

博士論文審査の結果の要旨

氏名	乾 澁平
学位名	博士（工学）
学位番号	甲 第 776 号
論文題目	Study on control of oscillation behaviors for hydrogel microspheres (ハイドロゲル微粒子の体積振動挙動の制御に関する研究)
論文審査委員	主査 鈴木 大介 秋山 佳丈 森山 徹 村井 一喜 住野 豊（東京理科大学）

（博士論文審査の結果の要旨）

本論文は、体積振動挙動を示すゲル微粒子に関し、微粒子設計を通じて化学反応を制御し、微粒子の機能化について行った検討に関するものである。水で大きく膨潤し、柔らかく変形可能であり、内部に物質拡散が可能なゲル微粒子を活用し、化学反応の基質が拡散する内部構造に注目して体積振動挙動の制御を可能とした内容がまとめられている。

第一章では、ヒトの心臓の拍動と同様の短周期で振動するゲル微粒子を合成し、その特徴について論じている。ゲル微粒子の体積振動の駆動源としてペロウソフ・ジャボチンスキー反応（BZ反応）を活用して体積振動を実現する事ができる。この時、高温、高基質濃度の条件下で化学反応を生起させる事ができれば、体積振動の短縮化が行えると予想されていたが、ゲル微粒子にとって過酷な反応条件であるため、微粒子が不可逆凝集を示すという課題があった。そこで、ゲル微粒子の化学組成を調査し、より高いコロイド安定性を示すゲル微粒子を合成し、短周期振動の実現に向けた検討がなされた。その結果、紫外可視分光光度法により、ゲル微粒子分散液の状態ではBZ反応を生起し、振動挙動を精査したところ、予想された高温・高基質濃度の条件の下で最短1.3秒の振動周期でゲル微粒子が体積振動を示す事が見出された。更に、ゲル微粒子を自己集積化させ、サイズをミリメートルまで大きくした微粒子集積体の振動挙動の検討を実施している。ゲル微粒子の分散状態における振動挙動と同様に、秒オーダーでの短周期体積振動も実現している。以上の検討結果から、今後、高速で送液する外部駆動源が不要なマイクロポンプなどの応用展開が期待される。

第二章では、温度変化に応じて体積振動をオン-オフ制御できるゲル微粒子について論じている。これまでは、化学反応基質がゲル微粒子内部に拡散し続ける際は、ゲル微粒子が示す体積振動を途中で停止・再開させることはできなかった。そこで、ゲル微粒子内部への化学反応基質の拡散を調節する温度応答性のゲル層を付与したコアシェル型ゲル微粒子の開発について検討されている。具体的には、体積振動のオン-オフ制御を達成するために、金属錯体触媒を有したゲル微粒子をコアとして、異なる二層の温度応答性のゲルを付与している。コアやシェルの合成条件の最適化が検討され、体積振動のオン-オフや、体積振幅の最大化に適した微粒子設計が示された。そして、体積振動を発現途中で温度を切り替えると、ゲル層の膨潤/収縮に伴う親疎水性変化が、微粒子内外への化学反応基質の拡散を変化させ、可逆的に体積振動をオン-オフする事を実証している。検討に用いられた微粒子を集積化させて得られたミリメートルオーダーの微粒子集積体を用いた体積振動の検討を通じ、微粒子集積体においてもスイッチングが可能である事が見出されている。

本論文の結論は、ゲル微粒子が示す体積振動挙動の駆動源となる BZ 反応に関与する化学反応基質のゲル内外への拡散に着目し、ゲル微粒子の化学組成や構造を制御する事で導かれており、コロイド界面化学や高分子化学の発展に繋がる知見が得られている。上述した検討結果に関して、筆頭著者として査読付きの二報の国際的な学術論文（JPCB 2020, ACS Appl. Polym. Mater. 2021）にまとめられており、本論文の学術的意義が高いことが分かる。

以上の事から、本論文は学位論文として十分に認められるものと判断した。

(公表主要論文名)

1. Kohei Inui, Takumi Watanabe, Haruka Minato, Shusuke Matsui, Keito Ishikawa, Ryo Yoshida, Daisuke Suzuki
“The Belousov-Zhabotinsky Reaction in Thermoresponsive Core-Shell Hydrogel Microspheres with a Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium Catalyst in the Core”
The Journal of Physical Chemistry B **2020**, *124* (18), 3828-3835.
2. Kohei Inui, Ikuma Saito, Ryo Yoshida, Haruka Minato, Daisuke Suzuki
“High-Frequency Swelling/Deswelling Oscillation of Poly(Oligoethylene Glycol) Methacrylate- Based Hydrogel Microspheres with a Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium Catalyst”
ACS Applied Polymer Materials **2021**, *3* (7), 3298–3306.