有功賞受賞講演

Extensional and Fractural Properties of Polymers

Eiichi KAMEI

Hirakata Laboratory, Corporate Research & Development, Ube Industries, Ltd.,
3-10, Nakamiya Kita-machi, Hirakata, 573 Japan

This paper gives a review on extensional and fractural properties of monodisperse polystyrenes at elevated temperatures investigated by the present author and his co-workers. The extensional and fractural properties were measured for monodisperse linear and star polystyrenes over wide ranges of extension rate and temperature. From stress-strain curves, failure parameters such as failure stress σ_f and failure strain γ_f , and fractural parameters such as breaking stress σ_b and breaking strain γ_b were evaluated. Effects of molecular weight, polymer concentration, molecular weight distribution and branching on these parameters were discussed.

Key words: Extension / Fracture / Monodisperse Polystyrene / Polymer Blend / Star Polystyrene

高分子材料の伸長及び破壊特性

亀 井 衛 一*

(原稿受理: 1990年8月31日)

1. はじめに

高分子材料の伸長及び破壊特性は、構造物を設計する際に重要であるばかりでなく、冷間加工、シートの深絞り成形、ブロー成形などの加工条件の設定や、熔融紡糸における曳糸性と直接的に関連して重要である。

このような理由で、高分子材料の伸長及び破壊特性の研究は、古くから沢山行われてきたが、いまだに充分には解明されていない問題の一つである。この事実、破壊現象がそれほど複雑な難しい問題であることを示している。

著者らが研究に着手した当時の高分子材料の伸長及び破壊特性に関する研究は、その大部分がプラスチック構造材料の脆性破壊、加硫ゴムや繊維の延性破壊に関するものであり、熔融紡糸や成形加工と最も深く関連して重要であると考えられる、いわゆる高分子熔融物のそのような特性に関する研究は、ほとんどなされていなかった。しかもこれらの研究は、加硫ゴムについての研究を除いて、非常に狭い温度及びタイムスケール範囲に限定されたものであり、それから得られた結論は、個々の破壊様式及びそれに伴う伸長特性に対してのみ正当なもので、決して伸長及び破壊特性

の全貌を適確に表すものではなかった。もちろん、これらの特性に及ぼす分子量、分子量分布及び枝分かれといった分子構造的因子の影響についても、何ら明確な知見を与えるものではなかった。

このような点にかんがみ著者らは、まず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ポリスチレンを試料として選び、その伸長及び破壊特性を特にガラス温度以上の高温において、広い温度及び伸長速度範囲で研究した。使用した試料は、アニオン重合法で得られた単分散ポリスチレンとそれを基にしてつくられた星形ポリスチレンで、分子量、枝の数と長さの異なるものである。

このような橋かけをもたない無定形高分子は、特に高温及び長いタイムスケールにおいてどのような伸長及び破壊挙動を示し、それらは粘弾性測定から求められる諸量とどのような関係にあるのか。種々の破壊様式が存在するとして、それらは温度や伸長速度とともにどのように変化するのか。粘弾性に特徴的な四つの領域と破壊様式はどのような関係にあるのか。また、分子量^{1,2)}、分子量分布^{1,4)}、高分子濃度³⁾及び枝分かれ⁵⁾などの伸長及び破壊特性に及ぼす影響はどのようなものであるのかといった諸問題をとりあげた。その結果、橋かけをもたない無定形高分子の伸長及び破壊特性について多くの新しい知見を得た。

さらに著者らは、ある種の極低温媒体中でのポリエチレンの特異な伸長破壊挙動^{6~8)}や液晶性高分子材料のレオロジー的性質と、

* 宇部興産株式会社 研究開発本部枚方研究所
〒573 枚方市中宮北町3番10号

その成形品の強度を支配する成形品中の分子配向層との関係^{9~12)}についても研究を行い、興味ある知見を得てきた。

本稿では、これらの研究のうち特に高温におけるポリスチレンの伸長及び破壊特性に関する研究をとりあげ、それらに及ぼす分子構造的因子の影響について述べることにする。

2. 諸量の定義と記号

研究結果について述べる前に、これから使用する諸量の定義と記号を明記しておく。

長さ L_0 の試験片を一定速度 v で伸長するとき、付意の時刻 t における長さ L は、次式で与えられる。

$$L = L_0 + vt \quad (1)$$

それゆえ、伸長比 λ 、ひずみ ε 、及び真のひずみ γ は、それぞれ次のように定義できる。

$$\lambda = \frac{L}{L_0} = \frac{L_0 + vt}{L_0} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \lambda - 1 = \frac{vt}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3)$$

$$\gamma = \int_0^t \dot{\gamma} dt = \int_0^t \frac{v}{L_0 + vt} dt = \ln \lambda \quad (4)$$

