九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

生体応用を指向したカーボンナノチューブ架橋高分子被覆法の開拓とそのサイズ制御

堤，優介

https://doi.org/10.15017/1654847

出版情報：九州大学，2015，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

（様式２）

氏　　名　：　堤　優介

論 文 名　：生体応用を指向したカーボンナノチューブ架橋高分子被覆法の開拓とそのサイズ制御

区　　分　：　甲

論　文　内　容　の　要　旨

単層カーボンナノチューブ（SWNT）は、一次元構造・大きな疎水表面・特異な光学特性といった他のナノマテリアルとは異なる性質を有しており、生体内への応用が活発に研究されている。しかしその生体応用には、最適な表面修飾とサイズ制御が必要不可欠であり大きな課題となっている。本論文では、「SWNT の構造維持」と「分散安定性」を両立する新たな SWNT 表面修飾法を開拓し、その手法で開発した複合体の評価、およびサイズ制御について論述した。具体的には、SWNT を分散した界面活性剤ミセル内部空間を重合場とした架橋高分子の合成による様々な複合体の合成・評価および合成の必要条件の探索を行った。さらに、得られた複合体は超遠心分離により切断が起こる事を見出し、サイズ制御を行った。

【第１章】

本論文の主となる SWNT と、その基本特性を交えながらバイオ分野への応用、特に、がん診断・治療薬としての利点について、さらにこれまでに報告された SWNT 表面修飾法についてまとめた。また本論文の構成について紹介する。

【第２章】

生体応用を考えた場合、SWNT の凝集体は生体内で毒性を示すため、安定な分散を可能にする表面修飾が強く求められる。また、SWNT の光学特性、疎水的表面といった特性を利用するには、修飾の際に SWNT の表面構造の破壊は極力避けなければならない。2 章では、SWNT と界面活性剤ミセルとの間のナノ空間を「重合場」として利用した「架橋高分子」の合成による新たな表面修飾法を開拓した。本手法で合成した架橋高分子被覆 SWNT は、SWNT 表面構造をほぼ維持したまま、加熱、凍結乾燥・再分散、多量の界面活性剤添加に対して高い被覆安定性を有するとわかった。さらに、共重合による架橋高分子層の機能化、架橋高分子層を介した低分子の吸着・脱離が可能であることも明らかにし、がん診断・治療薬への応用が期待できる複合体であることを示した。

【第３章】

2 章で開拓した表面修飾法による架橋高分子被覆 SWNT の合成を一般化するため、様々なモノマーを用いて合成を試み、合成のための必要条件を調査した。必要条件が明らかとなれば、これまでに報告の無い様々な機能を有する SWNT/高分子複合体の合成が可能となる。

7 つのビニルモノマーを用いて架橋高分子被覆 SWNT の合成を試みた結果、モノマーの選択により複合体の収率が大きく変化することがわかった。得られた各複合体の溶液に対して AFM、STEM

測定を行ったところ、高収率で合成可能な場合にはナノ粒子が共存し、低収率の場合にはマイクロサイズの物体が共存していた。ナノ粒子はミセル内部空間で、マイクロサイズの物体はミセル外部で重合が進んだ結果得られたと考えられ、「ミセル内部で選択的に重合が進む合成条件の選択」が、架橋高分子被覆 SWNT 合成のための必要条件であるとわかった。また、SWNT 表面にほとんど欠陥を導入せず、かつ高い分散安定性をもつ SWNT/高分子複合体の合成を、SWNT と強い相互作用を持たない高分子を用いて達成でき、様々な新規 SWNT/高分子複合体を合成可能であると示すことが出来た。

【4 章】

SWNT の生体応用において、そのサイズ（長さ）は「生体毒性」と「細胞取り込み」の面から非常に重要な要素であり、特に SWNT のがん診断・治療への利用には 100～200 nm の長さを持つ SWNT が必要である。

著者は、架橋高分子被覆 SWNT に対して 60 万 g で超遠心分離を行うと切断が起こり、200 nm 程度の長さになることを見出した。超遠心分離の条件（時間、回数等）を変えて長さへの影響を調べたところ、「遠心時間」は切断に影響を与えず、「遠心回数」を増やすと徐々に切断が進むことが明らかとなった。超遠心分離による切断は、わずか 30 分で 200 nm 程度の架橋高分子被覆 SWNT が高収率（ほぼ 100%）で得られ、欠陥導入量が少ないため SWNT の光学特性もほぼ維持していることがわかった。したがって、DDS や光熱治療、イメージングなどがん診断・治療薬としての応用が期待できる。

【第 5 章】

本論文のまとめについて論述する。各章で得られた結果を踏まえた将来展望を示す。