

# 非晶性高分子の塑性変形過程の応力・ひずみ曲線の 実験的シミュレーション†

山田 良穂\* 北川 正義\*\* 齋藤 雅仁\*\*\*  
中川 真司\*\*\* 西島 宗幸\*\*\*

## Empirical Simulation of Stress-Strain Curves for Plastic Deformation of Glassy Polymer

by

Yoshinori YAMADA\*, Masayoshi KITAGAWA\*\*, Masahito SAITOU\*\*\*,  
Shinji NAKAGAWA\*\*\* and Muneyuki NISHIJIMA\*\*\*

In our previous study, diffuse slip line (DSL) yield mode without an inhomogeneous deformation, local shear band and necking, has been found by in-situ observations of simple shear deformation for glassy polyethylene terephthalate (PET) under the conditions of low strain rates and high temperatures. Growth process of DSL can be formulated as a thermally activated process, that is, Eyring's flow model. The growth rate and density of DSL increase with increasing stress and strain, respectively. Plastic deformation proceeds by molecular process which activated segments of polymer chains exchange their positions with free volume under applied shear stress. In the present study, several parameters necessary for an empirical simulation of stress-strain curves, that is, activation parameters, variation rate of DSL length with stress, and variation rate of DSL density with strain have been determined experimentally. Using these parameters, stress-strain curves are calculated by an analogical analysis to Johnston-Gilman's mathematical method for the yield of metals.

**Key words :** Glassy polymer, Simple shear test, Diffuse slip line density, Stress-strain curve, Empirical simulation

### 1 緒 言

金属結晶の降伏挙動については転位論に基づいて説明されている<sup>1)</sup>. また金属ガラスの降伏挙動については、光学顕微鏡観察によって塑性ヒンジパターンの発生・成長<sup>2)</sup>や分子動力学的シミュレーションによって多重せん断帯の発生<sup>3)</sup>を指摘した報告がある. 一方、非晶性高分子のガラス状態における降伏現象についても、これまで多くの報告<sup>4)-16)</sup>がなされているが変形過程を十分に表現する構成式は未だ確立されておらず、実験的あるいは解析的な検討が続けられている. 高分子固体の変形は一般にひずみの増加とともに降伏点に達し、その後ひずみ軟化を経た後にひずみ硬化して最終的な破断に至るが、降伏とその後の変形に対する応力-ひずみ曲線を表現するために、現象論的<sup>17)</sup>、あるいは分子論的モデル<sup>18),19)</sup>に基づいて構成式を構築することが試みられている.

降伏点の温度・ひずみ速度依存性は早くに調べられており<sup>14)</sup>、多くの場合 Eyring の熱活性化過程に基づいて理解されているが、最近でも同様の報告<sup>15)</sup>が見られる.

分子論モデルとして金属の転位を意識した Argon の

キンク・ペアモデル<sup>20)</sup>が早くに提唱され、今日でもしばしば用いられているが、連続体弾性論に基づくキンク移動の活性化エネルギーを用いており基本的には Eyring 流の流動の熱力学的手法である. Nada ら<sup>21)</sup>はキンク移動に基づく分子鎖すべりモデルを提案し、分子鎖セグメントの回転と配向及び分子鎖の絡みの影響を考慮した分子鎖塑性モデルによる数値シミュレーションを行って変形誘起異方性等を導いている. Tomita<sup>22)</sup>らは分子鎖の絡み点とその密度変化を考慮した分子鎖網目モデルを提唱している. これらにおいて対象としている塑性変形はくびれの発生等を伴う、所謂、局所せん断帯の形成と成長に相当するようである. この場合のせん断帯成長過程のメカニズムに関して Tomita らによって詳細な AFM による観察<sup>9)</sup>がなされている.

ガラス状態の高分子の引張変形の場合、塑性変形過程はせん断帯形成といった局部的変形を伴うことからそのような降伏モードのみが報告されているが、局部的塑性変形が生じる引張変形においては一様な変形に対する応力-ひずみ曲線を求めることが困難である. Boyce

†本報を「非晶性高分子固体の降伏現象の検討 (第2報) (Study on Yield Behavior of Amorphous Polymer Solids, II)」とする. また第1報は材料64巻1号23頁に掲載済みである.

† 原稿受理 平成 26年6月10日 Received June 10, 2014 ©2015 The Society of Materials Science, Japan

\* 正 会 員 金沢大学大学院 自然科学研究科〒920-1192 金沢市角間町,

Division of Mechanical Science and Engineering Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

\*\* 金沢大学名誉教授 〒920-1192 金沢市角間町,

Division of Mechanical Science and Engineering Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

\*\*\* 金沢大学大学院 自然科学研究科 機械科学専攻 〒920-1192 金沢市角間町,

Division of Mechanical Science and Engineering Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, 920-1192

らはせん断試験でもグリップによる拘束の影響があるとして圧縮試験に基づいて構成式を定式化している。ひずみ軟化をせん断帯やネッキングの発生や変形時の断熱発熱に伴う温度上昇に関連づけた解釈が早くからなされているが, Boyce ら<sup>23), 24)</sup> や Govaert ら<sup>25)</sup> はせん断帯やネッキングの発生に依らない本質的ひずみ軟化があるとし, 降伏後の塑性変形における自由体積の増加によるとしている。一方, 現象論的にはひずみ軟化を構造緩和に伴う線形粘弾性による降伏的挙動の発現とする考え方<sup>26)</sup>があり, Yoshioka ら<sup>17)</sup> はひずみ軟化を表現する現象論的な非線形粘弾性モデルを, また Miyamoto ら<sup>27)</sup> は線形粘弾性解析に基づいて, ゴムのガラス転移近傍で塑性的変形挙動が現れることを報告している。

