

氏 名	おお 大	つば 坪	やす 泰	ふみ 文
授 与 学 位	工 学 博 士			
学位授与年月日	昭和 53 年 3 月 24 日			
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項			
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻			
学位論文題目	粉体—高分子系材料のレオロジー的研究			
指 導 教 官	東北大学教授 梅屋 薫			
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 梅屋 薫 東北大学教授 大谷 茂盛 東北大学教授 齋藤正三郎			

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

1つの相にある物質内に他の物質が微粒状となって散在する系を分散系という。いくつかの異なる材料を組み合わせ分散系にすることにより、それぞれの単体では持ち合わせなかった特性を実現し、すぐれた材料を創り出すことができるという事実は古くから知られている。特に、近年高分子工業の発展に伴い高分子を分散媒とした分散系—たとえば、FRPやゴムのような複合材料、また磁性塗料のようなサスペンション—が、工業材料として重要な位置を占めるようになってきた。しかし、高分子レオロジーの研究が非常に進歩を遂げたにもかかわらず、その分散系のレオロジー的性質について、現在なお満足すべき展望をもつに到っていない。これまでのところ、FRPやゴムは固体力学的考えに基づき、またサスペンションは流体力学的考えに基づいて独立に研究されており、粘弾性緩和現象としての研究が少ないのが現状である。

そこで、本論文では分散媒が高分子である点を考慮して、粉体－高分子系材料の粘弾性的性質に関する統一的考察を試みた。すなわち、無定形高分子のガラス領域から流動領域まで広いタイムスケールにわたって、分散粒子が高分子のレオロジー的性質にどのような影響を及ぼすかという問題について考察した。

また、粉体－高分子溶液系サスペンションは、高分子溶液が流動を示す低周波数域で特異な挙動を示し、従来の粘弾性測定法では、そのレオロジー的性質について充分定量的考察を行うことは困難であった。そこで、新しい粘弾性測定法（Raised Cosine Pulse 法）を開発し測定に当った。本論文では、この測定法の非線形粘弾性物質に対する適用性についても検討した。

本論文は、まず高分子のレオロジー的性質に及ぼす粉体の影響について論じ、次いで Raised Cosine Pulse 法による粘弾性解析について検討することを目的としたものである。

第 2 章 測定方法及び試料

本章では、無定形高分子の粘弾性的性質とその測定方法及び本研究で使用した試料について概説した。

高分子の粘弾性曲線は、分子論的内容から、ガラス領域、ガラス転移領域、ゴム領域、並びに流動領域の 4 つに分けられる。以下の章では、各領域ごとに粉体の影響について検討した。

第 3 章 ガラス転移挙動に及ぼす粉体の影響

ガラス転移は、高分子主鎖のミクロブラウン運動の解放であるので、この分子運動に及ぼす粉体の影響を粉体の界面効果という観点から検討した。

高分子に粉体を充てんし、複素弾性率－温度曲線を測定することにより、粒子濃度の増加に伴い、(1)貯蔵弾性率が増大し、(2)ガラス転移温度が高温側へ移動する、という結果を得た。また、粉体の粒径や表面状態を変えて実験することにより、(1)は主に粉体の体積効果、(2)は界面効果に由来するものであることがわかった。

次に、複素弾性率の周波数依存性曲線と時間－温度換算則について考察した。一般に無定形高分子の粘弾性曲線に対して、時間－温度換算則が適用できるが、これに粉体粒子を充てんした場合でも、この法則が適用できることが確かめられた。しかし、このときの換算係数は高分子の場合より小さく、得られた合成曲線も低周波数側へ移動しており、(2)の効果が緩和時間の増大として観察された。高分子に粉体を充てんすると、粒子界面付近における高分子鎖は粉体表面への吸着などにより、動きにくくなると考えられる。この高分子を bound polymer と呼ぶと、bound polymer 化することによるミクロブラウン運動の易動度の減少が、緩和時間の増大として現れると推察される。そこで、この bound polymer におけるミクロブラウン運動について検討した

結果、緩和スペクトルの長時間側への移動を明らかにすることができた。

第4章 ゴム領域から流動領域へかけての粘弾性挙動に及ぼす粉体の影響

ゴム領域から流動領域へかけての粘弾性的性質は分子量に依存し、流動領域は分子量の増大とともに急速に低周波数側に移動する。この領域にある高分子に粉体を充てんした場合においても、その粘弾性曲線に対して時間-温度換算則が適用できることを確かめ得た。また、ゴム領域終端部は、粒子濃度の増加に伴い低周波数側へ移動し、粉体充てんの影響は、見かけ上高分子の分子量が増大することと同じレオロジー的内容をもっていることを明らかにした。

