Article

Frequency Dependence of Nonlinear Viscoelastic Relaxation in Glassy Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Subjected to Constant-Speed Stretching

Shin'ya YOSHIOKA[†], Masayuki TOYODA, and Mariko IWAMOTO*Department of Mechanical and Physical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka City University
Sugimoto, Sumiyosi-ku, Osaka 558-8585*

Variation of complex shear modulus of glassy poly(methyl methacrylate) (PMMA) was monitored during uniaxial stretching to investigate the frequency dispersion of strain-induced nonlinear relaxation. With increasing strain ε_n , the storage modulus G' decreased to a steady value appearing at post-yield range of strain accompanied by a marked increase of the loss modulus G'' , indicating that glassy structures changed into more unstable ones due to stretching. The variation of the moduli was more remarkable when the timescale of observation, *i.e.* frequency f of dynamic measurement, was closer to that of deformation, *i.e.* strain rate $\dot{\varepsilon}_n$. Increment of G'' as a function of ε_n was identical independently of $\dot{\varepsilon}_n$ when observed at a fixed condition of $\alpha = \dot{\varepsilon}_n/f$. This observation indicates that β relaxation is not altered by imposition of large strain and that the frequency dispersion of the nonlinear stress relaxation is determined by relative distance from the timescale of deformation and the amount of imposed strain. Relationships between $\Delta G'$, decrement of G' , and ε_n were not superposable at a fixed α , because of negative $\dot{\varepsilon}_n$ dependence of $\Delta G'$ in the post-yield regime. This presumably shows that strain aging, structural relaxation of the strain-induced unstable glassy structures under finite stress, occurs during deformation.

Key Words: Glassy polymer / Large deformation / Nonlinear viscoelastic relaxation / Structural change /
Frequency dispersion

等速延伸を受けるガラス状ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の 非線形粘弾性緩和の周波数依存性

吉岡 真弥[†], 豊田 昌行, 岩本 真里子

(原稿受理: 2015 年 9 月 16 日)

1. 緒 言

ガラス状高分子を等速で大変形させた場合、応力はひずみに対して直線的に立ち上がったあと徐々にその増加割合を減じて極大へと至り、その後緩やかに低下する。応力-ひずみ関係のこの特徴に加えて応力極大以降で直ちには回復しないひずみが顕著に増加し始めることから、ガラス状高分子の大変形は塑性現象のようにも見え、応力極大は一般に降伏点と呼ばれている。しかし、降伏点を通過後のひずみ領域で変形を停止すると応力は大きく緩和する。すなわち、ガラス状高分子の大変形は粘弾性現象である。この粘弾性は変形の条件や履歴に複雑に依存する非線形を示す。

変形が増大する過程における粘弾性の非線形は、変形に

よってガラス構造が不安定化し、系の緩和時間が低下することがその本質であると考えられるようになってきた。Edigerらのグループがガラス状高分子の非線形緩和に関する一連の優れた実験結果を報告している。¹⁻³⁾ 彼らは、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) に分子鎖セグメントの緩和に追従する蛍光プローブ⁴⁾を微量添加し、photobleaching法を用いて蛍光プローブの回転緩和曲線を種々のひずみ量において測定した。その結果、等速変形過程³⁾に関して次の結果を報告している (1) プローブの回転緩和時間 τ_c は、ひずみの増加とともに降伏点付近までに桁で低下しその後一定となる、(2) この τ_c の低下量は高ひずみ速度ほど大きい、(3) τ_c の低下とともに緩和時間分布は狭くなる。また、変形停止後に τ_c は急激に増大する。¹⁾ 緩和時間 τ_c は分子鎖セグメント緩和のダイナミクスを反映していると考えられるため、大変形によって生じるセグメント緩和時間の変化が実験的に示されたことになる。これらの結果は、ガラス状高分子の非線形粘弾性の本質は、ガラスが本来非平衡系であることから示す自

[†] 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 3-3-138
E-mail: yoshioka@mech.eng.osaka-cu.ac.jp

発的な構造発展 (aging) による緩和時間増加と、力学的刺激が aging を反転させるための緩和時間低下の競争現象であるという考え方を強く支持する。最近では、ガラス状高分子の非線形粘弾性を説明しようと試みる多くのモデルが aging と力学刺激によるその反転をその基本的な物理描像として採用している。⁵⁻⁷⁾

