

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 5 8 集

2 0 0 1 年 3 月

日本化学繊維研究所 講演集

第 5 8 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 58
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 58)

March 2001

2001年3月

財団法人 日本化学繊維研究所講演会 (第58回)

[第58回講演会：平成12年11月14日、京大会館210号室]

目 次

1. リビングラジカル重合の最近の展開 (1)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○上垣外 正 己、安 藤 剛
澤 本 光 男、
2. 酵素触媒重合による人工多糖の合成と高次構造形成 (9)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 ○小 林 四 郎、坂 本 純 二
*京都大学木質科学研究所 木 村 俊 作、大 前 仁
杉 山 淳 司*
3. ポリ- α -メチルスチレンとそのオリゴマーの平均二乗回転半径 (17)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 吉 崎 武 尚
4. 水素結合超分子の液晶相と熱可逆ゲル化 (21)
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
5. 高分子物理ゲルの構造 (27)
京都大学化学研究所 ○梶 慶 輔、金 谷 利 治
西 田 幸 次、大 倉 正 寿
竹 下 宏 樹
6. 高分子ゲルの体積流による膨潤 (31)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 ○升 田 利史郎、瀧 川 敏 算
高 橋 克 典
7. 電子線分光型電子顕微鏡を用いた高分子多成分多相系の観察 (37)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○長谷川 博 一、山 内 一 浩
田 中 斎 仁、橋 本 竹 治
8. 走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)の開発と高分子科学への応用：
高分子単分子膜の2次元相分離構造の解析 (43)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○伊 藤 紳三郎、青 木 裕 之
9. 配向したヘリックスペプチド薄膜の調製と表面電位発生 (53)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 木 村 俊 作
10. 高分子固体電解質としての分岐形ポリ(オキシエチレン) (59)
京都大学化学研究所 ○糴 谷 信 三、村 上 昌 三*
京都工芸繊維大学工学学部 池 田 裕 子
***三重大学医学部脳神経外科
11. 脳血管内治療デバイスの開発 (75)
京都大学再生医科学研究所 ○岩 田 博 夫、筏 義 人**
鈴鹿医療科学大学 滝 和 郎*
***三重大学医学部脳神経外科

特別講演

- 新世紀に活躍する産業資材用繊維・その目覚ましい現状と将来展望 (85)
元・京都工芸繊維大学繊維学部 松 本 喜代一

リビングラジカル重合の最近の展開

澤本 光男・上垣外 正己・安藤 剛

Mitsuo Sawamoto, Masami Kamigaito, Tsuyoshi Ando

京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

ラジカル生成・生長反応の精密制御に基づく「リビングラジカル重合」の開発は、1990年代初頭から世界的に急展開を見せ、21世紀を迎えてさらに発展しつつある¹⁻³⁾。我々は独自の考え方により「**遷移金属錯体によるリビングラジカル重合**」を先駆けて見だし²⁾、新規重合系と触媒・開始剤系の系統的開発と高分子の精密合成を続けている(図1)。通産省・NEDO・JCHによる「独創的高機能材料創製技術」プロジェクトにおいても、ラジカル重合におけるポリマーの分子量と立体構造の精密制御を中心に広範な研究が展開されてきた。

これらの成果により、図1に示したような「ドーマント種」(共有結合種)と「活性種」との平衡に基づくリビングラジカル重合が可能となるという考え方は、多くの事例によってほぼ確立されたように見える。これに伴い、リビングラジカル重合が可能なモノマーとそれらの開始剤系・触媒の範囲が拡張され、精密合成可能な高分子材料の種類も急速に増加しつつある。しかしその一方で、今後解決すべき課題も明確になり始めた。たとえば、より高活性・高効率で適用範囲の広い金属触媒やリビング重合系の開発、環境適合型精密重合としても重要な水中でのリビングラジカル重合の体系化と一般化、精密ラジカル重合独自の高分子材料の探索、などである。

ここでは、これらの課題を念頭に、とくに下記の4点について我々の最近の研究成果を要約した。

- (a) 高適合性触媒(新規ハーフメタロセン型ルテニウム錯体)
- (b) 高速リビングラジカル重合(添加剤の探索)
- (c) 水中でのリビング懸濁重合(ルテニウムおよび鉄錯体)
- (d) リビングランダム共重合(分子量の精密制御)

2. 高適合性金属触媒の開発—新規ハーフメタロセン型ルテニウム錯体

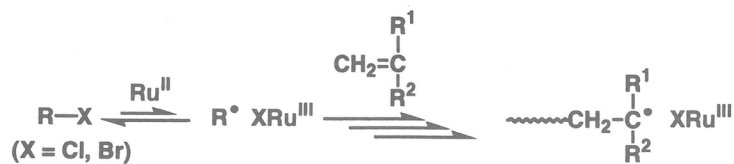
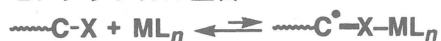
ルテニウム錯体はリビングラジカル重合の触媒として有効であるが、とくに従来のハロゲン化物型錯体に加えて、図1に示したようなハーフメタロセン型ルテニウムおよび鉄錯体を触媒として検討した。種々のモノマーに対する重合の結果を図2に要約して示す。これらの触媒は少なくとも2種以上のモノマー群に有効で、従来より汎用性に優れていることがわかる。

たとえば、インデニル基をもつRu(II)錯体はとくにメタクリル酸エステルに有効で、

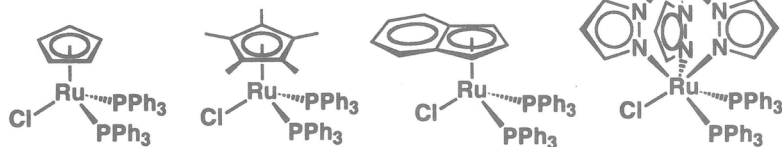
遷移金属錯体による dormant種からの可逆的ラジカル生成

→ 生長ラジカル濃度の減少 → 二分子停止反応の抑制

→ リビングラジカル重合



● Half-Metallocene Ru(II) Complex



● Half-Metallocene Fe(II)-Halide Complex

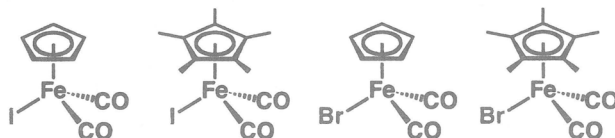


図 1. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合—考え方と種々の新規錯体。

リビングラジカル重合—モノマーと遷移金属触媒					
モノマー	CH ₂ =C(CH ₃)C(=O)OCH ₃	CH ₂ =CH(Ph)	CH ₂ =CHC(=O)OCH ₃	CH ₂ =CHC(=O)N(CH ₃)CH ₃	
金属触媒					
	○ (-Cl, -Br)	△	△ (-Br, -I)	△ (-Br)	
	○ (-Cl)	○ (-Br)	△ (-Cl, -Br)	×	
	×	○ (-I)	○ (-I)	△ (-I)	
	○ (-Cl)	○ (-Cl, -Br)	○ (-Br)	—	

○ : 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 2. 種々の遷移金属錯体によるリビングラジカル重合と適合モノマー。

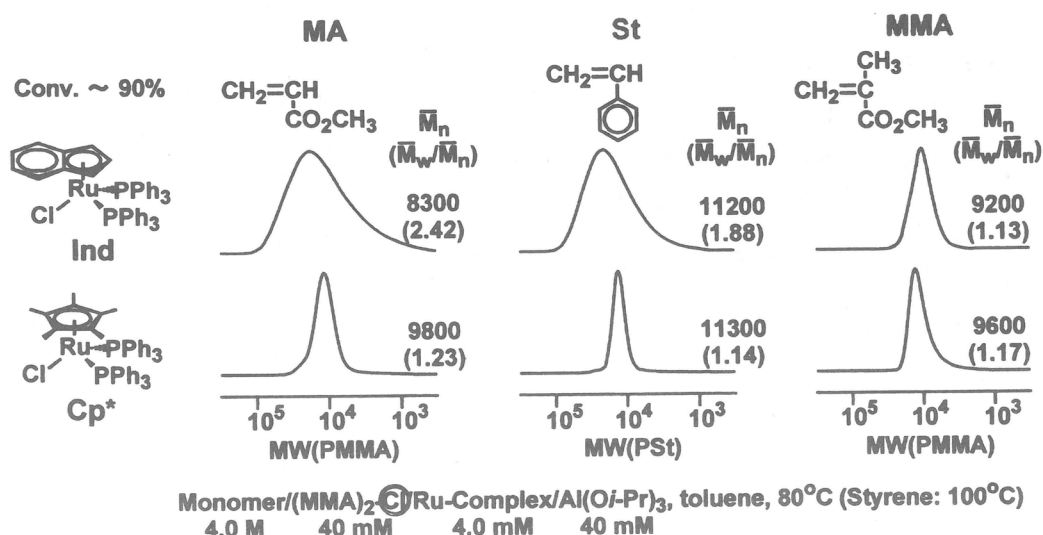


図3. RuCl(Cp*)(PPh₃)₂錯体によるリビングラジカル重合。

分子量分布の狭いポリマーを与えるが、アクリル酸エステルには活性が低いという欠点もあった。これに対して、ペンタメチルシクロペンタジエニル (Cp*) を置換基とするルテニウム錯体 [RuCl(Cp*)(PPh₃)₂] (Ph = C₆H₅) は、適当な開始剤と組み合わせると、メタクリル酸エステルのみならず、アクリル酸エステルおよびスチレンという構造と反応性が異なる3群のモノマーに共通して有効であり、インデニル基を持つ錯体と同条件で比較して分子量分布の極めて狭いリビングポリマーを与えることが見いだされた(図3)。同様な鉄錯体もアクリル酸エステルとスチレンに有効である。

このように、適度な電子供与性・共役型置換基を持つハーフメタロセン型ルテニウムおよび鉄錯体が、リビングラジカル重合において、従来より適合性の高い触媒であることが明らかとなった。

3. 高速リビングラジカル重合—添加剤の探索

汎用性に加えて、より高速で進行するリビングラジカル重合も求められている。これは、一般にドーマント種の関与するリビング重合では、各時刻の生長種(活性点)の濃度が低くなるように開始剤系と生長末端が設計されているため、(ある意味では必然的に)重合が通常のラジカル重合より遅い場合が多いためである。この課題に対して、我々は開始剤系の添加物を種々検討した。

これまでにルテニウム錯体触媒系の添加物として金属アルコキシドが知られているが、それら以外に、とくにアルキルアミンが有効であることを見いだした。たとえば、インデニル錯体 [RuCl(Ind)(PPh₃)₂] によるメタクリル酸メチル(MMA)の重合では、アルコキシドの存在下では重合が完結するのに20時間程度が必要であるが、同条件でブチルアミンを用いると約5時間で終了し、分子量の精密制御も可能であった(図4; 次ページ)。

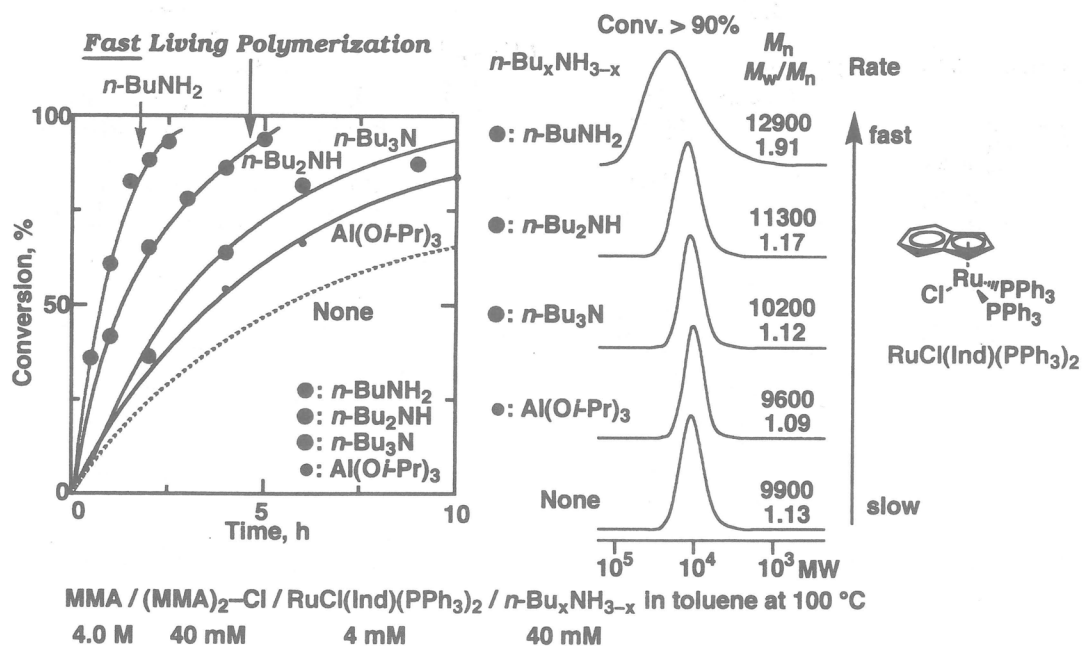


図4. $\text{RuCl}(\text{Ind})(\text{PPh}_3)_2$ 錯体によるMMAの重合—添加物による加速。

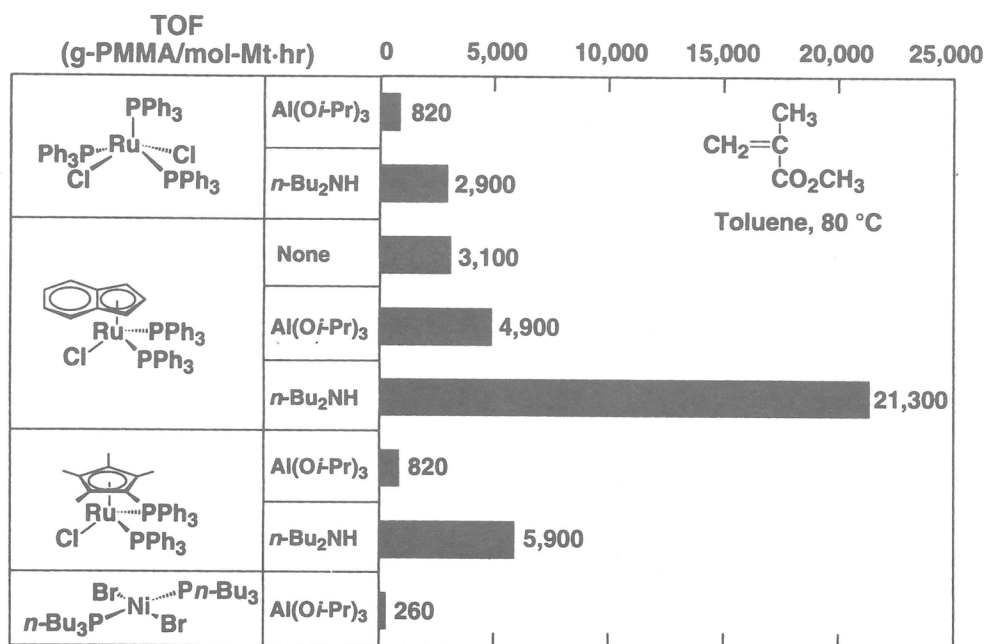


図5. 種々の金属錯体によるMMAの重合—添加物による加速の比較。

図5には、種々の錯体によるMMAのリビングラジカル重合において、添加物により重合がどの程度加速されるかを比較した。ここでは、加速の尺度として、1モルの金属錯体当たり、1時間に生成するポリマーの重量を用いている。たとえば、インデニル錯体の場合、添加物をアルミニウムアルコキシドからアミンに変換すると、重合が約5倍加速されることがわかる。

4. 水中でのリビング懸濁重合—ルテニウムおよび鉄錯体触媒による展開

リビングラジカル重合が水中でも可能であれば、ラジカル重合の特長を生かした新しい精密重合として、また環境に適合した重合の可能性としても興味が持たれる。すでに我々は、一連のルテニウム錯体が水中でも失活することなく、懸濁系でリビングラジカル重合の触媒となることを報告している(図6)²⁾。

一方、鉄の2価錯体のうち、臭素化物 $[\text{FeBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ は水と接触すると直ちに失活するが、 Cp^* 型錯体 $[\text{FeICp}^*(\text{PPh}_3)_2]$ は水に対して安定であり、スチレンとアクリル酸エステルリビング重合を水中でも可能とすることが最近見いだされた(図7)。

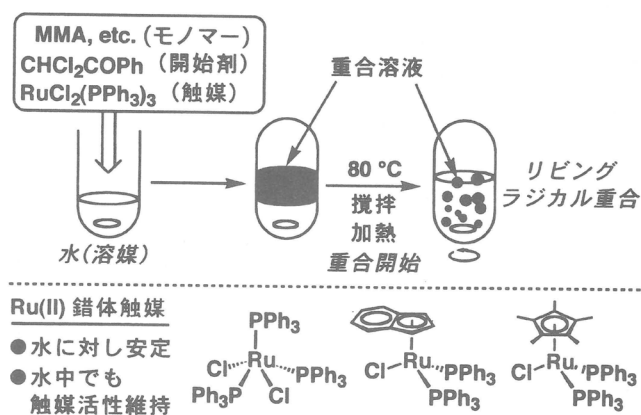


図6. 水中での懸濁リビングラジカル重合とルテニウム錯体の特徴。

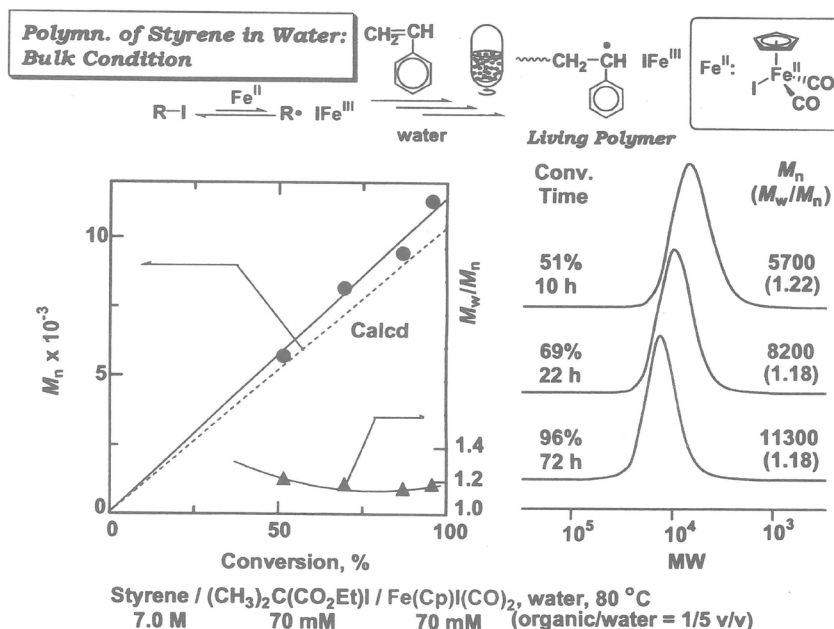
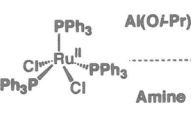
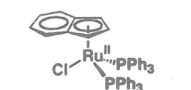
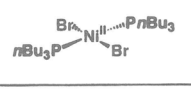
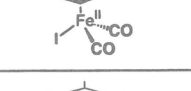
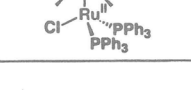
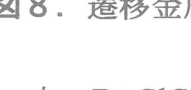


図7. 鉄 Cp^* 錯体によるスチレンの水中での懸濁リビングラジカル重合。

5. リビングランダム共重合－共重合体の分子量精密制御

多くのモノマーが容易にランダム共重合するのは、イオン重合にないラジカル重合の特徴であり、これにリビング重合の分子量制御を実現すると、共重合の新たな展開が期待される。我々はすでにいくつかのモノマーの組み合わせに対して、リビングランダム共重合の可能性を報告してきたが、ルテニウム塩化物などの触媒では、分子量分布が単独重合より広い場合も散見された(図8)。

モノマー 金属触媒	単独重合		ランダム共重合	
	MMA $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	MA $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	MMA/MA	
 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ A(Oi-Pr) ₃ Amine	○ (-Cl, -Br)	△ (-Br, -I)	○ (-Cl)	◎ (-Br)
 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	○ (-Cl, -Br)	×	○ (-Cl)	
 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	○ (-Cl)	△ (-Cl, -Br)	○ (-Cl)	
 $\text{NiBr}_2(\text{dppf})$ $\text{dppf} = 1,1'-\text{bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ferrocene}$	○ (-Br)	△ (-Br)	○ (-Br)	
 $\text{FeCl}_2(\text{CO})_2$	×	○ (-I)	○ (-I)	
 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	○ (-Cl, -Br)	○ (-Cl, -Br)	◎ (-Cl)	

○ : リビング重合 / 狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.1\text{--}1.2$)
 △ : リビング重合 / 広い分子量分布
 × : リビング重合で進行せず
 ◎ : リビング共重合 / 狭い分子量分布
 ○ : リビング的に進行

図8. 遷移金属錯体によるMMAとMAの「リビングランダム」ラジカル共重合。

一方、 $\text{RuClCp}^*(\text{PPh}_3)_2$ を用いると、たとえばMMAとアクリル酸メチル(MA)との共重合において、とくに分子量が10万付近でも分子量分布の狭い(分子量が制御された)リビングランダム共重合体を与えることがわかった(図9; 次ページ)。また、これらの共重合体のマスマスペクトル(MALDI-TOF-MS)の測定も可能であり、ランダム共重合体の生成とリビング重合の進行が示されている(図10; 次ページ)。

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。また、日本化学繊維研究所の援助にも謝意を表します。

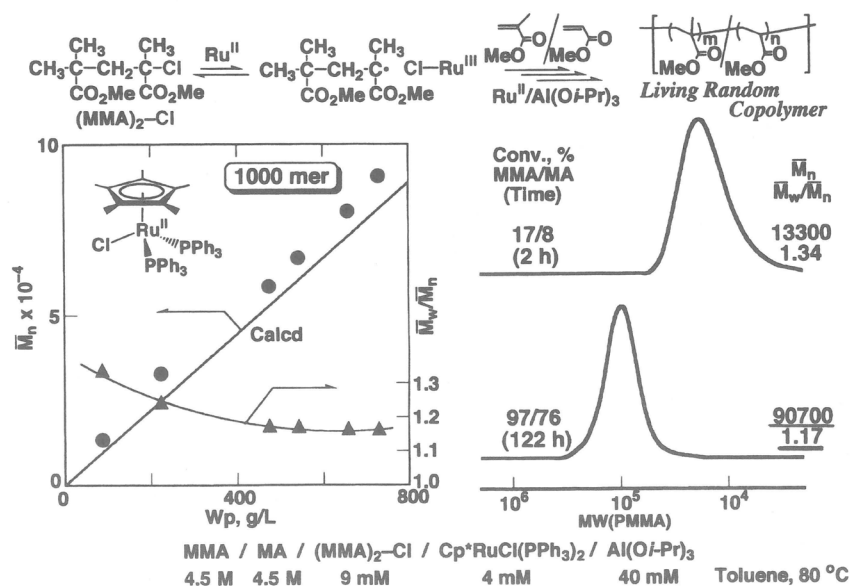


図9. RuClCp*錯体によるMMA-MAリビングランダム共重合—高分子量体の生成。

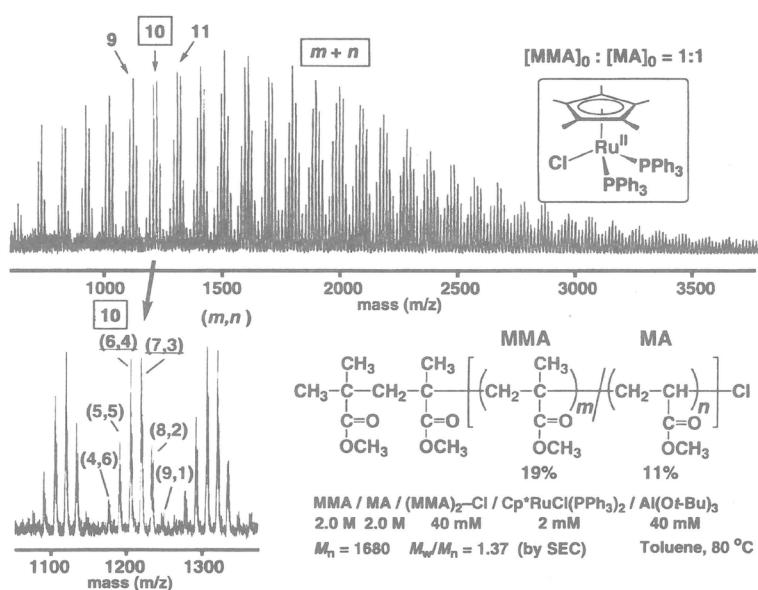


図10. MMA-MA (1/1)リビングランダム共重合のMALDI-TOF-MS スペクトル。

文献

- 1) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- 2) 澤本光男, 上垣外正己, 化繊研講演集, **56**, 61 (1999); **57**, 9 (2000).
- 3) 総説: 澤本光男, 上垣外正己, *Chem. Rev.*, **101**, in preparation (2001); *CHEMTECH*, **29** (6), 30 (1999); 高分子加工, **47**, 537 (1998); 高分子論文集, **54**, 875 (1997).

酵素触媒重合による人工多糖の合成と高次構造形成

小林 四郎¹・坂本 純二¹・木村 俊作¹・大前 仁¹・杉山 淳司²

Shiro Kobayashi, Junji Sakamoto, Shunsaku Kimura, Masashi Ohmae, Junji Sugiyama

¹京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

²京都大学木質科学研究所

1. はじめに

酵素触媒は一般の化学触媒と比較して、穏和な条件下、高い選択性（基質、位置、立体選択性）で反応を進行させる優れた特徴を有している。酵素触媒を用いた *in vitro* 高分子合成（酵素触媒重合）は、酵素のこのような特徴を活かすことにより、従来法では合成困難であった複雑な構造の高分子合成を可能としてきた。

¹⁾ ここでは、酵素触媒重合により初めて人工合成がなされたセルロース ²⁾ ならびにキチン ³⁾ に関して、酵素触媒重合による厳密に位置ならびに立体選択性が制御された一次構造の構築、および、生成多糖の分子組織化による高次構造の形成について説明する。

2. 酵素触媒重合による人工セルロースの合成と高次構造形成

酵素触媒重合による人工セルロースの合成

セルロースは D-グルコースが $\beta(1\rightarrow4)$ グリコシド結合によって直鎖状につながった立体規則性高分子である。したがって、重合反応によりセルロースの分子骨格（一次構造）を構築するためには、厳密な位置選択性（ $1\rightarrow4$ 結合）と立体選択性（ β -グリコシド結合）の制御が必須となる。このため、半世紀の間その化学合成による成功例は報告されていなかった。そこで、従来の化学合成とは異なった観点から酵素触媒を用いる重合反応を試み、保護基を用いることなく選択的に多糖を合成する手法（酵素触媒重合）を開発した。その結果、自然界が作るのとは全く異なった合成経路による *in vitro* でのセルロース合成に初めて成功した（図 1）。²⁾

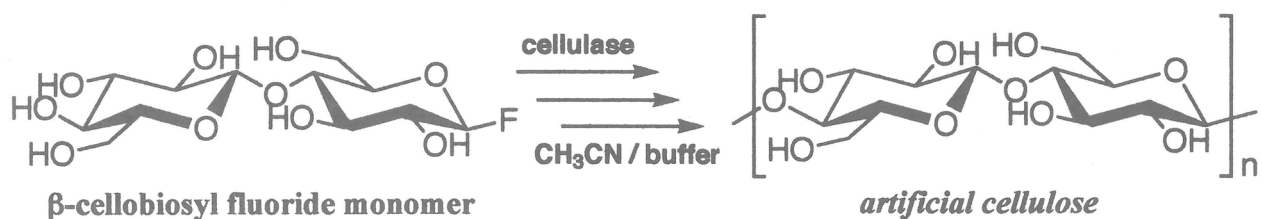


図 1：酵素触媒重合による人工セルロースの合成

重合触媒としては、セルロースの加水分解酵素であるセルラーゼ（*Trichoderma viride* 由来）を用い、モノマー基質としてはセルロース分子の繰り返し構造単位

と見なせるセロピオースの誘導体を選んだ。特に、還元末端1位（アノマー位）にフッ素原子を導入したフッ化 β -セロピオシルは、有機溶媒／水系混合溶媒中、酵素触媒により極めて高い重合性（縮重合反応）を示した。これは β 配向でアノマー位に導入されたフッ素原子が、酸素原子とサイズが近いために基質として認識されやすく、また、脱離基としても優れているために酵素の活性中心で効率良くグルコシル中間体（ α 配向）が形成されるためと考えられる。この反応中間体に β 方向からセルロース分子の非還元末端4位水酸基が求核反応して β (1 $\rightarrow$ 4)グリコシド結合が形成され、これが繰り返されることにより重合反応となる。セルラーゼの加水分解活性は有機溶媒の添加により抑制されており、セルラーゼは糖鎖を切断する本来の反応とは逆方向の糖鎖伸長反応を触媒した。このような酵素活性の制御は、適切なモノマー基質の分子設計と反応条件の選定により実現されたといえる。アセトニトリル／酢酸緩衝液（5：1）系溶媒中、30℃でのフッ化 β -セロピオシルの酵素触媒重合では、人工セルロースが白色粉末として50%以上の収率で得られた。

酵素触媒重合による人工セルロースの高次構造形成

セルロースには大きく分けてI型とII型の2つの結晶構造が存在する。セルロース分子鎖には方向性が存在することから、セルロースIは準安定な平行鎖充填構造、セルロースIIは安定な逆平行鎖充填構造であると考えられている⁴⁾。酵素触媒重合による人工セルロースの生成系を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察したところ、重合触媒としてセルラーゼ粗酵素を用いた場合には、アセトニトリル／酢酸緩衝液（5：1）中、安定構造のセルロースIIのみが得られたのに対し、精製酵素を用いた場合は、アセトニトリル／酢酸緩衝液（2：1）中、繊維状のフィブリル生成が顕著に認められた。このフィブリルは電子線回折による構造解析の結果、準安定構造のセルロースIであることが判明した。⁵⁾

このような酵素触媒重合における重合条件の違いにより、異なる結晶構造の人工セルロースが得られる機構は、重合活性サイトの空間的配置の違いにより説明できる。すなわち、他の共存タンパク質分子などにより空間的に隔離された重合活性サイトからは、セルロース分子鎖の伸長反応が空間的に無秩序方向に起こる。これにより、生成物である人工セルロースは熱力学的に安定な逆平行鎖構造の結晶を形成する。これに対し、精製酵素を用いた場合、重合活性サイトが互いに密に集合化できることから、複数のセルロース分子鎖が空間的に同一方向に伸長することが可能となる。この場合、伸長する分子鎖間で結晶化が始まると準安定な平行鎖構造のセルロースIが形成される。上述のセルロース合成系は、高分子合成の重合段階において分子鎖の空間的な伸長方向の制御により、熱力学的に準安定な結晶構造の形成を導いた初めての例であり、高分子化学の新概念として「空間選択的重合」（choroselective polymerization）と呼ぶことを提案した（図2）。⁶⁾

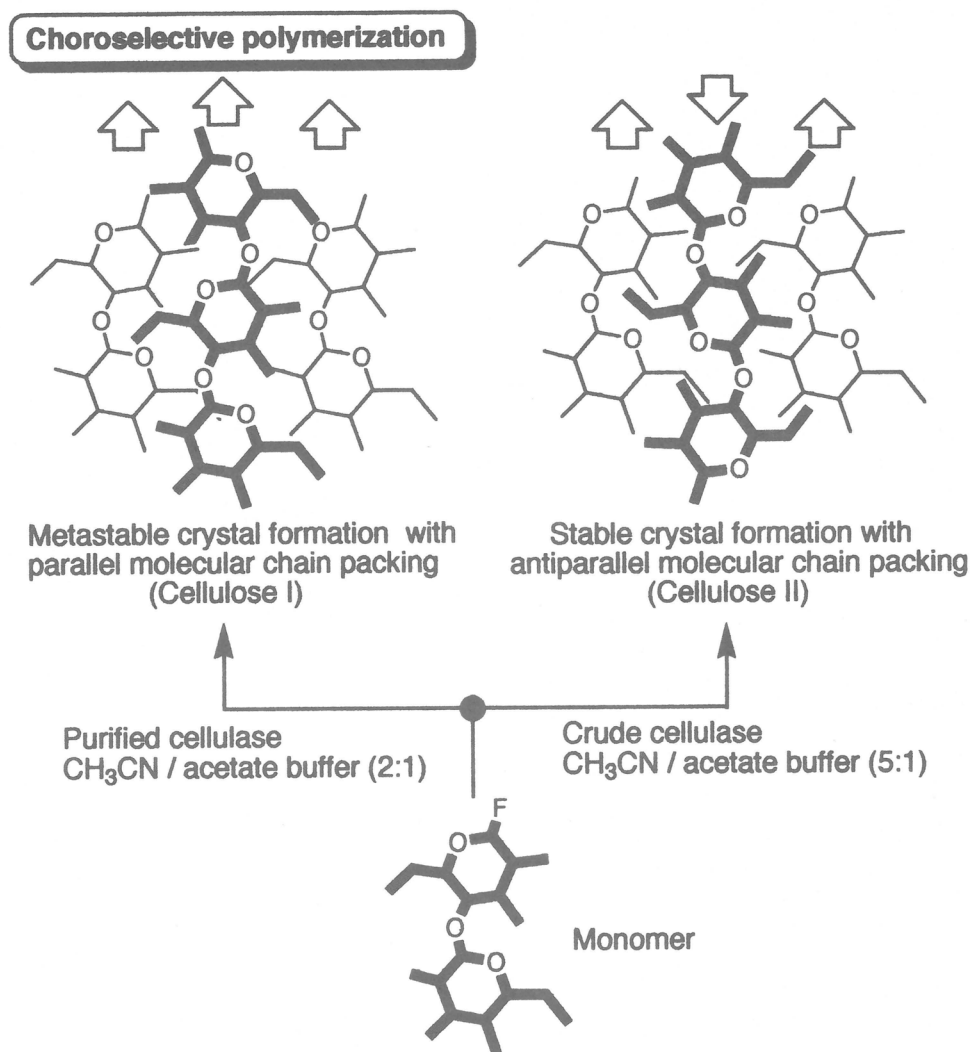


図 2：空間選択的重合

また、セルラーゼ粗酵素を用いたフッ化 β -セロビオシルの酵素触媒重合（アセトニトリル／酢酸緩衝液（5：1））を石英セル内にて行った場合、偏光顕微鏡観察によりマルターゼクロスを示す直径 10 μm ほどの人工セルロース球晶の形成が認められた（図 3）。⁷⁾ この球晶の構造解析により、セルロース II の板状単結晶が球晶中心部から外周部に向けて放射状に組織化された高次構造が確認された。これは、酵素触媒重合により初めてその形成が認められたセルロースの新しい高次構造である。また、このような酵素触媒重合による生成多糖の高次組織化は、後述の人工キチンの生成系においても観察された。

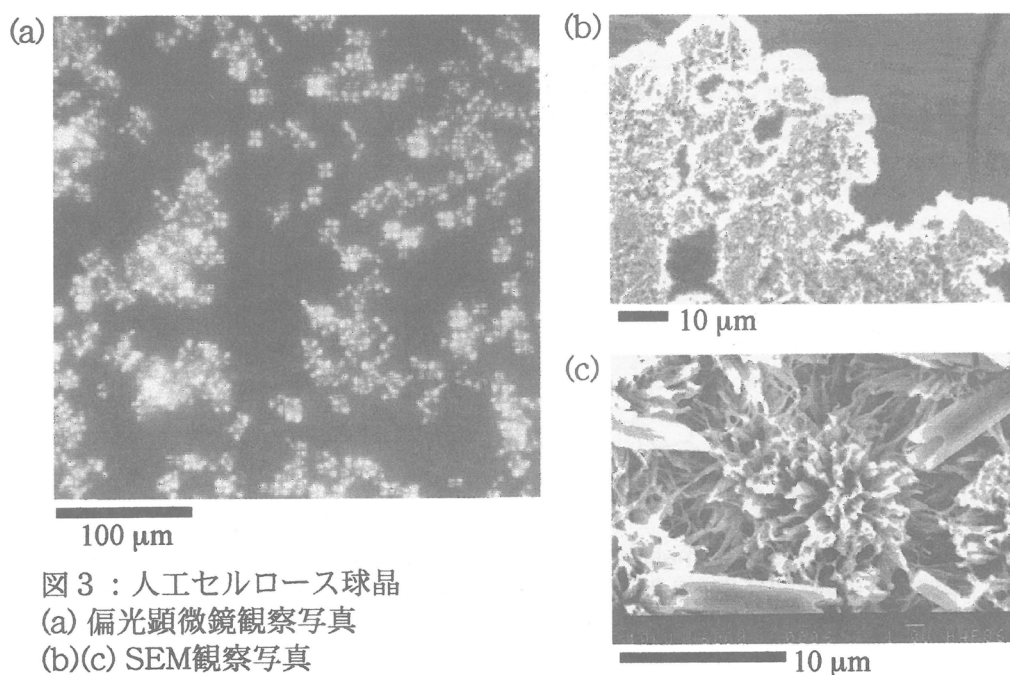


図3：人工セルロース球晶
(a) 偏光顕微鏡観察写真
(b)(c) SEM観察写真

3. 酵素触媒重合による人工キチンの合成と高次構造形成

酵素触媒重合による人工キチンの合成

キチンは *N*-アセチル-D-グルコサミンが β (1 $\rightarrow$ 4) グリコシド結合で直鎖状につながった立体規則性高分子である。キチン加水分解酵素であるキチナーゼを重合触媒とし、モノマー基質としてキトビオースのオキサゾリン誘導体を分子設計し、その酵素触媒重合を試みた。その結果、オキサゾリンの開環付加重合が完全に位置および立体選択的に進行し、アルカリ性水溶液中 (pH 10.6) 人工キチンがほぼ定量的に得られることが見いだされた。(図4)。³⁾ 生体由来の天然キチンは *N*-アセチル基が部分脱離した不均一構造であるのに対し、本手法により得られた人工キチンは特徴的に *N*-アセチル基が完全保存された均一構造であった。⁸⁾

