



Title	Rheo-Optical Study on Particle Disperse Systems
Author(s)	田村, 英子
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/60098
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【6】

氏 名	た 村 英 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (理学)
学 位 記 番 号	第 2 5 5 8 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 24 年 6 月 20 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Rheo-Optical Study on Particle Disperse Systems (流動光学的手法による粒子分散系の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 井上 正志 (副査) 教 授 今田 勝己 教 授 佐藤 尚弘

論 文 内 容 の 要 旨

実際の工業用途に於いては、様々な複雑な系を扱うことが多い。例えば、固体-液体系（サスペンションやポリマー溶液等）、固体-気体系（粉粒体等）、液体-気体系（泡等）、液体-液体系（エマルジョン等）が挙げられる。著者が所属するトイレットリー業界（洗剤や化粧品等の日用品）では、機能性の付与の面から特にエマルジョンやサスペンションによる製品が多く存在する。これまでも複雑系のレオロジー的な研究は長く行われてきたが、ゴム材料、ポリマー材料等に比べると研究が遅れている。それは、ゴム材料やポリマー材料に比べると、力の起源が明らかになっていない為である。複雑系の研究をより進めるには、力の起源を知る必要がある。この研究の目的は、複雑系のモデル系に於いて、力の起源を明らかにすることである。

流動光学的（rheo-optical）手法は、応力(stress)の起源を調べる上で非常に有用な手法である。高分子物質を変形させると異方的になり、応力が生じ、複屈折が観測される。複屈折や応力の緩和は、高分子の分子運動によって引き起こされる為、複屈折緩和や応力緩和測定は、高分子ダイナミクスの有効な研究手法であり、これまで非常に多くの研究がされてきた。一般にゴム物質では、応力テンソルの異方性成分と屈折率テンソルに比例関係が成立する（SOR；Stress-optical rule 応力光学則）。

$$\mathbf{n}(t) = C\boldsymbol{\sigma}(t)$$

SORはガラス状領域やガラス-ゴム転移領域では成立しないが、井上らの検討により、修正応力光学則 (MSOR) の提案でこれらの領域でも応力と複屈折との関係を結びつけることができ、これらの領域でのダイナミクスの研究が行われた。高分子物質での流動光学的な手法が粒子分散系に於いても応用できれば複雑系の解明に繋がると期待される。

そこで、理想的な粒子分散系としてシリカーエチレングリコール (Si-EG) に於いて SOR が成り立つかをまず検討し、更に少し複雑な系としてブロック共重合体の検討を行った。Si-EG 系は、単純な SOR では表せなかったが、2つの緩和モードがあり、それぞれに MSOR が成り立つことが明らかとなった。

ブロック共重合体は、まずこれまでに渡辺らによって十分な研究が行われている SB/C14 の系を最初に行った。今回の検討により、SB/C14 系には4つのモードがあることが改めて明らかとなった。また小貫-土井理論を用いても、この流動光学的解析はミセル格子に於いて妥当であると言えた。

テトラデカン、SB に於いて選択溶媒であるが、実際の工業用途に於いては必ずしも選択性の高い溶媒を用いない場合も多い。そこで市販の油剤 (イソノナン酸イソトリデシル) に於いても検討し比較を行った。系を変えると、屈折率の差の違いや緩和時間の違いでモードの現れ方が変わってくるが、この系に於いても MSOR は成立した。また動的複屈折から得られた結果を非線形にも応用し、非線形の予測も行うことが出来た。

更にこの溶媒系では、熱処理をすると、巨大グレインに成長することが分かり、その課程を SAXS 以外の方法、流動複屈折で追えるかどうかの検討もいった。グレインのサイズまでは予測できないが、秩序性が異なることで形態複屈折の現れ方が異なってくることが明らかとなった。

今回の研究により、粒子分散系に於いても流動光学的手法は有用な手法であることが明らかとなり、複雑系の解明に期待されることが分かった。

論文審査の結果の要旨

田村英子君は、均一高分子系のダイナミクスの研究手法である流動光学的手法を、複雑流体である粒子分散系に適用し、その緩和機構を微視的視点から検討した。さらに得られた実験結果に対して理論的な考察を行うことで、以下に示すような粒子分散系ダイナミクスに関わる重要な結論を見出した。

1. 流動光学的手法が、不均質系である粒子分散系の解析に適用可能かどうかという最も基本的な命題を検証するために、剛体球ポテンシャルしか持たない理想的な粒子分散系とされるシリカーエチレングリコール系において、応力光学則 (SOR) が成り立つかどうかを検討した。測定の結果、単純な SOR は成立しなかったが、2つの緩和モードが存在しそれぞれに SOR が成り立つと仮定した MSOR (修正応力光学則) は成立することを、初めて明らかにした。この結果は、より複雑な粒子分散系の研究に、流動光学的手法が利用できることが強く示唆するものである。
2. 少し複雑な系として、既往の研究があるスチレン・ブタジエンジブロック共重合体 (SB) /テトラデカン (C14) 溶液について流動光学的手法を用い、緩和過程の解析を行った。この系は、固い球状粒子上にソフトなコロナ鎖を持つ分散系であり、コロナ鎖の浸透圧のカップリングによりマクロ格子を形成する。今回の検討により、SB/C14 溶液の系には4つの緩和モードがあることが初めて明らかとなった。速い緩和モードから順に、①Bセグメント (コロナ) の配向、②Sセグメント (コア) の配向、③形態複屈折、④格子効果に帰属できた。また得られた光学係数の値から、格子による弾性率はコロナ鎖が浸透圧カップリングによって3本程度が協同的に運動することによって応力を保持していることを初めて示した。また、小貫-土井理論を拡張することにより、不均一系のひずみ誘起複屈折を定量的な説明できることをも示した。
3. 工業的な利用を想定して、溶媒の選択性がやや低いブロック共重合体系についても検討を行った。ソフトなコアを持つこの系においても、基本的な緩和挙動はSB/C14の系と同じで、MSOR がすることが明かとなった。さらに、MSOR による緩和モード分割が、溶液の非線形域の流動特性の予測においても極めて有効であることを示した。
4. 上記研究の発展として、ブロック共重合体系の巨大グレインの形成過程についても解析を行った。より秩序

性が高い巨大グレインは、複雑弾性率では判断できないが形態複屈折に差異が現れることが明らかとなった。これは、グレイン境界における局所ひずみ量の差異から生じるものと考えられ、流動光学的手法はこのような局所ひずみの検出にも有用であることが示した。

以上のように、同君は本論文中において、種々の粒子分散系における緩和過程を、その応力の微視的起源とともに詳細に明らかにした。得られた研究結果は、粒子分散系のレオロジー特性の理解に、非常に重要な知見や指針を与えるものである。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。