

(論文内容の要旨)

運動性が大きく異なる二つの成分から成る流体は動的に非対称であると言われるが、そのような系では流動を印加することにより濃度の異なる 2 相に分離するなど種々の興味深い現象が観測される。本論文はそのような動的非対称性を有する二成分高分子系の濃度ゆらぎのダイナミクスに対する粘弾性効果に関して計算機的、実験的な研究を行い、土井一小貫 (DO) 理論の妥当性を検証するとともに、同理論がどのような溶液系に適用できるかを検討した結果をまとめたものであり、序論と本論 6 章からなっている。

第 1 章は序論であり、動的非対称性を有する系の濃度ゆらぎのダイナミクスに対する粘弾性効果について説明すると共に粘弾性効果が引き起こす特異な現象について紹介している。続いて従来の研究成果を紹介し、粘弾性効果を記述する DO 理論の概要を示している。最後に研究目的並びに本論文の構成について述べている。特に、本研究が、DO 理論の妥当性と同理論がどのような溶液系に適用できるかを検討することを目的とすることが強調されている。

第 2 章では、DO 理論に基づく計算機シミュレーションを 3 次元で行う計算手法を開発し、それを均一な (2 成分) 高分子準希薄溶液をせん断流動場におくと相分離が起こる現象—流動誘起相分離現象に適用している。流動誘起相分離現象については、光散乱法や中性子散乱法などの実験によって、せん断流動下で誘起される相分離構造の存在が確認され、得られる散乱像は異方的で“バタフライパターン”と呼ばれている。この現象は粘弾性効果によって引き起こされ、DO 理論によって記述されると考えられる。同理論の妥当性を検証するために、同理論に基づいた計算機シミュレーションが行われているが、それらはすべて 2 次元で行われており、 xy 面 (x :せん断方向、 y :速度勾配方向)の結果のみを調べている。しかし、流動誘起相分離現象に対する散乱実験では、 xz 面 (z :中立方向)の散乱像を観察しているため、シミュレーション結果と実験結果は直接比較できない。そこで、3 次元で計算機シミュレーションするための計算手法を開発し、それを用いたシミュレーションによって、せん断印加下での相分離構造の発現を確認し、また実験と比較できる xz 面の散乱像、バタフライパターンを得ることに成功している。

第 3 章では、高分子準希薄溶液の力学挙動を定量的に記述できる構成方程式を DO 理論に組み入れた新しい計算手法を提案している。第 2 章のシミュレーション結果は、散乱像については実験結果と定性的に一致したものの、力学挙動を説明できなかった。それは溶液中の高分子鎖の運動を明示的に考慮していないためで、その点を改善した計算手法の開発が必要である。ここで提案した計算手法を用いてシミュレーションを行い、流動誘起相分離現象を確認し、同時にバタフライパターンも出現も確認している。さらに力学挙動についても実験結果が再現できることを示している。

第 4 章では、高分子準希薄溶液の動的構造因子に関する実験値と DO 理論値

を比較した結果について述べている。高分子準希薄溶液の一相領域における濃度ゆらぎの緩和過程の動的構造因子は、粘弾性効果に伴い、多数の緩和モードを示す。本章では、動的散乱実験とは独立した実験によって求めた物理パラメータを用いて DO 理論から動的構造因子を計算している。得られた DO 理論値と実験値が定量的に一致することを明らかにし、粘弾性効果に対する理論の妥当性を結論している。

以上、第 2 章から第 4 章では、動的非対称性を有する系である高分子準希薄溶液の濃度ゆらぎのダイナミクスに対する粘弾性効果が引き起こす特異な現象について、計算機シミュレーションと散乱実験の結果を比較することにより、粘弾性効果を説明している DO 理論の妥当性を証明している。

