

# ポリマーの複屈折効果とその符号性

三木 教\*・大崎 修平\*\*

Studies on Birefringence Effect and its Sign for Some Polymers

Satoshi MIKI and Shuhei ÔSAKI

## Abstract

The birefringence of polymers caused by stress has to be recognized not statically but rheologically in the course of creep. On the basis of the following definitions birefringence effect can be reasonably understood.

"The birefringence effect", termed generically for the birefringence caused by stress, is classified into "the-photo-elastic-effect" for the birefringence observed at the moment of stressing and "the retarded-photo-elastic-effect" for the component of the birefringence corresponding to retarded elasticity under continued stress.

The phenomena of the photo-elastic- and retarded-photo-elastic-effect and these sign for some polymers in the course of creep are studied in the temperature range from  $-100^{\circ}\text{C}$  to  $150^{\circ}\text{C}$ .

For polyester copolymers the photo-elastic-effect ( $\alpha_e$ ) in the glassy region shows small positive value and the maximum point of  $\alpha_e$  is observed near the glass transition region.  $\alpha_e$  decreases remarkably in the glass transition region and its sign is reversed to negative. The absolute value of negative  $\alpha_e$  in the rubbery region is several hundred times as large as that in the glassy region. The phenomena of the retarded-photo-elastic-effect ( $\alpha_r$ ) show the similar trend as  $\alpha_e$  with temperature. It can be considered that the birefringence behavior of polyester copolymers at each temperature is decided in the quantitative interrelation of positive and negative effects, corresponding to glassy and rubbery elasticities respectively.

For epoxy polysulfide copolymers the sign of  $\alpha_e$  is positive over all temperature range, but as for  $\alpha_r$  the reversal of the sign is observed. Namely the sign of  $\alpha_r$  is positive at temperatures below the glass transition region but negative in the rubbery region.

## 1. 緒 言

ポリマーに外力を作用させるとき生ずる一時的複屈折現象は、応力と複屈折の関係を規定した Brewster の法則 (古典光弾性理論) に従って、硬いプラスチックを用いての二次元光弾性応力解析に利用されてきたが、光弾性効果の三次元光弾性応力解析ならびに光塑性応力解析への応用にはポリマーの複屈折効果と力学的特性との関連性が十分に解明されねばならない。ことに近年、金属の塑性領域における応力を光弾性的に解析しようとする「モデル光塑性法」が試みられてきたが、そのモデル材料は金属に類似した弾塑性特性を

有すると共に応力ないしひずみ依存の適当な複屈折性を具備する必要がある。このように複屈折性は光弾塑性における最も重要な基礎的要素であるにもかかわらず、粘弾性ポリマーの複屈折に関しては本質的に十分究明されるに至っていない。

三木<sup>1)</sup>はクリープ性ポリマーについて複屈折効果とその符号性を明らかにした。すなわち一般に応力を作用して現われる複屈折を「複屈折効果  $\alpha$ 」と総称し、これを二つの成分に区別し、負荷瞬間の完全弾性に対応して現われる複屈折成分を「光弾性効果  $\alpha_e$ 」(photo-elastic-effect) とし、負荷時間の経過に伴う遅延弾性に対応して現われる複屈折成分を「遅延光弾性効果

\* 生産機械工学科

\*\* 機械工学科

$\alpha_r$ 」(retarded-photo-elastic-effect)とした。したがって  $\alpha$  は  $\alpha_e$  と  $\alpha_r$  の代数和で表わされることになる。さらにこれらの効果の符号性は温度および負荷時間によって変化することを明らかにし、正負符号性によって Table 1 に示すような4つの型式に分類されることを立証した。

Table 1. Classification of polymers by the sign of birefringence effect

Type	$\alpha_e$	$\alpha_r$	Polymers (25°C)
1	+	+	Epoxy resin, Phenolic resin
2	+	-	Polystyrene, Hard polyester copolymer
3	-	+	Polymethylmetacrylate, Hard vinyl chloride resin
4	-	-	Polybutylmetacrylate, Polyvinyl acetate

したがって複屈折の符号性は一義的に決定されるものではなく温度および分子構造との関連においてはじめて統一的理解が得られる。よって本研究では数種のポリマーについて低温から高温にわたる広い温度範囲(-100°C~150°C)においてガラス状領域、二次転移領域およびゴム状領域にそれぞれ対応した複屈折特性を調べ、その符号性と力学的特性ならびに分子構造との関連を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 測定方法と装置

複屈折の測定は直交偏光子の場に二枚の1/4波長板を入れた配列による単色フリンジ法(光源の波長  $\lambda = 5461\text{\AA}$ )に依り等色線縞次数を実測した。本報では複屈折効果( $\alpha$ )を次式で表わすことにする。

$$\alpha = N/(d \times \sigma) \dots \dots (1)$$

$N$ : 等色線縞次数

$d$ : 試験片の板厚, mm

$\sigma$ : 単軸引張応力,  $\text{kg}/\text{mm}^2$

Fig. 1 に示すような試験片に一定の単軸引張荷重を加えクリープ実験を行い、縞次数の負荷直後および時間的変化は光電測光法により電磁オシログラフ装置に自記録して調べた。また複屈折効果の正負符号性の識別は Senarmont Compensator 法<sup>2)</sup>に依った。すなわち位相をコンペイトするときの検光子の回転方向が光源に向かって反時計廻りとなる場合を  $\delta > 0$  すなわち  $\alpha > 0$  と定め、逆廻りの場合を  $\alpha < 0$  と定めて符号

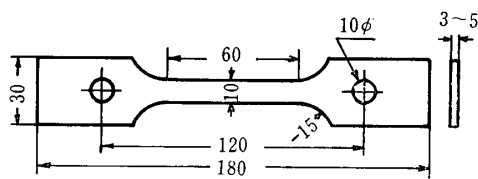
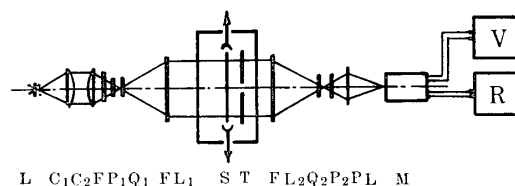


