

ポリエチレンイミンを組み込んだポリマー

の分子設計、自己組織化及び機能

金研究室 王 文立

(工学研究科 応用化学専攻 201870179)

【緒言】 ナノ材料の設計において、「形」はそれらの機能や用途を決定する基本的な要素である¹。複雑な形態の発現には、分子間または分子内相互作用に駆動された自己組織化は欠かせないプロセスである。一分子中に明確に区別された親水ブロックと疎水性ブロック両方を持つ両親媒性ブロックポリマーは、水中で疎水性ブロックの会合及び親水性ブロックの水への微視的溶解に伴う相分離により、ミセル、シリンダー、ベシクルなど自己組織化構造を形成しやすく、ミクロからマクロの組織構造や階層構造を構築するのに極めて有効であり、それに関連する研究はここ 20 年絶えず注目されている²。両親媒性ブロックポリマーの自己組織化は温度、溶媒、pH、親疎水性ブロックの体積分率などのいくつかの要因の影響を受けている。特に、多くの研究により、ブロックポリマー中の疎水性ブロックの相対体積分率を増加させると、自己組織化構造はミセル→ワーム→ベシクルへ構造転移することが知られている³。しかし、このような研究 (知見) のほとんどは直鎖型のジブロックポリマーを使用しており、星型、クシ型などの複雑なトポロジーを持つポリマーについてはいまだ多くの謎と課題が残されている。特に、側鎖に両親媒性ブロックポリマー鎖のクシ型ポリマーの自己組織化に関する報告はほとんどない。一般的に、ポリマーのサイズは高分子のコンフォメーションと自己組織化挙動に大きく影響する。直鎖状や星状のポリマーと比べ、多くの分岐鎖を有するクシ型ポリマーは側鎖間の絡み合いと立体反発によって引き起こされた独特な構造を示す^{4,5}。特に、クシ型ブロックポリマーは多様なポリマーの設計が可能であり、独特な自己組織化構造の作製が十分期待できる。

ポリ 2-オキサゾリン (POZ) はポリエチレングリコール (PEG) の代替物としてよく知られている。PEG は薬物送達に使用される生体適合性を持つ標準的なポリマー材料であり、化粧品、食品、薬品などに PEG が大量に使用されている。そのため、多くの人の血清から、PEG に対する抗体が検出されている⁶。つい最近の報告では、コロナウイルス (SARS-CoV-2) のワクチンに対する拒絶反応 (アレルギー) も PEG と関係していることが指摘されている⁷。そのため、ポリオキサゾリン (POZ) は優れた生体適合性、安定性、構造多様性、また形成した粒子のステルス特性を有するため、かなりの注目が集まっている。2-オキサゾリンモノマーの 2 位の置換基の構造を変えることにより、得られるポリマーの物性 (例えば、親

Structural-design, self-assembly and function of specially structured copolymers comprising polyethyleneimine

Wen-Li WANG (Jin Laboratory, Graduate School of Engineering, Course of applied chemistry)

水性、疎水性、熱応答性、光応答性、pH 応答性など) を系統的に制御できる。また、ポリオキサゾリンの合成法であるカチオン開環重合はリビング重合にて進行するので、分子量分布が狭いブロックポリマーの合成を可能にする。ポリ(2-オキサゾリン) の基本ユニットはアシルエチレンイミン $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{R}]$ であり、加水分解させると、主鎖に2級アミン $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})$ を繰り返しユニットとする塩基性ポリエチレンイミン (PEI) に変換される。PEIは分子内に高密度の2級アミンを持ち、遺伝子送達、金属吸着、テンプレートなどの分野に広く応用されている。さらに、2級アミンはエポキシ、アルデヒド、カルボン酸塩化物など様々な物質と効率的に反応できるので、PEI から新しいポリマーへの構造変換も十分可能となる。

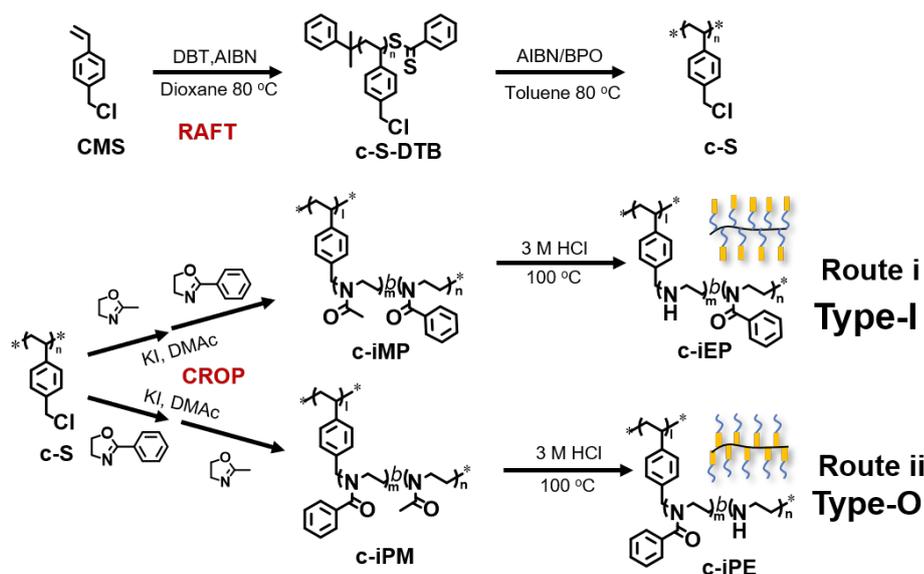
本研究では、側鎖に両親媒性ブロックポリマーを有する特殊構造ポリマーの自己組織化挙動の解明を目的とし、ポリ 2-オキサゾリンとポリエチレンイミンブロック (PEI) を組み込んだ特殊構造のポリマーの合成、自己組織化および機能性について調べた。

