

論文内容要旨 (和文)

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 03522211

氏名 和田 泰一 

(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 ポリプロピレンの薬液による劣化機構とその抑制方法

高分子材料を用いた成形品が、加熱された酸やアルカリ溶液などの薬液のもと、応力が負荷された状態で使用されるとき、強度あるいは応力集中に起因するぜい性破壊の抵抗であるタフネスが時間の経過に伴い減少する、いわゆる劣化が起きることが知られている。このような劣化は、高分子の構造がその環境下で変化することに由来する。本研究では、加熱された薬液による劣化に伴う PP の構造変化とタフネスの関係を検討し、劣化の抑制方法について明らかにすることである。

成形品に負荷が加わると、その構造物の形態によって応力分布が生じる。ぜい性破壊は、応力分布の最大応力がそれを構成している高分子材料の破壊条件に達したときに起きる。多くの場合、成形品に負荷が加わると最初に局所的な塑性変形が起きる。一軸引張りではポアソン収縮が自由に起きるが、任意の形状を持つ成形品ではひずみの拘束に起因する応力集中によって、塑性領域先端で最大応力をもち、膨張応力によりボイドが発生する。負荷がさらに増加するとボイド間は膨張応力により拡張を起こし、それが一軸引張で起きるネッキングのように塑性不安定条件を満足すると、局所的にボイドの領域にひずみが集中を起こし、クレイズを形成する。クレイズは、配向した分子鎖の集まりであるフィブリルと、その間のボイドから形成されている。ぜい性破壊はクレイズに作用する応力が、それを構成しているフィブリルの強度を超え、フィブリルが切断されたときに起きる。

PP のような結晶性の高分子材料が薬液中で用いられるとき、その薬液はラメラ結晶間の非晶領域に拡散し、ラメラ結晶間を結ぶタイ分子鎖を切断することが指摘されている。タイ分子鎖の切断はラメラ結晶間の力の伝達を阻害し、配向したフィブリルの強度、つまりクレイズ強度にも影響すると考えられる。また、高分子材料中へ拡散した薬液の濃度分布はフィックの第二法則に準ずる。薬液が硝酸の場合には、ラメラ結晶間を結ぶタイ分子鎖が切断され、分子量の低下が起きる。分子量の低下は薬液と接する試料表面では大きく、内部ほど小さいと予測される。このような試料に負荷が加わると、試料表面の分子量の低下が十分に大きいときに、その表面にある欠陥などから発生する局所的な塑性変形による応力集中で容易に表面クレイズが形成される。その後負荷の増加により、表面クレイズが容易に表面クラックへと変化する。形成された表面クラックがひずみの拘束による応力集中により、不安定なクラックの伝播を起こすのに十分に大きいときにはぜい性的な破壊が起きる。薬液による劣化が原因して形成されるクラックは、鋭い先端半径を持つので、強い塑性拘束による応力集中をもたらし、その長さが小さくともぜい性破壊を引き起こす可能性がある。

薬液が水酸化ナトリウム、硫酸の場合には、分子量の低下が起こらず結晶化度が増加する。結晶性

高分子の塑性変形はラメラ結晶のC軸の滑りにより起こることが指摘されているので、結晶化度の増加、言い換えるとラメラ結晶の厚さの増加は降伏応力の増加をもたらす。この結果、降伏応力に対するクレイズ強度の比が減少するので、小さな変位で形成された塑性領域先端での応力がクレイズ強度に到達してぜい性破壊が起きる。

薬液劣化による成形品のぜい性化は、主に分子量の減少によるクレイズ強度の低下に起因する。したがって、それを抑制するためには数平均分子量、分子鎖の立体規則性、共重合などの分子構造に依存するクレイズ強度の大きい材料の選定や、安定剤の添加により分子鎖の切断を防ぐことが最も一般的な方法であろう。劣化による表面クラックの形成は、それがごく小さくともぜい性破壊には敏感に作用する。それゆえ、切り欠きの形成によるぜい性破壊に対する抵抗を改善することが、劣化によるぜい性破壊を抑制するには有効な方法と考えられる。切り欠きからのぜい性破壊は、ひずみの拘束による応力集中に由来する。したがって、それを抑制するためには、ひずみの拘束を緩和することが必要である。石川はエラストマーなどの強度の低い材料を添加し、そこから優先的にボイドを形成することにより、自由にポアソン収縮が可能になり、その結果ひずみの拘束が緩和され、タフネスが改善される機構を提案している。薬液による劣化によって形成されたクラックの伝播を抑制するためには、ひずみの拘束の開放による応力集中の緩和機構が有効であることが確認された。


(10pt 2,000字程度 2頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 材料物理学講座

学生番号 03522211

氏名 和田 春一 

論文題目 Degradation Mechanism and Stabilization of Polypropylene induced by Chemical Solutions

Molded parts of polymeric materials are frequently used under stress loading when treated with heated acid and alkaline solution. When molded parts are used under such conditions, degradation is caused, and strength or toughness decrease. The general modes of the fracture of polymeric materials are brittle fracture and ductile fracture. Brittle fracture of most polymeric materials, such as polypropylene (PP), occurs when the fibrillar bundles are ruptured by a strain constraint-induced stress concentration, whose strength exceeds the craze strength in a local plastic zone comprising voids and fibrils. However, ductile fracture occurs when the stress exerted on the fibril, formed by uniform and large plastic deformation, exceeds critical strength. This study investigates the degradation mechanism of toughness of PP immersed in various chemical solutions, and determines the dominant structural cases of degradation and stabilization.