Fig. 1 Dimensions of specimen

を判別した。このように定めたポリマーの複屈折効果の正負は単光軸結晶における結晶光学的正負とも一致するものである。測定装置の概略を Fig. 2 に示す。



- L : Light source
- C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> : Condensor lens
- F : Filter
- P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> : Polarizer
- Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> : Quarter wave plate
- FL<sub>1</sub>, FL<sub>2</sub> : Field lens
- S : Specimen
- T : Slit
- PL : Photographic lens
- M : Photo-multiplier
- V : D.C voltage
- R : Recorder

Fig. 2 Arrangement of experimental apparatus

測定温度範囲は-100°C~150°Cとした。温度を一定に保持するための空気恒温槽は、高温用には三次元応力凍結用の電気炉を使用し、室温より-100°Cに至る低温用にはフロンを冷媒とする冷凍庫を用いた。いずれも自動温度調節器により  $\pm 1^\circ\text{C}$  の精度に保持できる。なお試験片の冷却の際は特に熱応力の影響を受けやすいので実験温度に至るまでの冷却速度は十分遅くした。

ヤング係数 E の測定は四点曲げによって行った。

### 2.2 実験材料

実験材料として次のようなポリマーを準備した。

#### (1) 不飽和ポリエステル共重合体

ポリエステル樹脂はグリコール、不飽和二塩基酸および飽和二塩基酸の三者の脱水縮合によってできる不飽和線状ポリエステルに不飽和基を有する単量体を溶解した粘性液体であるが、これに触媒と促進剤を加えると架橋反応を起こし網状構造をもった硬化ポリマーとなる。

- グリコール……ジエチレングリコール
- 不飽和二塩基酸……フマル酸, マレイン酸
- 飽和二塩基酸……フタル酸, アジピン酸
- セルロジン酸

架橋単量体……スチレン

不飽和二塩基酸の多少によって硬質のもの (HP) と軟質のもの (SP) 二種を数種の共重合比に共重合したものを使用した。SP は分子鎖の長いアジピン酸、セルロジン酸を多量に含み HP にくらべて二重結合の割合がきわめて少く、したがって架橋網目が大きく柔軟で可撓性に富んでいる。HP と SP を混合した後、触媒 (Luparsol DDM) と促進剤 (ナフテン酸コバルト 6% スチロール溶液) を 1% ずつ加え気泡の混入ないように十分混合攪拌し室温でガラス枠に注塑し板状試料を作った。

HP と SP を重量比で 10:0, 7:3, 5:5, 3:7 および 0:10 に混合して 5 種類の共重合体を作った。これらを混合ポリエステル (MPE) と総称しそれぞれ 10-0 MPE, 7-3 MPE……等と区別して表わすことにする。

(2) エポキシポリサルファイド共重合体

通称エポキシラバーと呼ばれ、光弾性皮膜法における皮膜材料として広く用いられているもので共重合比は次のようなものである。

{	epoxy prepolymer……	100
	polysulfide……	x
	硬化剤, diethylene-triamine (DTA) 10	

混合する前に epoxy prepolymer を 50~60°C に 4 時間程度炉中で暖め吸湿水分を除去し polysulfide とよく混合し次いで DTA を加え十分攪拌して重合熱で温度が 50°C 前後に上昇してから水平ガラス板上に注塑した。polysulfide の割合 x=30, 100 および 130 とした 3 種類の共重合体を作り、注塑後 5 日ほど経たものを実験に供した。

3. 結果および考察

3.1 混合ポリエステルの光粘弾性

3.1.1 光弾性効果, Fig. 3 に共重合比の異なる 5 種の混合ポリエステルについて実測した光弾性効果  $\alpha_e$  とヤング係数 E の温度変化を示す。HP と SP を等量に混合した 5-5 MPE についてみると、約 50°C で  $\alpha_e = 0$  となり、これより、高温側で負の値をもち 80°C 近傍までは急激に減少するが、さらに温度が高くなってもその減少はゆるやかとなり、100°C 以上では  $\alpha_e = -10$  mm/kg 位の一定値に落ち着く傾向を示す。一方、50°C で符号は反転し、これより -100°C までの低温領域では常に正号値を示し、10°C 近傍で極大となり温度低下と共に漸次減少する。他の共重合比のものについても  $\alpha_e$  の温度変化は同じような傾向を示し、SP の割合

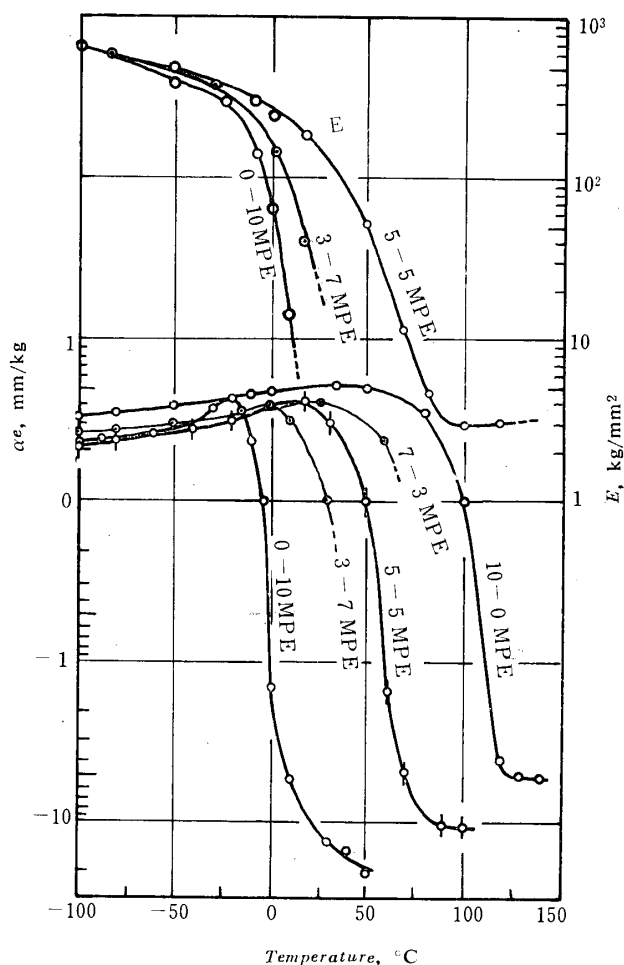


Fig. 3 The photo-elastic-effect and Young's modulus vs. temperature for polyester copolymers

