

論文審査の結果の要旨

氏名 西 健吾

本論文は「Studies on Gelation Kinetics and Elasticity-Structure Relationship of Model Polymer Networks (モデル高分子網目からなるゲルの反応動力学および弾性-構造相関に関する研究)」と題し7章より成る。モデル高分子網目とは、正方格子や立方格子のような一般的な格子において、格子点間を高分子鎖で結んだ網目を指す。この網目は高分子網目の最も単純でかつ重要な網目モデルの一つであり、理論またはシミュレーションによる研究が盛んに行われてきた。これらの理論やシミュレーションを検証すべく、実験的にモデル高分子網目を作製する試みが古くからなされてきた。モデル網目の作製方法の代表例として、End-linking 法がある。これは二分岐高分子と多官能性低分子架橋剤を組み合わせることでモデル高分子網目の作製を試みたものであるが、実際には多数の絡み合いやダンダリング鎖、ループ、また高分子鎖の濃度揺らぎ等が存在していることが明らかになっている。このように単純な網目を実験的に作製することは難しく、理論やシミュレーションの検証実験は困難であった。

一方、近年酒井らによって開発された Tetra-PEG ゲルは四分岐高分子鎖を交差架橋させることで作製され、上記に挙げたような不均一性のない、モデル網目が形成されていることが明らかとなっている。そこで本論文ではこのゲルを用いて、均一網目の作製方法やゲルの基礎物性について研究を行っている。

第一章では、イントロダクションとしてゲル化過程における理論モデルと実験例を概観し、それらの課題を確認した。

第二章では、Tetra-PEG ゲルのゲル化反応に対して ATR-IR 測定を行った。測定結果から Tetra-PEG ゲルのゲル化反応は単純な二次反応に従うことが明らかとなった。またゲル化反応の温度依存性を測定したところ、通常の化学反応速度論と同様にして、Eyring プロットを作製することができ、そこから反応遷移状態に関する熱力学諸量を算出した。

第三章では、第二章に引き続き、Tetra-PEG ゲルのゲル化反応に対して ATR-IR 測定と UV 測定を行った。Tetra-PEG ゲルのゲル化反応速度の濃度および分子量依存性を測定し、反応速度定数が濃度や分子量に依存しないことを観測した。加えて一本鎖 PEG の反応速度に関しても同様の実験を行い、その反応速度定数がゲル化反応の速度定数に一致することを観測した。一連の実験結果から Tetra-PEG ゲルのゲル化反応速度は拡散律速ではなく、反応律速であることが明らかとなった。また反応律速であるために、Tetra-PEG ゲルのゲル化過程においてはポリマーが均一に混合され、均一網目が出来上がると考察した。

第四章では、高分子網目における弾性率 G と結合率 p の $p=1$ における一次近似式について議論を行った。最初に弾性率 G の $p=1$ における一次近似式は、一般的に

$G=(fp/2-1)Nk_B T/V$ で書けることを見いだした。ここで f は格子の配位数、 N は体積 V 中の格子点数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。そしてこの式は環構造の有無といった網目の詳細に依らず、必ず成立することを証明した。さらにこの一次近似式の妥当性をシミュレーションと Tetra-PEG ゲルによる実験で確認した。

第五章では、第四章に引き続き、高分子網目における弾性率 G と結合率 p の関係性について議論した。前章で提示した近似法では一次近似式の有効範囲がわからないこと、そしてゲル化臨界点近傍の挙動が記述できないことが課題であった。そこで本論では伝導網のコンダクタンスの理論を手がかりに、全結合率領域における弾性率の近似式を提案し、さらに一次近似式の有効範囲を決定した。そしてこれらの理論の妥当性をシミュレーションと Tetra-PEG ゲルによる実験によって確認した。

第六章では、不均一構造の形成機構を解明するために、Tetra-PEG ゲルを用いた散乱実験を行った。まず濃度を系統的に変化させた場合のゲル化過程に対して時分割 SANS 測定を行った。その結果 C^* 以上の濃度領域では反応が進行しても散乱曲線は変化しない一方で、 C^* 以下の希薄領域では反応の進行とともに相関長と散乱強度の増大が観測された。これは希薄領域では高分子が凝集しながら、空隙の多い網目が出来上がるためと考察した。また次に結合欠陥を系統的に導入し、SANS 測定を行った。その結果結合欠陥の導入量に依らず、ほとんど散乱関数に変化は見られなかった。これは未反応の高分子鎖が網目内に残存しているためと考えられた。そこで、結合欠陥を導入したゲルを平衡膨潤させ SANS 測定を行ったところ、結合欠陥が増えるとともに相関長と散乱強度が大きくなり、小角側の散乱強度も大きくなることが明らかとなった。これは平衡膨潤させたことにより、網目に残存していた高分子鎖が溶出し、結合欠陥が強調されたためであると考えられる。

第七章では、これまでの研究成果を概観するために、各章の総括を主要な実験データとともに記述した。

なお、本論文第二~六章は、下記の方々との共同研究であるが、すべて論文提出者が主体的に行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

(敬称、所属略)

第2章：藤井健太、千々石雅志、勝本之晶、鄭雄一、酒井崇匡、柴山充弘

第3章：藤井健太、勝本之晶、鄭雄一、酒井崇匡、柴山充弘

第4章：千々石雅志、勝本之晶、中尾俊夫、藤井健太、鄭雄一、野口博司、酒井崇匡、柴山充弘

第5章：野口博司、酒井崇匡、柴山充弘

第6章：浅井華子、藤井健太、Young-Soo Han、Tae-Hwan Kim、酒井崇匡、柴山充弘

したがって、博士(科学)の学位を授与できるものと認める。

