

# 非晶性高分子の降伏モードの遷移とすべり線の成長挙動 に及ぼす温度・ひずみ速度の影響†

山田 良穂\* 北川 正義\*\* 加納 俊平\*\*\*  
宮本 泰介\*\*\* 辻 直人\*\*\*

## Influences of Temperature and Strain-Rate on Yield Mode Transition and Slip Line Growth Behavior of Amorphous Polymers

by

Yoshinori YAMADA\*, Masayoshi KITAGAWA\*\*, Shunpei KANO\*\*\*,  
Taisuke MIYAMOTO\*\*\* and Naoto TSUJI\*\*\*

The shear tests for amorphous polymers, (polyethylene terephthalate) (PET) and polycarbonate(PC) are performed under various conditions of strain rates and temperatures below the glass transition. Diffuse slip line(DSL) yield mode in which amorphous polymers deform plastically without a macroscopic shear band and necking has been observed under the conditions of relatively higher temperature and lower strain rate. The dependence of yield mode of PET and PC on the temperature and the strain rate is shown on a common yield mode map drawn with temperature difference from their glass transition temperatures, which suggests strongly that mobility of segment chains under the mechanical stress should be responsible for the generation and growth of diffuse slip lines. The growth rate of the diffuse slip line is given by the rate process theory, and the activation energy and the activation volume are estimated to be 240 kJ/mol and 3.1 nm<sup>3</sup> for PET, and 110 kJ/mol and 5.3 nm<sup>3</sup> for PC.

**Key words :** Amorphous polymer, Shear test, Yield mode transition, Slip line growth rate, Rate process theory

### 1 緒 言

非晶性高分子のガラス状態における降伏現象についてはこれまで数多くの報告<sup>1)~9)</sup>がなされてきたにもかかわらず、クレーズ生成とせん断帯形成の降伏といった局部的塑性変形が対象であり、一様な塑性変形についての物理的なマイクロ機構の詳細はいまだ解明されていない。

我々は、非晶性ポリエチレンテレフタレート(PET)材を用いてガラス転移温度以下の温度域において、単純せん断試験を繰り返し行い、降伏挙動について調べてきた。前報<sup>10)</sup>において、温度とひずみ速度に依存して2つの異なるタイプの降伏モードが観測されることを見出した。Fig.1にPET材での観察例を示す。せん断方向は水平方向である。1つは、微細な多数のすべり線(分散すべり線)の発生・成長のみが関与するもので、局所的なせん断帯を発生せずに降伏するタイプであり、分散すべり線(Diffuse Slip Line ; DSL)型降伏モード(Fig.1 (a))と呼称した。もう1つは、分散すべり線が発生するとともに、そのすべり線群の中から突然せん断帯が発生し、そのせん断帯が主体的な役割を果たす、局所せん断帯(Localized Shear Band ; LSB)型降伏モード(Fig.1 (b))と呼称したタイプである。さらにPET材の降伏モードは、温度が高く、

ひずみ速度が小さい場合は、DSL型の降伏モード、温度が低く、ひずみ速度が大きい場合にはLSB型の降伏モードとなり、実験条件に依存して異なる降伏モードが出現することを見出した。続報<sup>11)</sup>において、引張試験においても同様の2つの降伏モードが観測され、両降伏モード間の遷移に関するひずみ速度と温度条件を示した。

これまでの多くの報告<sup>1)~4), 7)~9)</sup>では非晶性高分子の降伏についてLSB型の降伏のみが報告されている。そこで非晶性PET材で観察された現象がPET材特有のものなのか、非晶性高分子において観察される一般的現象であるのかを検討するために、本報では非晶性高分子であるポリカーボネート(PC)材について、これまでと同様のせん断試験を実施し、降伏モードについて検討を行った。さらに非晶性高分子の降伏現象の解明に資する知見を得るために、PETおよびPC材について微細すべり線の成長過程について詳細な観察・検討を行った。

### 2 実験方法

実験材料は、市販の非晶性ポリエチレンテレフタレート(PET ; ペテック,タキロン社)と非晶性ポリカーボネート(PC ; ユーピロン,三菱エンジニアリングプラスチック社)であり、いずれも1mm厚の透明板である。試験材

本報を「非晶性高分子固体の降伏現象の検討(第1報)(Study on Yield Behavior of Amorphous Polymer Solids, I)」とする。

† 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, 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, 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, Kanazawa, 920-1192