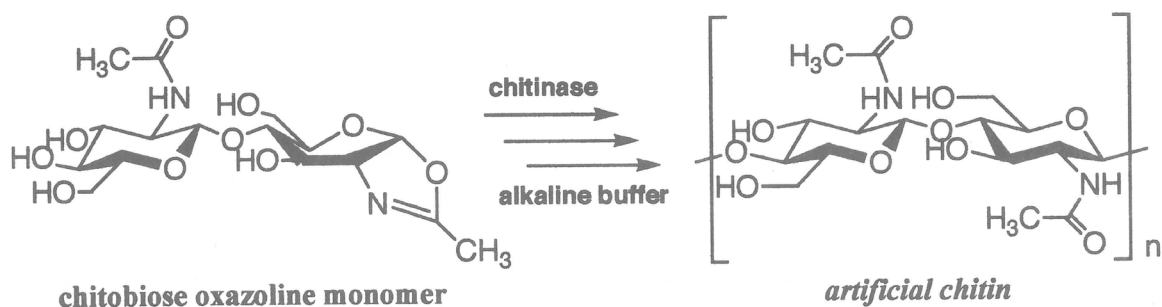


図4：酵素触媒重合による人工キチンの合成

キトビオースオキサゾリン誘導体は安定な 4C_1 椅子型コンフォメーションからは歪んだ基質構造であり、キチナーゼ触媒反応の遷移状態に見られるオキサゾリニ

ウム中間体のアナログ化合物である。このことから、キチナーゼによる速やかな分子認識と低い活性化エネルギーによるオキサゾリニウム中間体 (α 配向) の形成が効率良く起こる。この反応中間体に β 方向からキチン分子の非還元末端 4 位水酸基が求核攻撃を行い、 β (1 $\rightarrow$ 4) グリコシド結合が形成される。pH 10.6 付近のアルカリ性条件下では、キチナーゼ本来の加水分解活性が消失しており、 β (1 $\rightarrow$ 4) グリコシド結合形成のみが繰り返し起こり重合反応となる。⁹⁾

酵素触媒重合による人工キチンの高次構造形成

酵素触媒重合による人工キチン生成系を、偏光顕微鏡および TEM を用いて経時観察し、その生成物の構造解析を電子線回折と SEM 観察により行った。その結果、人工キチンの分子組織化による規則正しい高次構造形成が認められた。¹⁰⁾ 重合反応の進行に伴い、生成した人工キチン分子が平滑な表面と均一な厚み (約 10 nm) を有するの板状の α キチン単結晶の形成し、その数は増加していった (図 5)。 α キチンとは熱力学的に安定な逆平行鎖充填の結晶構造である。 α キチン板状単結晶は a 軸方向に顕著な結晶成長を示したが、その厚みは終始一定に保たれていた。この板状晶の厚さ方向が繊維軸と平行であることから、20 量体程度の鎖長の人工キチン分子が結晶構成成分であることがわかった。

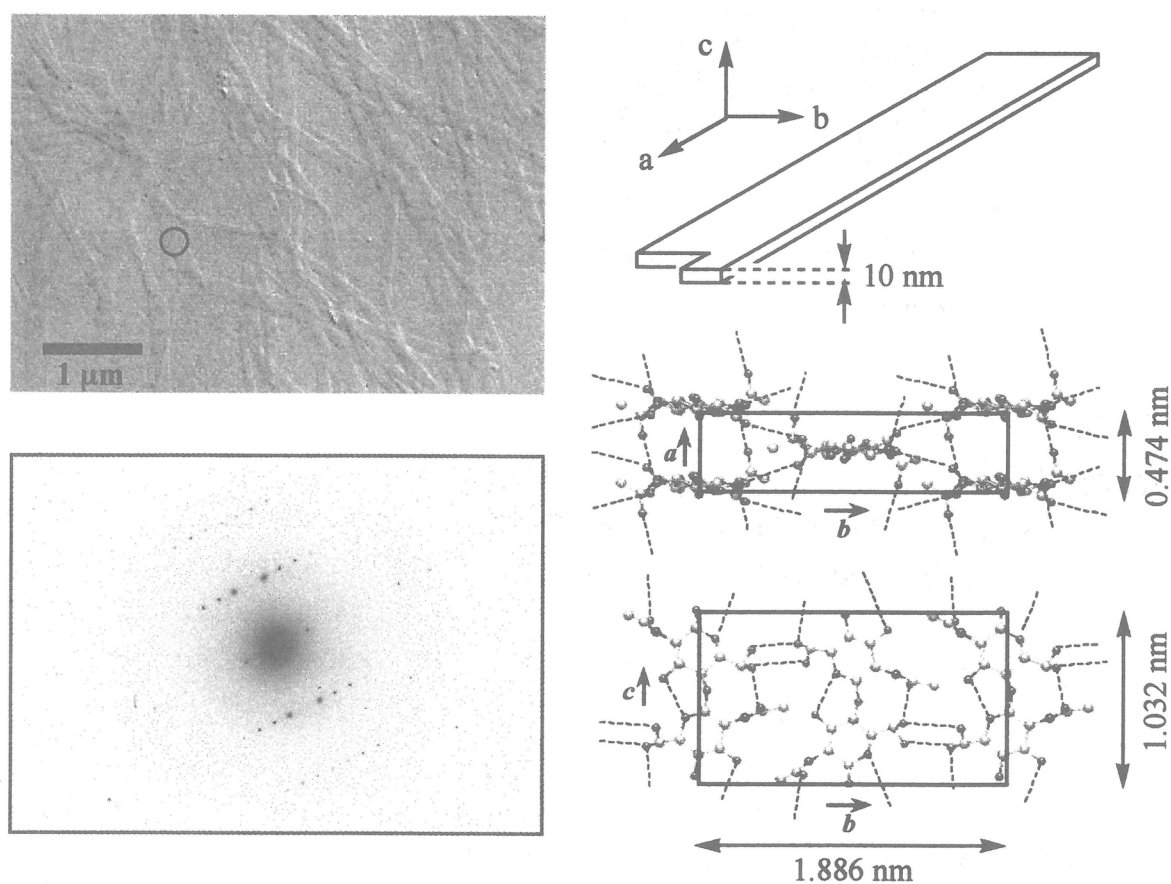


図 5 : 人工キチンが形成する α キチン板状単結晶

さらに、重合溶液中での板状晶の蓄積によりその集合化も促進され、束状集合体を経由した人工キチン球晶の形成が確認された（図6）。この球晶は α キチン板状単結晶が球晶中心部からa軸を外周部へ向けて放射状に組織化された高次構造であった。この人工キチン高次構造は、自然界が産出する天然キチンには見られない高次構造であり、酵素触媒重合により初めてその形成が実現したものである。

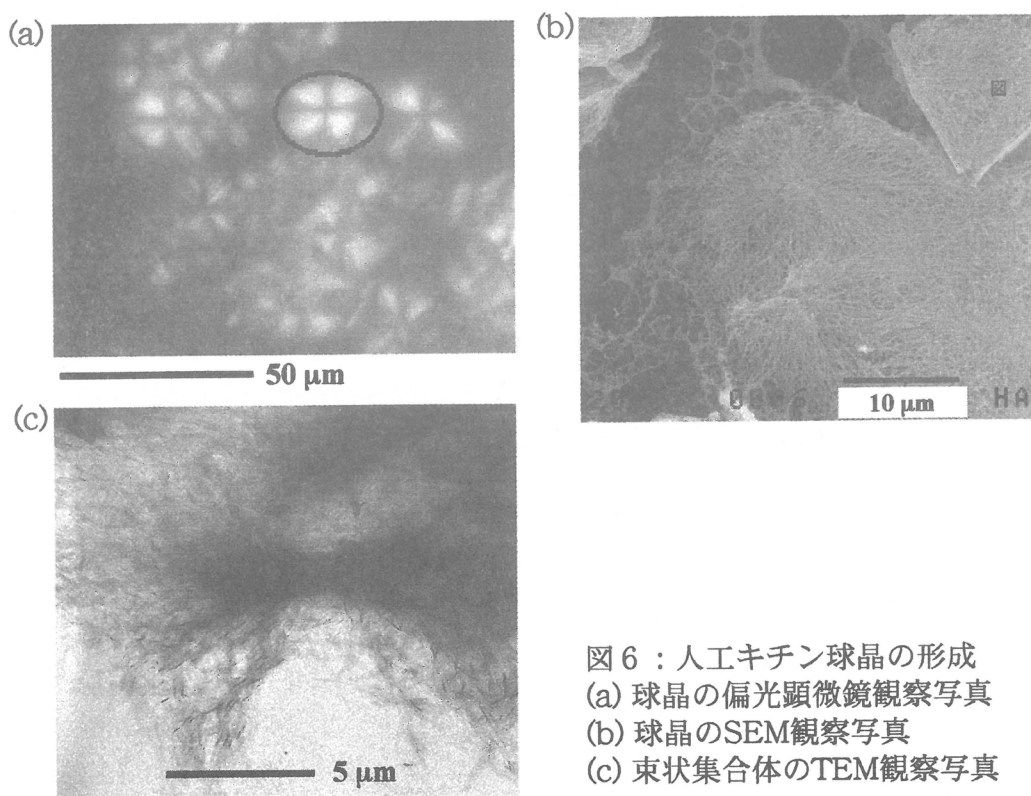


図6：人工キチン球晶の形成
(a) 球晶の偏光顕微鏡観察写真
(b) 球晶のSEM観察写真
(c) 束状集合体のTEM観察写真

参考文献

- 1) (a) S. Kobayashi, S. Shoda, H. Uyama, *Adv. Polym. Sci.*, **121**,1 (1995). (b) S. Kobayashi, S. Shoda, H. Uyama, In *The Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone, J. C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2102 (1996). (c) S. Kobayashi, S. Shoda, H. Uyama, In *Catalysis in Precision Polymerization*; Kobayashi, S., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, England, Chap. 8 (1997). (d) H. Ritter, In *Desk Reference of Functional Polymers, Synthesis and Applications*, Arshady, R., Ed.; American Chemical Society: Washington, 103 (1997). (e) R. A. Gross, D. L. Kaplan, G. Swift, Ed.; *ACS Symp. Ser.*, 684 (1998). (f) S. Kobayashi, H. Uyama, In *Materials Science and Technology – Synthesis of Polymers*, Schlüter A.-D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Chap. 16 (1998). (g) S. Kobayashi, H. Uyama, M. Ohmae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press. (h) S. Kobayashi, H. Uyama, In *Encyclopedia of Polymer Science and*

- Technology*, 3rd ed; Kroschwitz, J. I., Ed.; John Wiley & Sons: New York, in press.
- (i) S. Kobayashi, H. Uyama, S. Kimura, *Chem. Rev.* in press.
- 2) S. Kobayashi, K. Kashiwa, T. Kawasaki, S. Shoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3079 (1991).
 - 3) S. Kobayashi, T. Kiyosada, S. Shoda, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 13113 (1996).
 - 4) J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams, *Cellulose-Structure and Functional Aspects*, Ellis Horwood (1989).
 - 5) J. H. Lee, R. M. Brown, Jr., S. Kuga, S. Shoda, S. Kobayashi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **91**, 7425 (1994).
 - 6) S. Kobayashi, E. Okamoto, X. Wen, S. Shoda, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 1375 (1996).
 - 7) S. Kobayashi, L. J. Hobson, J. Sakamoto, S. Kimura, J. Sugiyama, T. Imai, T. Itoh, *Biomacromolecules*, **1**, 168, 509 (2000).
 - 8) H. Sato, S. Mizutani, S. Tsuge, H. Ohtani, K. Aoi, A. Takasu, M. Okada, S. Kobayashi, T. Kiyosada, S. Shoda, *Anal. Chem.*, **70**, 7 (1998).
 - 9) S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **37**, 3041 (1999).
 - 10) J. Sakamoto, J. Sugiyama, S. Kimura, T. Imai, T. Itoh, T. Watanabe, S. Kobayashi, *Macromolecules*, **33**, 4155, 4982 (2000).

ポリ- α -メチルスチレンとそのオリゴマーの平均二乗回転半径¹⁾

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

我々は、極低分子量オリゴマーを含む広い分子量領域で高分子希薄溶液の種々の静的および動的物性を測定し、らせんみみず(HW) 高分子鎖モデルに基づく新しい高分子溶液学の枠組^{2,3)}でデータを解釈することにより、溶液中の高分子鎖の固さと局所形態を明らかにしてきた。その結果、立体規則度を表すラセモダイアドの分率(ラセモ率) f_r が 0.79 のアタクチックポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)が局所的に湾曲した形態を保持する(ヘリカル性が強い)ことを明らかにした。2置換ビニルポリマーでは、主鎖のメチレン炭素原子を挟む結合角が α 炭素原子を挟む結合角に比べて大きい。このため、 f_r が大きくトランスコンフォメーションが優位になると平面ジグザグ構造が続くので、鎖は湾曲した局所形態をとる[図1(a)]。1置換ビニルポリマーである

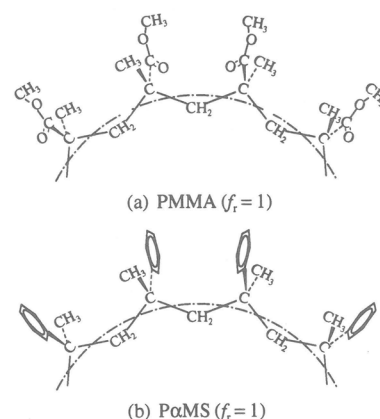


図 1. 高分子鎖の局所形態

ポリスチレン(PS)や同じPMMAでもアイソタクチック鎖はそのような湾曲した局所形態をとることはない。さらに、鎖の固さの目安として従来Kuhnのセグメント長 A_K が用いられてきたが、鎖の局所形態が異なる場合、 A_K が必ずしも鎖の固さと対応しないことも明らかにした。

P α MSもPMMA同様2置換ビニルポリマーであるので、 f_r が大きい場合、湾曲した局所形態をとると予想される[図1(b)]。既に比較的 f_r の大きいアタクチック(a-) P α MSに関する実験的研究が何例も行われているが、対象が分子量 $M \gtrsim 10^5$ の高分子量試料に限られているため、それらの結果の解析からこの予測の当否を確認することはできない。そこで、オリゴマーを含む広い分子量領域において重合、精製したa-P α MS試料の Θ 点における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を小角X線散乱(SAXS)法および光散乱(LS)法により決定し、得られた結果のHW理論に基づく解析から上記予想について検討を行う。

2. 実験

試料 *sec*-ブチルリチウムを開始剤、メタノールを停止剤とするテトラヒドロフラン中でのリビングアニオン重合によりすべてのa-P α MS原試料を重合した。ElgertとSeiler⁴⁾は、重合温度を一定にしてa-P α MSをリビングアニオン重合すると、生成試料の重量平均分子量 M_w の減少にともない f_r が増大することを報告している。図2の f_r 対 $\log M_w$ プロットで黒丸が彼らの結果を表す。そこで、 M_w の増加にともない重合温度を -70°C から -40°C へと変化させて M_w によらず f_r が一定になるように留意した。また、WickeとElgert⁵⁾が、 f_r が初期モノマー濃度 $[M]_0$ にも若干依存することを報告しているので、

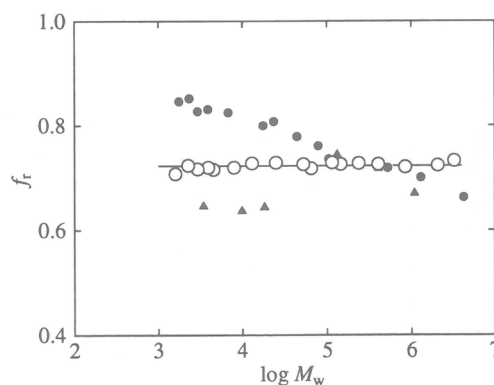


図 2. f_r 対 $\log M_w$ プロット

何れの場合も $[M]_0 \simeq 0.6 \text{ mol/L}$ で重合を行った。 $M \lesssim 2 \times 10^3$ の原試料からは分別 GPC により、また $M \gtrsim 2 \times 10^3$ の原試料からはベンゼンを溶媒、メタノールを沈殿剤とする分別沈殿により測定試料を精製した。図 2 の白丸が ^1H NMR から決定した測定試料の f_r の値を表す。図中、水平な直線は全測定試料の f_r の平均値 0.72 を表す。 M_w によらず f_r が一定であることがわかる。また、黒三角は市販試料 (Polymer Laboratories 社) の f_r の値を表すが、 f_r が揃っていないことがわかる。

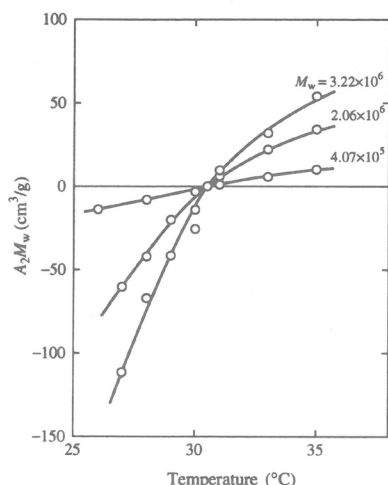


図 3. A_2M_w 対 温度プロット

ける $M_w \lesssim 7 \times 10^4$ の試料の $\langle S^2 \rangle$ を測定した。データ解析には Berry 平方根プロットを用いた。

3. 結果と考察

平均二乗回転半径 SAXS から直接決定される見かけの平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_s$ には高分子鎖の中心線周りの電子の広がりや寄与が含まれるので、理論と比較できる中心線の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ とは区別する必要がある。ただしこの寄与は、 M_w が増加し $\langle S^2 \rangle$ が大きくなると相対的に小さくなるので、後述するように $M_w \gtrsim 1 \times 10^4$ では実際上無視してよい。また、LS から決定される $\langle S^2 \rangle$ についてはそのような寄与を考慮する必要がない。

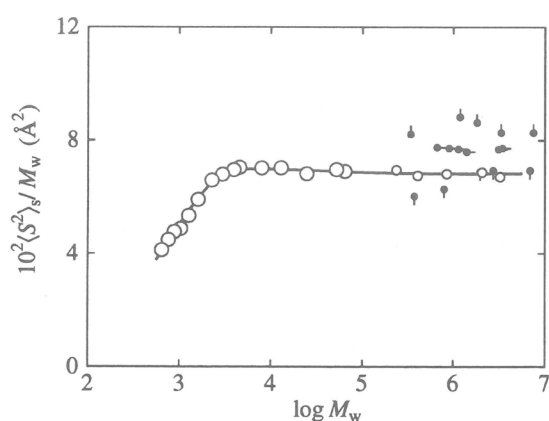


図 4. $\langle S^2 \rangle_s/M_w$ 対 $\log M_w$ プロット

LS 波長 436 nm の垂直偏光を光源とする Fica 50 型光散乱光度計を用いて、第 2 ビリアル係数 A_2 と M_w , $\langle S^2 \rangle$ を測定した。まず、 Θ 溶媒であるシクロヘキサン中で $M_w = 4.07 \times 10^5$, 2.06×10^6 , 3.22×10^6 の 3 試料の A_2M_w を 26.0 – 35.0°C の範囲で測定し、3 試料の A_2 がともに 0 となる 30.5°C を Θ 温度とした (図 3)。次に、 Θ 温度において、 $M_w \gtrsim 1 \times 10^3$ の試料の M_w と $M_w \gtrsim 2 \times 10^5$ の試料の $\langle S^2 \rangle$ とを測定した。データ解析には Berry 平方根プロットを用いた。

M_w の決定に必要な同溶媒中における屈折率増分を島津製の示差屈折計を用いて測定した。得られた値は、 $M_w \gtrsim 1 \times 10^5$ の範囲では M_w によらず一定値 0.2037 であったが、 $M_w \lesssim 1 \times 10^5$ の範囲では M_w とともに減少した。

SAXS 波長 $1.54 \text{ \AA}$ の Cu K α 線を X 線源とする Kratky U-スリットカメラを用いて、シクロヘキサン中 Θ 温度にお

図 2 に $\langle S^2 \rangle_s/M_w$ 対 $\log M_w$ プロットを示す。図中、大きな白丸が SAXS 値を、小さな白丸が LS 値を表し、実線はそれら 2 種類のデータ点を滑らかに内挿したものである。データ点は、 $M_w \lesssim 2 \times 10^3$ の領域で急激に増大し、 $M_w = 4 \times 10^3$ 辺りでなだらかな最大値を経た後漸減し、 $M_w \gtrsim 10^5$ の領域で一定の値となる。黒丸は比較のためにプロットした文献値であり、上ピップが加藤ら⁶⁾によって報告された $f_r \simeq 0.63$ の試料の 34.5°C における値を、下ピップが綱島⁷⁾によって報告された $f_r \simeq 0.68$ の試料の 34.9°C における値を、そして右ピップが Li ら⁸⁾によって報告された $f_r \simeq 0.74$ の試料の 36.2°C の値を表す。綱島の値とは実験誤差範囲内

で一致しているが、加藤ら、Liらの値は今回の値に比べて大きい。加藤らの値が大きいのは f_r の値の違いによるものと思われる。また、Liらは Zimm プロットを用いているため $\langle S^2 \rangle$ を過大評価していると考えられる。

高分子鎖の中心線周りの電子がその中心線を中心とする円筒内で一様に分布していると仮定すると、 $\langle S^2 \rangle_s$ と $\langle S^2 \rangle$ の間には次の関係が成立する。

$$\langle S^2 \rangle_s = \langle S^2 \rangle + S_c^2 \quad (1)$$

ここで、 S_c は円筒断面の回転半径であり、円筒の直径 d を用いて $S_c^2 = d^2/8$ と書ける。比体積の値 $0.885 \text{ cm}^3/\text{g}$ から d および S_c^2 を評価した。得られた S_c^2 の値 $10.7 \text{ \AA}^2$ を用いて、式 (1) から $\langle S^2 \rangle$ を評価する。 $M_w = 1.30 \times 10^4$ の試料の $\langle S^2 \rangle_s$ 値は $9.12 \times 10^2 \text{ \AA}^2$ であり、 S_c^2 の寄与は 1% 程度である。したがって、 $M_w \gtrsim 1 \times 10^4$ の試料に関しては S_c^2 の寄与を無視してよい。式 (1) を用いて図 4 にプロットした $\langle S^2 \rangle_s$ の値から計算した $\langle S^2 \rangle$ と重量平均重合度 x_w の比 $\langle S^2 \rangle/x_w$ の $\log x_w$ に対するプロットを図 5 に示す。図中、白丸が今回の a-P α MS の値を表す。

HW モデルパラメータ HW 高分子鎖モデルは曲げおよび振れのエネルギーを持つ弾性ワイヤーモデルであり、全弾性エネルギーが最小値 0 のときに微分幾何学的曲率 κ_0 と振れ τ_0 で特定される完全らせん（特性らせん）となる。HW 鎖は熱擾乱によってその特性らせんが崩れた形態をとるが、部分的にらせん形態を保持する度合を表すのが長さの次元を持つ剛直性パラメータ λ^{-1} であり、 $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ の極限がランダムコイルに、 $\lambda^{-1} \rightarrow \infty$ の極限が特性らせんに対応する。全長が L の HW 鎖の $\langle S^2 \rangle$ は次のように与えられる²⁾。

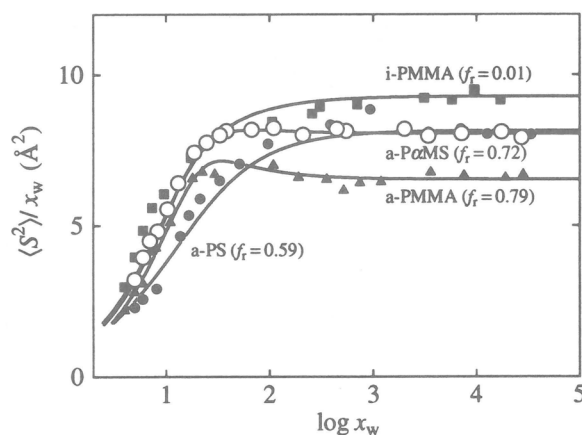


図 5. $\langle S^2 \rangle/x_w$ 対 $\log x_w$ プロット

$$\langle S^2 \rangle = \lambda^{-2} f_S(\lambda L; \lambda^{-1} \kappa_0, \lambda^{-1} \tau_0) \quad (2)$$

したがって、単位長さの HW 鎖に対応する実在高分子の分子量，すなわちシフト因子 M_L を用いると、 $\langle S^2 \rangle/x$ と $\log x$ はそれぞれ次のように書ける。

$$\langle S^2 \rangle/x = (M_0 \lambda^{-1}/M_L) [f_S(\lambda L; \lambda^{-1} \kappa_0, \lambda^{-1} \tau_0)/\lambda L] \quad (3)$$

$$\log x = \log(\lambda L) + \log(\lambda^{-1} M_L/M_0) \quad (4)$$

M_0 は繰返し単位の分子量である。図 5 中、a-P α MS のデータ点（白丸）に付随した曲線が最適 HW 理論値を表す。理論値の計算に用いた HW モデルパラメータ値を表 1 の 1 行目に与える。

図 5 には、比較のためアタクチック (a-) PS ($f_r = 0.59$)，a-PMMA，およびアイソタクチック (i-) PMMA ($f_r = 0.01$) の実験値とそれぞれの最適 HW 理論値もプロットした。また、理論値の計算に用いた HW モデルパラメータ値をそれぞれ表 1 の 2～4 行目に与える。a-P α MS のデータ点は a-PMMA 同様極大を持つが、a-PS と i-PMMA には単調に増大するだけで極大は見られない。それに対応して表 1 では、a-PS と i-PMMA に比べ a-P α MS と a-PMMA の場合

表 1. HW モデルパラメータ

polymer (f_r)	solvent	temp, °C	$\lambda^{-1}\kappa_0$	$\lambda^{-1}\tau_0$	λ^{-1} , Å	M_L , Å ⁻¹
a-PαMS (0.72)	cyclohexane	30.5	3.0	0.9	46.8	39.8
a-PS (0.59)	cyclohexane	34.5	3.0	6.0	20.6	35.8
a-PMMA (0.79)	acetonitrile	44.0	4.0	1.1	57.9	36.3
i-PMMA (0.01)	acetonitrile	28.0	2.5	1.3	38.0	32.5

$\lambda^{-1}\kappa_0$ の値が $\lambda^{-1}\tau_0$ の値に比べてかなり大きく、かつ λ^{-1} の値が大きくなっている。このような HW モデルパラメータの値は、溶液中において a-PαMS と a-PMMA が局所的にらせん構造（湾曲した形態）を保持する、すなわちヘリカル性が強いことを示唆する。

このような局所形態の違いを可視化するために、図 6 に HW モンテカルロ鎖²⁾ のスナップショットを示す。何れの高分子の場合も $x = 500$ に対応している。図中、球の半径はそれぞれの高分子鎖の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ に等しい。a-PαMS 鎖と a-PMMA 鎖には明確ならせん部分が見られるのに対し、a-PS 鎖はブラウン粒子の軌跡のような不規則な形態をとっている。また、i-PMMA 鎖は両者の中間的な形態をとっている。

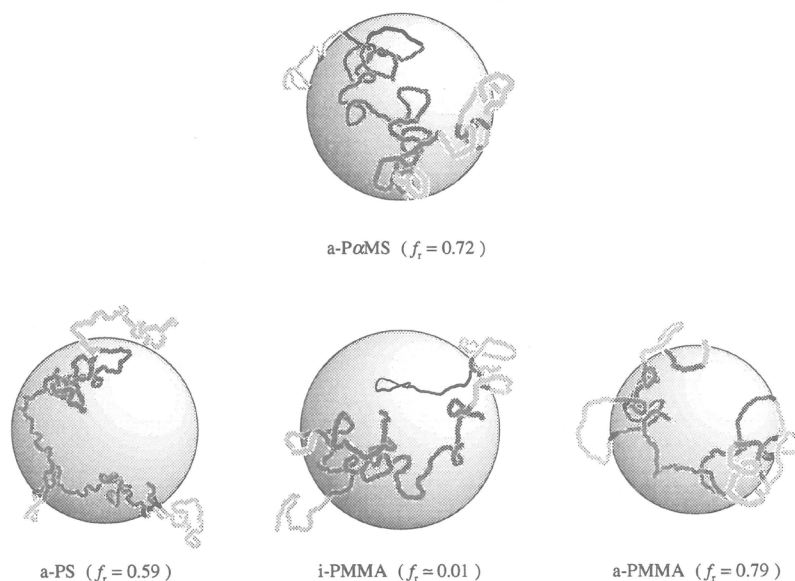


図 6. HW モンテカルロ鎖

文献

- 1) M. Osa, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 4828, 2000.
- 2) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1997.
- 3) H. Yamakawa, *Polym. J.*, **31**, 109, 1999.
- 4) K.-F. Elgert, E. Seiler, *Macromol. Chem.*, **145**, 95, 1971.
- 5) R. Wicke, K.-F. Elgert, *Macromol. Chem.*, **178**, 3075, 1977.
- 6) T. Kato, K. Miyaso, I. Noda, T. Fujimoto, M. Nagasawa, *Macromolecules*, **3**, 777, 1970.
- 7) Y. Tsunashima, Ph.D. Thesis, Kyoto University, 1972.
- 8) J. Li, S. Harville, J. Mays, *Macromolecules*, **30**, 466, 1997.

水素結合超分子の液晶相と熱可逆ゲル化

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 従来の研究経過と水素結合系

我々の研究室では、高分子の分子会合によって誘起される構造形成や相転移現象を、理論、計算機シミュレーションの両面から研究してきた。研究テーマである会合現象は、その原因となる相互作用の種類によって以下のように分類される：

- 疎水性相互作用による凝集
高分子ブロック共重合体のミセル形成，トリブロック共重合体のネットワーク形成，疎水化水溶性会合高分子のゾル・ゲル転移，高分子／界面活性剤混合系，天然高分子のゲル化など
- 水素結合系
2～3量体液晶，線状主鎖会合，側鎖会合，水素結合ネットワーク形成，ジッパー架橋ゲル，高分子の水和など
- 静電相互作用
電解質ユニマーミセル，高分子電解質における会合現象，対イオン凝集，電解質／界面活性剤会合，イオノマーのゲル化など

このような物理的結合による自発的な構造形成と相転移の共通の特徴をあげると

- (1) 複数の相転移が共存，あるいは競合し，それぞれの相転移では見られなかった新しい臨界現象（多重臨界現象）が見られる。
- (2) 会合にあずかる分子の離合集散は可逆であるので，相転移も可逆に誘起できる。
- (3) 分子集合体全体が強い相関をもちながら運動し，協力現象として構造形成，相形成が生起する。
- (4) 分子集合体は静止状態にあるのではなく本質的にダイナミックな平衡状態にあるため，構造の分解と再編成が容易である。つまり，連結性を保ちながら構成分子の組み替えを行う動的制御が可能である。

などが考えられる。

これまでは、主として部分的に疎水化された水溶性高分子（疎水化ポリエチレンオキシド，疎水化セルロースなど）のネットワーク形成に「会合溶液理論」を適用してきた[1]。ゲルの架橋構造の解析，平衡弾性率に寄与する有効鎖の数え上げ，内部ループとミクロゲル・ナノパーティクル出現条件，ループ・ブリッジ鎖の組み替え現象，界面活性剤との相互作用，高分子のコンフォーメーション転移と強く結合したゲル化のなど問題に応用し，多くの成果を得てきた。この講演では「会合溶液理論」を水素結合超分子系に展開した結果を報告する。水素結合系では，結合の飽和性，方向性，選択性などが重要な役割をはたすので，混合や反応のみならず，分子配向をあらわす新しいオーダパラメータを理論に取り込む必要がある。また，形成されるネットワークや液晶，ミセルなどの強相関空間構造のレオロジー的な性質を「組み替えネットワーク」モデルで理論解析し，動的制御に必要な基礎的知見を得ることを目標にする。

2 水素結合による少数会合体

2.1 2量体形成

例えば最も簡単な系として高分子 A と高分子 B が末端会合基間の水素結合によって可逆ジブロック共重合体 (A·B) を形成する場合を考えよう。水素結合力の調節、温度変化などにより高分子 A と高分子 B が単に混合したブレンド的な性質から、化学結合ブロック共重合体的な性質に連続的に変化させることができる。その結果、それぞれに特徴的なマクロ相分離とマイクロ相分離とが競合することになり、新しい興味深い相転移現象が観測される可能性がある。古典的な高分子溶液の格子理論から出発するが、分子会合を取り扱うために、通常为非結合性相互作用を表す χ パラメータの他に、結合性の相互作用を導入する。後者は分子同士が反応して会合体を作るものと考え、反応の自由エネルギーで表すことにする。このように混合自由エネルギーに反応の自由エネルギーを付加した全自由エネルギーから出発するのが「会合溶液理論」の基本的なアイデアである。

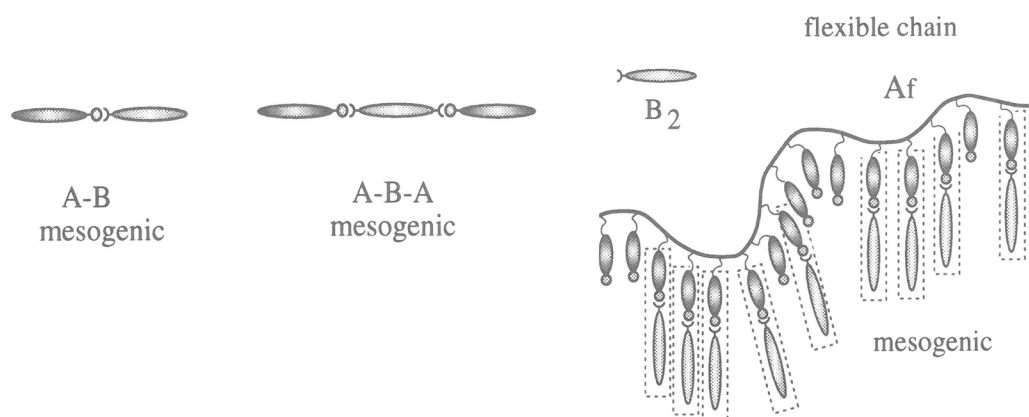


図 1: 2, 3 量体水素結合液晶の例

図 2: 側鎖型水素結合液晶の例

会合と同時に剛直性分子の配向秩序が起こるような水素結合液晶では、混合の自由エネルギー、反応の自由エネルギーの他に、分子配向の自由エネルギーを考慮する必要がある。分子の平均配向はネマチックオーダーパラメータ

$$\eta \equiv \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (1)$$

により、また層状の液晶構造はスメクチックオーダーパラメータ

$$\sigma \equiv \langle \cos(qz) P_2(\cos \theta) \rangle \quad (2)$$

によって表される。ここで $P_2(x)$ は 2 位のルジャンドル多項式である。分子 A, B がそれぞれ単独では液晶にならないが、結合した 2 量体 C が液晶を形成するようなもっとも簡単な場合には、自由エネルギーは

$$\Delta F = \Delta F_{mix} + \Delta F_{rea} + \Delta F_{ori} \quad (3)$$

となる。ここで、 ΔF_{mix} は混合部分

$$\beta \Delta F_{mix} = N_A \ln \phi_A + N_B \ln \phi_B + N_C \ln \phi_C + \chi \Omega \phi(1 - \phi) \quad (4)$$

ΔF_{mix} は反応部分

$$\beta \Delta F_{rea} = \Delta \cdot N_C \quad (5)$$

ΔF_{ori} は配向部分

$$\beta \Delta F_{ori} = \left\{ (-\ln Z) + \frac{\zeta}{2} (\eta^2 + \alpha \sigma^2) \nu_C \right\} N_C \quad (6)$$

である。反応の自由エネルギーは分子種それぞれの基準化学ポテンシャルを用いて

$$\Delta \equiv \beta(\mu_C^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ) \quad (7)$$

で表される。また、配向の分配関数 Z は McMillan の考え方に従うと

$$Z(T, \eta, \sigma) \equiv \frac{1}{d} \int_0^d dz \int_0^1 d \cos \theta \exp \{ \zeta [\eta + \alpha \sigma \cos(qz)] \nu_C P_2(\cos \theta) \} \quad (8)$$

で与えられる。ここで $\nu_C \equiv N_C/\Omega$ はメソゲンすなわち C 分子の数濃度、 $\alpha \equiv 2 \exp(-r_0/d)$ はスメクチック相発現に関連した McMillan のパラメータである。

