

氏名 天本 義史

所属機関 九州大学大学院工学府

学年 博士課程2年

課題番号 2008B1734

利用ビームライン BL40B2

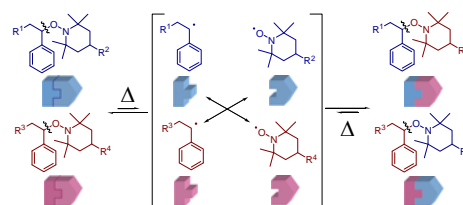
課題名 動的共有結合の結合組み換え反応により調製した多成分系高分子ナノゲルの小角X線散乱測定による分子鎖形態解析

目的及び背景

共有結合は非常に強固な結合であり、これにより形成された化合物は安定な構造を有するものの一度形成された化合物の“形”を変えることは困難である。近年、共有結合でありながら熱や光などの外部刺激により解離可能な結合が見出され、動的共有結合として盛んに研究されている。動的共有結合を有する化合物は通常の状態では一般の有機化合物と同様に安定つまり静的な状態であるのに対し、特定の外部刺激により動的な状態となり構造を自在に変形することができる。

申請者らは、動的共有結合の一つであるアルコキシアミン骨格に着目し、高分子の構造変換について検討してきた¹。アルコキシアミンはC-ONからなる化合物の総称であり、触媒や光に対しては安定であるが、①加熱することでラジカル的に解離し複数のアルコキシアミン間で結合を組み換えることができる、②モノマー存在下で重合の開始剤となるという特性を有する(図1)。このようなアルコキシアミン骨格を有するブロック共重合体を分子設計し、加熱により結合の組み換え反応を行うことで高分子ナノゲルを形成させることに成功した²⁻⁵。

複数のアルコキシアミン間で結合を組み換え



モノマー存在下で重合の開始剤

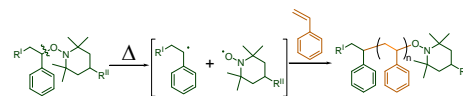


図1. アルコキシアミンの特性

本申請では、組成の異なるブロック共重合体を調製し、結合組み換え反応を行うことで**多成分からなる高分子ナノゲルを合成し、その分子鎖形態に関する知見を得る**ことを目的とする。また、**環境応答型ゲルについてもSAXS測定を行い、網目サイズの変化を評価**した。

SPring-8を利用する動機として、溶液中の高分子の分子鎖形態を評価するためには、回転半径を評価する際にサイズに応じた小角領域の測定が必要であり、今回の系ではカメラ長を長く設定する必要がある。しかし、**実験室レベルではカメラ長を長く設定した際により広角の領域を良好なS/N比で測定することが困難**であった。そのため、**短時間で高分解能・高精度のX線散乱データが得られる高輝度なSPring-8のX線を必要**とした。

実験・解析方法・結果・考察

i) 星型ナノゲルの形状評価

図2に示すように、種々の組成からなる**ブロック共重合体を調製し、結合組み換え反応により、多成分からなる高分子ナノゲルを調製した**。得られたナノゲルはAFM像で見られるように中心のゲルから高分子鎖が伸張した構造を有しているものと考えられる。

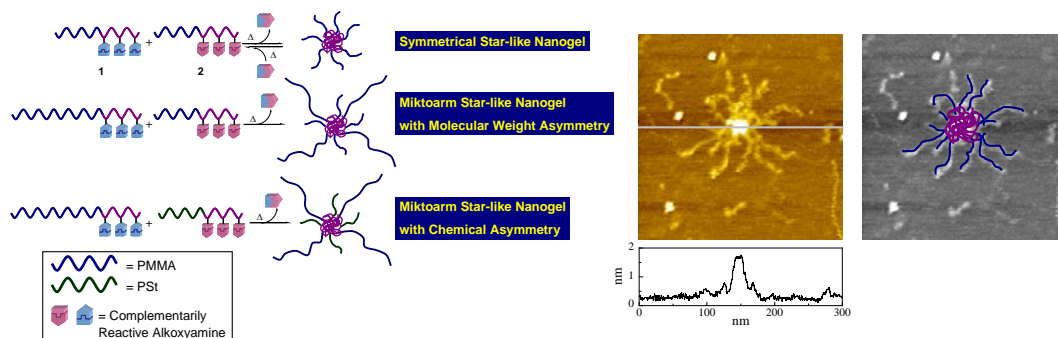


図 2. 結合組み換え反応による多成分系ナノゲル調製の模式図とその AFM 像

得られた高分子ナノゲルについて、サイズと形状に関する評価をSAXS測定により行った。高分子ナノゲルの希薄溶液を測定し、小角領域をBerry Plotの初期勾配から高分子ナノゲルの回転半径 (R_g)、広角領域を剛体球と複数のランダムコイル鎖からなるPedersen Model (Pedersen, J. S.; Gerstenberg, M. C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1363-1365)でFittingし、コアのサイズ (R_c)を見積もった。

$$F_{pedersen}(q) = N_{agg}^2 \rho_{core}^2 F_{core}(q, R_c) + N_{agg} \rho_{chain}^2 F_{chain}(q, R_g) + 2N_{agg}^2 \rho_{core} \rho_{chain} S_{core-chain}(q, R_c, R_g) + N_{agg}(N_{agg} - 1) \rho_{chain}^2 S_{chain-chain}(q, R_c, R_g)$$

