

熱処理した非結晶性高分子材料の降伏過程[†]

北 川 正 義^{*} 石 田 真 一^{**}
柴 垣 憲 吾^{**} 山 田 良 穂^{*}

Yield Process of Amorphous Polymers with Different Heat Treatments

by

Masayoshi KITAGAWA^{*}, Sinichi ISHIDA^{**}, Kengo SHIBAGAKI^{**} and Yoshinori YAMADA^{*}

It has been shown that the yield process is very different between the annealed and quenched samples of amorphous polymers. Many slip lines appearing just before yielding cause a specimen necking near the peak stress in as-received and annealed samples, while it occurs without visible formation of slip lines in quenched samples. To investigate this difference may promote the understanding on the yield mechanism of amorphous polymers. In this paper, the results mentioned previously were confirmed at tensile and shear tests and some mechanical properties related to the yielding were measured using as-received (AR) and quenched (Q) samples of amorphous polymers, PC, PVC, PMMA and PET. It was shown that (1) the values of $\tan\delta$ are higher in Q than in AR samples, (2) the diffusion rate of methyl alcohol to PMMA is greater in Q than in AR samples, (3) the specific gravities of Q samples are smaller than those of AR ones and (4) the yield mechanism is very different between AR and Q samples under both tension and shearing.

Key words : Yielding, Slip line, Amorphous polymer, Quench, Loss tangent, Diffusion

1 は じ め に

前報告¹⁾において、ポリカーボネイト (PC)、ポリ塩化ビニル (PVC) の受け入れ (AR と略記) 材および焼き入れ (Q) 材のせん断試験によって降伏挙動を調べた。AR 材では、降伏直前からのすべり線の発生、ピーク応力近傍におけるすべり線からのシャープなせん断帯の形成、せん断帯の拡張によって変形が進行し、それと対応して応力-ひずみ曲線上に応力のピーク、応力降下および加工硬化が現れる。一方、 T_g 以上から氷水中に焼入れした Q 材を用いた実験では、PC および PVC 両材ともにすべり線の発生は認められずに、降伏ピーク応力近傍において、ぼんやりとしたせん断帯が試験片ゲージ部を覆うことによって降伏が進行する。この場合、AR 材のような明確なクビレは認められない。

このような AR 材と Q 材に対する挙動の違いは、降伏現象、Physical Aging、さらには構成式を理解する上にも重要と思われる。

高分子材料の降伏に関する研究の歴史は古い^{2)~4)}にもかかわらず、AR 材と Q 材の違いに注目した研究はなされていらない。この違いが明らかになれば、降伏機構に関して提案されてきたモデル^{5)~7)}の検証や新しいモデルの構築に役立つと思われ、さらに構成式を考察するために、引張試験において特に顕著に現れるクビレ現象の解明が近年になって行われてきており、^{8)~12)}未だ研究価値は高い。

高分子材料の降伏を調べる実験では、引張試験が主体であった。後述するように、引張試験では PC や PVC 材

では AR および Q 材いずれの降伏現象もせん断帯の発生に伴うネッキングの伝播によって起こるので、肉眼で観察する限り違いがないように見える。また、試験片形状のために生ずる応力集中が正確な応力-ひずみ曲線を求める障害となることが指摘され、¹³⁾単純せん断試験が行われ難い状況ができ、肉眼的な観察でも容易に見つけることができたであろう両材料の降伏現象の違いを指摘できなかったと思われる。

本報では、Q 材、AR 材および焼きなまし (A) 材を用いて、前報で指摘した事項の確認、引張りおよびせん断試験における降伏過程の追跡した。さらに、Q および AR、A 材の降伏過程の違いを理解するために熱処理によって生ずる機械的性質の変化についても実験した。

2 材料および実験方法

2・1 材料

実験に使用した材料は、厚さ 1mm の市販アクリル (PMMA; 三菱レーヨン: アクリライト)、PC (タキロン: ポリカーボネイト)、PVC (積水成形: エスピロン) およびポリエチレンテレフタレート (PET; タキロン: ペテック) 板である。それぞれのガラス転移温度 T_g は、後からの動的粘弾性実験で示すように、PMMA: 約 110°C、PC: 約 150°C、PVC: 約 70°C および PET: 90°C である。一般に PET 材は結晶性材料であるが結晶化速度が遅いので、成形時では結晶化していない。

