

## 延伸ポリイソプレンの複屈折：

ガラス状態のエイジングによる時間変化および温度変化に伴うヒステリシス

京工織大高分子 ○真下倫子・畑加奈子・田中康裕・荒木剛彦・八尾晴彦・猿山靖夫

**【緒言】** 複屈折度は分子配向に直接関係していることが知られている。本研究では、分子配向の観点から、ガラス状態におけるエイジングに伴う構造緩和の機構を解明することを目的としている。これまでに定長条件でのエイジングに関しては、ガラス転移温度以下における複屈折度の挙動を明らかにしてきた。

今回は、より詳細なエイジングの機構を明らかにするため、定張力の条件におけるエイジング効果を調べた。また、定張力条件の測定を進める中で、ガラス転移温度より高温において複屈折度に顕著なヒステリシスが見られたため、ヒステリシスの張力および温度履歴依存性についても詳細に調べた。

**【実験 I】** 測定には本研究室で開発した複屈折度測定装置(Fig.1)を用いた。この装置では、二枚の偏光板の間に試料を置き、アナライザを回転させながら透過光強度を測定する。この透過光強度から複屈折度を求めた。光源には波長 660nm の LED を用いた。試料には、ポリイソプレンフィルムから 40mm×10mm×1mm に切り出したものを用いた。20°Cから aging 温度まで 1.2K/min で降温し、15 時間 aging した後、1.2K/min で 20°Cまで昇温した。冷却時の試料の結晶化を避けるため、室温で試料を延伸比 1.5 まで延伸し、長さを固定して aging 温度まで冷却した。その後、Fig.2 (a) のように長さ固定用のピンをはずし、おもりによる定張力条件で aging を行った。

**【結果と考察 I】** 各エイジング温度における複屈折度の時間依存性を定張力条件で測定した。その結果を Fig.3 に示す。縦軸の目盛りは定長測定では-68°C、定張力測定では-70°Cを基準とし、他の温度は重なりを避けるために、 $6 \times 10^{-5}$  ずつ移動させた。Fig.3 (b) より-85°C、-83°C、-80°C、-78°C、-75°Cでは速い成分の緩和と遅い成分の緩和があると思われる。これに対して、-70°Cのグラフは単調増加を示した。また aging 開始時から終了時まで試料が、変位センサの値から、-70°Cでは 0.50mm 伸びた。このことから、単調増加は試料がクリープ現象によりゆっくりと伸びたことが要因であると考えられる。

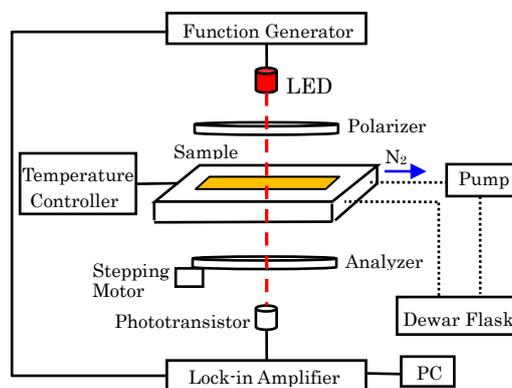


Fig.1. A schematic drawing of the instrument for birefringence measurement.

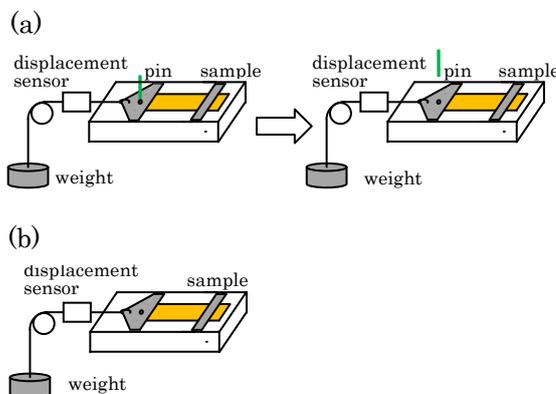


Fig.2. Schematic drawings of the instrument for fixed tension.

