非結晶性高分子材料 PC および PVC の降伏過程†

北 川 正 義* 都 竹 卓 也**

Yield Process of Amorphous Polymers PC and PVC

by

Masayoshi KITAGAWA* and Takuya TUZUKU**

Despite of much research on the effects of factors such as temperature and strain rate on yield stress in amorphous glassy polymers, the yield phenomenon, including stress drop starting just after yielding, has not been understood qualitatively. Furthermore, the importance of this constitutive law can improve the processes of forming and injection molding. In order to investigate yielding and formation process of shear bands followed by slip lines in amorphous glassy polymers, simple shear tests were executed under constant speed and creep at room temperature using quenched and annealed specimens of polycarbonate and polyvinyl chloride. The deformation process was observed through a polarizing microscope during the test. It is shown that for as-received and annealed materials, yielding occurs after the initiation of slip lines, and the formation and extension of shear bands, while for quenched materials, yielding begins at the formation of shear bands without slip lines. These results may be able to predict whether there are two types of the plastic deformation in amorphous glassy polymers.

Key words: Yielding, Slip line, Shear band, Amorphous polymer, Quench, Simple shear

1 は じ め に

1・1 研究の背景

高分子材料の降伏に関する研究は、温度依存性、速度依存性などの実験、それらの実験結果を基にしたモデル化など多く行われてきた。^{1)~7)}室温においての応力-ひずみ曲線は、非結晶性材料では弾性的変形後の降伏ピーク、その後の応力降下、せん断帯の発生を示すのに対し、結晶性材料ではなだらかな降伏を起こし、降伏応力の降下を伴わないのが一般的である。金属材料の塑性変形については、転位論を基に定性的な説明が可能となっているのに対し、高分子材料については、この違いに関して全くといってよいほど明らかにされていない。応力降下については、試験片の幾何学形状に起因するものなのか、本質的な現象なのかも充分には理解されていない。

近年高分子材料の成形加工などの分野で精度や残留応力を予想するのに高分子材料構成式の重要性が指摘され、いくつか提案されてきた。^{8)~11)}非結晶性材料の構成式の中に応力降下をどのように組み入れるかは、大きな問題の一つとなっている。^{8), 12)}

非結晶性材料の引張またはせん断試験を行うと、一般的にゲージ部の一部からせん断帯の発生が始まり、それがゲージ部に拡張し、ゲージ部全体がせん断帯に覆われて変形が進行する。^{13)~17)}引張試験では、せん断帯内部と外部では、試験片厚さおよびひずみ分布が大いに異なる。したがって、せん断帯が発生した後の応力やひずみを簡単に求めることができないので、正確な応力-ひずみ曲

線を描くことが困難となる。これを避けるために、せん断試験によって応力-ひずみ曲線を求める試みが行われた。¹³⁾しかし、せん断試験片は四隅に応力集中部を持つので、せん断帯の発生が応力集中部を基点として発生することが指摘され、せん断試験も正確な応力-ひずみ曲線を求めるには不適当であることが述べられた。¹⁸⁾今のところ、正確な応力-ひずみ曲線を求める試験法は提案されていない。しかし、あまり試験法の細部だけにとらわれると、現象の本質を見失うことにもなりかねない。

以上のように、高分子材料の降伏現象は基本的で、重要な課題であるにもかかわらず、詳細な研究は少なかったように思われる。前報では、¹⁹⁾一定速度せん断試験を行い、せん断帯が発生するときの変形過程を巨視的に調べた。本報告では、端部の応力集中が小さいせん断試験片を工夫し、非結晶性高分子材料の降伏過程を光学顕微鏡下で試験を途中で止めることなく連続的に観察し、すべり線、せん断帯の発生過程を詳細に調べた。

1・2 Physical aging (物理的時効)

非結晶性高分子材料を、ガラス転移温度 T_g 以上に保持した炉から取り出し、ただちに氷水などに浸けると、高温の組織をそのまま室温にまで維持できるので、自由体積の大きな材料を作ることができると考えられる。この操作を焼入れという。焼き入れた材料を室温に放置すると、化学的な変化を伴うことなく元の状態に戻っていく。この過程は物理過程であると考えられるので、Physical Aging (物理的時効) と呼ばれる。^{10), 20), 21)}

