

氏 名	亀 井 衛 一 かめ い えい いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1061 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 5 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	高温におけるポリスチレンの伸長および破壊特性

論文調査委員 (主 査) 教 授 小野木重治 教 授 河合弘 勉 教 授 中島章夫

論 文 内 容 の 要 旨

高分子材料の破壊に関する研究のほとんどすべては、繊維やプラスチックの脆性破壊やエラストマーの延性破壊に関するもので、しかも温度やタイムスケールの範囲が限られているので、個々の材料の破壊特性の全貌とか分子構造的因子の影響を解明するには至っていない。本論文の著者は、このような点にかんがみ、橋かけのない高分子で脆性破壊についてはよく知られているものとしてポリスチレン (PS) を選び、その伸長・破壊挙動を特にガラス温度以上の高温において、温度と伸長速度を広範囲に変化させて研究した。

第 1 章は序論であって、本研究と関連のある従来の研究の流れと、必要な基礎的事項が述べられている。

第 2 章には、伸長実験に用いた装置と方法について略述し、回復性ひずみと非回復性ひずみの分離法ならびに応力—ひずみ曲線の解析法についても述べている。

第 3 章では、単分散 PS とその混合物および分子量分布の広い PS を試料とした予備実験を行い、多くの知見を得たが、それに基づいて著者はさらに入念な計画を立て、装置を改良して次章以下の一そう精密な実験を行った。

第 4 章では、単分散 PS 6 種と分子量分布の広い PS 1 種を用い、主として分子量とその分布の影響を検討した。得られた主な成果は次のとおりである。

橋かけのない高分子は、試験片が完全に破壊する（破壊点の）前に事実上破損する点（破損点）を有することで、橋かけ高分子と明確に区別できる。この破損点までの等時応力—ひずみ曲線は、Treloar 式でなくその修正式でよく表わされ、それから求めた弾性率は線形粘弾性の擬平衡弾性率とはちがって時間とともに顕著に低下する。この弾性率のほか種々の関数に対して時間—温度の重ね合わせが可能であり、移動係数はどの関数についても同じで、その温度依存性は WLF 式に従う。破損点と破壊点における応力 (σ_f , σ_b) とひずみ (γ_f , γ_b) の合成曲線は分子量とともに系統的に変化し、また破損に至るまでの時間と平均ひずみ速度の関係は、Graessley の粘度曲線とよく一致し、破壊に至るまでの挙動はこの曲線の上で延性、延性—流動転移、および流動の 3 領域に分けられる。分子量とその分布の影響は後二者においてだ

け顕著であることから、逆に脆性および延性破壊、特に前者は分子構造的因子以外の因子によって決定されることが考えられる。著者はさらに γ_b と線形粘弾性関数との関係を検討し、両者は密接に関係していると結論している。

第5章は単分散 PS 濃厚溶液を用いた同様の研究について記したものである。濃厚溶液の挙動は、概括的には溶媒を含まない試料のそれと類似しているが、著者は擬平衡弾性率、破損包絡線、移動係数、 σ_f 、 σ_b 、 γ_f 、および γ_b 、破損および破壊に至るまでの時間などに及ぼす濃度の影響を明らかにしている。

第6章には枝分れ PS に関する結果が述べられている。著者は枝の数 (2.6~32.1) と長さの異なる6種の星形 PS を用いて枝分れの影響を明らかにした。すなわち星形 PS の最大破損ひずみ、 σ_f 、 σ_b 、 γ_f 、 γ_b 、移動係数などの諸量は、枝分れの影響を受けて大きく変化するが、 $2M_w/P$ (M_w は重量平均分子量、 P は結合比) が同じもので比較すれば、枝の数 ($P=2$ を含めて) と無関係にほとんど等しくなる。また、 γ_b のひずみ速度依存性は、 $2M_w/P=14 \times 10^4$ を境にして傾向を変えるが、この臨界値は定常状態コンプライアンスが一定になり始める分子量に等しい。

第7章には、分子量 (いずれも臨界分子量以上) の異なる単分散 PS の二成分混合物について述べている。混合物の見掛けの応力-ひずみ曲線には、第一および第二破損点と呼ぶべき点が現われ、これらの点を境にして伸長挙動は3領域に分けられる。第一破損点までの等時応力-ひずみ曲線から求められた弾性率の合成曲線のゴム状領域および第一破損点に至るまでの時間の平均ひずみ速度に対する両対数プロットのべき法則領域には2段階の変化が現われ、分子間のからみ合い構造には異なる緩和時間群を有する3種があって、それぞれが独立に破損に寄与していることが明らかにされている。

