

氏名	かわむらたかの 河村幸伸
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2060号
学位授与の日付	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ENDLINKLED POLYMER NETWORKS (末端架橋高分子網目の構造および物理化学特性に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 糊谷信三 教授 田中文彦 教授 升田利史郎

論文内容の要旨

高分子網目はゴム弾性や膨潤現象といった興味深い物性を有し、工業的応用の見地からだけでなく学問的関心を集めてきた。高分子網目の物性は古くから精力的に研究され、その定性的な理解は進んだが、網目構造との相関関係などの定量的な解析は、複雑な網目構造が障害となり未だ不十分である。また、溶媒で膨潤した高分子網目は本質的にアモルファス構造であるが、近年の散乱実験により、膨潤網目には未架橋高分子溶液には存在しない長距離構造が存在することが明らかになり注目を集めている。本論文は、両端に反応基を持つ一次高分子鎖を多官能性低分子架橋剤と反応させて網目を作製する末端架橋法を用いて、架橋点間の鎖長や鎖長分布、架橋点の分岐度といった網目の微細構造が制御された高分子網目を作製した。この試料について網目構造、力学特性および膨潤特性を調べ、高分子網目の構造と物性の相関を定量的に検討した。

第1章では、本研究の背景と目的について簡単に述べている。

第2章では、分子量分布が比較的狭いポリジメチルシロキサン (PDMS) 一次高分子鎖を末端架橋して作製した網目鎖長分布が狭い unimodal network の構造を、一次高分子鎖の分子量 M_p 、架橋点の分岐度 f を関数として、小角X線散乱法を用いて調べている。 $f=4$ の網目試料の散乱曲線の M_p 依存性には、一次 PDMS 鎖の絡み合い形成の臨界分子量 M_c 近傍で明瞭なクロスオーバーが見られ、また、 $M_p > M_c$ の網目では、散乱曲線の M_p および f 依存性がほとんど見られなかった。これらの結果より、末端架橋網目の構造は、架橋前における一次高分子鎖の絡み合いの有無に強く依存すること、また架橋前に一次高分子鎖が高度に絡み合っている場合、網目構造は化学架橋点ではなく絡み合い点によって支配されていることがわかった。また、化学架橋点の寄与が比較的大きい $M_p \approx M_c$ の網目では、 f が増加するにしたがって長距離構造の相関長が減少することがわかった。この結果は、化学架橋点での網目鎖の連結性のゆらぎによりポイド状の高次構造を形成するとする shorest closed circuit (SCC) モデルに基づき、網目鎖の連結性のゆらぎが f の増加に伴い抑制されるという考察で説明された。

第3章では、分子量が極端に異なる長短2種の一次 PDMS 鎖の混合物を末端架橋して作製した2ピークの網目鎖長分布を有する bimodal network の高次構造を、長鎖と短鎖から成る一次高分子鎖の組成を変数として主として小角X線散乱法を用いて調べている。一連の組成の bimodal network の散乱曲線には、組成依存性がほとんど見られず、短鎖のみの網目の散乱曲線と近く、長鎖のみの網目の散乱曲線とは大きく異なった。これらの結果は、SCC モデルに基づき、絡み合いが支配的な網目において、ポイド状の高次構造を形成する絡み合い鎖が鎖長がより短い短鎖で置換されることによるポイドサイズの減少の程度を考慮することによって半定量的に説明することができた。

第4章では、 $M_p > M_c$ の一次 PDMS 鎖の溶融体および濃厚溶液 (70%) から作製された2種の末端架橋 PDMS 網目の独立二軸伸長試験の結果をもとに、ゴム弾性挙動を支配するひずみエネルギー密度関数 (W) の関数形を現象論の立場から検討している。独立二軸伸長試験の実験データをもとに、Rivlin-Saunders (R-S) 法を用いて W の関数形を Green の変形テンソルの普遍量 ($I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$, $I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$; λ_i は i 方向の伸長比) を変数として推定している。R-S

