

氏 名	うら やま けん じ 浦 山 健 治
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	論 工 博 第 3152 号
学位授与の日付	平 成 8 年 9 月 24 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	SWELLING AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER NETWORK SYSTEMS (高分子網目系の膨潤と力学物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 升 田 利 史 郎    教 授 糊 谷 信 三    教 授 梶 慶 輔

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子ゲル、エラストマーなどの網目系高分子材料の基礎的物性を明らかにする目的で、種々の高分子網目のモデル系について、その構造と膨潤及び力学挙動の関係を詳細に研究した結果をまとめたもので、序論を含む7章と総括とから成っている。

第1章は序論であり、この研究の背景と目的を述べるとともに、本研究の基礎となる理論について概説している。

第2章では、構造の異なるポリビニルアルコール (PVA) ゲルのポアソン比を測定し、ゲル構造とポアソン比の関係を調べている。ジメチルスルフォキシド (DMSO) と水の混合溶媒で膨潤した PVA ゲルのポアソン比は0.5に近く、運動性の高い高分子鎖と小さい架橋ドメインからなる均質な構造をとる。PVA ゲルを熱処理した後、水で膨潤させた PVA ハイドロゲルのポアソン比は、0.5より小さく、熱処理が架橋ドメインを成長させ、網目鎖の運動性を減少させるとしている。非溶媒で膨潤したゲルは、鎖がガラス状態にあるため、ガラス状高分子と同程度の低いポアソン比を与えることを示している。

第3章では、種々の変形様式下での高分子ゲルの膨潤と力学緩和に関する理論的計算結果を与えている。変形下にあるゲルの自由エネルギーを用いて、印加した歪によって誘起される膨潤量及びそれに伴う力学緩和量の理論値を求めている。また、ゲルの再膨潤のダイナミクスを考察し、ポアソン比、応力緩和及びクリープの時間依存性を計算し、荷重方向と非荷重方向とでクリープの時間依存性が異なり、サイズ変化にオーバーシュートが起こることなど、多くの興味ある結果を示している。

第4章では、セグメント化ポリウレタン及び加硫ゴムの純ずり変形下における応力-歪挙動を、歪エネルギー密度関数 ( $W$ ) の観点から調べている。従来の非圧縮性に関する先験的仮定を用いず、高分子網目系の圧縮性を考慮した力学挙動の解析を行っている。圧縮性を考慮した微小変形弾性理論を用いて、高分子網目系における  $W$  の偏微分量の微小歪における極限值を予測し、その漸近挙動を定量的に説明することに初めて成功している。

第5章では、ポリジメチルシロキサン (PDMS) を、からみあい領域にある溶液濃度で末端架橋して

合成した PDMS ゲルの弾性と平衡膨潤について、架橋時の高分子濃度依存性を調べている。ゲルの弾性率の測定結果より、拘束されたからみあい化学架橋点と同様に弾性率に寄与することを明らかにしている。平衡膨潤時のゲルの弾性率及び平衡膨潤度の調製時濃度依存性におけるクロスオーバーが存在することを見出し、これが高分子鎖の拡がりに関するものと同様であることを示している。また、測定結果が架橋時を基準とするアフィン変形モデルでよく記述されることを示している。

第 6 章では、低分子量のオリゴジメチルシロキサンを非からみあい濃度領域で末端架橋した PDMS ゲルの膨潤と力学的性質を、前章と同様に調べている。この場合でも、架橋時に拘束されたからみあい化学架橋点と同様に弾性率に寄与し、その程度がプレポリマーの分子量に依存することを明らかにしている。

第 7 章では、溶液中で架橋した PDMS ゲルを乾燥した脱膨潤ゲルの力学的性質を測定し、その構造について考察している。調製時濃度の低い脱膨潤ゲルの弾性率及び応力 - 伸び関係が、ガウス鎖のゴム弾性理論の予測から大きく逸脱することから、脱膨潤ゲルの網目鎖が圧縮したコンホメーションをとることを明らかにしている。また、低い架橋密度と脱膨潤時の網目鎖の末端間距離の縮みを考慮することにより、脱膨潤ゲルの高伸長性を理論的に見積り、実験的にこれを証明し、新材料としての高伸長性エラストマーの開発の可能性を示唆している。

最後に、本研究で得られた成果をまとめ、今後の課題について総括している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、高分子網目系の膨潤と力学的性質を、網目の構造と関連づけて理論と実験の両面から調べた研究の成果をまとめたもので、得られた主な結果は以下の通りである。

1. ポリビニルアルコールゲルのポアソン比が膨潤溶媒及び微結晶ドメインのサイズに強く依存することを示し、ゲル中の網目鎖の運動性とゲルの高次構造との関係を明らかにした。

2. 外力場によって誘起されるゲル網目の膨潤及びそれに伴う力学緩和の熱力学とダイナミクスを理論的に考察し、膨潤及び力学緩和が外力場の印加様式に強く依存することを明らかにした。

3. 材料の圧縮性を考慮した弾性理論を構築し、エラストマーの微小変形領域での弾性挙動を考察し、純ずり変形下での種々のエラストマーの応力 - 歪挙動が、理論によってよく記述できることを示した。

4. ポリジメチルシロキサンから成るモデル網目系について、平衡膨潤度と弾性率が架橋時の高分子濃度に依存することを示し、拘束されたからみあい化学架橋点と同様に弾性率に寄与すること、膨潤時に架橋点が試料のサイズ変化に対しアフィン変形することを見出した。

5. 高分子ゲルに伸長変形を与えると再膨潤し、同時に応力が緩和することを見出し、この現象のダイナミクスを記述する理論を構築した。

6. 脱膨潤網目中の高分子鎖が圧縮されたコンホメーションをとることを力学特性から明らかにし、脱膨潤網目から成るエラストマーが従来にない高伸長性を発現することを見出した。

以上要するに、本論文は高分子網目系の膨潤と力学的性質について論じたもので、学術上、実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 8 年 8 月 9 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。