

電場下における非相溶高分子ブレンドの

モルフォロジーとレオロジー

学位論文内容の要旨

互いに相溶しない 2 種類の高分子流体を混合することにより形成される界面構造は、せん断流や電場下において複雑に変化し、その構造変化に伴い特異なレオロジー的性質を発現することが知られている。ある種の非相溶高分子ブレンドにおいて平均粘度が劇的に増大する電気粘性効果 (ER 効果) も見出され、その発現機構もまたブレンドの界面構造と密接な関係があることが示され、その制御は工業的にも重要である。しかし、この構造とレオロジー特性との関係については、近年になってようやく解明され始めた問題である。また、電場下における過渡構造のように、複雑な構造とレオロジー特性との関係については、未だ解明に至っていない。これらの研究における問題点は、その構造観察の難しさにある。せん断流や電場下において非相溶高分子ブレンドは、3 次元的に複雑で且つ動的な構造を有するために、観察が極めて困難である。そのため、レオロジー特性との関係もほとんど調べられていない。

このような背景の下、本研究では、共焦点レーザー顕微鏡にレオメーターを合体した装置を構築し、さらにリアルタイムで非相溶高分子ブレンドの 3 次元構造を観察する手法を提案している。これらの実験法により、外場下で複雑に変化する界面構造について、4 次元時空構造観察とレオロジー測定を同時に行うことが可能となる。これにより、外場下における非相溶高分子ブレンドの構造変形ダイナミクスやそのレオロジーを明らかにすることを目的としている。この論文では、その成果について纏めている。

本論文の第 1 章では、研究の背景と目的について述べている。続く第 2 章では、本研究に適した非相溶高分子ブレンドとその合成方法、構造観察とレオロジー測定を同時に行うことができる実験装置、4 次元時空構造観察手法について解説している。これらの実験系において得た成果を第 3 章から第 5 章に示している。

第 3 章では、ドロップレット分散構造を示す非相溶高分子ブレンドにステップ電場を印加することで見出される構造変形ダイナミクスについて観察した結果を示し、その中でも電場印加によるドロップレットの合体過程に着目している。ドロップレット分散構造においてステップ電場を印加すると、ドロップレット間に生じる双極子-双極子相互作用力によってドロップレット同士は合体をし始め、その平均サイズが増大する。この電場印加によるドロップレットの合体は、石油産業において石油タンク中の水エマルジョンの除去技術としての工業的応用が期待できる技術である。しかし、実際のドロップレット分散構造における合体メカニズムはこれまでに示されていない。本研究ではこのドロップレット合体過程に、微粒子分散系流体の電場下におけるクラスターサイズの増大過程をモデル化した”階層モデル”を適用した。さらにこのモデルを、電場下で界面に働くマクス

ウェル応力によりドロップレットが楕円体に変形することを考慮したモデルに拡張することで、実験と良く一致する結果を得ている。

第4章では、第3章において高電場を印加した際に形成する静的構造であるカラム構造について、動的粘弾性を測定した結果について示している。カラム構造とは、ドロップレットが高電場により大きく変形することによって生じる、複数の電場方向に伸びたカラムが分散している構造である。電場下において変形したドロップレット分散構造における動的粘弾性はこれまでに示されていたが、実際に動的粘弾性測定前後の構造を観察し、構造と粘弾性特性との比較を行った例はない。本研究では、カラムが完全に形成され、ドロップレットが見られなくなった状態において動的粘弾性測定を行い、その結果を3次元構造と比較することで、カラム構造特有の粘弾性特性を調べている。その結果、カラム構造は単純なドロップレット分散構造にはない特有な弾性的性質を発現することを見出している。カラム構造の弾性の起源は、界面張力に由来する弾性と、電場印加により界面に働くマクスウェル応力に由来する弾性に区別でき、その弾性についてそれぞれモデルを提案することにより定量的解析を行っている。その結果を実験値と比較し、モデルの有効性を確かめた結果について示している。

第5章では、ドロップレット分散構造を示す非相溶高分子ブレンドに、定せん断流の下でステップ電場を印加したときに形成される過渡構造を観察し、そのせん断応力との関係を調べた結果について示している。界面構造のレオロジーに関しては、流動下における界面形状変形と応力テンソルとの関係を表す”界面テンソル”に基づく理論が知られているが、実際に外場下において非相溶高分子ブレンドが示す複雑な界面構造の界面テンソルを測定した例はこれまでにない。本研究では、外場下における過渡構造を3次元的に観察し画像処理を行うことによって、実際に界面テンソルを計算している。電場下における界面形状変形と応力テンソルに関する理論はこれまでに示されていなかったが、求めた界面テンソルとレオメーターで測定したせん断応力を比較することにより、応力テンソルの界面張力に由来した成分と電場印加によるマクスウェル応力に由来した成分が、ともに界面テンソルと比例関係にあることを見出している。このことは、電場を含む外場下における複雑な界面構造変形においても、界面テンソルを用いた解析が有用であることを示している。また、応力テンソルのマクスウェル応力に由来した成分と界面テンソルの比例定数は、第4章において導いたカラムの弾性の理論を適用することで計算できることも示している。

第6章は、本論文の結論である。

これらの成果によって、外場下における非相溶高分子ブレンドの構造観察システムが確立され、その構造形成ダイナミクスやレオロジーとの関係が明らかにされた。本研究によって得られた知見は、非相溶高分子ブレンド研究の発展に寄与し、さらにはソフトマター物理の進展および工学への応用にも繋がることが期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 折 原 宏

