

平成 21 年 5 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2006 ~ 2008

課題番号：18550107

研究課題名 (和文) 高分子ナノカプセルにおけるガラス転移ダイナミックスの特性化

研究課題名 (英文) Characterization of glass transition dynamics of polymer nano-capsules

研究代表者 佐々木 隆 (SASAKI TAKASHI)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50242582

研究成果の概要：本研究は、厚さが数十ナノメートルの高分子からなるシェル層と、カルシウム結晶体のコア部分で構成されるカプセル微粒子の熱物性、とくにガラス転移温度 (T_g) での分子運動特性を明らかにすることを目的とした。高分子シェルのガラス転移挙動はナノサイズのシェルに特有の特異な T_g の上昇や運動の協同性の減少挙動がみられることがわかった。これはコア/シェル界面の影響や高分子網目構造の不均一性などに起因することが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,600,000	0	1,600,000
2007 年度	900,000	270,000	1,170,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	600,000	4,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子物性、ガラス転移

1. 研究開始当初の背景

高分子ナノカプセルは医療分野などへの応用が期待される材料であり、その合成と応用技術の昨今の進歩は著しい。それにともない、高分子ナノ材料の物理的性質の解明とその最適化が重要となってきた。とくに、ナノ材料のガラス転移や結晶化のダイナミックスはバルクとはかなり異なることが明らかになり、注目を集めている。例えば厚さ 100 nm 以下

の超薄膜のガラス転移温度 T_g はバルク試料とはかなり異なる。さらに、直径が数十 nm 程度の高分子微粒子、高分子ナノカプセル、ナノサイズの細孔内に閉じ込められたガラス形成物質はそれぞれ特異なガラス転移挙動を示す。このように、ガラス転移挙動はサイズや界面状態だけでなく形状によっても異なることが明らかにされつつある。さらに、球状ベシクル内で合成した厚さ数 nm 程度の架橋

した中空高分子カプセルは、テンプレート分子を取り除くと収縮し、シェル厚化が起こる。棒状コア/シェル微粒子の中空化においても同様の収縮現象が起こる。

以上のような多様な高分子ナノ材料のガラス転移挙動の原因は今のところ明らかになっておらず、機能性高分子ナノカプセルの開発においては、そのメカニズムの解明が重要であることが認識されている。

2. 研究の目的

本研究では上記の背景をふまえ、高分子ナノ材料のガラス転移ダイナミクスがなぜバルクと異なるのかを明らかにすることを最終目的とし、そのための1つの有力な系である高分子ナノカプセルについて、そのガラス転移挙動をバルク試料と比較しながら詳細に研究する。

本研究で合成するナノカプセルは、おもに棒状および球状のコア/シェル型微粒子とその中空微粒子である。これらはいずれも厚さが5~100 nm程度の非晶性高分子シェル層を有している。これらの合成は、われわれが独自に開発したシード乳化重合による方法などで行う。

ガラス転移ダイナミクスの特性化は、温度変調示差走査熱分析 (TMDSC) を用いて T_g と過冷却液体に存在する動的特性長さ ξ の評価により行う。後者の値はバルクと異なることが予想され、これがガラス転移挙動のバルクとの違いの原因に深く関わると考えられる。さらに、構造緩和における緩和時間の温度依存性などの評価も行う。

本研究で得られる知見は、ソフトマターの基礎物性研究としてのガラス転移メカニズム解明への重要な手がかりとなることが期待されると同時に、ナノカプセル応用技術の今後の発展に大きく貢献することが予想される。

3. 研究の方法

(1) 高分子ナノカプセルの合成

炭酸カルシウム棒状微粒子 (ウィスカル) をコアとして、シード乳化重合によりその表面に高分子シェル層を形成させる。シェル材料は架橋ポリスチレン、および架橋 PMMA とし、さまざまなシェル厚と架橋度の試料、

および対応するバルク試料を合成する。また、得られたカプセルの中空化も行う。得られたカプセル微粒子の形状、サイズ、コア/シェル比などを分析する。

(2) 別法によるナノカプセルの合成

ベシクルテンプレート法、および吸着法によるナノカプセルの合成を行う。前者では単層ベシクルの層間にスチレン、MMA などのビニルモノマーを膨潤させた後、光ラジカル重合により球状の中空カプセルを合成する。後者では、カチオン性、およびアニオン性電解質高分子の交互吸着法により、炭酸カルシウムウィスカル表面に高分子シェル層を形成させる。ここでは、キトサンとキトサン硫酸塩を用い、さらにジイソシアネートにより架橋を行ってシェル層の補強を行う。

(3) 高分子ナノカプセルのガラス転移挙動の評価

得られた種々のカプセル微粒子について、温度変調 DSC 測定などによりガラス転移温度 T_g 、 T_g における動的特性長さ ξ 、および T_g 近傍での構造緩和に関連する種々のパラメータの評価を行う。コア/シェル微粒子、中空微粒子、および対応するバルク試料の結果を比較検討し、高分子ナノカプセルのガラス転移挙動の特性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) ポリスチレン、PMMA ナノカプセルの合成