【実験・結果と考察】

1. ポリエチレンイミンループレクターで被覆したポリマーソーム：クシ型ポリマーの合成、自己組織化、物性

細胞膜と同様な構造とトポロジーを有するベシクルは自己組織化された両親媒性物質膜からなる中空球状構造である。それらは独特な中空構造と透過性の膜構造を持つため、薬物デリバリー、触媒リアクター、細胞模倣などアプリケーションには多くの注目を集めている。近年、直鎖状の両親媒性ブロックポリマーを用いたベシクルの作製と応用に関する研究が多く報告されている。しかしながら、この様なベシクルはほとんど同じ構造 (すなわち、疎水性膜が内側と外側二つの親水性ブラシコロナで挟まれた構造) を示し、表面上に多くの親水性ポリマー鎖の自由末端を持っている。この様なベシクルは一般的に非常に柔らかいため、立体的な安定性を持たず、脱溶媒和に伴い、立体的な中空球状構造から膜状への崩壊や融合が起こる^{8,9}。一方、ベシクルの特性と機能は、ポリマーの化学成分に依存するだけでなく、表面の親水性コロナの構造 (鎖長またはポリマー鎖のコンフォメーション) にも影響される。従って、表面上に自由なポリマー鎖末端がなく、親水性ポリマーがループになったループレクターで覆われたベシクルの作製は、ベシクルの特性と機能を理解するための重要な知見を潜んでいる。そのような特殊ベシクルを実現するために、主鎖のバックボーンに両親媒性のブロックコポリマーを側鎖とするクシ型高分子設計を試みた。Scheme 1 に示したように、クロロメチルスチレン (CMS) の RAFT 重合、2-オキサゾリン(MOZ and POZ) のカチオン開環重合、ポリメチルオキサゾリン (PMOZ) の酸加水分解を介して、親水性ポリエチレンイミン (PEI) が側鎖の内側、疎水性ポリフェニルオキサゾリンが外側の c-iEP (Scheme 1 Route i) とその側鎖が逆に配置した c-iPE (Scheme 1 Route ii) を合成した。

直鎖状 PEI または側鎖に PEI 鎖を有するクシ型 PEI は結晶性ポリマーであるため^{4,10}、合成した c-iEP と c-iPE を XRD により、結晶性を調べた。PEI ブロックが外側の c-iPE は $2\theta =$



Scheme 1. Synthetic route of comb-like block copolymers c-iEPs (Route i) and c-iPEs (Route ii).

27°に弱い結晶性ピークを示したが、PEIブロックが内側のc-iEPは結晶性ピークが確認されず、広いハローピークを示した (Figure 2a, b)。それはc-iEP中のPEIブロックはポリスチレン主鎖と外側のPPOZブロックの間に挟まれたため、PEI自由末端がなく、PEI鎖の結晶化が制限されると考えた。

次にc-iEPとc-iPEを水中に加え、80 °Cで加熱させた後、室温に冷却するまたは60 °Cで保持することで自己組織化させ、さらにシリカソースであるテトラメトキシシラン (TMOS)と反応することでシリカ複合化を行った。ここで書き置きすべきことであるが、PEI構造体はSEM観察しやすい硬質のシリカに構造転写できるので、シリカ複合化はPEI構造体の形態構造を調べるための有力の手段である。Figure 2でc-iEPとc-iPE室温と60

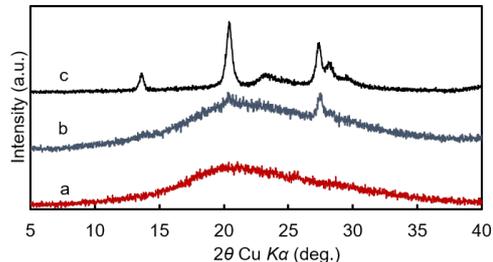


Figure 1. XRD patterns of (a) c-iEP, (b) c-iPE and (c) PEI homo polymer.

