

審査の結果の要旨

氏名 呉 琳 琳

ほとんどが水よりなる可塑性材料であるヒドロゲルは、環境負荷が低く、なおかつ生体適合性にすぐれた材料として、近年盛んに研究されている。中でも「無機／有機ナノフィラーとの複合化」は、ヒドロゲルの応用を拡張する重要な方法論である。すなわち、ヒドロゲルを形づくる高分子ネットワークに対し、ナノフィラーが相互作用することにより、ヒドロゲルの機械的強度が向上する。また、ナノフィラー自身の化学的・物理的性質に応じた機能性を、ヒドロゲルに付与できる。さらに、異方的形状を持つフィラー（ナノロッド、ナノシートなど）では、その配向を何らかの手法で制御・固定することにより、巨視的な異方性を持つソフトマテリアルが得られる。

しかしながら、ナノフィラーと複合化したヒドロゲルに関する従来の研究は、機械的強度の向上に目的を絞ったものがほとんどであった。そのため、機械的強度向上における分子レベルでのメカニズムは依然としてブラックボックスのままである。更なる高含水化への挑戦・複合機能の追求・巨視的異方性の付与など、可能性を指摘されながら手つかずの課題も、数多く残されている。本博士論文では、粘土ナノシートおよび酸化グラフェンナノシートを用い、「多点相互作用」「外場による配向制御」「系内物質変換」など超分子化学的な概念を取り入れた新規複合ヒドロゲルの開発について述べている。

序論では、これまでのヒドロゲル研究の動向を概説している。まず、ネットワーク構造様式に基づくヒドロゲルの分類、ヒドロゲル物性の評価法について、詳細に述べている。次いで、これまでに報告された高強度ヒドロゲルについて、歴史的に重要な例を紹介し、それぞれの材料設計指針を網羅的に紹介している。さらに、超分子化学的な概念の導入により、ヒドロゲルの機能化を達成したこれまでの代表的研究について、詳細に紹介している。最後に、本論文におけるヒドロゲル開発の基本コンセプトについて総括している。

第1章では、粘土ナノシートと有機ポリマーとの多点非共有結合的相互作用を利用した「超高含水率・伸縮性ヒドロゲル」について述べている。具体的に

は、グアニジニウム基を導入したアクリルモノマー（以下、グアニジニウムモノマー）を新たに開発し、これと市販アクリルモノマーとを粘土ナノシートの水分散液中にてラジカル共重合することにより、高含水率（～98%）かつ伸縮性（自身の10倍伸張しても破断しない）のヒドロゲルを作成することに成功している。さらに、種々の解析（他のカチオン種を用いたコントロール実験・ヒドロゲルの膨潤実験・NMR測定）を通じ、粘土ナノシートのアニオン性表面に対してグアニジニウムモノマーが効果的に接着することが、一連の結果の起源であることを明らかにしている。注目すべきは、きわめて僅かな量（0.2%）のグアニジニウムモノマーを添加するだけで、ヒドロゲルの機械的強度が飛躍的に向上することである。

第2章では、酸化グラフェンの磁場配向能、および、有機ポリマー複合化による配向固定を利用した「異方性・導電性ヒドロゲル」について述べている。酸化グラフェンの水分散液中に外部磁場を印加し、酸化グラフェンを配向した状態にて、系内に溶解したアクリルモノマーをラジカル重合することで、一軸配向した酸化グラフェンを均一かつ全体に含有するヒドロゲルを得ることに成功している。本ヒドロゲルの2次元X線小角散乱測定を介し、酸化グラフェンの磁場配向（配向方向、配向度合）に関する定量的な検証を初めて行っている。さらに、ポリマーネットワークによる配向固定がきわめて強力であることを利用し、酸化グラフェンの巨視的配向を損なうことなく導電性グラフェンへと還元すること、さらにこの配向を保ったままゲル内の水を不揮発性物質（イオン液体など）へと置換することに成功している。本手法の汎用性は非常に高く、グラフェン・酸化グラフェンの基礎研究における強力な新ツールとなると同時に、これらを含む複合ソフトマテリアルの開発に大きく貢献するものと期待される。

以上、本論文では、2次元ナノシートと有機ポリマーよりなる複合ヒドロゲルの設計において、「多点相互作用」「外場による配向制御」「系内物質変換」などの超分子科学的な概念を取り入れることにより、機能強化・構造制御・新機能開拓に成功している。本論文中で示された概念は、環境低負荷・生体適合・新機能付与を志向した新たなヒドロゲルの開発において、少なからず貢献すると考えられる。

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。