ただし、 $\dot{\gamma}$ はひずみ速度である。また、 $t=0$ から $t=t$ までの平均ひずみ速度 $\langle \dot{\gamma} \rangle$ は、次式で与えられる。

$$\langle \dot{\gamma} \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t \dot{\gamma} dt = \frac{\sqrt{6} (v/L_0)}{\lambda - 1} \ln \lambda = \frac{\sqrt{6}}{t} \ln \lambda \quad (5)$$

ただし、 $\dot{\gamma}$ はひずみ速度テンソルの第二不変量であって、次式で与えられる。

$$\dot{\gamma} = 6 \left(\frac{v}{L_0} \right)^2 \left(\frac{1}{\lambda} \right)^2 \quad (6)$$

ポリスチレンについて実験した結果によると、試験片にあらかじめ付けておいた標線の間隔の変化から求めた試験片中央部における実際の伸びは、試験機のクランプ間隔から求めた見掛けの伸びより大きく、 L として次の量を使うべきであることが分った。

$$L = L_0 + 1.155vt \quad (7)$$

しかしながら、この関係はひずみがある限界値以下であるときにだけ成立する。この限界値以上では試験片中央部の伸びが急に増すと同時に、応力は急速に減少して、試験片は實際上この限界点で破壊するものとみなされる。それゆえ、この限界点を破壊点と呼んで、添字 f を付けて表すことにする。試験片は破壊点を越えても伸び続け、最後には完全に切断する。この点を破壊点と呼び、添字 b で表すことにする。

破壊点を越えて破壊点に至るまでの試験片の長さ L' は、分子量の異なる単分散ポリスチレンを混合した試料の場合を除けば、

$$L' = (L_0 + 1.155vt_f) \exp [\dot{\gamma}_f (t' - t_f)], \quad (8) \\ t_f < t < t_b$$

で記述できる。ただし、 t_f 及び t_b は、試験片がそれぞれ破壊点及び破壊点に達するのに要する時間であり、 $\dot{\gamma}_f$ は破壊点におけるひずみ速度である。このとき、任意の時刻 t における伸長比 λ は $\lambda = L/L_0$ (破壊点以前) あるいは $\lambda = L'/L_0$ (破壊点以後) で与えられる。

3. 伸長及び破壊特性の一般的な特徴²⁾

著者らが研究に使用した試料は、上述の単分散線状及び星形ポリスチレン、前者の濃厚溶液、分子量分布の広いポリスチレン、及び分子量の異なる単分散ポリスチレンの混合物であるが、本節ではそれらの高温における伸長及び破壊挙動の一般的な特徴を、単分散ポリマーのデータを例にあげて概説する。使用したポリスチレン試料の記号と分子量を Table I に示す。

3.1 ひずみの不均一性

温度が高く、ひずみ速度が小さいときの見掛けの応力-ひずみ曲線には、破壊点以前に破壊点が見れる。破壊点を越えると、それまでクランプの近傍を除けば試験片全体にわたって一様であったひずみが、場所によって異なり、中央部におけるひずみが他の部分のひずみに比べて著しく大きくなる。Fig. 1 と 2 は、この現象を明瞭に示している。Fig. 1 は、異なる温度及び伸長速度において、L54 と L52 について求めた $\log \lambda$ 対 $1.155vt/L_0$ 曲線である。一方、Fig. 2 には、 $\log \lambda$ 対 $1.155vt/L_0$ 曲線と見掛けの応力-ひずみ曲線との対応をわかりやすくするため、L54 に関する温度 137.2°C、伸長速度 5 cm/min における結果を比較した。Fig. 1, 2 から明らかなように、破壊点以前におけるひずみは、クランプのごく近傍を除けば一様である場合に相当する $\lambda = 1 + 1.155vt/L_0$ 曲線に沿って増加するが、破壊点を越えると、この曲線の接線に沿って増加する。このことはまた、破壊点を越える

Table I. Weight- and number-average molecular weights and their ratios for the polystyrene samples employed.

Sample	Mol. wt. $\times 10^{-4}$		M_w/M_n
	M_w	M_n	
L75	89.7	82.4	1.09
L54	58.3	50.7	1.10
L51	38.8	34.4	1.13
L73	26.9	26.9	1.00
L72	17.9	17.8	1.01
L52	13.1	14.1	0.93

Fig. 1 $\log \lambda$ vs. $1.155vt/L_0$ curves obtained for samples L54 and L52 at different temperatures and extension rates.

Fig. 2 A comparison of $\log \lambda$ vs. $1.155vt/L_0$ curve with $\log \sigma_a$ vs. $1.155vt/L_0$ curve for sample L54 at 137.2°C . The extension rate is 5 cm/min.

