

氏 名	中 保 治 郎 なか やす はる お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 318 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 11 月 24 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	ポリビニルアルコール系高分子その他の溶液および皮膜の 粘弾性

論文調査委員 (主 査) 教 授 中 島 章 夫 教 授 小 野 木 重 治 教 授 河 合 弘 迪

論 文 内 容 の 要 旨

粘弾性は紡糸液や成形原液から固化過程を経て固体にいたる種々の状態について測定することができ、材料の状態ないし状態の変化を統一した観点から検討する上で重要な物性である。本論文はポリビニルアルコール系高分子その他の、濃厚溶液から皮膜にいたるまでのいくつかの状態において粘弾性測定を行ない、データの解析を試みたもので7章から成っている。

第1章はこの研究に用いられるねじれ振り子型レオメーターの製作に関するものである。著者は Morrison らの装置に大きい改良を加え、周波数範囲が $10 \sim 10^5$ cps, 測定温度範囲が $-60 \sim 150^\circ\text{C}$ にわたって固体および液体の動力学の性質を測定できる装置を製作した。この装置は系外から他の振動が入るのを防ぐように設計されており、温度調節方式としては熱交換器中に冷熱媒を循環する方式を採用して長時間安定に定温を保持することを可能ならしめ、また位相角の測定に全波形記録方式を採用して高周波域の位相角測定の精度を上げるなど幾多の考案がなされている。

第2章は、今までの研究でデータがあまり得られていない濃度領域、すなわち高分子濃度が50~100%の濃厚溶液領域での粘度を検討する目的で非晶性ポリマーであるポリ酢酸ビニルを用いて行なった実験結果を記述したものである。実験は分別ポリマーについて鎖長 Z , 高分子濃度(体積分率) V , 温度 T を広い範囲で変更させて行なわれ、溶媒としては良溶媒であるフタル酸ジエチル(DEP), 不良溶媒としてセチルアルコール(CA)が用いられた。得られた重要な結果の一つは、粘度 η の重合度, 濃度, および温度依存性が高重合度領域($Z > Z_c$)と低重合度領域($Z < Z_c$)にわけてそれぞれ次式で統一的に表示できるということである。

$$\log \eta = 3.40 \log Z + 1.41 \times 10^{10} \exp (2.26v/T^4) + 3.60 \log v - 10.05, \quad (Z \geq Z_c)$$

$$\log \eta = (1.98v + 0.52) \log Z + 1.41 \times 10^{10} \exp (2.26v/T^4) - 4.15v - 3.35. \quad (Z \leq Z_c)$$

ただし, Z_c は臨界鎖長である。

上式は分子量7,000~1,300,000, 体積分率0.25~1.00, 温度79~157°Cの範囲で DEP, CA いずれの

溶液にも適用し、 $Z_{cv}=575$ である。さらに著者は Bueche の理論に従い、すべり係数の濃度依存性について論じるとともに Fox らの式に従いポリマー-溶融物の粘度を分子鎖の広がり、モノマー単位間の摩擦係数をパラメータとして論じている。上に述べた結果は実際の応用面でも極めて効用が大きい。

第3章はポリビニルアルコールの紡糸あるいは成形の際に用いられるような高濃度溶液の動的粘弾性を、角周波数 ω および温度を広範囲に変えて測定した結果に関するものである。溶媒としてはゲル化が起り難いという理由でトリメチレンジアミンが用いられ、 $-10\sim+80^{\circ}\text{C}$ の温度域で測定が行なわれた。測定は前述のレオメーターで行なわれ、得られる複素動的弾性率 $G^*=G'+iG''$ を、さらに複素動的コンプライアンス $J^*=J'-iJ''$ に変換してデータの整理が行なわれた。実験結果より明らかにされたことは、測定条件内で動的コンプライアンスには少なくとも二つのメカニズムが関与し、その一つは粘性メカニズム $1/\omega\eta_0$ であり、他の一つは粘弾性メカニズム J'_1 および J''_1 であることである。粘弾性メカニズムはコンプライアンス J'_1 を周波数に対し両対数プロットすれば傾斜が $-1/3$ の直線で近似される。著者はこのメカニズムの内容として、永久的な橋かけと、からみ合い網目との中間的な性格をもつ2次的な作用を及ぼし合っている分子鎖が存在し、それが力学的に橋かけ系のような挙動をするものと推定している。 J'_1 および J''_1 の移動係数の温度依存性を検討した結果、 50°C 以下では Williams-Landel-Ferry 式が適用できるが 80°C における値はこの式から外れることが指摘され、高分子濃度40%のガラス転移温度は -68°C と推定される。一方、 $1/\omega\eta_0$ よりモノマー単位の摩擦係数を求め、他の多くの可撓性ポリマーの溶融状態における値とほぼ同じ結果が得られた。

