無定形高分子固体の 破壊の粘弾性 (II)

佐 藤 良 泰*

5. ゴム状物質の破壊曲線による総合的な研究

5-1. 破壊曲線と破壊に影響する因子の総合的な検討

通常の配合の加硫ゴムの同一試料でも、伸長速度や温度の変化は強度 σ_b を 100 倍以上も変え、切断ひずみ ϵ_b ($=\alpha_b-1$) を 10 倍前後も変動させる。加硫度や可塑剤量などが変化しても同様であり、このようにして若干条件が異なる破壊データの間の比較はあまり意味がなかった。個別性の強い雑多な破壊のデータの中から一般性のある簡潔な法則を見出すには、まず物質因子、破壊方式、そして測定条件の影響を分離し評価せねばならない。そうした目的に有効な方法に Smith の破壊曲線による整理がある^{24), 13)}。第 13 図には温度および伸長速度を広い範囲にわたり変えたときの加硫ゴムの応力-ひずみ (S-S) 曲線系を模型的に示した。各 S-S 曲線の終端の破断点を結び合わせた軌跡の曲線 ABC を Smith は破壊曲線 (failure envelope) と名づけた。曲線 OA は高温あるいは

は低速伸長における平衡 S-S 曲線である。後で述べるが、この平衡曲線上で破壊が起こるから、O と B の間には角 A は存在しないことになる。図の点線 DE あるいは DF は、状態 D から出発して平衡状態 E または F に落着く応力緩和あるいはクリープを表わす。GH あるいは GI は破断に至るそれらを表わす(遅れ破壊)。破壊曲線の実例は第 14 図に示した。

温度を下げるかあるいは破壊速度を上げれば、S-S 曲線は立つていくから、破断点は破壊曲線上を時計の針と

第 13 図 試験速度と温度の変化に基づく応力-ひずみ曲線の変化および破壊曲線(模倣図, Smith²⁴⁾)

(a) 無定形加硫ゴムの破壊曲線
(b) 結晶性加硫ゴムの破壊曲線

第 14 図 破壊曲線の代表例

* Yoshiyasu SATO 信州大学教授・工博
Viscoelasticity of Fracture Processes in Amorphous Polymer Solids (II)

逆の向きに移っていく。曲線の上端付近はガラス状凝集の影響が現われる領域で、ゴムと硬プラスチックの両状態を連絡する重要な領域であるが、ネッキングや伸長中の結晶化が起こりやすくなったり、構造敏感性がひどくなってくる領域であり、データのバラツキが大きい。結晶性加硫ゴムの破損曲線は、第 14 図 (b) にみられるように伸長中に生ずる結晶化のために複雑になる。

5-1-1. 破損曲線の一義性^{24), 18), 14)}

Smith は、“破損曲線は測定条件 (温度と時間尺度) にも破壊方式にもよらず、さらに網目構造の幾何学的特徴 ν 、だけにより、その他の物質因子によらない”と主張した。破損曲線が温度や時間尺度によらないことは時間-温度換算法則がなりたつことの直接の結果である：つまり広い温度領域と時間領域にわたる伸長切断データのプロット $\log \sigma_b(T_0/T) - \log t_b/a_T$ および $\log (\alpha_b - 1) - \log t_b/a_T$ がそれぞれ単一の合成曲線 (t_b 曲線) を形成すれば、破損曲線は上の両曲線から換算時間 t_b/a_T を消去して得られる σ_b と α_b の対応関係であるから温度や時

(a) 5 種の加硫ゴムの平衡応力-ひずみ関係:
 $\alpha \sigma = E_s(\alpha - 1)$
 (b) 平衡応力-ひずみ関係: $\alpha_b \sigma_b = E_s(\alpha_b - 1)$ を
 満す破壊を示す
 ($\alpha \sigma$): 真の応力 (Smith¹⁸⁾)

第 15 図 高温の加硫ゴムの平衡状態における破壊

間尺度によらない。因子 T_0/T はゴム弾性の温度依存性を補正し、適当に選んだ温度 T_0 で比較するためのものである。破損曲線が温度や時間尺度によらない事実は、広い温度と伸長速度の範囲にわたる SBR 加硫ゴムの伸長切断データの $\log \sigma_b(T_0/T) - \log 100(\alpha_b - 1)$ プロットが単一曲線を形成している第 14 図 (a) の事例にみられるであろう。

破損曲線が伸長破壊の方式によらないことは、すでに述べた Halpin-Bueche の測定 (第 5 図)¹⁴⁾ から推定される。

破損曲線が有効鎖密度 ν 、以外の物質構造によらないという Smith の主張は正確ではない¹⁸⁾。次の 5-1-2. で論ずるが、“破損曲線は ν_s だけで定まる理想ゴム状態領域では物質によらない”が、それはゴム状態というものの本質である。

