

## 審査の結果の要旨

氏名 湯健

本論文は、4 分岐高分子からなる構造明確な高分子電解質ゲルを作製し、その膨潤挙動を系統的に調べ、古典理論に修正を加えることで、その膨潤挙動を定量的に再現する新規モデルを提案したものであり、序論を含む 5 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、本研究の背景となる高分子電解質ゲルの膨潤特性について述べている。さらに、本研究領域における課題が分子モデルの妥当性を検証しうる構造の明確なゲルの不在にあることを指摘している。この課題に対する解決策について述べ、本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章では、中性の 4 分岐ポリエチレングリコールとポリアクリル酸を交互共重合することで、電解質部位が均一に分散した高分子電解質ゲル (Tetra-PEG-PAA ゲル) の作製し、その構造について力学・分光学的な手法から明らかにしている。さらに、この Tetra-PEG-PAA ゲルの 1 価イオン存在下における膨潤度を pH やイオン強度を系統的に制御することで調査している。得られた結果は、古典論である Flory-Rehner-Donnan モデルの予測から大きく乖離することが明らかになった。古典モデルに対して、Manning により提案された対イオン凝集効果を取り入れることで、新しいモデル (FRDM モデル) を提案し、その膨潤挙動を定量的に再現できることを示した。

第 3 章では、ポリエチレングリコール部位の分子量を系統的に制御することで、意図的にゲルの膨潤度を増大させ、FRDM モデルの妥当性の検証を行なった。その結果、膨潤度が比較的小さいものについては、FRDM モデルでよく再現できるが、膨潤度の増加に伴い、その乖離が顕著となった。FRDM モデルに部分鎖の伸び切り効果を取り入れることで、高精度に実験結果を再現することに成功した。

第 4 章では、高価イオン存在下における Tetra-PEG-PAA ゲルの膨潤挙動を系統的に調査している。イオン強度が低い濃度においては、前章で提案した FRDM モデルを用いて、結果を良好に再現することができた。一方で、イオン強度の増加に伴い、理論と実験の乖離が顕著となった。この原因を明らかにするために、レオロジー測定・小角 X 線散乱測定を行うことで、多価イオンがゲル内に凝集構造を形成し、モデルの予測からの乖離の要因となっていることを明らかにした。

第 5 章では、本研究で得られた実験結果をまとめ、今後の課題について総括をしている。

高分子電解質ゲルは、その高い膨潤特性から種々のアプリケーションが期待される材料であるが、膨潤に対する電解質の効果が複雑であり、これまで定量的な理論モデルが確立されていなかった。本研究は、構造制御性の高いモデル高分子電解質ゲルを作製し、さらにそれを題材として、古典的な分子モデルに独自の改良を加えることで、高分子電解質ゲルの膨潤特性を定量的に表現することに成功したものである。得られた結果は高分子物理化学の基礎的な知見を与えるのみならず、バイオマテリアルとして高分子網目材料を用いる際の設計指針を与えるものと考えられ、当該分野への寄与は少なくない。よって本論文はバイオエンジニアリング専攻の博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。