第4章では、紡糸の際の主現象である毛管内での流動現象をとり上げ、比較的高い濃度、高い変形速度に着目し、見掛け粘度のせん断速度依存性、動的粘度と定常流粘度の比較、バルーニング現象、大変形理論の適用などの諸問題が論述されている。得られた結果を次にまとめる。1) 見掛け粘度とせん断速度の両対数プロットは重合度、温度、濃度、と無関係に傾斜 $-2/3$ の直線になる。2) 変形速度をパラメータとして粘弾性関係と定常流粘度を比較してみると Bagley らのいう真の粘度 η_{ra} と複素動的粘度 η^* の間によい一致が見られる。3) せん断速度が大きくなるとせん断速度の増加とともに粘度が上昇するという異常現象が発見されるが、その原因について考察が加えられた。4) ポリビニルアルコール水溶液をノズルから押出すさいのバルーニングを測定し、バルーニングの大きさと弾性回復量との関係を明らかにした。5) 大変形の理論を適用して線形粘弾性の実験から得られる緩和スペクトルより定常流粘度を計算し、毛管法によって測定した粘度と比較し両者の一致が良好であることを認めた。

第5章はポリビニルアルコール水溶液のゲル化をゲル化の初期からゲル化平衡に至るまで粘弾性的に考察したものである。 $\log J'' \sim \log \omega$ 曲線はゲル化初期には勾配 -1 の直線で近似でき粘性流動が支配的であるが、時間の経過とともに直線近似が困難になり、ある時期には極大を示し、さらにゲル化が進むと極大の位置が高周波側にずれ、そのためゲル化の終期の曲線の傾きは初期のそれと逆になる。一定の周波数で、放置時間の経過に伴う損失コンプライアンス J'' の変化をみると、初期には変化はゆるやかであるが、ある時間域で急激に低下し、その後再びゆるやかに低下して平衡値に向う。この損失コンプライアンスが急激に低下する時期は初期の損失コンプライアンスが小さい程早い。また損失コンプライアンスの平衡値は重合度に依存せず濃度に依存し、濃度が高い程低い。

これまでの章では主として溶液ないし熔融状態、いいかえると非晶状態における粘弾性が取扱われたが、ポリビニルアルコールは固体状態では中程度の結晶化度のポリマーであるといえる。そこで結晶性ポリマーの典型的なものである線状ポリエチレンについて第6章で粘弾的な検討が行なわれた。すなわち、強制振動法、自由振動法を用いて、角周波数範囲 $2 \times 10^{-4} \sim 9$ (rad/sec), 温度範囲 $-30 \sim +80^\circ\text{C}$ において測定が行なわれ、クリープ測定は数秒から約3日間にわたって行なわれた。得られた結果は次のようである。1) 動的粘弾性のデータは振幅に無関係であり、またクリープコンプライアンスは応力水準に無関係で、クリープおよび動的粘弾性の2種の成分は線形粘弾性の理論により相互に転換できる。2) コンプライアンスの加成性と、粘弾性メカニズムの形を仮定して、データの重ね合わせに成功した。コンプライアンスは周波数に無関係なメカニズムの寄与と、周波数に依存する2種以上のメカニズムの寄与に分離され、各メカニズムの貯蔵および損失成分について線形粘弾性理論により相互転換が行なわれ、共通の移動係数が求められた。3) 移動係数 a_{T1} および a_{T2} の温度依存性より活性化エネルギーとして28および46 Kcal/mole が得られた。4) 分離されたメカニズムはいずれも α メカニズムと呼ばれるものに属する。

