単純な非線形力学模型により評価した エポキシガラスの等速延伸過程における緩和時間変化[†]

吉岡真弥* 岩本真里子**

Strain-Induced Variation of Relaxation Time in Crosslinked Epoxy Glass Evaluated by a Simple Nonlinear Mechanical Model

by

Shin'ya YOSHIOKA* and Mariko IWAMOTO**

The single relaxation time of epoxy glass, a thermoset having crosslinked molecular structures, was evaluated during tensile yielding process by using a nonlinear single relaxation model. The model consisted of two elastic springs expressing linear viscoelastic behavior and a dashpot with variable viscosity as a single parameter representing strain-induced structural change. We calculated the strain-dependent relaxation time τ_{SS} by fitting the model to experimental stress-strain curves observed at various strain rates and temperatures. The relaxation time τ_{SS} steeply decreased with increasing strain at the beginning of stretching, and then attained to low steady values at strains slightly larger than the yield strain. The steady values of τ_{SS} were almost inversely proportional to the strain rate, and slightly shorter at a higher stretching temperature. These dependences of τ_{SS} for epoxy glass on strain, strain rate and temperature were qualitatively identical to those for thermoplastic glassy polymers without crosslinked molecular structures. Strain-dependent relaxation times for thermoplastic glassy polymers are known as the result of change in glassy structures. Thus, it is concluded that the nonlinear viscoelastic behavior of crosslinked epoxy glass arises from strain-induced structural change.

Key words : Epoxy glass, Thermoset, Stretching, Nonlinear viscoelasticity, Nonlinear single relaxation model, Structural change

1 緒 言

エポキシ樹脂は高強度、高弾性率であることに加え耐熱性や耐溶媒性も高いなど優れた物性を持つ熱硬化性樹脂である。このため繊維強化複合材料のマトリックスや構造用接着剤など力を支える用途にも広く応用されている。これら優れた物性はエポキシ樹脂が密な3次元分子架橋構造を持つことに起因する。その一方で、この分子架橋構造は分子同士を強く拘束してエポキシ樹脂をぜい性的に振る舞わせる原因とも考えられている。常温のガラス状態において一般にぜい性的なエポキシ樹脂であるが、比較的高温のガラス状態においては延性的に大きく変形することも知られている。延性変形のメカニズムは力を支える用途への応用とも密接に関係するため、エポキシガラスの大変形は古くから研究の対象とされてきている。

エポキシガラスが大変形する場合、たとえば等速変形下では、ひずみの増大に伴って応力は初め直線的に立ち上がった後徐々に傾きが低下して降伏点を示してからやや低下し（ひずみ軟化）、その後ひずみに対して再び増加（ひずみ硬化）する。分子架橋構造を特徴づける架橋点間平均分子量 M_c 、あるいは分子鎖の剛直性や分子間相互

作用などと関係する化学構造そのものが、硬化剤および鎖延長剤の種類や量あるいは硬化条件などによってコントロールできる特徴を利用して、これら各種の分子パラメーターと大変形応答の関係が調べられている。しかし、たとえば M_c と降伏応力の間には必ずしも一定の相関がないことが知られている。¹⁾ また、分子間の凝集エネルギー密度が降伏挙動を支配するという主張²⁾ あるいは、大変形挙動には M_c ではなく M_c の分布が強く影響するとする意見³⁾ などもある。このように多くの検討がなされているが、なぜ密な分子架橋構造をもつエポキシガラスが降伏やその後のひずみ軟化など複雑な大変形挙動を示すのかという点についての各種の分子パラメーターに基づいた理解はあまり進んでいるとは言えない。

エポキシガラスの大変形応答は分子架橋構造を持たない熱可塑性高分子ガラスの非線形粘弾性挙動と定性的に同一であるため、高分子ガラスの大変形という枠内でエポキシガラスの大変形が検討されている。Oleynik⁴⁾ はポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) およびポリカーボネート (PC) といった熱可塑性高分子ガラスとともにエポキシガラスについて、大変形過程における熱収支および残留変形の熱刺激クリープなどを測定し、