得られたSAXSプロファイルはPeersen Modelで表すことができ、中心の剛体球の部分がナノゲルに対応すると考えられる (図 3a)。また、図 3b)に示すようにブロック共重合体の混合比により回転半径 (R_g)ならびにコアサイズ (R_c)がベル型プロットを示した。これより、**混合比により任意にナノゲルのサイズを制御できる**ことが明らかとなった。

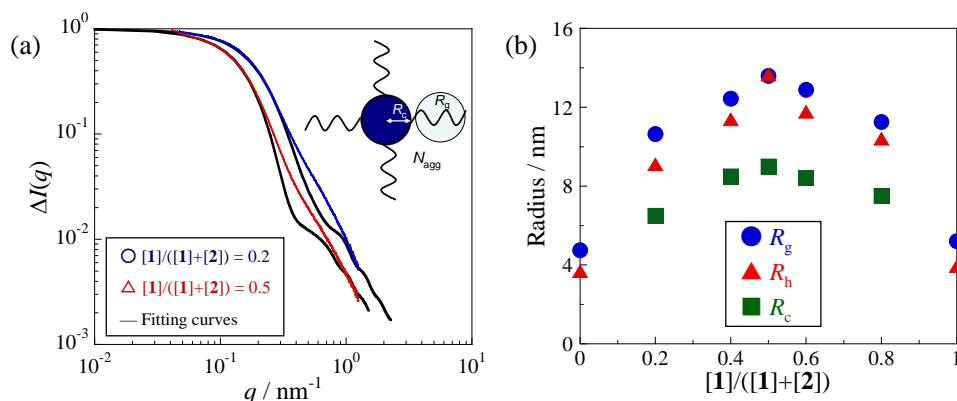


図 3. ブロック共重合体 1 と 2 の結合組み換え反応により調製したナノゲルの (a) SAXS プロファイルと Fitting 曲線、(b) 回転半径 (R_g)とコアサイズ (R_c)の混合比依存性

ii) 環境応答型ゲルの網目サイズの評価

アルコキシアミン誘導体の60 °C以上の加熱により①結合が組み換わる、②モノマーを重合できるという特徴を利用して環境応答型ゲルを創製し、網目サイズの変化をSAXS測定により評価した。具体的には**アルコキシアミン骨格をゲルの架橋点に導入することで、①の特性により線状ポリマーの再生、②の特性により網目サイズの拡大を行った** (図 4)。通常の化学ゲルは合成後の構造変換

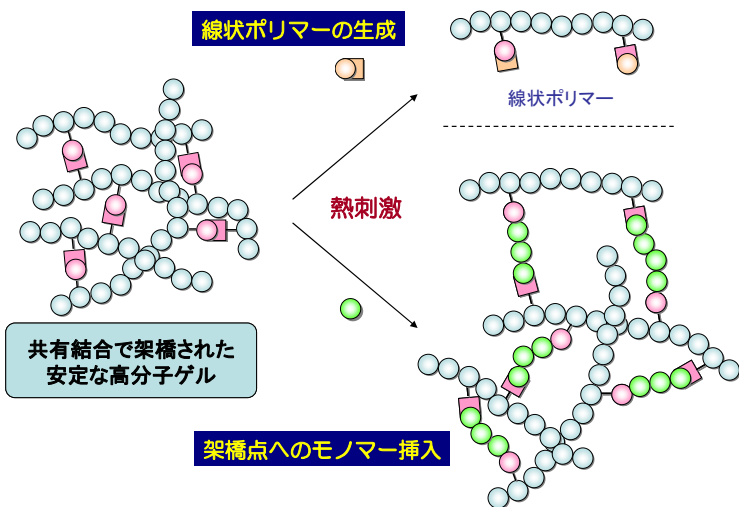


図 4. 環境応答型ゲルの反応の模式図

が困難とされており、今回測定した環境応答型ゲル (化学ゲル)はサイエンスの観点から見ても興味深いものである。

アルコキシアミン骨格を有するジビニルモノマーとスチレンをラジカル重合することでゲルを調製した。合成後のゲルは通常の化学架橋ゲルと同様の安定性や物性、膨潤特性を示した。

次に、このゲルに対し架橋点と同じ構造のアルコキシアミン化合物を添加し加熱すると、流動化した溶液が得られた。これは、i)の特徴である結合の組み換えにより、架橋点が解離し、線状ポリマーが生成したためである。

