

氏 名	福 田 三 壽
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1035 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 1 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	高分子量ポリスチレン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 勉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、100 万以上の高分子量をもち、かつ分子量分布が非常に狭いポリスチレンの濃厚溶液について、大変形応力緩和、定常流開始及び停止後の応力成長と減衰などの粘弾性測定を行ない、得られた一連の非線形粘弾性関数を統一的に記述し得る構成方程式を探索した研究をまとめたもので、9 章より成っている。

第 1 章は序論で、高分子濃厚系の非線形粘弾性挙動の特徴を研究するための試料として、高分子量ポリスチレンが最も適当と考えられる理由を述べ、また測定法としては、変形量と変形速度の両者を広範囲に変える必要があることを指摘している。

第 2 章では、試料の合成法とキャラクタリゼーションについて述べている。高分子量ポリスチレンを得るために、従来のアニオン重合法に幾つかの改良を加えた経緯を記し、ついで光散乱法による重量平均分子量、GPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ) 法による分子量分布、Zimm-Crothers 形の回転粘度計による固有粘度、及び超遠心法による沈降係数の測定について述べている。その結果、次章以下の粘弾性測定に用いる 6 種類の高分子量ポリスチレンの分子量が 70 万から 760 万の範囲をおっていること、及び重量平均と数平均の分子量比が 1.05 以下であり、實際上単分散と見なし得ることを確認している。

第 3 章は粘弾性の現象論の体系を述べ、本研究で検討の対象とする 1 重積分形構成方程式の位置づけを行なっている。また一定変形下の緩和弾性率を測定するための円錐—円板形応力緩和測定装置、定常流開始後の応力成長関数と定常流停止後の応力減衰関数及び定常流粘度を測定するための円錐—円板形レオメータと平行円板形粘度計について、装置と測定法の概要を述べている。これらの装置で測定される粘弾性諸関数の間には、線形領域において一定の相互関係が成り立つべきことを理論的に指摘し、それらの検証を行なっている。一般に変形量及び応力の大きい非線形領域の方が測定は容易になるので、線形領域に対するこの検証は、本研究で用いる上記の諸装置が健全に作動していることを示す。

第4章は、高分子量ポリスチレンの線形粘弾性挙動に対する分子量 M と濃度 c の影響を調べたものである。緩和スペクトルは、ゴム状平坦領域では M に無関係で c^2 に比例し、終端領域ではより強い濃度依存性を示す。緩和弾性率及び定常流停止後の応力減衰関数から、長時間側の幾つかの緩和機構の強度と緩和時間を求め、(1)最長緩和時間 τ_1^0 が、 $c > 0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の濃度領域で $M^{3.5}$ に比例すること、(2)対応する緩和強度 G_1^0 は、 $c > 0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の濃度領域で c^3 に比例し、 M に依存しないこと、(3) τ_2^0 と G_2^0 も同様な分子量及び濃度依存性を示すこと、などを明らかにしている。

第5章は、大変形応力緩和の実験から、ひずみ s に依存する緩和弾性率 $G(t, s)$ を求め、それに対する分子量及び濃度の影響を調べたものである。長時間側では、 $G(t, s)$ は時間 t のみの関数とひずみ s のみの関数の積の形になる。短時間側では、 $G(t, s)$ の s による減少率が t にも依存し、また一定の s のもとでの緩和曲線($\log G(t, s)$ 対 $\log t$ 曲線)に、変曲点や平坦部が現われる。この平坦部は、 $cM > 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の系に特徴的に現われ、その長さは M と c に依存するが、それが出現するひずみの範囲は、 $2 < s < 7$ に限定される。線形領域における G_1^0 に対応して、 $G(t, s)$ から最長緩和機構の強度 $G_1(s)$ を求め得る。比 $G_1(s)/G_1^0$ は、 $cM < 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の系では、 s と共に単調に減少する関数で、分子量及び濃度にほとんど依存しない。より高分子量、高濃度の系では、 $\log \{G_1(s)/G_1^0\}$ 対 $\log s$ の曲線が、上記の $2 < s < 7$ の領域の前後で2段の急激な低下を示すこと、などを明らかにしている。