† 原稿受理 平成 14 年 3 月 5 日 Received Mar. 5, 2002

* 正 会 員 金沢大学工学部人間・機械工学科 〒920-8876 金沢市小立野, Dept. of Human & Mech. Systems Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8667

** 正 会 員 金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程 〒920-8876 金沢市小立野, Dept. of Human & Mech. Systems Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8667

焼き入れた材料の応力-ひずみ曲線は焼きなまし材料と異なった形状となる。一般に、焼き入れ材では、降伏ピークおよびその後の応力降下は現れずに加工硬化し、Physical Aging とともに、降伏ピークを回復する。ひずみが大きな領域では、熱処理条件によらず応力-ひずみ曲線は同じ曲線となるといわれる。空孔の拡散による自由体積の変化が原因と思われるが、正確には調べられていない。この様子を Fig. 1 に示す。

本報では、降伏ピークの発生原因を考えるために、焼き入れ材の変形をも観察し、納入および焼きなまし材の変形過程と比較した。

2 材料および実験方法

実験に使用した材料は、市販の厚さ 1mm のポリカーボネイト (PC; サンプラテック) および硬質ポリ塩化ビニル (PVC; エスピロン; 積水成形) で、いずれも矩形透明板である。

これらの板より、せん断試験片を Table I に示すような形状に加工し、予備実験を行い観察に適した試験片形状を調べた。試験片形状が (a), (b) の場合には、すべ

Fig. 1. Schematic illustration of variation of stress-strain curves with physical aging.

Table I. Effect of specimen geometry on stress-strain curve and deformation pattern.

	(a)	(b)	(c)
Specimen type			
Stress-strain curve			
Deformation pattern			

り線による塑性変形は試験片中央部から始まり、せん断方向と垂直な方向にせん断帯を発生、成長する。また、降伏後の応力降下を起こした後、四隅の応力集中部からのき裂によって破断するので、高いひずみ域に到るまでの応力-ひずみ曲線を求めることができない。一方、試験片形状 (c) では、大きなひずみ領域までの応力-ひずみ曲線と観察した変形過程との対応が可能であった。そこで、試験片として (c) 型を採用した。試験片形状とせん断試験方法の概要を Fig. 2 に示す。便宜上、同図に示すように、試験片の軸方向 (長手方向) を L 方向、それと直角方向を H 方向と呼ぶ。試験片 L 軸が納入された矩形板の配向方向 (長手方向) に沿うようにした。ゲージ部コーナーからの塑性変形を防ぐため、および加工の容易さを考えて、観察部分の側面を 1 から 2.5mm までの半径 R を持つ半円形部に加工した。せん断変形を受けるときに顕微鏡付属の透過偏光装置を通して PC 材で観察される縞模様は、試験片ゲージ部中央で円形に広がる。ゲージ部両端近傍を除けば、中央部ではほぼ均一なせん断応力状態にあると推定される。後から述べるように、すべり線、せん断帯の発生は試験片観察部の中央部から発生し、成長する。試験片端部の応力集中が緩和されたことを示す別の証拠であろう。

加工した試験片には、焼きなましまたは焼き入れの熱処理を行った。焼きなまし処理は、ガラス転移温度 T_g (PVC; 約 70°C, PC; 約 150°C) より約 10°C 高い温度で約 30 分間保持した後、炉中で 1 日かけて室温まで徐冷することによって行った。焼き入れ操作は、 T_g 以上の温度に約 10 分保った試験片を炉中から取り出すと同時に氷水の中へ浸けることによって行った。焼き入れ温度は、PVC の場合 70 ~ 100°C, PC の場合 170, 180°C である。PC では T_g 以上の高温で保持すると、大きな気泡が無数に発生する。大きな気泡の発生原因は明確ではないが、分子鎖に隣接して発生した微小な空孔の拡散と関連して考えることも必要であろう。大きな気泡を多く持つ場合には、実験用の試験片には適さない。170, 180°C からの焼入れにおいても少しの気泡が発生するが、出来るだけ気泡発生が少ない個所を選んで試験片とした。

Fig. 2. Dimensions of shear specimen. The dashed lines denote the grips, which are set on a homemade tensile machine under a polarizing microscope and pulled along the arrow direction.