ひずみ硬化については, 分子鎖モデルに基づく Boyce らの背応力の概念<sup>24)</sup>, 絡み点数の変化を考慮した Nada らの分子鎖塑性モデル<sup>21)</sup>, Tomita らの硬化則<sup>22)</sup>などが提案されている。これらの分子論モデルに基づく多くの解析的検討がなされている一方で, せん断帯やすべり線の観察に基づく検討は驚くほど少なく, 早くに Argon<sup>28)</sup> や Wu ら<sup>29)</sup>, Kramer<sup>30)</sup>が行っているが, 最近では上述の Tomita らの AFM 観察があるのみのように思われる。

我々は非晶性のポリエチレンテレフタレート(PET)材についてガラス転移温度以下において, 温度とひずみ速度を変えて単純せん断試験を光学顕微鏡下で行って, 変形過程のその場観察を行って報告<sup>10)-13)</sup>してきた。これまでの観察によれば, 温度が高く, ひずみ速度が小さい条件では局所的なせん断帯を形成することなく, 多数の微細なすべり線(分散すべり線)の発生・成長のみで降伏する分散すべり線(Diffuse Slip line; DSL)型と名づけた降伏モードが観測されること, また, DSL型降伏モードが, 温度が低く, ひずみ速度が大きい場合には局所せん断帯(Local Shear Band; LSB)型降伏モードに遷移することを見出した。さらに前報<sup>31)</sup>において, 非晶性 PC 材についても PET 材と同様に DSL 型降伏モードの発現と降伏モードの遷移が観測され, 非晶性高分子の一般的特性であること, また DSL 型降伏モードの分散すべり線の成長過程が応力依存型の熱活性化過程として定式化できることを報告した。

著者らはこれまでの観察をもとに分散すべり線の成長のメカニズムとして, Eyring の流動のモデルに基づいて活性化体積に相当する分子鎖セグメントと自由体積との間での位置交換を素過程として, 分散すべり線が発生・成長すると考える。この点では上述の従来の報告における分子鎖セグメントのすべりを素過程と考える分子論モデルと同等であろう。熱活性化過程の素過程は分子鎖セグメントの外力に対する応答であり, またこの素過程は金属結晶の塑性変形における転位移動に相当するものと考えられるであろう。

本報告では前報<sup>31)</sup>で述べた本質的ひずみ軟化を生じる PET 材の DSL 型降伏モードの場合について, 単純せん断における塑性変形の応力-ひずみ曲線のシミュレーションを行う。シミュレーションには Gilman-Johnston

が金属結晶の応力-ひずみ曲線を求める際に用いた算術的アプローチ<sup>1)</sup>を援用する。分散すべり線の成長挙動の観察をもとにシミュレーションに必要なパラメータを実験的に求めて, それらを用いた実験的シミュレーションによって, ガラス状態の非晶性高分子の塑性変形過程の応力-ひずみ曲線を求めることを試みる。

## 2 実験方法

せん断試験の詳細は前報において述べた通りであるが, 要点をまとめて述べておく。PET 材は, 市販の厚さ 1 mm の透明板である。試験材をオープン中でガラス転移温度より 10 K 高い温度で 5 h 保持し, オープン内で室温まで炉冷したものをを用いた。試作の小型引張試験機を用いて, 透過型光学顕微鏡下で定速せん断試験を行い, 試験片中央部表面を透過光によって観察し, CCD カメラを用いて変形の様子を連続的に記録した。

試験片形状を Fig.1 に示す。せん断ひずみ速度  $\dot{\gamma}_n$  は  $6.25 \times 10^{-5} \sim 10^{-1} / s$  で, 実験温度は 293~313 K で行い, 実験中における温度の誤差は  $\pm 1$  K 以内である。検出荷重を試験片中央部の初期断面積  $A$  で除して公称せん断応力  $\tau_n$  を, 公称せん断ひずみ  $\gamma_n$  は  $u/2R$  として求めた。 $u$  はつかみ部間の変位,  $2R$  は Fig.1 に示すゲージ部長さである。

本実験では微細すべり線の成長速度に加えて微細すべり線密度も測定した。微細すべり線はせん断方向(HL)とこれと垂直な方向(VL)に成長するが, HL 方向すべり線は成長と共に合体して観察が困難となるので VL 方向のすべり線に注目して, 試験片中央部の 1 mm 四方の観察視野内のすべり線の数を計測してすべり線密度を求めた。すべり線密度は単位体積中の全すべり線長さと定義すると単位面積あたりのすべり線の数と同等である。

## 3 実験結果

### 3.1 応力-ひずみ曲線に及ぼす温度とひずみ速度の影響

実験温度が室温 300 K においてひずみ速度を変えた場合の応力-ひずみ曲線および降伏点直前の観察画像を Fig.2 に示しているが, すべり線はこれより以前から発生している。前報までに報告したように  $10^{-1} / s$  とひずみ速度が大きい場合には, 明確なせん断帯が現れ降伏に達する, LSB モードであることが観察される。一方で,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4} / s$ ,  $6.25 \times 10^{-5}$  とひずみ速度が小さい場合には, せん断帯は現れずに微細なすべり線の発生・成長のみで降伏する, DSL モードであることを確認できる。またひずみ速度が大きい  $10^{-1} / s$  の場合には, 降伏後, 急激な応力低下が見られ, ひずみ速度が小さい  $10^{-3} / s$  以下の場合, 降伏後の応力低下は小さい。一定ひずみ速度  $10^{-1} / s$  におい

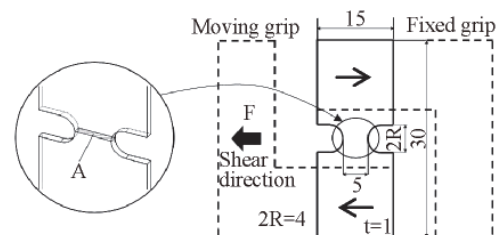


Fig.1 Schematic view of shearing and specimen dimension.

