

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620171

研究課題名(和文) サイズ排除ナノリアクターの創製と新規ポリマー合成法の開発

研究課題名(英文) Development of novel polymerization technique and nano-reactor driven by size exclusion principle

研究代表者

樋口 剛志 (HIGUCHI, TAKESHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50547304

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、簡便かつ低環境負荷で分子量の揃ったポリマーを再現性良く合成できる新規ポリマー合成システムの確立を目的とした。この目的を達成するために、表面にナノサイズのチャンネルを有し、内部に重合用触媒を有する中空粒子の作製を試みた。表面に直径数十nmのシリンダー構造を有するコア-シェル型微粒子の作製に成功した。また、表面に直径50 nmの球状空隙を有する中空粒子の作製にも成功した。さらに、本研究のコンセプトである「空間制御された反応場を用いた有機分子の合成」を発展させることで、金属フタロシアニンナノ結晶の1段階合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, we are aimed at a development of novel polymerization technique, which can produce a polymer having narrow molecular weight distribution with high reproducibility and low environmental burden. To achieve this polymerization, we designed a hollow polymeric particle with surface nano-channels and catalysts for polymerization reaction. The core-shell particles having cylindrical structures with several tens of nm diameter were successfully prepared from homopolymer and block copolymer blend system. The hollow particles with spherical pores with 50 nm diameter at the particle surfaces were also prepared. Furthermore, one-pot synthesis of metal phthalocyanine nano-crystals were carried out by using a nano-reactor based on the research concept, that is a synthesis of organic compound in a nano-sized confined space.

研究分野：高分子構造

キーワード：高分子微粒子 ミクロ相分離 コアシェル粒子 中空粒子

1. 研究開始当初の背景

今日に至る高分子合成化学の発展は素晴らしく、これまで様々な重合法が開発されてきた。特に、分子量分布の極めて狭いポリマーが合成可能なリビング重合は学術的・工業的にも注目を集めており、近年はリビングラジカル重合の一つである可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合や原子移動ラジカル重合 (ATRP) の開発により、比較的容易にリビング重合を行えるようになってきた。しかしながら、いずれの重合法においても、フラスコ内で反応を行うバッチ式であるため、得られる高分子の分子量分布を毎ロット完全に同じにすることは不可能である。低分子化合物の合成では分子量が一義的に決まるためバッチ式でも問題はないが、高分子には分子量分布があるため、バッチ式という従来の合成システムの抜本的な改革が必要である。

代表者はこれまでに、良溶媒に高分子を溶解させた、少量の貧溶媒を加えた後、徐々に溶媒を蒸発させる手法 (自己組織化析出法) を用いて高分子微粒子の内部相分離構造の制御を精力的に行ってきた。粒子内部にラメラ構造やシリンダー構造といったマイクロ相分離構造を持つ微粒子が得られることを報告している。また、ホモポリマーとブロックコポリマーのブレンド粒子から、一方のポリマー相を架橋し、未架橋のホモポリマーを溶解させることでナノ細孔を持った多孔質粒子を得ることに成功している。このナノ細孔の内部はポリマーブラシが生えた構造になっていることから、温度応答性ポリマーを用いることで細孔の開閉制御が可能でナノチャンネルが形成できると考えた。さらに、粒子の内部に中空コアを作製すれば、ナノリアクターになり、この粒子コア内で重合反応を行えば、コアを満たした時点で自動的にポリマー鎖の成長が停止することで、コアの大きさに従った分子量分布の狭いポリマーが合成できると考えた。この粒子が再利用可能であれば、分子量分布が同じポリマーを毎回合成できると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、簡便かつ低環境負荷で分子量の揃ったポリマーを再現性良く (つまりは反応ロットに依存しない) 合成できる新規ポリマー合成システムの確立を目的とした。この目的を達成するために、物質透過能を外部刺激で制御可能なナノサイズのチャンネルを表面に有し、内部に重合用触媒を有する中空粒子 (以下 Size Exclusion Nano-reactor: SENA 粒子と呼称する。) の開発を目的とした。

