

論文の内容の要旨

論文題目 Design of novel nano-conveyer by hierarchical assembly of
self-oscillating polymer on substrate.

(自励振動高分子の基板上への階層的組織化による新規物質輸送表面の設計)

氏名 酒井 崇匡

近年、MEMS、NEMS に代表されるようなマイクロ、ナノスケールのデバイス研究が盛んに行われており、ナノスケールの素子の駆動や、微小サンプルの輸送、センシング技術などへの展開が期待されている。しかし、既存のデバイスではスケールダウンや制御に限界が近づいており、新たな原理で駆動するナノシステムの開発が求められている。そこで、新たなアクチュエーティングシステムとして注目されているのが、アクチン・ミオシン系や、微小管・キネシン系、F0-F1ATPase などの生体内で働く分子モータである。これらの分子モータは分子

(Material) 自体がエネルギー供給体に対して作用することで、自らの形態を変化させ、アクチュエーティングするという、高次の機能を有している。このような利点を利用して、微細流路内で物質輸送を行う分子シャトルや、微細表面をイメージングするプローブなどへの応用研究がなされている。

これらの生体分子モータに対して、本研究では化学エネルギーを直接力学エネルギーに変換する完全人工合成の高分子モータ「自励振動ポリマー」を作成した。このシステムの駆動力としては非線形の酸化還元振動反応として知られている、Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応) を用いた。金属触媒以外の BZ 反応基質溶液にこのポリマーを溶解させると、BZ 反応によってポリマーが coil 状態と globule 状態を繰り返す力学的な変化が誘起される。またこのポリマーを架橋して作成したゲルにおいては、架橋によってポリマー1つ1つが協同的に振動するために、ゲル自体のマクロな体積振動が得られる。またゲル内で BZ 反応が起こる際には、基質拡散速度が小さいために、反応拡散系としての性質が色濃く現れる。すなわち、基質拡散の効果により化学反応波 (膨潤・収縮) がゲル内を伝播し、ゲルの蠕動的な運動が誘起される。

自励振動ポリマーは生体分子モータと異なり、変性や使用条件の制限が少ないために汎用性の高いナノ・マイクロオーダーでの物質輸送デバイスへの応用が期待される。そこで、本研究においては、自励振動高分子を基板上に組織化することにより、ナノ・マイクロレベルの蠕動アクチュエータとして応用することを目的とした。設計に先立って、振動子であるポリマーとナノゲル微粒子の振動挙動を比較することにより、蠕動アクチュエータにおける優位性を比較し

た。その結果をもとに、振動子の基板上への二次元配列による物質輸送機能性表面の設計を行った。

本論文の内容を以下章ごとに要約する。

第一章では、生体高分子一般に見られる階層構造や自己組織化による集合体の構築などについて述べた上で、生体由来の分子モータを用いた分子ナノマシン、BioMEMS などへの応用についてまとめた。さらには、近年のゲル研究における本研究の位置づけ、自励振動のメカニズム、本研究の目的を達成することで得られる技術的重要性などについて詳細に記述した。

第二章では、直鎖状ポリマーとナノゲル微粒子の振動挙動を解析するために、通常のBZ反応溶液と直鎖状ポリマー、ナノゲル微粒子の3つの系における振動周期を様々な基質条件下で比較した。その結果、同様の基質濃度条件下では溶液系<ポリマー系<ナノゲル微粒子系の順番に周期が長くなることが分かった。通常の溶液系とポリマー系、ポリマー系とナノゲル系の比較から触媒固定化の効果と、ポリマーへの架橋の効果がそれぞれ明らかになった。特に、ポリマー系とナノゲル微粒子の比較からは、架橋によって、ポリマーの協同的振動の効果と、ゲル層への基質拡散阻害の効果が顕在化することが明らかになった。

第三章では、直鎖状ポリマーとナノゲル微粒子の振動時における形態変化について考察した。反応の触媒としてポリマー鎖に導入されたルテニウム錯体部位は蛍光プローブとしても機能するため、水中における相転移挙動を透過率と蛍光強度を用いて観察した。その結果、蛍光強度の測定からはポリマー鎖のよりミクロな変化を検知することができた。蛍光強度の測定結果より、ポリマーは連続的に相転移するのに対して、ゲル微粒子においては架橋によってポリマー同士が協同的に振る舞うために不連続的な体積相転移が起こることが明らかになった。この結果より、振動時においてもポリマーは連続的な形態変化をしているのに対して、ゲル微粒子は不連続的に体積変化していることが予測される。基板上に二次元配列した場合には形態の時間変化が空間的に展開されるため、ポリマー配列では蠕動波の波面が緩やかになり、ゲル微粒子配列では切り立った波面になると考えられる。これより、物質輸送表面におけるゲル微粒子の優位性が示された。

第四章では、第三章までの考察をもとに基板上へのゲル微粒子配列による、物質輸送表面の作製を行った。最初に、二段階鋳型重合法を用いた新たなゲル微粒子二次元配列表面の作製方法を確立した。まず、O-ringを用いた新規な方法により粒径 $10\mu\text{m}$ のシリカ微粒子の二次元コロイド結晶を作成した。次に、このシリカコロイド結晶をポリスチレンを用いて型取りし、そ

の後シリカ微粒子部位のみをエッチングすることにより、多孔質のポリスチレンフィルムを得た。最終的に、ポリスチレンフィルムの多孔質内でゲルを光重合し、鋳型部位のみをエッチングすることによりゲル微粒子配列表面を得た。温度応答性の poly(N-isopropylacrylamide)を用いた微粒子においては、温度によって表面形状を変化させることに成功した。それに伴って、表面の光学特性、摩擦特性、親疎水性など様々な性質が制御できると考えられる。さらには、同様の方法を用いて自励振動ゲル微粒子の基板上への二次元配列に成功した。その表面を BZ 反応の基質溶液に浸すと、化学反応波の伝播が確認された。

第五章は、総括とした。本論文全体の内容をまとめるとともに、物質輸送表面としての可能性について示した。

本論文の遂行により、ポリマーに対する架橋の効果が分子論的に明らかにされただけでなく、新たな物質輸送表面の可能性が示された。また、汎用的なゲル微粒子配列表面の作成方法も確立されており、当該分野への波及効果も期待される。