

動的共有結合により連結されたブロック共重合体による
中空ナノ粒子の調製
**Preparation of Hollow Nano-Particle From a Block Copolymer Connected
Dynamic Covalent Bond**

秋葉 勇^a, 増永啓康^b, 亀本康平^a, 成瀬健三^a, 橋田智史^a, 櫻井和朗^a
Isamu Akiba^a, Hiroyasu Masunaga^b, Kohei Kamemoto^a, Kenzo Naruse^a,
Satoshi Hashida^a, Kazuo Sakurai^a

^a北九州市立大学, ^b高輝度光科学研究センター
^aThe University of Kitakyushu, ^bJASRI/SPring-8

動的共有結合によりつながれた両親媒性ブロック共重合体を合成し、そのシェル架橋ミセルを前駆体として、中空ナノ粒子の調製を試み、その構造変化を小角 X 線散乱(SAXS)測定により検討した。シェル架橋ミセルを加熱処理し、動的共有結合の解離を行った結果、SAXS プロファイルに劇的な変化が見られた。この SAXS プロファイルの変化は、ミセルのコアの電子密度が劇的に低下したことによって説明された。このことから、動的共有結合でつながれた両親媒性共重合体のシェル架橋ミセルを用いることにより、中空ナノ粒子の製造が可能であることが示された。

An amphiphilic diblock copolymer connected through a dynamic covalent bond was synthesized. Preparation of a hollow nano-particle was examined using the shell-crosslinked micelle of the amphiphilic diblock copolymer. The change in aggregating structure of the micelle was investigated by small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. SAXS profile from the shell-crosslinked micelle was drastically changed with elevating temperature. Such a change in the SAXS profile was caused because the dynamic covalent bond at the junction point of the block copolymer was decomposed by heating and the polymer composed of the core was isolated from the micelle.

キーワード：中空ナノ粒子、シェル架橋ミセル、小角 X 線散乱、両親媒性ブロック共重合体

背景と研究目的： 中空のナノ微粒子は、他の樹脂との複合化により伸展性を付与したり、高強度化と軽量化の両者を同時に達成できる機能性ナノフィラーとして、また、内部に金属等を担持させることにより、機能性のナノ触媒粒子として期待されている。それ故、安定なナノ中空粒子作成技術の確立は極めて重要な課題である。

申請者らの研究グループでは、動的共有結合により異種ポリマーが連結したブロック共重合体の合成を行ってきた。動的共有結合とは、比較的低い温度で共有結合が開裂し、結合を組み合わせることが出来る共有結合である[1, 2]。この動的共有結合をブロック共重合体の結合点に用いることにより、ブロック共重合体から一成分のみを選択的に分離することが可能である[1]。ブロック共重合体は選択溶媒中で安定なミセルを形成することが知られている。また、最近では、ブロック共重合体ミセルのシェルのみを選択的に架橋する技術も確立しつつある[3]。そこで、本研究では、この動的共有結合をもつブロック共重合体が

選択溶媒中で形成するミセルにシェル架橋を施し、そこからコア成分のみを選択的に除去することによって、ナノ中空粒子の作成を試みる。この手法によりナノ中空粒子を得ることができれば、極めて安定かつ均一なナノ中空粒子の製造手法を確立することとなり、ナノテク産業への波及効果が大きいと考える。

本研究では、シェル架橋ミセルやそこからコア成分のみを選択的に除去した微粒子の構造を小角X線散乱測定に解析することが目的である。

実験： 動的共有結合でつなげられたブロック共重合体として、ポリアクリル酸-block-ポリスチレン(PAA-b-PS)の合成を行った[1]。合成は、ATRPとNMRPの両制御ラジカル重合開始能を持つ二官能型開始剤を用い、逐次制御ラジカル重合により合成した。得られたPAA-b-PSを両溶媒であるTHFに溶解後、PAAに架橋を施し、溶媒をPAAの選択溶媒である水に置換することにより、中空粒子の前駆体であるシェル架橋ミセルを得た。これを熱処理す

