

京 都 大 学
日 本 化 学 繊 維 研 究 所
講 演 集

第 5 7 集

2000年6月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 5 7 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 57
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 57)

June 2000

2000年6月

財団法人 日本化学繊維研究所講演会 (第57回)

[第57回講演会：平成11年11月25日、京大会館210号室]

目 次

1. 新規両親媒性高分子の精密合成と集合体形成 (1)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○山 岡 仁 史、松 岡 秀 樹
松 本 幸 三
2. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合
—金属触媒と精密重合の最近の展開— (9)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○澤 本 光 男、上垣外 正 己
3. 光導波路による高分子強誘電性液晶のダイナミクス解析 (17)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○伊 藤 紳三郎、三ッ石 方 也
山 本 雅 英
4. ブロック共重合体の秩序—秩序相転移 (29)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○橋 本 竹 治、**、君 島 康太郎**
科学技術振興事業団創造科学推進事業橋本相分離構造プロジェクト ○古 賀 忠 典
5. ポリスチレンとそのオリゴマーの Θ 点近傍における
第2ビリアル係数ならびに回転半径膨張因子—溶媒依存性 (37)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 吉 崎 武 尚
- 特別講演
研究開発と事業展開 東レ株式会社 社友 城 内 宏 (41)
6. 会合高分子の分子内ミセル形成とゲル化 (61)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○田 中 文 彦、古 賀 毅
7. 高分子の結晶化誘導期の構造形成 (69)
京都大学化学研究所 ○梶 慶 輔、西 田 幸 次
*お茶の水女子大学 松 葉 豪、金 谷 利 治
今 井 正 幸*
8. ポリマクロモノマーの精密合成とその二、三の性質 (81)
京都大学化学研究所 箕 田 雅 彦、綿 岡 勲
福 田 猛 ○宮 本 武 明
9. ポリエチレンインフレーションフィルムの変形機構 (89)
京都大学化学研究所 村 上 昌 三、○鞠 谷 信 三
10. 表面プラズモン共鳴法を用いた水酸基を有する表面と血清補体との相互作用の解析 (97)
京都大学再生医科学研究所 ○岩 田 博 夫、平 田 伊佐雄
*大阪府立看護大学医療短期大学部 日 置 泰 典、森 本 要 子
村 上 能 庸、筏 義 人
北 野 悦 子*、北 村 肇*
11. 高分子溶融物の等二軸伸長流動 (105)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 ○升 田 利史郎、高 橋 雅 興*
*京都工芸繊維大学繊維学部
12. 酵素触媒による芳香族化合物の酸化重合 (107)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 ○小 林 四 郎、宇 山 浩
精密重合研究体 外 波 弘 之、東 村 秀 之
小 口 貴 久*

新規両親媒性高分子の精密合成と集合体形成

山岡 仁史・松岡 秀樹・松本 幸三

Hitoshi Yamaoka, Hideki Matsuoka, Kozo Matsumoto

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

両親媒性高分子は、選択溶媒中で会合してミセルを形成する。そのミセルの大きさや形状は、高分子の親水鎖および疎水鎖の化学構造、重合度、並びにそれらを取り巻く溶媒との相互作用により決定される。しかしながら、これらの相関は、まだ明確にされていないのが現状である。その理由は、理論的考察を行う上で必要な構造の制御された試料の調製が困難であったことと、会合状態の詳細を評価する適当な方法が確立されていなかったことによるとと思われる。我々は、両親媒性高分子の会合挙動を定性的かつ定量的に明らかにすることを目的として、リビング重合法を活用し、図1に示すような構造が精密に制御された非イオン性両親媒性高分子を合成して、その溶液中における会合挙動をX線小角散乱法(SAXS)、中性子小角散乱法(SANS)等により詳細に検討した。¹⁾

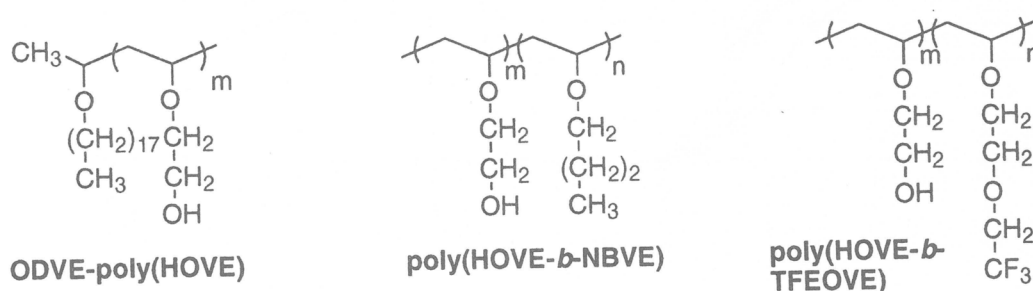


図1. 両親媒性ポリマーの化学構造

2. ビニルエーテル系ブロックコポリマー²⁾

まず、ポリ(2-ヒドロキシエチルビニルエーテル)(polyHOVE)を親水部、ポリ(*n*-ブチルビニルエーテル)(polyNBVE)を疎水部とした両親媒性ブロックコポリマー poly(HOVE-*b*-NBVE)を合成し、その水溶液中での会合挙動をSANSにより調査した。ここでは、疎水性セグメントとして*n*-ブチル-*d*9ビニルエーテルと*n*-ブチル-*h*9ビニルエーテルの54:46混合物を用いた。これは、ブロックコポリマーの組成を¹H-NMRにより容易に決定し、かつ中性子散乱において親水部と疎水部に十分なコントラストを与えるためである。

各ブロックコポリマーについてD₂O含有率(Φ_{D_2O})が異なる3種類の水の中での中性子散乱の測定結果を図2に示す。即ち、 $\Phi_{D_2O} = 0$ (H₂Oコントラスト、ミセル全体から

の散乱が観測される： $\diamond$)、 $\Phi_{D_2O} = 0.199$ (コアコントラスト、シェルからの散乱のみが観測される： $\square$)、 $\Phi_{D_2O} = 0.500$ (シェルコントラスト、コアからの散乱のみが観測される： $\circ$)の水中の測定結果を両対数で示したものである。図1aに見られるように、疎水鎖が最も短いポリマーN8515は、小角側で強度がフラットになる球状粒子に特徴的な散乱曲線を与えた。一方、図1dの疎水鎖が最も長いポリマーN8560では、散乱曲線の傾きが-1となる領域が観測された。これは、棒状の粒子に特徴的な挙動である。

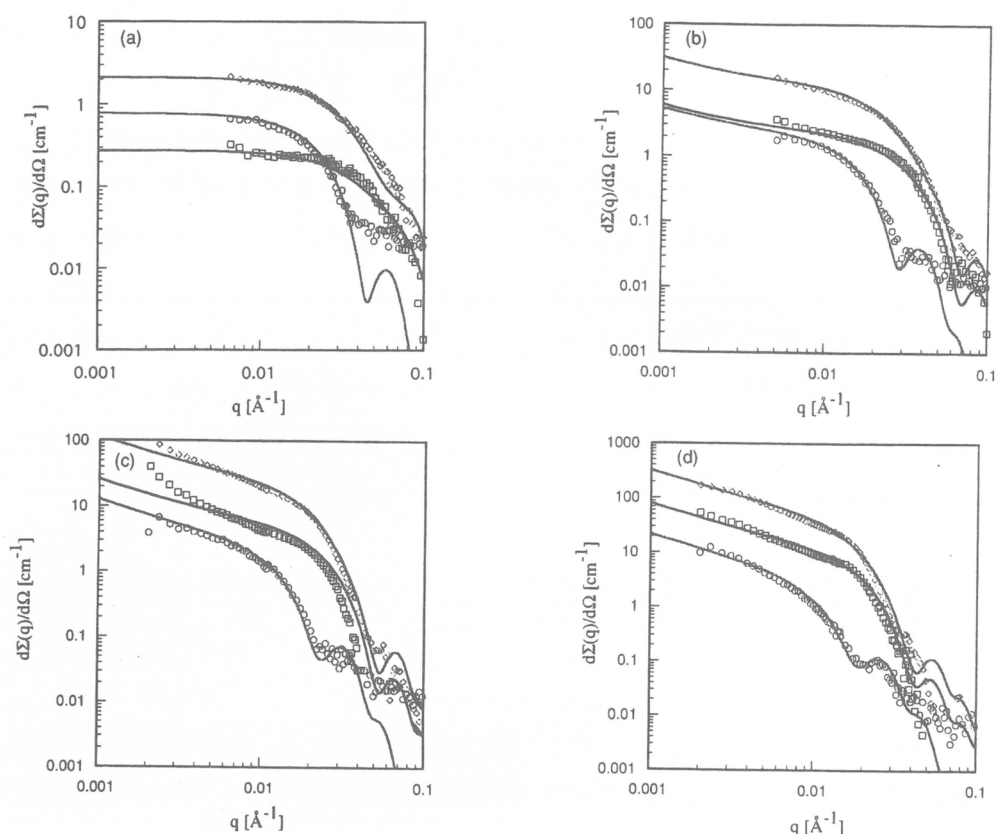


図2. poly(HOVE-*b*-NBVE)の様々な D_2O 含有率(Φ_{D_2O})水溶液におけるSANS曲線。
(a) N8515, (b) N8530, (c) N8560, (d) N8560.

($\diamond$) $\Phi_{D_2O} = 0$, H_2O コントラスト. ($\square$) $\Phi_{D_2O} = 0.199$, コアコントラスト. ($\circ$) $\Phi_{D_2O} = 0.500$, シェルコントラスト. 実線は、コア-シェル球状モデルの理論散乱曲線を表す。

モデル散乱体からの理論曲線を用いて実測曲線のフィッティングを行った結果、N8515に関しては、コア-シェル球状モデルの散乱曲線(図1aの実線)が実験値をよく再現することがわかった。ここで、コアにはpolyNBVEと水が体積分率0.72:0.28で存在し、シェルには親水性のpolyHOVEと水が0.12:0.88で存在するモデルを想定している。一方、疎水鎖のより長いポリマーに関しては、球状と棒状のミセルが共存するモデルからの理論散乱曲線が実験値をよく再現した。フィッティングの結果得られた構造パラメータを表1に示す。ブロックコポリマーの疎水鎖が長くなるにつれて、ミセルサイズ(R_c , R_s , N_{agg})が大きくなることがわかる。また、疎水鎖が長くなるにつれて棒状ミセルが形成されはじめ、その割合が増加していくことがわかる。球

状ミセル、棒状ミセルの模式図を図3に示す。棒状ミセルの長さは極めて長い(5000Å以上)ため、SANS測定の数レンジでは長さに関する情報を得ることはできないが、疎水鎖が長いポリマーの水溶液では、巨大な棒状ミセルが多く、小さな球状ミセルと共存した状態であると考えられる。

表 1. SANSデータの球状-棒状共存モデル解析によるpoly(HOVE-*b*-NBVE)ミセルの形状

	m	n	M_w/M_n	R_c^a [Å]	R_s^b [Å]	ϕ_{rod}^c	sphere		rod	
							N_{agg}^d	ϕ_{Sol}^e	N_{agg}/L^f [Å ⁻¹]	ϕ_{Sol}
N8515	84.5	15.1	1.15	36	98	0	53	0.88		
N8530	84.5	31.1	1.18	68	145	0.05	174	0.87	1.92	0.70
N8545	84.5	44.5	1.21	88	170	0.15	263	0.88	2.24	0.73
N8560	84.5	60.1	1.23	110	200	0.30	381	0.89	2.60	0.77

^a コアの半径. ^b ミセル全体の半径. ^c ミセルの全体積中の棒状ミセルの体積分率. ^d 会合数.

^e シェル中の溶媒の体積分率. ^f 単位長さあたりの棒状ミセルの会合数.

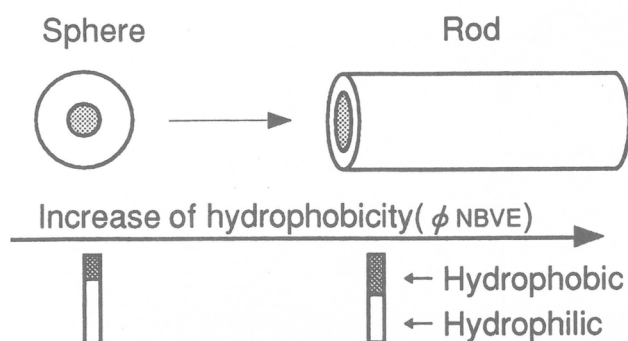


図 3. poly(HOVE-*b*-NBVE)が形成する球状ミセルと棒状ミセルの模式図.

この転移挙動は、Israelachviliによって提唱された「臨界パッキングパラメータ」の概念で定性的に理解できる。すなわち、球状ミセルにおいて疎水鎖長が増大すれば、コア-シェル界面における疎水鎖の占有面積が増加する。特定の鎖長の親水基で覆うことのできる面積には上限があり、疎水鎖長が増大しこの上限を越えるとミセルは、球状から棒状へと形状を変えるものと考えられる。

3. 長鎖アルキル基を末端に有する親水性ポリビニルエーテル³⁾

鎖末端に長鎖アルキル基の*n*-オクタデシル基を持つ親水性ポリマー ODVE-poly(HOVE)も両親媒性化合物であり、疎水部に分子量分布を持たないことから解析が容易である。また、オクタデシル基の融点が室温付近に存在するため疎水鎖の結

晶化がポリマーの会合挙動に与える影響を観察できて興味深い。そこで、オクタデシルビニルエーテルの塩酸付加体を重合開始剤として2-アセトキシエチルビニルエーテル(AcOVE) をリビングカチオン重合し、生成ポリマーのアセチル基を加水分解することでODVE-poly(HOVE)を合成した。

OD20、OD30、OD40については、ポリマーに水を加え50°Cまで加熱し再び室温まで冷却すると1wt%の安定な透明水溶液が得られる。これらの溶液の室温におけるSAXS測定を行った結果を図4 a-cに示す。全ての曲線において小角領域に強い散乱が観測されることから大きな会合体の存在が示唆された。コア-シェル球状モデルを用いて理論散乱曲線を計算し、実測値とのフィッティングを行ったところ、図中に実線で示す理論散乱曲線によって、小角領域での散乱と二次極大の位置を良く再現することができた。別途に、これらのポリマーのSANS測定を行い、得られた散乱曲線からそれぞれのミセルの会合数を求めた。それらの結果を表2に示す。

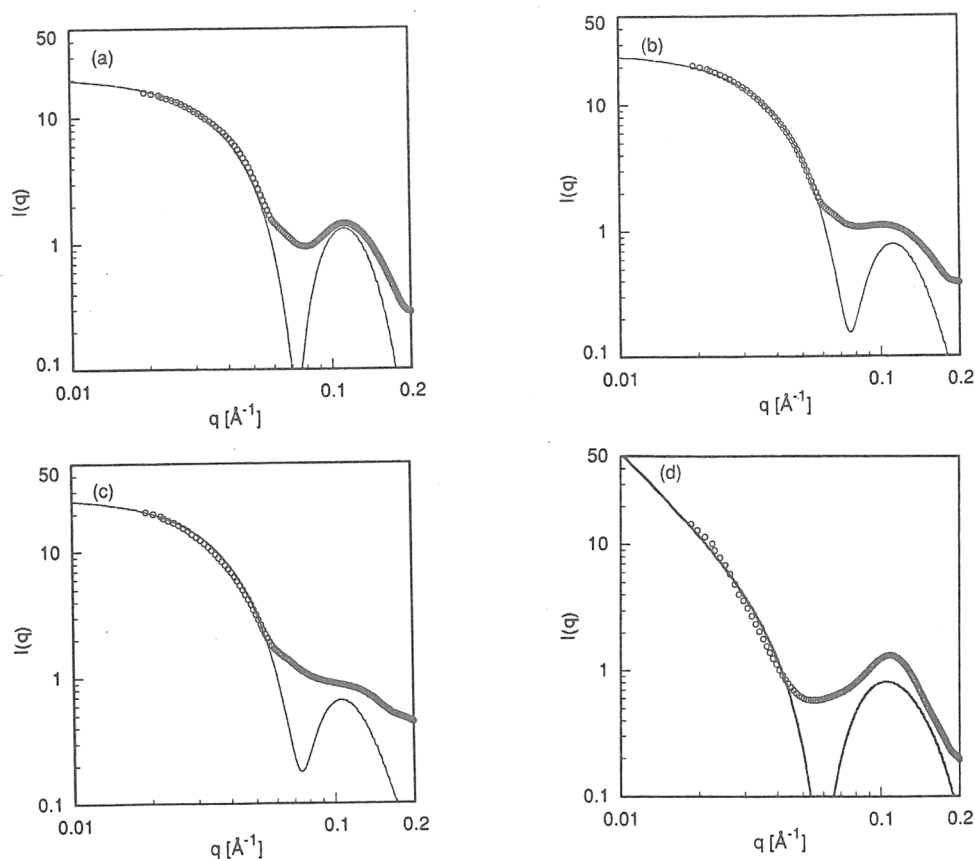


図4. ODVE-poly(HOVE)水溶液の25°CにおけるSAXS曲線。

(a) OD20, (b) OD30, (c) OD40, (d) OD10.

(a)~(c)の実線は、コア-シェル球状モデルの理論散乱曲線、(d)の実線は、コア-シェル球状ミセルと円盤状会合体の共存モデルによる理論散乱曲線を表す。

また、これらのポリマーに対して、45°CにおけるSAXS測定を行ったところ、同様の散乱曲線が得られたことから、OD20、OD30、OD40の会合挙動は室温~45°Cの範囲では温度の影響を受けないことがわかった。

一方、OD10の会合挙動は明瞭な温度依存性を示した。OD10の1wt%水溶液は、45°Cでは、透明であるが、室温ではわずかに濁っている。図4dにOD10の1wt%水溶液の25°Cでの散乱曲線を示す。二次極大は、他のポリマーの場合とほぼ同じ位置に観測されるにもかかわらず、より小角側($0.02 < q < 0.04$)における散乱曲線の傾きが急になっている。これは、球状のコア-シェルモデルでは説明できない。このポリマーの1wt%D₂O溶液のSANS測定の結果を図5に示す。45°Cの測定では $0.01 < q < 0.03[\text{\AA}^{-1}]$ の角度領域に $I(q)$ の傾きがほぼ0である部分が観測されるのに対して、室温の測定では $q < 0.06[\text{\AA}^{-1}]$ の

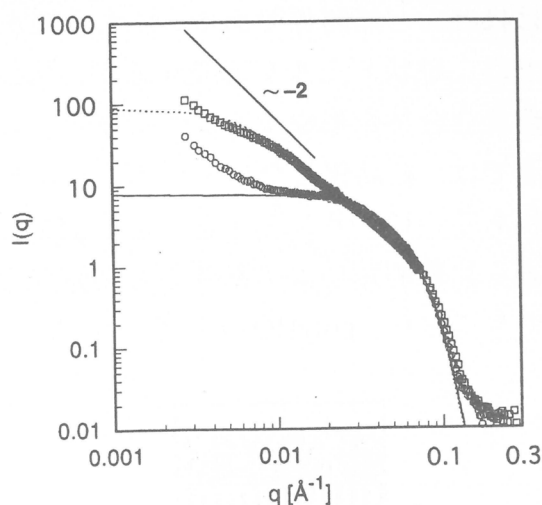


図5. OD10水溶液のSANS曲線。

(□) 25 °C, (○) 45 °C.

実線は、コア-シェル球状モデルの理論散乱曲線、点線は、コア-シェル球状ミセルと円盤状会合体の共存モデルによる理論散乱曲線を表す。

領域に傾きが-2よりやや小さな部分が観測された。これは、円盤状粒子と球状粒子が共存しているためと考えられる。そこで45°CでのSANS測定から球状ミセルの粒径を求め、同じ大きさの球状粒子が円盤状粒子と共存していると仮定してSANS理論散乱曲線を計算した。その曲線を図5に点線で示した。このときの構造パラメータは表2に記した。また、これらのパラメータを用いてSAXS曲線を計算したところ室温における実測値と良く一致する曲線が得られた(図4d実線)。

表2. SAXSデータの球状および円盤状モデル解析によるODVE-poly(HOVE)ミセルの形状

	m	M_w/M_n	shape	R_c^a	R_s^b	Φ_{disk}^c	N_{agg}^d
OD10	7.9	1.15	disk (25 °C)	$L_c^e = 20$	$L_s^f = 62$	0.2	—
			sphere (45 °C)	28	50		167
OD20	16	1.18	sphere	20	50		61
OD30	28	1.21	sphere	16.5	53		34
OD40	34	1.23	sphere	15.5	56		28

^a コアの半径. ^b ミセル全体の半径. ^c ミセルの全体積中の円盤状ミセルの体積分率.

^d 会合数. ^e 円盤状会合体のコアの厚さ. ^f 円盤状会合体のシェルの厚さ.

以上の結果は、次のように理解できる。球状ミセルの構造が温度に依存しないと仮定して4種類のポリマーが形成する球状ミセルを比較すると、より短い親水鎖を持

つポリマーは、 $R_c(N_{agg})$ が大きなミセルを形成するが、 R_s の大きさは、親水鎖の長さにはほとんど無関係である。また、親水鎖が短いOD10は、オクタデシル基の融点以上では、球状ミセルを形成するが、室温のようにオクタデシル基の融点以下では、円盤状会合体を形成することになる。この球状-円盤状転移の模式図を図6に示す。室温では、結晶化したオクタデシル基が水で膨潤したpolyHOVEによって挟まれた円盤状あるいは、サンドイッチ状の会合体を形成する。SAXSおよびSANS測定により求まる比較的短いコア厚さから円盤状会合体のコアは、オクタデシル基の単分子層でできており、polyHOVEはその上下に伸び出していると考えられる。

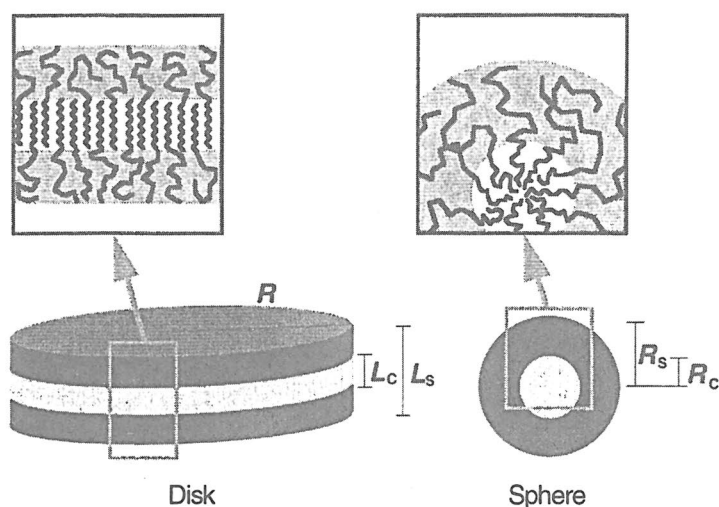


図6. OD10の球状ミセルと円盤状会合体の模式図.

4. 含フッ素両親媒性ブロックコポリマー⁴⁾

フッ素を含む原子団は、高い撥水性と撥油性を示すことから注目され、両親媒性ポリマーに応用された例もいくつか報告されている。しかしながら、フッ素を含んだ両親媒性ブロック共重合体については、ほとんど研究されていない。そこで、ビニルエーテルにフルオロアルキル基を導入した2-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)エチルビニルエーテル(TFEOVE)を用いて、リビングカチオン重合法により鎖長ならびに鎖長比が制御された含フッ素両親媒性ブロック共重合体を合成して、その界面活性ならびに水溶液中での挙動の検討を行った。

まず、poly(HOVE-*b*-TFEOVE)の界面活性を水溶液の表面張力測定により評価した。図7にその結果を示す。4種類のポリマーは、いずれも水の表面張力を30mN/m程度まで低下させ、高い界面活性を発揮することがわかった。また、臨界ミセル濃度(CMC)が 1×10^{-5} から 1×10^{-4} mol/Lの間に存在することがわかった。

次に、水溶液中での含フッ素ポリマーの会合挙動を検討するため、CMCよりも十分高い濃度である1wt%のポリマー水溶液のX線小角散乱(SAXS)測定を行った。図8に各水溶液の散乱プロファイルを示す。いずれも小角領域に強い散乱が観測される

ことから、ミセル等の会合体の存在が示唆される。ここで、コアがpolyTFEOVEで、シェルが水とpolyHOVEで形成されていると仮定したコア-シェル球状モデルの理論散乱曲線を用いて実測値のフィッティングを行ったところ、図中の実線に示す理論散乱曲線が実測値を良く再現することがわかった。得られたフィッティングパラメータを表3に示す。これらの結果より、いずれのポリマーもほぼ球状のミセルを形成し、疎水鎖の含有率の増加に伴いミセルサイズが大きくなり、会合数が増大することがわかった。

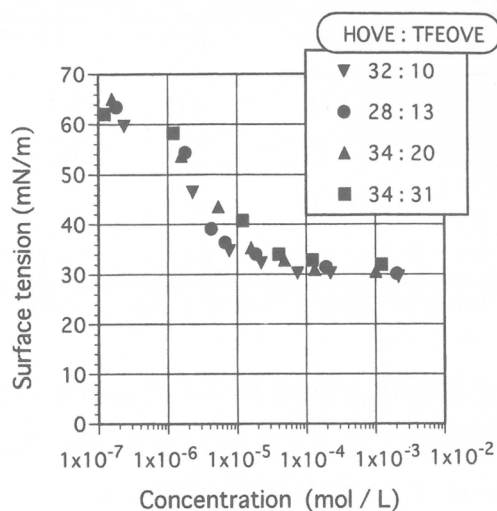


図7. poly(HOVE-*b*-TFEOVE)水溶液の表面張力.

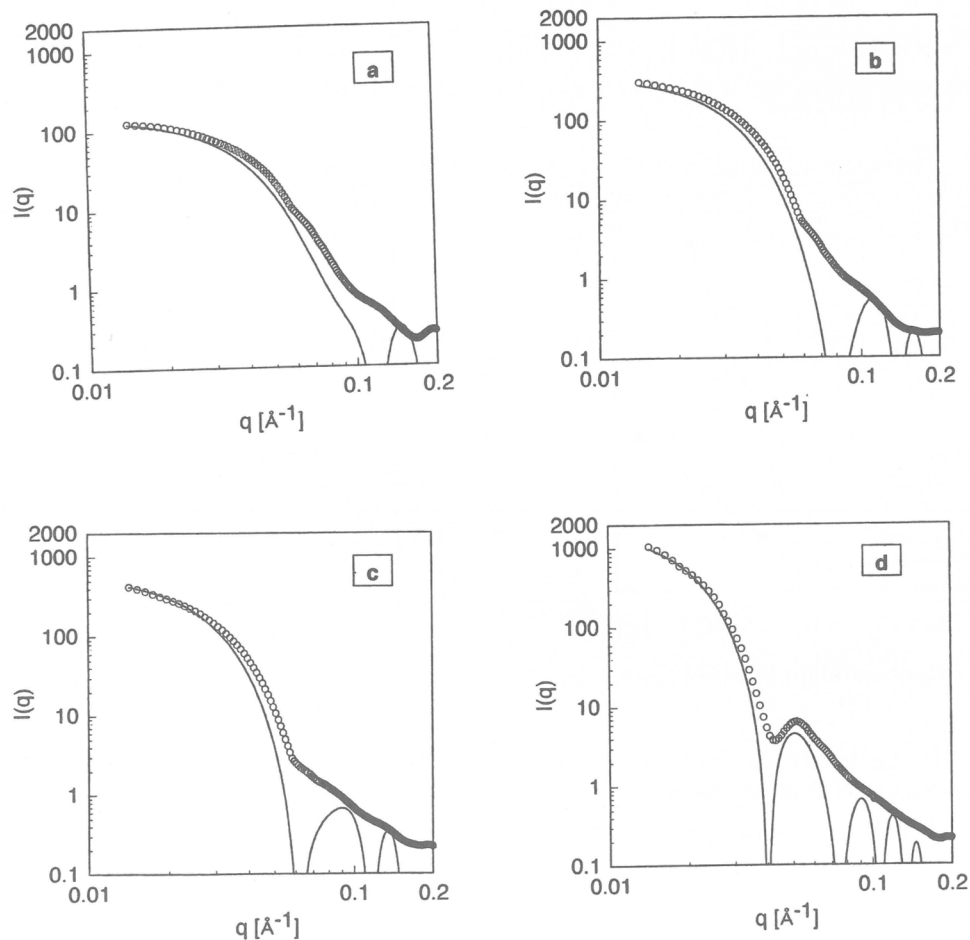


図8. poly(HOVE-*b*-TFEOVE) 1wt%水溶液のSAXS曲線.

(a) $m:n = 32:10$, (b) $m:n = 28:13$, (c) $m:n = 34:20$, (d) $m:n = 34:31$.

実線は、コア-シェル球状モデルの理論散乱曲線を表す。

表3. SAXSデータのコア-シェル球状モデル解析によるpoly(HOVE-*b*-TFEOVE)ミセルの形状.

m : n	R_c^a	R_s^b	N_{agg}^c	Φ_{sol}^d
32 : 10	41	81	140	0.71
28 : 13	57	99	290	0.69
34 : 20	69	112	340	0.68
34 : 31	105	152	770	0.67

^a コアの半径. ^b ミセル全体の半径. ^c 会合数. ^d シェル中の溶媒の体積分率

非水溶性化合物の水中への可溶化は、高分子ミセルの最も重要な性質・機能のひとつである。そこで、フッ素を含むポリマーpoly(HOVE-*b*-TFEOVE)と、フッ素を含まないポリマーpoly(HOVE-*b*-NBVE) (NBVE: *n*-butyl vinyl ether)を用いてスダンIIIならびにヘキサフルオロベンゼンの可溶化実験を行った。結果を図9に示す。非フッ素系の色素スダンIIIの場合は、可溶化量はpoly(HOVE-*b*-NBVE)>poly(HOVE-*b*-TFEOVE)であるのに対して、フッ素系化合物のヘキサフルオロベンゼンの場合は、poly(HOVE-*b*-NBVE)<poly(HOVE-*b*-TFEOVE)となり、高分子ミセルによる選択的可溶化という機能発現が実現しうることが示された。

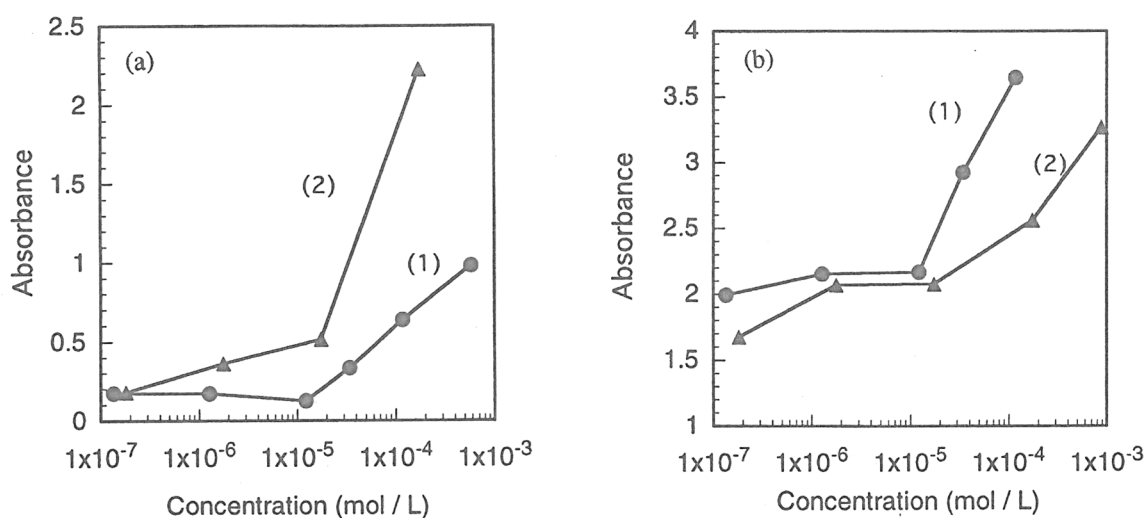


図9. スダンIIIおよびヘキサフルオロベンゼン存在下の(1)poly(HOVE-*b*-TFEOVE)および(2)poly(HOVE-*b*-NBVE)水溶液のUV吸光度.

(a) Sudane III at 328 nm, (b) hexafluorobenzene at 231 nm.

文献

- 1) 山岡仁史, 松本幸三, 松岡秀樹, 中野実, 表面, **38**, 79 (2000).
- 2) M. Nakano, H. Matsuoka, H. Yamaoka, A. Poppe, and D. Richter, *Macromolecules*, **32**, 697 (1999).
- 3) M. Nakano, K. Matsumoto, H. Matsuoka, and H. Yamaoka, *Macromolecules*, **32**, 4023 (1999).
- 4) K. Matsumoto, M. Kubota, H. Matsuoka, and H. Yamaoka, *Macromolecules*, **32**, 7122 (1999).

遷移金属錯体によるリビングラジカル重合 —金属触媒と精密重合の最近の展開—

澤本 光男・上垣外 正己

Mitsuo Sawamoto, Masami Kamigaito

京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

ラジカル重合に特有の二分子停止反応を種々の方法で抑制し、精密に制御された「リビングラジカル重合」を確立しようとする研究が、産官学の多数の研究グループにより世界各地で活発に展開されている。また、この方法に基づいて、ラジカル重合の汎用性を維持しつつ、従来の重合方法では合成が困難な、構造の精密設計された新規高分子を合成することも可能となりつつある。1999年には、これらの種々の「精密重合の実用化」に関する国際ワークショップも開催されるようになった¹⁾。

我々は、1993年を契機に、種々の遷移金属錯体を触媒とし、炭素-ハロゲン結合を可逆的にラジカル解離させるという原理に基づき、「遷移金属錯体によるリビングラジカル重合」を開発した²⁾。図1に、その代表的な例を示し³⁾、遷移金属錯体触媒によるラジカル重合の精密制御の考え方を併せて要約した⁴⁾。

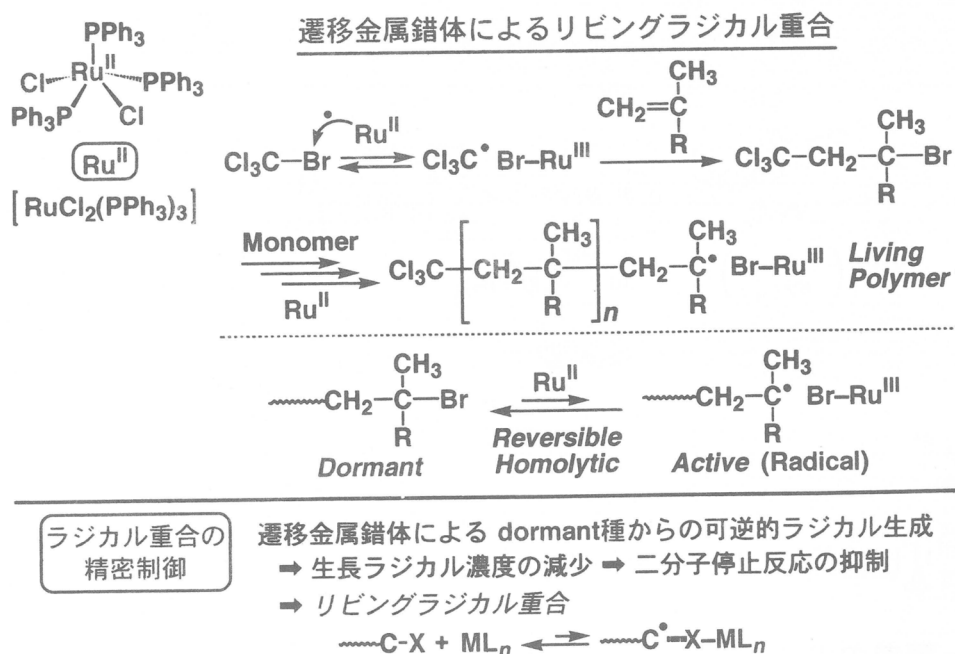


図1. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合の考え方と典型例

これらのリビングラジカル重合は、触媒としての金属錯体の一電子酸化・還元サイクルにより、アルキルハライド型開始剤からラジカルを生成させる反応が基本となっている。この機構により、生長ラジカル濃度を減少させ、二分子反応を抑制できると考えられ、この考え方は、最近の国際的な種々の研究により、その一般性を確立しつつある。また、水あるいはアルコールを溶媒とする「リビングラジカル懸濁重合」も可能となっている⁵⁾。

本稿では、このような遷移金属触媒によるリビングラジカル重合の開発と精密高分子合成に関して、新しい金属錯体の開発を中心に概説する。

1. リビングラジカル重合—通常のフリーラジカル重合との差異

図1に要約したラジカル重合の精密制御の考え方に従い、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) などの一連のルテニウム錯体(触媒)とハロゲン化合物(開始剤)を組み合わせ、メタクリル酸メチル(MMA)をトルエン中、60–100℃で重合すると、リビングラジカル重合が進行する。生成ポリマーの分子量分布は狭く、その数平均分子量(M_n)はモノマーと開始時のモル比あるいは重合率により制御できる。図2に比較するように、これらのリビングポリマーは、同一条件下、開始剤をアゾ化合物(AIBN)として得られた通常のラジカル重合によるポリマーより、分子量分布が明らかに狭く、分子量が精密に規制されていることが分かる。

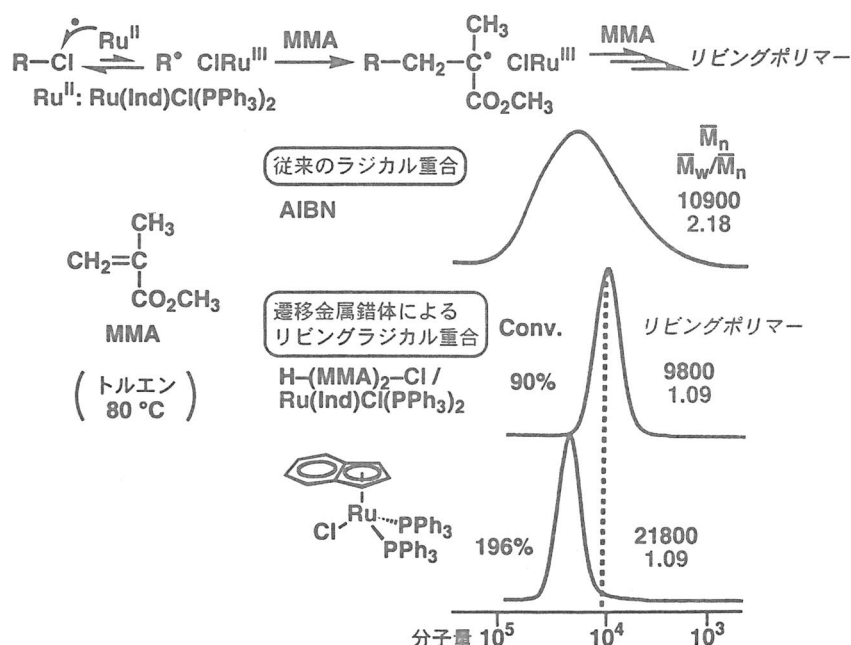


図2. リビングラジカル重合と通常のラジカル重合の分子量分布の比較 (A)

さらに、両者のポリマーをレーザーイオン化質量分析 (MALDI-TOF-MS) により比較すると、その違いが明確に現れた (図3)。これらの分析では、MMAの繰り返し単位の式量 (100.1) ずつ離れた一連のポリマー (同一試料中で重合度の異なる高分子鎖) のピークが観測されるが、アゾ化合物によるフリーラジカル重合による試料は、

不均化と再結合の2種類の二分子ラジカル停止反応に基づく2つのシリーズからなっている。一方、ルテニウム錯体によるリビングラジカル重合では、試料は単一のシリーズのみからなり、各ピークの絶対分子量は、開始剤R-Clからハロゲン末端を経てリビング生長が起こった場合の構造 $[R-(MMA)_n-Cl; R = H-(MMA)_2-]$ に対して予想される分子量に一致した。これらは、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合では、分子量のみならず主鎖構造や末端基も制御されていることを示している。

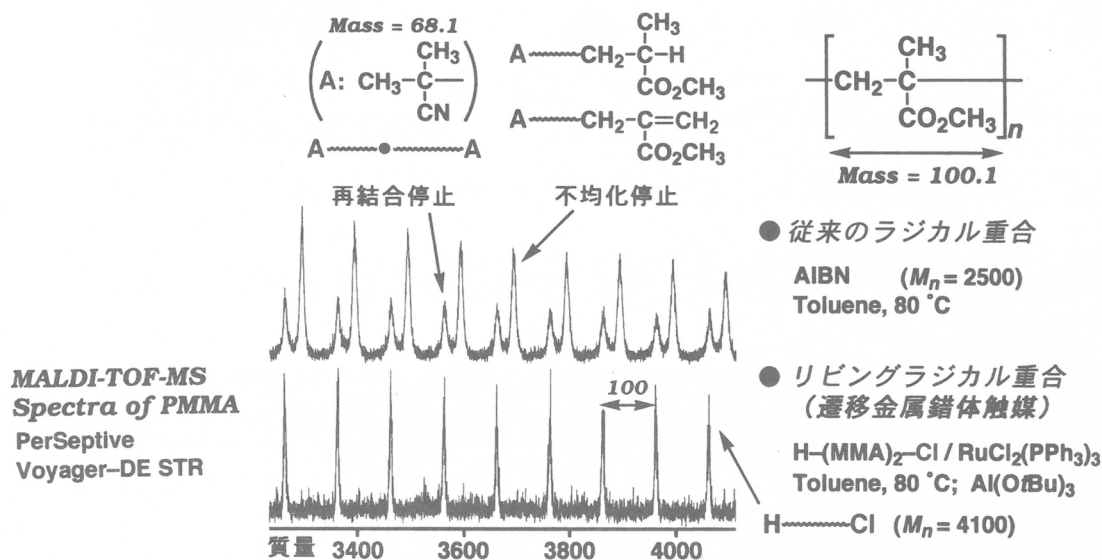


図3. リビングラジカル重合と通常のラジカル重合の分子量分布の比較 (B)

2. リビングラジカル重合の遷移金属錯体の新展開

2-1. ハーフメタロセン型ルテニウム(II)錯体

最初のリビングラジカル重合に用いた $RuCl_2(PPh_3)_3$ は²⁾、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレンなど、比較的多種多様なモノマーに有効であるが、触媒としての活性は必ずしも高くなく、いくつかの改善すべき点があった。たとえば、この錯体による重合が適当な速度で進行するには、一般にアルミニウムイソプロポキシドなどの添加物（活性化剤）を必要とし、またとくにスチレンに関して生成ポリマーの分子量分布が広い場合があることなどである。

そこで、図4に示す一連のルテニウム錯体を用いてリビングラジカル重合を検討した。これらのうち、インデニル基 (Ind) およびペンタメチルシクロペンタジエニル基 (Cp*) などの置換基を持つ、いわゆる「ハーフメタロセン型錯体」がとくに有効であることを見出した。これらの置換基は共役系が広く電子供与性であり、このような諸点が錯体の設計で重要な要素の一つと推定される。

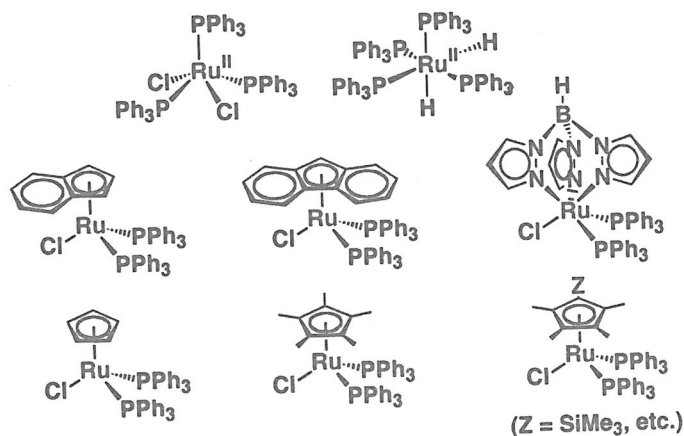


図4. リビングラジカル重合のルテニウム(II)錯体

(a) **RuCl(Ind)(PPh₃)₂ 錯体** インデニル錯体は比較的活性が高く、アルミニウム化合物などの活性化剤がなくても、MMA をトルエン中、80℃でリビング重合させることができる。活性化剤を併用すると重合はさらに加速され、極めて分子量分布の狭いポリマーを生成する。図5に代表的な結果を要約した。さらに、この錯体はメタクリル酸のみならず、スチレンにも有効であり、後者の重合はまだ遅いが、生成ポリマーは従来になく狭い分子量分布を持っている。また、MMA についてモノマーと開始剤のモル比を調整すると、分子量が10万付近(重合度~1000)で分子量分布が狭いポリマーも合成することができる(図6)。ただし、まだ理由は明らかでないが、この錯体によりアクリル酸エステルを重合することは困難である。

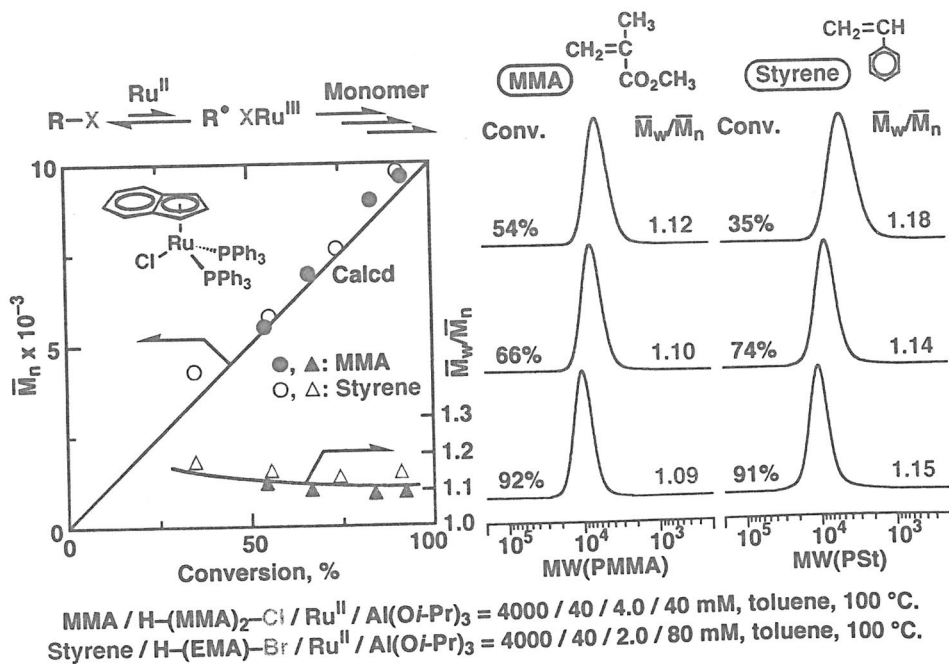


図5. RuCl(Ind)(PPh₃)₂ 錯体によるMMAおよびスチレンのリビング重合

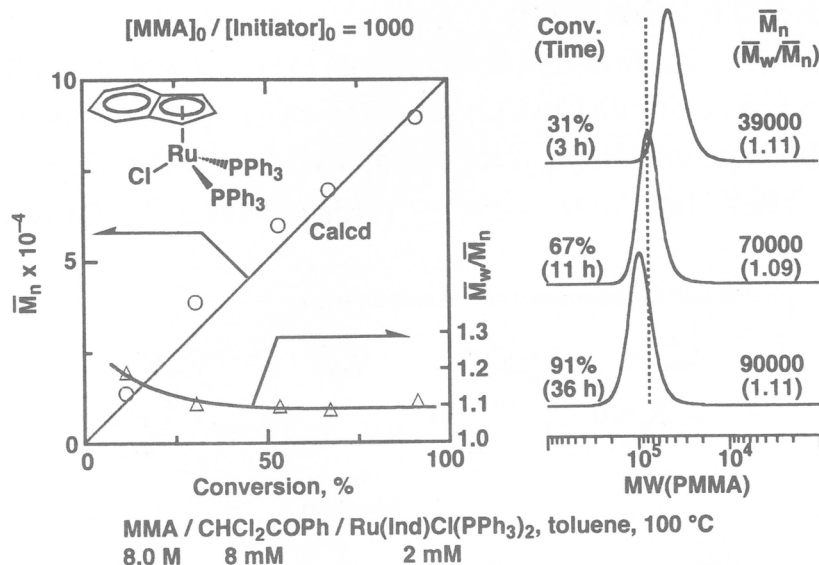


図 6. $\text{RuCl(Ind)(PPh}_3)_2$ 錯体による MMA の高分子量ポリマーの合成

(b) $\text{RuClCp}^*(\text{PPh}_3)_2$ 錯体 最近、インデニル基と類似の共役性で電子供与性の Cp^* 基を持つルテニウム錯体 $\text{RuClCp}^*(\text{PPh}_3)_2$ を新たに合成して、リビングラジカル重合に適用した。図 7 に示すように、この錯体はスチレンのみならずアクリル酸エステル (MA) にも有効であることがわかった。いずれのモノマーからも十分に狭い分子量分布を持つポリマーが得られている。とくに、MMA などのメタクリル酸エステルと比較して、アクリル酸メチル (MA) に代表されるアクリル酸エステルは、遷移金属錯体を用いても分子量分布の広いポリマーしか得られない場合が多いが、この錯体を用いると、他の触媒によるメタクリル酸エステルのリビングポリマーと同様に狭い分子量分布を持つポリマーを得ることができる。今後、スチレン(誘導体)とアクリル酸などとのブロック共重合(両親媒性ポリマーの精密合成)などが興味深い。