て温度を様々に変えた場合 (Fig.3), 温度が高い 313 K になると DSL 降伏モードになることがわかる.

### 3.2 せん断変形中の分散すべり線の様相のその場観察

Fig.4 に変形の進行に伴う微細すべり線の発生・成長の様子を示す. 降伏点直前(Fig.4(a)-1))において微細すべり線が認められ, 降伏点(Fig.4 (a)-4)までひずみの増加とともにその長さが大きくなるとともに新たな微細すべり線が発生して密度が増加し発生域も拡大して上降伏点((a)-4)に達する. その後応力が低下して下降伏点(e)を経て徐々に応力が増加していくひずみ硬化が観測される. 降伏後(Fig.4 (b)~(e))においてもすべり線の密度と長さは増加を続け, すべり線の観察される領域の拡大は継続している. 公称ひずみが 0.12 程度(Fig.4(e))になると横のすべり線の発生領域は試験片の中央部を横断しており, 垂直すべり線の成長も飽和して, それ以降は中央部ではほぼ一定の幅をもってせん断変形が進行するようになり, 公称ひずみが 0.14~0.21 程度(Fig.4(f)~(h))では縦のすべり線の両端がわずかに曲がってくる様子が見られ, せん断方向と垂直方向に連続的なひずみこう配が生じている. この傾向はひずみ速度が大きくなると一層顕著になるが, いわゆる局所せん断帯の場合のように変形がせん断帯内部に限られる不連続なひずみこう配によって生じる明確な境界(Fig.2 の写真(a)参照)は見られない.

観察視野内のひずみ状態を調べるために試験片表面中

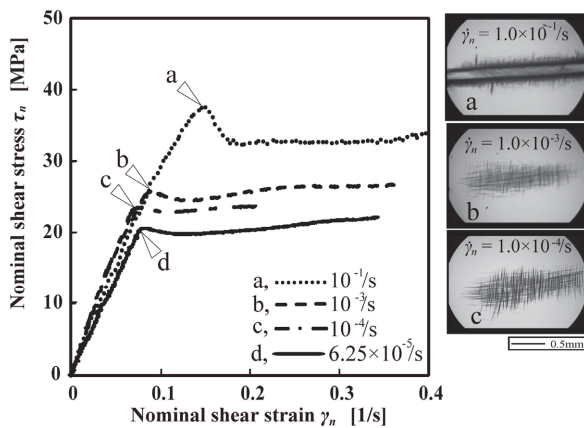


Fig.2 Stress-strain curves measured at various strain rates and a temperature of 300K.

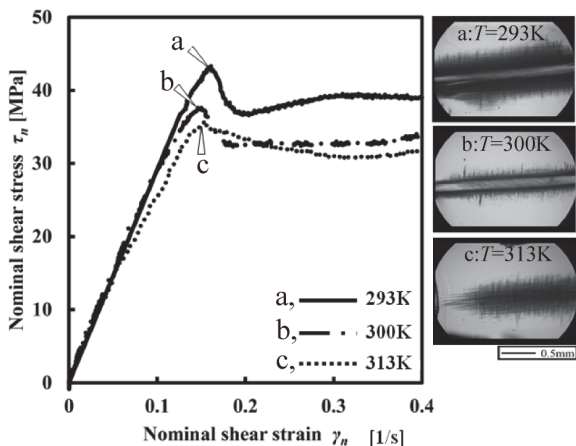


Fig.3 Stress-strain curves measured at various temperatures and a strain rate of  $10^{-1}/s$ .

央部にせん断方向に対して垂直に直線状の標識を付した試験片を用いて, その直線の傾斜角度を測定して求めたひずみを真ひずみ  $\gamma_t$  とした. 降伏点を過ぎ公称ひずみ  $\gamma_n$  が大きくなると上述のように標識直線の両端に曲りが生じてくるので, 中央部の直線部分の傾斜角から求めたひずみを  $\gamma_i$  とした. このようにして求めたと真ひずみ  $\gamma_t$  と公称ひずみ  $\gamma_n$  との関係を図.5 に示す. 上述の横のすべり線群が試験片中央部を横断し終わった時点のひずみを  $\gamma_c$  とするとこれより低ひずみ域と高ひずみ域とにおいて,  $\gamma_t$  と  $\gamma_n$  と関係はそれぞれ次の実験式で表される.

