

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02787

研究課題名(和文)両親媒性高分子の集合構造制御によるナノ構造材料の創出

研究課題名(英文)Creation of nanostructured materials via the controlled self-assembly of amphiphilic polymers

研究代表者

寺島 崇矢(Terashima, Takaya)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70452274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、親水性と疎水性の側鎖をもつ両親媒性高分子・ランダム共重合体を設計し、この側鎖の集合に基づく高分子の自己組織化を系統的に調べた。これにより、水中での10 nm程度の小さなミセルの制御構築やサイズや会合数、会合構造の制御、2成分混合系の共自己組織化とセルフソーティングの可逆的制御の実現に加え、温度応答性ゲルや自己修復性・選択的接着性ハイドロゲル、sub-10 nmラメラ構造材料など、精密なナノ構造をもつ機能性材料の創出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、10 nm以下のナノ会合体やマイクロ相分離材料、自己修復性と選択的な接着性を併せ持つハイドロゲルなどの機能性材料の創出に加え、生体内の複雑環境でタンパク質が実現するような革新的な制御自己組織化システムの構築にも成功した。これら一連の自己組織化材料は、精密なナノ構造をもつ高分子材料としてのみならず、ナノパターニングや化合物のカプセル化・デリバリー材料などとして電子情報分野や医薬分野への応用も期待され、学術的な発展のみならず、社会への波及効果も期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, we designed amphiphilic polymers/random copolymers bearing hydrophilic and hydrophobic side chains to systematically investigate the self-assembly of the polymers via the association of the side chains. We successfully developed controlled self-assembly systems for nanostructured and functional materials as follows: (1) precision self-assembly of the amphiphilic polymers into small micelles in water and on-demand control of the size, aggregation number, and structures of their aggregates, (2) reversible control of co-self-assembly and self-sorting of the binary copolymer mixtures in water, and (3) creation of thermoresponsive gels, self-healing and selectively adhesive hydrogels, and sub-10 nm lamellar structure materials.

研究分野：高分子化学

キーワード：両親媒性高分子 ランダム共重合体 自己組織化 ミセル セルフソーティング ミクロ相分離 ハイドロゲル ラメラ構造

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

狙いの物性や機能をもつ高分子材料を設計するには、高分子鎖の分子量や組成、連鎖配列などの一次構造を制御するとともに、高分子鎖同士の集合構造を自己組織化や結晶化、マイクロ相分離により制御することが重要である。今では、リビングラジカル重合に代表される精密重合の発展により、これらの精密重合法を利用することで、分子量や組成、連鎖配列などを制御した共重合体（ブロック、ランダム、グラジエント、交互）を自在に合成できるようになりつつある。

なかでも、溶解性や相溶性の異なるポリマー鎖が連結したブロック共重合体は、ポリマー構造や分子量を設計すると、溶液中で自己組織化して球状/ロッド状ミセルやベシクルなどの会合体を形成し、バルク状ではBCCやシリンダー、ラメラ構造などのマイクロ相分離構造を形成するため、高分子の集合構造制御においてこれまで幅広く利用されてきた。こうして得たナノ構造材料は、エラストマーなどの高分子材料に利用されるのみならず、ナノパターンニングや化合物のカプセル化・デリバリー材料などとして電子情報分野や医薬分野への応用も期待されている。

一方、近年我々は、親水性ポリエチレングリコール (PEG) 鎖と疎水性ドデシル基 (-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) などのアルキル基を側鎖にもつ両親媒性ランダム共重合体が水中で疎水性側鎖の会合と主鎖の折り畳みによりサイズの小さなミセル (粒径 10 nm 程度) を形成することを見出した (図 1)。このミセルサイズは、ユニマーミセルを形成する臨界鎖長以下のとき、共重合組成で決定され、重合度によらずサイズが一定の多分子会合ミセルを形成する。このため、ミセルの会合数を共重合体の鎖長の調節により精密に制御できる (*Macromolecules* **2016**, *49*, 5084)。さらにこの共重合体は、組成や側鎖構造が異なる共重合体の 2 成分混合系において、同じポリマー同士で動的かつ選択的に会合するセルフソーティング挙動を示す (*JACS* **2019**, *141*, 511)。また、PEG 鎖と結晶性オクタデシル基をもつランダム共重合体は、バルク状で側鎖がマイクロ相分離して、10 nm 以下のドメイン間隔をもつラメラ構造を形成する (*JACS* **2018**, *140*, 8376)。

一般に、ランダム共重合体は精密な自己組織化構造の構築や相分離構造形成にはあまり利用されてこなかったものの、我々は、比較的長い側鎖をランダム共重合体に導入することで、「側鎖の自己組織化」を鍵とする新たな集合構造制御法を開拓できる可能性を見出した。

