

氏 名	山 口 拓 治 やま ぐち たく じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 903 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 5 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	二、三の結晶性高分子の非線型粘弾性挙動に関する現象論的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 河 合 弘 勉 教 授 小 野 木 重 治 教 授 西 島 安 則

論 文 内 容 の 要 旨

結晶高分子は、無定形高分子とは対照的に比較的微小な変形においても顕著な非線型粘弾性を示す。近年、非線型粘弾性の一般的理論あるいは経験則が発表されているが、それらの結晶性高分子の力学挙動への適用を系統的に検討した研究例は比較的少ない。本論文は、二、三の代表的な結晶性高分子について比較的微小変形領域での種々の一軸伸長条件下における応力緩和挙動を詳細に観測し、いくつかの非線型粘弾性現象論の適合性を比較検討したもので、総括を含め全6章より成っている。

第1章の緒論においては、本研究の意義および関連する研究の歴史的背景を述べ、さらに本研究の方針ならびに各章の内容を概説している。

第2章においては、測定結果の解析の基礎となる現象論の概説およびその応用展開を行ない、これら現象論の適用条件を求めている。対象とした現象論は、(1) 一重積分型の重ね合わせの原理、(2) 一次元多重積分型の重ね合わせの原理、(3) 粘弾塑性力学模型理論の3種である。(1)の現象論をさらに完全分離型、不完全分離型、混合分離型、換算型、一般型と細分し、それぞれの特性を解析して、実際の挙動がいずれの型の現象論に帰属するか判定法を見出している。(2)の現象論については、核関数を完全に決定しなくなっても、二段応力緩和実験の組み合わせによって現象論の適合性を間接的に判定することが可能であることを述べている。また核関数とその引き数に関して独立であるときは、定速伸長挙動のひずみ速度依存性から高次の核関数の重ね合わせ性の検証も可能であることを明らかにしている。(3)の現象論の基本的な適用条件は、一般応力緩和時の緩和速度のひずみ依存性によって与えられることを見出している。

第3章においては、まず一段応力緩和挙動の測定を行ない、(1)の現象論により非線型性の温度依存性を検討し、結晶化度の異なる2種類のポリエチレン(PE)およびポリビニルアルコール(PVA)の非線型性は、温度の上昇に対し最初減少し、高温において飽和する傾向を示すこと、さらに結晶化度の高いPEは大きい非線型性を示すことなどを明らかにしている。これらの結果について、分離型に対しては簡単な二相力学模型、換算型に対しては自由体積論で考察を進めている。つぎに二段応力緩和挙動の測定をPEお

よびポリ塩化ビニル (PVC) は室温で、PVA は室温高温状態で行ない、(1) の現象論との適合性を検討している。PE および PVC の測定結果は、付加ひずみが正で一段目のひずみ履歴が小さいときには換算型の理論と良好な一致を示すが、ひずみ履歴が大きくなるとひずみ硬化現象を生じ理論と合致しないことを明らかにしている。さらに PVA の挙動がいずれの現象論にも合致しないことを示し、これは付加ひずみの大小関係によって平衡吸湿状態が変化するという一種の非定常現象を伴うためと推論している。(2) の現象論については、緩和弾性率を 2～4 次の核関数を用いて近似し、二段応力緩和挙動における重ね合わせ性を間接法および独立性の仮定を前提とした直接法によって検証し、その適合性は必ずしも良好でないことを明らかにしている。(3) の現象論については、PVC の応力緩和挙動のみは適用条件を満足しているが、物質関数が必ずしも高精度に得られないことを示している。

この章の後半では、PE の非線型粘弾性関数に対し時間-温度の重ね合わせを適用している。1 次の核関数の合成曲線が線型合成緩和曲線と一致し、この作業の妥当であることを示している。また移動因子の温度依存性がすべての関数に共通で、結晶分散温度近傍で屈折するアレニウス型関数で与えられることを明らかにしている。

第 4 章においては、まず広いひずみ速度範囲で定速伸長挙動を測定し、その線型限界のひずみの大きさがひずみ速度によらずほぼ一定で、しかも応力緩和挙動における線型限界ひずみ量に近いことを見出している。(1) の現象論については、第 3 章と同様に PVA 以外の試料のひずみ 3 % 以下の伸長時および伸長停止後の挙動が換算型の現象論によって良好に記述されること、結晶化度の低い試料の挙動の方が理論との適合性の良好なことなどを明らかにしている。除重時の挙動でひずみの回復が計算結果より遅れるという事実を見出し、これはひずみの減少関数である非線型因子が非可逆性をもち、荷重時より除重時に非線型性が大きくなるためと考え、換算型の非線型因子に二、三の仮定に基づくヒステリシス特性を与え、理論の修正を試みている。(2) の現象論については、PVA の結果を除いて荷重時の挙動において 1 次の核関数の重ね合わせが成立すること、高次の核関数の重ね合わせは PVC に対し良好に成立することなどを明らかにしている。さらに高密度 PE および PVC の核関数に対し冪法則近似と独立性を仮定して行なった計算結果は、PVC の荷重および伸長停止後の挙動の測定結果と良好に一致するが、それ以外では一致は必ずしも良好でないことを示している。