には、予めガラス転移温度  $T_g$  より 10 K 高い温度で 5 h 保持後、オープン内で室温まで炉冷したものをを用いた。

単純せん断試験には、これまでと同様の Fig.2 に示すような試作した小型引張試験機を用いて、光学顕微鏡下でせん断試験を行い、試験片中央部の表面を透過光によって観察し、CCD カメラを用いてすべり線の様子をリアルタイムで連続的に録画記録した。実験は主に定ひずみ速度でのせん断試験であるが、低い応力ではすべり線の発生まで長時間を要するので、PET 材の一部ではすべり線の発生が認められた直後に除荷し、所定の一定の低応力に保持した試験（低応力試験）および一定荷重下でのクリープ試験も行った。

試験片の形状を Fig.3 に示す。試験片の両側に円弧状の切り欠きを入れているので、応力集中の影響が考えられるが、すべり線は試験片中央部から発生し、その成長過程の観察領域は中央部（約 5 mm × 2 mm）に限られるので、この領域内では一様応力であるとみなし、見かけのせん断応力  $\tau_n$  として検出荷重を試験片の中央部断面の初期面積  $A$  で除して求めた。せん断試験の公称ひずみは  $u/2R$  として求めた。ここで、 $u$  は掴み部間の変位、 $R$  は試験片中央部の切り欠き部の半径で、2 mm である。実験のひずみ速度範囲は  $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$  /s であり、温度範囲は 283 ~ 403 K である。試験片を恒温容器内にセットし、ドアイス、ラバーヒーターと温度調節器を用いて制御した。温度の検知にはサーミスターを用いた。

せん断試験においてせん断方向と平行なすべり線を HL、垂直なすべり線を VL と呼ぶことにする。HL は試験途中で合体によって観察し難くなるので、VL を主な観察対象とした。すべり線長さの測定については観察結果とともに後に述べる。PET 材と PC 材のガラス転移温度  $T_g$  は、10 K/min の昇温速度で示差走査熱量測定(DSC)を行い、それぞれ 348 K および 430 K と測定された。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 降伏モードにおける環境温度とひずみ速度の影響

Fig.4 に PET 材について、温度 300 K においてひずみ速度を変えた場合の応力 - ひずみ曲線と、そのときの降伏点直前(図中の点(a)~(c))での観察画像を示す。また、PC 材についての同様の測定結果と観察画像( (d) ~ (f))の例を Fig.5 に示す。PC 材においても PET 材の場合と同様に DSL 型の降伏モードが、ひずみ速度が大きい場合に LSB 型の降伏モードになり、逆にひずみ速度が小さい場合には DSL 型の降伏モードが観測されることがわかり、

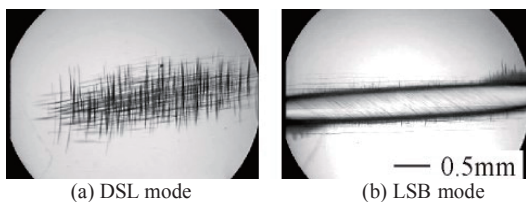


Fig.1 Two types of yield modes of PET specimens in shear test at a temperature of 280 K : (a) diffuse slip line(DSL) mode at a strain rate of  $1.0 \times 10^{-4}$  /s, (b) localized shear band(LSB) mode at a strain rate of  $1.0 \times 10^{-1}$  /s. Shear direction is horizontal.

ひずみ速度に応じて降伏モードの遷移が観測される。

次に、ひずみ速度を  $1.0 \times 10^{-3}$  /s で一定に保ち温度を種々に変えたときの応力 - ひずみ曲線と降伏点直前((a)~(c)点)の観察画像を PET 材について Fig.6 に、また PC 材について Fig.7 に示す。PET 材だけではなく、PC 材においても降伏応力は温度の低下とともに大きくなり、温度の低い場合には、LSB 型の降伏モードとなり、温度の高い場合には、DSL 型の降伏モードとなる。ただし、モード遷移が観測される温度域は、PC 材では PET 材に比して高温であり、このことは両材の  $T_g$  温度の違いに起因すると考えられるが、後に考察する。

LSB 型では降伏直後に急激な応力低下を生じており、このことは、せん断帯発生に伴う応力低下として従来からよく知られている事実である<sup>2)</sup>。一方 DSL 型の場合には応力低下は小さいことがわかる。ここで、DSL 型モードにおいて縦横に発生する分散すべり線の様子は Tomita ら<sup>12)</sup> が強度分布を導入し、せん断変形について数値シミュレーションして得たすべり線パターンや Wakeda ら<sup>13)</sup> の金属ガラスの引張変形についての分子動力学的シミュレーションにおける多重せん断帯のパターンと極めて類似していることは興味深い。

