

超分子ゲルの階層構造と物性制御に関する研究

松本, 圭吾

<https://hdl.handle.net/2324/1500801>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 松本 圭吾

論 文 名 : 超分子ゲルの階層構造と物性制御に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

ゲルは、組成はほとんど液体でありながら、あたかも固体のような振る舞いをする材料であり、コンタクトレンズや食品に代表されるように、日常生活に欠かせない材料である。ゲルは、媒質のネットワーク構造による媒体の流動性低下に基づき形成される。ゲルを構成する媒質が高分子である場合、得られるゲルは高分子ゲルと呼ばれる。

一方、両親媒性低分子から形成されるゲルは超分子ゲルと呼ばれる。超分子ゲルは、両親媒性低分子の自己組織化に伴い形成される繊維状会合体とそのネットワーク構造によって形成される。高分子ゲルにない超分子ゲルの特徴として、(1) 低分子の会合（非共有結合）に基づくゲル形成のため、可逆なゾル-ゲル転移を示すこと、(2) その低分子の多くは両親媒性であり、疎水性ドメインを有する会合体を形成しうるため、疎水性化合物の内包が可能であることなどが挙げられる。上記の特徴を積極的に利用すれば、超分子ヒドロゲルは大変魅力あるマテリアルとなる。具体的には、化粧品、医薬部外品、組織工学のためのインジェクタブルゲル、ドラッグデリバリーのキャリア、自己修復材料、分離媒体、ゲル電解質としての応用展開が検討されている。

超分子ヒドロゲルを上記のようなマテリアルとして応用展開するためには、超分子ヒドロゲルの物性を精密に制御する必要がある。これまで、超分子ヒドロゲルの制御は、ゲル化剤の設計に基づくアプローチが主流であった。これまでに、ゲル化剤の化学構造と最終的なヒドロゲルの物性との相関が盛んに研究されてきた。しかしながら、ゲル化剤の化学構造に基づき超分子ヒドロゲルに望みの物性を付与することは未だ困難であり、物性の精密制御に至っていないのが現状である。

近年、超分子ヒドロゲルの物性制御の手法として、二種類の低分子の自己組織化 (co-assembly) が注目されている。二種類の低分子から形成されるヒドロゲルは、それぞれの分子から形成されるゲルとは異なる物性を示すことが知られている。また、それぞれの分子の組成を変えることによって、最終的に得られる超分子ヒドロゲルの物性を精密に制御することが可能である。これまでに、低分子の親水性部位に導入した官能基間の相互作用を利用した co-assembly、ひいては、ゲル物性の制御が報告されている。一方、我々は、低分子が自己組織化して形成される繊維状会合体の疎水性ドメインに着目した。

本論文では、低分子が自己組織化して形成される繊維状会合体の疎水性ドメインに基づく階層構造の制御に着目し、ゲルの粘弾特性およびゾル-ゲル転移の制御を検討した。具体的には、同じ長さのアルキル基を有する両親媒性の低分子を混合した系について、(1) 疎水性相互作用を利用した共会合に基づく物性制御、(2) 自己組織化過程におけるせん断の印加に基づく物性制御、(3) ゾル-ゲル転移の制御に関して検討した。

第一章では、本研究の背景および目的を述べた。

第二章では、疎水性相互作用を利用した共会合に基づくゲル物性の制御についてまとめた。疎水

部にアルキル基、親水部にジペプチドを有する *N*-パルミトイルグリシルヒスチジン (PalGH) とパルミチン酸ナトリウム (PalNa) から成るヒドロゲルの物性制御を検討した。PalGH と PalNa の混合ヒドロゲルの動的粘弾特性を評価した結果、ゲルの固さやひずみに対する応答性が PalGH に対する PalNa の濃度に依存することを明らかにした。また、PalNa と PalGH は互いに共会合し、自由度の高いファイバーとネットワーク構造を形成することも確認した。混合ヒドロゲルの粘弾特性は、ネットワーク構造に基づき理解することが可能であった。

第三章では、自己組織化過程におけるせん断の印加に基づくゲル物性の制御についてまとめた。

加熱によって得られた PalGH と PalNa の分散水溶液を攪拌下にて放冷し、攪拌が構造と物性に及ぼす影響を検討した。放冷過程における攪拌によって、ヒドロゲルのひずみに対する応答性が変化することを明らかにした。また、放冷過程における攪拌の有無にかかわらず、分子会合状態およびファイバー状構造はほぼ同じであることを確認した。放冷過程における攪拌によって、ファイバーの束状構造が解消することも明らかにした。このネットワーク構造に基づきヒドロゲルの粘弾特性を理解することが可能であった。

第四章では、PalGH とモノパルミチン酸グリセロール (MPG) の混合に基づき、超分子ヒドロゲルのゾルーゲル転移についてまとめた。PalGH 単独のヒドロゲルを振とうにより物理崩壊するとゾル状態となるが、室温下で静置してもゲルに再形成しない。一方、PalGH と MPG からなる混合ヒドロゲルは、物理崩壊後、室温にて 24 時間静置すると、ゲルへと再形成した。混合ゲル中において、PalGH と MPG は互いに共会合し、ツイストリボン状のファイバー構造を形成することを確認した。崩壊・静置過程における分子会合状態の変化を評価した結果、有意な変化は確認されなかった。混合ヒドロゲルの物理崩壊・静置に対する応答性は、ファイバーの疎・密領域の形成・解消を反映していることが明らかになった。

第五章では、第二章から第四章までを総括し、今後の展望を述べた。

本論文では、二つの両親媒性分子の疎水部の相互貫入に基づき、繊維状会合体、ネットワーク構造、ひいては超分子ゲルの巨視的な物性に至るまで増幅されて反映されることを示した。とくに、二つの低分子の組成比によって、最終的なゲルの固さやひずみに対する応答性、ゾルーゲル転移の速度を制御することに成功した。分子会合体の疎水部に基づく階層構造制御は、分子の化学構造の設計を必要とせず、望みの物性を有する超分子ヒドロゲルを得るための新たなアプローチといえる。