

学位論文の審査結果の要旨

本論文は、刺激に対する迅速な応答性を有する刺激応答性ハイドロゲル微粒子が機能を発揮する水中での動的な挙動を理解し、ゲル微粒子の設計指針を得ることを目的としている。上記目的を達成するために、水中の基板上における動的な挙動をナノスケールで観察可能な高速原子間力顕微鏡(高速 AFM)に着目し、ゲル微粒子の新たな評価手法として適用した。

第一章では、水分散系のコロイド粒子が幅広く関与する現象である、微粒子の固/液界面に対する動的な吸着挙動に焦点を当てた。ゲル微粒子をはじめとした一連の高分子微粒子が基板上に吸着し変形する瞬間を、高速 AFM により評価した。その結果、微粒子と固/液界面との間に静電的引力が働く条件下においては、微粒子の変形のしやすさが正味の吸着速度に影響を与えることを明らかにした。微粒子を固/液界面に高効率で吸着させるための基礎的な設計指針が得られた。

第二章では、基板上に吸着したゲル微粒子が温度変化という外部刺激に対してどのように応答し、形態や構造を変化させるのかを調査している。高速 AFM による動的かつナノ構造の可視化と、動的散乱法による水中分散状態、且つ、平衡状態での流体力学的直径の変化と比較し、多角的に挙動を評価した。昇温に伴い、ゲル微粒子の体積相転移温度以下においても、微粒子上に不均一な球状のナノドメイン構造が存在し、微粒子が収縮しても、そのナノドメイン構造は維持されることがわかった。本検討では、散乱法のみでは検出が困難であった、ゲル微粒子のナノスケールでの不均一構造の存在を明らかにし、ゲル微粒子のナノ構造を明確に規定するための基礎的な知見を得た。

第三章では、従来の刺激応答性ゲル微粒子とは異なり、微粒子内部で生起される化学振動反応に応答する自律性を有するゲル微粒子に焦点を当て、その機能向上のため、周期的な体積変化振動の高速化を検討している。そのために、振動の周波数が増大する高温時における微粒子間の不可逆凝集を抑制するため、親水性の高いアクリルアミドモノマーを共重合し、微粒子の化学組成、並びに化学振動反応条件の最適化を検討した。結果として、従来設計では困難であった、高温かつ高イオン強度下で振動反応を生起させることで、振動の周波数を大幅に向上させ、振動挙動のリアルタイム観察が可能となった。刺激応答性ゲル微粒子の自律駆動材料としての新たな設計指針を確立できたと言える。今後、高速 AFM による単一ゲル微粒子の振動挙動の評価を実現できる可能性を見出し、自律駆動材料の更なる発展が期待できる。

上述してきた検討結果は、筆頭著者として査読付きの 3 報の国際的な学術論文にまとめられており、本論の学術的意義は高いことが分かる。そして、上記事項より、スマート材料工学講座の規定も満たしている。

以上より、審査委員全員一致で本論文は博士学位論文に値すると判断した。

公表主要論文名

1. Shusuke Matsui, Takuma Kureha, Seina Hiroshige, Mikihiro Shibata, Takayuki Uchihashi, Daisuke Suzuki:
“Fast Adsorption of Soft Hydrogel Microspheres on Solid Surfaces in Aqueous Solution”
Angewandte Chemie International Edition, Wiley-VCH, 56, pp12146–12149 (2017)
2. Shusuke Matsui, Yuichiro Nishizawa, Takayuki Uchihashi, Daisuke Suzuki:
“Monitoring Thermo-responsive Morphological Changes in Individual Hydrogel Microspheres”
ACS Omega, American Chemical Society, 3, pp 10836–10842 (2018)
3. Shusuke Matsui, Kohei Inui, Yuki Kumai, Ryo Yoshida, Daisuke Suzuki:
“Autonomously Oscillating Hydrogel Microspheres with High-Frequency Swelling/deswelling and Dispersing/flocculating Oscillations”
ACS Biomaterials Science & Engineering, American Chemical Society, in press
DOI: 10.1021/acsbmaterials.8b00850