降伏後のひずみ軟化について、Boyce ら<sup>14), 15)</sup> や Govaert ら<sup>16)</sup> はネッキングやせん断帯の発生と成長といった局所変形に起因しない本質的なひずみ軟化があるとする。彼らは圧縮変形においては、せん断帯が発生せずに降伏後の応力低下が生じることから、これを本質的なひずみ軟化としている。本実験で観察した、局所的なせん断帯を伴わない DSL 型降伏モードで観測される応力低下は本質的なひずみ軟化であると考えられることができる。

本質的なひずみ軟化の現象論的なモデルとして、Yoshioka ら<sup>18)</sup> はひずみ軟化を表現できる非線形粘弾性モデルを提唱している。また Matsuoka<sup>19)</sup> は、せん断ひ

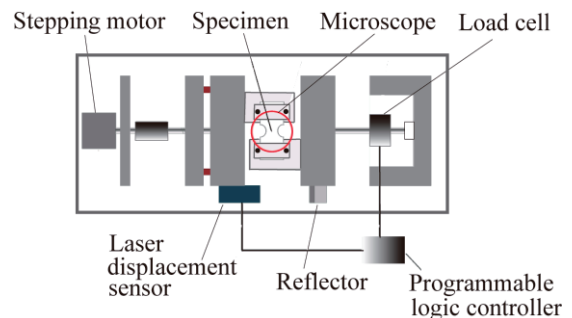


Fig.2 Schematic view of the experimental apparatus.

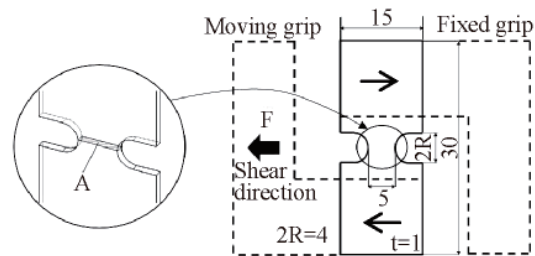


Fig.3 Shape of specimens for shear test. Arrows indicate the shear direction.

ずみ $\gamma$ の増加とともに構造緩和の緩和時間 $t_n(\gamma)$ が減少するならばひずみ速度 $\dot{\gamma}$ のとき、緩和時間 $t_n(\gamma)=1/\dot{\gamma}$ に相当するせん断ひずみ $\gamma$ で応力極大が期待されるとしている. 分子論的メカニズムとして Boyce ら<sup>15)</sup>は塑性変形過程における高分子鎖の“コンフォメーションの再構成”を想定し、その際に自由体積の増加を伴うとしてい

るが圧縮試験では自由体積が減少するとの報告もある.<sup>17)</sup> Oleynik<sup>20)</sup>は“塑性せん断欠陥”と呼ぶ内部エネルギーの高いコンホメーション状態への移行の概念を提唱している. 本研究の DSL モードの分散すべり線はメソスケールでの観察であるが、その成長の素過程は $T_g$ 温度以下で局所モード運動している分子鎖セグメント

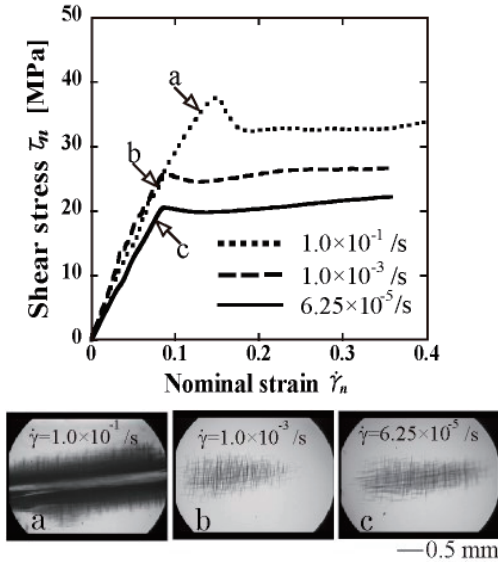


Fig.4 Stress-strain curves and yield modes for PET at various strain rates and 300 K.