焼入れは、それぞれのガラス転移温度 T_g 以上の温度で 1 時間保持した後、ただちに氷水中に浸けるという急

[†] 原稿受理 平成 15 年 4 月 22 日 Received Apr. 22, 2003

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

^{**} 金沢大学大学院 〒920-8667 金沢市小立野, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8667

冷操作によって行った。PC および PET 材については、 T_g 以上の温度で保持すると、吸着された水分が蒸発し試験片の中に気泡を発生させる。そこで気泡の発生を押さえるため、それぞれ約 120°C および 70°C において 2 時間炉中で保温し、吸着した水分の蒸発を行ってから、焼き入れ操作を行った。しかし必ずしも充分に脱泡することはできず、試験片には気泡が混入した。PET 材はこの熱処理によっても透明であり、結晶化は起こっていないものと考えられるが、測定していないので確実ではない。結晶化度と降伏機構の関係は興味深いテーマであり、今後の課題と考えられる。

焼きなましは、 T_g 以上の温度で 1 時間保持した後、室温まで炉中冷却することによって行った。また、焼き入れ後任意時間経過した試験片も用意し、Physical Aging の影響を調べた。

2・2 実験方法

せん断試験には、前報で示した試験片形状¹⁾を採用した。小型機の引張用として、長さ 72mm、幅 15mm の矩形板に中央部の両側面から半径 6mm の半円をエンドミルにて注意深く加工した試験片を用いた。変形の観察幅は 3mm となる。観察部での応力集中は、板幅に対する半径を考えると、小さいと思われる。せん断試験、引張試験とも $0.5\text{mm}/\text{min}$ にて行った。実験温度は $20 \pm 3^\circ\text{C}$ である。

基本的な性質を調べるため、試作したねじり減衰型の動的粘弾性試験装置を用いて、貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接 ($\tan\delta$) の温度依存性を求めた。試験片の測定部寸法は $75 \times 10 \times 1\text{mm}$ の矩形板である。

さらに、メチルアルコールは PMMA 材に異常拡散する¹⁴⁾ことに注目し、拡散実験を行った。 $100 \times 50 \times 1\text{mm}$ 、 $80 \times 50 \times 2\text{mm}$ 、および $60 \times 60 \times 3\text{mm}$ の試験片を浸けたメチルアルコール入りの容器を室温 20°C に保ったホットバス中にセットし、任意時間毎に試験片を容器より取り出し、重量変化を調べた。3 種の板厚を用いたのは、焼き入れによって生ずる残留応力が拡散挙動の解釈に影響することを考慮したためである。その他の材料については、拡散に対する良溶媒¹⁵⁾を探すことができなかったため、拡散実験を行わなかった。

続いて、灯油はクレイズ発生を促す溶剤として知られているので、表面に灯油を付けた試験片を用いて、引張試験を行い、PMMA および PVC の AR 材と Q 材との環境クレイズ発生の違いを調べた。PC、PET 材に対して実験しなかったのは、充分に取り除くことができなかった熱処理中に発生した空隙がクレイズ挙動に与える影響を考慮したためである。

3 結果および考察

3・1 動的粘弾性試験結果

使用した各材料に対して求めた $\tan\delta$ 試験結果を Fig. 1 に示す。 $\tan\delta$ 値のピーク値より、2・1 節に示したような各材料のガラス転移温度を求めることができる。PC、PVC および PET 材に対しては、Q 材の室温近傍における $\tan\delta$ 値は、AR および A 材の値に比べて幾分高くなる。