## 2. 研究の目的

本研究では、高分子の集合構造制御を目指して、一次構造が制御された親水性和疎水性の側鎖をもつ両親媒性ランダム共重合体やホモポリマーを設計し、この「側鎖の集合」による高分子の自己組織化を系統的に調べた。その結果、水中での 10 nm 程度の小さなミセルの制御構築やサイズや会合数、会合構造の制御、2 成分混合系の共自己組織化とセルフソーティングの可逆的制御の実現に加え、温度応答性ゲルや自己修復性・選択的接着性ハイドロゲル、sub-10 nm ラメラ構造材料など、精密なナノ構造をもつ機能性材料の創出に成功した。

## 3. 研究の方法

(1) 高分子合成：リビングラジカル重合やフリーラジカル重合により、様々な親水性基と疎水性基を側鎖にもつ両親媒性高分子 (ランダム・ランダムブロック共重合体、ホモポリマーなど) を合成した。目的に応じて、側鎖や主鎖構造を設計するとともに、組成や分子量、連鎖配列を制御し、その一次構造により水中自己組織化やマイクロ相分離構造を制御する手法を確立した。

(2) ミセルサイズや自己組織化挙動の評価：水中で形成したミセルは、水系光散乱検出器付きサイズ排除クロマトグラフィー (SEC-MALLS など) により水中での絶対分子量を決定し、その会合数を見積もった。蛍光測定や蛍光検出器をもつ SEC、中性子小角散乱 (J-PARC) により、ミセルの自己組織化やセルフソーティング挙動、動的な会合挙動を評価した。

(3) 熱物性やマイクロ相分離：バルクポリマーやポリマー薄膜を示差走査熱量測定や小角 X 線散乱測定、中性子反射率測定し、その熱物性や相分離構造を評価した。

## 4. 研究成果

(1) 両親媒性高分子の水中自己組織化

### ① 分子構造と自己組織化・ミセル構造との相関

PEG 鎖とアルキル基を側鎖とするランダム共重合体が、水中で精密に自己組織化する特性に着目し、親水性ポリエチレングリコール鎖と PEG/アルキル基ランダム共重合体を結合した両親媒性ランダムブロック共重合体を設計した (図 1)。

このランダムブロック共重合体は、一般的なブロック共重合体ミセルに類似したコアシェル構造を形成するが、ランダム共重合体を会合性ユニットに用いるため、通常のランダム共重合体と同様に、その組成と鎖長によりミセルのサイズと会合

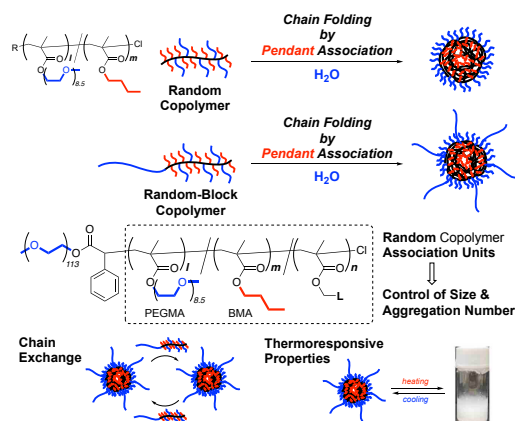


図 1. 両親媒性ランダム共重合体・ランダムブロック共重合体の水中自己組織化：ミセル形成、鎖交換挙動、温度応答性。

数を精密に制御できることがわかった。このように、ランダム共重合体を「会合性ユニット」として用いると、ブロック共重合体の自己組織化も自在に制御できることが明らかとなった。このランダムブロック共重合体ミセルは、ポリマー鎖を交換する特性をもつが、ランダム共重合体ミセルよりも交換速度が小さいことがわかった。また、ミセルの温度応答性も会合数に依存して大きく変化することがわかった。

次に、サイズ分布が狭いミセルの構築目指して、一つのモノマーユニットの側鎖に親水性 PEG 鎖と疎水性アルキル基を共にもつ両親媒性ブロックモノマーを設計し、その単独重合により両親媒性ホモポリマーを合成した。このホモポリマーは、共重合に由来する組成分布がないため、精密な自己組織化が期待される。このホモポリマーは、特定の重合度 ( $DP_{th}$ ) 以下の場合、水中で極めてサイズ分布の狭いミセルを形成し、SEC による分子量分布はサイズ分布のないタンパク質とほぼ同等であった (図 2)。ミセルサイズは、疎水性アルキル基が長くなるにつれて大きくなり、 $DP_{th}$  以上でロッド状ミセルを形成する可能性が示唆された。さらに、分子量分布が広いポリマーは、球状ミセル ( $DP_{th}$  より短いポリマー) とロッド状ミセル ( $DP_{th}$  より長いポリマー) を同時に形成し、重合度に依存してセルフソーティングすることを見出した。

