橋かけ密度 n が小さくなるほど実測値との差が大きくなっている。

逆に動的ヤング率の実測値 E'_r から (8) 式を用いて理想ゴムに換



第11図 みかけの橋かけ密度と有効橋かけ密度 (ガラス転移点における値)

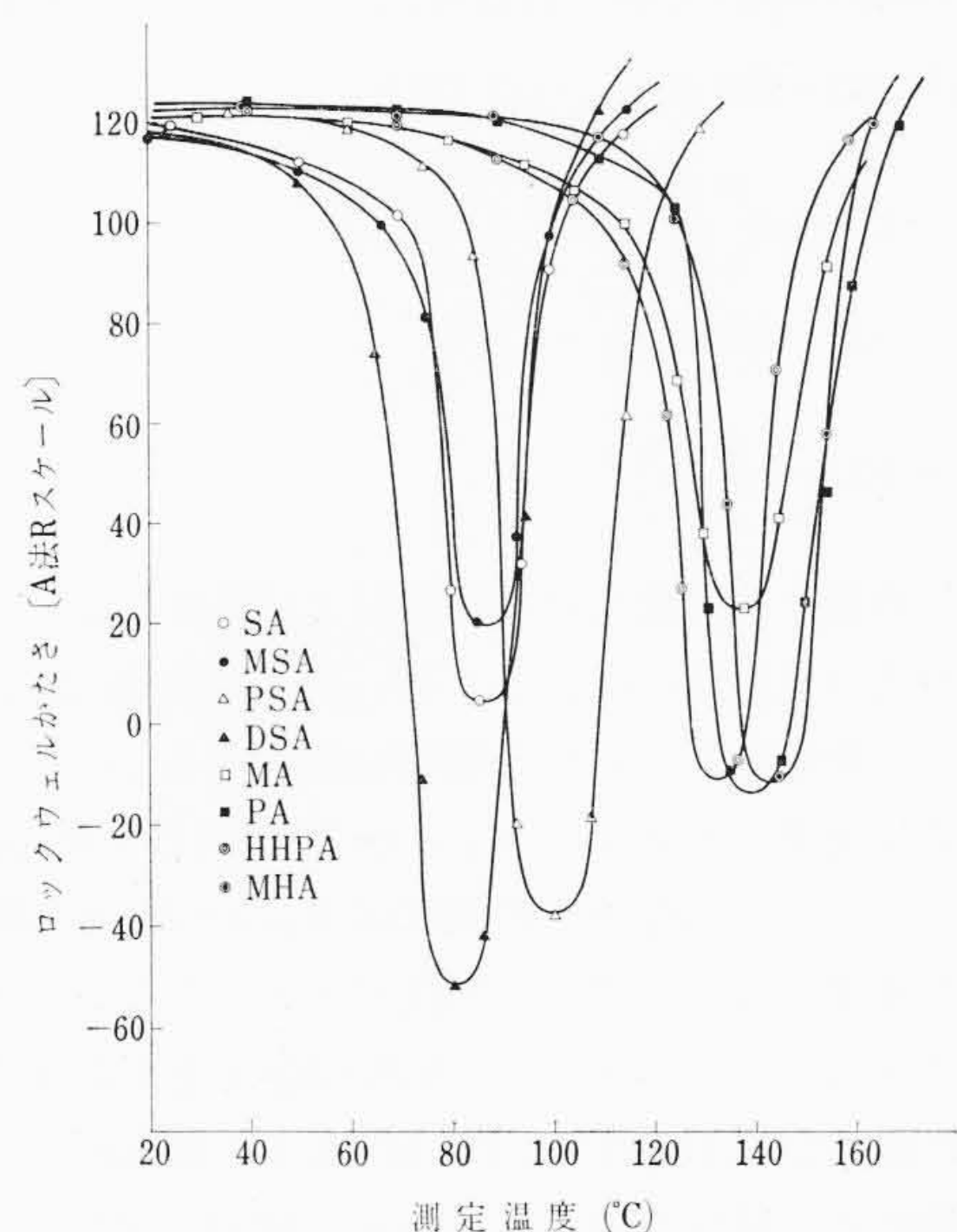
算した場合の有効橋かけ密度 n_{eff} を求め、これとみかけの橋かけ密度 n との関係を示した。なお比較はガラス転移点の値で行なった。側鎖のない MA 硬化樹脂、SA 硬化樹脂では両者はほぼ一致しているが、無水酸の分子量が増し n がへるにしたがって n_{eff} が n よりも急激にへることが注目される。この機構は明確でないが、大きな側鎖の存在による立体障害のために、硬化時に分子内橋かけの機会が多く、結局弾性にあずかる有効橋かけ数が減ったと解釈することもできる。

