

[15]

氏名	乗岡 智沙
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	理工博第 50 号
学位授与の日付	2018 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	Synthesis of Polymer Gels with Well-Designed Network Structures
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

論文内容の要旨

高分子ゲルは高い含水性や柔軟性などのユニークな特徴を示し、さらに外部刺激によって体積変化することから、スマートソフトマテリアルとしてドラッグデリバリーシステムやアクチュエーターなどへの応用研究が展開されている。高分子ゲルの特徴はそれを形成する高分子鎖の三次元網目構造に大きく影響される。そのため、高性能・高機能を有する高分子ゲルを設計するためには、ネットワーク構造の制御が不可欠である。これまで、高分子ゲルの合成には主にフリーラジカル重合（FRP）が用いられてきた。FRP は簡便で反応性が高いため、ほとんどのモノマーに対して使用可能である。その反面、反応が速く、停止反応などが起こるために形成されたネットワークは不均一な構造となり、ネットワーク構造の制御は困難であった。本論文では、このような課題を克服するため、様々な方法で高分子ゲルの構造設計を行い、その物性や機能性について検討した結果を報告している。

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ている。ネットワーク構造が高分子ゲルの物性に与える影響と従来の高分子ネットワーク形成法について説明している。

第 2 章では、精密ラジカル重合の一種である原始移動ラジカル重合（ATRP）を用いてポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）（PNIPAAm）ゲルを合成し、その物性や温度応答性を FRP により合成したゲルと比較検討した結果を述べている。PNIPAAm ゲルの物性は重合温度や架橋剤濃度によって変化した。室温で合成した場合、ATRP により合成したゲルは、FRP により合成したものと比較して高い透明性や応答性を示した。一方、低温で重合した場合、ATRP と FRP により合成したゲルの間で透明性や力学特性に大きな差は生じなかった。しかし、ATRP により合成したゲルの応答速度は FRP のゲルよりも遅くなった。架橋剤濃度が増加すると FRP のゲルでは透明性と温度応答性が低下したが、ATRP のゲルは高い透明性と応答性を維持していた。これらの結果から、重合法の差異がゲルの物性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

第3章では、第2章で明確にした ATRP と FRP により合成したゲルの物性の差異についてネットワーク構造の観点から明確にするため、動的光散乱 (DLS) 測定により各種ゲルの構造解析を行った結果を述べている。DLS 測定により、散乱強度の測定位置依存性と拡散係数から相関長を算出し、さらに散乱強度の分散から架橋の不均一性を評価した。相関長では ATRP と FRP によるゲルの間で大きな差異は認められなかった。一方、測定位置に依存した散乱強度のばらつきの指標として標準偏差を比較したところ、ATRP によるゲルが FRP のゲルよりも低い値を示した。これらの結果から、ATRP は FRP と比較してより均一なネットワーク構造を形成し、ATRP と FRP の異なる重合機構に基づいて温度応答性ゲルの物性に差異を生じることが明らかとなった。

第4章では、ATRP を用いて4分岐構造を有する温度応答性ポリマーを合成し、そのゲル化挙動について検討した結果を報告している。架橋部位としてケトン基を有するジアセトンアクリルアミド (DAAm) あるいはアリル基を有するアリルアクリルアミド (AllAm) を選択し、それぞれ *N*-イソプロピルアクリルアミドとの共重合により4分岐ブロック共重合体を合成した。DAAm を含む Tetra-PNIPAAm-*b*-PDAAm はアジピン酸ジヒドラジドと反応してヒドラゾン結合を形成してゲル化した。このゲルは温度応答性を示すほか、架橋部分の加水分解によって pH に依存する分解性も示した。AllAm を含む Tetra-PNIPAAm-*b*-PAllAm ではジチオールと光ラジカル開始剤を混合後、UV 照射を行うことによってゲルが形成された。このゲルの架橋密度は理論値と非常に近い値となり、ゆっくりとした応答速度を示した。この結果から、4分岐構造を有する温度応答性ポリマーを用いて合成したゲルは高い均一性を有することが示唆された。

