

氏 名	坂 本 国 輔 さか もと くに すけ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 568 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 2 項 該 当
学位論文題目	法線応力を主としたポリエチレン融液のレオロジー

(主 査)
論文調査委員 教 授 倉 田 道 夫 教 授 小 野 木 重 治 教 授 河 合 弘 勉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリエチレン融液のレオロジー、とくに法線応力を中心に研究を進め、分子量分布ならびに成形加工性との関連を解明することを目的として行なった研究の結果をまとめたもので、本篇6章より成っている。

第1章は緒論および概要であり、成形加工におけるレオロジーの研究の現状およびこの種の研究の重要さと動機が述べてある。ついで、この研究を行うにあたって従来の低粘度用のワイセンベルクレオゴニオメーターを改造し、高粘度物質の法線応力を測定できる装置を開発、さらにはそれを使って各種ポリエチレン融液の法線応力を測定し、分子量分布や成形時の融液の挙動との関連について研究を行ってきた経緯が記されている。

第2章では法線応力の測定原理を記すとともに従来の垂直圧力分布を測定する平行円板型ワイセンベルクレオゴニオメーターの改造の要点をのべている。改良された装置では、板端や圧力検出孔における流線の乱れがほとんどなく、またきわめて短時間内に粘ちような物質の法線応力の測定ができることを報告している。ついで全垂直圧力から法線応力を求める方法との比較を行って、両方法は良く一致することを明らかにし、さらに本報で開発した装置の方が高温まで測定できるなど、その有利なことを述べている。また平行円板型と円錐・円板型の装置を使った測定から法線応力 σ_{22} と σ_{33} とはせん断速度の小さい範囲でほぼ等しいことを見出している。さらには、高密度ポリエチレンならびに少量のプロピレンやブテン1との共重合体、低密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体の法線応力の測定から、短鎖分岐は粘性、弾性ともにレオロジー的性質に与える影響はないこと、長鎖分岐の存在やエチレン酢酸ビニルの共重合体では粘性、弾性ともに活性化エネルギーが大きくなることを明らかにしている。

第3章の前半では成形加工におけるいくつかの重要な現象のうち、吹込成形におけるバラス効果、射出成形における成形物のそり現象との関連を論じている。一般に温度の上昇とともに法線応力差や見掛けの弾性率は減少するが、回復性ひずみは高密度ポリエチレンの場合は不変であり、低密度ポリエチレンの場

合は温度とともに減少する。この回復性ひずみと全く同様の傾向をバラス効果を示すことより、バラス効果は法線応力差 ($\sigma_{11}-\sigma_{22}$) そのものよりも回復性ひずみが関係するとした説をとる方がよいと述べている。さらに分子量分布との関係にふれ、分布の広いものは見掛けの弾性率は小さく、回復性ひずみは大きくなるため、ノズルから出たあとのもどりの変形も大きくなりバラス効果が著しくなると解釈している。成形ひずみについてもバラス効果の場合と同様の結果をえている。

本章の後半では非ニュートン性と成形加工性や分子量分布との関係について述べ、とくに非ニュートン性などのレオロジー現象を考える場合、分子量分布の尺度として M_z/M_w をとるべきであることを明らかにしている。

第4章ではポリエチレンの分別ならびに分子量分布について述べてある。カラム分別を行うさいに、溶出液の溶解力を効率よく連続的に変化できるように工夫し、大型自動分別装置の設計を行っている。また代表的な試料について分別沈澱法をも併用して精度良く分子量分布を求めて各種ポリエチレンの分布度の比較を行ない、いずれの場合も単純に対数正規分布にしたがわず、 M_w/M_n と M_z/M_w の間には製造法が同一ならば直線関係があるが、製造法が異なる場合にはそれぞれ別個の関係が成り立つことを明らかにしている。

