

ポリイソプレンゴムの大変形下の線形粘弾性と粘弾性応力

京大人・環 ○宮本嘉久、小西隆士、広大院総科 田口健、Paris第7大MSC 関本 謙

[目的] 液体がガラス転移温度 T_g 付近に冷却されると、外部変数の変化に追従できなくなり、ガラス転移に特徴的な緩和や応答が観測される。このような挙動の原因は、緩和が非単一指数緩和であること、構造緩和時間が（非平衡状態にある）系の構造に依存することなどにあると考えられている。これまでに、各瞬間の緩和強度と緩和時間の制御変数依存性を考慮し、応答の重ね合わせが成立するとした現象論モデルを用いて、応力緩和[1]やエンタルピー緩和[2]についての解析を行ってきた。図1は T_g 付近での伸長における公称応力 σ_N と歪の関係であり、温度の低下とともに、平衡のゴム弾性応力に粘弾性応力が加わり（ -51°C ）、巨視的には一様であるが降伏的な応力-歪曲線を示す変形（ -61°C ）から、ネック形成を伴う不均一な変形（ -70°C ）へと変形様式が変化する。本報告では、線形粘弾性測定により求めた緩和パラメータの温度・歪依存性と緩和関数を解析的に表し、ガラス転移温度領域における大変形での応力-歪関係、応力緩和の解析を試みた。

[実験] 架橋イソプレンゴム（東洋ゴム工業(株)提供、 $T_g = -65 \sim -60^\circ\text{C}$ ）を試料として用いた。線形粘弾性測定はRheologel-E4000(UBM製)により一軸伸長静歪 $\gamma_s = 1.05 \sim 5$ に動歪を重ね、温度 $T = -70 \sim -5^\circ\text{C}$ 、周波数 $f = 0.03\text{Hz} \sim 1.0\text{kHz}$ でYoung率 $E^*(f)$ 、伸長compliance $D^*(f)$ を求め、 $E^* D^* = 1$ の関係を用いて解析した[3]。 T_g 付近での応力-歪曲線測定はエタノール浴中で行った。

[結果] 図2に緩和パラメータの温度・静歪依存性を示す[3]。図2aの基本緩和・遅延時間は極大周波数の逆数より定めた。基本緩和時間 $\tau_x^{(0)}$ の静歪依存性は小さく、基本遅延時間 $\tau_D^{(0)}$ は静歪とともに小さくなる。基本緩和時間の静歪依存性を無視するとVFT式 $\tau_x^{(0)}(T) = \tau_\infty \exp(-U/(T-T_0))$ (1) にしたがい、 $\tau_\infty = 5.2 \times 10^{-12}$ s, $U = 935$ K, $T_0 = 178$ Kとなる。ゴム状態のYoung率 $E_0 = 1/D_0$ は静歪とともに

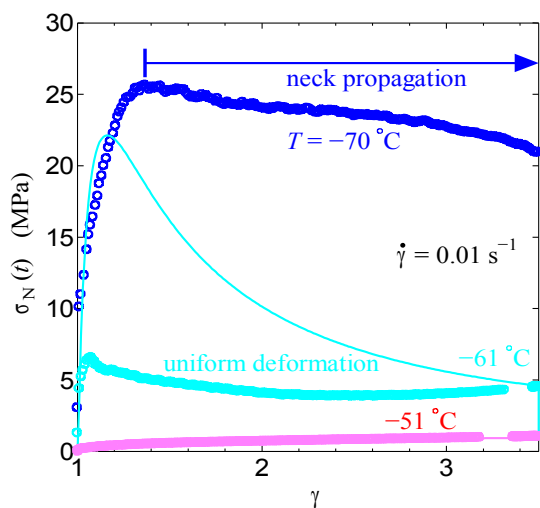


Fig.1 Stress-strain curve at various temperatures. Symbols: experiment, curves: calculation.