筆者らのグループは巨視的な観測に基づいて大変形に伴うガラス構造の変化 (変形にともなう不安定化) を主張してきた。^{8,9)} ガラス状高分子の等速変形時に降伏点後に観測される応力一定状態 (降伏域) が定常流動状態であることを確認した上で、この流動を速度解析した。その結果、ガラスの定常流動の活性化エンタルピー ΔH と活性化エントロピー ΔS の一義的関数関係が、供試高分子がガラス転移温度 T_g より高温において示す線形粘弾性緩和の ΔH — ΔS 関係と一致することを複数の高分子について明らかにした。そして、 ΔH — ΔS 関係は分子鎖セグメントの凝集状態によって決まる量であることから、大変形下のガラス構造は T_g より高温と同じより不安定な構造へと変化して流動 (緩和) していることを示した。このガラス構造の不安定化はひずみ速度が高いほど大きく生じる。さらにこの知見に基づき、(1) 単純な非線形単一緩和モデルを応力—ひずみ関係に適合する計算より、等速変形過程におけるガラスの緩和時間は変形とともに桁で低下して降伏域における定常値に至り、定常状態における緩和時間はひずみ速度にほぼ反比例すること¹⁰⁻¹²⁾、あるいは、(2) PMMA の等速変形延伸に微小なねじり振動を重ね合わせて延伸に伴う動的粘弾性の変化を測定すると、降伏点過ぎまで貯蔵弾性率 G' は低下し一方損失弾性率 G'' は増加した後それぞれ一定値に至ること、などを報告してきた。^{13,14)} 動的粘弾性の変化は高ひずみ速度ほど大きく生じ、高速ほど大きいガラスの構造変化を反映する観測であると考えられる。このように筆者らのこれまでの主張と Ediger らの新しい手法による観測結果はほぼ一致している。

以上のように、ガラス状高分子の非線形粘弾性の本質が変形に伴うガラスの構造変化であることがわかってきた。しかし、構造変化メカニズムの詳細は現在もよくわかっていない。さて、Ediger らは、変形の増加に伴って緩和時間分布が狭くなると報告している。彼らは、蛍光プローブの回転緩和の減衰曲線を stretched exponential 関数 (KWW 式) でフィッティングし、緩和時間分布の広がりを表す係数 β の大きさが変形とともに増大することからこの結論を得ている。この結果はセグメント緩和の実測結果として重要であるが、緩和時間および緩和強度の分布の詳細については情報を与えない。一方、筆者らが等速変形時の応力—ひずみ関係に関して得ている知見も、ひずみ速度という単一のタイムスケールに対する平均的緩和応答に関するものである。非線形緩和の緩和時間分布についての詳しい検討は、ガラスの構造変化そして非線形緩和のメカニズムを解明してゆく上で重要と考えられる。そこで本研究では、既報^{13,14)}の実験装置を改良して周波数範囲を拡大し、ガラス状 PMMA の等速延伸過程における動的粘弾性変化を 4 桁にわたるひずみ速度と 5 桁にわたる測定周波数を用いて検討することにした。変形のタイムスケールであるひずみ速度が非線形緩和特性の周波数依存性におよぼす影響を詳しく調べた。

2. 実験方法

試料には厚さ 5 mm の市販の PMMA キャストシート (三菱レイヨン製アクリライト L) を用いた。1 K/min の昇温速度を用いた DSC 測定より求めた試料 PMMA のガラス転移温度 T_g は 110 °C であった。この試料シートから 5 mm × 5 mm × 50 mm の平行試験部を持つダンベル形引張試験片を機械加工により切り出した。試料の熱的および機械的な履歴を消去するとともに試料ガラスをできるだけ安定な状態とすることを目的として、 T_g よりも高温の 130 °C で 8 時間保持後、3.3 K/hr の低い冷却速度で徐冷する熱処理を引張試験片に施した。吸湿を避けるため、熱処理後の引張試験片は実験に用いるまで乾燥デシケータ内で保管した。

試験片の等速延伸はインストロン型の材料試験機で行った。延伸は公称ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-3}$, 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-5} および $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の 4 段階を用いて、公称ひずみ $\epsilon_n = 0.20$ 程度まで加えた。延伸は材料試験機に取り付けた温度チャンバー内で行い、延伸温度は $90 \pm 0.5 \text{ °C}$ に制御した。

