

論文審査の結果の要旨

氏名 松永 拓郎

本論文は「Precise Analyses of High Performance Polymer Gels (高性能高分子ゲルの精密構造解析)」と題し7章より成る。ゲル網目は自重の数千から数万倍もの溶媒を内包することが可能であり、生体組織類似の性質を活かした機能性材料としての応用が期待されている。しかし、一般的なゲルは網目を作成する際、空間的・トポロジー的に不均一性が導入されるため、外力に対して構造を保つことができず容易に破断がおこる。この脆弱性がゲルの生体構造材料としての応用開発妨げる一因となっている。解決方法の一つとしては、各網目が協同的に振る舞うような構造を作ることである。そのためには、架橋点間分子量が等しく、空間的な濃度粗密が存在しない、いわゆる均一な網目である必要がある。本論文では、新奇に創成された高強度ゲル (Tetra-PEG ゲル) の精密な構造解析を行うことで、優れた力学物性とネットワーク構造の相関について研究を行っている。

第1章では、序章として一般的なネットワーク材料における微視的構造と巨視的な物性の相関について不均一性の観点から記述している。

第2章では、小角中性子散乱 (SANS) 法における新規な非干渉性散乱強度の見積もり法 (Transmission-method: T-method) の提案を行っている。ソフトマター材料の多くは、構造中に水素原子を多く含んでおり重水素化化合物を用いることで、中性子に対して容易に散乱コントラストをつけることができる。しかし水素原子は、非干渉性散乱断面積が大きく、結果として構造情報とは無関係な散乱がバックグラウンドとして検出される。本章では、種々の試料に対して提案する T-method の有効性を証明している。

第3章では、Tetra-PEG ゲルの物性評価を行っている。出発原料である星形高分子の粘度測定やゲル破断強度の高分子濃度依存性など、基礎的な物性評価を行っている。また、Tetra-PEG ゲルは、一般的な物理架橋・化学架橋ゲルと比較しても破断ひずみの値が大きく、破断時の応力も非常に高いことを明らかにしており、その強度は、人体の軟骨 (圧縮破断応力: 6~10 MPa) に匹敵し、軟骨の代替材料としての応用が期待される材料であることが示された。

第4章では、出発原料である星形高分子 (macromer) 溶液、および Tetra-PEG ゲルの SANS による構造解析を行っている。濃度変化に伴う macromer の回転半径およびゲル網目のゆらぎのサイズ変化を正確に求めることで、Tetra-PEG ゲルが均一網目を形成するメカニズムを解明している。

第5章では、SANS を用いて分子量を変えて作成した Tetra-PEG ゲルの調製時および平衡膨潤時の構造解析を行っている。本章では、より小角側を観察するために静的光散乱 (SLS) 実験を行い、幅広い空間スケールを対象に構造解析を行っている。(i) Tetra-PEG ゲルは、平衡膨潤状態においても濃度疎密は観測されない、(ii) 分子量 40k g/mol の Tetra-PEG ゲルにおいては、調製濃度によらず平衡膨潤時の散乱像が同一であり、ゲルの

網目サイズは出発モジュールにより決められていることが示された。

第6章では、一軸延伸下の Tetra-PEG ゲルの SANS による構造解析を行っている。分子量 40k のゲルは膨潤によっても変形によっても不均一性は観測されず、ゲル化過程においてほとんど不均一性が導入されないことを明らかにした。また Tetra-PEG ゲルをモデルネットワークとして、これまで不均一性の存在のために、モデルと実在系の比較が困難であった高分子ゲルの変形モデルの検証を行っている。

第7章では、第2章から第6章までの議論を踏まえ、Tetra-PEG ゲルの巨視的物性と微視的構造の相関を調べている。圧縮、延伸による変形を分子論的に理解することが可能となり、Tetra-PEG ゲルがこれまでのゲルと比べて理想網目に最も近いことが示された。

なお、本論文第2~7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となって実験および解析を行ったもので、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：長尾道弘、柴山充弘

第3章：酒井崇匡、鈴木茂樹、佐々木伸雄、伊藤智佳、山本裕二、吉田亮、鄭雄一

第4章：酒井崇匡、赤木友紀、鄭雄一、柴山充弘

第5章：酒井崇匡、赤木友紀、鄭雄一、柴山充弘

第6章：浅井華子、赤木友紀、酒井崇匡、鄭雄一、柴山充弘

第7章：酒井崇匡、赤木友紀、倉員真奈美、鄭雄一、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。