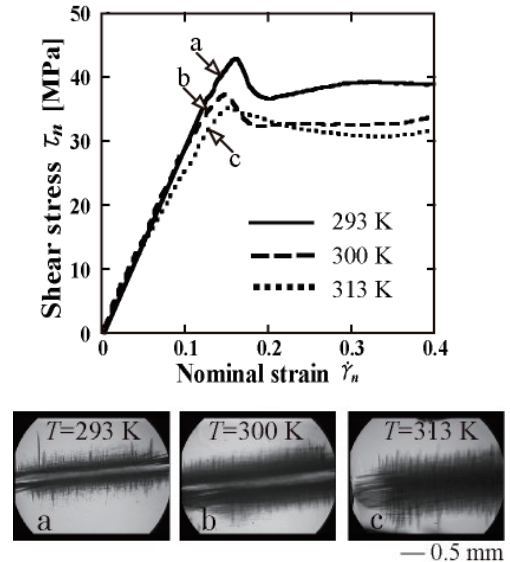


Fig.6 Stress-strain curves for PET at various temperatures and a strain rate of  $1.0 \times 10^{-1}$  /s.

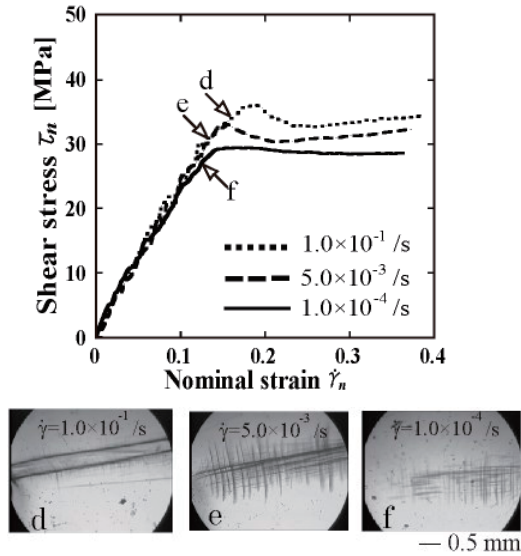


Fig.5 Stress-strain curves and yield modes for PC at various strain rates and 383 K.

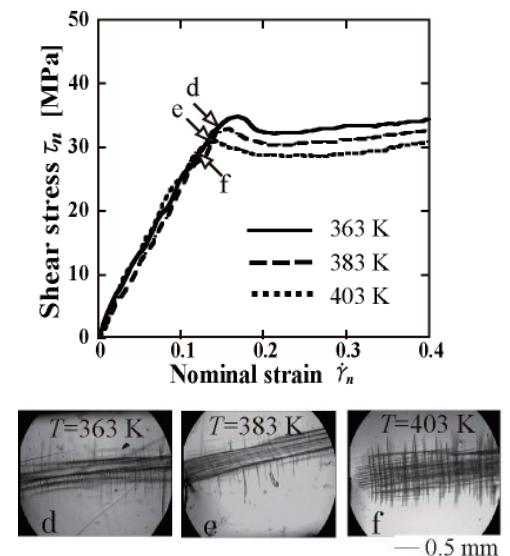


Fig.7 Stress-strain curves and yield modes for PC at various temperatures and a strain rate of  $5.0 \times 10^{-3}$  /s.

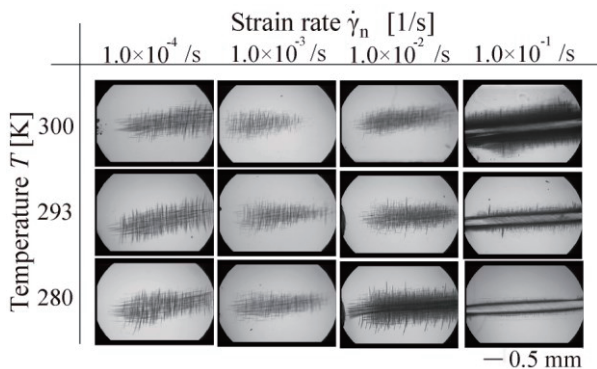


Fig.8 Observation of yield mode for PET at various temperatures and strain rates.

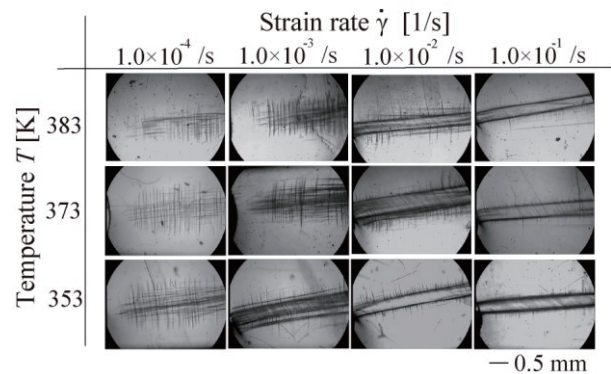


Fig.9 Observation of yield mode for PC at various temperatures and strain rates.