5-1-2. 理想ゴム状態、平衡状態における破壊¹⁸⁾

理想ゴム状態とは 1 個の物質定数 ν_s だけで特徴づけられる完全気体と同等な状態で、鎖を構成している単量体や側鎖の化学構造の差による鎖の間の相互作用や運動性の差異が活発な熱運動のために打ち消され物性に現われない状態であつた。そのような平衡状態の S-S 関係は経験式

$$\alpha \sigma = E_s(\alpha - 1), \quad (E_s = 3\nu_s kT) \quad (17)$$

により良く表わされる。 $(\alpha \sigma)$ は真の断面積あたりの張力に、 E_s はゴム弾性論のヤング率に等しい。第 15 図 (a) には高温において 10^8 分以上の時間にわたり平衡な 5 種の加硫ゴムの $\log (\alpha \sigma)$ vs. $\log (\alpha - 1)$ が勾配 1 の直線となり、上の関係を満していることを示した。さらに第 15 図 (b) には、このような平衡状態では 3 けたにわたり変えた伸長速度で切断したデータが上と同じ式

$$\alpha_b \sigma_b = E_s(\alpha_b - 1), \quad (E_b = E_s) \quad (18)$$

を満していること、すなわちゴム状態では平衡状態で破壊が起こることを示した。第 1 表は E_b が E_s と実験誤差の範囲内で一致していることを示す。これらは Smith による実験的解明であるが、彼が用いた 7 種の加硫ゴムを橋かけ密度の影響をキャンセルした形の破損曲線:

第 1 表 平衡弾性率 E_s と高温における切断時の弾性率 E_b の測定値の一致¹⁸⁾

2 種の弾性率 (psi)	$\log E_s(273/T)$ (平衡 S-S 曲線より)	$\log E_b(273/T)$ (破壊物性より)
加硫ゴムの種類		
フッ素ゴム	2.13	2.13
天然ゴム	2.13	2.16
ブチルゴム (レジン)	2.08	2.05
ブチルゴム (イオウ)	2.08	2.08
シリコンゴム	1.58	1.60

$\log(\alpha_s \sigma_s)(T_0/T) - \log E_s(T_0/T)(\alpha_s - 1)$ プロットを第16図に示した¹³⁾。予想のようにすべての物質のゴム状態は勾配1の直線を共有し、シリコンは低い伸びで理想ゴム状態から外れ、天然ゴムは大きい伸びでそれるが、他の5種の加硫ゴムは上端部を除きほぼ同一の破損曲線をもつといえよう。理想ゴム状態の勾配1の直線から立ち上がる部分から化学構造による相互作用や運動性の差異が現われ、内部粘性や遅延時間の効果が現われる現実のゴムの挙動となり、転移領域(皮革領域)に入るのである。このように破損曲線による物質の差の大局的な比較と展望は有益である。

5-2. 破損曲線に関する F. Bueche, Halpin の理論的な研究^{25), 14)}

5-2-1. 裂け目の成長による破損過程の定式化

Bueche, Halpin は伸長クリープによる破損過程を、次のように模型化し簡単に定式化した²⁵⁾。一定の荷重による試料の伸長過程は、外からみればクリープ曲線を介して物質の粘弾性が応答する過程であり、内部では微小な裂け目が発生し成長していく過程である。裂け目の成長過程はかなり模型化するが、その妥当性は7-3.で検証される。裂け目の先端には高度に伸ばされた分子鎖の束(繊維: filament, strand)があり、そのなかの局部応力 σ' は試料全体の平均である通常の応力 σ より $s(10^2 \sim 10^3)$ 倍も大きく、この繊維が切れるとその幅だけ裂け目は増し、その先端に新しい繊維が切れた繊維の荷重のある部分を付加され高度に伸ばされ現われ、そしてまた切

れ新しい繊維が現われる、……こうして q 本の繊維が切れたとき破局的な裂け目の瞬間的な成長が起こり試料は破断するとし、繊維が切れるに平均時間 t' を要するとすれば

$$\sigma_s' = s\sigma_s, \quad t' = t_0/q \quad (19)$$

ゴム状物質の大伸長までの張力 σ が、伸度の関数 $\varphi(\alpha)$ と時間の関数 $1/\Gamma(t)$ の積で表わされる場合は少なくない^{5), 11), 14)}:

$$\sigma = \varphi(\alpha)/\Gamma(t) \quad \text{または} \quad \varphi(\alpha) = \Gamma(t)\sigma \quad (20)$$

