論 文

Nonlinear Behaviors of Poly(methyl methacrylate) Subjected to High Strain
Rate Stretching and Stress Relaxation in the Rubbery Temperature Range.

Shin'ya YOSHIOKA, Tomomi SAKAMOTO, Yukuo NANZAI

*Faculty of Engineering, Osaka City University,
Sumiyoshi-ku, Osaka 558, Japan*

The concept of shear-induced structural change, which has been quite successful in interpreting nonlinear viscoelasticity of amorphous polymers in the glassy region, was extendedly examined for nonlinearity in large deformation behaviors of polymethyl methacrylate (PMMA) in the rubbery temperature range. At temperatures above the glass transition temperature, T_g , the PMMA specimens were stretched at high strain rates to various large strains and then subjected to stress relaxation. Even at temperatures much higher than T_g , a well-defined yield point was observed at a strain of around 0.1 at relatively higher strain rates. The appearance of the yield point was always accompanied by a substantial reduction of the relaxation modulus at short times in the glass-to-rubber transition range. This reduction gives evidence of facilitated rearrangement of chain segments probably due to the shear-induced structural change independently of chain disentanglements. Hence, it is concluded that the shear-induced structural change is likely to occur also in the rubbery liquid state of the polymer system, and the mechanism of the yield observed in the rubbery range can essentially be identified with that of the yield in the glassy range.

Key Words: Nonlinear viscoelasticity/Shear-induced structural change/Yielding/Amorphous polymer/Rubbery temperature range

ゴム状温度領域におけるポリメタクリル酸メチルの伸長大変形
および緩和の非線形挙動

吉岡 真弥*, 阪本 知己*, 南齋 征夫*

(原稿受理:1995年8月8日)

1. 緒 言

無定形高分子は大変形に対して一般に非線形な粘弾性応答を示す。ガラス転移温度 T_g 以上のメルト状態では、ひずみ速度の増大とともに粘度が低下するシアシンニング¹⁾あるいは大変形応力緩和応答の線形応答からの逸脱²⁾などがこの非線形の例としてよく知られている。これらは主に骨格鎖の絡み合い構造の変化により説明されてきている^{1), 2)}。一方、 T_g 以下のガラス状態では、等速変形時の降伏に代表される非線形応答が観察される。この非

線形応答については、一部に異なった議論はあるものの³⁾、変形に伴うガラスの構造変化がその起源と考えられるようになってきている^{4)~8)}。筆者らは高分子ガラスの大変形機構に関するこれまでの一連の研究により、大変形によって未変形時の準平衡ガラス構造が変形条件(温度、ひずみ速度など)によって定まる非平衡ガラス構造(メルト構造あるいは液状構造とも呼んでいる)へと等温構造転移することを実験的に明らかにし^{9)~14)}、この構造転移が変形の増大とともに連続的に進行すると考えられること、ならびに、この連続的な構造変化の過渡応答として降伏が発現すると考えられることを単純な非線形の力学模型を用いた考察などにより示してきている^{9), 12), 15), 16)}。このように、無定形高分子がメルト

*大阪市立大学工学部 〒558 大阪市住吉区杉本3丁目3-138

およびガラス状態において示す大変形時の非線形粘弾性挙動は、それぞれ異なったメカニズムによって発現するものとして議論されてきている。

さて、線形粘弾性の議論においてよく知られているように、 T_g 以上の温度領域においても高分子材料がきわめて短時間側で示す緩和挙動はガラス的である。つまり、メルト状態において十分な熱エネルギーを有していても、分子鎖はきわめて短時間側では局所的にしか緩和できない。このようなタイムスケールで高分子メルトに有限変形を加えた場合、ガラス状態と同様の非線形が現れるかどうかを調べることは無定形高分子の変形機構に関する一般的な理解を深める上で重要と考えられる。しかしながらこのような観点に立った検討はほとんどなされていない。そこで本研究では、 $T_g+8^\circ\text{C}$ から $T_g+40^\circ\text{C}$ のいわゆるゴム状温度領域において線状無定形ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を高速で伸長大変形させた際の応力-ひずみ関係、および、大変形後の応力緩和挙動を測定し、転移およびゴム領域における無定形高分子の変形挙動とガラス領域における降伏、すなわち、ガラスの等温構造変化に基づく非線形挙動との関係について考察した。