[†] 原稿受理 平成22年5月10日 Received May 10, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 大阪市立大学大学院工学研究科機械物理系専攻 〒558-8585 大阪市住吉区杉本, Dept. Mech. Phys. Eng., Graduate School of Eng., Osaka City Univ. Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-8585

** 大阪市立大学大学院工学研究科機械物理系専攻 〒558-8585 大阪市住吉区杉本, Dept. Mech. Phys. Eng., Graduate School of Eng., Osaka City Univ. Sumiyoshi-ku, Osaka, 558-8585

plastic shear defect の生成・崩壊による大変形モデルを提案している。類似のモデルは Perez らのグループによっても提案されている。⁵⁾しかしこれらの検討では、エポキシガラスの密な分子架橋構造が大変形に及ぼす影響は考慮されていない。

さて、分子架橋構造を持たない熱可塑性高分子ガラスの非線形粘弾性挙動については、変形によってガラス構造の非平衡の程度が上昇してガラスが不安定化し、それに伴って緩和特性が変化するための現象であることがガラスの定常流動解析から実験的に示されてきた。^{6), 7)}このガラスの構造変化の観点から、川上らはエポキシガラスの大変形を検討している。熱可塑性高分子ガラスにおいてガラスの構造変化との関係で解釈されている、大変形後の熱刺激ひずみ回復とその際の熱収支⁸⁾および有限ひずみ下におけるエイジングを受けた後の力学挙動⁹⁾がエポキシガラスについて測定され、いずれも、熱可塑性高分子ガラスと定性的に同じ特徴が観測されることが明らかにされている。

このように応力-ひずみ関係の特徴だけでなく、大変形に付随する各種現象も熱可塑性高分子ガラスのそれらと定性的に同一であることから、分子架橋構造を持つエポキシガラスにおいても、大変形下における非線形粘弾性挙動は変形に伴うガラスの構造変化におそらく起因すると考えられる。しかし、熱硬化性樹脂の大変形過程におけるガラスの構造変化、ならびに、ガラスの構造変化におよぼす分子架橋構造の影響については依然として詳細はよくわかっていない。そこで本研究では、エポキシガラスの等速変形過程における力学緩和特性の変化を単純な非線形力学モデルを用いてひずみの関数として求めた。変形に伴う緩和時間の変化およびその変形条件依存性を調べるとともに、既報の PMMA ガラスについての結果と比較することにより、分子架橋構造を持つエポキシガラスの大変形過程におけるガラスの構造変化について検討を加えた。

2 非線形単一緩和モデル

定常流動解析の結果に基づく考察より、^{6), 10)}熱可塑性高分子ガラスの大変形過程は、変形に伴うガラス構造の不安定化によって、未変形時にきわめて高い値であった非線形緩和の粘度がひずみの増加とともに定常流粘度へ向かって急激に低下する過程とモデル化できる。そこで、Fig. 1 に示す非線形単一緩和モデルを用いた大変形挙動の検討を行ってきている。モデルの 2 個のバネは未変形状態においてすでに存在する線形粘弾性の効果を近似的に表す要素であり、バネ 1 は短距離にある分子内および分子間の弾性的相互作用によるガラスの応力発生メカニズム（エネルギー弾性）を、バネ 2 は分子の配向により生じるゴムの弾性をそれぞれ表す。線形粘弾性を近似しているので、バネ定数 E_1 および E_2 は温度および変形のタイムスケール（ひずみ速度）に依存する。一方、ダッシュポットはガラスの構造変化により可能となる非線形流動の粘度（内部粘度）を表している。ガラス構造は変形とともに変化するため、ダッシュポットの粘度 $\bar{\eta}$ は温度、ひずみ速度に加えてひずみにも依存する。