試料全体のこの関係が繊維でも良い近似でなりたつとし、また切断に至るまでなりたっているとすれば

$$\sigma_s = \varphi(\alpha_s)/\Gamma(t_0) \quad \text{および} \quad \sigma_s' = \varphi(\alpha_s')/\Gamma(t') \quad (21)$$

α_s' は繊維の切断伸度である。繊維の切れる限界条件を

$$\sigma_s' \equiv sK/\Gamma(t') = \text{const.} \quad (22)$$

とする。 $K(\equiv \varphi(\alpha_s')/s)$ はほぼ一定とみなされる量である。(19), (21) 式および (22) 式より結果の公式

$$\sigma_s = K/\Gamma(t_0/q), \quad \varphi(\alpha_s) = K[\Gamma(t_0)/\Gamma(t_0/q)] \quad (23)$$

が得られる。もし一般化クリープ関数 $\Gamma(t)$ の表式が与えられれば、上の2式は t_0 曲線や破損曲線を与える。パラメータ q と K の決定は、上式の対数をとった式による:

$$\left. \begin{aligned} \log \sigma_s &= \log K - \log \Gamma(t_0/q) \\ \log \varphi(\alpha_s) &= \log K - \log \Gamma(t_0/q) + \log \Gamma(t_0) \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

上式より、 $-\log \Gamma(t) - \log t$ 曲線を実測の $\log \sigma_s - \log t_0$ プロットに平行になるまで時間軸に沿って移せば、移動距離は $\log q$ を与え、ついで強度軸に沿って曲線をプロットに重ね合わせれば、上下の移動距離は $\log K$ を与える。

5-2-2. 一般化クリープ関数

よく知られた Mooney-Rivlin の式も切断に近い大伸長の表現には適さない。Bueche らは網目鎖の伸び切り効果を考え

$$\sigma = 2C_1(1 + \beta/\alpha)(\alpha - 1/\alpha^2)/(1 - \alpha^2/N) \quad (25)$$

の形の式を用いた²⁵⁾。 C_1 は $G = \nu_s kT$ に比例する定数、 β はほぼ一定な量である。大伸長現象は単に鎖の伸び切りで片づくものではないが、上式の $(1 - \alpha^2/N)$ はその効果を付加したものである。 N は鎖の平均要素数であり、 α が $\sqrt{N}$ に近づけば σ は急増する。上式より一般化クリープ関数

$$\begin{aligned} \Gamma(t) &= \{(\alpha - 1/\alpha^2)(1 + \beta/\alpha)/(1 - \alpha^2/N)\} / \sigma \\ &\equiv \varphi(\alpha) / \sigma \end{aligned} \quad (26)$$

を定義する。 $\Gamma(t)$ も σ の広い範囲の変化には適さない。

5-2-3. 破壊時間曲線の形状²⁵⁾

クリープ曲線 $\Gamma(t) - \log t$ は t が増せば逆S字状に単調に増すから(第17図(a)), (23) 式の $\sigma_s = K/\Gamma(t_0/q)$ は分母の $\Gamma(t)$ によりS字状に単調に減少させられる。 α_s は $\varphi(\alpha_s)$ と増減を共にし、(23) 式より $\varphi(\alpha_s) = K[\Gamma(t_0)/\Gamma(t_0/q)]$ は $\Gamma(t_0)$ と $\Gamma(t_0/q)$ の比に比例する。第17図(a)はSBR加硫ゴムのクリープ曲線の

第16図 7種の加硫ゴムの破損曲線の比較 (Smith¹³⁾) この破損曲線は真の強度を用い、橋かけ度の差異がキャンセルされたもの

例で、高速伸長 (or 低温) では t_b も t_b/q もともにガラス状領域の A と A' にあり、ガラス状値の $\Gamma'(t_b)$ と $\Gamma'(t_b/q)$ の比は 1 に近く、 α_b は小さい。中間の速度 (温度) では t_b はゴム状領域の B にあるが、 q は大きいから t_b/q は未だガラス状領域の B' にあり、ゴム状値の $\Gamma'(t_b)$

(a) 一般化クリープ曲線
(b) (a) のクリープ曲線と (24) 式から定めた理論破損曲線の測定との比較

第 17 図 SBR 加硫ゴムの一般化クリープ曲線とそれから導かれた破損曲線 (Bueche, Halpin²⁵⁾)

第 18 図 SBR 加硫ゴムに対する理論破損時間曲線と実測値の比較 (理論: (24) 式, Halpin¹⁴⁾)

