

熊谷研究助成表彰報告書
(令和元年度 助成分)

令和 3年 3月 29日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

東京大学

所属学部学科・所属部課室・役職

大学院新領域創成科学研究科物質系専攻・助教

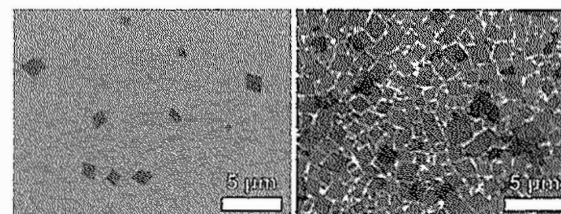
氏名 上沼 駿太郎



貴財団より助成を受けました件につき下記の通り(中間・最終)報告致します。

1. 研究テーマ及び期間 研究テーマ: 超分子性擬ポリロタキサンナノシートの構造制御と機能化 研究機関: 令和3年4月~令和3年3月
2. 共同研究者名 氏名 所属機関・職名
3. 成果の概要 背景と目的 膜厚が100 nm 以下かつ大面積を有する粒子はナノシートと呼ばれる。球状の粒子と比較して、ナノシートは標的物に対する接触面積が大きく、標的物と相互作用する場合は引力が大面積に渡って働くので、非常に強く付着することが知られている。この性質に基づき、近年では生体材料への展開が期待されている。しかしナノシートの研究は無機ナノシートに関するものが主流であり、生体内で分解できず体内に残留してしまうので、生体材料としての利用は困難である。ごく最近、環状オリゴ糖であるβ-CDと高生体適合性のpoly(ethylene oxide) ₇₅ -b-poly(propylene oxide) ₃₀ -b-poly(ethylene oxide) ₇₅ (PEO ₇₅ PPPO ₃₀ PEO ₇₅ ; 下付き文字はユニット数)トリブロックポリマーを、室温の水中で混合するだけで自己組織的に生体適合性ナノシート材料が形成されることが見出された。この材料は擬ポリロタキサンナノシート(Pseudo-PolyRotaxane NanoSheet; PPRNS)と呼ばれる。β-CDはPEOを包接せず、PPOのみを包接する。その後包接錯体はβ-CDの直径方向にのみ結晶成長することでPPRNSが大盤に形成される。PPRNSは環状オリゴ糖と高生体適合性ポリマーから成るので、医療・生体関連材料への応用展開が期待できる。本研究ではPPRNSを用いた生体関連物質への付着と表面改質を目的として研究を行った。

PPRNSを構成する軸分子の末端を機能性官能基で修飾すると官能基は表面に露出するので、様々な性質・機能をPPRNSに付与することができる。例えば、表面をアミノ基(NH₂)で修飾すると、正電荷を帯びたPPRNSを作成することが可能である。一方で、カルボキシル基(COOH)で修飾すると、負電荷を帯びたPPRNS(COOH-PPRNS)を作成することができる。これら2種の異なる電荷を有するPPRNSを



(a) (b)
Figure. 正電荷を帯びたシリコン基板に対して付着した (a) NH₂-PPRNS と (b) COOH-PPRNS.

用いて、正電荷を付したシリコン基板に対して付着実験を行った。NH₂-PPRNSの場合はほとんど付着しなかった(Figure a)が、COOH-PPRNSの場合に良く付着する(Figure b)という実験結果が得られた。COOH-PPRNSの場合の基板の被覆率は80%以上であった。また、凹凸を繰り返すブルーレイディスク、球状のポリスチレン球、ランダムな凹凸を繰り返す豚皮膚などに対して、PPRNS自身が柔軟に折れ曲がって強く付着することを確認した。これらの結果は、PPRNSが一次元曲げ、二次元曲げ、さらにはランダムな曲げに対して柔軟に折れ曲がることを可能であることを示している。このように、PPRNSは対象物質の凹凸に対して追従して高付着性を示すということが明らかになった。

シリコン基板にPPRNSを付着させた後、シリコンバスに使用されるシリコンオイルを基板の上に載せ、その後液中に浸漬したところ、極めて大きな接触角を示し、基板を傾けるとシリコンオイルが転がり落ちた。一方でPPRNSを載せていないシリコン基板では、シリコンオイルの接触角は比較的小さく、基板によく付着しており、取り除くことはできなかった。この結果から、PPRNSで基板をコーティングすることで、防汚性を与えることができるということが示された。この防汚特性はPPRNSの上下に伸長しているPEGがブラシ層を形成しているためと示唆された。そこで次に、中性子反射率法を使った実験でPEG層の状態を調べたところ、PEG層において高さ15 nm のScattering Length Density(SLD)値が一定の層が形成されており、ポリマーブラシ層が形成されていることが示唆された。これが防汚特性を与えたと考えられる。

PPRNS中の軸分子の末端を化学修飾することで化学的性質を変更できること、PPRNSが凹凸のある基板に対しても良く付着すること、そしてPPRNSでコーティングされた基板が防汚特性を示すことが明らかになった。PPRNSはその高い生体適合性から、生体組織のコーティングが可能であると展望している。これらの性質に基づき、例えば癒着防止剤や、単層で使うことで組織接着剤としての応用が期待される。

4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)

投稿予定の論文

S. Uenuma, K. Endo, N. L. Yamada, H. Yokoyama, K. Ito, "Polymer Brush Formation Assisted by Hierarchical Self-Assembly of Topological Supramolecule" (Tentative title), *in preparation*.

学会発表

NMRを用いた擬ポリロタキサンナノシートの形成・崩壊過程の追跡, 上沼駿太郎, 高分子学会NMR研究会, 2020年12月22日。

擬ポリロタキサンナノシートの力学物性と付着性, 遠藤季美香・上沼駿太郎・前田利菜・横山英明・伊藤耕三, 第69回高分子討論会, 2020年9月16日。

ゲストポリマーの構造設計によるシクロデキストリン自己組織化体の構造制御, 上沼駿太郎・前田利菜・横山英明・伊藤耕三, 第69回高分子討論会, 2020年9月16日。

上沼駿太郎, 前田利菜, 横山英明, 伊藤耕三, 'Formation Mechanism of Pseudo-polyrotaxane Nanosheet', 第69回高分子年次大会。(発表日: 2020年5月27日, 開催中止)