

氏 名	まつ みや ゆ み 松 宮 由 実
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2129 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 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Dielectric and Viscoelastic Investigation of Global Dynamics of Cis-Polyisoprene (シス-ポリイソプレンの分子運動に関する誘電的および粘弾性的研究)
論文調査委員	(主 査) 教授 尾崎 邦宏      教授 吉崎 武尚      教授 田中文彦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、シス-ポリイソプレンの分子運動を誘電的および粘弾性的手法で研究した成果をまとめたものであり、9章から成っている。

第1章は序論であり、研究の背景、目的および論文構成について述べている。

第2章は試料の調製(合成・特性解析)の方法、および、誘電測定・粘弾性測定の原理と測定法について述べている。

第3章では、主鎖に沿って平行な電気双極子を持つA型高分子に対して、巨視的な粘弾性量、誘電量と鎖の形態・運動に対応づける分子論的表式をまとめている。

第4章は、絡み合い高分子鎖の運動に対して、束縛解放機構と管膨張機構を考慮したMilner-McLeishモデルなどの既存の分子モデル、および、本研究において構築した改良モデルについてまとめている。また、管膨張過程で成立する粘弾性量と誘電量の関係も導出している。

第5章では、鎖の運動に対する束縛解放機構の寄与が異なる3種のマトリクス中における一連の双極子反転直鎖ポリイソプレンの誘電挙動を検討している。これらのポリイソプレン鎖はほぼ同一の分子量を持つが、異なる場所で一度だけ反転したA型双極子を持つ。そのため、これらの鎖の分子運動は同一であるが、誘電挙動は異なっている。この誘電挙動の差を利用して鎖の運動を実験的にモード分割し、運動の固有関数と緩和時間分布は束縛解放機構の運動への寄与にほとんど依存しないことを明らかにしている。また、緩和時間分布はRouse型束縛解放モデルの予想に近いが、固有関数はモデルが予想する正弦関数とは完全には一致しないことも明らかにしている。

第6章では、第5章で実験的に決定した固有関数と緩和時間を用いて、鎖運動の詳細な特徴を検討している。特に、固有関数と緩和時間を用いて、異なる部分鎖同志の短時間運動が完全に相関を持つ場合と、全く相関がない場合について、それぞれの複素剛性率を計算している。これらの計算値と実測データとの比較により、部分鎖運動の相関の程度は鎖の運動に対する束縛解放機構の寄与で決定され、この寄与が大きいほど部分鎖運動の相関が低下することを明らかにしている。

第7章では、単分散絡み合い直鎖ポリイソプレンについて、終端緩和領域で管膨張が実際に起こる場合に成立する誘電量と粘弾性量との関係式(4章)を実験的に検証している。単分散絡み合い直鎖の終端緩和に対してはこの関係式が成立し、管膨張機構が単分散直鎖の運動において重要な役割を果たしていることが明らかにされている。一方、低分子量絡み合いポリブタジエン・マトリクス中の希薄ポリイソプレン・プローブ鎖については、この関係式が長時間域で破綻する事を見出している。さらにこの破綻から、実際のプローブ鎖の緩和がプローブ鎖の絡み合いセグメントの相互平衡化をもたらす束縛解放機構に支配されていることを明らかにしている。

第8章では、単分散絡み合い星型ポリイソプレン鎖について、管膨張過程と束縛解放過程を考慮した管モデル(4章)の枠内で、粘弾性量と誘電量を比較している。誘電量と粘弾性量の比較から、膨張管中の枝収縮を仮定した単純な分子モデル(Milner-McLeishモデル)は成立しないこと、束縛解放機構が星型鎖の終端緩和を支配していることを明らかにしている。

さらに、このことをふまえたモデルの修正（4章）によって、モデルの予想とデータの一致が改善されることが示されている。

第9章は結論であり、本論文の成果と今後の問題をまとめている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、A型電気双極子を有するシス-ポリイソプレン（PI）をモデル物質として用い、誘電量と粘弾性量の対比から、絡み合い高分子のダイナミクスの詳細を解明した結果をまとめたものである。本論文によって得られた主な成果は以下の通りである。

- 1) 分子量は同一であるが双極子の反転部位が異なる一連の直鎖PIについて誘電測定を行い、分子運動の固有関数と固有値を実験的に決定した。さらに、この固有関数が現在の分子理論（管模型理論）では記述できないことを示し、理論の問題点を明らかにした。
- 2) 誘電測定から決定した固有関数、固有値から粘弾性量を計算し、実験データと比較した。この比較から、絡み合い直鎖内のセグメントの運動相関は、束縛解放機構によって減少することを見出した。
- 3) 双極子反転のない直鎖PIの粘弾性緩和関数 $\mu$ と誘電緩和関数 $\Phi$ を比較して、現在の絡み合い分子理論（管模型理論）が想定する管膨張機構の妥当性を検討した。とくに、管膨張機構が働く場合の $\mu$ と $\Phi$ の関係式を理論的に導出し、単分散直鎖についてはこの関係が成立すること、一方、ブレンド系中の希薄成分についてはこの関係が破綻することを明らかにした。この結果に基づき、管膨張機構が働くためには束縛解放機構による絡み合いセグメントの相互平衡化が不可欠であることを解明した。
- 4) 星型分岐PIの $\mu$ と $\Phi$ を比較して、星型鎖に対する管膨張機構の妥当性を検討した。その結果、管膨張機構が働く場合の $\mu$ と $\Phi$ の関係式が単分散星型鎖については破綻すること、また、絡み合いセグメントの相互平衡化が不十分であるためにこの破綻が生じることを解明した。この結果に基づいて、現在の管膨張理論に束縛解放機構を取り込んだ修正理論を定式化し、この修正によって実験と理論の一致が改善されることを見出した。

以上要するに、本論文は絡み合い高分子のダイナミクスについての新規かつ詳細な知見を得たものであり、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14年1月21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。