The mechanism for degradation of homo PP and block PP due to treatment with heated chemical solutions was examined by three-point bending tests with U-notched bars in a plane strain state. When homo PP was treated with sodium hydroxide and sulfuric acid solution, increase in yield stress due to heat treatment was the dominant factor for decrease in toughness of homo PP. In nitric acid solution, tie molecules that connect lamellar crystals were ruptured near the surface of specimen. This resulted in a decrease in the molecular weight and in the formation of surface crazes. Since surface crazes easily transformed into cracks with small radius, the strong strain constrained caused stress concentration, resulting in brittle fracture of homo PP. In block PP, since the nucleation of numerous voids from dispersion phase caused the relaxation of stress concentration with release of strain constraint, brittle fracture did not cause and durability due to chemical solutions were improved.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

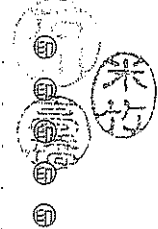
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 18 年 8 月 18 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 石川 優.....
副査 米竹 孝一郎.....
副査 高橋 幸司.....
副査
副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学.....専攻
氏名 和田 泰一.....

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

ポリプロピレンの薬液による劣化機構とその抑制方法.....
.....
.....

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 18 年 8 月 8 日

場所 ベンチャー・ビジネ斯拉ボラトリー3F 秦ホール

4. 審査年月日

論文審査 平成 18 年 8 月 1 日 ~ 平成 18 年 8 月 8 日

最終試験 平成 18 年 8 月 8 日 ~ 平成 18 年 8 月 11 日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査合格.....

(2) 最終試験合格.....

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

専攻名	物質生産工学専攻	氏名	和田 泰一
学位論文の審査結果の要旨			
<p>高分子材料の劣化の機構は学術的にも未解明な部分が多く、その解明が期待されているとともに、その機構に基づく劣化抑制技術の構築が強く要望されている。本論文では、めつきの濾過器に用いられている代表的な汎用高分子材料であり、工学的にもその劣化挙動の解明が望まれているポリプロピレンについて劣化の機構とその機構に基づく劣化の抑制方法について検討し、新たな提案に基づく劣化抑制の高分子設計とその適用結果が述べられている。</p> <p>第1章ではめつきと濾過器の概要を説明し、研究の背景と目的について述べている。</p> <p>第2章では、高分子材料のぜい性破壊機構について概説した。</p> <p>第3章では、各種薬液によるポリプロピレンの劣化による力学特性、特にタフネスの低下機構を実験的に明らかにするとともに、その劣化による支配要因が数平均分子量であることを指摘した。</p> <p>第4章では、薬液により劣化したポリプロピレンの高次構造の変化を小角 X 線散乱解析により長周期、ラメラ結晶の厚さの変化から検討した。また Krigbaum の結晶モデルによりラメ間を結び、力の伝達の基本となるタイ分子の数の変化を検討することを試みた。</p> <p>第5章では、薬液の樹脂への拡散状態を検討するために、薬液を含有することによる弾性率の変化を利用して、試料表面からの硬度変化を検討した。また薬液の拡散領域の赤外吸収スペクトルを検討することにより、薬液による分子量の低下は酸化劣化によることを確かめた。</p> <p>第6章ではぜい性破壊を抑制するための提案されたひずみの拘束の解放機構について検討し、それが薬液の劣化によるぜい性化の抑制に有効である可能性を論じた。</p> <p>第7章では、微粒子分散系を構成するブロックポリプロピレンが薬液の劣化によるぜい性化の抑制にきわめて有効であること実験的に明らかにした。</p> <p>第8章では、ポリプロピレンをマトリックスとするガラス繊維強化ポリプロピレンの力学特性、特にタフネスの低下機構を実験的に明らかにするとともに、劣化において支配的な構造因子について検討した</p> <p>これらの研究結果は、2報の論文(英文論文1報)として専門ジャーナルに掲載されており、和文論文1報が投稿中である。本論文で得られた結果は、工業的に実用化されており、薬液に対する耐久寿命は従来製品の2～3倍と飛躍的な改善がなされ製品の信頼性の向上に大きく貢献している。この成果は劣化機構の物理、化学的な解明に基礎をおいている点で、学術的に価値ある知見を多く含んでおり、よって博士論文として十分なものと認め、合格と判定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>本学の規定に従い、最終試験を口頭により本論文及びそれに関連する分野に対して行った。本学位申請者は基礎学力を有し、更に未解決の研究課題についても独自の視点から実験計画を立案し、考察する問題解決能力、洞察力を有すると審査委員一同が認めた。これより博士(工学)の学位授与に関する最終試験に合格であると判定した。</p>			