とひずみ速度が一定値になり、それは破損点におけるひずみ速度 $\dot{\gamma}_f$ に等しいことを意味している。

加硫ゴムなどの橋かけ高分子では、ひずみが $\lambda = 1 + 1.155 vt/L_0$ 曲線に沿って増加し、決してその上へ飛び出ない^{13,14)}。この点で、ここで用いた橋かけのないポリスチレンと本質的に異なる。また試験片中の非回復性ひずみは、破損点までは非常に小さいが、この点を過ぎてのち急激に増加する。これらのことから $\lambda = 1 + 1.155 vt/L_0$ 曲線は橋かけのない高分子のゴム状挙動を表すものであると考えられる。一方、この曲線からの接線は、高温または低伸長速度で伸長された橋かけのない無定形高分子に特有のものである。したがって、破損点までの等時応力-ひずみ曲線は加硫ゴムの場合^{13,14)}と同様に、ゴム弾性の Treloar の式を修正することによってよく記述できる。この修正 Treloar 式を用いて、等時応力-ひずみ曲線からからみ合い点間の分子鎖中の統計的ランダムリンク数 $n(t)$ と伸長弾性率 $E(t)$ が求められる。

3・2 破損及び破壊特性の温度及び時間依存性

種々の温度において、ひずみ速度の関数として測定された破損点の応力 σ_f とひずみ γ_f 、及び破壊点の応力 σ_b とひずみ γ_b をひずみ速度 $\dot{\gamma}$ に対してプロットして得られる曲線には、時間-温度の重ね合わせ¹⁵⁾を適用することができる。重ね合わせの移動係数 a_T は、上記の四つの量の場合にすべて同じで、しかも線形粘弾性における移動係数とも等しく、その温度依存性は WLF 式¹⁶⁾に従う。この結果は、ポリスチレンが微小変形領域から大変形の極限である破壊に至るまで熱レオロジー的に単純であることを意味する。

Fig. 3 Master curves of σ_f for six samples of different molecular weights at a reference temperature of 137.2°C .

Fig. 4 Master curves of σ_b for six samples of different molecular weights at a reference temperature of 137.2°C .

Fig. 5 Master curves of γ_f for six samples of different molecular weights at a reference temperature of 137.2°C .

Fig. 6 Master curves of γ_b for six samples of different molecular weights at a reference temperature of 137.2°C .

Fig. 3~6 に、6 種類のポリスチレンについて得られた基準温度 137.2°C における σ_f , σ_b , γ_f 及び γ_b の合成曲線を示す。

Fig. 3 の σ_f は、ひずみ速度の低下につれて単調に減少するが、高分子量物の σ_f 曲線には中間域に平坦部が現れる。Fig. 4 の σ_b 曲線は、形状が σ_f 曲線と似ている。全試料の σ_b は、高ひずみ速度側で分子量と無関係に等しい。この領域において試験片は、破損点を示さずに破壊する。これに反して低ひずみ速度においては、 σ_b は分子量に依存し、その傾向は低いひずみ速度におけるほど著しい。また、 σ_b の分子量依存性が現れ始める臨界ひずみ速度は、破壊前に破損点が現れ始める速度に等しい。この臨界値より低いひずみ速度において、応力-ひずみ曲線は降伏点とは別の極大値をもつ。 σ_b 曲線は、分子量の増加につれて低ひずみ速度側へ移動し、高分子量物の σ_b 曲線は σ_f 曲線と同様に、中間域に平坦部をもつ。

Fig. 5 の γ_f 曲線は S 字形であって、分子量の増加につれて左上方へ移動する。換言すれば、分子量が高ければ高いほど、一定の $\dot{\gamma}a_T$ における γ_f の値は大きい。破損点が現れ始める臨界ひずみ $\dot{\gamma}_c$ は、 M_w^{-2} に比例する。

Fig. 6 の γ_b 曲線は極大と極小をもち、低ひずみ速度で分子量に依存する。また全試料の γ_b 曲線は、 σ_b 曲線と同様に高ひずみ速度側で一致する。分子量が高ければ高いほど、 γ_b の極大値は大きく、極大が現れるひずみ速度は小さくなる。また分子量が高くなるほど極小値は低く、極小の現れるひずみ速度は低ひずみ速度側へ移動する。 γ_b 曲線が損失弾性率 G'' の周波数依存性曲線または緩和スペクトルの曲線を、上下逆にしたのとよく似た形をしていることは興味深い。このことは大変形における伸長及び破壊特性と、微小変形下の線形粘弾性との間に、何らかの関係が存在するであろうことを暗示している。

3・3 破損点に対する考察

試験片が破損点に達するまでに要する時間 t_f は、からみ合い

Fig. 7 t_f plotted logarithmically against average rate of strain for five different samples at a reference temperature of 137.2°C .

Fig. 8 Master curve of t_f for sample L51 at 137.2°C .

