

## 審査の結果の要旨

氏名 村瀬 陽子

刺激応答性高分子ゲルは、温度や pH といった特定の外部刺激に対して形状や物性を著しく変化させる特性を有しており、マイクロマシン、バイオマテリアルなどへの応用が期待されている。しかし、従来の刺激応答性高分子ゲルは駆動のための外部機構が不可欠であった。これに対し、駆動力発生機構を材料に内包化することができれば、生体のような自律駆動型の新しい材料システムが創製できると考えられる。

本学位請求論文では、化学振動反応として知られる Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応の化学エネルギーを力学エネルギーに直接変換する「自励振動ポリマー」および「自励振動ゲル」を用いた新しい物質輸送表面の設計を行っている。BZ 反応の金属触媒として作用するルテニウムトリスビピリジン錯体モノマーを温度応答性高分子であるポリ-N-イソプロピルアクリルアミドの高分子鎖に化学的に結合することで、金属触媒を含まない BZ 反応基質溶液中で周期的なコイル-グロビュル転移を起こすポリマーが得られる。このポリマーを 3 次的に架橋させた自励振動ゲルでは、BZ 反応による金属触媒の酸化還元反応が位相差を持ちながら逐次的に起こり、酸化状態に励起された領域の伝播 (化学反応波の伝播) し、自励振動ゲルは蠕動的な運動を引き起こす。BZ 反応の反応開始および停止、化学反応波の波形、伝播周期および速度、ゲルの膨潤収縮振幅といった特性は、光照射や温度、BZ 反応基質溶液の組成、ゲルの構造によって制御可能である。そのため、自励振動高分子およびゲルによって構成された動的表面を作製することにより、添加した目的物質を任意の方向に任意のタイミングで自動搬送する新しい輸送システムが実現できると考えられる。そこで本学位請求論文では、自励振動高分子内で自発的に生じる化学反応波の伝播を利用し、表面に添加した物質を輸送する新しい機能性表面の構築を目的としている。本論文は以下の 7 章から成る。

第一章では、従来の刺激応答性高分子を紹介した上で、駆動源内包型の自励振動ポリマーに関して、基本的な構造と駆動原理、特性を述べている。次に、機能性表面、特に能動的な物質輸送機能を有する表面の重要性に触れ、本論文の位置づけ、目的、構成について述べている。

第二章では、添加した物質を自律的な蠕動運動を利用して輸送する自励振動ゲルの基礎設計を行っている。自励振動の従来の構成要素に対して第三の構成要素として親水性の 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS) を加え、かつ重合溶媒を変更し、ゲルの内部構造、膨潤度、膨潤収縮応答性を評価している。ゲルの膨潤収縮応答性向上のためには重合過程の貧溶媒効果によるマイクロゲルの凝集体構造が重要であり、かつゲルの含水率を増加させる AMPS を少量添加することで膨潤収縮振幅を増大できることを明らかにしている。物質輸送に適した蠕動運動を生起させ、平面シート状の自励振動ゲル上に添加した円柱状ゲルを輸送している。

第三章では、弾性力学に基づいた輸送モデルを構築している。平面シート状の自励振動ゲルを弾性平面、添加した円柱状ゲルを剛性円柱とみなし、円柱状ゲルの輸送に必要な蠕動運動の波面角度を算出している。検証実験により、円柱状ゲルの輸送の成否は蠕動運動の波面角度によることが確認され、弾性力学に基づくモデルが本実験系に適用できることが実証されている。また、構築されたモデルから自励振動ゲルの蠕動運動を利用した物質輸送システムの適用範囲を試算し、

ソフトアクチュエータの設計指針が得られている。

第四章では、輸送対象物質と自励振動ゲルの相互作用が輸送現象に与える影響を評価している。輸送物質として帯電状態、親疎水性、表面粗さの異なるゲルを作製し、ゼータ電位と液中気泡接触角、自励振動ゲル膜斜面に添加した円柱状ゲルの転がり傾斜角度を測定している。物質の帯電状態は接着性に影響しないことが確認されている。輸送対象物質の親水性向上が重要であると同時に、表面粗さの大きいゲルの方がより低い親水性で輸送可能になることを明らかにしている。加えて、転がり傾斜角度と輸送の成否の相関が明らかにされ、表面処理の指針が得られている。

第五章では、自励振動ゲルの蠕動運動を利用した物質輸送を制御するために、自励振動ゲルの表面形状に関して検討している。第二章から第四章で用いてきた平面シート状の自励振動ゲルでは、輸送方向は等方拡散的であり、円柱以外の物質を輸送することは困難であった。本章では、ポリジメチルシロキサンを鋳型として用いて表面に溝を有する自励振動ゲルを作製し、輸送方向の制御に成功している。また、接触面積を増加させ、円柱のみならずゲル微粒子を同一方向に複数並列輸送可能な自励振動ゲル表面を設計している。弾性力学に基づいて添加物質と溝を有する表面の接触状態をモデル化し、自励振動ゲルの表面形状設計の指針を得ている。

第六章では、自励振動ポリマーによって修飾された基板を作製している。触媒を含まないアクリルアミド系ポリマーブラシを表面開始原子移動ラジカル重合で作製した後、触媒をポリマーブラシに結合させることで、基板表面に高い触媒固定化量の自励振動ポリマーブラシを作製することに成功している。また、自励振動ポリマーブラシ表面における金属触媒の酸化還元を蛍光顕微鏡で観察して化学振動反応が起こることを確認している。

第七章は総括とし、本論文全体の内容をまとめるとともに、自励振動高分子およびゲルの物質輸送表面としての可能性と今後の展開について述べている。

以上のように、本学位請求論文においては、自律的なゲルの蠕動運動によって添加された物質を輸送する新しい物質輸送表面が設計されただけでなく、分子設計およびゲル内部構造制御といったソフトアクチュエータ設計における汎用的な指針が得られている。また、弾性力学に基づく輸送現象のモデル構築によって輸送のメカニズムと必要条件および適用範囲が明らかになり、ソフトマテリアルを用いた物質輸送表面の設計指針も得られている。さらには、物質輸送表面の形状や表面相互作用が輸送現象に与える影響を調べたことで、ソフトマテリアルの表面形状加工や表面処理といった分野への波及効果も期待される。また、化学振動反応を引き起こすポリマーで固体基板を修飾する方法を確立したことにより、自律的な振動界面の構築が可能となり、マイクロ流体システム等への新展開が期待される。これまでにない新しい概念で物質輸送型機能性表面を設計する手法、および設計指針を提示しており、マテリアル工学の進歩に対する貢献は大きい。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。