第5章 粉体-高分子溶液系サスペンションの定常流動特性と動的粘弾性

粉体-高分子溶液系サスペンションは、タイムスケールの長い領域において高分子溶液のレオロジー的性質とは著しく異なった応答を示し、その動的粘弾性曲線は、高分子溶液が流動を示すよりさらに低い周波数において平坦になる。これは第二平坦部と呼ばれ、この領域でサスペンションは顕著な時間依存性と非線形性をもっている。本章では、この第二平坦部における時間依存性挙動と非線形挙動とに関して、従来のレオロジー測定法、すなわち、定常せん断及び動的測定法を用いて測定した結果について考察した。

サスペンションに激しい定常せん断を与えた後、それより緩やかな定常せん断を与えると時間とともに見かけ粘度が増大するレオパキシー挙動が観察された。またこれとは逆に、低せん断速度で見かけ粘度が増大した系に激しい定常せん断を与えると見かけ粘度が減少するチクソトロピー挙動を示した。さらに、動的測定を行った場合にも同様な結果が得られ、緩やかな振動で第二平坦部が形成されるのが観察された。この挙動は、サスペンション内部における凝集構造の形成と破壊に対応していると考えられる。そこで、どのような凝集構造が形成されているかを検討するため、さらに詳しい粘弾性測定を行った結果、第二平坦部を示すサスペンションは擬塑性的性質をもった非線形粘弾性であることを明らかにした。

第6章 Raised Cosine Pulse 法による粘弾性解析

粉体-高分子溶液系サスペンションは、この系の示す時間依存性のため、従来の動的測定法に従って測定を行ってもリサージュ図形が閉じた楕円とならず、複素弾性率を求めることができないために、定量的考察が不充分であった。すなわち、系の粘弾性的性質を測定するために与えた振動ひずみそれ自身により系の性質が変化してしまい、凝集構造の形成に関するレオロジー的考察が困難であった。そこで、試料にパルスのひずみ、つまり非常に短時間のひずみを与えるだけで広い周波数範囲にわたる粘弾性的性質を求めることのできる新しい測定法と装置を開発した。

本章では、この新しい粘弾性測定法（Raised Cosine Pulse 法）の測定理論と、これを用いてサスペンションの粘弾性解析を行った結果について考察した。

従来の動的測定法が、求める複素弾性率 $G^*(i\omega)$ に対応した角周波数 ω をもつ正弦振動ひずみを与えなければならないのに対し、この方法では、式(1)に示した角周波数 ω_0 の Raised Cosine Pulse を与えるだけで ω_0 より低い角周波数範囲の複素弾性率の角周波数依存性を一挙に求めることができる。

$$r(t) = \begin{cases} 1 + \cos \omega_0 t & (-\pi/\omega_0 \leq t \leq \pi/\omega_0) \\ 0 & (t < -\pi/\omega_0, t > \pi/\omega_0) \end{cases} \quad (1)$$