副 査 教 授 矢久保 考 介

副 査 教 授 村 井 祐 一

学 位 論 文 題 名

電場下における非相溶高分子ブレンドの モルフォロジーとレオロジー

互いに相溶しない 2 種類の高分子流体を混合することにより形成される界面構造は、せん断流や電場下において複雑に変化し、その構造変化に伴い特異なレオロジー的性質を発現することが知られている。ある種の非相溶高分子ブレンドにおいて平均粘度が劇的に増大する電気粘性効果 (ER 効果) も見出され、その発現機構もまたブレンドの界面構造と密接な関係があることが示され、その制御は工業的にも重要である。しかし、この構造とレオロジー特性との関係については、近年になってようやく解明され始めた問題である。また、電場下における過渡構造のように、複雑な構造とレオロジー特性との関係については、未だ解明に至っていない。これらの研究における問題点は、その構造観察の難しさにある。せん断流や電場下において非相溶高分子ブレンドは、3 次元的に複雑で且つ動的な構造を有するために、観察が極めて困難である。そのため、レオロジー特性との関係もほとんど調べられていない。

このような背景の下、本研究では、共焦点レーザー顕微鏡にレオメーターを合体した装置を構築し、さらにリアルタイムで非相溶高分子ブレンドの 3 次元構造を観察する手法を提案している。これらの実験法により、外場下で複雑に変化する界面構造について、4 次元時空構造観察とレオロジー測定を同時に行うことが可能となる。これにより、外場下における非相溶高分子ブレンドの構造変形ダイナミクスやそのレオロジーを明らかにすることを目的としている。この論文では、その成果について纏めている。

本論文の第 1 章では、研究の背景と目的について述べている。続く第 2 章では、本研究に適した非相溶高分子ブレンドとその合成方法、構造観察とレオロジー測定を同時に行うことができる実験装置、4 次元時空構造観察手法について解説している。これらの実験系において得た成果を第 3 章から第 5 章に示している。

第 3 章では、ドロップレット分散構造を示す非相溶高分子ブレンドにステップ電場を印加することで見出される構造変形ダイナミクスについて観察した結果を示し、その中でも電場印加によるドロップレットの合体過程に着目している。ドロップレット分散構造においてステップ電場を印加すると、ドロップレット間に生じる双極子-双極子相互作用力によってドロップレット同士は合体をし始め、その平均サイズが増大する。この電場印加によるドロップレットの合体は、石油産業にお

いて石油タンク中の水エマルションの除去技術としての工業的応用が期待できる技術である。しかし、実際のドロップレット分散構造における合体メカニズムはこれまでに示されていない。本研究ではこのドロップレット合体過程に、微粒子分散系流体の電場下におけるクラスターサイズの増大過程をモデル化した”階層モデル”を適用した。さらにこのモデルを、電場下で界面に働くマクスウェル応力によりドロップレットが楕円体に変形することを考慮したモデルに拡張することで、実験と良く一致する結果を得ている。

第4章では、第3章において高電場を印加した際に形成する静的構造であるカラム構造について、動的粘弾性を測定した結果について示している。カラム構造とは、ドロップレットが高電場により大きく変形することによって生じる、複数の電場方向に伸びたカラムが分散している構造である。電場下において変形したドロップレット分散構造における動的粘弾性はこれまでに示されていたが、実際に動的粘弾性測定前後の構造を観察し、構造と粘弾性特性との比較を行った例はない。本研究では、カラムが完全に形成され、ドロップレットが見られなくなった状態において動的粘弾性測定を行い、その結果を3次元構造と比較することで、カラム構造特有の粘弾性特性を調べている。その結果、カラム構造は単純なドロップレット分散構造にはない特有な弾性的性質を発現することを見出している。カラム構造の弾性の起源は、界面張力に由来する弾性と、電場印加により界面に働くマクスウェル応力に由来する弾性に区別でき、その弾性についてそれぞれモデルを提案することにより定量的解析を行っている。その結果を実験値と比較し、モデルの有効性を確かめた結果について示している。

第5章では、ドロップレット分散構造を示す非相溶高分子ブレンドに、定せん断流の下でステップ電場を印加したときに形成される過渡構造を観察し、そのせん断応力との関係を調べた結果について示している。界面構造のレオロジーに関しては、流動下における界面形状変形と応力テンソルとの関係を表す”界面テンソル”に基づく理論が知られているが、実際に外場下において非相溶高分子ブレンドが示す複雑な界面構造の界面テンソルを測定した例はこれまでにない。本研究では、外場下における過渡構造を3次元的に観察し画像処理を行うことによって、実際に界面テンソルを計算している。電場下における界面形状変形と応力テンソルに関する理論はこれまでに示されていなかったが、求めた界面テンソルとレオメーターで測定したせん断応力を比較することにより、応力テンソルの界面張力に由来した成分と電場印加によるマクスウェル応力に由来した成分が、ともに界面テンソルと比例関係にあることを見出している。このことは、電場を含む外場下における複雑な界面構造変形においても、界面テンソルを用いた解析が有用であることを示している。また、応力テンソルのマクスウェル応力に由来した成分と界面テンソルの比例定数は、第4章において導いたカラムの弾性の理論を適用することで計算できることも示している。

第6章は、本論文の結論である。

これを要するに、本研究では電場下における非相溶高分子ブレンドのモルフォロジーとレオロジーに対して新たな知見を得たものであり、応用物理学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。