

日本化学纖維研究所

講 演 集

第 65 集

2008年3月

日本化學纖維研究所
講演集

第65集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 65
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 65)

March 2008

2008年3月

財団法人 日本化学繊維研究所講演会（第65回）

[第65回講演会：平成19年11月13日 京都大学桂キャンパス・桂ホール]

目 次

1. リビングラジカル重合による機能性高分子の設計・精密合成(1)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 澤本光男、大内誠
寺島崇矢
2. ヘリックスペプチドトライアングルの合成と分子ダイポール工学(9)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 石川孝仁、吉田健太郎
森田智行、木村俊作
3. ジェランゲルの圧縮変形挙動(15)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 瀧川敏算、浦山健治
堀中順一、田岡悠太
4. 人工材料による補体系の活性化—特にPEG修飾した表面で—(19)
京都大学再生医科学研究所 有馬裕介、戸田満秋
岩田博夫
5. スチレオブロック型ポリ乳酸の特性(29)
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究所 平田雅之、木村良晴
- 特別講演 アラミド繊維の用途展開(35)
帝人株式会社 城和雄
6. 超薄膜技術によるプラスチック太陽電池の設計(41)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 伊藤紳三郎、大北英生
小川倫弘、増田幸治
7. 屈曲性高分子の非摂動広がりの温度依存性(50)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 吉崎武尚、長昌史
8. 流動場における高分子の階層的結晶構造(54)
京都大学化学研究所 林裕司、荻野慈子
高山義之、松葉豪
西田幸次、金谷利治
9. テレケリック会合高分子溶液の相分離・ゲル化・レオロジー(59)
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
岡田幸典、首藤靖幸
杉野太紀
10. 高分子の相分離構造を利用した微粒子の分散制御(66)
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究所 高橋雅興、木村和樹
須藤拓也、大澤智
11. 幹細胞への核酸導入のためのカチオン化多糖誘導体の合成(73)
京都大学再生医科学研究所 田畠泰彦、永根健太郎
城潤一郎

リビングラジカル重合による機能性高分子の設計・精密合成

澤本 光男・大内 誠・寺島 崇矢

Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi, Takaya Terashima

京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

近年、精密重合法や立体規則性重合などの目覚しい発展により、一次構造が精密に制御された高分子を合成できるようになってきた。中でも、遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合^{1,2)}は、1994~1995年に当研究室で初めて見出した後、数多くの開始剤系が開発され、機能性高分子の合成に幅広く用いられるようになってきた(図1)³⁾。

この重合では、ハロゲン化アルキル型開始剤と遷移金属錯体触媒を組み合わせた開始剤系を用い、生長ラジカル種を共有結合末端のドーマント種と速い交換平衡下におくことで、生長ラジカル濃度を減少(結果的に二分停止を抑制)させ、分子量制御等可能なリビング重合を達成できる。特に代表的重合触媒であるルテニウム錯体は、高い重合制御性のみならず、極性官能基に対する耐性が高いため、官能基有するモノマーの直接重合やブロックポリマー、末端官能性ポリマー、星型ポリマーなど機能性高分子の合成に極めて有用であることが分かってきた。

一方、機能性高分子を合成する上で、残された課題も存在する。その代表例が、ポリマー末端の機能化であり、その生長末端の安定性故に、効果的かつ簡便な停止剤や生長末端変換による末端官能性ポリマーの合成法はあまり見出されていない。また、ミクロゲル星型ポリマーは、ポリマーの中心部に、他の分岐ポリマーには見られない特異なミクロゲル(架橋)核空間を有するため、その核は新規機能場として極めて有効と考えられるが、その機能化の例も少ない。さらに、合成高分子における一次構造制御上究極の目標である、モノマーや官能基の配列制御に関しては、未だほとんど達成されていないのが現状である。