等温下の等速変形すなわち温度およびひずみ速度が一定の場合、弾性率 E_1 および E_2 はいずれも一定と考えるので、Fig. 1 のモデルの緩和時間 τ_{SS} は真応力 σ - 公称ひずみ ε_n の実験データを用いて次式で得られる。

$$\tau_{SS}(\varepsilon_n) = \frac{\bar{\eta}(\varepsilon_n)}{E_1} = \frac{\sigma(\varepsilon_n) - E_2 \varepsilon_n}{E_1} \left(\dot{\varepsilon}_n - \frac{\dot{\sigma}(\varepsilon_n) - E_2 \dot{\varepsilon}_n}{E_1} \right)^{-1} (1 + \varepsilon_n) \quad (1)$$

ここに、 $\dot{\sigma}$ は応力速度そして $\dot{\varepsilon}_n$ は公称ひずみ速度である。この式は、ダッシュポットの応力が $\{\sigma(\varepsilon_n) - E_2 \varepsilon_n\}$ 、真ひずみ速度が $[\dot{\varepsilon}_n - \{\dot{\sigma}(\varepsilon_n) - E_2 \dot{\varepsilon}_n\} / E_1] / (1 + \varepsilon_n)$ と表せることより導出できる。この真ひずみ速度は、大変形下の高分子ガラスに関して通常成り立つ体積一定の近似を用いて、ダッシュポットの公称ひずみ速度を $(1 + \varepsilon_n)$ で除したものである。バネ 1 および 2 は線形粘弾性の効果を表し、かつ、バネ 2 は分子の配向に起因する弾性とを考えているので、弾性率 E_1 および E_2 の値は、 σ - ε_n の実験曲線から得られる初期弾性率 E_0 およびひずみ硬化域の傾き E_{SH} と次式の関係にあると考える。

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 - E_{SH} \\ E_2 &= E_{SH} \end{aligned} \quad (2)$$

式 (1) は弾性率 E_1 および E_2 が定数であるという必ずしも自明でない仮定を用いているが、得られる τ_{SS} が等速変形下における実際の応力緩和特性を定量的に与えることを以下のように確かめている。^{11), 12)}熱可塑性高分子ガラスではひずみ硬化は小さいので $E_2 = E_{SH} \approx 0$ と近似できる。また、ガラスの構造変化が無視できる程度に短い時間を考えればモデルの緩和時間は一定と扱える。これらより、モデルの緩和時間 τ_r は変形停止直後のごく短時間の応力緩和データから弾性率 E_1 の値を仮定することなく直接得ることができる。PMMA の等速延伸過程¹¹⁾ならびに PMMA および PC の等速圧縮過程¹²⁾に関して、種々の大きさのひずみにおいて実際に応力緩和させて求めた τ_r を式 (1) から得られる τ_{SS} と比較した。その結果、いずれの場合にも変形初期の高い値から高ひずみ域の低い一定値へと向かう変化の過渡領域を含めて τ_r と τ_{SS} はきわめて良好に一致した。つまり、弾性率を変形条件に依存する定数と仮定して式 (1) から得られる τ_{SS} は構造変化の過渡状態を含めて大変形下にある高分子ガラスの実際の応力緩和特性を定量的に与える。

よく知られているように、熱硬化性樹脂においては降伏点後に観測されるひずみ硬化挙動は熱可塑性樹脂のそれに比べて顕著である。これは密な 3 次元分子架橋構造

Fig. 1 A nonlinear single relaxation model having a variable viscosity element $\bar{\eta}$ as a single parameter for strain-induced structural change.

を持つ分子網目の配向さらには伸びきりに起因すると考えられる。この場合、変形過程を通じて弾性率 E_2 を一定とする近似が成り立つかどうかは自明ではない。しかし、次節に示すように、 σ - ε_n 関係の実験データから E_2 を一定とする扱いは大きな問題は含まないと考えることができた。したがって、今回の検討においても弾性率 E_1 および E_2 は変形過程を通じて一定と考え、式 (1) および (2) を用いて緩和時間を求めることにした。

