京都工芸繊維大学

氏　　名	みなみ さおり **南　沙央理**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第 948 号
学位授与の日付	令和 2 年 3 月 25 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	Rheology and Colloidal Gelation of Dense Suspensions of Thermo-Responsive Soft Microgels （温度応答性ソフトゲル微粒子の濃厚懸濁液のレオロジーとコロイドゲル形成機構）
審査委員	(主査)教授　浦山健治 教授　田中克史 教授　則末智久

論文内容の要旨

本論文は，温度応答性ソフトゲル微粒子の濃厚懸濁液のレオロジー的性質と同懸濁液のコロイドゲル形成機構を明らかにするために，実験的な観点から研究を行ったものである。

本論文は 7 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。低弾性率でダングリング鎖から成るあいまいな表面構造をもつ高分子ゲル微粒子は, 高密度の充填状態では変形, 脱膨潤や相互貫入を示すため, 懸濁液は孤立状態を基準とした最密充填の体積分率を大きく越えて濃縮することができる。このようなゲル微粒子の濃厚懸濁液は，静止状態では架橋されたマクロなゲルのような弾性的な応答を示す一方で，加えたひずみ（あるいは外力）があるしきい値を超えると巨視的に流動し液体的な性質を示す。また，ポリ N-イソプロピルアクリルアミド（PNIPA）のような温度応答性高分子から成るゲル微粒子は，低温域では大きく膨潤し，特性温度を超えた高温域では収縮する応答性を有する。温度応答性ゲル微粒子の懸濁液では温度によって体積分率を可変し，レオロジー挙動を劇的に変化させることができる。一方で，微粒子が疎水的になる高温域では引力および斥力的な粒子間相互作用の大小関係に複雑に依存して，懸濁液は巨視的な沈殿，低粘度の液体，疎な網目構造から成るコロイドゲルの異なる状態になることが報告されている。特に，疎水性粒子から成るコロイドゲルは非常に低い体積分率にもかかわらず弾性的な応答を示すことから注目されているが，その形成機構は明らかになっていない。本論文は，弾性率，粒径および表面化学種が異なるゲル微粒子を混合した濃厚懸濁液のレオロジー挙動を調べ，平衡弾性率，降伏値，流動挙動に及ぼす各因子の効果を明らかにすることを目的とした。また，PNIPA から成る温度応答性ゲル微粒子の濃厚懸濁液のレオロジー挙動およびコロイドゲルの形成条件を明らかにするための研究を行った。

第 2 章では，ゲル微粒子の作製方法とキャラクタリゼーションの方法，ならびに懸濁液のレオロジー挙動の測定方法について説明している。

第 3 章では，弾性率および粒径が異なるゲル微粒子の二成分混合系のレオロジー挙動を，弾性率比，粒径比および混合組成を変数として調べている。平衡弾性率の組成依存性は，粒径比に強

く影響をうけ，粒径差がほとんどない場合は単純な対数混合則に従う一方で，粒径差が大きくなると小粒子のみの懸濁液と同じ平衡弾性率を示す広い組成領域が出現することを見出した。一方で，降伏ひずみは粒径比や弾性率比に影響されずほぼ一定の値を示すことを示した。また，拡散波分光法により充填構造中の微粒子の局所運動の特性時間を評価し，定常流動挙動の特性時間とほぼ等しいことも見出している。さらに，ずり応力を降伏応力で，ずり速度を特性時間で規格化することによって，混合懸濁液の流動曲線は一本のマスター曲線で近似され，流動の機構は混合物の詳細によらないことを明らかにしている。

第４章では，化学種と降伏ひずみが異なるゲル微粒子の混合懸濁液について，レオロジー挙動に及ぼす粒径比および弾性率比の効果を検討している。粒径が同程度の微粒子の混合物について降伏ひずみの組成依存性を解析し，異種成分間の摩擦・粘着による降伏ひずみへの寄与を明らかにしている。また，粒径比がある程度以上大きくなると，小粒子が大粒子間の隙間に入り込む立体効果により，小粒子の効果が消失する組成領域が降伏ひずみおよび弾性率の組成依存性に明確に現れることを見出した。さらに，当該の組成の混合懸濁液の定常流動挙動では，初期の降伏により大粒子間の隙間から排出された小粒子が別の降伏を引き起こし，特異な二段階の降伏挙動が現れることを明らかにしている。