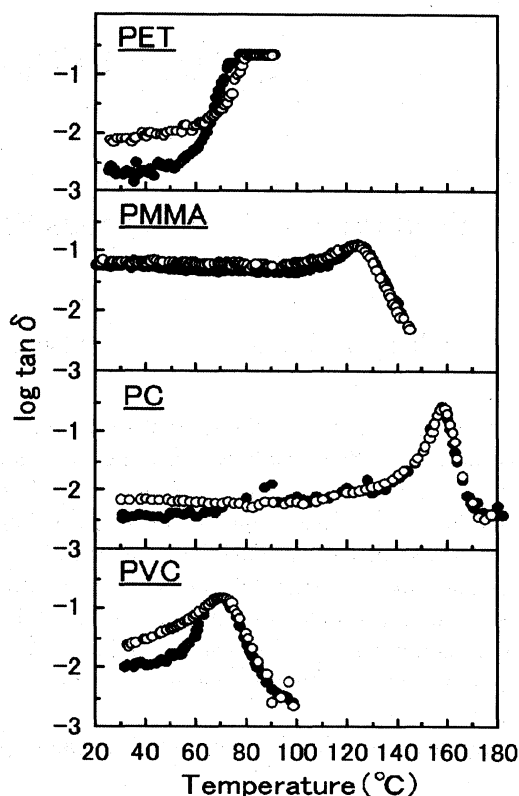


Fig. 1. Loss tangent $\tan\delta$ vs. temperature in as-received (●) and quenched (○) materials used.

損失正接の physical aging の影響については、Bauwens 他によって詳しく研究されている。^{16), 17)}彼らによれば振動数の高い領域では、 $\tan\delta$ は材料の粘度 η と $\tan\delta \propto \eta^{-m}$ 関係がある (m は定数で約 $1/3$)。これを当てはめると、焼入れによって $\tan\delta$ の増加すなわち粘性が低下することがわかる。焼入れによってもたらされる自由体積増加が、分子鎖の運動を用意にしたものと考えられる。しかし、PMMA 材では材料の熱処理によらず、ほぼ同じ値となっている。 T_g 近傍の高温側では、焼き入れ状態が元に戻るため、 $\tan\delta$ 値は熱処理に依らずほぼ同じ値をとる。

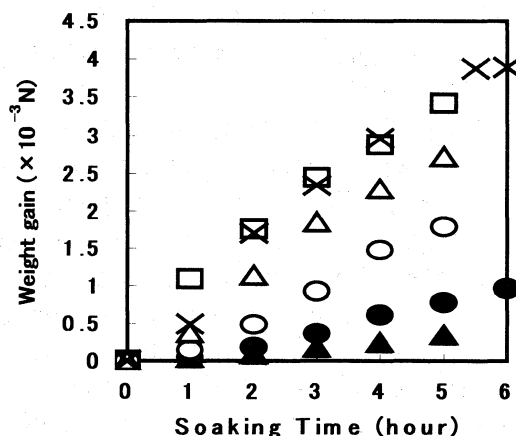


Fig. 2. Diffusion of methyl alcohol into PMMA plate with thickness 2mm at different quenching conditions. ●: AR, ▲: A, ○: Q (110°C), △: Q (120°C), □: Q (130°C), ×: Q (140°C).

3・2 拡散試験

熱処理条件を変えた PMMA 材の拡散試験結果を Fig. 2 に示す。アルコールの拡散量は、初期においては、時間とともに比例的に増加し、時間の 1/2 乗に比例する Fick 型拡散を示さない。Q 材の拡散速度は、焼き入れ温度が T_g 近傍の 110 ~ 120°C 以上の Q 材に対して急激に増加し、それ以上の焼き入れ温度では、あまり温度の影響を受けないようである。

拡散は、溶剤の通過できる面積割合が大きいほど起こり易いと考えられる。拡散速度が大きい Q 剤では、溶剤の通過可能な面積割合が増えたことを間接的に示しているようである。この他拡散は溶剤との混ざり易によっても影響を受けるので、¹⁸⁾ 今後の検討が必要となる。

厚さ 3mm および 1mm の試験片を用いた拡散試験結果においても、同じような重量増加傾向が認められた。Q 材と AR 材との拡散量の傾向の違いは、板厚の違いによって生ずる焼き入れ残留応力によるものではなく、本質的な理由によると思われる。

体積の増加を確認するため、PMMA および PVC 材に対して比重変化を測定した。その結果、PMMA-Q 材に対しては、焼き入れ温度 120°C の場合、1.173、AR 材に対しては 1.185 となった。PVC 材の場合には、AR 材の 1.360 から、80°C で焼き入れた Q 材の 1.348 へと変化した。焼き入れ操作は、試料の体積を増加させることは確かである。

