

氏 名	栄 永 義 之 えい なが よし ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 311 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 11 月 24 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	高分子濃厚溶液の粘弾性に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 倉 田 道 夫 教 授 小 野 木 重 治 教 授 河 合 弘 廸

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリスチレンの塩素化ジフェニル溶液をもちいて、無定形線状高分子の濃厚溶液の粘弾性を実験的に調べた結果をまとめたもので、10章から成りたっている。

第1章は粘弾性についての概要を述べたものである。高分子濃厚溶液では、高分子鎖間のからみ合いが粘弾性挙動に大きな影響をおよぼすこと、および粘弾性現象は一般に、試料に加えられる変形あるいは変形速度が小さい場合の線形現象と、それらが大きい場合の非線形現象に分けられることが述べられており、さらに本論文での研究の方針が述べられている。

第2章は、線形および非線形の粘弾性現象を、それぞれ一般的に記述する現象理論についてまとめたものであり、また種々の粘弾性量の定義が与えられている。線形粘弾性現象に対しては、十分に一般的な現象理論がすでに確立されており、種々の変形様式での測定結果を相互に数学的に関係づけることができるが、非線形粘弾性現象に対する一般理論は多分に形式的で、応力と変形との間の関係式は多重積分をふくむ無限級数の形にあらわされている。これには無数の未知関数がふくまれているので実用的でない。著者は、変形および変形速度の4次の項まで正しく与える4次流体理論を屋開し、将来、閉じた形の構成方程式を考えてゆく際の一つの指針を与えている。

第3章は、新しく作製したクリープおよびクリープ回復測定装置、大変形下における応力緩和測定装置、および弾性的回復測定装置について、それぞれの構造、測定方法、性能および測定精度を確かめるための予備実験の結果を述べたものである。

第4章は、クリープコンプライアンス、緩和弾性率、複素弾性率、緩和スペクトルなど、時間あるいは周波数の関数である各種の線形粘弾性関数に対して、高分子の分子量 M 、濃度 C および温度の影響を調べた結果を述べたものである。ゴム状平坦領域では緩和機構の強度は C^2 に比例するが、より長時間側に移るにつれて濃度依存性が大きくなる傾向が見出されている。長時間端、すなわち最長緩和時間をもつ機構の強度は C^3 あるいはより高次の濃度依存性を示す。また、これらの領域では、緩和機構の強度は分子量

Mに依存しないことが明らかにされている。

第5章は、流動領域の粘弾性挙動を代表する定常流粘度 η と定常流コンプライアンス Je に対する濃度 C と分子量 M の効果を調べたものである。 η を、まざつ係数 ζ と構造因子 F の積の形にあらわした場合、 C の値を与えるごとに定まる臨界分子量 Mc 以上では、 F は $(CM)^{3.4}$ に比例し、 Mc 以下では (CM) に比例する。 Mc は C に反比例し、未稀釈のポリスチレンに対しては Mco の値として 3,600 が得られている。また、 Je は高濃度側では C^3 に反比例し、 C の低下と共に一旦は極大に達し、ついで極小を経て、より低濃度側ではふたたび増加に転じ、 C に反比例するようになる。 Je が C^{-3} に比例する領域では、 Je は M に依らず、それ以外の領域では M と共に増大する。 η と Je の分子量および濃度依存性に着目すると、粘弾性の分子論的機構がそれぞれ異なると推定される5つの領域に区分して、高分子溶液の一種の相図を書くことができる。

第6章から第9章までは、高分子鎖間のからみ合いが支配的な領域についての、非線形粘弾性現象について記述している。第6章は、現在までに行なわれている非線形粘弾性現象の研究結果を整理し、それらが大変形速度の場合のみに偏っていることを指摘している。この場合、変形速度の大小に依存する一種の緩和スペクトルに、非線形性をくり込む記述方式がある程度有効なことが分っている。しかし、この方式が変形量そのものを大きくして行った場合の非線形性の記述にも利用しうる可能性は、ほとんど予見できないことを、第2章で展開した4次流体の一般論から推論している。