まず、簡単な場合、すなわち柔らかい A 鎖と B 鎖が末端にある反応基で会合して $C = A \cdot B$ ブロックの共重合体ができる場合を考察しよう [2]。C 分子が多数形成されるような領域ではミクロ相分離が起こり、A、B 分子が支配的な領域ではマクロ相分離が起こるので、一般には両者が競合する。図 3 は同じ分子量の A、B 鎖にたいして得られた理論的な相図を示す。縦軸はテータ温度 Θ からのずれを無次元化した温度 $\tau \equiv 1 - \Theta/T$ である。実線はバイノダル線、点線はスピノダル線、破線はミクロ相分離の境界をしめす線である。後者 2 つの線の交点 LP は、この点からミクロ相分離線に従って移動する時に初めて有限の波長のオーダーパラメータが出現する点でリフシツ点とよばれる。高温で一様に混合していたブレンド (H 領域) の冷却により共重合体が形成され、ドーム型であった非相溶領域の頂上付近が相溶領域にかわり、このあたりにミクロ秩序相 (MS 領域) が出現する。共重合体が可溶化剤の役割をするのである。しかし、共重合体の数が十分でないので冷却によりふたたび相分離する (H-MS 相平衡、あるいは H-H 相平衡領域)。さらに低温では今度は共重合体が十分多数できるため、再びミクロ相の相溶領域が出現する (MS' 領域) ことが予測される。この低温でのミクロ相 MS' を再現ミクロ相とよぶ。記号 e で示した点はミクロ秩序相が 2 つの液相に融解する共融点である。

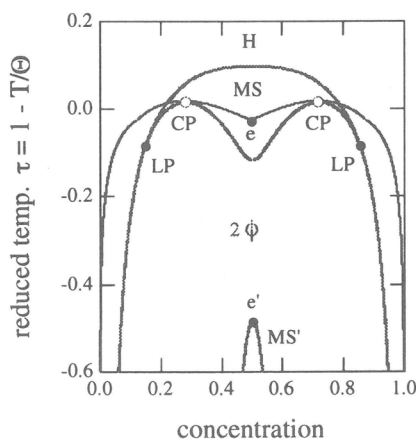


図 3: 水素結合ジブロック共重合体の可逆ミクロ相分離現象

複合分子がメソゲンになる場合には、上記の相図でミクロ相分離に対応する領域にネマチックやスメクチック相が出現する。McMillan のパラメータ α が大きい時には等方相からスメクチック相に 1 次相転移で、中間の値の時には、等方相から 1 次相転移でネマチック相を経て 1 次相転移でスメクチック相に、小さい場合には等方相から 1 次相転移でネマチック相を経て 2 次相転移でスメクチック相に相転移する。詳細は追って報告する [3]。

2.2 側鎖会合

残念ながら現在まで高分子2量体での可逆マイクロ相分離の実験は報告されていないが、高分子Aのサイドに短い高分子や界面活性剤Bを多数会合させる $A \cdot B_f$ ($f \gg 1$) 型のものについては、現在までにラメラ相の形成が実験的に確認されている。ストイキオメトリックな濃度、すなわち、Aの水素結合基の数 $f\phi_A/n_A$ がBの水素結合基の数 ϕ_B/n_B に等しいような特殊な濃度比の場合に、マイクロ秩序相が形成されやすい。

3 ネットワーク形成

水素結合による会合体が無限大の構造物に発展するような場合にはゲルが生成される。このような場合の典型的な例として、両末端にフェノール基を持つテレケリック高分子Bを、側鎖にピリジン基を持つ高分子Aに混合し、水素結合による末端架橋でネットワークをつくるような混合系について研究してきた[4]。

このような理論予測により広い温度濃度領域での相挙動のアウトラインを捉えた後、特定の熱力学的条件下で実現される集合体の時空構造を調べるために、分子シミュレーションを行う。我々は、ゲル化や相分離のような巨視的な情報をシミュレーションから引き出すために、会合高分子をモデル化したバネ・ビーズ模型を用い、オフラティスでのモンテカルロ法を主体にした研究を始めている。図4には、両末端と中央に水素結合基を有するような高分子のシミュレーションのスナップショットを示す。分子内会合と分子間会合が競合して、興味深い構造が出現する。会合基間の結合の強さや、高分子鎖上での配置などがコンフォメーション転移をどのように誘起するか、また、どのような鎖間の架橋構造を形成するかについて研究が進行中である。シミュレーションでは、クラスターの構造解析、鎖のループの割合、ネットワーク中の有効鎖の数、架橋点の会合数などがカウントできるので、これらについて理論結果と比較して良好な結果を得ている。

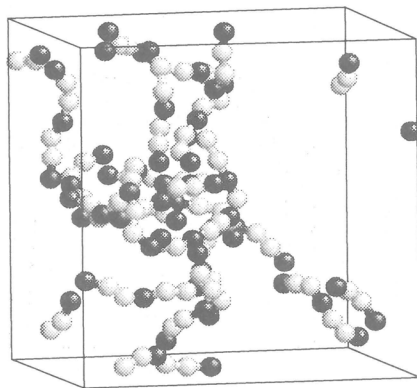


図 4: 3 官能水素結合高分子のネットワーク形成

4 水和

つぎに、高分子Aが溶媒Bに溶けた溶液中で、溶媒分子が高分子鎖に結合して複合体をつくる場合を考える。とくに水溶液中で、溶媒である水が水素結合により高分子に結合する水和

(hydration) は重要である。相図には分子量のちがいににより閉じた2相分離領域や砂時計型相分離領域が出現する。

水素結合の強さによって相図は2種類に分けられる。小さい結合定数に対しては、高分子の分子量が小さいあいだは、通常のドーム型の低温相分離に加えて、高温領域に閉じたループ型の相分離領域が出現する。ループ型相分離は、頂上に高温相溶臨界点(UCST)と底に低温相溶臨界点(LCST)をもつ。したがって、ドーム頂上のUCSTと合わせて、体系は3つの臨界点をもつことになる。中間温度領域で相溶するのは、高分子が溶媒の衣を着て環境となじみやすくなるからである。分子量を大きくしていくと、ドームのUCSTとループのLCSTが近づき、ある分子量で一点に融合する。ちょうど融合したとき、臨界点は二重臨界点になる。この分子量の臨界値以上では、ドームとループはつながって砂時計型の相分離領域になる。

しかし、結合定数を少し大きくすると、分子量をいくら大きくしてもドームとループは融合しない。無限に大きい分子量に対する臨界温度はフローリの Θ 温度に対応するから、このような場合には3つのテータ温度をもつことになる。

以上の理論と、実験的に相図が調べられている水溶液系(ポリエチレンオキシド/水)のデータとを比較検討した結果を図5に示す[5]。ひとつの分子量に対してフィットさせて水素結合定数を決めると、他の分子量に対して良好な一致が得られる。このように、水溶液でしばしば見られるループ型や砂時計型の相分離は、溶媒和の考えから説明できることがわかる。

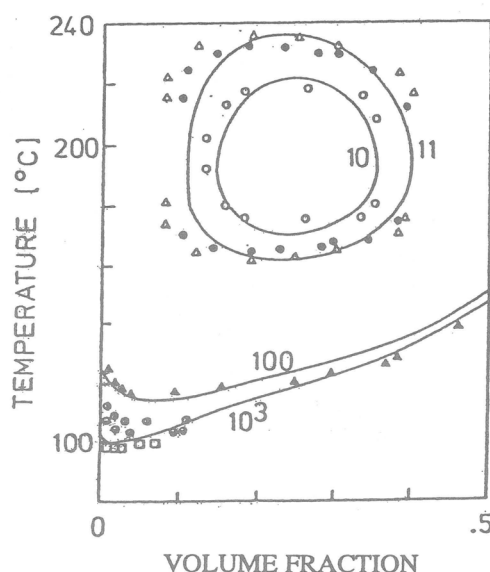


図 5: ポリエチレン水溶液における水和と閉じた2相領域

- [1] Tanaka, F.; Koga, T., *Bull. Chem. Soc. Japan* **2001**, *74*, 201. [2] Tanaka, F.; Matsuyama, A.; Ishida, M., *Macromolecules* **1991**, *24*, 5582. [3] Tanaka, F.; Koga, T.; Ishida, M., in preparation. [4] Tanaka, F.; Ishida, M., *Macromolecules* **1999**, *32*, 1271. [5] Matsuyama, A.; Tanaka, F., *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 341

STRUCTURE OF POLYMER PHYSICAL GELS (高分子物理ゲルの構造)

梶 慶輔・金谷利治・西田幸次・大倉正寿・竹下宏樹
Keisuke KAJI, Toshiji KANAYA, Koji NISHIDA, Masatoshi OHKURA
and Hiroki TAKESHITA

京都大学化学研究所
Institute for Chemical Research, Kyoto University

Introduction

The physical gels are defined as non-covalently cross-linked networks swollen with solvents. The preparation methods of these gels are usually very simple; they are often prepared only by cooling solutions. The produced structure is however not so simple in many cases because most solutions involve phase separation when the temperature is changed. In this talk it will be shown based on our studies¹⁻⁴⁾ how the phase separation affects the structural formation of physical gels. As a polymer sample we employed atactic poly(vinyl alcohol) (PVA), a crystalline polymer. In such gels cross-linking points are of course crystallites³⁾. Though PVA is water-soluble, we chose a mixture of dimethyl sulfoxide (DMSO) and water (60/40 vol / vol) as a solvent. This solvent does not freeze down to -60°C, which makes possible gelation experiments over a wide range of temperature.

Concerning the PVA gels, the phase separation has first been reported by Komatsu et al.⁵⁾, and strong transparent gels were developed using the DMSO/ water solvent by Hyon et al.⁶⁾

Experimental

PVA samples with various degrees of polymerization ranging from about 200 to 18000, kindly supplied by Unitika Chemicals Co. Ltd. And Kurare Co. Ltd., were used. The solvent was a mixture of DMSO and water (60 and 40 % in volume) as described in Introduction. PVA samples were solved in the solvent at various concentrations at 95°C, and then quenched to given temperatures T_Q . In about 24h after quenching we observed whether the system is sol or gel. At that time transparency of the system was also observed by eye. To know time-evolution of transparency of the system UV transmissions were measured. In order to investigate the phase separated structure confocal scanning laser microscopy and scattering techniques such as small- and wide-angle neutron scattering and light scattering were employed.

Results and Discussion

First, the sol-gel phase diagram of PVA solutions was prepared as functions of quenching temperature T_Q and polymer concentration C as shown in Figure 1. When T_Q is lower than ca. -20°C, the produced gels are transparent and the sol-gel transition concentrations C^* are almost independent of degree of polymerization P_n except $P_n \approx 200$. These concentrations agree with the corresponding polymer overlap concentrations or radius-of-gyration contact ones C_{Rg}

$$C_{Rg} = M_w / [(4\pi/3) \langle R_g^2 \rangle^{3/2}] \quad (1)$$

where M_w is weight-average molecular weight and R_g is radius of gyration. Above -20°C,

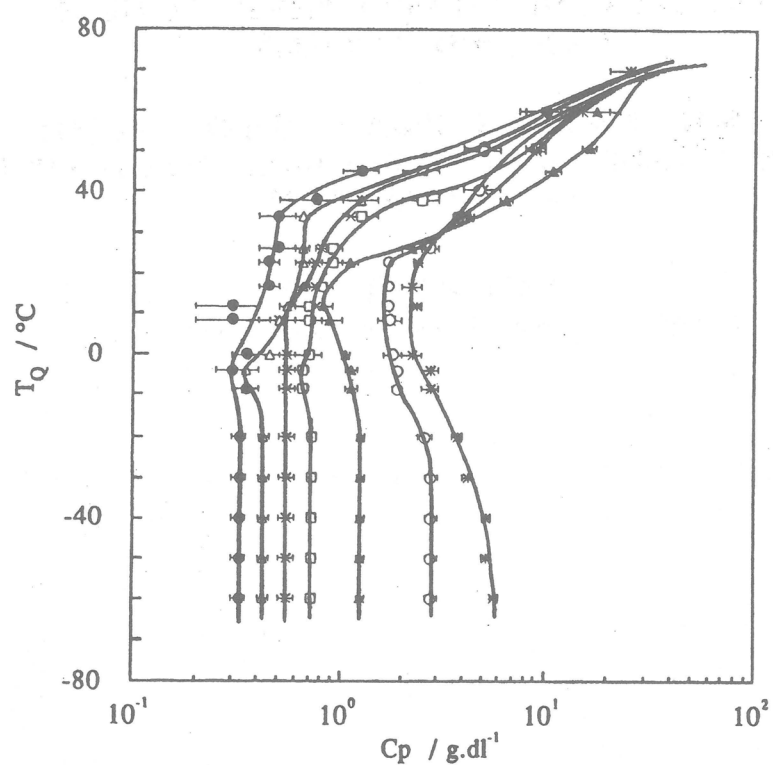


Figure 1 Sol-gel transition diagrams of at-PVA in a mixture of DMSO and water (60/40 vol/vol). P_n = 186 (*), 590 (○), 1640 (▲), 5430 (□), 10700 (X), 11900 (Δ), 20200 (●)

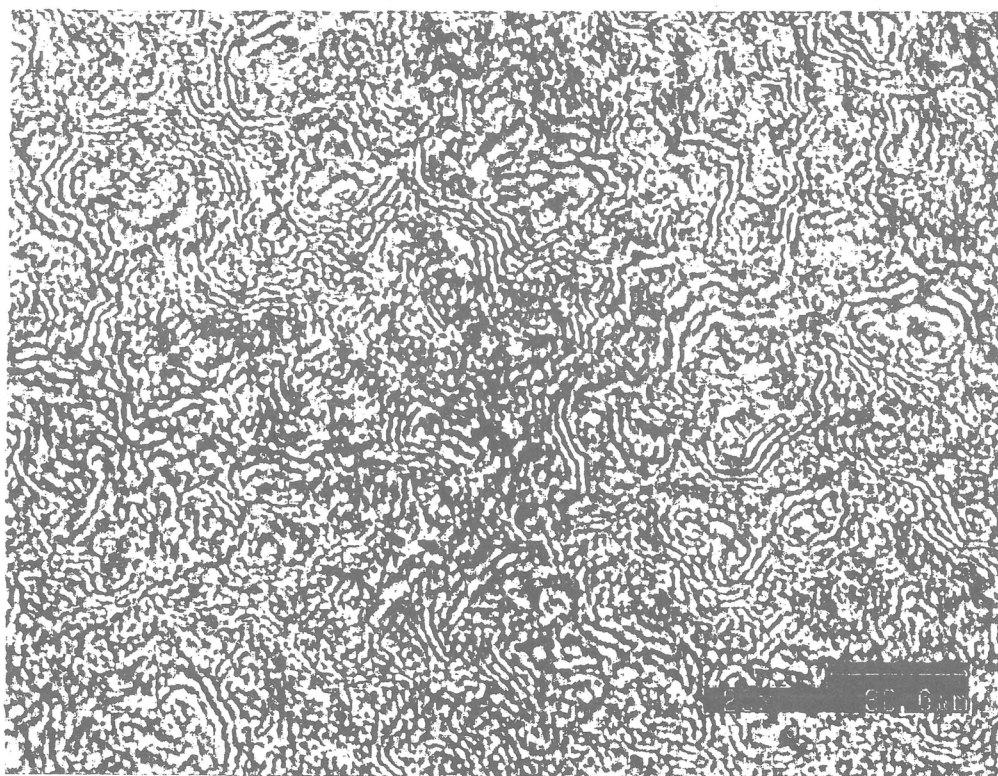


Figure 2 Confocal scanning laser micrograph of a PVA gel prepared from a glycerin / water (30/70) mixture solution. $C = 3$ g/dl and $T_Q = 23^\circ\text{C}$.

however, gels become semi-transparent or opaque, and the transition curves indicate more complex behaviour. Such behaviour is explained from a view point of microphase separation. Thus, the reason why gel regions exist at concentrations lower than the chain overlap concentrations is that the concentration of the concentrated region caused by phase separation where gelation occurs is larger than the average concentration of the system.

In order to confirm that the cause for the milky turbidity of the gels produced above -20°C is microphase separation they were observed by a confocal scanning laser microscopy. Figure 2 shows such a micrograph for a gel when it was prepared at 23°C from a solution of 3g/dl though the solvent was a mixture of glycerin and water. This confirms that a spinodal decomposition type phase separation actually occurs. Since PVA solutions have an upper critical solution temperature (UCST) type phase diagram, we next have to answer why the gels become transparent when the quenching temperature is very low. It may be considered that at high T_Q the rate of phase separation is larger than that of gelation while at low T_Q the relation becomes reverse. Thus, at high T_Q the phase separation first occurs and then the concentrated regions are gelated, resulting in milky gels while at very low T_Q the system is first gelated as a whole to suppress the phase separation, resulting in transparent gels. This idea is supported by the fact that the quenching depth dependencies of gelation, i.e. crystallization, and spinodal decomposition are greatly different; the former becomes much larger than the latter with decreasing temperature. Figure 3 shows such relations through time evolution of UV transmission and gelation time. In sufficient time, a few days after quenching, even transparent

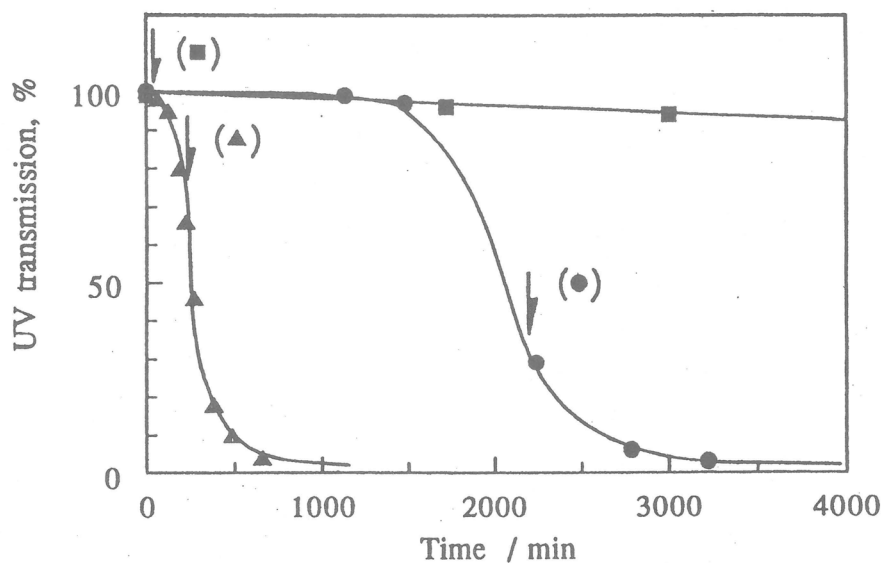


Figure 3 Time evolution of UV transmission for $P_n = 1640$ after quenching to three T_Q 's: $T_Q = -40^{\circ}\text{C}$ (■), 23°C (▲) and 45°C (●). Downward arrows indicate corresponding gelation times. UV wavelength 500 nm and $C = 6$ g/dl.

gels become slightly turbid. This is because very low temperature regions themselves are thermodynamically unstable and hence microphase separation gradually proceeds through partial network folding against the network elasticity. Such models are schematically shown in Figure 4. Further both light scattering (LS) data providing characteristic wavelength Λ_c of spinodal decomposition and small-angle neutron scattering (SANS) data giving intercrystallite correlation length ξ also supported the phase separation at high T_Q 's.

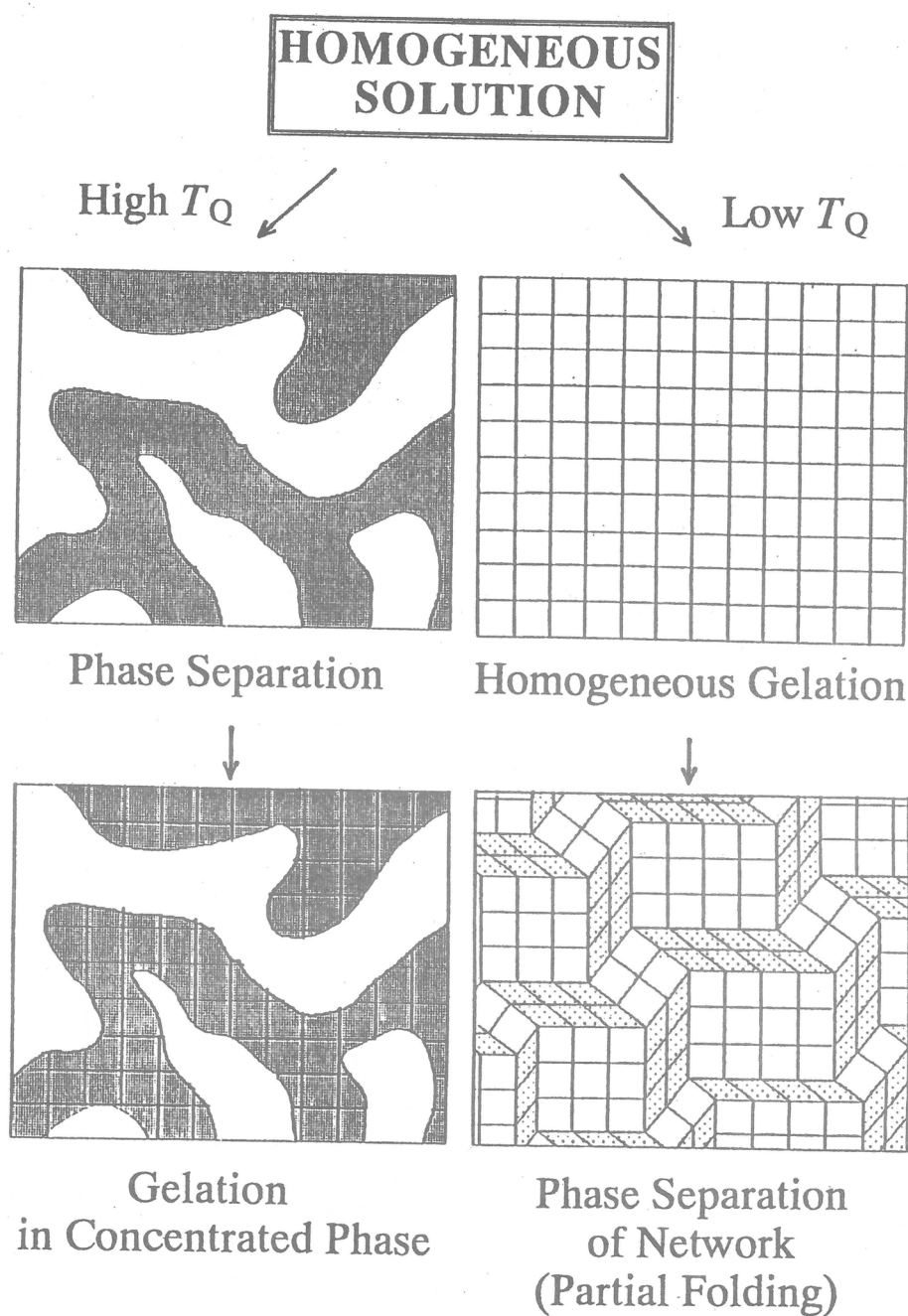


Figure 4 Structural models for gelation involving phase separation.

References

1. K. Kaji, *Sol-Gel Transition and Structure of PVA Solutions* in *The World of PVA*, ed. by POVAL Committee, Kobunshi Kankokai, Kyoto, 1992, Chapter 3, p.31 (Review in Japanese).
2. M. Ohkura, T. Kanaya and K. Kaji, *Polymer* **33**, 3689, 5044 (1992).
3. T. Kanaya, M. Ohkura, K. Kaji, M. Furusaka and M. Misawa, *Macromolecules* **27**, 5609 (1994).
4. T. Kanaya, M. Ohkura, H. Takeshita, K. Kaji, M. Furusaka, H. Yamaoka and G. D. Wignall, *Macromolecules* **28**, 3168 (1995).
5. M. Komatsu, T. Inoue and K. Miyasaka, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **24**, 303 (1986).
6. S. Hyon, W. Cha and Y. Ikada, *Polymer Bull.* **22**, 119 (1989).

高分子ゲルの体積流による膨潤

升田利史郎, 瀧川敏算, 高橋克典

Toshiro Masuda, Toshikazu Takigawa, Katsunori Takahashi

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

1. はじめに

溶媒中にある高分子ゲルの平衡膨潤度が温度などの外部環境の変化により変化する。ゲルの平衡膨潤度の測定は、通常ゲルと溶媒とが共存するような条件、すなわち、ゲルを溶媒中に浸せきした状態で行われる。これはゲルの膨潤度が可逆的に変化するのには外部からの溶媒の出入りが不可欠であるためである。溶媒中にある高分子ゲルに変形を加えると膨潤度が変化することはよく知られている。これは変形の印加によりゲルの自由エネルギーが変化し、浸透圧が発生するためである。変形下での膨潤度の時間変化も、高分子網目に対するの拡散方程式でうまく記述できることが知られている。¹⁾高分子ゲルで膜を作製しその両側に圧力差を加えると溶媒の流れが生じる。このような溶媒流が存在するときのゲルの変形（膨潤）挙動に関する研究は、変形下でのゲルの膨潤挙動を統一的に説明するための基礎として非常に重要となる。しかしながらこのような研究は現在ほとんど見られない。また、流れ場中でのゲルの膨潤挙動を解析する場合には、先に述べた網目の拡散だけに注目して導出された拡散方程式を適用することができないため、新たな理論が必要になる。

ここでは、1次元および2次元流れ場中の高分子ゲルの膨潤と溶媒透過挙動について述べる。また、流れ場中にあるゲルの膨潤度の時間変化を決める基礎式についてもその概略を示す。

2. 2次元流れ場でのゲルの膨潤²⁾

実験には3種類の水で膨潤したチューブ状のポリビニルアルコール(PVA)ゲルを使

Table 1 試料名, PVA 濃度(c), 内径(d^i), 外径(d^o), 試料長(l)

Sample Code	c / wt%	d^i / mm	d^o / mm	l / mm
GEL1	14.3	1.06	2.34	31.0
GEL2	14.2	1.46	3.46	48.0
GEL3	15.0	1.42	3.44	46.0

用した。PVA 試料および作製法の詳細は別に記した。用いたゲル試料の試料名, 濃度(c), 内径(d^i), 外径(d^o)及び試料長(l)を Table 1 に示す。ゲルの体積(膨潤度)の圧力依存性は Figure 1 に示す方法で調べた。ゲルの両端をシリコンチューブにつなぎ、試料を溶媒(Liquid B)槽中に固定する。ゲル試料およびシリコンチューブの内側を溶媒

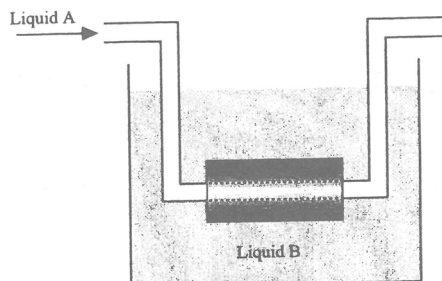


Figure 1 膨潤実験装置の概略

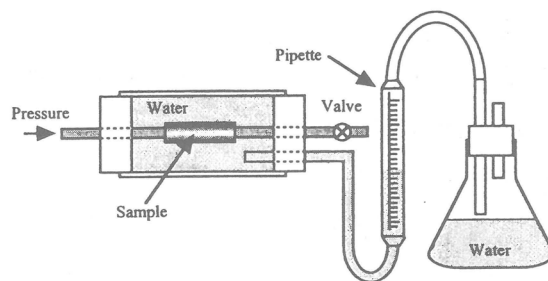


Figure 2 流出量測定装置の概略

(Liquid A)で満たした後、シリコンチューブの一方の端を閉じ、他方から圧力を印加する。ここで、2種類の溶媒(Liquid A および Liquid B)として、水あるいは流動パラフィンを用いた。溶媒の流出量の圧力依存性測定には Figure 2 に示す装置を用いた。ここでピペット中のメニスカスの変化量(J)はゲルの体積の変化量とゲルチューブを透過した溶媒(水)の積算流量の和に等しい。

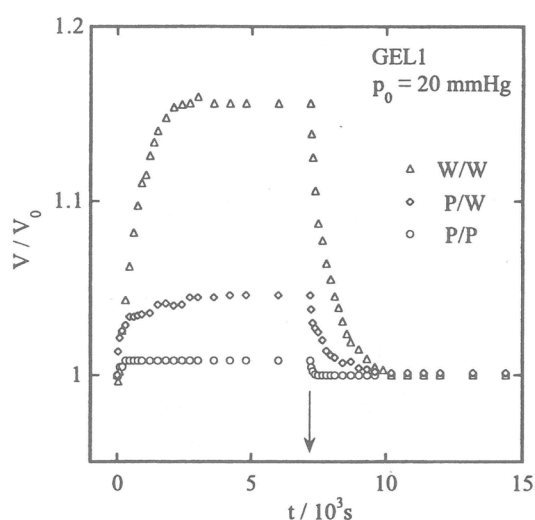


Figure 3 GEL1 の体積の時間依存性

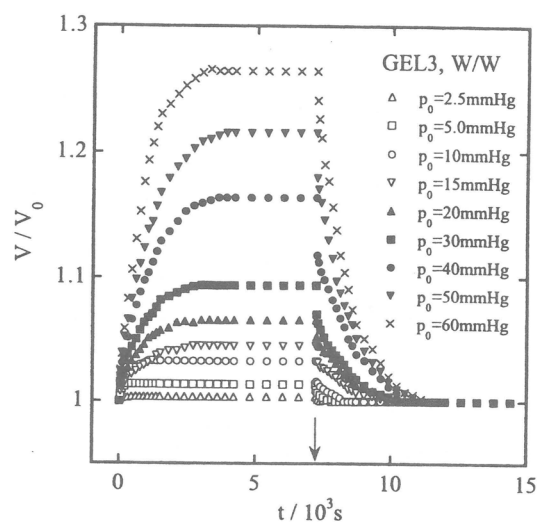


Figure 4 GEL3 の体積の時間依存性

Figure 3 は GEL1 の体積(V)の時間(t)依存性を示したものである。ここで V_0 は圧力を

加える前のゲルの体積である。時間 $t=0$ で 20mmHg の圧力(p_0)加え、 $t=7,200$ s で圧力を取り除いている。図中に記した W/W, P/W および W/W は、Liquid A と Liquid B の組み合わせ(Liquid A/Liquid B)が各々、水/水、流動パラフィン/水および流動パラフィン/流動パラフィンに対応している。P/P の場合、圧力を加えるとゲルの体積がわずかに増加することがわかる。実験に用いた PVA ゲルは水で膨潤しているゲルである。このゲルの内側と外側にある流動パラフィンは水と非相溶であるため、ゲルの内側のパラフィン相の圧力が外側のそれよりも高くなっても、パラフィンがゲル相に流入することはなく、ゲル内部に流動は生じない。このため、P/P の場合の体積増加は、ゲルのポアソン比が $1/2$ よりもわずかに小さいことに起因する弾性変形のためであると考えられる。また、この系では圧力を加えると体積は非常に短時間で一定になることもわかる。圧力を除去した場合も同様に、圧力を除去すると速やかに体積が減少し、圧力印加前の値になる。一方、P/W では、P/P の場合よりも大きな体積変化をすることがわかる。圧力印加後、体積が一定になるのに要する時間は P/P に比べると非常に長くなっている。圧力を除去した後、体積が減少し一定になるのに要する時間は、圧力を加えた後体積が増加し一定になるのに要する時間とほぼ等しく、約 3,000 s である。P/W では、ゲルの内側のパラフィン相の圧力が高くなっても P/P の場合と同様にパラフィン相からゲル相への溶媒（流動パラフィン）の流入は起こらず、圧力の印加によるゲルの弾性変形が起こるだけである。以前、我々はゲルの中にある溶媒と同じ溶媒の中にゲルを置き、ゲルに弾性変形を印加するとゲルは周りの溶媒相から溶媒を吸収（あるいは溶媒相に溶媒を排出）し体積を変えろという現象が起こることを報告した。³⁾P/W の場合の大きな体積変化は、ゲルの外側にゲル相に流入可能な水が存在するため、ゲルが弾性変形すると外側の水相から水を吸収することによるものであろう。P/W の場合でも、P/P で見られた弾性変形による体積変化も起こるが、それは水の流入による変化に比べると無視できるほど小さい。

W/W の場合、圧力印加後および圧力除去後、体積が一定値になるのに要する時間は P/W の場合の時間とほぼ等しいが、圧力印加時の体積の定常値は P/W のそれよりもさらに大きくなっている。W/W では、内側の水相の圧力が外側の相の圧力よりも高くなるとゲル試料を透過するような溶媒流が生じる。W/W の場合の大きな体積変化は主として溶媒流によるものと考えられる。

Figure 4 は W/W の組み合わせで測定した GEL3 の体積の時間依存性である。圧力が増加すると体積の定常値が増加することがわかる。圧力が小さい場合は体積変化量が小さいため体積変化の時間依存性を正確に決めるのは困難であるが、 $p_0 > 20$ mmHg では圧力印加後体積が定常になるのに要する時間に圧力依存性が見られず、約 1,000s であることがわかる。また、これらの圧力範囲では、圧力除去後ゲルの体積が圧力印加前の値にもどるのに要する時間にも圧力依存性が見られず、体積が圧力印加前の値にもどるのに要する時間は圧力印加後体積が定常になるのに要するそれとほぼ等しいこともわかる。Figure 5 に GEL3 とほぼ同じ組成および形状をもつ GEL2 の J の時間依存性

を示す。どの圧力の場合下での曲線も長時間領域で漸近線をもつことがわかる。この漸近線の傾きが定常流量に対応している。この図から、定常流量は圧力が増加するにつれて増加することがわかる。図中の各曲線が漸近線にほぼ重なるときの時間は圧力に依存せず、約 3,000s であることもわかる。この値は Figure 4 から得られる体積の定常化に要する時間にほぼ等しく、流れの定常化と体積の定常化が互いに密接に関係していることがわかる。

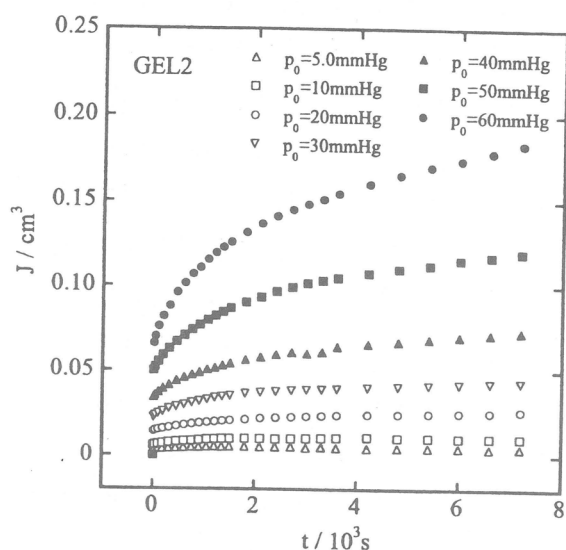


Figure 5 GEL2 の J の時間依存性

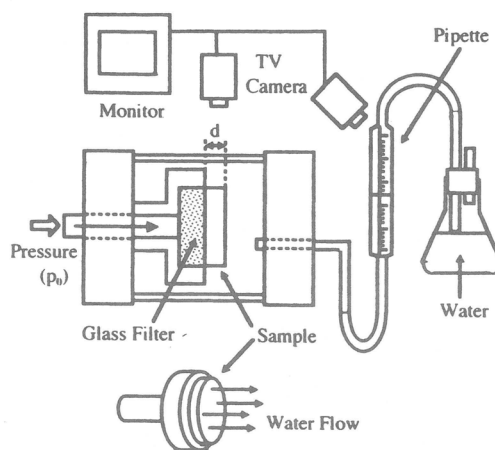


Figure 6 1次元流れ下での実験装置の概略

3. 1次元流れ場でのゲルの膨潤⁴⁾

先に述べた2次元流れ場でのW/W系ゲルの膨潤実験では、弾性変形による体積変化、変形で誘起された膨潤による体積変化および溶媒の流れ（体積流）による体積変化をそれぞれ分離して評価することができなかった。体積流による膨潤を詳細に調べるため、体積流以外の要因でゲルの体積が変化しないような実験装置を作製した。Figure 6 にその装置の概略を示す。円盤状試料をガラスフィルター上に固定、ガラスフィルター側に圧力を印加することで1次元流れ場をつくりその流れによるゲルの膨潤度とピペット中のメニスカスの変化量（W；2次元系のJに対応する量）の時間依存性を種々の圧力下で測定した。実験には濃度が7wt%のPVAゲルを用いた。Figure 7 と Figure 8 は各々体積の変化量(ΔV)と W の時間依存性である。これらを比べるとわかるようにほぼ同じ時間で体積の平衡化と流れの定常化が起こっていることがわかる。また、 ΔV と定常流量(Q)はどちらも圧力の増加とともに増加することがわかる。

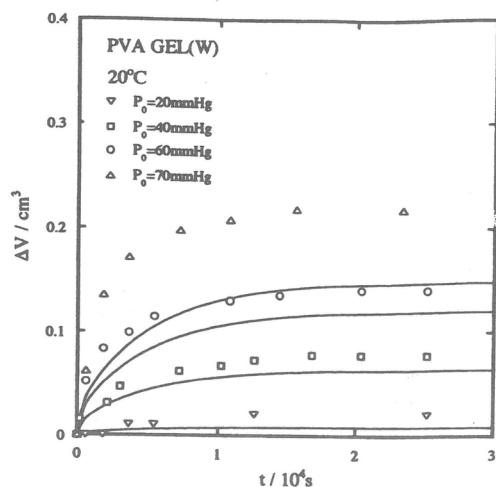


Figure 7 体積の時間依存性

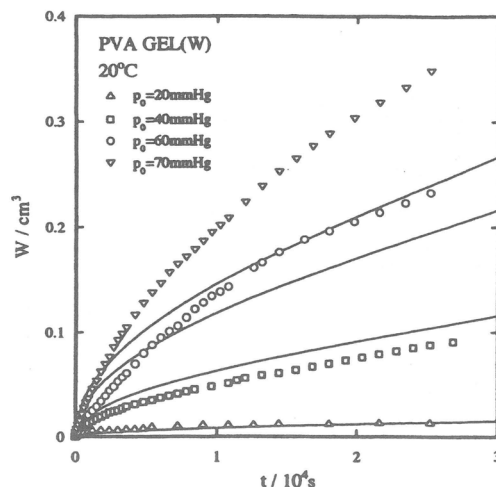


Figure 8 W の時間依存性

体積流によるゲルの膨潤の基本的な特徴は、簡単なモデルで記述することができる。このモデルは以下の仮定からなっている。

- (1) 1次元流れ場 (x の正の方向の流れ) にあるゲルの微小体積要素 (架橋点間の距離程度を一辺とする変形可能な体積要素) について物質収支を考えると、

$$\frac{\partial \text{Tr} \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

が得られる。ただし、 $\mathbf{u}$ はひずみ、 v_x は溶媒の流速である。

- (2) 体積ひずみ($\text{Tr} \mathbf{u}$)は溶媒圧(p)に比例する。

$$p = K_{os} \text{Tr} \mathbf{u} \quad (2)$$

- (3) ゲル中の溶媒の流れは Darcy 則に従う。すなわち、 f を網目と溶媒の間の摩擦係数とすると、

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -f v_x \quad (3)$$

が成り立つ。

これらの式から p について以下の式が得られる。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (4)$$

ここで、 $D_f = K_{os}/f$ である。適当な初期条件と境界条件のもとで(4)式を解くことで得られた ΔV と W が各々 Figures 7 と 8 の中の実線である。 ΔV と W のどちらのばあいも p の値の小さいところでは理論と実験との一致は比較的良好だが、 p の大きな領域では理論と実験には大きな差が見られる。これは p の大きな領域では圧力-ひずみ関係が非線形になっているためかもしれない。このように、理論と実験との一致は必ずしも全

ての圧力範囲で良好ではないものの，ゲルの膨潤に及ぼす体積流の影響は基本的には上に示したモデルで説明できると思われる．

参考文献

- 1) T. Tanaka, L. O. Hocker, G. B. Benedek, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5151 (1973).
- 2) T. Takigawa, K. Uchida, K. Takahashi, T. Masuda, *Biorheology*, **36**, 401 (1999).
- 3) T. Takigawa, K. Urayama, Y. Morino, T. Takigawa, T. Masuda, *Polym. J.*, **25**, 929 (1993).
- 4) T. Takigawa, K. Uchida, K. Takahashi, T. Masuda, *J. Chem. Phys.*, **111**, 2295 (1999).

