

氏 名	さいとう しん 齋 藤 伸
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2057 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	Light Scattering and Small-Angle Neutron Scattering Studies on Shear-Induced Structures in Semidilute Polymer Solutions (光散乱・小角中性子散乱による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 尾 崎 邦 宏 教 授 吉 崎 武 尚

論 文 内 容 の 要 旨

静止状態で一相状態にある高分子準希薄溶液にせん断流動を印加することにより、系に濃度ゆらぎが励起され、やがて構造形成に至る現象が知られている。本論文は、この高分子準希薄溶液における流動誘起構造形成を、散乱法によるその場観察により、発現する構造の特徴及び発現条件などを詳細かつ定量的に明らかにしたものであり、序論一章と本論六章から構成されている。

第一章は序論であり、高分子準希薄溶液の流動誘起構造形成に関する基礎理論において「応力と拡散の動的結合」という新しい概念が重要な役割を果たしていることを解説し、また従来の研究成果の紹介、研究目的並びに本論文の構成について述べている。特に、本論文で解明すべき問題点として、(i)流動誘起構造の階層性、(ii)流動誘起構造の発現条件、(iii)実験と理論との比較による理論の妥当性、(iv)流動の種類による構造形成の違い、があることを明確にし、これら四つの解明を目指すことが本論文の目的であることを明示している。

第二章では、一定せん断速度を持つ定常せん断流動により誘起される構造の階層性を、光散乱測定と小角中性子散乱測定により、非常に幅広い波数範囲 ($0.001 \sim 1 \text{ nm}^{-1}$) において明らかにしている。特に、 $0.01 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 波数領域 (一般に界面構造を反映) において $I(q) \sim q^{-3}$ を観測している ($I(q)$: 散乱強度, q : 波数)。形成された構造が明確な界面を持つ場合、 $I(q) \sim q^{-4}$ が期待されるが、これに反した結果が得られたことにより、定常せん断流動に誘起された構造は明確な界面を持たないことを明らかにしている。また、ミクロンスケールの構造による干渉性散乱ピーク、流動の影響を受ける空間スケールから受けない空間スケールへのクロスオーバー波数の存在などを確認し、様々なレベルの空間スケールにおいて、重要な知見を得ることに成功している。

第三章では、定常せん断流動に誘起される構造の発現条件を、温度及び組成の関数として精密に調べている。光散乱強度をせん断速度の関数として測定し、光散乱強度が上昇し始めるせん断速度を臨界せん断速度と定めた。温度の上昇、もしくは組成の減少に伴い、臨界せん断速度は大きくなることを明らかにしている。この臨界せん断速度の温度及び組成依存性は、第一章で概説した小貫の理論により説明可能であり、この理論の妥当性を定性的に裏付けている。また、従来の理解では、臨界せん断速度は系のレオロジー的性質によって一義的に決まるとされていたが、得られた結果の理論解析により、系の熱力学的性質にも依存していることを明らかにしている。

第四章では、第一章で概説した理論に Kaye-BKZ 構成方程式を組み合わせ、ゆらぎの振幅は小さいという近似 (線形近似) の下、構造因子を数値計算している。従来の構造因子の計算においては、緩和時間をつつしか持たない単純な力学モデルが用いられてきたが、Kaye-BKZ 構成方程式を用いることにより、これまで表現し得なかった、(i)応力の非線形挙動、(ii)力学的緩和時間のモード分布、の効果を組み入れることに成功している。得られた構造因子の強度分布は実験結果と定性的に一致するが、せん断速度の増大に伴う構造発展は実験結果とは全く逆の挙動を示すことを明らかにし、線形近似の限界を示唆している。

第五章では、ひずみが正弦波的に変化する動的せん断流動の下での構造形成を、光散乱を用いて観測している。動的せん断流動の下での構造発現は、ひずみ振幅と周波数により規定され、ひずみ振幅を縦軸、周波数を横軸に持つ、構造形成の有無に関する相図が存在することを発見している。さらに、ある与えられたひずみ振幅とひずみ位相において、周波数の増大に伴い、構造の大きさは小さくなるが、構造の振幅（構造間の濃度差）はある周波数において最大値をとることを見出している。この結果を、動的せん断流動の下では構造形成への駆動力と構造形成に与えられる時間（ひずみ周期）が競合していることに基づき説明している。

第六章では、動的せん断流動に誘起される構造の階層性を、光散乱測定と小角中性子散乱測定とによって明らかにしている。特に、 $0.02 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ において $I(q) \sim q^{-4}$ を観測し、第二章で明らかにした定常せん断流動に誘起される構造とは対照的に、動的せん断流動に誘起される構造は明確な界面を有することをはじめて明らかにしている。

第七章では、動的せん断流動に誘起された構造は明確な界面を持つが、定常せん断流動に誘起された構造は明確な界面を持たないことの原因について、理論的な説明を与えている。第一章で概説した理論によれば、流動の下では、(1)応力と拡散の動的結合に基づく濃度ゆらぎの励起の機構と、(2)励起された濃度ゆらぎを抑制する、せん断流動が元来持つ対流の効果とが同時に働いている。この二つの効果をそれぞれの流動の場合について詳細に検討した結果、定常せん断流動では、対流の効果が強く働き、明確な界面を持つまで構造は成長しないが、動的せん断流動の下では対流の効果が弱く、特に法線応力によって濃度ゆらぎは強く励起され、明確な界面を持つまで構造は成長することを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

高分子準希薄溶液において流動場の印加により誘起される構造形成は、「応力と拡散の動的結合」という新たな物理概念の典型的一例として、非平衡統計物理学・高分子物理学において重要な位置を占めている。また工学的観点からは、成形段階でその力学的性質が大きく影響される、高分子材料の内部構造制御に関わる重要な問題でもある。本論文では、高分子準希薄溶液における流動誘起構造の特徴や発現条件などについて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. 流動誘起構造の階層性を、光散乱と小角中性子散乱によって明らかにした。静止状態においては様々な時間・空間スケールの濃度ゆらぎが連続的に分布する。この濃度ゆらぎに対するせん断流動の影響はその時間・空間スケールによって異なるため、必然的に流動誘起構造は階層性を持つことが予想される。本論文では、定常せん断流動と動的せん断流動に誘起される構造の階層性が(i)ミクロンスケールの周期構造、(ii)サブミクロンスケールの界面構造、(iii)ナノスケールの構造内の濃度ゆらぎ、の三つに分けられることを明らかにした。特に界面構造からの散乱を解析した結果、定常せん断流動に誘起される構造は明確な界面を持たないが、動的せん断流動に誘起される構造は明確な界面を持つことを発見した。また、この流動の違いによる構造形成の違いについて、理論的説明を与えることにも成功した。

2. 流動誘起構造の発現条件を定量的に明らかにした。定常せん断流動の場合、ある臨界せん断速度 $\dot{\gamma}_c$ 以上で構造が発現し、 $\dot{\gamma}_c$ は系の熱力学的性質と粘弾性的性質の双方に強く依存することを示した。また、 $\dot{\gamma}_c$ の温度及び濃度依存性を詳細に明らかにし、これが第一章で紹介した非平衡統計力学理論と定性的に一致することを見出した。一方、動的せん断流動の場合、流動を特徴づけるひずみ振幅 γ_0 と周波数 ω により構造形成が規定されることを明らかにした。すなわち、 γ_0 - ω 空間において、構造発現の有無に関する相図の存在を発見した。

以上、本論文は高分子準希薄溶液における流動誘起構造の階層性や発現条件などについて、新たな知見を数多く得ており、基礎学問上、また工学上貢献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した結果、合格と認めた。