

審査結果の要旨

論文提出者氏名 小山 岳人

本論文は、高分子溶液系を用いた粘弾性相分離現象の研究について述べている。粘弾性相分離現象は、混合系を構成する 2 種類の分子の運動性が著しく異なる動的に非対称な系で発現すると考えられている。本研究では、動的に非対称な混合系のなかでも、高分子溶液系に着目して、粘弾性相分離現象における構造形成のダイナミクスを実験的に研究し、その形成機構について考察している。

第 1 章の序論に続き、第 2 章では研究の背景および目的について述べている。流体系の相分離現象は、物質系によらず普遍的に記述できると考えられてきたが、混合系を構成する 2 種類の分子の運動性がほぼ等しい(動的に対称)ということが暗に仮定されてきた。粘弾性相分離現象は、動的に非対称な系で現れ、流体系の相分離現象で現れる特徴とは異なった新しい特徴を有することが既に明らかとなっているが、パターン形成のダイナミクスやメカニズムに関しては、未知の部分が多い。粘弾性相分離現象では、運動性の低い分子が濃厚な相が、相分離の過程で過渡的にゲル化していると考えられ、それが粘弾性相分離現象の本質であると考えられる。本研究では、動的非対称性と過渡的ゲル化形成との関わりについて明らかにすることを目的として、高分子溶液系を用いて、クエンチ深さ、高分子の分子量、初期濃度をパラメータとして動的非対称性の効果を制御し、相分離のパターン形成過程のダイナミクスに関する実験的研究を行った。

第 3 章では、実験で用いられた試料と測定系について述べている。試料は、高分子溶液系 (polystyrene/diethyl malonate) を使用した。相分離過程は、位相差顕微鏡を用いて得た画像をパーソナルコンピュータに取り込み、デジタル画像解析の手法により、画像の 2 値化、FFT(高速フーリエ変換)などの処理を行うことで、相分離過程の特徴を抽出し、定量化する方法について記述している。

第 4 章では、臨界溶液における粘弾性相分離現象の温度依存性と、分子量依存性に関する研究について述べている。温度クエンチの効果と高分子の分子量をパラメータとして動的非対称性を制御し、これらが相分離のパターン形成に及ぼす影響について研究を行った。

具体的には、相分離の初期、後期過程にそれぞれ着目したパターン形成のダイナミクスの測定を行った。モルフォロジー、ダイナミクスに関する測定など複数の方法を用い、過渡的ゲルが形成され粘弾性の効果が顕著に現れる遷移温度 T_l を特定した。このようにして決めた T_l の分子量依存性について、以下のような新しい知見を得た。複数の方法で決定した T_l は互いにほぼ一致し、それらを $1/(1+N^{1/2})$ (N は重合度) に対してプロットしたところ、ひとつの直線上に乗ること、すなわち、 $\Theta - T_l \propto N^{-1/2}$ の関係が成り立つことを見出した。この結果は、分子量無限大の極限では、 T_l は Θ 温度に一致することを示唆する。

さらに、 T_l 以下でのダイナミクス、モルフォロジーの測定により、弾性ゲル状となった

高分子リッチ相を破壊するようなパターンが現れる第 3 の領域があることを見出し、通常の粘弾性相分離からゲルの破壊パターンを伴うゲル相分離へ移行する遷移温度を T_{gel} と名づけた。この T_{gel} の測定を各分子量に対しおこなったところ、 $\Theta - T_{gel} \propto N^{-1}$ であることが明らかとなった。これらの結果から、 T_i 以下における過渡的ゲルと T_{gel} 以下でのゲルについて、分子レベルでのミクロなネットワーク形成という観点から、形成メカニズムを考察している。

第 5 章では、粘弾性相分離現象の、温度依存性と濃度依存性に関する研究について述べている。ここでは、クエンチ深さと、初期濃度をパラメータとして動的非対称の効果を制御し、相分離パターンへの影響を測定している。実験では、PS の分子量を 7.06×10^5 に固定して、相分離構造のモルフォロジー的特徴から、 T_i 、 T_{gel} を決定し、その濃度依存性を測定した。この測定により、2.91wt%PS を境目にして、 T_i の濃度依存性が変化することが明らかとなった。すなわち、2.91wt%PS より希薄な領域では、 T_i は PS の濃度とともに上昇し、一方、2.91wt%PS より濃厚な領域では、 T_i は PS の濃度とともに下降する。また、 T_{gel} は濃度とともに上昇していくことが見出された。以上の結果をふまえ、高分子ネットワークの形成による過渡的ゲル化の形成という観点からその形成機構について考察し、 T_i 、 T_{gel} の濃度依存性を説明した。

以上のとおり、本研究では粘弾性相分離現象の本質である過渡的ゲルの形成に関する新たな知見が見出されており、これは、その物理的機構を明らかにする上で極めて重要である。これらの知見は、凝縮系における相分離現象の包括的な理解という観点からも意義深い。

以上本研究で得られた成果は、物理工学上非常に重要なものである。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。