

博士論文の内容の要旨

氏名	乾 滉平
学位名	博士 (工学)
学位授与年月日	2022年3月20日
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)

(博士論文の内容の要旨)

本論は、振動挙動を示すハイドロゲル微粒子に関して、微粒子の設計を通じて化学反応を制御し、振動挙動の高次機能化を見出した検討に関するものである。ゲル微粒子は、水で膨潤し、柔軟かく変形可能で、ゲル内部に物質が拡散する特徴を有する。中でも、金属錯体触媒をゲル微粒子内部に固定化させ、周期的な酸化/還元反応を示すペロウソフ・ジャボチンスキー反応（以下、BZ 反応）の溶液に分散させると、同期して自発的な膨潤/収縮振動を示す。生物の様に自律的に運動する機能性微粒子として期待されるが、振動挙動を介した生体に迫る高次機能化に向けては発展途上である。生体現象に注目すると、心臓の拍動や脳波などの振動現象が存在し、細胞間での物質のやり取りがその振動機能の制御に重要とされる。そこで、ゲル微粒子の振動挙動の駆動源となる BZ 反応に関わる反応基質の拡散が重要と考え、ゲル微粒子の化学組成や微粒子構造が、ゲル内部への基質拡散性、並びに振動挙動に与える効果を調査した。最終的には、微粒子の設計と BZ 反応の制御によって、生体に迫る高次振動機能を見出すことを達成した。以下には、上記の流れに沿って、本論文の内容を各章ごとに記載する。

第 1 章では、心臓の拍動の様に短周期で振動する新規ゲル微粒子を開発した。BZ 反応機構の観点から、高温・高基質濃度条件において反応を生起させれば、化学反応速度が上昇し、振動の短周期化が期待できる。しかし、この条件下では、ゲル微粒子が脱水し、疎水性相互作用に起因して不可逆的な凝集を引き起こしてしまう課題があった。そこで、ゲル微粒子の化学組成を調査し、高いコロイド安定性を示すゲル微粒子を合成することで、BZ 反応条件下での短周期振動の生起を検討した。目的とするゲル微粒子は、高い下限臨界共溶温度を示すポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート (pOEGMA) を主成分として選択し、水系沈殿重合法により合成した。結果、紫外可視分光光度計 (UV-vis) による振動波形の観察で、振動挙動の温度依存性と基質濃度依存性を評価したところ、それぞれ振動周期との線形相関を示したことから、BZ 反応によってゲル微粒子の振動挙動を制御できることが分かった。また、得られたゲル微粒子の高いコロイド安定性に起因して、高温 (最大 65 °C)・高基質濃度 (最大 2500 mM) 条件下での振動挙動の生起が可能であると分かった。一連の評価を踏まえ、生体温度付近 (37 °C) で基質濃度条件を最適化することで、心臓の拍動周期に近い 1.3 秒の短周期制御を達成した。さらに、微粒子の集積化によってサイズをスケールアップさせた、マクロゲルの振動挙動を観察すると、微粒子の振動機能を引き継ぎ、一桁秒 (6.2 秒) での短周期の体積振動の生起に成功した。課題であった短周期制御を実現し、人工心臓や高速で送液する自律駆動ポンプなどの材料として応用が期待される。

第 2 章では、温度変化に対して、振動を任意にオン-オフ制御できる新規ゲル微粒子を開発した。これまで反応基質がゲル内部へ絶え間なく拡散し続けるため、振動自体を途中で停止・再開させることができなかった。そこで、ゲル内部への基質拡散を調節可能な温度応答性のゲルシェルを付与したゲル微粒子の開発を検討した。オン-オフ制御を達成するために、金属錯体触媒を担持したゲル微粒子に対して、2 層のゲルシェルを付与した、ダブルシェル構造を設計した。1 層目には、反応基質の拡散の調節を目的に温度応答性高分子であるポリ *N*-イソプロピルアクリルアミドを選択した。また、2 層目には、温度変化に対するコロイド安定性の維持を目的に、第 1 章で高いコロイド安定性を示すことが確認された pOEGMA を選択した。振動挙動を UV-vis により観察し、得られた振動波形から考察した。結果、振動の途中で温度条件を切り替えると、1 層目の親疎水

性の変化に起因した反応基質の拡散制御によって、可逆的に振動のオン-オフ制御が可能であることが明らかとなった。ゲル微粒子内部への基質拡散を調節できる機構を付与することで、外部環境の変化を認識し、振動のオン-オフ制御を達成した。外部環境の変化により制御可能な、高次機能性触媒や自律駆動材料の設計指針を見出した。

総括では、今後の展望を踏まえ一連の成果をまとめた。