

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14050 号
------	---------------

氏 名 楊 麗欣

論 文 題 目

Linear and Nonlinear Rheological Properties of Poly(Propylene Carbonate)
(ポリ(プロピレンカーボネート)の線型および非線型粘弾性特性)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	増淵 雄一
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	畝山 多加志
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	松永 克志
委員	山形大学	有機材料システム研究科	准教授	Sukumaran Sathish Kumar

論文審査の結果の要旨

楊 麗欣君提出の論文「Linear and Nonlinear Rheological Properties of Poly(Propylene Carbonate)(ポリ(プロピレンカーボネート)の線形および非線形粘弾性特性)」は、これまで報告例がなかったポリプロピレンカーボネート (PPC) のレオロジーを明らかにしている。各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、PPCを研究することの意義と高分子のレオロジーに関する先行研究を紹介しながら、本研究の目的を明らかにしている。まず、PPCは二酸化炭素から重合可能で、その固定化に有用なだけでなく、生分解性でもあることが紹介されている。よってSGDs的な観点から工業的な利用が増えているが、物理化学的な性質は十分には理解されておらず、特にレオロジーに関しては報告がほとんどないことが述べられている。次に、高分子の線形レオロジーにおける普遍性を説明している。いわゆる線形レオロジーパラメータである絡み合い分子量、プラトー弾性率、緩和時間を一次構造に由来するものとして決め、線形粘弾性を正規化すれば、粘弾性データは一次構造によらず普遍的になることが紹介されている。一方、PPCについてはこの普遍性が確認されておらず、線形レオロジーパラメーターも未確定であると述べられている。非線形レオロジーにおいては、高速大変形でのせん断変形下では線形粘弾性と同様の普遍性があると述べた上で、伸長変形下では、データが限られているものの、普遍性は見られないと述べている。これらの先行研究から、本研究の目的をPPCの線形、非線形粘弾性の系統的な測定と解析においている。

第2章では、実験に使用したPPC試料の調製方法と特性評価が述べられている。不均一系触媒から合成された市販のPPCは、分子量分布が広く、かつ低分子量の不純物であるプロピレンカーボネート (PC) が大量に含まれている。楊 麗欣君は分画沈殿法により市販のPPCに含まれる不純物を除去し、分子量分布が狭いPPC試料を分取した。得られた試料について核磁気共鳴法 (NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)、多角度光散乱法 (MALS)、示差走査熱量計 (DSC) で特性評価を行った。NMRから、分画したPPCは低分子量の不純物PCを持たず、骨格上の炭酸単位が95%以上であることを確認している。GPCとMALSからはPPCの分子量とその分布を得ており、分子量が68.8k-344kである6つの試料が比較的狭い分布 (~1.4) で得られていることが示されている。DSCによりPPC試料のガラス転移温度も測定し、他の高分子と同様の分子量依存性を確認している。

第3章では、PPCの線形レオロジー特性が調べられている。第2章で作成したPPC試料の動的粘弾性が、様々な温度で回転式レオメーターにより測定されている。さらに温度時間換算則により、粘弾性マスターカーブが幅広い周波数域で得られている。高周波域に観察されたRouse緩和域からゴム状平坦域への遷移領域では、粘弾性カーブは分子量に関係なく重なり合っている。次にゴム状平坦域は、分子量が大きくなるにつれて広い周波数域で観察された。このゴム状挙動からPPCの平坦部弾性率の値が0.67MPaと抽出されている。その結果、PPCのからみあい点間分子量は5.9kg/molと計算されている。また、低周波極限での流動末端領域においてPPCのゼロせん断粘度が求められている。ゼロせん断粘度は他の高分子と同様の分子量依存性を示したと報告されている。最後に、粘弾性カーブ全体がLikhtman-McLeishモデルと整合することが確認されている。これらの結果から、PPCの線形粘弾性が他の高分子と同様の普遍性を示すことが初めて確認された。

第4章では、PPCの非線形レオロジー特性を報告している。せん断粘度成長曲線は回転式レオメーターで、伸長粘度成長曲線はフィラメントストレッチングレオメーターで、それぞれ様々なひずみ速度の下で測定している。これらの非線形粘弾性データは温度時間換算則に整合していた。またせん断下でのデータは、シアニング挙動を示し、さらに線形粘弾性データとの間でCox-Merz則が成立した。これらはいずれも他の高分子で報告されている事柄と変わりがない。一方で伸長下でのデータは、弱いひずみ硬化性を示したが、定常粘度は単調なエロンゲーションニングを示した。この挙動を他の高分子に対する従来の報告と比較すると、ポリスチレン (PS)、ポリイソブレン、ポリメタクリル酸メチルと同様であるのに対して、ポリtert-ブチルスチレン、ポリn-ブチルアクリレートとは明らかに異なるものである。PSについては、文献値だけでなく、本研究で調べられたPPCと同様の線形粘弾性挙動を示すPSの測定も新たに実施しており、化学構造の違いにもかかわらずPPCとPSが定量的にも非常に近い非線形レオロジーを示すことが確認されている。PSの伸長レオロジーは分子摩擦の低下が関係していると言われていることから、PPCでも同様の現象が起きているものと考察されている。

最後に第5章で、研究目的に関連する結果をまとめて、研究全体の結論を与えている。

以上のように本論文ではPPCの線形・非線形レオロジーを明らかにしている。得られた結果はPPCの基礎物性として高分子科学の立場から重要なだけでなく、PPCの成形加工技術開発のために必要不可欠であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である楊 麗欣君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。