が応力の作用のもとで安定状態へ移行することに伴う”構造緩和”であり, ひずみ軟化は, 非線形粘弾性に起因するものと考えられる。

### 3・2 降伏モードの遷移

降伏モードの観察結果を温度とひずみ速度について整理した結果を PET 材と PC 材とについて, それぞれ Fig.8 と Fig.9 に示す. PC 材においても PET 材と同様に温度とひずみ速度に応じて DSL 型の降伏モードから LSB 型の降伏モードへと遷移することがわかる. 降伏モードについて温度とひずみ速度との関係を降伏モードマップに整理し, PET 材について Fig.10, PC 材について Fig.11 に示す. 降伏モードは, 図中に示した直線を境に二つの領域に分けることができることがわかる. なお, 境界線付近では, LSB 型あるいは DSL 型の降伏モードが混じった混合領域となっている. 高温・低ひずみ速度領域において DSL 型の降伏モードが発現し, 温度の低下とひずみ速度の増加とともに LSB 型の降伏モードに遷移することが明白である. 高分子の粘弾性のためにひずみ速度が大きい程, また温度が低くなる程, 外力に対して分子鎖が応答し難くなるので一般に降伏応力は大きくなるが, この降伏応力が或る閾値以上となると LSB 型降伏モードに遷移することを示唆している. PET と PC 材とを比較すると PC 材はより高温領域で DSL 型が発現することがわかる. ガラス転移温度  $T_g$  は非晶性高分子における普遍的な特性温度であり,  $T_g$  からの温度差が等しいときに両材において分子鎖セグメントの局所モ

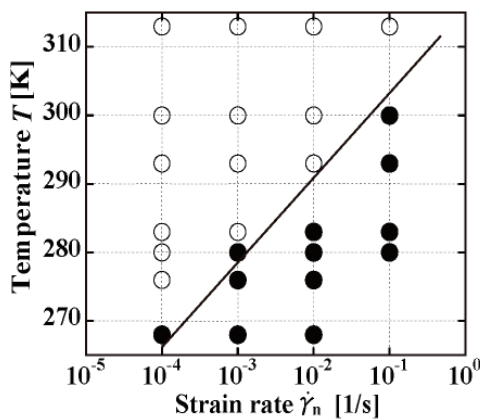


Fig.10 Yield mode map for PET (DSL, ○ ; LSB, ●).

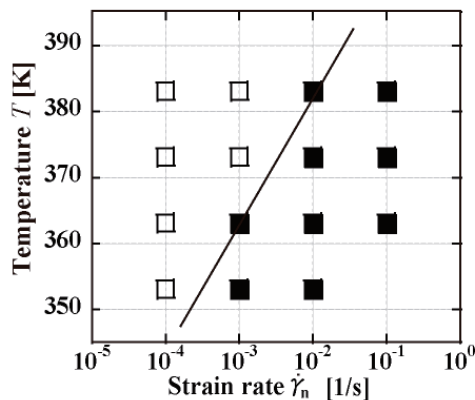


Fig.11 Yield mode map for PC (DSL, □ ; LSB, ■).

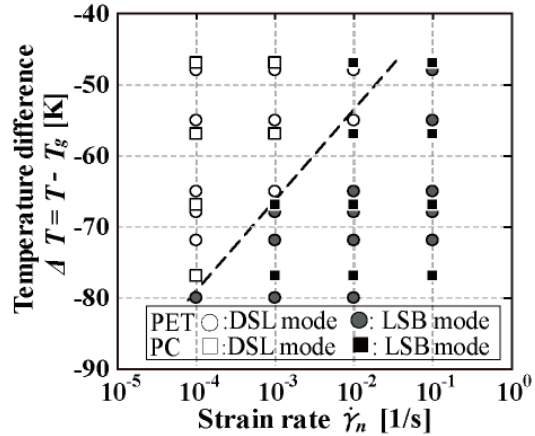


Fig.12 Yield mode map drawn with the difference between experimental and glass transition temperatures.

ード熱運動状態が同等となり, 外力に対する応答性も同等になると考えられる. そこで  $T_g$  を基準とした温度差  $\Delta T$  を用いて整理した降伏モードマップを Fig.12 に示す. PET と PC の両材について, 各モードの出現する温度 - ひずみ速度域が一つのマップとして整理できることがわかる. このことは降伏モード遷移が非晶性高分子の一般的特性であると考えられることを示唆しており, 降伏モードとその遷移には局所モード熱運動状態が密接に関係していることを示す. なお, Fig.12 の直線を  $T_g$  温度まで外挿すると  $10^2$  /s のひずみ速度に達する. これは粘弾性の局所モード緩和の緩和時間に相当すると考える.