3. 研究の方法

SENA 粒子の作製法として、以下の2つのアプローチを検討した。

(1) 代表者がこれまで行ってきた高分子微粒子作製法である自己組織化析出法では、微粒子を構成している高分子の溶媒に対する

親和性を制御することによって、コア-シェル粒子が作製できることを報告している。この方法を SENA 粒子の作製に応用した。具体的には、疎水性の強い Polyisobutylene と Polyisobutylene に比べて疎水性の弱いジブロック共重合体である Poly(styrene-*b*-isoprene) を様々な割合で混合したテトラヒドロフラン (THF) 溶液を調製した。これらの溶液に水を加えた後、徐々に THF を蒸発させることによって、サブミクロンサイズの微粒子を作製した。得られた微粒子の内部構造を透過型電子顕微鏡により観察を行った。

(2) (1) と同様の作製法を用いて、Polystyrene コア、アミノ末端 Polybutadiene シェルから成るコア-シェル型の高分子微粒子を作製した。作製したポリマー微粒子 (アミノ基により正に帯電) と負の表面電荷を有するシリカ粒子分散液を加えることによって、Polybutadiene シェル相にシリカ粒子が埋没したコア-シェル型を作製した。Polybutadiene シェル相を架橋した後、フッ化水素酸によりシリカ粒子を、有機溶媒によって Polystyrene コア相を溶解させ除去することで中空粒子を作製した。さらに、Ene-thiol クリック反応を用いて触媒を Polybutadiene シェル相への固定を試みた。

(3) 本研究のコンセプトである「空間制御された反応場を用いた有機分子の合成」に基づき、新たに金属フタロシアニンの合成反応をナノ空間中で行うことで、金属フタロシアニンナノ結晶の1段階合成を試みた。

4. 研究成果

(1) Polyisobutylene とジブロック共重合体から成るコア-シェル型微粒子の作製

図 1 に作製したコア-シェル型微粒子 ($0s0_4$) の断面 TEM 像を示す。図中の暗部が $0s0_4$ によって染色されている Poly(styrene-*b*-isoprene) 中に含まれている Polyisoprene 相であり、図中の明部が染色されていない Polyisobutylene 相である。図 1 上図に示すようにラメラ構造を形成する Poly(styrene-*b*-isoprene) を用いた場合は、シェル相にラメラ構造に起因するオニオン状のマイクロ相分離を有するコア-シェル型微粒子が形成されていることがわかった。一方、図 1 下図に示すように Polystyrene シリンダー構造を形成する Poly(styrene-*b*-isoprene) を用いた場合は、シェル相にシリンダー構造を有するコア-シェル型微粒子が形成されていることがわかった。形成された全ての粒子ではないものの、シェル相に形成したシリンダー構造がコアの Polyisoprene 相と繋がったチャンネル構造を形成している粒子も観察されたことから、目的としていた表面にナノチャンネルを有する粒子の作製に成功したと言える。