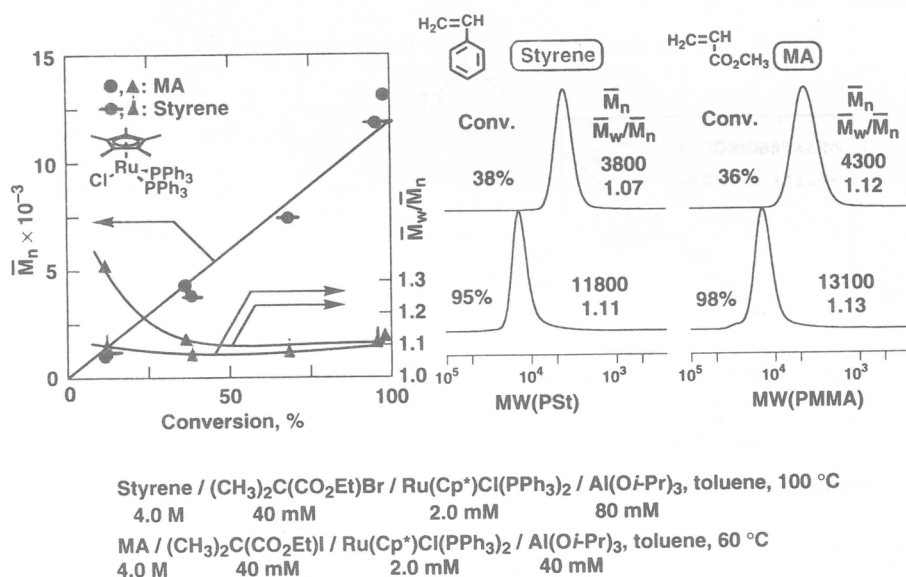


図 7. $\text{RuClCp}^*(\text{PPh}_3)_2$ 錯体によるスチレンのリビングラジカル重合

2-2. ハーフメタロセン型鉄(II)錯体

前節で述べたルテニウム錯体と同様の構造を持つハーフメタロセン型鉄(II)錯体、たとえば、図8に示した $\text{FeXCp}(\text{CO})_2$ および $\text{FeXCp}^*(\text{CO})_2$ 錯体 (Cp = cyclopentadienyl; Cp^* = pentamethylcyclopentadienyl; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) は、それらの対応する二核錯体から合成が可能であり、空气中で再結晶が可能な安定な錯体である。

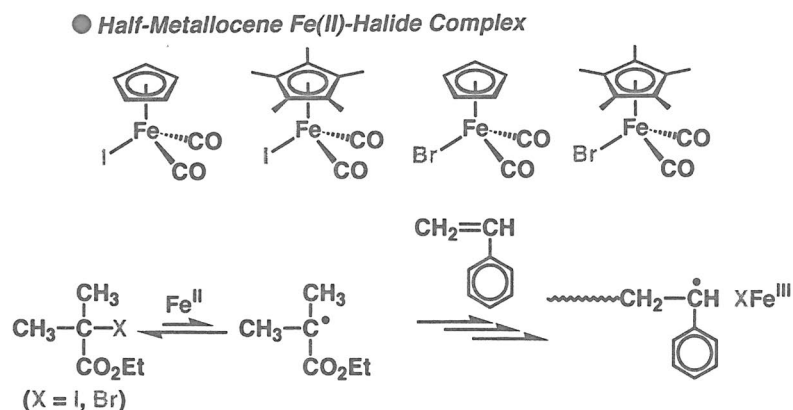


図8. リビングラジカル重合の鉄(II)錯体とスチレンの重合

これら一連の鉄(II)錯体は、一般にスチレンおよびその誘導体に有効であり、とくにこれらのヨウ素錯体 [$\text{FeICp}(\text{CO})_2$ および $\text{FeICp}^*(\text{CO})_2$] は、ヨウ化物型開始剤と組み合わせると、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ を活性化剤としてスチレンのリビングラジカル重合を開始し、分子量分布の非常に狭いポリマーを与えることを見出した。図9には、トルエン中、 100°C でのリビング重合の結果を示した。これらの開始剤系は、芳香環に官能基を持つスチレン誘導体にも有効である。

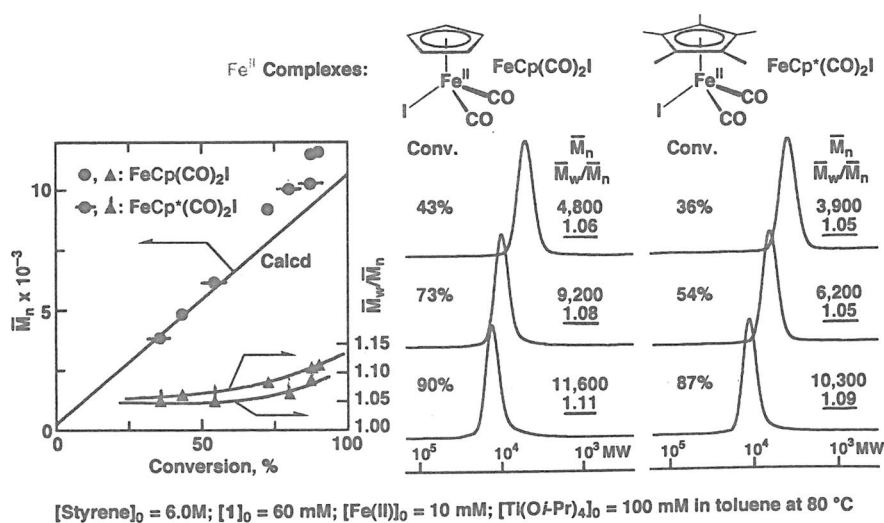
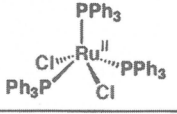
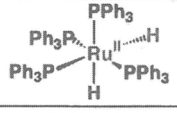
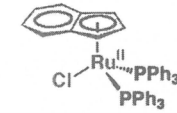
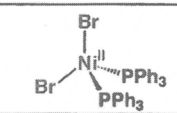
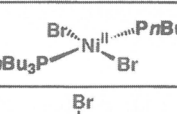
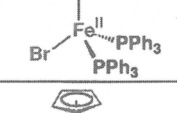
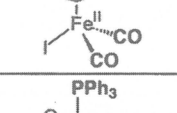
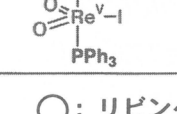


図9. 鉄(II)のハーフメタロセン型触媒によるスチレンのリビングラジカル重合

3. リビングラジカル重合の展望

遷移金属錯体によるリビングラジカル重合は、モノマーの構造と反応性を考慮して錯体触媒の構造を設計することが可能であり、その点で、安定ラジカルに基づく開始剤系などと比較して、多種多様なモノマーに対して有効であることが分かってきた。図10は、このような錯体の構造と、それらが適用可能なモノマーとの関係(リビングラジカル重合の適用範囲)を図示したものである。

モノマー 金属触媒	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	$\text{CH}_2=\text{CH}\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	○ (-Cl, -Br)	△ (-Br, -I)	△ (-Br, -I)	△ (-Br)
	○ (-Cl)	×	△ (-Cl)	×
	○ (-Cl)	○ (-Br)	△ (-Cl, -Br)	×
	○ (-Br)	×	—	—
	○ (-Br)	×	△ (-Br)	×
	○ (-Br)	—	×	×
	×	○ (-I)	○ (-I)	△ (-I)
	×	○ (-I)	△ (-I)	×

○：リビング重合 / 分子量 精密制御 ($M_w/M_n = 1.1-1.2$)

△：リビング重合 / 分子量 制御不完全

×：リビング重合 未開発

図10. リビングラジカル重合の遷移金属錯体触媒とモノマーの適用範囲

これまでの研究により、ルテニウム(II)のみならず、鉄(II)、ニッケル(II)、レニウム(V)など、多様な遷移金属の錯体触媒により、アクリル系およびスチレン系モノマーのリビングラジカル重合が見出されてきた。ただ、図10にも見られるように、特定の錯体は特定のモノマー群(たとえばメタクリル酸エステル)のみに有効であり、構造が異なる多様なモノマーに共通して有効な触媒はそれほど多くないことも指摘されてきた。

しかし、本稿で述べた錯体触媒の最近の展開により、とくにハーフメタロセン型錯体を用いると、メタクリル酸エステルとスチレン誘導体のように、少なくとも2群のモノマーに有効な、より広範い適用範囲を持つ触媒も見出されつつある。これらは、ランダム共重合やブロック共重合のように、複数のモノマー群に対して有効な触媒が要求される場合にとくに重要であり、今後、ラジカル重合とリビング重合の特徴を生かした「リビングランダム共重合体」（分子量と組成の精密制御されたランダム共重合体）あるいは、イオン重合では合成が困難な構造の「両親媒性ポリマー」などの精密合成への展開が期待される。

謝 辞 本研究の大部分は、通産省工業技術院、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けた化学技術戦略推進機構 (JCII) によるプロジェクト「独創的高機能材料創製技術」(平成8-12年度)の一環として行ったものであり、NEDOおよびJCIIの御支援に感謝いたします。

文 献

- 1) The Knowledge Foundation, "Commercialization of Controlled Polymer Synthesis", September 16-17, 1999, San Francisco, CA, USA.
- 2) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- 3) H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 3820 (1999).
- 4) 総説: 澤本光男, 上垣外正己, *Chem. Rev.*, **100**, in preparation (2000); *CHEMTECH*, **29** (6), 30 (1999); 高分子加工, **47**, 537 (1998); 高分子論文集, **54**, 875 (1997).
- 5) T. Nishikawa, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 6762 (1999); 澤本光男, 上垣外正己, 西川朋孝, 佐藤浩太郎, 化繊研講演集, **56**, 印刷中 (1999).

光導波路による高分子強誘電性液晶のダイナミクス解析

伊藤 紳三郎・三ツ石 方也・山本 雅英

Shinzaburo Ito, Masaya Mitsuishi, Masahide Yamamoto

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

当研究室では光計測による機能材料、とりわけ有機薄膜の特性解析を研究課題の一つとしてきた。光を観測手段として用いることにより、試料に非接触非破壊でアクセスし、分子情報を高感度、高分解能、高速で取得することができる。その実例として、本講演会ではブリュースター角顕微鏡による高分子単分子膜のその場観察、表面プラズモン解析による高分子吸着膜の測定などを紹介してきたが、今回は我々が新規に開発した時間分解光導波路法 (TROWS: Time-Resolved Optical Waveguide Spectroscopy) について述べ、さらにこの手法を高分子強誘電性液晶のダイナミクス解析に応用した結果について紹介したい。

液晶は光の伝播を制御しうる有機材料として急速な発展を遂げてきたが、画像の表示や情報処理・伝達を司る素子としてその重要性はますます高まっている。しかしながら液晶の内部構造の多様性、複雑性は、未だ多くの研究課題を我々に残している。とりわけ外部電場の反転にともなうスイッチング現象の理解のためには、過渡状態におけるダイナミックな内部構造をぜひとも解明しなければならない。この目的のために、これまで時間分解 FTIR が大きな成果を挙げてきた。赤外活性なシアノ基やカルボニル基の特性吸収の配向時間変化が詳細に検討されている。

我々は、光導波路法を用いると、マイクロメートル程度の膜厚をもつ有機薄膜の光学定数を精密に測定できることに着目し、これをランジェントメモリーと組み合わせて、高い時間分解能をもたせることを考案した¹⁾。TROWS と名付けたこの新しい装置の特性を評価すると共に²⁾、液晶分子あるいは層としての誘電 (屈折) 率テンソルの時間依存性を通して、液晶分子のダイナミックな配向挙動を観測してきた。ネマチック液晶の電場によるホメオトロピック配向³⁾や低分子強誘電性液晶の高速スイッチング現象⁴⁻⁷⁾、さらに高分子強誘電性液晶にも TROWS を適用し⁸⁾、それらの過渡内部構造の解析を試みてきた。以下にそれらの結果の概要について述べる。

2. 光導波路法の原理

光導波路は高屈折率の導波媒体と低屈折率の外部材料で構成される。光導波路の一般的な原理については Tien の詳細な Review がある⁹⁾。Figure 1 で示したように、平行平面基板を重ねた導波路を作製し、これを金属薄膜を介してプリズムとカップリングさせることにより全反射型光導波路とする。光をプリズム側から入射させると、光は高屈折率導波路内を固有の導波モードで進行することができる。導波路は一種の

干渉計のように考えられ、導波モードによる光の伝播には厳密な条件が科せられる。

ここで導波媒体の膜厚を d 、光の媒体内での波数ベクトルの膜厚方向成分 k_z 、上下界面の反射による位相変化をそれぞれ $2\beta_0$ 、 $2\beta_1$ とすると、導波条件は

$$k_z d + \beta_0 + \beta_1 = m \pi$$

という単純な関係を満たさなければならない。ここで m は整数であり、モード数と呼ばれる。この式から分かるように、導波条件は媒体の膜厚と屈折率をパラメータとしており、導波路を光照射すると、 m で表わされる固有モードに対応する特定の入射角で光の伝播が起こる。Figure 1 で示したようにプリズムと導波路をカップリングさせて全反射型導波路を作製すると、光は入射角に依存して導波条件が満たされ、反射光と導波光とにスイッチされる。光の反射率を入射角に対してプロットすると、モード数 m に相当する位置で離散的な一連の鋭い dip が観測される。このとき光エネルギーの大半が導波路内を進行するためである。

さきに述べたように導波条件は媒体の膜厚と誘電率テンソルにより決定される。液晶セルを導波路とした場合、膜厚 d は基板間距離として一定であるので、Figure 2 に示したような誘電率テンソルの形、つまりそのテンソルの3つの主値 ϵ_{xx} 、 ϵ_{yy} 、 ϵ_{zz} と、実験室系と分子系とを関係づける3つのオイラー角、膜厚さらに d の計7つのパラメータにより決定される。導波パターンの解析ではこの逆をたどって、導波媒体である液晶分子の空間的な配向と異方性とを精度よくもとめることができる。

我々は、導波光測定装置をトランジェントメモリーと組み合わせて、高い時間分解能をもたせることを考案した。Figure 3 には作製した TROWS の装置図を示した。 θ - 2θ 2軸ゴニオメータにセットされた液晶導

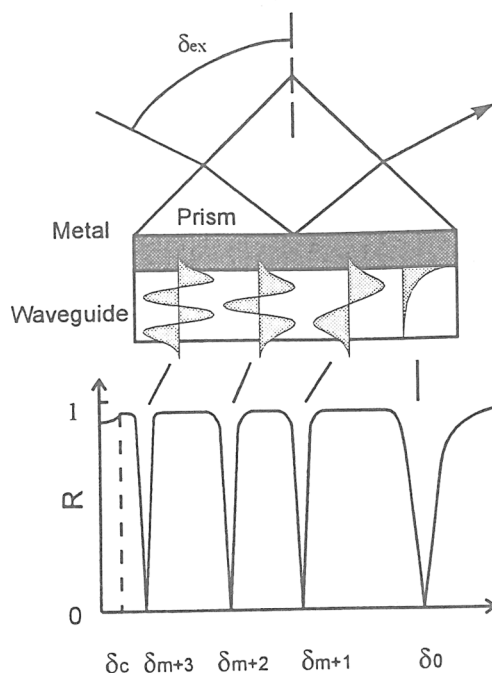


Figure 1 光導波路の光学配置と反射率 R の入射角依存性として得られる導波パターン。

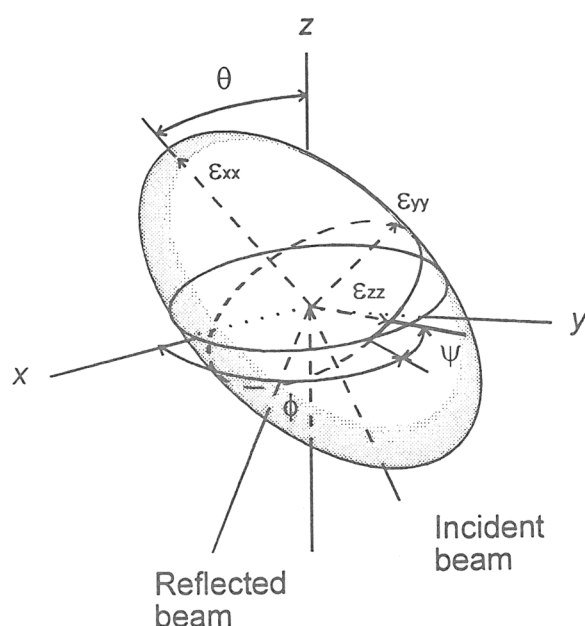


Figure 2 光導波路測定によりもとめられる導波媒体の光学定数. 3つの屈折率テンソルの主値と3つのオイラー角。

波路にレーザー光が入射角 δ_{ex} で入射される。印加電場の反転に同期して、反射光強度の時間変化がトランジエントメモリーを通してコンピュータに記録される。入射角を移動しながらこの記録を繰り返すことにより、全入射角での反射率時間変化が記録され、これを δ_{ex} の関数として任意の観

測時間断面での導波パターンに展開することができる。この装置の時間分解能は検出器である PIN フォトダイオードとトランジエントメモリーの応答速度に依存しており、我々の現在の装置では約 50 ns である。次節に述べるように液晶セルを光導波路として調製し、TROWS に組み込むことにより、液晶分子のダイナミックな配向挙動を高時間分解で観測できるようになった。ネマチック液晶の電場によるホメオトロピック配向や低分子強誘電性液晶の高速スイッチング現象、さらに高分子強誘電性液晶にも TROWS を適用し、それらの過渡内部構造の解析を行った。

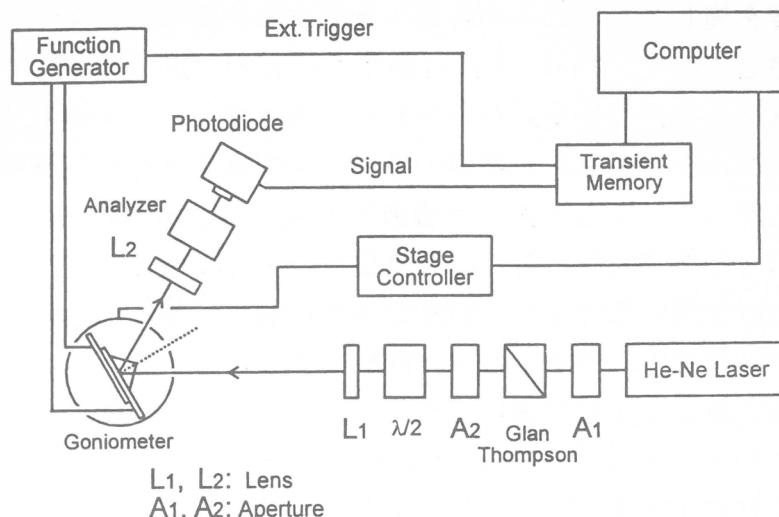


Figure 3 時間分解光導波路測定装置の構成図.

3. 液晶光導波路の作製

液晶導波路として光学ガラス基板を 2 枚はり合わせて作製した。Figure 4 にその構造の概略を示した。清浄な光学ガラス基板（材質：BK7, $25 \times 25 \times 2^t$ mm）上に膜厚約 30 - 50 nm の金薄膜を真空蒸着する。さらにこの上に高分子配向膜としてポリイミド又はポリビニルアルコールをスピコート法により塗布し、熱処理後一方向にラビング

Table 1 液晶導波セルの各層の光学定数と膜厚

	Au (top)	PI	Au (bottom)
$\epsilon' ^a)$	-12.092	2.560	-12.511
$\epsilon'' ^b)$	1.438	0.000	1.305
d (nm)	30.5	106.9	43.5

^{a)}the real part of the optical dielectric constant

^{b)}the imaginary part of the optical dielectric constant

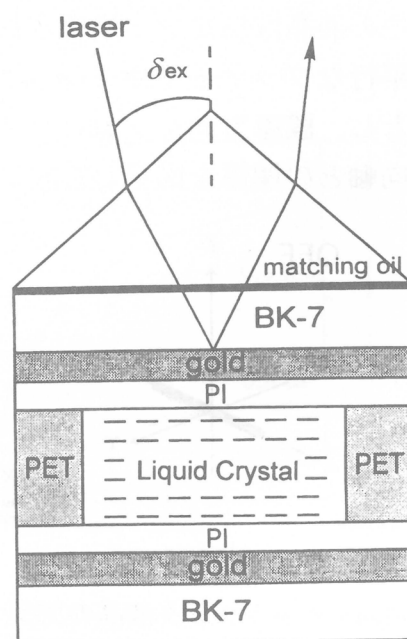


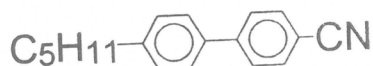
Figure 4 液晶導波路セルの構造.

処理を施した。これらの各層の光学定数や膜厚は表面プラズモン法によりあらかじめ決定しておく。Table 1 には膜厚の代表的な値が示されている。こうして作製された等価な2枚の基板を向かい合わせ、厚さ数ミクロンのポリエステル薄膜をスペーサとしてセルを作製した。基板のギャップ間隔や平行性を調整したのち、液晶を注入した。したがって、できあがった導波路セルは Figure 4 のような7層構造となる。さらにこのセルを BK7 と同じ屈折率をもつ屈折液によりプリズムとカップリングさせた。屈折液を用いることで、液晶セルの作製が容易になるのみならず、測定においてもプリズムをセルに対して自由に回転できることから、レーザー光の入射方向を液晶の配向軸に対して任意に選択できるようになるという利点がある。

このような素子では液晶が導波路を形成しているが、信号光はプリズムの全反射条件におかれるため光の損失はわずかである。導波条件を満たせば光エネルギーは液晶内に移動し、散逸しながら伝播する。このように液晶は全反射光を変調するための外部素子として働いているため、導波路液晶は入射光と導波モードとのカップリングが完了する数 μm の範囲で均一なドメインであればよい。最後に金薄膜に導線を接着し、液晶に外部電場を印加できるようにした。つまり、金薄膜は光導波路の光学的なキャビティであると同時に電極としての役割を担っている。

4. ネマチック液晶の電場配向過程

TROWS の液晶研究への応用を始めるにあたり、強誘電性液晶よりも電場配向ダイナミクスがよく知られているネマチック液晶 5CB を試料として採用した。



この液晶はラビング処理された基板に挟まれると、Figure 5 左に示したように基板に平行なプラナー（ホモジニアス）配向をとる。ここでは液晶のディレクターを x 軸とし、膜厚方向を z 軸にとる座標系を採用した。Figure 6 には光の入射面と液晶の配向軸との関係を図示した。レーザー光の入射方向はセルを回転させることにより自由

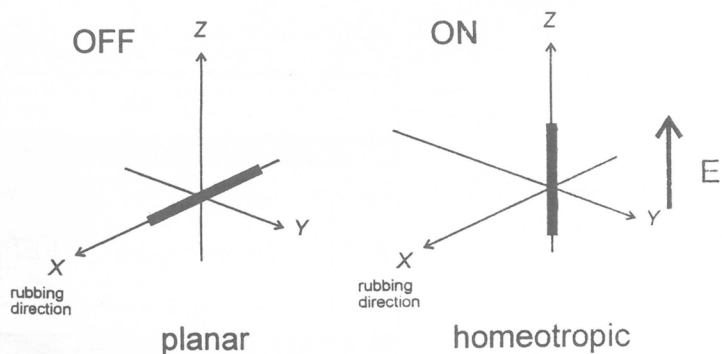


Figure 5 ネマチック液晶のプラナー（ホモジニアス）ホメオトロピック配向

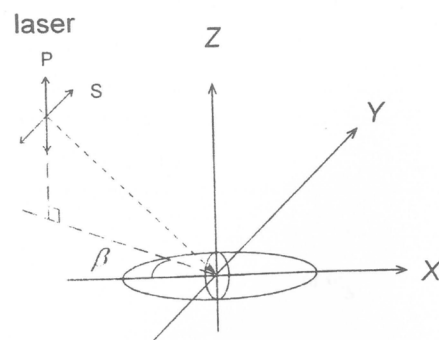


Figure 6 レーザー光照射軸と液晶配向軸

に選択することができ、この実験では xz 面で入射するようにした。レーザー光の偏光方向が入射面に垂直 (y 軸方向) のものを s 偏光、これと直交しているものを p 偏光と呼ぶ。

このようなセルに矩形波電場を印加すると、液晶は Figure 5 右に示したようなホメオトロピック配向に変化する。この様子を TROWS により観測したのが Figure 7 である。電圧 15V、パルス幅 10 ms の電場を印加しても、Figure 7a の s 偏光の導波パターンは全く変化しないが、 p 偏光のパターンは数 ms の時間で

大きく変化し、配向変化が起こっていることを示している。 s 偏光の電場ベクトルは ϵ_{yy} のみを検出するため、 xz 面内で回転するディレクターは信号強度に関係しない。一方 p 偏光は ϵ_{xx} と ϵ_{zz} の変化を検出するため、ホモジニアス配向からホメオトロピック

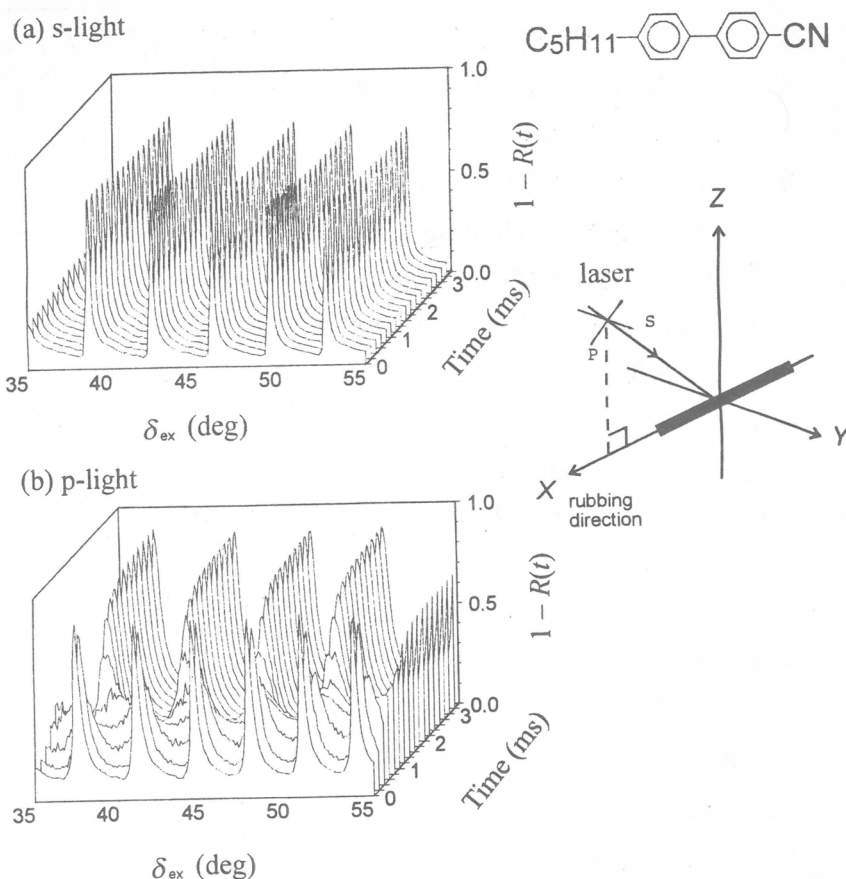


Figure 7 5CB 液晶の時間分解光導波パターン: a) s 偏光, b) p 偏光

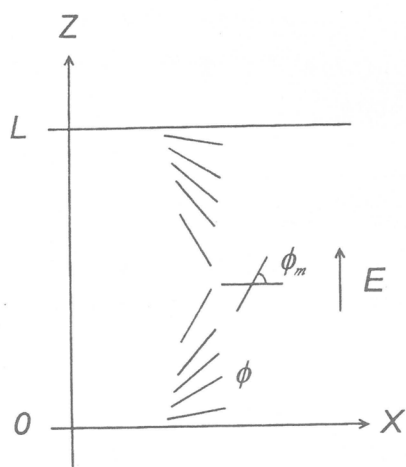


Figure 8 液晶の多層分割によるチルト角の解析

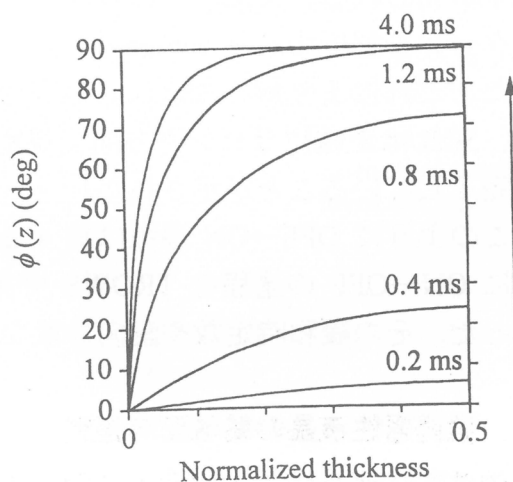


Figure 9 基板からの距離 z におけるチルト角の時間変化

ク配向に変化する分子回転の情報を与える。得られた光導波パターンを解析するために液晶層を膜厚方向に 90 層に分割し、過渡状態における各層のディレクターのチルト角を Deuling の式に基づいて数値解析した¹⁰⁾。

Figure 8 に示したように基板底面からの距離 z におけるチルト角を ϕ 、中央での最大チルト角を ϕ_m とする。Deuling の式では、液晶分子の自由エネルギーは静電エネルギーと弾性エネルギーの和として与えられ、弾性率と誘電率およびそれらの異方性によって与えられる自由エネルギーが最小になるように、角 ϕ の z 依存性が記述される。電場を ON にしてからの各経過時間において得られた導波パターンを再現するパラメータを採用すると、Figure 9 に示したような液晶層の分子チルト角の時間変化が求められ、液晶分子が層中央を中心として立ち上がっていく様子が見られる。また、この角度分布の時間変化を基にして、TROWS の p 偏光導波パターンを解析すると Figure 10 に示したように、全ての時間域で良好な一致が見られた。これにより解析モデルの妥当性が示された。その結果、電界の OFF-ON の場合、5CB は正確にラビング方向で規定された面内で回転し、約 4 ms でその配向変化を完了していることが示された。

このように OFF→ON 過程は約 4 ms で完結する電場駆動の配向変化であったが、逆に ON→OFF の過程を TROWS で見ると、300 ms の時間を要する拡散緩和過程であった。その緩和時定数や配向分散なども同時に評価することができた。

5. 強誘電性液晶の電場配向運動

強誘電性液晶は、ネマチック液晶より数桁速い高速のスイッチング現象を示すため、その過渡内部構造の解明は応用的にも興味ある研究課題である。TROWS を適用す

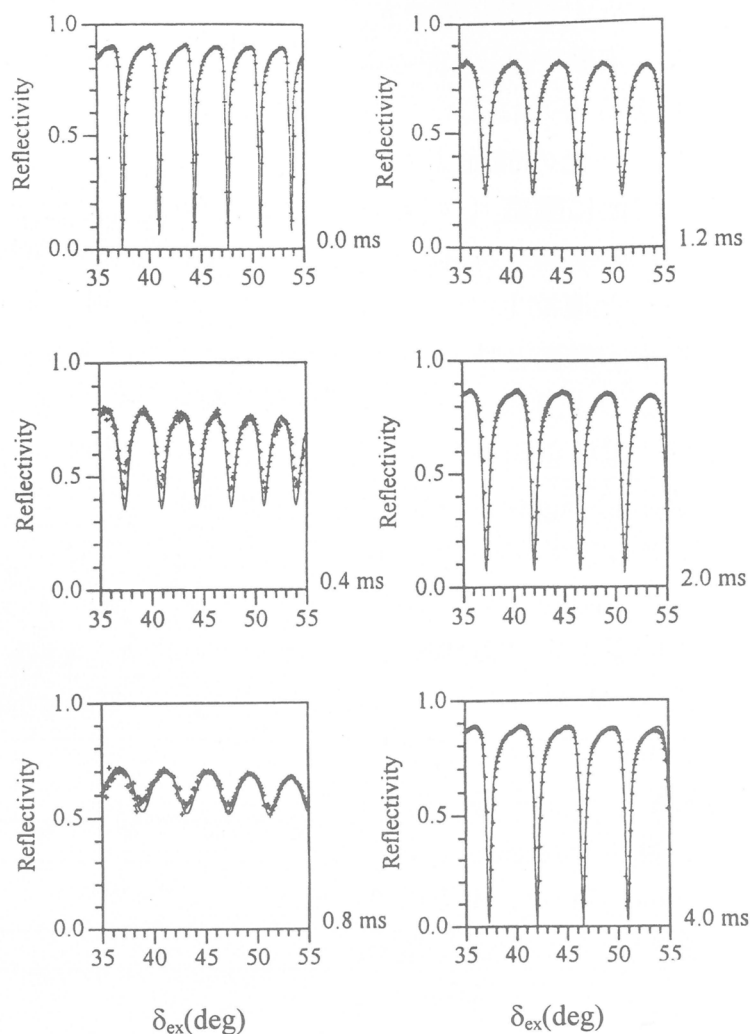
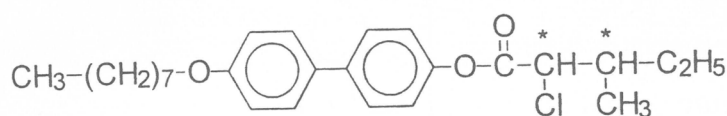


Figure 10 5CB 液晶の時間分解光導波パターン(+)と Deuling 式による理論解析結果 (実線)

る試料として、低分子強誘電性液晶のなかでも大きな自発分極をもつ 4-(2S,3S)-[2-chloro-3-methylpentanoyloxy]-4'-octyloxybiphenyl (3M2CPOOB)を用いた。



Iso - 65°C - SmA - 55°C - SmC* - 49°C - Cryst

3M2CPOOB を 70 °C 以上の高温に保ちアイソトロピック相 (I) としてから徐々に冷却すると、65 °C 付近で層状構造をもつスメクティック相 (Sm) となる。さらに Sm 相状態の液晶を徐冷すると、55 °C で Sm 層内の分子が一定方向に傾いた SmC* 相が出現する。その構造の模式図を Figure 11 に示した。各層では液晶分子は一定角度で一定方位に傾いているが、隣接する層では方位が若干違っており、層数と重ねるとやがて一周して 1 ピッチとなる。したがって、分子軸にほぼ直交して存在する双極子モーメントが 1 ピッチで回転するため、実効的には分極がゼロになる。しかしながら、液晶を薄膜として表面からの束縛を大きくしたり、あるいは外部電場を加えると、すべての方位が揃って双極子が上下方向をむいた Figure 11(b) のような構造となる。これをブックシェルフ構造と呼び、電場の反転にともなって分極反転を起こす強誘電性液晶相となる。

3M2CPOOB を用いて作製したセルを SmC* 相に保ち、±20 V の強い電場を印加した。この状態での導波パターンの解析から、液晶分子がラビング方向

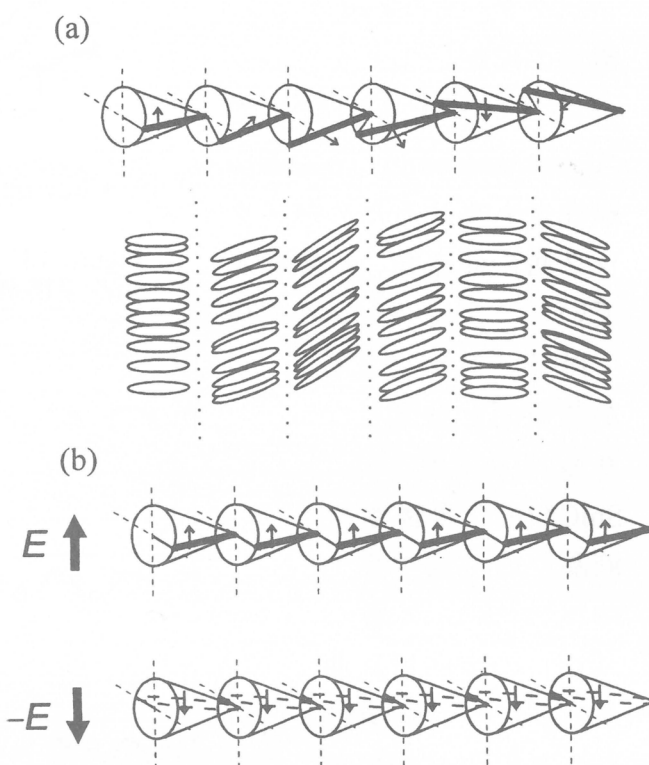


Figure 11 強誘電性液晶の SmC* 相における層構造と電場による双極子の配向状態

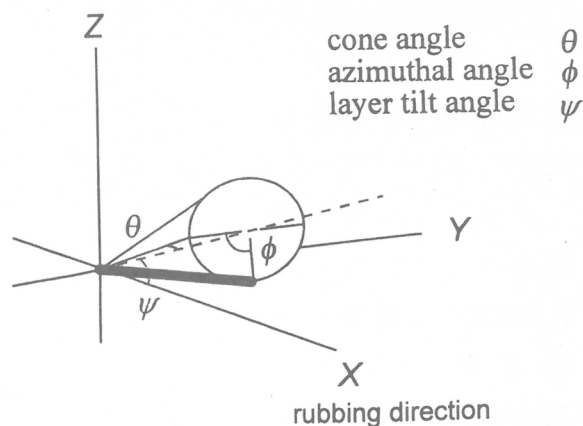
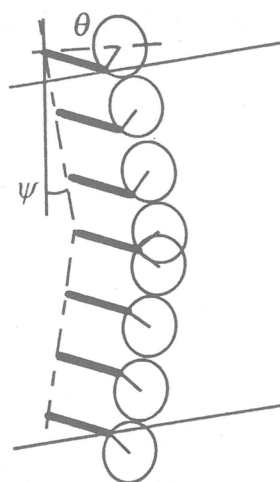
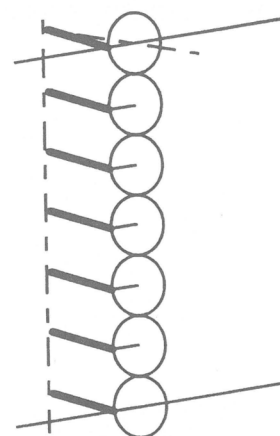


Figure 12 強誘電性液晶の方位の角度表現

より $\theta=22.5^\circ$ 傾いたブックシェルフ構造をとることが示された。液晶は電場の反転に伴って 2 安定状態間で分極反転を行う。Figure 12 にはこの系を表わすディレクターと座標系とを示した。ここでコーン角を θ 、コーン上でのディレクターの回転角を ϕ とし、電場の反転によりディレクターはコーン上を回転して $\phi=0^\circ$ より $\phi=180^\circ$ となる。一般性をもたせるためスメクチック層の傾き角 ψ を導入している。ブックシェルフ構造



Chevron Structure



Bookshelf Structure

Figure 13 強誘電性液晶のシェブロン構造とブックシェルフ構造

ではスメクチック層が基板面と垂直となり $\psi=0^\circ$ であるが、SmC*相の強誘電性液晶には、層中央でスメクチック層が「く」の字に折れ曲がるシェブロン構造をとるものが報告されており、これは傾き角 ψ で表現される。この構造をブックシェルフ構造と対比して Figure 13 に示した。

ブックシェルフ構造をとっているセルに印加する電場を反転させたときの TROWS の導波パターンを Figure 14 に

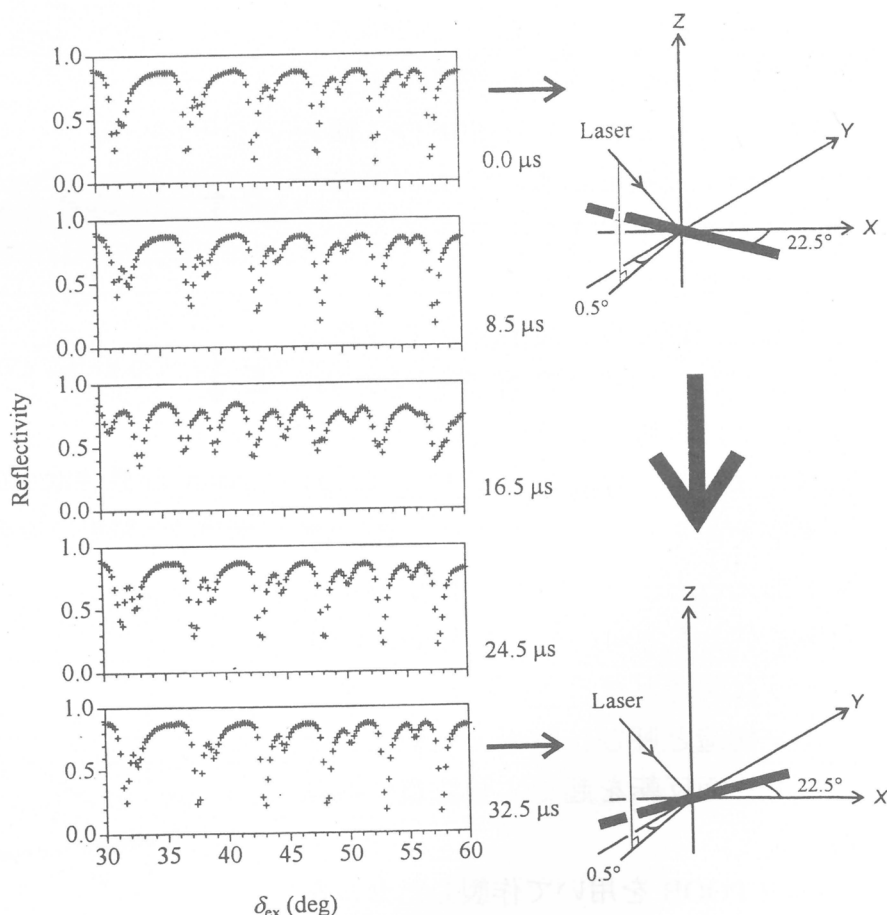


Figure 14 3M2CPOOB 液晶の時間分解光導波パターン(+)と始状態、終状態における配向座標系

示した。 $(V_{pp} = 40 \text{ V}, 1 \text{ kHz})$ ネマチック液晶のような単純な波形ではなく、媒体の複屈折による p-s カップリングのためのサイドピークが現れ、さらにマイクロ秒域で配向反転が完結する高速運動であることが分かる。液晶層を上下2層に分割して、全時間域で良好な一致をみせる構造モデルを探索した。その結果、単純なブックシェルフ構造間のコーン運動ではなく、次の3点による構造モデルの改善が重要であると結論された。

- 1) 液晶層を上下2層モデルで解析することが必要であり、上下層で分子が同一方向へ回転するのではなく、Figure 15で示したように中央を対称中心とした回転運動を行っている。
- 2) ブックシェルフ構造をとっていたスメクチック層が電場反転とともに折れ曲がり、過渡状態で Figure 15に示したようなシェvron構造をとる。
- 3) さらに配向反転中の誘電体テンソルの主値は異方性が若干小さくさり、分子配向の乱れが観測される。

以上のような内部構造モデルを基に導波パターンをシミュレーションした結果が Figure 16の実線であり、全時間領域で観測結果を再現できることが確かめられた。

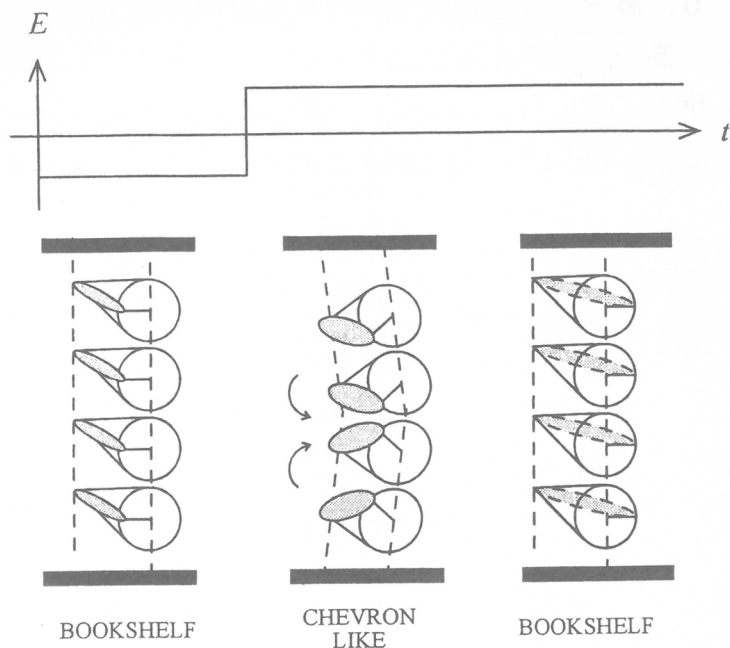


Figure 15 電場反転にともなう過渡構造モデル

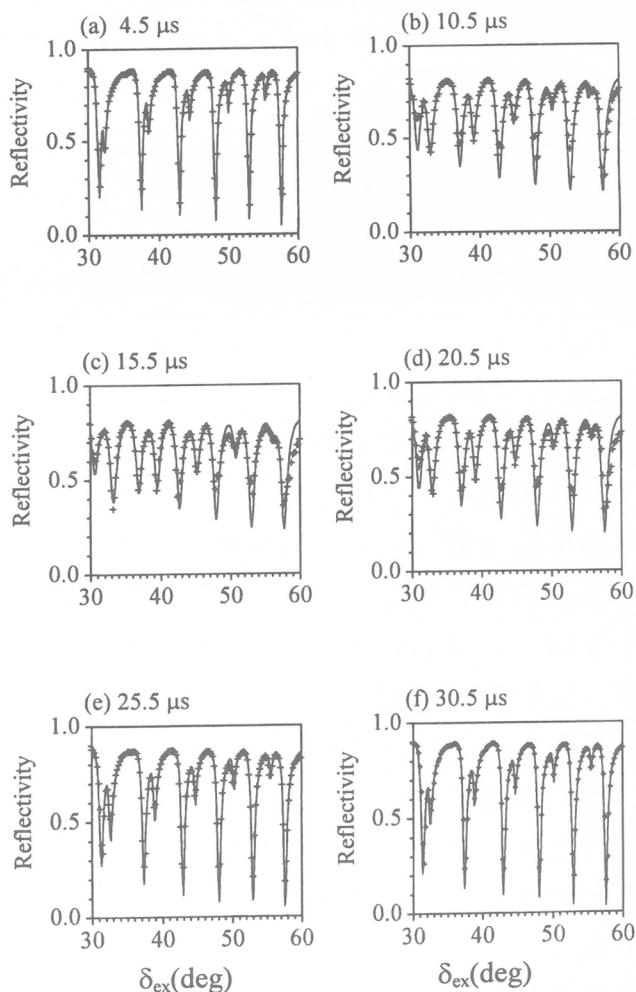
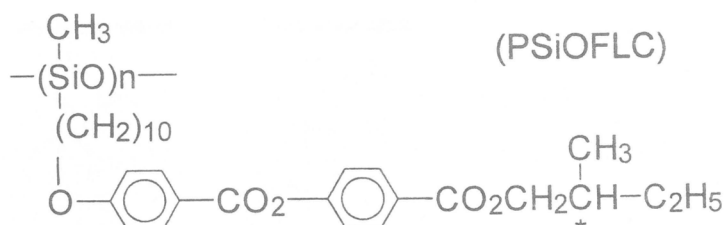


Figure 16 時間分解光導波パターン(+) と過渡構造モデルによる反射率計算結果 (実線)

6. 高分子強誘電性液晶の電場配向運動

高分子強誘電性液晶として、シロキサン系の高分子強誘電性液晶を出光興産から提供して頂いた。その分子構造は次に示したように、柔軟なシロキサン主鎖に側鎖としてC10のメチレン鎖を介してメソゲン基が結合している構造である。



$$M_w = 3.2 \times 10^4, M_n = 2.5 \times 10^4, M_w/M_n = 1.28$$

$$\text{Iso} - 132^\circ\text{C} - \text{SmA} - 107^\circ\text{C} - \text{SmC}^*$$

低分子液晶と比較してI相の温度は高く、130℃以上の高温である。I相より徐冷することによりSmA相となるが、高分子の場合には粘度が高く表面ラビング有効に働かないため、均一な配向ドメインが形成されない。このため2枚の基板にずり応力を加えることで高分子液晶を配向させた。

Figure 17 にこの液晶のSmC*相での導波パターンの時間変化を示した。高分子液晶の場合は内部粘度が高いため、応答速度はミリ秒領域にまで低下するが、それ以外の電場反転挙動は低分子強誘電性液晶のものと全く同じであった。ここでは解析の詳細を省略してFigure 18に結果のみを述べるが、位相角 ϕ の反転時間は約50msであり、その反転中央付近で最大8°屈曲したシェブロン構造が観測された。このように今回述べた反転構造モデルが低分子、高分子を問わず多くの強誘電性液晶に共通する特徴であることが示された。このことから、主鎖に柔軟な側鎖で結合されたメソゲン基が低分子系と同じように共同運動を行い、

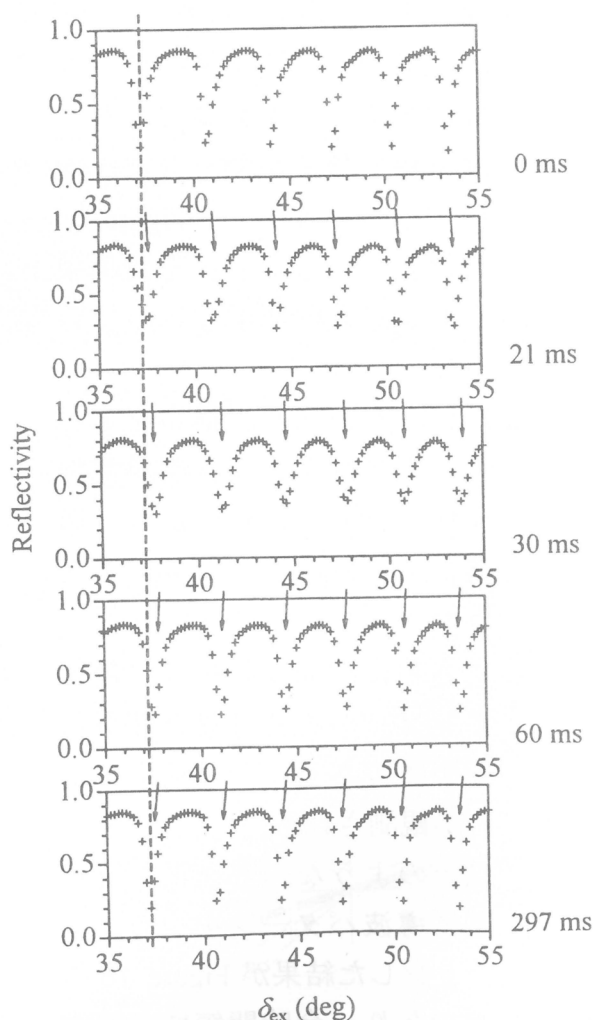


Figure 17 高分子液晶のSmC*相での導波パターンの時間変化

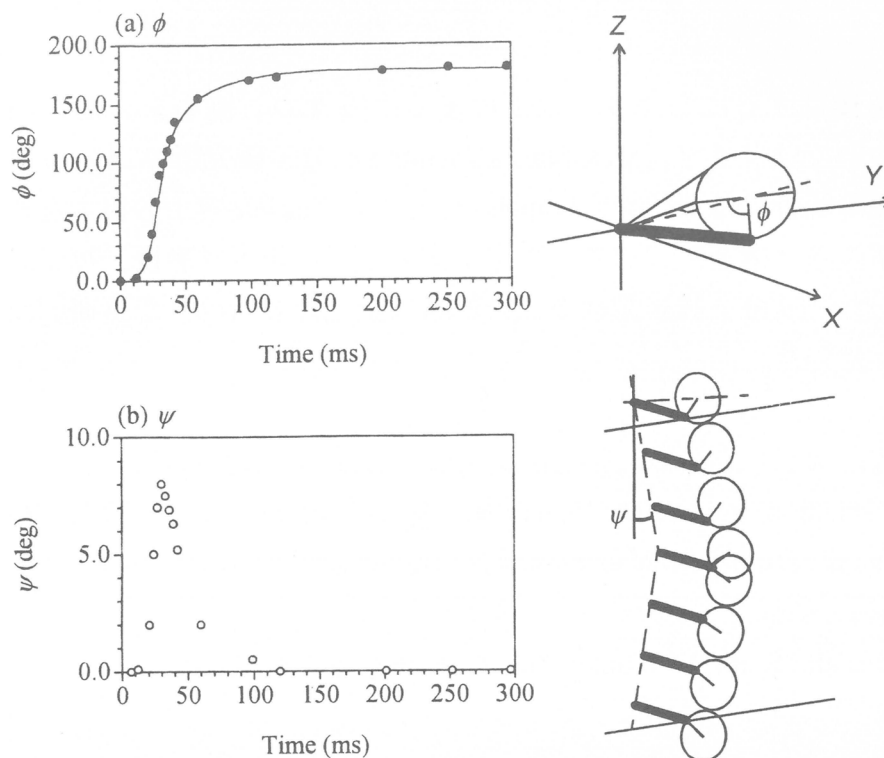


Figure 18 高分子強誘電性液晶の電場反転にともなう a) 位相角 ϕ と b) シェブロンチルト角 ψ の解析結果

主鎖はスメクチック層の層間にあつて、その運動に対して内部粘度の増加という形でしか関与しないといえる。しかしながら、得られた高分子液晶は常温付近でも強誘電性を保ち、かつ SmA 相で形成された内部の配向状態が記録されている。またマクロにみても、製膜性が良く柔軟な自立膜が形成できるなど、高分子としての重要な特徴が現れる興味深い材料である。

6. おわりに

ここでは、TROWS がサブマイクロ秒の時間分解能で、液晶内部構造や配向の3次元的な時間変化を解析する能力をもつことを示した。外部電場の反転によって高速に光学定数に変化する強誘電性液晶の過渡内部構造の解析を様々なモデル構造のもとでシミュレーションすることにより、低分子ならびに高分子強誘電性液晶の過渡シェブロン構造や協奏的コーン運動などの存在が実証された。液晶層全体としての空間的な配向運動を明らかにできる TROWS は、分子レベルで液晶の特性基の配向を明らかにする FTIR と相補的に有用な情報を提供できるものと思われる。TROWS の解析には、多くの解析手段がそうであるように、構造モデルを必要とする。しかしながら、構造と導波信号との対応が理論的に明瞭であり、電界により変調される光スイッチングの特性を予測し、設計することも可能である。液晶のみならず有機薄膜のダイナミクスの解明に有力な光学解析手段になるものと考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、以下の多くの方々のご協力をいただいた。光導波路測定法についてはドイツ、Max-Planck-Institute 高分子研究所 W. Knoll 教授、光導波パターンの理論解析にはドイツ、Leipzig 大学の T. Fischer 博士の協力を得た。また、強誘電性液晶の内部構造については東京工業大学・信州大学教授、福田敦夫先生にご教示いただいた。高分子強誘電性液晶の試料は出光興産（株）中央研究所のご好意により提供いただいた。

文献

- 1) M. Mitsuishi, S. Ito, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2199 (1996).
- 2) M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, T. Fischer, and W. Knoll, *Appl. Optics*, **36**, 9225 (1997).
- 3) M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, T. Fischer, and W. Knoll, *J. Appl. Phys.*, **81**, 1135 (1997).
- 4) S. Ito, M. Mitsuishi, M. Yamamoto, T. Fischer, F. Kremer, and W. Knoll, *Ferroelectrics*, **148**, 369 (1993).
- 5) S. Ito, F. Kremer, E. Aust, and W. Knoll, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1962 (1994).
- 6) S. Ito, F. Kremer, T. Fischer, and W. Knoll, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **264**, 99 (1995).
- 7) M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, T. Fischer, and W. Knoll, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **308**, 1, 1997.
- 8) M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, H. Endo, S. Hachiya, T. Fischer, and W. Knoll, *Macromolecules*, **31**, 1565 (1998).
- 9) P. K. Tien, *Rev. Mod. Phys.*, **49**, 361 (1977).
- 10) H.J. Deuling, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **19**, 123 (1972).