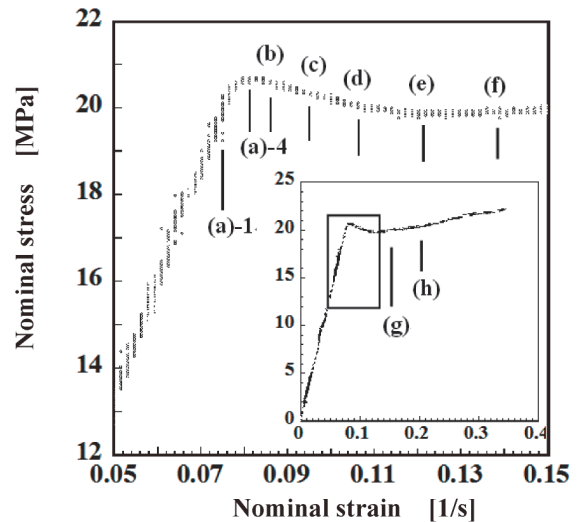
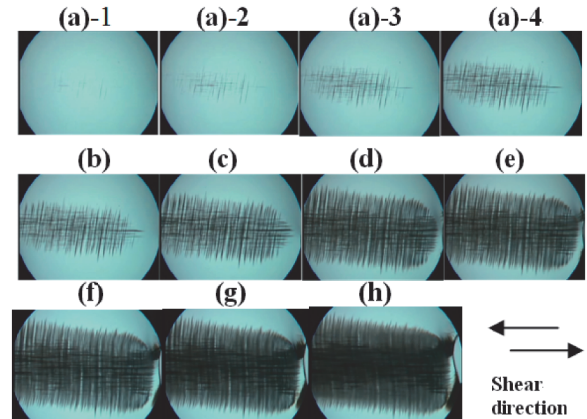


Fig. 4 In situ observation of diffuse slip lines during simple shear test at a strain rate of  $6.25 \times 10^{-5} /s$  and a temperature of 300 K.

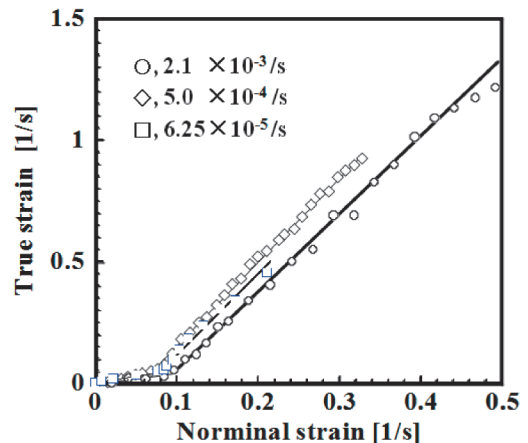


Fig. 5 Relation between nominal and true strains in simple shear test at various strain rates and a temperature of 300 K.

$$\gamma_t = A\gamma_n \quad (\gamma_n \leq \gamma_c) \quad (1-a)$$

$$\gamma_t = B(\gamma_n - \gamma_c) + \gamma_c \quad (\gamma_n \geq \gamma_c) \quad (1-b)$$

ここで、定数  $A$ ,  $B$  はひずみ速度にあまり依存せず、それぞれ 0.6 あるいは 2.7 程度である。Fig.5 に示したようにひずみ  $\gamma_c$  の前後においてそれぞれ  $\gamma_t$  と  $\gamma_n$  の間には比例関係があるが、変形速度が比較的大きい  $2.1 \times 10^{-3}$  /s となると公称ひずみが 0.4 以上の高ひずみでは直線関係から外れてくることから、試験片形状の影響も考えられるので、実験データとしては公称ひずみ 0.4 までのデータを採用することとした。

### 3.3 分散すべり線の成長速度と密度

分散すべり線の成長速度は一定温度において応力(ひずみ速度)の増加とともに増加すること、また一定応力(ひずみ速度)の下で温度を変えた場合には、温度の増加とともに成長速度が増加することから、前報<sup>31)</sup>において示したように、すべり線の成長過程は応力依存型の熱活性化過程として扱うことができ、成長速度  $v$  は次式で表される。

$$v = v_0 \exp[-(Q - \beta\tau)/kT] \quad (2)$$

ここで、 $Q$  は素過程の活性化エネルギー、 $\beta$  は素過程の活性化体積、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $v_0$  は定数である。上式を用いて  $Q$  及び  $V$  はそれぞれ 240 kJ/mol,  $3.1 \text{ nm}^3$  と求まる。

温度 300 K の場合について、すべり線の成長速度  $v$  の常用対数と応力  $\tau_n$  の常用対数との関係を Fig.6 に示す。ここで、すべり線長さの観察時間内の応力変化は 1 MPa 程度であり、観察時の応力 20~40 MPa に対して小さいので、横軸の応力は観察中の平均応力である。分散すべり線の成長速度  $v$  の絶対温度および応力依存性は前報で述べたように上記の速度過程論の式(2)によって表されるが、Fig.6 の結果から  $v$  と  $\tau$  との関係は近似的に後述の式(4)によって表すことができることを示している。

$\dot{\gamma}_n$  を  $6.25 \times 10^{-5} \sim 10^{-3}$  /s の範囲で種々に変えてせん断試験を行ったときの、公称ひずみとすべり線密度の関係を Fig.7 に示す。図中の  $\tau_n$  は、Fig.2 の応力-ひずみ曲線の (b), (c), (d) の時点でのすべり線成長過程の観察時間内の平均応力である。分散すべり線の密度は直線的に増加しており、ひずみ速度の小さい  $6.25 \times 10^{-5}$  /s の場合をみると、降伏点後においても密度が増加していることがわかる。また分散すべり線が最初に観察されるまでの公称ひずみはひずみ速度とともに大きくなるが、直線の傾きはひずみ速度にあまり依存せず同程度である。

### 3.4 応力-ひずみ曲線の実験的シミュレーション

金属の降伏の Gilman-Johnston のモデル<sup>1)</sup>は転位論に基づいて構築されているが、転位密度が変位に比例して増加し、転位の移動速度が応力のべき乗に比例して増加することを仮定して応力-ひずみ曲線を求めている。本実験はメソスケールでの観察に基づいて微細すべり線の成長と塑性変形の関係を導くに際し、Gilman-Johnston