第５章では，PNIPA から成るゲル微粒子懸濁液がコロイドゲルを形成する条件を，pH，イオン強度，および電解質の共重合量を変数としてレオロジーおよび電気泳動移動度(EPM)の測定から調べている。他の二変数を固定した調査を行うことにより，コロイドゲル形成に関する各因子のしきい値を見積もることに成功している。レオロジーと EPM のデータをあわせて解析することにより，コロイドゲルの形成には有効な表面電荷密度がある程度遮蔽される必要があること，および遮蔽が十分ではないときは微粒子間の電荷反発効果により懸濁液は低粘度液体として挙動することを見出した。また，同じ貯蔵弾性率をもつ低温領域の懸濁液とコロイドゲルの非線形レオロジー挙動を比較し，構造を壊すためにはコロイドゲルの方がより大きな力学的仕事を要することも明らかにしている。

第６章では，PNIPA およびその誘導体の高分子から成るゲル微粒子の混合懸濁液のレオロジーおよびコロイドゲルの形成挙動を調べている。各ゲル微粒子の体積相転移温度が異なることを利用し，混合物の組成によって幅広い温度領域でレオロジー特性が制御できることを実証している。また，懸濁液の貯蔵弾性率が極小を示す温度が混合組成に対して特異な依存性を示すことを明らかにするとともに，その依存性をコロイドゲルの構成成分が PNIPA ゲル微粒子単体から両者のゲル微粒子の混合物に移行していくモデルによって説明することに成功している。

第７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

ゲル微粒子は，硬質な微粒子との比較において，非常に低い弾性率とあいまいな表面構造によって特徴づけられる。この特徴によってゲル微粒子の懸濁液では孤立状態を基準とした最密充填率を大きく越える濃縮が可能である。このような濃厚懸濁液は，静止状態では固体的挙動を示す

一方で，ある臨界ひずみ（応力）以上の刺激に対しては流動を示すレオロジー挙動を示す。ソフトなゲル微粒子の濃厚懸濁液は，化粧品，食品，塗料などの工業用途への応用の観点からも注目されているが，そのレオロジー特性の制御に関する基礎的な知見は十分ではない。また，ゲル微粒子の構成要素としてポリ N-イソプロピルアクリルアミド（PNIPA）のような温度応答性高分子を用いることにより，温度に依存して体積（膨潤度）が変化する刺激応答性を付与することができるため，機能性懸濁液としても注目されている。特に，PNIPA が疎水性となり微粒子が収縮する高温領域では，非常に小さい体積分率にもかかわらず，微粒子が疎な網目構造（コロイドゲル）を形成し懸濁液が弾性的に挙動する現象が注目されている。しかし，コロイドゲルの形成条件は pH，イオン強度，微粒子の電解質量などに複雑に依存しており，形成の機構や支配因子に関する理解は曖昧なままであった。

これらの問題について，本論文は粒径，弾性率および化学種が異なるゲル微粒子を混合し，濃厚懸濁液のレオロジー挙動の主要な特徴（平衡弾性率，降伏ひずみおよび流動挙動）に及ぼす各因子の影響を明らかにした。平衡弾性率の組成依存性は，粒径差がない場合は対数混合則で表せる一方で，粒径差が大きい場合は小粒子のみから成る懸濁液の弾性率と等しい広い組成領域が現れることを示し，小粒子の数分率が支配因子になることを明らかにした。一方で，化学的に同種の混合物では，降伏ひずみや定常流動挙動の機構は混合物の詳細にはよらないことを実証している。さらに，化学的に異種の混合物では粒径差が大きい場合は，小粒子が大粒子間の隙間に入り込む立体効果によって，小粒子の効果が消失する組成領域が現れること，および定常流動挙動において二段階の降伏が観測されることを見出している。

コロイドゲルの形成条件については，pH，イオン強度，電解質の共重合量を精密に制御したレオロジーと電荷泳動移動度（EPM）の測定結果をもとに，微粒子の有効な表面電荷密度が支配因子であることを実証した。コロイドゲルの形成には適度な表面電荷密度の遮蔽が必要であること，および遮蔽が十分でない場合は低粘度液体として挙動することを示した。さらに，体積相転移温度が異なるゲル微粒子を混合することにより，懸濁液のレオロジーの温度依存性を広範に制御できることも示した。