3・3 クレイズ発生

PVC 材の AR および Q 材に灯油を付けたときの引張試験の応力-ひずみ曲線を Fig. 3 に示す。参考のため、空中試験の結果をも記入した。灯油中ではクレイズによる降伏の応力は、空中に比べて低くなる。クレイズ降伏は、クレイズによって発生するひずみ $\epsilon_c = \rho bL$ (ρ : クレイズ密度, b : 厚さ, L : 長さ) が大きくなるほど、降伏応力は低下し、応力降下も強くなる。¹⁹⁾ AR 材の方が Q 材より降伏応力の低下、応力降下の程度も強く、クレイズ発

生・成長が起こり易いことを示すようである。降伏ピーク応力における肉眼による観察も、Q 材の方が AR 材よりもクレイズ密度が小さくなることを裏付ける。PMMA 材についても、似たような傾向が認められた。焼き入れによって分子鎖の動き易さに変化が起こるためと考えられる。

以上の実験結果は、焼き入れ操作が非結晶性高分子材料の分子鎖の運動し易さに影響を与えていることを間接的に示唆するようである。この原因の一つとして、焼き入れによって空孔や自由体積の増加を挙げることができると思われる。

3・4 PVC 材の引張変形

PVC の AR および Q 材に対する引張試験におけるクビレの発生と伝ばの様子を Fig. 4 に示す。AR 材では、今まで報告されてきたように、不透明な白化を伴った局所的なクビレが、引張軸方向に沿って成長する。それに対応して、応力-ひずみ曲線には、応力ピークとそれに続く大きな応力降下が出現する。一方 Q 材では、試験片ゲージ部全体に渡って発生した板厚の僅かな減少を伴ったクビレがほぼゲージ部全体に一樣に成長し、変形が進行する。この部分は、写真では明確ではないが、後の背景を透かし見ることができるほどの半透明で、AR 材の不透明な白化とは全く異なる。この場合、Fig. 3 ③に示すように、特有の降伏ピークとそれに続く応力降下を示さない。強いクビレを示す AR 材では、変形が試験片ゲージ部にわたり様ではないので、正確な応力-ひずみ関係を簡単に求めることはできない。Q 材の場合には、試験片平行部は変形中ほぼ一樣となるので、応力-ひずみ関係をほぼ正確に求めることができよう。

PVC-Q 材に対して、応力-ひずみ曲線の特徴が約 25 年前に指摘されているが、試験片クビレなどの変形様相に関する観察結果は述べられていない。²⁰⁾

以上のように PVC 材の場合には、AR 材と Q 材の変形の違いは明確である。使用した材料に対して、もう少し

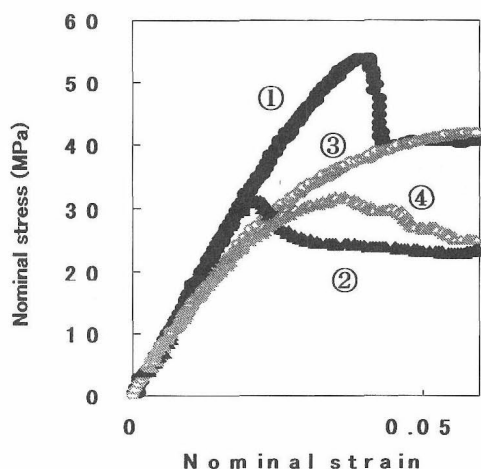


Fig. 3. Tensile stress-strain curves of as-received and quenched PVC samples in air and kerosene.
①; AR in air, ②; AR in kerosene, ③; Q in air, ④; Q in kerosene.

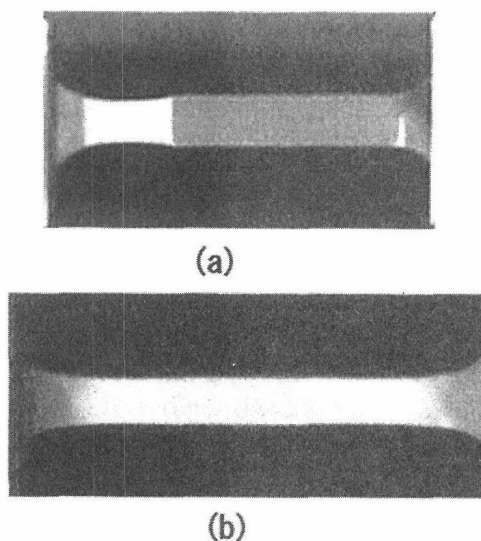


Fig. 4. Tensile deformation after yielding in PVC (a) AR at nominal strain $\gamma = 0.18$ and (b) Q samples at $\gamma = 0.31$.