電子線分光型電子顕微鏡を用いた高分子多成分多相系の観察

長谷川博一・山内一浩・田中斎仁・橋本竹治

Hirokazu Hasegawa, Kazuhiro Yamauchi, Yoshihito Tanaka, Takeji Hashimoto

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

当研究室ではポリマーアロイと総称されるブロック共重合体や高分子ブレンドなどの高分子多成分多相系について、その材料物性の向上や機能賦与を目的とした相分離構造制御法の確立を目指し、さまざまな基礎研究を行っている。中でもポリマーアロイの多相構造を精確に解析することは、その物性と多相構造との関係性を評価する上で非常に重要である。多相構造解析の手段としては、主として散乱法および顕微鏡法が用いられている。ナノテクノロジー材料として有望なブロック共重合体やグラフト共重合体に発現するナノメートルオーダーのミクロ相分離構造に対しては、小角 X 線散乱法とともに透過型電子顕微鏡(TEM)法が強力な観察手段である。しかし、通常の TEM 観察において共重合体自体がコントラストを備えている場合は希であり、一般には重金属化合物による染色法が用いられている。しかし、染色可能な高分子種は限られており、特に 3 成分以上の染め分けとなると非常に限定されたポリマーの組み合わせ以外は困難である。また、通常、染色は試料を水溶液あるいは蒸気に曝す必要があるため、液体試料を液体窒素で凍結し、超薄切片を作製して極低温で観察する場合は染色法を用いることができない。そこで今回は、電子線分光型電子顕微鏡を用い、無染色超薄切片試料から非弾性散乱された電子を結像させることによりコントラストを得る Energy Filtering TEM (EF-TEM)法¹⁾を紹介し、この方法がミクロ相分離構造の観察に極めて有用であることを示したい。

電子線分光型電子顕微鏡を用いた EF-TEM 観察では、通常、特定元素のマッピングを目的とした Element Spectroscopic Imaging TEM (ESI-TEM) 法やコントラストおよび解像度の向上を目的とした Zero-Loss 像の観察が行われる。しかし、当研究室では種々のブロック共重合体の電子線分光型電子顕微鏡観察による研究²⁾から、適当な損失エネルギー(ΔE)の波長の非弾性散乱電子線を用いて結像させることにより、3 成分トリブロック共重合体の形成する 3 種のミクロ相分離相に対しても異なるコントラストが得られることを見出した。各相の帰属は他の方法によって判定する必要があるが、電子線損傷を受けやすい高分子の観察方法として、この方法は簡便かつ効果的である。今回はこれまで他の方法では 3 相の染め分けが不可能であった 2 種の ABC トリブロック共重合体の EF-TEM 法による観察例について述べる。

2. 電子線分光電子顕微鏡法

de Broglie によれば速度 v の電子線の de Broglie 波長 λ は $\lambda = h/mv$ (h は Planck 定数、 m は速度 v の電子の相対質量) で与えられる。また、Planck によれば振動数 ν の電子線のエネルギー E は $E = h\nu$ である。電子線は原子の原子核や核外電子によって散乱されるが、エネルギー E_0 の入射電子線が原子核によって散乱された場合、エネルギーを失うことなく散乱され (弾性散乱)、弾性散乱電子線の速度および波長は入射電子線のそれに等しい。一方、入射電子線が核外電子によって散乱された場合、入射電子線はその核外電子を励起することにより特定のエネルギー ΔE を失うため、散乱電子線の速度は減少し、波長は長くなる (非弾性散乱)。超薄切片試料による高分子の多相構造観察で用いられる通常の TEM 観察法 (CTEM: conventional transmission electron microscopy) では、散乱された電子線を対物絞りで遮り、主として透過電子線を磁界型電子レンズで結像させる。この場合、試料中の電子線散乱能の高い元素を多く含む領域と少ない領域があれば像の明るさにコントラストが付く。しかし、多くの高分子は C,H,O,N などの軽元素のみで構成されるため、そのままでは多相構造の観察に十分なコントラストが得られないため、一般には重元素を含む電子染色剤を用いて特定の成分高分子の電子線散乱能を高める方法がとられる。しかし、電子染色剤と反応する官能基を持たないため電子染色不可能な高分子も数多い。また、3種類以上の高分子からなる多相構造の観察では、各相を異なるコントラストで染め分けする必要があり、適当な電子染色剤を見つけることは一層困難である。

一方、非弾性散乱電子線を磁界プリズムを用いてエネルギーの異なる電子線に分離し、そのスペクトルから物質を特定する電子線エネルギー損失分光法 (EELS: electron energy-loss spectroscopy) は 1940 年代から行われていたが、20 年前頃から磁界型電子プリズムを TEM の光学系に組み込むためのオメガフィルターや Gatan イメージングフィルター (GIF) の開発により、非弾性散乱された電子線を用いて TEM 像を得ることが可能になった。Figure 1 に典型的な EELS スペクトルを示したが、 $\Delta E = 0$ eV のピークは透過および弾性散乱電子によるもので、ゼロロス (zero-loss) ピークと呼ばれる。その右側のブロードなピークは表面プラズモン (surface plasmon) などにより非弾性散乱された電子によるもので、プラズモンピークと呼ばれる。原子の内殻 (K,L,M 殻) の軌道の電子による非弾性散乱電子は、プラズモンピークより右側の、元素や軌道に特有の ΔE に、エッジ (edge) と呼ばれるようにステップ状に現れる。

これまで行われてきた高分子系の

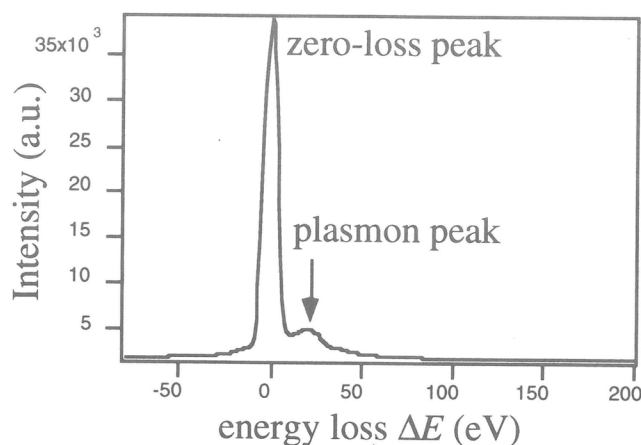


Figure 1 Typical electron energy-loss spectrum.

EF-TEM 観察³⁻⁸⁾では、ゼロロスピークを用いたゼロロス像の観察およびエッジを用いた電子線分光結像法 (ESI: electron spectroscopic imaging) による元素マッピング (ESI-TEM) が主であった。ゼロロス像では基本的には CTEM と同様の像が得られるが、結像への非弾性散乱電子の寄与による色収差が抑えられるため、解像度およびコントラストが向上する。

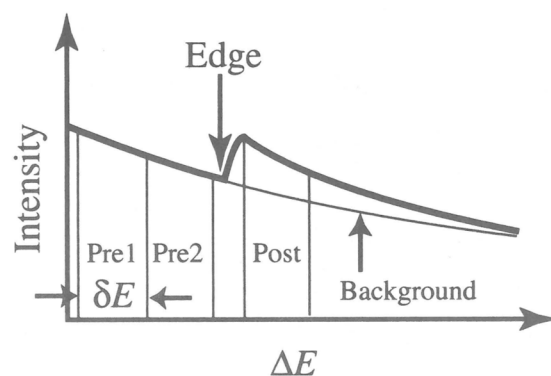
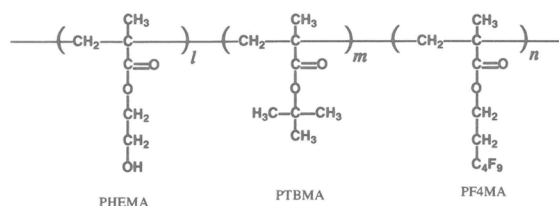


Figure 2 Three-window method.

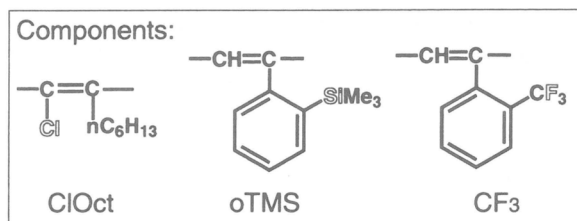
元素マッピングでは Three-Window Method (Reference 1 では Two-Area Method となっている) と呼ばれる方法が一般的である。EF-TEM 観察では、幅 δE のスリットによりエネルギー幅を制限した $\Delta E \pm \delta E$ のエネルギーを持つ非弾性散乱電子線を結像させた TEM 画像が基本となる。Three-Window Method では、Figure 2 の EELS スペクトルに示すように、エッジの直前 2 箇所での ΔE で得た画像 (pre-edge image) とエッジの直後の ΔE で得た画像 (post-edge image) を用いて画像の個々のピクセルについて演算を行う。一般に、非弾性散乱強度は E のべき乗で減衰するので、2つの pre-edge image から図中細い曲線で示したベースラインを計算する。このベースライン強度を post-edge image から引き算することにより、このエッジを与える元素だけから非弾性散乱された電子による画像 (元素マッピング) が得られる。

3. 試料および実験

試料として、poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*b*-poly(*tert*-butyl methacrylate)-*b*-poly(2-(perfluorobutyl)ethyl methacrylate) (トリブロック共重合体試料⁹⁾ (PHEMA-*b*-PTBMA-*b*-PF4MA, $M_n = 6.1 \times 10^4$, 組成比 1:2:1, コード: H-2T-F) (Scheme1) を THF/methanol 4/1 混合溶媒キャストフィルム、および Poly(*o*-trifluoromethyl phenylacetylene)(CF₃), Poly(*o*-trimethylsilyl phenylacetylene)(*o*TMS), Poly(1-chloro-1-octyne)(ClOct)からなるトリブロック共重合体試料¹⁰⁾ (ClOct-*o*TMS- CF₃, $M_n = 1.06 \times 10^5$, ClOct: *o*TMS:CF₃ (モル比)= 1:1:1) (Scheme2) とジブロック共重合体試料 (*o*TMS- CF₃, $M_n = 1.15 \times 10^5$, *o*TMS:CF₃ = 1:1) のクロロホルムキャストフィルムを用いた。室温においてフィルム面に垂直な断面より厚さ約 50nm の超薄切片を作製し、Gatan 社製 GIF-200 を備えた日本電子製透過型電子顕微鏡 JEM-200FXZ を用い、無染色のまま加速電圧 200kV で観察した。



Scheme 1



Scheme 2

また、H-2T-F については比較のため、超薄切片をリンタングステン酸 (PTA) 2wt% 水溶液に 40 分間浸し、水酸基を有する PHEMA 相を染色することにより加速電圧 120kV で CTEM 観察を行った。

4. 結果と考察

H-2T-F

Figure 3a は PTA で染色した H-2T-F の超薄切片の通常の CTEM 写真である。暗く染色された PHEMA 相 (H) がラメラを形成しているが、下部の模式図に示すように PTBMA 相 (T) と PF4MA 相 (F) のコントラストはない。Figure 3b は ESI-TEM の Three-Window Method によるフッ素の K-edge を用いたマッピング像である。従って、明るい部分が PF4MA 相であり、PF4MA 相もラメラ状マイクロドメインを形成していることがわかる。Figure 3c は Figure 3b と同じ視野で試料中の全ての原子が寄与する非弾性散乱のエネルギー領域 ($\Delta E = 100$ eV) から得た EF-TEM 像である。このため、このエネルギー領域ではそれぞれの相に含まれる原子の種類や組成の違いによるコントラストが生じる。Figure 3b で暗く観察される領域が Figure 3c ではさらに濃淡 2 種類の領域に分かれ、それぞれがラメラ状マイクロドメインを形成していることがわかる。これにより 3 相が識別可能となり、H-2T-F は 3 相 4 層ラメラ構造を形成して

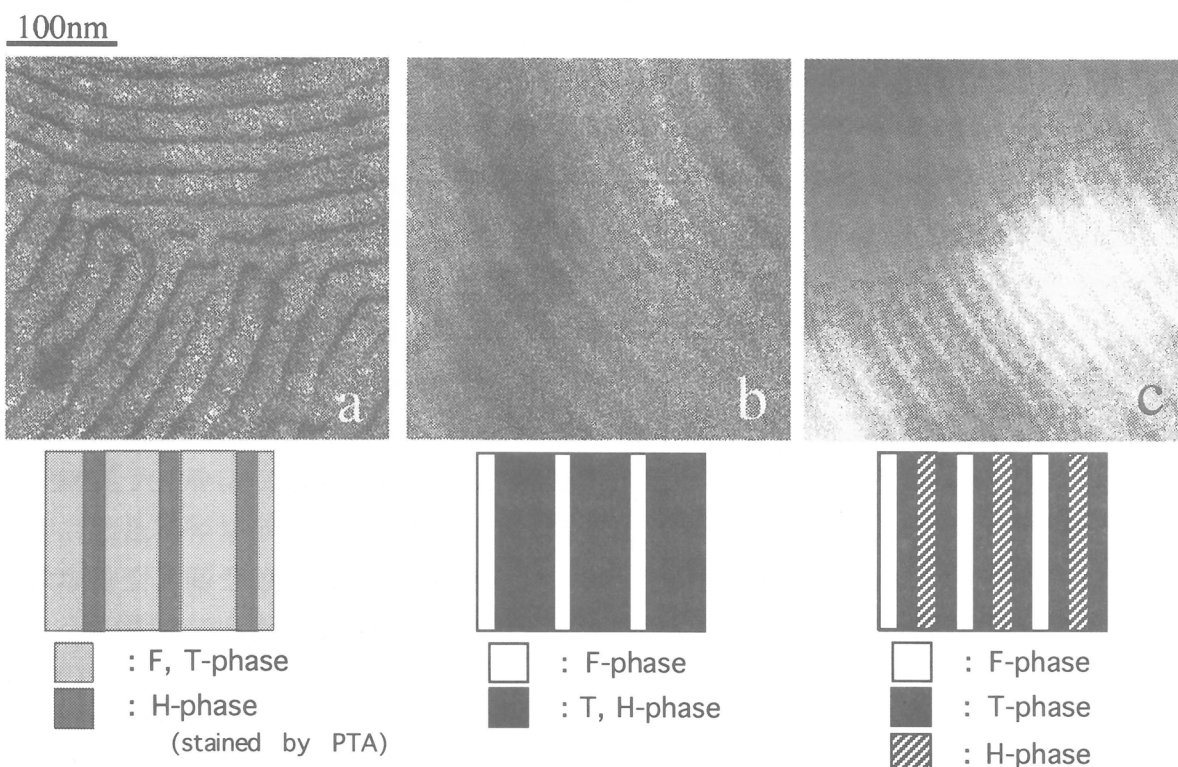


Figure 3 Top: (a) conventional TEM image of H-2T-F stained by PTA, (b) ESI-TEM image of H-2T-F by fluorine-mapping, (c) dark-field TEM image of H-2T-F by energy-loss ($\Delta E = 100$ eV) electrons (same area as b). Bottom: ineterpretations of the image contrast.

いることが明らかになった。この構造は Figure 3a の PTA 染色による CTEM 像 (PHEMA 相がラメラ構造を形成する) とも矛盾しない。一番明るい相は Figure 1b の PF4MA 相と一致する。結合順から推定すると、PTBMA 相が一番暗い相である。Figure 1c において各相のコントラストが得られるのは電子線の非弾性散乱強度が各相に含まれる原子の組成や密度の違いに依存するためである。このようなコントラストがどのように ΔE の値とともに変化するか、次の項で示す。

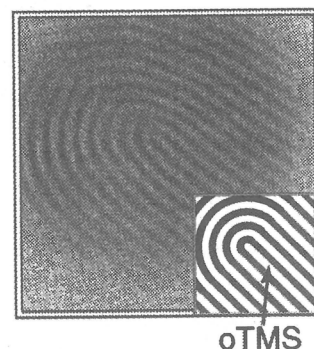


Figure 4 ESI-TEM of oTMS - CF₃ (Si mapping).

oTMS- CF₃ および ClOct- oTMS- CF₃

Figure 4 に oTMS- CF₃ の Si の K-edge ($\Delta E = 120$ eV) を用いて得られた ESI-TEM 像を示す。明るい領域が Si を含む oTMS 相であり、ラメラ状のミクロドメイン構造をとっていることが分かる。Figure 5 には Figure 4 とほぼ同じ試料位置で得られた種々の ΔE における EF-TEM 像を示した。弓状紋のようなパターンの中心の層は Figure 4 では明るいことから oTMS 相であるが、Figure 5 ではこの層が Si の L-edge の $\Delta E = 120$ eV より小さい ΔE では暗く、大きい ΔE では明るく観察されていることから、Si の L-edge の前後でコントラストが反転していることが分かる。 $\Delta E = 120$ eV ではコントラストがなくなり、ミクロドメイン構造は観察できない。このようにコントラストは変化するものの、EF-TEM では適当な ΔE を選べばコントラストの明瞭な TEM 像を得ることが可能である。

Figure 6 には ClOct- oTMS- CF₃ トリブロックコポリマーから得られた EF-TEM 像を示した。 $\Delta E = 120$ eV では、oTMS 相と CF₃ 相とのコントラストがなくなるという Figure 5 の結果と体積比から考えると、暗く見えるのは ClOct 相である。 $\Delta E = 150$ eV では

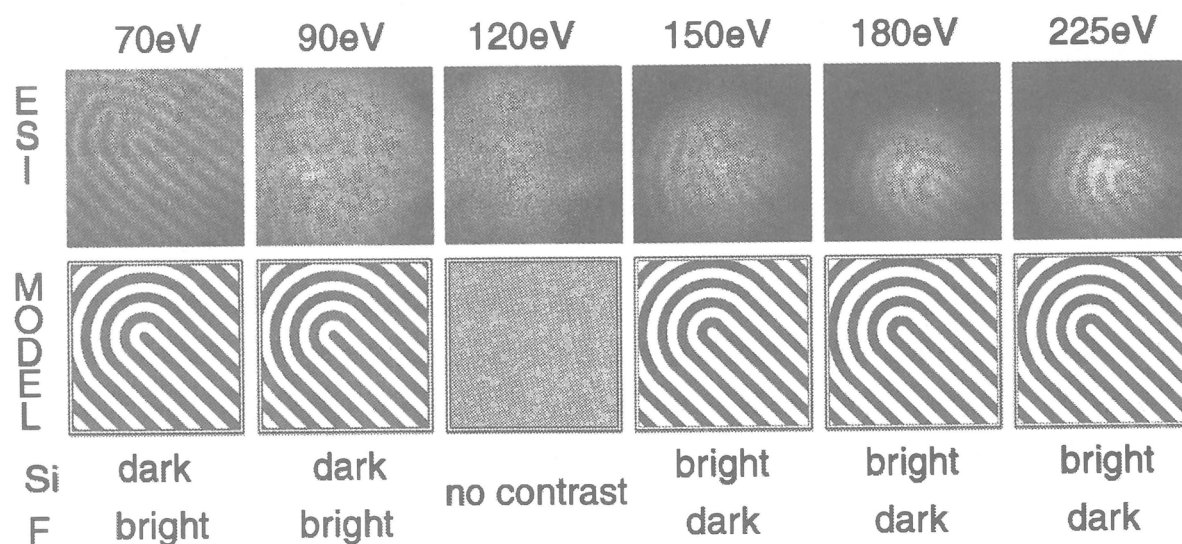


Figure 5 EF-TEM images of oTMS- CF₃ diblock copolymer at different ΔE .

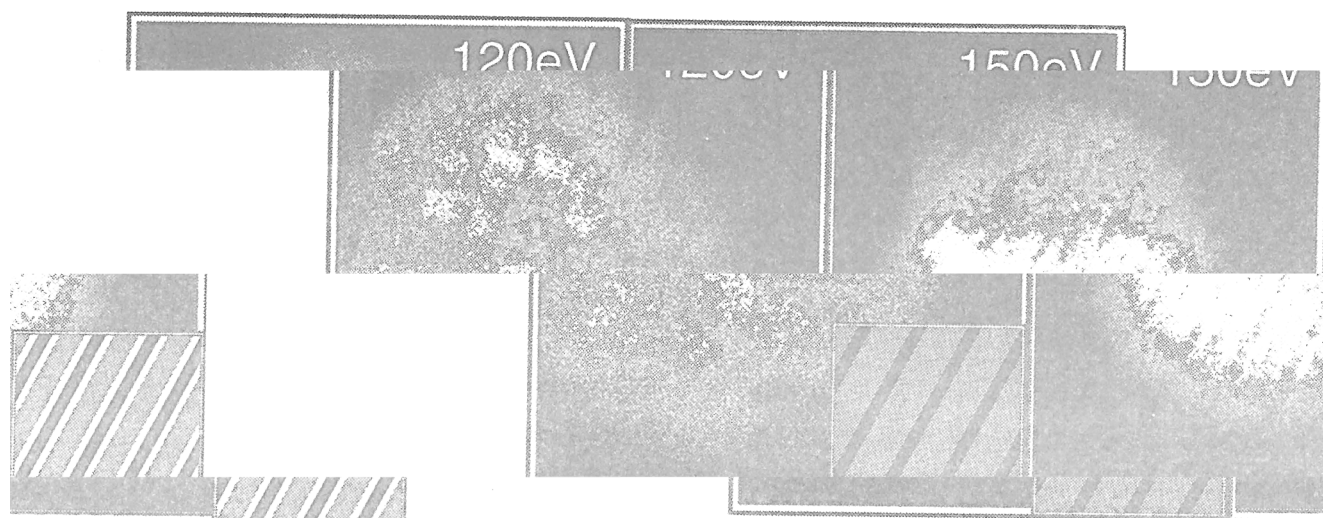


Figure 6 EF-TEM images of ClOct- oTMS-

CF₃ triblock copolymer.

3 相 4 層のラメラ構造が観察できた。幅の広い明るい層の内部でコントラストがつき、
 異なるコントラストであるのLMS相である。このような周期に1度現れる明るく、真中の層は、
 ΔE = 150 eV と120 eV で EF-TEM 観察すること 関係がわかると、今後この3成分系
 により、各相の同定が可能となる。
 よる多相構造観察法を利用すれば、無染色で複数 このように、簡便な EF-TEM に
 ることが可能である。このように、この相にコントラストをつけて観察す

り、貴重な試料を提供していただいた東京工業大学の中浜精一
 杉山賢二先生および京都大学の増田俊夫先生、岩脇英次氏に感

謝辞 本研究にあた
 先生、平尾彰先生、
 謝いたします。

References

Egerton, "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd Ed.", Plenum,
 York, 1996.

naka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, A. Ribbe, K. Sugiyama, A. Hirao and S. Nakahama, *Polym.*
J., **31**, 989 (1999).

3) S. Horiuchi, K. Yase, T. Kitano, N. Higashida and T. Ougizawa, *Polym. J.*, **29**, 380 (1997).

4) A. Du Chesne, K. Wenke, G. Lieser and G. Wenz, *Acta Polym.*, **48**, 142 (1997).

5) A. H. Cardoso, C. A. P. Leite and F. Galembeck, *Langmuir*, **14**, 3187 (1998).

6) A. Du Chesne, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1813 (1999).

7) C. A. Correa and E. Hage, *Polymer*, **40**, 2171 (1999).

8) K. Varlot, J. M. Martin and C. Quet, *Polymer*, **41**, 4599 (2000).

Polym. J., **31**, 983

9) T. Ishizone, K. Sugiyama, Y. Sakano, H. Mori, A. Hirao and S. Nakahama, *Polym.*
J., **31**, 429 (2000).

429 (2000).

10) E. Iwawaki, S. Hayano, R. Nomura and T. Masuda, *Polymer*, **41**, 4

References

1) R. F.

New

2) Y. Ta

走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) の開発と高分子科学への応用： 高分子単分子膜の2次元相分離構造の解析

伊藤 紳三郎・青木 裕之

Shinzaburo Ito, Hiroyuki Aoki

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. 緒言

多くの研究分野で「ナノ」という言葉が盛んに用いられるようになってきた。ナノメートル (10^{-9} m) のサイズで構造を制御することが、無機、有機を問わず様々な分野で盛んに研究されており、21世紀のニーズを支える基盤技術としてナノスケールの科学が積極的に推進されようとしている。われわれの研究室では高分子の新たな機能と展開を目指すという立場から、高分子超薄膜によるナノ構造の構築と光機能の制御に関する研究にとり組んできた¹⁻⁶⁾。と同時に、ナノ空間における光学現象を用いて、他の方法では不可能な新しい角度から、ナノスケールでの高分子の研究を行ってきた⁷⁻¹²⁾。この報告では後者の立場から、現在研究室で精力的に進めている「近接場光学顕微鏡 (SNOM) の開発と高分子科学への応用」について、最近の成果を述べたい。

SNOMは、これまでの光学顕微鏡の回折限界を超える100 nm以下の空間分解能をもつことから、分子の世界に迫る新しい光技術として注目されている¹³⁻¹⁷⁾。分子の反応・構造・性質を研究するという化学の分野においても、個々の分子に直接働きかける光は、有機化合物に関する多くの情報を化学者に提供してきた。さらにナノスケールでの空間分解能が光計測技術に与えられると、薄膜や表面に分散した単分子、分子集合体、液晶、高分子材料、生体組織などを観測するための有力な手段になる。光は情報とエネルギーとを運搬するキャリアーであり、新しい顕微鏡を用いて、有機材料のナノ構造観察のみならず、ナノ空間における光反応、分子組織体の電子状態、分子ダイナミクス、化学種の顕微分光など、光を用いる顕微技術であればこそできる多くの研究分野を拓くことができる。

2. 近接場光学顕微鏡の構成と原理

近年、STMの発明を端緒としていくつもの走査型顕微鏡が開発されて、科学の進歩に大きな貢献をしてきたが、SNOMもこのような走査型プローブ顕微鏡の一種である。その原理は原子間力顕微鏡 (AFM) と同じく、試料をピエゾ素子によりxy軸上で精密に走査し、かつz軸方向にプローブ～試料間距離を制御しながら、この制御信号により表面のトポグラフィ像を得る。Figure 1にその概略図を示したが、SNOMがAFMと異なるのは、使用するプローブが先端を先鋭化した光ファイバーに

より作製されている点である。試料にアプローチするプローブに光ファイバーを用いることで、各種レーザーからの光を導入し、試料を局所的に照射することができる。Figure 2 に先鋭化された光ファイバープローブのSEM像を示したが、その先端はわずか 50 nm 程度であり、開口径は 100 nm 以下になっている。このため、光は回折限界の制約を受けることなく容易にサブミクロンの局所場に集光されることになる。このような微小開口から漏れ出す光は通常の伝播光と異なり、開口周辺に波長スケールで束縛された近接場光である。局所的な電場強度をもつ近接場光を試料表面で走査することにより、表面近傍に存在する蛍光性物質を光励起し、発せられる蛍光の強度を位置情報をもとに画像化すれば、高分解能の蛍光顕微鏡像が得られる。また、その光を分光器付き検出器で観測することにより有機化合物のスペクトル分析が可能になる。さらに時間相関光子計数装置とパルス光源を組み合わせれば、ナノ空間での局所励起ダイナミクスを観測することができる。このようにAFMと蛍光顕微鏡の特徴を合わせもつSNOMは、光化学・光物理プロセスの解析のために通常用いられる計測機器を組み込むことにより、高い空間分解能をもつ分光装置として機能することができる。

これまで顕微鏡用蛍光色素としては、アルゴンレーザーを励起光源として、可視波長域に吸収発光をもつ色素が多用されてきた。しかしながら高分子鎖の構造や光プロセス研究への応用を考えると、励起光源としては紫外レーザーの使用が望まれる。共役二重結合をもつ不飽和炭化水素、芳香族化合物やケトン、アルデヒドのように、光化学として興味深い有機化合物は 250 ~ 450 nm の紫外域に吸収帯をもち、電子遷移を起こす。Figure 3 に示したように、Carbazole や Perylene のように電子ドナーや蛍光性色素として用いられる大半の多環芳香族基はこの波長帯の光を吸収して励起状態を生成する。この図にはレーザー光源の波長も示した。CW紫外光源としては He-Cdレーザーが数mWの安定したレーザー光源として使い易く、またパル

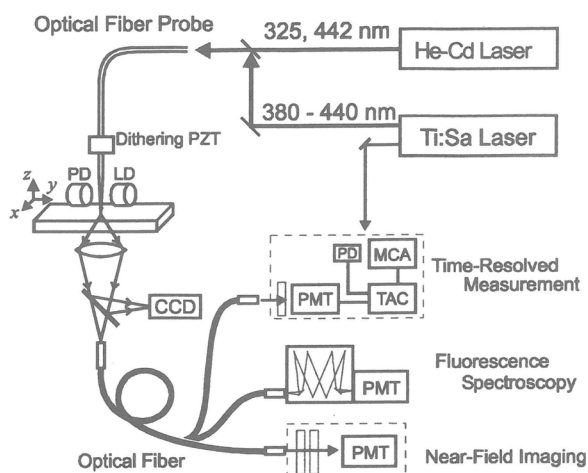


Figure 1. SNOMの概略図。

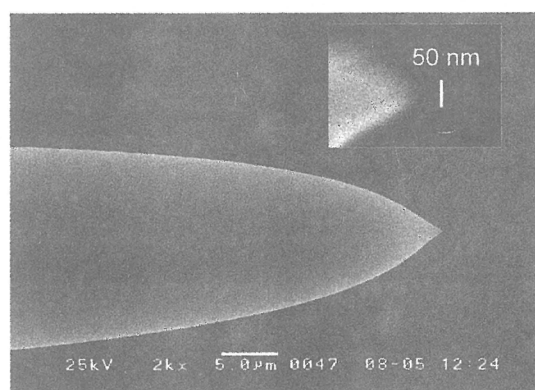


Figure 2. SNOMプローブ先端のSEM像。

ス光源としては Ti:Sapphire レーザーの 2 次高調波が 360 ~ 440 nm の波長域をカバーできる有用な光源である。

このとき問題になるのが、光ファイバーである。一般に市販されている光ファイバープローブの材質は石英であるが、そのコアには不純物がドープされており、これが紫外光を吸収して蛍光を発するため、紫外光の伝送距離は数 10 cm に限られる。さらに、不純物からの強い蛍光が試料の微弱な蛍光を観察する際に妨害となる。そこで我々は、Mononobe らの方法に従って¹⁸⁾、純粋石英コアの光ファイバー

からプローブを自作することでこの問題を克服した。シングルモード光ファイバーを炭酸ガスレーザーにより熔融延伸することにより先鋭化させ、さらに、フッ化水素酸により形状を整えた。その先端部の形状は Figure 2 に示した通りである。さらに金属コートをして周辺部の光の漏れを防いだのち、開口を開けることにより光ファイバープローブとした。このファイバーは紫外領域において透明であり、自己蛍光は無視できる程度に弱いことが分かった¹⁹⁾。

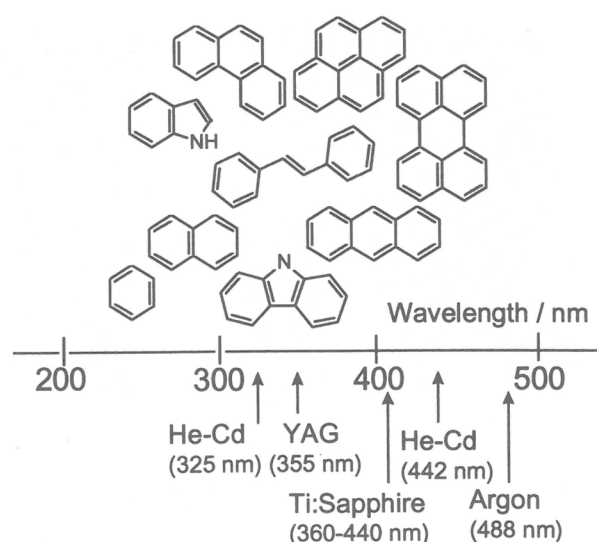


Figure 3. 蛍光色素の吸収波長帯及び各種レーザー光源の発振波長。

3. 近接場光学顕微鏡の性能評価

一般に蛍光顕微鏡の性能評価は色素染色ラテックスを用いて行われる。SNOMの性能評価のために、直径 100 nm のラテックス微粒子を観測した。使用したのは Polyscience 製の BB 及び YG 粒子で、各々には青色色素と緑色色素がラベルされている。これらを混合し希釈して、ガラス基板上に塗布したものを観測試料とした。Figure 4 には 3 種の観測例が示されている。左図は透過光を検出して得られた SNOM 像である。ファイバープローブを走査するにともなう、プローブ周りの近接電磁場を試料表面が散乱して光が放出される。この光を検出することによって画像を得たもので、AFMと同じように主に表面形態像を表している。 $3.75 \times 3.75 \mu\text{m}^2$ の観測フレーム内に分散された直径 100 nm の微粒子が全て現れている。中図は励起波長を 325 nm に設定して、BB色素の青色蛍光をモニターしたものである。左図の微粒子の一部が蛍光像として浮かび上がり、その他のものは全く観測されない。蛍光像は表面形態には無関係に、試料表面に存在する発光種により形成されていることがわかる。一方、Figure 4 右図では、励起波長を 442 nm に変更して、YG色素の緑色蛍光をモニターしたものである。中図で観測されていなかった微粒子のみが現れ、左図の形態像で観測されていた全ての粒子の種類分けができたことになる。

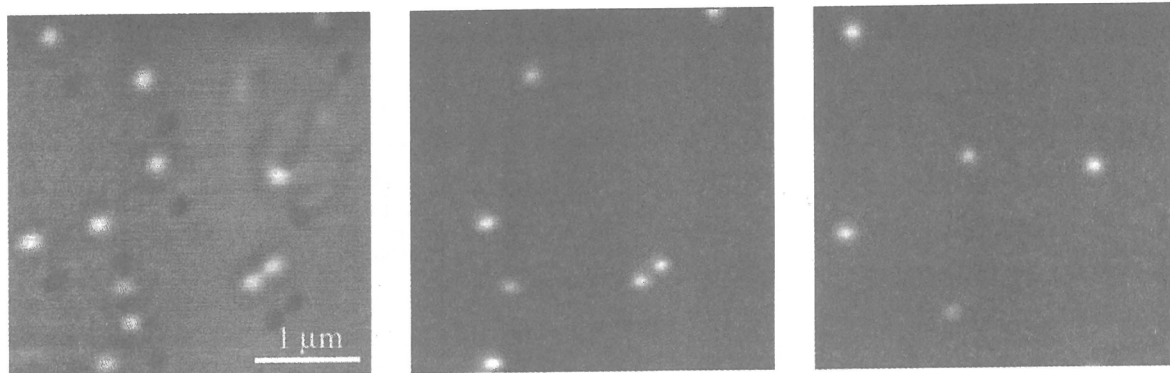


Figure 4. 蛍光ラテックス粒子のSNOM像。左より透過像、青色蛍光像、緑色蛍光像。透過像は波長442 nmにおいて観測した。青色蛍光像および緑色蛍光像は、それぞれ励起波長325、442 nmにおいてBB、YG色素の蛍光を検出することにより観測した。