°Cでの自己組織体とシリカ複合体のSEM画像を示した。c-iEP室温と60 °Cでの自己組織体はいずれも直径200 ~ 700 nmの球状構造を形成した (Figure 2a, c)、それらをテンプレートにしたシリカ複合体はほぼ同じサイズの球体構造を維持した。興味深いことに、割れた球体から、中実な球体でなく、中空な球体であることが明確に観察された (Figure 2b, d)。このことから、c-iEPの自己組織体は球状のベシクル構造であることが示唆された。それに対して、c-iPEの60 °Cでの自己組織体は直径約70 nmの球状構造を形成した (Figure 2g)、そのシリカ複合体は直径約50 nmの粒子から凝集した物が観察された (Figure 2h)、これはc-iPE自己組織体のポリマーミセル構造に起因したと考えた。室温での物はサイズ約1.5 μmの星状構造を形成した (Figure 2e)、そのシリカ複合体は同じサイズであり、PEIの結晶成長に起因した放射状構造が鮮明に観察された (Figure 2f)。

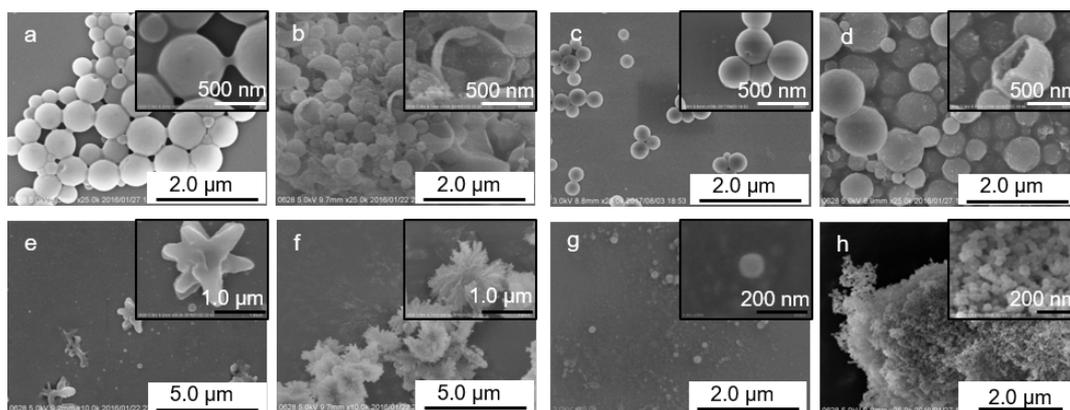


Figure 2. SEM images and magnified images (insert) of self-assembled entities from combs of c-iEP and c-iPE and their silica hybrids. Formed at room temperature: (a) c-iEP (b) c-iEP@SiO₂, (e) c-iPE, (f) c-iPE@SiO₂. Formed at 60 °C: (c) c-iEP, (d) c-iEP@SiO₂, (g) c-iPE, (h) c-iPE@SiO₂.

c-iEP と c-iPE の 60 °C の条件で形成した球状構造体の違いを調べるため、二種類のポリマーの 60 °C での分散液を TEM グリッドに落とし、乾燥後、TEM 観察を行った (Figure 3)。c-iPE は直径約 60 nm のコアシェルが明確した中実球状ミセル構造を形成したが (Figure 3b)、c-iEP の自己組織体(Figure 3a)は大きなベシクル (最大直径約 800 nm) の内部に複数の小さいベシクルを内包した構造を示し、破裂や崩壊が見られなかった。特に拡大図から大きな球状構造の内部に膜厚約 3 nm の小さい球体が内包されたことが判明した。

一般的に、ポリマーベシクルは非常に柔らかいため、溶剤中から取り出し乾燥させると、立体的な中空球状が維持できなく、容易に円盤状に崩壊する。そのため、TEM 観察には凍結切断または cryo-TEM などの特別技術を利用しなければならない。c-iEP vesicle の場合、乾燥したサンプルの上面と側面の SEM 観察と TEM 観察から、いずれの観察角度からでも立体的な球状構造が確認された。特に、TEM 観察では、観察角度が変わると、大きなベシクルは正円形に維持し、中の小さいベシクルは観察角度の変化により位置がシフトした。このことから、c-iEP ベシクルは高い安定性を持ち、超真空条件 (<10⁻⁶ Pa, TEM) でも崩壊や融合しないことが明らかとなった。c-iEP 中の親水性ブロック PEI は

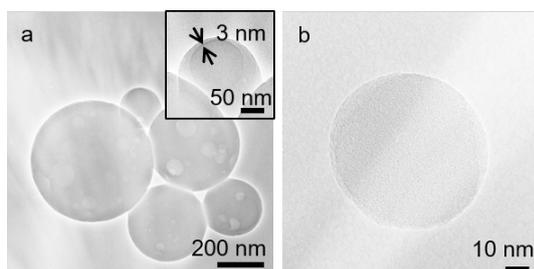


Figure 3. SEM images and magnified images (insert of a) of self-assembled entities from combs of c-iEP and c-iPE.