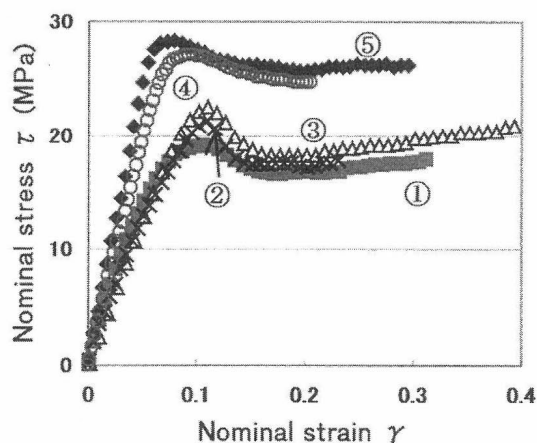


Fig. 5. Stress-strain curves of PET specimens with different heat treatments. (a) ①; tested just after Q, ②; tested 1 day after Q, ③; tested 7 days after Q, ④; as-received, ⑤; annealed.

詳細な降伏挙動の観察について述べる。

3・5 変形のその場観察

前報¹⁾において, PC, PVC のせん断試験を行い, AR 材ではすべり線の発生, せん断帯の形成・伝播によって降伏が起こるが, Q 材に対しては明確なすべり線の発生がなく全面降伏することを示した. PMMA 材の引張応力-ひずみ曲線は, AR 材と Q 材では明確な違いが認められる. しかし AR 材では明確な降伏示す前に破壊し, Q 材でははなだらかな降伏ピーク近くで明確なクビレを伴わずに破壊するので, すべり線の有無を含めて充分な観察ができなかった. また, A 材での変形挙動は, AR 材のものとあまり違わなかった. そこで, ここでは PET の AR および Q 材についての観察結果を主に述べる.

PET-AR, A, Q 材および焼き入れ後 1 日, 1 週間経過した試験片のせん断応力-ひずみ曲線と変形過程を Fig. 5 に示す. Q 材ではピーク応力後の応力降下は小さい. Physical Aging とともに, 降伏応力, 応力降下の量も大きくなり, 曲線形状も鋭くなる.

Fig. 6 に PET-AR および Q 材の変形過程を示す. AR 材では, 降伏ピーク応力直前において, まずせん断方向と垂直なすべり線が現れ, 続いてせん断方向のすべり線が発生し, それらすべり線が試験片ゲージ部全体に広がり, 降伏応力の降下へと続く. この傾向は前に示した PC, PVC のものと同じである. 前報¹⁾において, PC, PVC 材では, すべり線はピーク応力近傍でせん断帯化し, 次第に発生した無数のすべり線痕跡を見え難くすること, 形成されたせん断帯は, すべり線とは明確に区別ができることを示した. これに対し, PET 材では, すべり線からせん断帯といった明確な移り変わりは無い. 負荷ひずみの増加とともに, すべり線密度も急激に増加すると同時に応力の降下が起こる. PET-AR 材では, ゲージ部に広がった無数のせん断方向のすべり線束が, PC や PVC 材で観察されたせん断帯の役目をしているようである. この意味で, PET-AR 材の変形機構は, PC や PVC 材のものと異なっているように思われる.

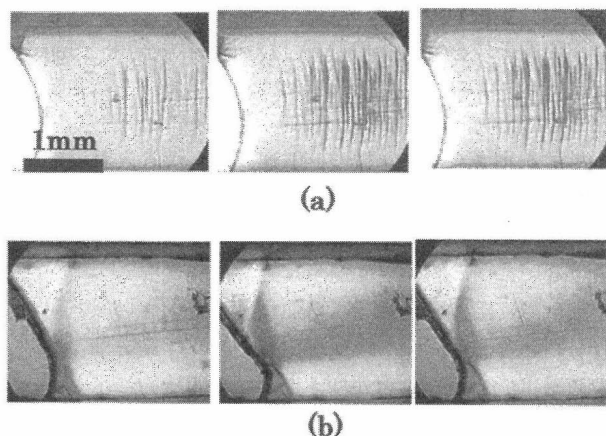


Fig. 6. Deformation processes of (a) AR and (b) Q specimens of PET at shear strain of $\gamma = 0.09, 0.10$ and 0.12 .