が多くなるにつれて  $\alpha_e$  の符号反転温度および極大値を示す温度も低温側へ移行する。ヤング係数 E の温度変化からわかるように  $\alpha_e$  が符号を反転する温度領域で E は著しく減少し、光弾性効果とヤング係数の温度変化は非常によく対応している。

一般にポリマーは温度が高くなると膨張して自由体積を増し分子運動を開始する所謂「ガラス転移温度  $T_g$ 」を有している。この温度領域 (二次転移領域) では二次結合がゆるめられ分子鎖の熱運動が活発化し始めて分子主鎖の配向性が増す。しかし  $T_g$  以下のガラス状態領域においては分子運動は全く不活発な状態にあり、二次結合が強固で主鎖の運動は凍結され、応力の作用下にあっても分子配向は簡単に起こり得ない。このような  $T_g$  を境いとして生ずる分子運動の難易性がポリマーの応力複屈折挙動を支配すると考えられる。混合ポリエステルにおける光弾性効果の温度変化は、その符号反転温度を境いにして上からゴム状光弾

性領域, 二次転移領域, ガラス状光弾性領域にそれぞれ対応したものである。ガラス状光弾性効果の符号は正でその絶対値も 0.2~0.5mm/kg の比較的小きな値であるのに対し, ゴム状光弾性効果は負でその絶対値はガラス状光弾性効果の数 100倍も大きいという事実は, ガラス状光弾性とゴム状光弾性の機構が異なることを端的に示するものである。

混合ポリエステルは不飽和の線状ポリエステルがスチレン単量体によって架橋された網状構造をもつポリマーであるが, スチレン中のベンゼン環の配向性が光学的異方性にかなりの影響をもつことが考えられる。ポリスチレンのゴム状光弾性効果が負であることはベンゼン環が主鎖に垂直に配向することによると言われており, スチレン-ジビニルベンゼン 共重合体の場合も<sup>3)</sup>この効果に起因するものと考えられている。Fig. 4に各温度における光弾性効果の共重合比 SP/(SP+HP) による影響を示すが, ガラス状領域における  $\alpha_e$  の差異は僅少であるのに対し, ゴム状光弾性効果は SP の割合が多くなるにつれて絶対値は直線的にかなり大きくなる傾向を示した。これは架橋網目間の鎖長が長くなると分子の自由回転が容易となり, 架橋ベンゼン環が主鎖に垂直に配向しやすくなる効果の現われ

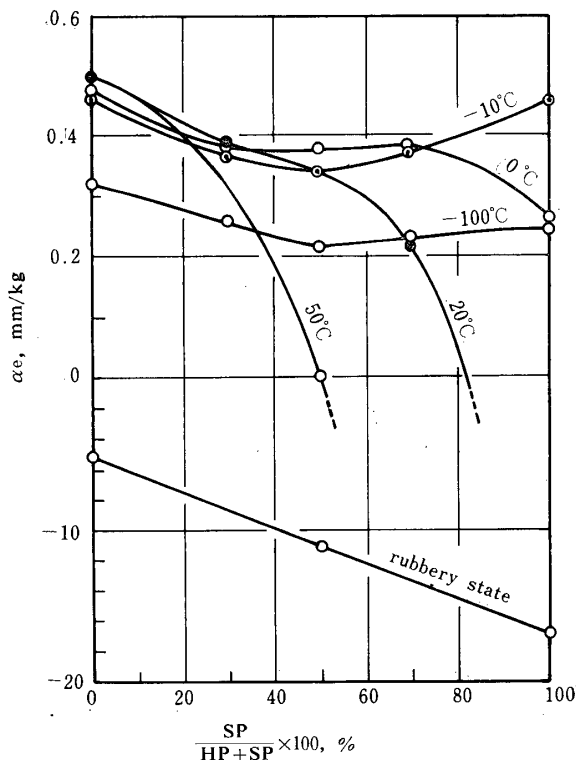


Fig. 4 The relation between copolymerization ratio and the photo-elastic-effect of polyester copolymer

と見なすことができる。

Rudd<sup>4),5)</sup>らはポリスチレンのガラス状光弾性効果もベンゼン環の配向性によって決定されるとし, その光弾性効果が温度の低下と共に漸次増大していくのはベンゼン環が主鎖と垂直に配向し難く, したがってそれだけ負の効果が現われなくなるためだと説明している。しかし混合ポリエステルはガラス状領域で光弾性効果の極大値を示し温度の低下と共に減少し, ポリスチレンの場合とは全く逆の現象を呈した。このことからガラス状光弾性効果は基の配向によるものでなく, むしろ原子価角や結合距離の変形にもとづく distortion 効果に起因すると考えるのが妥当である。二次転移領域に比較的接近した温度域で光弾性効果の極大が現われるのは, 分子配向に起因する負の複屈折効果と正のガラス状光弾性効果との相反する二つの効果の組合せが optimum になった結果であろう。また SP の増加と共に極大を示す山は次第に尖鋭化する傾向が見られるが, 架橋密度が減り分子鎖の回転自由度が大きくなるとゴム状弾性への移行がすみやかになるためである。

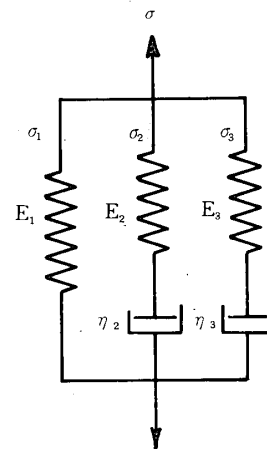


Fig. 5 Model of cross-linked polymer

以上のような光弾性効果の温度変化は Fig. 5 のような力学的モデル<sup>6)</sup>によって合理的に説明される。複屈折  $\Delta N$  は spring の伸びに比例するものと仮定し, 結合機構 1 はゴム状光弾性, 3 はガラス状領域における  $\Delta N$  に, 2 は  $\Delta N$  に関与しない二次結合にそれぞれ対応するものとする。負荷瞬間の完全弾性に対応する光弾性効果は  $\eta_2, \eta_3 \rightarrow \infty$  とみなしてよいから

$$\Delta N = k_1 \sigma_1 + k_3 \sigma_3 \tag{2}$$

$$\epsilon = \frac{\sigma_1}{E_1} = \frac{\sigma_2}{E_2} = \frac{\sigma_3}{E_3} = \frac{\sigma}{E}$$

$$\text{故に } \alpha_e = \frac{\Delta N}{\sigma} = \frac{1}{E} (k_1 E_1 + k_3 E_3) \tag{3}$$