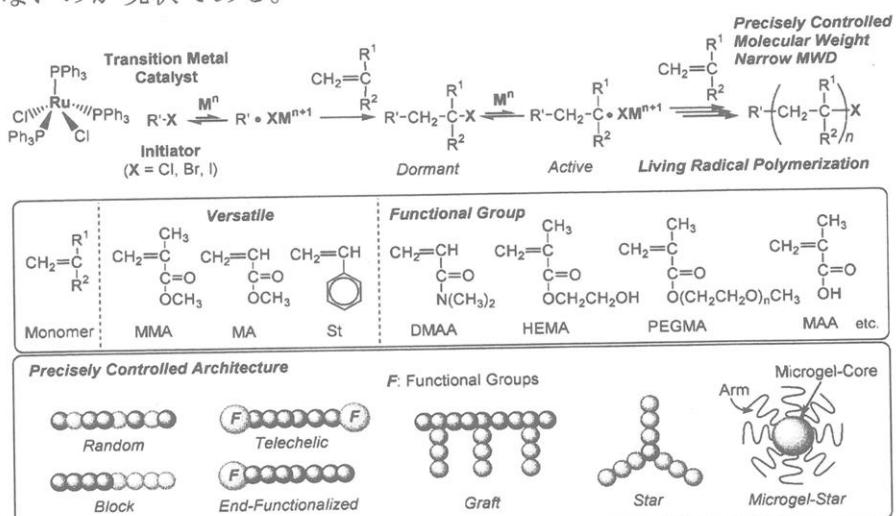


図1. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合を用いた機能性高分子の設計

そこで本講演では、リビングラジカル重合を用いた機能性高分子の設計・精密合成において、これまで困難とされてきた以下3項目について最近の成果を報告する。

- 1) 末端変換ポリマー：末端脱ハロゲン化、末端機能化
 - 2) 官能基配列制御ポリマー：新規機能性高分子、ポリマーへの情報化
 - 3) 機能性星型ポリマー：星型ポリマー触媒、刺激応答性ミクロゲル
- 特に本講演集では、末端変換ポリマーと機能性星型ポリマーを中心に概説する。

2. 末端変換ポリマー

2-1. ポリマー末端のタンデム水素化：重合触媒から水素化触媒への直接変換

遷移金属錯体によるリビングラジカル重合法から得られるポリマーは、上述に従い理想的に重合が進行すると、生長末端に必ずハロゲンを有するポリマーを与える。この末端ハロゲンは、重合制御の上で極めて重要な役割を担うが、化学的又は熱的に反応性部位であるため、工業的観点からも重合後安定な置換基へと簡便に変換する手法の開発が望まれている。