第6章では、定常流粘度 $\eta(\kappa)$ のほかに、流動開始後の応力成長関数 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ 及び停止後の応力減衰関数 $\tilde{\eta}(t, \kappa)$ の挙動を、ずり速度 κ の広い範囲にわたって調べている。線形粘弾性関数の一種である複素粘性率と定常流粘度を結びつけるCox-Merzの関係は、 $cM < 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の系では成り立つが、より高分子量、高濃度の系では成り立たない。 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ が極大を示すストレス・オーバーシュートに関しても、 $cM < 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の系では極大を与える時間 t_m が M と c にかかわらず $3/\kappa$ で表わされる。これに対し $cM > 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の系では、 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ の極大が出にくくなり、極大が出現する場合でも t_m が $3/\kappa$ を越える。また低分子量、低濃度系では、線形領域の最長緩和時間 τ_1^0 を利用した時間—濃度換算が可能である。すなわち、異なる濃度の系に対する $\eta(\kappa)/\eta^0$ 、 $\bar{\eta}(t, \kappa)/\eta^0$ 及び $\tilde{\eta}(t, \kappa)/\eta^0$ が、いずれも $\kappa\tau_1^0$ と t/τ_1^0 の共通関数になる。しかし、この換算則も高分子量、高濃度系には適用できない。結論として $cM > 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の系の非線形流動挙動は、変形による高分子量試料特有の構造変化に起因するものと指摘している。第7章では、前章までに得られた測定結果を1時間1重積分形構成方程式により整理し、ひずみ依存形とひずみ速度依存形構成方程式の適用性を比較検討することにより、前者の優位性を確定している。緩和弾性率 $G(t, \kappa)$ から、ひずみ依存形方程式の記憶関数を求め、これを用いて定常流粘度 $\eta(\kappa)$ 、流動開始後の応力成長関数 $\bar{\eta}(t, \kappa)$ 、及び停止後の応力減衰関数 $\tilde{\eta}(t, \kappa)$ を計算した結果は、実験値をほぼ完全に再現することがわかった。前章までに指摘した $cM \sim 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ を境にしての非線形挙動の差は、記憶関数のひずみ依存性の形に吸収されてしまい、構成方程式の適用性にはなんらの影響も与えない。さらにひずみ依存形構成方程式が、定常流動と振動変形の重ね合わせ、及び断続流動における非線形挙動の記述に有効なことも示される。これに対し、ひずみ速度依存形方程式は、緩和弾性率のひずみ依存性を記述できない上に、定常流に関する非線形挙動についても実験と定量的に一致する結果を与えないことが明らかにされている。

第8章では、変形が2段階にわたって不連続的に変化した後の応力緩和について述べている。1段階目と2段階目の変形が同方向の場合には、ひずみ依存形構成方程式がほぼ定量的に適用できる。2段階の変形が逆方向の場合には、これまでの1時間形方程式には適用限界があり、それを越えるには、たとえば2時間形記憶関数を導入するなどの改良が必要なことを明らかにしている。

第9章は総括である。

論文審査の結果の要旨

高分子物質の粘弾性の性質は、分子量のみならず分子量分布にも大きく影響される。したがって高分子粘弾性の基礎的な研究では、分子量分布が狭く、しかも広い分子量範囲をおおう試料について系統的な測定を行なう必要がある。本論文は、分子量分布が狭く、しかも分子量域が1000万にも及ぶ一連の高分子量ポリスチレンの濃厚溶液について、大変形応力緩和、流動開始後の応力成長と停止後の応力減衰などの粘弾性測定を行ない、粘弾性諸関数に及ぼす分子量と濃度の影響を明らかにすると共に、諸関数間の相互関係を定量的に記述し得る粘弾性構成方程式を探索した経緯をまとめたものである。得られた主要な成果を要約すれば、次のとおりである。

- (1) アニオン重合系への重合開始剤導入法などを改良することにより、分子量1000万、重量平均と数平均の分子量比1.05以下の高分子量単分散ポリスチレンの合成に成功すると共に、これらのキャラクタリゼーションの方法を確立した。
- (2) 線形粘弾性を支配する緩和スペクトルが、ゴム状平坦領域では分子量 M に無関係で濃度 c の2乗に比例するという従来からの知見を確認すると共に、終端領域では濃度の3乗に比例することを明らかにした。
- (3) 種々の粘弾性挙動における非線形性の現われ方が、 $Mc=10^6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を境にして、低分子量または低濃度領域と、高分子量または高濃度領域とで非常に異なることを明らかにした。前者では、たとえば(a)緩和弾性率が時間のみの関数とひずみの関数の積に分離し、(b)流動開始後に応力極大の出現する時間が、 M と c に関係なく、ひずみ速度の逆数に比例し、また(c)最長緩和時間を利用した時間—濃度換算則が成り立つ。高分子量または高濃度領域の非線形性には、変形による高分子からみ合い構造の変化に起因する挙動が現われる。
- (4) 上述の差にもかかわらず、ひずみ依存形の記憶関数を核にもつ1重積分形構成方程式が、実験を行なった分子量と濃度の全領域にわたって成り立つ。 $Mc=10^6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ をはさむ2領域における非線形挙動の差は、記憶関数のひずみ依存性の差に吸収されてしまう。したがって、種々のひずみのもとにおける緩和弾性率を測定しておけば、これからひずみに依存する記憶関数を求め、構成方程式を用いて定常流粘度、流動開始後の応力成長、停止後の応力減衰、あるいは定常流動と振動変形の重量場における応力の動的挙動などを、定量的に予測することが可能となった。理論と実験との不一致は、逆方向の変形を段階的に加えた後の応力緩和に対してだけ観測された。

以上要するに本論文は、高分子量ポリスチレンの濃厚溶液の線形及び非線形粘弾性挙動に対する分子量と濃度の効果を明らかにすると共に、ひずみ依存形構成方程式が、種々変形様式下の非線形粘弾性挙

動を統一的に記述する基礎方程式として有用なことを検証したもので、学術上、實際上寄与するところが多い。

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。