

[30]

氏名	白木 裕介
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	理工博第 29 号
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Fabrication of Smart Hydrogel Actuators for Chemomechanical Systems
論文審査委員	主査教授 宮田 隆志 副査教授 平野 義明 副査教授 岩崎 泰彦 副査教授 吉田 亮

論文内容の要旨

近年、温度や pH などの外部刺激に応答して体積変化する刺激応答性ゲルの研究が精力的に行われている。これらの刺激応答性ゲルは、センサー機能・プロセッサー機能・エフェクター機能を併せ持つスマートマテリアルとして、ドラッグデリバリーシステム(DDS)や細胞培養基材とした医療材料だけでなく、形状記憶材料や自己修復材料などの新たな高機能材料として幅広い分野での応用が期待されている。論文提出者は、この高分子ゲルの特異的な性質を効果的に利用したケモメカニカルシステムへの応用を目指した。ケモメカニカルシステムとは、化学エネルギーを力学エネルギーに直接変換するシステムであり、外部環境変化を自律的に認識し、機械的応答を示すスマートシステムである。そこで、特定の化学物質にのみ自律的に体積変化を示す分子応答性ゲルや化学振動反応により自律的かつ連続的に体積変化を示す自励振動ゲルを設計し、それらの化学構造または形状を変えることによって新たなケモメカニカルシステムの創製を試みた。

第 1 章では、研究の背景と意義を述べ、さらに本論文を理解するための基本的な知識をまとめた。自然界で行われているケモメカニカルシステムについて述べ、本研究で用いた分子応答性ゲルおよび自励振動ゲルの基本的設計およびその機能について記した。さらに、これらを用いたケモメカニカルシステムへの展開とその特長について記した。

第 2 章では、分子応答性ゲルの微細化とそれを用いたマイクロ流路制御デバイスへの応用を述べた。内分泌かく乱化学物質の疑いのある bisphenol A (BPA)は β -cyclodextrin (β -CD)と 1 : 2 で抱接することが知られている。そこで、光重合を利用して、高分子ゲルにリガンドとして CD を導入することにより、BPA 応答性ゲルを合成した。このゲルは、BPA 存在下では CD と BPA と複合体形成により形成する架橋点により収縮することが明らかになった。また、ゲル内の CD の導入率の増加によって、ゲルの収縮率も増加した。これらの微細化した BPA 応答性ゲルでは応答速度が向上した。さらに、微細化した BPA 応答性ゲルをマイクロ流路内に合成することにより、BPA に応答してマイクロ流路内の自律応答な流量制御に成功した。

第 3 章では、生体分子応答性ゲルを用いた人工筋肉への応用を述べた。レクチンである concanavaline A (ConA)は glucose と 1 : 4 で特異的に結合することが知られている。側鎖に糖を有

する poly(2-glucosyloxyethyl methacrylate) (PGEMA) ゲルは ConA 存在下では側鎖の glucose と ConA が複合体を形成し、新たな架橋点となり収縮する。そこで、ConA 応答性を示す PGEMA ゲルと応答性を示さない PAAm ゲルを貼り合わせたゲルを調製した。貼り合わせたゲルは ConA 含有水溶液では PGEMA ゲル層のみが収縮することにより屈曲率が変化した。また、その後、貼り合わせたゲルを glucose 水溶液に浸漬させると、ConA が GEMA の複合体が崩壊することによりゲルの屈曲率がさらに変化した。

第 4 章では、自律的に連続応答を示す管状自励振動ゲルの設計およびその応答挙動について述べた。温度応答性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) と化学振動反応である Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応の金属触媒である Ru(bpy)₃ の共重合体である P(NIPAAm-co-Ru(bpy)₃) ゲルは BZ 反応下で自律的な体積振動を示す。そこで、自励振動ゲルを管状に形成し、BZ 反応下で振動挙動を観察した結果、管状自励振動ゲルは大腸のような蠕動運動を示した。また、ゲルの応答速度を向上させるために、マイクロゲルの凝集構造を有する管状自励振動ゲルを合成した。マイクロゲルの凝集構造を有する管状自励振動ゲルは従来の自励振動ゲルに比べて素早い応答を示した。さらに、ゲルの強度を高めるため、相互網目侵入 (IPN) 構造を有する管状自励振動ゲルを合成した。IPN 構造を有する管状自励振動ゲルは BZ 反応下では外径はほぼ変化せずに内径のみ変化した。