とガラス状値の $\Gamma'(t_b/q)$ の比は大きく、 α_b も大きくなる。遅い速度では t_b も t_b/q もともにゴム状領域の C と C' にあり、共にゴム状値の $\Gamma'(t_b)$ と $\Gamma'(t_b/q)$ の比は再び 1 の order に減少し、 α_b も減る。これが α_b -log t_b 曲線が極大の山をもつ Bueche らによる理由である。図では、 $q=10^7$, A, B, C はそれぞれ $t_b=10^{-8}$, 1, 10^2 min である。このクリープ曲線を用い公式 (24) から計算された同試料の理論破損曲線を図 (b) に示した。同様に理論 t_b 曲線は第 18 図に示した。活性充テン剤補強加硫ゴムの破壊物性も定性的傾向は変わらないが (第 19 図 (a)), 移動距離 $\log a_T$ は WLF 型でなくアルレニウス型になる。同図 (b) にみられるように、ガラス状領域に近づけば活性充テン剤の濃度に関せず純加硫ゴムに固有な一定強度に近づく。これは裂け目は粒子界面を避け、凍結した高分子部分を伝播することを示唆する。

繊維先端の局部ひずみが単純伸長に近いことは 7-3. でわかる。限界条件 (22) 式で $K=\varphi(\alpha_1)/s$ を定数としたが、ゴム状態では伸びやすく局部応力も集中しにくいゆ

0HAF, 15HAF, 30HAF は HAF (High Abrasion-Furnace) カーボンブラックをゴムの重量 100 部に対して、それぞれ 0, 15, 30 部配合した試料 (Halpin, Bueche¹⁴⁾)
(a) 3 種の補強加硫ゴムの破損曲線 (理論: (24) 式)
(b) 同じ補強加硫ゴムの破損時間曲線

第 19 図 HAF 補強 SBR 加硫ゴムの破損曲線と破壊時間曲線

え、 $\varphi(\alpha_0')$ は大きく、応力集中係数 s は小さいから K は大きい。ガラス状に近づくと事情が逆になり K は小さくなる。それをゴム状態の K の大きい値で押し通すためか、短時間域の α_0 の値は理論より常に小さい。ガラス転移に伴う破壊機構や限界条件の遷移は興味深い。

6. 線型粘弾性論に基く切断ひずみの山の考察⁵⁾

ゴム状物質の大変形粘弾性から破壊物性に至るまでの多くの測定で線型粘弾性と同じ WLF 式による時間-温度換算法則がなりたつことから期待されるが、線型粘弾性論の手法や成果は破壊の解明にも有力な武器となる。

一般化マクスウェル模型で一定ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_0$ を与えれば

$$\sigma = E_s \epsilon + \dot{\epsilon}_0 \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \tau) \tau (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau \quad (27)$$

となる。 E_s は平衡弾性率、 τ は緩和時間、 $H(\ln \tau)$ は緩和スペクトルであった。ひずみ $0 \sim \epsilon = \dot{\epsilon}_0 t$ の間に受けた仕事は

$$W = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon = (E_s \epsilon^2 / 2) + \dot{\epsilon}_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} H \tau \{ t - \tau (1 - e^{-t/\tau}) \} d \ln \tau \quad (28)$$

である。貯蔵弾性エネルギー U は、 σ に模型のバネ部分の弾性ひずみの増分 $d\epsilon_s$ を乗じて積分すれば計算できる

$$U = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon_s = (E_s \epsilon^2 / 2) + (\dot{\epsilon}_0^2 / 2) \int_{-\infty}^{\infty} H \tau^2 (1 - e^{-t/\tau})^2 d \ln \tau \quad (29)$$

内部粘性により散逸するエネルギー $Q (= W - U)$ は

$$Q = \dot{\epsilon}_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} H \tau^2 \{ t/\tau - (3/2) + 2e^{-t/\tau} - (1/2)e^{-2t/\tau} \} d \ln \tau \quad (30)$$

となる。 $t \leq \tau$ では上式の $\{ \}$ 内は 0、 $\tau < t$ では t/τ で近似されるから、動的粘性率 $\eta' = \int_{-\infty}^{\infty} H \tau d \ln \tau = E''/t$ を用い

$$Q = \dot{\epsilon}_0^2 t \int_{-\infty}^{\infty} H \tau d \ln \tau = \dot{\epsilon}_0^2 t \eta' = \epsilon^2 E'' \quad (31)$$

を得る。 E'' を損失ヤング率とし、単純ずりの損失コンプライアンス $J'' = 3/E''$ に書き替えれば、ひずみ ϵ は上式より

$$\epsilon = (J'' Q / 3)^{1/2} \quad (32)$$

となる。 J'' に替えたのはずりの測定との比較のためと、 ϵ は J'' とともに大きい τ の領域に支配されるからである。微小変形のこの関係が破断まで近似的になりたつとすれば

$$\epsilon_b = (J'' Q_b / 3)^{1/2} \quad (33)$$

Q_b は破断までの散逸エネルギーである。換算時間 t/a_T

に対して Q_b の変化がゆるやかならば、 J'' は極大の山をもつから ϵ_b もほぼ同じ位置に山をもつ。この予測は多くの物質について確かめられている (第 20 図)^{6), 23)}。

