

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550248

研究課題名(和文) シェル架橋ミセルを前駆体とした高分子中空ナノ粒子の創製と応用

研究課題名(英文) Invention of Polymeric Hollow Nanoparticles using Shell-crosslinked Polymer Micelles as Precursors and Their Application

研究代表者

秋葉 勇 (Akiba, Isamu)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：80282797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、親水鎖と疎水鎖が熱で容易に開裂するアルコキシアミンにより結合した両親媒性ブロック共重合体よりなる高分子ミセルのシェルのみに選択的な架橋を施すことにより架橋高分子ミセルを合成し、これを前駆体に用いることで中空ナノ粒子を創出する事を試みた。

小角X線散乱測定の結果、親水鎖にポリアクリル酸、疎水鎖にポリスチレンを持つシェル架橋高分子ミセルが調製されている事を確認した。さらに、このシェル架橋ミセル溶液とトルエンの二相混合物を加熱する事により、親疎水鎖間の結合が開裂し、疎水鎖がトルエン相に移行する事により中空ナノ粒子を得る事に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, invention of polymeric hollow nano particles was examined by using shell-crosslinked polymer micelles composed of amphiphilic block copolymers having an alkoxyamine group, which is easily cleaved by heating, between hydrophilic and hydrophobic chains.

Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements indicated that shell-crosslinked polymer micelles composed of amphiphilic poly(acrylic acid)-block-polystyrene were successfully prepared. In addition, by heating the aqueous solution of the resulting shell-crosslinked micelles in the presence of large amount toluene, polymeric hollow nano particles were formed due to cleavage of alkoxyamine connections between hydrophobic and hydrophilic chains, and transport of hydrophobic polystyrenes to toluene phase. Therefore, it was concluded shell-crosslinked polymer micelle having alkoxyamine between hydrophobic and hydrophilic chains is an excellent precursor to prepare polymeric hollow nano particles.

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：高分子化学

キーワード：高分子ミセル 両親媒性ブロック共重合体 小角X線散乱

1. 研究開始当初の背景

中空ナノ粒子は、高い比表面積、低密度さらには内部への物質内包能などの特性から、材料の軽量化や薬物送達システムのキャリアーなど、グリーンイノベーションやライフイノベーションにおいて多に注目を集める材料である。無機材料による中空微粒子は、有機物のナノ粒子をテンプレートとする事により容易に得る事が出来る。一方、有機高分子のみを用いて中空ナノ粒子を調製する場合、前駆体粒子内部のみを選択的に燃焼させるなどの、無機中空粒子に用いてきた手法をとる事ができない。しかし、有機高分子において、安定的に中空ナノ粒子を調製する事が出来れば、表面の柔軟性や多官能性さらには無機化合物と比較して格段に軽量であるなど、多くの利点が見られる。

申請者らはこれまでに、両親媒性ブロック共重合体からなる高分子ミセルの親水性外殻のみを架橋したシェル架橋ミセルについて研究を行ってきた。一連の研究において、シェル架橋ミセルは、周辺環境等の変化に対して構造を安定的に維持することを見だしている。それ故、このシェル架橋ミセルからコアのみを取り除く事が出来れば、有機高分子からなる中空ナノ粒子の創製が実現すると期待できる。

2. 研究の目的

上記の背景を鑑み、本研究では、シェル架橋ミセルを前駆体に用いた高分子中空ナノ粒子の創製とその物性について検討する事を目的とする。具体的には、シェル架橋ミセルの構成成分である両親媒性ブロック共重合体の疎水鎖と親水鎖の結合部位に動的共有結合を導入する事により、比較的容易にミセルのコアとシェルの切断を可能にし、そこから疎水性成分のみを取り出す事により、中空ナノ粒子を調製する方法論の確立および得られた中空ナノ粒子の特性について検討し、高分子複合材料のフィラーなど、応用について検討する事を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 上記の目的を達成するために、図1に示す重合開始剤を合成した。この開始剤は、図のA部が原子移動ラジカル重合(ATRP)の開始剤、B部がニトロキサイド媒介制御ラジカル重合(NMRP)の重合末端となる、タンデム型の重合開始剤である。

