

氏名	こ が えんどう 古 賀 (遠 藤) ま や
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3867 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	Studies of Shear-Induced Structures and Viscoelastic Behavior in Semidilute Polymer Solutions (準希薄溶液の流動誘起構造と粘弾性挙動に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 橋 本 竹 治 教 授 渡 辺 宏 教 授 瀧 川 敏 算

論 文 内 容 の 要 旨

静止状態において一相状態にある高分子準希薄溶液に、外場としてせん断流動を印加すると、系内に濃度ゆらぎが助長され、相分離が誘起される。この現象は、流動誘起相分離と呼ばれ、この流動誘起相分離に伴う構造形成の研究は、これまでポリスチレンに対して特定の θ 溶媒のみを用いて行われてきた。本論文は、この現象が溶媒の種類に依存しない普遍的現象であることを実験的に示し、さらに流動誘起構造が系の粘弾性挙動に及ぼす効果を明らかにしたものである。さらに、これまでに報告例のない、静止状態において二相相分離状態にある高分子準希薄溶液を対象として、外場の影響を研究し、その結果をまとめたものである。

第1章は序論であり、Helfand, Fredrickson, Milner, Onukiらによって提唱された、高分子・液晶といった内部自由度を持つ複雑な系に対する応力の空間不均一性の効果を組み込んだ濃度揺らぎの時間発展に関する理論をもとに、流動誘起相分離現象の理論的背景を説明している。また、これまでの流動誘起相分離に関する研究例を紹介するとともに、本論文の研究目的と構成について述べている。

第2章では、超高分子量のポリスチレンに対して良溶媒から θ 溶媒にいたる、溶解度の異なる5種類の溶媒を用いた準希薄溶液において、定常せん断流動下で流動誘起相分離現象が普遍的に発現することを、流動場のもとの光散乱測定により見出している。さらに、溶媒とポリスチレンとの相溶性が増すほど濃度揺らぎが発現する臨界せん断速度が速くなることを明らかにしている。また、レオロジー測定により、相溶性が増すほど臨界せん断速度における系の応力が大きくなることを見出し、この相溶性と臨界せん断速度・応力の関係が、第1章で述べた近年展開された非平衡開放形の理論に基づき、予測可能であることを明確にしている。

第3章では、流動誘起濃度揺らぎまたは相分離構造が系の定常状態での粘弾性挙動に与える影響を調べることを目的としている。試料として、超高分子量ポリスチレン(PS)に対して θ 溶媒であるフタル酸ジオクチル(DOP)と、良溶媒であるリン酸トリクレジル(TCP)に溶解させた2種類の溶液を用いて、定常せん断流動下における、光散乱とレオロジーの測定を行い、構造と粘弾性の関係を調べている。さらに、粘弾性構成方程式を解くことにより、濃度揺らぎを発現しない場合の定常状態における粘弾性挙動を求め、実験結果と比較することにより、それぞれの系の粘弾性挙動が流動によって生み出された濃度揺らぎの影響をどの程度受けているかについて、検討を行っており、以下の結果を得ている。(1)PS/DOP溶液、PS/TCP溶液いずれも、それぞれの臨界せん断速度以上で流動により濃度揺らぎが発現すること、及び、PS/DOP溶液、PS/TCP溶液を比較して、発現した濃度揺らぎの振幅の大きさが異なることが光散乱測定により確認されている。(2)濃度揺らぎの影響が粘弾性挙動に現れないせん断速度領域があることをレオロジー測定により明らかにしている。(3)このせん断速度領域では、粘弾性構成方程式による計算結果とレオロジー測定の結果が良好な一致を示すことを発見している。これら(1)―(3)の結果から、以下の結論を得ている。濃度揺らぎの影響は、明確な界面をもつ構造が形成されるせん断速度以下では、粘弾性挙動に現れない。しかし、同せん断速度以上では、流動により誘起された構造は系の応力を増大させる効果がある。