### 3・3 すべり線成長速度の温度・速度依存性

降伏点直前に発生した分散すべり線の成長過程を観察した例を Fig.13 に示す. 時間の経過とともにすべり線の数が増加するとともに個々のすべり線が成長していくことがわかる. これらの観察画像から3本のすべり線を抽出し, それらの長さの所定の時間ごとの測定値を平均してすべり線長さと時間との関係を求めた例を Fig.14 に示す. 横軸の時間は, すべり線の観測開始からの時間である. Fig.14 は一定温度でひずみ速度を種々に変えた場合であるが, すべり線は時間とともに直線的に成長し, ひずみ速度が大きい程, すべり線の成長速度が大きいことがわかる. また, 図は割愛するが, 一定ひずみ速度では温度が高い程, 成長速度が大きいことが観察された.

すべり線の成長速度を求めるために観察画像において任意に3~4本のすべり線を抽出して, それら個々のすべり線長さの時間変化を測定した. その例を Fig.15 に示す. 図の直線の傾きからすべり線の成長速度を求め平均値を求めた. ここで, すべり線の観察時間内での応力変化は1 MPa程度であり, 観察時の応力30~40 MPaに対して小さいので, 観察中の平均応力  $\tau_n$  を用いて, すべり線成長速度  $v$  の常用対数  $\log v$  と  $\tau_n$  の関係として整理した結果を Fig.16 に示す. 図中には, 低応力試験(◆), クリープ試験(▼)の結果も含めてある. Fig.16 は応力  $\tau_n$  と成長速度との間のよい直線関係を与える. 温度の増加とともにすべり線の成長速度が大きくなることがわかる. これらのことは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扱えることを示しており、すべり線成長速度  $v$  は速度過程論に基づく次式で表される。

$$v = v_0 \exp[-(Q - V\sigma)/kT]$$

ここで  $Q$  は素過程の活性化エネルギー、 $V$  は素過程の活性化体積、 $v_0$  は定数、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。また、Fig.16 の PET 材で約 20 MPa、PC 材で約 30 MPa のときの各温度の  $v$  について、アレニウスプロットを作成した結果を Fig.17 に示す。Fig.16 と Fig.17 の直線の傾きから求めた  $Q$ 、 $V$  の値を Table 1 に示す。Table 1 の Yield strength は降伏強度の温度・ひずみ速度依存性から求められた文献値<sup>1),21)</sup>である。Viscoelastic は  $\alpha$ 、 $\beta$  緩和の分散地図<sup>22)</sup>をもとに著者が計算した値である。本実験の  $Q$  の値は粘弾性緩和の主分散( $\alpha$ )あるいは局所

モード緩和( $\beta$ )の活性化エネルギー  $Q_\alpha$ 、 $Q_\beta$  の値の中間程度である。 $V$  の値は PET、PC 材についてそれぞれ  $3.1\text{nm}^3$ 、 $5.3\text{nm}^3$  であり、文献値(Yield strength)と同程度の大きさである。 $V$  を半径  $r$  の球体とすると  $r=1.4\text{nm}$  あるいは  $1.7\text{nm}$  となり C-C 結合長(約  $0.15\text{nm}$ ) の 10 ないし 12 個分に相当する長さである。また、 $V$  の大きさが非晶性高分子のモルフォロジーにおける動的不均一構造の大きさ<sup>23)</sup>と同程度であることが注目される。上述のように DSL 降伏モードの分散すべり線の長さは成長し、密度は増加する。この成長と増加はすべり線の重なるために定量化は困難だが定性的には降伏後も持続することが確認でき、このことが本質的ひずみ軟化に関与すると考えられる。これらを考慮した応力-ひずみ曲線の実験的シミュレーションの詳細については続報において報告する。

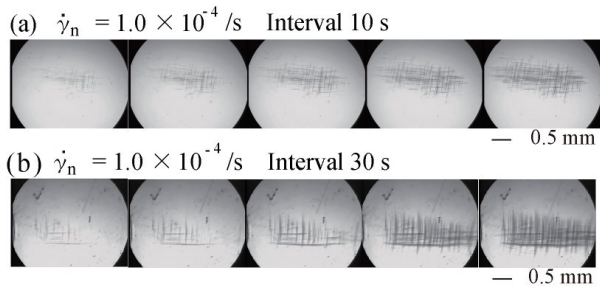


Fig. 13 Growth of the slip line with time at a temperature of 300 K for (a) PET and 403 K for (b) PC.

