

平成 21 年 6 月 13 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007 ～ 2008  
 課題番号：19550186  
 研究課題名（和文） チオール基を有する反応性微粒子の合成と機能発現  
 研究課題名（英文） Synthesis and Function of Reactive particles with Thiol Groups  
 研究代表者 亀山 敦（KAMEYAMA ATSUSHI）  
 神奈川大学・工学部・教授  
 研究者番号 80231265

研究成果の概要：本研究では、種々のアルキル鎖 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ を有するトリアジンジチオールの自己集合を利用した機能物質内包ナノカプセルの形成とその安定性、および熱刺激による内包物質の放出と機能発現について検討を行った。

次にSTC-8の自己集合を利用して液状化合物を内包した機能性カプセルとして、可塑剤内包カプセルの形成及び性質について検討を行った。様々な条件にて液状可塑剤として利用されている、ジブチルフタレート（DBP）内包STC-8カプセルを調製した。その粒径は約100nmであった。また、DBPの約50%程度がカプセル内に取り込まれることが分かった。DBP内包STC-8カプセルの場合、91 に大きな吸熱ピークが確認され、130 ～230 付近にてDBPの揮発に起因する重量減少が確認されたことから、90 付近でカプセルが分解し、DBPが放出されることが示唆された。次に、エポキシ硬化促進剤である2-フェニルイミダゾール（2-Ph-Im）を内包したSTC-カプセルの形成および、それをを用いたエポキシ樹脂の硬化反応について検討を行い、2-Ph-Imを内包したカプセルが得られることを見出した。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
平成 20 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：色材、微粒子、カプセル、チオール基、自己集合

## 1. 研究開始当初の背景

低分子化合物の自己集合によるナノスケ

ールの構造体の合成に関しては、ベシクルなどの内部空孔を有するものが一般的である

が、バルク状態でデバイス等の機能材料として利用することを考えると、安定な構造が有利である。低分子化合物の自己集合によるナノファイバー等の形成も多数報告されているが、低分子で構成されているために材料特性が低いことが欠点である。これを改善するために、重合性基を有する低分子化合物の自己集合によりナノファイバーを形成した後、重合を行い、材料特性を有する高分子ナノファイバーに変換することが報告されていた。(例えば総説として、T. Shimizu, Polym. J. 35, 1 (2003))。この方法論によるナノ構造体はファイバーであり、低分子化合物の自己集合による微粒子の形成はほとんど報告されていない。一方、低分子化合物の自己集合を利用したナノ構造体形成の方法論の利点は、高分子の自己集合では得ることが難しい、10~50 ナノメートルの構造体の形成とその大きさの制御が容易なことである。これまで自己集合による構造体形成後の安定化は、主に炭素-炭素二重結合の重合反応がほとんどであった。これに対して本研究では、チオール化合物の多様な反応を利用できることが大きな特徴である。すなわち、チオール基の可逆的な酸化還元反応を利用することにより、微粒子の表面付近を可逆的に安定化することができる。また、機能物質を取込んだカプセルの形成と還元条件下での機能物質の放出という動的なケミカルシステムの構築も可能である。

このような、6-アルキルチオ-*s*-トリアジンジチオール誘導体の自己集合による反応性ナノ構造体の形成、ならびにその反応を基盤とする機能材料の合成に関する報告はほとんど報告例がなかった。

## 2. 研究の目的

本研究は、反応性基として2つのチオール

基を有する 6-アルキルチオ-*s*-トリアジンジチオール誘導体に着目して、低分子の自己集合に基づいた微粒子などのナノ組織体の合成法、チオールの反応を巧みに利用したナノ組織体の可逆的な安定化や機能物質の取込みによる機能材料の合成法を確立することを目的とする。すなわち、アルキル鎖を有するトリアジンジチオール誘導体の自己集合による粒径の揃った微粒子の形成、ならびに引き続きジチオールの反応や重合を利用した機能性微粒子の合成法を確立するとともに、その機能を明らかにする。本研究での微粒子の合成法は低分子化合物の自己集合を利用しているため、数 10 ナノメートルの粒径制御がしやすいことが特徴である。また、合成する微粒子の表面のチオール基の反応を利用して、可逆的な酸化還元、金属ナノ粒子との反応など反応性微粒子としての有用性を明らかにする。