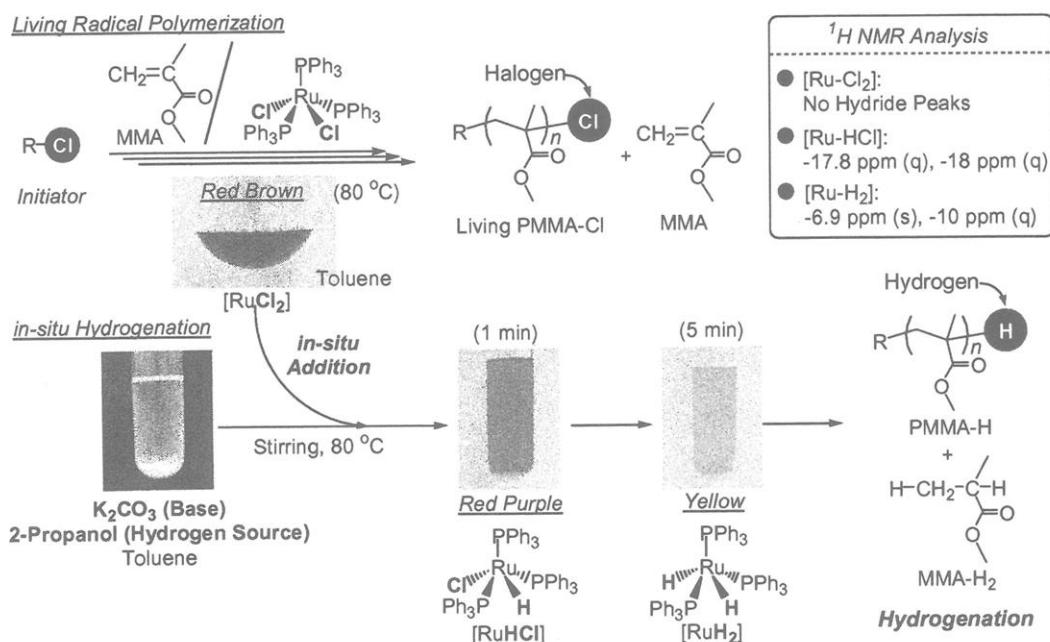


図2. ルテニウム錯体によるハロゲン末端の直接水素化

そこで、単一の触媒種にも関わらず、重合からケトンやオレフィンの水素化まで多様な触媒反応性を示すルテニウム錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ に着目し、ルテニウム重合触媒を重合後連続的に水素化触媒へと変換することで、ポリマー末端ハロゲンの直接水素化を検討した(図2)⁴⁾。まず、ルテニウム錯体(触媒)にハロゲン化アルキル(開始剤)を組み合わせ、メタクリル酸メチル(MMA)のリビングラジカル重合をトルエン中 80°C で行なった。モノマーの消費率約 50%の時点で、別途用意した炭酸カリウム(K_2CO_3 : 塩基)のトルエン/2-プロパノール(水素供給源)混合溶液に、重合溶液を直接添加した。すると、直ちに赤褐色から赤紫色(1分後)、さらに黄色(5分後)へと変化し、 ^1H NMR に

より触媒がジクロライド型 $[RuCl_2]$ からモノヒドリド型 $[RuHCl]$ 、さらにジヒドリド型 $[RuH_2]$ へと連続的に変換されたことが分かった。得られたポリマーは、 1H NMR や MALDI-TOF MS 解析（図 3）により、定量的に末端ハロゲンが水素化されたことが確認できた。以上から、重合触媒を直接水素化触媒に変換することで、簡便かつ効果的に末端ハロゲンを水素化できることが分かった。