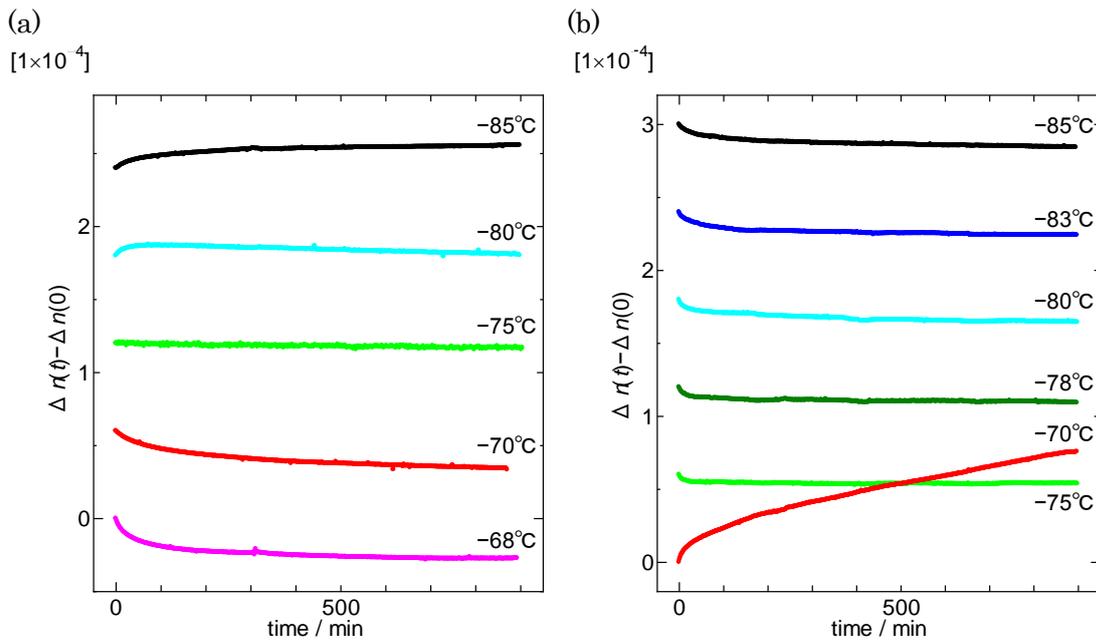


Fig.3. Time dependence of  $\Delta n(t) - \Delta n(0)$  (a) during the aging at a fixed length(left) and (b) a fixed tension(right).

**【実験Ⅱ】** 試料であるポリイソプレンを室温で延伸し、Fig.2 (b) のようにおもりを用いて一定の張力を加え続けた。20℃から-80℃まで 1.2K/min で降温した後、1.2K/min で20℃まで昇温した。

**【結果と考察Ⅱ】** 延伸比  $\gamma=1.2, 1.5$  で測定を行った結果を Fig.4 に示す。延伸比  $\gamma=1.2, 1.5$  ともにヒステリシスが見られた。しかし、延伸比  $\gamma=1.2$  では-40℃で  $\Delta n$  が急激に増加するのに対し、延伸比  $\gamma=1.5$  では-12℃で複屈折度  $\Delta n$  が急激に増加した。この急激な複屈折度  $\Delta n$  の増加は、試料の結晶化が開始したことを示唆している。今後、様々な延伸比で測定を行い、複屈折度の温度履歴依存性について明らかにしたいと考えている。

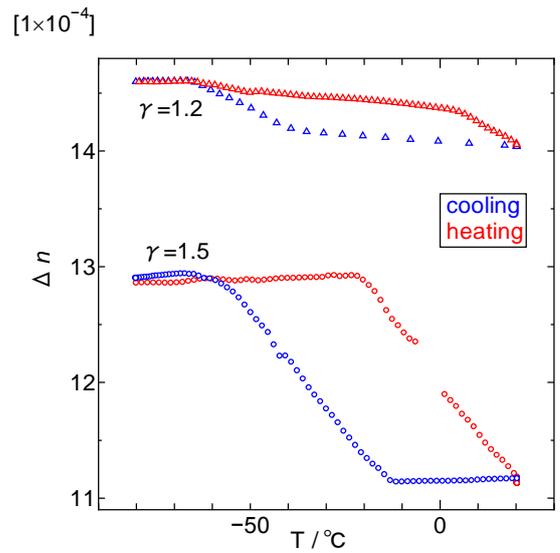


Fig.4. Temperature dependence of  $\Delta n$  at a fixed tension.