の算術的取扱いを援用して以下のように仮定する。

全ひずみは弾性ひずみ  $\gamma_e$  と塑性ひずみ  $\gamma_p$  との和であるとし、

①分散すべり線の密度  $\rho$  は塑性ひずみ  $\gamma_p$  に比例する。

$$\rho = \alpha\gamma_p \quad \alpha: \text{定数} \quad (3)$$

②分散すべり線の成長速度  $v$  はせん断応力  $\tau$  の  $m$  乗に比例する。

$$v = (\tau/D)^m \quad D: \text{定数} \quad (4)$$

とすると、せん断応力  $\tau$  と試験片ジグの移動距離  $y$  との関係式として以下の式が導かれる。

$$d\tau/dy = C - B(\tau/D)^m (Cy - \tau) \quad (5)$$

$$B = 4ba/S_c \quad C = K/2A$$

ここで  $A$  は試験片中央部の断面積、 $S_c$  は試験片ジグの移動速度、 $K$  は弾性係数である。 $b$  は分散すべり線成長の素過程の移動距離であり、1つの分子鎖セグメントの“すべり距離”に相当する。

Fig.6 より式(4)の指数  $m$ ,  $D$  は、293, 300, 313 K の場合それぞれ  $m=15$ , 定数  $D = 27.4, 22.6, 23.5$  MPa と求まる。分散すべり線の成長の素過程は分子鎖セグメントの移動であると考えるので、その“移動距離(活性化体積に

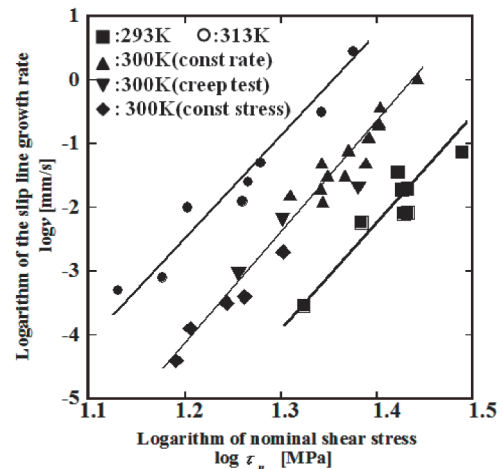


Fig.6 Logarithm of slip line growth rate as a function of shear stress.

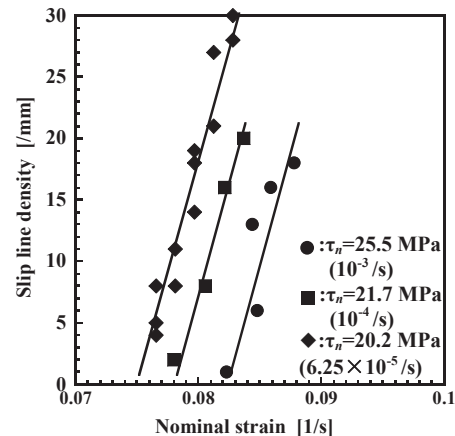


Fig.7 Diffuse slip line density as a function of nominal shear strain.

相当) がすべり線成長の“特性長さ”となる。素過程の移動距離としては分散すべり線成長の素過程の活性化体積  $V$  の3乗根から見積もった長さ 1.5 nm を用いる。式(3)の係数  $\alpha$  は、すべり線密度とひずみの関係から求めるが、Fig.7の横軸は全公称ひずみであり、弾性ひずみと塑性ひずみの和である。上降伏点以前では、ひずみは弾性ひずみと塑性ひずみからなっているが、分散すべり線密度を測定しているひずみ領域は上降伏点の直前の狭い領域であるので、すべり線発生後のひずみは主に塑性ひずみであると近似することにする。またすべり線の成長速度(すべり線成長の単位過程の大きさ)は単位時間に遷移する素過程の数に比例するので分散すべり線密度はすべりの素過程の密度と同等である。したがって係数  $\alpha$  は Fig.7の直線の傾きから  $3642/\text{mm}^2$  と求まる。なお、シミュレーションでは降伏後もすべり線の密度が増加することを仮定するが、Fig.7の低ひずみ速度  $6.25 \times 10^{-5}/\text{s}$  の場合の観察結果から妥当である。HLのみの観察からの密度であることからVLも考慮して  $2\alpha$  をシミュレーションに用いることにする。また式(5)の弾性係数  $K$  は応力-ひずみ曲線の初期こう配から  $862 \text{ N/mm}$  と求まる。また試験片の断面積  $A$  は  $5 \text{ mm}^2$  であり、せん断変位(試験片ジグの移動距離)  $y$  は  $4\gamma_n \text{ mm}$  である。これらのパラメータの値を用いて、せん断応力  $\tau$  と  $y$  に関する微分方程式(5)を逐次計算することによって応力-ひずみ曲線を求めた。計算の開始ひずみは、Fig.7の  $\rho - \gamma_n$  関係の直線を  $\rho = 0$  に外挿したときの  $\gamma_{nc}$  の値とした。つまり  $\gamma_{nc}$  以上において、上述のように分散すべり線の密度(数)増加に対応するひずみ増分を塑性ひずみとしてシミュレーションによって求めることになる。