さらに、モノマーであるスチレン中でゲルを

加熱することで、架橋点のアルコキシアミンからの重合を試みた。反応後のゲルをトルエンで膨潤させ、2 mmキャピラリー中でSAXS測定を行った。図 5に得られた散乱プロファイルとFitting曲線、ならびに網目サイズに対応する相関長を示す。また、Fittingは以下のフラクタル次元とOZ関数の和である以下の関数を用いた。

$$I(q) = Aq^{-D} + \frac{I_1(0)}{1 + q^2\xi^2}$$

反応時間の増加に伴い、**網目サイズに対応する相関長が増大している様子** ($\xi = 0.8 \text{ nm (0h)} \rightarrow \xi = 1.3 \text{ nm (8h)}$)**が確認**された。これは、架橋点のアルコキシアミンにスチレンが挿入され、網目構造が変化したためと考えられる。(図 4の下部部分参照)

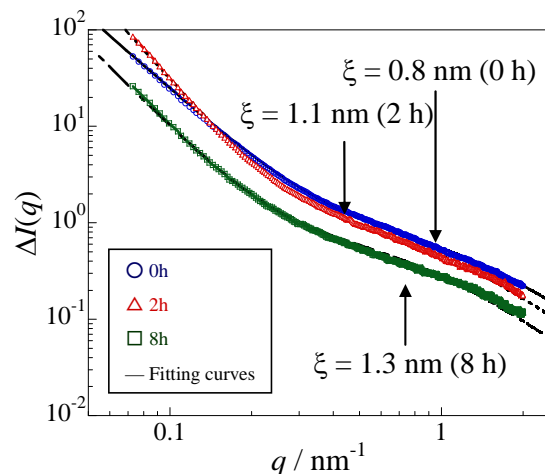


図 5. 架橋点からのスチレン重合における散乱プロファイル、Fitting 曲線ならびに相関長

今後の研究展開（利用結果の活用など）

今回の研究では、高分子ナノゲルのサイズならびに分子鎖形態、ゲルの網目の大きさについて議論できることが明らかとなった。これらの結果は、学術論文、学会発表、博士論文などで発表できると考えている。今後、**動的共有結合の特性を利用して様々な形状の高分子間の構造変換を行う予定**である。本研究で得られた知見をもとに、**それらの形状をSAXS測定により明らかにできるもの**と期待される。

期待される効果（社会・産業）

高分子ゲルは、その優れた弾性挙動や膨潤特性のため工業的に幅広く用いられている材料である。今回測定したナノゲルについてはドラックデリバリーシステムなどへの応用が期待されており、**溶液中での構造やサイズについて議論できることは、意義深い**と考える。また、環境応答型ゲルについては、**安定な構造を有しながら加熱により線状ポリマーが再生したり、網目サイズが変化するなどユニーク特性を示すため、社会的に注目される材料になると期待される。**

研究の実施体制（自身の役割・位置づけについて）

本研究は、**合成、測定ならびに解析という一連の研究を申請者自身で行った**。合成については所属研究室の大塚英幸准教授、SAXS 測定の測定、解析については所属研究室の菊地守也特任助教、高原 淳教授、JASRI の増永啓康研究員、佐々木 園研究員の指導を仰いだ。研究計画に助言を受け、得られた結果について議論したが、研究の大部分は申請者の考えで進めた。

成果発表（博士論文を含む）

今回の実験成果は、学術論文での発表を行う。**星型ナノゲルに関する研究成果は、データ解析、論文執筆まで終えており、近々投稿する予定**である。**環境応答型ゲルに関しては、現在印刷中**である。

学会発表については、高分子学会討論会（2009年9月16日～18日）、PPC (Australia, 2009年12月6日～11日)での発表を予定している。また、高分子学会年次大会での記者発表に参加し、**環境応答型ゲルについて化学工業日報**（2009年7月10日付）に掲載された。ここでは、**SAXS 測定により得られた網目構造の変化について言及**されている。さらに、高分子学会誌の「高分子（2009年10月号）」に最近の注目される研究を集めた”Hot Topics”への掲載が予定されている。

博士論文については、今回得られた知見をふまえて作成を行う。申請者の研究の中で、分子鎖形態についての議論は非常に大きなウエイトを占めるため、今回の SPring-8 における研究は有用なものであった。



References

1. Otsuka, H.; Aotani, K.; Higaki, Y.; Amamoto, Y.; Takahara, A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1429–1434.
2. Amamoto, Y.; Higaki, Y.; Matsuda, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 774–775.
3. Amamoto, Y.; Higaki, Y.; Matsuda, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13298–13304.
4. Amamoto, Y.; Maeda, T.; Kikuchi, M.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Chem. Commun.* **2009**, 689–691.
5. Amamoto, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. *J. Phys.; Conf. Ser.*, **2009**, *184*, 012019.
6. Amamoto, Y.; Kikuchi, M.; Masunaga, H.; Sasaki, S.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Macromolecules*, **2009**, in press.