

氏名	く め た く じ 久 米 卓 志
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1672 号
学位授与の日付	平 成 10 年 1 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	Flow-Induced Structures in Semidilute Polymer Solutions (高分子準希薄溶液の流動誘起構造に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 橋本竹治 教授 升田利史郎 教授 田中文彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、静止場中では一相状態である高分子準希薄溶液に、せん断流動場を印加することにより誘起される相分離と秩序構造形成について、小角光散乱法、顕微鏡法およびレオロジー測定などにより実験的に研究した成果をまとめたものであり、緒論1章と本論6章の計7章で構成されている。

第1章は緒論であり、高分子準希薄溶液の流動誘起相分離現象について述べ、研究目的と理論的背景を明らかにするとともに、本論文の構成について述べている。とくに、流動下で観測される特徴的なバタフライ状散乱像が、異方的な濃度ゆらぎをもつ系に普遍的に見られるものであることを指摘している。また、せん断流動下での高分子系の秩序構造の観測を行うための流動光散乱装置についての概略を述べている。

第2章では、これまでの高分子系の秩序構造形成の研究で一般的な手法であった散乱測定に加え、光学顕微鏡によって流動下の構造の実空間観測ができる流動光散乱・光学顕微鏡装置の開発について述べている。

第3章では、小角光散乱測定の結果、高分子準希薄溶液に定常せん断流動場を印加することにより、異方的なバタフライ状散乱像が発現したことを述べている。そして、このバタフライ状散乱はせん断流動により系内に誘起された異方的な濃度ゆらぎをもつ構造に起因するものであると予測している。また流動小角光散乱をせん断速度の関数として測定した結果より、系に印加するせん断速度の大きさによって系内の構造が系統的に変化することを確認している。

第4章では、第2章で述べた流動光散乱・光学顕微鏡装置を用い、流動光学顕微鏡法と画像解析により、バタフライ状散乱をもたらず流動方向に助長された濃度ゆらぎの構造の実像を得ることに初めて成功し、第3章での予測を確認したことを述べている。

第5章では、小角光散乱・レオロジー挙動の両方に異常が見られた高せん断速度領域における系内の構造形成をより詳細に理解するために、流動光散乱法と流動光学顕微鏡法を併用した実験を行い、流動光散乱法から流動と垂直方向に強いストリーク状の散乱像が観測されることを、また流動光学顕微鏡法から流動方向に長く伸びた糸状の相分離構造の発現を確認している。この糸状の相分離構造の形成が粘度・法線応力の急激な上昇という異常なレオロジー挙動と関連すること、また、ストリーク状の散乱像と同時に広角側にバタフライ状散乱も観測されていることから糸状の相分離構造内にはさらに濃度ゆらぎが存在することを示している。

第6章では、他の章で行った定常せん断流動の研究に加え、せん断流動印加後の流動誘起構造の時間発展に関して議論している。即ち、一相状態にある静止場の系に、せん断流動を印加し、せん断流動開始後のレオロジー挙動・小角光散乱の経時変化の測定を行った。その結果、せん断応力に2つのオーバーシュートが生じることを見出し、1番目のオーバーシュートは通常の高分子溶液でも見られる高分子鎖の絡み合いの緩和に由来するものであり、2番目のオーバーシュートが流動誘起の相分離構造に起因するものであることを明らかにしている。

第7章では、定常せん断流動場での流動形態二色性・流動複屈折の測定を行い、同一測定条件での流動小角光散乱法・レ

オリジー法による測定との比較により、流動誘起相分離に伴う系内の構造形成と分子の配向に関する議論を行っている。流動誘起相分離が生じているせん断速度領域において、低せん断速度領域ではせん断流動により誘起された相分離構造は流動と垂直方向にやや広がっており、その中で高分子鎖はわずかに流動方向に配向しているだけであるが、高せん断速度領域では流動方向に長く伸びて糸状の相分離構造を形成し、その中の高分子鎖は強く流動方向に配向していることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

高分子溶液の構造形成に対する外部場の効果を明らかにすることは、高分子材料の内部構造を制御するために重要である。本論文は、高分子準希薄溶液を研究試料として用いて、静止場中では一相状態にある本系にせん断流動場を印加することにより誘起される相分離現象（流動誘起相分離現象）に関して実験的に研究した結果をまとめており、得られた主な成果は次の通りである。

1. 流動小角光散乱法による実験の結果、本系に定常せん断流動場を印加するとバタフライ状の強い散乱が発現することを見出し、これが流動により系内に誘起された異方的な相分離構造によるものと予測した。さらにレオロジー測定との比較により、せん断速度の大きさによって系内の構造が系統的に変化することを明らかにした。

2. 流動小角光散乱測定に加え、系に流動を印加した状態で光学顕微鏡による構造の実空間観測ができる測定装置（流動光学顕微鏡装置）を開発した。これを用いて、流動により誘起された相分離構造の実像を得ることに初めて成功し、上記予測を確認した。

3. 高せん断速度領域において、流動方向に長く伸びた糸状の流動誘起相分離構造が系内に現れることを発見し、この相分離構造の形成が粘度・法線応力の急激な上昇という異常なレオロジー挙動と関連することを示した。

4. 流動形態二色性及び流動複屈折の測定を行い、せん断流動場中での相分離構造の形態および相分離構造内の高分子鎖の配向のせん断速度依存性を明らかにした。

5. 以上の定常せん断流動場の研究に加えて、せん断流動開始後の系の過渡変化を時分割流動小角光散乱、流動光学顕微鏡およびレオロジー法により研究し、せん断流動場中での相分離構造形成の時間発展を明らかにした。

以上、本論文はせん断流動下における高分子準希薄溶液の秩序構造形成機構を解明し、高分子材料の構造制御に必要な基礎的知見を与えるものであり、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）の学位論文として価値あるものと認める。また平成9年11月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問した結果、合格と認めた。