



Title	Viscoelasticity and Entanglement Dynamics of Mixed Aqueous Solutions Containing Associative Polymer and Linear Polymer
Author(s)	千葉, 高充
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/76397
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (千 葉 高 充)

論文題名

Viscoelasticity and Entanglement Dynamics of Mixed Aqueous Solutions Containing
Associative Polymer and Linear Polymer
(会合性高分子/線状高分子混合水溶液系の粘弾性とからみ合いダイナミクス)

論文内容の要旨

塗料、食品および化粧品など様々な工業的分野でレオロジーコントロール剤として線状高分子や会合性高分子の一つである末端疎水化テレケリック型会合性高分子が広く使用されている。線状高分子のレオロジーは高分子濃度や分子量および分子量分布等で制御できるが、レオロジーコントロール剤として様々な要望に応えることには限界がある。一方、テレケリック型会合性高分子では、疎水基の会合－解離平衡に粘弾性が支配されるため、両末端疎水性部位の化学構造を変化させることで平衡の時定数を制御することが行われている。しかし、その場合、緩和強度や緩和時間が同時に変化するため、粘弾性を自在に制御できない。そこで線状高分子および会合性高分子を混合することで粘弾性の精密制御ができると考えた。こうした実用的な重要性に加えて、会合性高分子/線状高分子混合水溶液は、学術的に重要な課題である高分子のからみ合いダイナミクスのモデル系として利用できる。会合性高分子の粘弾性は、会合に由来する単一緩和型となるので、異種高分子間のからみ合い効果をより単純かつ明確に理解できると期待できる。こうした背景から、本博士論文では、会合性高分子/線状高分子混合水溶液系において各成分のダイナミクスを線形・非線形領域において統一的に解明することを目的としている。この論文は、以下の五つの章により構成されている。

第一章では、線状高分子、会合性高分子および混合系における応力光学則について説明し、問題点と本研究目的について述べている。

第二章では、会合性高分子/線状高分子混合水溶液系のモデル系としてHEUR (Hydrophobically modified ethoxylated urethane) とPAANa (ポリアクリル酸ナトリウム) を選択し、レオロジー的観点から相溶化することを初めて見出した。相溶系ポリマーブレンドに適用されるWuのモデルが今回の混合系の結果と良く一致することからHEUR－PAANa間の相互作用はからみ合いであることを結論づけた。

第三章では混合系に粘弾性・複屈折同時測定を適用することで、HEUR成分とPAANa成分に分離しHEUR－PAANa間のからみ合いは各成分に均等に作用していることを実験的に証明した。また、HEUR濃度を固定しPAANa濃度を増加した場合、HEUR－PAANa間のからみ合い密度が増加することでHEURとPAANaの緩和時間が遅延することを明らかにした。またHEUR－PAANa間のからみ合いダイナミクスにダブルレプテーションを適用することで実験により得られたPAANa濃度が異なる様々な緩和スペクトルを体系的に記述できた。

第四章では混合系における非線形の応力緩和を測定し、第三章で得られた各成分の線形粘弾性情報を基に各成分のダンピング関数を分離することが可能となった。また、各成分のダンピング関数とBKZ構成方程式を混合系に適用することで定常粘度を予測できることが明らかとなった。この結果により、粘弾性測定と光学的手法を組み合わせることで混合系の粘弾性を各成分に分離が可能となり線形領域から非線形領域まで統一的に混合系における各成分のダイナミクスを解明できた。

最後に、第五章では、第一章から第五章まで得られた主要な知見をまとめて、本博士論文の総括を行った。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (千葉 高充)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	井上正志
	副 査	教授	佐藤尚弘
	副 査	教授	橋爪章仁
	副 査	准教授	浦川 理

論文審査の結果の要旨

さまざまな工業的分野で、レオロジーコントロール剤として線状高分子や会合性高分子の一つである末端疎水化テレケリック会合性高分子が広く利用されている。線状高分子と会合性高分子を混合した系は、粘弾性の精密制御ができるだけでなく、学術的に重要な課題である高分子のからみ合いダイナミクスモデル系として利用できる。また、現在、高分子材料のタフ化に向けてさまざまなアプローチが行われているが、多くの場合、多成分系で会合による粘弾性緩和を利用している。これまでの研究では、新材料を目指した合成化学的な研究が多く、タフ化のプロセスを分子レベルで解釈することを目指した研究は極めて稀である。こうした背景の中、本博士論文では会合性高分子/線状高分子混合水溶液系において、各成分の分子ダイナミクスを線形・非線形領域において統一的に解明することを目的としている。この論文は、以下の五つの章により構成されている。

第一章では序論であり、線状高分子、会合性高分子および混合系におけるこれまでのレオロジー研究と、複屈折測定を用いた応力光学則に関する研究を説明し、本研究の着手に至った経緯と研究目的について述べている。

第二章では、HEUR (Hydrophobically modified ethoxylated urethane) と PAANa (ポリアクリル酸ナトリウム) の混合溶液を扱い、レオロジー測定から HEUR-PAANa 間の相互作用は、分子間のからみ合いであることを結論づけ、二つの高分子が分子レベルで相溶化していることを示している。

第三章では混合系に粘弾性・複屈折同時測定を適用することで、複素弾性率を HEUR 成分と PAANa 成分に分離することに成功している。さらに、各成分の弾性率の濃度依存性から、HEUR-PAANa 間のからみ合い密度が増加することで、HEUR と PAANa の緩和時間が遅延することを明らかにした。また、各成分の弾性率の緩和過程の詳細な検討から、HEUR 鎖と PAANa 鎖のからみ合いダイナミクスが、ダブルレプテーションモデルで体系的に記述できることを示した。こうした知見は、世界に先がけて得られたものである。

第四章では混合系における非線形の応力緩和を測定し、各成分のダンピング関数と BKZ 構成方程式を混合系に適用することで定常粘度を予測できることが明らかにしている。非線形性の起源の解明は、高分子材料の成形加工、あるいは破壊現象の解明といった観点からも重要な成果である。

最後に、第五章では、第一章から第四章まで得られた主要な知見をまとめて、本博士論文の総括を行っている。

以上の結果は、現在開発が進められているホストゲスト相互作用等を利用した高分子材料の高性能化において、基礎的な設計指針を与えるだけでなく、異種高分子間のからみ合いダイナミクスを定量的に明らかにして点で、学術的な意義も高い。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。