第 5 章では、前章で合成した管状自励振動ゲルを用いた自律輸送機能について述べた。輸送対象物質として気泡を用いた場合、気泡は管状ゲルの蠕動運動に従って、間欠的な運動を繰り返しながら移動した。また、管状自励振動ゲル内にトレーサー粒子としてラテックスビーズを用いた場合、ラテックスビーズはゲルの蠕動運動に従って、振動的に速度を変えて移動した。このことから、管内には自律的な流動が生起していることが明らかとなった。さらに、流体解析ソフトを用いて、管内の流動を詳細に解析した結果、流速が最も速い点は、管状ゲルの肉厚が収縮状態から膨潤状態に移るところであり、ゲルのキネティクスが内部流体の速度変化に大きく関係していることが明らかとなった。

第 6 章では、本論文の総括を述べた。特定分子に応答して自律的に体積変化を示す分子応答性ゲルは、微細化することによってマイクロ流路デバイスの自律的な流量制御システムとして役立つことが示された。また、分子応答性ゲルを非応答性ゲルと貼り合わせることによって、特定分子に応答して屈曲運動を示す分子応答性ゲルアクチュエータとなることが示された。一方、化学振動反応により、自律的に連続応答を示す自励振動ゲルは、管状に形成することによって、気泡や液体の輸送が可能な物質輸送システムとして利用することが明らかとなった。これらのようなゲルアクチュエータは化学エネルギーを力学エネルギーに変換するケモメカニカルシステムとして機能する。また、制御部と駆動部が一体化となっているため、より小型なマイクロ流体デバイスの創製が期待できる。より小型なマイクロ流体デバイスはポータブルな診断・分析システムとして医療・環境分野に貢献することが期待できる。

論文審査結果の要旨

自然界では化学エネルギーを力学エネルギーに変換するケモメカニカルシステムによって様々な生命活動が行われている。本論文では、高分子ゲルを用いてこのようなケモメカニカルシステムを開発するため、連続的あるいは非連続的に形状変化する新規なスマートゲルを合成し、そのアクチ

アクチュエータ機能を利用したマイクロデバイスや物質輸送システムの構築を試みた。具体的には、内分泌かく乱化学物質の疑いのある標的分子に反応して体積変化するマイクロサイズのゲルの合成に成功し、マイクロ流路の自律反応型制御バルブとしての可能性を示した。また、糖鎖結合タンパク質であるレクチンに反応して屈曲する生体分子反応性ゲルを合成し、その屈曲挙動について検討した。これらの分子反応性ゲルは標的分子の存在を検知して構造変化し、流路制御や屈曲挙動などのアクチュエータ機能を示すことから新規なケモメカニカルシステムの構築が期待できる。一方、このような刺激に反応した不連続なケモメカニカルシステムだけではなく、自律的に連続反応を示す自励振動ゲルの設計を試み、大腸のような蠕動運動する管状ゲルの合成にも成功した。その際、マイクロゲルの凝集構造や相互侵入網目構造などのゲル構造設計を行い、反応速度や力学強度の向上も実現した。この管状自励振動ゲルは、その間欠的な運動によって気泡の輸送も可能であった。また、その管内に生じた自律的な連続的流動をラテックスビーズによって追跡し、そのキネティクスも解明している。このように論文提出者は、特定の化学物質にのみ自律的に体積変化を示す分子反応性ゲルや化学振動反応により自律的かつ連続的に体積変化を示す自励振動ゲルを設計し、それらの化学構造または形状を変えることによって新たなケモメカニカルシステムの創製に成功した。これらのハイドロゲルアクチュエータはマイクロデバイスやセンサーシステムなど幅広い利用が期待できる。さらに、これらの研究成果は、査読有り論文 3 報、国際学会発表 3 件、国内学会発表 10 件として公表されており、国内外においても高く評価されている。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。