数値的に解析した結果を種々のひずみ速度の場合について Fig.8 に、種の試験温度の場合について Fig.9 に示す。Fig.8 と Fig.9 の解析結果は、降伏点近傍の低ひずみにおいてひずみ軟化を含む実験曲線とほぼ一致した解析曲線が得られる。しかし降伏以後の高ひずみ領域では実験の応力-ひずみ曲線との違いが大きくなる。そこで、Johnston-Gilman にならって降伏後の塑性変形域においてひずみ硬化を考慮する。ひずみ硬化度  $H$  は Fig.8 のひずみ速度  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $6 \times 10^{-5}/\text{s}$  において、ひずみ 0.01 あたりそれぞれ 0.28, 0.33, 0.21 MPa とした。また Fig.9 の温度 293, 300, 313 K においては、ひずみ 0.01 あたり、それぞれ 0.14, 0.33, 0.16 MPa とした。ひずみ硬化はひずみの増加とともに分子鎖の配向が進んで分子間相互作用が大きくなることによると考えられる。分子鎖の配向性はひずみ速度や温度に依存すると考えられるが、Fig.8 と Fig.9 の結果からは明らかでない。

ひずみ軟化について Hassan ら<sup>24)</sup>は降伏以降でひずみの増加と共に自由体積が増加することよるとしている。本実験の場合すべり線の密度の増加によることとなるが、自由体積の増加はすべり線の発生・成長を促進すると考えられ、ひずみ軟化に寄与するであろう。Argon のキンク・ペアモデル<sup>20)</sup>はセグメントの移動(すべり)に基づくものと同様と考えられるが、このモデル

を基に Nada ら<sup>21)</sup>は分子鎖の回転・配向を考慮した分子鎖塑性モデルを用いた数値シミュレーションによって本実験の分散すべり線に類似のマイクロシアバンド系の発生を報告している。また Tomita ら<sup>22)</sup>は自由体積変化を考慮した非弾性応答則を採用して大変形の FEM 解析を行ってひずみ軟化を説明している。これらにおいて対象としている塑性変形はくびれの発生を伴う場合で、所謂、局所せん断帯の発生・成長に相当するようである。この場合のせん断帯成長過程のメカニズムに関しては、Tomita ら<sup>9)</sup>によって AFM による詳細な観察が行われ分子鎖の延伸・回転・配向について報告されている。また、不均一性を強度分布として扱った数値シミュレーションに基づいてせん断変形の場合に縦横にマイクロシ

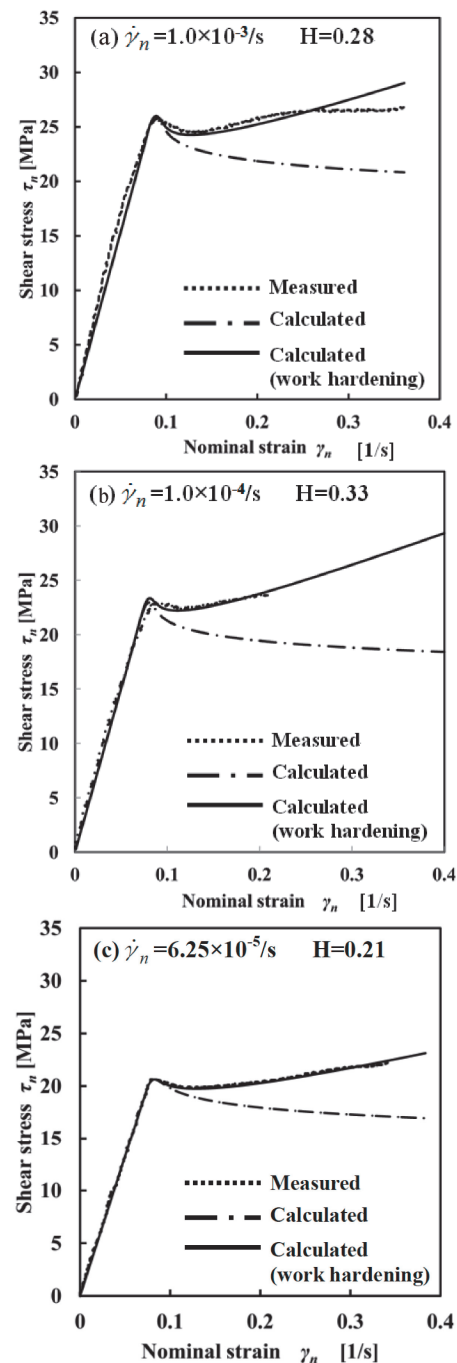


Fig.8 Stress-strain curves at a temperature of 300K and various strain rates.

アバンドの生じることを報告しているが<sup>32)</sup>, 不均一性の増大とともにひずみ軟化が見られなくなるようである. 最近, Spathis<sup>33)</sup>は不均一性を自由体積分布として扱うことによってひずみ軟化とひずみ硬化とを説明しているが, ひずみ硬化については3鎖モデルを用いた大変形のゴム弾性論に依っている. Boyceら<sup>8)</sup>もひずみ硬化を分子鎖延伸によるエントロピー変化に起因する背応力によるとする考えを提唱しているが, Boyceら自身がコメントしているように, ガラス状態における大変形に対してゴム弾性論に基づく背応力を仮定することは一つの便法であって, 分子論モデルとしては注意を要する.

G' Sellら<sup>6)</sup>など多くの報告によれば温度の増加とともにひずみ硬化度は小さくなる. ゴム弾性論では温度の増

加とともにひずみ硬化度は増加することになるが, Boyceら<sup>8)</sup>は分子鎖密度の減少の効果の影響が大きいことをしている. Tomitaら<sup>22)</sup>は分子鎖セグメントのすべりを考えて, 分子鎖の延伸とともに分子鎖の絡み点の数が減少するとする硬化則を述べている. これらの硬化則は高ひずみにおいては無視できないであろうが, 本実験のひずみ範囲0.4以下では, その影響は小さいであろう.

