

審査の結果の要旨

氏名 松川 滉

自然界において生物が有する優れた機能を人工材料にて模倣する、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、バイオインスパイアード材料に関する研究が近年盛んに行われている。また生物の持つ機能の多くは、非平衡開放系において生じる散逸構造として、空間的かつ時間的な秩序を有して発現している。特に昆虫の（完全）変態は日や月の非常に長い時間単位で進行し、その現象の前後で構造と機能が劇的に変化するため、バイオミメティクスおよびバイオインスパイアードの観点で非常に魅力的な現象である。本論文では、将来的にこの変態を人工的に実現することを目指し、その最初の材料設計として、現象に特有なサナギ様構造を開放系ソフトマテリアルであるハイドロゲルを用いて構築することを目的としている。具体的には、スキン層と呼ばれるゲル表面の収縮層を積極的に形成させるため、ハイドロゲル表面にのみ楕型グラフト構造と呼ばれる特殊なネットワーク構造を導入する精密設計を行い、その合成および各種物性評価を行っている。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、既報のバイオミメティック材料、バイオインスパイアード材料に関する研究について概説している。また昆虫の変態について言及し、機能的な類似性が認められるスキン層について説明している。さらに、スキン層を任意に形成させる手法としてハイドロゲルネットワークの物理構造を制御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示されている。

第二章では、精密重合法の一つである **ARGET ATRP** を利用して、表面のみに楕型グラフト構造が導入された温度応答性表面グラフトゲルの合成を検討している。まず反応性官能基を側鎖に有する温度応答性ゲルを合成し、高温で収縮させた状態で反応性官能基に結合する **ATRP** 開始剤を短時間反応させ、ゲル表面のみに開始剤を導入している。その後 **ARGET ATRP** により温度応答性グラフトポリマーを導入することで目的の表面グラフトゲルの合成を行っている。導入されたグラフトポリマーの分布を調べるため、グラフトポリマーに蛍光色素を化学結合したゲルを調製し、蛍光顕微鏡観察で表面近傍が密になっていることを確認している。また、ポリマーネットワークおよびグラフトポリマーの相転移温度を **DSC** により明らかにしている。各温度での平衡膨潤度測定では、相転移温度付近で収縮パターンの形成が観察され、スキン層形成を示唆するものと言及している。スキン層形成の機構は、楕型グラフト構造の収縮高速化がゲル表面のみで生じているためとしている。また動的物性の評価を行うため、温度ジャンプを適用した際のゲルサイズの経時変化を測定しており、温度上昇に伴う収縮過程ではスキン層形成に

よりある時間体積が一定となることを確認している。この結果に対し、疎水性プローブを用いた蛍光顕微鏡観察を行い、ネットワークの水和状態に関する考察を加えている。さらに温度降下に伴う膨潤過程では、グラフトポリマーの導入により膨潤が遅くなる結果が得られており、膨潤方程式に基づき考察を行っている。

第三章では、グラフトポリマーの導入密度が異なる表面グラフトゲルを合成し、各種物性のグラフト密度依存性について検討している。ATRP 開始剤の導入反応において構造疑似の非開始剤を一定の比で混合することでグラフト密度を調整することに成功しており、得られたゲルの乾燥質量測定およびグラフトポリマーの末端に存在する臭素原子の元素分析結果からグラフト密度を計算している。さらにゲル表面のネットワーク構造を cryo-SEM で直接観察しており、グラフトポリマーの導入によりネットワークの均一性が向上していることを確認している。温度降下に伴う膨潤過程ではグラフト密度が高いほど膨潤が遅くなる結果が得られ、ネットワークの均一性の向上が溶媒分子の拡散を遅くすることについて言及し、膨潤方程式を用いて考察している。また、収縮過程ではグラフト密度が高いほど収縮が低速化する結果が得られ、グラフト密度の上昇がスキン層のポリマー密度を上昇させ、溶媒分子の透過性を下げていると考察している。

第四章では、グラフトポリマーの構造変化のみでゲル表面の物質透過性を制御する試みを行っている。基盤のゲルには温度応答性を持たないポリマーを選択し、グラフトポリマーのみが温度応答性を持つ表面グラフトゲルの合成を行っている。ゲルの乾燥状態から平衡膨潤状態への膨潤過程を観察することで水分子の透過性を評価している。グラフトポリマーの相転移温度以上で膨潤が著しく遅くなることを観測しており、**through-polymer** メカニズムにより物質透過性が制御されていると考察している。

第五章は総括であり、本論文全体の内容をまとめるとともに、ゲルを用いたサナギ様構造体の人工的な構築に向けて解決すべき課題を明示し、それに基づいた今後の展開について述べている。

以上のように、本論文では表面の物理構造のみを精密に制御した温度応答性ハイドロゲルを設計し、その表面の静的物性とバルクの動的物性との関係を詳細に解析している。これはゲルネットワークの物理構造に対し新たな機能設計指針を与えるものであり、今後のゲル研究の多くに適用されうるものである。さらに、表面の静的物性とバルクの動的物性との関係に対する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。