

## 学位論文の要旨

氏名

松隈 大輔

学位論文題目

ナノ構造制御された刺激応答性材料に関する研究:超薄ハイドロゲル膜を用いた機能表面の構築

本論文は、ナノメートル厚さのハイドロゲル薄膜の調製とその特性評価をまとめたものである。刺激応答性高分子を構成成分として用い、二つの異なるアプローチで超薄ハイドロゲル膜を調製した。超薄ハイドロゲル膜の膨潤度や透過性を評価することで構造特異性や外部環境に依存した特長的な変化を観察した。

第一章では、構造明確なハイドロゲル膜の調製を目的とし、交互吸着法を応用した新規な逐次積層型超薄ハイドロゲル膜の調製について検討した。水溶性の中性側鎖を有する高分子を部分架橋させながら逐次的に積層させることで従来法と比べ、構造明確なハイドロゲル膜を調製することに成功した。高分子積層により得られた薄膜の膜厚は、乾燥状態から水に浸漬することで増加することから、水に膨潤したハイドロゲル構造となることがわかった。本手法は溶液への浸漬プロセスによることから基材の形状によらずにコーティングできる点、様々な高分子-高分子あるいは高分子-低分子の組み合わせが選択できる点、簡単な化学結合（アミドやエステル）が利用できる点、最外層を構成する高分子種をはじめ層レベルで化学組成を制御できるといった点で意義深い。また、構成成分に温度応答性高分子を選択することで、外部温度に依存して物質透過をon-off制御することが可能であった。また、バルクゲルと比べて非常に薄いゲルであることから、応答速度も速く、温度を変化させた直後でも透過性を変化させることが可能であった。

第二章では、第一章で調製した超薄ハイドロゲル膜の透過分子のサイズ依存性及びコントロールデバイスとしての応用を検討した。超薄ハイドロゲルを調製した後に有機色素の溶液に浸すと、静電相互作用を介して色素が膜内に担持された。同様に様々なタンパク質の担持を検討した結果、ほとんどのタンパク質は表面吸着し、内部には担持されなかった。これは、超薄ハイドロゲルの透過は物質のサイズに依存することを意味する。一方、取り込まれた色素は、外部のpH 及びイオン強度の変化に依存して放出されることから、コントロールリリースデバイスの構築が示唆された。

第三章では、温度及びpH の変化に応答する刺激応答性高分子を用い、更なる機能化とそれらからなる材料構築を目的とした。刺激応答性を有する高分子中に光架橋反応を促す分子を導入した。この高分子はpH 応答性および温度応答性の両方を有し、且つ光架橋部位を持つ新規な刺激応答性高分子である。光架橋部位の導入は合成条件を変化させることで容易に制御可能であり、紫外光を照射することで分子間の架橋を促し、瞬時にバルクゲルを調製することができる。調製したバルクハイドロゲルは鋭敏なpH および温度応答性を有していた。これらの結果から、光活性を有する新規な刺激応答性高分子の合成および光照射という極めて簡便な手法によるマテリアル創製を可能とした。

第五章では、第四章で調製した光活性を有する刺激応答性高分子を用いた光架橋型超薄ハイドロゲル膜の調製を検討した。スピコート法により調製した高分子薄膜に光照射により安定な共有結合を導入することができ、溶媒中で膨潤し分子を容易に透過する。超薄ハイドロゲル膜の厚さは60 nm 程度にも関わらず、その透過性は外部環境に依存して迅速に応答し、pH や温度によるon-off 制御が可能であった。また、off 条件下においては数nm 程度のイオンを全く透過しないという結果も得られており、超薄ハイドロゲル膜のナノレベルでの分子サイズ依存性が示唆された。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工研 第 266 号	氏名	松隈 大輔
審査委員	主査	青柳 隆夫	
	副査	門川 淳一	吉留 俊史
<p>学位論文題目      Studies on Stimuli-Responsive Nano-Structured Materials: Fabrication of Functional Surfaces with Ultrathin Hydrogel Films (ナノ構造制御された刺激応答性材料に関する研究: 超薄ハイドロゲル膜を用いた機能表面の構築)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は刺激応答性高分子を構成成分とした超薄ハイドロゲルの調製法とその特性や機能の評価について述べたもので、全文5章より構成されている。</p> <p>第1章は序章である。第2章では、交互積層法を用いた超薄ハイドロゲルの調製と物性について述べている。水溶性の中性側鎖を有する高分子を部分架橋させながら逐次的に積層させることで従来法と比べ、構造明確なハイドロゲル膜を調製することを明らかとした。この手法は極めて簡便であり、幅広い基材へ適用することができる。また、材料の化学組成をナノレベルで制御可能であり、従来の手法と比べても非常に優れた材料調製が可能であったことを証明している。</p> <p>第3章では、第2章で調製した超薄ハイドロゲルの透過分子のサイズ依存性及びコントロールデバイスとしての応用について検討している。電荷を有する低分子色素を用い、それらの吸着挙動から超薄ハイドロゲルの構造を詳細に解析した。超薄ハイドロゲル内部に吸着した色素は、外部のpH及びイオン強度の変化に依存して放出されることから、コントロールリリースデバイスの構築が示唆された。</p> <p>第4章では、温度及びpHの変化に応答する刺激応答性高分子中に光反応性基を導入し、光架橋反応による刺激応答性材料の調製について述べている。合成した高分子は紫外光を照射することで分子間の架橋を促し、瞬時にバルクゲルを調製することができる。調製したバルクハイドロゲルは鋭敏な刺激応答性を有していた。これより、光活性を有する新規な刺激応答性高分子の合成および光照射という極めて簡便な手法によるマテリアル創製を可能とした。</p> <p>第5章では、第4章で調製した光活性を有する刺激応答性高分子を用いた光架橋型超薄ハイドロゲルの調製について述べている。スピンコート法により調製した高分子薄膜に光照射することで安定な共有結合を導入することができ、溶媒中で膨潤し分子を容易に透過する。また、その透過性は外部環境に依存して迅速に応答しon-off 制御が可能であった。超薄ハイドロゲルが示す応答性はバルクのハイドロゲルと酷似しており、ナノレベルでバルクゲルと同等の特性を有する興味深い材料である。</p> <p>以上本論文はナノ構造制御された刺激応答性材料に関する研究で、刺激応答性高分子を用いた超薄ハイドロゲルの調製およびそれらの構造物性、モデル物質の吸着取り込みや刺激応答性などの機能評価について検討し、新規なナノレベルのハイドロゲル材料とそれらの有用性を明らかにした。</p> <p>よって、審査委員会は博士（工学）の学位論文として合格と判定する。</p>			