また、単一青色粒子の蛍光像の強度プロファイルを見ると、その半値幅は170 nm であった。このようにSNOMはナノスケールの形態像のみならず、分光という方法で局所場の化学種を解析する能力をもつことが分かる。

あるフレームの中で蛍光強度の大きい点を調べ、その近辺で光ファイバプローブが自動的に蛍光強度の極大点を追尾するように設定することが可能である。こうして一つの微粒子の上に光ファイバプローブを保持し、その蛍光を分光器に導くことにより、単一微粒子の蛍光スペクトルを観測することができる。Figure 5 左図はこうして得られた単一YG微粒子の蛍光スペクトルである。また、発光を時間相関単一光子計数装置を用いて解析すると、右図に示したように、この微粒子にラベルされたYG色素の蛍光時間減衰が観測される。以上のように、SNOMが高い空間分解能をもつ局所場分光装置として機能することを証明することができた。この他、SNOMの空間分解能と高感度を利用して、単一高分子鎖の観察も行っている²⁰⁾。これまで集団平均として得られてきた様々な性質が、個々の分子の固有値として観測できることになる。その有用性については次の機会に述べることにして、本稿では高分子の2次元集合構造の解析にSNOMを活用した結果について報告したい。

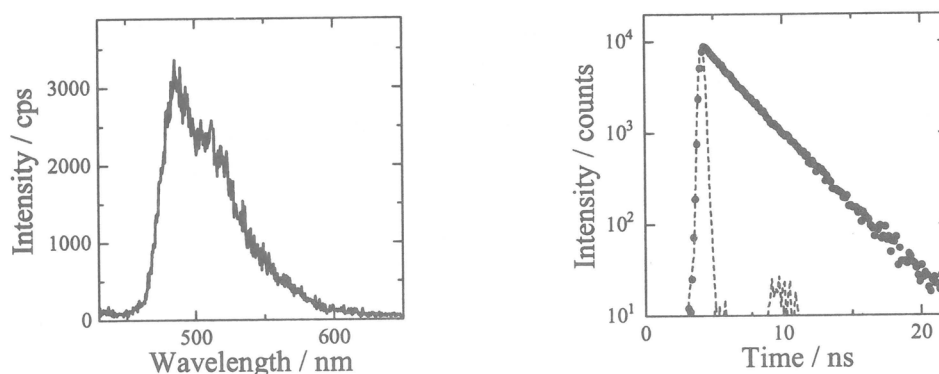


Figure 5. 単一YG粒子に対して得られた蛍光スペクトル（左）及び蛍光減衰曲線（右）。

4. 高分子単分子膜の2次元相分離構造の解析

高分子単分子膜は分子の世界では極限の薄さをもつ超薄膜である。適切な両親媒性をもつ高分子は気水界面で2次元的に広がり、Figure 6 に模式的に示したように単分子層膜となることが知られている。その厚さは、最も薄いポリイミド膜で 0.4 nm、ポリメタクリレート系やポリビニルアルコール

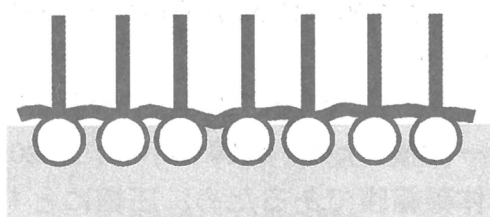


Figure 6. 気水界面上の高分子単分子膜。両親媒性官能基が主鎖によって連結しているため、安定な単分子膜を形成することができる。

系、最も薄いポリイミド膜で 0.4 nm、ポリメタクリレート系やポリビニルアルコール系の側鎖型の高分子では約 1 nm であることが分かっており、ステアリン酸のような低分子両親媒性化合物が作る単分子膜の 2 ~ 3 nm と比較して、はるかに薄い膜が形成される。巨大分子を用いることで、低分子よりも薄い膜ができることは逆説的ではあるが、アモルファス高分子材料の優れた製膜性が活かされた結果である。このような2次元超薄膜を積層することにより、ナノメートルスケールで自由に膜厚、配列、距離が設計された分子集合体を構築することができる。我々はすでに高分子超薄膜を用いて光励起エネルギー移動や光誘起電子移動過程を制御した例を報告したが²¹⁻²²⁾、より多様で精密な構造制御のためには、2次元系での高分子の特性を知る必要がある。一般の3次元バルク系においては、高分子科学はすでに確立された研究分野となっているが、2次元の高分子科学は未知の領域であり、その特性を明らかにすることは、ナノ構造の構築のためには欠かすことができない課題と思われる。

高分子と高分子とをブレンドすると、大半の組み合わせにおいて非相溶であり相分離を起こす。バルク材料ではお互いの欠点を補うことができる複合材料として、その相分離挙動が盛んに研究されている。高分子-高分子のブレンドは超薄膜でも様々な相分離構造を形成するものと思われ、2次元平面内における新たな構造制御の手段となりうる²³⁾。また、2次元と3次元の分子形態の違いが相分離構造にどのように反映されるかも興味深い点である。そこでナノスケールでの構造解析に SNOM を応用することにした²⁴⁻²⁵⁾。

試料として、長いアルキル側鎖の凝集力のために固体膜を形成する Poly(octadecyl methacrylate) (PODMA)、液体膜となる Poly(isobutyl methacrylate) (PiBMA) を選択し、各々に蛍光色素 Perylene (Pe) または Pyrene (Py) を数モル%ラベルした。その構造式を Figure 7 に示した。この2種の高分子の混合溶液を調製し、水面上に滴下して単分子膜とし

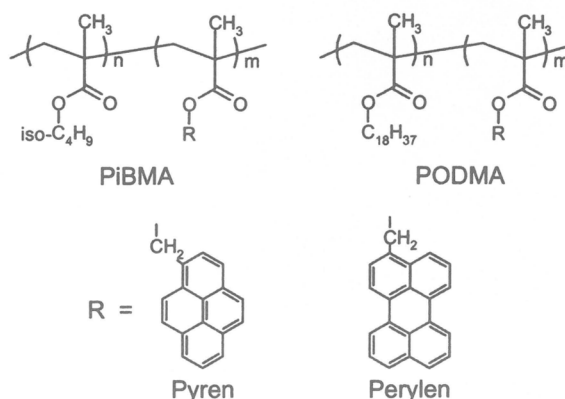


Figure 7. 試料の化学構造。

た。両者とも単独で単分子膜を形成する能力をもつため、水面上で広がり混合単分子膜となる。

Figure 8 には PODMA の水面上での表面圧-面積 (π -A) 曲線を示した。20 °C では固体凝縮膜であるため、圧縮にともなって 0.3 nm²/unit 付近から表面圧は急峻に上昇する。しかし、温度が 33-35 °C に上昇すると側鎖のオクタデシル鎖が融解するため表面積が増大し、崩壊圧も低下する。40 °C では大きく広がった表面積を示すようになり、液体膜としての性質をもつことがわかる。このようにPODMAは 33-35 °C 付近で固体

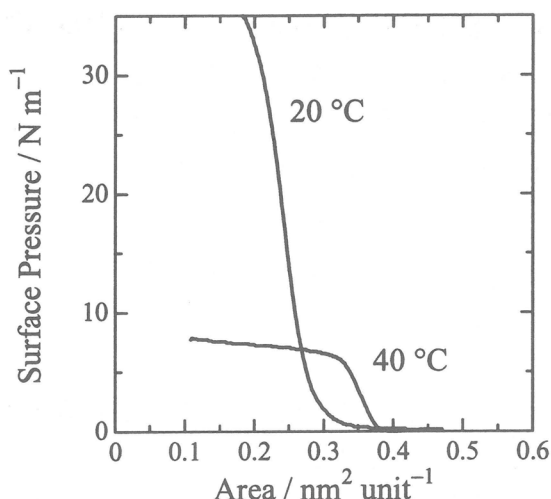


Figure 8. PODMAの表面圧-面積 (π -A) 曲線。

膜から液体膜への相変化をするため、混合単分子膜の相分離構造にも大きな変化が見られる²³⁾。そこで、20 °Cでの展開後に採取した単分子膜と、40 °Cに昇温してアニーリングを行った後に採取した単分子膜について、SNOM観察を行った。

Figure 9 には、アニーリング前の混合単分子膜のSNOM像を示した。ここで、PiBMA には Py がラベルされ、PODMA には Pe がラベルされている。したがって左図の Py 蛍光像では、相分離した PiBMA のドメインが選択的に観測される。輝度の高いドメインと、暗い領域の中に蛍光が点在した部分が見られ、PiBMA が相分離をしながら様々なドメインの中に分散していることがわかる。一方、Pe 蛍光をモニターすることで得られる中図は PODMA の面分布を示している。左図よりも明瞭なコントラストが見られ、輝度の高いドメインと暗黒のドメインとに分離している。暗いドメイン内には左図で見られたような斑点はなく、完全な PiBMA ドメインであることが分かる。しかし、明るいPODMAドメインには黒い斑点が多数みられ、左図との比較によりこれは PODMA に取り囲まれた PiBMA であることが分かる。こ

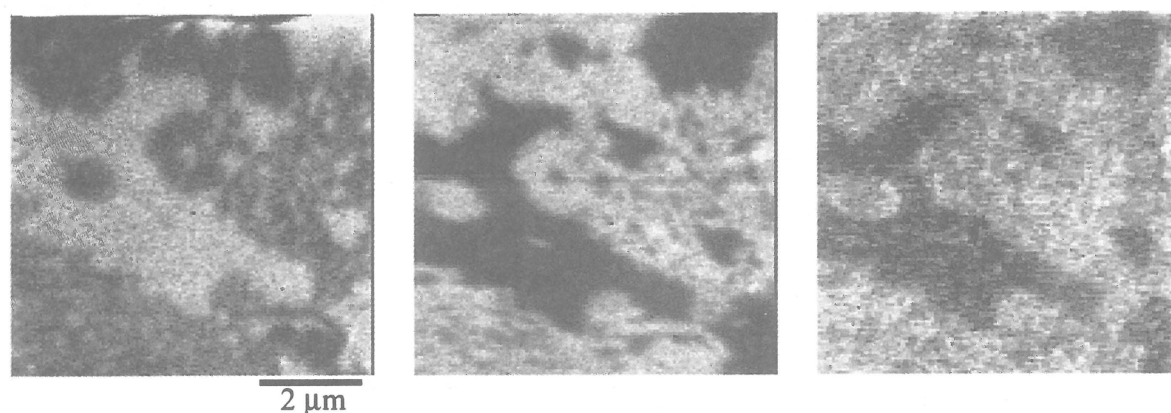


Figure 9. アニーリング前のPiBMA / PODMA混合単分子膜のPy (左)、Pe (中)、エネルギー移動蛍光SNOM像 (右)。

これらの結果より、凝縮性の強い PODMA は展開直後から固体膜となり、その内部に PiBMA を取り込んだ形で構造形成するものと考えられる。このとき排斥された PiBMA もドメインを形成するが、PiBMA は流動性のある液体膜であるため内部に PODMA を保持することなく、単独で PiBMA ドメインになるものと思われる。

Py と Pe はエネルギードナー (D)、アクセプター (A) として優れた組み合わせであることが知られている。エネルギー移動のプロセスを模式的に Figure 10 に描いた。D である Py を 325 nm で選択的に励起すると Py の励起状態が生成する。このとき近傍に A である Pe が存在すると、励起エネルギーは Pe に移動し、450 nm 付近の Pe 蛍光が観測される。この移動のための反応半径は Foerster 半径として、3.3 nm であることがもとめられている。つまり、D と A とがナノスケールで近接していると A である Pe 蛍光が見られ、分離していると D である Py

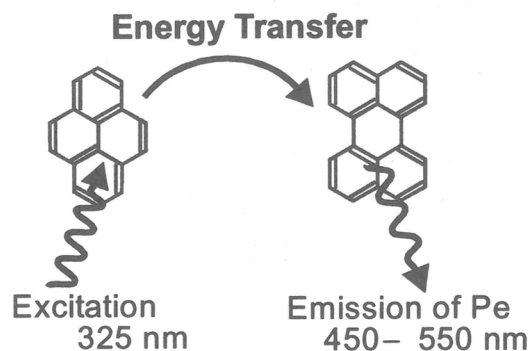


Figure 10. Py から Pe へのエネルギー移動の模式図。2つの分子が近接しているとき、Py の励起エネルギーが Pe へ移動し、その結果 Pe からの蛍光が観測される。

蛍光が観測されることとなり、分子混合状態を発光波長から知ることができる。Figure 9 右図は、左図と同じ領域を 325 nm 光で Py 励起をし、450 nm 以上の Pe 蛍光を観測して得られた図であり、分子混合状態を示したエネルギー移動マッピングといえる。蛍光強度の強い領域は中図の PODMA ドメインと一致しており、この領域に多くの PiBMA が取り込まれて、分子レベルでの混合状態が生成していることが分かる。

次に、40 °C でアニーリングを行った後の SNOM 像を Figure 11 に示した。先の Figure 9 とは大きく異なり、明暗のはっきりした像が得られ、かつドメインサイズも大きくなり、PODMA と PiBMA の相分離が十分に進行したことが分かる。左図の

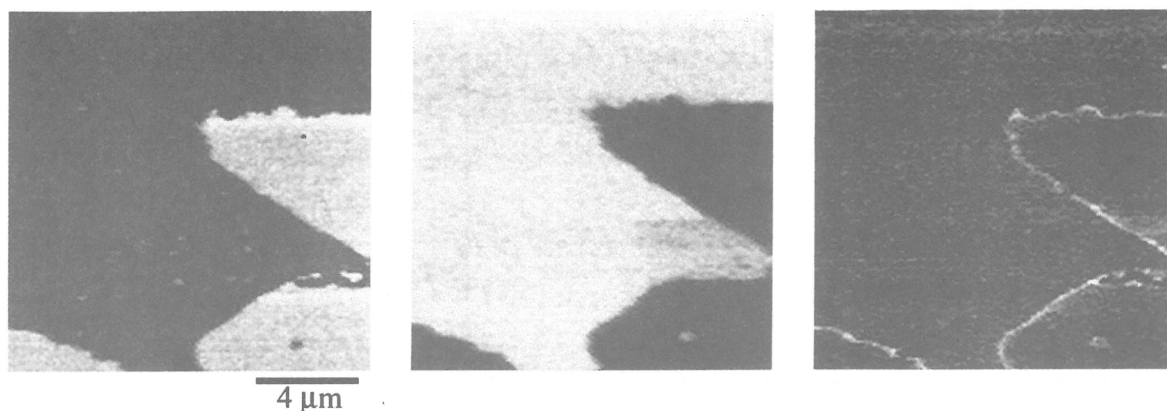


Figure 11. アニーリング後の PiBMA / PODMA 混合単分子膜の Py (左)、Pe (中)、エネルギー移動蛍光 SNOM 像 (右)。

Py 蛍光の強いドメインは中図では黒くなり、中図の Pe 蛍光の強い PODMA ドメインにはもはや PiBMA は見られない。両図は完全に相補的であり、膜面全体が欠陥なくどちらかのドメインで覆われていることも示されている。右図のエネルギー移動像は両者の混合接触領域を表すので、ここでは相界面のみが選択的に浮き上がって可視化されている。界面領域の幅は、アニーリング時間や表面圧に依存せずほぼ一定の値、200~400 nm もあることが分かった。これは3次元ブレンド系での値よりも1桁以上大きく、2次元系相分離の特徴と考えられる。

5. SNOMによるナノ空間における時間分解測定

時間分解測定によりもとめられる励起分子の失活速度には、他の分子との間の相互作用に基づく様々な無輻射過程を含んでいる。溶液中であれば、消光分子との衝突による失活速度が入り、分子拡散係数や分子濃度に関する情報が得られるが、近接場顕微鏡が対象とする固体系では拡散が制限されていることから、固体中での蛍光分子と消光分子との距離や濃度分布に関する情報が得られる。D、A 間での双極子-双極子相互作用によるエネルギー移動では、移動反応速度の距離依存性が明確に既定されているので、数 nm から10 nm 程度の分子間距離を知ることができる。たとえば、DA 基がラベルされた酵素試料や、剛直鎖上に D と A とが導入された分子、あるいは LB 膜のように層間距離が規制されている系では、エネルギー移動速度を測定することで、分子間距離やその分布をもとめることができる。「蛍光分光による分子レベルの物差し」として頻繁に使われる訳である。

ここでは前節で観測された界面幅が実際の混合領域を反映していることを示すため、エネルギー移動にともなう蛍光寿命の変化をSNOMにより限定された局所場にて測定し、界面での濃度変化の証明を行った。パルス励起光源として Ti:Sapphire レーザー (波長: 415 nm) を用いる関係で、D として Pe、A として Eosin (Eo) を採用し、各々 PODMA あるいは PiBMA に数モル%の濃度でラベルした。ここで、Pe と Eo との組み合わせでの Foerster 半径として 4.0 nm がもとめられている。Figure 12 には、相分離界面を横切る線上の各点で、D である Pe の蛍光強度と、時間減衰測定からもとめられる平均寿命 $\langle \tau \rangle$ とを示した。横軸には界面中央を原点にとり、そこから $\pm 1.5 \mu\text{m}$ の線分上での変化を示した。実線で示された蛍光強度は、界面で Pe がエネルギー移動消光を受けること、また分子数自体が減少することから、PiBMA ドメインに入ると減少し始める。その変化域は先に述べたように 300 nm 程度に及ぶことが分かる。これと呼応して、 $\langle \tau \rangle$ も PODMA $\rightarrow$ PiBMA の界面領域で次

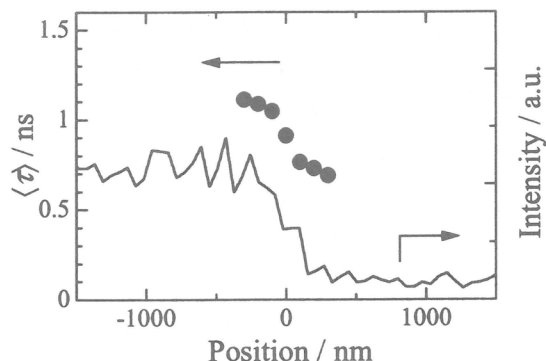


Figure 12. 相分離界面における蛍光寿命 (点) 及び蛍光強度 (実線) プロファイル。

第に減少し、やがて Pe 蛍光の強度不足で測定ができなくなる。この寿命減少傾向はやはり 300 nm 程度に及んでいる。これらの結果は、観測された変化が SNOM の空間分解能（約 100 nm）よりも広い領域にわたって実際に起こっており、決して顕微鏡の分解能による線幅の「ボヤケ」ではないことを示している。

以上のように、単分子膜の相界面を横切って濃度分布が存在していることが明らかとなり、2 次元界面が 3 次元バルク系よりもはるかに厚い界面幅をもつことが示された。その理由として、2 次元膜と 3 次元バルク系における高分子鎖の形態の違いを挙げることができる。3 次元系では分子鎖は形態的に絡み合うことが許されており、セグメント単位で他の鎖との接触相互作用が起こる。非相溶系ではその混合エンタルピーのロスが大きく、これを避けるため、エントロピー的に許されるだけ狭い界面幅となる。一方、これまでの研究で、2 次元単分子膜中では高分子鎖の絡み合いは不可能であり、自由面積の増大を防ぐために 1 本の高分子鎖は凝集したコンフォメーションをとることが知られている²⁶⁾。その結果、他の分子鎖との接触による相互作用は弱くなり、また混合の単位サイズは分子鎖全体のサイズとなり大きくなる。これらの低次元における鎖の形態的な要請から、2 次元界面幅は 3 次元バルク系と比較して大きくなるものと考えられる。

6. 結語

光の回折限界を超える空間分解能によってナノスケールの微小な集合組織の形態を観察できる近接場光学顕微鏡は単に顕微鏡としての役割のみならず、分光能力、時間分解能力、さらに光エネルギーの授受を通して、高分子科学に新しい研究手段を提供している。ミクロとマクロとを繋ぐメゾスケールでの高分子の構造解析、高分子光化学・光物理に、文字通り光を照らすことができるものと思われる。

文献

- 1) S. Ito, H. Okubo, S. Ohmori, M. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **179**, 445 (1989).
- 2) S. Ohmori, Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **23**, 4047 (1990).
- 3) S. Ohmori, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **24**, 2377 (1991).
- 4) S. Ito, S. Ohmori, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 185 (1992).
- 5) 伊藤紳三郎, 山本雅英, *表面*, **32**, 784 (1994).
- 6) 山本雅英, 伊藤紳三郎, *繊維学会誌*, **51**, 144 (1995).
- 7) N. Sato, S. Ito, M. Yamamoto, *Polym. J.*, **28**, 784 (1996).
- 8) S. Ito, M. Yamamoto, "New Macromolecular Architecture and Functions", M. Kamachi, N. Nakamura eds., Springer, 1996, p.479.
- 9) N. Sato, K. Sugiura, S. Ito, M. Yamamoto, *Langmuir*, **13**, 5685 (1997).
- 10) 伊藤紳三郎, 山本雅英, *日本化学繊維研究所講演集*, **54**, 33 (1997).
- 11) M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, H. Endo, S. Hachiya, T. Fischer, W. Knoll,

- Macromolecules*, **31**, 1565 (1998).
- 12) 伊藤紳三郎, *高分子*, **48**, 702 (1999).
- 13) D. A. Vanden Bout, J. Kerimo, D. A. Higgins, P. F. Barbara, *Acc. Chem. Res.*, **30**, 204 (1997).
- 14) R. J. Hamers: *J. Phys. Chem.*, **100**, 13103 (1996).
- 15) S. Kirstein: *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **4**, 256-264 (1999).
- 16) Y. Shen, C. S. Friend, Y. Jiang, D. Jakubczyk, J. Swiatkiewics, P. N. Pasad, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 7577 (2000).
- 17) J. D. McNeill, D. B. O'Connor, P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.*, **112**, 7811 (2000).
- 18) S. Mononobe, T. Saiki, T. Suzuki, S. Koshihara, M. Ohtsu, *Opt. Commun.*, **146**, 45 (1998).
- 19) H. Aoki: Doctoral thesis, Kyoto University (2001).
- 20) S. Ito, H. Aoki, M. Anryu, *Trans. MRS-J*, in press.
- 21) 大北英生, 伊藤紳三郎, *光化学*, **31**, 84 (2000).
- 22) H. Ohkita, H. Ishii, S. Ito, M. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 1092 (2000).
- 23) 櫻井有治, 佐藤信浩, 伊藤紳三郎, 山本雅英, *高分子論文集*, **56**, 850 (1999).
- 24) H. Aoki, Y. Sakurai, S. Ito, T. Nakagawa, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10553 (1999).
- 25) H. Aoki, S. Ito: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) in press.
- 26) N. Sato, Y. Ohsawa, S. Ito, M. Yamamoto, *Polym. J.*, **31**, 488 (1999).

配向したヘリックスペプチド薄膜の調製と表面電位発生

木村 俊作

Shunsaku Kimura

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

1. はじめに

金表面上に調製した自己組織化膜 (SAM) は、その規則正しい構造を利用して官能基を高密度に配置させることができ、新規機能性薄膜として注目されている¹⁾。これまでに、脂肪族アルキル基をベースにした分子を用いた SAM が数多く調製されており、アルキル鎖同士の良好な分子間パッキングにより稠密な薄膜の得られることが示されている。これらの薄膜は、良好な誘電体として機能する。

ヘリックスペプチドでは、ペプチド結合がヘリックス軸に沿って並んでいるため、大きなダイポールモーメントを有している²⁾。ヘリックスペプチドを平行配向で金表面上に垂直に並べることができると、ダイポールモーメントに基づく表面電位の発生が期待され、焦電性や圧電性を示す薄膜となる。しかし、これまでにヘリックス構造のポリペプチドを垂直配向で金表面上に固定化できた例は極めて少なかった。この理由は、分子間相互作用を強くしてパッキングのよい分子集合体を調製すると、ヘリックス構造ポリペプチドがシート状の構造へと変性してしまうこと、また、分子間相互作用を考えに入れた分子組織化がおこなわれていなかったことによる。さらに、大きなダイポールモーメントを有する有機分子を共有結合で金属表面に固定化して表面電位を測定した例はなく、理論の面からも表面電位の予測が困難な状態であり、実際の有機薄膜の調製と表面電位の測定が望まれていた³⁾。

これまでの研究より、 α -アミノイソ酪酸 (Aib) を含むポリペプチド分子がヘリックス構造を安定にとり、単分子膜などの分子集合体中でもシート構造へ変性しないことを見出している⁴⁾。また、アラニン (Ala) と Aib との交互配列ポリペプチド分子が結晶となり⁵⁾、また、単分子膜中でも二次元結晶が得られたことから、ヘリックス構造を安定にとると同時に分子集合特性に優れたポリペプチド分子の設計・合成が可能となった。これらのことは、Aib が α, α -2 置換アミノ酸でありシート構造のための配置が立体的に困難であること、また、側鎖が立体的にそれ程かさ高くなく分子間でのパッキングが良好であることによる。本研究では、このようなヘリックス構造をとる分子集合特性の優れたポリペプチドを用いることで、金基板上にポリペプチド単分子膜を垂直配向で調製することを試み、その表面電位発生について調べた。

2. 金基板上で配向したペプチド薄膜の調製

合成したヘリックス形成ペプチド分子の構造式を図1に示す。

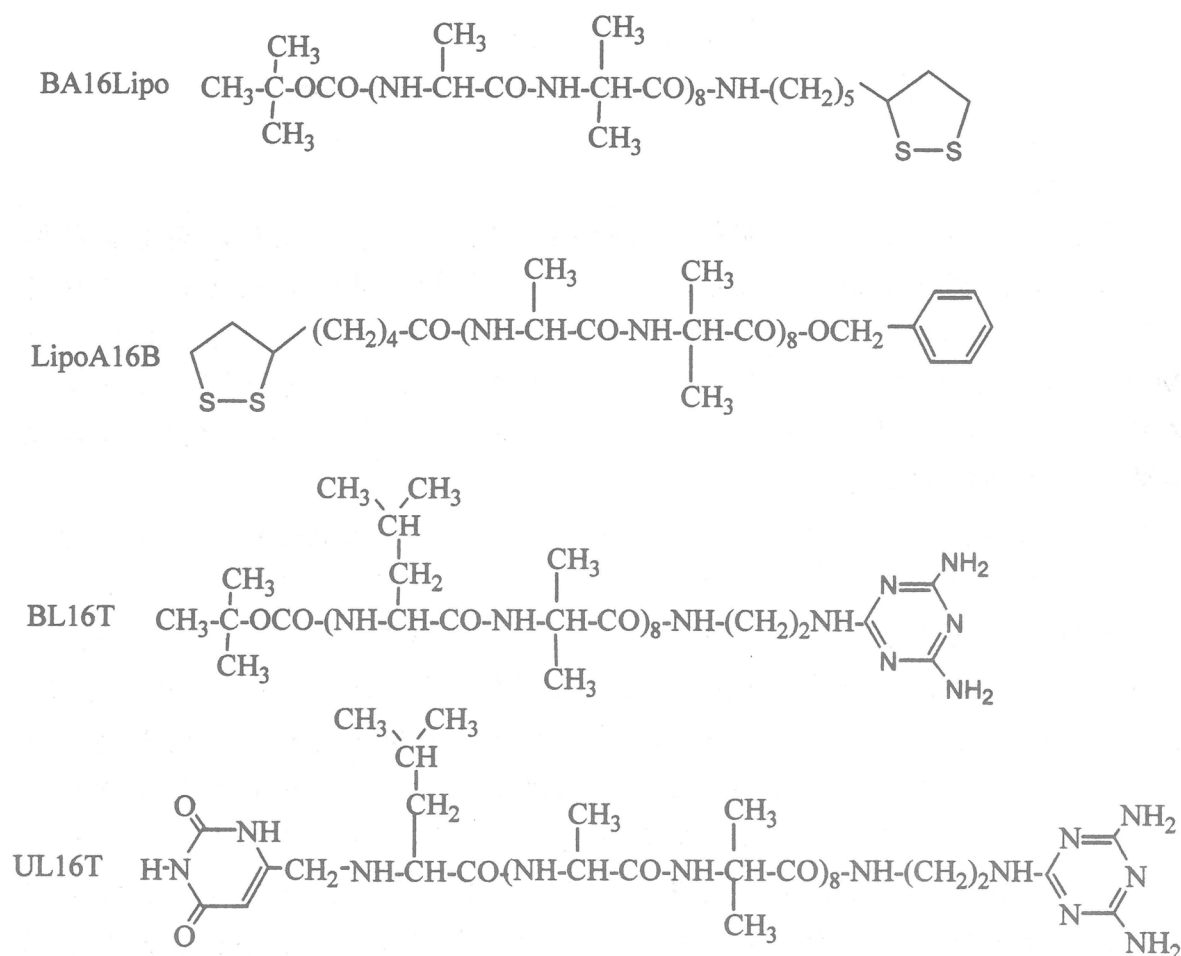


図1 合成したヘリックス形成ペプチド分子の構造。

N末端側にジスルフィド結合を有するリポ酸を結合した16量体ペプチド分子(LipoA16B)、およびC末端側にリポ酸誘導体を結合した16量体ペプチド分子(BA16Lipo)については、それらのエタノール溶液を金基板とインキュベートすることで単分子膜を調製した。一方、相補的水素結合を形成する官能基をそれぞれN末端とC末端に有する16量体ペプチド分子(UL16T)の場合は、ウラシル基を固定化した金基板を用いて、ペプチドのエタノール溶液とインキュベートすることで多層膜を調製した。

3. ペプチド薄膜での分子配向

これらの薄膜におけるポリペプチドのコンホメーションと分子配向について、表面反射吸収IRスペクトル(FTIR-RAS)を測定し、特にアミドIお

よびアミドII吸収帯を解析して知見を得た。アミドIの吸収は、 $1670-1680\text{cm}^{-1}$ にあり、通常の α ヘリックスの場合よりも高波数側にシフトしている。これは、 α ヘリックス分子が基板上で垂直配向した場合のLOバンドに相当し、基板上でペプチド分子はヘリックス構造をとって平行型で垂直配向していると考えられる⁶⁾。

FTIR-RASでは、金表面に垂直方向の遷移モーメントをもつ吸収帯が強いシグナルを与える。アミドI吸収帯は、その遷移モーメントがヘリックス軸に沿って存在するのに対し、アミドII吸収帯では垂直となっている。このため、ヘリックスペプチドが金表面上で垂直配向を

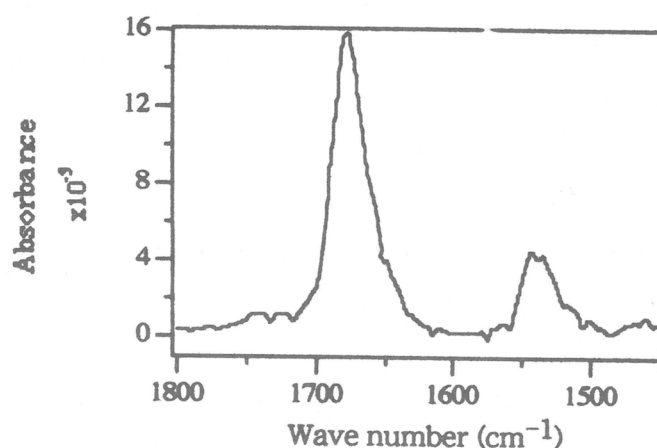


図2 LipoA16B SAMのFTIR-RASスペクトル。

とると、アミドI吸収帯の強度が強くなる(図2)。アミドIとアミドII吸収帯の強度比がランダム配向では1.5になることを基準にすることで、ヘリックス軸の法線方向からの傾き角を求めることができ、これらのペプチド薄膜では $30-40^\circ$ の範囲にあることがわかった。

UL16Tでは、両末端に相補的水素結合の形成が可能であり、多層膜に成りうる。アミドIの吸光度から、ヘリックスペプチド薄膜の層数を評価したところ、UL16Tは5層の多重層膜を形成することが示された。また、BL16Tも、ウラシル基で修飾した金表面上に多層膜を形成し、その層数は10層に及んだ。末端に官能基をもたないペプチド分子は、非特異的相互作用により吸着するものの、ヘリックス軸の配向はランダムであり、水素結合に基づく特異的相互作用が、固定化されたヘリックスペプチドの垂直配向に重要な働きをしていることが明らかとなった。

4. 表面電位

ポリペプチド薄膜でコートした金基板の表面電位を、ケルビンプローブ法により真空中で測定した。その結果、N末端側で金基板に固定化したポリペプチド薄膜では、 -100mV の負の電位が観測された⁷⁾。これに対して、C末端側で金基板に固定化したポリペプチド薄膜では、 400mV を越える正の表面電位が観測された。また、N端側で固定化した場合、ペプチド鎖長を16量

体から24量体に伸ばすと表面電位の絶対値が増大した。これらのことは、ポリペプチドのヘリックス構造に基づくダイポールモーメントの効果が表面電位形成に表れていることを示す(図3)。

ヘリックス構造を形成する16量体ポリペプチドが金基板上にN末端で固定化されて、垂直配向の

単分子膜を形成すると、ダイポールモーメントの効果と mutual depolarization の効果を考え合わせることで、理論的には約-1000mVの表面電位が発生すると計算される。さらに、Au-S結合がイオン性であることを考えに入れ、イオウ原子上に約1/6の負電荷が存在するという他の研究結果⁸⁾を適用すると、表面電位は-100mV程度と計算され、測定値と一致する。

一方、C末端側で金基板に固定化したポリペプチド多重層薄膜の正の表面電位の実測値は、ダイポールモーメントの効果と mutual depolarization の効果、および、Au-S結合のイオン性を考慮して計算される理論値から大きくかけ離れている。この相違は、金基板からポリペプチド薄膜に電子が注入さ

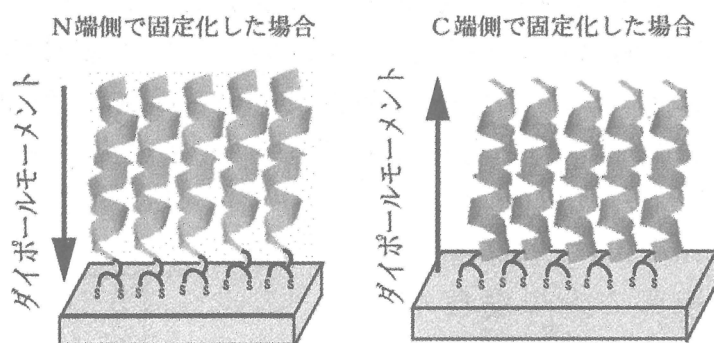


図3 ダイポールモーメントの向きに応じて、ヘリックスペプチドがN端側で固定化されると負の表面電位が発生し、逆の場合、正の表面電位となる。

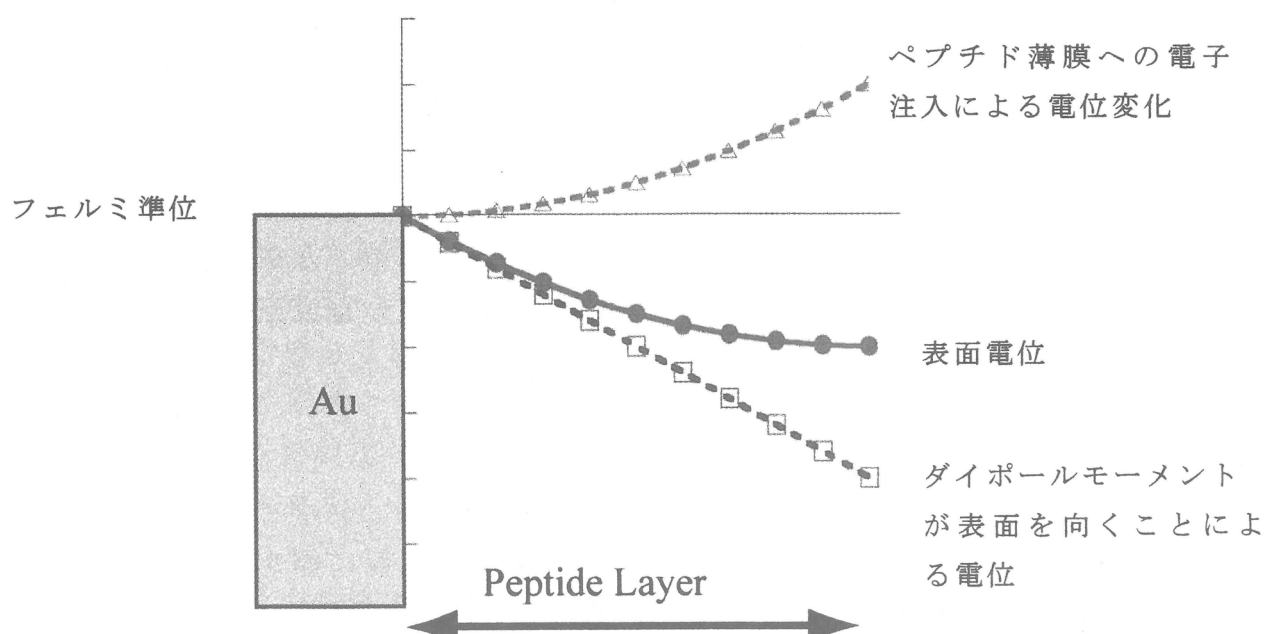


図4 C末端側で固定化された場合、金からペプチド薄膜に電子が注入される。

れていることを示唆する (図4)⁹⁾。つまり、金基板上に数ナノメートルの厚さで数百 mV の電位が発生すると、形成される強い電場により金基板からポリペプチド薄膜への電子の放出が起こると考えられる。ポリペプチド薄膜の強い電場により、ポリペプチドの空軌道の準位がフェルミ準位より下がるため、熱力学的に電子の移動が起こることが可能となる。例えば、金基板上に形成されたポリイミド薄膜において、金基板からポリイミド薄膜への電子注入の起こることがこれまでに報告されている¹⁰⁾。

5. 終わりに

以上のように、これまで不明であった導体表面に固定化したダイポールを有する有機薄膜の表面電位形成について、この研究により実測値が得られた。また、ポリペプチドを固定化するときのポリペプチド分子の方向性を変えることで、表面近傍に形成される電場の向きが反対になり、正の表面電位が形成されるような場合には、電子がペプチド薄膜に注入されることが示唆された。これらのことは、今後の有機分子を用いたエレクトロ分子デバイスの開発に、大きく貢献すると考えられる。

References

- 1) A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Boston, 1991.
- 2) A. Wada, *Adv. Biophys.*, **9**, 1(1976).
- 3) A. G. Knapp, *Surf. Sci.*, **34**, 289(1973).
- 4) K. Fujita, S. Kimura, Y. Imanishi, E. Rump, and H. Ringsdorf, *Langmuir*, **10**, 2731(1994).
- 5) K. Otoda, Y. Kitagawa, S. Kimura, and Y. Imanishi, *Biopolymers*, **33**, 1337(1993).
- 6) Y. Miura, S. Kimura, Y. Imanishi, and J. Umemura, *Langmuir*, **15**, 1155(1999).
- 7) Y. Miura, S. Kimura, S. Kobayashi, M. Iwamoto, Y. Imanishi, and J. Umemura, *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 1(1999).
- 8) S. D. Evans and A. Ulman, *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 462(1990).
- 9) Y. Imanishi, Y. Miura, M. Iwamoto, S. Kimura, and J. Umemura, *Proc. Jpn. Acad. Ser.B*, **75**, 287(1999).
- 10) M. Iwamoto, Y. Yoneda, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3671(1992).

