

氏名	六雄 伸吾
授与した学位	博士
専攻分野の名称	環境学
学位授与番号	博甲第3682号
学位授与の日付	平成20年 3月25日
学位授与の要件	環境学研究科資源循環学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	超高圧処理法による分子集合体の創製とその機能材料開発プロセスに関する研究
論文審査委員	教授 木村 邦生 教授 笹岡 英司 教授 坪井 貞夫

### 学位論文内容の要旨

近年、可逆的な結合である分子間相互作用を介した超分子構造を形成する分子に注目が集まっている。分子間相互作用には水素結合や疎水性相互作用、配位結合、静電的相互作用などがあるが、水素結合は高圧下で強化されることが報告されているため、本論文では圧力処理によって分子集合体を形成、さらには制御することを目的とした新規手法として超高圧処理法を提案した。この新規手法を高分子水溶液へ適用することによる新規高分子集合体の創製、およびその形成メカニズム、さらにはその高分子集合体の特性を明らかにし、超高圧処理法を新規機能材料創製手法として確立するため圧力処理に関する系統的な研究を行った。

本研究では水素結合を形成しやすいモデル高分子として、構造の単純な水溶性高分子であるポリビニルアルコール (PVA) を選択した。PVA水溶液を用いて種々の条件を変えて超高圧処理し、処理後に得られたサンプルの状態を分析することによって高分子の構造や超高圧処理条件が分子集合体の形成へ及ぼす影響について検討した。その結果、超高圧処理法によってナノスフェアやミクロスフェア、マクロゲルなど様々なPVA分子集合体を短時間で容易に形成させることに成功した。また、尿素を添加することによって分子集合体の形成が阻害されることや、超高圧処理によって形成した分子集合体を加熱すると元の水溶液状態へ戻ることから、水素結合を主とする分子間相互作用により構造形成していることが示唆された。また従来法である凍結融解法に比べ、超高圧処理法を用いると強固な結合を形成できることが明らかとなった。

また超高圧処理法を用いて水溶性もしくは油性薬物内包PVAヒドロゲルの調製を試み、その徐放特性について検討した。その結果、薬物を含んだPVA水溶液に超高圧処理法を適用することで、容易に薬物内包ゲルを調製できることが明らかになった。さらに超高圧処理法を用いてPVAゲル膜の調製を試み、膜としての性能を評価した。その結果、超高圧処理法により均一でムラのないPVAゲル膜の調製が可能であり、凍結融解法により調製した膜とほぼ同等の膜特性を持つことを確認した。次に、超高圧処理法によるDNAと高分子の複合体形成について検討した。その結果、超高圧処理法によりDNA-PVA複合体、そしてDNA-Hesperidin複合体をそれぞれ形成させることに成功した。すなわち、超高圧処理プロセスを利用することによりPVA分子間の水素結合を形成させるだけでなく、PVA以外的高分子を使った場合でも高分子複合体の形成を促せることが確認できた。

以上の研究から、新規な機能材料調製手法として提案した超高圧処理法によって高分子集合体の調製に成功し、従来法よりも強固な分子間ネットワークを構築できることを明らかにした。また本手法を用いることによって従来法よりも短時間で、同等の性能を有する薬物内包ゲルや高分子ゲル膜を調製可能であった。さらにPVA以外的高分子においても超高圧処理法の効果が示され、DNAや多糖類などを用いたデリバリーシステムの構築や生体適合性高分子を用いたバイオマテリアル調製法として今後の展開が期待される。

## 論文審査結果の要旨

近年、可逆的な結合である分子間相互作用を介した超分子構造を形成する分子に注目が集まっている。分子間相互作用には、水素結合や疎水性相互作用、配位結合、静電的相互作用などがあるが、この中でも水素結合は高圧を印加することによって結合が強化されることが知られており、分子集合体形成への利用が注目される。この高圧処理による水素結合形成を高分子水溶液へ適用することによって、新しい高分子集合体を作り出すことが可能であり、新規機能性材料の創製が期待できる。

本研究では、超高压処理法を利用した新規機能性高分子材料の創製を目指し、水溶性高分子であるポリビニルアルコール（PVA）を対象として圧力処理による高分子集合体形成に関する系統的な研究を行った。処理条件と高分子構造や集合体形成へ及ぼす影響を検討し、ナノからミクロスケールサイズの微粒子やマクロゲルなどのPVA集合体が短時間で調製できることを明らかにした。尿素を添加することによって集合体の形成が阻害されることや、高圧処理によって形成した分子集合体が加熱によって水溶液へと相変化することから、これら集合体が水素結合を介して形成されていることを明らかにした。この方法を用いることで、水溶性、あるいは油溶性薬物内包PVAヒドロゲルを容易に調製できることを示し、その徐放特性についても検討した。さらには、高圧処理法を用いてPVAゲル膜の調製を試み、均一なゲル膜の調製に成功した。この膜は、従前の凍結溶解法により調製した膜と同等の膜性能を示した。高圧処理法によるDNAと高分子との複合体形成も検討し、DNA-PVA複合体、ならびにDNA-Hesperidin複合体を調製した。この結果は、PVA分子鎖間のみではなく、PVA以外的高分子とでも水素結合の形成により複合体が調製できることを示している。

以上の結果から、新規な機能性材料調整法として高圧処理法が有効であることを明らかにし、DNAや多糖類を用いたドラッグデリバリーシステムの構築や生体適合性高分子を用いたバイオマテリアル調整法への展開可能性を提案した。よって、本論文は博士（環境学）の学位論文に値するものと認める。