

学位被授与者氏名	島崎 浩太郎 (Kotaro Shimasaki)
学位の名称	博士 (工学)
学位番号	博 (一) 第 4 7 号
学位授与年月日	平成 2 8 年 9 月 2 3 日
論文題目	ナノ構造無機物質との複合化による高分子ゲルの機能化
論文題目 (英訳または和訳)	Functionalization of the polymer gels by hybridization with nanostructured inorganic materials
論文審査委員	論文審査委員会 委員主査 : 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻准教授 宮元 展義 同審査委員: 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻教授 川上 満泰 同審査委員: 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻教授 三田 肇 同審査委員: 福岡工業大学大学院知能情報システム工学専攻教授 赤木 文男
論文審査機関	福岡工業大学大学院工学研究科
論文内容の要旨 (和文)	<p>高分子ゲルとは高分子が架橋によりネットワークを形成し溶媒で膨潤したものである。高分子ゲルは、高い生体親和性、外部からの容易な物質の出入り (開放系)、刺激応答性などの特徴から、ソフトコンタクトレンズなどの医療用材料や人工筋肉などの応用が可能な、機能性ソフトマテリアルとして注目を浴びている。また、外界の情報を感知し、判断し、行動を起こすなど生物固有の創発機能を人工的に実現する「インテリジェントゲル」と呼ばれる高度な機能性材料へ応用する研究も進められている。しかし、一般的にゲルは機械的な強度が弱く、またゲル内の構造制御は難しく、機能の付与についての検討も十分行われていない状況である。</p> <p>一方、高分子材料と無機材料を複合化して材料の機能を向上させる研究が古くから行われている。それぞれの物性の単なる足し算ではなく、新たな物性の発現や物性の著しい向上等といった相乗効果が期待できる。近年では、ナノ構造の制御された様々な無機物質が開発されており、これらとの複合化を行えば、さらなる物性の向上が期待される。中でも、無機層状結晶の剥離によって得られる無機ナノシートは厚みが約 1 nm のシート状をしており、高いアスペクト比などの特徴を有する材料である。メソポーラスシリカは制御可能な細孔径や細孔構造をもち、比表面積が非常に高く、高い吸着能を有しており吸着剤、触媒、薬物輸送システムなどへの応用も考えられる。どちらの材料も、合成は容易でコストも低く、工業的応用に適している。したがって、無機ナノシートやその液晶相、またメソポーラスシリカ等のナノレベルの構造規則性を有した無機材料を利用した複合材料の研究が数多く行われているが、ゲル材料との複合化の例は少ない。</p> <p>そこで本研究では、メソポーラスシリカまたは無機ナノシート液晶と、感熱性を有する poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPA) を複合化することで、より機械的特性の優れた機能性をもつ高分子ゲルの合成を行うことを目的とした。</p> <p>本論文は全 4 章で構成されている。第 1 章ではナノ構造無機物質や高分子ゲル、有機無機複合ゲルの構造や性質などの基本的な説明と、それらの応用を概説することで、本研究の意義を明らかにした。第 2 章では、制御された細孔構造や細孔径をもつメソポーラスシリカと pNIPA を複合化させたゲルの合成について述べた。多くの有機無機複合ゲルでは破壊歪みの改善とともに弾性率が上昇するケースが多いが、本系では、ゲルの破壊歪みが向上する一方、弾性率はあまり変化しなかった。メソ孔に高分子鎖が貫通して滑車のような役割を果たすことで、ゲルに張力がかかった際の、応力集中を分散したためであると考えられた。このような特性のゲルは、ゲルアクチュエーターなどへの応用において有用である。第 3 章では、近年発見された無機ナノシート液晶の一種であるフルオロヘクトライトと pNIPA を複合化した異方性ゲルを、ガンマ線による重合/架橋反応によって合成した結果を述べた。この方法は、従来の化学架橋剤とレドックス系開始剤を利用した方法と比べ、操作が非常に簡便で、今後複雑な形状や大きなサイズを持つ異方性ゲルの合成への利用が可能である。また得られたゲルは、従来法のゲルと比べ最大 4.7 倍の強度を持つ一方、熱体積相転移挙動などの異方的な物性を有していた。第 4 章では本論文の結論を述べている。</p>
論文内容の要旨 (英文)	A polymer gel is a crosslinked network polymer swollen with solvent. Polymer gels have features such as stimuli responsiveness, high biocompatibility and easy incorporation/release of