第 5 章では、ガラス転移温度の大きく異なる 2 種類のオリゴマーから成る混合系において流動誘起相分離現象を確認した結果について述べている。均一なオリゴマー混合系にせん断歪みを印加すると白濁することから流動誘起相分離現象を確認している。また、光散乱実験を行い、高分子準希薄溶液の流動誘起相分離現象で得られた散乱パターンと同様のバタフライパターンが得られることを示している。この結果に基づいて、高分子準希薄溶液のみならず、より広範な溶液系においても流動誘起相分離現象が見出されることを主張している。また、流動誘起相分離が起こりはじめる臨界せん断速度に対する実験値と DO 理論値が定量的に一致することを示し、このようなオリゴマー混合系に対しても同理論が有効であることを示している。

第 6 章では、一相状態にあるオリゴマー混合系に圧力ジャンプを行い、時分割小角 X 線散乱測定により濃度ゆらぎの緩和過程を観察した結果について述べている。得られた結果から、オリゴマー混合系の濃度ゆらぎの緩和過程における Onsager 係数の波数依存性が、動的非対称性を有する系と同様に、波数の -2 乗に比例することを示し、粘弾性効果によって濃度ゆらぎの緩和が遅延されることを明らかにしている。

以上、第 5 章と第 6 章では、ガラス転移温度の相違が引き起こす動的非対称性を有するオリゴマー混合系においても、高分子準希薄溶液、高分子混合系と同様の、粘弾性効果が引き起こす特異な現象、ならびに波数依存性を確認し、またオリゴマー混合系に対する DO 理論の妥当性を示している。

第 7 章では、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

運動性が大きく異なる二つの成分から成る流体は動的に非対称であると言われるが、そのような系では流動を印加することにより濃度の異なる 2 相に分離するなど種々の興味深い現象が観測される。本論文はそのような動的非対称性を有する二成分高分子系の濃度ゆらぎのダイナミクスに対する粘弾性効果に関して計算機的、実験的な研究を行い、土井一小貫(DO)理論の妥当性を検証し、同理論がどのような溶液系に適用できるかを検討した結果をまとめたものであり、主な成果は以下の通りである。

1. DO 理論に基づく計算機シミュレーションを 3 次元で行う計算手法を開発し、それを均一な(2成分)高分子準希薄溶液をせん断流動場におくと相分離が起こる現象—流動誘起相分離現象に適用して、従来の 2 次元シミュレーションでは再現できなかった相分離構造の時間発展に関する実験結果を再現することに成功した。
2. 高分子準希薄溶液の力学挙動を定量的に記述できる構成方程式を DO 理論に組み入れた新しい計算手法を提案し、それをを用いて流動誘起相分離現象の計算機シミュレーションを行い、同手法が流動誘起相分離下における溶液の力学挙動の記述に有用であることを示した。
3. 均一な高分子準希薄溶液における局所濃度ゆらぎの時間相関を反映する動的構造因子は、粘弾性効果によって多数の緩和モードを持つことが知られている。静的散乱実験等から決定される物理量の値を用いて DO 理論から評価される動的構造因子が実験結果と定量的に一致することを示し、粘弾性効果に対する同理論の妥当性を示した。
4. ガラス転移温度が大きく異なる 2 種類のオリゴマーから成る混合系においても流動誘起相分離現象が起こることを発見し、高分子準希薄溶液のみならず、より広範な溶液系においても同現象が起こることを示した。さらに、流動誘起相分離が起こりはじめる臨界せん断速度に対する実験値と DO 理論値の一致が良好であり、このようなオリゴマー混合系に対しても同理論が有効であることを示した。
5. オリゴマー混合系の濃度ゆらぎの緩和過程における Onsager 係数の波数依存性が、動的非対称性を有する系の同係数と同様に、波数の -2 乗に比例することを示し、粘弾性効果によって緩和が遅延されることを明らかにした。

以上、本論文は動的非対称性を有する系のダイナミクスに対する粘弾性効果に関する研究結果について述べられている。ここで得られた知見は学術上、非平衡統計物理学の進歩に貢献するものであり、また産業上、高分子材料の高機能化に寄与するのである。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 2 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。