著者はまた、弾性率と応力の結果に BMEQ (Bogue, 升田, 栄永, 小野木) 混合則を適用し、この法則の妥当性と非線形現象に対する適用限界を明らかにしている。

第8章には、著者の研究の総括と将来に残された問題とがまとめられている。

論文審査の結果の要旨

高分子材料の破壊に関する研究の大部分は、繊維やプラスチックの脆性破壊とかエラストマーの延性破壊を取り扱い、しかも温度とタイムスケールの範囲が限られているので、個々の材料の破壊特性の全貌とか分子構造的因子の影響を解明するには至っていない。このような点にかんがみ本論文の著者は、橋かけのない無定形高分子で脆性破壊についてはよく知られているものとしてポリスチレン (PS) を選び、その伸長・破壊特性を特にガラス温度以上の高温において広い温度および伸長速度範囲で研究した。

著者はまず分子量とその分布の異なる PS を用いて予備実験を行い、だいたいの特徴を把握した上で装置を改良して一そう精密な実験を行った。その第一は、単分散 PS 6種と分子量分布の広い PS 1種を用いて、主として分子量とその分布の影響を検討した研究であって、得られた主な成果は次のとおりである。

橋かけのない高分子は、試験片が完全に破壊する (破壊点の) 前に事実上破損する点 (破損点) を有することで、橋かけ高分子と明確に区別できる。この破損点までの等時応力-ひずみ曲線は、Treloar 式でなくその修正式でよく表わされ、それから求めた弾性率は時間とともに顕著に低下する (線形挙動との差異)。この弾性率のほか種々の関数に対して時間-温度の重ね合わせが可能であり、移動係数はどの関数

についても同じで、その温度依存性は最初の WLF 式に従う（線形挙動との類似）。破損点と破壊点における応力（ σ_f , σ_b ）とひずみ（ γ_f , γ_b ）の合成曲線は分子量とともに系統的に変化し、また破損に至るまでの時間と平均ひずみ速度の関係は Graessley の粘度曲線とよく一致し、破壊に至るまでの挙動はこの曲線の上で延性、延性—流動転移および流動の 3 領域に分けられる。分子量とその分布の影響は、後二者においてだけ顕著である。このことから逆に、脆性および延性破壊、特に前者は分子構造的因子とは別の因子によって決定されることが考えられる。また、 γ_b と線形粘弾性関数とは密接に関連している。

第二は単分散 PS 濃厚溶液に関する同様の研究である。濃厚溶液の挙動は、概括的には溶媒を含まない試料のそれと類似しているが、著者は擬平衡弾性率、破損包絡線、移動係数、 σ_f , σ_b , γ_f , γ_b , 破損および破壊に至るまでの時間などの濃度依存性を明らかにしている。

第三は枝の数（2.6~32.1）と長さの異なる 6 種の星形 PS に関する研究である。これらの試料の最大破損ひずみ、 σ_f , σ_b , γ_f , γ_b , 移動係数などの諸量は、枝分れの影響を受けて大きく変化するが、 $2M_w/P$ （ M_w は重量平均分子量、 P は結合比）が同じもので比較すれば、枝の数（ $P=2$ を含めて）と無関係にはほとんど等しくなる。また γ_b のひずみ速度依存性は、 $2M_w/P=14 \times 10^4$ を境にしてその傾向を変えるが、この臨界値は定常状態コンプライアンスが一定になり始める分子量と等しいことなど、枝分れの影響を定量的に明らかにしている。

第四は分子量（いずれも臨界分子量以上）の異なる単分散 PS の二成分混合物についての研究である。著者はこの研究によって、混合物の挙動には特徴的な 2 段階の変化が認められ、それらは緩和時間群の異なる 3 種の分子鎖間からみ合い構造の存在に帰せられると結論している。また、弾性率と応力の結果に BMEQ 混合則を適用し、この法則の妥当性と非線形現象に対する適用限界を明らかにしている。さらに第二破損包絡線などを濃厚溶液の結果と比較し、第二破損点が現われるような長時間域においては、低分子量成分は希釈剤としての役割しか演じないという示唆に富む結論を下している。

以上を要するに、本論文は従来使用されたことのない単分散線状および星形ポリスチレンを用いて高温における伸長および破壊挙動を研究し、分子量とその分布、混合と溶解および枝分れの影響を明らかにし、合わせて橋かけ高分子の挙動との相違点ならびに線形粘弾性挙動との類似点、相違点を解明し、学術上のみならず実際上貢献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。