

審査の結果の要旨

論文提出者氏名

小村 元憲

本論文は、「ソフトマテリアルのナノ物性」と題し、ナノスケールでのソフトマテリアルの力学物性評価及びエラストマーのナノサイズの微結晶の生成・成長過程についての実験結果と考察をまとめたものである。本論文は2部全8章から構成されており、第I部(第1章～第4章)は「AFMによるソフトマテリアルのナノ力学物性の研究」、第II部(第5章～第8章)は「パルス法NMRによるエラストマーの伸張結晶化過程の研究」について述べている。

第1章は序論であり、研究背景と主に用いた装置である原子間力顕微鏡(AFM)の説明、及び、これまでに報告されている実験結果や理論について述べた後、本研究の目的を述べている。ナノスケールで精密制御された材料を作るためにはそのスケールでの評価法が必要不可欠となり、その評価法の一つとして、高分子材料に対するナノスケールでの力学物性評価法の確立という大きな目標を立てている。本論文ではその中で力学物性測定モデルサンプルとして polystyrene/poly(vinyl methyl ether) (PS/PVME) を選択し、AFM のコンタクトモードによる Force curve 測定、Friction loop 測定の様々な物理量の依存性を調べることを通じて、評価法の確立と共に、マクロな系に対する測定と比較することが目的であると述べている。

第2章では実験手法についての説明がなされている。Friction loop 測定をソフトマテリアルに適用し、定量的に評価することが可能になる為のブレイクスルーとなる測定手法について述べている。高速走査をすることにより、AFM 測定を困難にするティップの試料への入り込みが制限されることを発見し、その現象を利用することにより、条件一定の摩擦力測定を行い、定量評価を実現している。

第3章では Force curve 測定、Friction loop 測定の主な結果を示し議論を行っている。Force curve 測定では温度の上昇と速度の低下にともない、試料へのティップの入り込み深さ (indentation depth) と凝着力が一様に増加していることを示している。また、単位面積あたりの凝着力が温度に対して一定であるという結果が得られている。Friction loop 測定では摩擦の散逸エネルギーが速度・温度に対しそれぞれ極大値を示すという結果が得られ、速度-温度換算則によりマスターカーブを描くことに成功している。本論文で最も重要な結果である indentation depth の評価を同時に行い、散逸エネルギーのピークより低速度側では大きな indentation がおこり、ピークより高速度側になると indentation が制限されるという結果が得られ、indentation depth curve についてもマスターカーブを描くこと

に成功している。このことを通じて、速度の増加、温度の低下に伴う系の実効弾性率の増大による摩擦力の増加の効果と、実効弾性率の増大に起因する接触面積の減少による摩擦力の減少の効果の競合により、散逸エネルギーが極大を示すということを述べている。マスターカーブのピーク幅がマクロな系で得られるものよりも数桁狭いという結果になり、マクロな系での測定では多重接触が起きており、今回のナノスケール計測の様々な条件での測定の重ね合わせを検出していると考察している。また、**Friction loop** の加重依存性や走査範囲依存性を調べることにより、**indentation** の起こる起源がティップと表面とのステイックスリップに関係するものであると述べている。

第 4 章は第 I 部の結論であり、本研究を通して **AFM** がソフトマテリアルのナノ力学物性測定の強力なツールであること言及している。

第 5 章は第 II 部の序論である。エラストマーの一般的特徴、エラストマーの結晶化のこれまでの実験結果や理論を示し、核磁気共鳴法(**NMR**)の原理を述べた後、本研究の目的を述べている。伸張下でのエラストマーの結晶化機構を明らかにすることを目的としている。

第 6 章では実験手法について述べている。パルス法 **NMR** による **T₂** 緩和測定に用いたパルス系列を示している。**T₂** 緩和測定は **nm** 以下までの情報を検出することができ、エラストマーの結晶化で生成する微結晶を十分評価できるということについて言及している。

第 7 章は主な結果と議論である。伸張下での天然ゴムの結晶化過程の長時間の測定結果と、融解過程の測定結果を示している。天然ゴムの結晶化は 3 ヶ月以上に及ぶ長期の過程であることを示している。融解過程の測定では高伸張下で結晶化した試料は **20°C** 付近で明確に融解挙動が変化することを見いだしている。両過程の全ての結果から、天然ゴムの結晶化では、ミクロな分子鎖の伸張率分布に起因して、まず、高度伸張された分子鎖が速い結晶化を起こし、その後緩んだ鎖が徐々に遅い結晶化を起こす、というモデルを提唱している。

第 8 章では第 II 部の結論を述べており、この部で明らかにされたことの要約が述べられている。

以上をまとめると、本論文では第 I 部においてソフトマテリアルに対するナノ力学物性の評価法を確立し、**PS/PVME** ブレンド系について様々な依存性を明らかにしており、第 II 部ではナノスケールの構造をもつエラストマーの微結晶の生成・成長過程について、新しいモデルを提唱するに至っている。ソフトマテリアルのナノスケールでの物性の評価及び評価法の確立という点で、物理工学への寄与は非常に大きい。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。