

審査の結果の要旨

氏名 片島 拓弥

本論文は、高分子ゲルのひずみエネルギー密度関数と網目構造の相関を、構造パラメータを精密に制御した **Tetra-PEG** ゲルを用いて、多角的な実験により調べた研究の成果をまとめたものであり、序論を含む 5 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景となる高分子ゲルの特徴、および既往研究の問題点、それに対する解決策について述べ、本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章では、**Tetra-PEG** ゲルの二軸延伸試験を行い、均一な高分子網目のひずみエネルギー密度関数の推定を行った。二軸延伸試験の結果から、既存の分子モデルに基づくひずみエネルギー密度関数が実験結果を記述できないことが明らかになった。また、純ずり変形の結果から実験結果と理論予測の乖離は、異なる主軸間の応力の相関に起因していることがわかった。**Tetra-PEG** ゲルのひずみエネルギー密度関数として、**Gent** モデルに線形の I_2 項を導入した **Extended Gent** モデルを提案した。**Extended Gent** モデルが様々な変形様式における **Tetra-PEG** ゲルの応力-延伸比関係を良好に予測したことから、**Tetra-PEG** ゲルのひずみエネルギー密度関数として適していることを実験的に明らかにした。

第 3 章では、前章で提案した **Extended Gent** モデルの分子論的な解釈を行った。前章で提案した **Extended Gent** モデルは現象論的に二軸間の相関を導入したモデルであるため、その分子論的な起源が不明確であった。この点を明らかにするために、部分鎖長・非網目鎖濃度・弾性に寄与する網目鎖濃度・弾性に寄与しない網目鎖（ダングリリング鎖）濃度を系統的に制御した **Tetra-PEG** ゲルの二軸延伸試験を行った。その結果、異なる主軸間の相関がダングリリング鎖を含めた網目鎖濃度によりのみ依存することを明らかにした。また、濃度が 0 の極限において、二軸間の相関が消失することが実験結果から予測された。これらの結果から二軸間の相関は、古典ゴム弾性理論では考慮されていない網目鎖間の多体間相互作用に起因していることが示唆された。これまでの実験的・理

論的研究から網目鎖間の多体間相互作用として、ネマチック相互作用とトポロジカル相互作用が提案されている。これらの相互作用を二軸間の相関として評価している可能性を見出した。

第 4 章では、高分子ゲルの力学特性・構造に及ぼす膨潤・脱膨潤の影響について調べた。ゲルを調整した後に膨潤・脱膨潤を行うことで、測定時の高分子体積分率を制御した Tetra-PEG ゲルの力学試験を行った。その結果、高分子ゲルの弾性率が測定時高分子体積分率に依存して増加することを明らかにした。また、強く脱膨潤したゲルにおいて、弾性率の測定時高分子体積分率依存性が強くなることを見出した。ゲルの弾性率と測定時高分子体積分率の関係は、ゲル調整時の網目鎖のコンフォメーションを考慮した Obukhov モデルでよく記述されることを明らかにした。また、強く脱膨潤したゲルの一軸変形から、網目鎖が系の脱膨潤に対し affine 的に収縮した supercoil と呼ばれるコンフォメーションを取り、これにより弾性率の急激な上昇を誘起していることを実験的に明らかにした。

第 5 章では、本研究で得られた実験結果をまとめ、今後の課題について総括している。

以上、本論文は高分子ゲルの非線形な力学特性と網目構造について論じたものである。従来の研究では、(1) ゲル調整時に不可避に導入される網目の不均一性、(2) 一軸変形などの限られた変形様式のみからのひずみエネルギー密度関数を推定するという二つの問題点から、ひずみエネルギー密度関数の分子論的な背景に実験的にアプローチすることは困難であった。本研究では、(1) 網目構造が明確にキャラクタライズされ、かつその制御が容易な Tetra-PEG ゲルを用いたこと、(2) 物理的に実現可能な全ての変形にアクセスすることができる二軸延伸試験を行ったことにより、ひずみエネルギー密度関数と構造パラメータの関係を実験的なアプローチで解明したものである。得られた結果は高分子物理化学の基礎的な知見を与えるのみならず、バイオマテリアルとして高分子網目材料を用いる際の設計指針を与えるものと考えられ、当該分野への寄与は少なくない。よって本論文はバイオエンジニアリング専攻の博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。