2. 実験方法

試料には市販の厚さ 0.8mm の PMMA 注型シート(三菱レーヨン製アクリライト L)を用いた。GPC 測定より求めたこの試料の数平均分子量 M_n および重量平均分子量 M_w は、それぞれ、132,000 および 398,000 であり、線形緩和弾性率の温度依存性から、粘弾性緩和の見かけの活性化エネルギーがピークを示す温度として求めたガラス転移温度 T_g は 116°C であった。このシートから $50\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ の平行試験部を有する試験片を機械加工により切り出し、 T_g よりも十分に高温の 130°C において 2 時間保持した後 1 時間に 3°C の冷却速度で室温まで徐冷する熱処理の後実験に供した。

試験片の延伸は、ゲージ長 50mm の試験片に 150mm までの変位(公称ひずみで表現すれば 300%)を最高 20s^{-1} の等真ひずみ速度で加えることのできる自作試験機により行った。この試験機は

時間に対して指数関数的に増加する変位を等速回転するカムにより作り出してアクチュエータを動作させる機構を有する。カムの精度に依存する真ひずみ速度の設定速度からのズレは $0 \sim 5\%$ の範囲にあった。

等真ひずみ速度延伸試験は供試材の T_g よりも高温の 124, 139 および 156°C において真ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_t$ を $0.065 \sim 20\text{s}^{-1}$ の間で変化させて行った。応力緩和の測定は、温度 124, 139 および 156°C のもとで、 $\dot{\epsilon}_t = 0.20$ および 2.0s^{-1} の等真ひずみ速度で延伸を加え、真ひずみ ϵ_t が所定の値に達した時点で延伸を停止して行った。真ひずみ $\epsilon_t = 0.077$ (公称ひずみで 0.080) を任意に選んだ単位ひずみ量として、その 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 および 16 倍の 5 段階($\epsilon_t = 0.077 \sim 1.23$)の値を緩和開始時のひずみ量とした。以下では簡単のため、たとえば単位ひずみ量の 2 倍のひずみを $\times 2$ などと略記することにする。緩和応力は延伸停止の約 10^{-2}s 後から約 10^4s の間測定した。

3. 実験結果

3.1 等真ひずみ速度延伸

Fig. 1(a)~(c)は、それぞれ、124, 139 および 156°C における等真ひずみ速度延伸により得られた試験片の真応力 σ_t -真ひずみ ϵ_t 関係を真ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_t$ をパラメータとして示したものである。縦軸の σ_t は試験部が体積変化なく、かつ、均一に変形したものととして算出した。図にみられるように、 σ_t - ϵ_t 曲線は温度およびひずみ速度に依存して 3 つのパターンの形状で現れた。それらは、形状の単純な順にそれぞれ、(1)たとえば 156°C , $\dot{\epsilon}_t = 0.065\text{s}^{-1}$ の曲線のように、延伸開始から $\epsilon_t = 0.5$ 程度まで σ_t が $2 \sim 3\text{MPa}$ の傾きで直線的に増加した後、その傾きを増しながら σ_t が増加を続けたもの、(2)たとえば 139°C , $\dot{\epsilon}_t = 2.0\text{s}^{-1}$ の場合のように、 σ_t が 10 MPa を超える初期弾性率で立ち上がった後 $\epsilon_t = 0.1$ 付近までに傾きが連続的に低下し、それ以降は(1)の曲線を比例的に高応力側へシフトしたような増加挙動を示したもの、および、(3)たとえば 124°C , $\dot{\epsilon}_t = 20\text{s}^{-1}$ の曲線のように、 σ_t がまず 100MPa オーダーの初期弾性率で直線的に立ち上がった後徐々に傾きが減少して $\epsilon_t =$

Fig. 1 Relationship between true tensile stress, σ_t , and true strain, ϵ_t , for polymethyl methacrylate (PMMA) in its rubbery temperature range. Stretching was performed at various true strain rates.

