

シード重合による表面開始原子移動ラジカル重合開始点を有する 高分子微粒子の合成とグラフト鎖の導入

Synthesis of Polymer Particles by Living Radical Precipitation Polymerization

大川原 弘将¹・賀山 颯太¹・横山 将之¹,渡邊 航平¹・谷口 竜王²・元川 竜平³Hiromasa OKAWARA¹, Sota KAYAMA¹, Masyuki YOKOYAMA¹Kohei WATANABE¹, Tatsuo TANIGUCHI², Ryuhei MOTOKAWA³¹ 千葉大院融合理工 ² 千葉大院工 ³ 原子力機構

(概要)

高分子微粒子は、塗料、化粧品、液晶ディスプレイ用スペーサー、体外診断薬など、様々な工業分野で利用されている重要な分散材料のひとつである。当研究室では、高分子微粒子表面から原子移動ラジカル重合を開始する SI-ATRP (Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization: SI ATRP) によるグラフト鎖の導入について検討してきた。本研究では従来までは ATRP の適用が困難であった酸性モノマーであるアクリル酸 (acrylic acid: AA) に対して、光化学反応を組み合わせた SI metal-free Photo Induced ATRP (SI metal-free π -ATRP) により、コア-シェル高分子微粒子を合成した。銅触媒アジド-アルキン環化付加反応 (Cu-catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition: CuAAC) による蛍光ラベル化、小角中性子散乱 (Small Angle Neutron Scattering: SANS) などにより、グラフト鎖の重合度 (Degree of Polymerization: DP) がグラフト鎖の形態に及ぼす影響を評価したところ、ポリアクリル酸グラフト鎖は、ブラシ型からマッシュルーム型の中間的な構造を形成していることを明らかにした。タンパク質などの生体分子の化学的固定化に利用されるポリアクリル酸グラフト鎖の構造を明らかにすることができたことから、ラテックス診断薬などの設計指針に有用であると考えられる。

キーワード：表面開始メタルフリー光誘起原子移動ラジカル重合 (Surface Initiated metal-free Photo-Induced Atom Transfer Radical Polymerization: SI metal-free π -ATRP)、アクリル酸 (Acrylic acid)、銅触媒アジド-アルキン環化付加反応 (Cu-catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition: CuAAC)、小角中性子散乱 (Small Angle Neutron Scattering: SANS)、コア-シェル高分子微粒子 (Core-Shell Polymer Particles)

1. 目的

高分子微粒子は、エレクトロニクスやバイオメディカルなどの分野において高い付加価値を有する分散材料としての用途が広がっている。高分子微粒子合成法を適切に選択することにより、用途に適合する粒径、形状、表面特性を適切に制御することができる。比表面積が大きい高分子微粒子の表面修飾は、機能を付与する方法として最も有効である。当研究室では予め合成した高分子微粒子表面からのグラフト重合に SI ATRP を適用することにより、コア-シェル型高分子微粒子の合成方法を提案してきた^[1]。しかしながら、平面状の基板表面からのグラフト重合とは異なり、球状コ

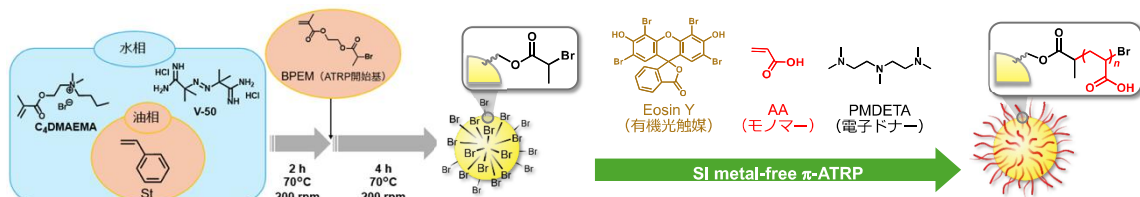


Figure 1. Synthesis of core-shell particles by surface-initiated metal-free photo induced atom transfer radical polymerization (SI metal-free π -ATRP) of AA on core particles carrying α -bromoester groups as an ATRP initiating group.