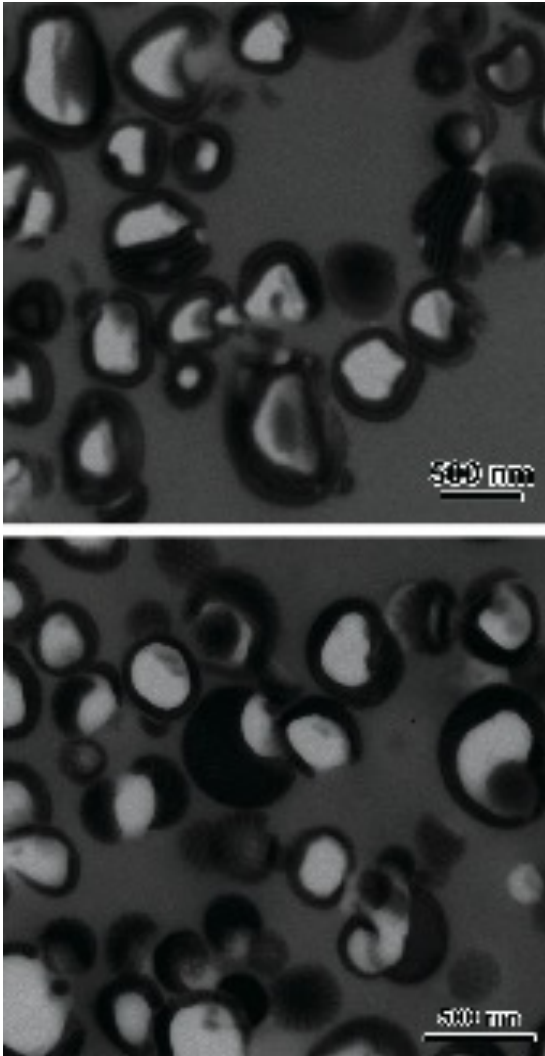


図 1 Polyisobutylene とジブロック共重合体から成るコア-シェル型微粒子の TEM 像。上図：シェル相にラメラ構造を有するコア-シェル型微粒子 (OsO₄ 染色)。下図：シェル相にシ

(2) 静電相互作用を利用した SENA 粒子の作製

高分子微粒子の表面電荷を利用して、シェル相に数十 nm の空孔を有する中空粒子の作製を検討した。自己組織化析出法を用いて、Polystyrene コア、アミノ末端 Polybutadiene シェルから成るコア-シェル型の高分子微粒子を作製した。得られたコア-シェル型粒子の表面電荷を測定したところ、+30 mV 程度であった。この微粒子分散液に負の表面電荷を有するシリカ粒子（直径 50 nm）分散液を加え、Polybutadiene シェル相に静電相互作用によってシリカ粒子を吸着させた。このとき、用いる Polybutadiene の分子量を変えて検討を行った。その結果、分子量が大きい場合はシリカ粒子がシェル相表面に吸着していたが、1 万以下にすることによって、表面に吸着したシリカ粒子が Polybutadiene シェル相内部へと拡散していくことが明らかになった。Polybutadiene 相を架橋した後、フッ化

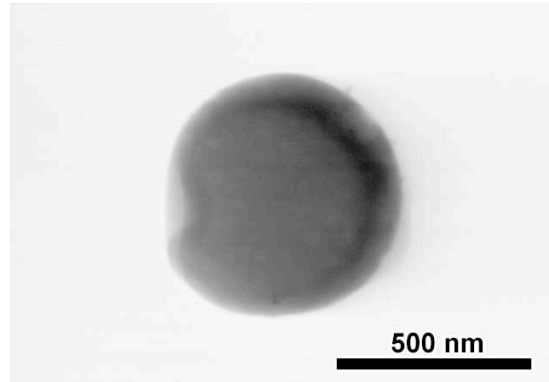


図 2 コアポリマーおよびシェル相中のシリカ粒子を除去した後の高分子微粒子の TEM 像 (OsO₄ 染色)。

水素酸によりシリカ粒子を除去、さらに THF を用いてコアの Polystyrene 相を除去した。最終的に得られた微粒子の TEM 像を図 2 に示す。コアの Polystyrene 相を除去したことによって、微粒子の力学強度が低下し、TEM サンプル作製時の乾燥によってできた大きな凹みが観察されたことから、コア相をほとんど除去できていると考えられる。また、微粒子表面にはシリカ粒子の直径と一致した空隙が観察されたことから、50 nm の孔が空いた架橋 Polybutadiene シェル相のみからなる中空粒子の作製に成功した。さらに、架橋に使われていない 2 重結合に対して、Ene-thiol クリック反応を用いた触媒担持を試みた。反応条件等を検討した結果、触媒活性を維持しながら粒子表面に触媒を担持することは困難であった。

(3) 金属フタロシアニンナノ結晶の 1 段階合成

本研究のコンセプトである「空間制御された反応場を用いた有機分子の合成」を進展させ、ナノ空間中で金属フタロシアニン (PC) の合成反応を行い、金属フタロシアニンナノ結晶の 1 段階合成を試みた。金属フタロシアニンは化学的・熱的安定性の高い顔料として古くから用いられており、近年は、色素増感型太陽電池や非線形光学材料等の機能性材料にも用いられている有用な化合物である。これまでに金属 PC ナノ結晶を前駆体溶液から直接合成する手法は報告されていない。