PVC では、約 100℃まで空孔発生や、ゴム状変形によるゆがみが少なく、良好な試験片を作ることができた。

熱処理した試験片表面を、エメリー紙で粗磨きした後でバフ研磨を行い、出来るだけ試験片表面傷を取り除いた。最終のバフ研磨の方向は、L 方向および H 方向のいずれかとした。

これらの試験片を、試作した試験装置に取り付け、偏光顕微鏡にセットし、一定の速度でせん断試験を行い、変形過程をビデオテープに録画した。荷重は試作したロードセル、変位はレーザー変位計を通して記録した。

整理の都合上、せん断応力 τ 、せん断ひずみ γ 、せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ として

$$\tau = F/A, \gamma = u/2R, \dot{\gamma} = \dot{u}/2R$$

なる公称値を用いた。ただし A は最小断面の面積（この場合 5mm^2 ）、 u は掴み部の変位、 $\dot{u}$ は速度を表す。

公称ひずみ速度は、 $2 \times 10^{-2}/\text{sec}$ である。一定速度試験の他にクリープ試験も行い、すべり線およびせん断帯の発生過程を観察した。以上の実験は、すべて室温 ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) にて行った。

3 実験結果および考察

3.1 納入材の変形過程

試験片側面半径 R の影響を調べるため、PC 材を用いて、いくつかの R を持つ試験片の応力-ひずみ曲線を求め、変形過程を観察した。Fig. 3 に τ - γ 曲線を示す。降伏ピークを示した後、応力降下、加工硬化を伴った曲線はほぼ同じ傾向を示し、 $R = 1\text{mm}$ 以外の試験片では、 R によらずほぼ同じ曲線となっている。これを考慮し、以後の実験には主に $R = 2\text{mm}$ のものを用いた。

$R = 2\text{mm}$ の応力-ひずみ曲線に対応した変形過程の観察結果を Fig. 4 に示す。最終の磨き方向を L 方向とした試験片に対する結果である。Fig. 3 ① に示す矢印近傍で等せん断応力を示す円形の等色線が観察部の中央に広がる。この内部では等色線が見られず、内部は等せん断応力になっていると思われる。降伏ピークに達する前の ② 付近で、円形の等色線内部に L 方向に走ったすべり線が発生し、 τ - γ 曲線は直線からずれはじめる。負

Fig. 3. Shear stress τ -shear strain γ curves for specimens with different dimensions in PC.

Fig. 4. Observation of yield process from slip lines initiation to shear bands formation in PC sample with $2R = 4\text{mm}$. The shear direction is horizontal.

荷応力の増加とともにすべり線の密度は増し、降伏ピーク③に達する。この時期に、H 方向すべり線も発生し、発生していた L 方向のすべり線と直角に交差し、ほぼ同時にせん断帯を形成し始め、H 方向と平行に成長する。せん断帯は、降伏ピーク (τ_{UV}) の極めて近くで発生するが、発生時期が降伏ピークに正確に対応するかどうかの確認はできなかった。このせん断帯は、L 方向のある幅をはさんだ上下 2 箇所が発生し、それぞれの部分において H 方向すべり線の密度が高くなり、H 方向に成長する。それらに挟まれた部分がせん断帯として発達する。発生したせん断帯は、H 方向に成長し、④ 点付近の極小応力 (τ_{V}) 点近傍で試験片ゲージ部幅を貫通する。せん断帯の H 方向への成長が、 τ - γ 曲線の応力降下に対応する。実験したすべての試験に対して、せん断帯の方向は、Fig. 4 に示すように H 方向に必ずしも平行ではなく約 10 度傾く。この原因は実験精度に起因するののか、本質的なものかは不明である。ひずみ γ が増加するにつれて、せん断帯は L 方向に拡幅し⑤、⑥、遂にはゲージ部全体を覆う。これ以後の τ - γ 曲線は、加工硬化を起こす。せん断帯が幅を増すとき、その帯の中にはっきりと確認できていた L および H 両方向の無数のすべり線はひずみ増加とともに見え難くなる。しかしせん断帯が拡幅中にも境界部のすべり線は、見難くなるが常に観察される。すなわち、弾性的な変形から、塑性変形へ移る境界の領域では、