Q_b は $t/a_T < \tau_N$ 、 $\tau_1 < t/a_T$ では 0 に近く、 $\tau_N < t/a_T < \tau_1$ で山をもつ。 Q_b 、 U 、 ϵ_b あるいは $\tan \delta$ などの推移の分子像による考察は興味深く、ゴム状からプラスチック状の破壊機構の遷移に重要な知見を与えるが省く⁶⁾。

7. ゴム状物質の引裂き破壊と疲労の粘弾性

破れや裂けは、ゴム、フィルム、合成皮革など延性や可とう性に富む材料の基本的な破壊の一種として実用上重要であるばかりでなく、Thomas²⁶⁾、Greensmith²⁷⁾、Mullins¹⁸⁾ などの研究により伸長切断や疲労破壊や動的粘弾性との直接な関係も明らかにされ、さらに各種の破壊に伴うクラックの成長機構を示唆するなど、破壊物性研究上も重要である。

7-1. 準静的な引裂き過程、引裂きエネルギー

通常は試料の矩形シートに切込み (notch) を入れ引裂くが、試片と切込みの形状や引裂方式で複雑な変化に富む。Thomas ら²⁶⁾ の顕微鏡による詳しい観察によれば、切込みの先端の小部分は高度にひずみ (シートが薄ければほぼ単純伸長)、裂けが微小な間は力をゆるめれば裂けは止むが、裂けが数百分の 1 mm になれば突然数 mm に成長し、さらに試料の伸びが進めば急激な裂け目の成長で破断する。

厚さ h 、幅 $2b$ の加硫ゴムシートが、第 21 図 (b) のように切り込みに沿って両脚を開き、チャックを介し大きな力 F の力により長さ l_0 が $l = \alpha l_0$ に弾性的に伸ばされているとする。裂け目の長さ c が増さないように dl だけ弾性伸長すれば、弾性エネルギーは $dW = F dl$ だけ

第 20 図 実測切断ひずみ ϵ_b と損失コンプライアンス J'' の平方根の計算曲線との換算破壊時間に対する山の比較 (理論: (33) 式, Landel¹⁵⁾), 試料は末端カルボキシ化ポリブタジエン加硫ゴム (Knauss²⁸⁾)

増すから

$$dW = Fdl \text{ または } (\partial W / \partial l)_0 = F \quad (34)$$

次に dc だけ裂け、面積 $dA = hdc$ だけ破面をつくるに必要な最小の限界エネルギー ΓdA が存在するとすれば、この裂けにより減少する弾性エネルギー $-dW$ は少なくとも ΓdA の分だけは含んでいて供給せねばならないから、

$$-dW \geq \Gamma dA \text{ または } -dW/dc \geq \Gamma(dA/dc) = \Gamma h \quad (35)$$

が裂けるための限界条件で、等号は準静的な引裂き過程を表わす。チャック間隔 l が固定の下に dc だけ裂ければ

$$(\partial W / \partial c)_l = -\Gamma(\partial A / \partial c)_l = -\Gamma h \quad (36)$$

一定の力 F でチャック間隔を dl だけ増せば、裂け目は α を変えないために dl に見合う dc だけ裂けるから $l + dl = \alpha(l_0 + 2dc)$ または $(\partial l / \partial c)_F = 2\alpha$ (37)

となる。この際外からされた仕事は全微分の公式より

$$dW = (\partial W / \partial l)_c dl + (\partial W / \partial c)_l dc$$

これを書き換え、(34)、(36)、(37) 式の関係代入すれば

$$(\partial W / \partial c)_F = (\partial W / \partial l)_c (\partial l / \partial c)_F + (\partial W / \partial c)_l \\ = 2F\alpha - \Gamma h \quad (38)$$