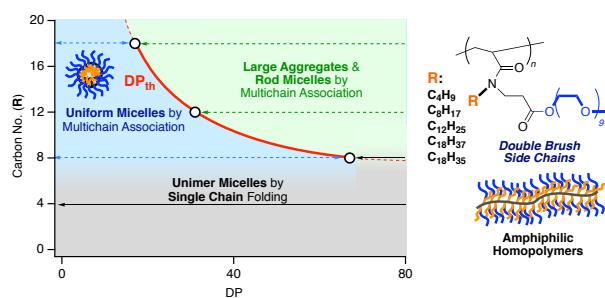


図 2. 両親媒性ホモポリマーミセル：アルキル基と重合度がミセル形成に与える影響。

### ② 2 成分混合系における共自己組織化とセルフソーティング

PEG 系ランダム共重合体は、組成や疎水性側鎖が異なる共重合体 2 成分を混合すると、水中で同じポリマー同士で選択的に会合してサイズや構造の異なるミセルを同時に形成し、同一構造のミセル同士ではポリマー鎖を交換する動的セルフソーティング挙動を示す (JACS 2019, 141, 511)。

そこで新たに、PEG 系ランダム共重合体とカチオン性ランダム共重合体の 2 成分を混合し、その水中での自己組織化挙動を調べた (図 3)。その結果、純水中では PEG 系ポリマーとカチオン性ポリマー同士が共自己組織化して融合ミセルを形成し、一方、塩を含む水溶液中では、それら 2 つの共重合体がセルフソーティング (分離) し、同一ポリマー同士で会合することで、構造の異なるミセルが同時に形成されることを見出した。

このように、水中の塩濃度により、2 成分混合系の自己組織化を自在かつ可逆的に制御できるシステムの構築に成功した。

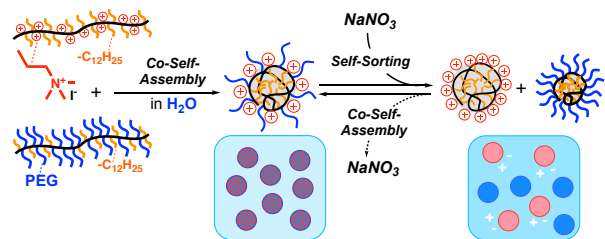


図 3 カチオン性ランダム共重合体と PEG 系ランダム共重合体の水中共自己組織化と塩によるセルフソーティング。

### ③ ミセルの動的鎖交換の評価と機構解明

次に、時分割中性子小角散乱 (TR-SANS) により、PEG/アルキル基側鎖をもつ両親媒性ランダム共重合体ミセルの鎖交換挙動を調べた。ここでは、疎水性側鎖として、50 mol% のドデシル基を含む共重合体と 70 mol% のブチル基を含む共重合体を設計し、鎖交換挙動を散乱強度の減衰から評価するために、それらの疎水性基を重水素化 (D 化) した共重合体も合成した。

$D_2O/H_2O$  混合溶媒中で D 体ミセルと通常の H 体ミセルを混合すると、いずれのアルキル基の場合も散乱強度が減衰し、ミセル間でポリマー鎖交換が起こり、D 体ポリマー鎖と H 体ポリマー鎖が混ざったミセルの形成が確認された (図 4)。散乱強度の減衰速度における濃度依存性と温度依存性を詳細に解析した結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ブチル基をもつ共重合体のミセルは、ドデシル基のミセルよりも鎖交換側鎖が大きい。
  - ・低濃度条件ではユニマー鎖の出入りにより鎖交換が起こるが、濃度増加および温度上昇に伴い、ミセル同士の衝突によるポリマー鎖交換が促進される傾向にある。
  - ・鎖交換の活性化エネルギーは、ブチル基ミセルよりもドデシル基ミセルの方が大きい。
- なお、異なるアルキル基のポリマー鎖同士は鎖交換しない (混ざらない) ことも確認されている。

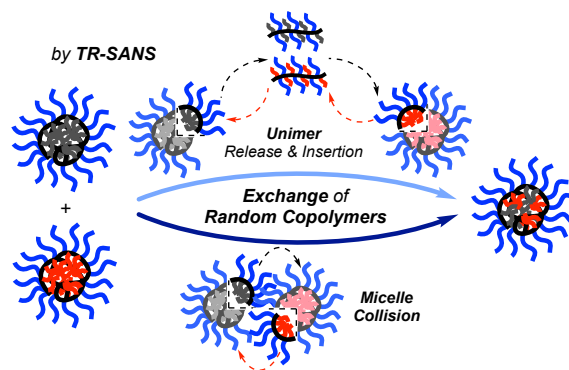


図 4. 両親媒性ランダム共重合体ミセルの動的ポリマー鎖交換：TR-SANS による解析。

#### ④塩による温度応答性の発現と制御

温度応答性 PEG 鎖とカチオン性基、疎水性ドデシル基をもつ三元ランダム共重合体を設計し、水中での自己組織化と温度応答性を調べた。これらの共重合体は、水中でサイズの揃ったミセルを形成し、組成によりそのサイズを制御できることがわかった。この三元共重合体ミセルは、純水中で加熱しても温度応答性を示さなかったものの (PEG 系共重合体ミセルは LCST 型の温度応答性を示す)、塩を含む水溶液中では、LCST 型の温度応答性 (温度上昇により白濁) を示した (図 5)。その曇点は、PEG とカチオンの組成比、および塩の濃度と種類によって変化し、これらのパラメータを調節することで、曇点を自在に制御できることが明らかとなった。

