

氏 名	あら き おさむ 荒 木 修
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1949 号
学位授与の日付	平 成 12 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 材 料 化 学 専 攻
学位論文題目	無定形高分子とそのブレンド系の力学特性と構造緩和

論文調査委員 (主 査) 教 授 升田利史郎 教 授 小林四郎 教 授 木村俊作

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体 (α MSAN) などの無定形高分子及びそれらを成分とする下限臨界共溶温度 (LCST) 型の高分子ブレンドの力学特性について、非平衡構造の緩和と高分子鎖間の相互作用の観点から研究した成果をまとめたものであり、10 章からなっている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景及び本論文の構成について述べている。

第 2 章では、PMMA の徐冷過程で起る構造変化と体積変化について述べている。徐冷過程でガラス転移温度 (T_g) よりも低温 (T_Q) から急冷された試料の動的粘弾性関数の温度分散曲線は、室温まで徐冷された試料のそれと T_Q 以上の温度領域で一致することを見いだしている。この結果と密度の測定から徐冷過程では高分子鎖の大きいスケールの運動から凍結されると結論している。

第 3 章では、PMMA 溶融物を急冷した試料 (QU 試料) の T_g 以下の温度での経時平衡化過程 (physical aging) について述べている。熱処理試料の動的粘弾性関数の温度分散曲線は、低温側で徐冷試料のもの、高温側で QU 試料のものと一致し、そのクロスオーバー領域は熱処理時間とともに高温側に移動することを観測している。このことから、経時平衡化過程は高分子鎖の小さいスケールの運動から起こると結論している。また、この結論が密度の測定結果と矛盾しないことを示している。

第 4 章では、PMMA と同様に代表的な無定形高分子であるポリスチレン (PS) を用いて、高分子ガラスの構造緩和が動的粘弾性関数の温度分散に及ぼす影響について調べている。急冷された PS 試料の動的粘弾性関数の温度分散曲線が熱処理時間とともに変化し、前章で得た PMMA の結果と極めて類似していることを示している。また、これらの挙動が分子量分布にも依らないことを示している。

第 5 章では、ランダム共重合体の無定形高分子である α MSAN を用いて、高分子ガラスの動的粘弾性関数の温度分散に及ぼす熱履歴の影響について述べている。 α MSAN について得られた結果は、PMMA と PS について述べた結果と類似していることから、動的粘弾性から見た Physical aging の挙動は高分子ガラスに共通するものであることを示している。

第 6 章では、単一相状態にある PMMA/ α MSAN ブレンド系試料を用いて、ブレンドした効果がガラス領域での物性値にどのように影響するか述べている。ブレンド試料は単一の α 緩和温度 (T_α) をもち T_α 対 α MSAN 分率曲線は上に凸になり、同時に密度は低下することを見だし、PMMA と α MSAN が相溶すると高分子鎖の運動が拘束されると推論している。さらに、成分高分子が相溶するメカニズムを PMMA 鎖と α MS 連鎖の相互作用を用いて説明している。

第 7 章では、PMMA/ α MSAN ブレンドの相構造が動的粘弾性に及ぼす影響について述べている。相分離試料の動的粘弾性関数の温度分散曲線には α 緩和は一つしか現れず、相分離試料の T_α は単一試料の T_α より低下するが、密度は高くなることを見いだしている。相分離試料が低い T_α を与える原因は、ブレンド試料の T_α が LCST よりも低いいため、相分離試料は非平衡状態にあり、熱的に不安定になることであると推論している。

第 8 章では、ガラス状態にある PMMA/ α MSAN ブレンドの相構造が引張特性に及ぼす影響について調べている。単一相

ブレンド試料では初期弾性率対 α MSAN 分率曲線は上に凸になることを示している。この結果は、この系が相溶状態において成分高分子鎖間に相互作用が働いていることに起因するものであると推論している。単一相試料を相分離させると初期弾性率は低下することを示し、これは PMMA-rich 相と poor 相との界面部分で変形が大きくなり、塑性変形が生じることなどに起因すると結論している。

第9章では、LCST 型の高分子ブレンドの1つである PMMA/ α MSAN のブレンドを用いて、その相分離温度近傍での溶融状態で動的粘弾性について述べている。相分離する温度を境にして高分子ブレンドの動的粘弾性の周波数依存性曲線の形が大きく異なることを明らかにし、動的粘弾性の周波数分散の測定が相分離温度を評価する有効な方法であることを示している。

最終章では、本研究で得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体 (α -MSAN) などの無定形高分子及びそれらを成分とする高分子ブレンドについて、動的粘弾性の温度分散と密度の測定結果から、非平衡構造緩和と高分子鎖間相互作用について研究・考察した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. PMMA の徐冷過程において、動的粘弾性と密度が系統的に変化することを見出し、内部構造の凍結過程を解明した。
2. 経時平衡化 (physical aging) 過程における動的粘弾性の測定から、非平衡内部構造の平衡化に寄与する高分子鎖の運動とセグメントスケールの関係を明らかにした。
3. 無定形高分子の構造緩和は、分子鎖の化学構造、分子量、分子量分布などに依存しないことを示した。
4. PMMA/ α -MSAN ブレンド系においては、相溶状態では PMMA 鎖と α -MSAN 鎖中の α -MS 連鎖との間に強い相互作用が存在すること、及び相分離状態ではそれが消滅することを示した。この結果は、密度の測定及び引張特性の測定によっても確かめられた。
5. 高分子ブレンド系の溶融状態における粘弾性関数の測定が相分離温度の評価に極めて有用であることを見出した。

以上要するに本論文は、無定形高分子ガラスとそのブレンド系における内部構造とその緩和及び高分子鎖間相互作用に関して基礎的知見を与えるものであり、その成果は学術上、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 12 年 2 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。