氏名 古賀 満男

学位の種類 工 学 博 士

学位記番号 論 工 博 第 344 号

学位授与の日付 昭和45年3月23日

学位授与の要件 学位規則第5条第2項該当

学位論文題目 化学装置用材料としての硬質塩化ビニル樹脂の強度的特性

(主 查) 論文調查委員 教 授 吉 岡 直 哉 教 授 河 合 弘 迎 教 授 小野木重治

論文内容の要旨

本論文は化学的耐蝕性が優れている点から化学装置用材料として広く利用されている硬質塩化ビニル樹脂について、種々の環境条件、熱処理条件下における長時間強度特性を、クリープ試験、クリープ破断試験などにより実験的に検討し、構造材として使用する際の設計資料を求めんとした研究の報告であって、緒論および本論五章からなっている。

第一章では種々の他の条件下の長時間強度特性との比較の基準として、空気中におけるこの材料の、種々の温度におけるクリープ特性およびクリープ破断特性を求め、Larson—Miller の方法に若干の修正を加えてこの材料に対する Masterrupture curve を求めている。

第二章においては,無負荷状態で空気中において, $60^\circ \sim 130^\circ \text{C}$ の種々の温度で一定時間加熱処理を受けた材料の,クリープ試験およびクリープ破断試験を行ない,熱間二次加工を受けた材料がその長時間強度特性にどのような影響をうけるかについて検討している。

その結果 $60^\circ \sim 70^\circ \text{C}$ の比較的低温で加熱処理をうけた材料のクリープ破断強さは,比較的短かい時間領域($<10^3\text{hr}$)では標準材のそれを上回わるが, 10^3hr を越すと低下し,ことに 60°C 処理材では急速に低下する傾向のあること,比較的高温($80^\circ \sim 130^\circ \text{C}$)で処理したもののクリープ破断曲線は標準材のそれを下方へ若干平行移動した形となり,その移動の程度は高温ほど著しいが,加熱時間の影響は大きくないことを明らかにしている。

第三章においては液相侵蝕性環境での塩化ビニル樹脂の長時間強さの測定結果をのべている。すなわち種々の濃度の硫酸、硝酸、塩酸、ニトロシル硫酸、酢酸、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した状態において種々の荷重下でクリープ試験、クリープ破断試験を行なっている。

その結果,無荷重のもとで諸種の薬液中に一定期間浸漬した材料の長時間強さには,薬品特有の作用は 認められないが,浸漬状態でのクリープ強さには薬品によって著しい差が認められ,特に硝酸中では劣化 の進行が速く,実用の際の許容応力の設定には十分な注意が必要であること,劣化の様式には表面におけ るクラックの発生, 膨潤および化学変化の三種が考えられ, それぞれ独特の表面状態, 破断状態を呈する ことを明らかにしている。

第四章においては材料内への上記各種薬液の浸透拡散の機構について検討している。即ち材料の強度に及ぼすこれら薬液の影響は、材料内の薬品の濃度分布が一様であるか、拡散が律速であるかにより、その取り扱いが著しく異なるべきである。著者はRIをトレーサーとする方法や重量変化の測定などの方法を併用して、材料内への薬液の拡散の状態を調べた。その結果、拡散速度は応力の大きいほど大であるが、これは拡散係数の変化よりむしろ平衡濃度の応力依存性に起因することを明らかにし、種々の拡散モデルとの比較によりこれを立証している。

第五章においてはガラス転移点以上の温度で大きな変形を受けた材料を急冷して、そのひずみを凍結したものを、再びガラス転移点近くあるいはそれ以上の温度に再加熱した時の変形の回復性につき検討し、線形粘弾性理論を仮定して近似的な Master Recovery Curve を作成し、実用的条件下の回復特性を推定する方法を示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は従来のプラスチック材料の耐蝕性判定の基準が定性的であることに注目した著者が、その耐蝕性を定量的に表示して化学装置設計の基礎となるべき資料を整備することを目的として、硬質塩化ビニル樹脂を対象として行なった実験的研究の報告であって、種々の環境条件、熱処理条件下におけるこの材料の長時間強度特性を、クリープ試験、クリープ破断試験などにより明らかにしたもので、緒論および本論五章から成っている。

第一章においては諸種の侵蝕性環境下の強度特性と比較する際の基準として,この材料の空気中における長時間強度特性の測定結果を示している。

第二章ではこの材料が二次加工において、あるいは実際の使用状態で受ける熱履歴が、その後の長時間強さに及ぼす影響について検討している。材料のガラス転移点以上の温度で加熱処理を施されたものは、普通に知られるような劣化を生ずるが、ガラス転移点直下付近の温度において処理されたものは特異な長時間特性と材料のぜい化を示し、装置設計上十分な配慮を必要とすることを認めている。

従来のプラスチックの液相環境での長時間強さの資料は、そのほとんどが環境応力割れあるいは溶媒割れを生ずるようないわゆる物理的侵蝕性環境に限られている。著者は実用的見地から環境の種類をさらに広い範囲にもとめることの重要性に着目し、第三章において従来あまり研究の対象とされなかった数種の強酸および塩基中での長時間強さについて検討している。その結果、これらの薬液中に無荷重のままで浸漬しても、材料の強度に対するその環境特有の作用は認められないが、浸漬状態でのクリープ特性は薬液の種類により著しく異なり、大別して三種類の類型に分けられることを認めている。

第四章においては前章で明らかにされた材料の対薬品強度特性に及ぼす薬液の材料内への拡散の影響について検討している。即ちRIトレーサ法、化学分析法、重量変化測定法などを利用して応力作用下における薬液の材料中への収着量、および材料内濃度分布を実測し、薬液の拡散速度は応力の増大と共に増加すると、またこと促進作用は拡散係数の変化よりむしろ平衡濃度の変化に起因するものであることを、実

測結果と種々の拡散モデルとの比較考察により推定している。

最後に第五章では熱間加工によって受けた変形の回復特性につきのべている。この実験方法の性質上材料にひずみが存在する状態で温度過渡域を経験することは避けられないが、このような実用的条件の下での性質を線形粘弾性論により近似的に整理し、任意の温度および延伸度における回復性を推定する方法を見出している。

以上要するに著者は、重要であるにもかかわらず従来あまりとりあげられなかった化学的侵蝕作用の可能性をもつ液相環境と応力が共存する条件の下における硬質塩化ビニル樹脂の長時間強さや熱処理の影響について実験的に検討を加え、この材料を化学装置用材料として使用する場合の有力な設計資料を与えている。

これらの実験結果を高分子物性理論と結びつけ、観察された現象の根底にある諸因子の相互関係を明らかにするには尚多くの研究を要するものと考えられるが、本研究はその解決のいとぐちを与えると同時に 実用的にこの種材料の使用に際しての有力な指針となるもので、学術上ならびに工業上寄与するところが 少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。