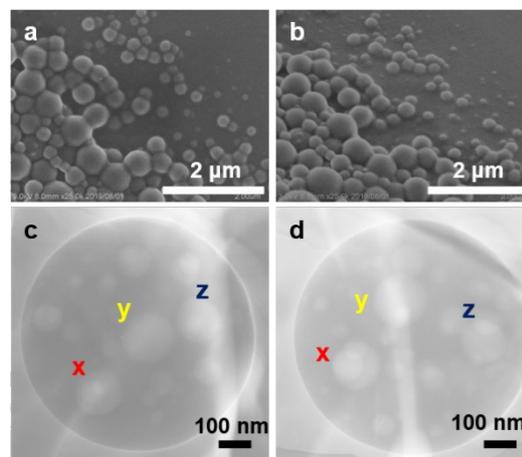


Figure 4. SEM (a,b) and TEM (c,d) images of c-iEP vesicle observed from different views. Top views(a,c), side views(b,d).

主鎖と疎水性ブロック PPOZ の間に挟まれ、自由末端がない。対し、疎水性ブロック PPOZ は主鎖からの外側に位置するので、片方の自由末端を有する。したがって、水性媒体中で自己組織化させると、PEI の外側の疎水性 PPOZ の凝集により、自由末端がない PEI はループ構造を形成する。結果として、ループクラスターPEI コロナで被覆されたベシクルを形成した。このベシクルの表面にはポリマー末端がないため、完全乾燥しても融合や崩壊がなく、十分高い安定性を示したと考えられる。

2. ポリエチレンイミンとその誘導体を有する両親媒性クシ型共重合体の合成、自己組織体およびナノ金属複合化

両親媒ブロックポリマーの自己組織化構造は各ブロックの体積分率によって決定されている。これは Israelachvili らが提案した臨界充填パラメータ $P=v/(a_0l_c)$ に関係している (ここでは、 v は疎水性成分の体積、 a_0 は疎水性成分と親水性成分の界面の面積、 l_c は疎水性成分の臨界鎖長)。この式に従うと、一般的に、 $P<1/3$ の時はミセルを形成し、 $1/3<P<1/2$ の場合ではワーム状を形成する。ベシクルの形成は $1/2<P<1$ の時である¹¹。しかし、このパラメータは低分子の界面活性剤の自己集合挙動を予測するために提案された熱力学のシミュレーションである。両親媒性ブロックポリマーの場合ではポリマー鎖の絡み合いやその他の分子内及び分子間の相互作用によって予測が複雑になるため、この臨界充填パラメータだけで両親媒性ブロックポリマーの自己組織化挙動を適切に予測することは難しい¹²。そのため、親水性ブロックと疎水性ブロックの重合度を考慮したポリマー設計は依然として重要である。

本章では、疎水性中央膜が親水性ループクラスターコロナで挟まれたベシクルを形成できる c-iEP に焦点を当てた。ここでは、5 種類の異なる組成の c-iEP を合成した (Table 1)。c-iEP-

Table 1 The composition of comb-like polymer c-iEPs

Sample	Main chain	Side chain	
		First block	Second block
c-iEP-1	PCMS ₁₇₆	PEI ₇₅	PPOZ ₂₀
c-iEP-2	PCMS ₁₇₆	PEI ₅₀	PPOZ ₄₀
c-iEP-3	PCMS ₁₇₆	PEI ₂₅	PPOZ ₉₆
c-iEP-4	PCMS ₄₀	PEI ₅₀	PPOZ ₄₄
c-iEP-5	PCMS ₁₀₄	PEI ₅₈	PPOZ ₄₀

1、c-iEP-2 と c-iEP-3 は同じ主鎖を持っているが (PCMS 主鎖の 176 である)、側鎖の第一ブロックの PEI と第二ブロックの PPOZ の重合度の比が異なっている。c-iEP-2、c-iEP-4 と c-iEP-5 は主鎖の長さが異なっているが、側鎖が類似している。そして、合成した 5 種類の c-iEP をメタノールに溶かし、過剰の水を加えることで自己組織化させた。観察しやすくするため、シリカ複合化も行った。SEM 観察から、5 種類の c-iEP の自己組織体はいずれも球状構造であることが確認された (Figure 5 a~e)。c-iEP-2 は表面上に凹凸がある直径 1 μm の球状構造を形成した (Figure 5 b)。他の c-iEP の自己組織体は直径 500 nm 前後の表面平滑の球体であった (Figure 5 a, c~e)。同様にこの五種類の球体構造を触媒テンプレートとして作製したシリカ複合体も SEM にて観察した。ほとんどのシリカ球は割れた中空球状構造として観察された (Figure 5 a'~e')。このことから、c-iEP の主鎖の PCMS の重合度が 40 から 176 まで、側鎖の第一ブロックの PEI と第二ブロックの PPOZ の重合度の比が 75:20 から 25:96 ま

