

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study on Structure Development of Polymer Blends under the Continuous Change of Quench Depth
著者(和文)	小林定之
Author(English)	Sadayuki Kobayashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10046号, 授与年月日:2016年1月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:扇澤 敏明,鞠谷 雄士,森川 淳子,浅井 茂雄,松本 英俊
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10046号, Conferred date:2016/1/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論文 要 旨 (和文2000字程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	小林 定之
(要 旨) 本論文は、「Study on Structure Development of Polymer Blends under the Continuous Change of Quench Depth (高分子混合系の非等過冷却下での相構造形成機構に関する研究)」と題し、6章から成る。 第1章「General Introduction (序論)」では、ポリマーブレンド作製時における化学反応が誘起する相分離研究の動向を概観した。反応誘起型相分離は、熱硬化反応によるものに加えて、ビニル重合や重縮合反応系にも応用されてきており、その相構造形成機構の理解が高分子材料設計において重要であることを指摘した。 第2章「Polymerization-Induced Spinodal Decomposition of Poly(ethylene -co-vinyl acetate)/Methyl Methacrylate Mixture (エチレン・酢酸ビニル共重合体とメタクリル酸メチル混合系の重合誘起スピノーダル分解)」では、この混合系のラジカル重合によって引き起こされる反応誘起型相分離機構の解析を行い、最大成長速度を持つ波数がほぼ一定に保たれたまま相分離が進行し、最終的にはガラス化によって構造が固定されることを見出した。この反応誘起型相分離は、通常の等過冷却下でのスピノーダル分解と比べ濃度揺らぎの波長の増大が緩やかに進行するという特徴を有しており、それが系の2相域突入及びその後の相図の変化に伴う熱力学的な過冷却度の連続的な増大過程によってもたらされることを示した。 第3章「Dynamics in Spinodal Decomposition in a Mixture of Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether) under the Continuous Change of Quench Depth (過冷却度の連続変化に伴うポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル混合におけるスピノーダル分解のダイナミクス)」では、過冷却度の連続的な増大が相分離に及ぼす影響について詳細に調べるため、Lower Critical Solution Temperature型相図を有する本混合系を用い、連続的に昇温させることにより化学反応を伴わず1相域から2相域に連続的に変化させた場合に起きる相分離過程を光散乱法により追跡した。連続昇温により過冷却度を連続的に増大させた場合、一般的な等温での相分離と異なり、最大成長速度を持つ波数の減少が緩やかに進行することを見出した。過冷却度が一定の等温相分離過程とそれが変化する昇温相分離過程について、相分離速度変化を規格化した時間一相分離波数プロットにより定量的に比較したところ、過冷却度が変化する相分離では、その初期から中期過程が長時間にわたって持続するという特徴が現れることを明らかにした。 第4章「Structure Development by Reaction-Induced Phase Separation in Polymer Mixtures: Analysis of Early and Late Stage Demixing (高分子混合系における反応誘起型相分離による構造発展：相分離初期および後期段階の解析)」では、構造周期の異なる種々の反応誘起型相分離に関し、その過程を光散乱および放射光を用いた超小角X線散乱により追跡した。グリシジルフェニルエーテル/ポリスチレン混				

合系(95/5)において、酸無水物硬化反応により相分離が誘起され、反応の進行に伴い周期的な相構造に由来するピークが徐々に広角側にシフトすることを見出した。このことは、相分離の進行に伴い構造が微細化するという特異な相分離挙動であることを示している。また、ビスフェノール型エポキシ/アミノフェノール型エポキシ混合系(50/50)のアミン硬化でも硬化反応の進行により相分離するが、その後の構造変化は、前述の系と同様、微細化することを見出した。

第5章「**Structure Development by Reaction-Induced Phase Separation in Polymer Mixtures: Computer Simulation under the Non-isoquench Depth**（高分子混合系における反応誘起型相分離による構造発展：非等過冷却下での計算機シミュレーション）」では、シミュレータ"OCTA"を用い、相互作用パラメータ χ および反応進行により変化する重合度 N の積である χN を連続的に変化（過冷却度の変化に対応）させた際の相分離過程に関する計算機シミュレーションを実施し、実験系との比較を行った。 χN を増加させると構造周期が小さくなるという結果から、反応誘起型相分離ではその初期段階で形成された構造が微細化するという特異な相分離様式の出現を説明できることを明らかにした。

第6章「**General Conclusion（総括）**」では、各章で得られた成果をまとめ総括した。

（2051字）

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

報告番号	乙 第	号	氏 名	小林 定之
------	-----	---	-----	-------

(要 旨)

In this thesis, we have studied on structure development of polymer blends under the continuous change of quench depth, such as a spinodal decomposition (SD) induced by chemical reaction.

In chapter 2, we have found that the phase separation during polymerization of MMA in the presence of EVA can be interpreted in terms of a phase separation scheme based on SD, which is induced by the increasing of PMMA content in the mixture. This phase separation behavior is different from the ordinary isothermal SD.

In chapter 3, we selected a binary mixture of polystyrene and poly (vinyl methyl ether) having the lower critical solution temperature (LCST) and we carried out light scattering studies in this system under the successive increase in the thermodynamic quench by the continuous increase of temperature with time. We have found that the phase separation behavior under the continuous change of quench depth is different from the ordinary isothermal quench depth in the following points: (i) For the continuous change of quench depth there is much time until arising the observable fluctuation; and (ii) after growing fluctuation Q_m is slowly decreasing with time.

In chapter 4, we selected two binary mixtures; epoxy / polystyrene system and epoxy / epoxy system. We have found that these phase separation process under polymerization process was quite different from the phase separation process under the familiar isoquench depth in the following point: (i) For the non-isoquench it takes much time until arising the observable fluctuation; and (ii) the periodic distance of the resulting two-phase structure in the later stages gets smaller with time.

In chapter 5, we carried out computer simulation by using OCTA on the phase separation under the successive increase in the thermodynamic quench. The simulation results suggest that the periodic distance of the resulting two-phase structure in the later stages gets smaller with time. The time dependences of concentration fluctuations observed in these simulations provide a nice explanation for the morphologies formed by the continuous change of quench depth.

(332語)