ブロック共重合体の秩序－秩序相転移

^{*1,*2}橋本竹治、^{*2}君島康太郎、^{*2}古賀忠典

T. Hashimoto, K. Kimishima, T. Koga

^{*1}京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

^{*2}科学技術振興事業団 創造科学推進事業 橋本相分離構造プロジェクト

1. はじめに

互いに非相溶な2種類の高分子AとBとが、それぞれの一端で化学的に結合したA-Bブロックポリマーは、その化学結合のため巨視的に相分離することができず、分子の大きさ程度、nmオーダーのミクロ相分離構造を形成する。強偏斥下、すなわちAとBとの斥力相互作用が大きい場合には、ミクロ相分離構造のモルホロジーは、AとBとの組成比に依存する。一方、Leiblerは弱偏斥下、すなわちA/B分子間の相互作用が小さい場合には、温度によるモルホロジーの変化があることを予測した⁽¹⁾。実験的には長らく観察されなかったが、最近になって様々なモルホロジー間の熱可逆的な秩序-秩序相転移(OOT)が報告されている。しかしながら転移の機構は十分には解明されていない。

我々は、シリンダー状/球状ミクロドメイン間の熱可逆的な転移に関し、大きなグレイン(ミクロドメインの配列方向が一様な領域)を試料中に発現させ構造解析を容易にすることにより、この転移機構を調査した⁽²⁾。

2. 試料と実験

用いた試料は、ポリスチレン-ポリイソプレン(PS-PI)ジブロックポリマーである。数平均分子量 $M_n=4.39 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.02$ (M_w は重量平均分子量)であり、PSの重量分率は $w_{PS}=0.204$ 、体積分率が $f_{PS}=0.18$ である。試料中のミクロドメイン構造を小角X線散乱(SAXS)法にて観察した。試料容器中に上記試料を充填し、真空下150℃にて熔融・脱気せしめた後室温まで冷却し測定に供した。場合に応じて1次元のX線検出器(PSPC)と2次元の検出器(Imaging Plate; IP)を使い分けた。測定は真空雰囲気下で行い、得られたデータには通常行われる種々の補正を施した。グレインの観察には、透過型偏光顕微鏡を用いた。

3. 結果

3-1. 相挙動と転移温度

SAXS測定により、試料中のミクロ相分離構造の温度依存性を調べた。測定は177.4℃から降温過程で行い、検出器にはPSPCを用いた。測定温度で40分間アニールした後30分間測定を行ない、測定終了後、次の測定温度まで冷却し、再び40分間のアニール後測定を行なう。平均的な冷却速度は15K/hr程度である。得られた結果が図1である。横軸は波数 q であり、 $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で定義される(λ と θ は、それぞれX線の波長と散乱角度)。

177.4°Cと157.7°Cのプロフィールでは、ブロードな1次ピークと、 $q=0.45\text{nm}^{-1}$ 付近にシヨルダーが観察され（白い矢印）、広角側での散乱強度が q^{-4} に比例して減少している。無秩序状態（以下DISとする）であれば、シヨルダーは観察されず、広角側での散乱強度の減衰は q^{-2} に比例するので、界面の存在、すなわち何らかのミクロドメイン構造の存在が示唆される。138.2°Cと118.7°Cでは、1次ピークの波数 q_m に対し、 $\sqrt{2}, \sqrt{3}$ の比の波数に高次ピークが観察され、体心立方格子を組んだ球状ミクロドメイン構造（以下BCCとする）が形成されたことが分かる。BCCより高温でのミクロドメイン構造は、BCC格子の乱れた球状ミクロドメインと考えられる（以下Lattice Disordered Sphere; LDSとする）。99.0°C以下のプロフィールでは、高次ピークの波数比が q_m に対し $\sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \dots$ のように変化し、六方格子状に配置したシリンドラ状ミクロドメイン構造（以下HEXとする）に変化したことを示している。より高温ではDISが観察されると予想されるので、この試料は、温度低下とともにDIS→LDS→BCC→HEXと相転移することが分かった。

図1の測定と同様の手順で、BCC→HEXへの相転移が観察された99.0~118.7°Cの間で温度ステップを小さくして測定を行ない転移温度の確認を行った。まず昇温過程で測定を行い、続いて降温過程で測定を行った。平均的な昇降温速度は0.8K/hrである。得られたプロフィールの1次ピークの積算強度を温度に対してプロットした結果が図2である。若干のヒステレシスが存在するが、HEXとBCCを積算強度レベルで区別でき、転移が熱可逆的に起こることが分かる。ここでは、転移温度 T_{OOT} を昇温過程の中間点、116.7°Cと定めた。

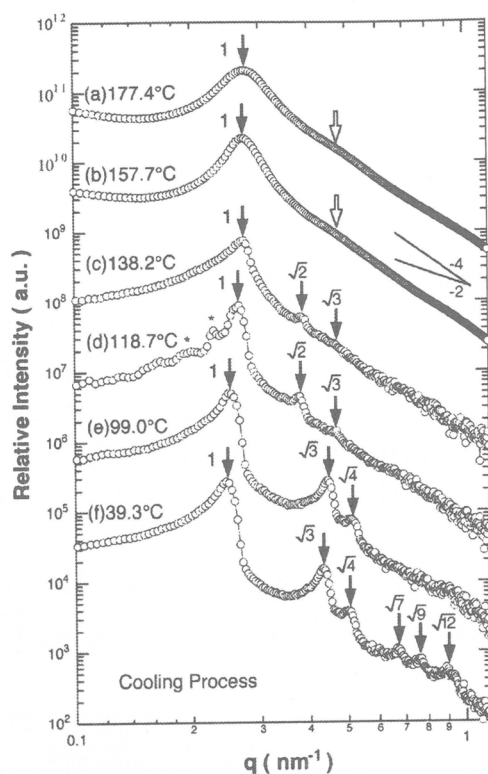


Fig.1 SAXS profiles of the block copolymer, showing the lattice-disordered spheres (LDS) at (a)177.4°C and (b)157.7°C, the spheres on a body-centered cubic lattice (BCC) at (c)138.2°C and (d)118.7°C, and the cylinders on a hexagonal lattice (HEX) at (e)99.0°C and (f)39.3°C.

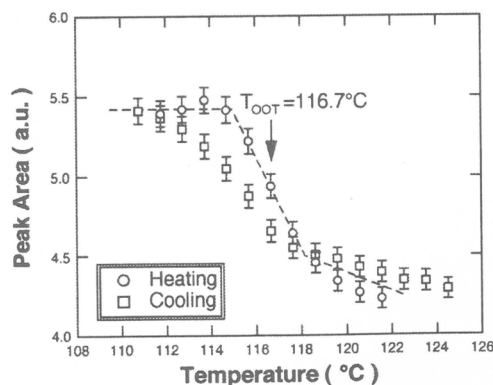


Fig.2 Temperature dependence of the area under first ordered scattering maximum during the heating (circles) and cooling (squares) processes across T_{OOT} .

Table 1 Comparison of the experimental and theoretical critical values for the phase transitions.

転移の種類	実験値		$f=0.18$ に対する $\chi r_{c,n}$ の理論値	
	T (°C)	$\chi r_{c,n}$	Matsen et al.	Leibler
HEX / BCC	116.7	41.1	33.8	29.5
BCC / LDS	~140 ^a	38.4	-	-
LDS / DIS	>180 ^b	< 34.6	-	-
BCC / DIS	-	-	-	27.2

^a BCC の高次ピークが消失する温度

^b 実験可能な温度範囲では観察されず

スチレン/イソプレン間の相互作用パラメーター χ は温度上昇と共に減少することが知られており、温度上昇に伴うモルホロジーの変化は、Leiblerの予測した変化と定性的に一致する。表1は、転移温度における $\chi r_{c,n}$ の値をLeibler⁽¹⁾やMatsen⁽³⁾らの理論値と比較したものである。 $r_{c,n}$ はセグメントの非対称性を考慮した実効的なブロックポリマーの重合度であり、 χ の値は文献値を用いた⁽⁴⁾。LDS構造は理論上扱われていないが他にも観察の報告があり⁽⁵⁾⁽⁶⁾、LDS/DISやBCC/LDSの転移に関する理論的な考察が期待される。

3-2. グレインの形成と転移前後でのグレインの保持

通常ブロックポリマーの形成するグレインは、 μm オーダーの大きさであり、試料に入射するX線ビームの大きさより遥かに小さい。また、各グレイン内で特定されるマイクロドメインの配向軸は、グレイン毎に異なり、多くのグレイン集合体に対しては、その配向軸はランダムであるので、散乱パターンは入射ビームを中心とした円環状となる。しかし、グレインサイズが大きくなり、ビームサイズと同程度（サブ μm オーダー）となると散乱ピークがスポット状となる。各スポットの反射面を同定することにより、グレイン内のマイクロドメインの配向状態を知ることができる。大きなグレインを形成させる方法としては、シェアを利用する方法が知られているが、我々は試料を徐冷することにより、自発的に試料中に大きなグレインを形成させた。

図3は試料を徐冷している間の散乱パターンの変化を示したものである。144°C(LDS

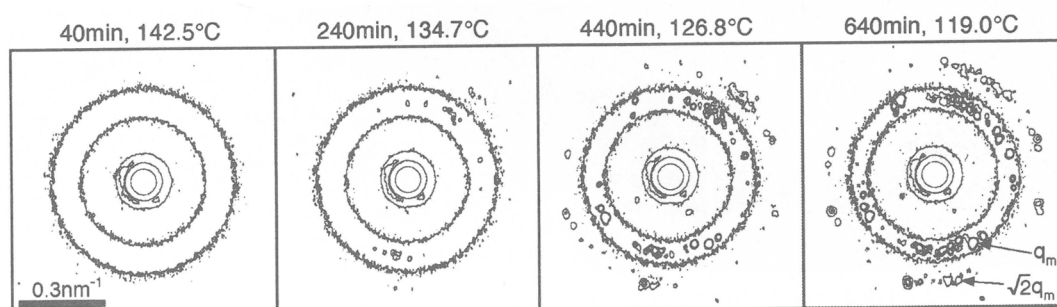


Fig.3 SAXS patterns taken with IP during cooling the sample with a slow cooling rate of 2.35K/hr.

領域)から2.35K/hrの一定冷却速度で118.7℃まで冷却しながら、随時10分間の測定を行った時に得られたパターンである(各図に示した時間、温度は測定を開始時点でのもの)。LDSでは散乱パターンは円環状であるが、BCC温度領域では徐々に散乱スポットが大きくなり、グレインが成長していることが分かる。成長したグレインの大きさをスポットサイズから見積もったところ、0.3mm程度であることが分かった。

図4は、上記のようにして成長させた比較的大きなポリグレイン構造を持つ試料について、119.6℃(BCC)→111.8℃(HEX)→119.6℃(BCC)→111.8℃(HEX)と繰り返し温度を変えることにより相転移させた時の散乱パターンの変化を示したもので

ある。転移を経ても、散乱パターンが元に戻ることが分かる。これは、ポリグレインの構造のみならず、各グレイン中でのマイクロドメインの配向が転移前後で保持されていることを意味する。

転移前後でのグレインの保持は偏光顕微鏡観察でも確認することができた。偏光顕微鏡用の試料は、石英ガラス中に厚み0.3mm程度のスペーサーと共に試料を挟み、これを窒素雰囲気下150℃から0.1K/minの冷却速度で112.7℃(HEX領域)まで冷却して作成した。この試料を、112.7℃(HEX)→118.6℃(BCC)→112.7℃(HEX)と相転移させた時の顕微鏡像の変化が図5である。HEXの温度領域では、シリンダー状マイクロドメインの複屈折に起因する像が得られ、ポリグレイン構造が観察される。グレインの大きさは最大で0.3mm程度であり、X線から見積もった大きさと一致する。一方、BCCでは像が得られない。球状マイクロドメインには複屈折が存在せず、BCCグレインに複屈折が存在したとしても小さいためであると考えられる。図5aと5cがほぼ同等で

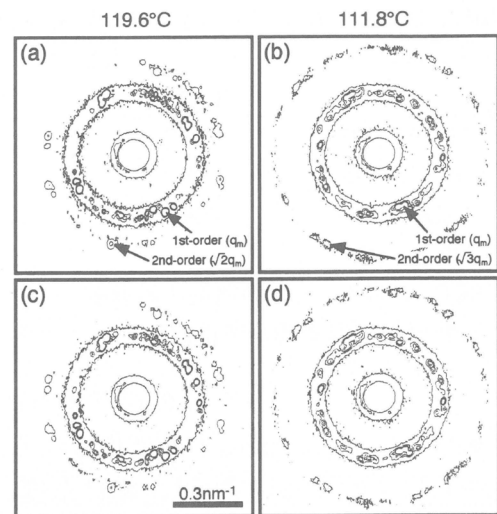


Fig.4 SAXS patterns taken with IP at two typical temperatures, at 119.6°C (a and c) for BCC, and at 111.8°C (b and d) for HEX. The measurement was carried out in the order of (a), (b), (c), and (d) by stepwisely changing the temperature.

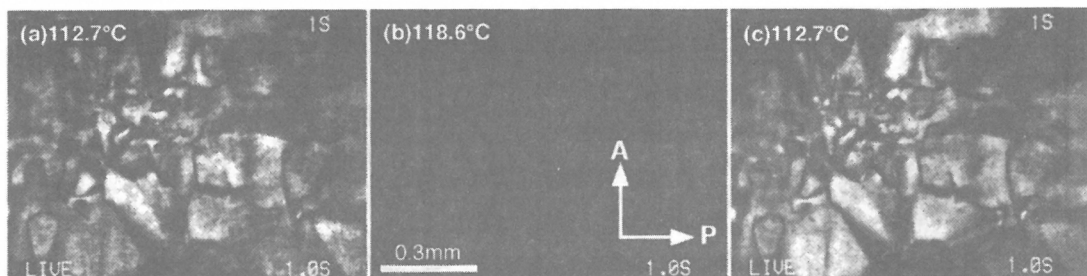


Fig.5 POM images under crossed polarizers taken at 112.7°C (a and c) where HEX is observed, showing an image due to form birefringence of the cylinder. At (b)118.6°C where BCC is observed, no image was observed.

り、転移前後でポリグレイン構造が保持されていることが分かる。また、HEXグレイン像の明暗は、シリンダー軸と偏光子(P)あるいは検光子(A)との角度に依存しており、明暗も保持されていることはグレイン中のシリンダー軸の配向も保持されていることを意味し、X線測定の結果と一致する。

3-3. 単一グレインからの散乱

X線のビームを小さくし、試料の厚みを薄くすることにより、単一グレインからの散乱パターンを測定した。グレインは同様に150℃から2.4℃/hrで試料を徐冷することにより形成させた。まず111.8℃のHEX領域まで冷却し、試料位置を走査することで散乱パターンが6回対称となる位置を探しだした。この時のIPを用いて測定した散乱パターンを等高線図で表したものが図6aである。 $\sqrt{3}$ の2次ピークも、1次ピークから方位角方向に30度回転した位置に6回対称で観察されており、図6cの模式図に示すようにシリンダー軸と平行な方向からX線が入射されている状態であることが分かる。この試料位置のまま、温度をBCC領域である119.8℃に変化させた。このときの得られた散乱パターンが図6bである。1次ピークが6回対称のまま変化していないことが分かる。BCC格子を[111]方向から見ると図6dのように6回対称形であることから、この方向にX線が入射している状態である。以上の結果から、シリンダーは軸方向に分断され球を形成し、シリンダー軸はBCCの[111]方向に対応することが明らかとなった。

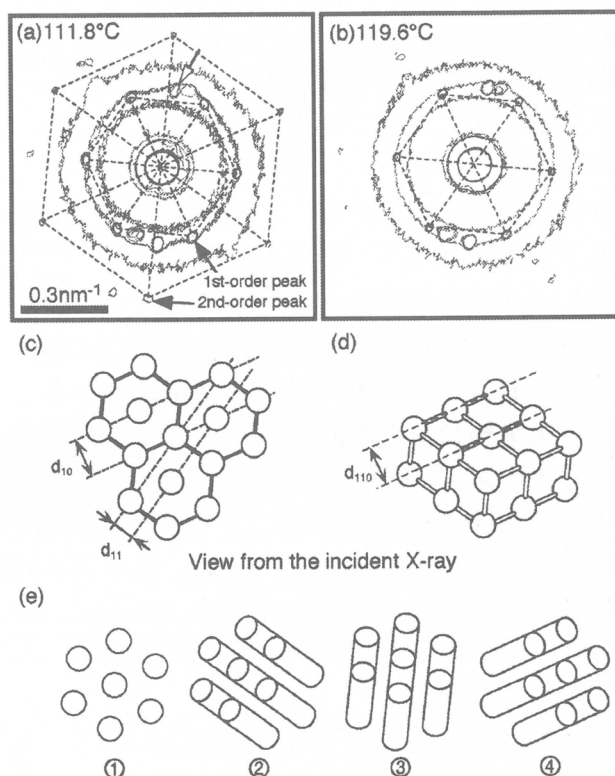


Fig.6 SAXS patterns taken with IP from a single grain at (a)111.8°C for HEX and at (b)119.6°C for BCC. Part e shows four possible cylinders formed by interconnecting spheres lied in the diagonal lines of BCC.

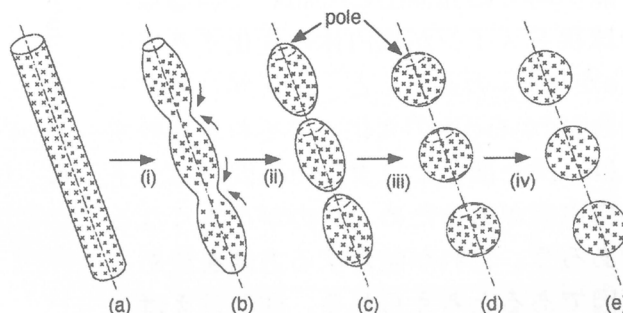


Fig.7 Schematic diagram of the elemental process during the transition from HEX to BCC. The symbol x denotes junction points of block copolymer chains.

3-4. 相転移の機構

[111]は、BCC格子の対角線の方角であるが、1つのBCC格子中には4つの等価な対角線が存在するので、例えば図6dのBCCがHEXへ転移する場合、図6eに示した4種類の可能性がある。しかしながら前述のように転移前後でグレイン中のマイクロドメインの配向が保持されており、常に元のシリンダーへ、この場合①へ戻ろうとすることが分かる。これは何故だろうか？我々は1つの仮説を立てた。

図7は、HEXからBCCへの転移時の模式

図である。図中の×印は界面上に存在する2種のブロック分子の化学結合点を示す。HEXからBCCへの変化は次の4段階に分けることができる。すなわち、(i)界面の波打ちと化学結合点の移動、(ii)シリンダーの分裂と楕円体への変化、(iii)楕円体から球状ドメインへの緩和、(iv)界面上での化学結合点の位置の偏りの緩和、である。この過程で形成される楕円体には、pole、すなわち化学結合点の数密度が低い場所があると考える。この緩和過程(iv)は、もっとも時間のかかるプロセスと考えられる。何故なら、マトリックス中の分子とドメイン内の分子が競合して動くことが必要になるからである。

十分な緩和をさせず、再びBCCからHEXに転移させた場合、poleの存在がシリンダーが再結合する方向を決定する原因になると考えられる。図8は模式的にpoleの働きを示したものである。化学結合点が均一に界面上に分布している場合の球状ドメインが楕円体に変化する場合(aからbへの変化)と、poleが存在する場合(cからdへの変化)のそれを比較すれば、pole部分に挟まれた空間には分子の自由度があるため、斥力が小さくなるであろう。これが結合する方向を決める原因であると考えられる。逆に言えば、BCCへ転移させたのち、長時間アニールすることにより緩和が進んだ場合は、グレイン内部での配向の可逆性は失われると考えられるが、未確認である。

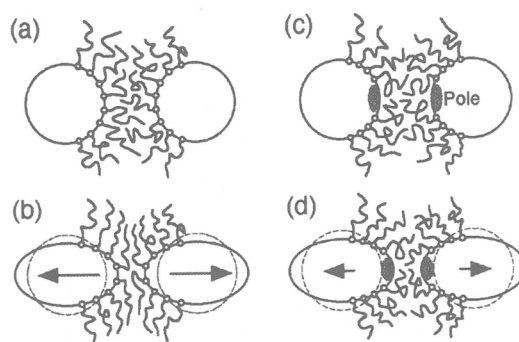


Fig.8 Schematic diagram showing the entropic repulsion of coronar chains of spheres at the deformation into ellipsoids without (a to b) and with the poles (c to d).

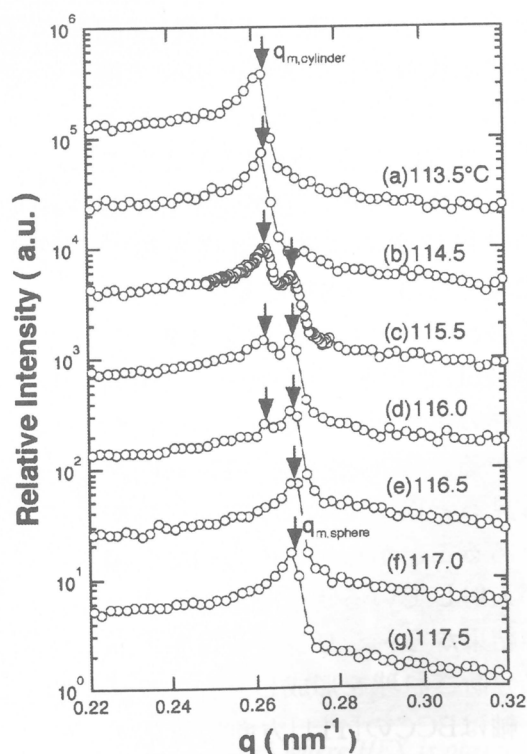


Fig.9 USAXS profiles of the block copolymer taken during the heating process.

3-5. 転移点近傍での挙動

BCC/HEX転移領域での挙動をより詳細に把握するために、温度分解能、散乱角分解能に優れる超小角X線散乱測定装置(USAXS)による測定を行った⁽⁷⁾。図9はUSAXSプロフィールの温度依存性を示したものである。測定は昇温過程で行った。まず、低温側(HEX)と高温側(BCC)で、1次ピーク位置が異なり、HEXの方がドメインスペーシングが大きいことが分かる。また、転移温度付近、115.5~116.5℃の温度領域において、1次ピークがスプリットする現象が認められた。

HEXのドメインスペーシングは大きさにして2.7%BCCより大きく、単純に体積に換算すると約8%となるが、ピクノメーターによる体積の温度依存性測定では、転移領域において体積の不連続な変化は認められなかった。また、DSCによる熱分析においても、転移温度で発熱や吸熱現象は認められなかった。すなわち1次転移の特徴を示さない。共存状態の存在は、転移温度近傍での熱処理時間に依存するものと考えられる。

3-6. 転移のダイナミクス

転移が1次転移的(核成長過程)か2次転移であるかについて、転移のダイナミクスを調べた。T-drop (BCCからHEXへ転移)、あるいはT-jump (HEXからBCCへの転移)を行い、変化の過程を時間分解SAXS測定により測定した。転移温度 T_{OOT} からの過冷却度 $\Delta T \equiv |T_{quench} - T_{OOT}|$ (T_{quench} はT-dropあるいはT-jumpをした温度)を変化させ、1次ピーク積算強度 A_{1m} の時間変化を測定したところ、潜伏時間はほとんど存在せず、次式のように指数関数的に積算強度が変化した。

$$A_{1m}(t) = \{A_{1m}(0) - A_{1m}(\infty)\} \exp(-t/\tau) + A_{1m}(\infty)$$

この式で測定結果のフィッティングを行い、 τ を ΔT に対してプロットした結果が図10である。この図からHEXからBCCへの転移が、BCCからHEXへの転移に比べ格段に早いことが分かる。また、T-jump、T-dropのどちらの場合でも、 τ と ΔT の対数間には良好な直線関係が認められる。すなわち、 $\tau \approx \ell^2/D \approx (\Delta T)^{-1}$ の関係が認められる。ここで ℓ と D はOOT過程での特徴的な長さと、見かけ上の拡散係数である。平均場理論によれば、 D は ΔT に比例するので上記の関係が得られる。すなわち、OOT過程は、緩和過程が

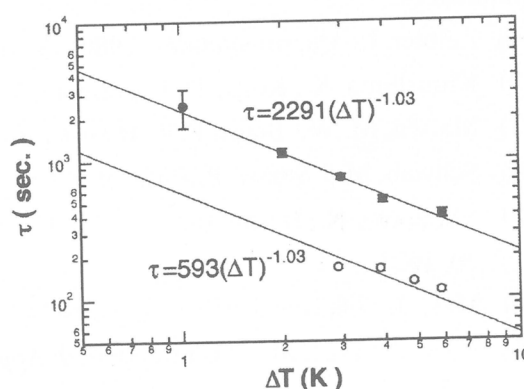


Fig.10 Relaxation time τ as a function of ΔT in double-logarithmic scale. Open and closed markers are for the T-jump (HEX to BCC) and T-drop (BCC to HEX) processes, respectively.

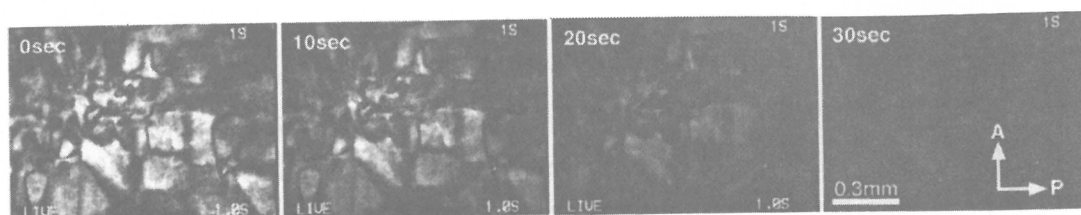


Fig.11 Time-resolved POM micrographs after the T-jump from 112.7°C (HEX) to 118.6°C (BCC).

支配的であると推察される。この緩和は図 7 に見られる界面上での化学結合点の緩和や、楕円体から球体、あるいはその逆の緩和現象であると考えられる。

転移時の挙動を POM により観察をした結果が図 11 である。図 5 で得られた試料を 112.7°C (HEX) から 118.6°C (BCC) へ T-jump させた時の像の時間変化を追跡したものである。像は全体として徐々に消失していく様子が分かる。逆に 118.6°C から 112.7°C へ T-drop を行った場合には、全体として徐々に像が現れた。また観測時間は、図 10 の SAXS 測定の結果とほぼ同程度であった。このように、HEX/BCC 間の転移においては、核生成成長の過程は観察されず、転移はスピノーダルの事が分かった。

4. まとめ

ここではSIブロックポリマーのBCC/HEX間のOOTを取り扱った。HEXがBCCに転移する場合には、シリンダーの軸方向に分裂して形成された球状ドメインが、BCC格子の[111]方向に配列し、このBCCが再びHEXに転移する場合、元のシリンダー軸の方向に再結合すること、および繰り返し転移を起こさせた場合にも、グレインとグレイン内部でのミクロドメインの配向が保持されることが分かった。また、転移の過程はスピノーダルの事であり、ブロックポリマーの秩序-無秩序転移 (ODT) で見られる核生成成長過程とは対照的であることが分かった。

References

- (1) Leibler, L. *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602.
- (2) Kimishima, K.; Koga, T.; Hashimoto, T. *Macromolecules*, **2000**, 33, 968.
- (3) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules*, **1996**, 29, 1091.
- (4) Schwab, M.; Stühn, B. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 76, 924.
- (5) Sakamoto, N.; Hashimoto, T.; Han, C. D.; Kim, D.; Vaidya, N. Y. *Macromolecules*, **1997**, 30, 1621.
- (6) Mori, K.; Okawara, A.; Hashimoto, T. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104(19), 7765.
- (7) Koga, T.; Hart, M.; Hashimoto, T. *J. Appl. Cryst.* **1996**, 29, 318.

ポリスチレンとそのオリゴマーの Θ 点近傍における 第2ビリアル係数ならびに回転半径膨張因子 — 溶媒依存性

吉崎 武尚

T. Yoshizaki

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

近年, 山川ら^{1,2)}は, アタクチックポリスチレン (a-PS) およびそのオリゴマーのシクロヘキサン (貧溶媒) 中 Θ 点 (34.5°C) 近傍における第2ビリアル係数 A_2 を測定し, らせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づく高分子溶液理論¹⁾を用いて, 得られた実験結果に関する詳細な解析, 検討を行った. その結果, この系では, Θ 点以下で, ビーズ間二体クラスター積分 β が $1 - \Theta/T \equiv \tau$ (T は絶対温度) の2次関数となることが明らかになった. これは, どのような高分子—溶媒系でも, Θ 点の上下を問わず, Θ 点近傍では $\beta \propto \tau$ が成立するという従来の定説を覆すものである. (ポリメタクリル酸メチル/アセトニトリルのように, Θ 点の上下において $\beta \propto \tau$ が成立する高分子—溶媒系も存在する³⁾.) さらに彼らは, 新しく決定された β 値に基づいて A_2 の排除体積パラメータ z 依存性ならびに回転半径膨張因子 α_S の分子内修正排除体積パラメータ z 依存性を検討し, A_2 から末端効果の寄与 $A_2^{(E)}$ を取り除いた $A_2^{(HW)}$ が Θ 点以下では二定数 (TP) 理論で説明できること, また α_S が準二定数 (QTP) 理論で説明できることを示した. 本講では, 他の貧溶媒中においてもシクロヘキサン中と同様の結果が得られるかどうかを検討するために行った, 酢酸メチル中での実験結果と解析結果を報告する⁴⁾.

2. 実験

まず, 重量平均分子量 M_w が 3.59×10^5 から 8.04×10^6 の範囲の5つの a-PS 試料について, 酢酸メチル中における A_2 を光散乱法で決定した. 図1から分るように, 何れの試料の A_2 も 41.5°C で0となるので, $\Theta = 41.5^\circ\text{C}$ と決定した.

次に, この Θ 温度を挟む $30.0\text{—}50.0^\circ\text{C}$ の温度範囲において, 4.74×10^2 (4量体) $\leq M_w \leq 4.00 \times 10^4$ の範囲の9試料および $M_w = 8.04 \times 10^6$ の試料について, A_2 を光散乱法で決定した. $M_w \geq 10^3$ の試料については常法にしたがって測定, 解析を行ったが, $M_w \leq 10^3$ のオリゴマー試料については, 密度散乱と光学定数の濃度依存性が大きいので, その影響を取り除くことができる測定, 解析を行った.

$M_w = 8.04 \times 10^6$ の試料については, 光散乱法を用いて平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ も決定し, 得られた $\langle S^2 \rangle$ の値から $\alpha_S^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_\Theta$ を評価した. ただし, $\langle S^2 \rangle_\Theta$ は Θ 点における $\langle S^2 \rangle$ の値である.

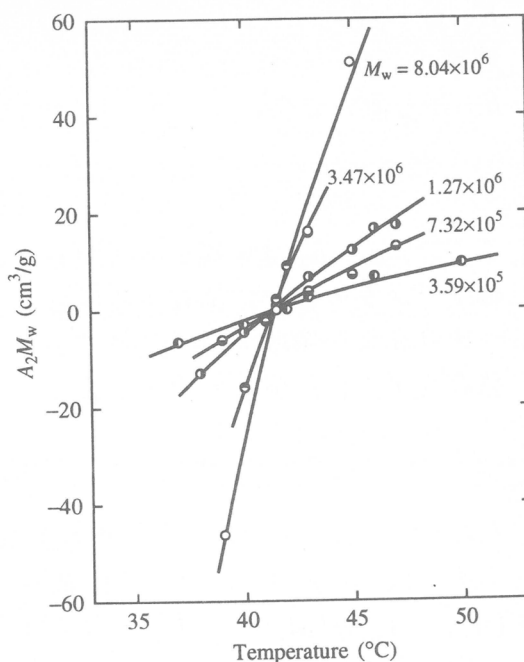


図1: A_2M_w 対 温度プロット

3. 結果と考察

解析理論^{1,5)} HW鎖の A_2 は、末端効果を考慮しない値 $A_2^{(\text{HW})}$ と末端効果の寄与 $A_2^{(\text{E})}$ の和、

$$A_2 = A_2^{(\text{HW})} + A_2^{(\text{E})} \quad (1)$$

で与えられる。 $A_2^{(\text{HW})}$ は

$$A_2^{(\text{HW})} = (N_A c_\infty^{3/2} B / 2M_L^2) h \quad (2)$$

で与えられ、 N_A はアボガドロ定数、 $M_L = M/L$ は HW 鎖の鎖長 L を分子量 M に換算するシフト因子、また c_∞ 、 B はそれぞれ次のように定義される量である。

$$c_\infty = [4 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2] / [4 + (\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2], \quad B = \beta/a^2 c_\infty^{3/2} \quad (3)$$

ここで、 λ^{-1} は HW 鎖の剛直性パラメータ、 κ_0 と τ_0 はそれぞれ HW 鎖に付随する特性らせんの微分幾何学的曲率ならびに捩れ、 a は鎖に沿ったビーズ間隔である。式 (2) 右辺に含まれる h は、 $|z|$ が小さい Θ 点近傍で

$$h = 1 - 2.865\tilde{z} + 8.851\tilde{z}^2 + 5.077\tilde{z}\tilde{z} - \dots \quad (4)$$

のように $\tilde{z}$ と分子間修正排除体積パラメータ $\tilde{z}$ の展開形で書くことができる。 $\tilde{z}$ および $\tilde{z}$ は

$$z = (3/2\pi)^{3/2} (\lambda B)(\lambda L)^{1/2} \quad (5)$$

で定義される z と、それぞれ次のように関係付けられる。

$$\tilde{z} = (3/4)K(\lambda L)z, \quad \tilde{z} = [Q(\lambda L)/2.865]z \quad (6)$$

K 、 Q は還元鎖長 λL の関数であり、 $\lambda L \rightarrow \infty$ のコイル極限でそれぞれ $4/3$ 、 2.865 となり TP 理論 ($\tilde{z} = \tilde{z} = z$) を再現する。 $\lambda L \lesssim 1$ の時、 z 、 $\tilde{z}$ 、 $\tilde{z}$ はともに $\simeq 0$ となるので、近似的に $h = 1$ と置いて良い。一方、 $A_2^{(\text{E})}$ は次のように与えられる。

$$A_2^{(\text{E})} = a_1 M^{-1} + a_2 M^{-2} \quad (7)$$

ここで、 a_1 、 a_2 は末端ビーズ間あるいは末端ビーズと HW 鎖内部のビーズとの間の有効過剰二体クラスター積分に依存する係数である。

オリゴマー領域 ($\lambda L \lesssim 1$) においては $h = 1$ が成立するので、式 (2) より、 $A_2^{(\text{HW})}$ は M に依存せず、したがって次式が成立する。

$$(A_{2,i} - A_{2,j}) / (M_i^{-1} - M_j^{-1}) = a_1 + a_2(M_i^{-1} + M_j^{-1}) \quad (8)$$

ただし、 $A_{2,i}$ 、 $A_{2,j}$ は、それぞれ異なる二つの分子量 M_i 、 M_j を持つオリゴマー試料の A_2 である。式 (8) より、オリゴマー試料に関する A_2 の測定結果を用いて、 $M_i^{-1} + M_j^{-1}$ に対する $(A_{2,i} - A_{2,j}) / (M_i^{-1} - M_j^{-1})$ のプロットをつくれれば、その切片と傾きから、それぞれ a_1 、 a_2 が評価できる。このようにして決定された a_1 、 a_2 を用いれば、式 (7) より全分子量領域における $A_2^{(\text{E})}$ が評価でき、 A_2 の実測値と併せて式 (1) を用いれば $A_2^{(\text{HW})}$ が評価できる。さらに、対象とする高分子鎖の HW モデルパラメータが決定されている場合、得られた $A_2^{(\text{HW})}$ の値を用いて式 (2)、(3) から β が評価できる。

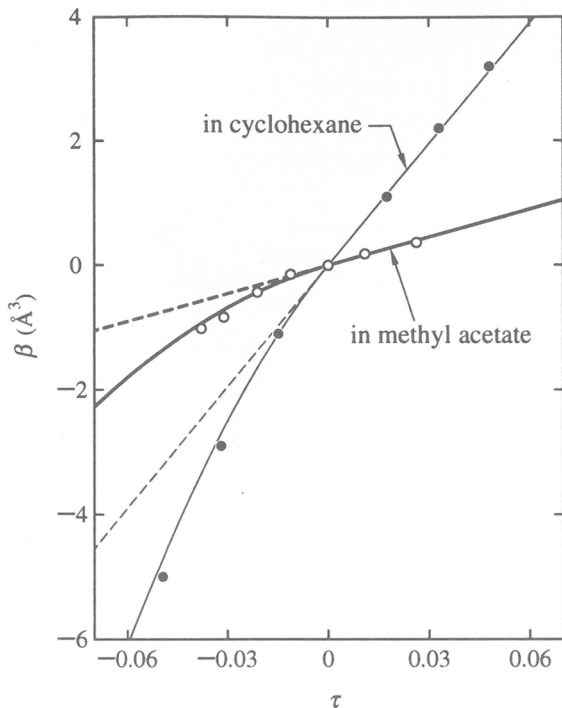


図 2: β 対 τ プロット

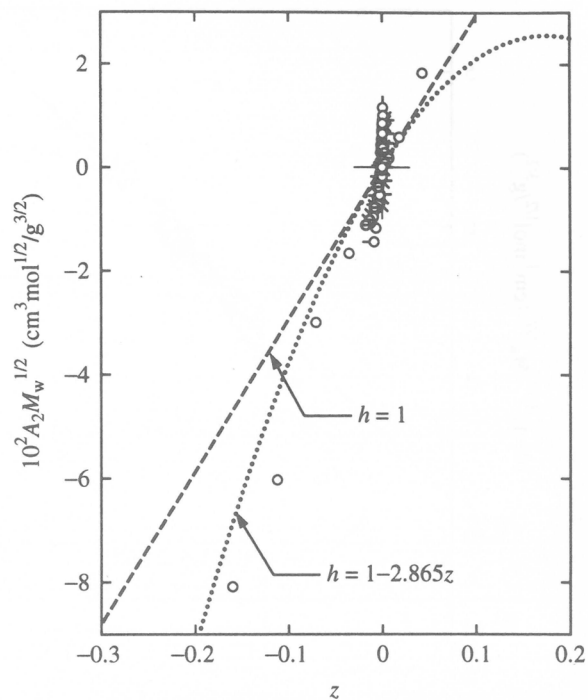


図 3: $A_2 M_w^{1/2}$ 対 z プロット

データ解析と考察 30.0, 32.0, 35.0, 38.0, 41.5, 45.0, および 50.0 °C において得られた $4.74 \times 10^2 \leq M_w \leq 4.00 \times 10^4$ の範囲の 9 試料に関する A_2 の測定結果を, 上述の方法にしたがって解析し, 各温度における β の値を決定した. β の評価に用いたモデルパラメータの値は $\lambda^{-1}\kappa_0 = 3.0$, $\lambda^{-1}\tau_0 = 6.0$, $\lambda^{-1} = 20.6 \text{ \AA}$, そして $M_L = 35.8 \text{ \AA}^{-1}$ である. また, PS の繰返し単位 ($M_0 = 104$) が 1 個のビーズに対応するように a の値を選んだ. 得られた β の τ に対するプロットを図 2 に示す. 比較のため, シクロヘキサン溶液に関する文献値²⁾ も示した. 酢酸メチル中における β の τ 依存性はシクロヘキサン中のものより小さいが, 両溶媒中において Θ 点 ($\tau = 0$) 以下で $\beta \propto \tau$ が成立しないことは明らかである. 図中, $\tau < 0$ の範囲の太い曲線は酢酸メチル中のデータ点に対する最適 2 次曲線 $\beta = 15\tau - 250\tau^2 \text{ (\AA}^3\text{)}$ であり, また太い破線は, 太い直線で示した $\tau > 0$ の範囲のデータ点に対する最適直線 $\beta = 15\tau \text{ (\AA}^3\text{)}$ を $\tau < 0$ の領域に延長したものである. 以下, この内挿式から計算した β の値と上に述べた HW モデルパラメータの値を用いて式 (5) から計算した z の値を用いる.

図 3 に z に対する $A_2 M_w^{1/2}$ のプロットを示す. 図中, 破線で書かれた直線は, $A_2^{(E)} = 0$ ($A_2 = A_2^{(HW)}$) と仮定して

$$A_2^{(HW)} M^{1/2} = A_2^0 z h \quad (9)$$

において $h = 1$ として計算した理論値を表す. ただし, A_2^0 は

$$A_2^0 = 4(\pi/6)^{3/2} N_A (c_\infty / \lambda M_L)^{3/2} \quad (10)$$

で定義される量であり, 上記の a-PS に対する HW モデルパラメータの値を用いれば $0.294 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{1/2} / \text{g}^{3/2}$ である. また, 図中の点線は, 式 (4) において $\tilde{z} = \tilde{\tilde{z}} = z$ とおいた 1 次 TP 摂動理論値 ($h = 1 - 2.865z$) を表す. 図から, 鎖の末端の影響によりデータ点が一本の曲線を形成しないことがわかる.