$(\partial W / \partial c)_F$ の計算：別に試料を伸度 α まで弾性伸長した S-S 曲線下の面積 $U = \int_1^\alpha \sigma d\alpha$ (：単位体積あたりの単純伸長の弾性エネルギー) を測定する。伸度 α (力 F) の下に裂け目が dc だけ増せば、 $(2bh)dc$ だけの体積が無ひずみの試料胴部から弾性伸長 α のひずみ状態の股にくり入れられるから、弾性エネルギーの増分は

$$dW = U(2bh)dc \text{ または } (\partial W / \partial c)_F = 2bhU \quad (39)$$

これを上式に入れれば、引裂きの基本公式の一つ

$$\Gamma h = 2F\alpha - 2bhU \quad (40)$$

が得られる。ここで試料の幅 b を十分大きくとれば、伸度 α はいくらでも 1 に近づき、 U も 0 に近くなるから

$$\Gamma = 2F/h \quad (41)$$

が得られる。 Γ は物質の引裂きエネルギーとよばれる。

7-2. 裂け目の先端の大きさの影響^{26), 18)}

第 21 図(d) のように、厚さ h の加硫ゴムシートの裂

け目の先端に幅 b の繊維 A, B, C, D などが、これらは長さが約 d に伸びると切れ、その幅 $b = \Delta c$ だけ裂けが進むとする。繊維 A が切れるとその体積 $bhd = h\Delta c$ に含まれる単純伸長の弾性エネルギー $\Delta W = U(h\Delta c)$ のほとんどが破面を $h\Delta c$ だけ増すに必要なエネルギー $\Gamma h\Delta c$ に転化するとすれば

$$\Delta W = U h \Delta c = \Gamma h \Delta c \text{ または } \Gamma = U d \quad (42)$$

これは切込みの先端の直径 d を変えた測定から確かめられている重要公式の一つである。なお図(c)のような純単純伸長の引裂きでは、次の公式も見出されている²⁰⁾、

$$\Gamma = 2KcU \quad (43)$$

K は α によりゆるやかに変わるが、ほぼ定数とみなせる。

7-3. 引裂き破壊の粘弾性

ここでは、(i) 引裂き破壊で時間-温度重ね合わせがなりたつこと、(42) 式誘導の二つの仮定、(ii) 裂け目の先端のひずみを単純伸長としたこと、(iii) その単純伸長の弾性エネルギー ΔW がほぼ全部破面をつくるに必要な仕事 $\Gamma h\Delta c$ に転化するとしたことなどを検証する。ゴム状弾性論の公式が破断までなりたつとすれば、(42) 式の U も伸長破壊エネルギー U_b をとり

$$\Gamma/d = U_b = (G/2)(\alpha_b^2 + 2/\alpha_b - 3) \\ \simeq (G/2)(\alpha_b^2 - 3) \simeq (G/2)\alpha_b^2, \quad (44)$$

$$\sigma_b = G(\alpha_b - 1/\alpha_b^2) \simeq G\alpha_b \quad (45)$$

となる。そこで Γ , Γ/d , $(\alpha_b^2 - 3)$, σ_b^2 の間に近似関係

$$\Gamma \propto \Gamma/d = U_b \simeq (G/2)(\alpha_b^2 - 3) \simeq (1/2G)\sigma_b^2 \quad (46)$$

がなりたつ。第 22 図(a)²⁷⁾には、カーボンブラック補強加硫 SBR の引裂きが始まる力 F から(41)式により計算した Γ/d と、伸長切断から測定した U_b , $(\alpha_b^2 - 3)$, σ_b^2 などの 4 量の間に良い近似の比例関係があることが示されている。同図(b)には数種の加硫ゴムの Γ がキレイな時間-温度合成曲線を形成していること、および他の切断データからの σ_b^2 曲線が Γ 曲線に近いことが示されている¹⁸⁾。これらは公式 $\Gamma = 2F/h$, $\Gamma = Ud$ および

第 21 図 引裂き試験と裂け目の先端の説明図

近似式 (46) の妥当性の実証である。引裂きにおいて時間-温度換算法則がなりたつことは、 Γ や Γ/d は (46) 式より G に比例し、 G は同換算法則に従うから当然である。

さらに角振動数 ω の振動測定の動的粘性率を η' とすれば、関係 Γ の $\omega\eta'$ が測定的に見出されている¹⁶⁾。これは (31) 式と同様に導かれる関係 U_b の $E'' = \omega\eta'$ と $\Gamma/d = U_b$ をあわせれば当然である。これらの関係により引裂きや伸長切断などの破壊物性が、微小ひずみの振動測定のような非破壊測定のデータから予測できることになる。

7-4. 疲労破壊と引裂きと伸長物性

変動する応力を受けてきた物体は静的な破壊応力よりはるかに小さい応力で破壊する。これが疲労である。疲労の研究の主な課題は、荷重や変形の種類と履歴に対応する材質の変化あるいは破壊形式の間の関係の解明であ