延伸過程における試料の複素せん断弾性率は、微小なねじり振動を試験片に加えることのできる自作の機構を材料試験機に組み込んで測定した。一軸延伸と同時に試験片に延伸軸を中心とした正弦波の微小なねじり振動を重ね合わせ、加えたねじり変位と試験片に生じたトルクを引張荷重とともに時間の関数として記録した。ねじり振動の角変位振幅は十分に小さい 0.020 rad とした。この値は応答トルク波形が正弦波となる値、すなわち、動的測定が線形粘弾性の範囲となるように選んだ。トルクとねじり変位から G' および G'' を計算した。測定周波数 f には 0.002 Hz から 20 Hz までの 5 桁、5 段階を用いた。ただし、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ に対して f が低すぎると動的測定 1 周期の間に大きく延伸が進んでしまい、延伸に伴う変化が正しく測定できない。このため f の下限を $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では $f = 0.2 \text{ Hz}$ として $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ では $f = 0.02 \text{ Hz}$ とした。一方、測定周波数の上昇とともに延伸に伴う動的粘弾性の変化は小さくなる。¹⁴⁾ このため $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ では $f = 2 \text{ Hz}$ 以下のみを用いた。これら条件での強制ねじり振動の重ね合わせが一軸延伸の応力・ひずみ関係を乱さないことを確認した。

3. 実験結果

3.1 延伸過程における G' および G'' 変化の周波数依存性

真応力 σ — ϵ_n 関係、 G' — ϵ_n 関係および G'' — ϵ_n 関係の測定結果を全てまとめて Fig. 1 に示す。(a) ~ (d) はそれぞれ異なるひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ での測定結果であり、上のパネルが σ — ϵ_n 関係そして下のパネルが G' — ϵ_n および G'' — ϵ_n 関係を示している。縦軸の σ , G' および G'' の算出は、いずれも、試験部が体積不変で均一に変形したと仮定して行った。実際、今回用いた全ての条件において不均一変形 (くびれ) は観測されなかった。

Fig. 1 の σ — ϵ_n 関係では、下段パネルに示した異なる周波数 f での測定時の結果を全て描いた。 σ — ϵ_n 関係は、(a) ~ (d) のいずれにおいても、それぞれ 1 本の曲線に重なり合っている。つまり、異なる周波数での微小なねじり振動の重ね合わせが一軸の σ — ϵ_n 関係を乱さなかったことがこの結果からも確認できる。等速延伸過程における σ — ϵ_n 関係は、いずれの

$\dot{\epsilon}_n$ においても、ガラス状高分子の典型的な非線形粘弾性応答を示した。すなわち、 σ は延伸の開始直後 ϵ_n に対して直線的に増加した後、徐々に増加割合が低下して極大値である降伏点を示し、それ以降は ϵ_n の増加とともに緩やかに低下した。 $\epsilon_n = 0.20$ 付近では σ は低い一定値（下降伏域）に達していた。ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ が桁で下がっても σ はわずかしかな下らないこともガラス状高分子のよく知られた非線形粘弾性応答の特徴を再現した。降伏点のひずみは最も高速の $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ における $\epsilon_n = 0.05$ の少し手前あたりから最も低速の $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ での $\epsilon_n = 0.03$ 付近へと、 $\dot{\epsilon}_n$ の低下とともに小さくなった。これもよく知られたひずみ速度依存性である。

下段パネルの G' および G'' は $\epsilon_n = 0.01 \sim 0.02$ 程度より大きいひずみ領域の結果のみを示した。これは延伸開始直後の低軸荷重域ではねじりの軸が安定せず、 G' および G'' が正確に測定できなかったためである。図中のシンボルは測定周波数 f を表している。一部を除いて同一条件で2回の測定結果を示している。本実験における G' および G'' の測定精度は実験点のバラツキ程度であった。

G' は、たとえば (b) $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の $f = 20 \text{ Hz}$ ($\square$ 印) の結果を見ると、延伸開始から $\epsilon_n \sim 0.02$ 付近まで約 1 GPa のほぼ一定値を保ち、その後 ϵ_n の増加とともに徐々に低下してから降伏点のひずみよりやや大きい $\epsilon_n \sim 0.045$ 付近以降で 950 MPa 程度のおよそ一定値となった。延伸初期の一定値が見えにくい条件もあるが、全ての条件において定性的にこれと同じ G' の低下挙動が観測された。いずれのひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ においても、周波数 f が低いほど G' は延伸初期の値が低く、延伸に伴う低下の終了するひずみが大きくなるとともに、ひずみ ϵ_n に対する低下の傾きおよび低下量とも大きくなった。これらの特徴により $G'-\epsilon_n$ 関係は低い周波数 f で測定された場合ほど延伸過程全体を通じて低い位置を通った。