3 実験方法

3・1 試料および試験片

エポキシプレポリマーとして市販のビスフェノール A 型エポキシ、EPICLON860 (大日本インキ化学工業(株)製、エポキシ当量 235-255g/eq) を用いた。このプレポリマーに硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルメタン (和光純薬工業(株)製) を当量比 1:1 (20.2phr) で混合後よく攪拌してから減圧脱気した。その後 80℃ で 12 時間、続いて 160℃ で 12 時間保持することにより厚さ 5mm のシート状のエポキシ硬化物を得た。このシート材から $5 \times 5 \times 50$ mm の平行試験部を持つ引張試験片を機械加工により切り出した。硬化物成形時および試験片加工時に生じた残留応力を取り除くとともに試料ガラスを熱力学的準平衡状態にするために、180℃ で 36 時間保持したあと実験温度より低温まで 3.3K/hr の低冷却速度で徐冷する熱処理を試験片に施した。熱処理後の試料について昇温速度 1K/min での示差走査熱量 (DSC) 測定により求めた試料のガラス転移温度 T_g は 159℃ であった。

3・2 等速延伸

試験片の等速延伸には恒温槽を装備したインストロン型材料試験機を用いた。延伸は試料がガラス状態にある T_g-20 、 T_g-12 および T_g-4 ℃ の 3 段階の温度の下で、4 段階の公称ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_n = 1.0 \times 10^{-3}$ 、 1.0×10^{-4} 、 1.0×10^{-5} および $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ を用いて行った。延伸は σ - ε_n 関係が十分にひずみ硬化域に入る $\varepsilon_n = 0.20 \sim 0.30$ 程度まで行った。

4 実験および計算結果

4・1 応力-ひずみ関係

試料を等速一軸延伸した際の σ - ε_n 曲線を Fig. 2 に示す。縦軸の σ は試験部が体積変化なく均一に変形したものととして算出した。実際、今回用いた延伸条件においては試験部の不均一変形は認められなかった。パネル (a)、(b) および (c) はそれぞれ T_g-20 、 T_g-12 および T_g-4 ℃ における結果である。 T_g-12 ℃ におけるひずみ速度 $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ および T_g-4 ℃ における 1.0×10^{-5} および $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の相対的に高温下の低速条件を除いて、 σ - ε_n 曲線は変形初期の直線的な立ち上がりから徐々に湾曲して応力極大である降伏点を $\varepsilon_n = 0.029 \sim 0.045$ の範囲で示し、その後ひずみ軟化を示してからおよそ $\varepsilon_n = 0.10$ 付近以降でひずみ硬化を示した。低温および高ひずみ速度の条件ほど降伏点は大きい ε_n において高く現れ、その後のひずみ軟化も顕著であった。ひずみ硬化域では、曲線はやや下に凸の傾向を示すものの、延伸条件によらず ε_n に対してほぼ直線的に σ は増加した。高温の T_g-4 ℃ におけるひずみ速

Fig. 2 Stress-strain relations for epoxy glass obtained by constant speed stretching.

度 $1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下の σ - ε_n 曲線では、変形初期の立ち上がり部が短く不明瞭になるとともにその傾きも他の条件と比べて極端に低くなっている。そしてその後 σ は降伏点を示すことなく他の低温・高速条件におけるひずみ硬化域とほぼ同じ傾きで直線的に上昇した。

Fig. 2 に示した σ - ε_n 曲線から読み取った初期弾性率 E_0 をひずみ速度に対して示すと Fig. 3 のようになった。いずれの温度においても高ひずみ速度ほど E_0 は高いが、 E_0 の値が高い T_g-20 および T_g-12 ℃ ではそのひずみ速度依存性はさほど大きくなかった。温度上昇により E_0 は低下したが、その低下は T_g-4 ℃ の低ひずみ速度 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 以下) において顕著であった。これは T_g-4 ℃ の低ひずみ速度域における σ - ε_n 関係がガラス転移の影響を強く受けていることを示している。

Fig. 3 Initial modulus E_0 plotted against nominal strain rate $\dot{\varepsilon}_n$.

