

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14031 号
------	---------------

氏 名 岩尾 亮

論 文 題 目

蛍光分子測定による高分子溶液物性計測に関する研究
(Research on Fluorescence Molecule Measurements of Physical
Properties of Polymer Solutions)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	准教授	山口 浩樹
委員	早稲田大学	理工学術院	准教授	松田 佑
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	福澤 健二
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	長田 孝二
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	丸山 央峰

論文審査の結果の要旨

岩尾亮君提出の論文「蛍光分子測定による高分子溶液物性計測に関する研究」は、高分子溶液の物性を分子スケールで計測することを目的として、溶媒中に存在する個々の分子鎖の末端間距離の変化を調べることができる Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) 分子の蛍光強度変化の計測、溶液中に散布した蛍光色素分子の拡散挙動から分子スケールの環境を調査することができる Single Molecule Tracking (SMT) 法による計測の2つの計測を行うことにより、高分子溶液の硬化で見られる流動状態から硬化過程までの一連の流れに関する知見の獲得及び物性計測手法の実証を行ったものであり、全5章から構成されている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、高分子溶液の物性計測に用いられる各種計測手法について、その手法自体や特徴、その手法を用いた計測事例について説明を行い、本研究の目的、意義、位置付けを明らかにしている。

第2章では、蛍光計測の基盤となる蛍光の基本原則について述べ、蛍光の励起過程及び発光過程について説明している。そして、蛍光計測で重要となる光の回折及び測定の実効分解能となる回折限界、さらにレンズを用いたフーリエ変換やレンズに形成されるエアリーディスクの大きさ、レンズの実効分解能となる開口数、蛍光の励起・発光過程で見られるストークスシフトと光学フィルターを用いた計測における分光について詳しく説明している。

第3章では、異なる濃度の高分子溶液にせん断が加わった際の高分子鎖の挙動を解析することを目的とした FRET分子を用いた高分子溶液のせん断応答実験を行っている。まず、FRETの原理、FRET分子の合成法について論じた後、合成したFRET分子の分光特性や分子構造解析を実施し、合成したFRET分子の特性を明らかにしている。そして、FRET分子を用いたせん断流中の高分子鎖の挙動の解析から、高分子溶液の濃度が異なると高分子鎖の伸長と圧縮の異なる挙動が観察できることを明らかにしている。高分子溶液の濃度が臨界濃度よりも高くなると蛍光強度の増加は時間とともに減少する傾向に転じ、高分子鎖の変形の時間変化は高分子鎖自体の緩和時間よりも大きなタイムスケールで変化していることを示している。古典的な理論で予測される高分子鎖の伸長だけでなく、高分子鎖の圧縮も観察されることが明らかにされている。

第4章では、硬化過程にある高分子溶液の局所粘性率の空間統計を調査することを目的としたPDMS膜の硬化過程のSMT実験を行っている。時間平均の平均二乗変位とそのアンサンブル平均を比較することで、弱いエルゴード性の破れを確認している。そして、硬化剤を添加してから90分後のPDMS層で観察された分子では主に通常の拡散運動、900分後のPDMS層では閉じ込められた領域内での拡散運動という異なる拡散運動の挙動を示すことを明らかにしている。観察された分子の拡散係数の平均値は、主に硬化剤投入によりモノマー間での架橋が進行していることによる急速な減少と、それに続くPDMSの架橋密度が高まりポリマー間の架橋が進展していることによる緩慢な減少の2段階で減少が進行することを明らかにしている。さらに、モーメント・スケーリング・スペクトル (MSS) を用いて個々の観察された分子の拡散運動を解析し、硬化剤投入90分後には観察されたほとんどの分子が正常な拡散を示す一方で、900分後にはほとんどの分子が静止したあるいは閉じ込められた領域内での拡散挙動を示すことを明らかにしている。MSSの傾きの分布を示すヒートマップを構築することで、類似した運動環境を持つクラスターのような構造がみられることを明らかにしている。そして、ヒートマップ中の空間相関を計算することで、90分後には比較的小さい繰り返しのクラスター構造が観察できる一方で、900分後には比較的大きなサイズのクラスター領域が観察できることを示している。これらの結果より、基となるマイクロゲルの存在とそのマイクロゲルの凝集が硬化層につながることを示している。

第5章では、本研究によって得られた成果を総括している。

以上のように、本論文ではFRET分子の蛍光強度変化の計測による高分子鎖の挙動の解析とSMT法による硬化過程にある高分子溶液の局所粘性率の空間統計の解析を行うことで、高分子溶液の硬化で見られる流動状態から硬化過程までの一連の流れに関する知見の獲得及び物性計測手法の実証を実現しており、学術的のみならず工業的な観点でも工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である岩尾亮君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。