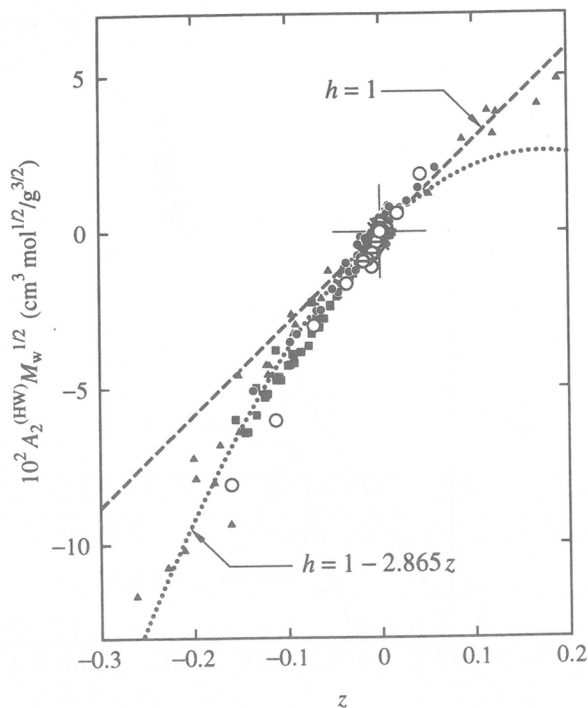


図 4: $A_2^{(HW)} M_w^{1/2}$ 対 z プロット

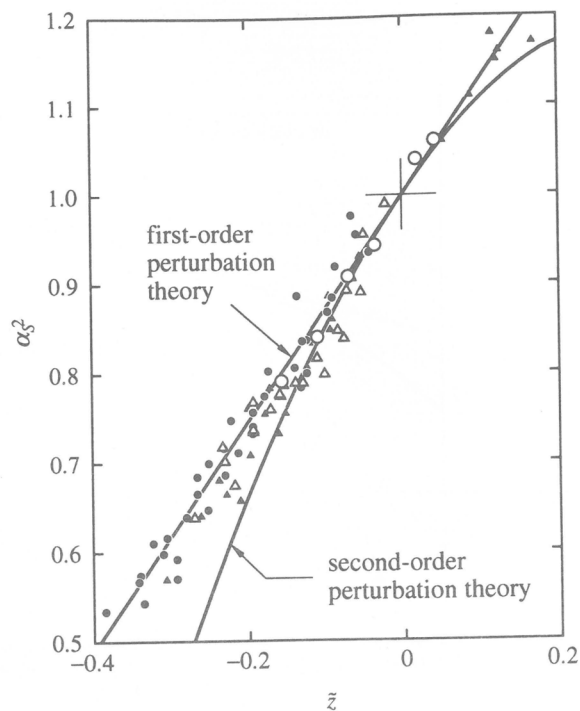


図 5: α_s^2 対 $\tilde{z}$ プロット

次に z に対する $A_2^{(HW)} M_w^{1/2}$ を図 4 に示す。図中、大きな白丸が今回の結果を、他の小さな印がシクロヘキサン溶液についての文献値を表す。また、図中の破線と点線は図 3 と同じ意味を持つ。図より、溶媒の種類に依らずデータ点が 1 本の曲線を形成することがわかるが、これは、 Θ 点以上とは対照的に、 Θ 点以下では $A_2^{(HW)}$ が TP 理論で説明できることを意味する。さらに、 Θ 点以下の実験結果が 1 次摂動理論値によく一致していることがわかる。

最後に、 β から評価した $\tilde{z}$ に対する α_s^2 のプロットを図 5 に示す。この図においても、大きな白丸が今回の結果を、他の小さな印がシクロヘキサン溶液についての文献値を表すが、溶媒の種類に依らずデータ点が 1 本の曲線を形成することがわかる。これは、 Θ 点以上と同様、 Θ 点以下でも α_s^2 が QTP 理論で説明できることを意味する。図中の実線は α_s^2 に対する 1 次ならびに 2 次摂動理論値を表すが、 Θ 点以下の広い範囲で実験結果が 1 次摂動理論値によく一致することがわかる。

以上、シクロヘキサン中と同様、酢酸メチル中においても、a-PS の Θ 点以下の $A_2^{(HW)}$ が TP 理論で、また α_s^2 が QTP 理論で説明できることが実験的に示されたが、それらの関数挙動の理論的解明が問題として残されている。

文献

- 1) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1997.
- 2) H. Yamakawa, F. Abe, Y. Einaga, *Macromolecules*, **27**, 5704, 1994.
- 3) F. Abe, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **28**, 694, 1995.
- 4) M. Yamada, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **31**, 7728, 1998.
- 5) H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 5061, 1993.

特別講演 研究開発と事業展開

城内 宏

HIROSHI KIUCHI

東レ（株）社友

1. はじめに

本日は環境が大きく変化する中で、企業の研究者や研究開発担当部署がどのように考えて研究を進め、それを事業化に結びつけているか、また研究者のどのようなブレークスルーが成功に結びついたかを、東レで企業化に成功した事例について述べる。

まず、研究開発を取り巻く環境の変化であるが、第1は以前のキャッチアップ型からフロントランナー型に変わったことである。キャッチアップ型の場合には、欧米で開発された製品を改善する、あるいはコストダウンすることが研究開発の主たる目標になるので、「効率」が重要になる。ここでは、「如何にうまく課題を解決するか」すなわちHowがポイントになる。一方フロントランナー型では、開発された製品が社会に受け入れられるかどうか分からない。社会に受け入れられない限り、効率的に開発しても意味がないわけなので、「効率」に加えて「効果」が重要になる。ここでは「何をやっていいのか」すなわちWhatがポイントで、日本が従来不得意だと言われているところへ踏み込まなければならない。そのためには、基礎的・探索的研究を重視していく必要があり、研究者の創造性が強く求められることとなる。

第2は、経済のグローバル化に伴う事業多角化についての考え方の変化である。従来研究は多角化の尖兵だと言われてきたが、現在は多角化する以上、進出した製品分野で世界のトップグループに入ることを目指していく、言い換えればGlobal Specialistを目指していく、そして目指せるような研究開発をすることが求められるようになった。

このような環境変化に対応して、東レでは研究開発戦力として従業員の2割に当たる2,020人、研究開発費として売上の6.7%に当たる355億円を投入して、研究開発を推進している（H10年度実績）。研究開発費の内、約3割は本社負担の本社研究開発費で、その内の約6割が基礎的・探索的研究に投じられている。

2. 研究開発と事業展開の実例

2. 1 ポリエステル繊維新製品の実例

（1）研究の背景

世界の合成繊維の生産量は着実に増えてきているが、増加分のほとんどは中国、台湾、韓国をはじめとするアジア勢に占められており、日本の生産量は1980年頃からほとんど変わっていない。日本の合成繊維の中ではポリエステル繊維が一番大きな割合

を占めている。

このような背景から、東レでは次のように事業を展開している。まず国内は成熟産業なので、やることは ①お客様のニーズに合った最終製品を出来るだけ早く供給するQuick Response体制の確立 ②革新製造プロセスによるコストダウン ③高付加価値の新しい繊維素材の開発 ④繊維技術をベースとした多角化などである。海外ではなお成長産業なので、定番品を中心としたWorld-wideな展開を図っている。

(2) シルク調ポリエステル繊維

上述のような環境の中で、東レではシルク調ポリエステル繊維やスエード調人工皮革に代表される高付加価値の新素材の開発を進め、さらにこれらの開発を通じて蓄積された様々な技術の高度化や融合により、合繊独自の感触・質感を追求した新素材いわゆる「新合繊」を継続的に商品化してきている。ここでは時間の都合でシルク調ポリエステル“シルック”に絞って、その開発の歴史を述べる。

第1世代(1964)は、絹の光沢の秘密が、フィブロインの3角断面にあることが分かったので、糸を三葉断面にし、透明ポリマを使って透明感を出し、アルカリ処理で

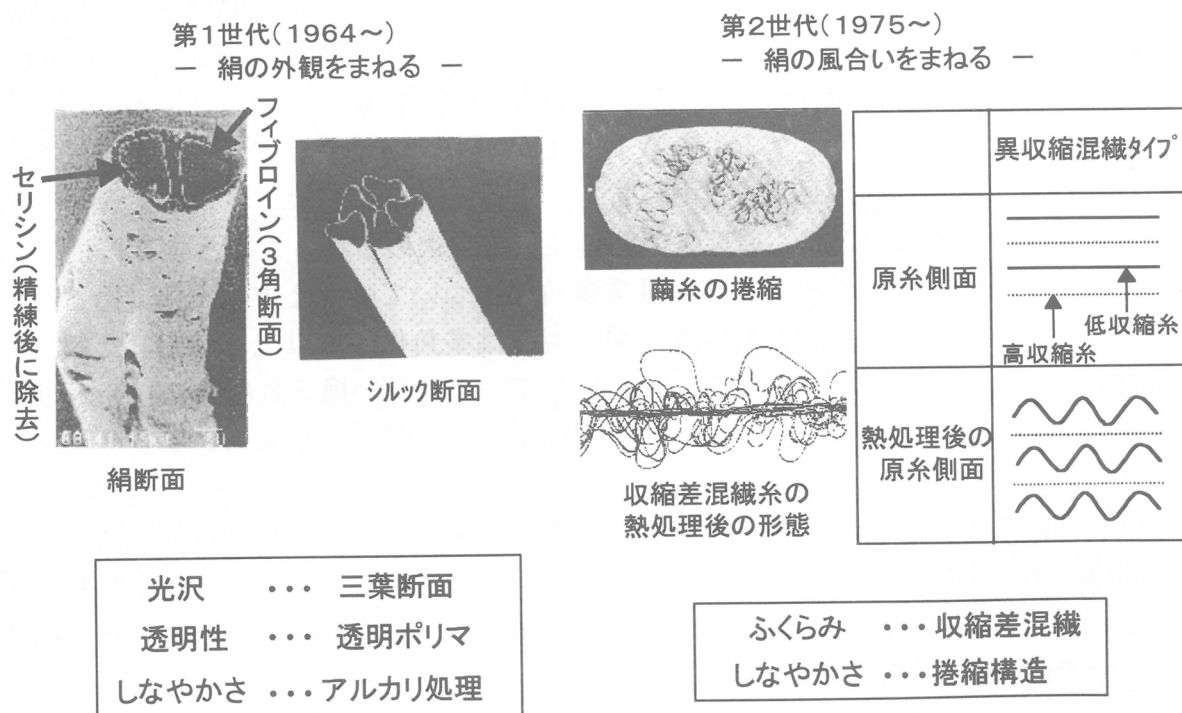


図1. シルク調ポリエステルの追求 ①

しなやかにした糸を開発した。しかしこの糸は絹の風合いに及ばなかった。絹の風合いの秘密はその捲縮構造にあると考え、異収縮混織技術を開発し、第2世代(1975)として商品化した(延伸条件により熱処理時の収縮率が異なることを利用)。

絹など天然の糸はナチュラル感、ムラ感がある。これは、太さや断面形状にムラが

あり、染色した時に自然の染色ムラが発生するからである。そこで1本の繊維の中で太い部分と細い部分を持った単繊維太細糸を開発し、第3世代(1979)として商品化した(太細糸は延伸条件のコントロールで達成。太い部分が濃く染まり、細い部分が淡く染まることで、自然の染ムラが発生する)。絹の着物を着ると絹鳴りがする。絹

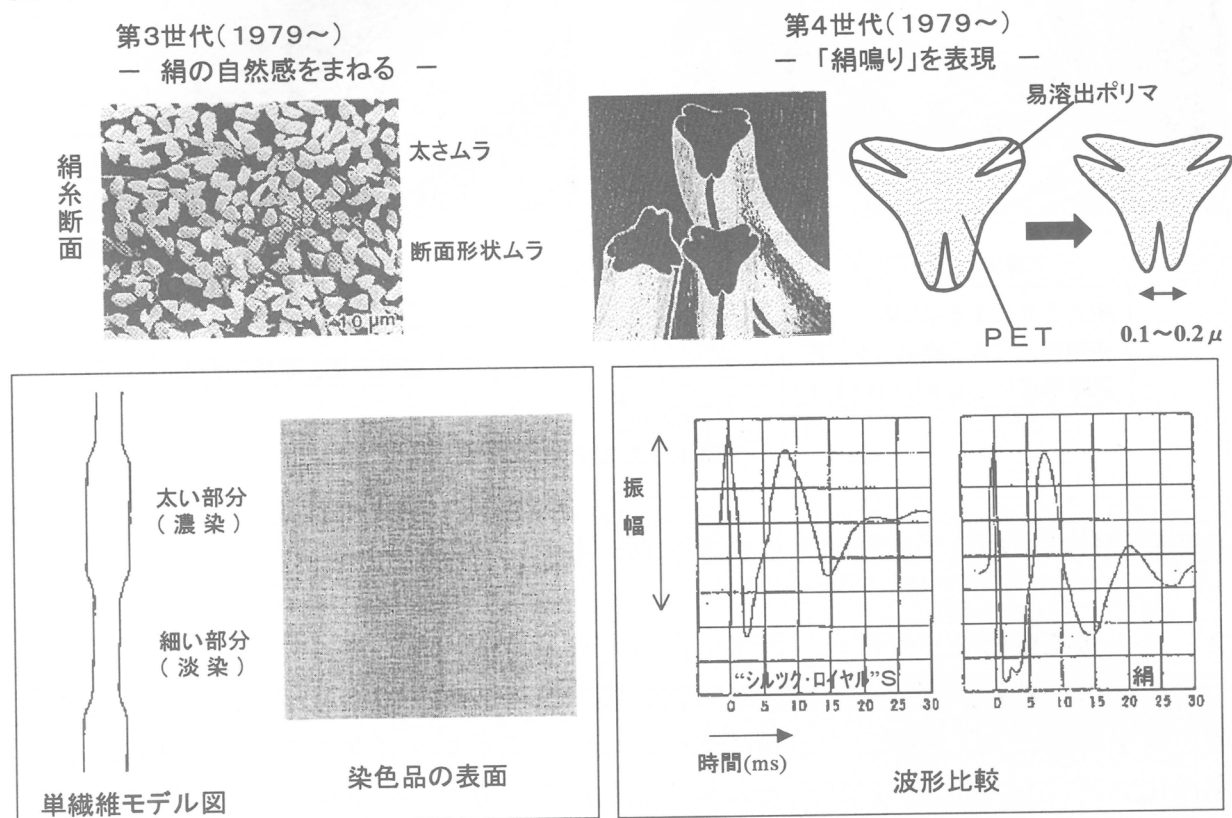
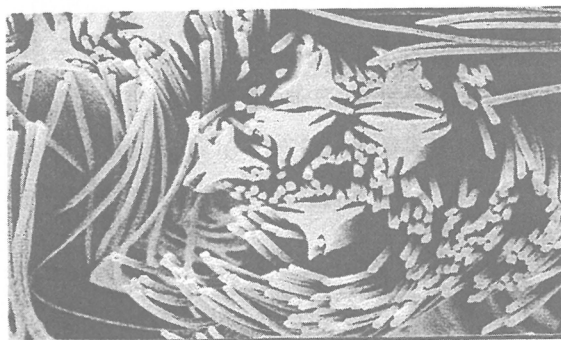


図2. シルク調ポリエステル追求 ②

鳴りは、繊維同士の摩擦によって起こるので、摩擦特性を絹に近づける技術を開発し、第4世代(1979)として商品化した(糸の三葉断面の先に $0.1\sim0.2\mu$ の切り込みをつくり、三花卉断面にすることで達成)。

絹への挑戦はその後も継続されている。最近の成果を2例挙げる。一つはエレガントな高質感をもった“シルック・ティファラ”である。芯糸に絹鳴りの要素技術である特殊3花卉断面をもった極太糸、鞘糸にスエード調人工皮革“エクセース”の要素技術である極細糸を用い、これらを高次加工で複合させたスーパーデニールミックス複合糸で、極太糸が布帛の張り腰、極細糸が繊細なピーチタッチを与えている。また大きなデニール差(30倍)をつけた混繊維糸であり、高次加工技術により繊維間空間を生成させることにより、布帛の美しいシルエットを実現させている。もう一つは、絹特有の繊細なきしみ感(布帛を軽く握った時に感ずる超低周波の心地良い振動)を追求した“フェミノス”である。これは、従来の新合繊のボイド状凹凸とは異なり、絹の繊維表面を参考にした筋状の微細な凹凸を持った繊維表面構造をしている。また糸

最新の世代
— エレガントな高質感 —

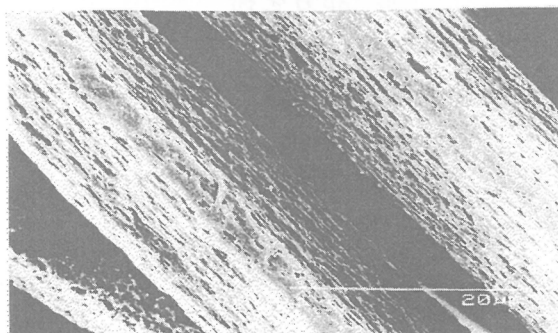


織物断面

“シルック・ティファラ”

極太芯糸による張り腰
極細鞘糸による繊細なタッチ
空隙構造による美しいシルエツ

最新の世代
— 繊細なきしみ感 —



繊維表面

“フェミノス”

きしみ感付与のため
繊維表面を微細凹凸化

図3. シルク調ポリエステル追求 ③

長差発現技術を用いて絹を超えるふくらみも達成している。

2. 2 繊維技術をベースとした多角化の実例

合成繊維の基幹技術である高分子技術、製糸技術、加工技術をベースに多角化を進め、炭素繊維、人工腎臓、小型超純水製造装置、ワイピングクロス、家庭用浄水器、水浄化システム、光ファイバーを企業化した。ここでは、炭素繊維と人工腎臓の事例について述べる。

(1) ポリアクリロニトリル系炭素繊維 “トレカ”

炭素繊維複合材料は、鉄やアルミに比べて比強度と比弾性率が優れ、「鉄よりも強く、アルミより軽いスーパー素材」と言われている。炭素繊維のつくり方は、アクリル繊維を空気中で200～300℃に加熱して、まず耐炎化繊維に変え、次いで窒素中で1400～2500℃に加熱して炭素化を起こして炭素繊維にしている。

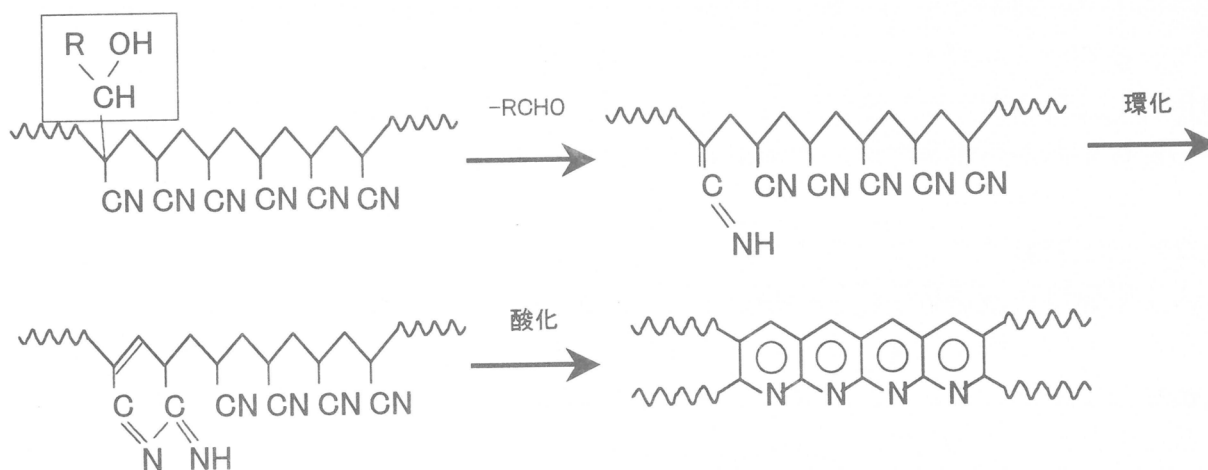
東レは炭素繊維の原料になるアクリル長繊維の技術を持っていたので、繊維研究所で1965年から炭素繊維の探索研究が行われていた。一方、基礎研究所で有機リン化合物を触媒とする新しい有機反応の研究をやっている新規なモノマー（ヒドロキシエチル アクリロニトリル）を発見し、用途を探していた。このモノマーは吸湿性のヒドロキシ基を持っていたので、既に事業化していたアクリル繊維の吸湿性の改善に使えるのではないかと考え少量共重合したが、繊維が黄色く着色し、実用にならなかった。しかしこの繊維を炭素繊維の研究グループで焼成してみると、共重合成分が耐炎化を促進し、耐炎化時間が約半分に短縮され、それに加えて強度や弾性率が格段に優れていることが分かった。これを契機に炭素繊維の開発に本格的に取り組み、1971年に世界で最初の量産を開始し、1977年にはボーイング社の材料認定を取得した。さ

	衣料用PAN系繊維 “トレロン”の技術 蓄積 PAN系炭素繊維 の基本発明 (大工試進藤博士)
1965 研究開始	共重合用特殊モノマーの発見 ナイロンフィラメント技術の取り込み UCC社から焼成技術を導入
1971 生産開始（世界初）	プリプレグ技術
1977 ボーイング社材料 認定取得（世界初）	＜スポーツ用途への展開＞ コンポジット設計技術
1984 高性能“トレカ” (T800H)開発完了	＜航空機用途への展開＞ “トレカ”高性能化技術確立
1990 航空機1次構造材用 P2302がボーイング社 材料認定取得	粒子層間強化技術の発見

表1. PAN系炭素繊維“トレカ”の開発経過

らに1984年には高性能“トレカ”を開発、1990年にはボーイング777の尾翼など航空機1次構造材用プリプレグの認定を得ているが、これらについては後で触れることにする。

ここで新規モノマー共重合の効果について説明したい。ポリアクリロニトリル100%では、安定な構造のため環化が生じにくい、ヒドロキシル基のような官能基を分子



熱分解しやすい官能基導入により耐炎化時間短縮と物性向上

図4. ヒドロキシルエチルアクリロニトリル $\{\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{CN}\}$
共重合による耐炎化促進メカニズム

鎖中に導入すると、容易にアルデヒドが脱離して、環化反応を促進する活性な中間体を生成し、環化反応がスムーズに進行することになる。さらに酸化反応を経て耐炎化が完了する。

炭素繊維“トレカ”の高性能化が追求された。引張強度、弾性率共に企業化当初に比べて数倍になっている。高強度化は主として内部および表面欠陥の減少、高弾性率化は主として結晶成長、高配向化により達成した。

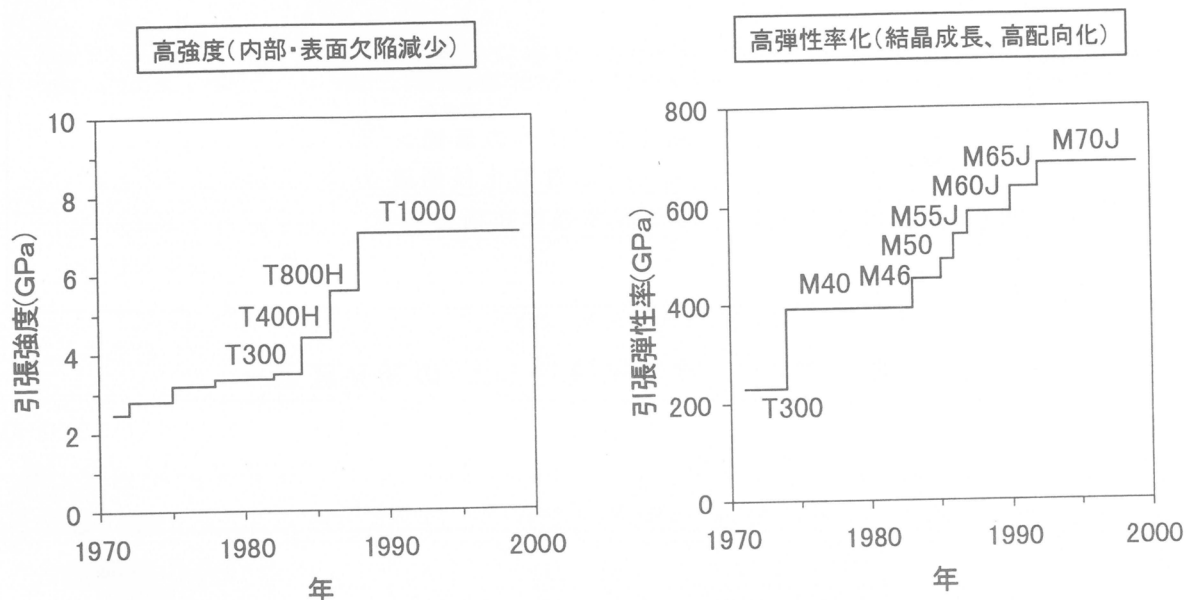


図5. 炭素繊維“トレカ”高性能化の歴史

このような研究開発の進展と用途開発により、炭素繊維の生産量は着実に増大している。初期の高品質を武器にした釣り竿、航空機二次構造材などの限定分野から、1984年頃からテニスラケット、ゴルフシャフト、航空機一次構造材などに用途が拡大し、さらに数年前から産業用途が本格化し、拡大期に入っている。

(2) 人工腎臓“フィルトライザー”BKタイプ

人工腎臓は血液透析治療に使用される。血液透析とは、腎不全の患者から血液を取り出し、中空糸膜を約1万本束ねた人工腎臓を通して、尿素などの尿毒物質を取り除く治療法である。東レは、1970年以前からPMMAのステレオコンプレックスの研究を行っていたが、1972年にその中空糸膜化に成功し、1973年からの東京女子医大、Harvard大との共同研究を経て、1979年からPMMAを用いた生体適合性のよい人工腎臓“フィルトライザー”の本格生産を開始した。

1983～1985年にかけて、他社人工腎臓も含めて透析中の患者の手首を中心とする骨痛、関節痛障害について新潟大学と共同研究を行い、原因物質として β_2 -ミクログロブリンを見出し、これを除去できるBK膜を世界に先がけて開発した。この開発

～1970	ステレオコンプレックス現象 (iso-, syndio-PMMA) の解析
1972	同上ポリマの中空糸膜化成功
1973～1978	東京女子医大、Harvard大との共同研究
1978	B 1 シリーズ (高除水)、B 2 シリーズ (生体適合性) 開発
1979	本格生産開始
1983～1985	患者の透析中の障害 (手首を中心とする骨痛、関節痛) について新潟大学と共同研究。β ₂ -ミクログロブリンを見出し、これを除去できるBK膜開発。 (世界初、日本バイオマテリアル学会賞受賞)
1986	BK上市

表2. 人工腎臓“フィルトライザー”の開発経過

のポイントは、ストークス半径22Åのβ₂-ミクログロブリンが捕捉でき、一方アルブミンの透過を抑えることが出来る膜、すなわち50～80Å幅の孔径分布をもった膜の開発にある。この開発のために、まず東レリサーチセンターとの共同研究でDSCによる孔径測定法を確立し、これを用いて目的の細孔径を得る中空糸の紡糸技術を開発した。

1. 膜の要求特性

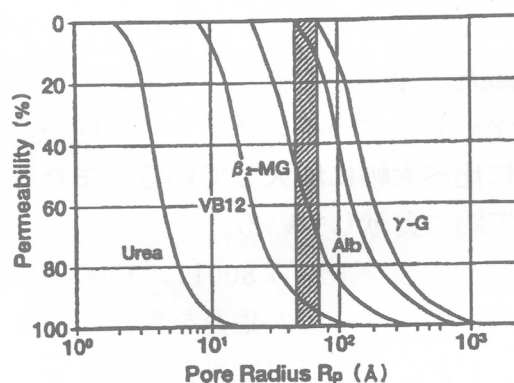
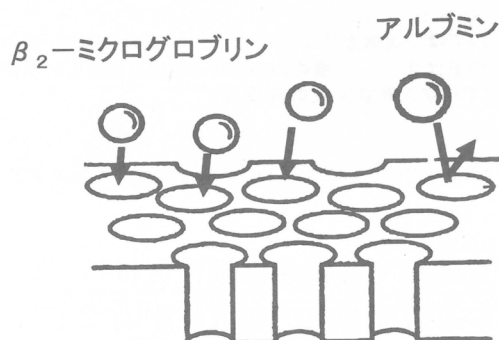
- 1) ストークス半径22Åのβ₂-ミクログロブリンが捕捉できること
- 2) アルブミン (血漿タンパク) の透過を抑えること



50～80Å幅の孔径分布を有する膜が必要

2. 解決アプローチ

- 1) 示差熱分析法 (DSC) による透析膜の孔径測定法の開発
- 2) 目的の細孔径を得る紡糸技術の開発



孔径に対する各種物質の透過効率 (計算値)

図6. “フィルトライザーBK”の開発

2. 3 最近の技術開発の成果からの事例

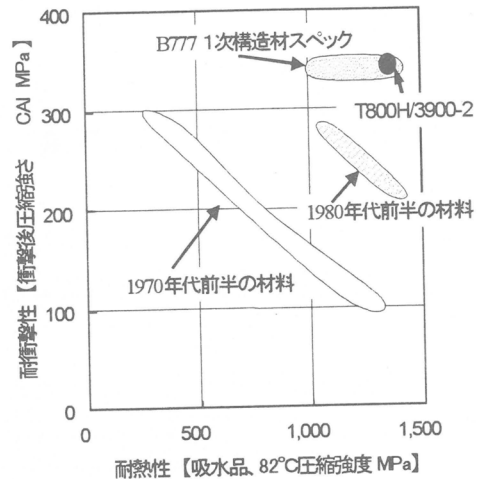
社内で社長賞、社外で大河内賞や学会賞を受賞した6件の事例について述べる。

(1) 航空機一次構造材用炭素繊維プリプレグ

ボーイング777は1994年に初飛行した新型旅客機であるが、尾翼や床下を支える桁材に、東レの炭素繊維プリプレグが世界で初めて採用された。ボーイング社は、1982年にボーイング777の計画に当たり、提示する性能（その主なるものは耐衝撃性

1982年 開発プロジェクト発足
1986年 タスクフォース体制としてブレイクスルー実現
1990年 ボーイング社の材料認定取得

情報	1982 ボーイング社 高耐衝撃性プリプレグのスペック発表 1982-1985 飛躍的ブレイクスルー生まれず
人	小田切(30才) 1986.5 小田切をリーダーとする 3人のブレイクスルー研究タスクフォース結成
技術	耐衝撃性と耐熱性の両立 (粒子層間強化技術発見 1986.9) 衝撃による破壊は、層間に集中 層間に靱性の大きい熱可塑性樹脂粒子を分散して靱性向上 高強度カーボンファイバーの開発



➡ B777の一次構造材(水平尾翼、垂直尾翼、床支持桁)に初めて採用

従来、B767では二次構造材のみに1.6t/機のCFRPが使用
今回、B777では9.1t/機のCFRP(二次構造材含む)が使用された
(第24回日本化学工業協会技術賞受賞)

耐熱性と耐衝撃性

表3. 航空機一次構造材用カーボンファイバープリプレグの開発

と耐熱性)を満足する炭素繊維複合材料(CFRP)があれば、尾翼などの一次構造材に使いたいと表明した。要求性能のポイントとなる耐衝撃性と耐熱性は、一方が上がる则ち他方が下がるという相反した特性のため両立が難しく、当時の東レを含む世界の性能レベルは、ボーイング社が提示した目標よりかなり下にあり、非常に挑戦的な課題であった。東レが開発した高靱性プリプレグT800H/3900-2は、この厳しい条件をクリアし、ボーイング777に採用された。777のCFRPの使用量は旧型機767に比べ大幅に増大している。また尾翼はアルミ合金より約20%軽くなっており、燃料節約に貢献している。

次に高靱性プリプレグT800H/3900-2の開発経過について述べる。先ほど述べたボーイング社のスペックの発表を受けて、東レもプロジェクト体制を組み開発競争を開始した。CFRPは炭素繊維50%強とマトリックス樹脂からなっているので、技術課題は炭素繊維の高強度化と、樹脂の耐熱性を維持したまま耐衝撃性を向上させることの2つになると考えた。このうち前者については、既にそのような炭素繊維を生産化していたので、開発は樹脂(実用上エポキシ樹脂)の改良に絞られた。開発プロジ

エクトは樹脂の改良を、熱可塑樹脂とのポリマーアロイ化を含め、さまざまな角度から試み、少しずつ性能を向上させていったが、なかなか目標を達成出来なかった。そこで開発プロジェクトとは別に、30才になったばかりの柔軟性の高い研究者を探索研究のリーダーに抜擢し、入社したばかりの大卒をつけて3人のタスクホース体制をつくり、ブレークスルー研究をやってもらった。彼等は従来の常識にとらわれずに、まず衝撃破壊現象を徹底的に解析し、その結果に基づいて粒子層間強化技術を発見した。この方法を開発プロジェクトが取り上げ、生産技術を完成し、ボーイング社ワシントン工場の隣りに工場を建設して生産を開始した。

粒子層間強化メカニズムは次のように考えている。CFRP成形品は、炭素繊維プリプレグを様々の方向に積層し、成形後加熱して硬化させてつくる。この積層断面を拡大してみると、層間部分では炭素繊維の並ぶ方向が異なる2つの層が隣り合ってお

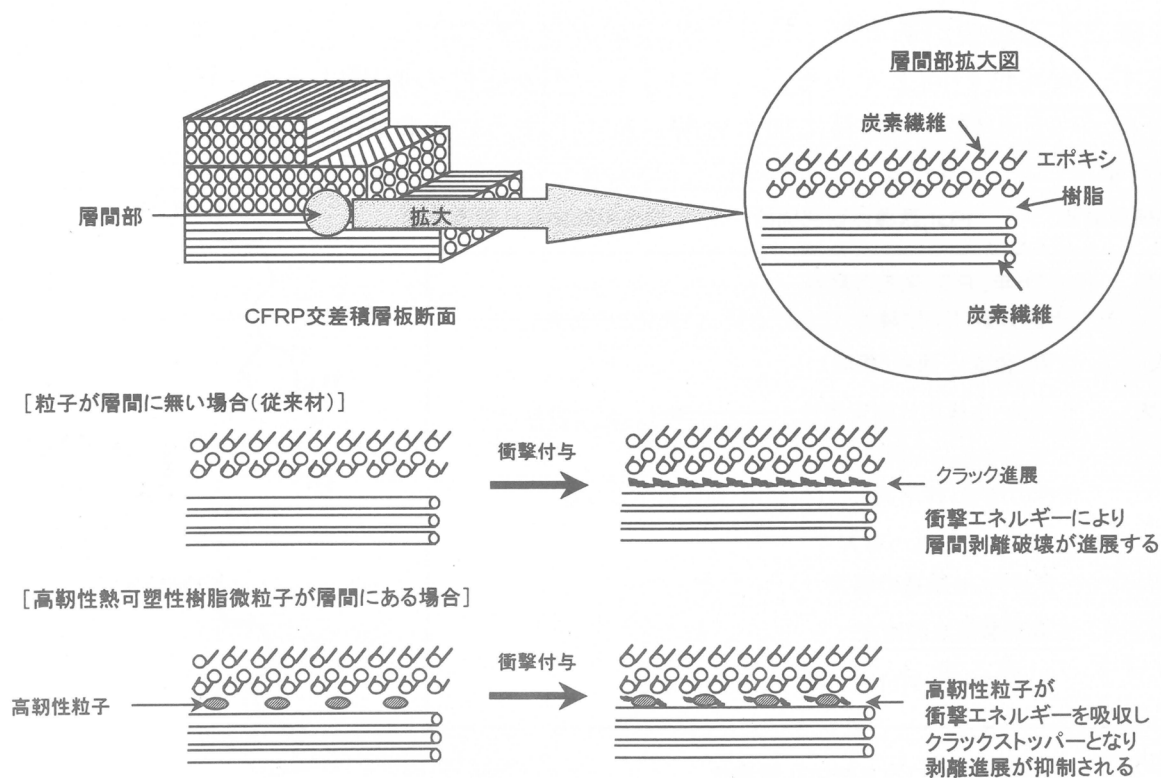


図7. 粒子層間強化メカニズム

り、エポキシ樹脂が接着剤として繊維の隙間を埋めてつなぎ合わせる役割を担っている。この積層板に衝撃を与えると、2つの層の炭素繊維の方向が異なるため層間に大きな歪が加わり、層間が破壊され、簡単に層間剥離を起こしてしまう。そこでこのもっとも歪のかかる層間部分のみに約 10μ の高靱性なポリマー微粒子を選択的に配置してやると、微粒子が変形することにより衝撃エネルギーを吸収し、クラックストッパーとなり、剥離進展が抑制される。

(2) PGI₂誘導体ベラプロストナトリウム

ベラプロストナトリウムは世界初の経口投与可能な安定化プロスタグランジン I₂ 製剤として実用化され、血小板凝集抑制、血管拡張、血管レオロジー改善といった薬理作用を示し、慢性動脈閉塞症など難治性の動脈血流障害に優れた治療効果をもつ医薬品である。研究のきっかけは、1976年のVaneのPGI₂発見である。この化合物は非常に不安定な物質であったが、血管の拡張作用と強力な血小板凝集抑制作用を持っていたため、閉塞性の血管障害の薬として発見当初から大きな期待が寄せられた。東レは1971年からPG研究を行っていたが、PGI₂発見の情報を基に、経口で利用できる血小板凝集抑制剤を目指して、直ちに創薬研究を開始した。目指すPGI₂誘導体は、経口投与可能にするために化学的に安定で生体内で代謝されにくく、作用持続性が期待でき、副作用とくに血圧低下を分離した化合物であった。また工業的製造法を確立する必要があった。

まず、安定性の向上であるが、PGI₂の不安定性の原因は、その構造中にあるエノールエーテル構造が容易に加水分解されてしまうことにあったことが分かった。そこ

1971年	1977年	1992年
PG研究開始	PGI ₂ 誘導体研究開始	慢性動脈閉塞症製造承認

情報	1976年、PGI ₂ 発見の報告 研究実施分野(PG誘導体)における新しい発見との出会い
人	大野(合成)、西尾(薬理)
技術	化学的・生体内代謝安定性 → 経口投与可能 m-フェニレン構造のデザイン(独自構造) 活性の増強・作用選択性(副作用・血圧低下の分離) 16-メチル基の導入 アセチレン構造の導入 工業的製造法の確立 シクロペンタ[b]ベンゾフラン環新合成法



世界初の経口投与型PGI₂誘導体
薬理作用: 血小板凝集抑制、血管拡張、血管レオロジーの改善
(平成6年度 大河内記念技術賞、平成7年度 有機合成化学協会賞、
平成9年度 日本薬学会賞 受賞)

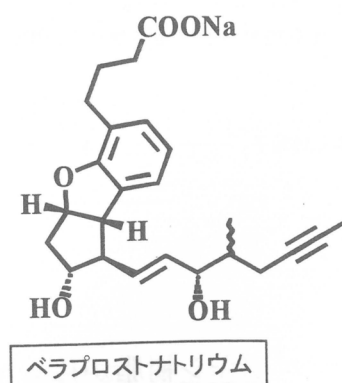
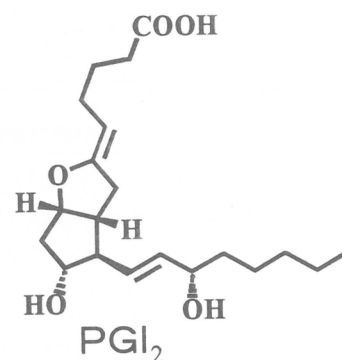
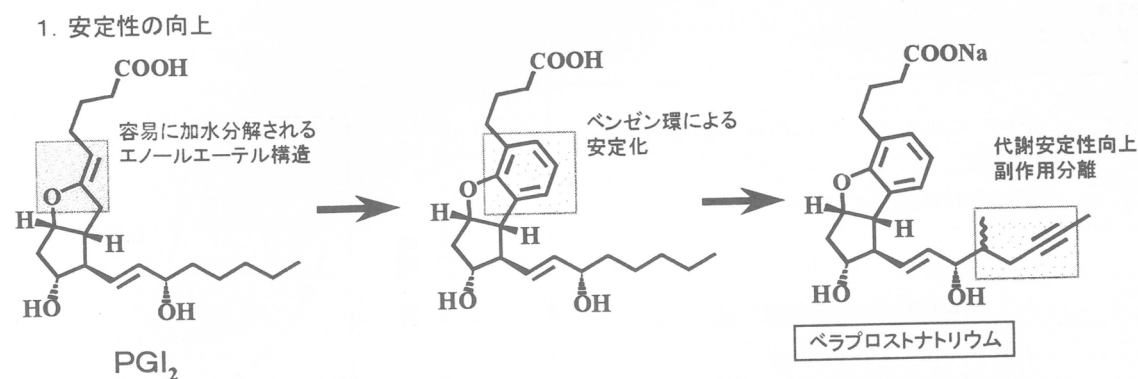


表4. PGI₂誘導体ベラプロストナトリウムの開発

で加水分解されにくくする構造を種々検討してエノールエーテルをフェニルエーテルで置換する、すなわち構造中にベンゼン環を組み込むことで化合物を安定化するという発想に到達した。ベンゼン環の導入で、化合物が容易に加水分解されるという欠点を克服したが、同時にα側鎖部分の酸化環元ポテンシャルが変化し、代謝安定性も向



2. シクロペンタ[b]ベンゾフラン骨格新合成法

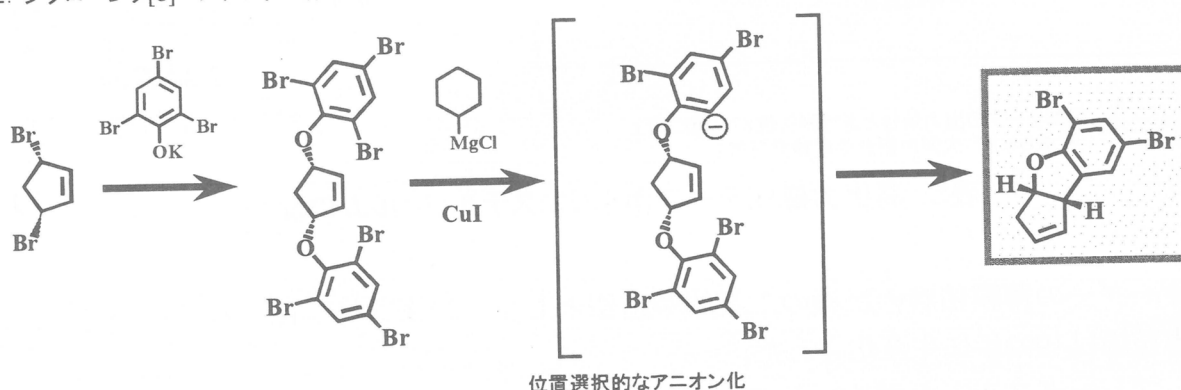


図8. “ベラプロストナトリウム”のブレイクスルー

上している。この有用な新規骨格（シクロペンタ〔b〕ベンゾフラン骨格）を用い、さらに望ましい活性と作用選択性を示す誘導体の合成を検討した結果、 ω 側鎖部分にメチル基、およびアセチレン構造を導入することで、望ましい活性、代謝安定性、副作用との分離が向上したベラプロストナトリウムの創出に到った。

次に有用な新規骨格シクロペンタ〔b〕ベンゾフラン骨格の工業的合成法について述べる。この新骨格合成の反応を検討する過程で、2級グリニヤール試薬を用いてハロゲン化フェノールのオルト位のハロゲンのみ選択的にアニオン化する新反応を見出した。この発見により工業的製造が可能になった。

(3) 高出力磁気テープ用ポリエステルフィルム

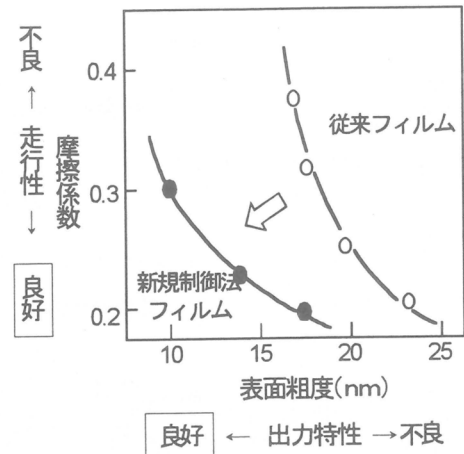
このテーマは、1987年にアングラ研究で開始された。当時、磁気テープ用ベースフィルムの平滑性と走行性は二律背反で、同時改善は無理と諦められていた。すなわち磁気テープの出力を高めるためには、磁気テープの表面を超平滑にする必要があり、支持体であるフィルムもその表面を平滑にする必要がある。しかしフィルムの表面を単に平滑にしていくと、摩擦係数が上昇して、デッキの中でテープが走行しなくなるというジレンマがあった。研究者はこのジレンマの本質が「フィルム表面突起の高さにバラツキがあること」であると突き止め、突起高さを揃える制御法として、超微粒子を微分散させたポリマーを薄膜積層することを着想した。そしてそのサブミクロン

1987年
アングラ研究開始

1988年
薄膜積層着想

1992年
生産開始

人 技術	ジレンマ	磁気テープ用ベースフィルムの平滑性と走行性は二律背反。 同時改善は無理として諦められていた。
	阿部	表面突起形成
		薄膜積層(サブミクロンオーダー)
		超微粒子分散
		工業的な製造法の確立
		共押出装置



⇒ 磁気テープの出力特性と走行耐久性が大幅に向上
(平成8年度 大河内記念生産特賞受賞)

表5. 高出力磁気テープ用ポリエステルフィルムの開発

オーダーの薄膜積層のための工業的製造法として、精密共押し出し技術を開発した。本技術は1992年に生産化された。

ブレークスルーのポイントであるNew Surface Topography NESTの基本コンセプトを示す。フィルムの表面形成法の基本は、フィルムの中に無機あるいは有機の粒子を添加して、表面に微細な突起をつくることにあるが、従来のフィルムでは、粒子の位置が厚さ方向にランダムであるために、例えその大きさが揃った粒子を用いたとしても表面に近い粒子は高い突起をつくり、深い位置にある粒子は低い突起しかつくれず、

薄膜積層による表面形成技術の着想

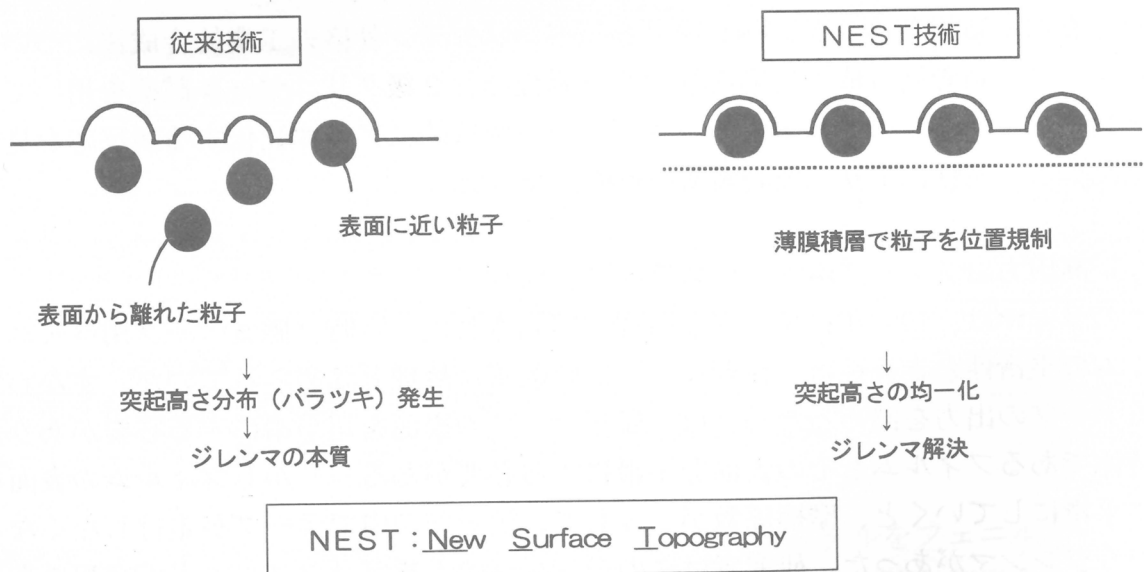


図9. NEST技術の基本コンセプト

必然的に突起の高さにばらつきができてしまう。このばらつきこそが、ジレンマの本質であった。NESTでは、薄膜積層で粒子の位置を規制し、表面から各粒子迄の距離を一定にして突起の高さを均一化することに成功した。

NESTを用いたビデオテープの性能向上について述べる。NESTと同じ表面粗度を有する平滑な従来フィルムについて、7メガヘルツの信号を記録したビデオテープの再生時出力と走行耐久性を比べると、NESTを用いたテープは、高い出力特性と優れた走行耐久性を発揮出来る。また表面粗度と摩擦係数の関係を調べてみると、NESTは表面粗度が小さくても摩擦係数が小さく、出力特性と走行性を高い次元で両立させていることが分かる。

(4) 敗血症治療血液浄化器 “トレミキシン”

敗血症は、細菌（グラム陰性菌、グラム陽性菌）に起因する毒素によって発病する。毒素が血液中に入ると、腎不全、肝不全、心不全などを起こし死亡率が高いが、よい

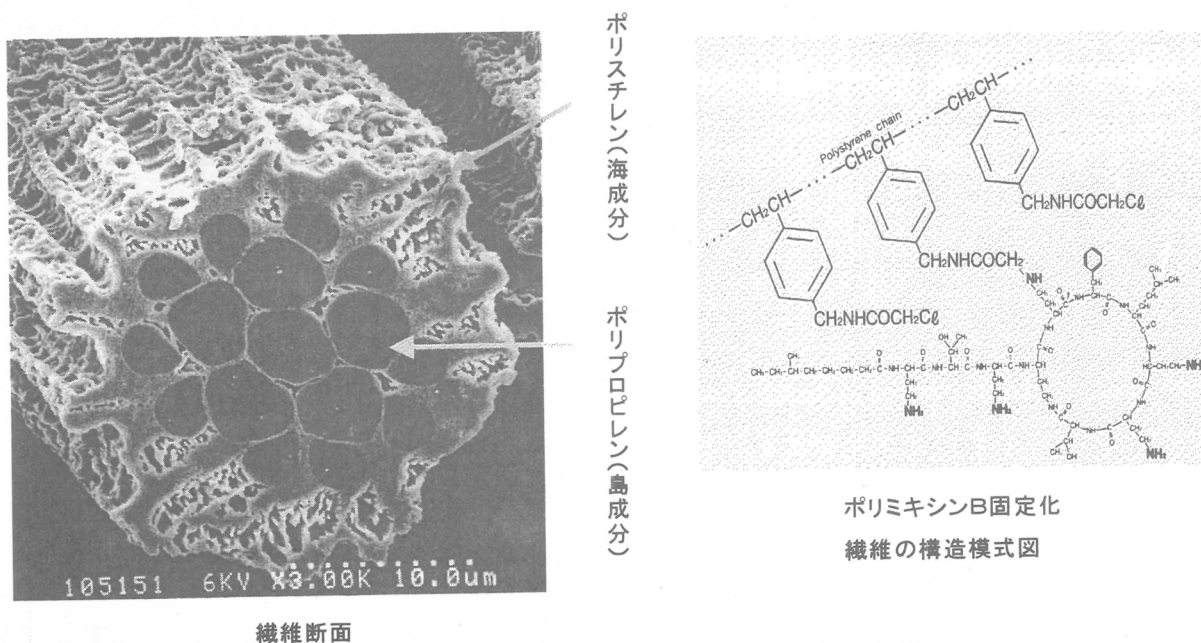
	1982年 研究開始	1989年 治験臨床開始	1994年 製造承認・上市
敗血症:	細菌(グラム陰性菌、グラム陽性菌)に起因する毒素(エンドトキシン、スーパー抗原)によって発病 毒素が血液中に入ると、腎不全、肝不全、心不全などを起こし死亡率が高い		
情報	ポリミキシンB(抗生物質)は、エンドトキシンを無害化するが、副作用が強い ————→ <u>血液の体外循環でエンドトキシンを吸着除去</u>		
人	東レ: 寺本、小路 滋賀医大		
技術	<u>ポリミキシンBの繊維上への固定、固定用繊維の開発</u> ————→ 血液を灌流(体外循環)することで、エンドトキシンを吸着 ————→ 血液抵抗が小さく、患者負担が低減		