ア粒子表面からのグラフト重合では、粒子表面からの距離が離れるほどグラフト鎖の回転半径が大きくなるため、濃厚ポリマーブラシ領域から準希薄ポリマーブラシ領域に変化することが指摘されている^[2]。本研究では、グラフト鎖の形態を厳密に評価するため、CuAAC による蛍光ラベル化によりコア粒子の ATRP 開始基の表面濃度を決定し^[3]、AA の SI metal-free π -ATRP^[4]により重合度が制御されたグラフト鎖の形態を SANS により評価した（図 1）。

2. 方法

styrene、ATRP 開始基となる α -ブロモエステル基を有する 2-bromopropionyloxyethyl methacrylate (BPEM)、*N*-*n*-butyl-*N*-2-methacryloyloxyethyl-*N,N*-dimethylammonium bromide (C4DMAEMA) とのソープフリー乳化重合により、ATRP 開始基を有するコア粒子を合成した。コア粒子の水分散体に、モノマーとして AA、有機光触媒として tetrabromo fluorescein (Eosin Y)、電子ドナーとして *N,N,N',N'',N''*-pentamethyl diethylene triamine (PMDETA) を加え、Eosin Y の吸収・励起スペクトルのピーク波長である波長 525 nm の LED 光を所定時間 ($t_p = 0, 1, 2, 3, 5, 8, 12$ h) 照射し、AA の SI metal-free π -ATRP によりポリアクリル酸 (PAA) グラフト鎖が導入されたコア-シェル粒子を合成した。重合溶液に加えたフリーの ATRP 開始基 2-hydroxyethyl-2-bromopropionate (HEBP) から成長する PAA の ¹H NMR スペクトル測定により、グラフト鎖の重合度を算出した。また、円筒状の石英セル（光路長: 2.0 mm）にコア-シェル粒子水分散体を満たし、SANS により構造を評価した。

3. 結果及び考察

SEM 観察画像から、単分散性なコア粒子が合成できたことを確認した。粒子表面に露出した α -ブロモエステル基に対する sodium azide との反応によりアジド基に変換した後、アルキン基を有する 5-(*N,N*-dimethylamino)-*N'*-(prop-2-yn-1-yl)naphthalene-1-sulfonamide (Dansyl-alkyne) との CuAAC を行った。THF 溶液中に溶解した Dansyl 基でラベル化されたコア粒子の蛍光発光強度より、ATRP 開始基密度は 0.03 groups/nm² であると算出された。また、水媒体中にフリーの開始基 HEBP を加えて AA の SI metal-free π -ATRP を行ったところ、フリーの PAA の DP は t_p に比例して増加したことから、SI metal-free π -ATRP がリビング的に進行していることが示された。SANS により水中で膨潤した PAA グラフト鎖から成るシェル層の厚みを測定し、DP に対してプロットを作成したところ (Figures 2 and 3)、グラフト密度が高い先行研究 (黒丸) ではグラフト鎖がブラシ型からマッシュルーム型に構造を変化させている一方で^[2]、本研究で合成したコア-シェル粒子のグラフト鎖はブラシ型構造を取らず、重合初期からマッシュルーム型構造を成長させていると考えられる。マッシュルーム型構造の準希薄ポリマーブラシとブラシ型構造濃厚ポリマーブラシのグラフト密度の境界は 0.1 chains/nm² であることが知られており^[5]、本研究におけるコア粒子の ATRP 開始基密度を考慮すると、妥当である。

4. 引用(参照)文献等

[1] *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* 71 (2009) 194. *J. Colloid Interface Sci.*, 347 (2010) 62. *Colloid Polym. Sci.*, 291 (2013) 215. *J. Colloid Interface Sci.*, 368 (2012) 107. *Colloid Polym. Sci.*, 300 (2022) 319. [2] *Anal. Chem.*, 91 (2019) 6391. [3] *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 51 (2013) 4042. [4] *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 16096. *Polym. Chem.*, 7 (2016) 6094. *Macromol. Rapid Commun.*, 38 (2017) 1700040. *Macromolecules*, 51 (2018) 2367. *Macromolecules*, 51 (2018) 7421. *Polym. Chem.*, 9 (2018) 1757. [5] *Macromolecules*, 33 (2000) 5608.

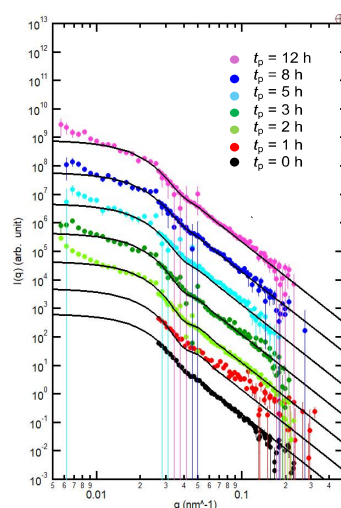


Figure 3. SANS profiles of aqueous dispersions of core-shell particles prepared by SI metal-free π -ATRP of AA for 0, 1, 2, 3, 5, 8, 12 h on core particles.

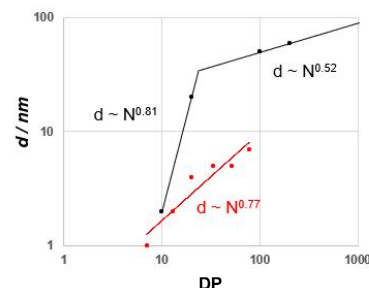


Figure 2. Plot of swollen PAA shell thickness against the degree of polymerization (DP).