第 5 章においては、低密度 PE—軸延伸物の室温における一段応力緩和および定速伸長荷重挙動の測定を行ない、その非線型特性に及ぼす延伸比の影響を検討している。未延伸物と延伸比 3～5 倍の高度延伸物の相対緩和挙動はほとんどひずみ依存性を示さないが、延伸比 1.2～2 倍の低延伸物の相対緩和挙動はひずみ依存性を示し、ひずみの増大と共に緩和速度は減少する。同一ひずみに対する緩和弾性率の延伸比依存性は、従来報告されている弾性率の依存性に類似していることにより、延伸物の応力緩和挙動はその配向単位の集合効果と時間効果の相乗によって表わされると指摘している。高度延伸物の応力緩和挙動は分離型および換算型のいずれの方法でも整理されるが、定速伸長荷重曲線は第 4 章の結果と同様に換算型の現象論に適合すること、一方、低延伸物の定速伸長挙動はその応力緩和挙動を近似的に換算型の現象論を適用して得られる計算結果とはほぼ一致することなどを明らかにしている。

第 6 章は各章の主要な結果をまとめ今後の問題点を指摘したものである。

論文審査の結果の要旨

結晶性高分子は比較的微小な変形領域においても顕著な非線型粘弾性を示す。近年、非線型粘弾性の一般的理論あるいは経験則が発表されているが、それらの結晶性高分子の力学的挙動への適用性を系統的に検討した研究例は比較的少ない。本論文は、二、三の代表的な結晶性高分子について種々の一軸伸長条件下における応力緩和挙動を種々の環境条件下に詳細に観測し、その結果に基づいていくつかの非線型粘弾性現象論の適用性を比較検討したもので、得られた主要な成果は次のように要約される。

(1) 従来独立に発表されてきた現象論を系統的に整理し、その適合条件を含め実験結果の新しい解析法を提案している。すなわち、一段応力緩和挙動が冪法則的で一重積分現象論で解析するのに任意性が大きい場合でも、二段応力緩和実験でその現象論的帰属を決定する方法を見出している。また多重積分型の現象論では、その核関数の決定に多大の労力を要し、実際的应用が困難であるといわれているが、二段応力緩和の測定結果の組合わせによって適用性を間接的に判定する方法、高次の核関数が引き数に関して独立であるなら、定速伸長荷重挙動のひずみ速度依存性から、高次の核関数の重ね合わせ性を検討する方法などを導いている。

(2) ポリエチレン (PE) およびポリ塩化ビニル (PVC) のひずみの増加過程における粘弾性挙動は、一重積分型の現象論のうち時間-ひずみ換算型の重ね合わせの原理を良好に満足するが、ひずみの減少過程における挙動を説明するためには、非線型因子にヒステリシス特性を与える必要のあることを明らかにしている。また結晶化度の低い材料ほど非線型性が小さく、現象論の適用ひずみ範囲の大きいことを示している。一段応力緩和挙動は2～4次の核関数を用いて近似できるが、二段応力緩和挙動を多重積分型現象論で統一的に記述できないことを示している。また室温高湿状態におけるポリビニルアルコール (PVA) の挙動がいずれの現象論でも十分に説明できないことを示し、これは付加ひずみの大小関係によって平衡吸湿状態が変化するという一種の非定常現象を伴うためと推論している。

(3) PE の多重積分の核関数および同一ひずみに対する緩和弾性率と正割弾性率について時間-温度の重ね合わせの作業を行ない、それらの移動因子の温度依存性はすべての関数に対してほぼ共通で、しかも核関数の次数あるいはひずみの大きさにほとんど依存せず、いわゆる結晶分散温度近傍で屈折するアレニウス型関数で与えられることを示し、線型および非線型の両粘弾性挙動を通じ力学緩和機構が共通であることを指摘している。

(4) 低密度 PE 延伸物の応力緩和挙動のひずみ依存性は延伸比によって大きく相違し、緩和弾性率はいずれのひずみにおいても延伸比 1.2～1.5 において極小を示し、従来報告されている弾性率の延伸比依存性と類似の挙動を示すこと、非線型性は延伸比 4 まで延伸比とともに減少し、その後再び増大することを示している。また定速伸長荷重曲線は、未延伸物の場合と同様に時間-ひずみ換算型の現象論と比較的よく適合することを明らかにしている。

以上要するに、本論文は二、三の特徴的な結晶性高分子の非線型粘弾性を比較的広範囲に測定し、その結果を現象論的立場より解析し、従来その解明が不十分であった非線型特性についていくつかの新しい知見を加えるとともに現存の現象論の適合性を論じたもので、学術上、実際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。