	<p>molecules (open system), so that they are attracting attention as functional soft materials for medical materials and artificial muscles. The researches of “intelligent gels” which senses outside, determines, and act like living matter are also underway. However, in general, the gel has problems such as weak mechanical strength, the difficulty in structure control inside the gel and functionalization.</p> <p>On the other hand, improving the function of the materials by forming composites of polymer materials and inorganic materials has been studied for a long time. In these composite materials, not a simple combination of the physical properties of the components but also synergistic effects are expected, leading to remarkable improvement of physical properties and new functions. In recent years, various inorganic materials with controlled nanostructure have been developed. The composites with these new materials are expected to show further improved properties. Among them, inorganic nanosheets obtained by exfoliation of inorganic layered crystals have characteristics such as the sheet-like morphology with the thickness of about 1 nm and high aspect ratio. Mesoporous silicas have controllable pore size and structure, high specific surface area and high adsorption capacity, so that they are applicable for adsorbents and catalysts. Both of the materials are easily synthesized at low cost, which means that these materials are appropriate for industrial applications. Although many researches on the composites materials with the mesoporous silica and inorganic nanosheets have been reported, examples of the composite gel materials is very rare.</p> <p>This studies, I aimed at the synthesis of the functional composite gels by hybridization of thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPA) with mesoporous silica or the inorganic nanosheets liquid crystal.</p> <p>This paper is consist of 4 chapters. In chapter 1, fundamental and application studies of nanostructured inorganic materials, polymer gels, and organic/inorganic nanocomposite are reviewed and the significance and purpose of this study is shown. Chapter 2 describes the synthesis of the composite pNIPA gels with the mesoporous silicas with controlled pore structure and size. While most of reported organic-inorganic composite gel shows increase of elastic modulus as well as improved fracture strain, the present system showed improved fracture strain and no change in elastic modulus. It was considered that since the polymer chains penetrates through the mesopore and porous silica act like pulleys, the stress concentration is relaxed when the tensile force is applied to the gel. These properties of the gels is useful for applications such as gel actuator. In chapter 3 demonstrates the synthesis of the anisotropic composite gel of pNIPA with the recently developed liquid crystalline fluorohectorite by gamma-ray-initiated polymerization and crosslinking. This operations of this method is very simple compared with the conventional method which use chemical crosslinker and redox initiator, so that it will be possible to apply for the synthesis of anisotropic gels having a complex shape and large size in the future. The composite gels have the 4.7 times higher modulus as compared with the gel syntheized by the conventional method, while anisotropic property such as thermal volume phase transition behavior is retained. Chapter 4 shows conclusions of this paper.</p>
論文審査結果	<p>高分子ゲルとは高分子鎖が架橋によりネットワークを形成し溶媒で膨潤したものである。高分子ゲルは、高い生体親和性、外部からの容易な物質の出入り、刺激応答性などの特徴から、ソフトコンタクトレンズなどの医療用材料や人工筋肉などの応用が可能な、機能性ソフトマテリアルとして注目を浴びている。しかし、高分子ゲルは機械的な強度が弱く、ゲル内の構造制御は難しく、機能の付与の検討も十分行われていない状況である。</p> <p>一方、高分子材料と無機材料を複合化して材料の機能を向上させる研究が古くから行われている。それぞれの物性の単なる足し算ではなく、新たな物性の発現や物性の著しい向上等の相乗効果が期待できる。近年では、ナノ構造を精密制御できる無機物質が開発されており、これらとの複合化を行えば、さらなる物性向上が精密な物性制御が期待される。中でも、無機ナノシートやその液晶相、またメゾポーラスシリカ等は優れた特性や構造の制御性を有する。しかし、ゲル材料との複合化の例は少ない。そこで本研究では、これらを感じ熱性高分子である poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPA) と複合化することで、機械的特性の優れかつ機能性をもつ高分子ゲルの合成を行うことを目的とし</p>

