

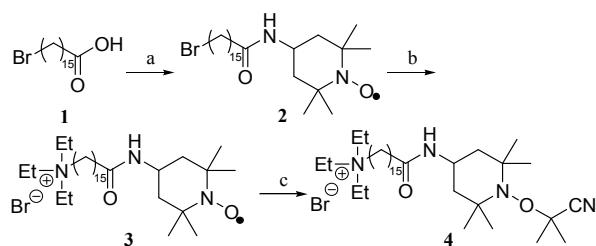
B202

界面活性 TEMPO 誘導体を用いた中空構造をもつ高分子微粒子の調製

(岡山大院環)○(学)平田征丈・(正)小野努*・(正)木村幸敬

1. 緒言

高分子微粒子は大きな比表面積を有し、微粒子表面の機能が大きく発揮されることから、微粒子表面への機能付与や目的物質を内包できるカプセル形状により、固定化酵素やバイオリアクターへの応用も期待できる。本研究室では、ラジカルの保護基として用いられる 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (TEMPO) を用いた不均一系重合に着目してきた。TEMPO は、ビニルモノマーと反応しない安定なラジカルである N-O・構造を有し、炭素ラジカルと素早く反応し、低温で安定なアルコキシアミンを生成するという特徴を有する。そこで、TEMPO に疎水部および親水部を導入した界面活性剤を合成し、さらに重合開始基を付与することで界面活性剤ならびに重合開始剤としての機能を有するアルコキシアミンを開発した¹⁾。不均一系重合において、界面活性 TEMPO 誘導体は油水界面に吸着し、アルコキシアミンの解離と形成を繰り返すことにより油水界面に成長ラジカルを保ちつつ重合を進行させることができる。これまでにアニオン性界面活性 TEMPO 誘導体が粒子表面に固定化された高分子微粒子の調製に成功している¹⁾。本発表では、カチオン性界面活性 TEMPO 誘導体 **4** を合成し (Scheme 1)、**4** を用いた不均一系重合により高分子微粒子の調製を行い、微粒子構造に与える影響について報告する。

Scheme 1. Synthesis of a cationic TEMPO derivative²⁾.

[a] 4-Amino-TEMPO, DCC, DMAP, CHCl₃, rt., 18 h, 67%;
[b] Et₃N, EtOH, reflux, 24h, 98%; c) AIBN, EtOH, 70°C, 6 h, 89%]

2. 実験

水相にカチオン性界面活性 TEMPO 誘導体 **4** を含む水溶液、油相にはスチレンとヘキサデカンの混合物を用い、ホモジナイザーにより O/W エマルジョンを調製後、耐圧反応器内 0.4 MPa 窒素雰囲気下 125°C で 24 時間重合した。氷浴にて重合を停止させた後、粒子は超純水で洗浄を行い、超遠心分離により回収した。

3. 結果と考察

調製された粒子の SEM 観察結果 (Fig. 1) および粒径測定結果より、数百 nm の小粒子及び数 μm の大粒子が調製されていることが確認された。この結果はアニオン性界面活性 TEMPO 誘導体を用いた系とほぼ同様であった。そのため、本系においても液滴界面重合および均相核形成が起こっていると考えられる。洗浄後の粒子のゼータ電位測定を行ったところ、46.3 mV という正電荷を示した。これはカチオン性界面活性 TEMPO 誘導体のトリエチルアミノ基に由来する正電荷であり、微粒子表面に TEMPO 誘導体が存在していることが示唆された。つまり、油水界面に吸着した界面活性 TEMPO 誘導体から重合が進行した結果、粒子表面にカチオン性界面活性 TEMPO 誘導体が固定化された微粒子の調製に成功したといえる。また、SEM 観察結果から微粒子に穴が開いていることが確認され、これは液滴界面で重合が進行するために、界面に高分子鎖が集中したポリスチレン液滴が調製され、減圧乾燥を行い、未反応のスチレンおよびヘキサデカンを除去する過程で穴が開いたものであると考えられる。これにより、液滴界面重合によって調製された微粒子は中空構造をとっていると考えられ、本手法は中空構造をもつ高分子微粒子調製法として有用であると考えられる。

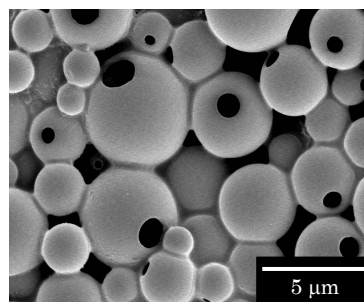


Fig.1. SEM image of microspheres prepared with a cationic TEMPO derivative.

参考文献

- 1) 大浦ら, 化学工学会第 74 年会 (2009)
- 2) J. Kubota, et al. *Tetrahedron Lett.* **46**, 8975 (2005)

*TEL/FAX: 086-251-8908
E-mail: tonono@cc.okayama-u.ac.jp