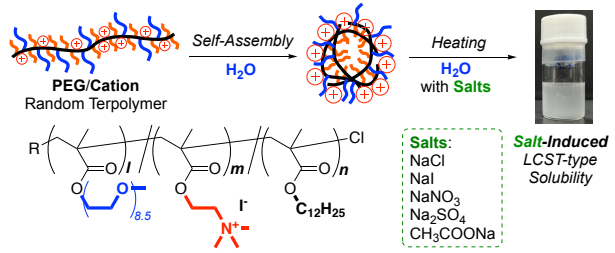


図 5. PEG/カチオン三元ランダム共重合体の水中自己組織化：塩による温度応答性の発現。

#### (2) 両親媒性ランダム共重合体ミセルによるゲル

##### ①温度応答性ゲル

PEG 系ランダム共重合体ミセルは、水中で LCST 型の温度応答性を示し、その曇点は組成に依存して変化する。そこで、このミセル水溶液の温度応答性を利用して、温度応答性ゲルの創出を検討した。疎水性ドデシル基を 60 mol% 含む疎水性の高いランダム共重合体を用いて水中でミセル化し、その濃厚水溶液の温度応答性を調べた。その結果、温度上昇に伴い、水溶液全体がゲル化する挙動を見出した (図 6)。この温度応答性ゲル化は、疎水性アルキル基の構造や組成、およびポリマーの全体濃度に依存し、分子設計により、ゲル化温度も制御できることが明らかとなった。

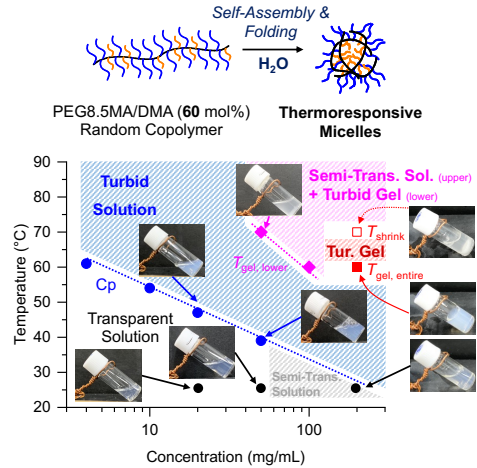


図 6. 両親媒性ランダム共重合体ミセル水溶液の温度応答性ゲル化。

##### ②ミセルを架橋点とするハイドロゲル

ランダム共重合体ミセルが動的に鎖交換する特性に着目し、ランダム共重合体ミセルを架橋点に用いたハイドロゲルを合成するとともに、その物性や特性を評価した。メタクリレート基を側鎖に導入した両親媒性ランダム共重合体ミセルの存在下、水中で親水性モノマーをフリーラジカル重合することで、ミセルを架橋点とするハイドロゲルを合成した (図 7)。本手法は、多様な親水性モノマーに適用でき、目的に応じてネットワーク鎖を自在に設計できる特徴をもつ。このハイドロゲルは、ミセル架橋点が動的かつ選択的に会合する特性をもつため、1000%以上まで伸びる高い延伸性や自己修復性に加え、選択的な接着性 (異なるミセルのゲルとはセルフソーティングするため接着しない) を示すことが明らかとなった。

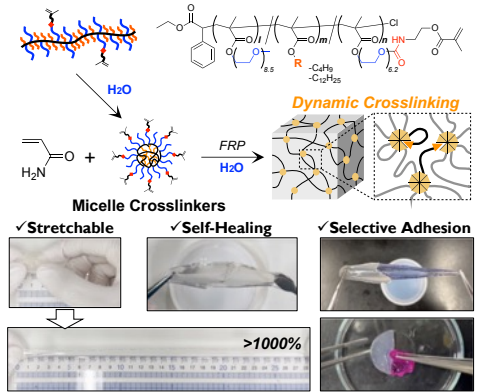


図 7. ランダム共重合体ミセルを架橋点とするハイドロゲル：高い延伸性、自己修復性、選択的接着性。

#### (3) 両親媒性ランダム共重合体の Sub-10 nm ミクロ相分離

##### ①PEG 系ランダム共重合体：

##### 側鎖結晶化によるラメラ構造構築

PEG 鎖とオクタデシル基をもつ両親媒性ランダム共重合体は、オクタデシル基の結晶化を伴いながら、側鎖同士がミクロ相分離し、ドメイン間隔が 5 nm 程度のラメラ構造を形成する (JACS 2018, 140, 8376)。