ひずみ硬化域において σ - ε_n 関係はほぼ直線となったので、ひずみに依存しない傾きを定めることができる。そこで、このひずみ領域における弾性率 E_{SH} として、ひずみ軟化の影響があまり及んでいないと考えられる高ひずみ側、 $\varepsilon_n = 0.20 \sim 0.25$ 、における σ - ε_n 曲線の傾きを読み取った。この領域の σ - ε_n 関係を直線近似して求めた E_{SH} をひずみ速度に対して Fig. 4 に示す。幾分バラツキはあるものの、 σ - ε_n 曲線 (Fig. 2) の特徴として述べたように、ひずみ硬化域における σ - ε_n 曲線の傾きである E_{SH} は温度およびひずみ速度にほとんど依存せず一定となった。このことは、供試エポキシガラスのひずみ硬化挙動が緩和しない弾性に起因すること、すなわち、3次元ネットワーク構造の配向に起因するゴム弾性的挙動であることを意味している。弾性率 E_{SH} がひずみ速度だけでなく温度にも依存しないのはこの E_{SH} が単純なゴム弾性では説明できないことを意味するが、これはおそらく、供試エポキシガラスがエポキシ当量 235-255g/eq のプレポリマーから得られ、きわめて密な分子架橋構造を持つことに起因すると考えられる。

4・2 延伸に伴う緩和時間変化

Fig. 2 に示した σ - ε_n の実験曲線に Fig. 1 のモデルを適合させてエポキシガラスの等速延伸過程における τ_{SS} を計算した。モデルの弾性率 E_2 の値には、Fig. 4 に示した E_{SH} の平均値として得た $E_2 = E_{SH} = 57.6\text{MPa}$ を延伸条件に無関係に用いた。弾性率 E_1 は計算対象の個々の σ - ε_n 曲線の初期弾性率 E_0 (Fig. 3) と $E_{SH} = 57.6\text{MPa}$ を式 (2) に代入して得たものを用いた。得られた τ_{SS} を Fig. 5 に示す。図中の実線が計算結果である。およそ $\varepsilon_n < 0.02$ の領域のデータを描いていないのは、 σ が ε_n に対して初期弾性率 E_0 で立ち上がる変形初期の領域における τ_{SS} が σ の実験データに含まれるノイズの影響を強く受けるためである。ただし、モデルの性質より、この低ひずみ領域における τ_{SS} は極めて高い値から図示されている値へと急激に低下してくると考えてよい。

パネル(a)に示した $T_g=20^\circ\text{C}$ では、いずれのひずみ速度においても、 τ_{SS} は降伏ひずみよりも十分に小さい ε_n 領域から延伸とともに急激に低下し、およそ $\varepsilon_n = 0.05$ 付近以降ではひずみ速度に応じて定まるほぼ一定の値を示した。この一定値はひずみ速度にほぼ反比例し、たとえば $\varepsilon_n = 0.10$ 付近の値は、 $1.0 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ では約 24s、 $1.0 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ で約 $2.1 \times 10^2\text{s}$ 、 $1.0 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ で約 $1.9 \times 10^3\text{s}$ 、そして $1.0 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ では約 $1.9 \times 10^4\text{s}$ であった。延伸初期にお

Fig. 4 Modulus E_{SH} plotted against nominal strain rate $\dot{\varepsilon}_n$.

Fig. 5 Relaxation time τ_{SS} for epoxy glass as a function of ε_n (solid lines). Circles in panel (a) show τ_{SS} for glassy poly (methyl methacrylate) (PMMA).

ける急激な低下領域においても τ_{SS} はひずみ速度におよそ反比例した。ただし、詳しく見ると τ_{SS} の急激な低下がほぼ終わるひずみは高ひずみ速度下ほど大きく、それぞれのひずみ速度条件における降伏ひずみを少し越えた付近であった。パネル(b)の $T_g=12^\circ\text{C}$ においても、延伸に伴う τ_{SS} の低下挙動およびそのひずみ速度依存性は $T_g=20^\circ\text{C}$ のときと同一であった。ただし、高ひずみ域における一定値は $1.0 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ における約 18s から $1.0 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ では約 $1.4 \times 10^4\text{s}$ 程度となり、 $T_g=20^\circ\text{C}$ の場合と比べていずれのひずみ速度においてもそれぞれわずかに短かった。 $T_g=4^\circ\text{C}$ の結果は、ひずみ速度 1.0×10^{-3} および $1.0 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ のみ示した (パネル(c))。これらのひずみ速度においては τ_{SS} - ε_n 曲線の全体的形状は低温の場合と似ていたが、急激な低下が終了した後においても τ_{SS} は ε_n の増加とともにわずかに低下する傾向を示した。ただし、 τ_{SS} は少しずつ低下するものの、このひずみ領域における τ_{SS} の値は $T_g=12^\circ\text{C}$ で同一ひずみ速度の場合と比べて少し低い程度であった。この τ_{SS} の低下は $\varepsilon_n = 0.20$ 付近まで続いた。