延伸に伴う G'' の変化は、 G' の変化と増減を反転させた特徴を示した。たとえば、先ほどと同じ (b) $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の $f = 20 \text{ Hz}$ ($\square$ 印) の結果を見ると、延伸開始直後の $\epsilon_n \sim 0.02$

付近まで 85 MPa 程度の一定値であった G'' は、その後 G' が低下を示したのと同じひずみ領域において逆に徐々に増加し、 $\epsilon_n \sim 0.045$ 付近以降では 100 MPa 付近の一定値となった。延伸に伴う変化、 G'' では増加、が低い周波数 f で測定した場合はほど大きく生じるとともにその変化がより大きいひずみまで継続した点も、延伸に伴う G' の変化（減少）と同じ周波数依存性であった。ただし、延伸開始直後における G'' は高い周波数 f 、特に $f = 20 \text{ Hz}$ 、で測定した場合ほど明らかに高く、延伸に伴う増加量も周波数に依存したため、異なる周波数 f で測定した $G''-\epsilon_n$ 関係は延伸の途中で交差する場合があるなど、 $G'-\epsilon_n$ 関係と比べて複雑な周波数依存性を示した。

3.2 延伸過程における G' および G'' 変化のひずみ速度依存性

延伸過程における G' および G'' の変化のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ 依存性を示すために、Fig. 1 に示した結果のうち $f = 0.2 \text{ Hz}$ で測定した結果をまとめて Fig. 2 に再掲した。上段パネルは $\sigma-\epsilon_n$ 関係そして下段パネルは $G'-\epsilon_n$ 関係および $G''-\epsilon_n$ 関係である。延伸開始直後の G' は 700 ~ 800 MPa のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ に依存しない値から、高い $\dot{\epsilon}_n$ での延伸下ほどより大きく低下してから高ひずみ域におけるほぼ一定の値へと達した。 G'' は、 $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を除いて、20 MPa 程度の同一の値から延伸とともに増加して高ひずみ域におけるほぼ一定の値へと達した。この G'' の変化（増加）は、 G' の変化（減少）と同じく、高いひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ での延伸下ほどより大きく観測された。Fig. 2 に例示した G' 、 G'' 変化の $\dot{\epsilon}_n$ 依存性は他の周波数 f での測定結果においても全て同じく認められた。なお Fig. 2 において $\dot{\epsilon}_n = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で測定された G'' の延伸初期の値が他と異なる点については後述する。ここまで述べた G' および G'' 変化のひずみ ϵ_n 、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ および周波数 f 依存性は全て既報^{13,14)} の特徴を再現しており、 G' の低下と G'' の増加が同時に生じることより、延伸に伴うガラス構造の不安定化を反映していると捉えることができる。

Fig. 1. True tensile stress σ , the storage shear modulus G' and the loss shear modulus G'' for poly(methyl methacrylate) (PMMA) plotted against nominal strain ϵ_n at a temperature of 90 °C. Specimens were stretched at various nominal strain rates $\dot{\epsilon}_n$ shown in the upper panels. Symbols in the lower panels denote frequency f of dynamic measurement.

3.3 異なるひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ における G' , G'' 変化の周波数 f によるスケーリング

G' および G'' の等速延伸に伴う変化は、一定の周波数 f で測定した場合には高ひずみ速度ほどより大きく生じた。一方ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ を固定すると、低い周波数で測定した場合に G' および G'' の変化はより大きく観測された。動的測定のタイムスケール（周波数 f ）が変形のタイムスケール（ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ に対応）よりも短いことを考えると、今回観測された G' および G'' 変化のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ および周波数 f への依存性は、変形のタイムスケールと動的測定のタイムスケールが接近するほど G' および G'' の変化がより大きく観測されたと見ることができる。このことは G' および G'' の変化に及ぼす延伸条件 $\dot{\epsilon}_n$ の効果が周波数 f によってスケーリングできる可能性を予想させる。