0.1 付近において極大値をとり、 $\varepsilon_t = 0.2$ 付近まで若干低下した後 (2) の曲線をさらに比例的に大きくしたような応答を示したもので、 $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線の形状は、より高ひずみ速度あるいはより低温になるほど、(1)→(2)→(3) の順に連続的に変化した。

3・2 等真ひずみ速度延伸後の応力緩和

等真ひずみ速度延伸後の応力緩和は、上述のように、 $\varepsilon_t = 0.077$ を任意に選んだ単位ひずみ量として、その 1~16 倍の 5 段階のひずみ ($\times 1 \sim \times 16$ と表示する) において測定した。延伸過程における $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線とこれらの延伸停止ひずみとの関係を明確にするために、延伸開始から応力緩和初期にかけての時間領域における $\sigma_t - t$ 曲線の一例を Fig. 2 に示した。この図は 139°C のもとで $\dot{\varepsilon}_t = 2.0 \text{ s}^{-1}$ で延伸後応力緩和させた際の結果である。横軸の t は延伸開始時を 0 とする経過時間を表し、図の上側に示した横軸は延伸過

程におけるひずみ ε_t を表している。応力緩和を測定したひずみの内、 $\times 8$ および $\times 16$ のひずみは $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線における傾きの再増加領域に含まれることがわかる。Fig. 1 に示したように、今回得られたすべての $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線は $\varepsilon_t \geq 0.5$ のひずみ域でその傾きがひずみの増大とともに増加していたので、 $\times 8$ および $\times 16$ のひずみは延伸条件と無関係に常にこの傾きの増加域に含まれることがわかる。

応力緩和過程における σ_t の変化を、緩和開始後の経過時間 t_r の関数として Fig. 3 に両対数表示した。パラメタは延伸停止ひずみである。延伸時のひずみ速度は実線 ($\dot{\varepsilon}_t = 2.0 \text{ s}^{-1}$) および破線 ($\dot{\varepsilon}_t = 0.20 \text{ s}^{-1}$) で区別した。なお、124°C ((a) 図) において $\dot{\varepsilon}_t = 2.0 \text{ s}^{-1}$ 、 $\times 16$ のデータがないのは、この条件では $\times 16$ のひずみに達する前に試験片が破断したことによる。各温度において延伸停止ひずみが等しい場合の結果同士を比較すると、延伸時のひずみ速度が応力緩和挙動へおよぼす効果は緩和の長時間側ではなくることがわかる。ひずみ速度の効果が消滅するために要する時間は延伸停止ひずみが小さいほど短く、粗く見れば、 $\dot{\varepsilon}_t = 0.20 \text{ s}^{-1}$ の速度で延伸を加えるために要した時間と同程度であった。今回実験を行った中で最も低温の 124°C ((a) 図) では、緩和応力は短時間側で急激に低下した後 $t_r = 10^1 \text{ s}$ 付近以降では傾きが $d \log \sigma_t / d \log t_r$ 、 -0.1 程度で緩やかに低下した (目安として、 -0.1 の傾きを図中に示した)。延伸停止ひずみが増加すると、緩和応力曲線の短時間側の勾配が緩やかになるとともに、傾きが約 -0.1 となる $t_r = 10^1 \text{ s}$ 付近以降の応力はひずみの増加とほぼ同じ割合で増加した。ただし、延伸停止ひずみが $\times 8$ 以上の緩和応力曲線では、 $\times 4$ までの曲線と比べて、 $t_r = 10^1 \text{ s}$ 付近以降の傾きが若干大きくなる形状変化が認められた。温度が 139、156°C ((b) 図, (c) 図) と上昇するにしたがって、緩和応力はより短時間側から -0.1 程度の傾きで緩やかに低下した後長時間側において急激に低下する挙動へと連続的に変化した。すなわち、139°C ((b) 図) および 156°C ((c) 図) の緩和応力は、それぞれ、 $t_r = 10^0 \sim 10^3 \text{ s}$ 付近および $t_r = 10^{-1} \sim 10^2 \text{ s}$ 付近において傾き約 -0.1 で低下した後徐々に傾きを増しながら低下した。延伸停止ひずみの増大は、124°C の場合と同じく、緩和応力曲線の短時間側の勾配を緩やかにし、傾きが約 -0.1 となる領域以降の応力をひずみの増加とほぼ同じ割合で増加させた。なお、156°C ((c) 図) の $\times 16$ の場合に $t_r = 10^3 \text{ s}$ 付近以降の緩和挙動が

