

## 動的ポリマーブラシ・包接錯体の研究について

当研究室の界面・薄膜をテーマとするグループでは主に、動的ポリマーブラシとポリロタキサン（ポリロタキサン）の包接過程に関する研究が行われております。

### 【動的ポリマーブラシ】

ポリマーブラシは固体表面に高分子鎖を高密度に固定化した、ブラシ状の構造体です。ポリマーブラシにより様々な性質が固体表面に付与され、たんぱく質の非吸着特性や低摩擦性といった性質を示します。従来のポリマーブラシの作製法は予め合成された高分子鎖を固定化する **grafting-to** 法や表面から高分子を合成する **grafting-from** 法がありますが、簡便でかつ高密度のブラシを作成できる動的ポリマーブラシが当研究室で開発され、その後基礎・応用ともに多くの研究がなされております。

動的ポリマーブラシは、両親媒性ブロックコポリマーの界面偏析を利用した新規ポリマーブラシであります。疎水性の高分子と親水性の高分子が結合された、両親媒性ブロックコポリマーを疎水性のエラストマーに混合すると、空気中ではコポリマーがエラストマー内部に潜っていますが、水と接触させると界面エネルギーを下げるためにコポリマーが自発的に水界面に偏析します (Fig.1)。動的ポリマーブラシはエラストマーとコポリマーを混合するだけという非常に簡便な手法にも関わらず、親水部の高い水和エネルギー利得から高密度なポリマーブラシを作製することができます。

またもう一つの大きな特徴として、Fig.2 に示したように動的ポリマーブラシは自己修復性を有していると考えられており、エラストマー表面に傷が付いたとしてもエラストマー内部にコポリマーが存在する限り、再度コポリマーが偏析し常に表面がブラシで覆われます。

現在、当研究室ではこのような動的ポリマーブラシに関して基礎・応用の両面で研究が進められております。

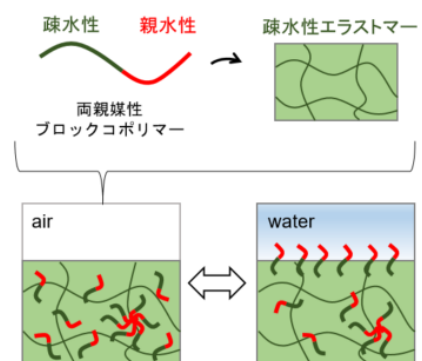


Fig.1 動的ポリマーブラシの作製法と界面偏析のイメージ。

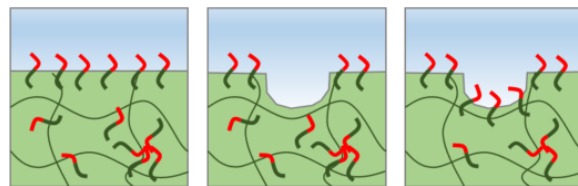


Fig.2 動的ポリマーブラシの自己修復性のイメージ。一部がエラストマーごと欠損した際も内部で余剰のジブロックコポリマーが新たに界面に偏析することで表面の性質が保たれる。

その研究例の一つとして、動的ポリマーブラシの基礎的な物性として吸着・凝着力性の研究を行ったものをお示しします。疎水化した AFM のプローブをエラストマーに接触させると、エラストマーとの疎水的相互作用により引力が生じ、そのフォースカーブから凝着力が計算されます(Fig.3)。この凝着力は動的ポリマーブラシのブラシ密度に応じて変化することが示されました。(Table 1)。この結果によれば、動的ポリマーブラシは疎水的相互作用を遮蔽し凝着力が低下し、さらにブラシ密度が高いほどその遮蔽効果が大きいことが示されました。

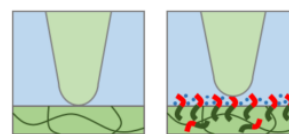


Fig.3 動的ポリマーブラシのAFMによる凝着力測定イメージ。疎水化したプローブは、ポリマーブラシにより相互作用が遮蔽されエラストマーへの凝着力が低下する。

Table 1 凝着力測定のためのブラシ密度依存性の結果

Sample	Graft density / chains nm <sup>-2</sup>	Work of adhesion / mJ m <sup>-2</sup>
PDMS	0	87.4
ED25	1.1 [1]	43.3
ED21	2.8 [2]	33.6

[1] H. Tanoue, et al., *Macromolecules*, 2017, **50**, 5549-5555.  
 [2] M. Inutsuka, et al., *ACS Macro Lett.*, 2013, **2**, 265-268.