得られた生成物の TEM 像を図 3(b) に示す。直径 100 nm 程度の球状粒子が多数観察された。高倍率観察（挿入図）から、この粒子は約 20 nm の微小結晶の凝集体であることがわかった。図 3 (c) に示すように、粒子分散液は透明な青色を呈していた。粒子分散液の紫外可視吸収スペクトルおよび透過スペクトルを図 3 (d) に示す。波長 500~800 nm にブロードな吸収（吸収ピーク：607, 691 nm）と 342 nm に吸収ピークを有しており、それぞれ CuPC の Q 帯と Soret 帯の吸収ピークと一致していることから、得られたナノ結晶は

CuPC であることが明らかになった。透過スペクトルより、透過率の最小値は 3.17% (607 nm)、最大値は 80.2% (490 nm)であり、その差は 77%であった。これより、CuPC をナノ粒子化することで散乱光を抑制できていることが示された。また、CuPC ナノ粒子と同様に ZnPC ナノ粒子の作製も成功したことから、本作製法は、金属 PC ナノ結晶の直接合成法として有用であることが示された。

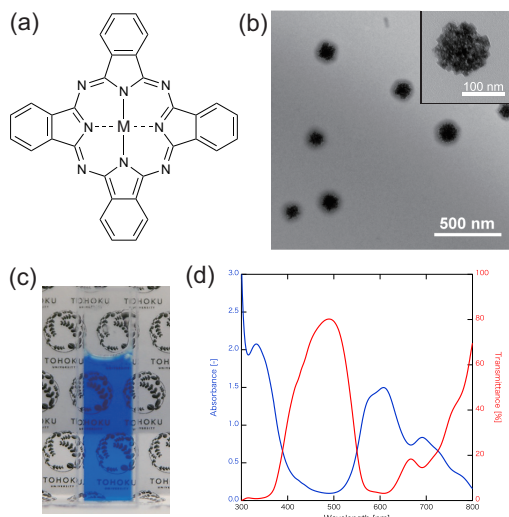


図 3 (a) 金属フタロシアニンの化学構造式。銅フタロシアニンナノ結晶の (b) TEM 像、(c) 光学写真、(d) 吸光度および透過スペクトル。

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 2 件)

- ① Takeshi Higuchi, Hidekazu Sugimori, Hiroshi Yabu, Hiroshi Jinnai, “Controlled incorporation behavior of gold nanoparticles into ABC triblock terpolymer with double-helical morphology”, *Polymer Journal*, 査読あり, Vol. 48, 2015, pp. 509-515, DOI: 10.1038/pj.2016.19
- ② Yuta Saito, Takeshi Higuchi, Hiroshi Yabu, “One-pot UV-assisted Synthesis of Metal Phthalocyanine Nanocrystals”, *ChemNanoMat*, 査読あり, Vol. 1, No. 2 2015, pp. 92-95, DOI: 10.1002/cnma.201500017

[学会発表] (計 5 件)

- ① 樋口剛志, 齊藤祐太, 平井裕太郎, 藪浩, “金属フタロシアニンナノ結晶の One-pot 合成”, 2015 高分子学会東北支部研究発表会 (招待講演), 2015 年 11 月 12 日～2015 年 11 月 13 日, 秋田大学

(秋田市)

- ② 樋口剛志, Marco Pinna, Andrei V. Zvelindovsky, 陣内浩司, 藪浩, “ジブロック共重合体微粒子の内部相分離構造に関する実験・理論面からの考察”, 第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日～2015 年 5 月 29 日, 札幌コンベンションセンター (札幌市)
- ③ 樋口剛志, 齊藤祐太, 杉森秀一, 藪浩, “UV 光照射による金属フタロシアニンナノ結晶の One-pot 合成”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11 日～2015 年 3 月 14 日, 東海大学 (平塚市)
- ④ 佐藤浩喜, 金原雅晃, 齊藤祐太, 樋口剛志, 藪浩, “ポリマー微粒子の表面機能化と無機ナノ粒子とのハイブリッド化による機能性材料の作製”, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24 日～2014 年 9 月 26 日, 長崎大学 (長崎市)
- ⑤ 金原雅晃, 樋口剛志, 下村政嗣, 陣内浩司, 藪浩, “Au nanoparticles/polymer composite particles fabricated via electrostatic interaction”, IUMRS-ICA 2014, 2014 年 8 月 24 日～2014 年 8 月 30 日, 福岡大学 (福岡市)

[図書] (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樋口 剛志 (HIGUCHI, Takeshi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50547304