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第 266 号	氏名	松隈 大輔
審査委員	主査	青柳 隆夫	
	副査	門川 淳一	吉留 俊史

2007年7月31日10時30分より理工系総合研究棟2階のプレゼンテーションルームにおいて、学位論文発表会が開催された。27名の出席者があり、本研究の背景、実際の研究の経緯、今後の展開、内容についての詳細な質疑応答が行われた。刺激応答性高分子を用いた交互積層法および光応答基を導入した高分子を用いた手法から得られた刺激応答性超薄ハイドロゲルの構造および物性、モデル物質の吸着取り込みや刺激応答性などの機能評価結果が示され、研究構想に沿った結果が得られたことが発表された。その後、両副査を含め会場から研究全般にわたる活発な質疑応答が行われた。おもな内容は以下の通りである。

【質問】交互積層法による今回の研究では、膜全体としてカチオン基が過多であるが間違いないか。

【回答】間違いない。刺激応答性高分子はアニオン基を有する材料を有しており反対荷電の材料はポリビニルアミンである。反対荷電の例を実施したことがあるが、用いたカチオン基を有する材料が容易に凝集してしまうので調製は困難であった。本手法で超薄ハイドロゲルを調製するときは、荷電を有する材料の構造に注意を払う必要がある。

【質問】縮合剤を用いて積層の都度の反応で架橋を行っているが、反応可能なカルボキシル基はすべて反応しているのか。

【回答】赤外吸収スペクトルなどの機器分析を行っており、その結果からカルボキシル基はほぼ完全に反応していると考えている。さらに確認のために静電相互作用によるモデル物質の担持実験を行った。その結果を反応に関与出来る官能基は、すべて反応しているという結果を支持していた。

【質問】調製手法を見ると非常に希薄な溶液を用いて同構造の超薄ハイドロゲルをあらかじめ調製し、固体表面に移し取るにより同結果が得られる可能性はあるか。

【回答】おそらく不可能である。その手法では、膜厚のコントロールや構造の明確性を維持できない。交互積層法が優れている。

【質問】担持した色素の放出に関してpHおよび添加塩の影響を調べているが、イオンの解離、非解離に基づく現象であるが平衡論的な解析は可能か。

【回答】実施していないが可能であると考えている。今後の検討課題としたい。

【質問】光反応基を導入した手法では、超薄ハイドロゲルとバルクハイドロゲルの比較を行っている。得られた材料の実際の諸物性において両者の違いはあるのか、ないのか。

【回答】膨潤度や刺激応答性を中心に両者の比較を行っている。ほぼ、同様の結果が得られている。

【質問】今後の展開についてその応用性について説明を求める。

【回答】得られた超薄ハイドロゲルはナノサイズの空間を有している。この空間を利用して金属ナノ微粒子の調製が可能である。更にこの金属ナノ微粒子担持した刺激応答性超薄ハイドロゲルは、センシングデバイスへの応用が可能であると考えている。本研究で得られた諸物性を基盤として応用が可能である。

以上のように各質問に対して的確な回答が得られた。ナノ構造を制御した刺激応答性材料研究について新規性が高くその応用も期待される優れた研究と判断した。研究背景を十分に理解し、緻密にまた計画的に研究を遂行してその有用性を証明した。したがって、審査委員会は全員一致で博士(工学)の学位を与えることに決定した。