シード乳化重合法によりシェル厚 20~130 nm、架橋度 0~5% のポリスチレンカプセル微粒子を合成することができた。PMMA シェルを有するカプセルについてはシェル厚 20~45 nm、架橋度 0~7% の試料を合成することができた。また、重合条件により、膜厚を制御できることがわかった。さらに、重合メカニズムを検討したところ、ポリスチレン/ジビニルベンゼン系の重合では、乳化重合と懸濁 (バルク) 重合が競合して起こっていることが明らかになった。これらの割合は界面活性剤の濃度に大きく依存することもわかった。

(2) ナノカプセルのガラス転移挙動

ポリスチレンカプセルについて、バルク試料に対するシェルの T_g の比は図 1 のように

膜厚の減少とともに増大することがわかった。このような結果はコア/シェル微粒子のみならず中空試料においてもみられた。これは従来の説である界面近傍での高分子鎖の吸着による易動度の低下では、説明できない興味深い現象である。この原因については、①架橋セグメントのコア/シェル界面近傍への局在化、および②ナノサイズのシェル中での高分子鎖の不安定な configuration の効果という2つが考えられる。

T_g における特性長 ζ は架橋度の増大とともに減少した。これは、①架橋の不均一性が架橋密度とともに増大し、それにともない T_g の分布が広がること、および②架橋高分子自体の構造に由来する性質の2つが関与していると考えられる。後者については、最小の協同運動領域 (CRR) の configurational entropy s_c^* が架橋度とともに増大すると解釈できる。特性長をバルク試料の値で規格化したものは図2に示すように膜厚の減少とともに減少することがわかった。この結果を CRR モデルに基づいて解釈すると、 s_c^* は膜厚の減少とともに減少し、その膜厚依存性はシェル自体の configurational entropy のそれよりも大きいと結論される。

PMMA ナノカプセルについても T_g 、および ζ についてポリスチレンカプセル微粒子と定性的にはほぼ同様の結果が得られた。しかしながら、その膜厚依存性はポリスチレンカプセル微粒子よりも小さいことがわかった。

上で述べた研究成果は、高分子ナノ材料の物性、とくにガラス転移ダイナミクスにおけるナノサイズ効果の解明という近年注目されているトピックスに新しい光を当てるものであり、インパクトは大きい。とくに今回の結果で強く示唆された不安定な configuration の効果は、一般に報告されているスピコート薄膜のような平衡からのずれが大きいと思われる高分子ナノ材料でみられる特異なガラス転移挙動の原因の解明につながると思われる。今後は、さらに多種類のカプセル微粒子について、熱分析のみならず散乱実験や高分解能 NMR による局所構造解析、およびナノスケールの力学挙動の検討を行うことにより、高分子ナノ材料のダイナミクスの本質を明らかにすることが望まれる。また、本

研究においては、温度変調 DSC 測定技術とその解析法に関してさまざまな改良を行い、データの精度の向上を図ることができた。これも本研究の大きな成果であり高分子の結晶化過程の研究にも適用した。

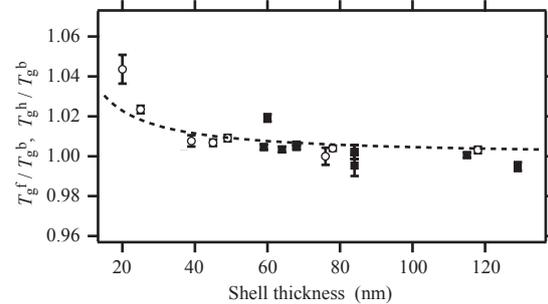


図1 ポリスチレンカプセル微粒子のガラス転移温度の膜厚依存性

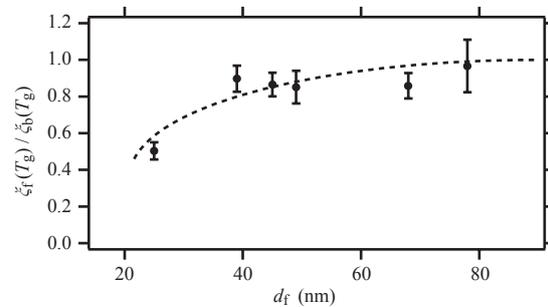
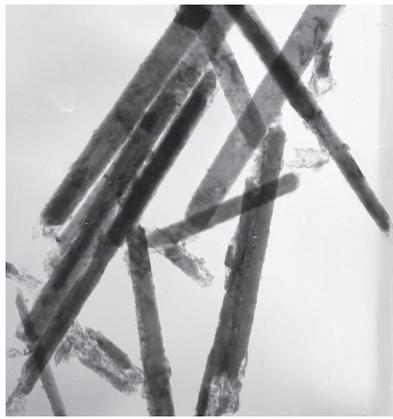


