

京都大学	博士（工学）	氏名	尾 崎 弘 人
論文題目	Study of Network Structures and Rheological Properties of Physical Gels （物理ゲルのネットワーク構造とレオロジー的性質の研究）		
（論文内容の要旨） 高分子鎖が水素結合などの弱い相互作用で架橋され形成する物理ゲルは、外部環境に応答して多様なレオロジー的性質を示すことから、粘性調整剤やドラッグデリバリーシステムなどとして用いられている。物理ゲルの工業的応用では、その力学物性の制御が重要な課題であるが、力学物性はネットワーク構造と密接に関連しており、構造と物性に関する理解が深まれば、より幅広い応用が可能になると期待される。 ゲル化に関する理論研究は1940年代から精力的に行われてきたものの、これまで実験的研究の対象となってきた物理ゲルは、架橋構造が明確でない系が多く、理論との精密な比較は困難であった。しかし近年、実験的研究の進展により、架橋構造の制御された物理ゲル系が報告されており、ネットワーク構造とそのレオロジー的性質について詳細な理論解析が待たれている。また、レオロジーに関する実験的測定法においても目覚ましい進歩があり、これまでの実験手法では捉えることのできなかった物理ゲル系特有の粘弾性的性質が報告されている。 本論文は、このような最近の進展を踏まえて行った物理ゲルのネットワーク構造とそのレオロジー的性質に関する理論・計算機シミュレーション・実験による研究をまとめたものであり、以下に示す6つの章からなっている。 第1章は序論であり、ゲル化に関して、これまで行われてきた理論及び実験的研究の進展を概説し、本研究の意義と位置づけを述べている。また、本論文における研究の基礎となるFloryとStockmayerによるゲル化の古典論について詳述し、ゲルの弾性的有効鎖に関して詳細な説明を与えている。さらに、Flory-Hugginsの高分子溶液理論とゲル化の古典論に基づく物理ゲル化を記述可能な溶液理論である会合溶液理論について説明している。また、物理ゲルを構成する高分子鎖の会合状態の時間発展を記述する組み替え網目理論も詳述している。 第2章から第4章にかけては、架橋構造が制御された物理ゲルを対象とした理論研究に関して説明している。 第2章では、2官能性分子と3官能性分子間の動的共有結合により物理ゲルが形成する系を対象とした理論研究について述べている。動的共有結合によるゲルの架橋点は、架橋寿命が有限であるという物理ゲルの特徴と、化学架橋点のように構造が明確である特徴を併せ持つ。そのため、動的共有結合によるゲルは、架橋構造が制御された物理ゲルとみなすことができ、理論との精密な比較が可能な実験系である。この系では、3官能性分子がネットワークの分岐点を形成する。一方で、2官能性分子の分子量が十分に大きくない場合には、その両末端が同一の3官能性分子に会合することによるループ形成が多く生じると考えられる。そこで本研究では、ループ形成を考慮することで精密化した会合溶液理論を構築し、弾性的有効鎖に関する詳細な研究を行っている。この理論研究により、高周波数領域における弾性率に関して、実験結果と一致する結果を得ており、ループ形成が力学物性にもたらす影響について、定量的に明らかにしている。			