6. ロックウェルかたさ

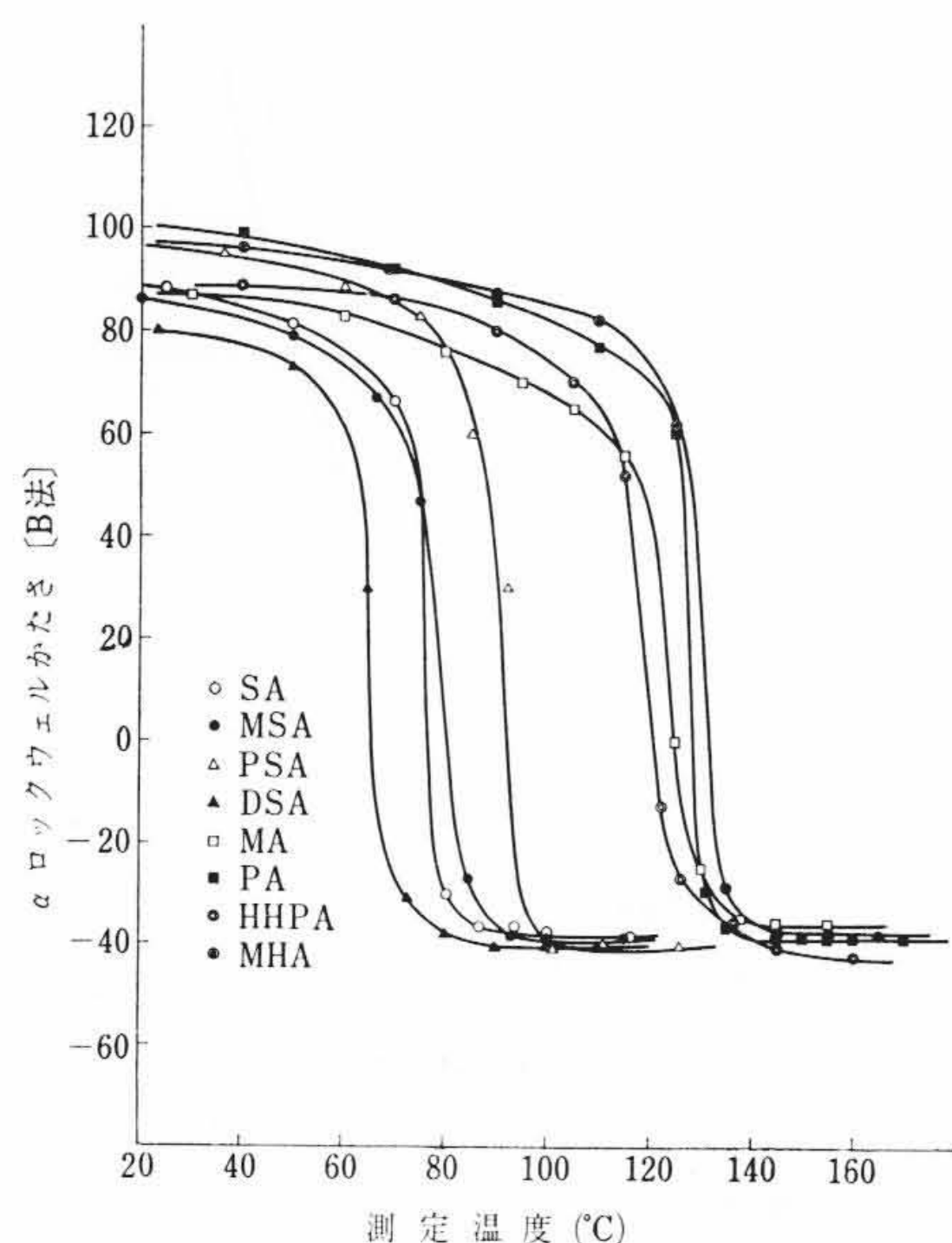
ASTM 法⁽²⁰⁾ によりロックウェルかたさ (A 法 R スケール) および α ロックウェルかたさ (B 法) の温度特性を測定した結果を第12図に示す。ロックウェルかたさ (A 法) の極小になる温度の順位、 α ロックウェルかたさ (B 法) が急激に低下する温度の順位は、さきに第1表に示したガラス転移点の高低の順位とよく一致する。