図1に、この方法を用いてサスペンションの時間依存性挙動を測定した結果を示す。パラメー

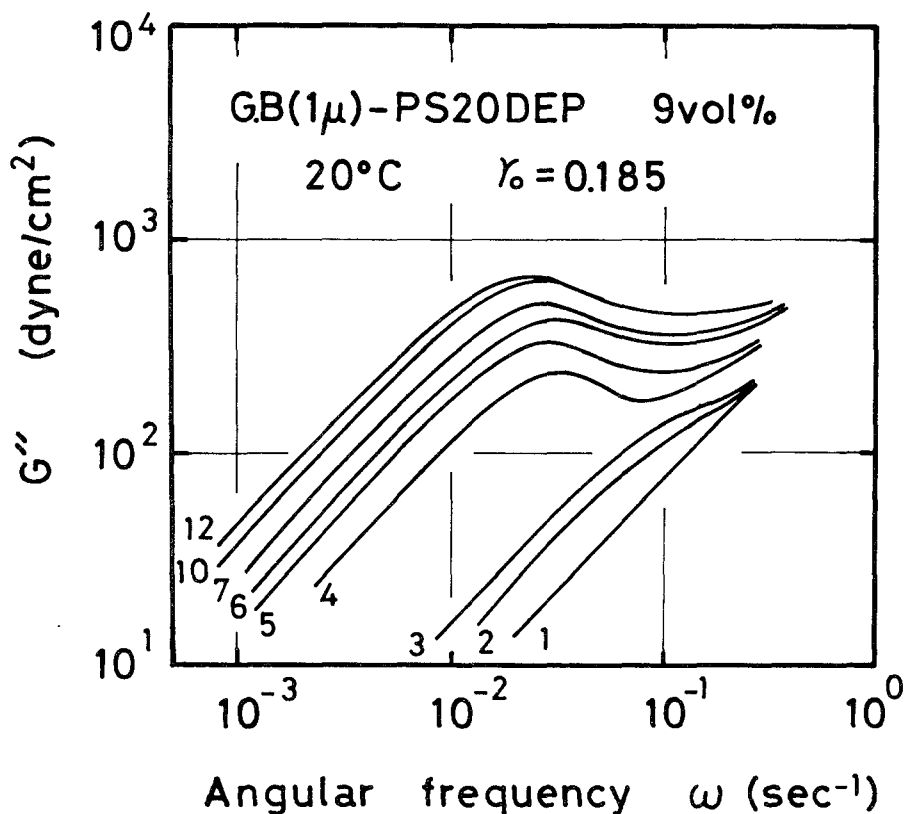


図1. 粘弾性関数の時間依存性

タは、Raised Cosine Pulse の回数であり、ほぼ12回のパルスで系は平衡状態に達すると思われる。この図から、 $\omega = 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ の周波数域に第二平坦部の緩和を示すと思われるピークが現れているのがわかる。このピークはパルスの回数とともに増大し、新しい緩和機構の形成が起こっていることが推察される。構造回復のタイムスケールより短時間で粘弾性測定ができること

により、このように構造形成に対する詳細な結果が得られたものと結論できる。

Raised Cosine Pulse 法による粘弾性解析の結果、粉体-高分子溶液系サスペンションの第二平坦部における緩和機構は、せん断時間の短い間に回復し、その緩和時間は変化せずに強度だけが増大するという性質をもつものであることが証明できた。

第 7 章 第二平坦部の緩和機構に関する考察

第 5 章及び第 6 章で調べた粘弾性挙動が、どのような機構によるものであるかを検討するため、サスペンションの性質を変えて実験を行った。すなわち、サスペンションのレオロジー的性質に及ぼす分散粒子の粒径、濃度及び分散媒である高分子溶液の濃度、分子量の影響について考察した。第二平坦部はサスペンション特有の粘弾性挙動であるが、これには分散媒である高分子の影響が大きく現れている。そこで、分散媒である高分子に注目してこれを検討した結果、この緩和を示す凝集構造の形成に粉体表面の bound polymer が重要な役割をもっていることを確かめた。また、顕微鏡観察からもこれを確認し、第二平坦部を示す緩和機構は、bound polymer を介した粉体の 3 次元網目構造の破壊-回復過程であると推察した。

第 8 章 総 括

各章の結論をまとめ、かつ Raised Cosine Pulse 法の応用について概説した。

審査結果の要旨

近年高分子材料の進展は目覚ましいが、昨今ようやくその行詰りが感ぜられている。その結果、これを複合材料化することにより、一その用途開発に資せんとする努力が各方面で活発に行われている。本論文は粉体-高分子系の複合分散につき行った一連のレオロジー的研究の成果をまとめたものであり、8章よりなる。

第1章は緒論であり、第2章では充填補強理論を、粉体としてガラス・ビーズ、高分子としてポリスタレインを用いて実証し、一次元粘弾性理論の適用範囲を明確化している。第3章では、ガラス転移域の挙動に現われる複合強化につき考察し、いわゆる“bound polymer”の役割につき新解釈を得ている。次いで第4章では、ゴム状領域から流動領域にかけての粘弾性挙動に及ぼす充填粒子の寄与として考えられている第二プラトー形成につき考究し、凝集構造の崩壊・再建による意味付を行っている。さらに一步をすすめて第5章では、静的並びに動的粘弾性の両面から得られる結果につき比較検討を行い、高分子材料では成立するCox-Merzの法則が粒子複合材料では成り立たないことに言及し、次いでそれを糸口にして新たに非線形粘弾性論への展開を試みている。

第6章では、Raised Cosineとよばれるパルス解析法に対して新しい考えを導入することにより、第二プラトーの解析を前進させ、凝集構造の成生・破壊過程で発生する非線形要素につき系統的な解釈を行い、また第7章においては成生・破壊に関する緩和機構と環境条件との間の関連を規定することに成功を収めている。第8章は総括である。

以上要するに本論文は粉体-高分子系の複合材料の有する緩和機構を実験的に規定した後、これをコロイド化学における凝集理論により統一的な解釈に成功している点、材料工学並びに応用化学の発展に資するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。