ここで  $k_1$ : spring  $E_1$  での応力感度  
 $k_3$ : spring  $E_3$  での応力感度  
 $\sigma, \epsilon, E$ : 巨視的な応力, ひずみ,  
 弾性係数  
 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ : 各結合機構のうけもつ応力  
 $E_1, E_2, E_3$ : 各結合機構の弾性係数  
 転移領域以上では  $E_3 \rightarrow 0$  とみなせるから

$$\alpha_e = \frac{E_1}{E_1 + E_2} k_1 \approx k_1 \quad (4)$$

ガラス状領域では  $E_1 \rightarrow 0$  とみなせるから

$$\alpha_e = \frac{E_3}{E_2 + E_3} k_3 \quad (5)$$

10-OMPE の実測結果より,  $k_1 = -5.4$ , 完全にガラス状とみなせる十分低い温度 ( $-100^\circ\text{C}$ ) で  $E_2 \doteq E_3$  とすれば  $k_3 = 0.68$  となる.  $50^\circ\text{C}$  にて  $\alpha_e = 0$  となるから(3)式より

$$\frac{E_1}{E_3} = -\frac{k_3}{k_1} = 0.126$$

すなわち転移領域 ( $50^\circ\text{C}$ ) におけるヤング係数  $E$  への寄与はなおほとんど  $E_3$  によってうけもたれており,  $E_3 > E_2$  と考えられる. したがって, これよりやや低いガラス状領域でも(5)式において  $E_3 / (E_2 + E_3) > 0.5$  となり  $\alpha_e$  は  $-100^\circ\text{C}$  における値よりむしろ大きくなり,  $\alpha_e$  への  $E_2$  と  $E_3$  の寄与が optimum になる温度で極大となることが考えられる. その他の網状ポリマーにおける光弾性効果の符号性も  $k_1$  および  $k_3$  の正負によって論じることができると考えられる.

3.1.2 遅延光弾性効果 負荷瞬間の完全弾性に対応する光弾性効果が転移域で符号を反転するという一見奇異な現象を呈したが, ひきつづきクリープ過程での遅延弾性に伴う複屈折効果を調べ, 合わせ討議することによって混合ポリエステル複屈折特性を合理的に理解することができる.

Fig. 6 に 0-10MPE について温度をパラメータとした負荷 2 時間までの複屈折効果  $\alpha$  のクリープ特性を示す. 負荷瞬間すなわち縦軸上の各値が光弾性効果  $\alpha_e$  を表わす. これによると  $-5^\circ\text{C}$  では負荷瞬間  $\alpha$  は零を示すが, 負荷時間と共に負の値となって急速に減少し負荷 3 時間で  $-10\text{mm/kg}$  まで著しい低下を示す. すなわち負荷後現われる複屈折成分 (遅延光弾性効果  $\alpha_r$ ) の符号は負であることが解る. これより高温では  $\alpha_e, \alpha_r$  とも負となるが負荷後の光学的クリープは漸次少くなり, ゴム状に近い性質を呈するようになる. 一方  $-5^\circ\text{C}$  より低温になると  $\alpha_e$  はつねに正値を示すが,  $-30^\circ\text{C}$  までにはなお  $\alpha$  は負荷後僅かながら減少し  $\alpha_r < 0$  であることが認められる. しかし  $-40^\circ\text{C}$  にな

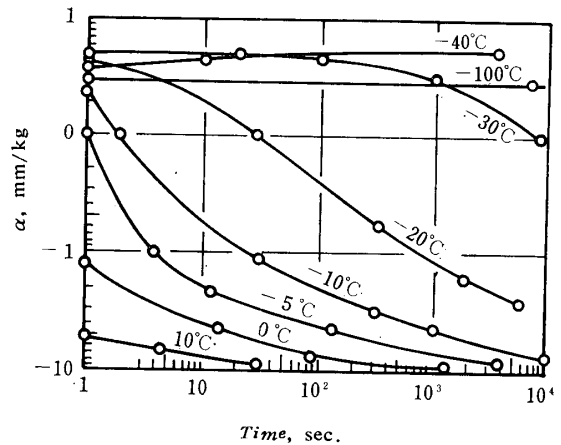


Fig. 6 Creep properties of the birefringence effect of 0-10 polyester copolymer

ると今までは逆に負荷後  $\alpha$  は増加するようになり, したがって  $\alpha_r > 0$  であることを示す. よって  $-30^\circ\text{C}$  と  $-40^\circ\text{C}$  の間で  $\alpha_r$  はその符号を負から正に反転することが解る. さらに低温の  $-60^\circ\text{C}$  までは  $\alpha$  の増加が認められるが負荷後 3 時間を経過してもその変化は極く僅少で,  $-80^\circ\text{C}$  以下ではほとんど光学的クリープを示さない. Fig. 7 に以上のクリープ特性より得た負荷

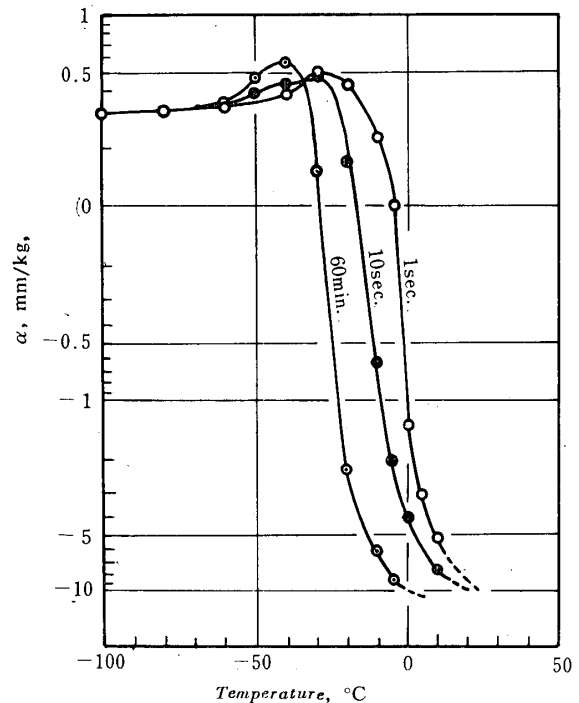


Fig. 7. The birefringence effect vs. temperature for 0-10 polyester copolymer

後 10 秒, 5 分および 1 時間の  $\alpha$  を示す. 白丸で示した曲線が  $\alpha_e$  を表わしており,  $\alpha$  と  $\alpha_e$  の代数的差をとって表わした遅延光弾性効果  $\alpha_r$  の温度変化を Fig. 8 に