京都大学	博士（工学）	氏名	尾 崎 弘 人
第3章では、末端が3重らせん構造を形成するテレケリック会合性高分子系における多重架橋物理ゲル系を対象に、ループ形成を考慮した会合溶液理論を構築し、この理論を用いて実験で測定された高周波数領域における弾性率と定量的に一致する結果を得ている。さらに、本研究では、バネ・ビーズモデルを用いたモンテカルロシミュレーションを行い、平衡状態における高分子鎖の会合状態と形成されるネットワーク構造を詳細に解析している。得られたシミュレーション結果と理論結果を比較することで、本研究で構築した理論の有効性を定量的に確認している。 第4章では、2官能性分子とf官能性分子間の会合により形成される物理ゲル系を対象に、高分子鎖の会合状態の時間発展を記述する組み替え網目理論を、ループ形成を考慮することで拡張している。この理論は、多官能性分子系に適用可能である点において、第2章で構築した2官能性分子と3官能性分子からなる物理ゲル系に対する理論より一般的なものとなっている。本章では、構築した理論を用いて、弾性的有効鎖に関する詳細な解析を行っている。さらに、この理論では系の時間発展を記述することが可能であり、初期のゾル状態からゲル化に要する時間（ゲル化時間）に関する知見も得ている。 第5章と第6章は、これまで多くの知見の蓄積がある金属錯体形成により架橋される物理ゲル系を対象とした実験及び理論による研究である。 第5章では、ポリアクリルアミドを主鎖にもつ高分子鎖上のイミダゾール基がニッケルイオンを介して架橋され形成する物理ゲルを対象に、マイクロレオロジー・動的光散乱・マクロレオロジーの手法を用いて、粘弾性的性質を詳細に研究している。マイクロレオロジーは、系に添加された小粒子の熱運動からその周囲の媒質の粘弾性を評価する非接触の粘弾性測定手法であり、従来のマクロレオロジーでは観測できない短時間領域における粘弾性的性質を観測可能である。本研究では、マイクロレオロジーを用いて、10^{-2}秒オーダーの緩和時間を有する寿命が短い架橋により形成された物理ゲル系の粘弾性的性質に関する詳細な知見を得ており、流動可能な物理ゲル系において、Winter-Chambon 則が成立することを見出している。さらに、動的光散乱測定では、散乱光強度の自己相関関数に3つのモードが観測されることを見出している。最も速いモードと遅いモードは、それぞれ網目の協同拡散と形成されたクラスターの拡散に対応すると解釈されるが、中間モードにおいては、架橋剤濃度の増加に伴い物理ゲル化点付近で拡散モードから緩和モードへ転移する結果が得られている。本研究では、この緩和モードがマクロな応力緩和に対応することを、その特徴時間とレオロジー測定で得られた緩和時間を比較することで示している。 第6章では、第5章に示した実験的研究で得られた臨界物理ゲルのマイクロレオロジー測定結果を対象に、Martin らが提案した化学ゲル系の臨界ゲルの粘弾性を記述する現象論を物理ゲル系に拡張して適用している。この理論研究により、物理ゲル化点付近の系の粘弾性を特徴づける緩和可能な最大のクラスター（最大緩和クラスター）に関して、その構成高分子数や構造に関する知見を得ている。さらに、ホウ酸イオンによって架橋されたポリビニルアルコールからなる物理ゲル系の実験結果と比較し、高分子鎖の慣性半径や架橋形態の違いに由来するクラスター構造の差異を詳細に考察している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、物理ゲルのネットワーク構造とそのレオロジー的性質に関する理論・計算機シミュレーション・実験による研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 2官能性分子と3官能性分子間の動的共有結合により物理ゲルが形成される系を対象に、ループ形成を考慮したゲル化を記述可能な溶液理論（会合溶液理論）を構築した。本研究で構築した理論を用いて、実験で測定された高周波数領域における弾性率に関して、その濃度依存性を定量的に記述することができた。
2. 末端が3重らせん構造を形成するテレケリック会合性高分子系における多重架橋物理ゲル化現象を、ループ形成を考慮した会合溶液理論を構築して研究し、実験で測定された短時間領域における弾性率と定量的に一致する結果を得た。また、同様の系に対する計算機シミュレーションを実行し、その計算結果との比較により理論の有効性を定量的に確認した。
3. 2官能性分子と f 官能性分子間の会合により形成される物理ゲル系を対象に、ループ形成を考慮した組み替え網目理論を構築した。構築した理論を用いて、弾性的有効鎖に関して詳細な解析を行い、平衡状態だけでなく、ゲル化時間など、時間発展に関する知見を得た。
4. 金属錯体形成により架橋される物理ゲル系を対象としたマイクロレオロジー測定により、 10^{-2} 秒オーダーの緩和時間を有する流動可能な本物理ゲル系において、その物理ゲル化点の決定に成功した。さらに、動的光散乱の系統的研究では、散乱光強度の自己相関関数において、3つのモードが観測された。これらのモードに関して、レオロジー測定で得られた知見と関連づけ、物理ゲル化の観点から解釈を与えた。
5. 金属錯体形成により架橋されて形成する臨界物理ゲルの粘弾性を、現象論を用いて解析し、最大緩和クラスターに関して、構成高分子数やその構造に関する知見を得た。得られた結果を先行研究で解析された他の物理ゲル化系の結果と比較し、高分子鎖の慣性半径や架橋形態の違いに由来するクラスター構造の差異を明らかにした。

以上、本論文は、物理ゲルのネットワーク構造とそのレオロジー的性質に関して、多くの示唆を与えるものとして、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年8月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。