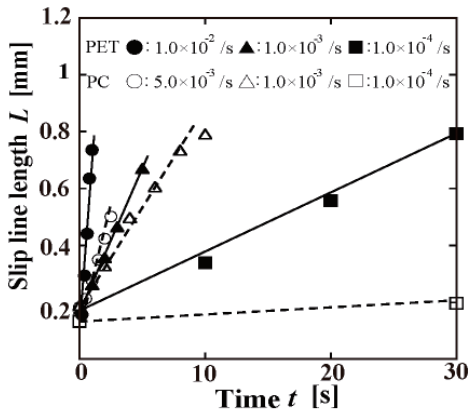


Fig.14 Growth of slip line length with time at various strain rates and a temperature of 300 K for PET, and 403 K for PC.

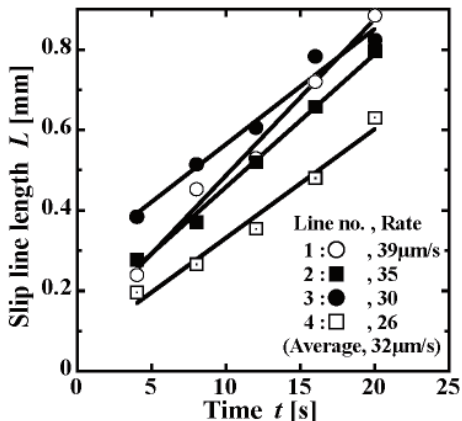


Fig.15 Growth of slip line length with time at a temperature of 300 K and a strain rate of  $2.0 \times 10^{-4}/s$

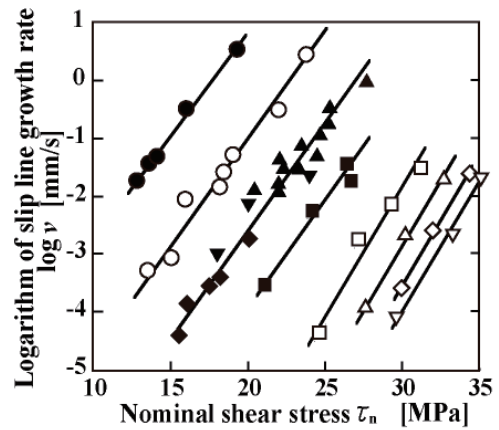


Fig.16 Relationship between slip line growth rate and shear stress. PET ●: 328 K, ○: 313 K, ▲: 300 K, ■: 293 K ▼: 300 K (creep test), ◆: 300 K (const test) PC ○: 403 K, △: 383 K, ◇: 373 K, ▽: 363K

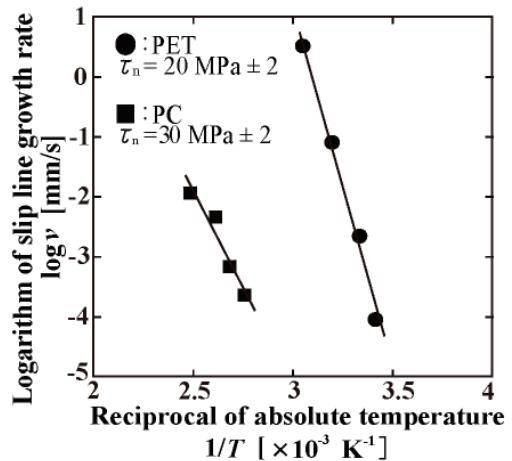


Fig.17 Arrhenius plot for slip line growth rate.

Table.1 Activation energy and activation volume

	Author		Yield strength		Viscoelastic <sup>22)</sup>
	$Q$ kJ/mol	$V$ nm <sup>3</sup>	$Q^{1)}$ kJ/mol	$Q, V^{*21)}$ kJ/mol, nm <sup>3</sup>	$Q$ kJ/mol
PET	240	3.1	—	—	$Q_\alpha=359$ $Q_\beta=52\sim96$
PC	110	5.3	$Q_\alpha=295$ $Q_\beta=58.7$	$Q_\alpha=300, V^*=3.21$ $Q_\beta=62, V^*=2.17$	$Q_\alpha=371$ $Q_\beta=39$

#### 4 結 言

前報の PET 材に加えて PC 材について, 温度とひずみ速度を変えて単純せん断試験を実施し, 分散すべり線の発生・成長を観察することによって以下の結論を得た.