本論文は，ゲル微粒子懸濁液のレオロジー挙動を粒径分布，硬さ分布および化学種の効果という新しい観点から実験的に検討し，各因子が粘弾性に及ぼす影響およびそれらがもたらす特異な挙動を明らかにしている。また，疎水性のゲル微粒子によるコロイドゲルの形成とその力学特性を，pH，イオン強度，電解質量を制御した系についてレオロジー挙動と EPM 特性をあわせて解析することにより，解明することに成功している。これらの成果は，ゲル微粒子懸濁液の物性の理解に大きく貢献するものであり，機能性懸濁液としての設計の指針の確立のためにも大きな意義をもつ。

研究内容は，以下の５篇の論文にまとめられている。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４篇は申請者が筆頭著者である。

発表論文

1) Saori Minami, Takumi Watanabe, Daisuke Suzuki and Kenji Urayama
"Rheological properties of suspensions of thermo-responsive poly (*N*-isopropylacrylamide) microgels undergoing volume phase transition"
Polymer Journal (2016), **48**, 1079-1086.

2) Saori Minami, Takumi Watanabe, Daisuke Suzuki and Kenji Urayama
"Viscoelasticity of dense suspensions of thermosensitive microgel mixtures undergoing colloidal Gelation"
Soft Matter (2018), **14**, 1596-1607.

3) Ayaki Nakaishi, Saori Minami, Shun Oura, Takumi Watanabe, Daisuke Suzuki, and Kenji Urayama
"Elastic and Flow Properties of Densely Packed Binary Microgel Mixtures with Size and Stiffness Disparities"
Macromolecules (2018), **5**1, 9901-9914.

4) Saori Minami, Daisuke Suzuki and Kenji Urayama
"Rheological aspects of colloidal gels in thermoresponsive microgel suspensions: formation, structure, and linear and nonlinear viscoelasticity"
Current Opinion in Colloid & Interface Science (2019), **43**, 113-124.

5) Saori Minami, Atsushi Yamamoto, Shun Oura, Takumi Watanabe, Daisuke Suzuki, Kenji Urayama
"Criteria for colloidal gelation of thermo-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) based microgels"
Journal of Colloid & Interface Science, DOI: 10.1016/j.jcis.2020.02.047.

参考論文（関連論文）

1) Hajime Shigemitsu, Takahiro Fujisaku, Wataru Tanaka, Ryou Kubota, Saori Minami, Kenji Urayama and Itaru Hamachi
"An adaptive supramolecular hydrogel comprising self-sorting double nanofibre networks"
Nature Nanotechnology (2018), **13**, 165-172.

2) Shunichi Fujii, Saori Minami, Kenji Urayama, Yu Suenaga, Hiroyoshi Naito, Orito Miyashita, Hiroaki Imoto, and Kensuke Naka
"Beads-on-String-Shaped Poly(azomethine) Applicable for Solution Processing of Bilayer Devices Using a Same Solvent"
ACS Macro Letters (2018), **7**, 641-645.

3) Wataru Tanaka, Hajime Shigemitsu, Takahiro Fujisaku, Ryou Kubota, Saori Minami, Kenji Urayama, and Itaru Hamachi
"Post-assembly Fabrication of a Functional Multicomponent Supramolecular Hydrogel Based on a Self-Sorting Double Network"
Journal of the American Chemical Society (2019), **141**, 4997-5004.

4) Xuefei Chen, Lingling Zhou, Huaizhong Xu, Masaki Yamamoto, Masaya Shinoda, Ikuhisa Tada, Saori Minami, Kenji Urayama, Hideki Yamane
"The structure and properties of natural sheep casing and artificial films prepared from natural collagen with various crosslinking treatments"
International Journal of Biological Macromolecules (2019), **135**, 959-968.

5) Alexandre Legrand, Gavin A. Craig, Mickaele Bonneau, Saori Minami, Kenji Urayama and

Shuhei Furukawa

"Understanding the multiscale self-assembly of metal–organic polyhedra towards functionally graded porous gels"

Chemical Science (2019), **10**, 10833-10842.

6) 浦山健治、南沙央理

"ゲル微粒子ペーストのレオロジー"

高分子 (2019), **68**, pp.486-488.

以上の結果より，本論文の内容は十分な新規性と独創性，さらに工業的な意義があり，博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。