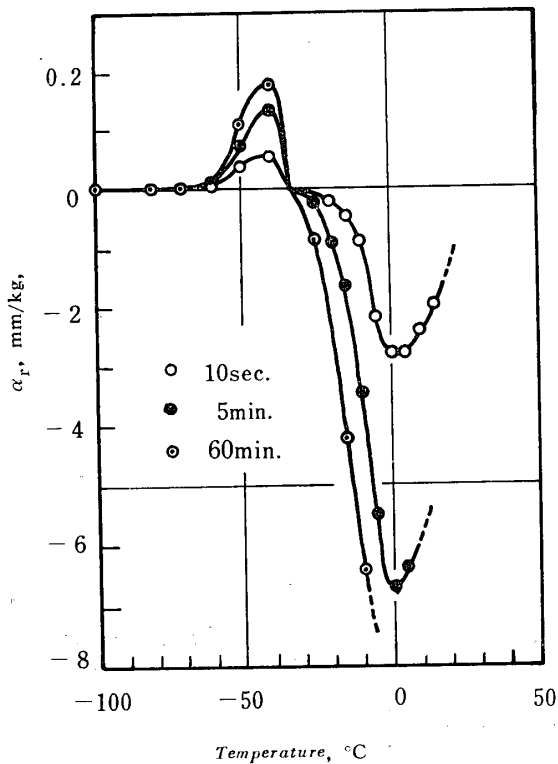


Fig. 8 The retarded-photo-elastic-effect vs. temperature for 0-10 polyester copolymer

示す。これによると約 $-35^{\circ}\text{C}$ に符号反転温度が存在し、これより低温域で正、高温域で負となり、しかもそれぞれ極大値と極小値を有している。高温域での $\alpha_r$ の絶対値は低温側の正号値にくらべて著しく大きいため負軸の尺度を10倍にして表わした。 $0^{\circ}\text{C}$ 近傍に極小値を有し光学的クリープが最も著しいことを表わしており、0-10MPEの転移点とみなすことができる。さらに高温になると $\alpha_r$ は再び零に近づく傾向を示しゴム状領域に遷移しつつあることがわかる。理想ゴムであれば応力の作用によって分子主鎖は完全に配向しきって一次結合のみで荷重を受けもつ状態にあるから全くクリープ性を示さないが、混合ポリエステルのような三次元網状構造をもつものでは鎖の緊張度が高く、あるいは、またその立体的障害に起因して、荷重瞬間に分子主鎖が完全に配向することが許されないでクリープの過程で徐々に配向が進むものと考えられる。この分子主鎖の配向によってベンゼン環が主鎖と垂直方向に配向しやすくなり、この配向はすでに述べたように負の複屈折を誘発するものと考えたが、転移領域における $\alpha$ の著しい減少挙動はこの考えを裏づけるものである。

これに対し $-35^{\circ}\text{C}$ 以下の低温領域で $\alpha_r$ は正の効果を示現し、その絶対値も非常に小さくガラス状光弾性

効果に匹敵するオーダーである。符号反転温度に極く近い $-40^{\circ}\text{C}$ で極大となり、それより温度の低下と共に減少し $-80\sim-100^{\circ}\text{C}$ では事実上零となった。ガラス状領域において $\alpha_r > 0$ すなわちクリープ過程で複屈折効果が増大するという事実はまた、結合のエネルギー的歪曲などのdistortion効果にもとづく正の複屈折効果が別に存在することを意味する。そして $\alpha_r = 0$ となる温度では配向に起因する負の効果と歪曲に起因する正の効果の相反する二つの効果が共存し両者が互に相殺される結果、複屈折が現われないものと考えられる。また両者の組合せがoptimumな状態になるとき複屈折が極大となるであろう。 $\alpha_r$ の符号反転温度は $\alpha_e$ のそれより約30度低温側に移行して現われたが、これはガラス状領域にあってもなおクリープ過程で基の配向による負の効果が入ることを意味し、 $\alpha_r$ が極大となる温度よりさらに低温域までこの効果の残存することが予想される。

Fig. 9およびFig. 10に5-5 MPEの $\alpha$ のクリープ特性および $\alpha_r$ の温度変化を示す。 $0^{\circ}\text{C}$ における $\alpha$ のクリープ特性をみると荷重後初期は増大するが、途中から逆に減少の傾向を示すようになり、したがってFig. 10にみられるように符号の反転温度が荷重時間によってやや変化する不安定現象が現われたが、前述の0-10MPEでは認められなかった。これは正負二者の複屈折効果のクリープによる寄与の割合が異なる、すなわち荷重時間の経過と共に負の配向効果の寄与が優性になる結果である。また $\alpha_r$ はガラス状領域で $\alpha_r = 0$ となる極小値を示し、さらに低温になると再び増加するという複雑な温度挙動が見られた。 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下で再び $\alpha_r > 0$ となるのは分子主鎖が完全に凍結され

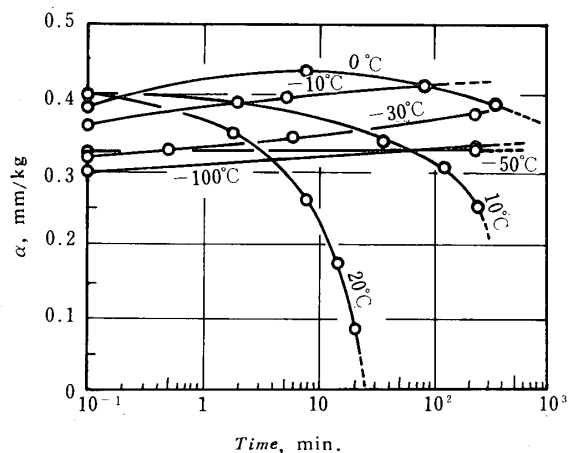


Fig. 9 Creep properties of the birefringence effect of 5-5 polyester copolymer in low temperature region