高分子固体電解質としての分岐形ポリ（オキシエチレン）

糴谷信三^{*1}・村上昌三^{*1}・池田裕子^{*2}

Shinzo Kohjiya, Syozo Murakami, Yuko Ikeda

^{*1} 京都大学化学研究所, ^{*2} 京都工芸繊維大学工芸学部

1. はじめに

2003 年のゼロエミッションカーに関するカリフォルニア規制実施に示されるように、現在世界的に、優れた環境調和型自動車の開発が迫られている。様々なアプローチからゼロエミッションカーの設計・試作が行われており、多くの場合、二次電池の高性能化が最も大きな課題となっている。これまでのエレクトロニクスをめざましい発展を支えてきた「素子の固体化」の流れの中で、化学電池の電解質は未だに液体が用いられている数少ない例であり、今後のデバイスの高性能化や小型・薄型・軽量化をはかる場合、「電解質の固体化」は欠かすことのできない条件となっている。様々な材料の中で、特に、高分子材料は小型・薄型・軽量化を達成するのに有利な材料と位置づけられて、多くの固体電解質研究の対象とされてきた^{1)・6)}。それは、2000 年度ノーベル化学賞が製膜可能な導電性高分子の発見者に与えられたことから判るように、「物質を固体の膜状に成形加工できること」は材料開発のブレイクスルーをもたらすことがあるからと言える。しかし、21 世紀を迎えた今も全固体高分子電解質の研究は、室温での導電率が 10^{-3}S/cm に達しないことや、キャリアとなるイオン塩をドーピングすればカチオン、アニオンの両イオンの移動が避け難いことなど、いくつかの克服すべき点を抱えている。本稿では著者らがこれまでに行ってきたポリ（オキシエチレン）（POE）系高分子のアモルファス性に基づいた分子設計について概説すると共に、最近研究を展開している高イオン伝導性無機ガラスとポリマーとの複合体について述べる。

2. 分子設計の背景

一般に、電気伝導度（導電率、 σ ）は式(1)で表される。

$$\sigma = \sum_j q_j n_j \mu_j \quad (1)$$

ここで、 j は複数のイオン種の寄与がある場合の j 番目の意味で、式(1)は σ が全ての寄与の和となることを表現しており、 q_j はイオンの電荷数で 1 価イオンでは e である。また、 n_j はキャリアとなるイオンの数で、 μ_j はその易動度である。イオンはその最も小さなプロトン (H^+) ですら電子に比べ

て約 2000 倍もの質量を有しているので、その易動度は電子の 10^{-3} 倍以下である。そのため、液体がイオンの拡散による電気伝導の媒体として用いられてきた。従って、高分子を固体電解質として利用する場合、結晶性高分子より分子運動性の高い非晶性高分子の方が有利となると考えられる。これは、ポリエチレンの絶縁破壊の研究で提出されたイオン伝導についての式(2)^{7),8)}からも明らかである。

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\left\{ \gamma v_1^* / v_f + (E + W/2\epsilon) / kT \right\} \right] \quad (2)$$

ここで、 σ_0 は定数、 γ は自由体積の重なりを表すパラメータ、 v_f は自由体積、 v_1^* は v_f の熱的揺らぎによって形成されるイオンの移動に必要な体積、 E はイオンが移動するときに越えなければならない格子によるポテンシャル壁の高さ、 W はイオン解離エネルギー、 ϵ は誘電率、 T は絶対温度、 k は Boltzmann 定数である。自由体積論では v_f は次式で与えられる⁹⁾。

$$v_f = v \{ f_g + \alpha_f (T - T_g) \} \quad (3)$$

ここで、 v は絶対温度 (T) における比容、 f_g はガラス転移温度 (T_g) における自由体積の分率、 α_f は膨張率である。式(2)で、第一項はポリマー中の自由体積の寄与であり、 T_g 以上ではこの項が大きくイオン伝導に寄与する。第二項はイオン結晶における格子点を離れたイオン (フランケル欠陥やショットキー欠陥) の伝導に対する項であり、ポリマーの T_g より低温ではこの項のみがイオン伝導に寄与する。従って、イオン伝導性ポリマーマトリックスの選択に当たって式(2)から、 T_g の低いアモルファスなポリマーを選ぶか、ホッピング伝導を生かした導電カラムを考えるかの2つの指針が現れてくる^{10),11)}。第一項に基づいて高分子電解質の分子設計を行う場合、 T_g の低いアモルファス性高分子が有利となる。

さらに、式(1)から判るようにキャリアのイオンの数も σ に影響するので、塩をよく溶解して解離させる構造が高分子電解質として重要となる。Wright ら^{12),13)}が POE 中でのイオン伝導を報告し、Armand ら¹⁴⁾が電池への応用の可能性を示唆して以来、エーテル構造を有する高分子電解質の研究が盛んに行われてきた。特に、POE を用いた高分子固体電解質の研究は世界的に行われ、現在も活発である。POE は、 T_g が低く、塩をよく溶解し、C-O 結合はリチウム電極に対して電気化学的に安定であり、さらに末端構造や分子量の異なる様々な POE 材料が市販されていることから、高分子固体電解質の一成分として最も良く使われている。POE に代表されるポリエーテル中でのイオン移動の模式図を Fig.1 示す。エーテル酸素と相互作用しながらカ

チオンは高分子セグメントのミクロブラウン運動に依存して移動する。しかし、POE は結晶性であり、結晶領域はイオン伝導に不利であることから、分子量がおよそ数百以上の POE を用いる場合は、架橋や共重合などの手法を用いて POE の結晶化が阻止されている。

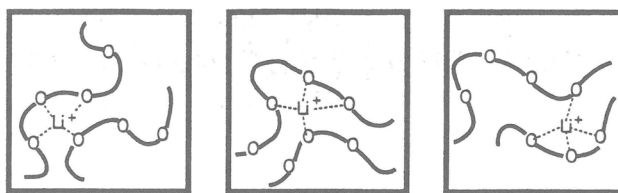


Fig.1 Model scheme for lithium ionic conduction in the amorphous polyether matrix.

3. ポリ（ジメチルシロキサン）とポリ（オキシエチレン）からなる共重合ゲル

イオン伝導性にセグメントのミクロブラウン運動が重要な要因であることに基いて高イオン伝導性マトリックスの分子設計を行うと、先ず、アモルファスな高分子の中で最も T_g が低いポリ（シロキサン）系高分子が候補となる。しかし、ポリ（シロキサン）系高分子は非極性分子であり、イオン塩をほとんど溶解しないので、イオン塩を溶解させるセグメントとの組み合わせ、例えば POE との共重合化が必要となる。ブロック共重合体やグラフト共重合体などポリ（シロキサン）と POE を組み合わせて、様々なアーキテクチャーの高分子固体電解質が合成されてきた。我々も、両セグメントから成るグラフト共重合体やネットワークスについて検討を加えてきた。

ポリ（ジメチルシロキサン）（PDMS）と POE は極性が異なり、相溶性が低いことから、Fig.2 に示す 2 種類の末端反応性オリゴマーを用いて共重合ゲルを合成し、イオン伝導に有利となるアモルファス POE 相の構築を試みた¹⁵⁾。この方法を用いると POE オリゴマーは PDMS オリゴマーと反応してネットワークスを形成するので、POE セグメントの結晶化を阻止することができ、かつ PDMS の高い分子運動性によりイオン伝導に有利な化学構造を与えると考えた。しかし、得られた共重合ゲルは分子レベルで分散すると考えた両オリゴマー成分が相分離して、ミクロ相分離構造を示した。過塩素酸リチウムをドーピングして評価した導電率は室温で 10^{-6}S/cm オーダーであり、POE に特徴的なレベルに留まった。

PDMS と POE から成るネットワークスとグラフト体を比較すると架橋構造がイオン伝導性に及ぼす効果が明らかとなる。分子量 2190 のポリ（メチルヒドロキシシロキサン）に末端アクリレート基を有する分子量 350、550、750 の POE をヒドロシリル化反応によってグラフトした分岐型ポリマー（それぞれ PDMS-POE-350、PDMS-POE-550、PDMS-POE-750）は、系の T_g の低下に伴ってその σ は上昇し、 30°C で 10^{-4}S/cm オーダーに至る優れた電解質であった¹⁶⁾。しかし、両末端にアクリレート基を有する分子量 300 の

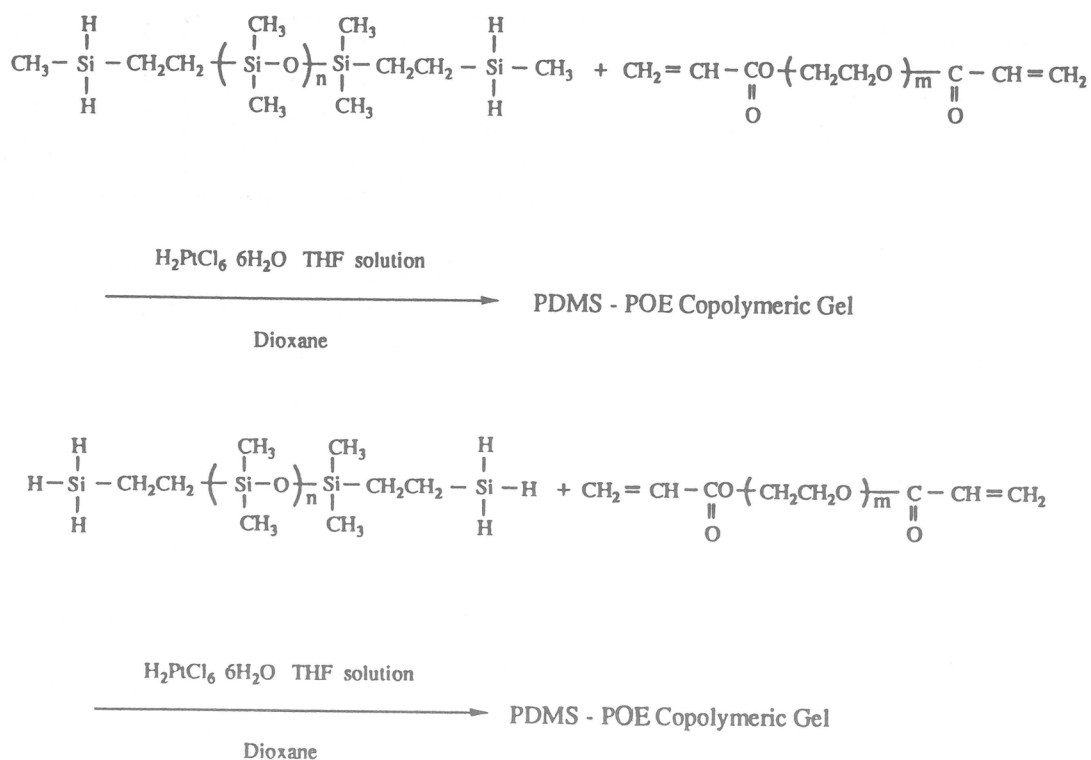


Fig.2 Synthesis of copolymeric gels.

POE で架橋したネットワークス (PDMS-POE-300-C) の σ は、Fig.3 に示すようにグラフト体の σ と比較して約一桁低下した。ポリ (シロキサン) 系高分子は通常その力学的性質の向上のために架橋が行われるので、架橋による σ の低下は避けがたい。

ポリ (シロキサン) のみならず、POE をはじめオリゴマー領域のポリマーを固体電解質として用いる場合、ゴム弾性を示すアモルファスフィルムを作製するために、あるいは工学的には一定の機械的強度を確保するために架橋が必要となる。

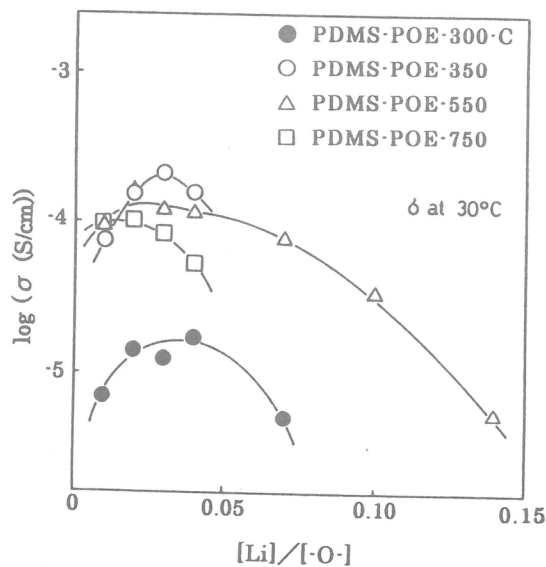


Fig.3 Effect of salt concentration on the ionic conductivity at 30°C for the poly(siloxane)-graft-POEs and poly(siloxane)/POE network.

4. 高分子量分岐型ポリ (オキシエチレン) エラストマー

高分子固体電解質の成形加工性および力学的特性向上のために、架橋せずに高分子鎖の物理的な絡み合いの効果によってゴム弾性を付与することを考えた場合、高分子量のゴムが電解質材料の対象となる。ゴムは、常温・常

圧でアモルファスな液体状態という特性を有するため、多くの高分子材料の中でイオン伝導性マトリックスとして有望視されている^{10),11),17)・20)}。ゴムの固体としての特徴から液体系の最大の問題であるデンドライト形成を避けることができる。また、ゴムの高い柔軟性は固体電解質と電極との接触を良好にし、二次電池に応用した場合に充放電に伴うデバイスの体積変化を緩和できるという利点もある。従って、POE系ポリマーでエラスチックなアモルファス高分子は、電池に応用可能なイオン伝導性マトリックスとして期待できる。ゴム工業においてアモルファスなゴム状態を発現させるのに共重合法がよく用いられる。例えば、ポリエチレンは、 T_g が低く、絡み合いの臨界分子量が最も小さいのでフレキシブルなポリマーになると考えられるが、高い結晶性を有しているためアモルファスなゴムにはならない。しかし、エチレンにプロピレンをランダム共重合させてエチレンセグメントの結晶化を阻止すると、優れたゴム弾性を示すエラストマーとなる。

極性ゴムの一つであるエピクロロヒドリンゴムも、エピクロロヒドリン(EH)とエチレンオキシド(EO)とのランダム共重合体(P(EO-co-EH), EO/EH=約 1/1)であり、共重合化によってアモルファスな親水性エラストマーとなった例である。その化学構造式をFig.4に示す。主鎖はエーテル結合からなり、クロロメチル基がペンダントに結合している。このクロロメチル基はエーテルセグメントの結晶化を妨げて、系をアモルファス化している。P(EO-co-EH)は熱安定性や力学特性に優れ、かつ、アモルファスオキシエチレンセグメントを有しているので、イオン伝導性マトリックスとして研究されている。例えば、ジブチル酸化スズとトリブチルフォスフェートとの1/2縮合物^{21),22)}を触媒系として合成された組成の異なる重量平均分子量百万オーダーの高分子量P(EO-co-EH)に、過塩素酸リチウムをドープした試料のイオン伝導性についての研究では、Fig.5に示すようにEO含量81mol%まではEO含量が増加するに従い σ は上昇した^{17),23)}。主に、EH単位の存在によるオキシエチレンセグメントの結晶性の低下と T_g の上昇によって極大値が現れたと考えられる。しかし、高分子量のP(EO-co-EH)の導電率は室温で $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{S/cm}$ オーダーにとどまった。これは、

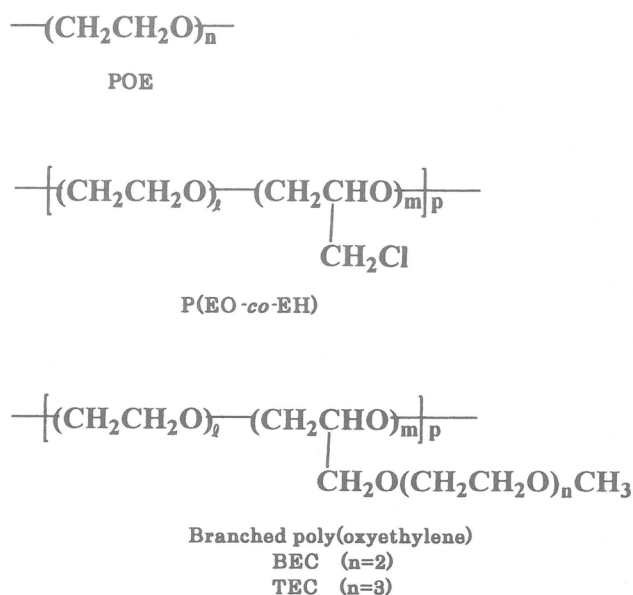


Fig.4 High-molecular weight polyethers.

T_g から明らかなように、P(EO-co-EH) のセグメントのモビリティが POE より低いためイオン伝導に不利であったこと、クロロメチル基は結晶化阻害に有効であっても、導電率向上に寄与しないことが原因であると思われる。

高分子量 P(EO-co-EH) を発展させた分子設計として、クロロメチル基に変えてオキシエチレンセグメントを導入した高分子量分岐型ポリエーテル^{24)・29)}をイオン伝導性マトリックスとして検討した。イオン伝導におけるオキシエチレンセグメントの分岐効果を期待したものである。

Fig.4 に主鎖も側鎖もオキシエチレンセグメントからなる高分子量分岐型 POE の化学構造式を示す。側鎖オキシエチレンセグメントは主鎖オキシエチレンセグメントの結晶化を抑制し、かつ、クロロメチル基と異なり塩の溶解、リチウムカチオンの移動にも有利であると考えられる。 $n=2$ のジ (オキシエチレン) セグメントを有する分岐型ポリマー^{25)・27)}を BEC、 $n=3$ のトリ (オキシエチレン) セグメントを有するポリマー^{28)・29)}を TEC と略す。ここでは、TEC の結果について紹介する。

TEC 合成の一つのモノマーである 1,2-エポキシ-4,7,10,13-テトラオキサテトラデカン (ETT-3) は、EH とトリエチレングリコールモノメチルエーテルを NaOH 存在下反応させて合成した^{28)・30)}。そして、P(EO-co-EH) 合成の場合と同じジブチル酸化スズとトリブチルフォスフェートとの 1/2 縮合物を用いて ETT-3 を EO と配位イオン重合して TEC を合成した²⁸⁾。この触媒は、空气中安定して長期保存できるうえ、高活性であり、EH や EO などの環状モノマーの高分子量化に適した配位イオン重合触媒である^{21)・22)}。架橋構造はセグメントの運動性を著しく低下させる場合が多いので、絡み合いの効果によってゴム弾性と寸法安定性を付与するために高分子量化を行った。

TEC のキャラクターゼーションの結果を Table 1 に示す。TEC-5, TEC-11, TEC-18 は、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で評価した重量平均分子量が百万オーダーの多分散性高分子である。

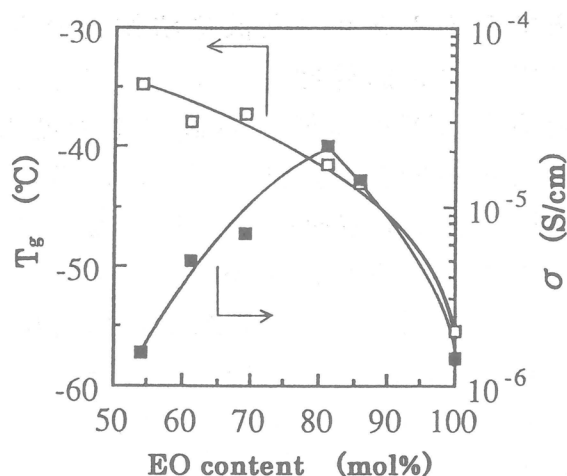


Fig.5 Effect of EO content on the T_g and σ of P(EO-co-EH)s.

Table 1 Properties of TECs

Sample code	Composition ^a [EO] : [ETT-3]	M_w^b (mol/g)	M_w/M_n^b	T_g^c (°C)	T_m^c (°C)	ΔH_m^c (cal/g)
TEC-0	100 : 0	ca. 4×10^6 ^d	-	-51.7	63.6	33
TEC-5	95 : 5	4.2×10^6	6.3	-58.7	55.0	16
TEC-11	89 : 11	3.9×10^6	6.3	-67.8	49.3	13
TEC-18	82 : 18	3.6×10^6	5.3	-69.7	45.3	10

^a Measured by $^1\text{H-NMR}$.

^b Measured by SEC.

^c Measured by DSC (2nd scan).

^d Nominal value.

Fig.6 に示した示差走査熱量 (DSC) 測定の結果から、0~18mol%の範囲で側鎖含量が多くなるほどその可塑化効果により T_g が低く、かつ結晶性が小さくなって、イオン伝導性マトリックスとして有用であることが判った。しかし、トリ (オキシエチレン) セグメントを 18mol%導入してもオキシエチレンセグメントの結晶領域は存在しており、これは、広角X線回折 (WAXD) の結果からも明らかとなった。Fig.7 に示す 30℃におけるいずれ

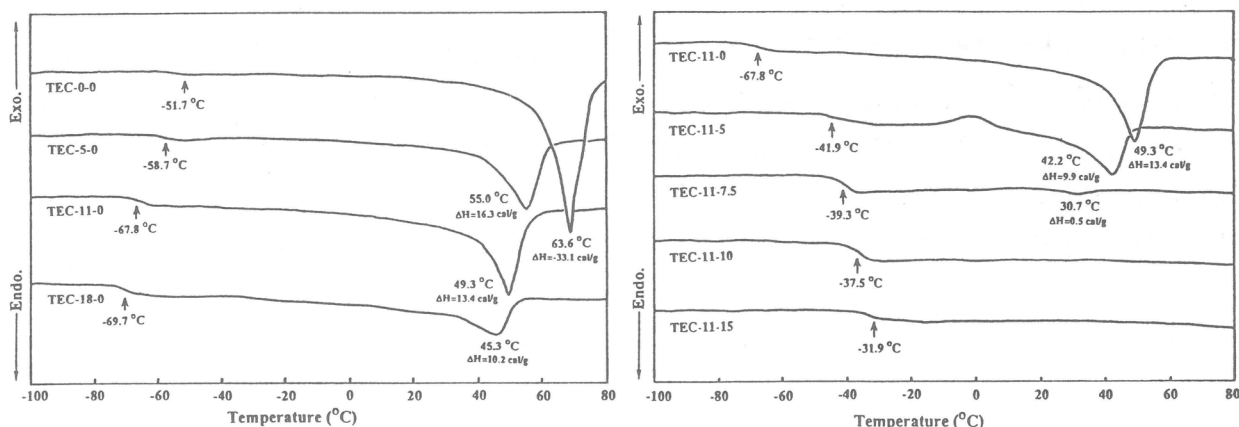


Fig.6 Effects of side segment content and LiClO_4 concentration on DSC profiles of TEC films.

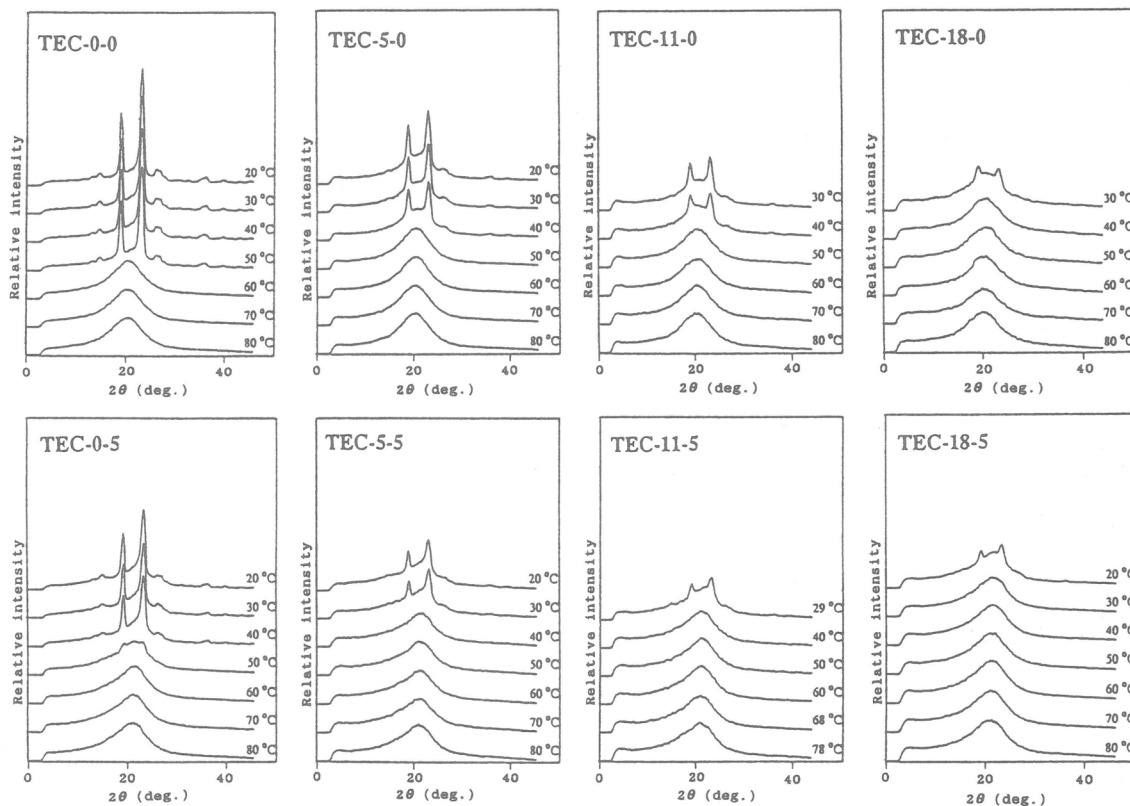


Fig.7 WAXD profiles of TEC films doped with and without LiClO_4 .

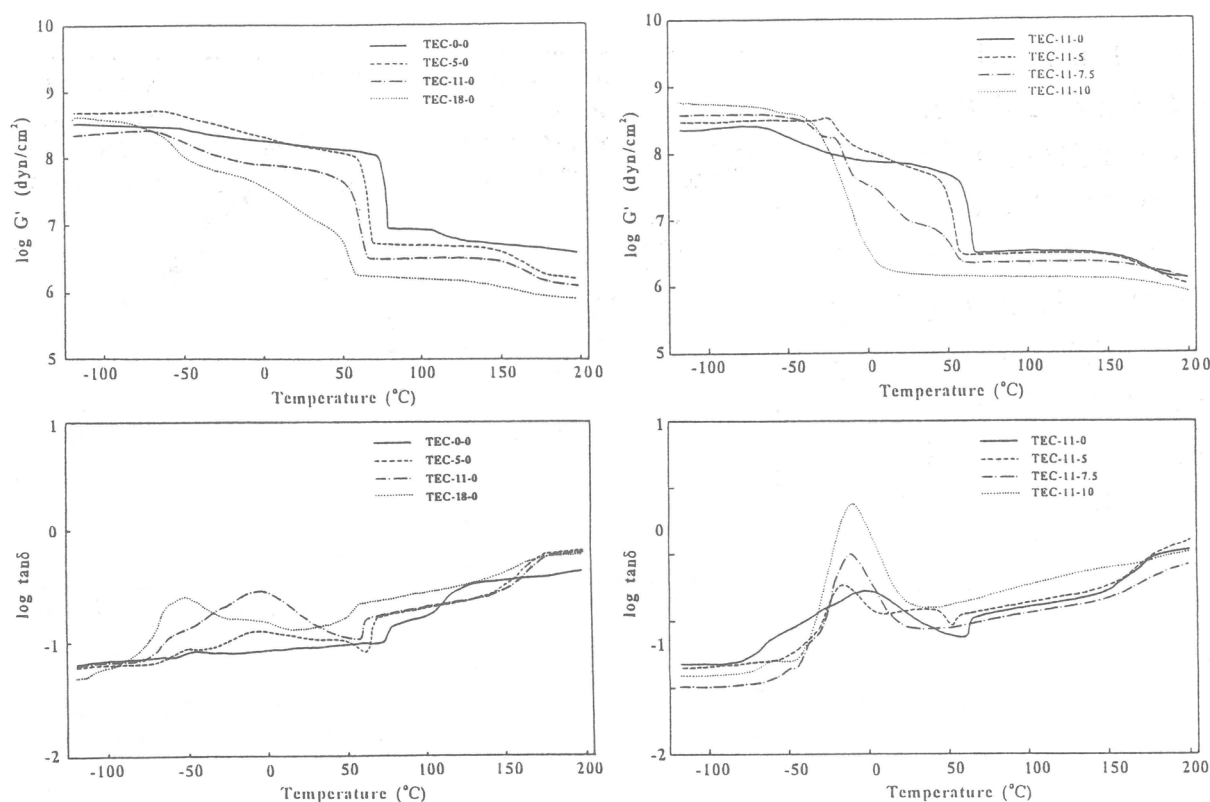


Fig.10 Effects of side segment and LiClO_4 concentration on the temperature dispersions of G' and $\tan \delta$ of TEC films.

動的粘弾性試験によりその力学特性を評価した。塩をドーピングしていない TEC フィルムと TEC-11 シリーズについて、剪断貯蔵弾性率 (G') と損失正接 ($\tan \delta$) の温度分散を Fig.10²⁹⁾に示す。側鎖含量と塩含量が増すにつれてオキシエチレンセグメントの結晶融解による G' の急激な低下が低温側へシフトし、かつ緩やかになった。また、ゴム状平坦部の G' も小さくなる傾向が認められた。イオン伝導性の良い TEC-11-10 ではもはや、その結晶融解による G' の低下は検出されず、0°C 付近から 150°C に至る広い範囲でアモルファスなゴム状態を示した。この様に、オキシエチレンセグメントを主鎖および側鎖に有する分岐ポリマーはイオン伝導性マトリックス材料として力学の性質から有用であることが判った。

5. イオン伝導性オキシスルフィドガラスと分岐型ポリ (オキシエチレン) からなる複合体

高分子量分岐型 POE は、高分子固体電解質としてこれまでに報告された最高値に匹敵するイオン伝導性を与えたが、室温で 10^{-3}S/cm には達せず、実用化に向けてさらなる検討が必要となった。また、たとえ高導電率化が達成された場合でも、ドーピングした塩のカチオンとアニオンの両方がキャリアとなる点は電気化学的デバイス作製上、決して有利な点でない。そこで、南ら

によって開発された高イオン伝導性 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2 \cdot \text{Li}_4\text{SiO}_4$ オキシスルフィドガラス^{41)・45)}と高分子量分岐型 POE を組み合わせた材料設計を行った^{46)・48)}。これは、ゴムの分野では既にゴムと機能性フィラーとの複合化によって電子伝導性や磁性、圧電性材料が作製されていることから、イオン伝導性の粉体をエラストマーに充てんすることにより、イオン伝導性エラストマーを作ることができるという考えに基づく。ゴムの補強で明らかなように、無機微粉末はマトリックスポリマーの補強に有効に働く場合が多く、無機粉体と高分子との組み合わせは作製される固体電解質の力学的性質の向上にも寄与し、材料設計において有利となる。無機物質と POE 系ポリマーとの複合化による固体電解質の研究では、ナノメートルサイズの TiO_2 や Al_2O_3 などのセラミックス粒子の添加が POE セグメントの結晶化阻止に有効であり、導電率向上に寄与することが報告されている^{6)・49)}。また、イオン伝導性の結晶⁵⁰⁾やガラス⁵¹⁾と直鎖状 POE との複合化による電解質の研究もあるが、全固体高分子電解質のマトリックスとして有望な高分子量分岐型 POE と非常に高いイオン伝導性を示す $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2 \cdot \text{Li}_4\text{SiO}_4$ オキシスルフィドガラスとを組み合わせた例は無い。

高イオン伝導性ガラスは、熔融急冷法により作製された $95(0.6\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.4\text{SiS}_2) \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ オキシスルフィドガラス^{44)・45)}である。推定されたガラスの主たる構造単位⁵²⁾を Fig.11 に示す。オキシスルフィドガラスは、遊星型ロールミルにて μm オーダーに粉碎したものを、多分岐高分子としては $M_w = 8.0 \times 10^5$ 、 $M_n = 1.3 \times 10^5$ で、側鎖トリ（オキシエチレン）セグメントの含量が 19mol% の TEC-19 を用いた。乾燥室素下 ($[\text{H}_2\text{O}] < 1\text{ppm}$)、両者を 80°C でめのう鉢にてよく練り合わせて、製膜性のある無機／有機複合体を作製した。重量比 Glass/TEC-19=33/67（体積分率約 1/1）の複合体の導電率の温度分散を Glass/POE-600(33/67)、Glass/POE-1000(33/67)、Glass/POE-4000(33/67)の結果と共に Fig.12⁴⁸⁾に示す。ここで、POE の次の数字は分子量を意味する。Glass/TEC-19(33/67)のイオン伝導性は、室温で 10^{-6}S/cm オーダーであったが、興味深いことに TEC-19 の分子量が使用した POE オリゴマーより大きいにもかかわらず、POE-600 や POE-1000 との複合体の導電率と同程度であった。POE-4000 から作製した複合体の場合融点以下で測定点が得られていないのは、POE-4000 の高い結晶性のために電解質同士のまたは電極と電解質との接触が悪くて、安定し

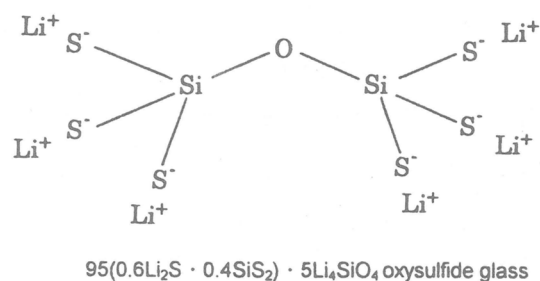


Fig.11 Main structural unit expected to be present in the oxysulfide glass.

