The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Structural and Rheological Studies on Highly Cross-Linked Polymeric Systems
Author(s)	馬路, 哲
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34035
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　馬路　哲　）	
論文題名	Structural and Rheological Studies on Highly Cross-Linked Polymeric Systems (高架橋系高分子の構造とレオロジーの研究)

論文内容の要旨

本論文は、高架橋系高分子の構造とレオロジーの関係について研究した論文である。
従来高分子材料のレオロジーについては粗視化分子モデルによって説明される。その粗視化された単位を粘弾性セグメントと呼ぶが、そのサイズは線状高分子の場合繰り返し単位(モノマー)が10個程度である事が知られている。しかしながら、分岐高分子や架橋高分子において粘弾性セグメントよりも小さなスケールで分岐や架橋が生じた場合、従来の粘弾性セグメントを用いた分子モデルでレオロジーを理解できるかどうかは明らかではない。
そこで本研究において、第2章では高密度に分岐した高分子であるノボラック樹脂の構造とレオロジーについて、GPC、NMR、粘弾性、複屈折の測定にて解析を行った。その結果ノボラック樹脂は超分岐構造を持つ高分子であり、そのフラクタル次元を考慮した高分子性の分子運動がガラス転移と近い時間領域に粘弾性に現れる事が分かった。第3章では水素結合にて多数の分岐構造や架橋構造を生じる高分子であるポリ酢酸ビニルービニルアルコール共重合体の構造とレオロジーについて、NMR、FT-IR、SAXS、WAXS、粘弾性の測定にて解析を行った。その結果、ポリ酢酸ビニルービニルアルコール共重合体はDebye-Bueche型の散乱関数で表される強い相関をもった水素結合の凝集構造を持つ事が分かった。この凝集構造は粘弾性にMaxwellの式で表される長時間緩和をもたらし、これは水素結合の凝集構造の寿命をもつ一時的な架橋構造による物である事が分かった。第4章では高密度に分岐を有する高分子であるフェノール樹脂の構造とレオロジーについて、それぞれDSC、粘弾性、複屈折の測定にて解析を行った。その結果、フェノール樹脂はゴム状態においてその弾性率が従来のゴム弾性論では説明できず、応力光学則(SOR)が成立しない事が分かった。これはフェノール樹脂は架橋構造を作るときに不均一構造を生じる事で、ガラス転移よりも長時間においても緩和しないガラス成分が粘弾性に大きく影響を与える為であると示唆された。また、複屈折の結果から未緩和ガラス成分の量を見積もる事により従来粘弾性のゴム状平坦部から見積もる事のできなかった架橋点間の分子量を見積もる事が可能となった。
これらの結果により従来の粗視化分子モデルでは十分に説明できなかった高密度に分岐や架橋をした高分子について、粘弾性特性とその構造について理解する為の知見を得る事ができた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　馬路　哲　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教 授	井上　正志
	副 査	教 授	佐藤　尚弘
	副 査	教 授	今田　勝巳
	副 査	講 師	浦川　理

論文審査の結果の要旨

本論文は、高架橋系高分子の構造とレオロジーの関係について精査したものである。線状高分子のレオロジーは，粗視化した分子モデルによって説明される。その粗視化可能な最小の単位を粘弾性セグメントと呼ぶが、そのサイズは線状高分子の場合繰り返し単位(モノマー)が数個～十個程度である。しかしながら、分岐高分子や架橋高分子において粘弾性セグメントよりも小さなスケールで分岐や架橋が生じた場合、従来の粘弾性セグメントを用いた分子モデルでは，レオロジーを記述することは困難となる。

こうした観点から、本論文では、まず第2章において高密度に分岐した高分子であるノボラック樹脂の構造とレオロジーについて、GPC法、NMR法、粘弾性、複屈折による解析を行っている。その結果、ノボラック樹脂は超分岐構造を持つ高分子であり、GPC法およびNMR法を用いてさだめられる幾何学的なフラクタル次元をもちいて、高分子の大規模な分子運動が記述できることを明らかにしている。こうした構造的なフラクタル性と動的なモード分布が高い相関を持つことが、繰り返し単位レベルで蜜に分岐を持つ場合にも成り立つことが本研究によって初めて明らかにされた。特にひずみ複屈折の緩和に構造情報がよく反映されることを明らかにしている点は、評価に値する。第3章では水素結合にて多数の分岐構造や架橋構造を生じる高分子であるポリ酢酸ビニルービニルアルコール共重合体の構造とレオロジーについて、NMR、FT-IR、SAXS、WAXS、粘弾性の測定にて解析を行っている。その結果、ポリ酢酸ビニルービニルアルコール共重合体はDebye-Bueche型の散乱関数で表される強い相関をもった水素結合の凝集構造を持つ事が明らかにした。また、この凝集構造は粘弾性にMaxwellの式で表される長時間緩和をもたらし、これは水素結合の凝集構造の寿命をもつ一時的な架橋構造による物である事を示した。第4章では高密度に分岐を有する高分子であるフェノール樹脂の構造とレオロジーについて、それぞれDSC、粘弾性、複屈折の測定・解析を行っている。その結果、フェノール樹脂はゴム状態においてその弾性率が従来のゴム弾性論では説明できず、応力光学則(SOR)が成立しない事を明らかにした。これはフェノール樹脂は架橋構造を作るときに不均一構造を生じる事で、ガラス転移よりも長時間においても緩和しないガラス成分が粘弾性に大きく影響を与えるためであると説明することができた。さらに、粘弾性応答はひずみ複屈折より架橋構造の違いに敏感であることを初めて示し、ひずみ複屈折の結果から未緩和ガラス成分の量を見積もる事により、粘弾性データから見積もる事のできなかった架橋点間の分子量を見積もる方法を示した。これまでの研究において、構造情報がなぜ物性にうまく反映されないかについて、初めて明確に示した点において評価できる。今後の高性能熱硬化性樹脂の開発の指針を与えた点においても重要である。

以上の結果は、従来の粗視化分子モデルでは十分に説明できなかった高密度に分岐や架橋をした高分子について、粘弾性特性とその構造の関係を調べる新たな基礎的な手法を提案するものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。