6.1 ロックウェルかたさとヤング率

秋田氏⁽²¹⁾ は粘弾性の Voigt 模型をロックウェルかたさのひずみの解析に応用し、ロックウェルかたさ (A 法) のひずみ γ_A および α ロックウェルかたさ (B 法) のひずみ γ_B をあらわす次の (9), (10) 式を導いた。



第12図(1) ロックウェルかたさ [A 法 R スケール] の温度特性


第12図(2) α ロックウェルかたさ [B法] の温度特性

$$\gamma_A = \left(\frac{A}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + 6e^{-\frac{2t}{\tau}} - 6e^{-\frac{4t}{\tau}} - e^{-\frac{2(2t+t_0)}{\tau}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$\gamma_B = \left(\frac{A}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \left[7 - 6e^{-\frac{2t}{\tau}} - e^{-\frac{2(t+t_0)}{\tau}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

ここに、 E : ヤング率

τ : 遅延時間

A : 荷重と鋼球の径によってきまる定数

t_0 : 小荷重を加えた後にゼロ点をあわせるまでの時間

t : 大荷重負荷時間および大荷重を除いて後に測定するまでの時間

また $t=0$ すなわちゼロ点を調整したときのひずみ γ_0 は次の(11)式で与えられる。

$$\gamma_0 = \left(\frac{A}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - e^{-\frac{2t_0}{\tau}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

ひずみが γ の場合に半径 R の鋼球のおしこまれる深さ h は γR で与えられるので、ロックウェルかたさ (A法) R_A および α ロックウェルかたさ (B法) R_B はそれぞれ(12), (13)式の形であらわされる。

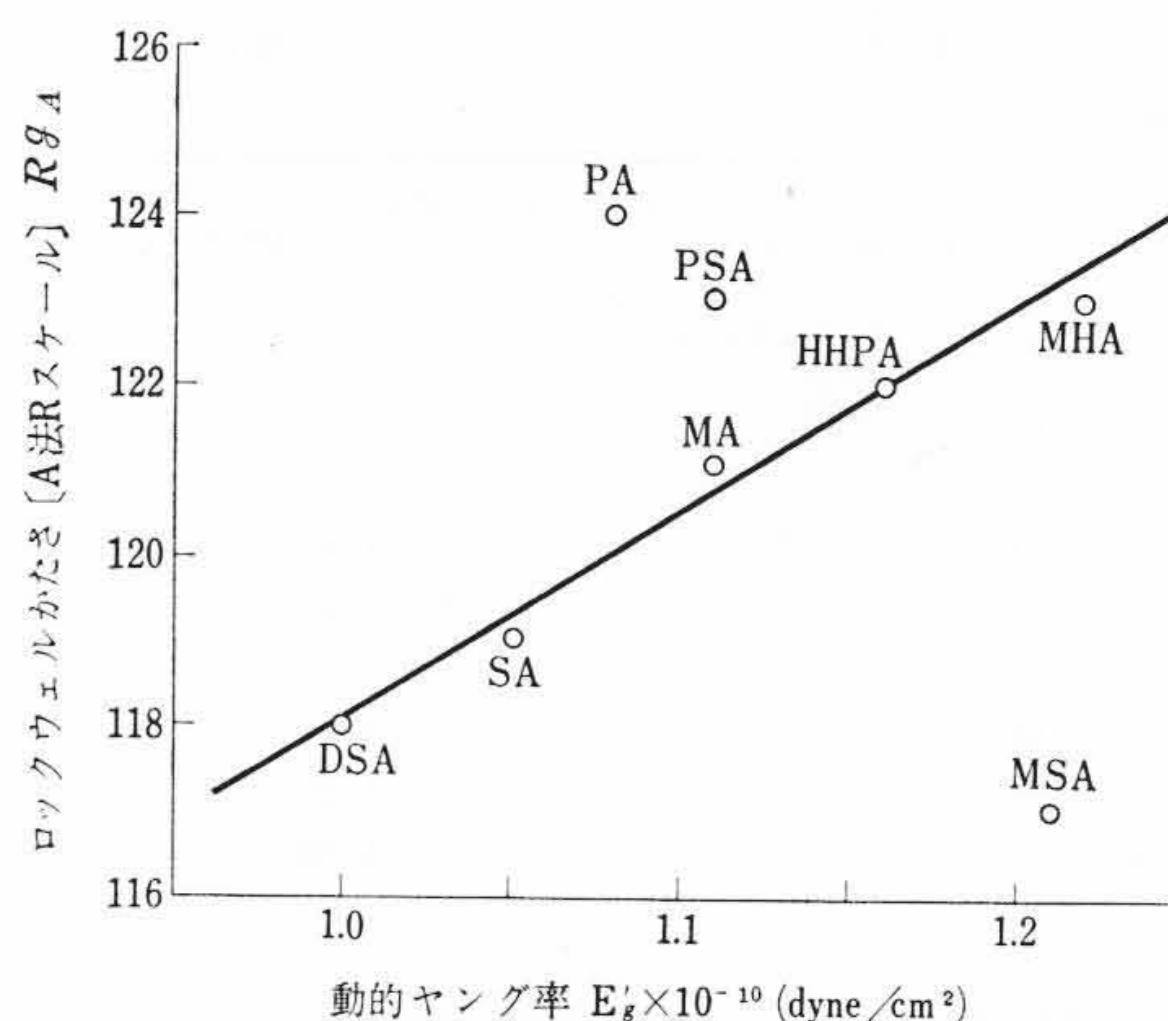
$$\begin{aligned} R_A &= 130 - 500 R(\gamma_A - \gamma_0) \\ &= 130 - a \left(\frac{1}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_B &= 100 - 500 R(\gamma_B - \gamma_0) \\ &= 100 - b \left(\frac{1}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13) \end{aligned}$$