そこで新しいパラメータ $\alpha = \dot{\epsilon}_n / f$ を定義し、 α が同一の条件で G' および G'' の変化を比較することにした。 α は動的測定1周期あたりのひずみ増分を意味することになる。さて、Fig. 1 に示したように、動的測定の結果は微小ひずみ領域においてすでに周波数 f に依存する。これは特に G'' において顕著である。したがって、Fig. 1 に示した G' - ϵ_n 関係および G'' - ϵ_n 関係を α が同一の条件でそのまま描いても重なり合わないことは明白である。上述のようにスケーリングの可能性は G' および G'' の変化の大きさに関して予想された。そこで、延伸に伴う G' および G'' の変化量、 $\Delta G' = G' - G'_0$ および $\Delta G'' = G'' - G''_0$ の ϵ_n に対する変化を α ごとに比較することにする。ここに G'_0 および G''_0 は未変形状態における G' および G'' の値、つまり、線形領域における値である。

変化量 $\Delta G'$ および $\Delta G''$ を求めるためには、 G'_0 および G''_0 を知る必要があるが、今回の測定では $\epsilon_n = 0$ における G' お

よび G'' は測定できなかった。ただし今回の測定では、延伸初期のひずみ領域で一定値が観測される場合があった。また、線形値は印加ひずみによって乱されない量でなければならないから、 G'_0 および G''_0 はひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ に依存しないはずである。これらのことから、個々の測定結果について、延伸最初期の正確と考えられる数点のデータの平均値を各測定の G'_0 および G''_0 と仮に考え、その周波数 f 依存性を調べた。結果を Fig. 3 に示す。シンボルは測定時のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ を表している。対数軸での描像であるが、 G' はひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ にほぼ依存せず、その周波数依存性と比べてほぼ一定と言える値が各周波数 f について得られた。もう一方の G'' も、図中に () を付けて示した実験点を除けば、 f ごとに $\dot{\epsilon}_n$ に依存しない値が得られた。図中に () を付けたデータはいずれもその周波数において最も高いひずみ速度で測定された結果であった。上述のように、周波数 f を固定すると高ひずみ速度において G'' の変化は大きい。つまり、これら他より高い値は、延伸の効果によってすでに増加し始めた G'' を G'_0 と扱ってしまったものと考えられる。以上より、Fig. 3 のデータから、各周波数 f ごとに得られたひずみ速度に依存しない G'_0 および G''_0 の平均値を求め、これらを $\Delta G'$ および $\Delta G''$ を求める際に使う G'_0 および G''_0 として採用した。このように定めた G'_0 および G''_0 の値を Table I に示す。

得られた $\Delta G'$ および $\Delta G''$ の ϵ_n に対する変化を α ごとにまとめて Fig. 4 に描いた。 $\Delta G'$ (白いシンボル) のバラツキが $\Delta G''$ (黒いシンボル) よりも大きいのは、絶対値が G'' の10倍程度ある G' について求めた変化量 $\Delta G'$ を $\Delta G''$ と同じ等間隔目盛りで表示したためである。図中のシンボルはひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ と周波数 f の組み合わせの違いを表している。パネル (a) は α が最も大きい ($\alpha = 5 \times 10^{-3}$) 場合、つまり、変形のタイムスケール $\dot{\epsilon}_n$ と測定のタイムスケール f が最も近い条件の結果である。以降 (b) ~ (e) の順に α が小さくなり、測定のタイムスケールが短くなって変形のタイムスケールから離れる。 α が小さくなるにつれて $\Delta G'$ および $\Delta G''$ とともにその延伸過程における変化は確かに小さくなっている。

Fig. 2. Effects of $\dot{\epsilon}_n$ on σ , G' and G'' for PMMA during stretching. Dynamic moduli were observed at $f = 0.2$ Hz.

Fig. 3. Quantities G'_0 and G''_0 , G' and G'' at the beginning of stretching, plotted against f .