法により得られた $\partial W/\partial I_i$ ($i=1, 2$) の (I_1-3) および (I_2-3) を軸とした三次元プロットより、両試料の両偏微分量は共に大変形領域で (I_1-3) および (I_2-3) に対して線形に変化することがわかった。このことから、 W としては次式が推定された。

$$W = C_{10}(I_1-3) + C_{01}(I_2-3) + C_{11}(I_1-3)(I_2-3) + C_{20}(I_1-3)^2 + C_{02}(I_2-3)^2$$

この W 関数が、独立二軸伸長だけでなく、 W の推定に用いなかった変形様式（一軸伸長・圧縮および等二軸伸長）の応力-ひずみデータも精度良く再現することが示された。

第5章では、第4章で得られた末端架橋PDMS網目の二軸伸長データを用い、近年の代表的なゴム弾性分子論の実験的検証を行うことで、 W を分子論の立場から検討している。平衡初期弾性率 (G_0) で規格化した応力のひずみ依存性および $(\partial W/\partial I_j)/G_0$ の I_j 依存性 ($i, j=1, 2$) の異なる2つの観点から、各理論の妥当性を検証した。検討した分子論の中では、Edwards-Vilgis slip-link model が、 $(\partial W/\partial I_j)/G_0$ の I_2 依存性には実験データと差異が見られたものの、広範囲の実験結果を最も精度良く復元することがわかった。

第6章では、5種の異なる液晶溶媒で膨潤させた末端架橋ポリブタジエンゲルの膨潤挙動および相挙動を調べている。ゲル中の各液晶のネマチック相-立方相相転移温度 (T_{NI}^g) は、ゲル外の純液晶の相転移温度 (T_{NI}^0) よりも 1°C 程度低く、その低下度は T_{NI}^g における膨潤度 (Q) にほとんど依存しなかった。 Q は、ゲル内外で液晶の相が異なる $T_{NI}^g \leq T \leq T_{NI}^0$ の温度領域で温度に依存せず一定となった。また、 T_{NI} 近傍で液晶の相転移によって Q の不連続変化が誘起されることがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高分子網目系の構造と物理化学的特性の相関を明らかにするため、網目の微細構造がよくキャラクタライズされた末端架橋高分子網目を作製し、その構造と力学及び膨潤特性に関する基礎研究をまとめたものであり、特に、小角X線散乱測定による高次構造解析、二軸伸長試験によるひずみエネルギー密度関数の現象論および分子論的解析、および液晶溶媒中での膨潤挙動について研究を行い、得られた主な成果は次の5つにまとめられる。

1. 網目鎖長分布の狭いポリジメチルシロキサン (PDMS) 網目の構造は、架橋前の一次高分子鎖の絡み合いの程度に大きく依存すること、その高次構造は、化学架橋点での網目鎖の連結性の揺らぎによって形成されるボイド構造を考慮した shortest closed circuits (SCC) の概念で説明できることを示した。
2. 網目鎖長分布に2ピークを持つPDMS網目の高次構造は、SCCの概念を拡張することで説明できること、また、一軸伸長試験の結果は、小角X線散乱測定の結果と定性的に矛盾しないことを示した。
3. 末端架橋PDMS網目のゴム弾性挙動を独立二軸伸長実験によって調べ、様々な変形様式下の応力-ひずみ関係を精度よく再現するひずみエネルギー密度関数 (W) の関数形を現象論的に推定した。
4. 末端架橋PDMS網目の独立二軸伸長試験のデータを用いて、各種のゴム弾性分子理論の実験的検証を行った。検証した理論の中では、slip-link model が最も広範囲に渡って実験結果を復元でき、また、用いたフィッティングパラメータの絶対値は、網目試料の構造特性と半定量的に関連づけられた。
5. 低分子液晶溶媒中で膨潤させた末端架橋ポリブタジエン網目の膨潤挙動および相挙動を調べ、網目内部の液晶の相転移温度が網目外部の純溶媒に比べて 1°C 程度低いこと、ゲルの内外で液晶相がそれぞれ異なる温度範囲では膨潤度に温度依存性が見られないこと、および液晶の相転移に伴い、網目の膨潤度が不連続に変化することなどを見出した。

以上、要するに、本論文は、高分子網目の構造と物理化学特性の相関を解明する上で重要な知見を得たものであり、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)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年2月19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。