- (a) SRF (Semi Reinforcing Furnace) カーボンブラック 50 部配合加硫 SBR の引裂きが始まる力から評価された Γ/d 、伸長破壊エネルギー U_b 、伸長切断データから計算した $(\alpha_s^2 - 1)$ および α_s^2 の 4 種の量の比較 (理論: (46) 式, Greensmith²⁷⁾)
- (b) 単量体の組成が異なる数種のステレン-ブタジエンおよびアクリロトリル-ブタジエン共重合体加硫ゴムの引裂きエネルギーの時間-温度重ね合わせ。Smith による SBR 加硫ゴムの伸長切断データから計算した α_s^2 も比較した (Mullins¹⁶⁾)

第 22 図 加硫ゴムの引裂きエネルギーと伸長破壊物性および引裂きにおける時間-温度重ね合わせの成立

ろう。そのために多くの方法で種々な面を追求するが、ここでは引裂きに直接関係ある研究にふれておく。

Lindley, Thomas は²⁹⁾、疲労は試料のうちに散在する弱点から始まる割れ目の成長過程であると考えた。

ゴム状物質の疲労の測定の一つに、第 21 図 (c) のように長さ c_0 の切込みを入れた矩形シートの端に定伸度 (または定応力) の振幅を与え、破断するまでの回数 N を測定する方法がある。定伸度の疲労サイクルで n 回と $n+dn$ 回の間に成長した裂け目の増分を dc とすれば

$$\left. \begin{aligned} dc/dn &= \Gamma^0/A (\text{天然ゴム}) \\ dc/dn &= \Gamma^4/B (\text{SBR ゴム}) \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

が見出されている。 A , B は裂け目成長の物質定数である。天然ゴムの式に単純伸長引裂きの式 (43) を入れ

$$dn = [A/(2KU)^2] (dc/c^2) \quad (48)$$

これを最初から破断まで積分し、 $c_0 \ll c$ とすれば

$$\begin{aligned} N &= [A/(2KU)^2] (1/c_0 - 1/c) \\ &\approx A/(2KU)^2 c_0 \end{aligned} \quad (49)$$

が得られる。定伸度疲労サイクルの進行中の S-S 曲線はほぼ一定である。ゆえに U も一定になる。 α_s を伸度振幅とし U にゴム弾性論の公式を用いれば、上式は

$$N = A/c_0 [K\nu_s RT(\alpha_s^2 + 2/\alpha_s - 3)]^2 \quad (50)$$

となる。第 23 図には上式から計算した曲線と測定値の比較が示されている²⁹⁾。このように疲労が伸長物性や引裂きなどのより測定しやすい、より明りょうな物性からある程度予測ができる。たとえば、 A , K あるいは潜在的弱点の大きさ c_0 などがあるより橋かけ密度 ν_s によらなければ、疲労寿命 N は ν_s の自乗に逆比例して短くなる、また上式で $N \rightarrow \infty$ となるのは $U \rightarrow 0$: $\alpha_s \rightarrow 1$ のときに限られるから、ゴムには耐久ひずみ限界はないなど。

第 23 図 疲労サイクルの疲労寿命 N (縦軸の量) と伸度振幅 α_s の関係。試料は加硫天然ゴム (理論: (50) 式, Gent, et al.²⁹⁾)

高分子固体の金属やセラミックなどに対する材料力学あるいは材料強度学的な特長の主なものは、やはり大きな可とう性、延性、あるいは破壊までの吸収エネルギーなどにあると考えられる。これらは多かれ少なかれ高分子固体に含まれる高弾性および粘性流動を発現する機構によるものであろう。とくにゴム状物質では分子過程がかなり直接に試料のマクロな破壊物性に反映している点で特徴的である。それは破壊に直接参画している分子の割合がぜい性破壊の場合に比べ非常に大きいからであろう。つまり粘性流動と高弾性は協力して試料の異常部（弱点）に集中する局部応力を緩和し試料全体に平均化しようとし、試料内の大部分の鎖が伸び切りに近くなった限界状態でようやく通常の弾性体並みに弱点あるいは成長できなかった微小クラックのまわりの局部応力が裂け目を急激に成長させる。これに反してかたい固体のぜい性破壊では弱点付近とクラックの伝播経路（破面）に沿った原子分子が破壊に直接参画し活性化されたり結合を切られたりするが、他の大部分の原子分子は微小弾性変形で一様な変位をし応力を伝達するだけの役割をするにすぎない。

