

## 論文の内容の要旨

論文題目      Fabrication of autonomous soft interface and control of the  
spatio-temporal function towards nano-transport surface  
(自律駆動型ソフト界面の作製とナノ輸送表面への展開に  
向けた時空間機能制御)

氏      名      本間 健太

材料表面は他相と接しており、その物理化学的性質の制御は材料の機能発現において重要な役割を果たす。表面加工の有効な手段の一つとして研究されているのが機能性高分子による表面修飾である。近年の高分子合成技術の発展により、高分子修飾表面の精密設計が可能となり、修飾する高分子に応じて様々な応用が実現可能である。また、刺激応答性高分子を用いることで外部信号によって簡便に表面の物理化学的性質を制御する研究が盛んに行われている。一方で、生物のような自律機能を有する高分子を用いて表面機能化を施すことできれば、駆動装置が不要で閉所空間での利用が可能な、従来とは一線を画す自律駆動型高分子修飾表面の実現が期待できる。本論文では、非平衡開放系の化学モデルであるBelousov-Zhabotinsky(BZ)反応を駆動原理に取り入れた自励振動高分子に着目し、この高分子を材料表面に修飾することで自律振動界面を設計・構築し、新規物質輸送や流体制御への展開に向けた時空間機能の制御を行なった。本論文は五章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第一章では、まず高分子修飾表面について概説した。高分子修飾表面を創製する上での設計手法、および機能性高分子を修飾した材料表面に焦点を当てて述べた。さらに、本研究において自律振動する高分子修飾表面を調製するにあたって、散逸構造を材料設計に組み込んだ自励振動高分子材料について述べ、この原理を高分子修飾表面に導入した自励振動ポリマーブラシを説明した。最後に本研究の目的および各章の構成について述べた。

第二章では、自励振動高分子修飾基板の動的な構造転移に向けて、修飾密度が表面構造に与える影響を明らかにした。まず原子移動ラジカル重合(ATRP)開始剤および分子構造の類似する非開始剤を異なる比率で共固定し、続いて表面開始型原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)法によって*N*-isopropylacrylamideと*N*-(3-aminopropyl)acrylamideのランダム共重合体を修飾した後、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ を導入することで修飾密度の異なる自励振動高分

子修飾表面を調製した。原子間力顕微鏡(AFM)による表面構造観察および紫外可視分光光度計によるRu(bpy)<sub>3</sub>の可視領域の第一吸収帯の検出により、目的の自励振動高分子修飾表面が調製されたことを確認した。各表面の乾燥膜厚をAFM断面図より測定しており、導入開始剤比率の増加に伴い膜厚が厚くなる傾向を明らかにした。また、硝酸水溶液中においてRu(bpy)<sub>3</sub>を酸化または還元状態に固定した際に、膜厚膨潤度の差が生じ、その差が修飾密度に応じて異なることも明らかにした。種々の表面修飾基板を用いてBZ反応を生起させた結果、特定の修飾密度条件で100-150 nm程度の膜厚振動が得られた。精密に修飾密度を調整することで自励振動高分子修飾表面の動的構造転移の観測に成功したことを報告した。

第三章では、BZ反応の安定かつ長寿命化を目的とし、多孔質ガラス基板を用いた自励振動ポリマーブラシの調製を行った。多孔質ガラス基板への自励振動高分子修飾は、X線光電子分光法(XPS)、全反射フーリエ変換型赤外分光法(ATR/FT-IR)により確認した。またcaptive bubble法により気泡の接触角測定を行った結果、Ru(bpy)<sub>3</sub>の還元状態で約42°であった接触角が酸化状態になると約32°となり、価数状態に応じて表面濡れ性が変化するを示した。さらにBZ反応挙動について解析した結果、表面積が増大したことでRu(bpy)<sub>3</sub>の周期的な酸化還元反応を色調変化として観察できることを報告した。中間生成物が多孔質ガラス基板に内包され、外部への拡散に伴う基質濃度の低下を抑制できたことにより、従来よりも長時間安定したBZ反応の生起に成功した。

第四章では、自励振動ポリマーブラシをマイクロパターンングシアレイ化配列を作製することによって、表面を伝播する化学反応波の方向制御が可能であることを示した。フォトリソグラフィとSI-ATRP法を併用することにより、五角形にパターン化した自励振動ポリマーブラシを作製し、三次元レーザー測定顕微鏡および蛍光顕微鏡により観察した。この五角形パターンを一定距離で配置した自励振動ポリマーブラシアレイをBZ反応基質溶液に浸漬すると、特定のパターン間距離の時にのみ、化学反応波がパターン間を辺から角へ一方向に伝播することを明らかにした。この方向制御の機構について、反応活性化因子として働くHBrO<sub>2</sub>の拡散から考察した。辺からは十分な濃度のHBrO<sub>2</sub>が角へと供給されるため化学反応波が伝播するのに対し、角から辺へHBrO<sub>2</sub>が拡散する場合は角の制限された形状によりHBrO<sub>2</sub>が反応場外に拡散し、辺に供給される濃度が不十分であるためパターン間を伝播しないと推測した。

第五章では本論文の内容を総括するとともに、今後の展開について述べた。

以上のように本論文では、自律振動機能を有する自励振動高分子を基板表面に修飾することで外部操作が不要な自律駆動型高分子修飾表面を設計し、時空間機能制御を行った。新しい物質輸送や流体制御デバイスへの展開が期待されるとともに、ナノスケールの高分子薄膜を反応場とした本材料系において得られた、表面近傍領域でのみ生起する化学振動反応や高分子の動的挙動に関する知見は、マテリアル工学の進歩に貢献する。