の特性時間に比例するものと考えられるが、種々の単分散ポリスチレンの t_f の対数を、平均ひずみ速度 $\langle \dot{\gamma} a_T \rangle^{1/2}$ に対してプロットすれば、Fig. 7 のような曲線が得られる。ただし、これらの曲線は基準温度 137.2°C における合成曲線である。曲線の形状は、せん断粘度のせん断速度依存性曲線のそれと似ており、高ひずみ速度における直線部分の勾配は -0.818 である。この値は、Graessley の理論^{17,18)}の結果とよく一致している。しかし、 t_f の値は試料によって異なり、分子量が高いものほど同じひずみ速度における t_f が大きい。

L75, L73, L72 及び L52 の曲線を水平及び垂直方向に移動して、L51 の曲線に重ね合わせた合成曲線が Fig. 8 の曲線である。図中の実線は、Graessley の粘度理論の結果であるが、実験値との一致は非常によい。また垂直及び水平方向の移動量、 s_v 及び s_h の対数を重量平均分子量の対数に対してプロットして得られる曲線は、それぞれ勾配 3.86 及び 3.50 の直線で表される。これら

Fig. 9 Master curves of t_f and t_b for sample L51 at a reference temperature of 137.2°C .

Fig. 10 A schematic representation for the failure and breaking behavior of uncrosslinked polystyrenes.

の勾配の値は、からみ合いの特性時間の分子量依存性を表すべき指数 $3.5^{19)}$ とよく似ている。

Fig. 9 には、L51 の t_f と t_b (試験片が破壊するのに要する時間) の合成曲線を示す。横軸は平均ひずみ速度の対数である。 t_f と t_b の合成曲線は、中間のひずみ速度領域で -0.818 の同じ勾配をもつ。 t_b 曲線のこの部分を t_f 曲線のそれに重ね合わせると、Fig. 10 のようになり、破損及び破壊挙動は、次の三つの領域に分けることができる。

領域1：この領域では、破損点に達するまでに破壊が起こる。このことは、分子鎖を切断するのに充分な量の弾性エネルギーが分子鎖中に貯蔵され、特性時間に達する前に破壊が起こることを意味する。

領域2：この領域では、 t_f 及び t_b が同じ勾配 -0.818 をもって平行である。粘性のべき指数領域に相当する。

領域3：この領域で t_f は一定であり、ひずみ速度に依存しない。

もちろん、領域2と3の間に中間的な転移領域がある。そこでは t_f 曲線の勾配が -0.818 から 0 へと徐々に変化する。

上述の領域2が粘性破壊の領域であるのに対し、領域1は延性破壊の領域である。これよりひずみ速度の大きいところに、いわゆる脆性破壊の領域がある。この領域では、分子鎖間のからみ合いの破壊やその後の分子のすべりよりは、むしろ分子鎖自身の切断が破壊の主因であると考えられる。それゆえ、ここで研究したような粘性及び延性破壊が分子量、枝分かれといった分子構造的因子によって決定されるのに反し、脆性破壊は分子構造的因子よりは試験片中の欠陥によって強く影響されるはずである。

4. 単分散ポリスチレン濃厚溶液の伸長及び破壊特性

無定形高分子溶液のレオロジー的性質に関する多くの実験 $^{20-24)}$ は、からみ合い点間の分子量 M_e が $\rho_s w$ に逆比例することを明らかにしている。ただし、 ρ_s 及び w はそれぞれ溶液の密度及び溶液中の高分子物質の重量分率である。高温における伸長及び破壊挙動に対するからみ合い点間の分子量の効果を明らかにするために、 M_w が 6.72×10^5 、 M_n が 5.87×10^5 で、 M_w と M_n の比が 1.14 である単分散ポリスチレンのカネクロール600溶液につい

Fig. 11 Master curves of σ_f for bulk polystyrene LK and its solutions at an iso-free-volume state, $f=0.0501$.

Fig. 12 Master curves of σ_b for bulk polystyrene LK and its solutions at an iso-free-volume state, $f=0.0501$.

Fig. 13 Master curves of γ_f for bulk polystyrene LK and its solutions at the iso-free-volume state, $f=0.0501$.

て同様の実験を行った。試料中のポリスチレンの濃度は、重量分率で 0.5 から 1.0 の間で 5 種に変えた。 5 種類の単分散ポリスチレン溶液について得られた等自由体積状態 $^{15)}$ $f=0.0501$ における σ_f , σ_b , γ_f 及び γ_b の合成曲線を Fig. 11~Fig. 14 に示す。

Fig. 11 の σ_f は、バルク試料におけるものと異なり、 $\dot{\gamma} a_T =$

Fig. 14 Master curves of γ_b for bulk polystyrene LK and its solutions at an iso-free-volume state, $f=0.0501$.