PET-Q 材では, 明確なすべり線の発生は認められず, 薄ぼんやりとした変形域が試験片ゲージ部に全体を覆うように出現し, 応力ピーク, 応力降下を伴って降伏が起こる. この観察は, 前報で示した PC, PVC の Q 材のものと同じである. 焼き入れ後 1 日経過した試験片には, 密度の低いすべり線の発生, PC や PVC の AR 材のものと似た明確なせん断帯の形成が見られる. 焼き入れ後 1 週間経過した試験片には, AR 材と似た変形過程をたどるが, せん断帯の幅は AR 材のものに比べて狭い. physical aging によって, 塑性変形の仕方が徐々に変わっていくことを示している.

引張試験に対する PET 材の観察結果を Fig. 7 に示す. 一見すると, AR 材および Q 材とも同じようにすべり線の発生, クビレの発生, 成長によって降伏が進行しているように見える. このため AR 材と Q 材の明確な違いが見逃されてきたものと思われる. 引張りによってできたせん断帯境界の SEM 写真を Fig. 8 に示す. AR 材では, すべり線と見られる長い曲がりくねった線が幾重にも走っている. Q 材では, クレイズのような短く途切れた欠陥が認められる. クレイズ先端部の微細すべりが, せん断帯発生の原因とも考えられるが明確ではない.

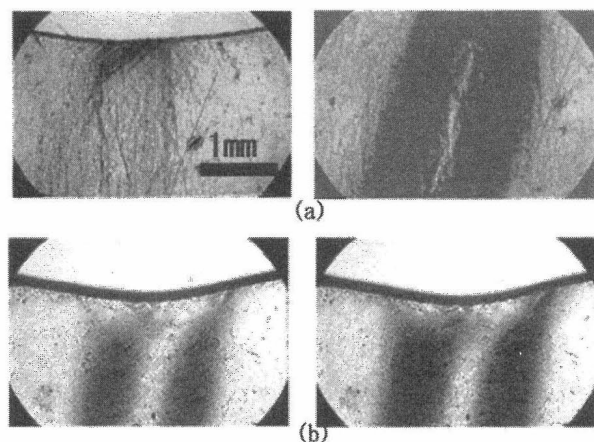


Fig. 7. Shear banding in (a) AR and (b) Q samples under tension. (a); strain $\epsilon = 0.06, 0.10$, (b); $\epsilon = 0.05, 0.07$.

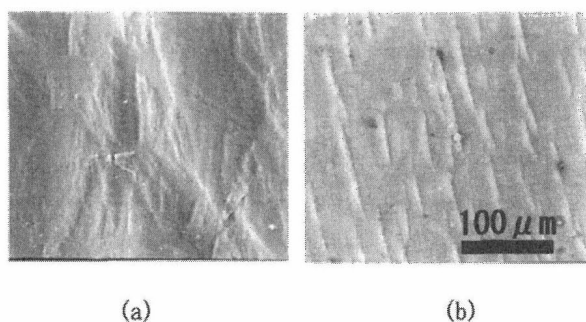


Fig. 8. SEM observation of plastic deformation near the shear bands in PET AR and Q samples under tension.

以上の観察より、非結晶性高分子材料の降伏機構には、焼き入れ材に対するもの、および納入材に対するものと、少なくとも2種類あると言えよう。

3・6 変形模様の立体表示

すべり線の試験片厚さ方向への広がり調べるために、観察面に直角な方向に切断、研磨した後に顕微鏡観察し合成した立体的な写真を Fig. 9 に示す。いずれも PET 材のものである。AR および Q 材のせん断および引張試験における応力のピーク前後の状況に対応する。まずせん断試験について述べる。AR 材では、発生したすべり線は、全面降伏前においては試験片厚さを貫通してお