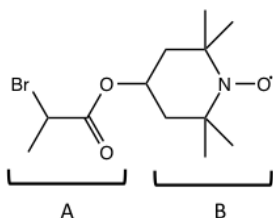


図1 タンデム型制御ラジカル重合開始剤

この開始剤を用い、図2に示す合成経路により、分子量、ブロック共重合体の内部組成の異なる両親媒性ブロック共重合体を15種類合成した。なお、両親媒性ブロック共重合体において、疎水性のポリスチレン鎖と開始剤部分の結合が動的共有結合になっている。

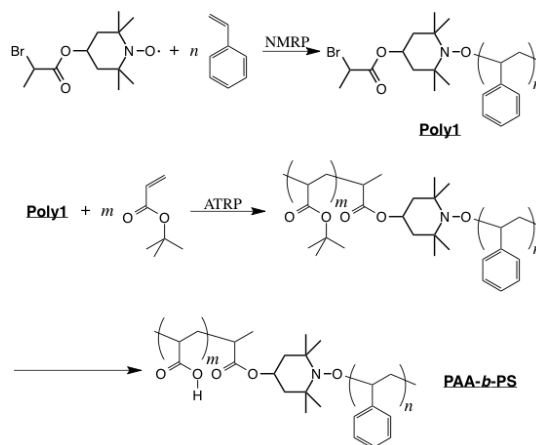


図2 タンデム型制御ラジカル重合開始剤を用いた両親媒性ブロック共重合体の合成経路

(2) 得られた両親媒性ブロック共重合体のTHF溶液を調製し、ジアミノ化合物を用いてPAA鎖のみを選択的に架橋し、次いで溶媒置換法により溶媒を水に置換してシェル架橋ミセル水溶液を得た。さらに、この水溶液を多量のトルエンに加え、水相-トルエン相からなる2相混合物とした。この2相混合物を強撹拌下で90℃に加熱した。この際、TEMPOを少量加えた場合とTEMPOを加えない場合について検討を行った。

(3) シェル架橋ミセル水溶液のキャラクタリゼーションは、動的光散乱、小角X線散乱(SAXS)により行った。SAXSの測定は、SPring-8のBL-40B2ビームラインにて行った。

4. 研究成果

図3にシェルに架橋を施していないPAA-*b*-PSミセル、PAA部に部分架橋を施したシェル架橋PAA-*b*-PSミセルおよびシェル架橋ミセルに対して加熱、トルエン処理を施して得られたナノ粒子(中空粒子)からのSAXSプロファイルを示す。未架橋のPAA-*b*-PSミセル(黒)と比較してシェル架橋PAA-*b*-PSミセル(青)およびは中空粒子(赤)、曲線が右側へ移動している事が分かる。この事は、シェルを架橋する事によりミセルのサイズが減少した事を示している。Guinier解析から、未架橋ミセルの回転半径(R_g)は21nmであり、シェル架橋ミセルおよび中空粒子は $R_g = 15$ nmと見積もられた。この架橋によるミセルの

体積収縮は、架橋によりミセルのシェル部が収縮した事を示している。それ故、架橋前後において、シェルの密度が大きく変化していると考えられる。この事は、シェル架橋の有無により散乱曲線の形状、特に $0.3 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ に見られる振幅の高さや明瞭さの違いからも示唆される。

