

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 李 殷種

自然界では、自発的に時間的・空間的な周期変化を起こす多くの振動システムが存在し、生命現象に見られるリズムやパターン形成など時空間的秩序の維持にも大きな役割を果たしている。このように自励的に振動するシステムを模倣する、もしくはそこから着想を得ることにより新機能を発現させるバイオミメティック材料やバイオインスパイアード材料に関する研究は今後の新しい機能性ソフトマテリアルの科学を切り開くものである。これまで、刺激応答性ハイドロゲルを使用し、外部刺激の on/off スイッチを通じて、生体のように柔軟な動きを実現する材料研究が試みられてきた。これに対し、自発的に周期的酸化還元変化を起こす Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応を利用して、外部刺激のない一定条件下で周期的な膨潤収縮振動を起こすゲル（自励振動ゲル）が開発された。化学反応波の伝播に伴う蠕動運動を利用した生体模倣アクチュエータや物質自動輸送システムなどへの応用が提案されている。しかし、自励振動ゲルの動的挙動の制御にはまだ多くの実現されていない点がある。とくに、ゲル中での化学反応波伝播の任意の時間における方向変換、化学反応に影響を及ぼさない物理信号を利用した自励振動の on/off 制御がある。本研究では、これらの制御を可能にするため、磁性ナノ粒子を内包した自励振動ゲルを作製し、磁場によるゲルの遠隔操作によって化学反応波の方向を制御すること、および磁場に応答して膨潤収縮し自励振動モードの発現を制御できるゲルの設計概念を示すことを試みている。本論文は全 5 章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第一章は緒言であり、既報の自励振動ゲル及びその動的挙動を制御する研究について概説している。また磁性ナノ粒子を内包するハイドロゲル形成および磁気活性モードを利用した研究例を挙げている。その後、これらの背景を踏まえた本論文の目的と構成が提示されている。

第二章では、磁性ナノ粒子を網目中に物理的に内包または化学的に結合した自励振動ゲルの作製を行っている。まず、磁性ナノ粒子を均一に包括させるゲル化方法を検討している。精密重合法の一種である RAFT 重合法を利用して、アミノ基を持つ自励振動コポリマーを合成している。その後、アミノ基と化学結合が可能な官能基を持つコポリマーを合成し、この二つのポリマー溶液を混合し素早くゲル化させることで、磁性ナノ粒子が沈殿する前にゲル化を完了させる手法を確立している。次に、磁性ナノ粒子をゲル網目に化学的に結合させるために、磁性ナノ粒子表面への官能基導入を行っている。シランカップリング反応により粒子表面にアミノ基を導入した後、化学反応によりビニル

基に変換している。ゼータ電位測定、DLS、FT-IR 測定により官能基の存在を確認している。アミノ基表面を持つ磁性ナノ粒子の場合には、前述の二つのコポリマーとの混合を通じて、ナノ粒子が化学結合したゲルを合成している。またビニル基表面を持つ磁性ナノ粒子の場合は、モノマーとの直接的な重合を通じてゲルを合成している。

第三章では、磁性ナノ粒子が物理的に内包された自励振動ゲルを、三層（ヘキサン／BZ 水溶液／ジクロロメタン）からなる溶媒相に入れ、磁場によりゲルの位置を遠隔操作して化学反応波の伝播方向を任意に制御するシステムを構築し、波の伝播挙動を解析している。一次元形状の円筒状ゲルが BZ 水溶液層と有機溶媒層にまたがって位置するとき、化学反応波は、BZ 水溶液に浸されているゲル末端から始まって有機溶媒との界面へと伝播され、その後 BZ 水溶液中で波は安定に保たれることを確認し、そのメカニズムについて考察している。また有機溶媒中では波の伝播は生じないことが示されている。そこで外部磁場によりゲルを移動し、三層を行き来させることにより波の安定な伝播、消去、方向反転を任意のタイミングで可逆的に繰り返すことができることを明らかにしている。

第四章では、磁場による体積振動の on/off 制御を目指し、磁性ナノ粒子が化学的に結合された多孔質構造の自励振動ゲルの作製を試みている。磁場下で異方性変形が起こる多孔性構造を作るために、まず懸濁重合法を利用して磁性ナノ粒子が化学的に結合されたマイクロゲルビーズを合成している。さらにビーズ同士を架橋させるためには化学結合部位間の距離の制御が重要であることを考察するとともに、凝集した未架橋ビーズが磁場により異方的に変化することを確認している。これらの結果から、集積したマイクロゲルビーズをさらに架橋してバルクゲルにする手法を提案している。

第五章は総括であり、本論文全体の内容である磁性ナノ粒子を内包する自励振動ゲルの作製および磁性を利用した自励振動ゲルの動的挙動の制御について内容をまとめると共に、その挙動を利用したエネルギー変換システムについての応用展開も述べている。

以上のように本論文では、磁性ナノ粒子が物理的に内包または化学的に結合された自励振動ゲルを設計・作製し、磁場を利用して化学反応波の伝播方向の制御や体積変化のような動的挙動を制御する研究を遂行している。これまでの自励振動ゲルに磁性を付与した新しい機能性ソフトマテリアルとして、今後様々な応用が期待される。本研究の基礎的検討により得られた知見は、マテリアル工学の進歩に貢献するものである。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。