## 3. 研究の方法

1) STC-8 と蛍光物質を NMP 等の有機溶媒に溶解した後、適当量の水を加えることによる STC-8 のナノ粒子形成を行った。

2) 機能物質内包微粒子の表面酸化による機能性ナノカプセル形成

蛍光物質を内包した微粒子表面のチオール基の酸化反応によるポリ(ジスルフィド)からなるシェルの形成について検討した。

3) キャラクターゼーション

- ・カプセルに内包されたゲスト分子の割合を定量した。

- ・水溶液中で形成される微粒子の大きさの測定は、動的散乱(DLS)測定により行った。

- ・この微粒子分散液を基板上に移して真空乾燥後、走査型電子顕微鏡(SEM)観察により水溶液に分散している状態での大きさ

- の比較を行い、基板上での形状を観察した。
- 透過型電子顕微鏡 (TEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行い、大きさ、形状、ならびに内部構造について観察した。
- STC-8微粒子の示差走査熱量測定を行い、微粒子としての熱的挙動を検討した。

#### 4. 研究成果

##### 1) 染料内包カプセルの形成と性質

6-アルキルチオ-*s*-トリアジン-2,4-ジチオール(STC-*x*)は、既法<sup>3)</sup>に従い合成した。まず初めに NMP:H<sub>2</sub>O=1:10 の混合溶液にて形成した STC-8 粒子及び STC-8 淡黄色結晶の内部構造を確認するため、XRD 測定を行った(Fig.1)。

その結果、いずれも *d*-spacing は 3.6、3.4 付近であり、STC-8 粒子は STC-8 が交互にパッキングした層状構造が積層された、いわゆるたまねぎ構造をしていることが分かった。

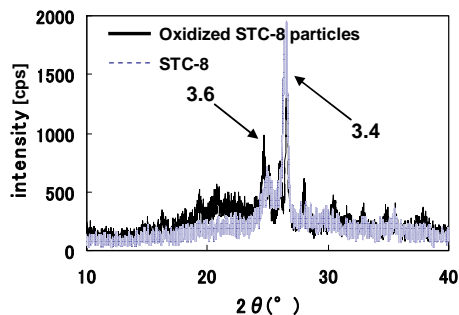


Fig. 1. XRD patterns of the oxidized STC-8 particles and STC-8 crystals.

次に、染料内包カプセルの形成について検討を行った。NMP に STC-*x* (*x*=3, 5, 8) (conc.=1×10<sup>-3</sup>) と 3 種の染料、ローズベンガル、クリソフェノン、ダイレクトブルー 15 (conc.=1×10<sup>-4</sup>) をそれぞれ溶解させ、均一溶液にした。この溶液に H<sub>2</sub>O を加え NMP:H<sub>2</sub>O=1:1.25 の混合溶液を調製した。その後、酸素酸化反応を行い 24h 静置後、塩析により各染料内包カプセルを単離した。Table 1 に示したように、得られた各染料内包カプセルは、粒径が 265 ~ 421nm 程度

であり、初めに用いた染料のうち 15 ~ 38% がカプ

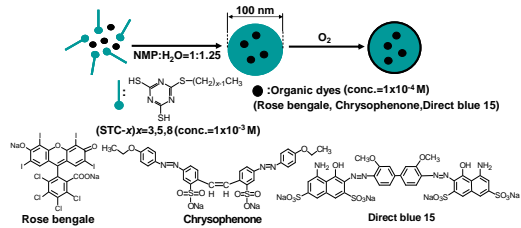


Table 1. Encapsulation of water soluble dyes.

Dye	Encapsulation (diameter)		
	STC-3	STC-5	STC-8
Rose bengale(Dye of red)	36% (298nm)	38% (376nm)	29% (340nm)
Chrysofenone(Dye of yellow)	18% (265nm)	15% (421nm)	28% (353nm)
Direct blue 15(Dye of blue)	21% (354nm)	27% (321nm)	32% (336nm)

