

動的共有結合の結合組み換え反応を利用した相補的に反応するブロック
共重合体からナノゲルへの形状変化の小角 X 線散乱によるその場観察
**SAXS Studies on the Morphology Transformation
from Complementarily Reactive Block Copolymer to Nanogels
Based on Exchange Reaction of the Dynamic Covalent Bonds**

高原 淳^a, 増永 啓康^b, 天本 義史^a, 佐々木 園^b, 菊地 守也^a, 大塚 英幸^a
Atsushi Takahara^a, Hiroyasu Masunaga^b, Yoshifumi Amamoto^a, Sono Sasaki^b, Moriya Kikuchi^a,
Hideyuki Otsuka^a

^a九州大学, ^b高輝度光科学研究センター
^aKyushu University, ^bJASRI

動的共有結合の結合組み換え反応を利用した相補的に反応するブロック共重合体からナノゲルへの構造変換過程を大型放射光施設 SPring-8 の BL40B2 を用い小角 X 線散乱測定により評価した。各反応時間における散乱スペクトルを Guinier plot と Kratky plot により解析し、回転半径と形状に関する知見を得た。形状変化よりナノゲルは反応系において最安定な構造体であることが明らかとなった。

The structure transformation from block copolymer to nanogels based on exchange reaction of the dynamic covalent bond was analyzed by small-angle X-ray scattering at the BL40B2 in SPring-8. The Guinier plot and Kratky plot obtained from scattering profiles gave the information of the radius of gyration and conformation of block copolymer and nanogels as a function of reaction time. From the view point of morphology transformation, it was obvious that nanogels with the most stable structure in the system was formed.

キーワード：動的共有結合、ブロック共重合体、ナノゲル、Guinier Plot、Kratky Plot

背景と研究目的： 本研究では、動的共有結合の一つであるアルコキシアミンを側鎖に有するブロック共重合体の結合組み換え反応により、相補的に反応するブロック共重合体からナノゲルの形状変化を、小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて解析した。可逆的な共有結合である動的共有結合を用いることで、通常の状態では安定でありながら特定の外部刺激 (熱) により形状が変化し、熱力学的に安定な構造体 (ナノゲル¹) が形成されることを明らかにする。

実験室レベルでは、短時間で S/N 比の良好な回折を測定することが不可能であり、溶液中の高分子の形状を精度良く評価するためには、比較的高い散乱ベクトル q の領域の測定を必要とする。そのため、短時間で高分解能・高精度の X 線回折データが得られる高輝度な SPring-8 の X 線を用いた。

実験： 原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いて側鎖にアルコキシアミンを有する二種類のブロック共重合体 **1** ならびに **2** を合成した。ブロック共重合体を等重量混合した溶液を調製し 100 °C で加熱することで、アルコキシアミンの結合組み換え反応により相補的に反応

するブロック共重合体からナノゲルへの構造変換を行った (**Figure 1**)。所定時間反応させた後、小角 X 線散乱によりナノゲルの形状変化を観察した。検出器としてイメージングプレートを用い、カメラ長 = 2162.5 mm、波長 $\lambda = 0.150$ nm、露光時間 3 min の条件で 2 mm キャピラリー中、ナノゲルのアセトン溶液を測定した。Guinier plot の初期勾配よりナノゲルの回転半径を求め、Kratky plot よりナノゲルの形状変化を評価した。

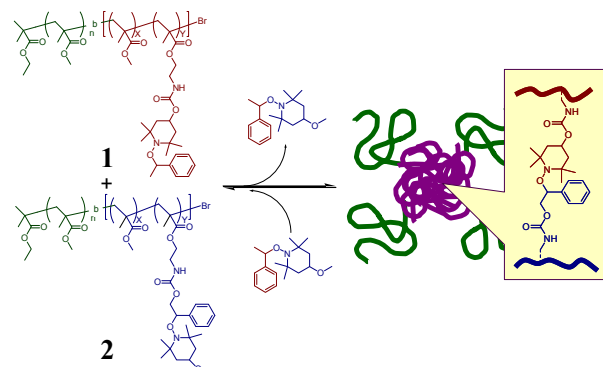


Figure 1. Schematic representation of the morphology transformation from complementarily reactive diblock copolymers to nanogels via exchange reaction of alkoxyamine units.