すべりが変形に関与していると考えられる。また、既に発生していたL方向すべり線は、直線を保ったまま軸方向から傾いていく。H方向すべりが変形を促進するならば、L方向すべり線は、H方向すべり線の変形を受けて階段状となると予想されるが、光学顕微鏡で観察できた倍率の範囲では階段状とはなっていない。

これらの事実は、降伏ピーク近傍の変形はすべりによるが、降伏ピーク応力以後では、すべり支配とは別の機構によって変形が進行していることを示すものとして興味深い。納入材では、すべり線発生がせん断帯の前駆現象となっていることは確かなようである。

最終の磨き方向をH方向に平行とした場合には、最初に発生するすべり線は、H方向と平行なものが多く現れる。試験片の表裏面の磨き方向をLおよびH方向と別々にした場合、磨き方向に応じて表裏で方向の異なるすべり線が最初に発生する。また、L方向と斜めになるように研磨した時には、LおよびH方向のすべり線がほぼ同時に発生する。しかし、磨き方向の違いによって、 τ - γ 曲線の大きな差は認められなかった。この結果は、僅かな表面傷がすべり発生に影響を与えるが、巨視的な変形曲線にはあまり影響を与えないことを示している。

使用したPVC材では、PC材と比べると幅広のうっすらとしたせん断帯がピーク荷重近傍で発生する。せん断試験中の観察ではすべり線は見えにくい。しかし、試験を止め、除荷した後高倍率で顕微鏡の焦点を試験片内部へとずらしながらせん断帯の境界部を注意深く観察すると、無数のすべり線の存在を確認することができる。きれいではっきりした映像を撮ることができなかったため、本報では省略した。PVC材に発生したすべり線の間隔は、PC材に比べて均一で、約 $5\mu\text{m}$ である。この間隔がどの構造単位に相当するかは確認できなかった。PVC納入材の変形も、降伏ピーク前におけるすべり線の発生、続くせん断帯の発生、H方向への成長、およびL方向への拡幅という過程をたどり、大筋ではPC材のものと同一となる。

試験片幅を貫通した時点におけるせん断帯の幅とRとの関係をFig. 5に示す。PVC材の方が、PC材の幅より大きくなっている。ゲージ部を貫通したときのせん断帯の幅は半径Rに比例して大きくなっている。均質なせん断応力を受ける領域は、Rが大きいほど、広くなることを示していると思われる。

3・2 納入材のクリープ試験

一定速度のせん断試験の後、この速度に対応した降伏ピーク応力 σ_{LY} より小さく、降伏応力降下後の極小応力 σ_{LY} より大きな任意応力でクリープ試験を行った。観察結果をFig. 6に示す。予定した負荷応力に達してから、ある時間経過した後にL方向のすべり線が発生し始め、次第にその密度を増し、H方向のすべり線が現れ、せん断帯へと発達していく様子を見ることができる。せん断帯の発生点近くでクリープひずみ速度は急激に増加する。クリープ試験においても、すべり線の発生、せん断帯の形成の過程は、せん断速度一定試験と同じ経過をたどる。

$\tau < \sigma_{LY}$ とした場合に、1時間以内においてすべり線の

Fig. 5. Shear band width just after formed as a function of gauge length 2R in PC and PVC.

Fig. 6. Initiation and growth of slip lines and shear bands during creep test under $\tau = 32\text{MPa}$. (a) After 120sec and (b) after 160sec.