ることにより、動的共有結合の開裂させ、中空粒子の調製を試みた。

得られたシェル架橋ミセル溶液及び中空粒子溶液に対して、小角X線散乱(SAXS)測定及び動的光散乱(DLS)測定を行った。SAXS測定は、SPring-8のBL-40B2にて実施した。

結果、および、考察： DLS 測定の結果、両親媒性ブロック共重合体のシェル架橋ミセルを加熱することにより、ミセルのサイズが劇的に変化することが見出された。このことは、加熱によりブロック共重合体のブロック鎖間の動的共有結合が加熱により切断されたために生じたと考えることが出来る。この加熱前後での構造変化をより詳細に検討するために、SAXS 測定を行った。Fig.1 に、シェル架橋ミセル及び中空化処理を施した溶液からのSAXS プロファイルを示す。中空処理の有無でSAXS プロファイルが大きく異なることが分かる。これは、中空処理により、ミセル断面の電子密度プロファイルが大きく変化するためであると考えられる。このことを考慮し、コア-シェルモデルを用いて SAXS プロファイルを計算し、実験の SAXS プロファイルと比較した結果、シェル架橋ミセルのコアの電子密度を低くすることにより、加熱処理後のSAXS プロファイルと良く一致することが分かった。それ故、加熱処理により、ブロック鎖間の動的共有結合が解離し、コア部を構成していたポリマー鎖が溶媒中に溶出したことが示唆され、中空ナノ粒子が得られたと考えることが出来る。しかし、コアの電子密度が

極めて低いモデルに対して計算した結果とは比較的良い一致をしたが、中空粒子のモデルに対する計算とは良い一致が得られたかった。そのため、コア部を構成するポリマー鎖は完全には除去されず、粒子のコア部に残存していると考えることが出来る。コア部へのポリマー鎖の残存はシェル部を架橋しているために生じたと考えることが出来る。

今後の課題： 今回の結果から、動的共有結合を結合点に持つ両親媒性ブロック共重合体から中空ナノ粒子を製造する手法を示すことができた。しかしながら、本手法では、シェル部に架橋を施しているため、コア部を構成する高分子鎖を完全に除去することが出来ていない。今後、完全な中空ナノ粒子を製造するためには、シェル部の架橋密度の最適化やコア部を構成するブロック鎖の分子量の調節、コア部を溶出する溶媒の最適化が必要である。

参考文献

- [1] K. Shanmugananda Murthy, Q. Ma, C. G. Clark, Jr., E. E. Remsen, and K. L. Wooley, *Chem. Commun.*, **2001**, 773.
- [2] . Li, J. He, L. Li, and J. Cao, *Macromolecule*, **1999**, 32, 7012.
- [3] Q. Ma., and K. L. Wooley, *J. Polym.Sci., Polym. Chem. Ed.*, **2000**, 38, 4805.

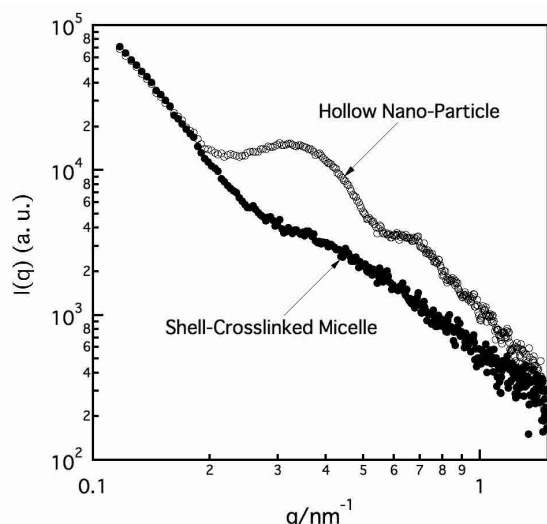


Fig. 1 SAXS profiles from shell-crosslinked micelle and hollow nano-particle.