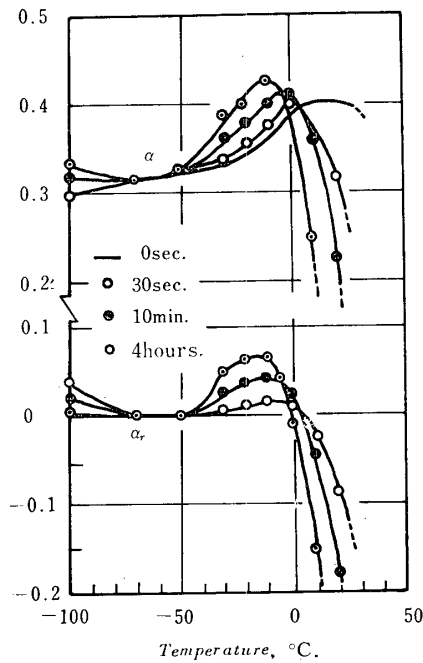


Fig. 10 The retarded-photo-elastic-effect vs. temperature for 5-5 polyester copolymer

て事実上配向効果が消滅し、 $\alpha_r$  への寄与は主として distortion 効果によって受けもたれるためであろう。そして 5-5 MPE は 0-10MPE にくらべて架橋密度が高くクリープ過程での基の回転自由度も小さいから、比較的高い温度ですみやかに配向効果が消滅するのに対し、0-10MPE はより低温までその効果が残存し -100°C においても  $\alpha_r$  は正值となりえないのである。

他の共重合比のものについても  $\alpha_r$  の温度変化はほぼ同一の傾向を示した。Table 2 に 4 種の共重合体についての  $\alpha_e$  および  $\alpha_r$  の符号反転温度すなわち  $\alpha_e =$

Table 2. The characteristic temperature in birefringence behavior of polyester copolymers

°C	$\alpha_r = \max$	$\alpha_r = 0$	$\alpha_e = \max$	$\alpha_e = 0$	$\alpha_r = \min$
10-0 MPE	10	50	50	100	100
5-5 MPE	-15	0	5	50	60
3-7 MPE	-35	-20	0	28	—
0-10MPE	-40	-35	-30	-5	0

0,  $\alpha_r = 0$ , ガラス状領域で示す  $\alpha_e$  および  $\alpha_r$  の極大点, 転移域で示す  $\alpha_r$  の極小点に対応する各温度を一括して示す。いずれの共重合体についても高温側から  $\alpha_r = \min$ ,  $\alpha_e = 0$ ,  $\alpha_e = \max$ ,  $\alpha_r = 0$ ,  $\alpha_r = \max$ . となる現象が順次現われ, しかも  $\alpha_e = \max$ . と  $\alpha_r = 0$  はごく近接した温度にあり, また  $\alpha_r = \min$ . と  $\alpha_e = 0$  もほぼ等しい温度下にある。そして SP 量が多くなるほどこれらは低温側へ移行する。

一般にポリマーの光学的クリープは応力依存性であるが、5-5 MPE の  $\alpha_e = 0$  となる温度 50°C における複屈折効果は応力に依存せず同一のクリープ特性を示した (Fig.11)。すなわち Fig.12のごとく任意の一定時間における等色線繰回数と応力は直線的な比例関係にあり, クリープひずみも粘塑性の寄与がなく完全に遅延弾性に対応して現われるものと考えられる。したがってクリープの塑性応力問題を解くモデル光塑性材料としてきわめて有利な条件を具備していると言える。

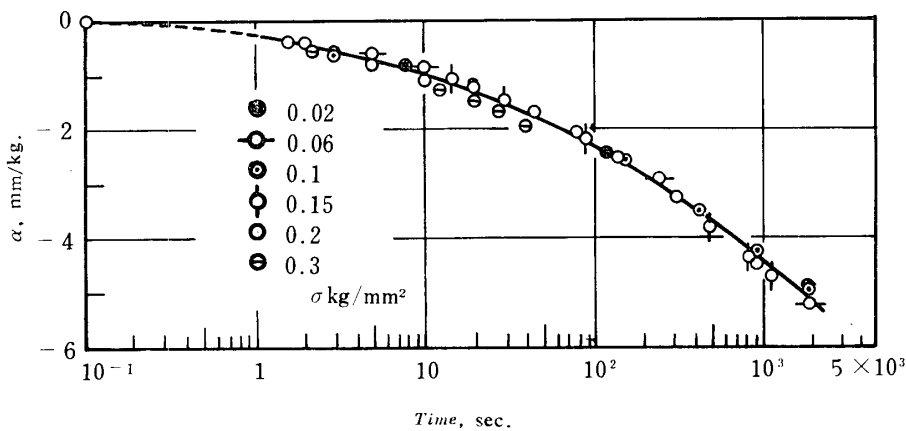


Fig. 11 Creep property of the birefringence effect of 5-5 polyester copolymer under several stresses at 50°C

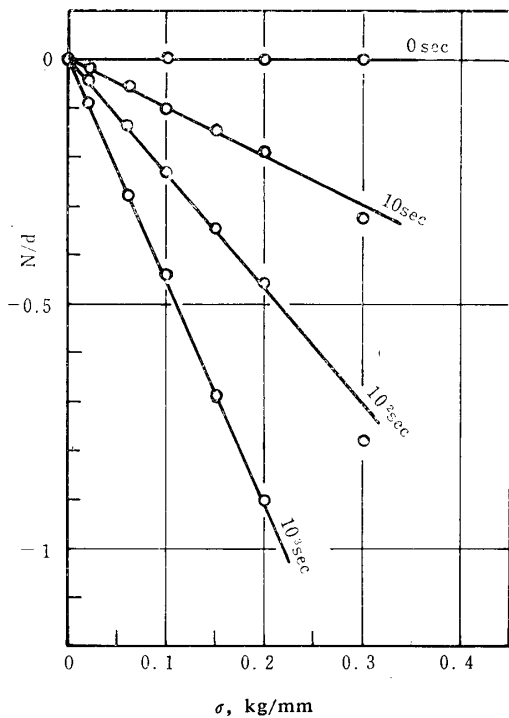


Fig. 12 The relation between stress and birefringence of 5-5 polyester copolymer at 50°C