発生は認められず、途中で実験を打ち切った。

3・3 せん断帯近傍のひずみ分布

PCおよびPVCせん断帯のL方向に沿ったひずみ分布をFig. 7に示す。鋭い刃物でL方向に沿って付けた引っかき傷の傾きよりせん断ひずみを測定した。せん断帯の内部ではひずみはほぼ一定値となり、境界部を横切って急激にひずみが減少する傾向は、両材料に対して同じとなる。境界部の幅はPVCの方がPCよりかなり広く、ひずみはPC材では境界部を横切って急激に変化しているが、PVC材では比較的なだらかな変化を見せている。この境界部の幅は、 γ が大きくなるほど太くなるが、ある幅以上ではほぼ一定となる。

Fig. 7. Strain distribution along L direction in shear band at $\gamma = 0.3$. The ranges between the arrows show the boundary from elastic region to shear band.

前報¹⁹⁾で述べたように, セン断帯がゲージ部全体に広がるまでは, セン断帯内外部のひずみはほぼ一定に保たれたままである。応力の値はほぼ同じであるので, セン断帯を横切るひずみ分布を考慮すると, τ - γ 曲線はセン断帯内外が受けているひずみ範囲にわたって横軸のひずみ軸にほぼ平行となるはずである。セン断帯外では降伏直前の弾性ひずみであるので, 真の τ - γ 曲線には, 降伏ピークは現れないことになる。真の応力-ひずみ曲線を求める方法を確認し, セン断帯を含む応力-ひずみ曲線との対比が望まれる。

3・4 焼き入れおよび物理的時効材の変形

熱処理を行った PC および PVC 材の τ - γ 曲線を Fig. 8 (a) および (b) に示す。納入材, 焼きなまし材および焼き入れ後に室温で放置した (物理的時効) 試験片の結果である。焼き入れ温度は PC では 170°C, PVC では 100°C である。PC 材では熱処理によって明確な違いが認められないが, 焼き入れ材では降伏後の応力降下量が他材より幾分小さくなっている。一方, PVC 材では焼き入れ材の降伏ピークは現れてない。また物理的時効時間が長くなるほど降伏応力値, 応力降下程度は納入材のものに近づく。焼きなまし材の曲線は, 納入材, 1 週間の物

Fig. 8. Stress-strain curves of specimens with different heat treatments at 170°C in (a) PC and at 100°C in (b) PVC. (P. A. denotes physical ageing)

理的時効のものとはほぼ同じとなり, 図が見難くなるので省略した。

PC 焼き入れ材の降伏における変形の様子を Fig. 9 に示す。焼き入れ後の PC 材表面をバフ研磨した試験片には表面すべり線が現れる。そこで表面を研磨しない試験片を用いたので, 表面傷が多く見られる。Fig. 4 に示した納入材の変形過程と比較すると, 大いに違っている。Fig. 9 (a) は降伏点を過ぎ ($\gamma = 0.21$), 写真上でセン断帯が判別できるようになった時点での状況を示す。降伏近傍の $\gamma = 0.18$ 程度でうっすらとしたセン断帯の前駆帯が既に現れるが, 写真でははっきりと映らなかったのもここでは示していない。セン断帯の内部には, すべり線は表面傷からの僅かなもの以外は観察されなかった。発生した僅かのすべり線が, τ - γ 曲線上にピークをもたらすように思われる。

PVC 焼き入れ材についても, PC 焼き入れ材と同じようになる。 τ - γ 曲線の降伏応力付近で, PC 材に比べると幅広のセン断帯の前駆帯が漠然と現れる。高い倍率で顕微鏡の焦点を少し試験片内部側にずらしながら, 丁寧に観察を繰り返しても, すべり線を認めることはできなかった。1 日間の物理的時効では, 幾分の応力降下が認められるが, すべり線の発生は認められなかった。しかし 1 週間室温に放置した試験片では, 注意深く観察するとすべり線が降伏時に観察されるようになる。PVC 材に対する漠然としたセン断帯の発生は, 写真写りが悪く, 本報では示さなかった。

両材料とも, 焼き入れ材においては, うっすらとしてセン断帯が降伏点近くで発生し, ほぼ一定の応力で H 方向にゲージ部を貫通し, 次第にはっきりしたセン断帯を形作り, L 方向に拡幅するという変形過程となる。焼き入れ材のセン断帯の発生には, すべり線の発生が必ずしも必要ではないことを示している。