また、この結果に加えて凝着力に関しては、時間変化や圧力依存性なども示しております。このように動的ポリマーブラシの基礎的な物性を明らかにしたとともに、動的ポリマーブラシがエラストマーの表面を改質し、タンパク質などの吸着を大きく抑制する機能を持つことを示しました。

この他にも、動的ポリマーブラシによる界面エネルギー変化の測定や、ブラシの形成の時間スケールに関する基礎的な研究がなされているとともに、コポリマーの構造設計による新たな目的の機能の付与や、動的ポリロタキサンの作製などの応用の面も盛んに研究されております。

### 【ポリロタキサンの包接過程】

複数の環状分子が軸状高分子に物理的に拘束されたポリロタキサンには、環状分子に  $\alpha$ -シクロデキストリン (CD)、軸状高分子にポリエチレングリコール (PEG) を用いた系が最もよく利用されています。この系では水中で 2 種を混合するだけで自発的に複数の CD が PEG を取り込む包接が進行しますが、包接が進行するにつれて凝集・沈殿が生じてしまうため分析が困難であります。ポリロタキサンの形成という基礎的な検討と同時に、系統的な包接制御などのためにも包接過程を明らかにすることが求められております。そこで本研究室においては、Fig.4 に示すように凝集を防ぐために金薄膜上に PEG 鎖を金チオール結合により固定したポリマーブラシを用いて包接過程を観測する手法が確立されてきました。この手法は凝集を防ぐとともに、界面として様々な測定・解析手法を利用可能にしているという点で大きなメリットがあります。

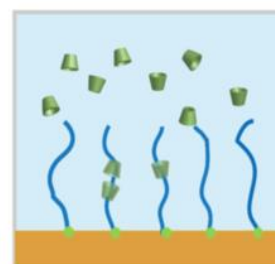


Fig.4 ポリマーブラシを用いた界面上での包接イメージ。

現在、当研究室ではこの手法により、中性子反射率測定や表面プラズモン共鳴測定、AFM、GI-WAXS などの多様な測定を用い包接過程の解明を進めております。その一例として、包

接におけるブラシ密度依存性に関する研究を示しました。

バルク中において PEG と CD の包接錯体は凝集することからも分かるように、包接錯体同士の相互作用は非常に強いことが以前より示唆されておりました。この相互作用について詳しく解明するために、ポリマーブラシのブラシ密度を変化させて包接実験を行いました。

Fig.5 は中性子反射率測定により得られた、包接率のブラシ密度依存性を示したグラフです。包接率は 1 本の PEG 鎖に包接し得る最大の CD の数を基準として、何個の CD が包接しているかを示します。ブラシ密度が中程度の領域で包接率最大を示すことが分かります。この包接率が最大となるブラシ密度は CD のヘキサゴナルパッキングの間隔と一致していました。Fig.6 で示すように、低密度では CD が 3 次元結晶を組むことができないため包接率が上がり、また高密度ではブラシが立体障害となり包接が進行しなかったと考えられます。

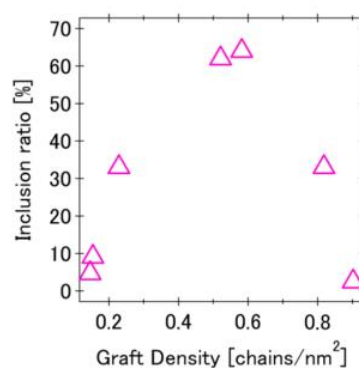


Fig.5 PEGブラシとCDの包接におけるブラシ密度依存性。ブラシ密度が中密度で包接率が最大になることが分かる。

以上の内容から、包接進行において CD の 3 次元的な相互作用が非常に重要な因子であり、高い包接率を得るためには CD の結晶化が必要ということが示されております。この結果は、バルク中でポリロタキサンの低包接率体を合成するためには、修飾により水素結合力を弱めた CD

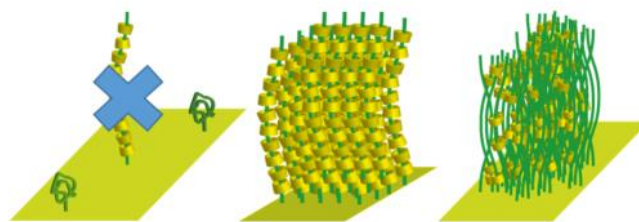


Fig.6 ブラシ密度依存性に関する考察のイメージ。低密度ではCDが3次元的に結晶化できず安定化されず、高密度では立体障害により包接が進行しない。CDがヘキサゴナルパッキングできる密度で包接率が最大となる。

が用いられるという事実とも一致しており、バルク中での包接現象を界面測定により示すことに成功したと言えます。

この研究の他にも、高分子鎖の鎖長依存性や末端の効果、包接の温度依存性や脱包接の過程など多岐にわたる内容を本手法で解明しており、包接現象の基礎研究を大きく進めております。今後は、これらの研究により得られた知見をバルク中の系に活用していくことも一つの課題としております。