

学位論文題名

Fabrication of nanostructured polymer particles by self-organization

(自己組織化による微細構造を有する高分子微粒子の作製)

学位論文内容の要旨

ナノメートル〜マイクロメートルサイズの高分子微粒子は、ナノテクノロジーの重要な材料の一つとして注目されており、フォトニック結晶の鋳型や液晶ディスプレイのスペーサー、ドラッグデリバリーシステム(DDS)における薬剤担持体など、幅広い分野で利用されている。これら高分子微粒子の性質は、その表面構造および内部構造に強く依存しており、その制御は非常に重要な課題である。従来の高分子粒子作製法としては、バルク材料の破碎や界面活性剤を用いたエマルジョン重合などが一般的に用いられている。しかしながら、これらの方法により作製された微粒子は、球状で均一な内部構造を有しており、従来法での微粒子の構造制御は困難である。

これら既存の方法に対し、我々はこれまでに、良溶媒に微粒子化したい高分子を溶解させ、これに貧溶媒を加えた後、良溶媒を蒸発させる非平衡過程により、貧溶媒中に分散した高分子微粒子を作製できることを報告している

(SORP method, Fig.1) この方法を用いることで、様々な高分子から微粒子が作製可能である。本研究では、本手法の微粒子形成機構の検討および異種の高分子が形成する相分離構造を利用することにより、微粒子の内部構造の制御を試みた。

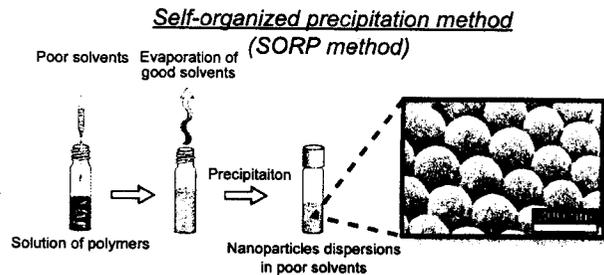


Fig. 1. Preparation method of nanoparticles.

様々な濃度の Polystyrene (PSt) 溶液 (Tetrahydrofuran, THF) から、水を貧溶媒として用いて微粒子を作製したところ、低濃度溶液では半球状の粒子が、高濃度溶液では球状の粒子が形成した。良溶媒である THF が蒸発する過程における溶液の濁度を光散乱測定により計測した結果、高濃度では溶液全体が均一に白濁するのに対して、低濃度では気-液界面部分から白濁が生じ、時間が経過するにつれて全体が白濁する様子が観察された。これより、低濃度では微粒子の核形成が気-液界面部分のみで生じ、成長するにつれて対流等により溶液内部に拡散したため、半球粒子が形成したと考えられる。

一般に異種の高分子のブレンドや異種高分子が共有結合で繋がったブロック共重合体は、分子レベルで混じり合うことがなく、相分離構造を形成することが知られている。等量の PSt と

Polyisoprene (PI)を THF に溶解させ、水を加えた後 THF を蒸発させ微粒子を作製した。得られた微粒子の相分離構造を観察するため、PI の二重結合を架橋・染色する OsO₄ と反応させた後、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による観察を行った。得られた STEM 像より、微粒子内部で PSt と PI がマクロに分離したヤヌス (双面) 粒子を形成していることが判明した (Fig. 2 (a))。

一方、PSt と PI から成るジブロック共重合体の場合、各高分子鎖が末端で結合されているため、分子長程度の周期を持つミクロ相分離構造を形成することが知られている。フィルム中でミクロ相分離構造はジブロック共重合体中の高分子鎖の比率で変化し、一方の高分子鎖が増加するに従い球状、シリンダー状と変化し、ほぼ PSt 鎖と PI 鎖が等しいとラメラ構造を形成する。PSt 鎖と PI 鎖がほぼ等しいジブロック共重合体から微粒子を作製し、ポリマーブレンド粒子と同様に OsO₄ で染色した後、STEM による観察を行った。得られた STEM 像より、微粒子中において一方向に積層したラメラ構造が形成していることがわかった (Fig. 2 (b))。様々な分子量のジブロック共重合体から粒子を作製し、ラメラ構造の周期をフィルム中での結果と比較したところ、最大で約 30%減少していることが判明した。また、ラメラ構造を有する粒子を加熱処理したところ、相転移挙動が観察されたことから、準安定構造であることが示唆された。総分子量 100 万を超える超高分子量のジブロック共重合体から微粒子を作製したところ、フィルム中では形成し得ない新規の相分離構造が観察された。ジブロック共重合体中の高分子鎖の比率について検討を行った結果、PI 鎖を約 30%有するジブロック共重合体から PI シリンダー構造を有する微粒子が作製できることを見出した。