結果、および、考察： Figure 2a に、様々な濃度のアセトン溶液中で測定したナノゲル (合成条件 : [1]/[2] = 1/1, 24 h) の Guinier Plot を示す。比較的長いカメラ長を用い短時間の測定にもかかわらず、良好な S/N 比の散乱プロファイルが得られた。Guinier 領域内で直線領域が存在し SAXS で測定可能な程度の粒径分布であることが確認された。その他の反応時間においても 24 h と同様に Guinier 領域内に直線領域が存在し、これらの初期勾配より回転半径 R_g を求めた。また、低濃度ほど回転半径が大きくなり (Figure 2b, アセトンがナノゲルに対しやや良溶媒であることを示唆)、濃度外挿を行うことで分子間相互作用の影響を除去し、回転半径が約 11.5 nm 程度の構造体であることが明らかとなった。

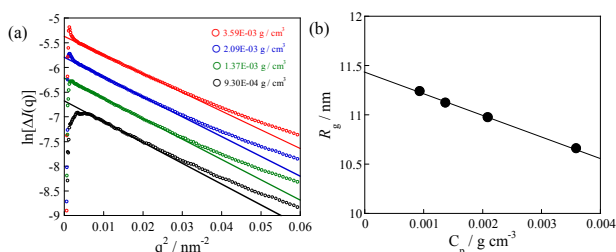


Figure 2. Typical results of (a) Guinier plots of nanogels in various concentration of acetone solution, and (b) concentration extrapolation of R_g .

Figure 3a にナノゲルの形成過程における回転半径の反応時間依存性を示す。反応時間 8 h までは回転半径の増加が見られ、その後、徐々に減少した。これにより以下のようなナノゲルの形成過程が考えられる。反応初期では相補的に反応するブロック共重合体の分子間の架橋反応によりナノゲルのサイズが増大する。その後、架橋に寄与しないブロックの効果により、過剰な架橋反応つまりサイズの増大が抑制される。反応後期では分子内架橋反応が進行し、凝集することで複数のブロック共重合体が脱離し熱力学的に最安定な構造体を形成する。これにより、相補的に反応するブロック共重合体に熱刺激を与えることでナノサイズのゲルが得られ、その構造が濃度や混合比などの反応条件に対応したものであることが明らかとなった。

Figure 3b に、各反応時間における Kratky plot を示す。ブロック共重合体と電子密度のコントラストの大きいアセトンを溶媒とし、SPring-8 の放射光を用いているため広角領域においても S/N 比の高い散乱プロファイルが

得られ、形状に関する議論が可能となった。ブロック共重合体、つまり反応時間 0 h のプロットはガウス鎖の粒子散乱関数より求められるプロットに非常によく類似した曲線となった。さらに、反応時間の増加に伴い、得られた Kratky plot は星型高分子の粒子散乱関数より求めたプロット²と類似した曲線を示した。これは、得られたナノゲルが中心のゲル部分より、過剰なゲル化を抑制するための高分子鎖が伸張した形状、つまり星型構造をとるためであると考えられる。これにより得られたアセトン溶液中におけるナノゲルの形状は Figure 1 に示すような星型構造であることを支持する結果となった。さらに、反応時間の増加に伴い、Kratky plot はより腕の数の多い星型高分子モデルへと移行しており、よりブロック共重合体の会合数の多いナノゲルが生成していることが明らかとなった。

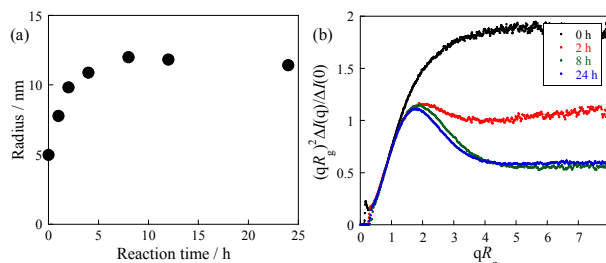


Figure 3. Time dependence of (a) R_g and (b) Kratky plots of nanogels in the case of cross-linking reaction of complementarily reactive diblock copolymer.

以上より、動的共有結合の結合組み換え反応を利用した相補的に反応するブロック共重合体からナノゲルの構造変換過程を小角 X 線散乱により解析することで、得られたナノゲルは反応系において最安定な構造体であることを明らかとした。

今後の課題： 反応濃度や混合比によりブロック共重合体の会合状態を自在に制御することで、ナノゲルの精密な構造設計が実現出来るものと考えられる。

参考文献

- (a) Amamoto, Y.; Higaki, Y.; Matsuda, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Chem. Lett.* **36**, (2007) 774. (b) Amamoto, Y.; Higaki, Y.; Matsuda, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, (2007) 13298.
- Benoit, H. *J. Polym. Sci.* **11**, (1953), 507.