

ガラス転移領域におけるゴムの変形

京大人・環 山尾裕美、京大基研 関本謙、京大総人 宮本嘉久

☆ はじめに

ガラス転移は多くの高分子物質においてみられる普遍的な現象である。この転移は系の緩和時間と観測の時間スケールとの大小関係が逆転することによって起こると考えられる。ガラス転移点付近（ガラス転移領域）ではこの二つの時間スケールの大きさが近づいているため、系の緩和時間だけではなく、実験の時間スケールを変えることによって系の応答が変化することを観測することができる。

またこれまでの研究で、異なる伸張比の架橋ゴムのガラス転移温度は一軸歪の増加とともに低下することを示した。図1には室温で様々な伸張比に伸張したゴムを -100°C に急冷してガラス化し、応力を開放した後一定の長さに保って $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温した結果が示されている。挿入図は、応力ゼロの状態からガラス転移によって系がもとの応力を回復する中間の温度を T_g としてプロットしたものである。この結果は一軸歪によって系の緩和時間が短くなることを示唆している。

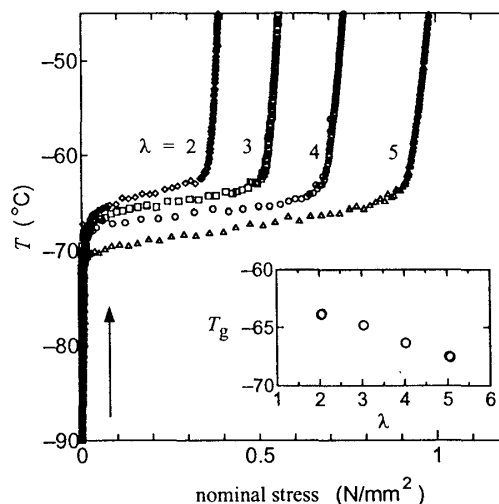


図1 ガラス転移温度の伸張比依存性。高伸張の試料ほど低温で応力の回復が起こる。

本実験では温度によって系の緩和時間を制御した時、伸張比によって系の緩和時間を制御した時、さらに実験の時間スケールを変えていった時のそれぞれの場合で、系の応答がどのように変化するかを焦点を当てた。この研究の目的はガラス転移領域におけるこのような系の応答の変化を調べることによってガラス転移に対する理解をさらに深めることである。

☆ 変形モード

一軸伸張実験は架橋ポリイソプレンゴム（長さ $20\text{mm} \pm 1\text{mm}$ ）を用い、試料のガラス転移温度付近で行った。試料の温度はエタノール浴中で制御した。架橋ゴムを異なる温度域において一定速度で伸張した時の応力伸長比曲線を図2に示す。室温で系の緩和時間が観測の時間スケールと比べて非常に小さい時はゴム弾性体に特有の応答を示す。系の温度を下げるにつれて系の緩和時間が観測の時間スケールに近づき、応力が伸長速度に依存する粘弾性的応答を示すようになる。ガラス転移温度付近で系の緩和時間が実験の時間スケールを追い越すと降伏応力（極大の応力）によって特徴づけられる固体的応答を示し、さらにはネック形成時に特有の鋭い降伏を示すようになる。ネックの形成は高分子固体に特有の変形で、まず試料のどこかに元の断面積より小さな断面積を持ったネッキングができる。この時鋭い降伏が起こる。一定速度での伸張においては、このネッキングが一定応力で試料全体にひろがっていく。

