

# 論文審査の結果の要旨

氏名 板東 晃徳

本論文では、架橋点が軸高分子に沿ってスライド可能な環動ゲルの膨潤変形挙動を観察し、環動ゲルの膨潤変形に関する理論モデルを構築し、様々な膨潤変形挙動に適用した。

本論文は5章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第1章では、従来からよく知られる物理ゲルおよび化学ゲルとその応用例について紹介している。続いて、化学ゲルの機械的脆弱性を改善した高分子ゲルの研究例として、ナノコンポジットゲル、ダブルネットワークゲル、Tetra-PEGゲルを紹介している。続いて、架橋点が軸高分子上をスライドし、滑車のような働きをすることで高伸長特性、高膨潤特性、低ヤング率などの特徴を示す環動ゲルについて記述している。最後に、従来の高分子ゲルの膨潤変形に関する理論を紹介している。環動ゲルの可動架橋構造が膨潤変形挙動に与える影響を実験および理論の両面から明らかにすることを本研究の目的として説明している。

第2章では、体積相転移に着目したイオン性環動ゲルの膨潤収縮挙動の実験的な研究について記述している。一般にある臨界値よりも高いイオン化度をもつ化学ゲルにおいて、外部環境の変化によって体積が不連続的に変化する体積相転移現象が知られている。イオン化度の高い試料において膨潤相と収縮相の共存状態を観測し、環動ゲルにおいても体積相転移が起こることを明らかにした。しかしながら、相転移を起こすのに必要な臨界イオン化度が従来のゲルから予想される値よりも3倍程度高くなり、体積相転移が抑制されることが明らかとなった。

第3章では、環動ゲルの膨潤収縮挙動に関する理論的研究を行い、実験結果と比較検討している。まず、環動ゲルの膨潤変形に関する理論を整理し、解釈やモデルの修正を容易にしている。次に、ダングリリング鎖、未架橋の環、伸びきり効果を考慮したモデルを構築し、膨潤収縮挙動に適用している。高架橋密度の環動ゲルでは体積相転移が抑制される一方で、低架橋密度の環動ゲルでは体積相転移が促進されることが明らかとなった。また、これらの性質は環の包接率が低く、架橋点が動きやすいほど顕著になることが明らかとなった。実験値を用いて計算したところ、相転移が抑制され、定性的に実験と理論が一致することを示した。より定量的に議論するためにはマイクロ相分離の影響を考慮する必要があることを指摘している。

第4章では、理論モデルを一軸伸長、光弾性則、二軸伸長、伸長誘起膨潤に適用した結果について記述している。まず一軸伸長における応力伸長曲線について検討した結果、異方的な変形においては有効鎖同士の鎖のやりとりが主に起こり、ダングリリング鎖の影響は小さいことが分かった。次に、複屈折と真応力の関係について検討した結果、鎖のやりとりによって配向の異方性が緩和されるために低伸長領域では複屈折の値が化学ゲルよりも小さくなる一方で、高伸長領域では伸長方向の鎖が長くなるために複屈折の値が化学ゲルよりも大きくなることが分かった。未架橋の環の数が十分多ければ複屈折と応力の関係は化学ゲルと同様の挙動を示すが、未架橋の環の数が少なくなると、低伸長領域

の光弾性係数が高伸長領域の値よりも高くなるという特異な挙動を示すことが明らかとなった。次に、二軸伸長において、実験で報告されている一軸伸長、等二軸伸長、拘束二軸伸長、二段階の拘束二軸伸長の応力伸長曲線を極めてよい精度でフィッティングできることが明らかとなった。最後に、伸長誘起膨潤において低伸長領域で伸長倍率の増加に応じてポアソン比が急激に増加するという実験結果を再現することに成功した。

第 5 章では、本論文の全体の結論が示されており、本研究を通して明らかになった環動ゲルの体積相転移に関する特性と、環動ゲルの理論モデルとその膨潤変形挙動についての結果が総括され、今後の研究への展望について述べられている。

以上のように本論文で著者は、環動ゲルの体積相転移における可動架橋構造の影響を実験的に明らかにし、環動ゲルの理論モデルを構築して様々な膨潤変形挙動に適用することにより、可動架橋構造の基礎的なメカニズムを解明し、環動ゲルの材料設計の基盤となる可能性を示した。これら一連の研究結果は、応用する際に要求される環動ゲルの合成条件の最適化、ならびに、環動ゲルに特有な挙動を利用したアプリケーションの開発に大きな進展をもたらすことが予想される。

本論文の内容において、第 2 章は横山 英明、酒井 康博、加糖 和明との共同研究、第 3 章は横山 英明、眞弓 皓一との共同研究、第 4 章は横山 英明、眞弓 皓一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。