そこで、この側鎖型ミクロ相分離における主鎖構造の影響を調べた。PEG とオクタデシル基側鎖をもち、主鎖骨格がメタクリレート型、アクリレート型、メタクリレート/アクリレート型などと異なる共重合体を設計し、その熱物性と相分離挙動を調べたところ (図 8a)、柔軟なアクリレート型主鎖骨格をもつランダム共重合体が側鎖型相分離に適してお

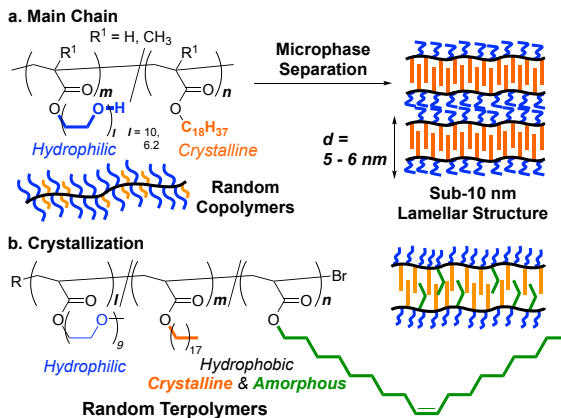


図 8. 両親媒性/結晶性ランダム共重合体のミクロ相分離：主鎖構造と結晶性側鎖の影響。

り、5 nm 程度のドメイン間隔をもつラメラ構造を与えることがわかった。

また、同じ炭素数をもつ非晶性オレイル基を含む三元ランダム共重合体を設計し、ポリマーの結晶性が側鎖型マイクロ相分離に与える影響を調べたところ、オレイル基組成の増加につれて、ラメラ構造が形成されにくくなった (図 8b)。このことから、PEG 系ランダム共重合体の側鎖型相分離は、結晶性基の導入が重要であることがわかった。

この結果を踏まえ、オクタデシル基を含むアクリレート型ランダム共重合体の組成や親水性側鎖長を系統的に変化させて相分離挙動を調べたところ、ドメイン間隔は共重合組成と親水性側鎖長により精密に制御できることを見出した (図 9)。環化ランダム共重合体を用いて、ラメラ構造に環状ユニットを導入することも可能であった。

また、PEG やヒドロキシエチル基とオクタデシル基をもつランダム共重合体の溶液をシリコン基板上にスピコートすると、ラメラ構造が積層化した薄膜を構築できることも見出した。本手法は、5 nm 程度ドメイン間隔のラメラ構造を精密に積層化した材料を簡便に作製する手法として有効といえる。

このように、両親媒性/結晶性ランダム共重合体は、側鎖の結晶化と自己組織化により、ポリマー鎖が精密に集積化した微細マイクロ相分離材料を創出できることが明らかとなった。

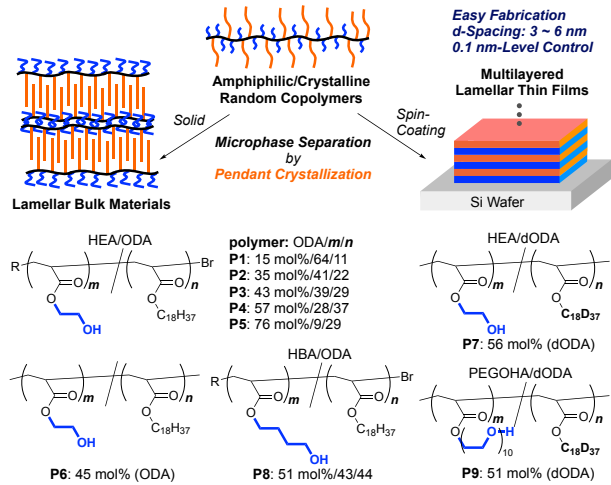


図 9. 両親媒性/結晶性ランダム共重合体のマイクロ相分離：微細ラメラ構造形成とラメラ積層化薄膜。

## ②カチオン性ランダム共重合体：非晶性側鎖による微細ラメラ構造材料

次に、親水性ユニットとして 4 級アンモニウム塩を含むカチオン性ランダム共重合体を設計し、その熱物性とマイクロ相分離挙動を調べた (図 10)。ここでは、炭素数 (長さ) の異なる疎水性アルキル基 (C4-C18) およびオレイル基を導入した共重合体を設計し、その疎水性基の構造と共重合組成、分子量が相分離挙動に与える影響について系統的に調べた。

