

氏 名	ほり 堀	ごめ 米	みさお 操
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)		
学位記番号	論 工 博 第 3652 号		
学位授与の日付	平成 14 年 3 月 25 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	樹脂微粒子-会合性高分子-水系懸濁液における粒子間相互作用とレオロジー的性質に関する研究		

論文調査委員 (主 査) 教授 尾崎邦宏 教授 梶 慶輔 教授 堀井文敬

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、塗料・インキの水溶性の基礎的知見を得るべく、水あるいは会合性高分子水溶液を分散媒とする樹脂粒子懸濁液の粒子間相互作用とレオロジー的性質について検討したもので、9章から成っている。

第1章は序論であり、塗料・インキの水溶性に対する社会的要請を含めた研究の背景、本研究の目的、特徴、および論文構成について述べている。

第2章では、gap loading法に基づく新しい粘弾性測定方法 (Rectangular Pulse Strain法)を開発し、この方法の測定周波数限界が、従来の測定限界に比べて1桁高いことを明らかにしている。

第3章では、gap loading法が無効となる超高周波数領域における粘弾性測定法として surface loading法を開発し、この方法に基づいて、高精度の測定装置を構築している。

第4章では、現実の水系塗料およびその原料である水分散型樹脂に対して、塗料に要求される基本性能の一つであるレベリング性がゼロより粘度と相関があることを解明している。また、定常より粘度だけに着目した従来のレベリング性の解析・考察は不十分であること、レベリングの際に生じる流動のタイムスケールと系の平均緩和時間の大小関係がレベリング性を決定する重要な因子であることを明らかにしている。

第5章では、単分散樹脂粒子/水懸濁液と数種のモデル分散系を対比し、水懸濁液の粘弾性の発現機構を検討している。樹脂濃度が比較的低い懸濁液に対しては、微小変形下 (線形粘弾性域)において樹脂粒子が表面電気二重層を有効体積に含む剛体球として振舞うこと、さらに、系の粘弾性が粒子のブラウン運動に起因することを明らかにしている。また、大変形・高速変形下 (非線形粘弾性域)においては、電気二重層が相互貫入して粒子に運動性を与え、そのため、非線形性が抑制されることを解明している。一方、樹脂濃度が高い水懸濁液に対しては、微小変形下ですら電気二重層が相互に貫入し合うため、静電ポテンシャルが粘弾性に影響を及ぼすことを明らかにしている。

第6章では、樹脂微粒子/水系懸濁液の粒子径分布と粘弾性の関係を検討している。大径粒子と小径粒子の混合物を水に分散した懸濁液に対して、小径粒子含率の増加に伴って線形粘弾性域における平均緩和時間が極小を示すこと、また、この極小は粒子混合に伴う系内イオン強度の変化がもたらす表面電気二重層厚の変化を反映することを明らかにしている。さらに、非線形域における定常流測定から、小径粒子含率の変化に伴って粒子衝突に必要なひずみが増加し、そのため、系の非ニュートン性も変化することを解明している。

第7章では、末端会合性高分子 (HEUR) 水溶液のレオロジー挙動を検討している。HEUR濃度が低い領域では孤立ミセルが形成されるが、0.5wt%以上のHEUR濃度ではHEUR鎖末端の疎水基の会合による架橋が生じ、系内にネットワーク構造が形成されること、また、HEUR水溶液の粘度はこの内部構造変化を反映して急激に増加することを明らかにしている。さらに、従来の粘弾性測定法および第2章、第3章で開発した手法を用いて、広い周波数範囲の動的粘弾性を測定している。その結果、HEURのネットワーク構造が十分に発達する高濃度で系がMaxwell型の単一緩和を示すこと、この緩和挙動が過渡網目理論によって記述されることを明らかにしている。

第8章では、末端会合性高分子（HEUR）の水溶液を分散媒とする懸濁液について、粒子間相互作用とレオロジー特性の関連を検討している。分散媒中の HEUR 濃度が高い場合には懸濁液のレオロジー特性は分散媒の特性に支配されるが、HEUR 濃度が低いと粒子凝集構造が形成されて非ニュートン性が発現することを明らかにしている。また、低 HEUR 濃度では、HEUR の鎖端が異なる粒子に吸着して2粒子間を直接つなぐブリッジが形成されるために粒子凝集が誘起されることも明らかにしている。

第9章は結論であり、本論文の成果をまとめるとともに、粒子分散系である塗料・インキの水溶性のための基礎的指針を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高機能水系塗料のモデル系として水系懸濁液のレオロジー特性を詳細に解析・検討した結果をまとめたもので、得られた主な成果は以下の通りである。

1) 水系懸濁液の内部構造を破壊することなしに、広範な周波数範囲における構造の力学的応答を短時間で検出する単一矩形波パルス測定法を開発し、装置化した。さらに、この測定法は、従来の測定法に比べて、一桁以上広い高周波数域での力学測定を可能とすることを実証した。

2) 塗料として実用されているアクリル樹脂の水系懸濁液が、一般の凝集型分散系とは全く異なるレオロジー挙動を示すこと、すなわち、粒子体積分率が0.4以上の高濃度域においても線型粘弾性緩和が発現し、 ϕ が異なる懸濁液の粘弾性緩和曲線に粒子体積分率-時間換算則が成立することを明らかにした。さらに、粘弾性緩和時間の詳細な検討から、アクリル樹脂粒子はその表面の電気二重層を実効半径に含む剛体球として振舞うこと、粘弾性緩和がこの剛体球の拡散で誘起されることを解明した。

3) 半径の異なる粒子の混合物の水系懸濁液のレオロジー挙動が、表面電気二重層を実効半径に練り込んだ単分散粒子懸濁液の挙動として記述できることを明らかにした。とくに、電気二重層厚を調節することにより、ゼロずり粘度を変化させずに高ずり粘度のみを減少させ、系の流動特性を調節できることを明らかにし、流動特性の調節機構を解明した。

4) 塗料のシックナーとして用いられている末端疎水型の水溶性高分子が水中で単一緩和を示すこと、この緩和が疎水基会合の生成消滅に由来することを明らかにした。さらに、この高分子水溶液を分散媒とする懸濁液が、高分子鎖末端の疎水基と懸濁粒子表面の疎水性相互作用に由来する粒子の可逆架橋凝集のために、長時間粘弾性緩和やシアースニングを示すことを明らかにした。

以上、本論文は水系懸濁液の構造とレオロジー特性に関する新たな知見により高機能水系塗料の材料設計の基礎を確立するものであり、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）の学位審査の論文として価値あるものと認める。また、平成14年1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。