0.02sec⁻¹ で互いに交わる。これよりも大きいひずみ速度領域では、濃度が低くなるほど σ_f の値は大きくなり、一方、これよりも小さいひずみ速度領域では、 σ_f の値は濃度が高くなるほど大きくなる。

Fig. 12 の σ_b の曲線の形状は、 σ_f 曲線のそれと非常によく似ている。高ひずみ速度領域において、 σ_b の値は濃度に無関係に同じである。この領域では前節で述べたように、 σ_b は分子量にも依存しない。一方、破損点が現れる低ひずみ速度領域では、 σ_f と同様に σ_b の値は濃度が高くなるほど大きくなる。また、中間速度領域で σ_b 曲線の勾配は、濃度の低下につれて大きくなる。

Fig. 13 の γ_f 曲線は、バルク試料のそれと同様に S 字形であるが、約 0.002 sec⁻¹ の $\dot{\gamma} a_T$ において互いに交わる。この交点より大きいひずみ速度では、濃度が低いほど γ_f の値は大きく、一方、これよりも小さいひずみ速度領域では、濃度が高くなるほど γ_f の値は大きくなる。前者は M_w の、また後者はからみ合い点の数の濃度依存性に起因する。

Fig. 14 の γ_b 曲線には、バルク試料におけると同様に極大と極小が現れるが、この極大はバルク試料のそれと異なり、非常に鋭い。このような鋭い極大は、溶液試料の特徴である。また全試料の γ_b 曲線は σ_b 曲線と同様に、高ひずみ速度側で濃度に無関係に一致するが、低ひずみ速度領域と中間領域において濃度に依存する。濃度が高くなるほど極小値は低く、極小の現れるひずみ速度は低ひずみ速度側へ移動する。

破損に至るまでに要する時間を破損に至るまでの平均ひずみ速度に対してプロットして得られる曲線は、バルク試料におけると同様に、Graessley の理論曲線とよい一致を示す。しかも t_f の低ひずみ速度側における一定値 t_{f0} 対 $\rho_s w$ の両対数プロットは、勾配 2.50 の直線を与え、からみ合いの特性時間の濃度依存性^{15,21,24)}によく似ている。また、ポリスチレン溶液の破損及び破壊挙動は、バルク試料におけるものと同様の三つの領域に分けられる。

以上の結果は、ポリスチレン溶液の破損及び破壊特性も、バルク試料におけると同様に、からみ合いの特性時間と密接な関係にあること、また、それらのバルク試料との相違は、 M_w の濃度依存性に起因することを示唆する。

5. 単分散ポリスチレン混合物の伸長及び破壊特性⁴⁾

升田らの研究²⁵⁾によれば、分子量の異なる単分散ポリスチレン混合物は、混合による分子量分布の変化に対応してゴム状及び流

Fig. 15 A comparison of $\log \lambda$ vs. $1.155vt/L_0$ curve with σ_a vs. $1.155vt/L_0$ curve for B55 at 121.8°C. The extension rate is 0.5 cm/min.

動領域において特徴的な粘弾性を呈し、例えば 2 成分混合物においては分子鎖間のからみ合いに平均緩和時間を異にする 3 種類が存在することを示唆する。前節に述べたように、高温における伸長及び破壊挙動と線形粘弾性との間に類似性が存在するので、混合物の伸長及び破壊挙動に対しても混合の影響が同じように現れる可能性がある。そこで、 M_w の比が 6.85 である L75 と L52 の等量混合物 B55 について同様の実験を行った。

混合物試料の実際の伸びと見掛けの伸びとの関係は、成分ポリスチレンの場合と少し異なる。すなわち、二つの破損点が現れる。この二つの破損点をひずみの小さい方から順に、第 1 破損点及び第 2 破損点と呼んで、それぞれ添字 f_1 及び f_2 を付けて表すことにする。ポリスチレン成分に対する Fig. 2 に匹敵する関係を、混合物試料について求めた一例が Fig. 15 である。試料は B55、温度は 121.8°C、伸長速度は 0.5 cm/min である。この図から明らかなように、第 2 破損点までの λ の増加は、成分高分子の場合と同じであるが、第 2 破損点を越えると、 λ は勾配の小さい別の直線に沿って増加するようになる。

混合物 B55 の等時応力-ひずみ曲線から求めた伸長弾性率の合成曲線には、2 段のゴム状平坦部が現れ、同様の試料について動的粘弾性を測定した升田らの結果²⁵⁾とよく似ている。したがって、B55 が示す 2 段の平坦部のうち、長時間側のものには高分子量成分が形成するからみ合い構造だけが関与し、短時間側のものには、すべてのからみ合いが寄与していると考えられる。

次に、破損点及び破壊点における応力とひずみについてであるが、Fig. 16 には B55 の第 1 及び第 2 破損応力 σ_{f1} , σ_{f2} の合成曲線（曲線 A 及び B）を、成分高分子の破損応力 σ_f の合成曲線

Fig. 16 A comparison of σ_{f1} and σ_{f2} curves for B55 with σ_f curves for its components, L54 and L73, at a reference temperature of 137.2°C. L54 has almost the same weight-average molecular weight, while L73 has almost the same number-average molecular weight as B55.