3.2 エポキシポリサルファイド共重合体の光粘弾性

Fig. 13に共重合比の異なる三種の共重合体についての  $\alpha_e$  と E の温度変化を示すが、両者の温度による変化は全く逆関係にあり、転移領域で急変する性質はほぼ完全に一致することがわかる。  $\alpha_e$  はいずれの温度領

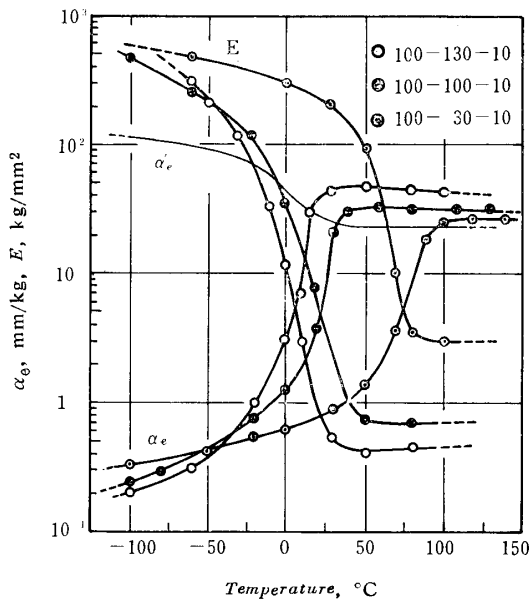


Fig. 13 The photo-elastic-effect and Young's modulus vs. temperature for epoxy polysulfide copolymers

域にあっても正号値を示すが、ゴム状領域における値はガラス状光弾性効果にくらべて数100倍も大きくなる。共重合比によって転移温度はかなり異なり、ポリサルファイドの量が多くなるにつれて低温側へ移行する傾向が認められ、またガラス状からゴム状への転移もすみやかになる。

エポキシプレポリマーは両端に化学的に活性なエポキシ基を有し、ポリサルファイドとの共重合によってブロック共重合体を形成し、さらに硬化剤 DTA によって架橋された網状構造を成すが、鎖長の長いポリサルファイド量が増すと分子主鎖の配向はより容易となり、しかもエポキシプレポリマーは分子間に遊離水酸基をもち、これら水酸基の間で水素結合を生じ、この電気的な結合力が二次結合の有力な原因と考えられるからポリサルファイドの混入によって相対的にこの二次結合力は弱められゴム状への転移はよりすみやかに行われるであろう。

ゴム状光弾性理論によれば次式が成り立ち

$$\left. \begin{aligned} \alpha_e &= \text{const.} / T \\ E &= \text{const.} \times T \\ T &: \text{絶対温度} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

いま  $\alpha_e$  と E の積をとれば、この値は温度に無関係な一定値とならねばならない。また  $\alpha_e \times E \equiv \alpha_e'$  とすれば、

$$\alpha_e' = \frac{N}{d\sigma} \times E = \frac{N}{d\epsilon} \quad (7)$$

となり、この  $\alpha_e'$  は単位のひずみに対応して現われる複屈折を表わすものであるから「ひずみ光弾性効果」と見なしてよい。Fig. 13に100-100-10組成の共重合体の  $\alpha_e'$  を付記したが、50°C以上の高温領域では一定となりほぼ理想ゴム挙動を示すことが明らかである。

Fig. 14およびFig. 15に(100-130-10)共重合体の高温および低温域における  $\alpha$  のクリープ特性を示す。10°C以下の低温領域では  $\alpha$  は常に負荷時間と共に増大するのに対し、15°Cにおけるクリープ特性は負荷後初期にはやはり増大するが途中から逆に減少し始めるという奇異な挙動を示した。このことはクリープ過程でのなんらかの分子運動に起因する負の複屈折効が介入することを意味し、50°C以上になると  $\alpha$  は明らかに負荷直後より連続的に減少することがわかる。

Fig. 16にこれらのクリープ特性から得た  $\alpha_r$  の温度変化を示す。35°C近傍を境としてそれより高温側で  $\alpha_r < 0$ 、低温側で  $\alpha_r > 0$  を示し、約10°Cで著しい光学的クリープを生じて  $\alpha_r$  は極大となるがこれはガラス転移領域における二次結合の解離にもとづく分子主



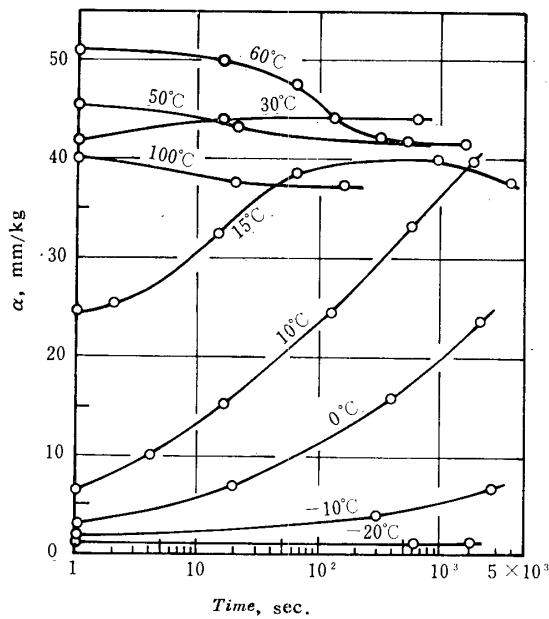


Fig. 14 Creep properties of the birefringence effect of (100-130-10) epoxy polysulfide copolymer in high temperature region under a constant stress  $\sigma = 0.02 \text{ kg/mm}^2$