Fig. 2 True tensile stress, σ_t , during stretching and subsequent stress relaxation processes as a function of time, t . Stretching was performed at a strain rate of 2.0 s^{-1} and a temperature of 139°C.

Fig. 3 Double-logarithmic plot of relaxation stress, σ_t , against time elapsed in the relaxation process, t_r , for largely stretched PMMA.

他と極端に異なっているのは、この付近の t において試験片が糸を引くように破断したためである。同一の延伸停止ひずみでは、傾きが約 -0.1 となる領域以降の応力強度および緩和曲線の形状は温度に依存せずほぼ等しかった。

考 察

Fig. 1に示したように、 $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線は延伸条件に依存して3つのパターンで現れた。最も高温かつ低ひずみ速度側で現れたパターン(1)の $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線は分子鎖の絡み合いが疑似架橋点として作用した無定形高分子のゴム状応答と単純に理解できる。なぜなら、この場合の $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線は延伸初期に比較的長い弾性域を有し、かつ、その弾性率 $2 \sim 3$ MPaが供試PMMAの線形緩和弾性率のゴム状平坦域の値と一致する(Fig. 4参照)からである。 $\varepsilon_t \geq 0.5$ のひずみ域における傾きの漸増は、この付近から絡み合い間分子鎖の伸びきりが生じ始めたことを示すものと捉えることができる。このように、パターン(1)の $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線が通常のゴム状物質の大変形応答と理解されるので、これよりも高ひずみ速度あるいは低温側で観察され、10MPaを超える初期弾性率を示したパターン(2)および(3)の $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線は供試材のゴム状応答よりも短時間側の緩和機構、すなわち、転移領域の影響を受けたものであることがわかる。

今回の実験条件の中で最も高ひずみ速度あるいは低温側において観察されたパターン(3)の曲線は、今回観察された最も特徴的な $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線であり、 $\varepsilon_t = 0.1$ 付近に明確な応力の極大点を有するという非線形を示した。パターン(1)~(3)の連続的なひずみ速度および温度依存性より、この応力極大は応力-ひずみ関係がより強く転移領域の影響を受ける場合に現れることがわかる。転移領域よりも短時間側においては、 T_g 以上の温度においても、骨格鎖の緩和が局所的にしか生じないためにポリマーはガラス的な緩和挙動を示すことが知られていること、および、応力極大が観察されたひずみがガラス状態にある供試材の降伏ひずみとほぼ等しいことを考え合わせれば、このパターン(3)の曲線において認められた応力極大の発現はガラス状高分子の降伏と同一の現象であることが応力-ひずみ関係だけからも容易に予測される。応力極大が現れないという意味ではパターン(2)に分類できる 156°C の $\dot{\varepsilon}_t = 20\text{s}^{-1}$ および 124°C の $\dot{\varepsilon}_t = 2.0\text{s}^{-1}$ の $\sigma_t - \varepsilon_t$ 曲線も $\varepsilon_t = 0.2$ 付近の傾きが供試材のゴムの弾性率($2 \sim 3$ MPa)よりも明らかに低くなっており、パターン(3)と同一の非線形挙動を示していることがわかる。このように、ガラス状高分子の降伏ときわめてよく似た非線形は 156°C ($=T_g + 40^\circ\text{C}$)という高温においても観察されたので、これは高速変形を受ける無定形高分子メルトにおいて温度とは無関係に観察される現象と考えられる。