その結果、カチオン性ランダム共重合体は、水蒸気アニール処理を行うと、PEG 系ランダム共重合体とは異なり、非晶性アルキル基やオレイル基を導入した場合でも効率的に側鎖型マイクロ相分離し、3–5 nm 程度のドメイン間隔をもつラメラ構造を形成することが明らかとなった。このドメイン間隔は、疎水性側鎖の構造 (長さ) により精密に制御することができ、共重合体の分子量には依存しないことも明らかとなった。この側鎖型相分離の場合、共重合体の分子量や分子量分布がラメラ構造の形成とドメイン間隔にほぼ影響を与えない。このため、これら一連のマイクロ相分離システムは、フリーラジカル重合で合成した分子量分布の広い共重合体を用いて、微細なラメラ構造をもつ材料を簡便に設計できるという画期的な特徴をもつ。

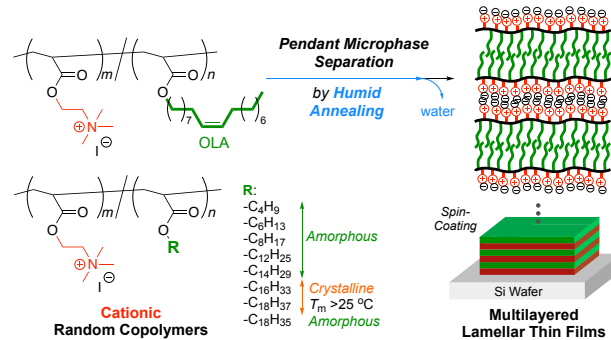


図 10. カチオン性ランダム共重合体のマイクロ相分離。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kanno Rikuto, Tanaka Kei, Ikami Takaya, Ouchi Makoto, Terashima Takaya	4. 巻 55
2. 論文標題 Reversible Co-Self-Assembly and Self-Sorting Systems of Polymer Micelles in Water: Polymers Switch Association Partners in Response to Salts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5213 ~ 5221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c00766	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Imai Sahori, Arakawa Masato, Nakanishi Yohei, Takenaka Mikihiro, Aoki Hiroyuki, Ouchi Makoto, Terashima Takaya	4. 巻 55
2. 論文標題 Water-Assisted Microphase Separation of Cationic Random Copolymers into Sub-5 nm Lamellar Materials and Thin Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 9113 ~ 9125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c01287	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kanno Rikuto, Ouchi Makoto, Terashima Takaya	4. 巻 14
2. 論文標題 Self-assembly and salt-induced thermoresponsive properties of amphiphilic PEG/cation random terpolymers in water	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1718 ~ 1726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3PY00013C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hibino Masayuki, Takata Shin-ichi, Hiroi Kosuke, Aoki Hiroyuki, Terashima Takaya	4. 巻 56
2. 論文標題 Dynamic Exchange of Amphiphilic Random Copolymers between Micelles in Water: Kinetics and Mechanism Analyzed by TR-SANS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2955 ~ 2964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c02408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Asai Hiroaki, Shibata Motoki, Takenaka Mikihiro, Takata Shinichi, Hiroi Kosuke, Ouchi Makoto, Terashima Takaya	4. 巻 -
2. 論文標題 Micelle crosslinked hydrogels with stretchable, self healing, and selectively adhesive properties: Random copolymers work as dynamic yet self sorting domains	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Aggregate	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/agt2.316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Yoshihiko, Imai Sahori, Takenaka Mikihiro, Terashima Takaya	4. 巻 54
2. 論文標題 Amphiphilic Random Cyclopolymers as Versatile Scaffolds for Ring-Functionalized and Self-Assembled Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3987 ~ 3998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Yoshihiko, Terashima Takaya	4. 巻 42
2. 論文標題 Cation Template Assisted RAFT Cyclopolymerization of Hexa(Ethylene Glycol) Di(meth)acrylates to Thermoresponsive Pseudo Crown Ether Polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2000670 ~ 2000670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shibata Motoki, Terashima Takaya, Koga Tsuyoshi	4. 巻 54
2. 論文標題 Thermoresponsive Gelation of Amphiphilic Random Copolymer Micelles in Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5241 ~ 5248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikami Takaya, Watanabe Yuki, Ogawa Hiroki, Takenaka Mikihiro, Yamada Norifumi L., Ouchi Makoto, Aoki Hiroyuki, Terashima Takaya	4. 巻 10
2. 論文標題 Multilayered Lamellar Materials and Thin Films by Instant Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 1524 ~ 1528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.1c00571	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hibino Masayuki, Tanaka Kei, Ouchi Makoto, Terashima Takaya	4. 巻 55
2. 論文標題 Amphiphilic Random-Block Copolymer Micelles in Water: Precise and Dynamic Self-Assembly Controlled by Random Copolymer Association	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 178 ~ 189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c02186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shibata Motoki, Terashima Takaya, Koga Tsuyoshi	4. 巻 168
2. 論文標題 Micellar aggregation and thermogelation of amphiphilic random copolymers in water hierarchically dependent on chain length	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 111091 ~ 111091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eurpolymj.2022.111091	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Daiki, Kimura Yoshihiko, Takenaka Mikihiro, Ouchi Makoto, Terashima Takaya	4. 巻 11