パネル (a) の $\Delta G'$ - ϵ_n 関係を見ると、延伸によって生じる $\Delta G'$ の低下は、 α が同一であっても、 $\dot{\epsilon}_n$ が高いほど大きかった。したがって、この $\Delta G'$ - ϵ_n 曲線では、そのひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ 依存性の周波数 f によるスケーリングは成立しなかった。パネル (b) から (e) へと α が小さくなっても、高ひずみ域における $\Delta G'$ の値は $\dot{\epsilon}_n$ が高いほど小さく、パネル (a) の結果と同じく、 $\Delta G'$ - ϵ_n 曲線のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ 依存性は f ではスケーリングできなかった。降伏点を十分に超えたひずみ領域における $\Delta G'$ のおよそ一定の値は、詳しく見ると、 α が大きい条件におけるわずかな低下傾向から、 α の低下に伴ってわずかな増加傾向へと転じた。

一方、黒いシンボルで示した $\Delta G''$ - ϵ_n 関係は、 $\alpha = 5 \times 10^{-3}$ (パネル (a)) においてのみ延伸初期の増加過程でややバラツキがあるものの、全ての α において、延伸過程全体を通じて良好に 1 本の曲線に重なった。すなわち、 $\Delta G''$ - ϵ_n 関係のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ 依存性は周波数 f できわめて良好にスケーリングできた。高ひずみ領域における $\Delta G''$ を詳しく見ると、 α が大きい場合にわずかな増加傾向があったが、 α が低下して延伸による増分が小さくなるとともに、ほぼ一定の値を示すようになった。

4. 考 察

4.1 非線形緩和と β 緩和の関係

前節に示したように、 $\Delta G''$ - ϵ_n 関係のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ 依存性は周波数 f によって良好にスケーリングされた。このことは、微小変形領域で観測される G'' すなわち G''_0 の周波数依存性は大変形中に変化しないことを示すと考えてよいだろう。Fig. 5 は供試 PMMA の線形動的ヤング率の温度依存性であり、セイコーインスツルメンツ製 DMS-6100 を用いて等速延伸試験片と同一の熱処理を施した試料について、引張り-引張りモードで得た、90 °C における損失ヤング率 E'' は、Fig. 3 に示した G''_0 の周波数 f 依存性とと同じく、20Hz から 0.2Hz へと周波数が低下するとともに低下した。よって、 G''_0 の周波数依存性は常温付近にブロードなピークを持つ β 緩和の周波数依存性に起因している。したがって、PMMA の β 緩和メカニズムは大変形下において変化しない、つまり、粘弾性の非線形には寄与しないと考えられる。

筆者らは、ガラス状高分子の定常流動状態に関する速度解析の結果に基づき、ガラス状高分子の非線形粘弾性は変形に伴うガラス構造の凝集状態の変化に起因すると主張してきた。^{9,10)} ガラス状態で等速延伸させた後に除荷・急冷して

Table I. Values of G'_0 and G''_0 obtained from data shown in Fig. 3.

f / Hz	G'_0 / MPa	G''_0 / MPa
0.002	706	22
0.02	718	24
0.2	787	24
2	844	38
20	1013	86

Fig. 4. Quantity $\Delta G'$ and $\Delta G''$, decrement of G' and increment of G'' due to stretching, plotted against ϵ_n . Panels (a) to (e) show comparisons of results obtained at respective value of $\alpha = \dot{\epsilon}_n / f$ shown in each panel.

変形下のガラス構造を固定した PMMA の線形動的粘弾性を測定すると、 β 緩和および α 緩和の損失ピーク間の E'' が増大して、急冷履歴のみを受けた不安定なガラス構造を持つ試料の E'' の温度分散ときわめてよく似た特徴を示すこともわかっている。¹⁵⁾ 今回の結果は、ガラス状高分子の非線形粘弾性の本質がガラス構造の不安定化に起因する α 緩和特性の変化であるという考えを支持している。

4.2 非線形緩和特性の周波数分散

$\Delta G''$ - ε_n 関係の α によるスケーリングは α の大きさにも無関係に成立した。このことより、大変形下における非線形緩和特性の周波数分散は Fig. 6 のように模式的に表せる。Fig. 6 は 2 段階のひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_{n1}$ および $\dot{\varepsilon}_{n2}$ ($\dot{\varepsilon}_{n1} > \dot{\varepsilon}_{n2}$) によりある大きさのひずみ $\varepsilon_{n1} = \varepsilon_{n2}$ まで延伸を受けたときの G'' を $\log f$ に対して太い実線で描いている。実測された G'' - $\log f$ 関係から延伸過程において変化しない β 緩和 (細い破線) を差し引いて得られる太い破線が大変形によって生じた非線形緩和 $\Delta G''$ の周波数分散となる。さて、変形の周波数を $f_{\text{def}} \propto \dot{\varepsilon}_n$ ($i=1,2$) と書き、動的測定の周波数を f_{obs} と書けば、 $\alpha = \dot{\varepsilon}_n / f$ が同一の条件は $\alpha' = f_{\text{def}} / f_{\text{obs}}$ が同一の条件となる。したがって、 $\Delta G''$ - ε_n 関係の任意の大きさの α におけるスケーリングの成立は、 f_{def} から $\log \alpha'$ だけ離れた位置の非線形緩和の強度 $\Delta G''$ は f_{def} あるいは $\log \alpha'$ が変わっても常に一致することを意味する。よって、大変形下で発達する非線形緩和は、同一温度・同一ひずみであれば、変形のタイムスケール (ひずみ速度) との相対位置だけでその周波数分散および強度ともに定まる形で発達することがわかった。この関係は延伸初期からひずみが増大する過程で常に成立する。