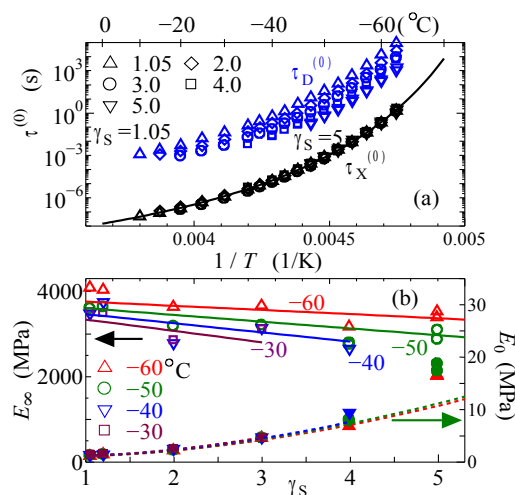


Fig.2 Dependence of relaxation parameters on T and γ_s .

Linear viscoelasticity under large deformation and viscoelastic stress in polyisoprene rubber, Yoshihisa MIYAMOTO, Takashi KONIHI(GSHES, Kyoto Univ. 606-8501 JAPAN), Ken TAGUCHI(GSIAS, Hiroshima Univ. JAPAN) and Ken SEKIMOTO(MSC, Univ. Paris 7, Paris, FRANCE),
phone: 075-753-6784, fax: 075-753-6805, e-mail: miyamoto.yoshihisa.4z@kyoto-u.ac.jp

Key Word: glass transition / viscoelasticity / stress relaxation / memory effect

Abstract: The viscoelasticity of cis-1,4-polyisoprene rubber is studied in the glass transition region by dynamic mechanical spectroscopy under uniaxial deformation. The temperature and strain dependence of relaxation function is obtained in an approximate but analytical form, and is applied to the viscoelastic behaviour in a large deformation and subsequent stress relaxation.

に約1MPaから17MPaに増加し、ガラス状態のYoung率 $E_\infty=1/D_\infty$ は4~2.5GPaと減少する。 E_∞ は近似的に温度の逆数と静歪に比例し、温度と静歪について1次式 $E_\infty(T, \gamma_s)=A_\infty^0+B_\infty^0/T+(A_\infty^1+B_\infty^1/T)\gamma_s$ (2) で近似できる ($A_\infty^0=1.84$ GPa, $A_\infty^1=-1.47$ GPa, $B_\infty^0=570$ GPaK, $B_\infty^1=290$ GPaK、図2b実線)。 E_0 は絶対温度にほぼ比例し、Mooneyモデルから $E_0(T, \gamma_s)=2C_1(2\gamma_s^2+1/\gamma_s)+C_2(\gamma_s+2/\gamma_s^2)$ (3) とすると、図2bの $\gamma_s=5$ を除いて近似でき、破線で示した ($C_1=4.5\times 10^{-5} T$ MPa, $C_2=0.11$ MPa)。

各静歪において、種々の温度での極大周波数と緩和強度で規格化した複素 Young率と複素伸長 complianceより規格化緩和・遅延スペクトルを求め、これらより計算した規格化緩和・遅延関数 $\Psi^E(\hat{t})$, $\Psi^D(\hat{t})$ を図3に示す。規格化緩和関数の静歪依存性は小さく、遅延関数には短時間領域で静歪依存性が見られる。規格化緩和関数の静歪依存性を無視すると、 $\Psi^E(\hat{t})$ の主緩和領域はKWW関数 $\Psi_{\text{KWW}}^E(\hat{t})=(1-\Delta\Psi_L)\exp(-(\hat{t}/\hat{\tau}_k)^{\beta_k})$ (4) で近似され ($\beta_k=0.43$, $\hat{\tau}_k=0.70$, $\Delta\Psi_L=5.1\times 10^{-3}$ 、図3、破線)、クロスオーバー時間 \hat{t}_L 以上ではべき的な挙動 $\Psi_{\text{power}}^E(\hat{t})=\Delta\Psi_L(\hat{t}/\hat{t}_L)^{-b_0}$ (5) となり ($\hat{t}_L=93$ 、点線)、 $\Psi^E(\hat{t})=\Psi_{\text{KWW}}^E(\hat{t})+\Psi_{\text{power}}^E(\hat{t})$ (6) と表される (太い実線)。