セルに内包された。また、それぞれの染料内包カプセルは、水に分散させても染料の染み出さない安定性の高いカプセルであることが分かった。次に、得られた染料内包カプセルを 1 ヶ月間水に分散させ、カプセルの安定性におけるアルキル鎖の効果をもつて検討を行った。その結果、ローズベンガルを用いた場合のみ、STC-8 にて 1% 程度の染料の染み出しが確認されたが(Fig.2)、クリソフェノン、ダイレクトブルー 15 を用いた場合には、染料が染み出さないことが分かった。またアルキル鎖の長さを変化させても安定性に大きな違いはなく、酸素酸化反応によりジスルフィド結合を形成すれば、アルキル鎖の長さに関係なく安定性の高いカプセルの形成が可能であることが分かった。

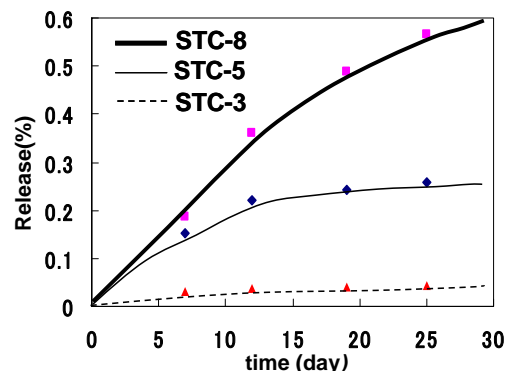
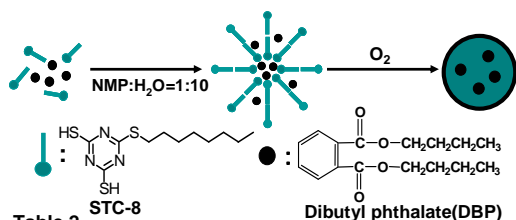


Fig. 2. Relative amount of Rose bengale released from STC-*x*(*x*=3,5,8) capsules containing Rose bengale in water at rt.

## 2) 可塑剤内包カプセルの形成と熱的性質

次に、STC-8 の自己集合を利用し、可塑剤内包カプセルの形成及び熱的性質について検討を行った。様々な条件にてジブチルフタレート(DBP)内包 STC-8 カプセルを調製し (Table 2)、IR 測定及び SEM 測定を行った。



No.	STC-8 (mol/l)	DBP (mol/l)	Yield (%)	Diameter (nm)	Encapsulation (%)
1	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	47	120	14
2	1x10 <sup>-3</sup>	3x10 <sup>-4</sup>	58	145	35
3	1x10 <sup>-3</sup>	5x10 <sup>-4</sup>	48	83	51

IR 測定より DBP に起因する C=O 伸縮振動が 1722 cm<sup>-1</sup> に確認された。またトリアジン環に起因する C=N、C-N 伸縮振動を 1476 cm<sup>-1</sup>、1236 cm<sup>-1</sup> に確認し、DBP が STC-8 集合体内部に取り込まれたことが分かった (Fig.3)。

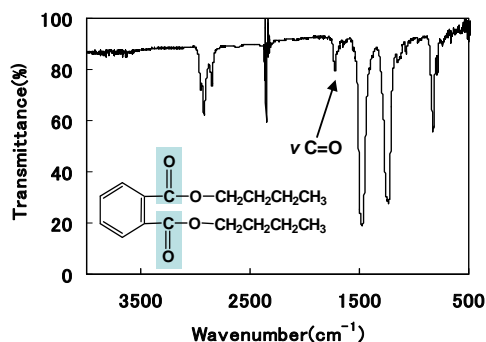


Fig. 3. IR spectrum of the oxidized products of STC-8 containing DBP in the mixture of NMP:H<sub>2</sub>O=1:10 (No.1 in Table 2).

SEM 測定より約 100nm の微粒子の形成を確認した (Fig.4)。また、DBP 内包カプセルの熱的性質を調べるため、DSC 測定、TG/DTA 測定を行った。

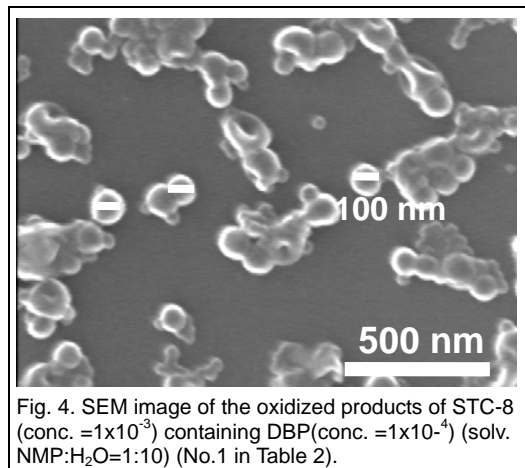


Fig. 4. SEM image of the oxidized products of STC-8 (conc. =1x10<sup>-3</sup>) containing DBP (conc. =1x10<sup>-4</sup>) (solv. NMP:H<sub>2</sub>O=1:10) (No.1 in Table 2).

