

氏名	松井 秀介
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲 第702号
学位授与の日付	平成31年3月20日
学位授与の要件	信州大学学位規程第5条第1項該当
学位論文題目	Study on the dynamic behavior of stimulus-responsive hydrogel microspheres by means of nanoscale visualization (ナノスケール可視化技術による刺激応答性ハイドロゲル微粒子の動的挙動に関する研究)
論文審査委員	主査 准教授 鈴木 大介 教授 鈴木 正浩 教授 前田 瑞夫 准教授 金山 直樹 准教授 山口 拓実（北陸先端科学技術大学院大学）

論文内容の要旨

本論は、環境変化に対し迅速な応答を示す刺激応答性ハイドロゲル微粒子に注目し、それらが機能を発揮する水中で繰り広げる動的な挙動の理解を通じ、刺激応答性ゲル微粒子の新たな設計指針を得ることを目指した。そのために、水中の基板上におけるナノスケールの動的挙動を直接可視化できる高速原子間力顕微鏡(以下、高速 AFM)を評価手法として適用した。更に、高速 AFM による単一微粒子の直接可視化に加えて、液中分散状態のゲル微粒子の平均的な挙動を評価可能な各種散乱法を併用し、現象の多角的な理解を試みた。最終的には、刺激応答性ゲル微粒子の発展として、自律的かつ周期的な変化を示すゲル微粒子に着目し、従来設計では実現が困難であった、高速で体積・集合状態を振動させることに成功した。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。

第一章では、水中に分散するあらゆるコロイド粒子が関与する動的な現象である、微粒子の固液界面に対する吸着挙動に焦点を当てた。ゲル微粒子をはじめとする種々の高分子微粒子が、水中の固体基板上に吸着する瞬間を、高速 AFM による可視化を通じて評価した。これまで、微粒子の吸着挙動は、微粒子と基板との間の静電的相互作用やファンデルワールス相互作用により支配されると考えられてきた。本検討では、微粒子と基板との間に静電的引力が働く条件下においては、微粒子の基板上での変形能が吸着速度に強く影響を与えることを明らかにした。即ち、やわらかく変形しやすいゲル微粒子は、ゴム状微粒子や硬質微粒子に比べて素早く固液界面に吸着することが判明し、微粒子の吸着が関与するコーティング産業や薬剤運搬体等への応用に向けた新たな設計指針が得られた。

第二章では、ゲル微粒子が温度変化という外部刺激に対して動的に応答する挙動に注目

した。高速 AFM による動的かつナノスケールの可視化と、光散乱法による平衡状態での粒子径の変化を比較することで評価した。ゲル微粒子の架橋密度の違いにより、基板上での形態が大きく変化し、架橋密度が低くやわらかいゲル微粒子ほど、基板上で大きく変形し、不均一な形態を示した。そして、温度の上昇に伴い、ゲル微粒子の体積相転移温度以下においても、微粒子表面に不均一な球状ドメイン構造を形成し、微粒子が収縮しても、そのドメイン構造は保持されることが明らかとなった。本結果は、基板上に吸着したゲル微粒子によるコーティング応用等において、ナノスケールの構造と物性との相関を明らかにするための基礎的な知見と成り得る。

第三章では、従来の外部刺激応答性ゲル微粒子の発展として、微粒子内部で生起される化学振動反応に応答し、周期的な体積変化を示すゲル微粒子に注目した。当ゲル微粒子の機能向上のため、駆動速度の向上を試みた。そのために、駆動速度が増大する高温時における微粒子間の不可逆的な凝集を抑制するため、親水性の高いモノマーを共重合し、微粒子の化学組成、及び化学振動反応条件の最適化を図った。その結果、従来の微粒子組成では不可能だった、高温での振動反応の生起を実現し、駆動速度を大幅に向上させることができた。更に、応用展開として、微粒子集積体を構築することで、高速で拍動するマクロゲルを実現し、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。今後、高速 AFM による単一微粒子の拍動挙動のリアルタイム評価を実施できる可能性を見出した。

総括では、今後の展望を踏まえ一連の成果をまとめた。