ず、表面近傍に限定される (Y 面参考)。前報¹⁾で示したような表面傷の応力集中によって発生したすべり線が、試験片内部へ成長していくことを表している。応力降下した時点では、すべり線は厚さ方向全体を覆うようになる。X および Y 面を見れば、すべり線の方向は、せん断方向に垂直または平行となっていることがすぐにわかる。一方 Q 材では、はっきりしたすべり線は認められない。降伏前後においてゲージ部全体は薄ぼんやりとしているが、未変形部とは明らかに異なる領域がゲージ部に現れる。この薄ぼんやりした変形部分が、応力ピーク前において、板厚全面を横切っているのか否かはこの写真では確認できない。応力ピーク前後の短時間の内に、全面降伏が進むものと思われる。

引張写真では、その両端部の黒く影となった太線がせん断帯に対応する。AR 材では、試験片表面と 45 度傾いた無数のすべり線が板厚中央部で交差し (Y 面参考)、この交差部分がせん断帯へと発展する。初期のせん断帯は、すべり線が試験片厚さを 45° の角度で試験片両表面から成長し、貫通してできた部分すなわち板厚と同じ幅となって現れる。初期せん断帯の板厚減少部分は、負荷ひずみの増加とともに引張方向 (X 軸方向) に拡大していく。一方、Q 材では、薄ぼんやりした暗線には明確なすべり線は認められない。Z 面の 2 本の暗線と連なった Y 面に現れた x 字型の薄暗い線が、塑性変形域の境界に対応す

