

氏名	村 松 國 宏
	むら まつ くに ひろ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 4 3 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	高分子物質のレオロジーに関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 穴 戸 圭 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は高分子物質のレオロジーについて速度過程の概念から考察し、物体の内部変形と外部変形との関係より新しいレオロジー体系をつくろうと試みたもので、5編からなっている。

第1編は高分子の脆性破壊に関するものである。まず高分子の破壊現象を脆性破壊と塑性破壊の二つに分けその分子論的意味をのべている。すなわち前者は高分子の一次結合の切断、後者は高分子の分子間二次結合の非平衡流動と考え、前者の典型的の場合として加硫ゴムの切断破壊をあげている。すなわちこの場合は破壊力が網目濃度と網目の強さに比例するという結論を得た。ついで塑性破壊については線状ポリマーの分子間力による二次結合が平衡状態にあるとき、その平衡値が荷重とともに小さくなることをアイリング——ハットフィールドの式より導き、この式にて荷重と平衡網目濃度との関係を詳細に調べた結果、網目数が無荷重時の平衡網目の1/eになったところで非平衡状態となり、塑性破壊がおこるという結果を導いた。この結果より降伏点を求め、降伏点の荷重と切断時の伸びとの関係、降伏値と温度、可塑剤量との関係を実験と比較するのに便利な直線関係で表現している。これらの結果をポリ塩化ビニル——可塑剤系の試料で実験と比較して満足すべき結果を得ている。さらに塑性破壊の速度式を導き、切断までの時間と荷重との半対数直線関係を導き、塑性破壊のための活性化エネルギーとして32~39 Kcal, 二次結合の結合エネルギーとして2.8~5.2 Kcalを得ている。次の衝撃破壊の分子論的取り扱いを試みている。このため外部変形(α)と内部変形(λ)との間の関係式を求め、これをもとにして粘弾性の新しい次の理論式を導いた。

$$\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} - k's$$

ここで $k's$ は2次結合の流動による離脱速度定数である。さらに、二次結合の再結合を考えた式も提案しているが、この式を用いてクリープ、応力緩和の現象を可塑化ポリ塩化ビニルの実験について説明している。衝撃破壊は $k's$ の逆数に当る緩和時間内の変形でおこることを理論的に明らかにした。結晶性ポリ

マーについては半理論的な補正を加えて、これを各種ポリエチレンのクリープや冷延伸と比較して説明している。

第2編は接着のレオロジーに関するものである。まず接着を接着剤がガラス化温度以上で使用する粘着と、以下で使用するかまたは化学的に硬化する硬着に分けている。粘着のうち、自着のレオロジーをまず取り扱い、粘着過程を接着剤中の官能基間の二次結合が脱離して被接面に移動し、被接着面と新しい二次結合をつくる過程として粘着が進む過程を次の速度式で表わしている。

$$\ln\{(1-r)/(1-r_0)\} = -k_3 t$$

ここに r は自着が終った二次結合の割合、 r_0 はその平衡値、 t は自着に要した時間、 k_3 は速度定数である。また接着剤と被接着部が異物質の場合の、いわゆる粘接着についても類似の式を導いている。接着力は接着界面における二次結合の強さとその数によるが、接着力が接着時間と指数関数的に増加していく式を導いた。これらの関係式の実験的証明として、種々の可塑性をもつ合成ゴムおよび天然ゴムについてその自着の数多くの実験を行ない、理論式が適合することを認めている。ゴムの可塑性は接着速度を高めるが、平衡自着力を落とすため最適可塑性が存在することも確かめている。また天然ゴムと合成ゴムの異物質間の粘接着でも類似の関係が存在することを実験的に確かめている。接着において接着層の厚みの影響、すなわち厚みが大きくなると接着力が減少する例が多く、従来種々の説があるが、著者は接着層を均質とせず、被接着面付近の接着剤が凍結状態にあるとして、破壊時接着層の流動にマックスウェル型の粘弾性の式を適用してその機構を説明している。その結果、接着力の逆数と厚みの二乗との間に直線関係の存在することを理論的にも実験的にも明らかにした。

第3編は繊維の冷延伸に関する実験的研究をまとめている。すなわち低圧法ポリエチレン繊維の冷延伸の際の破壊強度と延伸比の関係を調べ、強度が延伸比の逆数、破壊時の伸びの逆数とほぼ直線関係を示す事実をつかみ、この機構を二次結合による架橋高分子の強度式と類似の理論式を導いて一つの解釈を与えている。

第4編は実用的研究である。前者は未加硫ゴムの可塑性の簡易測定法として針入式のゴムの硬度計を転用できることを実験的に調べたものである。この場合、測定値に及ばず可塑性以外の因子も詳細に調べ、新たに実用的な簡易可塑性計を試作使用している。

第5編はレオロジーの基礎的性質の一つであるクリープを擬網目モデルを用いて理論的に求めようとした試みをのべている。すなわち二次結合の離脱流動をもとにして、クリープおよび応力緩和の新しい理論式を提案している。また衝撃破壊の理論として、これが緩和時間内における脆性破壊であることを数式を用いてもとめている。

論文審査の結果の要旨

高分子物質のレオロジーに関する理論的研究は現在未だ発展中のものであり、分子論的研究は基礎的問題に限られているのが現在の状態である。これに対し、速度過程論を基礎とする方法はその古い歴史にもかかわらずその後あまり発展を見ていないので、これをさらにすすめることは一つの方法とされていた。とくにこの方法は統計力学的には不完全であるが、極性高分子のような分子間力の強い物質に対しては、統計力学的な方法のなし得ない説明が比較的容易である。著者はこの方法とゴム弾性論とを巧みに組み合

わせて、速度過程論を高分子の領域に組み入れることを試み、ある程度成功したものといえよう。

とくに高分子の破壊や接着の破壊のような非平衡の問題に一つの解釈を与えたことは特筆されてよい点である。すなわち第1編では破壊を塑性破壊と脆性破壊とに分けその分子論的解釈を明らかにし、これが状態式の非平衡の条件と結びつけてその内容を明らかにし、これより破壊の条件を示している。また、接着についても前記レオロジーの理論を適用し、接着の速度、接着の平衡値を計算し、実験結果の解明に一応成功している。

要するに本論文は速度過程の理論を高分子のレオロジーに導入し、従来の理論とは別に新しい体系を打ち立てることを試み、相当の成果を見たものというべきであり、学術上、實際上貢献するところが少なくないと思われる。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値を有するものと認める。