OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Rheo-Optical Study on Viscoelasticity and Molecular Dynamics of Semiflexible Polymer Solutions
Author(s)	岡田, 祐樹
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72672
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

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　岡田　祐樹　）	
論文題名	Rheo-Optical Study on Viscoelasticity and Molecular Dynamics of Semiflexible Polymer Solutions （流動光学的手法を用いた半屈曲性高分子溶液の粘弾性とダイナミクスに関する研究）

論文内容の要旨

高分子の溶液物性はみみず鎖モデルで記述される．このモデルによると高分子の回転半径は持続長(L_p)と経路長(L)の比（L / L_p）の関数で記述され，L / L_p ＞＞1の時は屈曲性高分子，L / L_p ＜＜ 1の時には剛直棒を表す．このように，L / L_pは高分子の剛直性を表す指標である．L～ L_kになる高分子を半屈曲性高分子と呼び，多くの生体高分子（アクチン，多糖類）がこれに属する．

屈曲性高分子溶液の粘弾性は，セグメントの配向に由来したモードと溶媒由来のモードの二種類の起源を有することが知られている．一方，半屈曲性高分子の粘弾性では，セグメントの配向モードに加えて，セグメント以下のスケールの内部モード（曲げ・伸張モード）の存在が指摘されているが，十分な理解は得られてない．さらに，セグメントサイズとからみ合い点間が同程度になる緻密からみ合い系では，からみ合いに拘束された内部モードの緩和が観察されることが期待されるが，これについても十分に研究されていない．こうした未解決問題は，実験的な困難さに由来する．すなわち，粘弾性における内部モードと配向モードの分離が通常の粘弾性測定からは困難であること，幅広い温度，濃度域での測定に適した試料系が確立していないことにある．前者については複屈折と粘弾性の同時測定が有効である．複屈折は内部モードを検出しないため複屈折と粘弾性の結果を比較することで内部モードのみを評価することが可能となる．一方，後者に関しては，近年セルロースの誘導体であるセルローストリスフェニルカルバメートのリン酸トリクレジル溶液(CTC/TCP溶液)を用いた研究が報告されている．この系は不揮発性であり結晶化温度も十分に低いことから粘弾性測定に適した理想の系であるといえる．したがって，この系に対して複屈折と粘弾性の同時測定を行うと，半屈曲性高分子の粘弾性とダイナミクスを詳細に解析することが可能となる．近年では，高分子樹脂の力学物性を向上させる目的で，セルロースナノファイバー(CNF)を添加する検討がなされているが，CNFは半屈曲性鎖であり，力学物性の向上を理論的に解釈するためには，半屈曲性高分子の粘弾性の知見を得ることが重要となる．こうした背景から本博士論文は作成され，以下の五つの章から構成されている．

第一章では，みみず鎖モデルを用いた半屈曲性高分子の定義を示し，半屈曲性高分子の粘弾性を特徴づける四つの濃度域（緻密からみ合い系，からみ合い系，希薄域と液晶域）について述べている．また，これまでの半屈曲性高分子の粘弾性に関する実験的検討（Hybrid modelを用いた解析事例）と理論的検討（Morse理論）を紹介し，半屈曲性高分子の粘弾性とダイナミクスにおける未解決問題とその解決を目指した本研究の目的について述べている．

第二章では，半屈曲性高分子の希薄溶液系での粘弾性とダイナミクスを評価している．流動複屈折と粘弾性の測定結果を比較，解析することで，半屈曲性高分子に特有な内部モードを分離して評価することに成功している．この結果をMorseの理論と比較すると，セグメントの伸張モードに由来する弾性率と定性的に一致することが確認された．また，内部モードの分子量依存性を調べた結果，鎖当たりのセグメント数が減少し剛直棒に近づくにつれて内部モードの周波数依存性が強くなることが明らかとなった．

第三章では，からみ合い系の粘弾性とダイナミクスについて検討している．粘弾性データのみを比較すると，一般的なからみ合い系と緻密からみ合い系には，特徴的な差は確認されなかったが，複屈折を同時に比較することで緻密からみ合い系では，一般的なからみ合い系とは異なり，ゴム状平坦域での応力光学則の破綻が観測された．これは，からみ合いに拘束されたセグメントの曲げモードに帰属され，Morseが想定した固定管模型から予測されるレプテーション運動では不十分で，部分的な束縛開放を考慮する必要性が指摘されている．