このような非線形が生じるメカニズムについて、応力緩和挙動に基づいて考えてみる。なお、上述のように $\times 8$ 以上のひずみを与えた場合には応力-ひずみ曲線の傾きの再増加(Fig. 1)および緩和応力曲線の形状の変化(Fig. 3)が現れ、絡み合い間分子鎖の伸びきりに関係する現象が生じていると考えられることに加えて、ここで取り扱いたい降伏と類似の非線形が $\varepsilon_t = 0.2 \sim 0.3$ 付近までに生じていることから、以下では、 $\times 4$ ($\varepsilon_t = 0.31$)までのひずみを加えた場合の結果についてのみ考えることにする。

Fig. 3に示した大変形後の緩和応力曲線は、定性的には、低温側あるいは短時間側から順に転移領域、ゴム状平坦域そして終端

流動域の緩和挙動を示している。ゴム状平坦域以降では、同一ひずみであれば、温度が異なっても応力の強度および曲線の形状はほぼ等しく、また、ひずみの増大は曲線の形状を変えずに単に上方へシフトさせる効果を有した。これらはすべて線形の応力緩和挙動の特徴である。したがって、ゴム状平坦域以降の緩和挙動については、応力-ひずみ曲線に認められた非線形挙動とは無関係に、線形応答であることがただちに予想される。これを確かめるために、Fig. 3のデータを緩和弾性率表現してその合成曲線を作成することを試みた。その結果をFig. 4に示す。Fig. 3に示したようにひずみ速度の効果は緩和の長時間側で消滅するので、ここでは $\dot{\varepsilon}_t = 2.0\text{s}^{-1}$ のデータのみを用いた。基準温度は 124°C とし、ゴム状平坦域から終端域にかけての曲線が最もうまく重なり合うように時間軸方向にシフトさせた。縦シフトにおいて密度変化の効果は無視した。シフトファクタ $\log a_T$ は139および 156°C に対して、それぞれ、 -1.5 および -2.8 となった。また、図中の破線は、 124°C において公称ひずみ $\varepsilon_n = 0.01$ を公称ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}_n = 0.07\text{s}^{-1}$ で与えて測定した供試PMMAの線形緩和弾性率曲線を示している。延伸に要した時間の効果をできるだけ排除して図示するために、各ひずみ量を与えるために要した延伸時間よりも長時間側の t_r 領域においてのみ緩和弾性率曲線をプロットした。得られた緩和弾性率曲線は転移領域ではひずみが大きいほど値が小さくなるという延伸条件依存性を有したが、ゴム状平坦域以降においてはほぼ1本の曲線となり、線形の緩和弾性率曲線(破線)とも一致した。このようにゴム状平坦域以降の緩和挙動が線形緩和と同一であることが確認されたので、延伸開始直後に現れる非線形は供試材の絡み合い構造には影響を与えない機構によるものであることがわかる。言い換えればFig. 4の結果は、高分子ガラスの降伏に類似した非線形が転移領域の緩和特性の変化により発現するものであることを示している。

そこで、変形により生じた転移領域の緩和挙動の変化について考えてみる。Fig. 4に示したように、転移領域の緩和弾性率は与えたひずみが大きいほどその値は低く、かつ、すべての曲線が線形の緩和曲線(破線)よりも常に低い値を示した。上述のように、

Fig. 4 Superimposed relaxation moduli for largely deformed PMMA (solid lines). Dashed line designates relaxation modulus measured at 124°C with a small imposed strain of 0.01.