非晶性高分子の塑性変形の分子論モデルとしてのOleynik<sup>34)</sup>のせん断欠陥(Shear Defect)モデルは, 転位に擬した欠陥説であるが, その定義が明確ではないように思われる. BPAモデルと呼称されるArgonのキック・ペアモデルでは分子間相互作用をキックが移動するときに連続弾性媒体中で受ける抵抗に置き換えて求めた弾性エネルギーを素過程の活性化エネルギーとしており, 基本的にはEyringの熱活性化過程としての流動である. キック・ペアのモデルの是非はともかく, キック・ペア間距離 $z$ が導入されているが, これが本研究の“特性長さ”に相当するならばここで想定している素過程の分子モデルと類似であるとも言える. 本実験で求めた素過程の活性化体積はArgonらの求めた値と同程度である.

#### 4 結 言

非晶性PETについて単純せん断試験を行い, DSL型の降伏モードにおける分散すべり線の発生・成長過程の観察結果を基にしたシミュレーションを行って実験結果と対応する応力-ひずみ曲線を得た.

本実験での分散すべり線成長の観測はメソスケールでの観察であるが, 成長の素過程は分子鎖セグメントの配向やすべりが関与しているものと考ええる. 分子鎖セグメントのすべりを考慮した8鎖分子鎖モデルが分子論モデルとしてよく用いられているが, 要は素過程(基本単位の遷移)の駆動力をどのようにモデル化するかである. また, DSL型降伏モードの分散すべり線群の様相は前報でも述べた様に, 構造的にあるいは強度的に不均一性を導入した変形過程のシミュレーションに基づくすべり線パターンや金属ガラスの降伏過程についての分子動力学シミュレーションに基づく多重せん断帯に相当するものと考えられることができるかもしれない. ここで示した実験的解析と分子論モデルとの接続が必要であるが今後の課題である.

#### 参考文献

- 1) Nihon-Kinzoku-gakkai-hen, "Tenni-ron" P.98(1971), Maruzen.
- 2) H. Kimura and T. Masumoto, "Alloy in v-notch bending Test-I Inhomogeneous plastic flow in non-strain hardening solid" Acta Metallurgica, Vol.28, pp.1663-1675(1980).
- 3) M.Wakeda, Y.Shibutani and S.Ogata, "Atomistic formation mechanism of multiple shear band in amorphous metals", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.57, pp.119-125(2008).
- 4) I.M.Ward, "Review : The yield behavior of polymers"

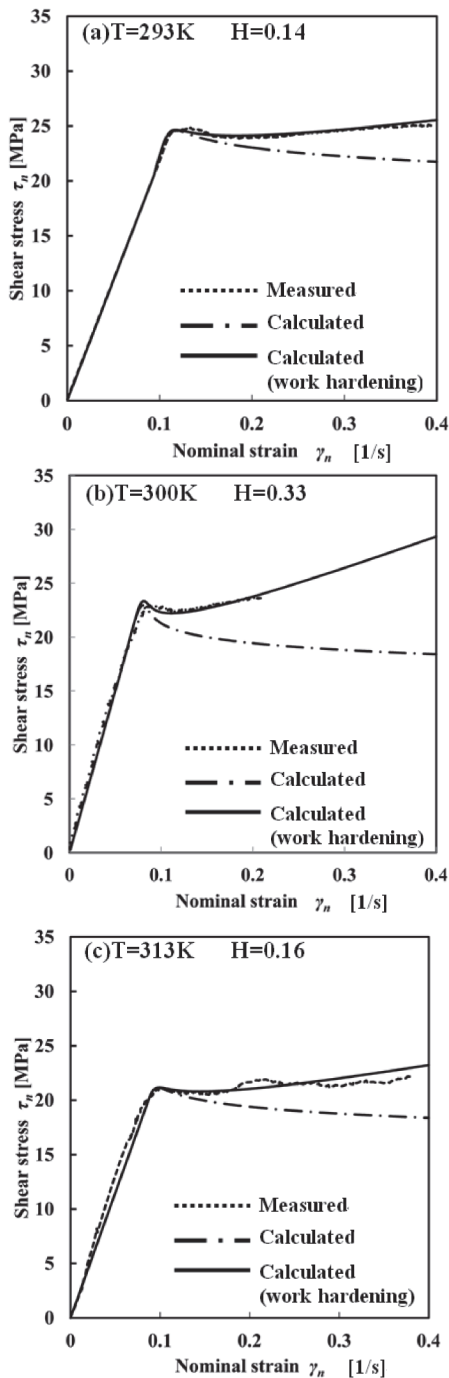


Fig.9 Stress-strain curves at a strain rate of  $10^{-4}$ /s and various temperatures.