第5章では、高分子のレオロジー的性質におよぼす長鎖分岐の影響について述べている。高密度ポリエチレンでも10重量%シクロヘキサン溶液を境にしてそれよりも低濃度であると、極限粘度とメルトインデックスは低下するが、それ以上の濃度では逆に極限粘度およびメルトインデックスがともに増加の傾向にある。とくにメルトインデックスの増加が著しいことを見出し、光散乱による分子のひろがりの検討からも明らかに長鎖分岐が生成したことを見出している。また高密度ポリエチレンではメルトインデックスと極限粘度との間には製造法の種類にかかわらずほぼ同一の傾向にあるが長鎖分岐の生成したポリエチレンや長鎖分岐のあるといわれている低密度ポリエチレンでは同一極限粘度で比較してメルトインデックスが小さい方向にずれることを見出している。

第6章は結論について述べてある。第2章から第5章までの結果をまとめたもので、これらの実験手段や結果は成形加工とレオロジーとの間を関連づけるものとして学問的にも工業的にも重要な意味をもつものとして結んでいる。

論文審査の結果の要旨

高分子融液の法線応力は測定が難かしいために、これに関する報告はきわめて少ない。著者は従来のワイセンベルク・レオゴニオメーターを改造して、高粘度物質の法線応力差を、平行円板型装置における垂直圧力の動径分布から求めることに初めて成功した。またこの装置を用いて、各種ポリエチレンならびにそれらの共重合体の融液の法線応力を測定し、分子量分布および分岐など分子構造との関係、ならびに成形加工性との関係を研究し、高分子の製造面および成形加工面に役立つ多くの知見を得ている。それらの成果の要点を列挙すると、次のようになる。

(1) 低粘度用のワイセンベルク・レオゴニオメーターを改造して、高分子融液の法線応力を測定する装置を開発した。この装置では、(i)平衡に到達するまでの時間が短く、(ii)圧力検出孔周辺の流線の乱れによ

る測定値の変動が無く、また(ハ)高温での測定が可能である。

(2) 平行円板型装置における垂直圧力分布と全垂直圧力、および円錐・円板型装置におけるそれらを比較することにより、 100 sec^{-1} 以下のせん断速度の範囲では、副法線応力差($\sigma_{22}-\sigma_{33}$)が主法線応力差($\sigma_{11}-\sigma_{22}$)に比し無視できることを明らかにしている。また温度に対する換算因子が、高密度ポリエチレンの場合には、せん断応力と法線応力とで同一値になることを見出している。これに対して低密度ポリエチレンの場合には、後者の方が大きく、エチレン-酢酸ビニル共重合体では、ふたたび同一値になる。

(3) 法線応力とせん断応力とを組み合わせ、見掛けの定常流コンプライアンスと回復性ひずみを評価すると、せん断速度を一定にして比較した場合、分子量分布が広い試料ほど、定常流コンプライアンスが大きく、また回復性ひずみも大きくなることが示される。したがって、分子量分布が広がるほど、成形時にひずみを受け易く、バラス効果が増大し、また成形物のそりが大きくなることが予想される。すなわち、吹込み成形におけるバラス効果、および射出成形における成形品のそりと分子量分布の関係が合理的に理解できたわけで、この知見は、成形加工における原料面からの改良の指針を与えたものとして、意義が大きい。

(4) ポリエチレンの製造条件が同一であれば、重量平均対数平均の分子量比 M_w/M_n と、 z 平均対重量平均の分子量比 M_z/M_w との間には一定の関係が成立するが、製造条件の異なるものを比較した場合には、両者間に何の関係も見出し難いことを明らかにしている。さらに高分子のメルトインデックスのような流動特性に関係が大きいのは、 M_w/M_n ではなく、 M_z/M_w であることを実験的に確立した。この結果は、前記(3)の結果と共に、ポリエチレンの重合条件の選択に対してきわめて重要な方向づけを与えたものである。

要するに本論文に述べられた諸研究は、ポリエチレン融液の法線応力の挙動を明らかにし、高分子レオロジーの分野に貴重な貢献をもたらしたものである。また、法線応力とせん断応力の一組の知見を用いて、ポリエチレンの成形加工性と、分子量分布や分岐などの分子特性との関連を明らかにし、ポリエチレンの製造および使用面に対する多くの指針を与えたものである。学術上、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。