Fig. 4には延伸に要した時間よりも長時間側の緩和曲線を示したので、曲線の短時間側の端の位置が延伸に要した時間を表している。124°Cで測定されたデータを見ればわかるように、 $\dot{\epsilon}_t=2.0\text{s}^{-1}$ で延伸した後の緩和弾性率は、いずれも、線形のそれと同じかより短時間でひずみを加えたあとに測定されたものである。つまり、転移領域における緩和弾性率の低下は、線形の重ね合わせによる見かけ上のものではなく、高速で加えられた変形により生じたものであることがわかる。そして、この弾性率の低下はひずみが大きくなるほど顕著になる。これらの結果は、高速変形下で観察された降伏に類似した非線形が変形の増大に伴う転移領域の弾性率低下に起因していることを示している。

既報のように、ガラス状高分子の降伏は変形の増大に伴ってガラスの構造が未変形時の準平衡構造から変形条件に対応した非平衡構造へと連続的に変化することにより系が緩和しやすくなる際の過渡現象として説明できることがわかってきている^{9), 12), 15), 16)}。ガラス状態における分子鎖は、その低い熱エネルギーのために、元々局所的なモードによる緩和しか許されていない。したがって、高分子ガラスの降伏は局所的なモードでの分子鎖の緩和が変形とともに生じやすくなることに起因すると言い換えることができる。今回メルト状態において観察された、降伏に類似した非線形の発現と転移領域の緩和弾性率低下との対応関係は、変形によって局所的なモードでの分子鎖の緩和が生じやすくなることがその非線形挙動の原因であることを示している。つまり、メルト状態において変形初期に観察された非線形挙動はガラス状態における降伏と同一の機構により発現したといえる。すなわち、ガラス転移温度より高温においても、転移領域の緩和機構が巨視的な応答に影響するほど高速で変形が加えられた場合には、無定形高分子はガラス状態と全く同じ機構の非線形粘弾性挙動を示すことが明らかとなった。この結果は、分子鎖が局所的にしか緩和できないような条件において大変形が加えられた場合には、系の熱エネルギー状態とは無関係に、分子鎖の局所的な緩和に関係する構造の等温変化が生じることを示している。

5. 結 言

ゴム状温度領域において無定形ポリメタクリル酸メチルを高ひ

ずみ速度で伸長大変形させた際の応力-ひずみ応答および大変形後の応力緩和挙動を測定した。その結果、ガラス転移温度より高温のメルト状態においてもガラス状態と同一の機構により降伏が生じることが明らかとなった。このことから、ガラス状態における非線形粘弾性の原因として報告されている変形による系の等温構造変化が、系の熱エネルギー状態とは無関係に、分子鎖が局所的なモードでしか緩和できない条件において有限変形が加えられた場合に一般的に生じるものであることが示された。

参考文献

- 1) Ferry JD, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed (1980), Wiley, NY, Chap 10, p257.
- 2) Isono Y, Itoh K, Komiyatani T, Fujimoto T, *Macromolecules*, **24**, 4429 (1991).
- 3) McKenna GB, *J Non-Cryst Solids*, **172-174**, 756 (1994).
- 4) Robertson RE, *J Chem Phys*, **44**, 3950 (1966).
- 5) Rendell RW, Ngai KL, Fong GR, Yee AF, Bankert RJ, *Polym Eng Sci*, **27**, 2 (1987).
- 6) Shay Jr RM, Caruthers JM, *J Rheol*, **30**, 781 (1986).
- 7) Lefebvre JM, Escaig B, *J Mater Sci*, **20**, 438 (1985).
- 8) Oleynik E, *Progr Colloid Polym Sci*, **80**, 140 (1989).
- 9) Nanzai Y, *Polym Eng Sci*, **30**, 96 (1990).
- 10) Nanzai Y, Konishi T, Ueda S, *J Mater Sci*, **26**, 4477 (1991).
- 11) Nanzai Y, *J Non-Cryst Solids*, **131-133**, 516 (1991).
- 12) Nanzai Y, *Progr Polym Sci*, **18**, 437 (1993).
- 13) Nanzai Y, *JSME Int J*, **37**, 149 (1994).
- 14) Nanzai Y, Nakayama N, *J Non-Cryst Solids*, **172-174**, 771 (1994).
- 15) 吉岡, 杉本, 南斎, 上田, 日本レオロジー学会誌, **19**, 57 (1991).
- 16) Yoshioka S, Usada H, Nanzai Y, *J Non-Cryst Solids*, **172-174**, 765 (1994).