Fig. 1 に関して述べたように、同一ひずみ速度であれば低い周波数ほど延伸に伴う G'' の増加は大きくそして高いひずみまで持続した。つまり、延伸が進むほどピークに近い側である低周波数側の緩和が相対的に高周波数側のそれに対して強くなる傾向が認められた。本測定の観測周波数領域は変形のタイムスケールから少し離れた高周波数側に限られ、

Fig. 5. Temperature dependence of complex Young's modulus $E^* = E' + iE''$ for PMMA.

非線形緩和のピーク周波数およびピーク強度とも不明であるため、緩和時間分布の全体像はわからない。しかしながら、この観測結果は、延伸に伴って緩和時間分布が狭くなることを表していると解釈しても矛盾はない。

4.3 $\Delta G'$ - ε_n 関係に及ぼすひずみ速度の影響

たとえば急冷などの熱履歴により相対的に不安定なガラス構造を作ると、 G'' の増加と G' の低下は同時に生じる。¹⁵⁾ したがって、 G'' が大きく増加する条件において G' が大きく低下した今回の結果は、 G' の変化も基本的に大変形に伴うガラス構造の不安定化を反映していることを示す。一方で、Fig. 4 に見たように、 α が同一でもひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_n$ が高いほど高ひずみ域における $\Delta G'$ は低くなり、 $\Delta G''$ - ε_n 関係で成立した重ね合わせが $\Delta G'$ - ε_n 関係では成り立たなかった。ここで Fig. 4 (c) ~ (e) の α の低い条件を見ると、ひずみ ε_n の高い領域において $\Delta G''$ と $\Delta G'$ がともに増加する挙動が見られた。このことは、高ひずみ域における $\Delta G'$ の値がガラスの構造変化とは別の要因の影響も受けていることを示している。

Fig. 4 の結果は、ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_n$ が低いすなわちガラスの非線形緩和の生じる時間的猶予が長い条件において、 $\Delta G'$ の低下が小さくなる (つまり G' が高くなる)、あるいは、延伸に伴う $\Delta G'$ が増加する傾向が顕著であることを示している。 α が小さい場合に $\Delta G'$ のひずみに対する増加が顕著となることも、変形のタイムスケールよりも十分短時間で緩和できるメカニズムの応答において、 $\Delta G'$ の増加傾向が強くなることを示している。これらは、 α を同一にして比較しても $\Delta G'$ - ε_n 関係が重なり合わなかった原因がひずみエイジングである可能性を示している。¹⁶⁻¹⁷⁾ ひずみエイジングは、大変形によって不安定化したガラス構造が系内にひずみエネルギーを蓄積しながら構造緩和することにより、ガラスの変形抵抗が異常上昇する現象である。これまでに大変形下で長時間の応

Fig. 6. Schematic representation of frequency dispersion of strain-induced nonlinear relaxation in a stretched state. Two thick solid curves depict G'' - $\log f$ relations for specimens stretched to the same amount of strain $\varepsilon_{n1} = \varepsilon_{n2}$ at different strain rates $\dot{\varepsilon}_{n1}$ and $\dot{\varepsilon}_{n2}$ ($\dot{\varepsilon}_{n1} > \dot{\varepsilon}_{n2}$).