(曲線C及びF)と比較して示した。さらに、B55とほぼ等しい $M_w = 5.83 \times 10^5$ をもつL54及びB55とほぼ等しい $M_n = 2.69 \times 10^5$ をもつL73の合成曲線(D及びE)をも同じ図に示した。基準温度は137.2°Cである。

σ_{f1} 曲線の形状は、ひずみ速度の高いところと中程度のところでは低分子量成分の σ_f 曲線と似ているが、ひずみ速度の低いところでは高分子量成分の σ_f 曲線に似て平坦部をもつ。しかしながら、この平坦部の高さは約1/10である。また、 σ_{f1} 曲線が位置するタイムスケール及び σ_{f1} の値は、平坦部が現れる低ひずみ速度側を除けば、 M_w がほぼ等しいL54の σ_f 曲線よりも、むしろ M_n がほぼ等しいL73の σ_f 曲線に近い。このことは、破損点が1本の分子鎖あたりのからみ合い点の数に依存することを示唆している。一方、 σ_{f2} の値は全ひずみ速度領域において、 σ_{f1} より大きい。成分高分子L54及びL73の σ_f 曲線ならびにB55の σ_{f1} 曲線はいずれも高ひずみ速度領域で互いに平行であるが、 σ_{f2} 曲線は平行でなく、L54の σ_f 曲線と交わる。このような傾向は高

Fig. 17 A comparison of σ_b curve for B55 with those for its components, L54 and L73, at a reference temperature of 137.2°C.

分子溶液に特徴的なものであり、低分子量成分が希釈剤としての役割しか果たしていないことを示している。

同じ試料の σ_b の合成曲線を Fig. 17 に示す。混合物の σ_b 曲線の形状は、成分高分子のそれらと非常に異なる。また、混合物とはほぼ等しい M_w 及び M_n をもつ試料の曲線とも異なる。すなわち、B55の σ_b 曲線は、中程度のひずみ速度領域で大きい勾配を示している。このような傾向は、濃度の低下につれて中程度のひずみ速度領域において曲線の勾配が大きくなる高分子溶液の場合と一致している。したがって、上記の結果は、混合物の σ_b が一般にいわれているように M_n に依存するのではなく、むしろ低分子量成分の濃度に依存するものであることを示唆している。

Fig. 18 には、Fig. 17 に示したのと同じ試料の第1破損点及び第2破損点におけるひずみ γ_{f1} 及び γ_{f2} の合成曲線を示す。 γ_{f1} の値と位置は、ひずみ速度が高い領域及び中程度の領域においては、ほぼ等しい M_n をもつL73の γ_f とほぼ一致する。しかし、ひずみ速度の低い領域では、混合物の γ_{f1} はL73の γ_f よりもはるかに大きい。また、 γ_{f2} 曲線は高分子量成分L75の γ_f 曲線と交わる。この点でも混合物は溶液と似ている。 γ_{f2} 曲線の決定因子はやはり M_w や M_n ではなく、混合物組成すなわち低分子量または高分子量成分の濃度である。

Fig. 18 に対応する破壊ひずみ γ_b の合成曲線を Fig. 19 に示す。図から明らかなように、混合物の γ_b は高分子量成分、ほぼ等しい M_w をもつL54及び M_n が、ほぼ等しいL73の γ_b よりも大きい。このような結果も溶液の結果とよく似ており、ここでも M_w や M_n ではなく成分濃度が γ_b 曲線の位置、及び形状を決定する

Fig. 18 A comparison of γ_{f1} and γ_{f2} curves for B55 with γ_f curves for its components, L54 and L73, at a reference temperature of 137.2°C.

Fig. 19 A comparison of γ_b curve for B55 with those for its components, L54 and L73, at a reference temperature of 137.2°C.