	<p>ている。</p> <p>本論文は全4章で構成されている。第1章ではナノ構造無機物質や高分子ゲル、有機無機複合材料の基本的な説明と、それらの応用を概説することで、本研究の意義と目的を明らかにしている。第2章では制御された細孔構造と細孔径をもつ種々のメソポーラスシリカと pNIPA を複合化させたゲルについて述べている。多くの有機無機複合物質では破壊歪みとともに弾性率が上昇するケースが多いが、本系では、ゲルの破壊歪みが向上する一方、弾性率はあまり変化しなかった。メソ孔に高分子鎖が貫通して滑車のような役割を果たすことで、ゲル内の特定の箇所への応力集中を分散したためであると考えられた。第3章では、無機ナノシート液晶の一種であるフルオロヘクトライトと pNIPA を複合化した異方性ゲルを、γ線による重合/架橋反応によって合成した。この方法では、化学架橋剤と重合開始剤を用いる方法にくらべて、非常に簡便な操作で架橋点が全体に均一に分布したゲルが得られ、複雑な形状や大きなサイズの異方性ゲル合成が可能であり、配向制御も容易である。得られたゲルは、広い範囲で容易に物性制御可能で、従来法のゲルと比べて大きな強度を持つものも得られた。第4章では本論文の主要な結果を要約し、今後の展望と、研究課題について述べている。</p> <p>以上のように、本論文では、ナノ構造無機物質を活用して優れたゲル材料を得るための新しい指針を示している。これらの成果は、ゲル材料を利用した機能性材料創成や工学的応用を進めるために大きく貢献するばかりでなく、無機材料化学の最先端の成果を新しい分野に応用展開する上でも重要と考えられる。また、これらの成果は、学術論文7編（第1著者2編）、国際会議3件などとして発表され、国際的な評価を受けている。なお、博士後期課程在学中には、このうち学術論文3編（第1著者1編）、国際会議3件を発表している。</p> <p>学位審査委員会は、上記に鑑み、この論文が博士（工学）の学位に適格であると判定した。</p> <p>学位論文公聴会においては、論文内容に関連する種々の工学的及び技術的な質問があったが、いずれも適切な回答を行うことができた。また公聴会後の最終試験においては、学位論文に関連する分野の学識を有し、今後研究を進めていくための研究能力を備えていることが判明した。</p> <p>以上の結果から、学位審査委員会はこの論文が博士（工学）の学位に適格であると判定した。</p>
<p>主な研究業績</p>	<p>参考論文 6編（査読付き論文3編、国際学会3編）</p> <p>査読付き論文3編</p> <ol style="list-style-type: none"> ” Synthesis of Anisotropic Poly(N-isopropylacrylamide) / Inorganic-Nanosheets Composite Gels by γ-Radiation-Induced Polymerization and Crosslinking” Kotaro Shimasaki, Testuya Yamaki, Shin-ichi Sawada, Akihiro Hiroki, Yasunari Maekawa, Nobuyoshi Miyamoto, J. Nanosci. Nanotechnol., 16, 2016, 9231 “Three-Dimensional Mesoporous Silica as a Topologically Crosslinking Filler for Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogel” Nobuyoshi Miyamoto, Kotaro Shimasaki, Kosuke Yamamoto, Morio Shintate, Yuichiro Kamachi, Bishnu Prasad Bastakoti, Norihiro Suzuki, Ryuhei Motokawa, Yusuke Yamauchi, Chem. Eur. J., 20, 2014, 14955 ” Synthesis of Mesoporous Titania Nanoparticles with Anatase Frameworks and Investigation of Their Photocatalytic Performance” Mohamed B. Zakaria, Norihiro Suzuki, Kotaro Shimasaki, Nobuyoshi Miyamoto, Yu-Tzu Huang, Yusuke Yamauchi, J. Nanosci. Nanotechnol., 12, 2012, 4502 <p>国際学会(査読無し) 3編</p> <ol style="list-style-type: none"> “Inorganic Nanosheets Liquid Crystals for Fabrication of Macroscopically Anisotropic Gels” Nobuyoshi Miyamoto, Yuichiro Kamachi, Kotaro Shimasaki, Shogo Ikeda, Morio Shintate, Yusuke Yamauchi and Ryuhei Motokawa, The 9th International Gel Symposium, October 2012, Tsukuba, Japan “Anisotropic Hydrogels with Mechanical Toughness Synthesized By γ-ray

Radiation to poly(N-isopropylacrylamide) / Liquid Crystalline Inorganic Nanosheets Mixtures”K. Shimasaki, T. Yamaki, S. Sawada, H. Hiroki, Y. Maekawa, N. Miyamoto, International Union of Materials Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012, September 2012,), Yokohama, Japan

3. "Synthesis of Poly(N-isopropylacrylamide) / Liquid Crystalline Clay Composite Gels by Gamma-Ray Radiation" K. Shimasaki, T. Yamaki, S. Sawada, H. Hiroki, Y. Maekawa, N. Miyamoto, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, March 2014, Fukuoka Institute of Technology, Japan