

令和元年6月15日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19159

研究課題名(和文) 表面機能化ポリマーナノ粒子が拓く高分子材料の新機軸

研究課題名(英文) Innovative Polymer Materials with Surface-Functionalized Polymer Nanoparticles

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、両親媒性・機能性ランダム共重合体を用いて表面機能化ポリマーミセルやナノ粒子を設計し、これらのポリマーの自己組織化や表面間での動的な相互作用を鍵として、精密なナノ構造を持ち、優れた物性(粘弾性、引っ張り特性など)を発現する新規高分子材料を創出した。本研究では、ひも状鎖の絡まりからなる一般的な高分子材料の概念を超えて、ポリマーを特定の形態に変換し、これを精密に自己組織化ないし動的な相互作用させるといった独創的な材料設計指針を打ち出すことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子は、現代の豊かな暮らしを支える必要不可欠な材料であるが、その材料物性は、高分子鎖自身の構造に加え、高分子鎖の集合構造に依存する。本研究では、ひも状鎖が無秩序に絡まって構成される一般的な高分子材料ではなく、ある特定の構造を持つ高分子鎖を精密に組織化ないし相互作用させる手法を開発し、精密かつ動的なナノ集合構造で高分子材料を創出する手法を考案した。これにより、自己修復性や選択的な接着性を併せ持つゲル材料や精密な微細ナノ構造を持つ高分子固体材料の創出に成功した。これらの高分子材料は、電子情報分野(ナノパターンニング材料など)や医薬分野(医用高分子材料など)に応用展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this work, we developed precision and dynamic self-assembly systems of amphiphilic or functional random copolymers and their micelles or nanoparticles to create novel polymer materials with controlled nanostructure and physical properties. Here, we successfully established innovative design criteria of polymer materials via the precision self-assembly and/or dynamic physical interaction of polymers with well-defined three-dimensional structure; the design concept is beyond conventional polymer materials comprising the random entanglement of polymer chains.

研究分野：高分子化学

キーワード：ランダムコポリマー ポリマーナノ粒子 自己組織化 機能性ポリマー

を共に制御でき、サイズが同一で曇点の異なるミセルや、曇点が同じでサイズの異なるミセルなどを自在に設計できる。

・組成と側鎖選択的な自己組織化（セルフソーティング）：組成や側鎖構造（ブチル基とドデシル基など）の異なるランダム共重合体を水中で二種類混合すると、同一のランダム共重合体同士で選択的に会合して、サイズや構造の異なるミセル会合体を同時に形成し、その上、同一構造のミセル同士でのみ選択的にポリマー鎖を交換するというセルフソーティング挙動を示す。

このように、一次構造によりミセルのサイズと会合数を狙い通りに制御できる自己組織化システムは極めて革新的で、リビング重合の制御性を三次元会合構造の制御へと展開したものである。なお、組成によりミセルサイズが決定される特徴から、フリーラジカル重合で得られる分子量分布の広い（様々な DP を含む）ランダム共重合体でもサイズ分布の狭いミセルを与え、単分散ミセルを構築する目的には、もはやリビング重合すら不要という点も画期的である。

この系統的な自己組織化の検討結果をもとに、(2) 両親媒性ランダム共重合体を用いたハイドロゲルの創出と (3) 微細マイクロ相分離構造の構築へと展開した。

②ポリマーミセル粒子の選択的かつ動的な結合手法の開発

静電相互作用（ポリイオンコンプレックス形成）を駆動力としてポリマーミセル粒子同士を選択的かつ動的に結合する手法を開発した。親水性 PEG 鎖と疎水性ドデシル基を側鎖とする両親媒性ランダムコポリマーの末端に 4 級アンモニウム塩またはカルボン酸ナトリウム塩を持つポリマーをリビングラジカル重合と高分子反応により合成した。これらのカチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーは、水中でユニマーミセルを形成した。これらの 2 つのユニマーミセルを水中で混合すると、これらのポリマーミセルが選択的かつ動的に結合したダブルコンパートメントミセルが得られることがわかった。このように、ポリマー粒子を水中で選択的に結合する手法を確立できた。現在、本手法を用いた高分子材料の創出を検討している。