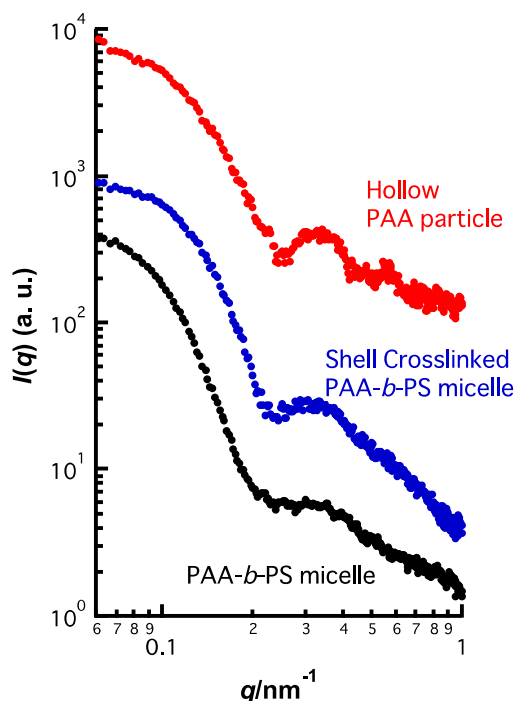


図3 PAA-*b*-PS ミセル、シェル架橋 PAA-*b*-PS ミセルおよびシェル架橋 PAA-*b*-PS ミセルに対し、加熱-トルエン抽出処理を施して得られたナノ粒子からの SAXS プロファイル

これらの SAXS プロファイルに対して、コア-シェル二層球モデルを用いた理論解析を行い、粒子内部の電子密度プロファイルを計算した。図4に理論解析の結果得られた各ナノ粒子内部の電子密度プロファイルをしめす。架橋を施す前の PAA-*b*-PS ミセルでは、コアの電子密度が高く、シェルと溶媒の電子密度は近い値となっている。シェルに架橋を施した PAA-*b*-PS ミセルにおいては、コアのサイズは未架橋の PAA-*b*-PS ミセルと同じであるが、シェルの厚みが減少し、シェルの電子密度が相対的に上昇し、コアの電子密度に近づいている事が分かる。この事は、シェルを選択的に架橋する事によりシェルが収縮し、密度が上昇している事を示している。最後に、このシェル架橋ミセルに対して加熱-トルエン抽出処理を施して得られた粒子に対して得られた電子密度プロファイルでは、粒子のコアおよび粒子全体の大きさはシェル架橋 PAA-*b*-PS ミセルから変化していない。一方、この粒子のコアの電子密度が溶媒と同じ値になり、シェルのみが高い値を示している。この事は、処理前には PS によりナノ粒子のコアが充填されていたが、加熱-トルエン抽

出処理により、PS と PAA 間の動的共有結合が開裂し、遊離した PS 鎖がトルエンによってミセル内部から排出された事により生じたミセル内部が溶媒である水で満たされている事を示している。すなわち、シェル架橋 PAA-*b*-PS ミセルを加熱-トルエン抽出処理を施す事により、架橋された PAA ゲルがシェルとなった中空ナノ粒子が形成されたことが分かる。

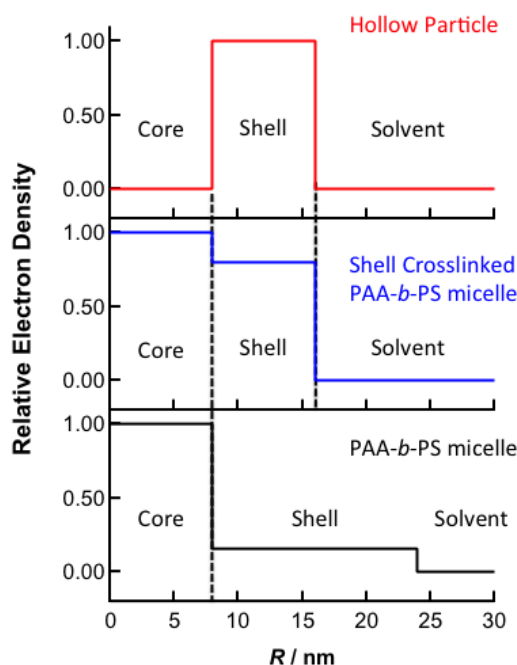


図4 PAA-*b*-PS ミセル、シェル架橋 PAA-*b*-PS ミセルおよびシェル架橋ミセルに対して加熱-トルエン処理を施して得られたナノ粒子の SAXS プロファイルに対するコア-シェル二層球モデルを用いて解析した結果得られたナノ粒子内部の電子密度プロファイル。原点はミセルの中心である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