で変化しても常にベシクルを形成した。この現象はポリマーソームにおいて非常に稀である。両親媒性ブロックポリマー中の親水性ブロックと疎水性ブロックの重合度の比を変化させると、球状ミセル、ワーム状ミセル、ベシクルなど構造が異なった自己組織体を形成する。ベシクルを形成するために親水性ブロックと疎水性ブロックの重合度の比は限られた範囲にしなければならない。また安定したベシクル膜を維持するためには親水性ブロックよりもっと長い疎水性ブロックは不可欠である。驚くことに、**c-iEP** の場合では、内側の親水性ブロック **PEI** と外側の疎水性 **PPOZ** の重合度の比は広い範囲でもベシクルを形成できることが示された。従って、側鎖の内側が親水性ブロック、外側が疎水性ブロックのクシ型ポリマー構造 (**Type-I**) はベシクルを形成するための重要な構造要因であると考えられる。

上記の結果を踏まえ、**c-iEP** 中の **PEI** の反応性を活かし、アクリルアミド (**AA**)、**N**-イソプロピルアクリルアミド (**NA**)、それぞれ **1,3**-プロパンスルホン(**PS**) と反応させ、内側の **PEI** 骨格を新たな親水性骨格ブロックに置き換えた 3 種類の **Type-I** クシ型ブロックポリマー**c-iE(AA)P**、**c-iE(NA)P**、**c-iE(PS)P** を合成した。**c-iEP** とその前駆体 **c-iMP** を含め、計 5 種類の **Type-I** クシ型ブロックポリマーを合成した

(Scheme 2)。比較のため、この 5 種類のポリマーの親・疎水が逆順序構造のポリマー (**Type-O**、すなわち親水性ブロックが外側、疎水性ブロックが内側のクシ型ブロックポリマー) も合成した (Scheme 2)。それらのクシ型ポリマーを **DMF** に溶かし、過剰の水を加えることで自己組織化させた。その後 **TMOS** を加え、シリカ複合化も行った。

形成した自己組織体の粒径を **DLS** にて調べた。その結果を Table 2 にまとめた。親水性ブロックが内側の **Type-I** の場合では、**c-iEP** と **c-iE(AA)P** は約 300 nm、**c-iMP** と **c-iE(PS)** は約 120 nm、**c-iE(NA)P** は 12 nm の三段階のサイズを示した。これらのサイズから、**c-iEP** と **c-iE(AA)P** はベシクル、**c-iMP** と **c-iE(PS)** はミセル、**c-iE(NA)P** は単分子のユニマーミセルを形成したと推定した。それに対して、親水性ブロックが外側の **Type-O** では、**c-iPE(AA)** の

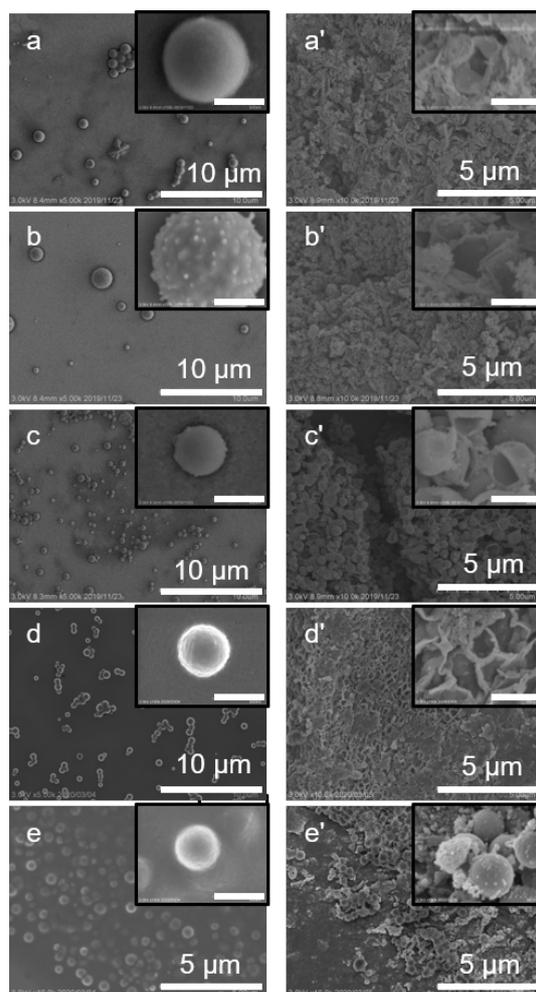
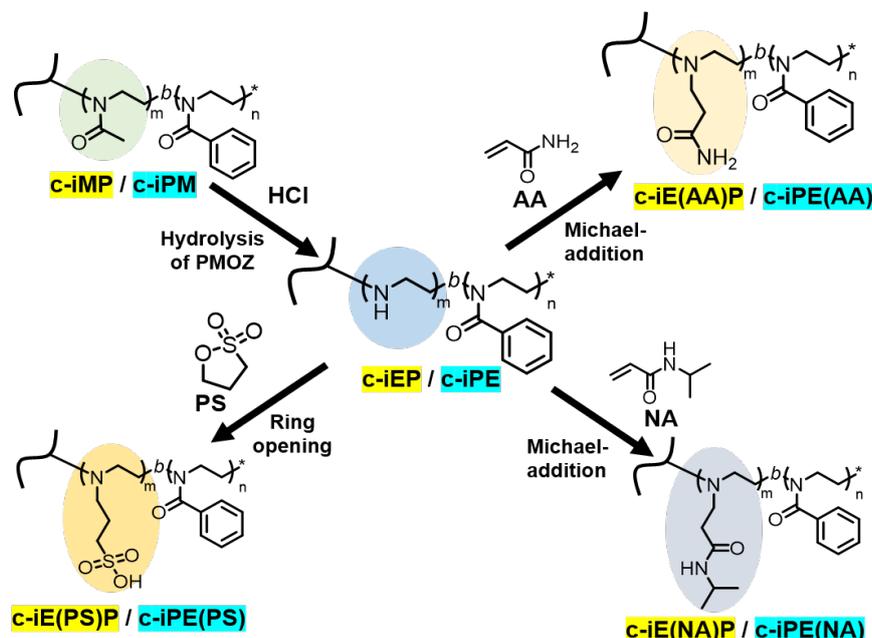


