

氏 名	やまもと たかし 山 本 崇
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2271 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 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	STUDIES ON LONG TIME RELAXATION OF MALTI-ARM STAR POLYMERS (枝の数の多い星形高分子の長時間緩和に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 瀧 川 敏 算 教 授 木 村 俊 作 教 授 糊 谷 信 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、長時間領域に現れる枝の数の多い星形高分子 (multi-arm star) に特徴的な力学緩和を高分子レオロジーの現象論の観点から研究・考察した結果をまとめたものであり、6章と summary からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景および本論文の構成について述べている。

第2章では、本研究に用いた4種類の枝の数の多い星形ポリスチレン試料の合成、分子特性解析およびそれらの溶融物の動的粘弾性挙動について述べている。高分子鎖間からみ合いがある multi-arm star 溶融物では、枝の数の少ない星形高分子 (regular star) のからみ合い系には見られない新たな力学緩和が、からみ合い緩和よりも長時間の領域に現れることを見いだしている。また、からみ合いが存在しない系でも、長時間領域に新たな力学緩和が現れることを明らかにしている。multi-arm star 溶融物の零せん断粘度は、長時間緩和の存在により枝の分子量が同じ regular star のそれよりも著しく増大することも見いだしている。

第3章では、multi-arm star 溶融物の応力緩和挙動について述べている。溶融物試料の応力緩和曲線にも、動的粘弾性に見られた長時間緩和とはほぼ同じ時間領域に multi-arm star に特徴的な力学緩和が現れ、この長時間緩和の緩和強度はひずみの増加とともに低下することを明らかにしている。さらに、緩和強度のひずみ依存性は早形高分子の枝の分子量に依存し、分子量が増加するにつれて依存性が弱くなることを見いだしている。他方、長時間緩和の緩和時間はひずみにはほとんど依存せず、大変形下での緩和時間は動的粘弾性測定で得られた線形粘弾性での緩和時間とはほぼ一致することも見いだしている。

第4章では、multi-arm star の溶液の動的粘弾性を調べている。濃厚溶液でも溶融物と同様に、動的粘弾性関数の長時間領域に multi-arm star に特徴的な緩和が現れることを明らかにしている。長時間緩和の緩和強度と緩和時間の分子量および濃度依存性を定量的に議論するため、実験で得られた濃厚溶液および溶融物の動的粘弾性関数から、長時間緩和に帰属される緩和スペクトルを計算し、緩和強度と緩和時間を求めている。緩和強度は星形高分子の数濃度 (N) のみに依存し、高濃度領域では緩和強度は N^2 に、低濃度領域では N に比例することを見いだしている。さらに、緩和強度の N 依存性が2乗から1乗に変化するところの N は、溶液中にある高分子鎖の重なり濃度に対応することを明らかにしている。また、緩和時間は N に直接には依存しないことも見いだしている。

第5章では、multi-arm star の濃厚溶液の応力緩和挙動について述べている。溶融物に関する結果と同様に、ひずみが大きくなると緩和強度は低下するが、緩和時間はひずみには依存しないことを明らかにしている。溶液系での緩和強度のひずみ依存性を求め、それを溶融物が示す緩和強度のひずみ依存性と比較・検討している。濃厚溶液では緩和強度のひずみ依存性は溶融物のそれより強くなるが、それでもその緩和強度のひずみ依存性は、枝の数の多い星形高分子の長時間緩和と同じ応力発現機構をもつ剛体球分散系の力学緩和のそれよりはるかに弱くなることを見いだしている。枝の数の多い星形高分子の緩和強度のひずみ依存性は、枝の分子量の違いに起因する分子の柔らかさに強く依存すると推測している。

第6章では、第2章から第5章で得られた結果に基づいて multi-arm star の長時間緩和の緩和機構について考察している。線形粘弾性の範囲では、multi-arm star の長時間緩和は分子の並進拡散に起因するとすれば得られた実験結果はほぼ説明できるが、応力緩和実験から得られた長時間緩和の非線形挙動は単純な分子の並進拡散では説明できないことを指摘している。長時間緩和の線形および非線形粘弾性を説明するため、ポテンシャル場の中を星形高分子が拡散することにより応力が緩和するというモデルを提案している。このモデルは、multi-arm star の長時間緩和が示す線形粘弾性および非線形粘弾性をうまく説明できると結論づけている。

Summary 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、枝の数の多い星形ポリスチレンの溶融物および溶液の動的粘弾性および応力緩和挙動を詳細に調べ、得られた結果より枝の数の多い星形高分子に特徴的な長時間緩和の緩和機構について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)枝の数の多い星形ポリスチレンの溶融物は、枝の数が少ない星形高分子には見られない新たな力学緩和を長時間領域に示し、この長時間緩和は溶液系でも現れることを明らかにしている。長時間緩和の緩和強度は星形高分子の数濃度のみに依存し、高濃度領域では数濃度の2乗に、低濃度領域では数濃度の1乗に比例することを見いだしている。また、緩和強度の分子数濃度依存性が1乗から2乗に変化する数濃度は溶液中にある高分子鎖の重なり濃度に対応することを示している。

(2)溶融物および溶液に見られる長時間緩和には、ひずみの増加とともに緩和弾性率が低下するという非線形性が現れることを見いだしている。長時間緩和の緩和強度は、からみ合い緩和のそれよりも弱いひずみ依存性を示し、特に、溶融物では緩和強度のひずみ依存性が著しく低下することを見いだしている。他方、長時間緩和の緩和時間はひずみの大きさには依存せず、大変形下での緩和時間は線形粘弾性から得られた緩和時間に一致することも明らかにしている。

(3)枝の数の多い星形高分子に特徴的な長時間緩和は、星形分子のブラウン運動に起因することを示し、長時間緩和の線形および非線形粘弾性を説明するモデルを提案している、このモデルは、実験結果をうまく説明できることを明らかにしている。

以上要するに本論文は、枝の数の多い星形高分子の長時間緩和に関して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15年2月20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。