

博士論文審査の結果の要旨

氏名	渡邊 拓巳
学位名	博士（工学）
学位番号	甲 第727号
論文題目	Study on nanocomposite hydrogel microspheres prepared by seeded emulsion polymerization in the presence of hydrogel microspheres（ハイドロゲル微粒子存在下で実施するシード乳化重合によるナノコンポジットゲル微粒子の創製と応用に関する研究）
論文審査委員	主査 鈴木 大介 前田 瑞夫 鈴木 正浩 高坂 泰弘 桑折 道済（千葉大学）

（博士論文審査の結果の要旨）

本論文は、ハイドロゲル微粒子存在下で実施する乳化重合法により得られる、ナノコンポジットゲル微粒子の合成とその応用に関する研究をまとめたものである。微粒子生成プロセスの理解を通じ、ナノコンポジットゲル微粒子の構造制御を実現し、ナノコンポジットゲル微粒子の構造と機能との相関を明らかにすることを目的としている。

第一章では、ゲル微粒子内部の高分子電解質ゲル層が、得られるナノコンポジットゲル微粒子の形態に与える影響に関して論じている。ゲル微粒子内部の電荷分布が異なる一連のゲル微粒子をシードに用いたスチレンの乳化重合を実施し、ナノコンポジットゲル微粒子を合成した。得られたナノコンポジットゲル微粒子の複合構造を電子顕微鏡や散乱法を用い多角的に評価することで、ナノコンポジットゲル微粒子の形成機構に関して調査している。ゲル微粒子内部に固定化した電荷の量や pH 応答性が複合形態に与える影響について詳細に調査することで、シード乳化重合中に生成する硬質成分は、ゲル微粒子電解質ゲル層を避けて複合化することを見出し、ナノコンポジットゲル微粒子内部の疎水性ナノ微粒子の固定化位置の制御を実現した。

第二章ではゲル微粒子の水和状態が複合形態に与える影響に関して論じている。高分子電解質ゲル層をゲル微粒子表面に局在させることで、ゲル微粒子の分散安定性を向上させ、シード乳化重合による、水和したゲル微粒子への硬質成分の複合化を実現した。その結果、水和したゲル微粒子は疎水性モノマーの重合場として機能するが、電解質ゲル層は重合場として機能しないという新たなナノコンポジットゲル微粒子構造の設計指針の確立に至った。また、水中で膨潤した状態のナノコンポジットゲル微粒子の三次元構造を正確に決定するため、クライオ電子線トモグラフィを用いた構造評価にも着手し、高分子微粒子の水中での単一粒子解析を実現した。

第三章では作製したナノコンポジットゲル微粒子の乳化特性を調査している。ポリスチレンやポリメチルメタクリレートなどの疎水性高分子をゲル微粒子にナノコンポジット化することで、ゲル微粒子の親油性を向上させ、ゲル微粒子の乳化特性の向上を狙った。結果、ポリスチレンなどがゲル微粒子内部に固定化された複合ゲル微粒子は、非極性油との優れた親和性を示し、従来のゲル微粒子では作製が困難であった非極性油を用いた油中水型のエマルションの作製を実現した。また、ナノコンポジット化により形成したハイドロゲル微粒子表面の粗さが、ゲル微粒子の油層への効率的な接触に寄与していることを見出し、乳化剤としてのハイドロゲル微粒子の新たな機能化指針を見出した。

上述した検討結果は、筆頭著者として査読付きの三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。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。以上のことから、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. Takumi Watanabe, Chiaki Kobayashi, Chihong Song, Kazuyoshi Murata, Takuma Kureha, Daisuke Suzuki:

Impact of Spatial Distribution of Charged Groups in Core Poly(*N*-isopropyl acrylamide)-Based Microgels on the Resultant Composite Structures Prepared by Seeded Emulsion Polymerization of Styrene.

Langmuir, 32 (48), 12760-12773 (2016).

2. Takumi Watanabe, Chihong Song, Kazuyoshi Murata, Takuma Kureha, Daisuke Suzuki:
Seeded Emulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Water-Swollen Hydrogel Microspheres.

Langmuir, 34 (29), 8571-8580 (2018).

3. Takumi Watanabe, Masaya Takizawa, Hang Jiang, To Ngai, Daisuke Suzuki:
Hydrophobized Nanocomposite Hydrogel Microspheres as Particulate Stabilizers for Water-in-Oil Emulsions.

Chemical Communications, 55 (43), 5990-5993 (2019).