

|         |  |
|---------|--|
| 氏名      | 堀 込 幸 司  |
| 学位の種類   | 博士 (工 学)   |
| 学位記番号   | 甲 第 649 号  |
| 学位授与の日付 | 平成 2 8 年 3 月 2 0 日   |
| 学位授与の要件 | 信州大学学位規程第 5 条第 1 項該当   |
| 学位論文題目  | 乾燥現象を活用したヒドロゲル微粒子の自己組織化に関する研究  |
| 論文審査委員  | 主査 准教授 鈴木 大介<br>教授 石渡 勉<br>准教授 後藤 康夫<br>准教授 酒井 俊郎<br>教授 浦山 健治 (京都工芸繊維大学) |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論は、乾燥現象を活用したヒドロゲル微粒子の自己集積化の基礎を確立するべく、これまで見過ごされてきたヒドロゲル微粒子分散液の乾燥現象に注目し、コロイド界面科学の観点から、ヒドロゲル微粒子の濃度やサイズ、架橋度、化学種といった各パラメーターを精査し、一連の薄膜形成過程に与える影響を実験的に検討した。明らかとなった基本的な薄膜形成過程、およびヒドロゲル微粒子の水和した高分子鎖に由来する高い分散安定性を活用し、ゲル微粒子集積体の構築およびその多様化を試みた。また、集積体の応用展開の拡大を目指し、まずイオン液体をゲル微粒子内部に導入した。以下には、上記した流れに沿って、本論文の内容を各章ごとに記載する。

1986年に Pelton らによって初めて poly(*N*-isopropylacrylamide)(pNIPAm)ゲル微粒子が合成された当初から、pNIPAm ゲル微粒子は間隔を空けて堆積することが知られていた。しかし、液滴内でゲル微粒子がどのような振る舞い、上記構造を形成するのかといった、液滴内における基本的なゲル微粒子の挙動については曖昧であった。

そこでまず第一章では、広く一般的に活用されている pNIPAm ゲル微粒子に焦点を当て、その薄膜形成過程の解明を試みた。分散液内の微粒子挙動を追跡しやすくするために、 $\sim 1 \mu\text{m}$  の pNIPAm ゲル微粒子を作製し、液滴の気水界面、液中、基板上的観察を行ったところ、ほとんどの pNIPAm ゲル微粒子が数分で気液界面に吸着し、その場で間隔を空けた構造を形成していくことが明らかとなった。またこの吸着挙動は、膨潤した両親媒性の高分子鎖を架橋したゲル微粒子においても特徴的に見られ、上記した単層構造を形成する場合、その基本的な薄膜形成過程は、ゲル微粒子の吸着から始まり、次いで集積、最終的に基板に転写されるという段階を経ることが分かった。pNIPAm 側鎖の両親媒性構造に注目し、各アクリルアミド誘導体ゲル微粒子の吸着能について検討したところ、両親媒性構造だけでなく、ゲル微粒子が膨潤していることが気水界面に吸着するうえで重要だとわかった。

第一章で明らかとなった、気水界面での自己組織化を活用し、第二章では、実際にゲル微粒子を集積させた。第一節では、まず集積体構造の調整に向け、水和した高分子鎖に由来するヒドロゲル微粒子特有の高い分散安定性に注目し、カチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子を混合した時のコロイド安定性について検討した。この検討から、ゲル微粒子間に引力が働く中でも、不可逆な凝集に至らず、分散する条件があることが分かり、ゲル微粒子の集積状態を可逆的に調整できることを見出した。一般的に電解質を加えることはコロイド安定性を不安定にさせるが、カチオン性とアニオン性のヒドロゲル微粒子混合系の場合、コロイド分散液を安定化させるように作用することに新規性が見られる。第二節

では、第一章で検討してきた薄膜形成過程の知見と結び付け、実際に、気水界面においてゲル微粒子の集積化とその集積体の多様化を試みた。互いのゲル微粒子を単に混合するだけで、気水界面にて直鎖や分岐鎖といった特徴的な集積体を得ることができ、無秩序な凝集挙動から、集積体に指向性が見られるという結果が得られた。この集積メカニズムは、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子からなる異方性が関与していることが示唆された。さらに、カチオン性とアニオン性のゲル微粒子分散液を混合する際の濃度比、塩濃度が鎖状のゲル微粒子集積体を構築する際の重要な因子であることが分かった。サイズや数比などの混合条件を調整することで、一方のゲル微粒子に対し他の粒子が凝集した特徴的なクラスターが得られることも分かった。

第三章では、得られた集積体の可能性を最大限広げるため、ゲル微粒子内にイオン液体を導入することを試みた。ゲル微粒子内に視標として導入した金ナノ粒子の分布が~85 nm 広がったことから、ゲル微粒子がイオン液体で膨潤することが明らかとなった。この可視化の方法は、これまで特殊な方法での観察が主とされていた膨潤状態のヒドロゲル微粒子の観察を、汎用的な走査型顕微鏡で観察することが可能となり、集積体の発展のみならず、金属ナノ粒子を複合したゲル材料など、複合マテリアルの詳細な評価方法として有効であると考えられる。

総括では、今後の展望を踏まえ一連の結果をまとめた。