

氏名(本籍・生年月日) 高 永一(韓国 昭和58年12月20日)  
学位の種類 博 士 (工学)  
学位記番号 甲 第 662 号  
学位授与の日付 平成28年9月30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 The study of biocompatible nanocomposite  
(生体親和性を有するナノ複合体に関する研究)  
論文審査委員 主査 教 授 林 卓哉  
教 授 新井 進  
教 授 劉 小晰  
准教授 竹内 健司  
教 授 金 隆岩 (韓国全南大学)

## 論 文 内 容 の 要 旨

近年、ナノテクノロジーは電気電子、エネルギー貯蔵、センサー、構造強化体等、様々な分野において脚光を浴びている。ナノテクノロジーには、マイクロスケール以下の物質、例えば数ナノ程度の分子から数百ナノメートル程度のナノファイバーまで該当しており、幅広い分野へ応用されている。特に、エレクトロスピニングされたナノファイバーは、柔軟性及び体積当たりの非常に大きい比表面積を有しており注目されている。また、ナノカーボン材料は特異な光学特性、優れた電気・熱伝導性を有するため、次世代ナノ材料として脚光を浴びている。

しかし、この2つの材料は特性が大きく異なり、ナノファイバーの低い機械特性のため、ナノバイオ複合体としての応用は困難である。また、ナノカーボン材料は表面が疎水性であり、強いバンドル構造をとることが知られている。そのため、水系に不溶であり生体親和性が低いといった欠点を有する。従って、博士課程での本研究を通してこれらの問題を解決し、優れた物理化学的特性を生体複合体(ナノバイオ複合体)として応用するために、ナノファイバーの機械的・熱力学的性質を向上させた。また、ナノカーボン材料の表面に生体適合性物質をコーティングすることで生体機能化させた。

第2章では、シリコンエラストマー (Sylgard 184)でコーティングされたPLLAナノファイバーフィラメントに対して研究を行った。Sylgardエラストマーでコーティングされたpoly (L-lactide) (PLLA)ナノファイバーは、コーティング前と比較し機械的・熱力学的特性が飛躍的に向上した。Sylgardエラストマーが機械的な靱性を増加させる役割を果たしたと考えられる。更に、SylgardエラストマーをコーティングすることによりPLLAナノファイバーの有する形状記憶性能

も向上させることに成功した。

第3章では、シリコンエラストマー (Sylgard 184)でコーティングされた poly-caprolactone (PCL) ナノファイバーフィラメントの熱処理による熱力学的性質を考察した。PCL ナノファイバーフィラメントは、エレクトロスピンニングされたメットから異なる厚さと延伸数で作製した。この時、延伸数の増加及び熱処理により、熱力学的・機械的特性が向上した。また、Sylgardコーティングにおいては、PCL ナノファイバーが  $T_m$  以降の温度でも形状を維持することから、PCL ナノファイバーフィラメントの靱性を増加させることを明らかにした。

第4章では、金属が吸着された Mussel adhesive protein (MAP) と2層カーボンナノチューブ (DWNT) 複合体の形成により光学及び生体活性なナノバイオ複合体を作製し、その応用に関して研究した。MAPに分散されたDWNT (MAP-DWNT) の光学活性は、共鳴Raman分光・紫外可視近赤外分光・蛍光分光分析より明らかにした。これにより、MAPはDWNTの非常に優れた生体親和性分散剤であり、DWNTの光電子構造を改善することが示唆された。また、鉄イオンは、MAPの 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine (DOPA) 基と配位結合を形成し、非常に高い応答性の光学活性を示した。鉄イオンとDOPA基の結合により、電氣的に転移可能な3次元構造の複合体を形成されたことが考えられる。更に、この3次元複合体に対して、光学分析から様々な物理・化学的効果を明らかにした。

次に、金属吸着MAP-DWNT分散液を Poly vinylidene fluoride (PVDF) ナノファイバーフィラメントにコーティングした。また、不導体であるMAPを部分的に除去し導電性を向上させるため、フィラメントの表面を真空紫外線で処理した。表面の化学的変化は、Raman分光分析とXPSより明らかにした。向上された機械的・電氣的物性を評価するために、引張強度試験と二端子測定を行った。

また、ゾル・ゲル法、凍結乾燥工程を通して、MAPと single stranded DNA (ssDNA) のコアセルベーションからDWNTベースのエアロゲルを作製した。コアセルベーションのプロセスは、共鳴Raman、紫外可視近赤外線分光分析による光学的分析を行い、dynamic light scattering (DLS)により動電氣的に分析した。また、機械・電氣特性を評価した結果、優れた機械強度及び電氣伝導性を有しながらも、更に光学的活性及び生体活性を有するDWNTベース生体エアロゲルの作製に成功した。

これらの研究により、生分解性高分子を用いてナノファイバーの機械的・熱力学的性質を向上させ、生体医療分野に活用できる形状記憶性能を向上させた。また、DWNT生体複合体の作製により、バンドル形態のDWNTを分散させ表面が生体機能化した複合体を形成した。その結果、ナノファイバーの機械・電氣的特性を強化するCNTコーティングを行い、DWNTベースの生体コアセルベートをゾル・ゲル法でエアロゲルに転換させることができた。これらの研究は、スカッフオールディング、細胞成長及び高機能性コーティング等、生体医療分野に適用できると期待している。