系を一定温度に保ち、異なる伸張速度で伸張した時も応力伸張比曲線は伸張速度の増加に伴って同じように変化する（図3）。

この結果は系の緩和時間と実験の時間スケールとの関係によってゴムのなような変形をするか、固体的な不均一な変形（ネック）をするかが決まるということを意味している。

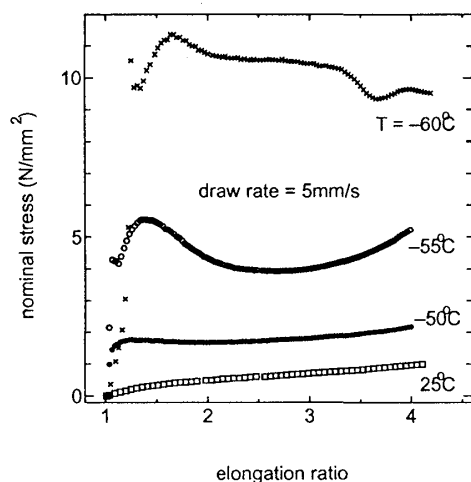


図2 応力伸張比曲線の温度依存性。

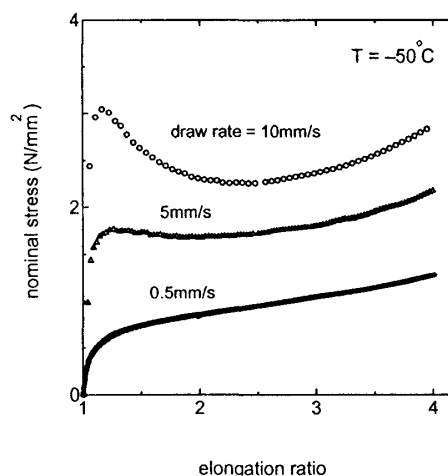


図3 応力伸張比曲線の伸張速度依存性。

◇ 伸張比の違いによる変化

続いて室温で自然状態の試料と、室温で伸張比 2 倍にした試料をそれぞれガラス転移温度付近まで急冷し、一定の伸張速度で伸張したときの応力伸張比曲線の比較を行った (図 4)。このとき自然状態から伸張した試料は降伏的、伸張比 2 倍の状態から伸張した試料は粘弾性的な応答を示していることがわかる。

さらに、応力伸張比曲線を粘弾性的、降伏的、ネックの三つの変形モードに分類し、それぞれが得られる条件を温度と伸張速度に対してプロットした (図 5)。どの変形モードに属するかは以下の様に判定した。

- 応力に極大の無いものは粘弾性的とした。
- 応力に極大があり、かつマクロには一様な変形をするものは降伏的とした。
- 応力に極大があり、かつネックの形成が認められたものはネックとした。

伸張比 2 倍の状態から伸張した試料においては粘弾性的応答と降伏的応答を示す境界が低温・高伸張速度側へずれることが確認された (図 5)。

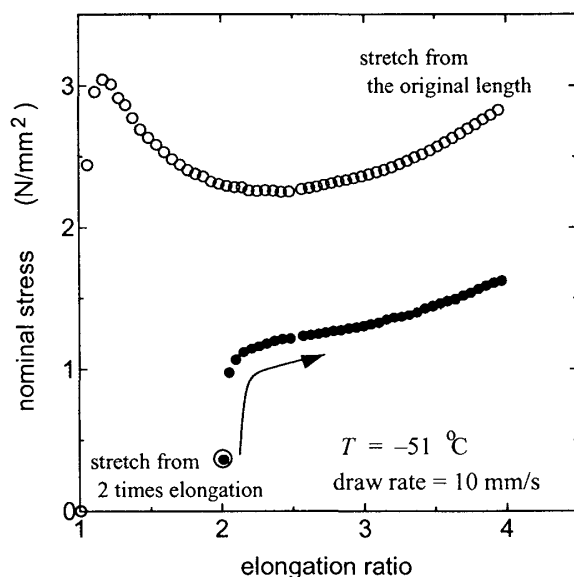


図4 -51°C 、伸張速度 10mm/s で伸張した時の応力伸張比曲線。○は自然長から、●は伸張比 2 倍の状態から伸張したものをあらわす。

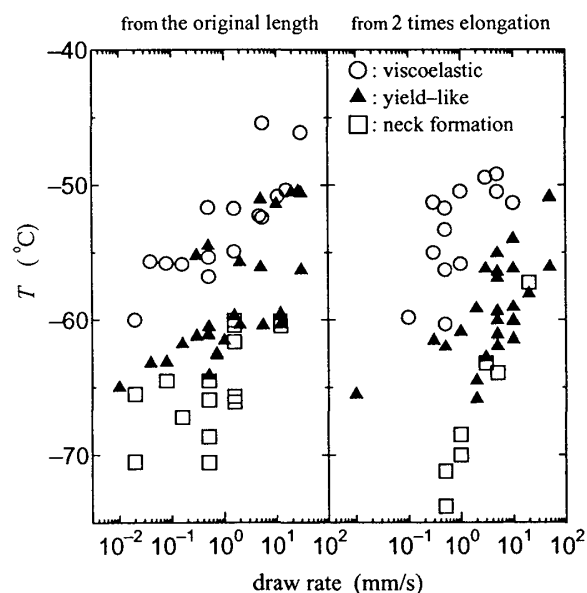


図5 応力伸張比曲線が粘弾性的、降伏的、ネック的な応答を示す条件をプロットした図。左は自然長からの伸張、右は伸張比 2 倍の状態からの伸張についての結果。