このように $T_g=4^\circ\text{C}$ において τ_{SS} が ε_n とともに低下を続ける特徴はより低速の 1.0×10^{-5} および $1.0 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ における計算結果にも認められた。これらの場合、延伸初期から τ_{SS} は低下を続け、 ε_n が 0.03 程度より大きいひずみ領域において τ_{SS} が負の値となった。 τ_{SS} が負の値となったのは、これらの条件では計算に用いた E_2 の値が大きすぎ、 E_2 の寄与を除いた応力 ($\sigma E_2 \varepsilon_n$) が負の値になった

ことを意味する。弾性率 E_2 の値を調節して τ_{SS} が正值となるよう計算結果を修正することは可能である。しかし、 τ_{SS} が負となったこれらの条件は力学挙動がガラス転移の影響を強く受ける条件である。本研究ではエポキシガラスの大変形挙動をガラスの構造変化の観点から検討することを目的としている。よって、ここでは E_2 を条件に依存しない定数と扱った近似の詳細に立ち入ることはせず、以降、これら条件の結果については考えない。

パネル (a) 中の丸いシンボルは、90℃で等速延伸した PMMA の σ - ϵ_n 関係に $E_2 = 0 \text{ MPa}$ とした Fig. 1 のモデルを適合して求めた τ_{SS} を示している。この PMMA の T_g は今回と同一条件の DSC 測定で 110℃であり、 T_g -20℃での等速延伸下における PMMA の τ_{SS} - ϵ_n 関係である。今回エポキシガラスについて測定した条件と同一ひずみ速度の 1.0×10^{-3} および $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の結果を示した。既報の通り¹¹⁾ PMMA の τ_{SS} は延伸初期に急激に低下した後 ϵ_n がおよそ 0.05 程度以降においてはほぼ一定値へと至っている。今回のエポキシガラスの τ_{SS} - ϵ_n 関係と比較すると、PMMA の方が延伸初期における τ_{SS} の低下は早期に生じ、エポキシよりも低い値をとりながら低下している。また、 $\epsilon_n = 0.10$ 付近においてはほぼ一定となっている PMMA の τ_{SS} は $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で約 20s および $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で約 $1.9 \times 10^2 \text{ s}$ とエポキシガラスの値よりも 10 ~ 20% ほど低い。しかし、 τ_{SS} がひずみの増加とともに桁で低下する量であることを考えれば、いずれのひずみ速度においても、エポキシガラスと PMMA が高ひずみ域において到達する τ_{SS} の一定値はほぼ等しいと見ることができる。

5 考 察

エポキシガラスの等速延伸過程における σ - ϵ_n 関係に Fig. 1 の力学モデルを適合して得られた τ_{SS} は、Fig. 5 に示したように、延伸初期のきわめて高い値から降伏点を少し越えたひずみ付近までに急激に低下してその後延伸条件によって定まる一定値へと至った。このような τ_{SS} - ϵ_n 関係が得られたことは、大変形によって緩和時間が低い一定値へ向かって低下するモデルによって、分子架橋構造を持つエポキシガラスの等速変形時の非線形力学挙動が熱可塑性ガラス状高分子の場合と同じく表現できることを示している。