③エステル交換反応を用いた疎水性/結晶性ポリマーナノ粒子の精密合成

アクリレート選択的なエステル交換反応を分子内架橋反応に適用し、疎水性ポリマーナノ粒子を合成するとともに、その結晶性について評価した。まず、分子内架橋ユニットとして作用するヒドロキシエチルメタクリレートとメチルアクリレート (MA)、及び疎水性かつ結晶性のオクタデシルメタクリレートからなる両親媒性三元ランダム共重合体を設計した。このポリマーは、オクタン中で側鎖の水酸基が集積化したコアを持つ逆ミセルを形成した。ここにエステル交換反応に有効な触媒を加えて反応させると、側鎖水酸基と MA ユニットがエステル交換反応し、一分子鎖で架橋されたポリマーナノ粒子を合成できることがわかった。このポリマーナノ粒子は、分子内架橋反応の進行につれて、固体状での結晶性が低下し、分子内架橋によりポリマー材料の結晶性を制御できることを見出した。

(2) 両親媒性ランダム共重合体ミセルの動的物理結合によるハイドロゲルの創出

両親媒性ランダム共重合体 (A) と PEG (B) からなる ABA トリブロック共重合体を合成し、これらを用いてハイドロゲルを作製した (図 2)。この系では、両親媒性ランダム共重合体 (A) の部分が水中で精密に自己組織化し、動的な物理架橋点として作用する。その結果、得られたゲルは、ゲル表面での動的な鎖交換に基づく自己修復性・接着性を示した。さらにミセル架橋点のセルフソーティング挙動により、異なるゲル同士は全く接着しないことが明らかとなった。

このことは、ランダム共重合体がゲル表面においても選択的な認識を示すことを意味し、シンプルな分子設計から革新的なソフトマテリアルの創出に成功した。

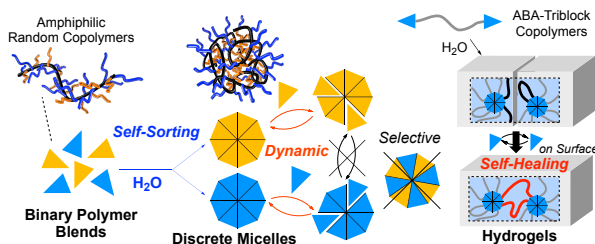


図2. 両親媒性ランダム共重合体の動的自己組織化によるハイドロゲル

(3) 両親媒性ランダム共重合体による微細マイクロ相分離構造の構築

側鎖に親水性 PEG 鎖と疎水性オクタデシル基を有するアクリレート型両親媒性ランダム共重合体を用いて、微細なマイクロ相分離構造の構築を検討した。

このポリマーは、固体状で疎水性側鎖が結晶化し、その結果、側鎖が精密に自己組織化して、5-6 nm 程度の微細なラメラ構造や BCC 構造を形成した (図 3)。また、この共重合体は、溶液中でも様々なナノ構造体 (結晶性コアミセル、逆ミセル、ベシクル) を形成し、組成により構造やサイズを自在に制御できることがわかった。このランダム共重合体は、多種多様なナノ構造を自在

