

氏 名	あおやま たくま <b>青山 拓磨</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 0 7 8 号
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Nonlinear Mechanical Properties of Soft Polymer Gels Revealed by Multiaxial Stretching</b> (多軸変形からみたソフト高分子ゲルの非線形力学特性)
審 査 委 員	(主査)教授 則末 智久 教授 田中 克史 教授 藤原 進 京都大学教授 浦山 健治

## 論文内容の要旨

本論文は、ソフト高分子ゲルの非線形粘弾性挙動と網目構造の関係を明らかにするために、構造が特性化されたゲルの力学特性を様々な変形様式によって研究したものである。

本論文は 5 章から構成されており、全て英語で記述されている。

第 1 章では、研究の背景と目的を述べている。ゲルは、液体と同等の高い運動性をもつ高分子鎖から成るソフトな固体であり、他の固体物質では類をみないエントロピー弾性由来の低弾性率と可逆的な大変形特性を示す。しかし、ゲルの複雑な網目構造と力学的性質の相関関係は不明な点が多く残されている。両者の関係を解明するには、構造パラメータが明確なゲルを試料とし、多様な変形様式を用いて力学特性を詳細に調べる必要があるが、このような研究はほとんど行われていない。

第 2 章では、ゲル化点に近い組成で作製された極端に疎な網目構造をもつ擬臨界ゲルについて、ひずみ比を様々な変化させた多様な二軸伸長下での応力-ひずみ関係を調べている。密な網目構造をもつ従来ゲルでは直交する軸間のひずみの交叉効果が応力に作用するが、網目構造が十分に疎になると同効果は消失することを明らかにした。ひずみの交叉効果の起源については様々な説が提唱されているが、本論文は高分子網目の骨格構造の疎密が同効果の支配因子であることを明確化した。

第 3 章では、架橋点が網目鎖に沿った可動性をもつポリロタキサゲルの破壊ひずみを、一軸および二軸伸長を用いて調べている。環状分子の含有量が少なく架橋点の可動性が高いポリロタキサゲルの破壊ひずみは、一軸伸長では著しく大きい二軸伸長では極端に小さくなることを見出した。この破壊ひずみの特異性は、可動性架橋点を介した余剰網目鎖の供給が一軸伸長では二方向から生じるのに対し、二軸伸長では一方向からに限定されるというポリロタキサゲル特有の分子機構を反映していることを明らかにした。

第 4 章では、シクロデキストリンのホストゲスト包接作用が過渡的な架橋と働くゲルの非線形応力緩和挙動を様々な二軸伸長下で調べている。このゲルでは応力に対するひずみ-時間の分離則が成立せず、短時間域の応力緩和はひずみの増加によって加速し、長時間域の応力緩和はひずみの

異方性が増加するほど遅延することを見出した。他の分子間相互作用による過渡的架橋をもつゲルの既往研究では、同分離則が成立することが報告されている。本論文の結果は、架橋の過渡性によって付与されるゲルの粘弾性は過渡的架橋の濃度と寿命、および網目鎖に対する自由度によって大きく影響されることを示している。

第5章では、全体を総括し、今後の当該分野の研究の展望について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

高分子ゲルの力学特性は、三次元網目構造を形成する屈曲性高分子のエントロピー弾性に由来する低弾性率と高伸長性によって特徴づけられる。ゲルの力学特性の多くの既往研究は簡便な一軸伸長や圧縮変形を用いているが、これらの変形は可能な変形のうちのごく一部にすぎず、得られる情報は限定的である。このため、ゲルの複雑な網目構造と力学特性の関係については不明な点が多く残されていた。本論文は、末端架橋法を用いた網目構造が明確な擬臨界ゲル、環状分子の含有量を変量したポリロタキサンゲル、ホストゲスト相互作用を示す部位を変量したゲルについて、様々なひずみ比の二軸伸長下での力学応答を調べ、網目構造との相関関係を明らかにしている。

申請者は、擬臨界ゲルの二軸伸長応力を解析し、密な網目構造をもつ従来ゲルでみられるひずみの交叉効果が擬臨界ゲルでは消失することを見出している。ひずみの交叉効果の分子論的起源は長く議論されてきた問題であるが、本論文の結果は網目の骨格構造の疎密が同交叉効果の支配因子であることを明確化している。

本論文は、網目鎖に沿って可動する架橋点をもつポリロタキサンゲルの破断ひずみを調べ、一軸伸長では著しく大きい一方で、二軸伸長では極端に小さくなる特異性を見出している。ポリロタキサンゲルは可動性の環状分子の架橋点を介して、変形時に非荷重方向から荷重方向に余剰高分子鎖が供給される分子機構をもつ。この機構によって二つの非荷重方向から余剰高分子鎖が一方に供給される一軸伸長では著しい伸長性が発現する。一方、非荷重方向が一方しかない二軸伸長では、余剰高分子鎖の供給量も少ないうえに、その供給された余剰鎖が二つの荷重方向に分割されてしまうため、ゲルの伸長性の向上効果が著しく抑制されることを明らかにしている。この結果は可動性架橋点の分子機構について新しい知見をもたらしている。

ホストゲスト相互作用による過渡的な架橋点をもつゲルの非線形応力緩和挙動を多様な二軸変形下で調べ、応力に対するひずみ-時間分離則が成立しないことを明らかにしている。対イオンの配位結合を過渡的な架橋点として導入したゲルの既往研究では、同分離則が成立することが報告されている。本論文の結果は過渡的架橋をもつゲルの非線形粘弾性は、同架橋の濃度や寿命、網目鎖に対する自由度などに強く依存し、同分離則には普遍性がないことを示している。

本論文の成果は、高分子ゲルの力学物性と網目構造の相関関係の明確化に寄与するだけでなく、架橋点の可動性と過渡性が破断ひずみや粘弾性に及ぼす影響を解明しており、ゲルの物理の学問的基礎および力学特性に優れたゲルの分子設計の指針の確立に役立つことが期待される。

本論文は以下に示す3編の主論文から構成されている。いずれも査読制度のある国際学術雑誌に掲載されており、うち2篇は申請者が筆頭著者である。

1. “Nonlinear Elasticity of Ultrasoft Near-Critical Gels with Extremely Sparse Network Structures Revealed by Biaxial Stretching”, Takuma Aoyama, Naoto Yamada, Kenji Urayama, *Macromolecules*, **54**, 2353–2365 (2021).
2. “Marked Sensitivity of Ultimate Elongation to Loading Axiality in Polyrotaxane Gels with Largely Slidable Cross links”, Takuma Aoyama, Kazuaki Kato, Kenji Urayama, *ACS Macro Lett.*, **11**, 362–367 (2022).
3. “Time-Strain Inseparability in Multiaxial Stress Relaxation of Supramolecular Gels Formed via Host-Guest Interactions”, Takuro Kimura, Takuma Aoyama, Masaki Nakahata, Yoshinori Takashima, Motomu Tanaka, Akira Harada, Kenji Urayama, *Soft Matter*, **18**, 4953–4962 (2022).