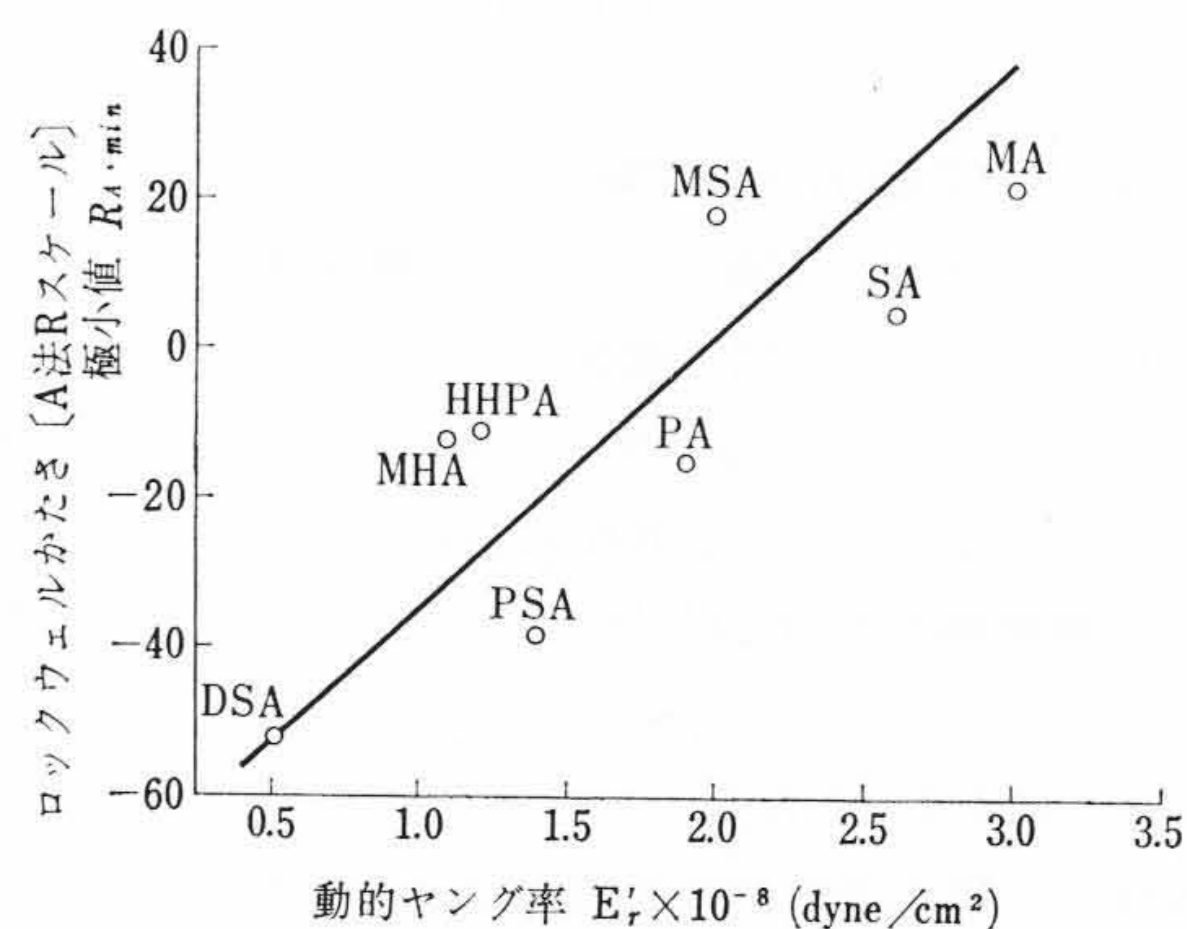
a, b は遅延時間 τ の関数なので物質および温度によって変わる。

(12), (13)式は定量的には正しくないが、定性的にはよくロックウェルかたさの測定にあらわれる現象を説明するという。

ガラス状態で実測したロックウェルかたさ (A法) $R_{g \cdot A}$ と α ロックウェルかたさ (B法) $R_{g \cdot B}$ との間には $R_{g \cdot A} \doteq R_{g \cdot B} + 30$ の関係が成立し、大荷重除去後のひずみの回復がほとんどないことを示している。25°C のロックウェルかたさ (A法) $R_{g \cdot A}$ と同温度の動的ヤング率 E'_g との関係を第13図に示す。MSA, PA 硬化樹脂をのぞいてだいたい直線に近い関係が得られている。MSA, PA のはずれているのは遅延時間 τ の差に基づく本質的なものではなく測定誤差によるものと思われる。



第13図 25°Cにおける動的ヤング率とロックウェルかたさ [A法Rスケール]



第14図 ゴム状態のヤング率とロックウェルかたさ [A法Rスケール] 極小値

ガラス転移点以上でロックウェルかたさ (A法) が極小になる温度は各樹脂の遅延時間 τ がいずれも等しくなる一種の対応状態と考えられるので、この温度では(12)式の a が各樹脂とも同じ値になり、ロックウェルかたさ (A法) の極小値 $R_{A \cdot \min}$ の値はその温度における各樹脂のヤング率 E_r によってのみきまられるはずである。