たデータが取れなかったためである。
Glass/TEC-19(33/67)は、室温から 200℃の範囲でリチウム金属との安定性も良かった。さらに高いイオン伝導性を得るために重量比 **Glass/TEC-19=99/1** のペレット状試料を混合後加圧して作製し、さらに 80℃で熱処理を行って複合体を得た。この無機/有機複合体はオキシスルフィドガラスのペレット状試料の導電率に迫る高いイオン伝導性を示した⁴⁷⁾。過塩素酸リチウムを共存させた系ではさらにイオン伝導性が向上すること、サイクリックボルタモグラフィ測定で約 4.5V まで電気化学的に安定であることも明らかにしている。電池としての充・放電特性、力学的性質の評価などについて現在、研究中である。熱処理によりガラス粒子間の空隙が高分子によって埋められて導電率が向上することも明らかにしており、今後、ガラス粒子の大きさや量、分岐型 POE の分子量や側鎖含量、添加塩の種類などを変量して、優れたイオン伝導性無機/有機複合体の構築を目指している。

6. 結論

高分子固体電解質の分子設計を、エラストマーの観点から行ってきた我々の研究を中心に紹介した。高分子量 POE セグメントのイオン伝導に不利な性質である結晶性を低下させる方法の一つとして、分岐構造の導入がある。特に、主鎖と同じ化学構造であるオキシエチレンセグメントを分岐セグメントとして側鎖に導入し、かつ高分子量化して絡み合いの効果からゴム弾性を付与することが、力学的特性に優れ、かつ成形加工性の良い高イオン伝導性マトリックスの構築に有用である。側鎖 POE セグメントのリチウムイオン伝導に及ぼす分岐効果は、分岐鎖それ自体の化学構造と分子運動性がイオン伝導に有利であったことと同時に、系の T_g と結晶性を低下させてミクロブラウン運動を活発にしたことである。しかし、本稿で示したアーキテクチャーのアモルファスオキシエチレンセグメントの効果だけでは、実用可能なデバイス構築に必要な室温で導電率 10^{-3}S/cm を越えるマトリックスには至っていない。今後は、(2)式の第一項からのアプローチだけでなく、第二項を考慮した分子設計が急がれる。つまり、アモルファスマトリックスとイオン伝

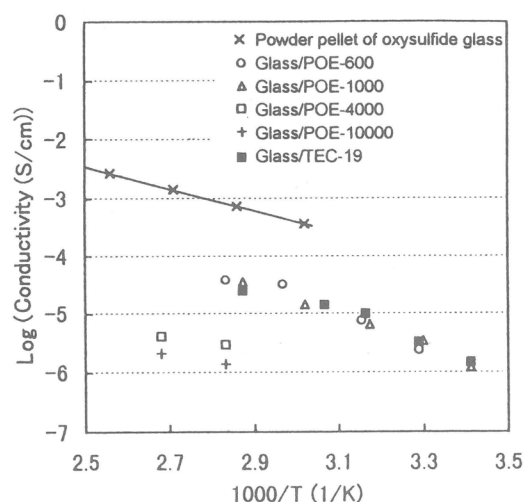


Fig.12 Arrhenius plots of σ for powder pellet of oxysulfide glass, oxysulfide glass/linear POE composites and oxysulfide glass/TEC-19 composite.

導性パスの両方のファクターを組み込んだ分子設計が重要となろう。Wrightら⁵⁾も指摘しているように、まさに高度に制御された高次構造の構築が必要となってきた。その中で、分岐型アモルファスオキシエチレンポリマーは、イオン伝導マトリックスの構築に有用な材料と思われる。

謝辞

高分子量多分岐 POE の研究で共同研究を賜った横浜国立大学渡邊正義教授、東京理科大学古川猛夫教授、および、高イオン伝導性ガラスとの複合体の研究で共同研究を賜った大阪府立大学大学院工学研究科南 努教授、辰巳 砂昌弘教授、林 晃敏博士に感謝する。ポリマー合成に協力いただいたダイソー(株)にも謝意を表したい。尚、本研究の一部は文部省科学研究費特定領域研究(B) No.740 / 11229202 により行われた。

文献

- 1) "Polymer Electrolyte Reviews 1", R. J. MacCallum and C. A. Vincent, Eds., Elsevier Applied Science, London (1987).
- 2) "Polymer Electrolyte Reviews 2", R. J. MacCallum and C. A. Vincent, Eds., Elsevier Applied Science, London (1989).
- 3) "Second International Symposium on Polymer Electrolytes", B. Scrosati, Ed., Elsevier Applied Science, London (1990).
- 4) F. M. Gray, in "Polymer Solid Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications", VCH Publishers, New York (1991).
- 5) P. V. Wright and Y. Zheng, in "Functional Organic and Polymeric Materials", T. H. Richardson, Ed., John Wiley & Sons, Chichester, (2000) Chapter 9.
- 6) B. Scrosati and C. A. Vincent, *MRS Bull.*, **56**, 265(2000).
- 7) T. Miyamoto and K. Shibayama, *高分子化学*, **28**, 797(1971).
- 8) T. Miyamoto and K. Shibayama, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5372(1973).
- 9) 小野木重治, 「化学者のためのレオロジー」, 化学同人, 京都, (1988), 第7章.
- 10) 糴谷信三, *ポリマーダイジェスト*, **40**(4), 12(1988).
- 11) 糴谷信三, *化学工業*, **42**, 123(1991).
- 12) D. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589(1973).
- 13) P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319(1975).
- 14) M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. Duclot, in "Fast Ion

- Transport in Solids*", P. Vashisha, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, Eds., North-Holland, New York (1979), Chapter 9.
- 15) S. Kohjiya, H. Tsubata and K. Urayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 961(1998).
 - 16) S. Kohjiya, T. Kawabata, K. Maeda, S. Yamashita and Y. Shibata, in "Second International Symposium on Polymer Electrolytes", B. Scrosati, Ed., Elsevier Applied Science, London (1990), p.187.
 - 17) S. Kohjiya and Y. Ikeda, *Mater. Sci. Res. Inter.*, **4**, 73(1998).
 - 18) 池田裕子, 「新版 ゴム技術の基礎」, 日本ゴム協会編, 日本ゴム協会, 東京(1999), 第2章.
 - 19) Y. Ikeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1530(2000).
 - 20) Y. Ikeda, *Kobunshi Ronbunshu*, **57**(12), 761(2000).
 - 21) K. Nakata and K. Kawamata, *US Patent*, 3,773,694(1973).
 - 22) T. Nakata, in "Coordination Polymerization", C. C. Price and E. J. Vandenberg, Eds, Plenum, New York (1983), p.55.
 - 23) S. Kohjiya, T. Horiuchi, K. Miura, M. Kitagawa, T. Sakashita, Y. Matoba and Y. Ikeda, *Polym. Inter.*, **49**, 107(2000).
 - 24) D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann and J. E. Przewoeski, *Macromolecules*, **23**, 1256(1990).
 - 25) Y. Ikeda, H. Masui, S. Shoji, T. Sakashita, Y. Matoba and S. Kohjiya, *Polym. Inter.*, **43**, 269(1997).
 - 26) A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Electrochim. Acta*, **43**, 1177(1998).
 - 27) M. Watanabe, T. Endo, A. Nishimoto, K. Miura and M. Yanagida, *J. Power Source*, **81-82**, 786(1999).
 - 28) Y. Ikeda, Y. Wada, Y. Matoba, S. Murakami and S. Kohjiya, *Electrochim. Acta*, **45**, 1167(2000).
 - 29) Y. Ikeda, Y. Wada, Y. Matoba, S. Murakami and S. Kohjiya, *Rubber Chem. Technol.*, **73**, 720(2000).
 - 30) K. Motogami, M. Kono, S. Mori, M. Watanabe and N. Ogata, *Electrochim. Acta*, **37**, 1725(1992).
 - 31) Y. Takahashi and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **6**, 672(1973).
 - 32) P. Scherrer, *Gottingen Nachr.*, **98**, 2(1918).
 - 33) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
 - 34) H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645(1921).
 - 35) G. Tamman and W. Hesse, *Z. anorg. allg. Chem.*, **156**, 245(1926).

- 36) G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339(1925).
- 37) 高橋文明, 狩野賢志, 高橋芳行, 古川猛夫, 池田裕子, 糴谷信三, *高分子学会予稿集*, **48**, (10), 2325(1999).
- 38) 西本 淳, 渡邊正義, *高分子*, **47**, 829(1998).
- 39) 和田嘉彦, 池田裕子, 村上昌三, 糴谷信三, 松井尚平、的場康夫、*高分子学会予稿集*, **47**(3), 452(1998).
- 40) 村上昌三, 北出拓, 池田裕子, 糴谷信三, *高分子学会予稿集*, **49**, 429(2000).
- 41) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Minami, K. Takada and S. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1315 (1993).
- 42) K. Hirai, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics*, **78**, 269(1995).
- 43) M. Tatsumisago, K. Hirai, T. Hirata, M. Takahashi and T. Minami, *Solid State Ionics*, **86-88**, 487(1996).
- 44) A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Minami and Y. Miura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5), 1305(1998).
- 45) A. Hayashi, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3472(1999).
- 46) 北出 拓, 糴谷信三, 池田裕子, 林 晃敏、辰巳砂昌弘, 南 努, *高分子学会予稿集*, **49**, 755(2000).
- 47) T. Kitade, S. Kohjiya, A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Minami and Y. Ikeda, *Extended Abstracts of the 26th Symposium on Solid State Ionics in Japan* (2000), p.180.
- 48) Y. Ikeda, T. Kitade, S. Kohjiya, A. Hayashi, A. Matsuda, M. Tatsumisago and T. Minami, *Polymer Communications*, in press.
- 49) F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456(1998).
- 50) S. Skaarup, K. West, B. Zachau-Christiansen, *Solid State Ionics*, **28-30**, 975(1990).
- 51) J. Cho and M. Liu, *Electrochim. Acta*, **42**, 1481(1997).
- 52) M. Tatsumisago, H. Yamashita, A. Hayashi, H. Morimoto and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 30(2000).

脳血管内治療デバイスの開発

岩田博夫¹、筏 義人²、滝 和郎³

Hiroo Iwata, Yoshito Ikada, Waro Taki

¹：京都大学再生医科学研究所

²：鈴鹿医療科学大学

³：三重大学医学部脳神経外科

1. はじめに

X-線コンピューター断層撮影装置(X-線 CT)、核磁気共鳴画像診断装置(MRI)、ポジトロンCT に代表される診断機器の進歩と国民の健康に対する意識の高まりから、健康診断や人間ドックの受診により自覚症状がない時点で病気が発見されることが多くなってきた。例えば、脳ドックで脳動脈瘤が発見されることがある。現在でも、脳動脈瘤の治療は頭蓋骨を除去して、さらに脳の組織をわけ入って動脈瘤の根元に金属製のクリップをかける治療法を第一選択にしている施設が多い。しかし、出血発症前でもあるため、患者もまた医師も、侵襲の大きい開頭術で治療する事の可否の判断が困難な事も多く、低侵襲でかつ確実な治療法の開発が望まれている。

われわれは、カテーテルを用いた低侵襲な治療法の研究開発を行ってきた。その対象となる疾患としては、上記の動脈瘤のほか動静脈奇形、動静脈瘻等である。足の付け根の動脈から長さ約 1.5 m、先端の外径が 1 mm 弱の長く細いカテーテルを挿入し、カテーテル先端を頭部の病変血管へ導き、このカテーテルの先端より塞栓物質を病変部位へ注入して血流を遮断することで治療する(図1参照)。本稿では、20年近くにわたって脳神経外科医の要望に答えて開発してきた塞栓物質、微小ゴム風船、液体塞栓材料、金属コイル等について述べる。

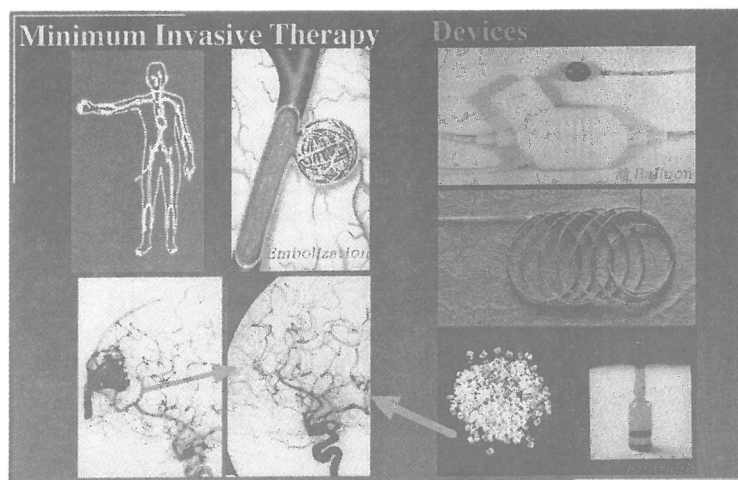


図1. 脳血管内治療

2. 微小ゴム風船カテーテル

カテーテル先端の微小ゴム風船を病変部へ誘導し、微小ゴム風船を膨らませることで病変部内腔をふさぎ、その後微小ゴム風船をカテーテルから切り離して病変部に留置する。微小ゴム風船カテーテルに要求される特性は、

1. 元のゴム風船は小さく、大きく膨らますることが出来る。
2. 誘導時に決して微小ゴム風船がカテーテルからはずれ落ちることがない。
3. 切り離したいときに、確実に短時間で切り離すことが出来る。
4. 病変部に留置後、微小ゴム風船の大きさが変化しない。

であろう。

微小ゴム風船の素材は、天然ゴム（いわゆるラテックス）かシリコンゴムである。天然ゴムは、要求1.をもっとも満たす。一方、シリコンゴムは伸びの点では天然ゴムに比べて劣るものの、埋め込み用の材料として最も実績のある材料である。図2に切り離し方法の異なる微小ゴム風船カテーテルを図示した。Debrun[1]のものは、微小ゴム風船をカテーテル先端にかぶせ、これを天然ゴムの細い糸でくくりつけてある。Hieshima[2]のカテーテルはチェックバルブのついた微小ゴム風船を使用している。このチェックバルブにカテーテル先端を挿入することで微小ゴム風船を装着する。いずれのカテーテルも、摩擦力によって微小ゴム風船がカテーテルに保持されている。微小ゴム風船を膨らませた後、二重になった外側のカテーテルで微小ゴム風船を押し出すか、膨らませた微小ゴム風船を血管壁に密着させカテーテルを引き抜くことで微小ゴム風船とカテーテルの離脱を行う。これらでは、微小ゴム風船をあまりにもしっかりとカテーテルに固定すると、切り離し時に難渋し、一方、固定が不十分であると、カテーテル先端を病変部へ持っていくまでに、微小ゴム風船が脱落して正常血管へ飛んでしまう危険がある。

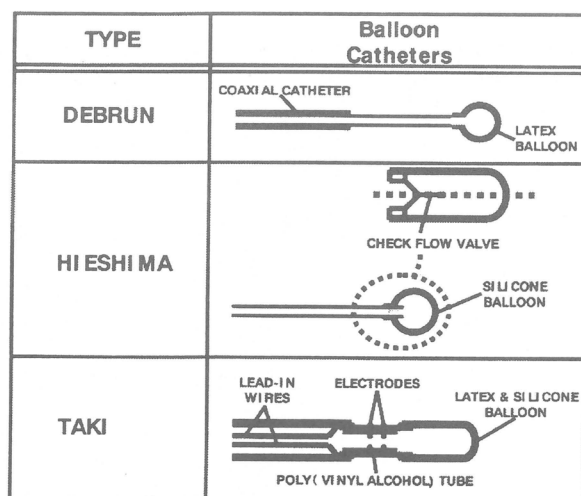


図2. 離脱可能な種々のバルーンカテーテル

われわれは、切り離したい時までにはしっかり固定でき、切り離し時には瞬時に確実に切り離せる微小ゴム風船カテーテルを開発した[3]。その構造は、微小ゴム風船を長さ数ミリのポリビニルアルコール(PVA)製中空管を介してカテーテルに接続してある。それぞれの接続部位の固定は接着剤で行っている。PVA 中空管上に2つの微小電極を配し、それらからカテーテルの手元までリード線が延びている。PVA は冷水には溶解しないが、85℃以上の温水には溶解する。バルーンを病変部位に誘導し、さらに微小ゴム風船を膨らませて病変部位を閉塞した後、リード線を高周波電源に接続し通電すると電極部周囲が加熱され、PVA 中空管が血液中に溶解し微小ゴム風船をカテーテルから切り離せる。

Debrun の微小ゴム風船では天然ゴム糸の収縮により、また、Hieshima の微小ゴム風船ではチェックバルブにより、切り離し時に接続部位の微小ゴム風船側が自動的に閉塞するため、微小ゴム風船内容物が液体であっても漏れ出すことはない。一方、われわれの微小ゴム風船では切断端が開いているため、微小ゴム風船から漏れ出ないように内容物を硬化させる必要がある。微小ゴム風船内注入硬化物質に要求される性能は、

1. 低粘度で細くて長いカテーテルを通じて微小ゴム風船に注入できる。
2. X-線透視可能である。
3. 固化時の体積変化が小さい。
4. 生体に害を与えない。

等が求められる。さらに、実際の使用時の操作とも関連するが、微小ゴム風船内容積とカテーテル内死腔容積が同程度なので、

5. カテーテル死腔内溶液を硬化溶液で効率よく置換出来なければならない。

われわれが注入硬化物質として選んだものは、コンタクトレンズの素材である2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)である。これに水溶性X-線造影剤とラジカル重合の開始触媒を加えて用いる[4]。HEMA は低分子物質なので粘度が低く、水溶液で用いるため見かけの重合収縮が少なく、死腔内の水溶性造影剤とも混ざり、上記の要求性能をほぼ満たす。酸素はラジカル重合の禁止剤であり、微小ゴム風船壁を通じて血液から硬化溶液へ流れ込んで重合を阻害する。このため、重合開始剤に工夫をこらしてある。硬化溶液中にグルコースとグルコース酸化酵素を加え下記の反応により、



上記の反応により酸素を過酸化水素に変換し、さらに生成した過酸化水素をフェントン反応でヒドロキシラジカルに変換してラジカル重合を開始する。図3にこの反応を用いた重

合反応の例を示した。脱気を行っていない反応液中では重合反応が進行し、一方、十分脱気を行った反応液中では重合は進行しなかった。後者の反応液に空気をバブリングすると、重合が開始した[5]。この反応を使うことで重合を効率よく進行させる事が出来、血管内でも微小ゴム風船の中を固めることが出来た。

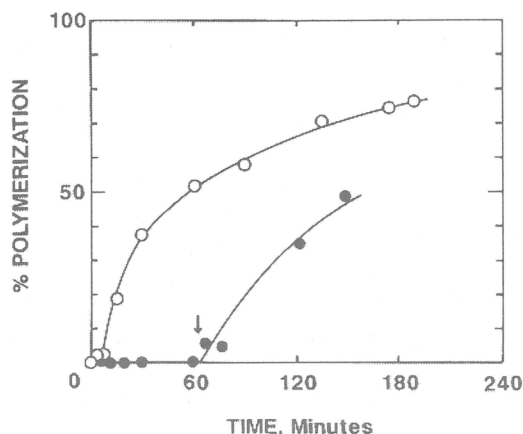


図3. HEMA の重合における酸素の効果

(○) 酸素存在下、(●) 最初は酸素非存在下。矢印の点で空気が反応混合物へ導入される。重合温度 37℃

[HEMA]=0.7M、[glucose]=0.1M、
[Fe²⁺]=1.1×10⁻²M、[GOD]=5.0×10³ unit/L
[cyclohexanone]=4.4×10⁻³ M になるように
0.1M acetate buffer (pH 4.5)に溶解

3. 液体塞栓材料

高分子物質溶液タイプとモノマータイプの二つの種類がある。前者に属するものとして、ポリ乳酸ビニルのエタノール溶液[6]、セルロースアセテートのジメチルスルホキシド溶液 (CAP-DMSO)[7]、エチレン・ビニルアルコール共重合体のジメチルスルホキシド溶液 (EVAL-DMSO) [8]やオイドラギットのエタノール溶液[9]等がある。後者の物としてシアノアクリレート系の接着剤がある。液体塞栓材料に要求される性質は、

1. カテーテルから血管内へ注入されるとほぼ瞬時に固体を形成できる。
2. 血管内に注入された容量とほぼ同じ体積の塞栓が形成される。
3. 粘度が低く、細くて長いカテーテルを通じて注入できる。
4. X-線透視可能である。
5. 生体内で分解されない。
6. 生体に害を与えない。

である。われわれが液体塞栓材料としてエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVAL)のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液を作った時の考えを述べる。高分子物質溶液タイプとは、水に溶けない高分子材料の水と混合可能な有機溶媒の溶液である。これが水や血液と接触すると、有機溶媒と水とが混ざり高分子物質は沈殿する。多くの高分子物質は沈殿するときに、綿状に沈殿して、また、有機溶媒がうまく抜けないと柔らかい流動性のあるペースト状になってしまう。EVAL の DMSO 溶液は、スポンジ状の沈殿を形成する。スポンジ状になるため、スポンジの孔の部分に血液が入り込むが、スポンジ全体が占める体積は、注入した EVAL 溶液の体積とほとんどが変わらない利点がある。DMSO には抗炎症作用等の

性質があることから、かつて 20%程度の DMSO 水溶液の静脈内投与が行われていたことがあり、それと関連して生体に与える影響が詳しく調べられてきた[10]。DMSO は生体にとって比較的安全な有機溶媒である。このため EVAL-DMSO を投与した局所では、細胞が高濃度の DMSO にさらされ細胞死が見られるが、全身的な影響はほとんどないと考えた。EVAL-DMSO を用いてかなりの数の患者が治療されたと思う。その後、オイドラギットエタノールやシアノアクリレート系のモノマーの開発を行い、少し迷走してしまった。その理由を若干ここで説明したい。

当時 DMSO を溶媒として用いるのを断念した理由が二つある。UCLA の Vinuela 教授が、我々がサンプルとして提供した EVAL-DMSO をブタを実験動物として用いて評価した。この時、頓死したブタがいたことから、DMSO は危険な溶媒であるとの論文を提出した[11]。さらに、米国の一部の州では抗炎症作用を目的として DMSO 溶液の静脈内投与が行われていたが、食品医薬品局(FDA)が全面禁止の措置を取った。このような状況を考えると DMSO を溶媒として用いた液体塞栓材料は認可されることはないだろうと当時考えた。このため、エタノールを溶媒としたオイドラギット系や無溶媒のシアノアクリレート系の研究を行ってきた。そうこうしている間に Vinuela 教授のグループ自体が DMSO をゆっくり注入すれば、ブタが頓死しないことを見いだし[12]、また FDA は細胞保存には DMSO の使用を認めるなど周囲の状況が変化して、EVAL-DMSO 系が再び日の目を見るようになり、Vinuela 教授の設立した会社が商品化し、現在では主にヨーロッパで Onyx の名で市販されるようになった。

この動きに関連して、まったく有機溶媒を使わない液体塞栓材料の開発を試みた。2 ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)ーメチルメタクリレート(MMA)共重合体を X 線造影剤であるイオパミロン 300 に溶かす系である[13]。この系は血管内へ注入したときの析出速度が少し遅いのが欠点である。

モノマータイプの液体塞栓材料は全てシアノアクリレート系である。これは水やタンパクと接触すると瞬時に重合して高分子量体の固体が形成される。シアノアクリレートを血管内手術に用いるときの他の問題は、これが瞬間接着剤やスパーグルーと言われているように、非常に早い硬化速度と強い接着力を有することである。カテーテルから血管内へ注入すると即硬化し、血管を塞栓する。このときカテーテル先端部へシアノアクリレートが逆流してくると、カテーテルと血管を接着してしまい、カテーテルが抜去できなくなる。また、カテーテル先端内部でも硬化が進むため、病変部の塞栓効果を見ながらゆっくりと注入できない欠点がある。このため、接着力が弱く、カテーテル内で硬化しないシアノアクリレートの開発を試みた[14]。

側鎖の違いにより種々のシアノアクリレートがある。この側鎖を水になじまない（疎水

性) 長いアルキル鎖のイソステアリル基にすることで、硬化速度を遅くし、また、接着力を低下させた[14]。iso-ステアリルシアノアクリレート(ISCA)単独では、血漿と接触したときの硬化時間が8.3秒と脳動静脈奇形の治療に用いるには長すぎるため、n-ブチルシアノアクリレート(NBCA)と混合することで硬化時間を調節している。接着力試験は、ウサギの頸動脈片にバルトマジック先端部のカテーテル片を挿入し、これへシアノアクリレートを注入し、5分間放置後の動脈片とカテーテル片間の接着力を測定した。NBCA 単独では引き離すのに135gの力が必要であるが、一方 ISCA-NBCA の1:1混合物の場合には6.4gで引き離すことができ、その接着力は1/20に低下した。また、注入操作を中断したときの再注入の検討では、30秒注入3分中断し再び注入の操作を繰り返し行ったところ、NBCA と X-線造影剤であるリピオドールの1:1混合物の場合には再注入が困難であったが、ISCA-NBCA-リピオドール(1:1:1)混合物では再注入が可能であった。また、誘起する組織反応は、マウス皮下への注入実験によりNBCAとISCA硬化物への組織反応を見た。ISCAへの組織反応のほうが軽微であった。以上の様な結果を受けてISCA-NBCA-リピオドール(1:1:1)混合物の臨床応用が開始した。

4. 白金コイル

動脈瘤の瘤内を塞栓するのに、図4に示したように白金コイルが留置されている。カテーテル先端を動脈瘤の開孔部に持っていき、カテーテルから白金コイルを押し出し瘤内に留置する。コイルに求められる特性は、

1. 瘤内の充填率を高くできる白金コイル。
2. 病変部位への誘導時に決してコイルがカテーテルからはずれ落ちることがない。
3. 切り離したいときに、確実に短時間で切り離すことが出来る。
4. 病変部に留置後、コイルの周囲に組織が進入し器質化される。

等である。要求される性質の1.は白金コイルの特性と術者の技量によって決まることで高分子が専門の筆者が関与することではない。2.と3.については、コイルをガイドワイヤーからいかに切り離すかである。その方法として、コイルとワイヤーを特殊な金属で接続し、切断するときに低電圧の電流を流してこの金属を電気分解する方法[15]が米国を中心に採用されている。われわれは、バルーンカテーテルと同様にコイルとワイヤーをPVA片で接続し、切断時に高周波電流を流して加熱することでPVAを溶かして切断する方法を採用した[16]。

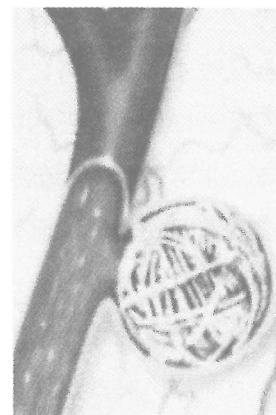


図4. 脳動脈瘤の治療に用いる白金コイル

もう一つの問題点は、白金コイル留置後の瘤内の器質化である。臨床使用が開始された当初は、時間とともに器質化が進むものと予想されていた。すなわち、白金コイル周囲に血栓が形成され、次にこれに繊維芽細胞が侵入して血栓が結合組織に置き換えられ、また、瘤の開孔部は周囲の血管から血管内皮細胞が成長し、これをふさぐと予想されていた。しかし、動物実験の結果も、また、治療後長期間経た後亡くなられた患者の剖検例の結果からも、瘤内の器質化はさほど進んでおらず、特に開孔部は白金コイルが血流にさらされた状態のままであることが明らかになってきた。このため、器質化を促進するコイルの開発が望まれている。

コイルから繊維芽細胞増殖因子(bFGF)や血管内皮細胞増殖因子(VEGF)をコントロールドリリースして、瘤内の器質化と開孔部の血管内皮細胞での被覆を促進する試みている。白金コイル表面に金をスパッタリングでコーティングし、この表面に 11-Mercaptoundecanoic acid を用いてカルボキシル基を導入する。この表面へポリカチオンであるポリエチレンイミン、さらにヘパリンを順次コーティングする。bFGF や VEGF はヘパリンと親和性が高いので容易にこの表面を固定化できる。bFGF が固定化されていないコイルを留置した場合は、コイル周囲の大部分は血栓で占められているが、bFGF 固定化コイルを留置した場合は、新生組織で占められ、明らかに器質化が促進されていた。このコイルを動脈瘤内に留置したときに予想される問題点は、bFGF や VEGF が細胞の増殖を促進するが、この増殖を瘤内だけにとどめることができるかである。もし、過増殖が起こると瘤内から血管腔へ新生組織がはみ出し新たな問題が起こる。この点について詳しい検討が必要であろう。

おわりに

本文を読んでいただくとわかるが、本研究は高分子化学としてさほど新しいことをしているわけではなく、さほどおもしろい研究ではない。一方、高分子化学的にも多少おもしろい医用材料の研究は治療の現場ではほとんど役にたなかった。医用材料研究は二足の草鞋を履く必要がある。最近ではこれに再生医学という3足目の靴が提供され非常に戸惑っている次第です。

文献

- 1) Debrun G, Lacour P, Caron JP, Hurth M, Comoy J, Keravel Y :Inflatable and released balloon technique experimentation in dog -- application in man, *Neuroradiology* 9 : 267-271, 1975
- 2) Hieshima GB, Grinnell VS, Mehringer CM :A detachable balloon for therapeutic

- transcatheter occlusions, Radiology **138** : 227-228, 1981
- 3) Taki W, Handa H, Yamagata S, Yonekawa Y, Ikada Y, Iwata H :The releasable balloon technique with activated high frequency electrical current, Surg-Neurol, **13** : 405-408, 1980
 - 4) Iwata-H; Hata-Y; Matsuda-T; Taki-W; Yonekawa-Y; Ikada-Y :Solidifying liquid with novel initiation system for detachable balloon catheters, Biomaterials **13** : 891-896, 1992
 - 5) H. Iwata, Y. Hata, Y. Ikada, Initiation of radical polymerization by glucose oxidase utilizing dissolved oxygen, J. Polym. Sci., Part A 29, 1217-1218(1991)
 - 6)Peregrin JH, Kaspar M, Haco M, Vanecek R, Belan A :New occlusive agent for therapeutic embolization tested in dogs, Cardiovasc Intervent Radiol **7** : 97-101, 1984
 - 7) Kinugasa K, Mandai S, Terai Y, Kamata I, Sugiu K, Ohmoto T, Nishimoto A :Direct thrombosis of aneurysms with cellulose acetate polymer. Part II: Preliminary clinical experience [see comments], J Neurosurg **77** : 501-507, 1992
 - 8) Taki W, Yonekawa Y, Iwata H, Uno A, Yamashita K, Amemiya H :A new liquid material for embolization of arteriovenous malformations, AJNR Am J Neuroradiol **11** : 163-168, 1990
 - 9) Yamashita K;Taki W, Iwata H, Kikuchi H :A cationic polymer, Eudragit-E, as a new liquid embolic material for arteriovenous malformations, Neuroradiology **38** Suppl 1: S151-156, 1996
 - 10) Dimethyl Sulfoxide ed. By Jacob-SW, Rosenbaum-EE and Wood-DC, Marcel Dekker, Inc, New York, New York, 1971
 - 11) Chaloupka JC, Vinuela F, Vinters HV, Robert J :Technical feasibility and histopathologic studies of ethylene vinyl copolymer (EVAL) using a swine endovascular embolization model, AJNR Am J Neuroradiol **15** : 1107-1115, 1994
 - 12) Murayama-Y; Vinuela-F; Ulhoa-A; Akiba-Y; Duckwiler-GR; Gobin-YP; Vinters-HV; Greff-

- RJ, Nonadhesive liquid embolic agent for cerebral arteriovenous malformations: preliminary histopathological studies in swine rete mirabile, *Neurosurgery* **43** : 1164-1175, 1998
- 13) Kazekawa K, Iwata H, Shimozuru T, Sampei K, Sakaki N, Morikawa N, Matsuda S, Ikada Y :Nontoxic embolic liquids for treatment of arteriovenous malformations, *J Biomed Mater Res* **38** : 79-86, 1997
- 14) Oowaki H, Matsuda S, Sakai N, Ohta T, Iwata H, Sadato A, Taki W, Hashimoto N, Ikada Y :Non-adhesive cyanoacrylate as an embolic material for endovascular neurosurgery, *Biomaterials* **21** : 1039-1046, 2000
- 15) Guglielmi G, Vinuela F, Sepetka I, Macellari V :Electrothrombosis of saccular aneurysms via endovascular approach. Part 1: Electrochemical basis, technique, and experimental results, *J Neurosurg* **75** : 1-7, 1991
- 16) Sadato A, Taki W, Ikada Y, Nakahara I; Matsumoto K, Tanaka M, Kikuchi H :Immediately detachable coil for aneurysm treatment,

特別講演 新世紀に活躍する産業資材用繊維
その目覚ましい現状と将来展望

松 本 喜 代 一

Kiyoichi Matsumoto

前・通産省・合成繊維用途開拓調査委員会委員長

元・京都工芸繊維大学繊維学部

1. 序

第58回講演会の直前の10月中旬に恩師の一人の小野木重治先生から突然に電話があり、「特別講演に予定いたスウェーデン王立工学院のBengt Rånby 教授が10月10日に急逝されたので、代理として私に繊維関連の講演をしてほしい。」と依頼された。その時には「私でも良いのか」と驚いたが、伝統ある本講演会の特別講演の講師に推挙していただいた光栄と感謝を込めて、率直にお引き受けした。幸いにも20年来の日本繊維機械学会産業資材研究会委員長、平成6年発行の繊維学会編「第2版・繊維便覧」の産業資材部門編集委員長、さらに平成10～11年度の通産省・合成繊維新規用途開発調査研究委員会委員長を務めた関係で数多くの研究資料を収集していたので、緊急ながら表記のテーマについての講演の準備に入ることができた。

講演の主な内容は、我が国および世界における繊維業界が一般に不況と言われている世評のなかで、近年から現在までの変遷をふまえての状況、および従来の繊維に対する用途展開の視点を変革しつつある明るい将来展望についてである。ここでは若干詳細に記述して、繊維業界の活性化に少しでもお役に立てば幸甚であると思う。

2. 産業資材用繊維の現状

世界の繊維産業は、長い歴史に見られるように、常に時代の変遷とともに絶え間なく新しい目標に向かって進展しており、最近では各国でも繊維産業が重要産業の一つであることを再認識されている。特に、我が国の繊維産業は、長年にわたり地域経済発展に大きい影響を持つ巨大重要産業の一つであり、技術的には最近のハイテク産業の基本的役割を占めている基幹産業の一つでもある。その例は、繊維技術の多角的な展開の説明を示す図1に見られるように¹⁾、土木、建築、電気、電子、通信、写真、医療、環境など生活に関連する多岐の産業分野に及んでいる。

我が国の繊維産業は、近年の長期間における世界的な繊維業界の不況から抜本的な脱出を期し知識集約化を目指して、市場規模が若干縮小し整備されたけれども、決して斜陽産業でも不況産業ではない。悠久の歴史ある繊維産業は、現在ではむしろ今までのような単なる繊維製品供給産業にとどまらず、衣料用繊維製品主体の産業であった時代を越えて、豊かな人間生活に貢献する生活文化提供産業へと大きく発展し変貌しようとしている堂々たる成長産業であると考えている。

表1 日本における用途別全繊維消費量の推移（出所；日本化学繊維協会調査データ）

（実績年次、数量単位；10³ トン／年）

年次	衣料用	家庭用	インテリア用	産業資材用	合計
1979	709	421	234	683	2,048
1980	700	417	230	681	2,028
1981	685	407	214	657	1,963
1982	670	400	206	628	1,905
1983	665	390	211	640	1,906
1984	659	380	209	654	1,902
1985	654	375	200	657	1,886
1986	635	377	199	628	1,839
1987	618	381	207	702	1,908
1988	611	387	217	742	1,957
1989	615	389	238	771	2,013
1990	618	378	249	793	2,038
1991	612	374	244	773	2,003
1992	591	352	226	753	1,922
1993	547	325	209	710	1,791
1994	509	305	202	693	1,709
1995	491	289	199	695	1,674
1996	479	279	171	717	1,679

（注）1. 工場ペースでの繊維消費量を示し、製品輸入分を含まない。

2. 衣料用品目の分類は輸入関税表の分類に準拠している。

表2 日本の用途別繊維消費量（日本化学繊維協会資料）

（単位：千トン）	1994	1997	’97/’94
衣 料 用	509	437	86(%)
家 庭 用	305	257	84(%)
インテリア用	202	201	99(%)
産業資材用	693	728	105(%)
合 計	1,709	1,623	95(%)

の’97年/’94年の予測では、表2に示すように、衣料用や家庭用の減退に比べて産業資材用のみが大きく成長している³⁾。

我が国の’98年の繊維総消費量は、ピーク時における約200万トンから20%減の約163万トンである^{1, 2)}。そして需要の変化を用途別品種別に見ると、図2に

示すように、衣料用が約27%、家庭用が約16%、インテリア用が約12%、産業資材用が約45%である。ここで注目すべきことは、衣料用では天然繊維が45%、化学繊維（再生繊維・半合成繊維・合成繊維および無機繊維）が56%、家庭用では天然繊維が58%と多く、インテリア用では化学繊維が85%とかなり多く占めている。これらに対して、産業資材用では天然繊維はわずかに4%であって、圧倒的な96%を化学繊維が占めていることである。このように合計で99万トンもの多量の化学繊維についての用途別消費量は、図3に示すように、衣料用が約25%で、家庭用が約11%、インテリア用が約18%、そして産業資材用が約46%であり、化学繊維の産業資材への多方面への用途展開が注目される¹⁾。

3. ハイテク繊維の産業資材への活用

我が国の産業資材用繊維のすばらしい発展ぶりは、実に多くのハイテク繊維・スーパー繊維の開発に並行しており、世界各国における産業資材分野への進展に先駆けており、全く目を見張るものがある。最近の市場には、繊維を構成する化学構造と組成の特異な性質を活用したり、その物理的な形状を変化させたりすることで、高性能化や高機能化を図ったハイテク繊維が数多く出現している。特に、通常の繊維性質とは全く異なる特異性をもった機能性繊維の開発研究は、今まで繊維が利用されていなかった広範囲の産業分野における新規な問題点や要求を的確に把握して、ますます加速的に進展してきている。さらに昨今のように、地球環境改善の対策のひとつとして、繊維製品のリサイクルなどが叫ばれているときに、化学繊維、特に耐久性のある合成繊維の産業資材分野への一層の新規の用途展開は、全く時流に沿っていると考えられる。

