21 January, 2022
The 100 Anniversary Hall (Faculty of Engineering)
Kumamoto University

# 不均一系ラジカル重合とリビングラジカル重合との融合による機能性高分子分散材料の調製

千葉大学大学院工学研究院
谷口 竜王
taniguchi@faculty.chiba-u.jp

学術的，工業的に重要なラジカル重合のなかでも，乳化重合などの不均一系ラジカル重合は，微粒子状の高分子を定量的に合成することができる優れた手法である。しかしながら，高分子微粒子への機能付与には，粒径，内部構造，表面特性の厳密な制御が重要であると考えられており，分子量および分子量分布を制御することができる原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP），可逆的付加開裂連鎖移動（Reversible Addition Fragmentation chain Transfer: RAFT）重合などのリビングラジカル重合を適用する研究が増加している。本シンポジウムでは，当研究室で取り組んでいる不均一系ラジカル重合とリビングラジカル重合との融合による機能性高分子分散材料の調製について報告する。

**エマルションモノマー油滴の重合によるナノカプセルの作製** フォトクロミック色素溶液のカプセル化は機能性色材などへの利用が期待されるが，可視光領域に散乱がなく透明な数十 nm のナノカプセルの調製法は確立されていない。我々は温度変化のみで均一で微細なエマルションを調製することができる「転相温度（phase inversion temperature: PIT）乳化法」により得られる oil-in-water（O/W）型エマルションモノマー油滴を重合し，生成ポリマー濃厚相が相分離して自発的にカプセル壁を形成する「コアセルベーション法」を組み合わせた手法を開発した（図 1）[1,2]。カプセル化する機能性化合物に応じて，Hansen 溶解度パラメータ（HSP），3 相（コア相（Phase-1），カプセル壁（Phase-2），連続相（Phase-3））の表面張力（$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$）から算出される拡張係数（$S_k = \gamma_{ij} - (\gamma_{jk} + \gamma_{ki})$, $S_1 < 0$, $S_2 > 0$, $S_3 < 0$）などの観点から，コア相とカプセル壁材料を適切に選択しなければならない。フォトクロミック色素として用いる aberchrome 670 を溶解するコア溶媒が満たすべき条件として，(i) カプセル壁原料となるモノマーは溶解し，重合により生成するポリマーは不溶，(ii) 連続相（水相）への溶解性が低い，(iii) 沸点が高い，などを考慮し，HSP 空間から dipropylene glycol methyl-*n*-propyl ether（DPMNP，b.p. = 203°C，solubility in water = 2.5 g/100mL）を用いることとした。また，重合後に DPMNP に不溶となる methyl methacrylate（MMA）をカプセル壁原料に選択した。水溶性モノマーとして oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate（OEGMA），DPMNP に溶解する疎水性モノマーとして styrene（St）を用いて，逐次的 RAFT 重合により乳化剤となる感温性ブロックコポリマー $POEGMA_{28}$-*b*-$PSt_{10}$ を合成した。接触角（$\theta_{12}$，$\theta_{23}$），Phase-1（DPMNP），Phase-2（PMMA），Phase-3（$POEGMA_{28}$-*b*-$PSt_{10}$ 水溶液）の表面張力（$\gamma_1$ = 25.2，$\gamma_2$ = 41.1，$\gamma_3$ = 25.2 [mN/m]），Young-Owens の式，拡張 Fowkes の式を用いて，拡張係数を算出したところ，$S_1$ = – 40.8 (< 0)，$S_2$ = 8.77 (> 0)，$S_3$ = – 24.7 (< 0)となり，complete engulfing となることが予測された。実際に，

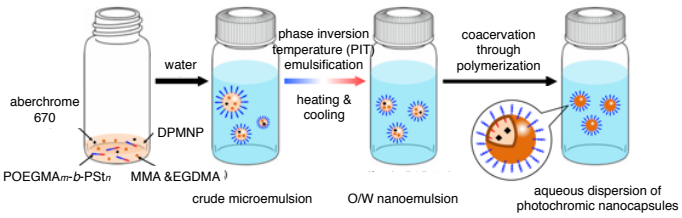


図 1. PIT 乳化による O/W 型エマルションモノマー油滴の調製とコアセルベーションによるナノカプセルの作製.