第14図に示すように各樹脂の $R_{A \cdot \min}$ とゴム状態における動的ヤング率 E'_r との間にはだいたい対応が認められる。

6.2 他の緩和現象との対比

秋田氏⁽²¹⁾は(12)式からロックウェルかたさ (A法) の極小のあらわれる温度で遅延時間 τ が t の約2倍になることを導いたが、ここでは一応 $t=15$ 秒を遅延時間とみなして、基準温度 T_s における誘電緩和時間 $\tau_{s \cdot e''}$ をもとにシフト因子 a_T をもとめ、 $(T-T_s)$ との関係をしらべた。さきの第9図で点線でかこんだ測定点がそれで、誘電緩和時間から求めた WLF の曲線上によく乗っている。動的粘弾性の場合と異なり遅延時間であることに、上記の一致の原因があるのかもしれない。

7. 結 言

8種の無水酸を用いて硬化したエポキシ樹脂の諸性質を測定し、分子構造の影響をしらべた結果、モレキュラーデザインの資料として次の諸点が明らかになった。

- (1) ガラス転移点の高低を支配する因子としては凝集熱密度と分子鎖の回転束縛とがあるが、分子鎖の回転が禁止される二重結合、環構造の導入がガラス転移点を高くするのに最も有効である。
- (2) ガラス転移点の比容積は分子容の加算則により3%以内の偏差で予測できる。