我が国では、高性能や高機能性を有する新繊維を一括して高度技術革新によって作られた繊維、略してハイテク繊維とっている。その中には、細さ、強さ、硬さなどそれぞれの極限に挑戦した高性能繊維をスーパー繊維と称して区分し、多くのハイテク繊維のうちの一部を新繊維と称しており、特に既存の合成繊維を細径に改質したものを新合繊と称している。

世の中に新しい材料や繊維が出てきて目新しい用語が使用されると、その意味を十分に理解しないままに多用・乱用されることが多い。これらのひとつに機能という用語がある。家電製品や自動車などの機能アップという例では機械性能を短略して単に機能アップとっているが、材料や繊維という機能は、これらの例とは本来の意味が違ふ。これはすでに「82年の通産省関係の公的調査研究報告書⁴⁾」にその用語の定義が明記されている。一般に、材料について強さ、耐熱性、耐薬品性などのように、外部からの応力、熱、電圧などの物理的刺激や化学薬品などによる化学的刺激に対する抵抗を性能（performance）というのに対して、防震、焦電、圧電、フォトクロミック、物質分離などのように、外部刺激を受けて、それらの質の転換や量の変化を誘起して放出する働きを機能（function）という。言い換えると、材料の機能とは、ある

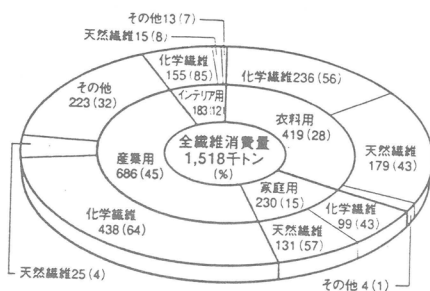


図2 日本における用途別品種別の全消費量(1998)
(出所; 日本化学繊維協会調査データ)

(注)工場ベースでの消費量を示す。
近年、製品輸入が増加しているが、これに使われている繊維の消費量は含まない。
衣料用品目分類は、輸入関税率表の分類による。

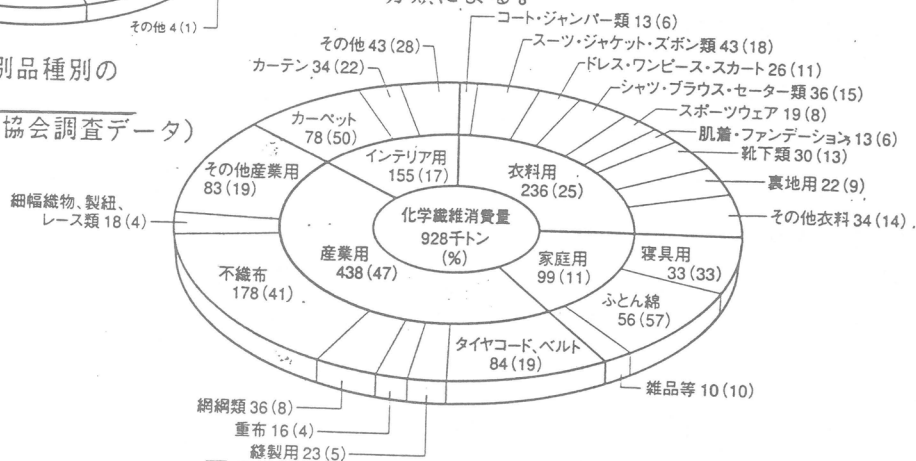


図3 日本における化学繊維の用途別消費量(1998)
(出所; 日本化学繊維協会調査データ)

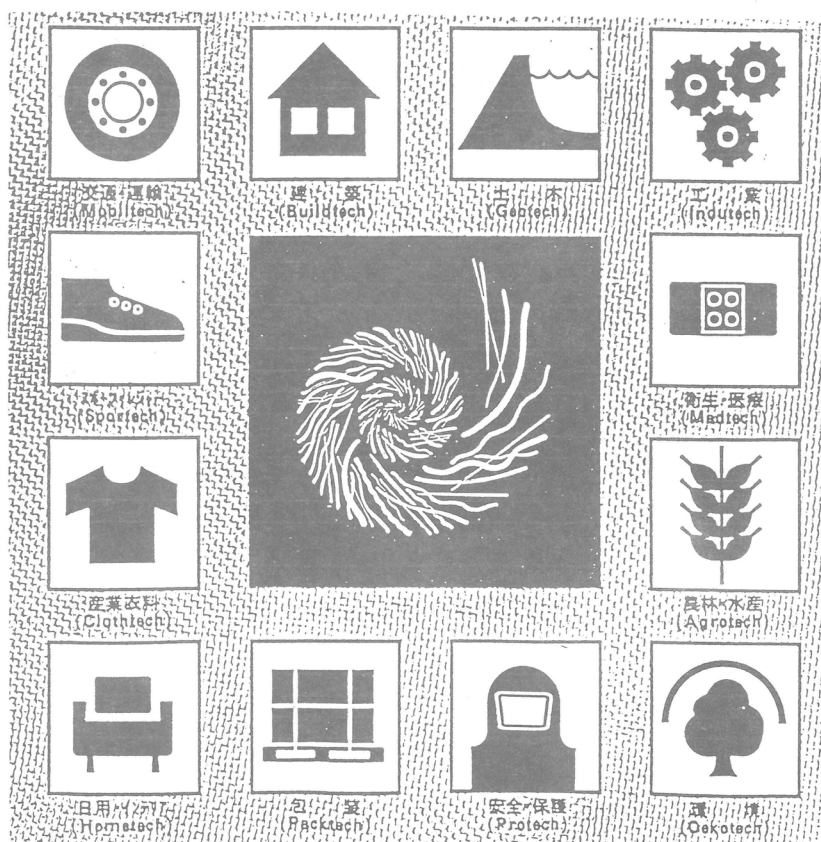


図4 テクテキスタイル・アジア'98でのシンボルマーク
(出所; 大阪国際見本市委員会)

特定の働きを期待し得る能力を意味する。従って、繊維や材料の性能や機能は、それらを構成する化学構造と組成の特異性、および物理的形態などの特異性によって、その効果を発揮することが多い。現在、機能性高分子材料は、イオン交換樹脂、偏光フィルムや光ファイバーのように、ポリマー自体が高機能性を持っているものが多いけれども、導電性エラストマーや磁気テープのように、ポリマーが支持体として使用されているものまで広範囲にわたっている。

表3には、繊維の各種用途に対する主要な要求性能と機能を表示している。詳細な説明は省略するが、繊維にはすべての性能や機能を有するものがなく、要求される性能や機能が使用目的に応じてそれぞれ限定されることが分かる。従って、ハイテク繊維に要求される性能と機能の区分の例とそれらの応用例を整理すると、表4に示すようになる。ここでもまた都合によって、各々の詳細な説明は割愛する。しかし、最近の繊維、特に産業資材用繊維に対するニーズは、世の中の変遷に伴い多くの産業分野に拡大してきており、その要求される性能や機能が、それぞれの広範囲な使用目的に応じて異なって多種多様になり、さらに複雑になってきている。

4. 産業資材用繊維の用途の多様化

産業資材用繊維の用途展開は、生活に関わる広範囲な分野に対応するために、従来の衣料用繊維などの場合とはかなり異なっているばかりか、全く予期せぬ分野での応用や用途展開をも成し得る可能性を秘めている。そのために、産業資材用の繊維は、今後さらに世界各国で積極的に広範な用途展開されて行くであろう。また産業資材用繊維は、使用する繊維素材の性能や機能が衣料用繊維とは異なり、広範な使用目的に応じて要求される性能や機能が異なってくるので多種多様である。上述したように、各種繊維が有する性能や機能は、必ずしも要求される用途に対して一律ではないために、各々の使用目的に応じて出来るだけ多くの複数の性能や機能を持った繊維素材が望まれる。現在、繊維素材の高性能化や高機能化への研究開発は、世界各国各所で鋭意遂行されており、並行して繊維集合体としての複合材や加工技術の開発もまた進行している。しかしながら、繊維素材には互いに相反する性能や機能もあり、万能の繊維を求めることは、現時点では、到底不可能に近い。従って、現在ないし近未来における産業資材用繊維は、その使用目的に応じて、既存の繊維の性能や機能をいかに上手に適材適所に発揮させるかということが主流になるであろう。

産業資材用繊維の分類は、種々の分野において用途別に使用される繊維素材、製品、および用途が多岐にわたるために、国内外において未だ不統一である⁵⁾。現在のところ、ドイツ・フランクフルトと我が国・大阪で、毎年交互に開催されている産業資材用繊維の国際見本市・シンポジウム「テクテキスタイル」では、図4に示すように、①交通・運輸用、②建築用、③土木用、④工業用、⑤衛生・医療用、⑥農林・水産用、⑦環境用、⑧安全・防護用、⑨包装用、⑩内装用、⑪産業用被服用、⑫スポーツ・レジャー用の12分野の用途別に分類している。これに準拠した主要用途と主要繊維の

表3 繊維の用途別の主要な要求性能と機能性

	高モ 強ジ ュラ ス	高引 裂	高耐 衝摩 擦	高耐 疲	寸法 安定	堅ろう	軽量	透過 性	通気 性	耐熱 性	耐火 性	防炎 性	防火 性	耐吸 湿性	透湿 性	防臭 性	制電 性	防菌 性	耐カ 擦	高収 縮	安全 性
衣料用	○			○	○	○	○	○	○	○				○	○	○	○			○	
寝装用	○			○	○	○	○	○	○					○	○	○	○			○	
インテリア用				○				○						○	○	○	○			○	
生活資材用	○	○				○	△	△	○				○		○	○			△	△	
農林・水産用	○	○					△							○							
工業用	○	○		○					○								△		△		
交通・運輸用	○	○	○	○	○	○		○				○		○		○			○	○	
土木・建築用	○	○	○	○	○	○						○		○		○			○	○	
海洋開発用	○	○	○		○	○															
航空・宇宙用	○	○	○		○	○			○	○	○										
エネルギー開発用									○	○	○										○
医療用						○														○	○
情報用	○	△			○	○	△														
消防用	○	○		○		○			○	○	○	○	○								
防衛・軍備用	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△	△		○

表4 ハイテク繊維の分類および主要な性能・機能性の例と応用例

区 分	性能・機能例	応用例
力学的 形態学的 高性能物性	高強度/高タフネス/高モジュラス/高弾性/ 耐摩耗性/低摩耗性/低摩擦性/耐疲労性/軽 量/超極細/表面超加工性	航空・宇宙分野/省エネルギー分野/高性能物性 繊維全般
電気・電子	電気絶縁性/誘電性/導電性/圧電性/焦電 性/超伝導性/制電性/情報記憶性	絶縁性材料/誘電性材料/電線絶縁/導電性繊 維/面状発熱体/高分子圧電体/情報処理/省エ ネルギー分野
光	耐光性/耐候性/光吸収性/光屈折性/光干渉 性/光透過性/有機半導体/ホトクロミズム/ 情報記憶性/光伝達性/光選択透過性/光電変 換性/耐放射線性/放射線吸収性/放射線反射 性/電磁波遮蔽性	光ファイバー/光屈折/有機光導電体/X線吸 収・散乱材/放射線防護繊維/情報処理/省エネ ルギー分野/玉虫色発色性繊維/超ミクロクレ ーター繊維/多重偏平繊維/光感知発色性繊維
音響・振動	吸音性/遮音性/制振性/防振性/吸震性	吸音材/防音材/制振材/防振材
磁 気	誘磁性/耐磁性/防磁性/遮磁性/情報記憶性	磁気フィラメント/防磁シート/情報処理/航 空・宇宙分野
熱	断熱性/伝熱性/感熱性/焦電性/耐熱性/熱 電性/蓄熱性/耐低温性/難燃性/防炎性/サ ーモクロミズム/湿潤発熱性	断熱材/保温材/保冷材/プラ・サーミスタ/焦 電体/サーモクロミック材/省エネルギー分野/ 温感変色性繊維/湿潤発熱性繊維
分離・吸着	イオン交換性/キレート化/吸着・脱着性/生 体適合性/選択分離性/染色性/吸尽性/防塵 性/通気性/中空素固定能保持性	イオン交換性繊維/キレート性繊維/吸着性繊 維/淡水化/廃水処理/ウラン吸着性繊維/医療 用(人工腎臓・人工肺・人工血管・手術糸)/金 属イオンの識別/高分子吸着剤/高分子凝集剤/ 省エネルギー分野
親水・親油	高吸水性/はっ水性/吸油性/防水性/吸湿 性/浸透性	高吸水性繊維/吸油性繊維/はっ水布/防水布/ 高分子土壌改良剤
接 着	瞬間接着/熱接着性/感圧接着性/接着性/コ ンクリート付着性	接着全般/ホットメルト接着/コンクリート補強材
生体関連	生体内崩壊性/無害・殺菌性/生体吸収性/生 体反応性/生体適合性/防菌・防かび性/微生 物分解性/バイオテクノロジー適合性/肌添 性/快適性/健康性	老人衣料/ベビー衣料/スポーツ着/手術着/医 療用/生体模倣技術/バイオインダストリー

表5 テクテキスタイルにおける主要繊維と主要用途 [繊維機械学会誌、52, 56. ('99)]

主要用途	主要繊維	綿	麻類	毛	絹	レーヨン	アセテート	ナイロン	ポリエステル	アクリル	ビニロン	ポリ塩化ビニル	ポリエチレン	ポリプロピレン	ポリウレタン	アクリレート	アラミド	ポリイミド	ポリフッ化エチレン	ポリスチレン	P M M A	炭素繊維	ガラス繊維	金剛繊維	
1 (交通・運輸)		Mobiltech																							
①航空機本体、人工衛星、ロケット (FRP)																									
②航空機内装材																									
③自動車内装材																									
④タイヤ																									
⑤シートベルト																									
⑥エアバッグ																									
⑦車両内装																									
⑧ボート・ヨット (FRP)																									
⑨船内内装材																									
⑩フレキシブルコンテナ																									
2 (建 築)		Buildtech																							
①巨大膜構造用繊維																									
②屋根材・ルーフィング材																									
③仮設用繊維質材																									
④防音材・防振材																									
⑤放射線遮へい材																									
⑥電磁波シールド材																									
⑦安全ネット																									
⑧建築用安全帯																									
3 (土 木)		Geotech																							
①土木シート																									
②盛土・地盤改良用繊維																									
③鉄道路床・路盤用繊維																									
④道路舗装・補修用布																									
⑤排水用ドレーン材																									
⑥遮水・防水シート																									
⑦汚濁防止膜																									
⑧人工芝																									
⑨植生・緑化・園芸用繊維																									
4 (工 業)		Indutech																							
①伝導用ベルト																									
②フィルター																									
③ドライヤーカンバス																									
④電気基板用繊維材料																									
⑤電子部品印刷用スクリーン紗																									
⑥高温用保温剤・低温保冷材																									
⑦電池セパレータ																									
⑧コンピュータリボン・タイプライターリボン																									
⑨通信用光ファイバー																									
⑩電磁波防衛用繊維																									
5 (衛生・医療)		Medtech																							
①病院用ベットシート																									
②ガーゼ・包帯																									
③絆おむつ																									
④人工腎臓																									
⑤人工血管																									
⑥縫合糸																									
⑦医療用吸着材料																									
⑧無菌・無塵服																									
6 (農林・水産)		Agrotech																							
①保温材																									
②ネット (保護・遮光・防虫・防鳥・防獣)																									
③釣糸																									
④釣竿																									
⑤魚網・いけす網																									
⑥海苔養殖資材																									
⑦オイルフェンス																									
⑧油吸着剤																									

表5 (続)

主要用途	主要繊維													
	綿	絹	毛	麻	レーヨン	アセテート	ナイロン	ポリエステル	アクリル	ビニロン	ポリ塩化ビニル	ビニル	ポリプロピレン	ポリウレタン
7 (環境)														
Oekotech														
①空気清浄用エアフィルター	●		●		●		●	●						
②防塵用、脱臭・吸着用フィルター													●	
③浄水用繊維														●
④溶剤回収用繊維														●
⑤排水処理用繊維	●				●		●	●					●	
⑥クリーンルーム用繊維							●	●						●
⑦飲水化用繊維					●	●								
⑧バグフィルター								●					●	●
8 (防護)														
Protech														
①消防用ホース								●					●	
②救急袋								●						
③防護服・化学防護服・防弾材							●	●					●	
④包装用ネット							●	●						
⑤防水耐衣袋			●	●			●	●						
⑥化学防護服 (一般用、農薬用)							●	●		●				
⑦防災用被服	●		●					●	●				●	
9 (包装)														
Packtech														
①シート	●						●	●					●	
②カバー	●						●	●					●	
③包装用クロス	●						●	●					●	
④袋 (重袋・穀物袋・密着袋・土袋)		●											●	
⑤フラットターン													●	
10 (内装)														
Homotech														
①椅子張り材・室内装飾用布類	●	●	●	●			●	●						
②遮光カーテン・装飾用カーテン	●		●	●			●	●	●					●
③ステージカーテン	●		●	●	●		●	●						●
④カーペット		●	●	●			●	●	●					
⑤ラグ・マット		●	●				●	●	●					
11 (産業用被服)														
Clothtech														
①作業服	●		●				●	●		●				
②作業靴	●						●	●					●	
③作業帽	●		●				●	●						
④作業靴下	●		●				●	●		●				
12 (スポーツ・レジャー)														
Sporttech														
①ボート・ヨット・サーフィンボード (FRP)													●	●
②ハンググライダー・パラグライダー								●						
③登山用台座・登山用繩はしご							●							
④標識ロープ・綱引ロープ		●					●							
⑤旗布 (バンディング)	●						●	●						
⑥テニス用・バドミントン用ガット							●	●						
⑦ゴルフ用グッズ (FRP)														●
⑧スキー板 (FRP)								●					●	●
⑨レジャー用釣竿													●	●
⑩スポーツ・レジャー用バッグ	●	●					●	●						

(注) 枠内の●印は、過去・現在の繊維と用途の適用を示す。

関係は、表5に一括して表示しているとおりである⁶⁾。この表示内容についての詳細な説明は、産業資材の品種別の用途は膨大な数になるので、紙面の都合で省略するが、それらに使用される繊維素材は、要するに、各々の繊維が持っている耐水性や耐熱性などの特徴的な性質を活用して適材適所に使用されていること、およびナイロンとポリエステルがほぼ全部の用途にわたって使用されているということである。

5. 産業資材用繊維の研究開発

産業資材用繊維に要求される性能や機能が多種多様であるゆえに、その商品開発に適合した繊維は、その繊維を構成する化学構造と組成の特異性、および物理的形態な

どの特異性によって効果を発揮することが多い。一般に、繊維は特有の分子設計によって大きな自由度を生かせる素材である。繊維素材は、繊維状として繊維特有の線形性、異方性、高次加工性および大表面性を生かすような繊維形態である必然性と必要性を強調し、また布状としては布特有の平面性、異方性、積層性、および高次加工性を生かすような布状態である必然性と必要性を強調し、かつ認識して、さらに繊維の混紡、複合化や収束状態の変化に伴う長所と短所の補完によって、初めてそれらの存在価値を高めることができるような加工技術や処理技術の開発が大きく期待できる最適の材料である。そして、それらの技術が各種の産業分野で個々に十分に活用されるような広範囲な科学技術の展開を大きく期待されるのがまさに繊維材料である。

我が国では、大学・研究所・民間会社において単独または産学官共同で、繊維の付加価値化・個性化製品の開発のための研究が活発に行われている。そこでの繊維の研究は、一般的な高性能・高機能性材料の開発や加工技術の開発と同様に、ますます高度化し、複雑化して、学際領域へと伝播してきている。そして、高性能や高機能性を持ったハイテク繊維の開発は、従来のようにモノが出来てから用途を模索するのではなく、すべてが使用目的をもって分子設計され、構造設計され、設計生産されて、少量多品種のモノが製品化されるようになってきている。その中でも、ハイテク繊維には、電氣的、電子的、熱的、光学的、生体学的機能性および物質移動など、それぞれの目的に応じた諸性能や諸機能が要求されるので、さらにその高性能化や高機能化のために特殊な加工技術が駆使されている。このようなハイテク繊維および繊維製品の新しい研究開発体制の中から続々と各種産業資材用繊維や製品が誕生しており、さらに近い将来には、より豊かな人間生活に貢献できるようなすばらしいハイテク製品が次々に誕生することであろうと期待される。

化学繊維が誕生して約百年経ち、その間に数多くの再生繊維、半合成繊維、合成繊維および無機繊維が続出した。それから技術革新によって従来のように液状にしたポリマーを単純に口金から紡出させて化学繊維を製造する方法だけでなく、ポリマーをフィルム状にして高延伸し、スリットして繊維状に製造する方法も出現している。この技術は、特に産業資材用繊維では、その用途に応じて有効に使用されている。さらに、今日で天然繊維や化学繊維のいずれについても繊維および繊維製品の高付加価値化、機能化が展開されており、次世代の繊維産業を洞察するにつけても需要に応じて設計生産するとともに、新しい応用分野への用途展開が大いに期待されている。

産業資材用繊維の研究開発と生産は、上述のように、従来のような主として衣料用繊維における問題点と必然性の点で異なるので、使用目的に応じた問題点に留意して、多方面から慎重に検討しなければならない。いままで国内外で調査してきた結果をふまえて、産業資材用繊維の研究開発および生産段階において考え得る問題点を次に列挙し、これらの問題点を越えられるような全般的な研究および技術開発の進展に期待する。

①開発期間が長くなり、それに要する費用が比較的高くなる。②開発できても小口

ットであるときには、採算がとりにくい。③新規な開発のために、その施設の面積や設備に余裕が少ない。④設備の導入費が高くつき、しかも製品の先行きが不透明なことが多い。⑤下請け生産になると、受注量が把握しにくくて設備投資計画が困難である。⑥小規模生産のために、類似品が出やすい懸念がある。⑦少量多品種生産であるために、全般的にロスが多くなりやすい。⑧受注量が少ないと、長期安定生産ができにくい。⑨製品の要求性能基準が厳しくなりやすく、その管理が難しい。⑩小規模の企業が多くなり、お互いに開発研究が難しい。⑪繊維以外の多方面の科学的知識と技術が要求される。⑫特殊分野への展開のために、情報が少なく市場調査しにくい。

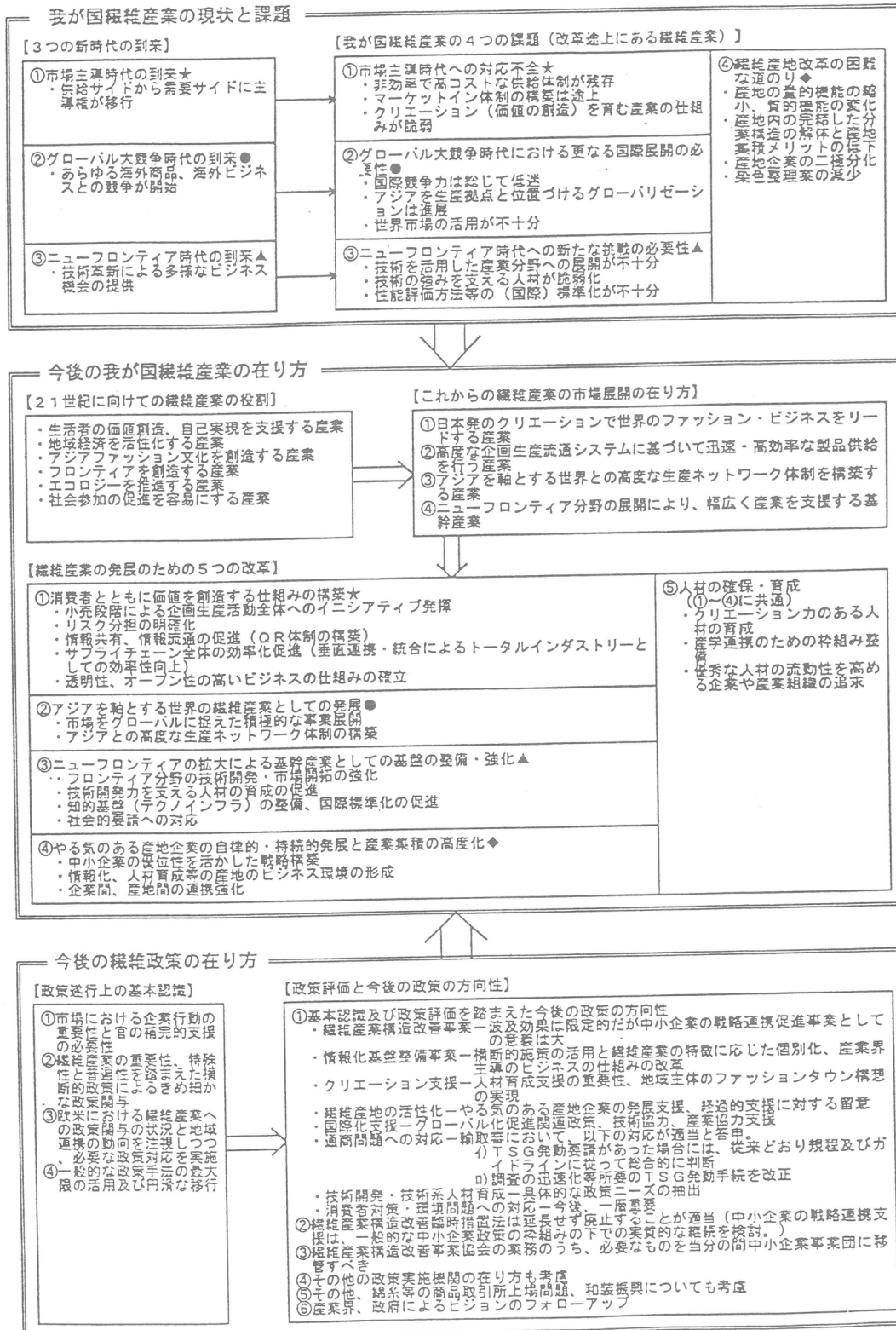
6. 我が国の産業資材用繊維に対する政策構想

現在、我が国の繊維産業は、ハードとソフトの両面から、すばらしく発展した繊維科学と技術の高度化によって、新時代の要求に対応出来得る産業へと転換しつつあり、新たな発展へと着実に進行している。そして、それは単なる産業の再生にとどまらず、より一層の安定発展を目指して、長期的、総合的、国際的視野に立った繊維産業の将来ビジョンを確立することが期待されている。先年、まず通産省の新繊維ビジョンは、①世界における日本繊維産業、②構造転換期にある日本繊維産業、③技術革新と情報化の進展の中での日本繊維産業、および④中長期展望に立った日本繊維産業、という4項目に立脚して、繊維製造業再生の方策を提言した。特に、実需対応型供給体制の構築を企業間の連携によって、既存の体制を崩すことなく再構築すること、繊維産業を単なる繊維製品供給産業ではなく、豊かな生活文化提供産業へ発展的に容変させていくという提言は甚だ重要である。さらに、最近の通産省の繊維政策構想は、高性能化・高機能化を目指した新繊維ビジョンの提言を受けて、①異国の製造業と対等に競争できるように、我が国の繊維製造業の環境整備を徹底的に行っていくための事業革新法の施行（'95年）、②情報化時代に即応した繊維の電子取引市場を実現するための新繊維法の改正（'96年）、③グローバル戦略のための世界貿易機関（WTO）のルールに沿った通商政策の実施、そして④拡大進展している非衣料用途、主として産業資材用途への技術開発の支援、の4つの大きな項目をあげた。

そして'98年末には繊維産業審議会総合部会・産業構造審議会繊維部会から「今後の繊維産業及びその施策の在り方」の表6のような答申が通産省へ出された⁷⁾。すなわち、①市場における企画行動の重要性と政府などの支援の必要性、②繊維産業の必要性・特殊性・普遍性をふまえた横断的対策によるきめ細かな政策関与、③欧米における繊維産業への政策関与の状況と地域連携の動向を注視しながらの必要な政策対応の実施、そして④一般的な政策手法の最大限の活用および円滑な移行、という4つの政策遂行上の基本に立って、次の5つの改革案の答申が出された。①消費者とともに価値を創造する企画生産活動全体への主導権の発揮、②アジアを軸とする世界の繊維産業としての発展、③ニューフロンティア（主として産業資材用分野）の拡大による基幹産業としての基盤の整備と強化、④活気ある産地企業の自立的持続的発達と産

表6 「今後の繊維産業及びその施策の在り方」答申の概要

通産省・繊維産業審議会等答申・資料('98.12.)



業集積の高度化、および⑤人材確保と育成、という繊維産業の発展のための答申であり、いよいよ具体的に動き出している。これらのなかでも、産業資材用繊維分野についての 2010 年の国内市場予測は、実に 3 兆円を推定しており、現状の 2 倍であり、他の繊維需要分野の将来予測に比べて突出した成長・拡大が期待されている。

表 7 産業資材用繊維の消費実績と将来予測 (U K, David Rigby Associates 資料)

(単位：千トン)	1985	1995	2005	'05/'95
日 本	734	937	1,297	138(%)
西 欧	1,674	2,367	3,111	131(%)
北 米	2,240	3,057	3,886	127(%)
アジア	1,262	2,696	4,510	167(%)
全世界	6,062	9,321	13,688	148(%)

(注) 日本のデータの化繊協会とD.R.A.との相違は、両者の用途別分類の相違による。

7. 産業資材用繊維の将来展望

最近、欧州において発表された世界市場における産業資材用繊維の消費量の予測調査において、表 7 に示すように、先進欧米諸国に比べて我が国の著しい発展を予測している。しかし、中国・韓国・台湾などのアジア地区については、将来予測の高い進展率とともに消費実績量も突出していることが気かりになるところである。

また、表 8 の世界における産業資材用繊維の分野別消費量の進展ぶりは目覚ましく急激である。そして '05 年 / '95 年における予測は、全般的に 145% と著しい成長を見込んでいる。分野別では土木用と防護用への消費成長が突出して約 2 倍以上の進展が見込んでおり、続いて建築用、環境用、スポーツ・レジャー用の成長も著しく明るいことを予測し、その他いずれの分野についても、すべて大きくプラス成長の予測をしている。

一方、我が国の上述の答申においては、市場主導時代、グローバル大競争時代およびニューフロンティア時代の 3 つの新時代到来の競争環境の革命的变化をふまえて、従来の繊維産業界におけるリスク分散型の体質から脱皮して、ユーザー直結型の製品製造の構築を強調している。特に、従来の繊維業界ではユーザーとメーカーとの間に必ず中間加工業者と商社が介在していたが、今回の提言ではこれらの複雑なシステムを簡略化して、ユーザーのニーズに直接供給できる体制へと変換することを述べている。ここで提言されている新世紀の我が国の産業資材用分野における改革方針を各分野別に整理すると、およそ次のようである。

①土木・建築分野では、住宅関連と都市環境整備関連が主体である。前者は規制緩和などの諸制度の整備によって、ゆとりと豊かさのある生活空間の創製を目標にした耐久性と低コストの省エネ住宅やバリアフリー住宅の普及であり、産業資材用繊維のニーズが大きい。一方、後者では都市空間の有効利用のための道路、鉄道、共同溝、

表8 世界における産業資材用繊維の分野別消費実績と将来予測（U K, D. R. A. 資料）

（単位：百万USS）	1985	1995	2005	’05/’95
① 交通・運輸用	8,667	11,475	14,365	125(%)
② 建築用	1,460	2,676	4,316	161(%)
③ 土木用	468	1,171	2,656	227(%)
④ 工業用	5,037	7,584	11,556	152(%)
⑤ 衛生・医療用	3,643	6,656	9,526	143(%)
⑥ 農林・水産用	2,456	3,466	4,944	143(%)
⑦ 環境用	607	1,000	1,609	161(%)
⑧ 防護用	451	1,020	2,227	218(%)
⑨ 包装用	1,132	1,805	2,915	161(%)
⑩ 内装用	3,929	6,293	9,678	154(%)
⑪ 産業被服用	5,047	6,071	7,642	126(%)
⑫ スポーツ・レジャー用	869	1,565	2,505	160(%)
合 計	33,160	49,963	72,330	145(%)

（注）用途別分類は、“Techtextil Frankfurt & Asia”に準拠。

河川の有効利用、環境保全などの都市基盤の整備であり、産業資材用繊維の活用もまた大きい。②環境関連分野は、現在では地球規模的に見なければならない最重要な分野である。環境負荷の低減のためのコスト低減、環境負荷の少ない製品の普及、地球温暖化対策、発展途上国への環境整備協力、エコタウン事業の推進などに、膨大な産業資材用繊維の利用がある。③資源・エネルギー分野では、省資源・省エネおよび新エネルギーの導入がある。太陽光発電の普及、クリーンエネルギー自動車の開発、廃棄物発電の推進、農業・住宅などにおける省エネ、新エネルギー導入の推進などへの産業資材用繊維の活用が期待できる。④農業・水産分野では、遺伝子組み替えによる新規農産物創製のバイオ関連と海洋開発関連が主流になると考えられ、これらの分野でも産業資材用繊維の利用は多い。特に、海洋牧場構想の実現、浅海領域での緑化技術の開発や海洋リクリエーションの振興などがあげられている広大な海洋関連への展開は大きい。⑤交通・運輸分野では、人流と物流が主体の陸海空の交通・運輸以外に宇宙開発も新世紀の焦点になる分野である。これらには、道路、鉄道、港湾、空港などの社会資本の整備の遅れを解決する基本構想があり、ここでも産業資材用繊維の有効な活用展開は広くて大きい。⑥情報・通信分野は、ほとんどすべての分野に横断的に関連するので、先導的産業と位置付けされている。流通での電子取引の普及、情報化の積極的な推進、トータルデジタルネットワークの構築などにおいても光ファイバーなどの産業資材用繊維の活用は不可欠である。⑦家庭生活関連分野では、生活者への快適なファッション製品の提供に関係して、産業資材用として開発された新規なハイテク繊維の転換があげられる。⑧製造装置関連分野では、新製造技術に関連した情

報通信システム、高度生産システム、リサイクル対応生産システム、マイクロマシン、ロボットなどの技術、新素材の開発などにおいても産業資材用繊維の活用が多くある。

8. 結 語

従来の繊維産業は、確かに最終製品製造以外ほとんどが素材産業であったが、産業資材用繊維分野では各種産業へ供給する部品製造ないし最終製品製造が主体と考えるのが妥当であろう。有史以来、繊維は衣・食・住の三大生活要素のひとつに考えられ、繊維といえば衣料品を連想されていた。新世紀を迎えたこの時期に、是非とも繊維産業以外の多くの他の産業分野においても、複合繊維材料を含めて多種類の新しい繊維の良さを十分に理解されることを望みたい。

今日、「生活文化」をキーワードにした社会環境の新世紀を迎えた変革期において、「繊維が文化そのものである」といわれている。世界の繊維産業は、人間本位、情報の双方向化、自然との共生をも産業として、過去の斜陽産業から、むしろ成長産業へと変革している現状を今一度よく見直したい。特に、我が国の繊維産業は、世界に類のない産業全般にわたる高い技術力とノウハウの蓄積を持っており、この強みを産業資材用繊維の分野で重点的に発揮すれば、国際的コスト競争力に対する弱点を克服できるはずである。今まさに、このチャンスが到来している。人間が生活する限り、繊維は不滅である。文化文明の発展とともに繊維産業もまた不滅である。

参考文献・資料

- 1) 日本化学繊維協会編：「日本の化学繊維工業・1999/2000」、(2000)
- 2) 日本化学繊維協会編：「繊維ハンドブック」、(1980～1999)
- 3) David Rigby : Reports of David Rigby Associates, UK (1998)
- 4) 日本産業技術振興協会（通産省関連団体）：「我が国の知識集約型産業の今後の動向調査研究報告書」、(1982)
- 5) 繊維学会編：「第2版・繊維便覧」、(1994)・丸善
- 6) 松本喜代一ら：繊維機械学会誌、52, 56(1999)
- 7) 繊維産業審議会：「通産省・繊維産業審議会答申資料」、(1998)ほか

著者略歴： 昭和7年1月1日、京都市西陣の生まれ。昭和29年京都工芸繊維大学繊維学部繊維化学科卒、同年京都工芸繊維大学に勤務、平成7年3月定年退官。昭和50年3月京都大学工学博士授与。以降、米国州立テネシー大学客員助教授、京都市立芸術大学、福井大学大学院、京都芸術短大などの非常勤講師を歴任。表彰： 繊維学会賞、日本繊維機械学会賞、科学技術庁注目発明賞を受賞。専門分野： 繊維化学、高分子化学、高分子設計、機能性繊維高分子加工学。著書： 「第2版・繊維便覧」、「フィルムをつくる」、その他 合計 22 編。研究論文および総説・解説： J P S, J A P S, 高分子論文集、繊維学会誌、繊維機械学会誌、コンバーテック誌、染織α誌、その他 合計 221編。

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 58
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol. 58, 2001)
Published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto, Japan

日 本 化 学 繊 維 研 究 所 第 58 回 講 演 集

2001年 3 月20日 印刷
2001年 3 月31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. 58
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 58)

March 2001