非線形粘弾性の温度依存

武田 理香、津留崎 恭一(化学技術部 材料化学グループ)柴田 侑輝(横浜国立大学)

1. はじめに

エラストマー(TPE)やゴム材料は、柔軟性や振動吸収 性などの性質を粘弾性測定により特徴付けている。粘弾性 は線形粘弾性(LVE)指標($\tan\delta$ など)により評価される が、大きな歪を印加することにより非線形粘弾性(NLVE) が現れ、その振舞いは線形粘弾性(LVE)とは大きく異な る。このため、NLVE は従来の LVE 指標では正しく評価 出来ないことが問題となっている。

我々はこれまでの研究により、ゴムの NLVE を評価す る指標を考案した¹⁻³⁾。動的粘弾性測定から得られる x_{γ} ・ 歪速度 γ ・応力 σ を 3 次元プロットしたリサージュ曲線 (3D-Lis)を多角形とみなし、3D-Lis のゆがみを多角形の外 角の総和 Θ によって数値化した。

これまでは、室温(約 23℃) における NLVE の振舞い について評価してきた。しかし、TPE やゴム材料は様々な 環境で使用されることから、温度を変化させたときの NLVE についても見極めなければならない。

また、TPE やゴム材料の制振性能の評価方法のひとつと して、振動数と温度の間の経験的な換算則

(Time-Temperature Superposition: TTS)が用いられ、幅広 い温度範囲での振動数依存の測定を行っている。但し、 TTS は LVE における経験則であることから、温度を変化 させたときに得られた結果が、LVE とみなしてよいか、あ るいは NLVE を含むのか、その境界を把握することは非常 に重要となる。

本研究では、温度、振動数及び歪を変化させたときの TPE の LVE-NLVE 領域をΘによって確認し、ゴムや TPE など柔らかい材料の評価に有用なデータの構築を図る。

2. 実験

試料は、スチレン系熱可塑性エラストマー(㈱クラレ製 ハイブラー7125、厚さ 1mm)を用い、3D-Lis データ取得 には、捩じり振動型の動的粘弾性測定装置(TA Instruments 社製 ARES-G2)を使用する。測定条件として、振動数 f_0 は 0.1 Hz から 5Hz まで、最大歪nは 0.5 %から 10 %までを 走査する。各nにおいて、 γ が 1 周する間に σ を等しい時 間間隔で 128 点測定する。測定温度 Tは、-5、0、10、23、 40、60、80℃とする。

3. 解析方法

NLVE 指標Θを算出するために、まず 3D-Lis を等時間間 隔で分割した多角形で近似する。方法として、粘弾性測定 開始時刻 *t*=0 から 1 周期後の時刻 *t*=1/*f*₀まで 128 等分し、 各時間における点 (γ, γ, σ) を繋ぎ合わせた集合 (N 角形) を 3D-Lis の近似多角形とする。

次に、*i*番目の時刻 *t=(i-1)/(N f*₀)の測定点を **x**_{*i*} = (γ_i , $\dot{\gamma}_i$, σ_i) とし、外角 θ_i を求める。 θ_i は、方位ベクトル **d**_{*i*}を

$$\mathbf{d}_{i} = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_{i}$$
(1)
で定め、 $\mathbf{d}_{i} \ge \mathbf{d}_{i-1}$ のなす角度によって得られる。
$$\mathbf{d}_{i} = |\mathbf{d}_{i}|$$
(2)

$$\theta_{ii} = \cos^{-1} \frac{\mathbf{d}_{i-1}}{|\mathbf{d}_{i-1}|} \cdot \frac{\mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_i|}$$
(3)

ここで、最後の点は周期境界条件 $\mathbf{x}_{1}=\mathbf{x}_{N+1}$ を満たすものとする。

$$\Theta = \sum_{i=1}^{N} \theta_{ii} \tag{4}$$

多角形が平面であれば、その外角の総和は必ず 2π となる。 そこで、本研究において、 2π の有効数字2桁(6.3 rad)までは、3D-Lis は平面上にあるとみなし、LVE とする。

図1に3D-Lisと粘弾性測定結果から算出したp = 0.5% $e_{p} = 10$ %のΘ値を示す(T = 23°C, $f_0 = 1$ Hz)。p = 0.5%で は、Θは6.3radであり、3D-Lisは平面上の楕円となってい る(図1左)。一方、p = 10%ではΘは6.4 rad($>2\pi$)とな り、視覚的にも3D-Lisは3次元的に捻じれていることが 確認できる(図1右)。このように、3D-Lisのゆがみ具合 (=NLVE)をΘから確認することができる。



4. 結果

図2及び図3に、 $f_{n=1}$ Hz における $T \ge n \ge \Theta O3$ 次元マッ ピングと 2 次元射影図を示す。40℃以上は、測定したn 範 囲内全てにおいて Θ が 6.3 rad であることから、LVE であ る。一方、23℃以下では、温度の低下、またはnの増大に 伴い、 Θ は増加して NLVE が現れる。特に-5℃においては、 n=0.5%であっても NLVE となる。

図4及び図5に、n=10%における $T \ge f_0 \ge 0$ の3次元マッ ピングと 2 次元射影図を示す。40℃以上では、 f_0 によらず のは 6.3 rad となったことから LVE である。一方、23℃以 下では f_0 を上げることで Θ が増し、NLVE が発現する。







図 4. Tとfoとのの3次元マッピング (n=10%)



図 5. TとfoとOの 2 次元投影図 (n=10%)

5. 考察とまとめ

NLVE 指標Θを用いることで、温度と振動数と歪の変化 による LVE と NLVE の境界を示すことができた。この結 果を踏まえ、温度や振動数を変える粘弾性特性評価の際は、 NLVE の影響を重視する必要がある。

ゴムや TPE などの柔らかい材料の振動吸収性能(tanδ) の評価方法として、振動数と温度の間に経験的な換算則 (TTS)が広く用いられている。TTS では、幅広い温度範 囲で tanδの振動数走査を行い、23℃を基準として各温度 の振動数分散データを水平移動させながら振動数を拡張 する。

TTS を用いるとき、 LVE と考えられる微小歪(通常、 n=0.5%程度)に設定し、各温度で振動数依存測定を行う。 ここで、実際にn=0.5%において LVE とみなすことがで きる領域を確認してみる。図6にn=0.5%における T と fo と Θ の2次元射影図を示す。その結果、10℃以上は LVE 領 域であるが、0℃以下では殆どの foで NLVE となっていた。 この様にn=0.5%であっても、温度や振動数によっては NLVE が顕著に表れてしまうことに注意しなければなら ない。

TTS は LVE においては成り立つが、NLVE で成り立つ かは自明でない。温度が低いと NLVE が現れやすくなるこ とから、TTS 使用の際には LVE 領域の把握が重要となる。



図 6. TとfoとOの2次元投影図 (n=0.5%)

謝辞

本研究を進めるにあたり、株式会社クラレ 千田 泰史 氏、森口 信弘氏からはサンプル提供や多大な助言を賜り ました。深謝の意を表します。

【参考文献】

1.武田、西村、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告、No.21*,1(2015).
2.武田、本多、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告、No.22*,18(2016).
3.武田、本多、津留崎、*神奈川県産業技術センター研究報告、No.23*,9(2017).