図4に -56°C での歪3.5までの公称応力-歪曲線を示す。歪速度 $\dot{\gamma}$ の増加とともに、粘弾性応力が増加し、 $\dot{\gamma}\geq 0.1\text{s}^{-1}$ では降伏的な挙動を示すが、変形は巨視的には一様である。図1, 4の結果を以下のように解析した。式(1)では基本緩和時間の歪依存性を無視したので、一定温度での伸長中の真応力 (非圧縮性を仮定すると $\sigma_t=\gamma\sigma_N$) は、弾性率の温度・歪依存性を考慮した重ね合わせの式、

$$\sigma_t(t)=\sigma_R(\gamma(t), T(t))+\int_{-\infty}^t \overline{\Delta E}(\gamma(t), \gamma(t'); T(t)) \frac{\partial \Psi^E((t-t')/\tau_x^{(0)}(T(t)))}{\partial t'} dt' \quad (7)$$

σ_R は平衡のゴム弾性応力、 $\overline{\Delta E}(\gamma(t), \gamma(t'); T(t))$ は $\gamma(t)$ と $\gamma(t')$ の間の平均の $\Delta E=E_\infty-E_0$ である。緩和関数の式(6)と式(1~3)の緩和パラメータを用いて、一様な変形が観測された実験条件の温度・歪と歪速度に合わせて式(7)を計算した結果を図1, 4に実線で示す。高温・低歪速度では定量的にも粘弾性応力を再現し、歪速度が大きいときの降伏的な応力の極大 (図1の -61°C 、図4の $\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$) も定性的に説明できる (図4の $\dot{\gamma}=1.0\text{s}^{-1}$ では計算は歪1.3で約50MPaの極大を示した)。計算結果は公称応力で示したが、これらの条件では真応力も極大を示す。図2bのガラス状態のYoung率、すなわち $\Delta E=E_\infty-E_0$ が歪とともに減少することが、このような応力の極大の一因と考えられる。計算と測定の定量的な不一致は、非平衡状態においても式(7)で平衡の緩和時間である式(1)を用いたためと考えられ、これらの点や、[1]で報告した極大・極小を示す緩和についても検討を行う予定である。

参考文献 [1,3] 宮本他、第58, 60回討論会、2E-12(2009), 2G17(2011)、[2] 阪辻他、第62回年次大会、2D23(2013)

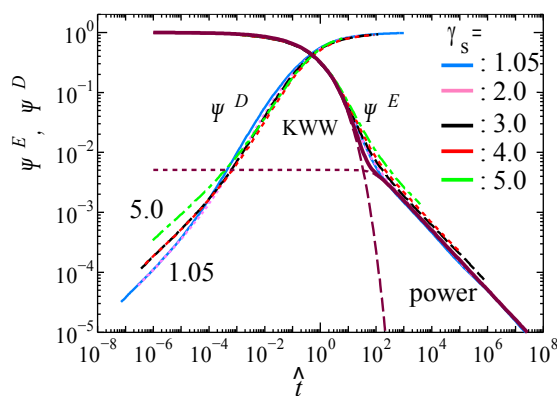


Fig.3 Variation of normalized relaxation and retardation functions with γ_s .

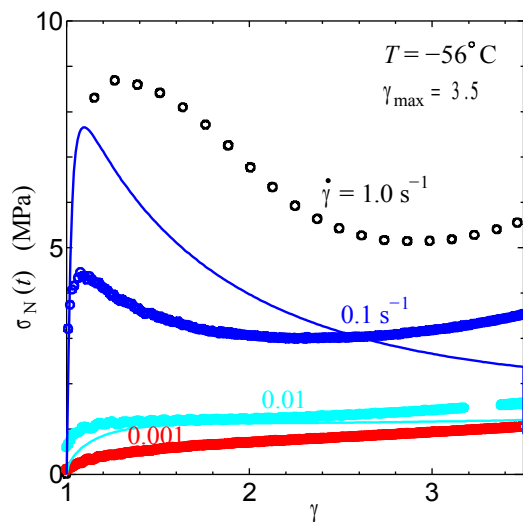


Fig.4 Stress-strain curves at -56°C . Symbols: experiment, curves: calculation.