上の要因になっていることが分る。

以上のような結果から、混合物試料の応力-ひずみ曲線に二つの破損点が出現するのは、混合物中に3種類のからみ合い構造（低分子量成分同士、低分子量成分と高分子量成分、及び高分子量成分同士間に形成される構造）がそれぞれ異なる緩和時間をもって存在するからである。したがって、混合物試料の変形機構は、次のようなものでなければならない。第1破損点は、上記3種のからみ合い点間の分子鎖の伸長による応力の増加と、低分子量成分同士間及び低分子量成分と高分子量成分との間に形成されるからみ合い点における分子鎖のすべりによる応力の減少が合う点であると考えられる。この第1破損点を越えると、からみ合い点の有効数がひずみの増加につれて減少し、ついには高分子量成分同士間に形成されるからみ合いだけが存在するようになる。ここでは低分子量成分は、もはや応力を支える役割を果たさず、希釈剤としてだけ働く。ひずみがさらに増加すると、高分子量成分同士間に形成されたからみ合い点で分子鎖のすべりが起こり始める。ここが第2破損点であり、試験片はやがて破壊する。

混合物の第1破損点至るまでの時間 t_{f1} と平均ひずみ速度との両対数プロットは、粘度のせん断速度依存性曲線と同様に、3種のからみ合い構造の存在を反映して2段階の変化を示す²⁶⁾。

これまで述べてきたように、伸長及び破壊挙動は混合の影響を強く受けるが、混合の影響は分子量分布の影響であるともいえる。前節に述べた単分散ポリスチレンと違って、分子量分布の広いポリスチレンを用いた実験¹⁾も行ったが、粘性及び延性破壊領域の挙動は、まさに分子量分布の反映そのものであると結論できる。

6. 星形ポリスチレンの伸長及び破壊特性⁵⁾

以前に升田らが粘弾性の測定に用いた6種類の星形ポリスチレ

Table III. Values of the weight-average molecular weight and $2M_w/P$ for star and linear polystyrenes having the same molecular weights or the same end-to-end contour lengths.

Sample		$M_w \times 10^{-4}$	$2M_w/P \times 10^{-4}$
LM2	Star	234	14.6
LM3	Star	86.1	11.7
LB28	Star	20.0	12.7
L52	Linear	13.1	13.1
L75	Linear	89.7	89.7

Table II. Weight- and number-average molecular weights, their ratios, and coupling ratios for the star polystyrene samples and their parent polymers.

Sample	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Parent polymer			P
				$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	
LB3	37.8	32.0	1.18	—	12.4	—	2.58
LB26	59.5	50.7	1.17	—	15.7	—	3.22
LB28	20.0	17.6	1.14	—	5.59	—	3.15
LM2	234	193	1.21	6.55	6.01	1.09	32.1
LM3	86.1	73.6	1.17	5.48	5.02	1.09	14.7
LM10	169	134	1.26	9.52	8.59	1.11	15.6

ン²⁷⁾を使って同様の研究を行った。これらの試料は、枝の数と長さが異なるものであるが、それらの M_w と M_n 、両者の比、及び結合比（枝の数） P をTable II に示す。この表からわかるように、いずれの試料の M_w/M_n は1に近く、分子量分布は狭い。

Fig. 20 には、3種類の星形ポリスチレンの伸長弾性率 $E(t)$ の合成曲線を2種の線状ポリスチレンのそれと比較した。これらの試料の M_w と $2M_w/P$ の値は、Table III に示したとおりである。ただし、線状ポリスチレンでは $P=2$ としてある。この表から明らかのように、LM3は M_w がL75とほとんど同じであり、残りのLM2、LB28はL52とほぼ等しい $2M_w/P$ (end-to-end contour length, 以下両端間距離と略称する) をもつ。すべての試料の $E(t)$ は、転移領域では分子量や枝分かれの数と長さに関係なく同じであるが、星形高分子LM3のゴム平坦部の長さは、同じ分子量をもつ線状高分子L75のそれより著しく短い。これとは逆に、両端間距離のほぼ等しい残りの試料の $E(t)$ 曲線は、だいたい同じ位置にある。このような結果は、星形高分子の $E(t)$ 曲線が、分子量の効果を全くは無視できないとはいえ、それよりは両端間距離によって決定されることを意味する。また、ここで用いた星形高分子の最長緩和時間は、同じ分子量をもつ線状高分子のそれより短いといえる。

星形ポリスチレンのからみ合い密度及び M_e を求めた結果は、これらの値が枝の数及び長さとは無関係で、線状高分子の値と一致することを示す。

Fig. 21~24 には、Fig. 20 に示したのと同じ5種類の試料の

Fig. 20 A comparison of $E(t)$ curves for star polystyrenes with those for linear polystyrenes having the same molecular weights or the same end-to-end contour lengths.

Fig. 21 A comparison of σ_f curves for star and linear polystyrenes having the same molecular weights or the same end-to-end contour lengths.

Fig. 22 A comparison of σ_b curves for star and linear polystyrenes having the same molecular weights or the same end-to-end contour lengths.

Fig. 23 A comparison of γ_f curves for star and linear polystyrenes having the same molecular weights or the same end-to-end contour lengths.