以上の観察結果は, 焼き入れ材と納入材とでは降伏機構の違いがあることを示唆するようである。納入材の降伏は, すべり線の発生が多数見られることより, すべり支配型であるのに対し, 焼き入れ材では, すべりの証拠が認められないことより, 分子鎖の伸び支配型となるという仮説が許されるかもしれない。納入材では, 降伏ピークを過ぎた後にはすべり線が消滅する傾向にあることを 2・1 節で述べた。この考え方に従えば, 降伏後の変形がすべり支配型から伸び支配型へと変わるためであるという推測が可能となる。

Fig. 9. Initiation and growth of shear bands at applied shear strain of (a) 0.21 and (b) 0.24 in quenched PC.

4 む す び

非結晶性高分子材料 PC および PVC 材のせん断試験を行い、光学顕微鏡にて降伏過程を観察し、降伏機構を推定するに必要と思われる下記事項を示した。

(1) 納入材、焼きなまし材では、すべり線がせん断帯発生を誘発するが、焼き入れ材では、すべり線発生が無くとも、せん断帯が発生する。

(2) 納入材、焼きなまし材において、応力ピークを示した後で応力降下を示す降伏は、すべり線の発生・成長と密接に関連するが、焼き入れ材では、すべり線の発生なく降伏し、応力ピーク、応力降下を示し難くなる。

実験に協力いただいた 本学技官 北山外志夫氏に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) R. E. Robertson, J. Chem. Phys., **44**, 3950 (1966).
- 2) R. N. Haward and G. Thackray, Proc. Roy. Soc., **A302**, 453 (1968).
- 3) C. Bauwens-Crowet, J. C. Bauwens and G. Homes, J. Mater. Sci., **7**, 176 (1972).
- 4) P. Bowden and J. A. Jukes, *ibid*, **7**, 52 (1972).
- 5) J. B. C. Wu and J. C. M. Li, *ibid*, **11**, 434 (1976).
- 6) J. C. M. Li and J. B. C. Wu, *ibid*, **11**, 445 (1976).
- 7) A. S. Argon, Phil. Mag., **28**, 839 (1973).
- 8) M. C. Boyce, D. Parks and A. S. Argon, Mech. Mater., **15**, 7 (1988).
- 9) T. A. Vest, J. Amodeo and D. Lee, "Constitutive Modeling for Nontraditional Materials", V. Stokes and D. Krajcinovic eds., AMD-vol. 85, p.71 (1987) ASME.
- 10) L. E. Govaert, P. H. M. Timmermans and W. A. M. Breklmans, J. Eng. Mater. & Tech., Trans. ASME, **122**, 177 (2000).
- 11) Y. Duan, A. Saigal and R. Greif, Polymer Eng. & Sci., **41**, 1322 (2001).
- 12) O. A. Hasan, M. C. Boyce, X. S. Li and S. Berko, J. Polymer Sci., Poly, er Phys. **31**, 185 (1993).
- 13) C. G' Sell and A. J. Gopez, J. Mater. Sci., **20**, 3462 (1985).
- 14) H. F. Nied and V. K. Stokes, J. Eng. Mater. & Tech., Trans. ASME, **108**, 113 (1986).
- 15) Z. Zhou and A. Chudnovsky, Polymer Eng. & Sci., **35**, 304 (1995).
- 16) G. Buisson and K. Ravi-Chandar, Polymer, **31**, 2071 (1990).
- 17) J. Lu and K. Ravi-Chandar, Int. J. Solids & Structure, **36**, 391 (1999).
- 18) O. A. Hasan and M. C. Boyce, Polymer, **34**, 5085 (1993).
- 19) 北川正義, 木村将秀, 材料, **51**, 261 (2002).
- 20) A. Cross and R. N. Haward, Polymer, **19**, 677 (1978).
- 21) M. T. Takemori, "Advances in Polymer Science 91/92", Kausch Ed., p.263 (1990) Springer-Verlag Berlin.