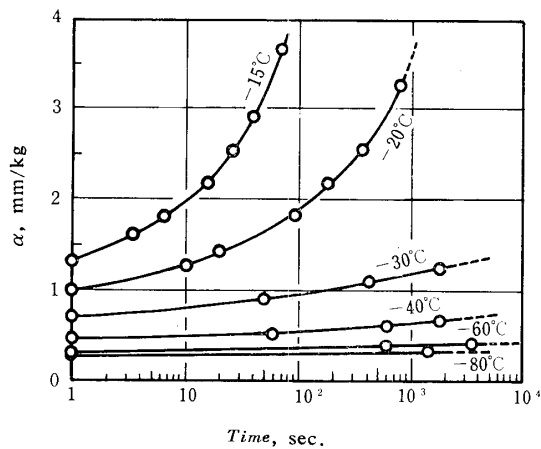


Fig. 15 Creep properties of the birefringence effect of (100-130-10) epoxy polysulfide copolymer in low temperature region under a constant stress  $\sigma = 1.0 \text{ kg/mm}^2$

鎖の配向効果に対応するものである。-50°C以下で $\alpha_r$ がきわめて小さくなるのはこの配向がほとんど許されなくなるためであろう。

混合ポリエステルにおけるベンゼン環は架橋側鎖の構成要素であり、その垂直配向によって負の複屈折効果が期待されるのに対し、エポキシプレポリマー中のベンゼン環は主鎖を構成する構成要素であるからその配向は主鎖と平行方向になり、これはむしろ正の複

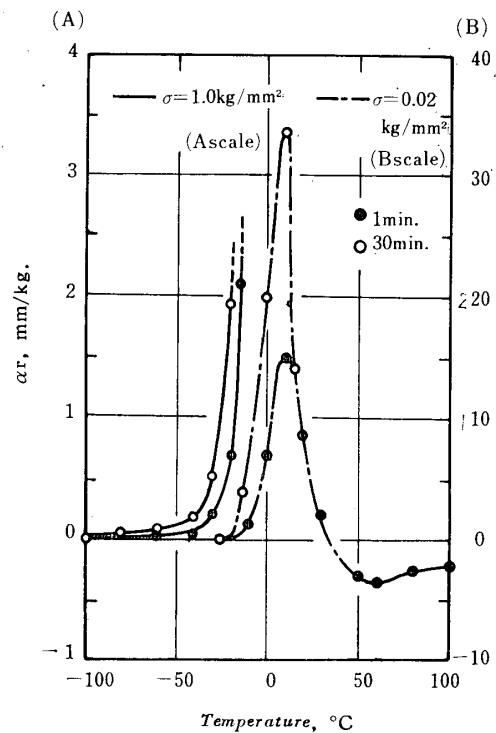


Fig. 16 The retarded-photo-elastic-effect vs. temperature for (100-130-10) epoxy polysulfide copolymer

屈折効果を誘起するとも考えられる。しかしゴム状領域にあって $\alpha_r$ が負となる事実は、一次結合のdistortion効果でないことはもとより二次結合解離による配向効果でもない別な分子運動効果で説明されねばならない。ゴム状領域におけるポリスチレンについての実験から Buchdahl および Nielsen<sup>8)</sup> は二次結合より安定で、しかも一次結合ではない「Semipermanent network structure」を考えたが、エポキシポリサルファイド共重合体のゴム状領域における $\alpha_r$ の負効果はこの分子鎖のからみあいのほぐれに起因することが考えられる。ポリサルファイド量のきわめて少いしたがって分子鎖の短い(100-30-10)共重合体では $\alpha_r$ の負効果はほとんど認められなかった。

#### 4. 結 言

クリープ性を有する混合ポリエステルおよびエポキシポリサルファイド共重合体の複屈折効果について、測定温度範囲を低温-100°Cまで拡張して調べることによって複雑な複屈折符号性挙動をガラス状領域、二次転移領域、ゴム状領域にそれぞれ対応してとらえることができ、本実験より次のようなことが明らかとなった。

(1) 混合ポリエステル (MPE) の光弾性効果 $\alpha_e$ は、ゴム状領域で絶対値の大きな負値を示すが、転移域でその符号を反転しガラス状領域は比較的小さな正值を示し、また符号反転温度に近いところで極大となり、以後温度の低下と共に漸次減少する。

(2) MPEの遅延光弾性効果 $\alpha_r$ も、ガラス状領域で符号の反転がみられ $\alpha_e$ と同様高温域で負、低温域で正となり、それぞれ極小値、極大値を有する。

(3) 転移領域に近い中間の温度域では正のガラス状光弾性効果と負のゴム状光弾性効果が共存するため、両者の効果が相殺されたとき $\alpha_e$ および $\alpha_r$ は零となり、両者の組合せが optimum な条件で極大現象が現われる。 $\alpha_r$ の符号反転温度が $\alpha_e$ のそれよりやや低温側に移行するのはクリープ過程で負効果の寄与が、さらに低温まで残存するためである。この負の効果は分子鎖の配向に起因するものと考えられる。

(4) 共重合比による $\alpha_e$ の差異はガラス状領域で僅少であるが、ゴム状領域ではかなり認められる。軟質ポリエステル量の多いものほど $\alpha_e$ および $\alpha_r$ の諸現象は順次低温側へ移行して現われる。

(5) エポキシポリサルファイド共重合体の $\alpha_e$ はいずれの温度領域においても常に正で符号の反転現象はない。高温域では理想ゴムの光弾性挙動を呈し大きな

値を示すが転移域で急減し、ガラス状領域においては温度の低下と共にゆるやかに減少する。

(6)  $\alpha_r$ は転移域より低温側で常に正号を示し転移点では著しい光学的クリープに対応して極大値をとる。これに対しゴム状領域で負の効果を示す。これは二次結合とは異なるなんらかの分子結合がゴム状領域においてなお残存することを示唆している。

#### 参 考 文 献

- 1) 三木 教, 副島吉雄: 応用物理, **31**, 262 (1962)  
三木 教: 応用物理, **31**, 844 (1962)
- 2) 例えば辻二郎ら: 光弾性実験法, 日刊工業 (1965) p. 90
- 3) 河田幸三: 応用物理, **32**, 47 (1963)
- 4) J. F. Rudd and R. D. Andrews: J. Appl. Phys., **31** 818 (1960)
- 5) J. F. Rudd and E. F. Gurnee: J. Appl. Phys., **23** 1096 (1957)
- 6) 河田幸三: 科研報告, **30**, 103 (1954)
- 7) Satoshi Miki: Proc. 8th Japan Nat. Congr. Appl. Mech. p. 231 (1958)
- 8) L. E. Nielsen and R. Buchdahl: J. Chem. Phys., **17** 839 (1949)

(昭和46年1月30日受理)