

博士論文審査の結果の要旨

氏名	西澤 佑一郎
学位名	博士（工学）
学位番号	甲第 781 号
論文題目	Study on nanostructure and stimuli responsiveness of hydrogel microspheres (ハイドロゲル微粒子のナノ構造と刺激応答性に関する研究)
論文審査委員	主査 鈴木 大介 秋山 佳丈 鈴木 正浩 西村 智貴 桑折 道済 (千葉大学)

(博士論文審査の結果の要旨)

本論文は、外部刺激応答性の評価を通じて明らかとなった、ハイドロゲル微粒子のナノ構造に関する研究成果がまとめられたものである。電子顕微鏡法や散乱法、高速原子間力顕微鏡（高速 A FM）を駆使した多角的な構造評価を通じ、ゲル微粒子の物理化学的性質を支配するナノ構造を明らかにするとともに、その制御指針を見いだすことを目的としている。

第一章では、単一ゲル微粒子の内部に形成された不均一構造について論じている。従来明らかでなかったゲル微粒子内の詳細な架橋構造を調査するために、架橋密度の異なる微粒子群に対して、上述の多角的な構造評価法を適用している。その結果、サイズのそろったゲル微粒子が得られることから広く利用される水系沈殿重合法によって合成した温度応答性ゲル微粒子の内部には、既往研究で議論されるコアシェル型の不均一構造が形成するだけでなく、非温度応答性部位が形成することをはじめて明らかにした。さらに、不均一構造が沈殿重合法のメカニズムに由来すると仮説を立て、重合メカニズムが異なる微粒子生成重合を用いて合成したゲル微粒子のナノ構造を評価することで、微粒子を合成する際に用いる重合方法がゲル微粒子の内部構造を決定する鍵因子である事を見いだした。

第二章では、化学構造の違いがメチル基一つである 2 種のアクリルアミド誘導体を用いることで、ゲル微粒子を構成する化学種とナノ構造の関係を論じている。静的光散乱法による評価と、高速 A FM による評価から、主成分となるモノマーと架橋剤の反応性比が近いほど、ゲル微粒子の内部に形成するコアシェル型の不均一構造が形成されにくくなることが明らかとなった。一方、どちらの化学種の場合であっても微粒子の内部には非温度応答性部位が形成し、反応性比の違いによって大きく影響されない構造であることを見いだしている。加えて、基板上に吸着したゲル微粒子の刺激応答性を、異なる微粒子濃度で評価することで、基板上におけるゲル微粒子の吸着形態が刺激応答性に対して与える影響が検討された。その結果、微粒子同士が接触するような高粒子濃度条件では、ゲル微粒子の温度応答性が抑制されることが明らかとなった。

第三章では、どのようなプロセスでゲル微粒子の内部に不均一な構造が形成するかを明らかにするために、沈殿重合の進行に伴うゲル微粒子の構造と刺激応答性の変化について調査されている。動的光散乱法を用いたゲル微粒子のサイズ・膨潤特性の経時変化の評価や、速度論解析に加え、高速 A FM による単一微粒子の構造・刺激応答性評価を通じ、架橋剤が重合初期により多くゲル微粒子に導入されることや、非温度応答性部位が重合の初期に形成する不均一構造であることが明らかとなった。また、沈殿重合を実施する際にモノマーの供給方法を工夫することで、モノマーと架橋剤の反応性比の影響を最小限に抑え、ゲル微粒子内のコアシェル型不均一構造の形成を抑制できる事を報告している。加えて、高速 A FM の観察溶液内で沈殿重合を行うことで、ゲル微粒子が形成する様子を初めて可視化することに成功し、既存の評価技術では明らかにできていなかった重合初期に生じる多段階凝集プロセスを明らかにした。

本論文では、一連の検討を通じ、単一ゲル微粒子が有するナノスケールの不均一構造を初めて明確化するとともに、架橋剤濃度や化学種、重合メカニズムなど、不均一構造に影響を与える因

子を明確化することで、構造の制御指針を確立した。高分子化学とコロイド界面化学に立脚した議論が展開されており、学術的意義が高いと言える。また、本学位論文は、申請者が筆頭著者である三報の有審査学術論文から構成されており、審査基準を満たしている。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. Yuichiro Nishizawa, Shusuke Matsui, Kenji Urayama, Takuma Kureha, Mitsuhiro Shibayama, Takayuki Uchihashi, Daisuke Suzuki:
“Non-Thermoresponsive Decanano-sized Domains in Thermoresponsive Hydrogel Microspheres Revealed by Temperature-Controlled High-Speed Atomic Force Microscopy”
Angewandte Chemie International Edition, 58, 8809-8813 (2019).
2. Yuichiro Nishizawa, Haruka Minato, Takumi Inui, Takayuki Uchihashi, Daisuke Suzuki:
“Nanostructures, Thermoresponsiveness, and Assembly Mechanism of Hydrogel Microspheres during Aqueous Free-Radical Precipitation Polymerization”
Langmuir, 37, 151-159 (2021).
3. Yuichiro Nishizawa, Haruka Minato, Takumi Inui, Ikuma Saito, Takuma Kureha, Mitsuhiro Shibayama, Takayuki Uchihashi, Daisuke Suzuki:
“Nanostructure and thermoresponsiveness of poly(*N*-isopropyl methacrylamide)-based hydrogel microspheres prepared via aqueous free radical precipitation polymerization”
RSC Advances, 11, 13130-13137 (2021).