PSt と PI から成るジブロック共重合体は、PSt と PI 間の界面自由エネルギーを減少させる相溶化剤として働くことが知られている。そこで PSt、PI および少量のジブロック共重合体を混合した THF 溶液から、同様に微粒子を作製した結果、マクロ相分離とミクロ相分離の中間のサイズ領域を持った網目状の構造を有する微粒子が得られた。

これらの相分離構造を有する微粒子中の PI 部位を架橋した後、PSt 部位をその良溶媒に

溶出することにより、それぞれの相分離構造を鋳型とした新規ナノ構造体を作製できることを見出した (Selective Immobilization and Selective Elution (SISE) method, Fig. 2 (c), (d))。

本研究により、相分離構造を利用して高分子微粒子の内部構造を制御可能であることが示された。これら内部構造を有する微粒子とそれらの構造を鋳型として作製された新規ナノ構造体は、その構造に由来する特異な機能が期待できることから、今後様々な分野への応用が考えられる。

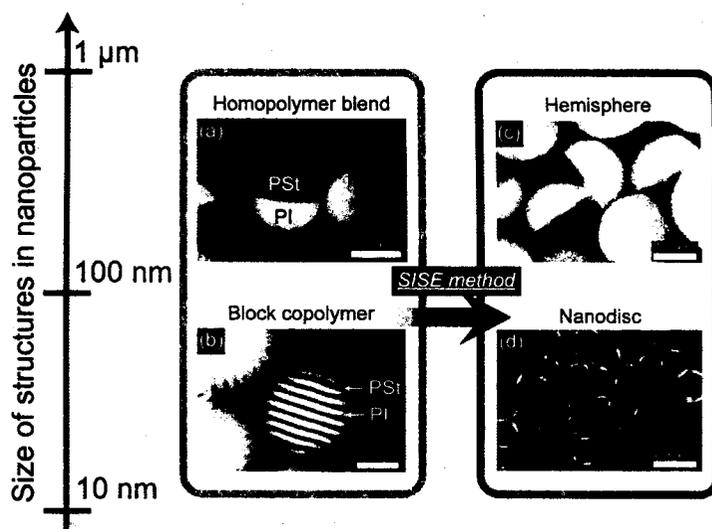


Fig. 2. STEM images (bright: polyisoprene, dark: polystyrene) of PS and PI blend particles (a) and block copolymer particles (b). STEM images of hemispherical cross-linked PI particles (c) and nanodiscs (d) derived from each nanostructured particles.

学位論文審査の要旨

主査 教授 居城邦治
副査 教授 稲辺保
副査 教授 村越敬
副査 教授 坂口和靖
副査 教授 下村政嗣 (東北大学原子分子材料
科学高等研究機構)

学位論文題名

Fabrication of nanostructured polymer particles by self-organization

(自己組織化による微細構造を有する高分子微粒子の作製)

現在、ナノメートル～マイクロメートルサイズの高分子微粒子は、ナノサイエンス・ナノテクノロジー分野における重要な材料の一つとして注目されており、フォトニック結晶の鋳型や液晶ディスプレイのスペーサー、ドラッグデリバリーシステム (DDS) における薬剤担持体など、幅広い分野で利用されている。これら高分子微粒子の性質は、その表面構造および内部構造に強く依存しており、その制御は非常に重要な課題である。従来の高分子粒子作製法としては、バルク材料の破碎や界面活性剤を用いたエマルジョン重合などが一般的に用いられている。しかしながら、これらの方法により作製された微粒子は、球状で均一な内部構造を有しており、従来法での微粒子の構造制御は困難である。

本論文は内部に微細構造を有する高分子微粒子を、自己組織化を用いることによって作製する手法を報告している。高分子溶液に貧溶媒を加え、良溶媒を蒸発させることにより微粒子を形成する「自己組織化析出法」と異種高分子鎖が自発的に形成する「相分離構造」とを組み合わせることで、内部に微細構造を有する高分子微粒子を作製できることを見出した。異種高分子が末端で結合したブロック共重合体から微粒子を作製することによって、数十 nm サイズのマイクロ相分離構造を持つ微粒子が形成できることを見出した。また、分子量 100 万以上のブロック共重合体の微粒子中では、微粒子のサイズ効果によって、従来のフィルム中では形成し得ない複雑な構造が形成することを見出した。一方、異種の高分子をブレンドし粒子化することにより、マクロに相分離したヤナス型粒子や網目状構造を有する粒子の作製できることを見出した。さらに、微粒子中の一方の高分子鎖を架橋した後、他方の高分子鎖に対する良溶媒に微粒子を再分散させることによって、相分離構造を鋳型とする新規ナノ構造体が作製できることを報告している。

これらの結果は高分子微粒子の内部構造制御に高分子の相分離構造が非常に有用であることのみ

ならず、粒子の内部構造を利用して新規機能性ナノ材料を作製できる可能性を他に先駆けて見出したものとして、ナノサイエンスに対して貢献するところ大いなるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格のあるものと認める。