破壊エネルギーの内訳もゴム状物質はぜい性物質に対して特徴的である。ぜい性破壊に必要なエネルギーの内容は破面の表面エネルギーと破面付近の塑性表面仕事であるが、ゴム状物質の破壊エネルギーの中で表面エネルギーの割合は少なく、粘弾性散逸エネルギーとして粘性流動や破断の際の試料全体の収縮や減衰振動に費される割合が多いものと考えられる。これもまたゴム状物質の延性破壊に参画する分子が試料の全体積にわたって存在することを意味するものであろう。試料内に広く応力やひずみを均す遠距離作用は高弾性発現の機構の存在に負う。それはあまりエネルギー変化がなくエントロピー的な鎖の再配置運動（ミクロブラウン運動）が可能な機構の含有分率による。その割合は換算因子 a_T の中に占める WLF 型の因子 a_{T1} の割合に現われることが期待されるが、もしそうならば a_{T1} の割合は破壊の延性の度合の一つのパラメータとなりうるであろうか。 a_{T1} は“高分子らしさ”の表示になるであろうか。

破損曲線の底部は理想ゴム状態で単純であるが、曲線の中央部は鎖の化学構造の差が物性に現われる領域として今後の研究に期待される。さらに曲線の上端部は近距離力による凝集機構をもつ“高分子らしからぬ”ガラス状態に近い領域であり、破断やネッキングに対する構造敏感性が急増する測定困難な領域であるが、硬プラスチックの破壊や衝撃破壊と関連する領域で、今後の精密な測定が望まれる。

- 1) 横堀武夫：“材料強度学”，(1956) 技報堂；“材料強度学” (1964) 岩波書店
- 2) 高分子学会編：“レオロジーハンドブック” (1965) 丸善
- 3) 中田 修：高分子，7，671 (1958)
- 4) 物理学会編：“高分子の物理”，225 (1963) 朝倉書店；高分子学会編：“高分子の物理学”，295 (1963) 地人書館
- 5) B. R. Rosen, Ed.：“Fracture Processes in Polymeric Solids”，361 (1964) Interscience
- 6) 佐藤良泰：日本ゴム協会誌，39(9) (1966) [印刷中]
- 7) G. R. Taylor, S. R. Darin：J. Polymer Sci., 17, 511 (1955)
- 8) T. J. Dudek, F. Bueche：J. Appl. Polymer Sci., 8, 555 (1964)
- 9) T. L. Smith, A. B. Magnusson：J. Appl. Polymer Sci., 5, 218 (1961)；Rubber Chem. and Technol., 35, 753 (1962)
- 10) C. C. Hsiao, J. A. Sauer：J. Appl. Phys., 21, 1071 (1950)；B. D. Coleman：J. Polymer Sci., 20, 447 (1956)
- 11) T. L. Smith：Trans. Soc. Rheol., 6, 61 (1962)
- 12) T. L. Smith：J. Polymer Sci., 32, 99 (1958)
- 13) T. L. Smith：J. Appl. Phys., 35, 27 (1964)
- 14) J. C. Halpin：J. Appl. Phys., 35, 3133 (1964)；J. C. Halpin, F. Bueche：J. Appl. Phys., 35, 3142 (1964)
- 15) D. I. Livingston, et al.：J. Appl. Polymer Sci., 5, 442 (1961)
- 16) L. Mullins：J. Appl. Polymer Sci., 2, 257 (1959)
- 17) F. Bueche：J. Appl. Phys., 26, 1133 (1955)
- 18) F. Bueche：“Physical Properties of Polymers”，262, 323 (1962) Interscience
- 19) H. Fujita, A. Kishimoto：J. Chem. Phys., 34, 393 (1961)
- 20) 佐藤良泰，網田 衛，桜井正幸：日本ゴム協会総会で講演，(1966 年 5 月)
- 21) J. C. Fisher, et al.：J. Appl. Phys., 19, 775 (1948)；J. Chem. Phys., 17, 71 (1949)；J. C. Fisher：J. Appl. Phys., 19, 1062 (1948)
- 22) 高分子学会編：“高分子の物理学”，155, 194 (1963) 地人書館
- 23) W. G. Knauss：Ph. D. Thesis, California Inst. of Technol., (1963), Pasadena, California
- 24) T. L. Smith：J. Polymer Sci., A1, 3597 (1963)
- 25) F. Bueche, J. C. Halpin：J. Appl. Phys., 35, 36 (1964)
- 26) R. S. Rivlin, A. G. Thomas：J. Polymer Sci., 10, 291 (1952)；A. G. Thomas：J. Polymer Sci., 18, 177 (1955)；J. Appl. Polymer Sci., 3, 168 (1960)
- 27) H. W. Grenesmith：J. Appl. Polymer Sci., 3, 175, 183 (1960)
- 28) T. L. Smith：J. Polymer Sci., 32, 99 (1958)
- 29) A. N. Gent, P. B. Lindley, A. G. Thomas：J. Appl. Polymer Sci., 8, 455 (1964)；P. B. Lindley, A. G. Thomas：Proc. Rubber Technol. Conf., 4th Conf., 428 (1962), London