図2 ポリスチレンカプセル微粒子の T_g における動的特性長 ζ の膜厚依存性

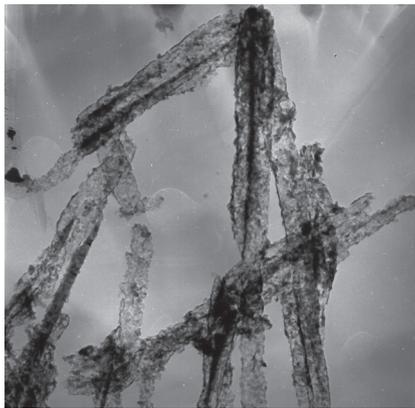
(3) キトサンナノカプセルの合成と構造評価

キトサンとキトサン硫酸塩の交互吸着法により厚さ 14 ~ 70 nm のシェルを有する棒状ナノカプセルを合成することができた(図3)。シェル厚は累積回数とともに直線的に変化し、これによりシェル厚を制御できることがわかった。得られたキトサンカプセルをジイソシアネート化合物により架橋させることにより、欠陥が少なく化学的、力学的に安定なカプセルを得ることに成功した。

このような天然物多糖類をシェルとするナノカプセルの例は少ない。今後はガラス転移を含めた熱物性、粘弾性などの力学物性の詳細な検討を行う予定であり、非常に興味深い結果が期待できる。さらに、このような生体適合性を有するキトサン系ナノカプセルは、医療分野などへの今後の応用が期待でき、当該分野へのインパクトは大きい。



1 μm



1 μm

図3 交互吸着法により得られたキトサンナノカプセル

(4) ベシクルテンプレート法による中空カプセルの合成

Dimethyldioctadecyl ammonium chloride による単層ベシクルを形成後、ビニルモノマーを添加して光重合を行い、中空カプセルの合成を試みた。さまざまな実験条件を検討した結果、ようやく微粒子を得ることができた。しかしながら、その詳細なキャラクタリゼーションはまだ充分行っていない。今後、モルホロジーと詳細な熱物性の検討を順次行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① T. Sasaki and H. Sakurai "Excess reversing heat capacity during quasi-isothermal crystallization in poly(L-lactide) melt" *Mem. Grad. Eng. Univ. Fukui* **57**, 101-110 (2009). 査読無

- ② T. Sasaki, M. Misu, T. Shimada, and M. Teramoto "Glass transition and its characteristic length for thin crosslinked polystyrene shells of rodlike capsules" *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **46**, 2116-2125 (2008). 査読有
- ③ T. Sasaki, M. Shimizu, Y. Wu and K. Sakurai "Chitosan derivatives / calcium carbonate composite capsules prepared by the layer-by-layer deposition method" *J. Nanomater.* **2008**, 185632(1-8) (2008). 査読有
- ④ T. Sasaki, S. Kawagoe, H. Mitsuya, S. Irie and K. Sakurai "Glass transition of crosslinked polystyrene shells formed on the surface of calcium carbonate whisker" *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **44**, 2475-2485 (2006). 査読有
- ⑤ T. Sasaki, T. Uchida and K. Sakurai "Effect of crosslink on the characteristic length of glass transition of network polymers" *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **44**, 1958-1966 (2006). 査読有

〔学会発表〕(計8件)

- ①佐々木 隆 「高分子／無機カプセル微粒子の合成と熱物性」平成20年度繊維学会北陸支部・先端技術研究会 2009.01 福井市
- ②水内 浩人, 辻本 祐輝, 佐々木 隆, 櫻井 謙資 「架橋キトサンシェルを有するカプセル微粒子の合成」第57回高分子学会北陸支部研究発表会 2008.11 福井市
- ③佐々木 隆, 三須 学, 島田宜幸, 寺本光弘 「炭酸カルシウム微粒子表面に形成した架橋高分子薄層のガラス転移ダイナミクス」第57回高分子討論会 2008.09 大阪市
- ④佐々木 隆, 清水 美智, 川南 仁史, 呉 玉松, 谷川 純一, 櫻井 謙資 「キトサン系高分子をシェルとする棒状カプセル型微粒子の合成」第22回キチン・キトサンシンポジウム 2008.08 新潟市
- ⑤清水 美智, 佐々木 隆, 呉 玉松, 櫻井 謙資 「交互吸着法によるキトサン誘導体／炭酸カルシウム棒状カプセル微粒子の合成」第56回高分子討論会 2007.09 名古屋市

- ⑥ 桜井 輝, 佐々木 隆 「準等温温度変調 DSC 測定によるポリ L- 乳酸の溶融結晶化メカニズムの研究」第 56 回高分子討論会 2007.09 名古屋市
- ⑦ 佐々木 隆, 川越 頌子, 三津矢 一, 佐藤 伸太郎, 入江 聡, 櫻井 謙資 「炭酸カルシウムウイスキカルをコアとする高分子カプセル型棒状微粒子の熱物性」第 14 回高分子ミクروسフェア討論会 2006.11 福井市
- ⑧ 佐々木 隆, 川越 頌子, 三津矢 一, 入江 聡, 櫻井 謙資 「棒状無機微粒子表面に形成した架橋ポリスチレン薄層のガラス転移」第 55 回高分子討論会 2006.09 富山市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 隆 (SASAKI TAKASHI)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50242582