第四章では，半屈曲性高分子の粘弾性における非線形性について，非線形応力緩和の結果を中心に考察している．緻密からみ合い系では，配向由来の弾性率成分と比較して曲げ由来の弾性率成分はわずかに弱い非線形性を示した．また，希薄系では，鎖当たりのセグメント数が減少するについて強い非線形性を示すことが明らかとなった．これは剛直棒では変形のアフィン性が崩れ，非線形性が強くなるためだと考えられる．

最後に，第五章では，第一章から第四章までで得られた主要な知見をまとめ，本博士論文の総括を行っている．

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　岡田　祐樹　）	
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授　井上　正志 副査　教授　佐藤　尚弘 副査　准教授　寺尾　憲	

論文審査の結果の要旨

溶液中での高分子の回転半径は，みみず鎖モデルによると持続長(L_K)と経路長(L)の比（L/L_K）の関数で記述され，$L/L_K \gg 1$ の時は屈曲性高分子，$L/L_K \ll 1$ の時には剛直棒に相当する．このように，L/L_K は高分子の剛直性を評価する指標となる．$L \sim L_K$ になる高分子を半屈曲性高分子と呼び，多くの生体高分子（アクチン，多糖類）がこれに属する．

屈曲性高分子溶液の粘弾性は，セグメントの配向に由来したモードが支配的であり，これに溶媒由来のモードを加えれば記述できる．一方，半屈曲性高分子の粘弾性では，セグメントの配向モードに加えて，セグメントの内部モード（曲げ・伸張モード）の存在が指摘されているが，十分な理解は得られてない．また，高濃度域では，からみ合いが生じ，セグメントサイズとからみ合い点間が同程度になるち密絡み合い系が実現できることが予測されており，この系では，からみ合いに拘束された内部モードの緩和が観察されることが期待されるが，未解明である．申請者は，セルロースの誘導体であるセルローストリスフェニルカルバメートのリン酸トリクレジル溶液を用いて以上の問題に取り組み，内部モードとち密絡み合い系の粘弾性について以下の結果を得ている．

1. ２章では，希薄溶液に対する流動光学的手法を用いた検討により，半屈曲性高分子の弾性率をセグメントの配向由来の弾性率と内部モードに分離することに成功した．分離した内部モードは，Morse が予測した伸張モードであると定性的に一致した．また，伸張モードには分子量依存性が確認されず，伸張モードがセグメントスケールのダイナミクスであることが明らかになった．
2. ３章では，緻密からみ合い系の粘弾性について，初めて実験的に検討した．流動光学的手法により得られた結果を解析することにより，弾性率を３成分に分離する事に成功した．緻密からみ合い系ではセグメントの配向と伸張のモードに加えて絡み合いに拘束されたセグメントの曲げモードに由来した弾性率が観測された．曲げモードに由来した弾性率は理論により予測されていたレプテーション型ではなく束縛開放型の緩和機構で緩和すると示唆された．また，配向モードに由来した弾性率はスペクトルのブロード化が観測され，緻密からみ合い系ではからみ合いが不安定化していることが示唆された．
3. ４章では，上述の二つの結果をふまえて，非線形粘弾性を評価した．緻密からみ合い系では非線形応力緩和測定の結果から曲げと配向のモードに由来した非線形性を初めて評価した．両者の非線形性は殆ど変わらないか曲げ由来のものが少し弱い非線形性が確認された．また同測定により，緻密からみ合い系の非線形応力緩和挙動にネマチック相互作用が寄与していることも示唆された．希薄域の測定結果ではダンピング関数の L/L_K 依存性が確認され，これは L/L_K が小さくなると鎖の伸張方向への伸縮性が低下することで説明された．

以上のように，申請者は本論文中において，半屈曲性高分子における緻密からみ合い系の存在を確認し，階層的なダイナミクスを明らかにした．得られた研究結果は，半屈曲性高分子の粘弾性の基本的な理解に貢献し，また半屈曲性鎖の種々の実用的な用途において重要な知見や指針を与えるものである．よって，本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める．