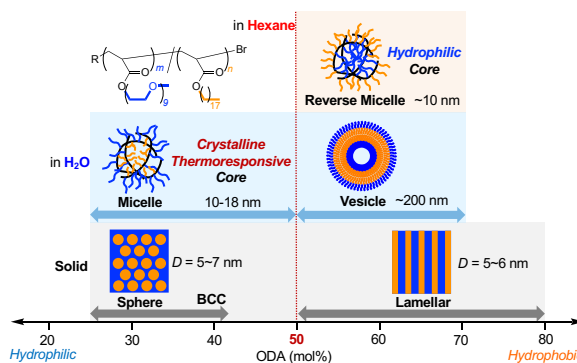


図3. ランダム共重合体の側鎖自己組織化による微細マイクロ相分離・ナノ構造材料の創出

に構築でき、革新的な自己組織化システムの創出に成功した。

高分子材料におけるマイクロ相分離構造の構築は、エラストマーやナノパターニング技術等で極めて重要であるが、通常はブロック共重合体を用い、10 nm 以下の微細構造を形成することは困難とされてきた。一方、ここで開発した自己組織化システムでは、簡便に合成できるランダム共重合体を用いて、より微細なナノ相分離構造を精密に構築できるため、電子材料やパターニング材料分野にブレークスルーをもたらすと期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① Mayuko Matsumoto, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Orthogonal Folding of Amphiphilic/Fluorous Random Block Copolymers for Double and Multicompartment Micelles in Water, *ACS Macro Lett.* 2019, 8, 320–325. (査読有) DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00078
- ② Shota Imai, Mikihiro Takenaka, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Self-Sorting of Amphiphilic Copolymers for Self-Assembled Materials in Water: Polymers Can Recognize Themselves, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 511–519. (査読有) DOI: 10.1021/jacs.8b11364
- ③ Jeong Hoon Ko, Arvind Bhattacharya, [Takaya Terashima](#), Mitsuo Sawamoto, Heather D. Maynard, Amphiphilic Fluorous Random Copolymer Self-Assembly for Encapsulation of a Fluorinated Agrochemical, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2019, 57, 352–359. (査読有) DOI: 10.1002/pola.29187
- ④ Susan K. Kozawa, Kazuma Matsumoto, Ayaka Suzuki, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Self-Assembly of Amphiphilic ABA Random Triblock Copolymers in Water, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2019, 57, 313–321. (査読有) DOI: 10.1002/pola.29178
- ⑤ Daiki Ito, Yusuke Ogura, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Acrylate-Selective Transesterification of Methacrylate/Acrylate Copolymers: Postfunctionalization with Common Acrylates and Alcohols, *ACS Macro Lett.* 2018, 7, 997–1002. (査読有) DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00502
- ⑥ Goki Hattori, Mikihiro Takenaka, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Nanostructured Materials via the Pendant Self-Assembly of Amphiphilic Crystalline Random Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 8376–8379. (査読有) DOI: 10.1021/jacs.8b03838
- ⑦ Motoki Shibata, Mayuko Matsumoto, Yuji Hirai, Mikihiro Takenaka, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Intramolecular Folding or Intermolecular Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers: On-Demand Control by Pendant Design, *Macromolecules* 2018, 51, 3738–3745. (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.8b00570
- ⑧ [Takaya Terashima](#), Programmed Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers in Water via Controlled Radical Polymerization, *ACS Symp. Ser.* 2018, 1285, 143–155. (査読有) DOI: 10.1021/bk-2018-1285.ch008
- ⑨ Yusuke Ogura, Mikihiro Takenaka, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Fluorous Gradient Copolymers via in-Situ Transesterification of a Perfluoromethacrylate in Tandem Living Radical Polymerization: Precision Synthesis and Physical Properties, *Macromolecules* 2018, 51, 864–871. (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02512
- ⑩ Shota Imai, Yuji Hirai, Chitose Nagao, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Programmed Self-Assembly Systems of Amphiphilic Random Copolymers into Size-Controlled and Thermoresponsive Micelles in Water, *Macromolecules* 2018, 51, 398–409. (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01918
- ⑪ Goki Hattori, Yuji Hirai, Mitsuo Sawamoto, [Takaya Terashima](#), Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles, *Polymer Chemistry* 2017, 8, 7248–7259. (査読有) DOI: 10.1039/c7py01719g
- ⑫ Jeong Hoon Ko, [Takaya Terashima](#), Mitsuo Sawamoto, Heather D. Maynard, Fluorous Comonomer Modulates the Reactivity of Cyclic Ketene Acetal and Degradation of Vinyl Polymers, *Macromolecules* 2017, 50, 9222–9232. (査読有) DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01973

[学会発表] (計 14 件)