第4章において、静止状態にせん断流動を印加した時の濃度揺らぎと応力の時間発展を、PS/DOPの準希薄溶液を用いて、光散乱とレオロジー測定を行うことにより調べている。その結果、臨界せん断速度以上のせん断速度を系に与えた場合、せん断流動印加直後に、高分子鎖の変形・配向・協同拡散により濃度揺らぎが発現することを見出している。さらに、その揺らぎの振幅と波長が、高分子鎖の変形・配向緩和過程で急激に成長する現象を明らかにし、この研究により初めて、濃度揺らぎの時間発展過程が明確になっている。くわえて、流動によって生み出された濃度揺らぎの特性波長と時間発展の関係を詳しく調べ、この関係が時間のべき乗則で表されることを見出している。その結果、明確な界面もつ構造が形成されるせん断速度以下では、特定の周期を持った濃度揺らぎ・構造は、流動方向のみに現れるが、それ以上では、流動に垂直方向にも周期性を持った構造が誘起されることを見出している。

第5章では、いままで、静止状態において二相相分離した高分子準希薄溶液中の流動の効果を研究した報告例がないことに注目し、静止状態で発現した相分離構造に対するせん断流動の効果を研究している。静止状態でマイクロメーター・オーダーの特性距離を持つ相分離構造を発現させたPS/マロン酸ジエチル (DEM) の準希薄溶液に定常せん断流動を印加し、光散乱測定と光学顕微鏡観察により、相分離構造の時間発展の観測を行っている。その結果、系に固有な臨界せん断速度を境にして、その上下で流動誘起構造形成に大きな差異があることを初めて発見し、その原因を解明している。それによると、系に固有な臨界速度を境にして相分離構造形成の駆動力が、熱力学的なものから、絡み合った高分子系に特有な粘弾性的な駆動力に変化するためであることが明らかとなっている。

論文審査の結果の要旨

近年、流動が物質系の相転移、又は、構造形成に及ぼす効果は、特に、高分子や液晶といった複雑な液体において、中心的な研究課題として取り上げられているばかりでなく、広く非平衡物理学の研究対象として注目を集めている。その中でも、絡み合った高分子溶液に流動を印加することにより熱揺らぎよりも遙かに大きな揺らぎが発現する現象は、流動誘起相分離と呼ばれ、これまで主に、ポリスチレン (PS) /フタル酸ジオクチル系において研究されてきた。本論文は、流動誘起相分離現象の普遍性を明らかにすること、及び、光散乱、光学顕微鏡、レオロジーの各測定を組み合わせることにより、この現象が、系の力学応答に与える影響について研究し、以下の成果を得ている。

1. PS に対して、良溶媒から θ 溶媒にいたる 5 種類の溶解度の異なる溶媒を用いた準希薄溶液において、流動誘起相分離現象が普遍的に発現することを見出した。さらに、溶媒と PS との相溶性が増すほど濃度揺らぎが発現する臨界せん断速度が速くなることを見出し、この関係が、近年展開された非平衡開放系の理論物理学に立脚して予測可能であることを明確にした。
2. PS 溶液の定常せん断流動下における、光散乱とレオロジーのせん断速度依存性の測定により、流動誘起濃度揺らぎ、または、相分離構造が系の定常状態での粘弾性挙動に与える影響を研究している。その結果、明確な界面をもつ構造が形成されるせん断速度以上では、流動誘起構造は系の応力を増大させる効果があるが、それ以下のせん断速度では、同構造は、濃度揺らぎの大きさによらず応力に影響を与えないことを明らかにしている。
3. さらに、静止状態にせん断流動を印加した時の濃度揺らぎと応力の時間発展を調べた結果、せん断流動印加直後に、高分子鎖の変形・配向・協同拡散により濃度揺らぎが発現し、さらに、その揺らぎが高分子鎖の変形・配向緩和過程で急激に成長する現象を明らかにした。
4. これまでは静止状態で一相状態にある系を対象にし、流動誘起相分離現象の研究がなされてきたが、本論文で初めて、静止状態において二相相分離状態にある系を対象として、流動の効果を調べた。その結果、系に固有な臨界せん断速度を境にして、その上下で流動誘起構造形成に大きな差異があることを初めて発見した。また、その原因が、臨界速度を境にして相分離構造形成の駆動力が、熱力学的なものから、絡み合った高分子系に特有な粘弾性的な駆動力に変化するためであることを解明した。

以上、本論文は、非平衡統計力学の発展に寄与するのみならず、流動誘起構造が系の粘弾性特性に与える影響を明らかにしたという観点で、学術上、實際上寄与するところが少なくない。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。