



Title	Synergistic Thickening Effect and Its Molecular Mechanism of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) based Mixed Aqueous Thickeners
Author(s)	中村, 綾野
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/105669
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (中 村 綾 野)	
論文題名	Synergistic Thickening Effect and Its Molecular Mechanism of Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane (HEUR) based Mixed Aqueous Thickeners (疎水変性ポリエーテルウレタン (HEUR) を用いた水性増粘剤混合系における相乗的増粘効果とその分子機構)
論文内容の要旨	
本論文は、化粧品や塗料などの複雑流体に用いられる水性増粘剤の設計において、従来の経験的手法を超え、分子レベルでの理解に基づく合理的な設計指針を確立することを目的とした。特に、疎水変性ポリエーテルウレタン (HEUR) を基盤とする混合系における顕著な相乗的増粘効果とその分子機構を解明した点において新規性が高い。 従来の増粘剤は濃度依存性やネットワーク形成の不均一性などの課題を抱え、流動特性の制御が困難な場合がある。本研究では、異なる増粘機構を有する成分を混合することで、単独では得られない高い増粘効果を発現する現象に着目した。解析には、動的粘弾性測定に加え、分子配向を反映する動的複屈折測定と、構造パラメータを用いてマクロ物性を議論するマイクロメカニクス解析を統合した独自の手法を用いた。 水膨潤性球状マイクロゲル (MGP) と HEUR の混合系において、修正応力光学則 (MSOR) により両成分の弾性率の寄与を分離し、HEUR が MGP 間に局在し、混合により協調的な緩和挙動を誘起することを明らかにした。さらに、Eshelby–Mori–Tanaka 理論に基づくモデルにより、応力集中と緩和遅延の起源を定性的に説明した。 非膨潤性かつ不規則形状を持ち、MGP に対して弾性率の高い寒天マイクロゲル (AMG) との混合系においても、HEUR が AMG 間に濃縮されることで有効濃度が増加し、弾性率が増加することを明らかにした。修正並列モデルにより両成分の寄与を記述可能であり、混合系における各成分の力学的な寄与を定量化した。また、非線形領域における流動特性を検討し、AMG による HEUR へのひずみ集中によって、低せん断速度域で顕著な粘度増加が起こることを明らかにした。この現象について、マイクロメカニクス解析により、ゲル粒子が低せん断下で硬いフィラーとしてふるまい、応力集中を誘起するモデルを提案した。 油滴表面に硬い α 型水和結晶相を形成するナノエマルジョン (NE) との混合系においては、HEUR 疎水基と NE 界面との強固なアンカリングにより、平坦弾性率の顕著な増加と緩和時間の二桁以上の遅延が見られた。温度依存性解析から、緩和に関する活性化エネルギーが大幅に増加することが確認され、NE の存在による HEUR の物理的架橋点の長寿命化が示唆され、ネットワーク構造のコントロールに有効な手法であることを確認した。 本研究の成果は、動的複屈折測定とマイクロメカニクスを融合した解析により、混合系における相乗的増粘効果の本質を解明し、複雑流体のレオロジー設計に新たな指針を提供するものである。提案した解析手法は他の複合系にも適用可能であり、分子レベルの設計を通じて、化粧品、塗料、食品など多様な産業分野における高機能材料の開発に寄与することが期待される。加えて、本研究は学術的にも、応力光学則の応用範囲を拡張し、複雑系の力学解析に新しい視座を与える点で意義深い。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (中村 綾野)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教授 井上 正志
	副 査	教授 寺尾 憲
	副 査	教授 松宮 由実

論文審査の結果の要旨

本論文は、疎水変性ポリエーテルウレタン(HEUR)を用いた水性増粘剤混合系における相乗的増粘効果の起源を、レオロジー測定、動的流動複屈折測定、ならびに内部ひずみ分布を考慮したマイクロメカニクス解析を組み合わせることで解明し、混合基剤設計の指針を与えることを目的とし、全 6 章からなる。HEUR(PEG11000 両末端デシルテトラデシル基)に対し、水膨潤性マイクロゲル(MGP)、寒天マイクロゲル(AMG)、ナノエマルジョン(NE)の 3 種粒子を用い、粘弾性発現機構に関して応力起源の切り分けを行った点に特色がある。第 2 章では研究の背景と目的について記述している。第 2 章では、MGP/HEUR 系について、修正応力光学則(MSOR)を用いて混合系中の成分別弾性率を抽出し、混合により HEUR 成分の緩和が遅延するとともに弾性率が大幅に上昇し、添加濃度 0.8 wt%の HEUR が有効濃度 3.6 wt%に相当する応力寄与を示すことを明らかにした。一方で MGP 側の弾性率上昇は顕著でないが、HEUR の存在により協同的緩和が現れることから、MGP 存在下で HEUR が局所的に高濃縮され、ネットワークの実効密度が増す機構が示唆される。さらに、MGP をマトリックス、HEUR を球状フィラーとして孤立分散する仮定のもとでマイクロメカニクス解析を適用し、HEUR の緩和遅延や成分間の協同的緩和を定性的に記述できることを示した点は、粘弾性混合系に対する同解析法の有効性を検証した意義が大きい。他方、HEUR の補強効果が低く見積られる傾向も指摘され、共連続性や HEUR の形状効果を取り込むことでモデル精度が向上するという課題も明確化された。第 3 章、第 4 章では、この手法を産業的に重要である AMG の線形粘弾性と非線形粘弾性に適用している。第 5 章では、NE/HEUR 系について、合成曲線作成により NE 添加で弾性率上昇と緩和時間の大幅遅延が生じ、HEUR 疎水基が NE 表面へ吸着して強固なネットワークを発達させることを示した。加えて緩和時間のアレニウスプロットから活性化エネルギーを評価し、NE-HEUR 相互作用が HEUR 間相互作用より大きいことを示唆しており、化学変性なしに強いネットワークを構築できる有効手段としての位置付けは新規性が高い。第 6 章は研究の総括である。総じて、本論文は光学手法により“応力の担い手”を成分別に可視化し、マイクロメカニクス解析との比較で混合増粘の微視的機構に踏み込んだ点が評価される。記述上、モデル仮定(粒子形状、共連続性の有無)や各粒子系(AMG を含む)間の比較整理など、今後の発展に向けた補足が望まれるものの、研究目的に対して手法選択は適切で、得られた知見は混合増粘基剤設計に資する工学的に有用性のみばかりでなく、混合系の評価手法としての学術的価値も有する。以上より、本論文は博士学位論文として所定の水準に達していると判断する。