- ① [Takaya Terashima](#), Nanoscale Self-Assembly Materials of Amphiphilic Random and Block Copolymers, 256th ACS National Meeting, 2018, USA.
- ② [Takaya Terashima](#), Amphiphilic Random Copolymers: From Self-Assembly to Nanostructure Materials, 2nd International Conference of Molecular Engineering of Polymers (MEP-2018, MEP-2), 2018, Shanghai, China.
- ③ [Takaya Terashima](#), Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers into Nanostructured Materials, The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018), 2018, Hiroshima.
- ④ 寺島 崇矢, 服部 剛樹, 両親媒性ランダムコポリマーによるナノ構造材料: 結晶性側鎖を利用した会合体構築とマイクロ相分離, 第 67 回高分子学会年次大会, 2018, 名古屋.
- ⑤ 木村 祥彦, 大内 誠, [寺島 崇矢](#), 分岐型側鎖を持つ両親媒性ポリアクリルアミドの合成と自己組織化, 第 67 回高分子学会年次大会, 2018, 名古屋.

- ⑥ 寺島 崇矢, 今井 翔太, 両親媒性ランダムコポリマーのセルフソーティング: ナノ会合体の選択的構築からゲルのマクロスケール認識へ, 第 67 回高分子学会年次大会, 2018, 名古屋.
- ⑦ 恩村 康之, 今井 翔太, 大内 誠, 寺島 崇矢, 両親媒性ポリマーナノ会合体の精密結合法とマルチコンパートメント化, 第 67 回高分子学会年次大会, 2018, 名古屋.
- ⑧ 木村 祥彦, 大内 誠, 寺島 崇矢, 両親媒性ブロックモノマーを基盤とする機能性高分子: 精密合成と自己組織化, 第 67 回高分子討論会, 2018, 北海道.
- ⑨ 恩村 康之, 大内 誠, 寺島 崇矢, 両親媒性ポリマー会合体の精密結合: 配列制御とナノ構造体構築に向けて, 第 67 回高分子討論会, 2018, 北海道.
- ⑩ Takaya Terashima, Self-Assembly and Functions of Amphiphilic Random Copolymers Controlled by Primary Structure, 254th ACS National Meeting, 2017, USA.
- ⑪ Takaya Terashima, Controlled Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers, The 15th Pacific Polymer Conference (PPC-15), 2017, Xiamen, China.
- ⑫ 寺島 崇矢, 両親媒性ランダムコポリマーを基盤とした精密ナノ会合体の創出, 第 88 回高分子若手研究会[関西], 2017 野洲.
- ⑬ Takaya Terashima, Precision Self-Assembly and Self-Sorting of Amphiphilic Random Copolymers, 第 66 回高分子討論会, 2017, 愛媛.
- ⑭ 寺島 崇矢, 高分子ナノゲルの精密構築と機能: 星型ポリマーとランダムコポリマーを基盤として, 第 66 回高分子討論会, 2017, 愛媛.

[図書] (計 3 件)

- ① 寺島 崇矢, リビングラジカル重合による両親媒性ポリマーの合成と精密ナノ会合体の創出, リビングラジカル重合-機能性高分子の合成と応用展開- (監修: 松本章一), pp 146-157, 2018 シーエムシー出版.
- ② 寺島 崇矢, ランダム共重合体を基盤とするミセル構築とナノ構造体の創出, ブロック共重合体の構造制御と応用展開 (監修: 竹中幹人), pp 101-116, 2018 シーエムシー出版.
- ③ Takaya Terashima, Mitsuo Sawamoto, Single-Chain Nanoparticles via Self-Folding Amphiphilic Copolymers in Water, in *Single-Chain Polymer Nanoparticles, Synthesis, Characterization, Simulations, and Applications*, (Ed.) J. A. Pomposo, pp 313-339, 2017 Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 出願年:
 国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 取得年:
 国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:
 ローマ字氏名:
 所属研究機関名:
 部局名:
 職名:
 研究者番号 (8 桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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、研究者個人に帰属されます。