DBP 内包 STC-8 カプセルの場合、91 に大きな吸熱ピークが確認された。TG/DTA 測定を行った結果、130 ~ 230 付近にて DBP の揮発に起因する重量減少が確認された (Fig.5)。また、内包に用いた DBP の仕込み濃度と重量減少に比例関係が確認された。この重量減少から DBP のカプセル内部への取り込み量について検討を行ったところ、No 3 の場合、初めに用いた DBP の約 50%程度がカプセル内部に取り込まれることが分かった (Table 2)。

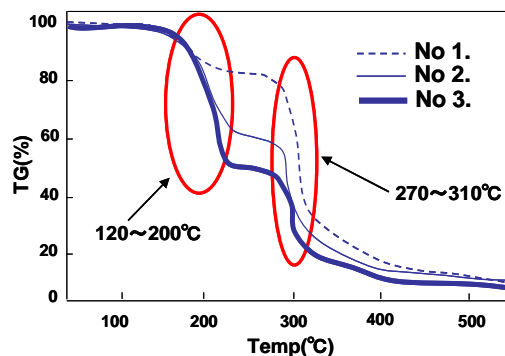


Fig. 5. TG/DTA trace of oxidized products of STC-8 capsules containing DBP in the mixture of NMP:H<sub>2</sub>O=1:10 (No.1~3 in Table 2).

## 3) DBP 内包カプセルを含んだ光硬化物の合成とその物性制御

DBP 内包カプセルを含んだ光硬化物合成および、DBP 内包カプセルの熱分解による

可塑効果の発現について検討を行った。モノマーとして、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMP-TM)、ラジカル開始剤として 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(Irgacure907) (0.8mol%)を用いて、無溶媒、室温、光源として 500W 超高圧水銀灯(20mW/cm<sup>2</sup>;310nm)を用いて照射を行った。その反応率は、RT-IR における C=C 伸縮振動に起因する 1639 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークの減少率より求めた。その結果、光照射 5 分後の反応率は DBP 内包カプセルを含むもの(No.1)、STC-8 粒子を含むもの(No.2)、何も含まないもの(No.3)、それぞれ 84%、49%、70%であり、淡褐色架橋フィルムが得られた。また、DBP 内包カプセルを含んだ光硬化物及び STC-8 粒子を含んだ光硬化物の合成と熱的性質について検討を行った。DSC 測定の結果、DBP 内包カプセルを含むもの、STC-8 粒子を含むもの、何も含まないもの、それぞれに、1st 160 付近にて発熱ピークが確認された。この発熱ピークの熱量と RT-IR 測定より求めた未反応の TMP-TM 量が相関関係にあることから、未反応の TMP-TM のビニル基に起因する発熱ピークと考えられる。2nd の測定においても 3 種類の試料の DSC に大きな違いは見られず、DBP 内包カプセルからの DBP の放出は確認できなかった。

#### 4) 硬化促進剤内包カプセル形成とエポキシ樹脂の硬化反応

次に、エポキシ硬化促進剤である 2-フェニルイミダゾール(2-Ph-Im)を内包した STC-カプセルの形成および、それを用いたエポキシ樹脂の硬化反応について検討を行った。

NMP:H<sub>2</sub>O=1:10 の混合溶媒系にて

STC-8 (conc.=1×10<sup>-3</sup>)を用いて、2-Ph-Im

(conc.=1×10<sup>-4</sup>)内包カプセル形成を行った。

得られた粉末固体の IR スペクトル(Fig.6)よ

り、2-Ph-Im の存在を確認し、2-Ph-Im が STC-8 集合体内部に取込まれたことが分かった。次に、エポキシ樹脂に対し内包されている 2-Ph-Im が 0.4wt%になるような混合比にて、カプセルとエポキシ樹脂を混合し、エポキシ樹脂の硬化反応について検討を行った。そして混合物の DSC 測定を行った。その結果、154 ~ 214 にて -9.84 J/g の発熱ピークが確認された(Fig.7.上)。2-Ph-Im とエポキシ樹脂との DSC 結果では、94 ~ 198 にて -31.63 J/g の発熱が確認された(Fig.7.下)。以上のことから、2-Ph-Im 内包カプセルを用いた場合、2-Ph-Im を用いた場合に比べ、エポキシ樹脂の硬化反応を 60 の範囲で制御でき、2-Ph-Im は 154 付近で拡散し硬化を促進す