POEGMA$_{28}$-*b*-PSt$_{10}$ を用いた PIT 乳化により調製した aberchrome 670, ethyleneglycol dimethacrylate（EGDMA，ポリマー濃厚相生成を促進する架橋剤），DPMNP が溶解した O/W 型エマルション MMA 油滴のミニエマルション重合を行うと，フォトクロミック特性を有するナノカプセルが得られた（図 2）。なお，本手法は液晶化合物のカプセル化にも適用することができ，液晶ナノカプセルの光学特性が電場に応答して変化することが示されている[3,4]。

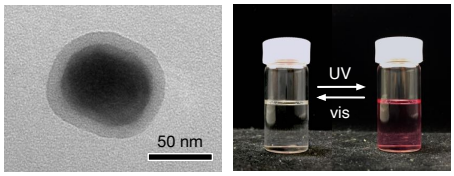


図 2. ナノカプセルの TEM 写真（左）と UV/vis 照射によるフォトクロミック特性（右）.

**高分子微粒子表面からの ATRP による機能性コア–シェル粒子の合成**　基材表面から高分子鎖を生長させる”grafting-from”法，予め合成した高分子を基材表面に固定化する”grafting-to”法の 2 種類のグラフト鎖の導入が，高分子微粒子の表面修飾法としては盛んに検討されている。我々はグラフト密度などの観点から，前者によるシェル層の導入と機能化について検討してきた。銅触媒を用いたアジド–アルキン環化付加反応を利用した蛍光ラベル化法では，St と 2-chloropropionylethyl methacrylate（CPEM）とのソープフリー乳化重合により合成される高分子粒子表面には，ATRP 開始基の表面濃度は 0.15 – 0.20 [groups/nm$^2$]であることを明らかにした[5]。導入するグラフト鎖により，機能が付与される。例えば，2-(*N*,*N*-dimethylamino)ethyl methacrylate（DMAEMA）の表面開始 ATRP により得られる P(St-CPEM)-*g*-PDMAEMA コア–シェル粒子は，シェル層内でシリカやチタニアの前駆体（tetraethoxysilane や tetra-*n*-butyl titanate）の加水分解と重縮合が進行し，有機/無機複合粒子を得ることができる（図 3）[6–8]。また，高分子微粒子はバイオメディカル分野でも広く利用されているが，目的外のタンパク質の非特異吸着の抑制と目的のタンパク質の化学的固定化サイトの導入を両立することは，解決すべき課題であった。我々は，ミニエマルション重合により合成したコア粒子表面から OEGMA$_x$（$x$ = 2, 9, 23）の ATRP を行った後，Gabriel 合成によりグラフト鎖末端をアミノ化した。得られた PSt-*g*-POEGMA$_x$-NH$_2$ は，bovine serum albumin の非特異吸着を抑制し，シェル層表面に活性を維持した状態で activated horseradish peroxidase（activated HRP）を化学的に固定化できた（図 4）[9]。

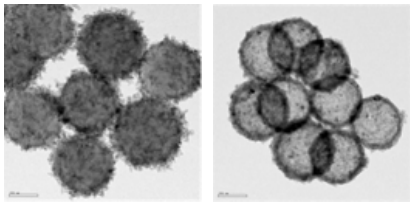

図 3. P(St-CPEM)-*g*-PDMAEMA コア–シェル粒子とチタニアとの複合粒子（左）と加熱処理に得られたチタニア中空粒子の TEM 写真.

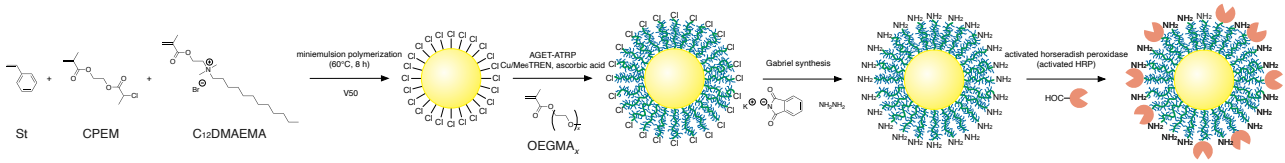


図 4. コア粒子表面からの ATRP によるグラフト鎖の導入と末端アミノ化による酵素担体の合成.

以上の通り，不均一系ラジカル重合にリビングラジカル重合を組み合わせた手法は，粒径，内部構造，表面特性の制御だけでなく，有機化合物，無機化合物，そして生体分子との複合化を可能にする高分子分散材料を提供する有用な手法であると期待される。

参考文献 (1) *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 482 (2015) 68–78. (2) *J. Colloid Interf. Sci.*, 547 (2019) 318–329. (3) *J. Colloid Interf. Sci.*, 563 (2020) 122–130. (4) *Chem. Lett.*, 50 (2021) 1566–1569. (5) *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 61 (2013) 4042–4051. (6) *J. Colloid Interf. Sci.*, 347 (2010) 62–68. (7) *J. Colloid Interf. Sci.*, 368 (2012) 107–114. (8) *Colloid Polym. Sci.*, 291 (2013) 215–222. (9) *Colloid Polym. Sci.*, (2021). https://doi.org/10.1007/s00396-021-04913-7.