1. Sakou, M.; Takechi, A.; Murakami, S.; Sakurai, K.; Akiba, I. Study of the Internal Structure of Polymer Micelles by Anomalous Small-angle X-ray Scattering at Two Edges. *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 1407-1413. (査読有)
2. Venkataraman, S.; Chowdhury, Z. A.; Lee, A. L.; Tong, Y. W.; Akiba, I.; Yang, Y. Y. Access to Different Nanostructures via Self-Assembly of Thiourea-Containing PEGylated Amphiphiles. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 652-658. (査読有)

3. Sanada, Y.; Akiba, I.; Sakurai, K.; Shiraiishi, K.; Yokoyama, M.; Mylonas, E.; Ohta, N.; Yagi, N.; Shinohara, Y.; Amemiya, Y., Hydrophobic Molecules Infiltrating into the Poly(ethylene glycol) Domain of the Core/Shell Interface of a Polymeric Micelle: Evidence Obtained with Anomalous Small-Angle X-ray Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2574-2582. (査読有)
4. Akiba, I.; Takechi, A.; Sakou, M.; Handa, M.; Shinohara, Y.; Amemiya, Y.; Yagi, N.; Sakurai, K., Anomalous Small-Angle X-ray Scattering Study of Structure of Polymer Micelles Having Bromines in Hydrophobic Core. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6150-6157. (査読有)

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 中西亮輔, 木下雅貴, 櫻井和朗, 秋葉勇 “放射光で見る高分子ミセル内部における低分子量化合物の空間分布”第 63 回高分子年次大会, 2014.5.29, 名古屋
2. 中島沙理, 木下雅貴, 秋葉勇 “異なる寸水鎖を持つブロック共重合体からなる高分子複合体の pH 応答性”第 63 回高分子年次大会, 2014.5.29, 名古屋
3. 釘本大資, 秋葉勇 “両親媒性 AnB 型ポリマーの会合構造”第 62 回高分子討論会, 2013.9.12, 金沢
4. 秋葉勇, 木下雅貴, 真田雄介, 櫻井和朗 “小角 X 線異常散乱法による高分子ナノ粒子の内部構造解析”第 62 回高分子討論会, 2013.9.12, 金沢
5. 坂本俊介, 真田雄介, 秋葉勇, 高田斗志彦, 櫻井和朗 “SAXS、FFF-MALS を用いた AB3 型ブロックコポリマーの構造解析”第 62 回高分子討論会, 2013.9.11, 金沢
6. 木下雅貴, 大倉彩, 櫻井和朗, 秋葉勇 “小角 X 線異常散乱による pH 応答性ミセルの構造変化の追跡”第 62 回高分子年次大会, 2013. 5.31, 京都
7. 坂本俊介, 真田雄介, 秋葉勇, 高田斗志彦, 櫻井和朗 “ポリエチレン/ポリエチレングリコールブロック共重合体の構造解析”第 62 回高分子年次大会, 2013. 5.30, 京都
8. 秋葉勇, 酒匂恵, 武智敦郎, 櫻井和朗 “小角 X 線異常散乱を用いた両親媒性高分子の会合構造解析”第 61 回高分子討論会, 2012.9.21, 名古屋
9. Sakou, M.; Takechi, A.; Sakurai, K.; Akiba, I. “Structural Analysis of Poly(4-vinylphenol)-block-poly(4-bromostyrene) Micelle with Anomalous Small-angle X-ray Scattering” 第 61

- 回高分子年次大会, 2012.05.31, 横浜.
10. Sanada, Y.; Iino, C.; Akiba, I.; Yagi, N.; Shinohara, Y.; Amemiya, Y.; Sakurai, K. “Structural Analysis for Micelle of Cationic Lipid Bromine Modified with Anomalous Small X-ray Scattering”, 第 61 回高分子年次大会, 2012.05.31, 横浜.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1)研究代表者
秋葉 勇 (AKIBA, Isamu)
北九州市立大学・国際環境工学部・教授
研究者番号：80282797

(2)研究分担者
なし ()

研究者番号：

(3)連携研究者
なし ()

研究者番号：