⇒ 世界初の敗血症治療用体外循環カラム “トレミキシン”
敗血症患者の救命率向上
(97年度 井上春成賞 受賞)

表6. 敗血症治療血液浄化器の開発

治療薬がない難病である。ポリミキシンBはグラム陰性菌に起因する毒素エンドトキシンを無害化するが、副作用が強いため、残念ながら医薬品として血管内に投与することが出来ないことが知られていた。そこでポリミキシンBを繊維上に固定化し、血液を体外循環させてエンドトキシンを固定化ポリミキシンBにより吸着除去するというコンセプトで滋賀医大と共同研究を行い、世界初の敗血症治療用体外循環カラム “トレミキシン” を開発した。研究開始から12年後の1994年に上市し、グラム陰性菌感染症によるものと思われる敗血症患者の救命率の向上に寄与している。治療法としては、大腿静脈あるいは鎖骨下静脈にカテーテルを入れ、血液ポンプを用いて血液をカ

ラムに約2時間循環を行う。循環後血中エンドトキシンの濃度の変化を調べてみると、“トレミキシン”により有効に除去されている。翌日さらにエンドトキシン濃度が低下するが、これは毒素濃度をある程度低下させることによって自己回復機能が高まり、自己代謝によりエンドトキシン濃度をさらに低下させていくものと推定している。



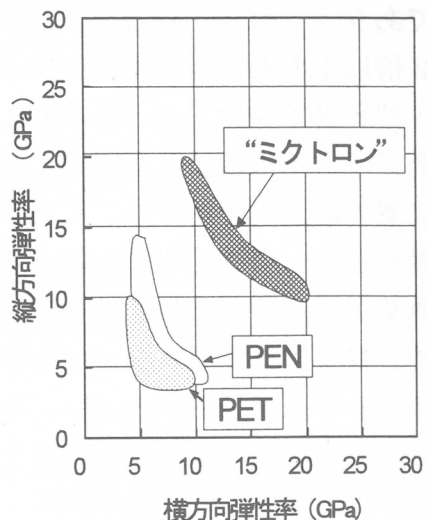
本技術のブレークスルーのポイントは固定用繊維を開発し、そこにポリミキシンBを固定化することに成功したことである。まず固定用繊維として、スエード調人工皮革“エクセーナ”の開発で確立した高分子配列体の技術を用いて、ポリプロピレンを島成分、ポリスチレンを海成分とする海島型複合繊維を開発した。ポリプロピレン成分の補強効果により、直接血液灌流可能な強度を保ちつつ、繊維の直径を30～40 μ と細くできるとともに、ポリスチレン部分を多孔質化して表面積を大きくとることを可能にした。このポリスチレン部分に官能基として α -クロロアセトアミドメチル基を導入し、ポリミキシンB分子内のアミノ基と反応させて固定化したのである。

(5) デジタル磁気テープ用芳香族ポリアミドフィルム“ミクトロン”

本研究は、1972年に開始したが、それはDuPont社がアラミド繊維“ケブラー”を開発したという情報に端を発している。しかしこのポリマーではフィルム化は困難であり、また吸湿性が大きく、寸法変化が大きいという欠点があった。研究者は芳香環に置換基を導入するなど独自のポリマー設計を行い、工業生産に有利な有機溶媒に可溶で、かつ寸法安定性の優れたフィルムを得ることに成功した。そして工業的製造法として溶液製膜プロセスを確立し、1996年に世界初の芳香族ポリアミドフィルムを

1972年 研究開始 1975年 基本骨格決定 1993年 DDS用確立 1996年 本格生産開始

情報	1972年 DuPont社 “ケブラー”開発 ・濃硫酸使用し、特殊な設備必要 ・フィルム化困難 ・吸湿性大きく、寸法変化大きい
人	朝倉、小林
技術	有機溶剤可溶性と低吸湿性を両立 芳香環へ置換基導入 有機溶剤可溶性 → フィルム化技術の確立 低吸湿性 → 寸法安定性の向上 工業的製造法の確立 溶液製膜プロセス



主な磁気記録媒体ベースフィルムの弾性率

□ 世界初の芳香族ポリアミドフィルム
弾性率がPET(ポリエチレンテレフタレート)、PEN(ポリエチレンナフタレート)を大幅に上回る
DDS(デジタルデータストレージ)のベースフィルムなどに用途展開
(平成8年度 日本化学会 化学技術賞 受賞)

表7. デジタル磁気テープ用芳香族ポリアミドフィルムの開発

本格生産化した。

1975年の基本骨格決定から本格生産化するまで20年以上の期間は、用途開発の歴史であったといえる。このフィルムは、薄膜化が可能な高弾性率フィルムで、表面平滑性・寸法安定性に優れている。ついに見い出した主要用途は、膨大な情報を記録するためのコンピューターデータバックアップ用テープDDS用途である。DDS規格テープでは、従来のPET、PENのフィルムでは厚さ9 μ が限界だが、“ミクトロン”を使うとさらに薄膜化が可能である。また表面性の向上で、面記録密度の向上も可能

1. ポリマー設計

～パラ系アラミドの欠点を改良～

核置換基の立体障害性を利用

- ① ポリマー同士の凝集力を制御
⇒ 有機溶媒に可溶
- ② 水との相互作用を抑制
⇒ 低吸湿性

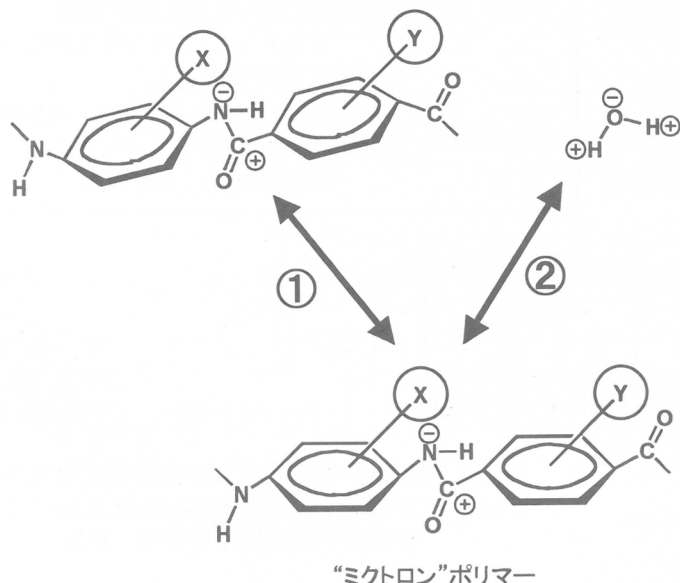
2. 磁気記録媒体用フィルム表面構造制御

A. 粗大突起の抑制

クリーンポリメリゼーション

B. 平滑性と易滑性の両立

超微粒子の分散技術、微細な表面突起形成法の確立



“ミクトロン”ポリマー

図11. “ミクトロン”の技術的特徴

であり、これらを総合すると、従来フィルムを使用したテープに比べて、記録容量が2倍以上のものが実用化できるようになっている。

“ミクトロン”の技術的特徴は次の2点である。まずポリマー設計であるが、パラ系アミド本来の特性を阻害しないよう、ポリマー鎖内に導入する置換基の種類、数、位置の最適化を行った。この置換基の立体障害性のために、ポリマー同士の凝集力が緩和され、有機溶媒に溶けるようになり、フィルム成形性が格段に向上した。また置換基が水との親和性を弱め、フィルムの吸湿性を下げることにも達成した。磁気記録媒体分野では、磁気ヘッドとの摩擦を減らすために、平滑かつ易滑性が要求される。クリーンポリメリゼーション、超微粒子の分散技術、微細な表面突起形成法を確立することにより、平滑性と易滑性を両立させている。

(6) 液晶ポリエステル樹脂 “シベラス”

液晶ポリエステル樹脂の研究は、1981年に通産省の次世代研究で液晶ポリエステルの弾性率を極限追求することから始まった。そして1987年から実用性、コストを考慮した企業研究に着手した。技術開発のポイントは、コスト競争力に優れる分子設計、成形性と耐熱性の両立、工業的製造法の確立であった。研究開始当時すでに成形性と耐熱性のバランスの異なる3つのタイプの液晶ポリエステル樹脂が開発されていた。

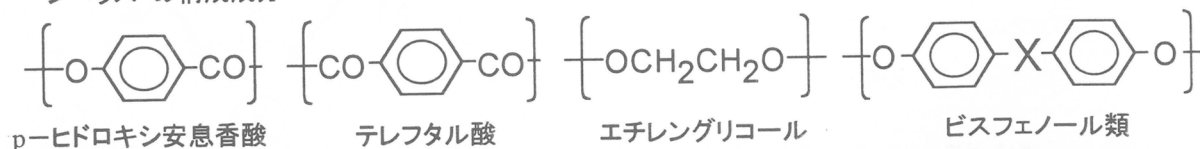
1981年
通産省次世代研究に参加

1987年
社内でテーマアップ

1997年
本格生産開始

情報	1981年、通産省の次世代研究(高結晶性高分子材料)に参加。 液晶ポリエステル樹脂の弾性率の極限を追求
人	井上
技術	<u>コスト競争力に優れる分子設計</u> 主成分:p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸、エチレングリコール <u>成形性と耐熱性の両立</u> ビスフェノール類の導入により結晶性向上 <u>工業的製造法の確立</u> PETを原料とする重合法

“シベラス”の構成成分



成形性・耐熱性・コスト競争力に優れる液晶ポリマー
OA機器、電子機器などの精密コネクタ材料として使用される
(平成8年度高分子学会賞 受賞)

表8. 液晶ポリエステル樹脂“シベラス”の開発

そこで開発の目標を、Ⅱ型の耐熱性とⅢ型の成形性をもった液晶ポリエステルとした。1997年に本格生産化した“シベラス”は、この目標を達成しており、流動性、ハンダ耐熱性が優れていることから、とくに電子部品用コネクタ等精密電子部品に適したエンジニアリングプラスチックである。

Ⅲ型は、p-ヒドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレート（PET）からなる構造を有した液晶ポリエステルであるが、研究者はこれに特定のビスフェノール類とテレフタル酸を共重合することにより目標を達成した。Ⅲ型の場合問題点は耐熱性であり、これを改善するためにはPET共重合量を現状の20モル%より少なくする必要があるが、そのようにするとp-ヒドロキシ安息香酸のブロック性の高いポリマーが異物として析出してきて重合時にポリマーが固化してしまい、均一な溶融重合が進行しない。研究者は、特定のビスフェノール類とテレフタル酸を5～15モル%の範囲で共重合させると、PETが20モル%以下でも異物が発生せず、しかも共重合してい

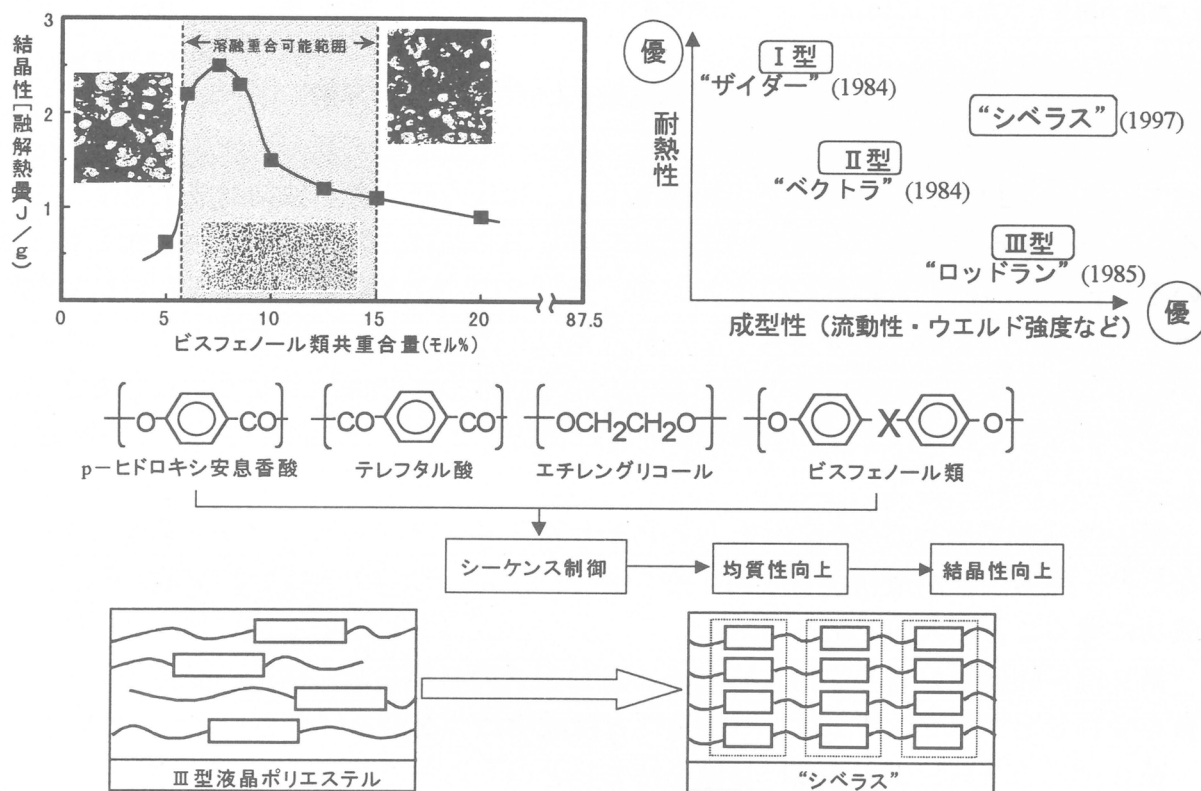


図12. 液晶ポリエステル樹脂“シベラス”の特徴

るにもかかわらず、結晶性の目安となる結晶融解熱量が飛躍的に向上し、最大値が存在することを見い出した。これらのポリマーのp-ヒドロキシ安息香酸のブロック平均鎖長を調べてみると、共重合により約1/3に短くなっている。このようなシーケンス制御によってp-ヒドロキシ安息香酸のランダム性が向上して易動性が増し、分子鎖間の配列が促進されてポリマーの結晶性が向上したものと考えている。

3. おわりに

東レで世界で最初に企業化した製品もしくは技術で大型のもの7例（このうち5例は本日事例として取り上げた）について、研究者が基本特許を出願した時の年齢を調

【東レの場合】

製 品	内 容	研究者	年度*	年齢*
スエード調人工皮革	高分子配列体	岡本 三宜	1965	29
ポリアクリロニトリル系炭素繊維	炭化促進共重合成分	森田 健一	1966	38
デジタル磁気テープ用芳香族ポリアミドフィルム	溶媒可溶性フィルム原料設計	朝倉 敏之	1975	30
ヒト天然型インターフェロン	大量培養基礎技術	小林 茂保	1977	41
PG-I ₂ 系慢性動脈閉塞症治療薬	安定な新規PG-I ₂ 誘導体	大野 清隆	1979	38
1次構造材用カーボンファイバープリプレグ	新規高硬化樹脂システム	小田切信之	1986	31
高出力磁気テープ用ポリエステルフィルム	新規表面突起制御法	阿部 晃一	1988	35

*)基本特許発明時

表9. 独創的研究成果を上げた研究者の年齢

べてみると、29才から41才迄で、20代後半から30代の研究者が独創的成果を挙げていることが分かる（表9）。独創的な仕事をするためには、みずみずしい感性をもっていること、常識にとらわれないで人の通ったことのない道に足を踏み入れる勇気を持っていることが必要であり、もちろん個人差はあるが、若さが大きな力になっているからだと思う。したがって若手研究者の育成と活性化が非常に大切であると考えている。そこでまとめに代えて、「若手研究者に望むこと」として話していたことを紹介して終わりたいと思う。

第1は「まずやってみる。したたかにやり抜く」ことである。フロントランナーになると、やることが最初から成功することはほとんど期待できない。失敗から学んで成功に導くことが大切である。

第2は「旺盛な好奇心を持て」である。DNAの2重らせん構造の発見でノーベル賞を受賞したワトソン博士は、「創造性とは成功につながる好奇心」と言っている。

第3は「チャレンジする高い目標を持て」ということである。"Chance favors the prepared mind." とは、パスツールの有名な言葉だが、目標や問題意識を持っていないければ、せっかくの幸運もつかむことは出来ない。

第4は「自他共に認める専門分野を持て」ということである。高い専門レベルをまず獲得、維持し、その上でその周辺から「複眼への努力」をし、自分の専門を拡げていくことが大切である。

第5は「アングラ研究の勧め」である。東レでは正規の研究テーマ以外の研究を「アングラ研究」と呼び、研究者は時間の20%をそれに当ててよいことになっている。すでに述べたように「効率から効果へ」「How（課題解決型）からWhat（課題設

定型) へ」 という環境変化の中で、挑戦する自立的研究者が求められているが、アン
グラ研究を通じてそのような研究者が育っていくのではないかと期待している。

以 上

会合高分子の分子内ミセル形成とゲル化

田中 文彦, 古賀 毅

Fumihiko Tanaka, Tsuyoshi Koga

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1 はじめに

最近、疎水化ポリエチレンオキシド (PEO), 疎水化多糖, プルロニックス (PEO と PPO のブロック共重合体), 水素結合超分子, 天然高分子などの研究の進展とともに, 会合高分子物理ゲルの研究は世界的に新フェーズに入った感がある. このような新規高分子物理ゲルは, 薬物の体内輸送, 粘性調節, 接着, 食感制御などの応用面から極めて有用な物質なので, 多くの研究者の興味を引いている. しかし, さてその基礎的な物性の理解はというと必ずしも良く分かっているわけではない. ここでは, 両末端疎水化 PEO, 周期的疎水化 PEO をモデル高分子としてとりあげ, 分子内凝集によるミクロ相分離したミセルの形成と, 分子間多重架橋によるネットワーク形成 (ゲル化) の競合現象を会合高分子溶液論の立場から, 理論およびシミュレーション両面から調べた結果を紹介する. 会合高分子溶液については総説 [1] を参照されたい.

2 計算機シミュレーション

2.1 モデル高分子

一分子内に複数個の会合基をもつ会合高分子では, 分子内会合により分子レベルで特徴的な構造が形成され, それが溶液全体の性質に影響を及ぼすことが予想される. ここではまず, このような分子レベルでの会合高分子鎖の性質をモンテカルロ (MC) シミュレーションにより調べる. 高分子鎖のモデルとしてはバネ・ビーズモデルを用いる. 一本の高分子鎖は $n+1$ 個のビーズからなり, そのポテンシャルエネルギー H は,

$$H = H_b + H_{nb} \quad (1)$$

で与えられるとする. H_b は結合されたビーズ間の結合ポテンシャルで, ここでは次の形の FENE (finitely extensible nonlinear elastic) ポテンシャルを用いた [2]:

$$H_b = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} k_b (l_{\max} - l_0)^2 \ln \left[1 - \left(\frac{l_i - l_0}{l_{\max} - l_0} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

ここで k_b はバネ定数, l_i , l_0 , $l_{\max}$ はそれぞれボンド i の長さ, 平衡でのボンド長, 最大ボンド長である. H_{nb} は隣接していないビーズ間の相互作用を表すポテンシャルである. ここでは二種類ビーズを導入し, 簡単な為にそれぞれを会合基, 非会合基と呼ぶことにする. 隣接していない非会合基同士, または非会合基と会合基は直径 σ の剛体球ポテンシャルで相互作用をし, 会合基同士は次の井戸型ポテンシャルで相互作用をするとする:

$$H_{nb} = \sum_{i < j}^{(nbs)} u(r_{ij}), \quad (3)$$

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r_{ij} < d \\ 0 & d \leq r_{ij} \end{cases} \quad (4)$$

ここで r_{ij} はビーズ i と j の間の距離で, $\sum^{(nbs)}$ は隣接していない会合基についての和を表す. シミュレーションは通常のメトロポリス法を用いて行った. このモデルにおいて重要なパラメータは, 引力相互作用の強さ $\varepsilon/k_B T$, 会合基の鎖にそった配置などである.

2.2 分子内ミセル形成

会合高分子は、希薄溶液中では分子内ミセルを形成する。ミセルの基本的な構造は会合基の凝集体がコアになり、その表面は非会合基からなる部分鎖のループで覆われた二重構造の（マイクロ相分離した）球状ミセルである。鎖上に周期的に会合基をもつ周期会合高分子のシミュレーションの結果を図1に示してある。ここでは $\varepsilon/k_B T = 5$ 、会合基間の周期を4とし、ビーズ数はそれぞれ $n = 40$ (a) と 80 (b) とした。会合基と非会合基がそれぞれ黒色と灰色の球で示されている。図1(a)に示している様に分子量が小さい間は1個のミセルが形成されるが、ミセルのコアは部分鎖のループの排除体積効果により飽和するので会合数に上限があり、分子量の増大とともに複数のミセルが出現する [2]。

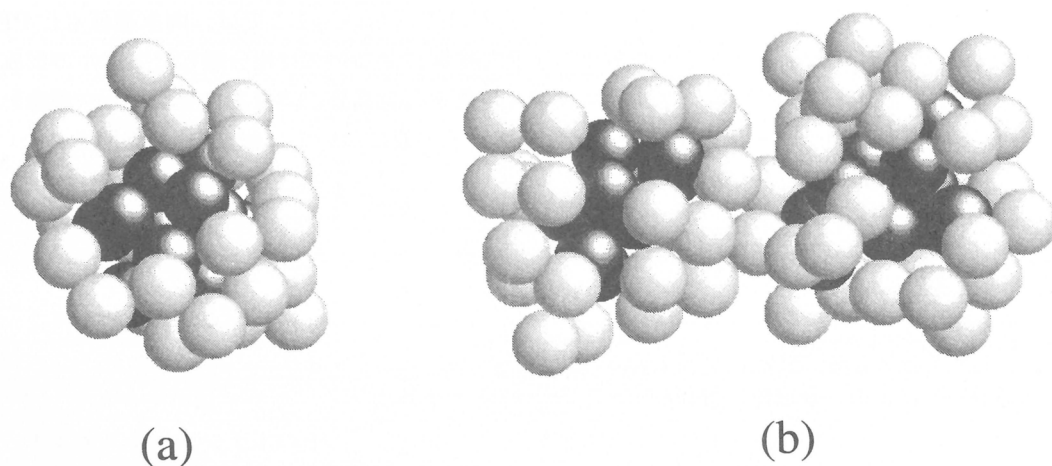


図 1: (a) 周期的会合高分子の分子内ミセル (b) 複数の分子内ミセル形成

2.3 周期会合高分子の張力-伸長関係

このような分子内ミセルを形成している鎖の末端に張力をかけると、微小伸長領域で張力が急激に増大し、ミセルの崩壊とともに張力がほぼ一定のフラットな部分が出現する。図2には、バネ・ビーズ模型を用いたMCシミュレーションで調べた結果を示してある。ここでは、ビーズ数 $n = 20$ 、会合基間の周期は4とした。実線、破線はそれぞれ $\varepsilon/k_B T = 5$ と 0 の場合であり、前者の場合には張力 K がかかっていない状態で分子内ミセルを形成している。

会合高分子が分子間架橋によってゲル化して形成される高分子ネットワークの張力-変形曲線は、このような構造破壊をとまなう一本鎖の弾性的特性が反映するものと予測され、ガウス鎖の弾性自由エネルギーをもとに議論されてきた従来のゲルの体積相転移の解析は、会合高分子に適用するには限界があることが分かる。

3 モデル会合高分子溶液

3.1 分子のアーキテクチャ

一本鎖の性質が分かったので、溶液の研究に移ろう。分子パラメータとして重要なのは、高分子の分子量（くり返し単位の数 n であらわす）、鎖1本あたりの会合基の数 f （慣例にしたがって官能数とよぼう）、それが鎖上でどのように配列しているかをしめすパラメータなどがある。これらは相平衡、ゲル化などの

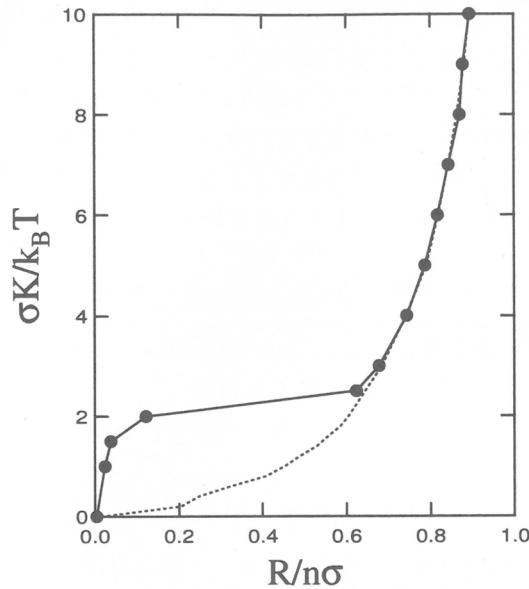


図 2: 会合高分子の張力-伸長曲線

巨視的現象に大きな影響をあたえる基本的な要素である。

たとえば、両末端についた会合基で架橋されてネットワークを形成するような高分子はテレケリック・ポリマーとよばれ、分子量をそろえることができるのでテスト物質としてくわしく研究されている。この場合、 $f = 2$ (末端)である。水溶性の高分子であるポリエチレンオキシドの両末端を短い非水溶性のアルキル鎖でキャップした HEUR とよばれる高分子は、ネットワーク形成によりせん断速度とともに粘性を増加させるような特徴的なレオロジー的性質をもつので粘性調節物質として用いられている。

ここではすこし一般化して、いろいろな数 $f = 1, 2, 3, \dots$ の会合基をもつ高分子の混合溶液を考えることにしよう。このような多分散のモデル溶液を考えるのは問題を複雑に設定しているのではなく、天然高分子の会合現象を考えるとときなどにしばしば本質的な意味をもつからなのである。簡単のために以下では f 個の会合基は鎖上で周期的に配列されているものとし、体系中にある f -官能性の一次高分子の重合度を n_f 、その総数を N_f とする。すべての官能基のうち f -高分子に属している会合基の割合は $w_f = fN_f / \sum fN_f$ である。これから数平均の会合数は $f_n = \sum fN_f / \sum N_f$ で、重量平均の会合数は $f_w = \sum fw_f = \sum f^2N_f / \sum fN_f$ であたえられる。以下では格子理論にもとづく説明をするので、溶液全体の体積 V を、一辺の長さが高分子のモノマーのサイズ a であるような単位細胞の体積 a^3 で割って全格子数を $\Omega \equiv V/a^3$ とする。簡単のために溶媒分子の体積も a^3 であると仮定する。 f -高分子の体積分率は $\phi_f = n_fN_f/\Omega$ 、数濃度は $\nu_f = N_f/\Omega$ で与えられる。

3.2 会合様式と会合定数

会合現象の記述には、会合数とよばれる会合体の大きさをあらわす量と、結合強度をあらわすパラメータが必要である。ここでは前者を会合体の多重度 k という量で、後者を会合基 1 個あたりの結合の自由エネルギー Δf_0 でしめすことにしよう。

多重度はひとつの会合体に含まれている会合基（したがって高分子鎖）の数のことで [3]、水素結合のように 2 つの会合基が対になって結合して飽和するような場合には $k = 2$ である。以下では、会合していない未反応の会合基の多重度を $k = 1$ としてふくめて考えることにする。疎水性相互作用やイオン相互作用による会合性ゲルでは、ネットワークの架橋点になる会合体の多重度は 3 以上になるのがふつうである。疎水基によるミセル形成などでは、ミセルの成長とともにまわりの空間には高分子鎖がぎっしりつまり、パッ

キングの幾何学的な限界により多重度には上限が存在することが予想される。そこで最大 $k = s_{max}$ までゆるすことにする。最大値が $s_{max} = 2$ の場合には対結合のケースに帰着する。

これとは対照的に、微結晶形成による架橋などでは微結晶が熱的に安定に存在しなければならない条件から、多重度はあまり小さな値をとれないことが予想される。つまり、多重度には下限があり、その値は結晶の核生成過程での臨界核のサイズと関係しているはずである。そこで一般に多重度が最小値 $k = s_{min}$ より大きく、最大値 s_{max} より小さい値のみをゆるすような架橋モデルを導入しよう：

$$k = 1 \text{ (未反応)}, \quad k = s_{min}, \dots, s_{max}. \quad (5)$$

会合数が一意的にきまるような理想的な場合には $s_{min} = s_{max} \equiv s$ で、固定多重度モデルとよぶことにする。とくに $s = 2$ の場合には再び対結合の場合に帰着する [4, 5]。

さて、つぎに会合定数であるが、これは任意の会合基に注目したとき、それが結合状態にある確率に比例し

$$\lambda(T) = \exp(-\beta \Delta f_0) \quad (6)$$

で定義される [3]。ここで、 Δf_0 は結合自由エネルギーである。結合自由エネルギーは会合基の自由状態と結合状態との自由エネルギーの差で定義されている。一般には結合にさいして方位エントロピーや配向エントロピーが変化するので、結合エネルギーだけでなくエントロピー変化も同時に考えているのである。疎水性相互作用では媒質である水の状態変化によるエントロピー変化の効果が大きいことがわかっているのので、 Δf_0 のうちエントロピーの項にも注意しなければならない。

これらの一次高分子が溶媒中で形成するクラスターを特徴づけるために、2つの整数のセット $(j; l)$ を導入しよう。 $j = (j_1, j_2, j_3, \dots)$ は架橋点に関する指標で、多重度が $k (= 1, 2, \dots)$ であるような架橋点がこのクラスターの中に j_k 個あることをしめしている。また、 $l \equiv (l_1, l_2, l_3, \dots)$ は f -高分子を l_f ($f = 1, 2, 3, \dots$) 個ふくんでいることをあらわしている。クラスターにふくまれる一次高分子の総数は $l \equiv \sum l_f$ である。

さて、溶液全体が会合平衡状態になっているとき、 $(j; l)$ -クラスターの数 $N(j; l)$ 個できているとすると、 $(j; l)$ -クラスターの数濃度は $\nu(j; l) = N(j; l)/\Omega$ 、その体積分率は $\phi(j; l) = (\sum n_f l_f) \nu(j; l)$ となる。クラスター全体の体積分率は

$$\phi^S = \sum_{j, l} \phi(j; l) \quad (7)$$

である。これを“ゾル部分の体積分率”とよぼう。プリゲル領域ではゾルの体積分率は高分子全体の体積分率に等しいはずである：

$$\phi^S = \phi. \quad (8)$$

しかし、ゲル化がおこってしまった後のポストゲル領域では、有限サイズのクラスターのほかに高分子のネットワーク（無限大のクラスターと考えられる）が存在する。そこで、このネットワークにつながっている f -高分子の数を N_f^G 、その数密度を ν_f^G 、体積分率を $\phi_f^G = n_f \nu_f^G$ と書くことにすると、溶液中のゲルの体積分率は $\phi^G = \sum \phi_f^G$ となり、高分子全体はゲルとゾル部分に分かれる： $\phi^S + \phi^G = \phi$ 。高分子全体に対するゲルの割合をゲル部分 $w^G = \phi^G/\phi$ とよぶ。同様にゾル部分は $w^S \equiv \phi^S/\phi = 1 - w^G$ で与えられる。

3.3 格子理論による自由エネルギー

準備ができたので、いよいよ溶液の自由エネルギーを考えることにする。格子理論の手法にしたがって、いま仮想的な結晶状態にある一次高分子（棒状になっているとする）と溶媒分子が別々に準備された基準状態から出発してつぎの操作を考える：

1. 高分子を結合してクラスターと（必要ならば）ネットワークをつくる
2. 実際の高分子は柔軟性があるので棒状分子をぐにゃぐにゃの状態にしたときに得る解配向のエントロピーを加える
3. できあがったクラスターとネットワークを溶媒と混合する

このように考えると基準状態からはかった実際の溶液状態の自由エネルギーは

$$\frac{\beta \Delta F}{\Omega} = \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{j,l} \nu(j;l) [\Delta(j;l) + \ln \phi(j;l)] + \chi \phi_0 \phi + \sum_f \nu_f^G \delta_f \quad (9)$$

で与えられることがわかる。ここで $\Delta(j;l)$ は孤立した一次高分子からひとつの $(j;l)$ -クラスターをつくるときに必要な自由エネルギーで

$$\Delta(j;l) \equiv \beta \{ \mu^\circ(j;l) - \sum_f l_f \mu^\circ(j_{0f}; l_{0f}) \} \quad (10)$$

と書くことができる。 $\mu^\circ(j;l)$ は溶媒中にまだ混合していないクラスターの内部自由エネルギーで、とくにタイプ $(j_{0f}; l_{0f})$ は孤立した f -高分子のことを表している。すなわち $l_{0f} \equiv (0, 0, \dots, 1, \dots)$ (第 f 成分のみが 1 であとは 0), $j_{0f} \equiv (1, 0, 0, \dots)$ である。また、 δ_f は孤立した 1 本の f -高分子をゲルのネットワークに結合したときに得る自由エネルギーである。これらの中には上記のプロセス 1. 2. で得られる自由エネルギーがふくまれている。式 (9) の残りの項は、溶媒の並進エントロピー、有限サイズのクラスターの溶液中での並進エントロピー、高分子と溶媒との非結合的な接触相互作用（フローリの χ -パラメータで表してある）に対応している。 $\phi_0 \equiv 1 - \phi$ は溶媒の体積分率である。ネットワークはマクロな構造物なので並進エントロピーへは寄与しない。

3.4 クラスターの分布とゲル化の条件

自由エネルギーが導入されたので、これをクラスターの分布 $\phi(j;l)$ で変分して最小化し、もっとも確からしいクラスター分布をもとめよう。この条件は直接微分してももともだが、クラスターが反応平衡にあると考え、対応する化学ポテンシャルにつりあいの条件

$$\Delta \mu(j;l) = \sum_f l_f \Delta \mu(j_{0f}; l_{0f}) \quad (11)$$

を課してもおなじ結果になる。化学ポテンシャルは自由エネルギーを定義にしたがって機械的に微分することによって導かれる。このつりあい条件によりクラスターの体積分率は、溶液中で孤立している一次高分子鎖の体積分率をもちいて

$$\phi(j;l) = K(j;l) \prod_f \phi(j_{0f}; l_{0f})^{l_f} \quad (12)$$

のような簡単な形にまとめて書ける。ここで $K(j;l)$ は反応定数で結合自由エネルギー (10) と関係

$$K(j;l) = \exp[l - 1 - \Delta(j;l)] \quad (13)$$

で結ばれている。

会合の結合自由エネルギー $\Delta(j;l)$ がもともたれば、多重平衡の条件によって全クラスターの分布が会合していない一次高分子の体積分率で書けることがわかった。この自由エネルギーの中には一次高分子の会合基を多重に組み合わせてクラスターをつくる方法の数で表されるエントロピーの寄与があり、複雑な組み合わせ問題を解かなければならない。この問題の解は一般には解析的にもとめることはできないが、Flory-Stockmayer の古典ゲル化の理論 [4, 5] を参考にして、そこでもちいられた

“クラスター中には自己ループがない” (樹木近似)

という仮定を導入すると多重架橋の場合も厳密に数えあげができる。このようなゲル化理論の多重樹木近似への拡張は 1960 年代に福井と山辺によって先駆的に化学ゲル (ゲル化の反応論) にたいして発展された [6]。詳細はここでは省略するが、そこで得られた結果をつかうと、反応定数 $K(j;l)$ が標準自由エネルギー差 Δf_0 , あるいは会合定数 $\lambda(T)$ で表すことができ、重量平均クラスター分子量 D_w が架橋点の平均会合数

$$\mu_w \equiv \sum_{k \geq 1} k p_k \quad (14)$$

と重量平均官能数 f_w とで与えられることがわかる。ここに、 p_k は任意に選ばれた会合基が多重度 k の架橋点に属している確率で、温度と高分子濃度の関数である。ゲル化は平均分子量 D_w の発散点で定義されるので、温度-濃度平面上でゾル・ゲル転移線は条件

$$(f_w - 1)(\mu_w - 1) = 1 \quad (15)$$

によってきまる。

単分散 f -高分子にたいする固定多重度モデルで、式 (15) より転移線を具体的にもとめると、高分子の体積分率 ϕ^* と温度 T との関係は

$$\lambda(T)\phi^*/n = (f-1)(s-1)/f[(f-1)(s-1)-1]^{s/(s-1)}, \quad (16)$$

のような形になる。官能数が 2 の場合は特殊なふるまいをし、多重度の増加とともにゲル化濃度が減少するので、ゲル化がおこりやすくなる。とくに最小の $s=2$ では直鎖状の会合しかおこらないので、ゲル化の濃度は無限大になっている。これとは対照的に、官能数 $f=2, 3, 4$ の場合にはゲル化がもっともおこりやすい多重度が存在し、5 以上の官能数では多重度の増加とともにゲル化がおこりにくくなる。このような結果になったのは多重度を厳格にひとつの値に固定したからで、他の 2 つのモデルのようにある範囲の値を許すと一般的には多重度とともにゲル化がおこりにくくなることが確認できる。しかし、いずれの場合も会合定数 $\lambda(T)$ が同じであっても多重度 s に依存して転移線がシフトするので、この事実を利用して転移線に関する実験と比較することにより多重度を推測できるのである（修正エルドリッジ-フェリー法）[7]。

4 分子間架橋とフラワー／ブリッジ転移

以上の古典論では分子内架橋によるミセル形成の効果が取り入れられていない。そこで、次にゲル化に及ぼすループ形成の効果を調べよう。一般に希薄溶液では分子内架橋が支配的であるが、高分子濃度の増加とともに分子間の架橋がおこるようになり、分子内ミセル形成と競合するようになる。分子内ミセルは花型をしているので、フラワーミセルとよばれる。また、分子間を結合する高分子鎖はブリッジ鎖とよばれるので、濃度変化によりフラワーからブリッジに移り変わる現象は、フラワー／ブリッジ転移とよばれる。このような複雑な凝集構造を解析するには、(1) まず、分子内での部分的会合を考え、(2) 部分会合した凝集体どうしをさらに分子間で結合させる、という 2 つのプロセスに分離して考えればよい。（溶液が完全に熱平衡状態になっていれば、会合の順序は問題にならない。非平衡状態や絡まり合いなどが問題になるときには、会合の順序は結果に重要な効果をおよぼす。）第一段階では各分子は複合した会合基をもつ擬分子、あるいは、ある種のコンフォメーション転移を起こしていると考えることができる。会合基の有効数はミセルの総数になり、第 2 のプロセスは官能数の異なる多分散一次高分子のゲル化の問題 [8] と等価になる。

4.1 テレケリック高分子

両末端会合基（テレケリック高分子）の場合には、(1) の分子内会合はただ一種類のループ形成しかないので、問題が著しく単純化され、詳しく解析することができる。この単一ループは片末端に複合会合基 1 個を有する擬分子とみなすことができるので、溶液はテレケリックポリマー ($f=2$) と片末端会合性ポリマー ($f=1$) との混合溶液として理論的に取り扱うことができる。これはまた、テレケリック会合高分子に低分子界面活性剤を添加した系のゾル・ゲル転移を調べる問題と数学的には等価になる [9]。異なる点はループと鎖との数が熱力学的な条件によって自動的に定まっているという点だけである。濃度や温度の変化とともに、ループだけの凝集体であるフラワーミセルが出現したり、ゲル化が起こったりする。図 3 には 2 節で述べた MC シミュレーションにより得られたテレケリック高分子のフラワーミセルを示している。

まず、孤立鎖がループを形成する確率 ζ は、その分子量と会合定数に依存する。両末端が同一地点に来なければならないので、

$$\zeta = Be^{-\beta\Delta f_0}/n^{3\nu+\gamma-1} \quad (17)$$

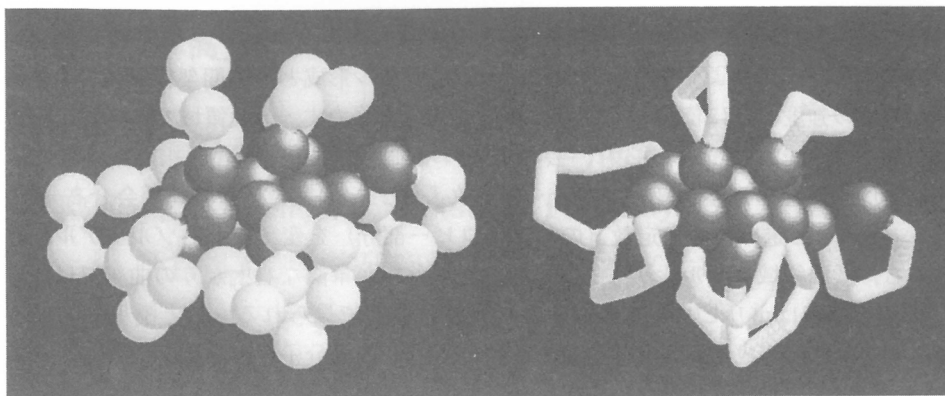


図 3: テレケリック高分子のフラワーミセル。右の図では非会合基を棒のみで表している。

となるはずである。ここで、 ν はフローリの指数、 γ は自己回避ランダムウォークの総数を表す臨界指数、 B は数定数である。 ζ の指数は良溶媒中でも、テータ溶媒中でもほぼ同一の値 $3/2$ となる。前節の理論で N_1 (ループ個数) と N_2 (線状分子) の割合が ζ で与えられるとした 3 成分溶液に適用すると、クラスターの分布や、鎖の会合様式が解析できる。すべての鎖は、孤立開裂鎖、孤立ループ、フラワーミセル (ループだけで形成されるミセルのこと)、ブリッジ鎖、自由末端鎖、自由末端ループの 6 つのカテゴリのどれかに分類される (図 4)。図 5 には、単ループの生成確率 ζ (会合定数と分子量に依存) が与えられたときに、鎖の 6 つの会合様式が濃度増加とともに互いにどのように入れ替わるか理論計算を行った結果をしめしてある。この場合のゲル化濃度は、会合定数でスケールした濃度 $c \equiv \lambda\phi/n$ で表して、 $c = 2.2$ である。このように確率 ζ が大きい場合には、ゲル化点前にフラワーミセルができることを示唆している。

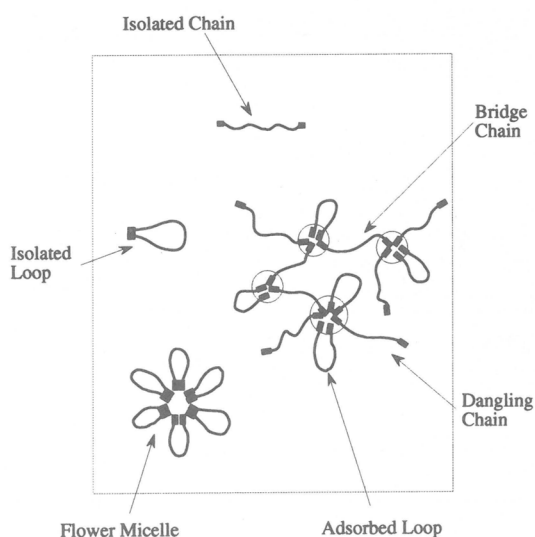


図 4: 鎖の 6 つのカテゴリ

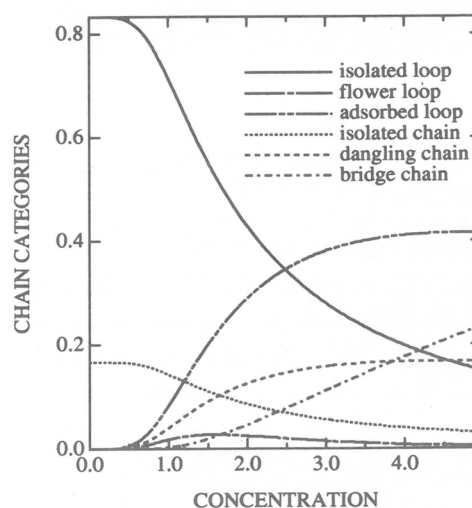


図 5: 鎖の数の濃度変化

4.2 周期会合高分子

会合基を周期的にたくさん持つような高分子では、分子内ミセル形成と分子間架橋が競合し、温度、濃度の変化や会合相互作用の強度などに依存してさらに複雑な様相をしめす。低温領域では一般に分子内ミセル形成が優勢になるのでゲル化がさまたげられ、会合定数の増加とともにゲル化曲線が高濃度側にシフトする。このような例を図6に示す。重合度 $n = 100$ ，官能数 $f = 21$ ，周期 $\zeta = 5$ の周期会合高分子に対して、多重度の上限を $s_{max} = 5$ と定め、会合定数（のエントロピー部分）を変えながらゾル・ゲル転移の曲線を計算した結果である。低温領域でゲル化がさまたげられ、転移線が単調な右上がりの曲線ではなくなっている。このようなゲル化曲線はポリビニルアルコールのゲル化などで見られるものと酷似しているので、会合高分子のみならず、微結晶形成でゲル化するような系でも分子内と分子間の架橋が競合していることが推測される。

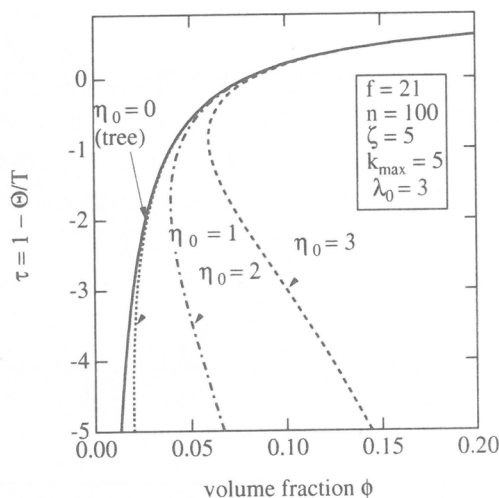


図 6: 周期会合高分子のゲル化曲線

参考文献

- [1] 田中文彦, 「表面」 **1996**, 34, 549.
- [2] Tanaka, F.; Koga, T., *Comp. Theor. Polym. Sci.* **2000** to appear.
- [3] Tanaka, F.; Stockmayer, W. H., *Macromolecules* **1994**, 27, 3943.
- [4] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3083; 3091; 3096.
- [5] Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 45; **1944**, 12, 125.
- [6] Fukui, K.; Yamabe, T., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1967**, 40, 2052.
- [7] Tanaka, F., *Macromolecules* **1996**, 29, 3625.
- [8] Tanaka, F., *Macromolecules* **2000**, to appear.
- [9] Tanaka, F., *Macromolecules* **1997**, 31, 384.

