

Title	Studies on 1-Dimensional Polymer Nanostructures with Functional Surfaces Prepared by Single Particle Nano-Fabrication Technique
Author(s)	Asano, Atsushi
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27555
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	あさの 敦 資
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 26157 号
学位授与年月日	平成25年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on 1-Dimensional Polymer Nanostructures with Functional Surfaces Prepared by Single Particle Nano-Fabrication Technique (一次元高分子ナノ構造体の単一粒子反応を利用した形成と機能化に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 関 修平 (副査) 教授 井上 佳久 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 芝田 育也 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄

論文内容の要旨

高分子に放射線を照射するとイオン化、励起をへて、分解や架橋が起こる。放射線照射によって生成した、イオン・ラジカルといった励起種は、イオン分子反応、ラジカル反応によって、共有結合の解離、結合の生成などが複雑な形で生じる。主な過程として、高分子鎖の切断、側鎖の解離、高分子鎖間での架橋が挙げられる。多くの高分子では、主鎖の切断と架橋が共に進行するが、切断が主として生じる分解型、架橋が主として生じる架橋型の高分子が存在する。照射に伴うエネルギー付与から引き起こされる化学反応は、多くの場合低分子化合物を用いたモデリングが良い近似を与えるが、高分子材料中では、溶解特性・強度などの巨視的物性も分子量に強く依存しているため、少ない架橋点や反応点が決定的な影響を与える。荷電粒子の放射線化学ではターゲットを通過する際、イオントラックと呼ばれる粒子の飛跡に沿った円柱状の局所的な空間にエネルギーを付与する。ターゲットとして放射線照射に対して架橋型の反応を示す高分子を選択した場合、付与されるエネルギーによりイオントラック内にイオン・ラジカルといった反応性の中間体を生成し、分子間架橋反応を介した高分子材料のゲル化を引き起こす。このようにエネルギー付与による励起種が生じる限定空間における化学反応により、粒子の飛跡に沿ったナノ構造体を生成することができる。高エネルギー荷電粒子を利用した、単一粒子ナノ加工法 (single particle nano-fabrication technique, SPNT) は光や放射線を収束させて構造体を形成するのではなく、単一の粒子を用いて一つのナノ構造体を形成することが可能である。以上の背景のもと、本学位論文では、生体・合成高分子をベースとしたナノ構造体形成とその機能化を目的に、タンパク質・機能性材料からのナノ構造体形成に取り組み、生体高分子のみから構成されるナノ構造体、および機能性分子を内包したナノ構造体の形成を行った。さらに、化学反応を利用した表面修飾によるナノ構造体への機能性付与を目指し、分子内に反応点を有する高分子材料を設計・合成し、ナノ構造体の形成・表面の機能化に取り組んだ。本論文は、緒言および三つの章から構成されており、第一章では、タンパク質をベースとした一次元ナノ構造体の形成について議論した。SPNTを利用した

ンパク質から直接ナノ構造体を形成することに成功した。また酵素反応による構造体の崩壊が観察されたことから、SPNTがタンパク質のアミノ酸配列をある程度維持したままナノ構造化されていることが明らかとなった。第二章では、合成高分子をベースとしたナノ構造体の機能化および形状制御について議論した。ナノ構造化可能な高分子材料に機能性分子を混合することにより、機能を保持したナノ構造体の直接的な形成に成功した。また高分子材料への化学修飾やγ線照射により形成されるナノ構造体の断面半径を制御することが可能であった。第三章では、分子内に反応点を有するポリスチレンのナノ構造体形成および機能化について議論した。分子内に反応点を有するポリスチレンは高い架橋効率を示し、現像条件による配向制御・凝集構造の制御が可能であった。またナノ構造体表面は反応性を維持しており表面修飾が可能でタンパク質を被覆した一次元ナノ構造体の形成に成功した。以上、本学位論文では、一次元高分子ナノ構造体の単一粒子反応を利用した形成と機能化に成功した点が本研究の最大の成果である。

論文審査の結果の要旨

本論文では、単一粒子反応を利用したタンパク質・機能性材料をベースとした直接的な機能性ナノ構造体の形成、および化学反応を利用した表面修飾によるナノ構造体の機能化に関する一連の研究により、形成されたナノ構造体の内部・表面構造の解明、効率的なナノ構造体の機能化の開発を目指している。本論文で得られた主たる研究成果は以下の通りである。

(1) 高エネルギー荷電粒子が高分子材料内で引き起こす単一粒子反応を利用したナノ構造体形成手法である Single Particle Nano-Fabrication Technique (SPNT) を用いることにより、一般的に微細加工が困難とされる生体高分子からの直接的なナノ構造体形成について述べられている。さまざまなタンパク質からのナノ構造体形成により、SPNTの幅広い材料に対する適用可能性を示唆している。さらに、形成された生体高分子ナノ構造体に対して酵素分解反応、表面修飾反応を利用することにより構造体の内部・表面構造の解明、構造体形成後のタンパク質の機能の保存性が議論されている。

(2) 放射線架橋が困難な機能性材料からの直接的な機能性ナノ構造体形成手法を提案している。シクロデキストリンを内包したナノ構造体形成では、ガス検知センサーの高感度化を実現し、SPNTにより形成されるナノ構造体の有用性を実証している。また、架橋反応の促進を目的とした高分子材料への官能基導入により、ナノ構造体形成に適した反応基の模索を行い、高い機械的強度・アスペクト比を示すナノ構造体形成に成功している。

(3) 分子内に反応点を有するポリスチレン誘導体が高い架橋効率を示すことに注目し、高い機械的強度を有するナノ構造体の形成、現像手法・条件によるナノ構造体の配向・凝集構造の制御が述べられている。さらに分子鎖内に存在する反応点は、放射線に対する架橋反応を促進させるだけでなく、ナノ構造体形成後も反応性が維持されている。同時に化学反応を利用したナノ構造体表面への生体・合成高分子の修飾・機能化が可能であることが示されており、トップダウン的な側面を有するナノ構造体形成手法であるSPNTと、ボトムアップ的な手法である表面修飾反応を組み合わせることにより、既存の手法では実現困難なサイズ領域での新しい機能性ナノ構造体の形成手法を提案している。また新しい反応起点としてフェニルアセチレン部位を導入することにより、従来ナノ構造化が困難であった低分子化合物からの直接ナノ構造体形成が可能であることが示されている。

以上のように、本論文は、単一粒子反応を利用したナノ構造体形成手法により、生体・合成高分子をベースとしたナノ構造体形成・機能化に成功している。生体高分子の直接的なナノ構造体形成、化学修飾による機能化が可能な表面を有するナノ構造体の開発により、従来の概念を覆す新しい微細加工分野の開拓として極めて高い意義がある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。