

博士論文（要約）

Design of self-oscillating polymer brush surfaces by
controlled polymerization and creation of the functions

(精密重合法による自励振動ポリマーブラシ表面の設計と機能創出)

増田 造

ソフトマテリアルが構成する表面・界面(ソフト界面)は機能性材料として大きな注目を集めている。近年では、リビングラジカル重合法をはじめとする高分子の精密重合技術の発展に伴い、界面のナノスケールにおける精緻な分子設計も可能となってきた。特に、刺激応答性高分子を修飾した界面は外部環境(温度・光・pHなど)の変化に応答した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。こうした技術革新のもとで、生体の機能を模倣し人工的に再現する試みも盛んに行われている。生体システムは、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構成されており、構成分子の協調により情報の伝達、物質輸送、運動や力の創生などを自律的に制御している。こうした生体を模倣した機能を発現する界面を人工の高分子材料設計を用いて設計することができれば、ナノマシンやマイクロ流体システムへの応用が期待できる。

本研究では自律機能を持つ人工材料として、生体が利用する非平衡開放系の時空間秩序形成の化学システムを利用する自励振動高分子に注目した。自励振動高分子は温度応答性の*N*-isopropylacrylamide (NIPAAm)にBelousov-Zhabotinsky(BZ)反応の金属触媒であるRu(bpy)₃を共重合した高分子である。BZ反応は生体の代謝回路の人工的な化学モデルであり、一定温度・基質の条件下でRu(bpy)₃の周期的な価数変化が起こる。自励振動高分子はBZ反応基質溶液中でRu(bpy)₃の価数が周期的に変化し、水和・脱水和に伴う高分子鎖の周期的なコンフォメーション変化が誘起される。この自励振動高分子を基板上に修飾することで、電荷・親疎水性・膜厚などが自律的に変化するソフト界面の設計が可能である。特にこの表面においてはBZ反応の中間物質の拡散とカップリングした化学反応波により、形態・物性が変化した領域が伝播すると考えられる。こうした自律性を持った機能性ソフト界面の創製によって新規物質輸送や流体挙動制御法への展開が期待される。

目的の界面を設計する方法として精密重合法のひとつである表面開始型原子移動ラジカル重合法(SI-ATRP法)に注目した。SI-ATRP法を利用することで表面修飾する高分子鎖の構造を制御することができ、有効に自律的な物性変化を発現する高分子修飾表面の構造を精査することができると考えられる。そこで、本研究ではSI-ATRP法により鎖長の揃った自励振動高分子を基板に修飾することで高分子鎖の自律的な変化を可能とする新規ソフト界面(自励振動ポリマーブラシ表面)の創製を目的とした。

以下に本論文における各章の内容を示す。

まず第1章では、ソフト界面、特に高分子修飾表面について、その設計方法、評価方法、および機能材料としての応用について概説した。特に、高分子の表面修飾方法とし

て、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述べた。また、機能材料の設計指針として自己組織化および、その中でも非平衡開放系において形成されるリズム・パターンである散逸構造について説明した。この散逸構造に基づいて設計された生体模倣材料である自励振動高分子について述べた。最後に、本論文の目的と構成を示した。

第2章では、ATRP法による自励振動高分子の合成方法を確立し、相転移挙動と振動特性の評価を行った。まずはATRP法によりNIPAAmとアミノ基を有する*N*-(3-aminopropyl)methacrylamide (NAPMAm)のランダム共重合体を合成し、続いてスクシンイミジル基を有するRu(bpy)₃を結合した。得られた3元系共重合体の高分子はゲル浸透クロマトグラフィー、核磁気共鳴、可視紫外分光光度計(UV-vis)を用いて評価し目的の高分子の調製を確認した。高分子の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を有し転移温度以上で凝集し、Ru(bpy)₃が酸化状態の方が還元状態よりも転移温度は高温側にシフトした。さらに、3元系共重合体の自励振動高分子は従来の自励振動高分子よりも転移温度差が広がることが明らかになった。これは親水性のNAPMAmの共重合、Ru(bpy)₃導入量の増加、共重合体のランダム性の高さによると考えられる。従って、3元系共重合体の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った。さらに、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た。

第3章では、SI-ATRP法により自励振動ポリマーブラシ表面を調製し、表面構造と振動特性の関係を調査した。目的の表面が調製されていることをX線光電子分光(XPS)、原子間力顕微鏡、フーリエ変換型赤外分光光度計、およびUV-visを用いて確認した。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Ru(bpy)₃導入量を制御することができた。表面修飾した高分子と類似の組成を有する自励振動高分子を調製し、相転移挙動と振動特性を評価した。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た。温度上昇に伴う収縮挙動とRu(bpy)₃の酸化に伴う膨潤挙動が観察された。各自励振動ポリマーブラシ表面をBZ反応基質溶液に浸漬し、蛍光顕微鏡を用いて化学反応波の観察を行った。Ru(bpy)₃が少ない表面では振動は生起しなかったが、Ru(bpy)₃導入量を増加させることで周期的な化学反応波の伝播が観察された。また、Ru(bpy)₃を過剰量導入した表面では振動の持続時間が短かった。すなわち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示唆された。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た。これにより自励振動ポリマーブラシ表面の振動挙動が理論的に推定可能となると考えられる。

第4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評価した。自励振動ポリマーブラシ表面および基板固定していない高分子系ともに反応基質濃度を変化させることで振動周期が変化した。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明らかになった。こうした挙動の詳細を明らかにするため、Field-Körös-Noyes (FKN)メカニズムに基づく解析を行った。FKNメカニズムによるとBZ反応は臭化物イオンの消費、亜臭素酸の自触媒反応による金属触媒の酸化、金属触媒の還元の3つのプロセスに分けることができる。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金属触媒の酸化プロセスが1周期に占める割合が増加することが明らかになった。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、および金属触媒が基質との反応が阻害されやすくなることによると考えられる。従って高分子の表面修飾が振動特性に及ぼす効果が明らかになった。

第5章では、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方向制御を検討した。化学反応波の伝播方向を制御する設計として傾斜構造の導入に注目した。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 (saATRP)を用いた。ポリマー修飾量は犠牲アノード(Zn板)とATRP開始剤固定基板の距離により制御可能であった。さらに、2つの基板を斜めに配置してsaATRPを行うことで傾斜構造を有する表面を調製した。XPSによる表面元素分析およびRu(bpy)₃分布の蛍光顕微鏡観察から傾斜構造を評価した。傾斜自励振動ポリマーブラシ表面における化学反応波伝播の観察を蛍光顕微鏡により行った。その結果、誘導期間の後、Ru(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した。BZ反応はRu(bpy)₃濃度が低い方が周期が短くなることが知られている。本研究の傾斜を有する界面においてもRu(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えられる。従って、傾斜構造の導入により界面における振動特性を制御可能であることが示された。

第6章では本論文を総括し、今後の展望について述べた。自励振動ポリマーブラシ表面は一定の条件下で表面物性変化が局所的に起こりその領域が伝播する、といった他の機能性高分子修飾表面には見られないユニークな機能を持つ。これらは生物が利用する非平衡開放系の時間空間秩序形成のシステムを精密重合法により表面を設計することで実現した。このような材料・表面の設計が次世代のナノテクノロジーとして有用であることを期待する。