高分子の結晶化誘導期の構造形成

梶 慶輔、西田幸次、松葉豪、金谷利治、今井正幸*

K. Kaji, K. Nishida, G. Matsuba, T. Kanaya, M. Imai

京都大学化学研究所 *お茶の水女子大

[要旨]

結晶核生成以前のいわゆる結晶化誘導期の構造形成に関しては、従来、理論・実験の双方において殆ど研究が無く、全くブラック・ボックスであった。われわれは、この結晶化誘導期にスピノーダル分解 (SD) 型のマイクロ相分離が起こるという全く新しい実験事実を発見した。

この発見は、ポリエチレンテレフタレート (PET) のガラス状態からの結晶化 (ガラス結晶化) について行われ、その後、融体からの結晶化 (メルト結晶化) においても同様の現象が起こることを直接光学顕微鏡により観察することに成功した。そのときのマイクロ相分離の特性波長は、ガラス結晶化とメルト結晶化とで 2 桁も異なる。この差は、両条件での球晶サイズの差と良く対応し、高次構造形成の主因と考えられる。

次に、スピノーダル分解 (SD) の起源を土井らの理論に基づいて明らかにした。この理論は、液晶高分子 (棒状高分子) が等方相からネマチック相に相転移する際、棒状分子の平行配向化に伴う SD 型のマイクロ相分離を予言しているからである。この理論を屈曲性高分子に適用するに際しては、剛直 (持続長) 部分鎖が棒状分子に当たるとし、それらが結合した、いわゆる Flory の自由連鎖鎖 (Freely-jointed chain) モデルを仮定した。ここで、剛直部分鎖とは結晶状態における分子鎖形態 (一般にはらせん構造) のことであり、結晶化誘導期に既に分子鎖形態の結晶状態への変換が起こることを、アイソタクチック・ポリスチレン (iPS) およびシンジオタクチック・ポリスチレン (sPS) のフーリエ変換赤外 (FT-IR) スペクトル測定によって確かめた。さらに、剛直セグメントの配向化は、偏光光散乱 (DPLS) 測定により確認した。

最後に、結晶化の初期機構として、剛直セグメント (結晶形態部分) の伸長、その伸長による排除体積の増大すなわち系全体の不安定化、系の安定化のための剛直セグメントの平行配向化、それに伴う配向秩序領域と無秩序領域へのマイクロ相分離 (バイノーダル型と SD 型がある)、マイクロ相分離中の配向領域 (ネマチック相) のスメクチック相への転移、スメクチック相中の結晶核生成という機構モデルを提案した。

1. はじめに

高分子のバルク結晶化物の高次構造の全骨格は、結晶化開始前の誘導期に決まる。したがって、材料の構造制御という立場からは、結晶化誘導期における構造形成の研究は極めて重要である。この問題に対して、われわれは全く新しい発見すなわち結晶化誘導期に剛直セグメントの配向揺らぎに基づくスピノーダル分解 (SD) 型のマイクロ相分離が起こるという驚くべき現象を手掛かりに研

究を進めてきた^{1,2}。この発見は、最近、欧米の研究者によっても注目され始めており、いくつかの国際会議で議論されてきた。ここでは、このような背景をも考慮して高分子の結晶化誘導期における構造形成機構をレビューする。

最初に、結晶化誘導期にSD型のミクロ相分離が起ることの実験的証拠をポリエチレンテレフタレート (PET) のガラス結晶化とメルト結晶化の場合について示す。次に、その起源に関する研究を土井らの理論に基づいて行った。すなわち結晶化誘導期における剛直セグメント (結晶形態セグメント) の伸長とその配向化に関する実験的証拠を、それぞれフーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光および偏光光散乱 (DPLS) 測定により確かめた。最後に、これらの実験的証拠に基づいて高分子の結晶化初期過程の機構についてモデルを提出した。

2. 結晶化誘導期におけるスピノーダル分解の発見

(1) ガラス結晶化におけるスピノーダル分解

Yeh-Geil³ は、高分子のアモルファス構造を調べる目的でポリエチレンテレフタレート (PET) の融体を急冷したガラスの電子顕微鏡レプリカ像を撮影し、平均直径が約75Åのボールが約150Åの平均間隔で充填したいわゆるnodule構造を発見した。彼らは、この発見から非晶中には分子鎖が折りたたまれた秩序領域 (密度の高い領域) とそれらの間の乱れた領域 (密度の低い領域) が存在するとする、いわゆる折りたたみ鎖ミセル粒状モデルを提出した⁴。しかしながら、いわゆるボールの分布状態はミクロ相分離的であり、また、PETは本来結晶性で、結晶化しえないアタクチック高分子ではこのようなレプリカ像が得られていないことから、この像は結晶化に対する前駆構造ではないかと考えられる。われわれは、この考えを確かめるためにPETのガラス結晶化過程の小角X線散乱 (SAXS) 研究を行った^{5,6}。

新しいSAXSピークの発見^{5,6}

PETガラスを80℃ (T_g より5℃上) で結晶化したときのSAXS 曲線の時間分割測定を in situ で行った。その結果、発熱も吸熱も起らない結晶化誘導期 (約120 min) の極く初期に、これまで知られていなかった新しいピークが出現することを発見した (図1)。このピークは、最初、散乱ベクトルの値 $Q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ (θ は散乱角の1/2、 λ はX線の波長) にして、0.04 Å⁻¹ (約150Åの密度ゆらぎの波長に相当) の位置に極大値をもつが、時間と共に強度を増大させながら低 Q 側にシフトしていく。このピークは、結晶化段階に入っても成長し続け、ピーク

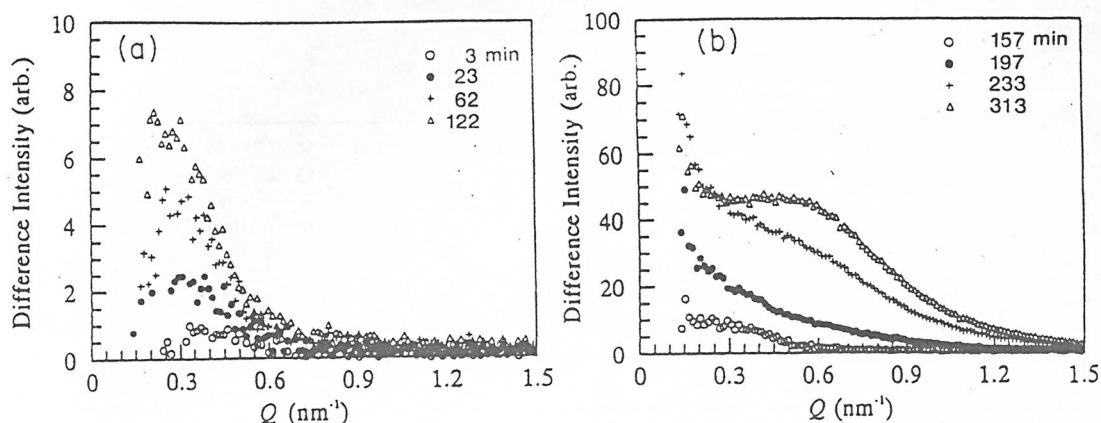


図1 PET ガラスを80°Cで結晶化したときのSAXS の差強度曲線の時間発展⁶

位置は装置の分解能の中に隠れてしまう。それと相前後して、良く知られた長周期ピークが $Q=0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に出現してくる。

スピノーダル分解の発見⁶

次に、結晶化誘導期に現れるこの新しいピークを定量的に解析したところ、20 minを境にして2段階に分かれ、スピノーダル分解型の相分離が示唆された。すなわち、スピノーダル分解の初期過程は、Cahn-Hilliard^{7,8}の線形理論によって記述されており、密度ゆらぎの波長（特性波長 Λ ）が一定で振幅のみが増大する過程で、散乱のピーク位置 Q_m は変化しないが、ピーク強度 I_m は指数関数的に増大する過程である。上述の初期段階の実験結果は、これらの理論予測に良く一致した。また、スピノーダル分解の後期過程は、古川^{9,10}の理論によって記述されており、この過程では、密度ゆらぎの振幅は平衡値に達し一定であるが、特性波長 Λ が時間と共に増大していく過程である。この後期過程の特徴も実験結果と良く一致した。したがって、結晶化誘導期ではスピノーダル分解型のミクロ相分離が起こっていると結論できる。この結論から判断すると前述のYeh-Geil³の電子顕微鏡レプリカ像は、正にスピノーダル分解によって生じたパターンを見ていることになる。事実、このレプリカ像の周期は約150 Åであり、SAXSから求めた特性波長 Λ の初期値と非常に良く一致している。

(2) メルト結晶化におけるスピノーダル分解

前節では、ガラス結晶化の誘導期にスピノーダル分解型のミクロ相分離が起こることを示した。本節では、融体から直接結晶化（メルト結晶化）させた場合にも、ガラス結晶化の場合と同様の相分離現象が起こるかどうか、また起こるとすればガラス結晶化の場合とどう違うかを調べた。

SAXS 測定

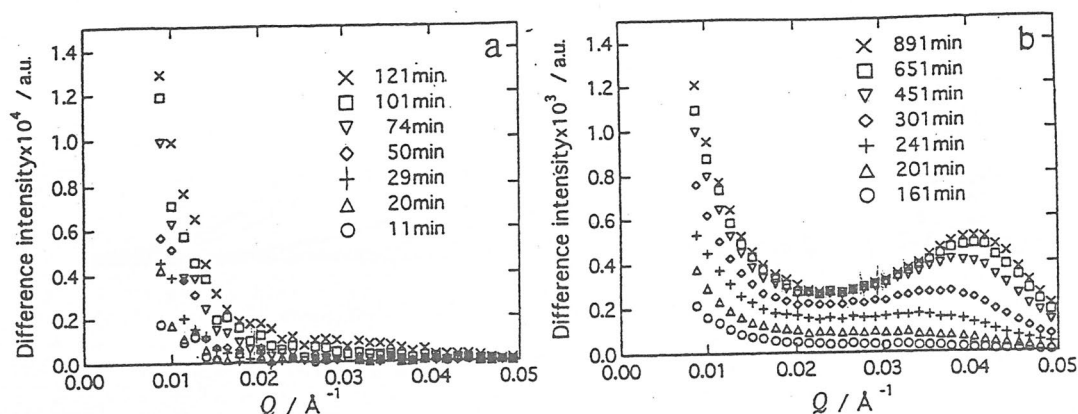


図2 PET メルトを244°Cで結晶化したときのSAXS の差強度曲線の時間発展²

図2は、PETをSAXS カメラ中で融点 ($T_m=267^\circ\text{C}$) 以上の 290°C から直接 244°C に降下させ、*in situ* で結晶化過程を追跡したときの結果で、散乱曲線の差強度の時間発展を示している²。結晶化誘導期は、この場合も約120minであった。図2aからわかるように、誘導期間では散乱ピークは見られないが、低 Q 側の強度が時間と共に増大している。結晶化開始後は、この強度は増大し続けるが、それ以外によく知られた長周期ピークが高 Q 側に出現している(図2b)。低 Q 側の強度は、おそらくガラス結晶化の場合に発見した新しいピークに対応するもので、スピノーダル分解型かどうか分からないが、ミクロ相分離に関係した散乱の裾を見ていると考えられる。図2aから、 Λ の値は800 Å以上であると思われるが、それ以上のことは分からない。

スピノーダル分解パターンの顕微鏡観察

前項では、メルト結晶化の場合、スピノーダル分解(SD)の特性波長に対応するSAXSピークを観測出来ないことを示したが、もし、その値が十分大きければ、SDパターンを光学顕微鏡で直接観測できると思われる。この可能性を検討した結果、 290°C の融体を 130°C に急冷した場合について遂にSDパターンを観察することに成功した。図3は、そのときの時間変化の様子を示した光学顕微鏡写真である。急冷後10秒経過してもまだSDパターンは見られないが、15～20秒後には微かにSDパターンが見え始めている。このときの特性波長は約4 μm 程度である。その後、時間と共にコントラストが強くなり、結晶化開始(約40秒)後の40～60秒後に一番明瞭に見えるようになる。しかし、70秒頃から

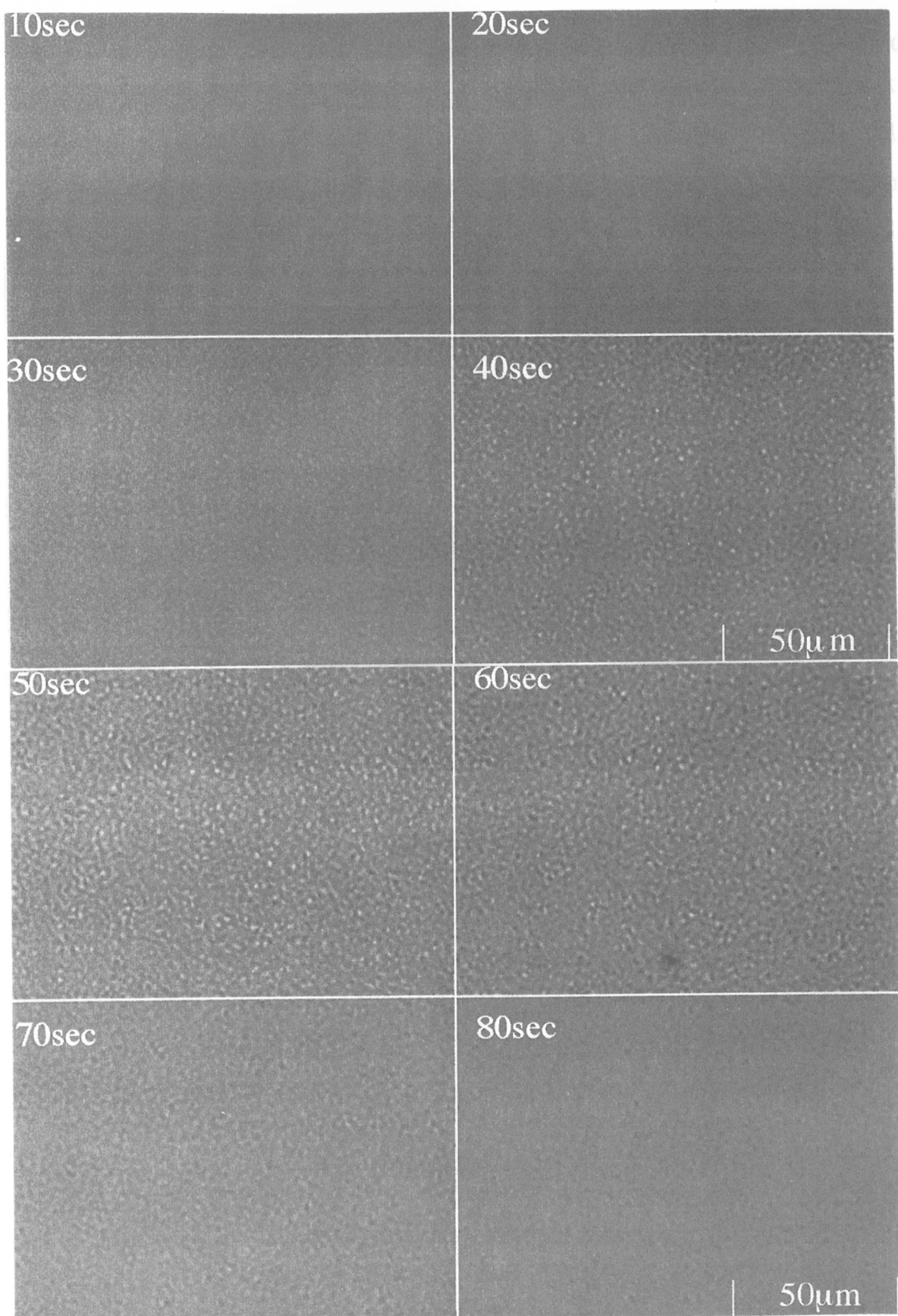


図3 PETメルト (290°C) を132°Cに急冷し、同温度で等温結晶化したときの光学顕微鏡像の時間変化。結晶化誘導期 (約 40 sec) からスピノーダルパターンが見られる。

SD パターンが乱され始め、コントラストがぼやけてくる。

なお、上の結晶化条件では、長時間においても球晶まで発達しないが、結晶化温度が高く（200°C付近に）なると、球晶の発達が見られるようになる。図4は220°C付近で結晶化した場合の偏光顕微鏡写真であり、球晶がよく発達した部分とそうでない部分がスピノーダルパターン的に分布しているのがわかる。これ

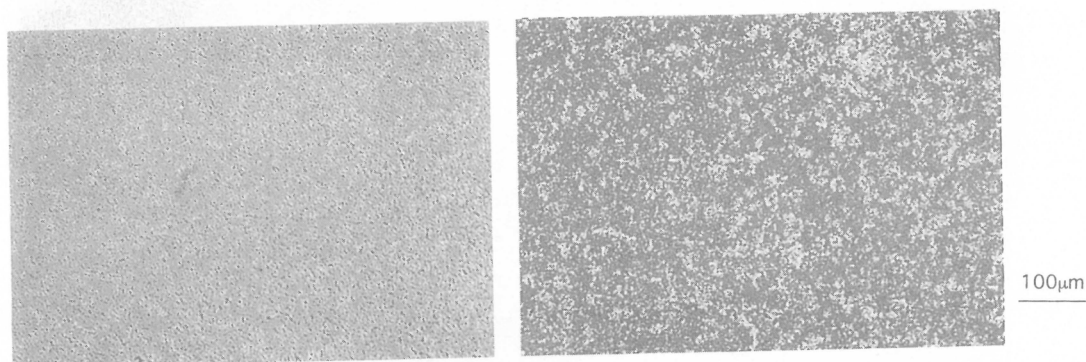


図4 PET メルト（290°C）を220°C付近で結晶化した場合の球晶の偏光顕微鏡写真。球晶の分布がスピノーダルパターンを示している。（左）結晶化直後、（右）一定時間経過後

は、球晶成長の前に起こったスピノーダル分解型のミクロ相分離構造が、球晶成長に影響を与えたためと考えられる。この場合の特性波長は数10μmとかなり大きい、これは結晶化温度が高いため特性波長が大きくなったことと結晶化開始後も相分離が成長し続けた結果と思われる。

最後に、PET の場合スピノーダル分解温度 T_s がどの辺にあるかを推定しておく。Cahn-Hilliardの理論^{7,8} から、相分離の特性波長 Λ の温度依存性は、スピノーダル曲線上の温度を T_s とすると、

$$\Lambda \sim \{T_s / (T_s - T_x)\}^{1/2} \quad (1)$$

となる。結晶化温度 T_x が高いほど T_s に近ずき、 Λ は大きくなる。仮に、van Krevelen¹¹ の球晶サイズがスピノーダル分解（SD）の特性波長に対応すると考えると、メルト結晶化の場合、（1）式から $T_s=230^\circ\text{C}$ 付近になる。後に示すように、バイノーダル温度 T_b 以下で T_s 以上の温度範囲ではバイノーダル型のミクロ相分離すなわちセグメントの配向領域の核生成・成長型のミクロ相分離が起こるものと予想されるが、その存在を確かめることは今後の課題である。

ガラスおよびメルト結晶化における特性波長の比較

ガラス結晶化でのSD型のミクロ相分離の特性波長は、数10nmであるのに対し、メルト結晶化でのそれは、数 μm であり、その差は2桁も異なっている。その理由として、前者では分子鎖の拡散が大きく拘束され、特性波長が熱力学的な平衡値に到達していないと推定されるが、詳細は不明である。一方、球晶の数密度は、ガラス結晶化の場合とメルト結晶化の場合とで6桁も異なっており¹¹、それから求めた球晶サイズは2桁異なることになる。これらの結果は、両結晶化条件での特性波長の差と球晶サイズの差がよく対応していることを示しており、結晶化誘導期におけるミクロ相分離を研究することは、逆に球晶サイズ制御すなわち材料特性制御の重要な指針を得ることに繋がると思われる。

3. スピノーダル分解現象の起源

スピノーダル分解 (SD) は、1つの相分離過程であるが、用いたPET試料はバルクの単一高分子であり、分子量分布を考慮しなければ1成分系である。分子量分別による相分離も完全には否定できないが、分布幅が比較的小さい ($M_w/M_n=2.5$) ことを考えると、この効果は1次的な原因ではないと思われる。

それでは、このような相分離類似の現象は何に起因するのであろうか。

ここでは、まず、SDの起源を説明する土井理論を述べた後、それから予測される結晶化誘導期における分子鎖形態の変化および剛直鎖セグメントの平行配向化についての実験結果を示す。

(1) 土井理論^{12,13}

図5は、土井理論を説明するための模式図である。メルトまたはその凍結状態であるガラス中では、分子鎖はランダムコイル形態をとっており、互いに密に絡み合っている。いま、温度を結晶化可能な温度にすると、分子鎖はエネルギー的に最も安定な結晶形態を取ろうとするが、バルク状態では簡単には行かない。それは、バルク中では分子鎖同士の絡み合いがあるため分子運動が制限されることと、結晶形態部分 (剛直セグメント) の長さが増大すると排除体積が増大し、系が不安定になることの2つの抵抗があるためである。いま、時間をかけると分子鎖はある程度絡み合い中を動くことができ、剛直セグメントの長さを若干伸ばすことができる。しかし、ある臨界長まで到達すると排除体積が大きくなりすぎ、それ以上長くなり得なくなる。この時点で、系は排除体積を減少させ全自由エネルギーを下げようとして、剛直セグメントの平行配向化を誘起する。土井理論によると、この平行配向化は系全体で均一に起こるのではなく、配向領域と非配向領域へのミクロ相分離を伴う。しかも、この相分離

結晶化誘導期における構造変化

溶融体 → 融点以下に冷却

- 1) 分子鎖形態の変化 (ゴーシュ → トランス)



- 2) 剛直セグメント長 (持続長) の増大



- 3) 排除体積の増大

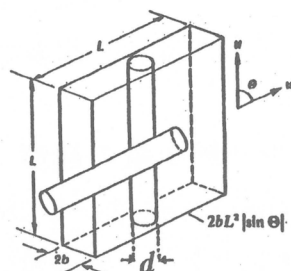
系の自由エネルギーの増大
(系の不安定化)

排除体積:

$$V_{\text{excl}} = 2bL^2 |\sin \Theta|$$

ただし、 $b \approx d$ (剛直セグメントの直径)

$\Theta \rightarrow 0$ のとき $V_{\text{excl}} \rightarrow 0$



- 4) 剛直セグメント同志の平行配向化

系の自由エネルギーの低下
(系の安定化)

臨界濃度

$$\nu^* = 4.19 / dL^2$$

- 5) 配向揺らぎによるマイクロ相分離 (土井理論)

スピノーダル分解型の相分離

(液晶の等方相-ネマチック相転移に対応)

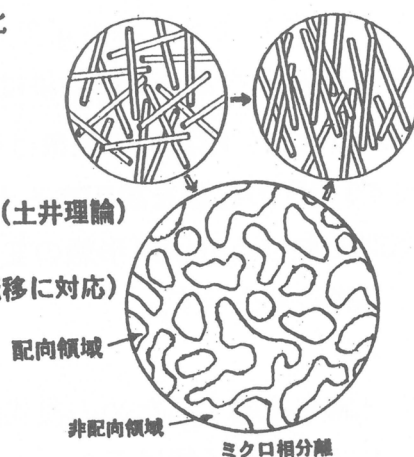


図5 土井理論を説明するための模式図

はスピノーダル分解型になると予言している。

次に、配向ゆらぎに基づく相分離がどのような条件下で起こるかを土井理論に従って調べてみよう。この理論では、剛直鎖の排除体積が重要なパラメータとなる¹²。剛直分子の排除体積は、分子長を L 、分子断面の直径を d_r とすると $d_r L^2$ のオーダーとなる。いま、系の分子濃度(単位体積当たりの分子数) ν が排除体積で決まる濃度よりも高くなると、等方相は不安定となり配向相分離が開始され、配向相への部分的な転移が起こる。この相分離の開始濃度は、詳細な計算によると次式で与えられる¹²。

$$\nu_c = 4.19 / d_r L^2 \quad (1)$$

PETについて、分子長（持続長） L の結晶化温度における変化を小角中性子散乱により実測し、(1)式を具体的に計算すると安定相から不安定相に入ることが分かった¹⁴。したがって、2.2項で観察したスピノーダル分解パターンは、正にこの配向ゆらぎによるものであると結論される。

(2) 誘導期における分子鎖形態の変化 (FTIR 時間分割測定)

上述の如く、結晶化誘導期で最初に起こるべき現象は、分子鎖の結晶形態への転換であると予想される。この予想を確かめるために、結晶形態の異なるシンジオタクチック・ポリスチレン (sPS)¹⁵ とアイソタクチック・ポリスチレン (iPS)¹⁶ のガラス結晶化の場合についてフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) による時間分割測定を行った。図6に示す如く、sPSの結晶形態は、トランス連鎖 (TTTT)をもつ平面ジグザグ構造であるが、iPSはトランスとゴーシュが交互に繰り返す(TG)₃の3/1らせん構造である。前述の如く、剛直セグメント長の増大は、これらの結晶形態部分の長さの増大に対応する。

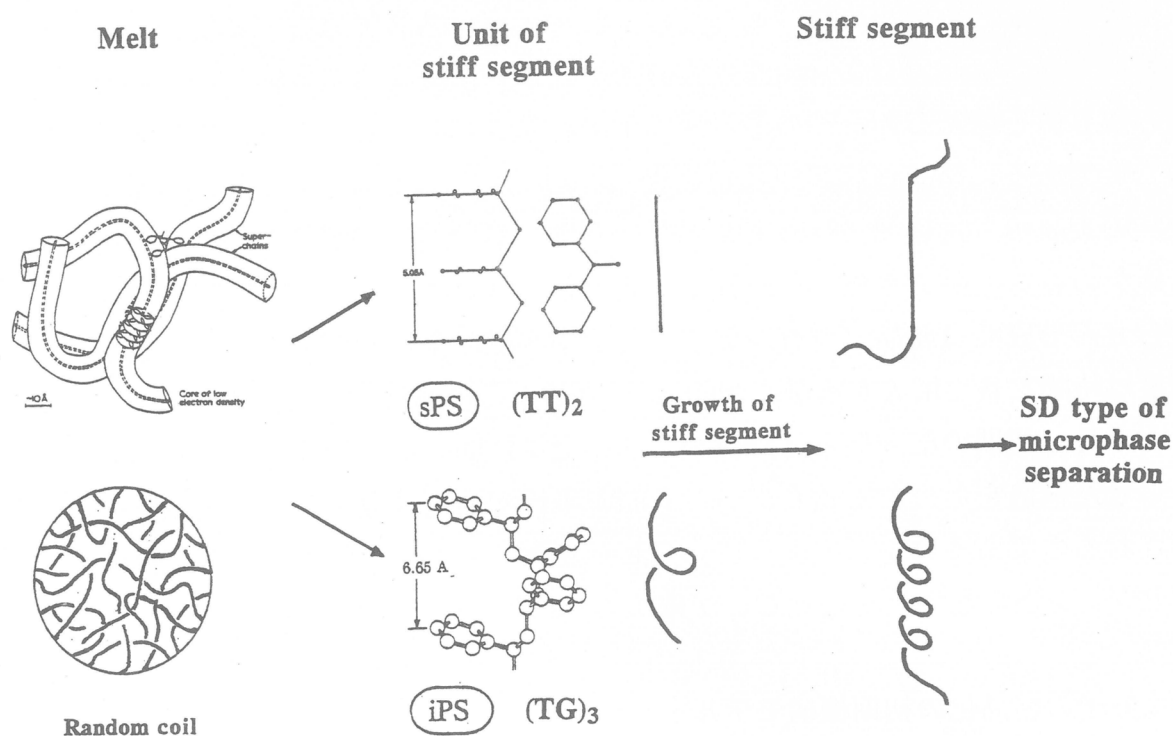


図6 シンジオタクチック・ポリスチレン (sPS) およびアイソタクチック・ポリスチレン (iPS) の結晶化誘導期における分子鎖形態の変化を示す模式図

さて、結晶化誘導期における分子鎖形態の時間変化に関しては、文献^{15, 16}を

参照して頂くこととし、ここでは、結果のみを略記する。sPSの場合は、結晶形態である平面ジグザグ構造(TTTT)すなわち2/1らせん構造に帰属されるバンドの吸収強度が結晶化誘導期から時間とともに増大するのに対し、それ以外のバンドの強度はすべて減少している。また、iPSの場合には、3/1らせん(GTGT)に帰属されるバンドが2つ(567および586cm⁻¹)あるが、後者は誘導期中の10~20分後にすでに出現し始めており、このバンド(586cm⁻¹)は非晶性3/1らせんバンド(非晶中に浮かぶ結晶形態セグメントからのバンド)と帰属出来る。それに対して、前者は結晶化開始直後に出現しており、結晶性3/1らせんバンド(結晶中にある結晶形態セグメントからのバンド)と考えられる。さらに、らせん長に関係したバンドの解析から、この長さが土井理論の臨界長に達すると一時成長が止まり、剛直セグメント間の平行配向化を起こすことにより、自由エネルギーを下げるものと思われる。以上のように、結晶化誘導期で非晶中に結晶形態セグメントが形成されると結論できる。

(3) 誘導期における分子鎖の平行配向化(偏光解消光散乱測定)

前項では、結晶化誘導期に分子鎖が結晶形態をとり始め、その長さは時間と共に増大することを確認した。本項では、このような結晶形態をとる部分すなわち剛直セグメントの長さ(屈曲性高分子のときには持続長に対応)が、ある一定の臨界値を越えると、その平行配向化が誘起されるかどうかを実際に確かめることである。結晶形態が伸長鎖の場合のPETについては、すでに偏光解消光散乱の実験から誘導期に剛直主鎖セグメントの平行配向化が起ることを実際に確かめることができた¹⁷。しかし、結晶形態が3/1らせんをとるiPSの場合、らせん形成前の結晶化誘導期のごく初期から配向ゆらぎが生じており、その強度は時間と共に増大するが、20minを過ぎるとその速度は急に遅くなる。このことから、初期の配向揺らぎは側鎖(ベンゼン)間の平行配向化によるもので、らせん構造をとった主鎖セグメント間の平行配向化は恐らく20分以降に開始されるのであろう。このように、らせんを巻く分子の場合にも結晶化誘導期でセグメントの配向化が起ることが確かめられた。

4. 高分子の結晶化の初期機構モデル

最近、Olmstedら¹⁸は、われわれのスピノーダル分解(SD)型のミクロ相分離の発見に刺激され、高分子メルトの温度と密度に関する相図を理論計算に基づいて提出した。この理論で重要なことは、分子鎖形態変化の自由エネルギーを考慮して初めて、準安定状態への液-液相分離曲線すなわちバイノーダル曲線

と、不安定状態への液-液相分離曲線すなわちスピノーダル曲線が出現することを示した点である。このことは、土井理論における分子鎖の持続長の増大に対応すると考えられる。いま、ある結晶性高分子をメルトから結晶化する場合、バイノーダル領域（準安定領域）に急冷すると核生成・成長機構によるマイクロ相分離が起こるが、スピノーダル領域（不安定領域）に急冷するとSD型のマイクロ相分離が起こる。すなわち、結晶化温度がスピノーダル温度 T_s より高いか低いかによって誘導期におけるマイクロ相分離の仕方が大きく変化することになり、各ポリマーについて T_s を決定することが重要な問題となってくる。また、このことは結晶化開始後の球晶成長機構に大きく影響を与えると思われる。さらに、この相図によると結晶化温度 T_x が融点よりかなり低いバイノーダル温度 T_b 以下でないと結晶化は起こらないことになり、結晶化のドライビング・フォースである過冷却度は $\Delta T = T_m - T_x > T_m - T_b$ でなければならないことになる。これは、恐らくこの温度以上では熱揺らぎのため剛直セグメントの長さが臨界値を越えることが出来ず、その平行配向化が誘起されないためと思われる。以上のことから結晶化の前駆過程は以下のように考えることができる。

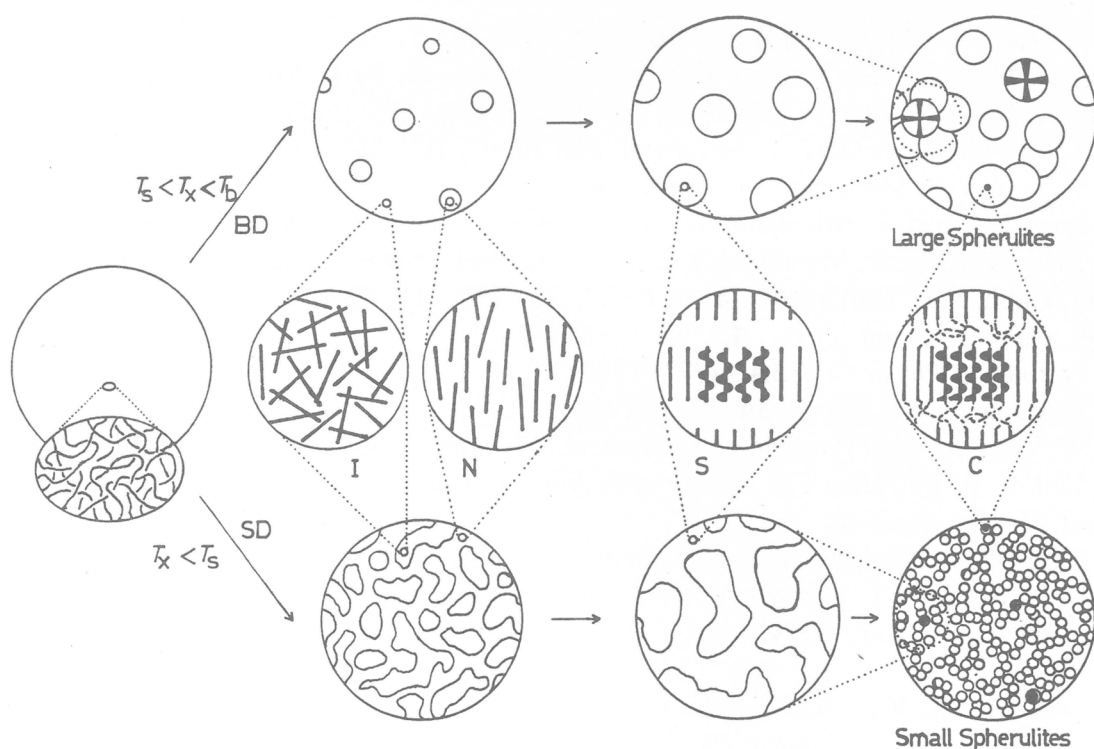


図7 高分子の結晶化初期過程における構造形成モデル

BD: バイノーダル分解、SD: スピノーダル分解、

T_b , T_s , T_x : バイノーダル温度、スピノーダル温度および結晶化温度

図7は、われわれの実験結果および上記の理論に基づいて結晶核がどのように形成されて行くかを模式的に示したものである。結晶化温度 T_x が、高温($T_s < T_x < T_b$)のときは、ネマチック相(配向相)領域が核生成成長機構により発達するが、低温($T_x < T_s$)のときは、スピノーダル分解的に発達する。さらに時間が経過すると、いずれの場合もネマチック相が再びミクロ相分離(この場合はどちらもSD型)してスメクチック相に転移し、小角長周期を出現させるものと思われる。すなわち、結晶化直前に小角長周期反射が見られるのは、スメクチック相が生成したためと思われる¹⁵。結晶核生成は、このスメクチック相から起こり結晶ラメラへと発達するものと考えられる。しかしながら、その後にかかる球晶成長はミクロ相分離のタイプによって大きく影響される。すなわち、核生成成長の起る高温では、球晶は離散的に成長し大きくなることができるとが、スピノーダル分解の起る低温では、球晶は特性波長を超えて発達することが出来ず、比較的均一なサイズ分布を持つものと思われる。

文 献

- 1) 梶 慶輔, 今井正幸: 高分子, **46**, 765 (1997)
- 2) K. Kaji, M. Imai, "The Physics of Complex Liquids", ed. By F. Yonezawa, K. Tsuji, K. Kaji, M. Doi, T. Fujiwara, World Scientific, 1998, p.258
- 3) G. S. Y. Yeh, P. H. Geil, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B1**, 235 (1967)
- 4) G. S. Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B6**, 465 (1972)
- 5) M. Imai, K. Mori, T. Mizukami, K. Kaji, T. Kanaya: *Polymer*, **33**, 4451 (1992)
- 6) M. Imai, K. Mori, T. Mizukami, K. Kaji, T. Kanaya: *Polymer*, **33**, 4457 (1992)
- 7) J. W. Cahn, J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
- 8) J. W. Cahn: *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1965)
- 9) H. Furukawa: *Physica*, **123A**, 497 (1984)
- 10) H. Furukawa: *Adv. Phys.*, **34**, 703 (1985)
- 11) D. W. van Krevelen: *Properties of Polymers*, Elsevier (1990) p.592
- 12) M. Doi, S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford (1986) Chap. 9 and 10.
- 13) T. Shimada, M. Doi, K. Okano: *J. Chem. Phys.*, **88**, 4070 (1988)
- 14) M. Imai, K. Kaji, T. Kanaya, Y. Saka: *Phys. Rev.*, **B52**, 12696 (1995)
- 15) G. Matsuba, K. Kaji, K. Nishida, T. Kanaya, M. Imai, *Macromolecules*, **32**, 8932 (1999)
- 16) G. Matsuba, K. Kaji, K. Nishida, T. Kanaya, M. Imai, *Polymer J.*, **31**, 722(1999)
- 17) M. Imai, K. Kaji, T. Kanaya: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4162 (1993)
- 18) P. D. Olmsted, W. C. K. Poon, T. C. B. McLeish, N. J. Terrill, and A. J. Ryan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 373 (1998).

ポリマクロモノマーの精密合成とその二、三の性質

箕田 雅彦・綿岡 勲・福田 猛・宮本 武明

M. Minoda, I. Wataoka, T. Fukuda, T. Miyamoto

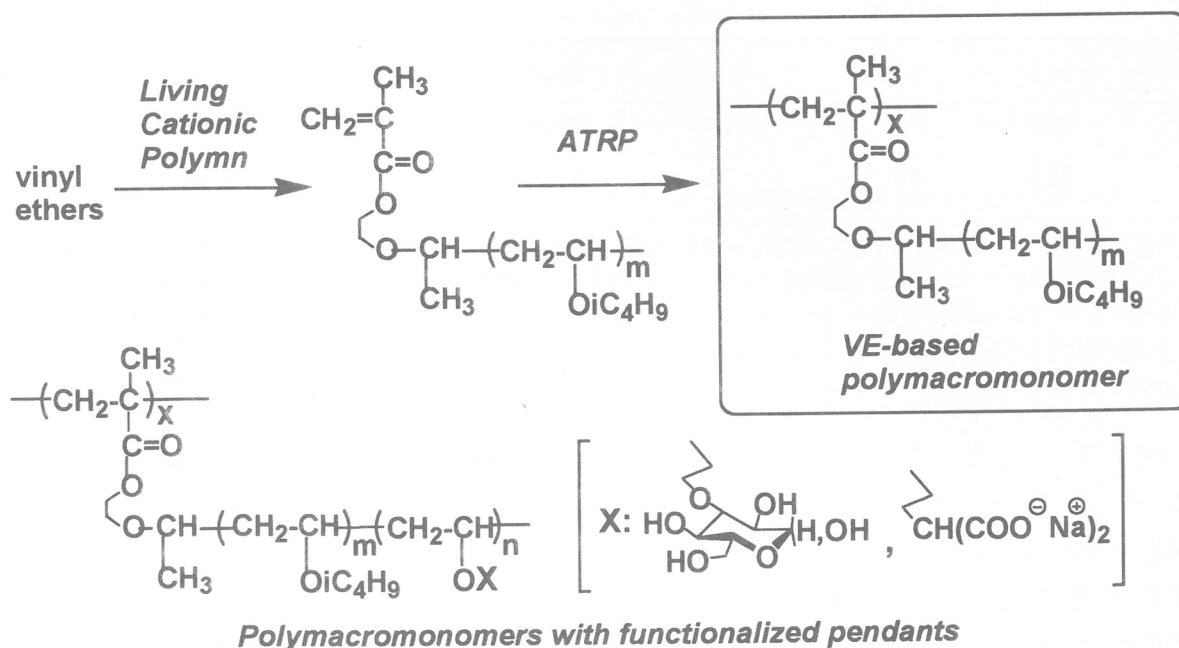
京都大学化学研究所

1. はじめに

マクロモノマーの単独重合により得られるポリマクロモノマーは、くし型ポリマー、あるいはポリマーブラシなどと呼ばれ、枝密度の極めて高い多分岐ポリマーとして、通常の鎖状ポリマーとは異なる興味深い性質を有している。例えば、高重合度のポリマクロモノマーは、枝鎖セグメント間の反発に基づく棒状分子形態に起因してライオトロピック液晶相の発現などが観察され¹⁾、他方低重合度のポリマクロモノマーは星型ポリマーに類似した分子形態をとることが知られている。しかし、マクロモノマーの単独ラジカル重合においては、重合性官能基が低濃度であることに加えて重合系が高粘性となるため、生成ポリマーの分子量や分子量分布等を制御することは非常に困難であった。

他方、近年著しい発展を遂げている“リビング”/規制ラジカル重合系の一つである Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) は、構造の明確なポリマーの効率的な合成に極めて有用であり、幅広い応用が検討されている^{2,3)}。

本研究では、ビニルエーテル (VE) のリビングカチオン重合により、開始末端にメタクリロイル基を有するポリ VE 型マクロモノマーを合成し、次いで ATRP 法を用いてリビングラジカル重合させることで、枝鎖および幹鎖の構造が多重に制御されたポリマクロモノマーを合成した (スキーム 1)⁴⁾。また、枝鎖の特定の部位に糖残基やイオン性官能基を導入したポリマクロモノマーの



スキーム 1. リビング重合法を用いたポリマクロモノマーの精密合成

合成についても検討を加えた。すなわち、官能基を側鎖に有するブロック共重合体型マクロモノマーのリビングラジカル重合を行い、両親媒性ブロック共重合体を枝鎖とする特異な構造の高密度多分岐ポリマーを合成した。本研究ではさらに、得られたポリマクロモノマーの溶解特性などを検討するとともに、その溶液中での分子形態を小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により考察した。

2. 実験

リビングカチオン重合は、VE-HCl 付加体/ ZnI_2 開始剤を用いて、乾燥 N_2 雰囲気下、トルエン中、 -40°C で行った。ATRP 法によるリビングラジカル重合は、開始剤としてエチル 2-ブロモイソブチレートと、触媒として臭化銅(CuBr)/4,4'-ジヘプチル-2,2'-ビピリジン (dHbipy) 錯体を用いて、マクロモノマー濃度 50-75 wt %、ジフェニルエーテル中、 $50-90^\circ\text{C}$ の条件下で行った。SAXS 測定は酵素回折計を使用し、試料の 0.1~2.0 wt-%のトルエン溶液を用いて 25°C にて行った。

3. ポリイソブチル VE 型マクロモノマーの合成と ATRP ⁴⁾

イソブチル VE (IBVE) のリビングカチオン重合を、側鎖にメタクリロイル基を有する VE⁵⁾の HCl 付加体 (VEM-HCl, $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) と ZnI_2 を組み合わせた開始剤系により行い、分子末端にメタクリロイル基が定量的に導入されたマクロモノマーを得た (表 1)。得られたマクロモノマーは、何れも分子量分布が狭く、その重合度はモノマーと開始剤 (VEM-HCl) との仕込みモル比によって制御することができた。

表 1. ポリ IBVE 型マクロモノマーの合成

code	DP_n		M_n^d	M_w/M_n^d	F_n^c
	calcd ^b	obsd ^c			
M1	10	11	1600	1.07	1.03
M2	20	21	3000	1.04	0.97
M3	40	39	5300	1.04	0.98

^a $[\text{IBVE}]_0 = 0.5 \text{ M}$, $[\text{VEM-HCl}]_0 = 50 \text{ mM}$, $[\text{ZnI}_2]_0 = 1.0 \text{ mM}$ (M1); $[\text{IBVE}]_0 = 0.5 \text{ M}$, $[\text{VEM-HCl}]_0 = 25 \text{ mM}$, $[\text{ZnI}_2]_0 = 1.5 \text{ mM}$ (M2); $[\text{IBVE}]_0 = 1.0 \text{ M}$, $[\text{VEM-HCl}]_0 = 25 \text{ mM}$, $[\text{ZnI}_2]_0 = 2.0 \text{ mM}$ (M3). In toluene at -40°C . Conversion $\sim 100\%$. ^b DP_n (calcd) = $[\text{IBVE}]_0/[\text{VEM-HCl}]_0$. ^c Determined by the ^1H NMR. ^d Estimated by polystyrene-calibrated GPC.

次いで、合成したマクロモノマーの ATRP を検討した。まず、 $M_n = 1.6 \times 10^3$ のマクロモノマーを用いて、 $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{dHbipy}]_0 = 30/1/1/2$ 、 $[\text{M}]_0 = 50 \text{ wt.-%}$ 、ジフェニルエーテル中、 50°C の条件下で重合させたところ、重合は誘導期なく進行した。重合率 70%程度までは $\ln([\text{M}]_0/[\text{M}])$ と重合時間のプロットが直線関係にあることから、この間は成長ラジカル濃度が一定に保たれていることが示唆された。重合後期に重合率の伸びが鈍くなるのは系の粘性

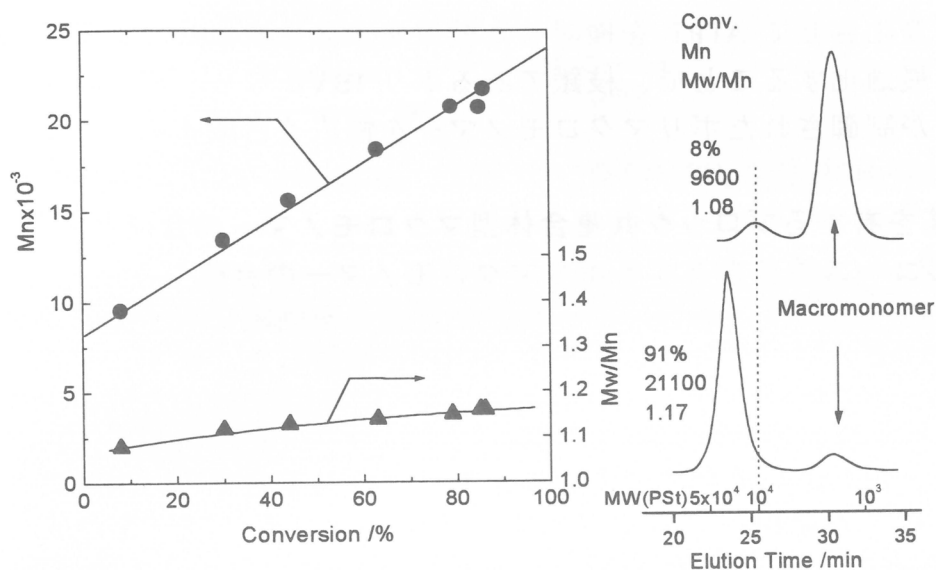


図 1. ポリ IBVE 型マクロモノマーの ATRP における M_n , M_w/M_n と重合率とのプロットならびに生成物の GPC 曲線

が高くなることが原因の一つであると考えられる。さらに図 1 に示すように、生成物は何れも狭い分子量分布を有しており ($M_w/M_n \sim 1.2$)、その数平均分子量 (M_n) は重合率に比例して増大した。以上の結果は、ポリ VE 型マクロモノマーの ATRP がリビング的に進行したことを支持するものである。なお、ポリスチレン換算による GPC 測定で重量平均分子量 (M_w) が 2.1×10^4 と計算されたマクロモノマーは、光散乱測定により $M_w = 5.0 \times 10^4$ と見積もられ、仕込みモル比を基にした計算値 ($M_{w, \text{calcd}} = 4.2 \times 10^4$) と近い値であった。すなわち、多分岐構造のポリマクロモノマーが、同分子量の線状ポリマーに比して溶液中でよりコンパクトな形態をとっていることを示している。

原料マクロモノマーの分子量、ならびに開始剤とマクロモノマーの仕込みモ

表 2. ポリ IBVE 型マクロモノマーの ATRP

entry	macro-monomer	$[M]_0/[I]_0/[C]_0^a$	Time, h	Conv., %	M_n^b	M_w/M_n^b
1	M1	30/1/1	25	93	19800	1.20
2		60/1/2	21	91	30400	1.27
3		100/1/3.3	25	91	45400	1.25
4		200/1/4.8	110	87	99200	1.19
5	M2	30/1/2	19.5	79	40000	1.24
6		100/1/4.6	96	72	62200	1.10
7	M3	30/1/10	22	26	46000	1.12

^a M, macromonomer; I, initiator; C, CuBr. $[M] = 50$ wt.-%. In diphenyl ether at 70 °C. ^b Determined by polystyrene-calibrated GPC.

