

氏 名 (本 籍)	いん で い 印出井	つとむ 努 (茨 城 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)	
学 位 記 番 号	博 甲 第 2842 号	
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日	
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当	
審 査 研 究 科	物理学研究科	
学 位 論 文 題 目	Analysis of Physical Gel under Steady Shear Flow (定常ずり流動下にある物理ゲルの解析)	
主 査	筑波大学教授	理学博士 有 光 敏 彦
副 査	筑波大学助教授	理学博士 阿 部 純 義
副 査	筑波大学助教授	博士 (工学) 谷 口 伸 彦
副 査	筑波大学教授	工学博士 金 野 秀 敏
副 査	名古屋大学教授	工学博士 土 井 正 男

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

高分子両末端の結合により形成されるネットワークは、その結合の仕方により二種類に分けることができる。ひとつは、共有結合（熱的には切れない）で繋がっている「化学ゲル」、もうひとつは、水素結合やイオン結合（熱的に切れる）で繋がっている「物理ゲル」である。後者は、熱平衡状態において、高分子両末端の架橋点で熱的な解離と結合を繰り返している。物理ゲルに「ずらし (shear)」の力を加え「ずり速度」を与えると、特徴的なずり速度で粘性の急速な増加と減少 (shear-thickening; 異常粘性ピーク) が観測される。この異常ピークのマカニズムの物理的な解釈は、いくつかの試みにもかかわらず、高分子ネットワークの難問のひとつとして解明されずに残されたままになっていた。

本論文の目的は、物理ゲルが呈するこの異常粘性ピークのマカニズムを説明する物理的モデルを構築し、それにより実験結果を解析することにある。解明すべき問題を明確に設定するために、まず、田中・エドワード模型による実験結果の解析を行い、この模型では説明できない異常ピークを特定した。その過程で、観測された異常ピークが、二つの異なる要素で構成されているとの予測を得る。高分子数が小さいほど高くなる鋭いピークの要素と、高分子数には依存しない低くて幅広いピークの要素との二つの要素である。

本論文では、まず、末端間ベクトル空間を導入し、高分子の運動を末端間ベクトルで記述するための理論体系を構築した。それは、末端間ベクトル空間上で書き下された確率リウヴィユ方程式である。この理論体系は、今後この粗視化レベルで高分子系のダイナミックスを記述する際、その最も一般的で標準的な体系となるであろう。物理ゲルを構成する高分子として、この論文では、活動鎖（両端が架橋点に繋がっており、ネットワークを構成している高分子）、末端鎖（一端のみが架橋点に繋がっている高分子）、環状鎖（ループ；両端が同一の架橋点に繋がっている高分子）の三種類を考える。ずり速度をかけていない状態では、これら三種類の高分子間の遷移確率に対応した熱平衡状態が実現している。ずり速度を増していくとネットワークが変型し三種類の高分子数間のバランスが変化するために、粘性に変化が現れるのである。

高く鋭いピーク要素の説明は、高分子末端間に働くエントロピー力として、乱雑飛行模型を採用することにより行う。この模型は、高分子の全長が有限である効果を適切に取り入れている。この論文では、さらに、ある長さ  $r^*$  を導入し、この長さに達した活動鎖は必ず解離して末端鎖になるものと仮定する。これは物理ゲルが解離し

易い相互作用で結合していることを取り入れたもので、 $r^*$ は物理ゲルに固有の長さである。解析の結果、このピーク要素は、「 $r^*$ 近傍まで引き伸ばされた活動鎖が、強いエントロピー力で架橋点を引き合うため」現れることが解明された。高分子全長が短いほどピークが高くなるという実験結果も、全長が短いほど $r^*$ 近傍の活動鎖数が多いことにより理解できる。

一方、低く幅広いピーク要素に対しては、以下のメカニズムが解明された。ずり速度が増すと共に、糸毬状の環状鎖に衝突する末端鎖や他の環状鎖の数が増加し、環状鎖が解離して末端鎖になる確率が増える。末端鎖の増加は活動鎖の増加を促し、結果として低く幅広いピークを形成するのである。このピークが高分子の全長にほとんど依らないのは、糸毬状の環状鎖の広がりが高分子の全長にほとんど依存しないからである。

以上の解析により、物理ゲルの異常ピークの実験結果を見事に再現した。得られた $r^*$ の値は、実験された何れの高分子長の場合も、全長の97パーセントであることが得られた。これは、独立の実験で得られた解離エネルギーから見積もった値（96パーセント）ときわめて近い。また、ネットワークの緩和時間をこの解析より見積もると、他の実験で測定された値と極めて近いことも示された。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、高分子の難問のひとつである物理ゲルのずり粘性に現れる異常ピークを、物理的考察により見事に解明したものであり、実験結果を高い精度で再現することに成功している。また、末端間ベクトルにより高分子系のダイナミックスを記述するための一般的な理論体系も提示しており、この体系による高分子現象の統一的な解明の道も開いた。その何れもが、大きな学術的貢献と認められる。また、国際的に見ても、独創的かつ高水準の研究といえる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。