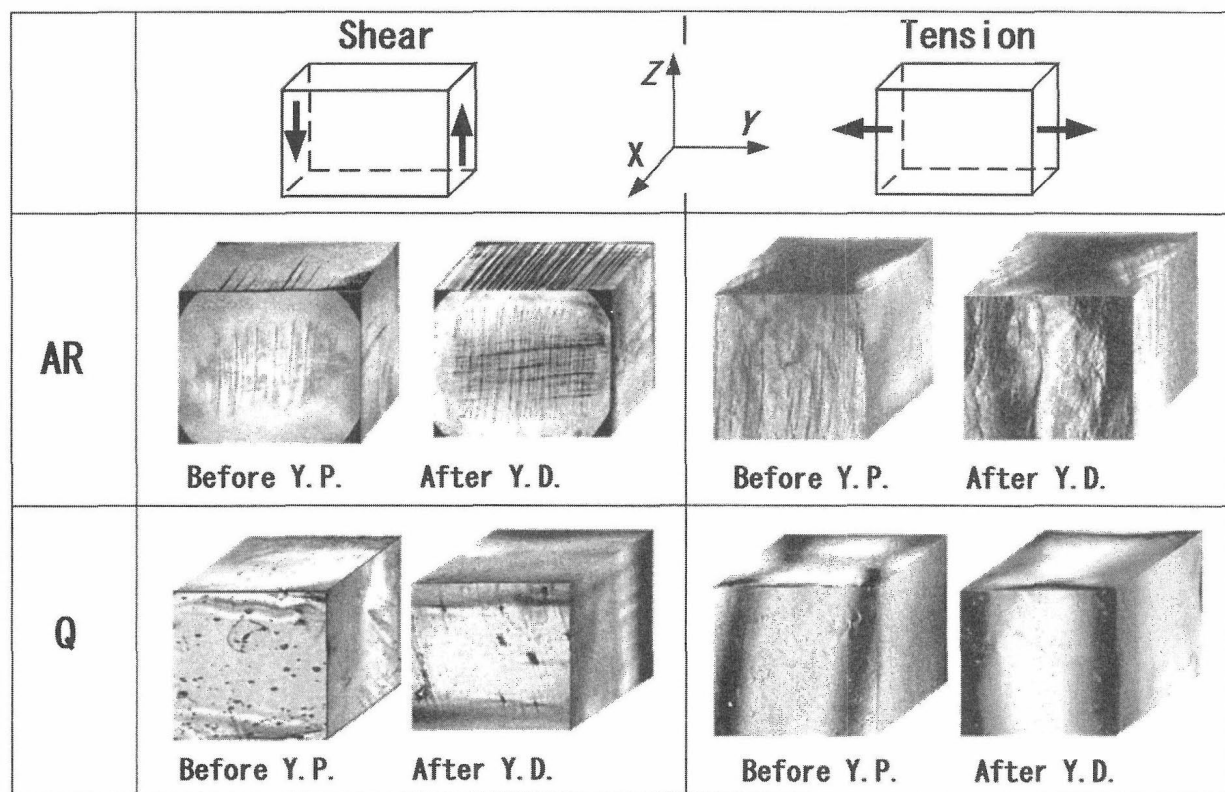


Fig. 9. 3D photographs of shear banding in as-received (AR) and quenched (Q) PET samples subjected to shear and tension. The arrows denote the shear and tensile directions. Y. P. ; Yield peak, Y. D. ; Yield drop. The planes x, y and z are defined as the ones perpendicular to the axes x, y and z, respectively.

ると仮定するなら, この種の塑性変形 (写真ではY面上の白い部分) も試験片面表面から発展し, 中央部で連結して全面降伏がへと移行していくと考えることができる。

4 む す び

非結晶性高分子材料の納入 (AR) 材と焼き入れ (Q) 材の降伏減少の違いを調べるために, PC, PVC, PMMA および PET 材を用いて, 引張試験, セン断試験を行った。さらに AR および Q 材の違いの理由を知るために, 比重測定, 動的粘弾性試験, 溶媒の拡散試験を行い, 基本的なデータを提供した。その結果, (1) PMMA 材を除けば, 損失正接 ($\tan\delta$) 値は Q 材の方が AR 材より大きくなる, (2) PMMA 材へのメチルアルコールの拡散は, AR 材より Q 材の方が起こり易い, (3) Q 材の方が, AR 材より比重が小さくなること, さらに, (4) 降伏は, 引張りおよびセン断試験に依らず, AR 材に対してはすべり線支配型となるが, Q 材ではすべり線支配型とは違った機構で起こることを示した。基礎的事事項 (1)~(3) の結果と, 降伏機構の結果を結び付けて考察することは今後の課題となろう。さらに, 他のどのような観察手段を用いれば降伏現象を明らかにできるかはさらに考えていくことが必要である。

本実験に対して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) 北川正義, 都竹卓也, 材料, **52**, 288 (2003).
- 2) C. Bauwens-Crowet, J. C. Bauwens and G. Homes, J. Mater. Sci., **7**, 176 (1972).
- 3) J. B. C. Wu and J. C. M. Li, J. Materials Sci., **11**, 434 (1976).
- 4) C. G' Sell and A. J. Gopez, J. Mater. Sci., **20**, 3462 (1985).
- 5) R. E. Robertson, J. Chem. Phys., **44**, 3950 (1966).
- 6) P. Bbowden and J. A. Jukes, ibid, **7**, 52 (1972).
- 7) A. S. Argon, Phil. Mag., **28**, 839 (1973).
- 8) H. F. Nied and V. K. Stokes, J. Eng. Mater. & Tech., Trans. ASME, **108**, 113 (1986).
- 9) L. E. Govaert, P. H. M. Timmermans and W. A. M. Breklmans, J. Eng. Mater. & Tech., Trans. ASME, **122**, 177 (2000).
- 10) M. C. Boyce, D. Parks and A. S. Argon, Mech. Mater., **15** (1988).
- 11) G. Buisson and K. Ravi-Chandar, Polymer, **31**, 2071 (1990).
- 12) J. Lu and K. Ravi-Chandar, Int. J. Solids & Structure, **36**, 391 (1999).
- 13) O. A. Hasan and M. C. Boyce, Polymer, **34**, 5085 (1993).
- 14) 川越 誠, 川越みゆき, 中西 誠, 邱 建輝, 高分子論文集, **59**, 93 (2002).
- 15) 田中文彦, “高分子の物理学”, p.60 (1994) 裳華房.
- 16) C. Bauwens-Crowet and J. C. Bauwens, Polymer, **31**, 248 (1990).
- 17) C. Bauwens-Crowet, J. Materials Sci., **34**, 1701 (1999).
- 18) R. P. Kambour, Macromolecules, **1**, 395 (1968).
- 19) M. Kitagawa and M. Kawagoe, J. Materials Sci., **14**, 953 (1979).
- 20) A. Cross and R. N. Haward, Polymer, **19**, 677 (1978).