第7章は、試料に一定量の変形を加えた場合の応力緩和の測定結果を述べたものである。緩和弾性率 $G(t)$ は、変形量 s が大きくなるにつれて低下する。しかし、その低下の様子は、系の最長緩和時間の10分の1程度のタイム・スケール τ_k を境にして、両側で非常に異なる。すなわち、 τ_k より長時間側の $G(t)$ の低下は時間に依らずに様で、低下量は変形の1次の不変量の-0.83乗に比例する。また、この低下は濃度と分子量が大きく、したがって高分子鎖間のからみ合いの密度が大きいほど、いちじるしい。 τ_k より短時間側では、 $G(t)$ の低下は t の減少と共に減少する。きわめて短時間の領域では、 $G(t)$ の低下はほとんど消失することが示された。

第8章は、試料に一定時間 t_1 の間、一定変形 s を加えた後の弾性的回復量 rr を測定した結果を述べている。 $rr(t_1)/s$ で定義された回復率は、 s の増大と共に低下するが、 t_1 の長い領域では t_1 に依存せず一様に低下する。この低下量は、さきに述べた $G(t)$ の s による低下量と同じである。この結果から、試料に一定量の変形を加える変形様式下での粘弾性現象において、長時間側の挙動は線形粘弾性の場合と類似していることが指摘できる。

第9章は、一定の時間間隔を置いて、変形を2段階に与えた後の応力緩和について述べたものである。この型の実験で得られる結果を説明するためには、非線形性の効果を、単に変形速度あるいは変形量自身に依存する緩和スペクトルにくり込んだだけでは不十分で、スペクトルには少なくとも変形量についての1重積分をふくませて置かなければならない。

第10章は、本論文で得られた主な結果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、無定形高分子の濃厚溶液、とくにポリスチレンの塩素化ジフェニール溶液の流動特性を種々の条件下において測定することによって、流動の際の高分子の変形、分子鎖間のからみ合いの挙動を検討したものである。とくに変形の大きさを広範囲にわたって変えて研究し、工業上重要な大変形の場合の流動挙動の基礎的な記述を、微小変形の場合の挙動と関連づけて行なうことが試みられている。得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1) ゆっくりした流れの場合の応力挙動は、粘度および定常ずりコンプライアンスといわれる量で記述され、これらの量を種々の分子量の高分子について、種々の濃度で測定すると、分子量と濃度の変化にもなっていくつかの特徴的な応力挙動がみられる。それぞれの挙動は、孤立高分子、高分子凝集体、高分子のからみ合いなどの分子的な概念で説明することが可能である。なお、微小変形の際のクリープおよびクリープ回復を測定するための巧妙な装置が試作され、定常ずりコンプライアンスの値を精度良く求める上に利用された。

2) 比較的速いタイムスケールにおける、微小変形に対する応力挙動に対しても、上述の分子的概念を適用することができる。とくに高分子セグメントの摩擦係数の温度と濃度による変化を詳細に研究し、その粘度におよぼす影響を明らかにした。

3) 大変形下での応力緩和関数を測定し、変形量の影響を調べた。変形量の増大にもなると緩和弾性率はいちじるしく低下するが、その低下の様子は、系の最長緩和時間の10分の1程度のタイム・スケール τ_k を境にして異なる。すなわち、 τ_k より長時間側においては、緩和弾性率の低下は時間に依存せず一様に起こり、低下量は変形の1次の不変量の0.83乗に比例して増大する。また、この低下は濃度と分子量が大きく、したがって高分子間のからみ合いの密度が大きいほど、いちじるしい。 τ_k より短時間側では、緩和弾性率の低下は短時間側に移行するほど小さくなり、ついには消失することなどが明らかにされた。

4) 応力緩和の途中からの弾性的回復の測定に成功し、それが応力緩和関数で説明しうることを示した。

5) 2段応力緩和の実験により、一般的な大変形下における応力挙動の記述の可能性を検討し、応力構成方程式には、すくなくとも2個の時間を含む記憶関数を取り入れることが必要なことを明らかにした。

以上を要約するに、この論文は高分子溶液の微小変形下における応力挙動を明らかにし、それを説明する分子的概念を提出すると共に、大変形下における応力挙動を系統的に研究し、非線形粘弾性現象を统一的に記述するための応力構成方程式が充たすべき条件を明らかにしたものである。学術上はもとより工業上にも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。