

氏 名	こ じま じゅん いち 小 島 潤 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3865 号
学位授与の日付	平 成 17 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Phase Behaviors and Spinodal Decomposition Process of Polyolefin Solutions with Supercritical and Near-Supercritical Solvents (超臨界および超臨界点近傍の溶媒を用いたポリオレフィン溶液の相挙動とスピノーダル分解過程)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 竹 治 教 授 田 中 文 彦 教 授 大 嶋 正 裕

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、超臨界および超臨界点近傍の溶媒を用いた、ポリオレフィン溶液の相挙動の研究、および、スピノーダル分解(SD)による相分離動力学の研究に関する結果をまとめたものであり、以下の6章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の動機となった不織布の製造方法の一つであるフラッシュ紡糸の製造過程の概要、及びフラッシュ紡糸で得られたポリプロピレン繊維の構造に関して記述されている。この繊維の超薄切片の透過電子顕微鏡観察により、この繊維が周期性のある均一な3次元連続構造をもっている事を示し、繊維の微細構造が圧力などの外部変数の変化に誘起されたSDにより形成されることを推論した。この推論にもとづき第2章から第5章の研究を実施し、推論の妥当性を実証した。この繊維構造を制御するための、高温高压下でのSDによる相分離構造の時間発展に関する基礎的な知見の重要性を述べた上で、本論文の二つの目的、1) 溶媒の超臨界および臨界点近傍の高温高压下で、圧力ジャンプにより誘起されたポリオレフィン溶液の相分離過程の動力学の実験的な解明、及び2) フラッシュ紡糸の製造条件決定のための重要な要素である、高温高压下でのポリオレフィン溶液の曇点曲線の精密な決定と、曇点曲線を理論的に予想する手法の開発について述べている。

第2章は、高温高压下における圧力ジャンプにより誘起されたポリプロピレン溶液の速い相分離過程の動力学を、精密に測定するために開発した装置について詳しく述べている。この装置は、34.3 MPa, 573 Kまでの高温高压下で、散乱角が 0° から 30° の角度範囲の散乱光を1秒間に100 scanの高速で測定できる時分割光散乱装置、および、瞬間的な圧力ジャンプを行える高压セルからなり、極めて新規で特徴のある装置である。

第3章から第5章は、ポリプロピレン溶液の圧力ジャンプにより誘起される、SD過程における相分離構造の時間変化を、圧力ジャンプの深さの関数として調べた。

第3章では、SD初期過程が、Cahn-Hilliard-Cookの線形化理論により近似できることを明らかにし、線形化理論による解析から得られる相互拡散係数(D_{app})、および初期過程に表れる支配的な濃度揺らぎの波数モード($q_m(0)$)の圧力依存性が、平均場理論に従うことを見出した。この結果は、これまでの高分子溶液のSD初期過程の解析結果と異なっている。

第4章では、SD中・後期過程の相分離構造の成長過程において、相分離構造の大きさを特徴づける散乱関数のピーク位置の波数 q_m の時間変化が、時間のべき乗則で表され、換算波数および換算強度がマスターカーブにのることを示し、圧力の変化が、系の相分離の大きさと相分離速度を変化させるだけで、相分離機構そのものを変化させないということを明らかにした。これは、温度変化において見出されていたChou-Goldburgのスケーリング仮説が、圧力ジャンプに対しても普遍的に成立することを新たに発見したのものとして評価できる。また、実験的に求めたスケーリング指数から長時間極限での成長過程においては、流体力学的な効果が支配的であることを明らかにした。

第5章では、SD中期・後期過程の相分離構造の成長過程において、相分離構造が時間とともに、自己相似性をもって成長することを明らかにした。実験的に求めた普遍構造関数を他の実験系やコンピュータシミュレーションと比較し、本系の関数の半価幅が他の系のそれに対し大きいことを明らかにし、その原因について検討を加えている。

第6章は、超臨界または超臨界点近傍にある溶媒を用いた、ポリエチレン溶液の相平衡の測定および理論解析について述べている。今までハロゲン化アルカン溶媒を用いたポリエチレン溶液の高温高压下での曇点曲線の測定は、熱分解による溶媒の着色およびポリマーと溶媒の比重差による混合・溶解の難しさから困難であった。そこで優れた攪拌機能を有し短時間での測定が可能な、高压光学セルを開発することにより、精密に曇点曲線を測定することに成功した。また、ハロゲン化アルカン溶媒及びアルカン溶媒を用いたポリエチレン溶液の曇点曲線の測定結果と状態方程式理論を応用することにより、両溶媒におけるポリエチレン溶液の曇点曲線を予測する手法を見出した。

最終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

以上

論文審査の結果の要旨

本論文は、超臨界および超臨界点近傍の溶媒を用いた、ポリオレフィン溶液の相挙動の研究、およびスピノーダル分解(SD)による相分離動力学的の研究に関する成果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 高温高压下において、圧力ジャンプにより誘起されたポリマー溶液の速い相分離過程の動力学を、精密に測定することを可能にする時分割光散乱装置および高压セルを開発した。この装置により、ポリプロピレン溶液の圧力ジャンプにより誘起される、SD過程における相分離構造の時間変化を圧力ジャンプの深さの関数として調べることを可能にした。
 - (1) SD初期過程は、Cahn-Hilliard-Cookの線形化理論により近似できることを明らかにし、線形化理論による解析から得られる相互拡散係数(Dapp)および濃度揺らぎの波数モード($q_m(0)$)の圧力依存性は、平均場理論に従うことを見出した。
 - (2) SD中・後期過程の相分離構造の成長過程においては、相分離構造の大きさを特徴づける散乱関数のピーク位置の波数 q_m の時間変化は、ベキ乗則で表され、長時間極限での成長過程においては、流体力学的な効果が支配的であることを明らかにした。
 - (3) 圧力の変化は、系の相分離の大きさと相分離速度を変化させるだけで、相分離機構そのものを変化させないことを示し、温度変化において見出されていたChou-Goldburgのスケーリング仮説が、圧力ジャンプに対しても普遍的に成立することを発見した。
 - (4) 相分離構造が時間とともに、自己相似性をもって成長することを明らかにした。
2. ハロゲン化アルカン溶媒およびアルカン溶媒を用いた、ポリエチレン溶液の高温高压下での曇点曲線を、新しく開発した高压光学セルにより精密に測定することに成功した。さらに、両溶媒におけるポリエチレン溶液の曇点曲線を状態方程式理論を応用することにより予測する手法を見出した。

以上、本論文の成果は、ポリマー溶液の平衡・非平衡統計力学に関する基礎的な知見を与え、学術的に貢献するのみならず、不織布の高性能化のための構造制御という工業的な面でも貢献すると考えられる。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17年3月17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。