力緩和を履歴させた PMMA およびポリカーボネート (PC) において、(1) 再変形時の降伏応力がゆっくりと冷却された未変形試料のそれよりも明らかに高くなること、および、(2) DSC 測定時に T_g 直下まで加熱して初めて生じる大きな発熱 (エネルギーの開放) が観測されることがひずみエイジングの根拠として報告されている。今回の結果は、応力および構造の緩和が主たる現象となる応力緩和過程ではなく、ガラスを不安定化させる変形刺激の下で変形が進行しつつある過程においても、ガラスの非線形緩和はひずみエイジングを伴うことを示していると考えられる。

5. 結 言

ガラス状 PMMA の等速延伸過程における動的粘弾性変化を種々の周波数 f を用いて測定し、大変形により生じる非線形緩和特性の緩和時間分布について検討した。延伸とともに G' は降伏点を少し超えたひずみ付近にかけて低下した後ほぼ一定となった。 G'' は逆に延伸により高ひずみ域における高い一定値へと増加した。これら既報の特徴は大変形にともなうガラス構造の変化 (不安定化) を反映している。延伸にともなう G' および G'' の変化は、周波数 f を固定して観測すると高いひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ で大きく生じ、 $\dot{\epsilon}_n$ を固定すると低い f で大きく観測された。この観測に基づき、動的粘弾性変化に及ぼすひずみ速度 $\dot{\epsilon}_n$ の効果が周波数 f でスケールリングできるかどうかを調べた。 G'' の変化量 $\Delta G''$ とひずみ ϵ_n の関係は $\alpha = \dot{\epsilon}_n / f$ が同一の条件で良好に重なり合った。このことから、 β 緩和は非線形緩和には寄与せず、非線形緩和は α 緩和特性の変化に起因すると考えられた。非線形緩和特性の周波数位置および強度は、変形のタイムスケール ($\dot{\epsilon}_n$) との相対位置とひずみの大きさで定まる分布で発達することがわかった。一方、 G' の変化量 $\Delta G'$ とひずみ ϵ_n の関係は、高ひずみ域における $\Delta G'$ のひずみ速度依存性のために、 α を同一としても重なり合わなかった。非線形緩和がより大きく進む条件において G' が高くなったことから、等速変形刺激の下でガラスが不安定化して変形が進行しつつある過程においても、ひずみエイジングが生じていると考えられる。

REFERENCES

- 1) Lee H-N, Paeng K, Swallen SF, Ediger MD, *Science*, **323**, 231 (2009).
- 2) Lee H-N, Paeng K, Swallen SF, Ediger MD, *J Chem Phys*, **128**, 134902 (2008).
- 3) Bending B, Christison K, Ricci J, Ediger MD, *Macromolecules*, **47**, 800 (2014).
- 4) Hwang Y, Inoue T, Wagner PA, Ediger MD, *J Polym Sci, Part B*, **38**, 68 (2000).
- 5) Fielding SM, Larson RG, Cates ME, *Phys Rev Lett*, **108**, 048301 (2012).
- 6) Mizuno H, Yamamoto R, *Eur Phys Chem, B*, **118**, 5608 (2012).
- 7) Breemen LCA, Klompen ETJ, Govaert LE, Meijer HEH, *J Mechanics Phys Solids*, **89**, 2191 (2011).
- 8) Nanzai Y, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol, Jpn)*, **20**, 4 (1992).
- 9) Nanzai Y, Kimura Y, Yoshioka S, *Nihon Reoroji Gakkaishi (J Soc Rheol, Jpn)*, **28**, 289 (1997).
- 10) Yoshioka S, Fujimoto H, Nanzai Y, *Kobunshironbunshu*, **54**, 434 (1997).
- 11) Yoshioka S, Kanda N, Nanzai Y, *Kobunshironbunshu*, **61**, 295 (2004).
- 12) Yoshioka S, Iwamoto M, *Zairyo (J Soc Mat Sci, Jpn)*, **60**, 51 (2011).
- 13) Yoshioka S, Usada H, Nanzai Y, *J Non-Crystalline Solids*, **172-174**, 765 (1994).
- 14) Yoshioka S, Nobata Y, Nanzai Y, *Mat Sci Res Intl*, **7**, 239 (2001).
- 15) Yoshioka S, Nishida K, Nanzai Y, *Zairyo (J Soc Mat Sci, Jpn)*, **56**, 25 (2007).
- 16) Nanzai Y, Miwa A, Cui S, *JSME Intl J, A*, **42**, 479 (1999).
- 17) Cui S, Nanzai Y, Yoshioka S, *Kobunshironbunshu*, **57**, 37 (2000).