- (1) PET 材と同様に非晶性 PC 材においても, LSB 型と DSL 型の降伏モードが観察され, 高温, 低ひずみ速度領域では DSL 型の降伏モードが, 低温, 高ひずみ速度領域では LSB 型の降伏モードとなる.
- (2) PET 材と PC 材について, ひずみ速度と温度に関してガラス転移温度を基準とした共通の降伏モードマップで整理することができ, このことは, 分散すべり線の発生・成長とセグメント分子鎖の応力に対する応答性とが密接に関係していることを示す.
- (3) 分散すべり線の成長過程は応力依存型熱活性化過程として定式化できる.

#### 参考文献

- 1) Bauwens-Crowet, C. Bauwens, J.C. and Homes, G., "Tensile yield-stress behavior of glassy polymers", *Journal Polymer Science*, A2, Vol.7, 235 (1969).
- 2) I.M.Ward, "Review: The yield behaviour of polymers", *Journal of Materials Science*, Vol.6, pp.1397-1417 (1971).
- 3) J. S. Foot, R. W. Truss, I. M. ward and R. A. Duckett, "The yield behavior of amorphous polyethylene terephthalate: An activated rate theory approach, *Journal of Materials Science*, Vol.22, pp.1437-1442(1987).
- 4) 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).
- 5) Z. Zhou, A. Chudnovsky, C. P. Bosnyak and K. Sehanobish, "Cold-drawing (necking) behavior of polycarbonate as a double glass transition", *Polymer Engineering & Science*, Vol.35, pp.304-309 (1995).
- 6) 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).
- 7) Y. Kouta, T. Adachi, and Y. Tomita, "Localized instability propagation behavior of polymer under shearing – Fracture and growth of surface microstructure in polycarbonate–", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52, pp.379-385 (2003).
- 8) 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).
- 9) 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).
- 10) M. Kitagawa, A. Fujisaki and D. Suganuma, "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).
- 11) M. Kitagawa, Y. Yamada, A. Fujisaki, and D. Suganuma, "Yield mode transition in amorphous PET", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.57, pp.617-620(2008).
- 12) Y. Tomita and M. Uchida, "Characterization of micro- to macroscopic deformation behavior of amorphous polymer with heterogeneous distribution of microstructures", *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol.45, pp.1703-1716 (2003).
- 13) M. Wakeda, Y. Shibutani and S. Ogata, "Atomistic formation mechanism of multiple shear bands in amorphous metal", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.57, pp.119-125 (2008).
- 14) O. A. Hassan and M. C. Boyce, "Energy storage during inelastic deformation of glassy polymers", *POLYMER*, Vol.34, No.24, pp.5085-5092 (1993).
- 15) O. A. Hassan, M. C. Boyce, X. S. Li, and S. Berko, "An investigation of the yield and postyield behavior and corresponding structure of poly(methyl methacrylate)", *Journal of Polymer Science Pt-B, Polymer Physics*, Vol.31, pp.185-197 (1993).
- 16) 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).
- 17) L. Xie, D. W. Gidley, H. A. Hristov and A. F. Yee, "Evolution of nanometer voids in polycarbonate under mechanical stress and thermal expansion using positron spectroscopy", *Journal of Polymer Science, Pt-B, Polymer Physics*, Vol.33, pp.77-84 (1995).
- 18) S. Yoshioka and M. Iwamoto, "Strain-induced variation of relaxation time in crosslinked epoxy glass evaluated by a simple nonlinear mechanical model", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.60, pp.51-56 (2011).
- 19) S. Matsuoka, "Koubunshi no kanwagensho", chapter3, p85 (1995) Kodansha.
- 20) E. Oleynik, "Plastic deformation and mobility in glassy polymers", *Progress in Colloid & Polymer Science*, Vol.80, pp.140-150 (1989).
- 21) Dirk J. A. Senden, S. Krop, J. A. W. van Dommelen and L. E. Govaert, "Rate- and temperature-dependent strain hardening of polycarbonate", *Journal of Polymer Science Pt-B: Polymer Physics*, Vol.50, pp.1680-1693(2012).
- 22) Y. Wada, "Kobunshi no kotai-busseii", pp.392-393 (1974) Baifukan.
- 23) T. Kanaya, N. Takahashi, K. Nishida, H. Seto, M. Nagao, and T. Takeda, "Neutron spin-echo studies on dynamic and static fluctuations in two types of poly (vinyl alcohol) gel", *Physical Review E*, Vol.71, 0118011 (2005).