エポキシガラスの τ_{SS} - ϵ_n 関係には、ひずみの増大とともに急減して一定値に至るという全体的な特徴に加えて、次の 2 つの延伸条件依存性が認められた。すなわち (1) 延伸過程における変化の過渡状態を通じて τ_{SS} はひずみ速度にほぼ反比例する、(2) ただし、同一ひずみ速度で比較すると高温ほど τ_{SS} はわずかに低い。加えて、Fig. 5 (a) に示したように、 T_g との温度差およびひずみ速度をそれぞれ同一とした条件で比較すると、エポキシガラスの τ_{SS} と PMMA のそれは降伏点以降に現れる一定値が良好に一致していた。

既報では、PMMA の等速延伸過程¹¹⁾ および PMMA と PC の等速圧縮過程¹²⁾ に関して検討を行い、熱可塑性高分子ガラスにおいては、今回の方法で得られる τ_{SS} - ϵ_n 関係が大変形下における実際の単一緩和特性の変化を表し

ていることを明らかにした。これらの場合、大変形下における緩和時間はひずみ速度にほぼ反比例し、また同一ひずみ速度では高温ほど τ_{SS} はやや短いという変形条件依存性があることもわかっている。すなわち、今回エポキシガラスについて得られた等速延伸に伴う τ_{SS} 変化のひずみ速度および温度への依存性は、いずれも、熱可塑性高分子ガラスの実際の緩和特性変化として観測されているものとまったく同一であるといえることができる。このように、変形に伴って急激に低い一定値に向かって低下するというひずみ依存性だけでなく、そのひずみ速度および温度依存性とも熱可塑性高分子ガラスの緩和特性変化と一致したことより、Fig. 5 に示した結果はエポキシガラスの等速延伸過程における緩和特性変化を定量的に表していると考えてよいであろう。熱可塑性の高分子ガラスが大変形時に示す緩和時間すなわち非線形粘度の低下は、変形とともにガラス構造が不安定化することによって生じる。⁶⁾したがって、Fig. 5 の結果は、密な分子架橋構造を持つ熱硬化性樹脂であるエポキシガラスにおいても、その緩和時間変化は変形に伴うガラス構造の不安定化に起因することを示すと考えられる。

エポキシガラスと PMMA の一軸延伸下の τ_{SS} は、ひずみ軟化領域以降の高ひずみ域に現れる一定値が良好に一致していた (Fig. 5 (a))。このように、分子種が異なっても変形モード、 T_g からの温度差およびひずみ速度が同一の条件において τ_{SS} の一定値がほぼ等しくなる例は、PMMA と PC の等速圧縮過程においてもすでに観測されている。¹²⁾ PMMA と PC はいずれも分子架橋構造を持たない線状の熱可塑性ガラス状高分子であるが、今回 PMMA と分子架橋構造を持つエポキシとの間においても同じ関係が認められたことになる。つまり、等速変形を受ける高分子ガラスの緩和時間は、分子種や分子架橋構造の有無とは無関係に、「変形条件」のみによって定まる一定値に向かって変化することがわかった。応力緩和時間の一定値の温度およびひずみ速度依存性にも分子架橋構造の有無による違いは認められなかった。よって、十分に降伏した領域における非線形応力緩和特性、よってガラスの不安定構造は、分子架橋構造の有無の影響を受けないメカニズムによって定まると考えることができる。

高ひずみ域におけるほぼ同一の一定値に至るまでの過渡領域においては、エポキシガラスの τ_{SS} の方が PMMA のそれよりも明らかに高い値をとりながら推移した (Fig. 5 (a))。このように、「同一」変形条件であっても変形初期の変化の過渡領域において緩和時間が異なるという結果は、いずれも分子架橋を持たない PMMA と PC を「同一」条件で等速圧縮した場合の結果にもすでに認められている。¹²⁾したがって、エポキシガラスにおける緩和時間低下が PMMA よりもややゆっくりと進行した原因が分子架橋構造の有無に関係するかどうかは現在のところわからない。分子架橋構造がガラスの構造変化の進行に影響を及ぼすかどうかについては、たとえば、架橋密度の異なる試料についての τ_{SS} - ϵ_n 関係を詳しく比較するなどの方法を用いて、今後検討すべき課題であると考えている。

