

審査の結果の要旨

氏名 増田 造

高分子から構成される表面・界面の特性は材料の機能発現に重要な役割を果たす。近年では高分子の精密重合法の発展に伴い、界面の精緻な分子設計も可能となってきた。特に刺激応答性高分子修飾表面は外部刺激により可逆的な物性変化を示すことから、基礎から応用まで幅広く研究されている。こうした背景のもとで、生体の機能を模倣した材料設計も行われている。生体は材料科学の立場から見ると開放系のソフトマテリアルから成り、構成分子の協調により物質輸送、力の創生、情報伝達などをナノスケールで自律的に制御している。こうした自律運動機能を持つ界面を人工材料により創出することができれば、新しいナノマシンとしての展開が期待できる。本論文では、化学振動反応として知られる Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応とカップリングして種々の表面物性や膜厚が自律的に変化する高分子修飾表面を系統的に設計し、その動的な挙動を解析している。本論文は全6章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第一章は緒言であり、高分子修飾表面の構造、設計方法、そして機能について概説している。特に、精密重合法のひとつである原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法とその展開について詳細に述べられている。また、自律機能の設計指針として散逸構造に言及し、そのひとつである化学振動反応を組み込んだ高分子材料を紹介した上で、本論文の目的と構成が示されている。

第二章では、ATRP 法による自励振動高分子の合成手法について検討し、その相転移挙動と振動特性について明らかにしている。まずは ATRP 法を用いて *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) と側鎖にアミノ基を有する *N*-(3-aminopropyl) methacrylamide の温度応答性ランダム共重合体を調製し、BZ 反応の金属触媒としてスクシンイミジル基を有する Ru(bpy)₃ を結合している。相転移挙動について、高分子は水溶液中において下限臨界溶液温度以上で凝集し、Ru(bpy)₃ の価数により転移温度が変化することを述べている。さらに、従来の NIPAAm と Ru(bpy)₃ モノマーをランダム共重合体で調製した自励振動高分子よりも転移温度の差が拡大することで、ATRP で調製した自励振動高分子は従来の高分子よりも幅広い温度領域で BZ 反応を駆動力とした周期的な構造転移を誘起可能であることを明らかにしている。また、本設計手法は高分子を架橋して得られるゲル系に対しても有効であることが示されている。

第三章では、表面開始型原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) 法により自励振動ポリマーブラシ表面を調製し、表面構造と BZ 反応に基づく振動特性の関係を調査している。SI-ATRP におけるモノマー濃度、開始剤濃度および Ru(bpy)₃ の結合反応における錯体濃度を変化させることで自励振動ポリマーブラシ表面におけるポリマー修飾量および

$\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 導入量を制御可能であることを示している。自励振動ポリマーブラシ表面の膨潤収縮挙動はエネルギー散逸型水晶振動子マイクロバランスを用いて評価しており、温度上昇に伴う収縮挙動と $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の酸化に伴う膨潤挙動が検出されたことが述べられている。振動特性については各構造のポリマーブラシ表面について蛍光顕微鏡を用いて評価を行っている。その結果、自励振動ポリマーブラシ表面において安定な振動を得るためには適切な表面設計が存在することが明らかにされている。さらに振動挙動の温度依存性から周期、伝播速度を決定する活性化エネルギーと拡散係数を推定し、振動挙動の制御の可能性についても示されている。

第四章では、自励振動ポリマーブラシ表面の振動特性について、振動周期の BZ 反応基質濃度依存性を調査することで高分子の基板固定が振動特性に及ぼす影響を検討している。自励振動ポリマーブラシ表面では基板固定していない高分子系と比較して硝酸、臭素酸ナトリウムの濃度依存性が低下し、マロン酸の濃度依存性が増加することが示されている。こうした挙動の詳細を解明するため、Field-Körös-Noyes メカニズムに基づく解析を行っており、自励振動ポリマーブラシ系では臭化物イオンの消費プロセスの短縮と $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の酸化プロセスが 1 周期に占める割合が増加することを明らかにしている。これは振動反応の金属触媒を界面に固定したことで、界面で生成した反応中間物質が拡散で反応場から除かれること、および $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ が基質との反応が阻害されやすくなることによると考察している。

第五章では、自励振動ポリマーブラシ表面を伝播する化学反応波の方向制御に関する検討を行っており、傾斜構造を導入することで方向制御可能であることを示している。傾斜構造を有する表面の調製方法として犠牲アノード ATRP を用いている。X 線光電子分光による表面元素分析、原子間力顕微鏡による膜厚の解析および $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 分布の蛍光顕微鏡観察から傾斜構造が調製されたことが示されている。傾斜自励振動ポリマーブラシ表面における化学反応波の伝播を観察したところ、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ の固定量が少ない領域から多い領域に向けて安定な化学反応波が伝播することが明らかにされている。方向制御の機構について、BZ 反応の特性から $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 濃度が低い領域が振動においてペースメーカーになっていると考察している。

第六章は総括であり、本論文全体の内容をまとめるとともに、今後の展開について述べている。

以上のように、本論文では原子移動ラジカル重合を用いて自律的に種々の表面物性や形態が変化する自励振動ポリマーブラシ表面を設計し、その動的な挙動を詳細に解析している。これは高分子修飾表面における新しい機能発現の指針を示すものであり、新規物質輸送や流体制御につながるナノテクノロジーの基盤となることが期待される。また、本論文を通して確立された表面設計手法、そして界面における高分子鎖の動的な挙動や拡散といったダイナミクスに関する知見は、マテリアル工学の進歩にも貢献するものである。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。