ル比等を変化させて ATRP を検討した結果を表 2 にまとめた。このように、重合条件を最適化することで、枝鎖であるポリ IBVE ならびに幹鎖の重合度と重合度分布が制御されたポリマクロモノマーを幅広く合成することができた。

4. 官能基を有するブロック共重合体型マクロモノマーの合成と ATRP

4-1. グルコース残基を有するポリマクロモノマーの合成⁶⁾

前節で述べた結果に基づいて、新たに官能基を側鎖に有するブロック共重合体型マクロモノマーを合成し、その ATRP を検討した。まず、単糖グルコースを親水基として枝鎖に有するようなポリマクロモノマーの合成結果を述べる。イソプロピリデン基で水酸基を保護したグルコースを担持した VE と IBVE とのリビングカチオン重合法による逐次ブロック共重合で⁷⁾、末端にメタクリロイル基を有する糖担持ブロック共重合体型マクロモノマーを合成した (図 2 A, B)。得られたマクロモノマーは非常に狭い分子量分布を有すると共に、¹H NMR 測定の結果、両モノマーの仕込みモル比にほぼ等しいセグメント組成比 ($m/n = 11/4$) を有することを確認した。

次いで、ATRP 法を用いて、ブロック共重合体型マクロモノマーのリビングラジカル重合を検討した。十分な重合速度を得るためには、前節のポリ IBVE 型マクロモノマーの重合系に比べて、触媒である CuBr の濃度を増大させる必要があったが、 $[M]_0/[I]_0/[CuBr]_0 = 100/1/10$ の仕込みモル比で重合はスムーズに進行し、最終的に分子量分布の比較的狭いポリマクロモノマーを重合率 58% で得ることができた (図 2 B, C)。

合成した糖担持ブロック共重合体型ポリマクロモノマーのイソプロピリデン基をトリフルオロ酢酸/水混合系で脱保護することにより、グルコース残基へと変換した (スキーム 2)。得られたポリマクロモノマーは枝鎖部分に親水基としてグルコース残基を有する両親媒性構造から成り、種々の溶剤に対する溶解性を枝鎖のモデル化合物と比較した (表 3)。枝鎖のモデル化合物とは、原料マクロモノマーのイソプロピリデン基を同条件下で脱保護して調製したものある。分子量の違いはあるが、共に親水基ユニットと疎水基ユニットの組成比がほぼ等しいにもかかわらず、溶解性には明らかな相

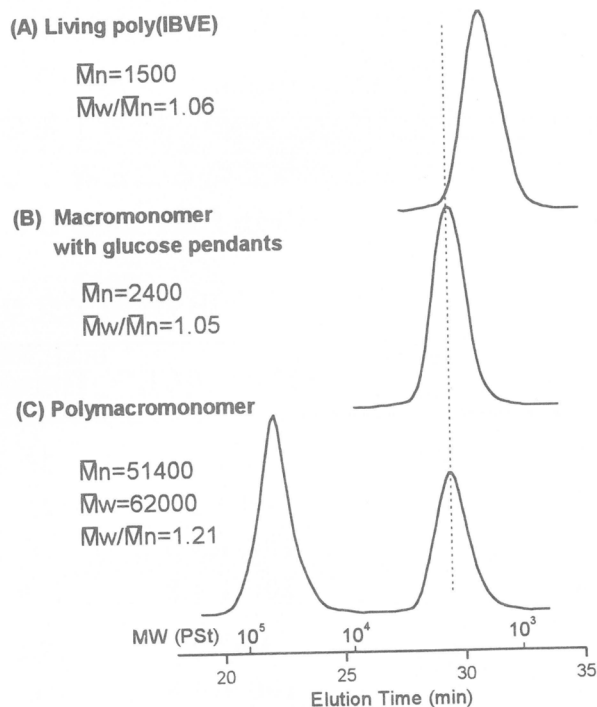
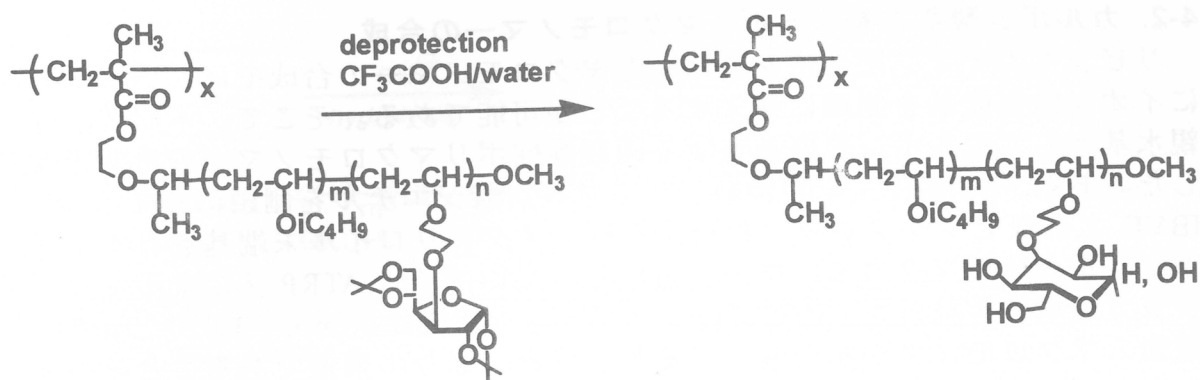


図 2. 糖残基を有するマクロモノマーの合成と ATRP



スキーム 2. 脱保護によるグルコース含有ポリマクロモノマーへの変換

違が見られた。枝鎖モデル化合物は表 3 に示す種々の溶剤に溶解した。これに対して、脱保護後のグルコース含有ポリマクロモノマーは、アルコール類や DMSO 等にはモデル化合物同様に可溶であったが、非極性溶媒であるトルエンやクロロホルムには不溶となった。溶解性の差が生じた原因としては、ポリマクロモノマーの溶解性が枝部分の外側に位置するグルコース含有セグメントの親水性に強く依存するのに対し、枝鎖モデル化合物はミセル集合体形成などにより各種溶媒に可溶となるためであると考えられる。ここで得られたポリマクロモノマーは、両親媒性の高密度多分岐ポリマーとしての性質のみならず、新規構造を有する糖担持ポリマーとしてもその機能特性に興味を持たれる。

表 3. 糖残基含有ポリマクロモノマーの溶解特性

Solvent	Polymacro- monomer	GlcVE subchain	IBVE subchain	Side-chain model compd
H_2O	Δ	$\bigcirc$	$\times$	Δ
MeOH	$\bigcirc$	$\times$	$\times$	$\bigcirc$
EtOH	$\bigcirc$	$\times$	$\times$	$\bigcirc$
DMSO	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\times$	$\bigcirc$
1,4-Dioxane	$\bigcirc$	$\times$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
THF	Δ	$\times$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
CHCl_3	$\times$	$\times$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
Toluene	$\times$	$\times$	$\bigcirc$	$\bigcirc$

$\bigcirc$, soluble; Δ , turbid or swelling; $\times$, insoluble. $m/n = 11/4$.

4-2. カルボン酸基を有するポリマクロモノマーの合成

リビングカチオン重合法を利用したマクロモノマーの合成では、糖残基の他にイオン性官能基を側鎖に導入することが可能である。そこで、本研究では、親水基としてカルボン酸塩を有する両親媒性ポリマクロモノマーの合成を検討した。まず、VEM-HClを開始剤としてマロン酸ジエチルを側鎖に有するVEとIBVEとのリビングブロック共重合を行いメタクリロイル末端基を有するブロック共重合体型マクロモノマーを合成し、ついでその ATRP 法によるリビングラジカル重合を行った。ここでは、セグメント組成比が $m/n = 10/10$ と $4/4$ の2種類のマクロモノマーを合成し、それらが設計通りの構造であることを各種スペクトル測定により確認した。

得られたブロック共重合体型マクロモノマーの ATRP の結果を表4にまとめた。ATRP 法により、分子量が $3.5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ のポリマクロモノマーが得られ、それらは比較的狭い分子量分布を有していた。高重合度のポリマクロモノマーを得るためには CuBr の仕込み濃度を増大させる必要があり、その際、生成ポリマクロモノマーの分子量分布指数は増大したが、それでも AIBN を開始剤とした通常ラジカル重合の生成物に比して狭い分子量分布を有している（表4, No. 3, 6）。

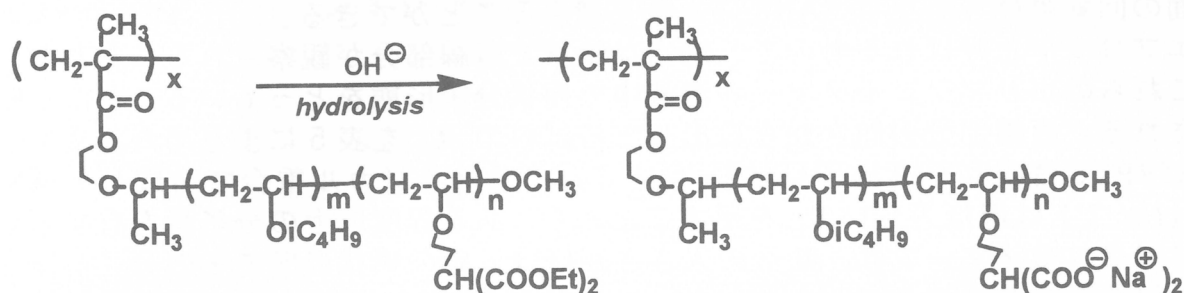
合成したポリマクロモノマーは、塩基性条件下で加水分解することでカルボン酸塩を親水基として有する両親媒性誘導体へと定量的に変換することができ（スキーム3）、セグメント組成比によらず試料は何れも水溶性となった。

表4. マロン酸ジエチル基を有するポリマクロモノマーの合成

No.	m/n^b	method	$[M]_0/[I]_0/[CuBr]_0^c$	$M_w/10^3^d$	$M_n/10^3^d$	M_w/M_n^d
1	10/10	ATRP	30/1/6	49.9	37.5	1.33
2	10/10	ATRP	100/1/8	36.3	30.4	1.20
3	10/10	ATRP	100/1/17	154	98.6	1.56
4	4/4	ATRP	40/1/3.1	21.6	18.0	1.20
5	4/4	ATRP	100/1/5	48.4	40.0	1.21
6	10/10	conventional	8.3/1/0	2740	970	2.83
7	4/4	conventional	31/1/0	343	104	3.30

^aReaction temperature; 70°C for No.1-3; 50°C for No. 4; 60°C for No.5, 6. $[M]_0=50$ wt-% for No.1-3, 5; 75 wt-% for No.4, 6. ^b m, n ; the degree of polymerization of IBVE and VOEM segments in macromonomers, respectively. ^c M , macromonomer; I , initiator.

^dDetermined by polystyrene-calibrated GPC.



スキーム 3. カルボン酸塩を有するポリマクロモノマーの合成

5. 小角 X 線散乱法 (SAXS) を用いた分子形態に関する考察

ポリスチレン鎖を枝鎖とする既報のポリマクロモノマーは溶液中で棒状分子形態をとることが明らかにされている¹⁾。本研究で合成したポリマクロモノマーは、枝鎖に比較的柔軟なポリ VE 鎖を有しており、高密度多分岐ポリマーとしての分子形態に興味を持たれる。そこで、マロン酸エステル基を有するポリマクロモノマーならびにその加水分解で得た両親媒性ポリマクロモノマーを試料とし、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を用いて、溶液中における分子断面の大きさを評価した。

測定試料としては、ATRP 法で合成した狭い分子量分布を有するポリマクロモノマーのうち、分子量の異なる 2 種類 (表 4 中、No. 4, 5)、ならびに通常ラジカル重合で得た生成物 (No. 7) を分取 GPC により分別したより高分子量の試料を用いた。

断面の大きさの指標である断

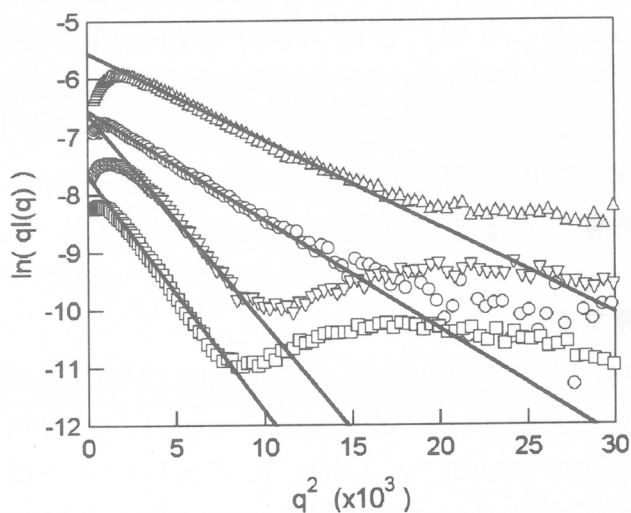


図 3. マロン酸ジエチル基を持つポリマクロモノマーならびにその加水分解生成物における断面のギニエプロット

表 5. ポリマクロモノマーの加水分解前後における R_{gc} の比較

No.	Pendant form	Symbol	Mw/ 10^3 ^{a)}	Mw/Mn ^{b)}	R_{gc} /nm
4	CH(COOEt) ₂	△	38.0	1.20	1.72 ^{c)}
(low DP)	CH(COO ⁻ Na ⁺) ₂	▽			2.70 ^{d)}
5	CH(COOEt) ₂	○	80.0	1.21	1.95 ^{c)}
(high DP)	CH(COO ⁻ Na ⁺) ₂	□			2.86 ^{d)}
7'	CH(COOEt) ₂	—	287	2.88	1.92 ^{e)}

^{a)} Determined by light scattering. ^{b)} By polystyrene-calibrated GPC. ^{c)} In ethyl acetate.

^{d)} In 0.2M NaCl aq. ^{e)} In toluene.

面の回転半径 (R_{gc}) は SAXS により見積もることができる。図 3 は断面のギニエプロットと呼ばれるもので、適当な領域で直線部分が観察されることから、これらのポリマクロモノマーが溶液中で棒状分子形態をとっていることが示唆される。直線部分の傾きから算出した各試料の R_{gc} を表 5 にまとめた。まず、ATRP で合成した高分子量試料 (No. 5) と通常ラジカル重合で合成した試料 (No. 7) はほぼ等しい R_{gc} を示すことから、ある程度以上の分子量を有するポリマクロモノマーでは、断面の大きさがほぼ一定の棒状形態でその分子形態を近似可能であることが明らかとなった。なお、ATRP 法で合成した低分子量試料 (No. 4) の R_{gc} が若干小さいのは、分子中の幹鎖末端の影響によるものと考えられる。次いで、加水分解前後の試料の R_{gc} を比較すると、加水分解により R_{gc} の顕著な増大が観察された。これは、高密度の枝鎖にイオン性親水基が導入された結果、電荷の反発で枝鎖がより伸張したことに起因すると考えられる。

6. 結語

以上、リビングカチオン重合と ATRP 法によるリビングラジカル重合を組み合わせることで、枝鎖および幹鎖の鎖長ならびに鎖長分布が多重に制御されたポリマクロモノマーが合成可能であることを示した。これらのポリマクロモノマーでは、特定の位置に種々の官能基を導入することが可能であり、溶液中での分子形態や凝集挙動あるいは高次組織化に興味を持たれる。さらに、機能素子を導入することで特異な分子形態に基づく新規機能の発現が期待される。

参考文献

- (1) (a) M. Wintermantel, K. Fischer, M. Gerle, R. Ries, M. Schmidt, K. Kajiwara, H. Urakawa and I. Wataoka, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1472 (1995). (b) M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka, H. Urakawa and K. Kajiwara, *Macromolecules*, **26**, 978 (1996).
- (2) K. Matyjaszewski, Ed.; *Controlled Radical Polymerization*; ACS Symposium Series No, 685; American Chemical Society: Washington, DC, 1998.
- (3) (a) J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995). (b) J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995). (c) K. Matyjaszewski, T. E. Patten and J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674 (1997). (d) K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko and M. Möller, *Macromolecules*, **31**, 9413 (1998).
- (4) K. Yamada, M. Miyazaki, K. Ohno, T. Fukuda and M. Minoda, *Macromolecules*, **32**, 290 (1999).
- (5) S. Aoshima, O. Hasegawa and T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **13**, 229 (1985).
- (6) M. Minoda, K. Yamada, M. Miyazaki, M. Endo, K. Ohno and T. Fukuda, *Polym. Prepr. (Div. Polym. Chem. Am. Chem. Soc.)*, **40**, 399 (1999).
- (7) K. Yamada, K. Yamaoka, M. Minoda, and T. Miyamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 255 (1997).

ポリエチレンインフレーションフィルムの変形機構

村上昌三、籾谷信三

Syozo Murakami, Shinzo Kohjiya

京都大学化学研究所

1. はじめに

ほとんどの屈曲性および半屈曲性の結晶性高分子はラメラ構造をしている。このラメラ構造をした高分子の変形機構は、ラメラの配向方向と延伸方向の関係および変形温度に大きく影響される。この研究の目的は、延伸による分子鎖の解きほぐし(unfolding)のメカニズム、特に、ラメラ構造から繊維構造への変化の過程を明らかにすることにある。これまでも変形機構の研究は数多く行われてきた¹⁾。特にポリエチレン(PE)単結晶においては、結晶転移を伴った詳細な研究がある²⁾。また、バルク PE の冷延伸ではメルトではなく unfolding による変形機構がほぼ確立された³⁾。変形機構に対するこれまでの研究は、ほとんどが分子鎖に対して垂直方向の延伸であった⁴⁾。分子鎖に平行な方向からの延伸では、どのようなラメラの変化を伴い、どのような変形機構によってフィブリル構造(繊維構造)に変わるか、すなわち、分子鎖方向への変形機構を知ることは、繊維構造形成およびフィルム加工上特に重要であると考えられる。

2. インフレーションフィルムの構造

高密度ポリエチレン(HDPE)インフレーション(E-B: extruded-blown)フィルムは、結晶化度が高く(85%以上)、分子鎖が fold してラメラ(板状晶)となり、このラメラが製膜条件によって規則正しく成形方向に積み重なった構造となっている。我々がモデル物質として用いた HDPE (Sholex6009)の製膜条件は、樹脂温度 180℃、ドラフト比 55.6 (巻き取り速度 25.0cm/sec ÷ 吐出速度 0.45cm/sec)、ブロー比 1:1 (フィルムの直径: ダイスの直径)、フィルムの厚さ 0.020mm、複屈折は 9.02×10^{-3} である。

このように作製した E-B フィルムを硝酸エッチング⁵⁾して走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したものが図 1 である。成形方向(MD)に対して垂直に発達したねじれの無い

ラメラ(板状晶)が MD 方向に積み重なっている。この SEM で観察されるラメラ 1 個

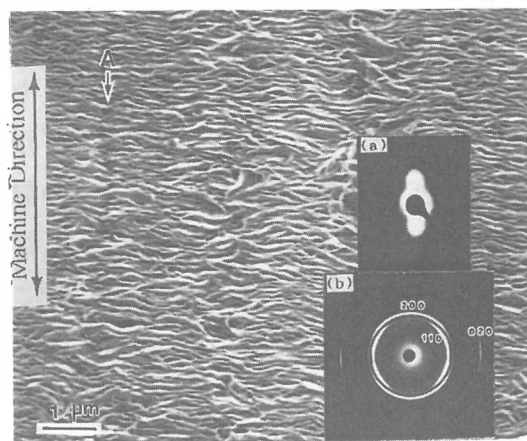


Fig. 1 SEM of EB film etched with HNO_3
(a) shows SAXS pattern of two-point diagram
(b) shows WAXD pattern with X-ray beam normal to surface of film

の厚さは 100nm-120nm である。一方、フィルムの垂直(through)方向から撮った小角散乱(SAXS)写真(図 1(a))から測った長周期は 18nm-20nm である。それ故、SEM で観測されるラメラは fold したラメラの 6 個の束から成っている。走査プローブ顕微鏡を用いると約 20nm の 1 個のラメラを観察することができる⁶⁾。このラメラは互いに硬く結びついていて、6 個のラメラの束が一つの単位として形成されている。例えば、成形方向へ少し延伸するとラメラ束間が広がるが、ラメラ束内ではラメラ間隔や配向には変化がない。さらに延伸すると、ラメラ束間の切断が生じるが、ラメラ束内の各ラメラ厚さ、およびそれらの間隔、相互の配向は変化しない。これらの実験結果は同じ束内に存在するラメラ間にはタイ分子鎖、タイフィブリルが多く存在していることを示唆している。現在のところ分解能が充分でないため、SEM 写真ではこの 1 個のラメラを撮ることはできない。以後に記すラメラとは 6 個のラメラの束を指すものとする。フィルムの through 方向からの広角回折(WAXD)写真(図 1(b))からは、子午線方向に 200 反射が現れている。極点図測定⁷⁾から、a 軸は MD 方向にあり、MD に対して約 35° の法線上に最大値の分布を持っているが、幅の広い分布である。020 反射は赤道上にあって、b 軸は MD に対して垂直であり、ラメラの方向と一致している。極点図の最大値の分布もこの方向と一致している。このような構造を持ったフィルムを試料とした。

3. 目視による直接観察

E-B フィルムを延伸するとネッキングを経て 14~15 倍まで伸びる。このフィルムは、ラメラが成形方向(MD)に対して垂直方向(TD: Transverse Direction)に b 軸を揃えて配向しているため、延伸方向によって力学物性、および構造変化は異なったものとなる。そこで、試料の切出し方向を MD に対して変化させて観察した。

図 2 は室温で延伸したフィルムのネッキング初期を直接目で観察したものと等しい。すなわち、ネッキングが起こったところで延伸をとめ、この試料をネガとして写真に少し拡大して焼きつけたものである。ネッキングが起こると透明なフィルムは白濁する。これは延伸によってフィルム内部に空隙が生じたことによる光の散乱のためである。室温でのネッキングでは、この白濁した部分の境界線が明確に観察できる。図 2(a) は MD に平行に延伸したものである。ネッキングの境界線は約 $\pm 55^\circ$ に交叉している。この方向にラメラ間の滑りが発生して、そこからネッキングが進行したと考えられる。(b) は 45° 方向の延伸であり、

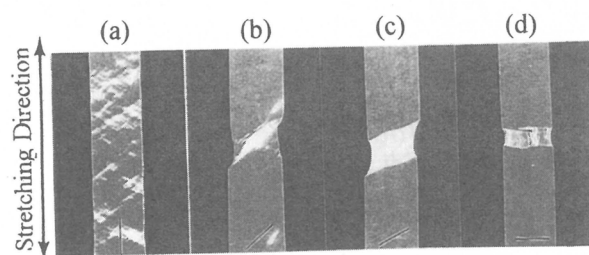


Fig. 2 Enlarged photographs of necked regions of EB films drawn in (a)=MD, (b)= 45° , (c)= 60° and (d) TD at 20°C .

Dark lines show parallel to MD.

図 2(a) は MD に平行に延伸したものである。ネッキングの境界線は約 $\pm 55^\circ$ に交叉している。この方向にラメラ間の滑りが発生して、そこからネッキングが進行したと考えられる。(b) は 45° 方向の延伸であり、

境界線は MD 方向である。MD に対して 50° 以内の延伸では、試料全体にわたってネッキングが発生するが、 50° 以上では、どこか一ヶ所弱い所に応力の集中が起こり、そこからネッキングが発生して進行する。(c) は 60° 方向の延伸であり、境界線は MD と平行な方向である。(d) は 90° 方向、すなわち、TD の延伸でネッキングの境界線は、延伸方向に対して垂直(MD と平行)となっている。これは分子鎖方向で明確にネッキングの境界線が観察できる。 100°C での延伸はネッキングの境界線が室温のときほど明確でない。TD の延伸では、室温の時のような一ヶ所から起こる明確なネッキングではなく広範囲にわたっている。それと同時に、ネッキング部分は透明になるので部分融解も起こりながら延伸方向にフィブリル化して行く。

4. 応力-ひずみ曲線

図 3 は E-B フィルムの試料切出し角を MD に対して種々変えた場合の応力-ひずみ(S-S)曲線である。測定は試料長 40mm、幅 5mm、引張り速度 5mm/min.で行った。この曲線の形から (a) と (b) の二つのグループに分けることができる。(a) では $\theta=90^\circ \sim 50^\circ$ までで、応力が降伏点に達した時、急激に降下する。これらはこのひずみの位置で一ヶ所からネッキングが起こったことを示している。この応力降下は $\theta=90^\circ$ が一番大きく、真下に降下し、降伏点応力の 15% にも達している。 θ が 90° 、 80° 、 70° 、 60° 、 50° と小さくなるに従って応力降下は小さくなり、斜めに降下する。これはラメラのたわみやスリップを伴って幾分降下時間が長く経過したためである。(b) の $\theta=40^\circ \sim 0^\circ$ においては、降伏点を過ぎて穏やかなわづかな降下となり、この S-S 曲線からはネッキング現象を読み取ることはできず、均一な延伸の様子を示している。図 2 (a) の $\theta=0^\circ$ (MD)の目視による観察から、あらゆる場所でネッキングが次から次へと起こり試料全体に広がっていくため、このような見かけ上フラットな曲線となった

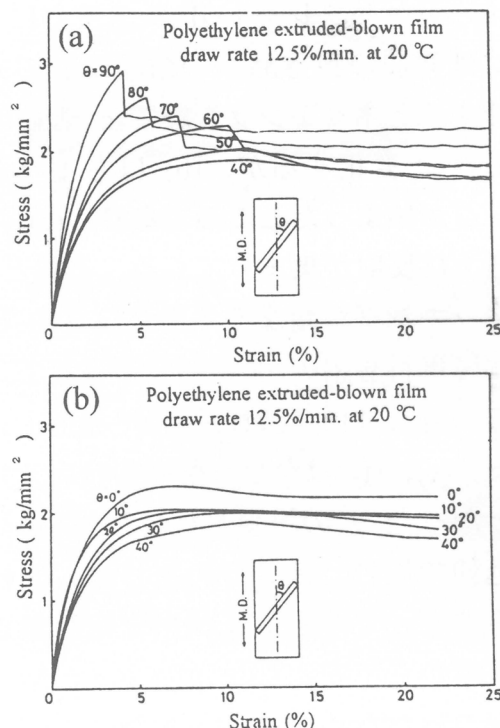


Fig. 3 S-S curves of E-B film as a function of angle between MD and stretching direction (Stress = load/initial cross-sectional area)

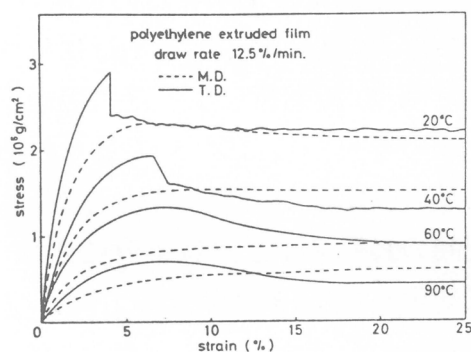


Fig. 4 S-S curves of E-B film as a function of temperature in stretching

がネッキング延伸であることには変わりがない。図 4 は温度を変えて測定した結果であるが、高温になるに従って応力が低下するのは勿論のこと、TD に平行な延伸においても 60℃以上では顕著な降伏点は現れなかった³⁾。60℃以上の高温になると TD においても一カ所からの延伸ではなく、次々に試料全体に発生するためと考えられる。

5. イメージングプレートシステムを用いたその場(In Situ) WAXD 測定

図 5 は HDPE の E-B フィルムを室温で MD と平行に延伸した時の構造変化を、イメージングプレート(IP)システムによって時分割 X 線測定を行ったものである。(a) は延伸前の斜方晶系の結晶反射である。延伸するとネッキングを経て c 軸配向(繊維構造)へと変化するが、(b) はちょうどネッキングが始まったところであり、(c)、(d) と赤道上に反射が集まってくる。それと同時に、ネッキングが始まる寸前から 110 反射の内側に単斜晶系の 001 反射が現れてくる。この反射も 110 反射につれて赤道面上に移行する。(e)、(f) はかなり配向の良いスポット状となった。この単斜晶の反射は 50℃以下の延伸で現れ、ラメラのねじれ、回転、たわみによって PE 分子鎖の安定な斜方晶系の反射から不安定な単斜晶系へと結晶転移が起こったためである。また、この反射は過渡的に現れたもので延伸を止めると消失する。しかし、70℃以上の延伸では直ちに安定な斜方晶に変化するため観察されない。

図 6 は室温で TD と平行に延伸した時の時分割 X 線回折によるその場観察である。一連の写真からは図 5 で見られるような単

斜晶の 001 反射は現れなかった。(d) で各反射が赤道面上に移動し始め、(e) では急激に配向の良いスポット状反射が変わった。この時ネッキングが発生して一気に c 軸配向に変化した(分子鎖が延伸方向に揃った)。さらに延伸すると、(f) では外側の 200 反射が消失して面配向へと変化した。図 5 と図 6 を比較してみると図 6 の方が急激にスポット状になり配向度も良い。目視による観察と、この In Situ X 線測定から、TD 方向の延伸は一ヶ所から分子鎖の解きほぐし(unfolding)が起こって逐次進行する⁸⁾。す

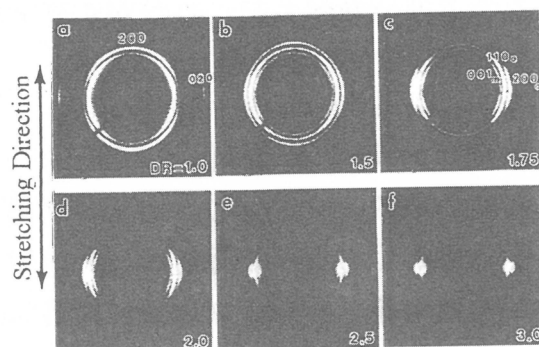


Fig. 5 Change of WAXD pattern of E-B film during drawing at room temperature and a drawing rate 5 mm/min along MD

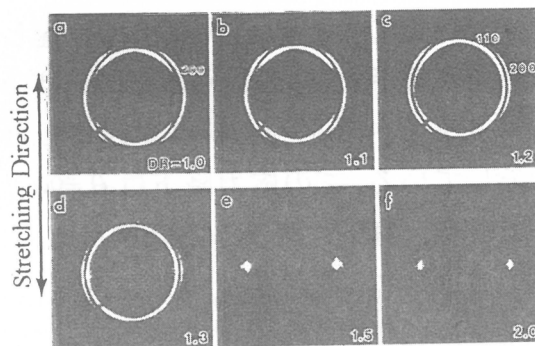


Fig. 6 Change of WAXD pattern of E-B film during drawing at room temperature and a drawing rate 5 mm/min along TD

なわち、ラメラの成長方向(b 軸方向)の延伸では unfolding が順番に起こるため、他の分子鎖に影響をおよぼさず単斜晶の反射は現れなかった。

目視による観察および X 線回折測定からネッキング観察を行ったが、分子鎖がどのような形態を保ち、どのような構造に変化したか、すなわち、分子鎖の fold から成り立っているラメラの形態変化の観察が必要である。実際には個々の分子の動きを見るべきであるが、現在のところ分解能不足のため分子鎖が規則的に集合している状態(ラメラの集まり)とその変化を追跡することで、構造変化過程、あるいは繊維構造形成を知り得るだろう。この目的のために次に SEM 観察を行った。

6. 一軸延伸によるネッキングの SEM 観察

図 7 は室温で TD に平行に延伸した試料のネッキング部分を硝酸エッチングして SEM で観察したものである。延伸方向に垂直に、すなわち、この写真の中央に上下方向に走る明確なネッキング部分の境界線が見られる。これは図 2(d)のマクロな観察と一致する。ここで unfolding が起こり微細なフィブリルとなって延伸され、それらが束になって延伸方向に配向した繊維構造となる。70℃での延伸では、図 8 で観察されるように一ヶ所からではなく、いたるところから unfolding によるネッキングが発生して延伸されている。ネッキングの境界線は写真の上下方向である。MD への延伸ではどのようなになるであろうか？ ここで特に問題としているのは MD への延伸である。

延伸前のフィルムの SEM 観察(図 1)から、上下に長く連なっている黒い筋(A↓)は、両側から成長したラメラが互いに重なり合って貫入した部分である。また、この写真からは観察されないが、多分ラメラの中心部分が上下に長く通っている(Pennings' shish-kebab⁹⁾)の

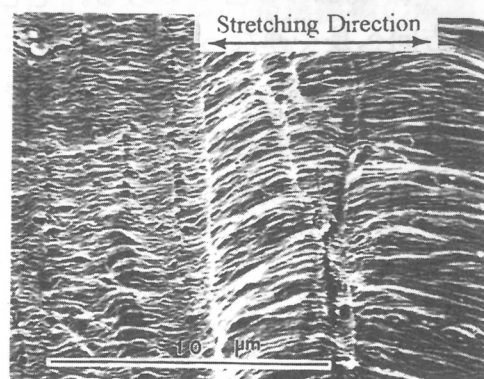


Fig. 7 SEM of necked E-B film drawn to TD at room temperature

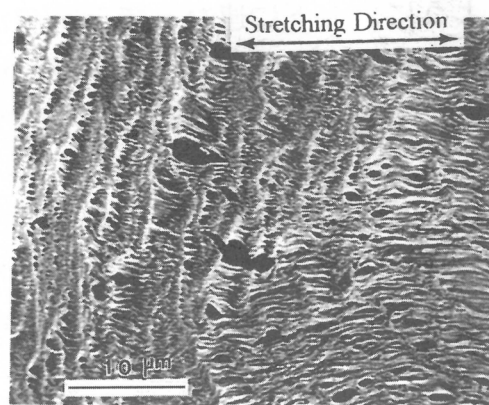


Fig. 8 SEM of necked E-B film drawn to TD at 70°C

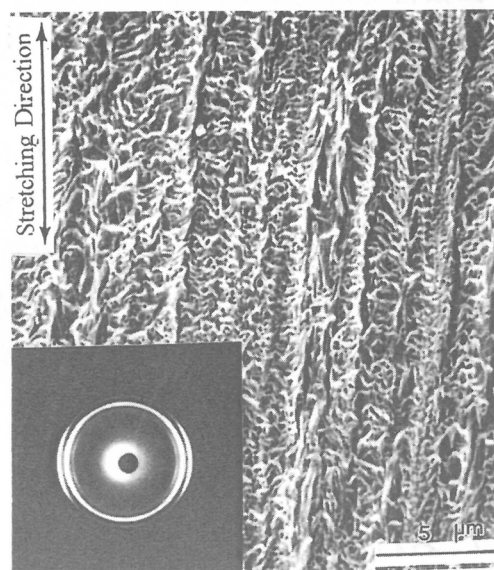


Fig. 9 SEM of necked E-B film drawn to MD at room temperature

shish の部分)と予想される。さらにラメラ間もタイ分子鎖、およびリンクフィブリル¹⁰⁾で結ばれている。それ故、MD の延伸では試料全体に応力が掛かり、図 9 の SEM 写真で見られるように、ネッキング部分は試料全体にわたって所々に観察され、ラメラの方向も色々である。そして、MD への延伸は非常に複雑である。先ず、成形方向へ長く連なったラメラの芯の部分 (shish) やラメラの重なり合った所(図 1 の A ↓)が引っ張られ、ラメラ間が広がり、たわみ、スリップが生じる。さらに延伸すると、ラメラの芯のところやラメラの重なり合ったところの分子鎖が引き伸ばされ、それに引き込まれるように、ねじれ、回転を伴いながら垂直方向に配向していたラメラが分割されて、延伸方向に向きを変える。図 9 の写真からラメラは元の状態より細くなっており、延伸方向に配向しているラメラも観察される。ラメラが延伸方向に向くと、TD の延伸と同様となり容易に unfolding が生じてフィブリル構造へと変換されていく。SEM 写真で見られるように、上下に連なってラメラが延伸された所が row 間(図 1 の A ↓や shish の部分)で観察される。row の中央部分のラメラはラメラ間が広がっているものの、まだ MD に垂直に配向している。図 10 は 100℃で延伸した SEM 写真であり、室温の時より明確にこれらの様子が観察された。

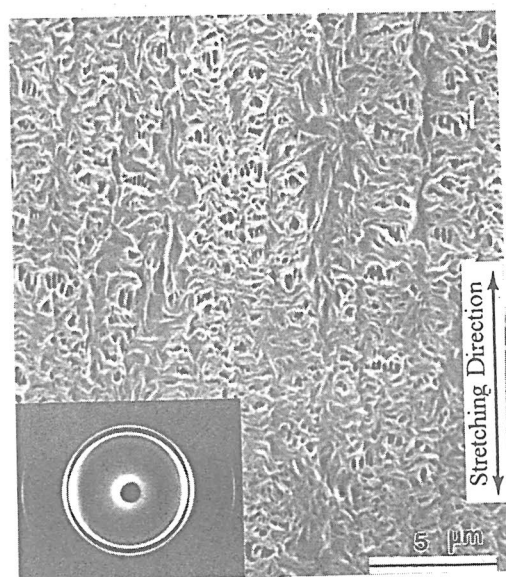


Fig. 10 SEM of necked E-B film drawn to MD at 100°C

延伸におけるラメラの変化の SEM 観察、直接目で見たマクロなネッキングの様子、MD への延伸中に生じる分子鎖間のひずみによる結晶転移、延伸方向で異なる S-S 曲線の特徴的な形状などの実験結果を元に、これらの結果を説明する変形機構を模式的に示した¹¹⁾のが図 11 である。E-B フィルムのようにラメラがある方向に積み重なった構造を有する結晶性高分子については、この変形機構が最も一般的なものと考えられる。

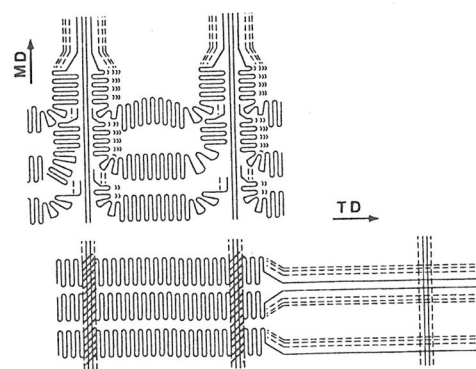


Fig. 11 Structure model for chain-unfolding in stretching E-B film

7. おわりに

高分子の熔融結晶化物はラメラ構造をとっている。このラメラ構造の変形機構を研究するためのモデル物質として HDPE の EB フィルムを選んだ。これはドラフト

比が比較的大きい場合に、溶融物においてもラメラの大きさや配向が良く揃っていたためである。この研究で得た変形機構および力学物性は、ラメラの配向方向に対する延伸方向で非常に異なったものであった。我々は現在、この結果を基礎に配向のない静的条件下で形成される球晶構造を持ったバルクな試料の変形機構の解明へと発展させている⁵⁾。

文献

- 1) B.Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol.1, Academic Press, New York and London (1973)
- 2) H.Kiho, A.Peterlin and P.H.Geil, *J. Appl. Phys*, **35**, 1599(1964).
- 3) 村上昌三, 島村 薫, 糴谷信三, 日本レオロジー学会誌, **25**, 193(1997).
- 4) P.Ingram, H.Kiho and A.Peterlin, *J. poly. Sci., Part C*, **16**, 1857(1967).
- 5) 島村 薫, 村上昌三, 辻 正樹, 片山健一, 日本レオロジー学会誌, **7**, 42(1972).
- 6) 村上昌三, 糴谷信三, 内田哲也, 島村 薫, 高分子論文集, **56**, 828(1999).
- 7) S.Murakami, S.Kohjiya and K.Shimamura, *J. Macromol. Sci., - Phys.*, in press.
- 8) K.Kobayashi, in 'Polymer Single Crystals', Ed. by P.H.Geil, (1963), Interscience, New York, p478.
- 9) A.J.Pennings, J.M.A.A.Van der Mark and A.M.Kiel, *Kolloid-Z.Z.Polym.*, **237**, 336(1970).
- 10) H.P.Keith, F.J.Padden and R.G.Vadimsky, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4027(1966).
- 11) 村上昌三, 糴谷信三, 島村薫, *Polym. Prep., Jpn.*, **45**, 2807(1996). **46**, 4013(1997).

表面プラズモン共鳴法を用いた水酸基を有する表面と血清補体との相互作用の解析

京都大学再生医科学研究所 岩田博夫・平田伊佐雄・日置泰典

森本要子・村上能庸・筏義人

大阪府立看護大学医療短期大学部 北野悦子・北村肇

緒言

生体は特異的または非特異的生体防御反応により細菌等の異物の侵入から保護されている。補体は特異的な免疫反応が起こるまでの感染初期において、細菌表面の糖鎖等で非特異的に活性化され細菌を殺す働きを行っている。この非特異性ゆえに補体はバイオマテリアルが生体と接触したときにも活性化され、バイオマテリアルと生体との相互作用で重要な役割を果たしていると考えられている。もっともよく研究されている例として、多糖であるセルロース製透析膜と血液中補体との相互作用がある。^(1, 2) 血液中にはプロテアーゼの作用により活性化された補体成分 C3b が微量存在し、これがセルロース上の OH 基と結合することにより安定化され、さらに、固定化 C3b が B 因子と C3 コンバーターゼを形成し、補体活性経路を活性化すると報告されている。^(3, 4)

補体とバイオマテリアルの相互作用に関する研究の多くでは、補体の活性化時に液相中へ放出される補体成分フラグメントの定量を行うことで研究されており、材料表面で起きている C3b の固定化等を直接観察した研究例はほとんどない。

本研究では、金薄膜上に水酸基とメチル基を有する様々なモデル表面を、片末端に水酸基、また片末端にメチル基を有する長鎖アルキルアルカンチオールを用いた自己組織化単分子膜 (SAM) 作製法によって形成し、このモデル表面と補体との相互作用を、表面プラズモン共鳴 (SPR) 解析装置を用いて観察した。

実験

[ヒト血清の採取と緩衝液の調製]

空腹時(食後 4 時間以上)の健康な 8 人から各 50 ml の血液を採取した。血液を滅菌したガラス製試験管に 10 ml ずつ分注し、室温で 30 分間放置することにより血液を凝固させ、4℃、2500 rpm にて 20 分間遠心分離し、ヒト血清を回収した。氷浴上で回収した総ての血清を混合した後、1 ml ずつサンプルチューブに分注し、これらを使用直前まで -80℃ のディープフリーザーに保存した。

補体の活性能を測定する CH50 測定法のプロトコール⁽⁵⁾ に準じて、Veronal Buffer(VB) を調製した。

[SAM 表面の作製]

ガラスプレート(材質: BK7、屈折率: 1.515、25×25×1 mm、アルテ・グラス・アソシエイツ、京都)を Piranha Solution(濃硫酸 70ml、30%過酸化水素水 30ml 混合溶液)に 5 分間浸漬し、さらに蒸留水で 3 回洗い表面を清浄した。このガラスプレートは使用直

前まで2-プロパノールに浸漬保存した。窒素ガスで乾燥させたガラスプレートを真空蒸着装置の回転ステージに取り付け、 3.0×10^{-4} torr 以下の圧力になるまで放置した。その後、ガラスプレートを固定したステージを 30 rpm の速度で回転させながら、クロムを 0.02 nm/sec の蒸着速度で 1 nm の厚さに蒸着し、続いて、金を 0.05 nm/sec で 4 nm、0.3 nm/sec で 38 nm、0.05 nm/sec で 7 nm、計 49 nm の厚さに蒸着した。

一時間窒素ガスバブリングしたエタノールに、片末端が水酸基またはメチル基を有するアルカンチオールを任意の割合で合計 1 mM となるように溶解させた。片末端が水酸基のアルカンチオールとして HS-(CH₂)₁₁-OH (C11-OH) を用いた。片末端がメチル基のものはメチレン鎖長が異なる HS-(CH₂)₈-CH₃ (C8-CH₃)、HS-(CH₂)₁₁-CH₃ (C11-CH₃) と HS-(CH₂)₁₅-CH₃ (C15-CH₃) の三種を用いた。この4種のアルカンチオールは東京化成工業株式会社、Aldrich Chemical Company Inc.から購入した。この混合アルカンチオールのエタノール溶液に、金蒸着直後のガラスプレートを 24 時間浸漬することで、表面に SAM を形成させた。⁽⁶⁾

SAM 表面の水接触角を、接触角計（共和界面科学株式会社、CA-X 型、埼玉）を用いて測定した。

[表面プラズモン共鳴(SPR)解析]

SPR 解析装置は伊藤ら（京都大学工学研究科高分子化学専攻）の報告⁽⁷⁾に準じて自作した。二軸回転ステージをコンピューターで操作し、入射光角度を変化させながら、反射光強度を測定し、それより表面プラズモン共鳴角を求めた。

SAM 表面上へのヒト血清タンパク質の吸着量の測定は、SAM ガラスプレートを SPR 装置のフローセルに装着し、まず VB を還流し SPR 測定を行い、次に VB にて希釈した 10% 血清を 90 分間、再び VB を 15 分間流した後、再び SPR 測定を行い、SPR 角の差より SAM 上への血清タンパクの吸着量を決定した。その後、VB に溶解させた 1% 抗ヒト C3b 抗体（Nordic immunology, Tilburg The Netherlands）を 90 分間流し、この表面を VB で 15 分間洗浄した後 SPR 測定を行い、吸着タンパク層中の C3b 量に関する情報を得た。各溶液の灌流は 4.8 ml/min で、フローセルの温度は 30℃ に保って行った。SPR 共鳴角の変化のタンパク吸着量への換算は、タンパク質の密度を 1 g/cm³、屈折率を 1.45 と仮定し、フレネルの反射・透過の式を多層的に解くことにより求めた SPR 角度差 $\Delta \theta$ が 1 度のときタンパク質の吸着量が 0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ に相当する値を用いて行った。

結果

補体系は、十数種類のタンパク質によって構成されており、抗原抗体複合体により第一経路で活性化され、また様々な種類の多糖と補体 C3b が非特異的に結合することにより第二経路によって活性化される。本研究に関係する補体 C3 による第二経路の活性化模式図を図 1 に示した。血液中に存在するタンパク分解酵素が C3 の α 鎖を切断し、C3 分子から C3a が取り除かれ、C3b が形成される。C3b においては、C3 分子に埋没していたチオエステル基が表面に露出する。このチオエステル基は非常に反応性が高く、水などの求核物

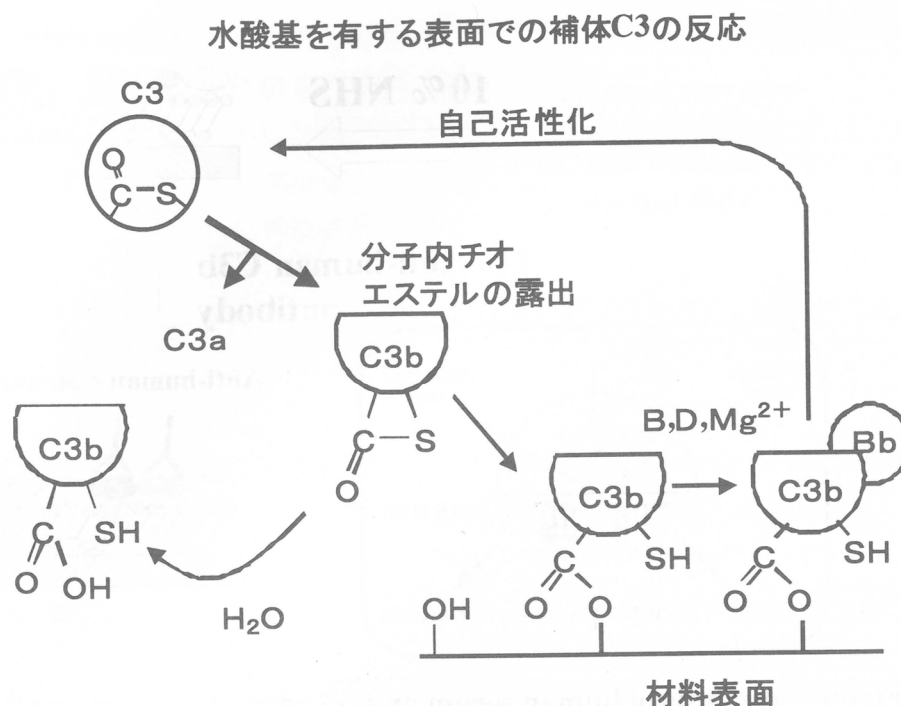


Figure.1 Schematic representation of activation of alternative pathway on hydroxyl surface.

質と反応し、さらにこれが他の因子の働きにより不活化されるため水中での半減期は $60\mu\text{s}$ と非常に短い。しかし、多糖等の水酸基を有する固相が存在すると、その水酸基とチオエステル基が反応し、表面結合型 C3b になると安定化され、これが Mg^{2+} イオン存在下に B 因子と結合し、さらに D 因子の働きにより C3 分解酵素である表面結合型 C3b コンバーターゼへと変化する。この C3b コンバーターゼは C3 を強く活性化するため、C3b 固定化表面上で補体 C3 が劇的に活性化されると報告されている。

図2に SAM へのヒト血清タンパク吸着の SPR 解析の概略を示す。SAM 表面を 10% 血清と接触させた後、SPR により SAM 表面へのタンパク吸着量を測定する。さらに、この表面を抗ヒト C3b 抗体溶液に接触させた後 SPR 測定を行うことで、吸着タンパク層中の C3b に関する情報を得る。

図3に SAM 表面作製に用いたエタノール溶液中のアルカンチオール混合比と、SAM の水接触角の関係を示した。また図中には、複合膜表面の見かけの接触角 θ_c を表す Cassie の関係も図示した。⁽⁸⁾ Cassie の式は $\cos \theta_c = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2$ で、ここで A_1 と A_2 は物質 1, 2 の占める割合、 θ_1 と θ_2 はそれぞれの単分子膜の接触角である。末端がメチル基のアルカンチオールのみで作製された SAM 表面の水接触角は、メチレン鎖の長さに関係なく約 110° とポリエチレン表面に比べて 16° も高いことから、この SAM の最外層はメチル基で覆われていると考える。⁽⁹⁾ 溶液中の末端が水酸基のアルカンチオールの割合が増加するに従って、いずれの SAM においても水接触角は低下し、C11-OH だけで形成された SAM 表面の水接触角は約 26° になった。メチレン鎖が C11-OH より短い片末端がメ

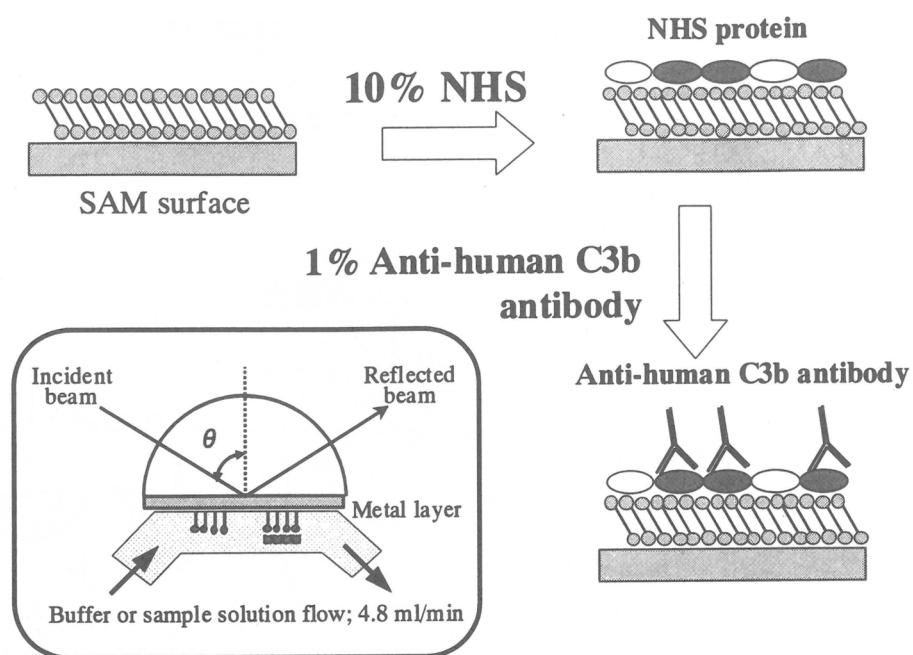


Figure.2 Analysis of human serum protein adsorption on mixed SAM using surface plasmon resonance.

