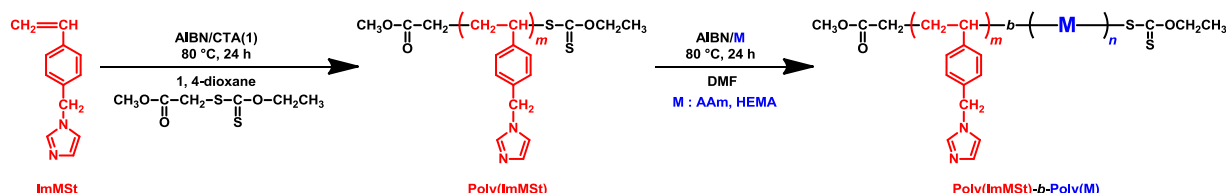


疎水部に塩基性官能基を有する 両親媒性ブロック共重合体の合成と高分子ミセル形成

神奈川大学¹, 東京電機大学²
○佐藤拓也¹・宮坂誠²・石田良仁¹・亀山敦^{1*}

【緒言】 ブロック共重合体は、自己組織化によりラメラ、シリンドラー、ジャイロイドのようなマイクロ相分離構造、および溶液中においてコア/シェル型の高分子ミセルを形成する¹。高分子ミセルの主な応用例は、ドラックデリバリーシステムである。一方、高分子ミセルを潜在性触媒や反応制御に用いた研究は行われていない。本研究では、RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) 重合により疎水部に塩基性官能基としてイミダゾリル基を有する両親媒性ブロック共重合体を合成し、高分子ミセル形成、およびエポキシモノマーの潜在性硬化促進剤としての機能について検討した。



Scheme 1. Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers with Pendant Imidazolyl Group in Hydrophobic Part via RAFT Polymerization

【結果・考察】 イミダゾリル基を有する **Poly(ImMSt)** は、ラジカル開始剤として **AIBN**、連鎖移動剤として **(CTA(1))** を用い、 $[AIBN] : [ImMSt] : [CTA(1)] = 0.5:50:1$ の仕込み比で、1,4-ジオキサン中、80 °C、24 時間重合することで合成した。**AIBN** と macro-CTA として **Poly(ImMSt)** を用い、種々の親水性モノマー(アクリルアミド(**AAm**), ヒドロキシエチルメタクリレート(**HEMA**))を DMF 中、80 °C、24 時間重合することにより様々なブロック共重合体の合成を行った(Scheme 1)。¹H-NMR より求めたブロック共重合体の組成を Table 1 に示した。次に、ブロック共重合体を DMSO に溶解させ、メタノール、または水に滴下し、24 時間攪拌することで高分子ミセルの形成を行った。得られたミセルの DLS および SEM 観察により粒子の大きさと形状を確認した。得られた高分子ミセルを潜在性硬化促進剤として用い、エポキシモノマーの熱硬化反応を検討した。

Table 1. Synthesis and Micellization of Various Block Copolymers^a

M	Feed. P-1:M	Yield. (%)	Comp. P-1:M	Micellization Yiled (%)	Particle size (nm)	
					DLS ^b	SEM
AAm	1:1	82.8	1:1.07	14.7	188	340
AAm	1:3	82.0	1:5.13	38.2	270	390
HEMA	1:1	69.3	1:0.98	68.7	360	130
HEMA	1:3	66.0	1:3.24	47.1	279	145

^a AIBN 0.04mol %. Solvent: DMF, Temp: 80 °C, Time; 24h.

^b Particle size was measured by DLS in water.

References : 1) Moad G, Rizzardo E, Thang SH. *Polymer* **2008**, 49, 1079-1312.

Synthesis and Polymeric Micelle Formation of Amphiphilic Block Copolymers with Basic Functional Group in Hydrophobic Part

T, SATO¹, M, MIYASAKA², Y, ISHIDA¹ and A, KAMEYAMA^{1*}

^{1*}Department of Chemistry, Kanagawa University (E-mail: kameya01@kanagawa-u.ac.jp)

²Department Green and Sustainable Chemistry, Tokyo Denki University

-Abstract-

Amphiphilic block copolymers with poly(4-imidazolyl methyl styrene) **Poly(ImMSt)** as hydrophobic segments and various hydrophilic polymers such as poly(acrylamide), poly(2-hydroxyethyl methacrylate) were synthesized by RAFT polymerization. Polymeric micelles were prepared by self-assembly of the block copolymers in solvents. Curing behavior of an epoxy monomer with the obtained micelles as thermal latent curing agents was also investigated.