Figure 5. SEM images and magnified images (insert) of self-assembled entities from **c-iEPs** and their silica hybrids. (a) **c-iEP-1**, (b) **c-iEP-2**, (c) **c-iEP-3**, (d) **c-iEP-4**, (e) **c-iEP-5**, (a') **c-iEP-1@SiO₂**, (b') **c-iEP-2@SiO₂**, (c') **c-iEP-3@SiO₂**, (d') **c-iEP-4@SiO₂**, (e') **c-iEP-5@SiO₂**. The scale bars of insert image are 500 nm.



Scheme 2. Synthetic route of Type-I and Type-O comb polymers by chemical transformation of hydrophilic block.

自己組織体は最も大きなサイズを示し、123 nm の粒径を示した。他のクシ型ポリマーは粒径約 20 nm の物を形成した。大きな自己組織体が確認されないため、全ての Type-O ポリマーはミセルを形成したと考えられる。

これらのクシ型ポリマーの自己組織体の構造をより明確に調べるため、TMOS によりシリカ複合化を行い、それらを SEM にて観察した。Type-I の場合では、c-iMP、c-iEP と c-iE(AA)P のシリカ複合体を回収できたが、c-iE(NA)P と c-iE(PS)P の場合では、反応時間を一晩に延長しても、シリカ複合体が回収できなかった。つまり、この 2 種類のポリマーは TMOS のゾルゲル反応に対する触媒機能を示さなかった。そして c-iMP、c-iEP と c-iE(AA)P の自己組織体によって形態転写されたシリカ複合体を SEM で観察した。c-iEP と c-iE(AA)P のシリカ複合体 c-iEP@SiO₂ と c-iE(AA)P@SiO₂ からは

Table 2 The particle size of self-assemblies entities from comb-like polymers measured by DLS data

Type-I		Type-O	
Sample	Particle size (nm)	Sample	Particle size (nm)
c-iMP	118	c-iPM	24
c-iEP	251	c-iPE	26
c-iE(AA)P	330	c-iPE(AA)	123
c-iE(NA)P	12	c-iPE(NA)	21
c-iE(PS)P	115	c-iPE(PS)	26

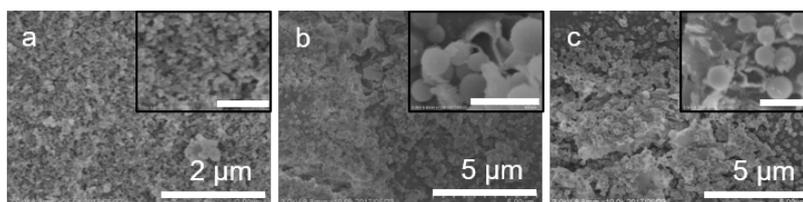


Figure 6. SEM images and magnified images (insert) of silica hybrids entities from self-assemblies of Type-I comb-like blockpolymers, respectively. (a) c-iMP@SiO₂; (b) c-iEP@SiO₂; (c) c-iE(AA)P@SiO₂. The scale bars of insert image are 500 nm.

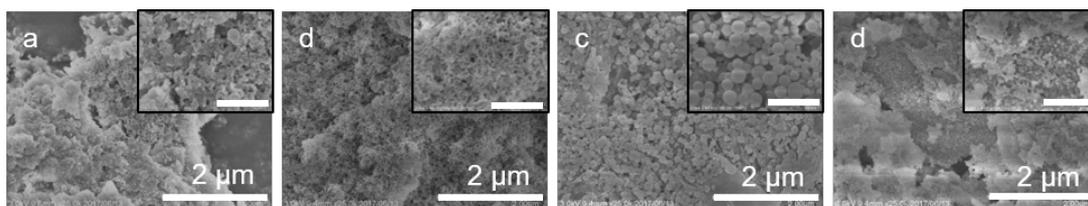


Figure 7. SEM images and magnified images (insert) of silica hybrids entities from self-assemblies of type-O comb-like block copolymers, respectively. (a,) c-iPM@SiO₂; (b) c-iPE@SiO₂; (c) c-iPE(AA)@SiO₂; (d) c-iPE(NA)@SiO₂. The scale bars of insert image are 500 nm.