σ_f , σ_b , γ_f 及び γ_b の合成曲線を比較した。これらの図から明らかのように、 σ_f をはじめとする諸量の値も、分子量よりは両端間距離に依存する。すなわち、枝数が異なっても両端間距離が等しければ、諸量の値及び合成曲線のタイムスケール上の位置はほぼ等しい。

7. おわりに

本稿では、高分子材料の伸長及び破壊特性に関連した著者らの研究のうち、高温におけるポリスチレンのそれらについてのみ概説した。本研究によって、高温における無定形高分子の伸長及び破壊特性と分子構造的因子との関係をはっきりと示すことができたと思

Fig. 24 A comparison of γ_b curves for star and linear polystyrenes having the same molecular weights or the same end-to-end contour lengths.

ている。しかしながら、今後の課題として残したいいくつかの問題がある。その一つは、破損点を越えたひずみ領域における応力-ひずみ曲線の解析の問題である。もう一つは、からみ合い点における分子鎖相互間の流動が支配的になるような領域、つまり前述の領域2及び3における破壊の基準がいかなるものであるかという問題である。このような領域では、領域1において成立したような応力一定あるいは貯蔵弾性エネルギー一定といった単純な基準は成立しない。また、この二つの問題は決して相互に独立なものではなく、前者ができなければ後者も定まらない性格のものであり、からみ合いの生成消滅といった高温における無定形高分子の変形に関与する本質的な分子機構と密接に関係しているものと考えられる。したがって、この問題の解決のためには、からみ合いについてより一層理解を深めることが必要であろう。このような意味で、非線形粘弾性、なかんずく非定常現象についての研究の進展に期待するところが大きい。

本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご鞭撻いただいた小野木重治名誉教授ならびに堀尾正雄名誉教授に深く感謝いたします。また、折にふれ有益な助言と教えをいただいた升田利史郎教授及び松本孝芳博士、いろいろな面で便宜をはかっていただいた宇部興産株式会社に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Onogi, S., T. Matsumoto, and E. Kamei, *Polymer J.*, **3**, 531 (1972).
- 2) Kamei, E. and S. Onogi, *Applied Polymer Symposia*, No. 27, 19 (1975).
- 3) Kamei, E. and S. Onogi, *Polymer J.*, **8**, 347 (1976).
- 4) Onogi, S. and E. Kamei, *Polym. Eng. Rev.*, **1**, 181 (1981).
- 5) Onogi, S. and E. Kamei, *Applied Polymer Symposia*, No. 33, 49 (1978).
- 6) Brown, N., E. Kamei, and I.M. Ward, *Proc. Int. Gas Res. Conf.*, 214 (1983).
- 7) Brown, N., J.I. Bassani, E. Kamei, and S.K. Bhat-

- tacharaya, Report, GRI-84/0034, Order No. PB84-167113 (1983).
- 8) Kamei, E. and N. Brown, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 543 (1984).
- 9) 堀尾正雄, 亀井衛一, 内村寿孝, 日本レオロジー学会誌, **13**, 25 (1985).
- 10) 堀尾正雄, 亀井衛一, 松延圭二, 日本レオロジー学会誌, **16**, 27 (1988).
- 11) Horio, M., E. Kamei, S. Yao, S. Ishikawa, and K. Matsunobu, *Intern. Polym. Proc.*, **3**, 221 (1988).
- 12) 山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 八尾 滋, 亀井衛一, 日本レオロジー学会誌, **18**, 27 (1990).
- 13) Smith, T.L. and J.E. Frederic, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2996 (1965).
- 14) Smith, T.L. and R.A. Dickie, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **7**, 635 (1969).
- 15) Ferry, J.D., "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 2nd ed. (1970), John Wiley, N.Y.
- 16) Williams, M.L., R.F. Landel, and J.D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
- 17) Graessley, W.W., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1965).
- 18) Graessley, W.W., *J. Chem. Phys.*, **47**, 1942 (1967).
- 19) Onogi, S., T. Masuda, and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970).
- 20) Masuda, T., N. Toda, Y. Aoto, and S. Onogi, *Polymer J.*, **3**, 315 (1972).
- 21) Graessley, W.W. and L. Segal, *Macromolecules*, **2**, 49 (1969).
- 22) Einaga, Y., K. Osaki, M. Kurata, and M. Tamura, *Macromolecules*, **4**, 87 (1971).
- 23) Wolkowicz, R.I. and W.C. Forsman, *Macromolecules*, **4**, 184 (1971).
- 24) Nemoto, N., T. Ogawa, H. Odani, and M. Kurata, *Macromolecules*, **5**, 641 (1972).
- 25) Masuda, T., K. Kitagawa, T. Inoue, and S. Onogi, *Macromolecules*, **3**, 116 (1970).
- 26) Onogi, S., T. Masuda, I. Shiga, and F.M. Costaschuk, *Applied Polymer Symposia*, No. 20, 37 (1973).
- 27) Masuda, T., Y. Ohta, and S. Onogi, *Macromolecules*, **4**, 763 (1971).