6 結 言

エポキシガラスの等速延伸過程における応力緩和特性の変化を単純な非線形単一緩和模型を用いて調べた。模型をエポキシガラスの σ - ε_n 関係に適合して得た緩和時間 τ_{SS} は、延伸初期に急激に低下した後降伏点を少し越えた付近以降で一定値に至った。延伸過程全体を通じて τ_{SS} はひずみ速度にほぼ反比例し、また、同一ひずみ速度では高温条件下ほど τ_{SS} はやや低かった。これらはいずれも熱可塑性高分子ガラスの τ_{SS} が示す変形条件依存性とまったく同一であり、よって、3次元分子架橋構造をもつエポキシガラスにおいてもその大変形過程はガラス構造の不安定化に伴う緩和特性変化の過程と考えられることがわかった。エポキシガラスが高ひずみ域で示す τ_{SS} の一定値が「同一」変形条件における分子架橋構造を持たない PMMA のそれと一致したことより、十分に降伏した領域におけるガラスの不安定構造は分子架橋構造の有無の影響を受けないメカニズムによって定まると考えられる。

本研究で用いたエポキシ樹脂は大日本インキ化学工業(株)にご提供いただきました。ここに記して感謝致します。

参 考 文 献

- 1) W.-H. Jo and K.-J. Ko, "The effects of physical aging on the thermal and mechanical properties of an epoxy polymer", *Polymer Engineering and Science*, Vol.31, No.4, pp.239-244 (1991).
- 2) A. Lesser and K. Calzia, "Molecular parameters governing the yield response of epoxy-based glassy networks", *Journal of Polymer Science: Part B*, Vol. 42, pp.2050-2056 (2004).
- 3) H. Kishi, A. Murakami and S. Matsuda, "Microgel structure of thermosetting resins", *Journal of the Adhesion Society of Japan*, Vol.39, No.7, pp.265-270 (2003).
- 4) E. Oleinyk, "Plastic deformation and mobility in glassy polymers", *Progress in Colloid and Polymer Science*, Vol.80, pp.140-150 (1989).
- 5) O. Sindt, J. Perez and J. Gerard, "Molecular architecture-mechanical behaviour relationships in epoxy networks", *Polymer*, Vol.37, No.14, pp.2989-2997 (1996).
- 6) Y. Nanzai, "Molecular kinetics of yield deformation and ductile fracture in polymer glasses", *Progress in Polymer Science*, Vol.18, No.3, pp.437-479 (1993).
- 7) Y. Nanzai, Y. Kimura and S. Yoshioka, "Non-Newtonian flow in polymethyl methacrylate glass under simple shear condition", *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol.25, No.5, pp.289-295 (1997).
- 8) H. Kawakami, H. Yamanaka and Y. Nanzai, "Thermally stimulated recovery of plastic strain in crosslinked and uncrosslinked epoxy/amine systems", *Polymer*, Vol.46, pp.11806-11813 (2005).
- 9) H. Kawakami, K. Souda and Y. Nanzai, "Relaxation phenomenon in epoxy glass aged under post-yield strain", *Polymer Engineering and Science*, Vol.46, No.5, pp.630-634 (1999).
- 10) S. Yoshioka, S. Sugimoto, Y. Nanzai and S. Ueda, "Reproduction of the stress-strain curve for glassy polymers by a mechanical model bearing the concept of structural transition", *Nihon Reoroji Gakkaishi*, Vol.19, No.2, pp.57-63 (1991).
- 11) S. Yoshioka, H. Fujimoto and Y. Nanzai, "Stress relaxation in transient non-equilibrium structures during the yield process of glassy poly(methyl methacrylate)", *Kobunshi Ronbunshu*, Vol.54, No.7, pp.434-439 (1997).
- 12) S. Yoshioka, N. Kanda and Y. Nanzai, "Generality of a non-linear single relaxation model describing yield process of glassy polymers", *Kobunshi Ronbunshu*, Vol.61, No.5, pp.295-300 (2004).