DLS での粒径と同じサイズの球体が観察された (Figure 6 b, c)。さらに割れた破片から中空なシリカ複合球が形成されたことが明確になった。このことは、c-iE(AA)P からなった自己組織化構造は c-iEP と同様にループクラスターコロナで被覆したベシクルを形成したことを示唆する。c-iMP のシリカ複合体 c-iMP@SiO₂ はサイズが約 50 nm の粒子から集合した構造が観察され (Figure 6 a)、c-iMP の自己組織体はポリマーミセルであると推測した。それに対して、Type-O ポリマーのシリカ複合体の SEM 観察では、中空構造が全く観察できなかった。いずれも DLS データと同じサイズのシリカ複合体粒子から凝集した構造が観察された (Figure 7)。このことから、親水性ブロック外側の Type-O ポリマーの自己組織体は全てミセルを形成したことが明らかとなった。

Type-I ポリマーの内側親水性ブロック物性と形成した自己組織体の構造の関係及びループクラスターコロナで被覆したベシクルの形成要因を理解するために、この 5 種類の親水性ブロック骨格のホモポリマーを合成し、XRD を用い結晶性の有無を調べた。ベシクルが形成できない c-iMP、c-iE(NA)P と c-iE(PS)P の親水性ブロックのホモポリマー PМОZ、PE(NA)、PE(PS) は粘着塊状であったため、非晶性と判断した。ベシクルが形成できる c-iEP と c-iE(AA)P の親水性ブロック PEI と PE(AA) は粉末状であり、その XRD 測定から、結晶性に由来した回折パターンが現れた (Figure 8)。

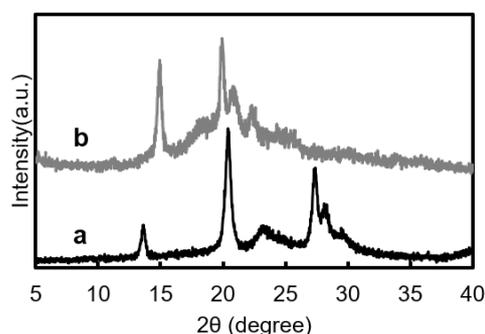


Figure 8. XRD patterns of (a) PEI and (b) PE(AA).

さらに、c-iEP からなるループクラスターコロナで被覆したベシクルとナノ金属と複合したベシクルの作製を行った。Au³⁺の *in-situ* 還元により、c-iEP ベシクル膜上に均一な Au ナノ粒子 (3 nm) を効率的に生成した。この Au ナノ粒子を有するベシクル (c-iEPvesicle@AuNP) はニトロフェノールの還元にて極めて高い触媒機能を示した。

3. 酢酸銀/ポリマーの水溶液の蒸発結晶化による新規導電性ナノワイヤ膜の作製法

銀ナノワイヤ (AgNW) は導電性、柔軟性、弾性など優れた特性を有するため、導電性フィルムの有望な材料として多くの注目を集めている¹³。従来の導電性 AgNW フィルムの作製では AgNW の合成、基板への塗布、高分子キャッピング剤の除去、有機廃液の処理など

の複雑なプロセスが含まれている。そのため、導電性材料の事前合成プロセスを経由しない導電性フィルムの作製法の開発が求められている。我々はポリエチレンイミドブロックとポリフェニルオキサゾリンからなる両親媒性ブロック共重合体 (PEI-*b*-PPOZ) の機能に常に関心を持ち、このポリマーを利用した導電性 AgNWs 膜の新規作製法を提案した。この方法では、酢酸銀 (AgOAc) と PEI-*b*-PPOZ のブロックポリマーの水溶液を基板にキャストし、酢酸銀の蒸発結晶化を駆動力として、高いアスペクト比 (3000 以上) の AgOAc 結晶ナノワイヤ (AgOAcNW) で構成されるネットワーク膜が与えられる。作製した AgOAc ナノワイヤ膜を 200 °C で加熱するだけで、導電性 AgNW 膜を得た。

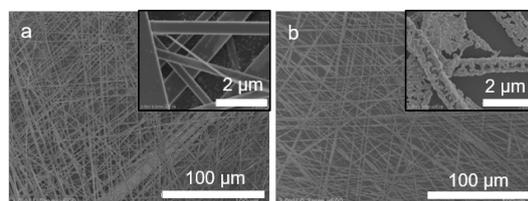


Figure 9. SEM images and magnified images (insert) of (a) AgOAcNWs and (b) AgNWs.