2. 論文標題 Single-chain crosslinked polymers via the transesterification of folded polymers: from efficient synthesis to crystallinity control	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5181 ~ 5190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py00758g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 Imai Sahori, Ommura Yasuyuki, Watanabe Yuki, Ogawa Hiroki, Takenaka Mikihiro, Ouchi Makoto, Terashima Takaya	4. 巻 12
2. 論文標題 Amphiphilic random and random block terpolymers with PEG, octadecyl, and oleyl pendants for controlled crystallization and microphase separation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 1439 ~ 1447
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py01505a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikami Takaya, Kimura Yoshihiko, Takenaka Mikihiro, Ouchi Makoto, Terashima Takaya	4. 巻 12
2. 論文標題 Design guide of amphiphilic crystalline random copolymers for sub-10 nm microphase separation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 501 ~ 510
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py01618g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Yoshihiko, Terashima Takaya	4. 巻 139
2. 論文標題 Morphology transition of amphiphilic homopolymer self-assemblies in water triggered by pendant design and chain length	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 110001 ~ 110001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eurpolymj.2020.110001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshihiko Kimura, Sahori Imai, Mikihiro Takenaka, Takaya Terashima	4. 巻 54
2. 論文標題 Amphiphilic Random Cyclopolymers as Versatile Scaffolds for Ring-Functionalized and Self-Assembled Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3987 ~ 3998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計48件（うち招待講演 10件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性/フッ素系高分子の精密合成と自己組織化
3. 学会等名 第11回フッ素化学若手の会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性高分子の制御自己組織化とナノ構造材料の新展開
3. 学会等名 産研 次世代有機化学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体の自己組織化：集合構造制御への挑戦と戦略
3. 学会等名 日本接着学会 東北・北海道支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体の自己組織化とマイクロ相分離：集合構造制御の新展開
3. 学会等名 第1回高分子相模セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takaya Terashima
2. 発表標題 Insight into Amphiphilic Random Copolymer Self-Assemblies by Small-Angle Neutron Scattering and Neutron Reflectometry
3. 学会等名 J-PARC Workshop 2022, Deuterium Science Entering a New Phase (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺島 崇矢
2. 発表標題 ランダム共重合体ミセルの動的会合挙動とハイドロゲル：中性子小角散乱による分析と理解
3. 学会等名 中性子小角散乱研究会, KEKつくば (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 寺島 崇矢・今井 彩帆里
2. 発表標題 カチオン性ランダム共重合体の微細ラメラ相分離材料
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 筋田 涼太・今井 彩帆里・大内 誠・寺島 崇矢
2. 発表標題 4級アンモニウムカチオン側鎖をもつ両親媒性ポリマーの設計とマイクロ相分離
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野陸童・大内 誠・寺島 崇矢
2. 発表標題 水中で塩に応答して自己組織化する両親媒性ランダム共重合体：ミセルの会合制御とハイドロゲルへの展開
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅井啓彰・大内 誠・寺島 崇矢
2. 発表標題 ランダム共重合体ミセルを動的架橋点とするハイドロゲル:力学特性と接着性の制御
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河野博之・日比野雅之・大内誠・寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ポリマーのフォールディングによるミセル構築：配列制御と主鎖骨格の影響
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺島 崇矢・今井 彩帆里・筋田 涼太
2. 発表標題 カチオン性ランダム共重合体のマイクロ相分離とラメラ積層化薄膜：水による構造誘起
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅野陸童・大内 誠・寺島 崇矢
2. 発表標題 環境に应答する両親媒性ランダム共重合体ミセル：塩による会合制御と温度应答性ゲル化
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河野博之・大内 誠・寺島 崇矢
2. 発表標題 両親媒性交互共重合体のフォールディングミセル：構造精密化とサイズ制御に向けた設計戦略
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅井啓彰・大内 誠・寺島 崇矢
2. 発表標題 ランダム共重合体ミセルを基盤とするネットワークポリマー材料：ハイドロゲルの物性制御と選択的接着性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河野 博之・大内 誠・寺島 崇矢
2. 発表標題 両親媒性交互共重合体ミセル：精密な自己組織化を目指した分子設計
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 筋田 涼太・大内 誠・寺島 崇矢
2. 発表標題 アルキルアンモニウム塩を側鎖にもつホモポリマーの設計と微細ラメラ構造構築
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rikuto Kanno, Makoto Ouchi, Takaya Terashima
2. 発表標題 Co-Self-Assembly and Self-Sorting of Amphiphilic Random Copolymer Micelles in Water: Reversible Switching of Aggregation Modes in Response to Salts