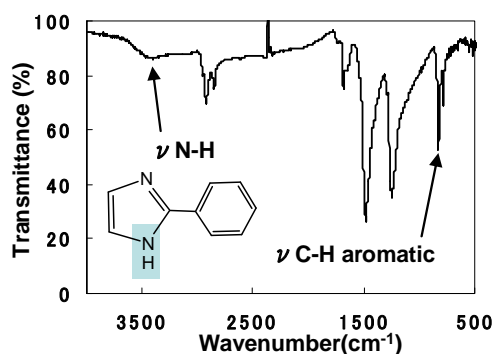


Fig. 9. IR spectrum of the oxidized products of STC-8 containing 2-Ph-Im.

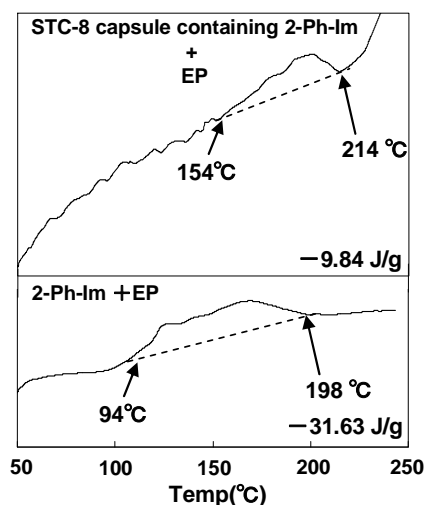


Fig. 10. DSC traces of mixture of EP and STC-8 capsules containing 2-Ph-Im(upper), mixture of EP and 2-Ph-Im(lower).

ることがわかった。しかし、発熱量が少なく、さらに効率良く硬化を促進するためには、内包量の増加や新規マトリックスにてカプセル形成を行う必要がある。

#### 5) まとめ

本研究では、長鎖アルキル鎖を有するトリアジンジチオール類の自己集合を利用し、ゲスト分子を集合体内部へ取り込んだカプセル形成及び、形成したカプセルの機能や安定性について検討を行った。本研究で得られた知見について述べると、これまで報告されてきた自己集合体は、繊維状や紐状が主であり、このような低分子化合物による球状の自己集合体を形成した例は見当たらない。さらに自己集合体形成時にゲスト分子を加えることで、ゲスト分子を内包したカプセルを容易に得ることが可能である。また、ベンズアントロン以外に、3種の染料ローズベンガル、クリソフェノン、ダイレクトブルー15やイミダゾール類の内包が可能であることから、様々なゲスト分子の内包が可能である。酸素酸化反応によりジスルフィド結合で安定化することにより、高安定性のカプセル形成が可能である。さらに内包したゲスト分子特有の性質を有するカプセル形成が可能であり、機能性カプセルとして有効であった。

一方、カプセルの安定性が高いことから、ゲスト分子の放出が困難であったが、今後、熱や光などの外部刺激によるゲスト分子の放出についても検討を行う必要がある。

#### 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 0件)

[学会発表](計 3件)

- 1) 佐藤智宏、二瓶佑樹、亀山敦、“6-アルキルチオトリアジン 2, 4 ジチオール類の水中自己集合におけるアルキル鎖の効果”、第56回高分子学会年次大会予稿集、p1127(京都、2007-5)。
- 2) 佐藤智宏、今井純子、亀山敦、“6 アルキルチオ-s-トリアジンチオールの自己集合を利用したイミダゾール類内包カプセルの調整と機能”、第57回高分子学会年次大会予稿集、p1076(横浜、2008-5)。
- 3) 亀山敦、“トリアジン誘導体の自己組織化を利用した機能性微粒子”、第57回高分子学会年次大会 招待講演、第57回高分子学会年次大会予稿集、p25(横浜、2008-5)。

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者 亀山 敦

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし