

博士論文の内容の要旨

氏名	西澤 佑一朗
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 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)

(博士論文の内容の要旨)

本論は、外部環境の変化を認識し、瞬時に物理化学的特性を変化させるハイドロゲル微粒子を研究対象とし、詳細な刺激応答性の評価を通じて、ゲル微粒子が有する不均一なナノ構造の明確化と制御を目指した一連の検討をまとめたものである。ゲル微粒子の物理化学的特性(膨潤特性、親疎水性、変形性など)は、その構造に強く影響される。多くの場合、ゲル微粒子は、サイズを揃えて大量に微粒子が合成可能なフリーラジカル水系沈殿重合法で合成されるものの、重合の過程で生じる不均一なナノ構造は依然として不明であった。本研究では、従来ゲル微粒子の構造評価に用いられてきた電子顕微鏡法や光散乱法に加え、液中で生じるナノスケールの現象をリアルタイムで観察可能な高速原子間力顕微鏡法(高速 AFM)を併用する事で、単一微粒子の内部に形成される不均一構造の明確化を達成した。さらに、ゲル微粒子の構造に大きな影響を与えると考えられてきた反応性比と沈殿重合機構に着目し、微粒子の構造をナノスケールで制御する指針を得た。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。

第一章では、温度応答性ゲル微粒子内部の不均一な架橋構造を明らかにするために、架橋密度の異なる微粒子群に対して詳細な構造・温度応答挙動の評価を行った。従来、沈殿重合でゲル微粒子を合成すると、反応性比の影響で先に消費される架橋剤が微粒子の内部に優先的に導入され、微粒子内部の架橋密度が高いコアシェル型の構造が形成する事が知られている。一方、本検討では、コアシェル型の不均一構造に加え、温度に応答しない数十ナノメートルのドメイン構造がコア部分に存在することを、高速 AFM による評価を通じて発見した。さらに、本検討で発見したゲル微粒子のナノ構造は、ゲル微粒子を合成する際の重合法によって大きく変化する事を見出し、重合機構がゲル微粒子の構造を制御するための指針の一つである事を明らかにした。

第二章では、モノマーと架橋剤の反応性比がゲル微粒子の内部構造に与える影響について調査した。架橋剤が先に消費される事に由来して、第一章で明らかにした不均一構造が形成されるのであれば、モノマーと架橋剤の反応性比が異なればナノ構造が変化するのではないかと仮説を立て、異なる化学種から構成されるゲル微粒子のナノ構造を比較した。その結果、モノマーと架橋剤の反応性が近いほど、得られるゲル微粒子のコアシェル型の不均一構造は緩和される事が明らかとなった。一方、非温度応答性の構造は依然としてコア部分に存在することから、この構造は沈殿重合の機構に由来する構造であることが示唆された。さらに、コアシェル型の不均一構造を有する微粒子を、互いが接触するほど高濃度に濃縮した条件で基板に吸着させて温度応答挙動を評価したところ、隣接する微粒子による膨潤の抑制や、表面の高分子鎖間の相互貫入によって、孤立状態の微粒子とは異なる温度応答性を示すことを見出した。

第三章では、これまでに明らかにしてきたゲル微粒子内部の不均一構造がなぜ形成するのかを理解するために、沈殿重合の進行に伴うゲル微粒子のナノ構造と膨潤特性の時間発展を評価した。光散乱法と高速 AFM による構造・温度応答性の評価から、非温度応答部位は微粒子が形成した直後から存在していることが明らかとなった。以上の結果より、非温度応答性部位は沈殿重合の初期における核形成過程に由来する構造であることが予想されたため、さらに詳しく重合機構を調査するために、沈殿重合中に微粒子が形成していく様子を高速 AFM によって直接可視化した。実際に、水中で析出した高分子鎖が凝集しながら微粒子が形成する様子をリアルタイムで捉えることに成功し、重合初期には高分子鎖が多段階で凝集しながら核を形成する事を初めて明らかにした。

総括では、今後の展望を踏まえ一連の成果をまとめた。