200 °C 熱還元前の酢酸銀ナノワイヤ (AgOAcNW) 膜と熱還元後の銀ナノワイヤ (AgNW) 膜の SEM 画像を Figure 9 に示した。還元前の AgOAcNW 膜は幅約 1 μm、厚さ約 100 nm のリボンが基板上で密に網目構造を形成した (Figure 9a)。200 °C 熱還元した後、ナノワイヤはネットワーク構造が維持されたまま、リボン状からナノ粒子が一次元に融合してなる構造に変化した。熱還元により、酢酸イオンの除去と銀イオン還元に伴い、その場での連続した銀ナノ粒子の生成と融合が進行したと考えられた (Figure 9b)。

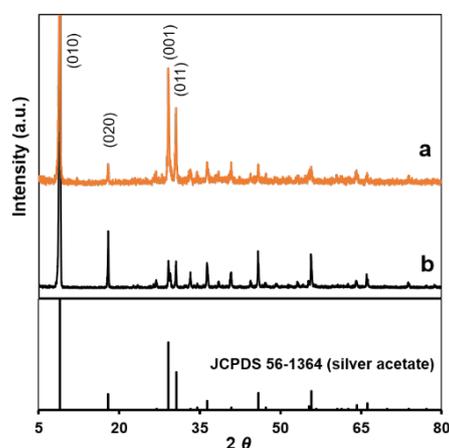


Figure 10. XRD patterns of (a) AgOAcNW and (b) AgOAc power.

作製した AgOAcNW 膜を基板から取り外し、粉末 XRD 測定により得た結晶パターンを Figure 10a に示した。市販の酢酸銀結晶粉末の結晶パターン (Figure 10b) と比べ、酢酸銀ナノワイヤは 29° と 31° における回折強度が顕著に増大した。PEI-*b*-PPOZ を添加することで、自然乾燥における酢酸銀の (001) と (011) 面に優先された異方性結晶成長が示唆された。200 °C 加熱還元後の Ag ナノワイヤの導電性を測定したところ、20 Ω/sq ほどの低い薄膜抵抗値を示した。

従来の方法と比べ、この方法は特別な技術や装置を使用せず、有機廃液を生成しないため、低コスト、環境にやさしく、エネルギー消費の削減などの利点を有するので、プリントドエレクトロニクス用のインクの応用に十分期待できる。

【総括】 本研究では、*c*-iEP をはじめ、一連の両親媒性クシ型ポリマーの分子設計、合成ルートの開発、自己組織化挙動について系統的に検討した。特殊分子ブロックの配置により、従来の線形ジブロックポリマーシステムでは得られない新しい知見を見出し、高分子自己組織化向けの分子設計戦略の一つの指針を示した。それらのポリマーと自己組織体はナノ

物質の構造制御、薬物送達、触媒、導電材料など様々な分野での応用に大きなポテンシャルを秘めている。

【発表論文】

1. Wen-li Wang and Ren-Hua Jin, A unique polymersome covered by loop-cluster polyamine corona, *RSC Advances* **2020**, 10, 13260
2. Wen-li Wang and Ren-Hua Jin, Synthesis and self-assembly of amphiphilic comb-copolymers possessing polyethyleneimine and its derivatives: site-selective formation of loop-cluster covered vesicles and flower micelles, *Polymer* **2021**, 212, 123289
3. Wen-li Wang and Ren-Hua Jin, Novel Process to Conductive Silver Nanowires Film via Simple Evaporative Crystallization of Silver Acetate/Polymer Solution on Substrates, (*Adv. Mater. Interface*, DOI:10.1002/202002001)

【参考文献】

1. S. A. Barnhill, N. C. Bell, J. P. Patterson, D. P. Olds, and N. C. Gianneschi, *Macromolecules*, **2015**, 48, 1152-1161.
2. Y. Zhang, H. Zhao, *Langmuir*, **2016**, 32, 3567–3579.
3. S. Pearce and J. Perez-Mercader, *Polym. Chem.*, **2020**, Advance Article.
4. D.-D. Yao, R.-H. Jin, *Polym. Chem.*, **2015**, 6, 2255-2263.
5. H. Takebuchi, H. Kubosawa, R.-H. Jin, *Chem. Letter*, **2019**, 48, 647-650.
6. V. R. d. I. Rosa, A. V. D. Bulcke and R. Hoogenboom, *Material Matters* **2016**, 11(3), 75.
7. M. C. Castells, E. J. Phillips, “Maintaining Safety with SARS-CoV-2 Vaccines”, *N. Engl. J. Med.* **2020**.
8. Y. Liu, C. Yu, H. Jin, B. Jiang, X. Zhu, Y. Zhou, Z. Lu and D. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 4765-770.
9. Y. Jang, M.-C. Hsieh, D. Dautel, S. Guo, M. A. Grover and J. A. Champion, *Biomacromolecules* **2019**, 20, 3494-3503.
10. J.-J. Yuan, R.-H. Jin, *Langmuir* **2005**, 21, 3136-3145.
11. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1976**, 72, 1525-1568.
12. C. K Wong, M. H. Stenzel and P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 4019-4035.
13. B.-U. Hwang, J.-H. Lee, T. Q. Trung, E. R., D.-I. Kim, S.-W. Kim, and N.-E. Lee, *ACS Nano* **2015**, 9, 9, 8801-8810