第7章は熱処理ポリビニルアルコール皮膜の動的粘弾性に関するもので、ガラス転移温度より高温側の粘弾性の構成成分が少なくとも2種以上の副成分に分離できることが指摘された。すなわち、ガラス転移温度のすぐ高温側にあるものはWLF式に従う粘弾性メカニズムⅠであり、高温側にあるものは温度依存性がアレニウス型で表わされるような粘弾性メカニズムⅡであり、さらに高温側に第3のメカニズムの存在が示唆されている。このうちメカニズムⅡは前章のポリエチレンの場合のメカニズムⅠと類似の内容をもつものと推定される。

論文審査の結果の要旨

本研究はビニロンの原料であるポリビニルアルコールおよびポリ酢酸ビニル、ならびに結晶性高分子の典型的なモデル物質とみなされる高密度ポリエチレンについて粘弾性および粘度を広い濃度域で検討し、紡糸液から固化過程を経て固体にいたるまでの種々の状態について、変形過程における材料の応答に関する基礎的知見を得る目的で行なわれたもので、レオメーターの製作、濃厚溶液ならびに熔融物の粘度と分子量、温度、濃度との関係、濃厚溶液の流動性ならびに動的粘弾性、ゲル化の粘弾性的考察、結晶性高分子の動的粘弾性、などに関する検討が含まれる。

本研究によって得られた注目すべき成果は次のようにまとめられる。

1) 周波数および温度を広い範囲で変更できるねじれ振り子型レオメーターを完成した。この装置は実用面の効用も大である。

2) 従来ほとんどデータの無かった高濃度領域を含め、濃度の極めて広い領域に関して、ポリ酢酸ビニルを試料として粘度を高分子の重合度、濃度、温度、溶媒の関数として検討し、粘度をこれらのパラメータによって統一的に表示できる実験式を導き、かつその関係式に理論的な解釈を与えた。ポリ酢酸ビニルは非晶ポリマーの代表的なものとみなすことができるから、この種の関係式は一般的に重要であるのみならず、ビニロン原料としてポリ酢酸ビニルを考える時には工業的にも極めて有用である。

3) ポリビニルアルコール濃厚溶液の粘弾性を周波数、温度を変えて測定し、この溶液の特性を把握し、さらに紡糸の際の主現象である毛管内での流動現象をとりあげ、大変形の理論を適用し、粘度と変形速度の関係、また実際の紡糸の際に問題になるバルーニングの現象についても考察を行なった。

4) ゲル化について、ゲル化前、ゲル化初期、ゲル化平衡までの各段階について動的粘弾性の測定を行ない、ゲル化機構について新しい知見を加えた。

5) 結晶性高分子固体の動的粘弾性については未知の領域も多く、著者は典型的な結晶性高分子である高密度ポリエチレンについて動的粘弾性を温度、周波数の関数として測定し、従来このポリマーの α 転移といわれている温度域に存在する粘弾性機構を、温度依存性の異なる2種以上の粘弾性機構に分離して説明できることを、はじめて提唱した。

6) 熱処理ポリビニルアルコール皮膜は中程度の結晶化度をもつ材料であるが、著者はポリエチレンで得られた知見その他も考慮し、このものの動的粘弾性を測定し、ガラス転移温度よりも高温側の粘弾性の構成要素について注目すべき結論を出した。この結果は繊維を含むポリビニルアルコール固体の動的粘弾性の最も基本的なものであり、非晶性高分子と高結晶化高分子の粘弾性の中間的な性質として重要な意義があると認められる。

以上を要するに、本論文はビニロンの原料であるポリビニルアルコール系高分子に関し、重合度、濃度、温度の極めて広範な領域について粘弾性的測定を行ない、統一した観点で変形過程における材料の応答を解明したものであり、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。