- (3) β 域の誘電吸収極大は極性基濃度とともに増すが、 α 域の誘電吸収極大の大きさは必ずしも極性基濃度によらない。
- (4) 誘電緩和時間のシフト因子は WLF の式にしたがう。
- (5) 強制伸縮振動を与えて測定した動的粘弾性の緩和時間は誘電性の緩和時間より短い。
- (6) ガラス状態の動的ヤング率は樹脂の種類によらず $1.0 \sim 1.3 \times 10^{10}$ dyne/cm² の値を示し、凝集熱密度から計算した値の約 1/3 である。
- (7) ゴム状態の動的ヤング率は $0.5 \sim 3.0 \times 10^8$ dyne/cm² の値を示し、側鎖のない無水酸を用いた場合はみかけの橋かけ密度から計算した値とほぼ一致するが、側鎖が大きくなるにしたがい計算値より小さくなっていく。
- (8) ガラス状態のロックウェルかたさ(A法)および α ロックウェルかたさ(B法)は動的ヤング率の増加とともに増す。
- (9) ロックウェルかたさ(A法)の極小値はゴム状態の動的ヤング率の増加とともに増す。

本研究に対しご指導をいただいた日立製作所日立研究所中牟田昌治博士、坂下潔博士、河合麟次郎博士、実験に協力された田村竹男、本道健一、箕輪秋雄の諸氏に深く感謝する。

参 考 文 献

- (1) 紫藤：日立評論 44, 1761 (1962)
- (2) 堀辺，小川：日立評論 44, 1768 (1962)

- (3) 日本物理学会編：高分子の物理 148, 154 (1963, 朝倉書店)
- (4) 河合：高分子 6, 348 (1957)
- (5) 河合：高分子化学 13, 139 (1956)
- (6) M. Williams, R. Landel, J. Ferry: J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955)
- (7) 平井：高分子 5, 194 (1956)
- (8) C. P. Smyth: Dielectric Behavior and Structure, 252 (1955, McGraw-Hill, New York)
- (9) J. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, 217, 231 (1961, John Wiley & Son, New York)
- (10) J. Ferry, M. Williams, E. Fitzgerald: J. Phys. Chem., 59, 403 (1955)
- (11) 芳野，高柳：材料試験 8, 330 (1959)
- (12) Y. Maeda: J. Polymer Sci., 18, 87 (1955)
- (13) H. Thurn, K. Wolf: Kolloid-Z., 148, 16 (1956)
- (14) E. Fitzgerald, J. Ferry: J. Colloid Sci., 8, 1 (1953)
- (15) M. Williams, J. Ferry: J. Colloid Sci., 10, 474 (1955)
- (16) A. Tobolsky: Properties and Structure of Polymers, 5 (1960, John Wiley & Son, New York)
- (17) J. Lennard-Jones: Proc. Roy. Soc. London, A 106, 463 (1924)
- (18) B. Wunderlich: J. Polymer Sci. Part C, No. 1, 41 (1963)
- (19) 齊藤：高分子物理学 48 (1960, 裳華房)
- (20) ASTM D 785-60 T: Tentative Method of Test for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials (1961)
- (21) 秋田：高分子化学 17, 733 (1960)



特許 第300954号

特 許 の 紹 介



渡 辺 潔・朝 倉 重 次

薄 板 溶 接 法

本発明はたとえばインコネルのような高合金材料の極薄板の突合せ溶接方法に関するものである。0.2 mm の極薄板の突合せ溶接は従来きわめて困難でありその改良手段として本発明者等によって先に表当板溶接方法とも称すべき、突合せ溶接部のビードを当てるべき表面に同材質の薄板を載置しその上部からアークを当てて行なう手段が提案された。この手段はステンレスなどには好結果が得られたが、特殊なインコネルなどについてはなお満足することができなかった。

本発明はこの問題を改良させるために努力した結果生まれたもので、前記の表当板溶接方法における表当板の表面にあらかじめ空气中熱処理などの方法により黒色酸化被膜を形成させることを特徴とするものである。

図(a)において1および2は突合せ板、3はあらかじめ表面に酸化皮膜処理を施した当板、4はビードである。同図(b)は(a)の裏面であり5は融合部を示す。当板の酸化皮膜の程度は黒色の緻密な色沢を呈するほどが効果的である。裏面は磨かれてあるを可とする。

本発明の方法によればビードは安定し、溶込みが均一でしかも十分であり溶孔を生ずることがなかった。本発明による酸化皮膜の施

行は溶融金属の保護およびアーク熱を集中させる働きがあり、他方電子放射を容易にしてアークの安定性を増す作用を有するものと考えられる。(高橋)