- Journal of Materials Science, Vol.6, pp.1397-1471(1971).
- 5) Z.Zhou, A.Chudnovsky, C.P.Bosnyak and Sehanbosh, "Cold-drawing (necking) behavior of polycarbonate as a double glass transition", *Polymer Engineering & Science*, Vol.35, pp.304-309(1995).
  - 6) C.G'SELL and A.J.GOPEZ, "Plastic banding in glassy polycarbonate under plane simple shear", *Journal of Materials Science*, Vol.20, pp.3462-3478(1985).
  - 7) J. S. Foot, R. W. Truss, I. M. Ward and R. A. Duckett, "The yield behavior of amorphous polyethylene terephthalate: activation rate theory approach", *Journal of Materials Science*, Vol.22, pp.1437-1442(1987).
  - 8) Mary. C. Boyce, David M. Parks and Ali S. Argon, "Large inelastic deformation of glassy polymers. part I: Rate dependent constitutive model", *Mechanics of Materials*, Vol.7, pp.15-53 (1988).
  - 9) Y. Kouta, T. Adachi and Y. Tomita, "Localized instability propagation behavior of polymer under shearing-formation and growth of surface microstructure in polycarbonate", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52(4), pp.379-385(2003).
  - 10) M.Kitagawa and M. Kimura, "Deformation behavior of shear band under simple shear in polycarbonate", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.51, pp.261-266(2002).
  - 11) M.Kitagawa and T.Tuzuku, "Yield process of amorphous polymers PC and PVC", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52, pp.288-293(2003).
  - 12) M. Kitagawa, A. Fujisaki and D. Sukanuma, "Yield mode transition at constant strain rate shear in amorphous PET", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.56, pp.178-181(2007).
  - 13) M. Kitagawa, Y. Yamada, A. Fujisaki, and D. Sukanuma, "Yield mode transition in amorphous PET", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.57, pp.617-620(2008).
  - 14) C.Bawens-Crowet, J.C.Bauwens and G.Homes, "Tensile yield-stress behavior of glassy polymers", *Journal of Polymer Science, A2*, Vol.7, pp.735-742(1969).
  - 15) A. D. Mulliken and M. C. Boyce, "Mechanics of the rate-dependent elastic-plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates", *International Journal of Solids and Structures*, Vol.43, pp.1331-1356(2006).
  - 16) A. L. Volynskii, T. E. Grokhovskaya, A. I. Kulebyakina, A. V. Bol'shakova, L. M. Yarysheva, D. A. Panchuk, A. V. Efimov, and N. F. Bakeev, "Visualization of strain-induced structural rearrangements in Amorphous poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Science, Ser.A*, Vol.48(5), pp.527-535(2006).
  - 17) S. Yoshioka, N. Kanda and Y. Nanzai, "Generality of a nonlinear single relaxation model describing yield process of glassy Polymers", *Kobunshi Ronbunshu*, Vol.61(5), pp.295-300(2004).
  - 18) Yoshihiro Tomita, "Constitutive modeling of deformation behavior of glassy polymers and applications", *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol.42, pp.1455-1469(2000).
  - 19) C. G'Sell, "Dislocations in glassy polymers do they exist? Are they useful", *Materials Science and Engineering A*309-310, pp.539-543(2001).
  - 20) A. S. Argon "Theory for the low temperature plastic deformation of glassy polymers", *Philosophical Magazine*, Vol.28, pp.839-865(1973).
  - 21) H. Nada, Y. Tadano and K. Shizawa, "Molecular chain plasticity model considering poly-entangled points of molecular chain in glassy polymer and large deformation FEM analysis on deformation-induced anisotropy", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.35, pp.961-970(2008).
  - 22) Y. Tomita and S. Tanaka, "Prediction of deformation behavior of glassy polymers based on molecular chain network model with evolution of entanglement", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, A*, Vol.61, pp.120-126 (2005).
  - 23) O. A. Hassan and M. C. Boyce, "Energy storage during inelastic deformation of glassy polymers", *POLYMER*, Vol.34, No.24, pp.5085-5092 (1993).
  - 24) O. A. Hasan. and M. C.Boyce, "A constitutive model for the nonlinear viscoelastic viscoplastic behavior of glassy polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol.35, pp. 331-344(1995).
  - 25) L. E. Govaert, P. H. M. Timmermans and W. A. M. Brekelmans, "The influence of intrinsic strain softening on strain localization in polycarbonate: Modeling and experimental validation", *Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol.122, April, pp.177-185(2000).
  - 26) S. Matsuoka, "Kobunshi no kanwagensho", *Kodansha*, chapter.3, p85 (1995).
  - 27) Y. Miyamoto, T. Konishi, K. Taguchi and K. Sekimoto, "Linear viscoelasticity under large deformation and viscoelastic stress in polyisoprene rubber", *Polymer Preprints, Japan*, Vol.62(2), pp.2859-2860(2013).
  - 28) A. S. Argon, R. D. Andrews, J. A. Godrick and W. Whiteny, "Plastic deformation bands in glassy polymers", *Journal of Applied Physics*, Vol.39, pp.1899-1906(1968).
  - 29) W. Wu and A. P. L. Turner, "Shear bands in polycarbonate", *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, Vol.11, pp. 2199-2208 (1973).
  - 30) E. J. Kramer, "The growth of shear bands in polystyrene", *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, Vol.13, pp. 509-525 (1975).
  - 31) Y. Yamada, M. Kitagawa, S. Kano, T. Miyamoto and N. Tsuji, "Influences of temperature and strain-rate on yield modes transition and slip line growth behavior of amorphous polymers", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.64, No.1, (2015).
  - 32) Y. Tomita and M. Uchida, "Characterization of micro- to macroscopic deformation behavior of amorphous polymer with heterogeneous distribution of microstructures", *mechanical Sciences*, Vol.45, pp.1703-1716(2003).
  - 33) G. Spathis, "A theory for yield phenomenon of glassy polymers based on the strain non uniformity under loading conditions", *Journal of Materials Science*, Vol.43, pp.7192 -7202(2008)
  - 34) E. Oleynik, "Plastic deformation and mobility in glassy polymers", *Progress in Colloid & Polymer Science*, Vol.80, pp.140-150(1989).