第5章では、4分岐構造を有するポリエチレングリコール (Tetra-PEG) の末端にリガンドを導入し、特定分子に応答してゾル-ゲル相転移する刺激応答性ポリマーについて述べている。リガンド分子としてビオチンを用いてビオチン化 Tetra-PEG を合成した。ビオチンと生体分子複合体を形成するアビジンをビオチン化 Tetra-PEG に添加すると、溶液は瞬時にゲル化した。ビオチン化 Tetra-PEG のゾル-ゲル相転移挙動はある一定のポリマー濃度とビオチン/アビジンのモル比の領域で生じた。さらに、得られたゲルにフリーのビオチンを添加すると、ゲル状態からゾル状態へと相転移した。

第6章では、架橋剤濃度とモノマー濃度を調整して設計したタフなポリアクリルアミドゲル (PAAm) ゲルについて述べている。従来の合成法である FRP を用いて架橋剤濃度とモノマー濃度を各々変化させて PAAm ゲルを合成し、引っ張り試験及び圧縮試験を行った。その結果、高いモノマー濃度で少量の架橋剤濃度において数 MPa の破断応力、1600kJ の破壊エネルギーを示すゲルが得られた。

第7章では、本論文の総括を述べている。本研究では、様々な方法を用いて高分子ゲルのネットワーク構造を制御し、その物性と応答挙動に及ぼす影響を解明することに成功した。これらの結果は、高分子ゲルの合成法と物性・機能の関係を理解する上で重要な知見を提供するだけでなく、優れた物性や機能を有する高分子ゲルの設計指針を与え、ゲルの応用の幅を広げることが可能となると期待できる。

論文審査結果の要旨

三次元網目構造を有する高分子ゲルは高い含水性や柔軟性などのユニークな特徴を示し、さらに外部刺激によって体積変化することから、スマートソフトマテリアルとしてドラッグデリバリーシステムやアクチュエーターなどへの応用研究が展開されている。高分子ゲルの物理的および化学的な性質はネットワーク構造に強く依存するため、ネットワーク構造を最適設計することによって高性能・高機能を示すゲルの開発が可能となる。本論文では、このような観点から様々な方法で高分子ゲルの構造設計を行い、それらの物性や機能について検討した結果をまとめている。まず、精密ラジカル重合の一種である原始移動ラジカル重合 (ATRP) を用いて温度応答性ゲルを合成し、その物性や応答性に及ぼすネットワーク構造の影響を明らかにした。さらに、ATRP およびフリーラジカル重合 (FRP) により合成した温度応答性ゲルのネットワーク構造の不均一性を比較検討し、精密重合によって比較的均一な構造を有するゲルが得られることを示した。また、ATRP により 4 分岐構造を有する温度応答性ポリマーを合成し、光反応によって温度応答性ゲルの合成に成功した。4 分岐ポリエチレングリコールの末端にリガンドを導入し、特定分子に反応してゾルゲル相転移する刺激応答性ポリマーも合成した。さらに、架橋剤濃度とモノマー濃度を調整して設計することにより、通常の PAAm からなるタフなゲルの合成にも成功した。

以上のように様々な方法を用いて高分子ゲルのネットワーク構造を制御し、その物性と応答挙動に及ぼす影響を解明した。これらの成果は、高分子ゲルの合成法と構造の関係を理解する上で重要な知見を提供するだけでなく、優れた物性や機能を有する高分子ゲルの設計指針を与え、ゲルの応用の幅を広げることにつながると期待できる。このように、本研究は高分子科学や材料科学の見地からの学術的価値が極めて高い研究成果といえる。さらに、これらの研究成果は、査読有り論文 2 報、総説 1 報、国際学会発表 7 件、国内学会発表 12 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。