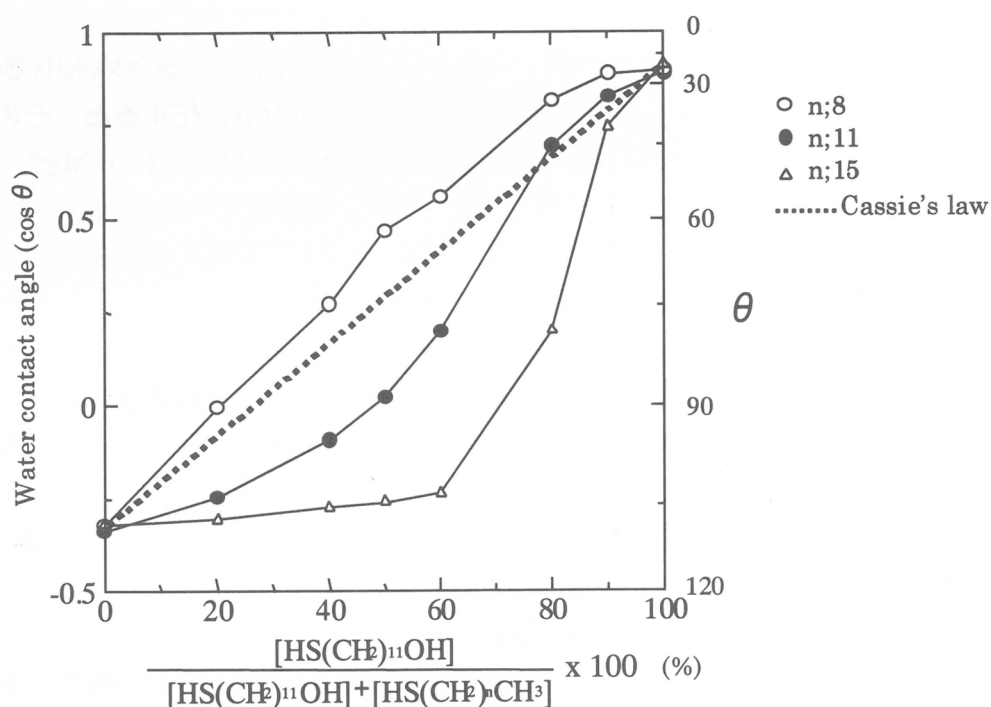


Figure.3 Water contact angles of self-assembled monolayers of mixed alkanethiolates on gold.

$[\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}]$; concentration of mercaptoundecanol in reaction mixtures,
 $[\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3]$; concentration of alkanethiol with a terminal methyl group in reaction mixtures.

チル基のアルカンチオール C8-CH₃ を用いて作製した混合 SAM では、水酸基が表面に突出しているためか、水接触角が C11-OH の割合の増加とともに Cassie の関係式と近い関係で低下した。しかし、メチレン鎖が C11-OH より長い C15-CH₃ の混合 SAM ではメチル基が表面の上に突出しているため、アルカンチオール全体に対する C11-OH の割合が 60% に低下するまではほとんど水接触角は低下せず、それ以上になると急激に低下した。メチレン鎖長が同じ C11-CH₃ と C11-OH の混合表面では前の 2 種の中間的性質を示した。

図 4 に代表的な SAM 表面へのヒト血清タンパク吸着の経時変化を示した。平衡タンパク吸着量は SAM 表面の水酸基の割合に大きく依存し、水酸基表面へは多量のタンパクが吸着した。また、SAM を 10 % NHS にさらすと、初期に非常に速いタンパク吸着が見られ、その後ゆっくりとした吸着量の増加が見られた。これは、SAM 表面への種々のタンパクの吸着、その後 SAM 表面の水酸基に対する C3b の求核置換反応、さらに表面に固定された C3 コンバーターゼによる C3 の活性化と、その活性化された C3b が SAM に固定化される反応が起こるためであると考えている。

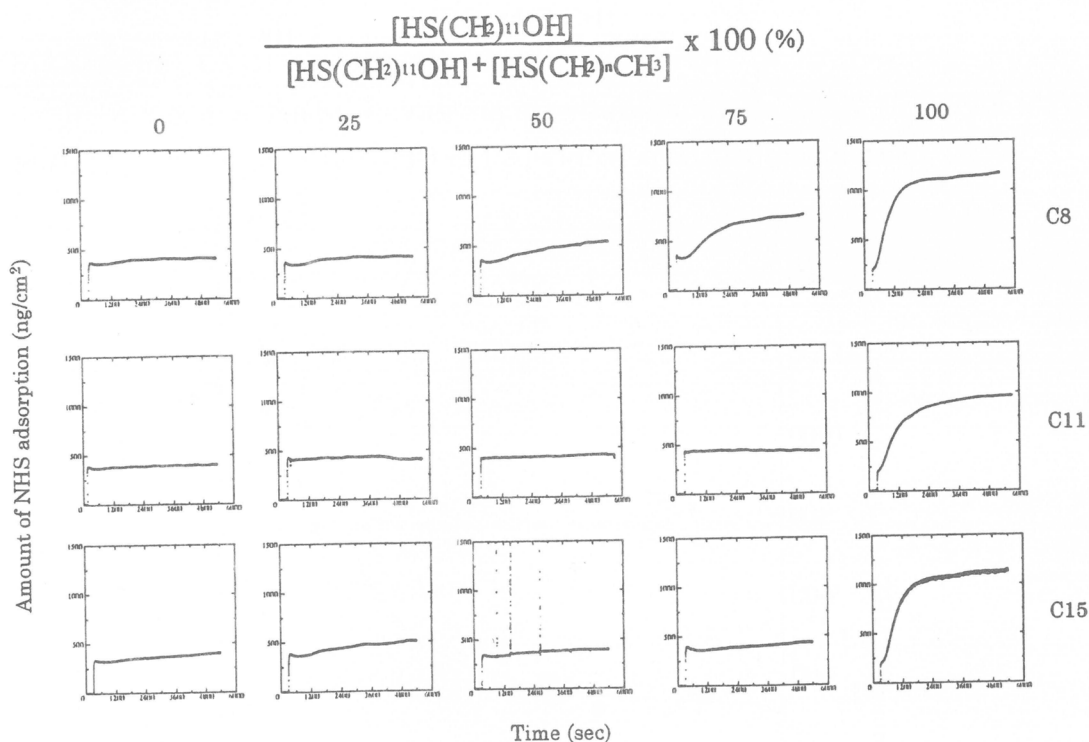


Figure.4 Change of SPR signal intensity with time. Self-assembled monolayers were exposed to 10% human serum.

SAM 表面の作製に用いたエタノール溶液中のアルカンチオールの C11-OH 含量と平衡タンパク質吸着量の関係を図 5 に示した。末端がメチル基のアルカンチオールのメチレン鎖長によって混合 SAM へのタンパク質の吸着量が大きく異なった。図 6 にこれらの結果を SAM 表面の水接触角に対して整理しなおした。また、同じ図にヒト血清アルブミンの吸着量も示した。表面の水接触角に対するタンパク質の吸着量は、SAM 作製に用いた片

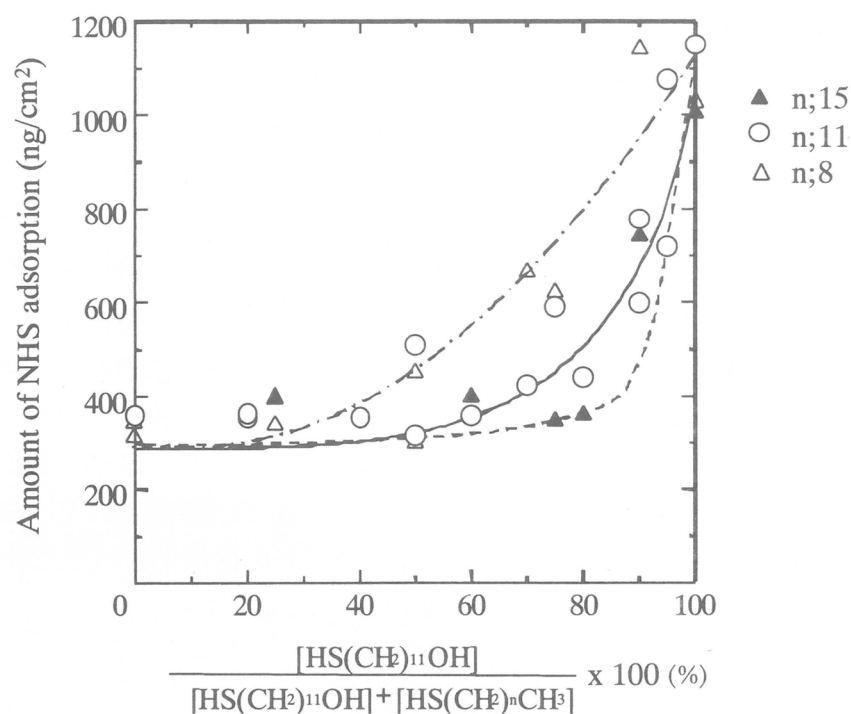


Figure.5 Amount of human serum protein adsorbed on mixed SAM plotted against the percent of $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ in reaction mixtures.

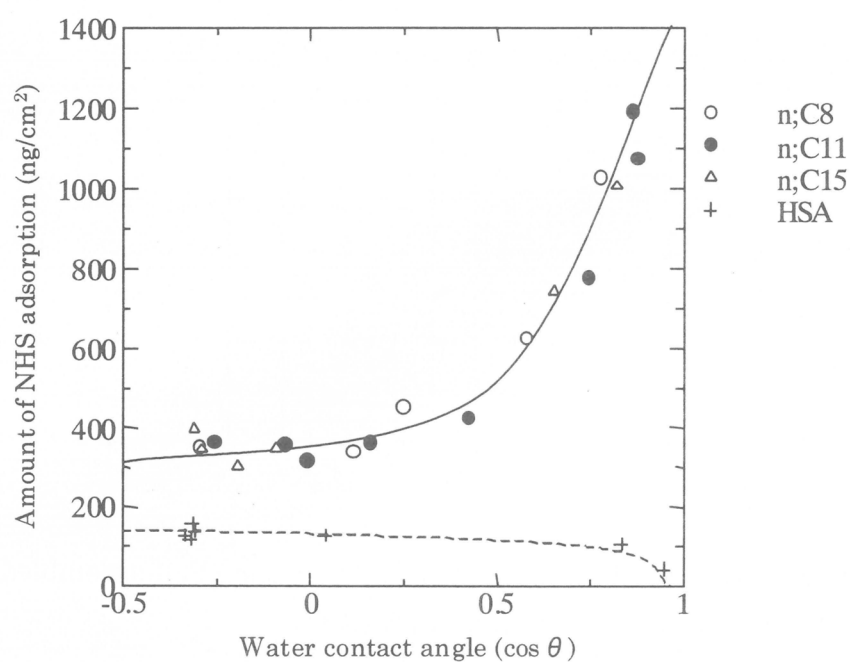


Figure.6 Amount of human serum protein adsorbed on mixed SAM plotted against water contact angles.

As a reference, amount of HSA adsorption was also shown.

○;C8-CH₃ ●;C11-CH₃ △;C15-CH₃ +;Human serum albumin

末端がメチル基のアルカンチオールの種類にかかわらず、同一曲線上にのり、タンパク吸着量と表面の水接触角に強い相関があることがわかった。SAM 表面の水接触角と SAM 表面の吸着タンパク中の C3b に対する抗ヒト C3b 抗体の吸着量の関係を図 7 に示した。この場合もほぼ同一曲線にのっていた。アルブミンの吸着量は、C3b と逆の相関を示し、C11-OH 含量が多い SAM ほど吸着量は小さかった。SAM 表面上へのヒト血清タンパク吸着量と、その上に付いた抗ヒト C3b 抗体量とは同一傾向を示していること、また、アルブミンの吸着量は SAM の接触角が高くなると増加することなどから、SAM 表面に吸着した血清タンパク質で、水接触角の上昇とともに吸着していったタンパク質の多くは C3b だと考えられる。これは、図 1 に示したように C3b と表面の水酸基とが反応する補体第二経路の活性により C3b が固定化されたためと考える。

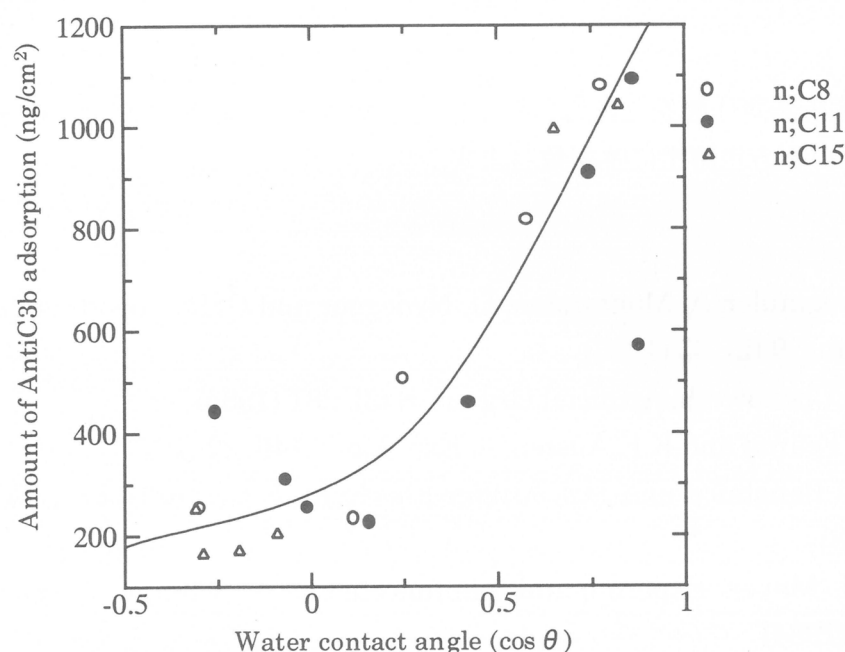


Figure.7 Amount of Anti-human C3b antibody immobilized on the NHS protein layer against water contact angles.

○;C8-CH₃ ●;C11-CH₃ △;C15-CH₃

考察

SAM 表面組成は、SAM 作製に用いた溶液中のアルカンチオールの組成比には必ずしも一致しないこと、⁽¹⁰⁾ また、長さの異なるアルカンチオールの混合 SAM 上では長鎖アルカンチオールのコンフォメーション変化や水酸基間の相互作用により、Cassie の関係式を満たさなくなるとも報告されている。⁽¹¹⁾ 今回アルキル基の長さの異なる片末端にメチル基を有するアルカンチオールを用いて作製した SAM 上において、図 6 と 7 に示したように血清タンパクの吸着量、さらにその上への抗ヒト C3b 抗体の吸着量が SAM の水接触角とよい相関を示すことから、水接触角は SAM 上に存在し、かつ C3b の求核置換反応を行

いう水酸基量をよく反映しているものと考える。

従来、人工材料と生体との相互作用を調べる目的で血清アルブミンの人工材料への吸着量が測定されてきた。本研究の調べのとおり、SAM 上への血清タンパクの吸着量とアルブミンの吸着量は図6示したように逆の傾向を示し、人工材料へのアルブミン吸着量の測定が人工材料と生体との相互作用の決してよい指標ではないことを示している。補体等生体物質と特異的に相互作用すると予想される人工材料の生体適合性を調べる場合には、より特異性の高い測定を行う必要があると考える。

今回用いた SAM によるモデル化表面は人工臓器作製に用いられている材料よりは、よく特性づけされた表面を提供できること、また、SPR は感度が高く、また水中における吸着過程を経時的に追跡できるなど優れた特性がある。この両方法の組み合わせは、人工材料と生体との相互作用を解析するうえで非常に有効な方法であると考ええる。

謝辞

SPR 解析装置作製をご指導いただいた京都大学工学研究科高分子化学専攻、伊藤紳三郎教授と三ツ石方也博士に感謝致します。

Reference

- (1) E. Wegmüller, A. Montandon, U. Nydegger and C. Descoeurdes, Intern. J. Artificial Organs, 9 (2), 85 (1986)
- (2) D.E. Chenoweth, Artificial Organs, 8 (3), 281 (1984)
- (3) D.T. Fearon and K.F. Austen, J. Exp. Med., 146, 22 (1977)
- (4) M.K. Pangburn and H.J. Müller-Eberhard, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 75, 2416 (1978)
- (5) M.M. Mayer, Experimental Immunochemistry (Charles C. Thomas, Springfield), 133 (1984)
- (6) L.P. Kevin and G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc, 115, 10714 (1993)
- (7) 伊藤紳三郎, 高分子, 43 巻 2 月号, 106 (1994)
- (8) A.B.D. Cassie, Discuss Faraday Soc., 3, 11 (1948)
- (9) H.W. Fox and W.A. Zisman, J. Colloid Sci., 5, 514 (1950)
- (10) C.D. Bain, Joe Evall, and G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc, 111, 7155 (1989)
- (11) C.D. Bain and G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc, 111, 7164 (1989)

高分子溶融物の等二軸伸長流動

升田 利史郎^{*1}, 高橋 雅興^{*2}

T. Masuda and M. Takahashi

^{*1}京都大学工学研究科材料化学専攻, ^{*2}京都工芸繊維大学繊維学部

1. はじめに

高分子溶融物のせん断変形流動下におけるレオロジー的性質と分子量、分子量分布、枝分かれなどの分子特性の間の関係については古くから多くの研究がある。しかし、伸長変形流動に関してはこの分野の研究は少ない。特に二軸伸長流動挙動に及ぼす上記の分子特性の影響については、ほとんど研究されていない。分子論的立場にたつ高分子濃厚系の伸長流動挙動の研究は、個々の高分子鎖の変形挙動の分子的解釈および複数の流動様式にも耐えうる構成方程式の検索と構築に極めて重要である。

一方では、高分子溶融物の伸長変形下でのレオロジー挙動の測定は、高分子材料の加工性を評価する上で重要であると考えられている。射出成形、フィルム成形、真空成形など高分子加工のあらゆる場合に伸長流動変形が関与しているからである。

本研究においては、多分散および単分散ポリスチレン (PS) を試料として、その溶融状態における等二軸伸長流動挙動に対する分子量および分子量分布の影響を調べた。

2. 試料と測定

測定試料として、分子量分布が極めて狭いポリスチレン(単分散 PS) ($M_w = 1.06 - 28.9 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.03 - 1.06$)、多分散 PS ($M_w = 2.39 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.26$) および単分散 PS の混合物 (M_w がほぼ一定で二様分子量分布を持つ高分子量成分の異なる二つの混合試料) を用いた。

等二軸伸長流動の測定は、著者らが先に開発した潤滑スクイーズ式の二軸伸長レオメーターにより行った。測定結果には温度・時間の換算則を適用して換算伸長ひずみ速度の異なる応力(粘度)成長曲線の合成曲線とした。各試料のゼロせん断粘度、特性緩和時間などを求めるための線形粘弾性特性解析には、Rheometrics Dynamic Spectrometer(RDSII)を使用した。

3. 結果と考察

2.1 分子量の影響

図1は単分散試料 F-20 の二軸伸長粘度成長関数の合成曲線を種々の換算ひずみ速度について示したものである。実線は線形粘弾性測定から計算した線形領域の応力成長曲線に対応するものである。この図を注意深く見ると単分散ポリスチレン溶融物の粘度成長曲線は、換算ひずみ速度の値によって三様の挙動が見られる。(1)低いひずみ速度では、曲線は線形の線に沿って増加し、一旦定常値に達し再び上昇する。(2)中程度のひずみ速度では、一度線形の線から下にずれ、再び線形の定常値に達する。(3)高いひずみ速度では、時間とともに線形の線から下方にずれて低い定常値に到達する。これらの挙動はせん断変形下および一軸伸長変形下での挙動とは異なっている。この様子を成長過程の粘度の線形値からのずれをひずみに対して描いた図として示したのが図2である。

図3は線形の二軸伸長粘度の定常値で換算した非線形の定常値を特性緩和時間で換算したひずみ速度に対してプロットしたものである。せん断粘度でよく知られているのと同様

に、ほぼ一本の曲線で表すことが出来る。しかし、非ニュートン粘性の始まる換算ひずみ速度が $0.05 - 0.1$ せん断の場合 ($0.5 - 1.0$) より一桁低いことがわかる。

2.2 分子量分布の影響

図4は二様分子量分布を持つポリスチレン試料の二軸伸長粘度成長の合成曲線である。図1の単分散試料の場合に比べて似ているが、第二の場合（ひずみ軟化に続く定常値）が見られない。このことは図2に対応した図5によりわかる。種々の広い分子量分布を持つ試料の二軸伸長粘度の定常値にひずみ速度依存性を図6に示す。実線は図3で得られた単分散試料のものである。分子量分布が広がると、一本の曲線では表せないことがわかる。

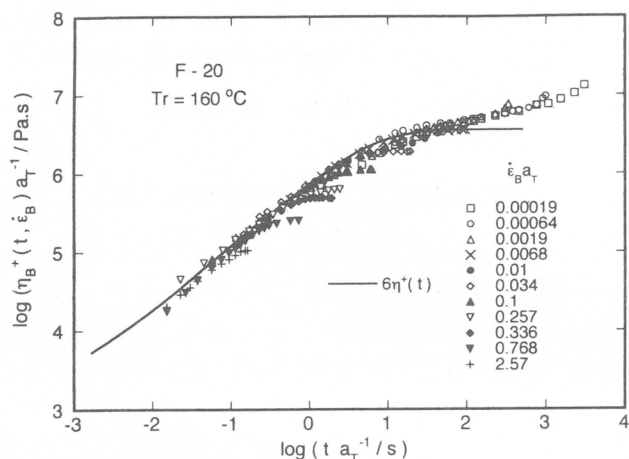


図1. Master curves of biaxial stress growth coefficient η_B^+ for F-20 reduced to 160 °C.

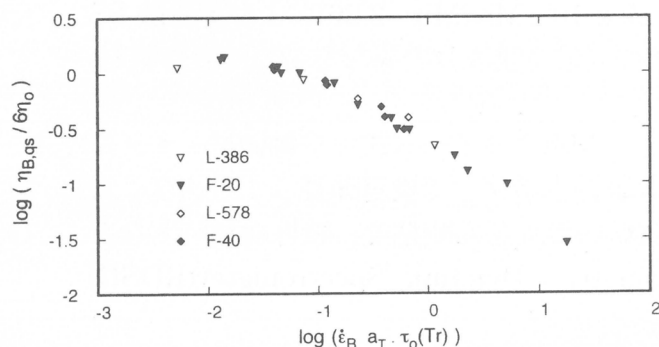


図3. Reduced quasi-steady-state biaxial viscosity as a function of reduced strain rate.

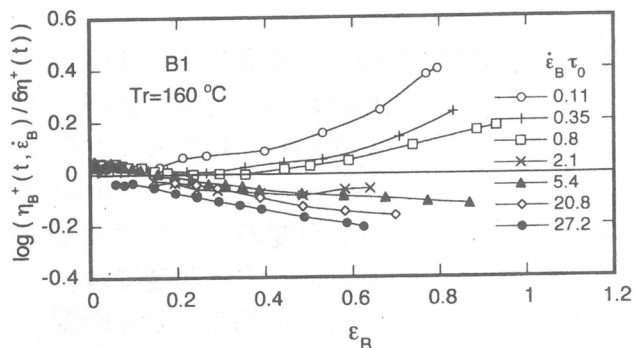


図5. Deviation of the biaxial stress growth coefficient η_B^+ from the linear viscoelastic value $6\eta^+(t)$ at different reduced strain rates for B1 at 160 °C.

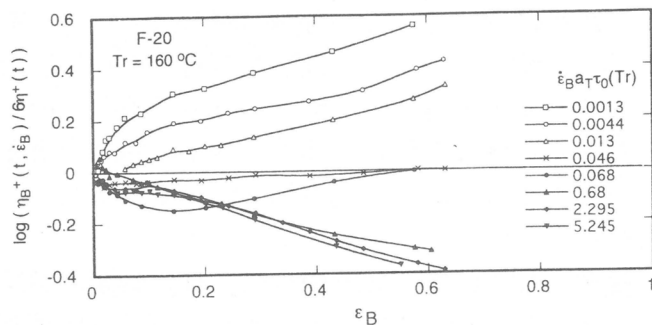


図2. Deviation of the biaxial stress growth coefficient η_B^+ from the linear viscoelastic value $6\eta^+(t)$ at different reduced strain rates $\epsilon_B \tau_0$ for F-20 at 160 °C.

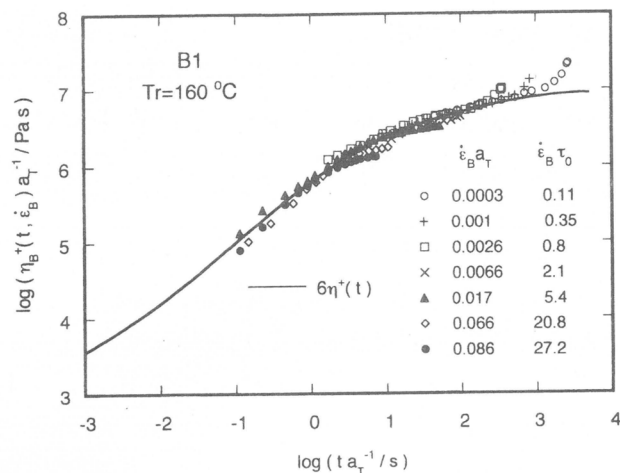


図4. Master curves of biaxial stress growth coefficient η_B^+ for B1 reduced to 160 °C.

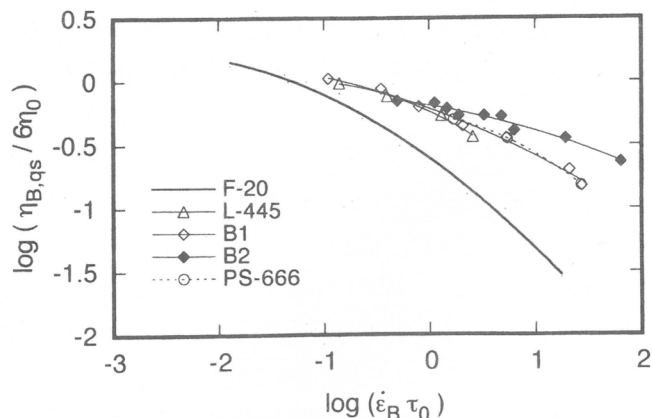


図6. Reduced quasisteady-state biaxial viscosity as a function of reduced strain rate.

酵素触媒による芳香族化合物の酸化重合

小林 四郎¹、宇山 浩¹、外波弘之¹、東村秀之²、小口貴久²

S. Kobayashi, H. Uyama, H. Tonami, H. Higashimura, T. Oguchi

¹京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

²精密重合研究体

1. はじめに

我々は酵素触媒を用いる *in vitro* 高分子合成（「酵素触媒重合」）を系統的に研究してきた。酵素触媒は一般の化学触媒と比較して、穏和な条件下での優れた反応加速作用、高い選択性（基質、立体、位置選択性）といった特徴を有している。これらの特徴を有機合成に取り込む試みは古くから行われてきた。工業プロセスに発展した例もあり、現在では酵素は有機合成の一般的触媒としての地位を得ている。ここ 10 年余、このような酵素の高次機能を重合触媒として活かすことにより、モノマーユニットの構造と配列、立体規則性等が厳密に制御された新しい重合反応が開拓されてきた。これにより、従来法では合成不可能であった複雑な構造をもつ天然高分子や高度に構造制御された新規な非天然高分子の合成が可能となった。また、環境問題への関心の高まりの中で、環境負荷の小さい高分子合成プロセスとしても酵素触媒重合は有望で、Green Polymer Chemistry の例を提供すると考える。本稿では、機能材料創製を目的とした酸化還元酵素及びそのモデル錯体を触媒とするフェノール類の酸化重合について述べる¹⁾。

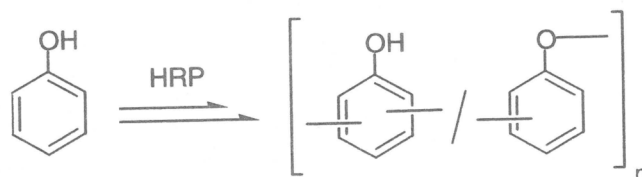
2. フェノール類の酵素触媒重合

安価なフェノール類を主原料とする高分子材料に関する研究は多く、上市されているフェノール系ポリマーの代表例としては、フェノール樹脂（ノボラック樹脂、レゾール樹脂）とポリ（1,4-フェニレンオキシド）（PPO）が挙げられる。フェノール樹脂は酸あるいはアルカリ触媒によるフェノール類とホルマリンの付加-縮合により製造される熱硬化性樹脂である。安価でありながら、優れた物性を有していることから幅広く用いられてきた。しかし近年、毒性の高いホルマリンを用いていることから、その使用が制限されつつある。また、PPO は 2,6-ジメチルフェノールの酸化重合により製造される。PPO は耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、ポリスチレンとのブレンド品が変成 PPO 樹脂として上市されている。しかし、PPO の合成はモノマーが 2,6-二置換フェノールに限定される。このような現状から、幅広い構造のフェノール類からの新しいポリフェノール合成が強く望まれていた。

ペルオキシダーゼは、過酸化水素を水素受容体として種々の物質の酸化反応を触媒する。

この酵素は動植物界に広く存在しており、生体内で生じる活性酸素種に対する防御機能に関与していると考えられている。ポリフェノール合成には、西洋ワサビペルオキシダーゼ (HRP) が主に用いられてきた。

Scheme 1



HRP は様々なペルオキシダーゼの中でも機

能や構造が良く調べられており、インドール酢酸やエチレンの分解及び生合成に、またリグニンの生成に関与している。HRP は分子量約 4 万で、活性中心に鉄プロトポルフィリンを有するヘムタンパクである。ペルオキシダーゼは種々のフェノール、アニリン類を酸化することが知られており、水中での酸化反応ではポリマーと思われる不溶物の生成が確認されている。しかし、これらの分子量、構造は明らかではない。

我々は最も単純かつ重要なフェノール類化合物として無置換フェノールをモノマーとして取り上げ、HRP 触媒による重合を検討した^{2,3)}。1,4-ジオキサンとリン酸緩衝液(pH 7)の混合溶媒(80:20 vol%)中で重合を行ったところ、淡黄色の粉末状ポリマーが収率 72% で得られた。ポリマーは部分的に DMF、DMSO に可溶で、可溶部の分子量は 3 万 5 千であった。ポリマーの構造解析を NMR, IR により行ったところ、フェニレンユニットとオキシフェニレンユニットの混合体であることがわかった(組成比約 1:1) (スキーム 1)。さらに含水メタノール中で重合を行うことにより、可溶性ポリフェノールが得られた⁴⁾。また、ポリマーの組成比は溶媒組成(主にメタノールと緩衝液の混合比)に大きく依存した。分子量の制御は置換フェノールとの共重合により達成された。フェノールと 2,4-ジメチルフェノールの共重合では、フェノールの仕込み比を減らすことにより分子量が減少した。

フェノールからのポリマーは明確なガラス転移温度及び融点を有していない。また、ポリマーの熱安定性を TG を用いて評価したところ、窒素下での 10% 重量損失温度は 387°C であり、本ポリマーが優れた耐熱性を有していることがわかった。また、窒素下、1000°C で焼成を行ったところ、炭化ポリマーが収率 43% で得られた。

酵素触媒重合により得られるポリマーは溶解性が低い場合が多いが、メタ体のアルキルフェノールの場合、重合溶媒を検討することにより有機溶媒に可溶のポリマーが得られた⁵⁾。モノマーに m-クレゾール、触媒に HRP、溶媒にメタノールとリン酸緩衝液(pH 7)の混合溶媒(50:50 vol%)を用いたところ、ほぼ定量的に分子量 1500 のポリマーが得られた。生成ポリマーはメタノール、アセトン、DMF、DMSO、THF、クロロホルムといった極性溶媒に易溶であった。このポリマーは 204°C にガラス転移温度を有しており、窒素下での 5% 重量損失温度は 336°C であった。

m-置換フェノールの重合挙動は酵素種に大きく影響を受けた。アルキル置換基の場合、HRP 触媒では置換基が小さいほど、大豆ペルオキシダーゼ (SBP) 触媒では置換基が嵩高

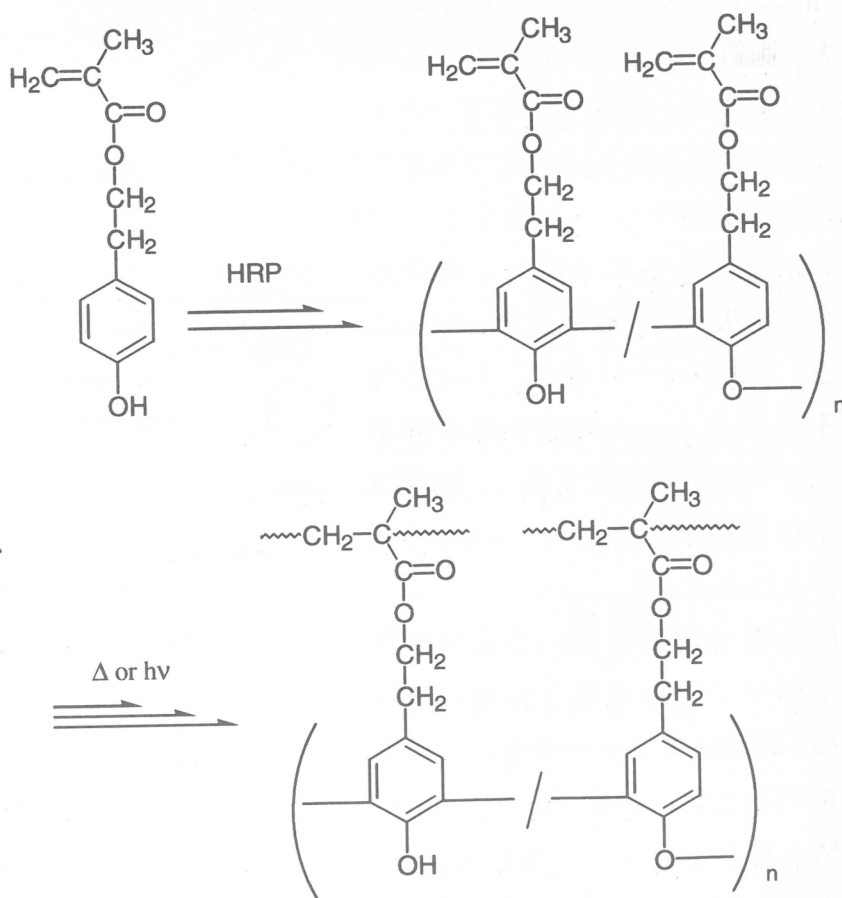
いほど収率が向上した。これらのモノマーの酸化されやすさは、電子の外れやすさと考えることができ、通常、電子は最高被占軌道(HOMO)から外れるので、分子のHOMOのエネルギーを計算すればその目安となる。その結果、これらのアルキルフェノールのHOMOレベルはほぼ等しく、重合結果は置換基の体積に大きく依存することがわかった。また、ほぼ同体積の置換基をもつメチル、クロロ、ブロモ置換フェノールの重合では、HOMOレベルが低いほど、すなわち酸化されにくいモノマーほど、収率が低下した。

酵素触媒重合によるポリフェノール合成は、従来のフェノールを基盤とする高分子合成に比べ次のような特徴を有している、(i)毒性のあるホルマリンを用いない、(ii)幅広い構造のフェノール類が重合し、従来法では合成困難な新規構造のポリフェノールが得られる、(iii)反応条件により分子量、溶解性、形態を制御できる、(iv)穏和な条件(室温)で重合が進行する、(v)操作が簡便である。酵素の使用量が非常に少なく、ターンオーバー10万以上の系もある。また、生成ポリマーは比較的優れた耐熱性を有しており、以下に示すように機能性ポリマーとして有望である。

3. 硬化性ポリフェノール

機能を付与したポリフェノールも酵素触媒重合により簡便に合成できる。我々はビスフェノール A からの重合体が熱硬化性を有することを見いだした。ビスフェノール A はポリカーボネートやエポキシ樹脂の出発原料として工業的に重要である。触媒に SBP を用い、有機溶媒と緩衝液の混合溶媒中で重合を行ったところ、極性有機溶媒に易溶のポリマーが得られた⁶⁾。重合条件(有機溶媒種及び混合比)を検討することにより、高収率(90%以上)の系が見いだされ、また分子量も制御可能であった。生成ポリマー

Scheme 2



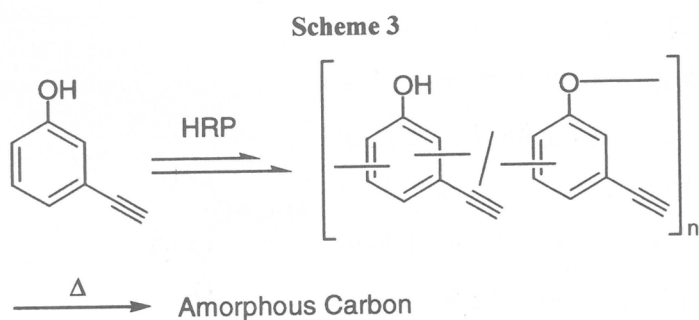
(分子量：4 千、ガラス転移温度：154℃) は熱硬化性を有していた。真空下、150℃で4時間加熱すると、ポリマーは不溶性となり、ガラス転移温度は170℃に上昇した。

ペルオキシダーゼは特定の条件下でビニルモノマーの重合触媒としても作用することが報告されている。そこで、メタクリル基含有フェノールのペルオキシダーゼ触媒による重合を試みた (スキーム2)⁷⁾。含水アセトン中で重合を行った場合、極性溶媒に可溶の粉末状ポリマー (分子量1400) が得られた。生成物の NMR 分析により、メタクリル基は反応に関与せず、フェノール部位のみが官能基選択的に重合したことがわかった。

本ポリマーは側鎖にメタクリル基を有しており、反応性高分子としての応用が期待される。DSC 分析では、1 回目の昇温で 100℃に発熱ピークが見られ、昇温後のサンプルはあらゆる溶媒に不溶となったことから、100℃で熱硬化することがわかった。この硬化温度は他の反応性基を持たないビスフェノール A からのポリマーの硬化温度よりはるかに低い。また、フィルム状ポリマーに光照射することにより、不溶化した。これは本ポリマーがレジスト材料として使える可能性を示唆するものである。

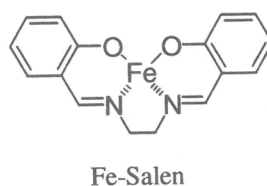
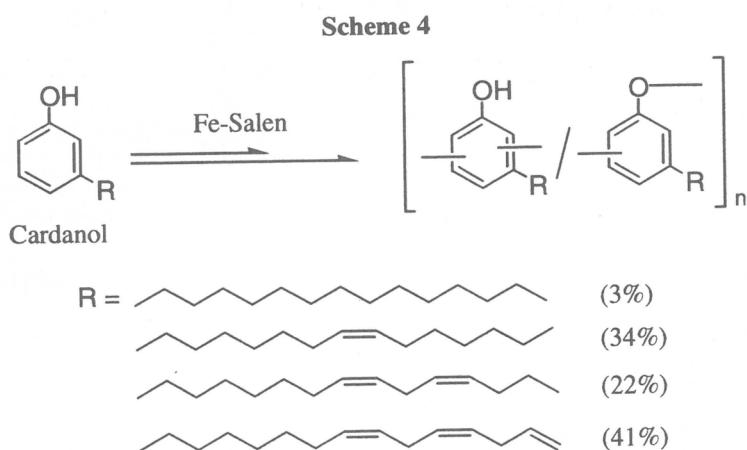
アセチレン基を有するポリフェノールの酵素合成が報告されている。

HRP を触媒に用い、含水メタノール中で *m*-エチニルフェノールの重合を行うと、側鎖にエチニル基を有する可溶性ポリフェノールが生成した (スキーム3)。本ポリマーは室温でも徐々に硬化反応が進行し、不溶化する。200℃



での加熱によりアセチレン結合が完全に消失し、架橋ポリマーが生成する。本ポリマーは焼成における残存率がフェノール樹脂や他の酵素法ポリフェノールより高く、機能性炭素材料の前駆体としての応用が期待される。

酸化還元酵素を用いる重合は含水溶媒中で重合を行う必要があるため、疎水性モノマーの重合には不向きであった。最近、鉄サレン錯体が酸化重合触媒として用いられた。鉄サレンはペルオキシダーゼのモ



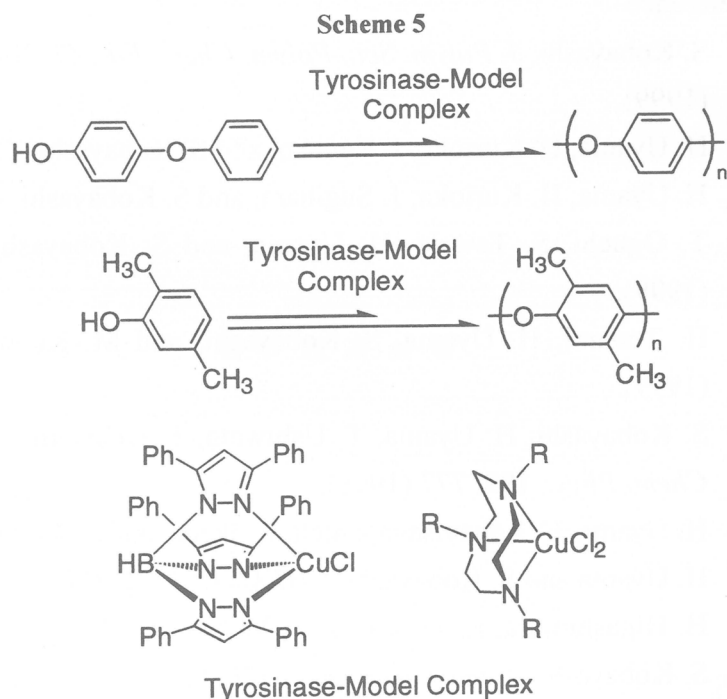
デル錯体とみなすことができる。2,6-ジメチルフェノールからは PPO、p-t-ブチルフェノールやビスフェノール A からは可溶性ポリフェノールが合成された。触媒量はモノマーに対して 0.1 モル% で十分であり、高い重合活性が明らかとなった。

カシューナッツ殻液に含まれる主成分（アナカルド酸）の加熱処理により得られるカルダノールはメタ位に 0~3 の長鎖不飽和基を有するフェノール脂質である（平均不飽和度 2）。カルダノールは食用カシューナッツを得る工程で多量に生成する副産物であり、その有効利用が望まれていた。カルダノールはペルオキシダーゼ触媒によって重合するが（スキーム 4）、可溶性ポリマーを高収率で得ることはできなかった。そこで鉄サレン触媒を用い、1,4-ジオキサンあるいは THF 中で重合を行ったところ、収率の向上が認められた⁸⁾。さらに本ポリマーはナフテン酸コバルトを触媒とする空気酸化により硬化し、優れた光沢性、膜物性を有する硬化膜を与えた。

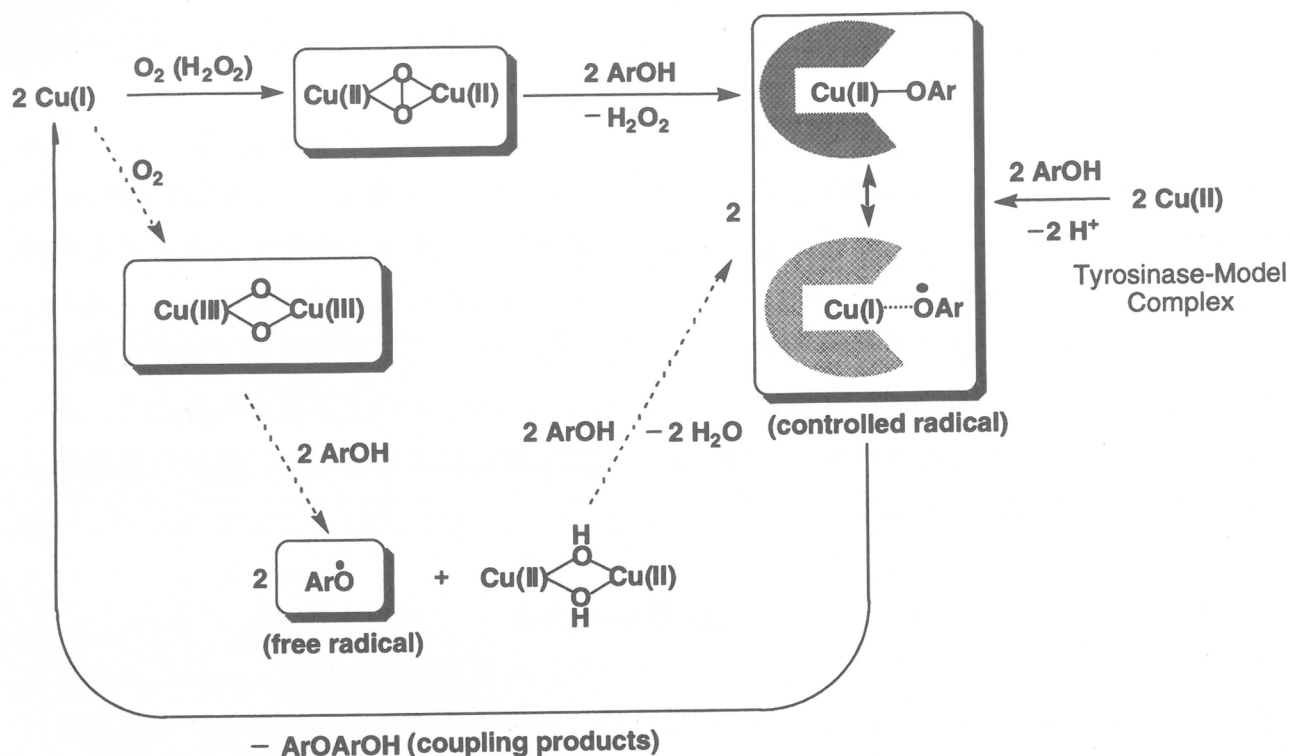
5. チロシナーゼモデル錯体を用いる結晶性 PPO の合成

銅タンパクであるチロシナーゼはモノフェノールを o-ジフェノールに、さらに o-キノンに酸化する反応を触媒する酵素であり、各種動物、高等植物のメラニン細胞中に見出されている。我々は世界で初めて、チロシナーゼのモデル錯体を触媒とする 4-フェノキシフェノール（PPL）の酸化重合による結晶性 PPO の合成に成功した（スキーム 5）⁹⁾。これまでのフェノール類の酸化重合では、フェノキシラジカルのカップリング選択性が制御できなかった。そこでチロシナーゼの反応機構を参考にし、求核的な活性酸素錯体によりフェノラート錯体を形成させれば、フェノキシラジカルのカップリングを制御できると考えた（スキーム 6）。具体的にはチロシナー

ゼのモデル錯体からの求核的 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2$ 錯体錯体に着目し、PPL の重合触媒に用いた。本触媒は PPL からプロトンを引き抜き、phenoxo copper (II) 錯体を生成する。本中間体は phenoxo radical copper (I) 錯体と等価である。これらはフリーラジカルではなく、コントロールラジカルであり、位置選択性の発現が期待される。実際、本触媒は高いパラ選択性を示し、PPL から生成ポリマーは 170°C 以上の融点を示した。尚、同様の反応条件下での銅/アミン系及



Scheme 6



び AIBN による酸化重合では、得られるポリマーに融点は観測されなかった。さらに 2,5-ジメチルフェノールの重合では、融点 300℃以上の結晶性ポリマーが得られた。本ポリマーは新規スーパーエンブラとして、その用途開発が期待される。

Reference

1. S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **37**, 3041 (1999); 小林四郎、高分子、**48**, 124 (1999).
2. H. Uyama, H. Kurioka, I. Kaneko, and S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 423 (1994).
3. H. Uyama, H. Kurioka, J. Sugihara, and S. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 189 (1996).
4. T. Oguchi, S. Tawaki, H. Uyama, and S. Kobayashi, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 401 (1999).
5. H. Tonami, H. Uyama, S. Kobayashi, and M. Kubota, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 2365 (1999).
6. S. Kobayashi, H. Uyama, T. Ushiwata, T. Uchiyama, J. Sugihara, and H. Kurioka, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 777 (1998).
7. H. Uyama, C. Lohavisavapanich, R. Ikeda, and S. Kobayashi, *Macromolecules*, **31**, 554 (1998).
8. H. Uyama and S. Kobayashi, *CHEMTECH*, **29** (10), 22 (1999).
9. H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, M. Kubota, A. Shiga, A. Terahara, H. Uyama, and S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8529 (1998).

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 57
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol. 57)
Published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto University, Kyoto, Japan

日本化学繊維研究所 第57回講演集

2000年6月15日 印刷
2000年6月20日 発行

財団法人日本化学繊維研究所

編集兼発行者 長尾 真

発行所 財団法人 日本化学繊維研究所

京都市左京区吉田河原町14
(財)近畿地方発明センター内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 57
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 57)

June 2000