3. 学会等名 5th G'L'owing Polymer Symposium in KANTO
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ポリマーによる球状集合体：精密かつ動的な自己組織化が拓く世界
3. 学会等名 高分子学会 21-2 超分子研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柴田基樹、寺島崇矢、古賀毅
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体水溶液の温度応答性ゲル化：会合構造と巨視的物性の関係
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口遥己、寺島崇矢、井田大地
2. 発表標題 ポリメタクリル酸-2-(2-メトキシエトキシ)エチルの稀薄水溶液物性
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日比野雅之、大内誠、寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ランダムブロック共重合体のミセル形成：動的会合挙動と温度応答性
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅野陸童、伊神孝哉、大内誠、寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体ミセル：セルフソーティングと共自己組織化の可逆制御
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺島崇矢、伊神孝哉
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体のマイクロ相分離とラメラ積層化薄膜の創成
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井彩帆里、大内誠、寺島 崇矢
2. 発表標題 ランダム共重合体の側鎖型マイクロ相分離：ナノ構造制御と材料創成
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅井啓彰、楠山直征、大内誠、寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体ミセルを架橋点とするハイドロゲルの合成
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日比野雅之、高田慎一、廣井孝介、大内誠、寺島崇矢
2. 発表標題 精密かつ動的に会合するランダム共重合体ミセル：小角中性子散乱による鎖交換挙動の解明
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浅井啓彰、大内誠、寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体ミセルを架橋点とするハイドロゲル：ネットワークの設計と物性・自己修復性
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 寺島崇矢、伊神孝哉
2. 発表標題 ランダム共重合体のマイクロ相分離とナノ構造薄膜：結晶性と水素結合性が秩序-無秩序転移に与える影響
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今井彩帆里、大内誠、寺島崇矢
2. 発表標題 側鎖デザインが拓くランダム共重合体のマイクロ相分離
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅野陸童・大内誠・寺島崇矢
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体ミセルのセルフソーティングと共自己組織化：環境に応答する識別と会合
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takaya Terashima
2. 発表標題 Controlled self-assembly and self-sorting of amphiphilic polymers for dynamic functional materials
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takaya Terashima
2. 発表標題 Self-assembled nanostructure polymer materials created with folded micelles and pendant microphase separation
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takaya Terashima
2. 発表標題 Self-Assembly and Self-Sorting Systems of Amphiphilic Polymers: From Molecular Design to Nanostructured Materials
3. 学会等名 2021 KAIST International Symposium, Future of Polymer Chemistry 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺島 崇矢、田中 慧
2. 発表標題 両親媒性ランダムコポリマーミセル：セルフソーティングと共自己組織化に向けた分子デザイン
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺島 崇矢、木村 祥彦
2. 発表標題 両親媒性ホモポリマーのセルフソーティングミセル：高密度な結晶性側鎖によるモルフォロジー転移
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺島 崇矢、恩村 康之、伊丹 丈尋
2. 発表標題 両親媒性ポリマーミセルを集積化した自己組織化マテリアル：ナノドメイン構築とハイドロゲル
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日比野 雅之、田中 慧、大内 誠、寺島 崇矢
2. 発表標題 両親媒性ポリマーミセル：一次構造による動的会合挙動の制御
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小田 竜平、竹中 幹人、寺島 崇矢
2. 発表標題 非対称性ジブロックコポリマーのモルフォロジーに関する研究
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西川 諒弥、寺島 崇矢、古賀 毅
2. 発表標題 性質の異なる二種類のネットワークを用いた IPN の力学物性 に関する分子シミュレーション
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井 彩帆里、恩村 康之、大内 誠、寺島 崇矢
2. 発表標題 多元ランダム・ブロック共重合体の結晶性とマイクロ相分離
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊神 孝哉、大内 誠、寺島 崇矢
2. 発表標題 ランダム共重合体の微細マイクロ相分離：結晶性側鎖と水素結合性基を鍵として
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 柴田 基樹、寺島 崇矢、古賀 毅
2. 発表標題 会合性ランダム共重合体の水中における自己組織化と温度応答性ゲル化
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺島 崇矢
2. 発表標題 両親媒性ランダム共重合体の自己組織化：中性子小角散乱や中性子反射率測定による構造解析
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊神 孝哉、大内 誠、寺島 崇矢
2. 発表標題 ランダム共重合体のマイクロ相分離：ラメラ構造の精密化と積層化に向けた分子デザイン
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井 彩帆里、大内 誠、寺島 崇矢
2. 発表標題 両親媒性多元共重合体のマイクロ相分離：結晶性側鎖の配置制御とマルチドメイン構築
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日比野 雅之、大内 誠、寺島 崇矢
2. 発表標題 両親媒性ポリマーミセルの設計指針：構造と動的挙動の制御
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺島 崇矢
2. 発表標題 両親媒性ポリマーの自己組織化：集合構造制御が拓く高分子材料
3. 学会等名 2020年度東海高分子学生研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 小林修、北之園拓	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 319
3. 書名 水中有機合成の開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 高分子生成論分野 <a href="http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp">http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp</a>
---

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------