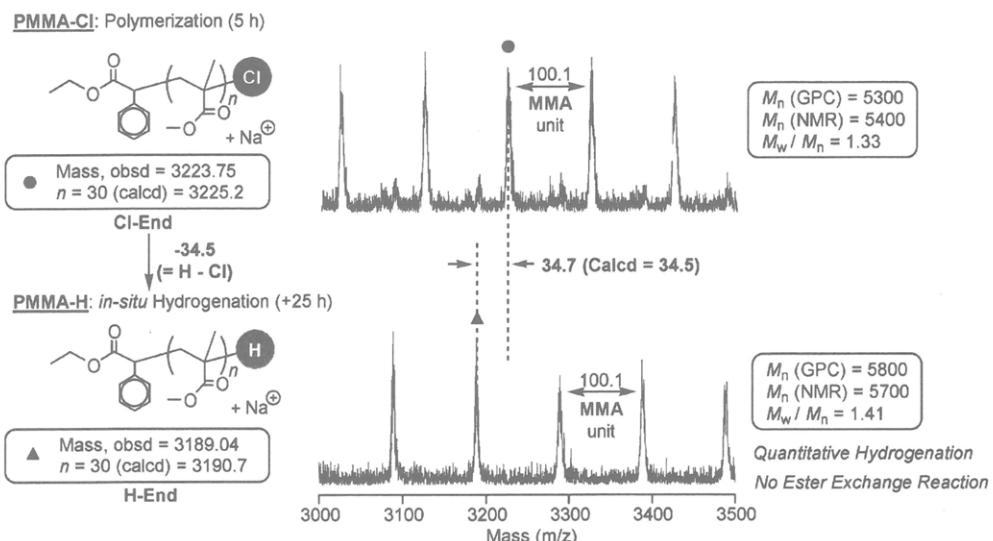


図 3. MALDI-TOF MS による末端構造解析

2-2. ポリマー末端の機能化：ポリマー末端の求核置換反応性の変換

一般にリビングラジカル重合により得られるポリマーの炭素-ハロゲン結合は、生長活性種が中性のラジカルであるため、比較的の求核置換反応を受けにくく安定である。

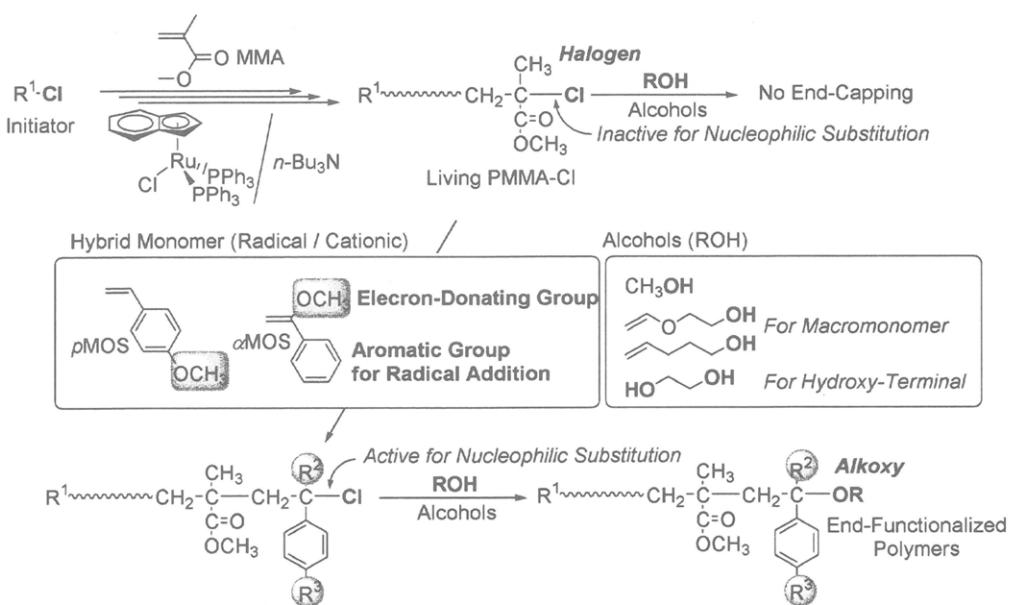


図 4. 電子供与性基有するスチレン誘導体とアルコールを用いた末端変換

一方、リビングカチオン重合では、カチオン性生長末端を有するため、重合停止時にアルコールを添加することでアルコキシ基を比較的容易に末端に導入可能である。そこで、ラジカル重合性とカチオン重合性を併せ持つ、電子供与性基有するスチレン誘導体(*p*MOS, α MOS)、及びアルコールに着目し、ポリマー末端の変換及び機能化を検討した(図4)⁵⁾。

実際、ルテニウム錯体によりメタクリル酸メチル(MMA)のリビングラジカル重合後、電子供与性基有するスチレン誘導体(*p*MOS, α MOS)とアルコールと共に直接重合溶液に添加したところ、ポリメタクリル酸メチルにスチレン誘導体を介しアルコール由來のアルコキシ基でキャップされたポリマーが生成した。ここでは、まず添加したスチレン誘導体がポリメタクリル酸メチル末端にラジカル付加することで、電子供与性基の導入により求核置換反応に対し活性なハロゲン末端へと変換され、添加したアルコールにより置換反応を受けたものと考えられる。さらに、各種官能基有するアルコールを使用することで、極めて簡便かつ広範な末端機能化が可能になった(図5)。

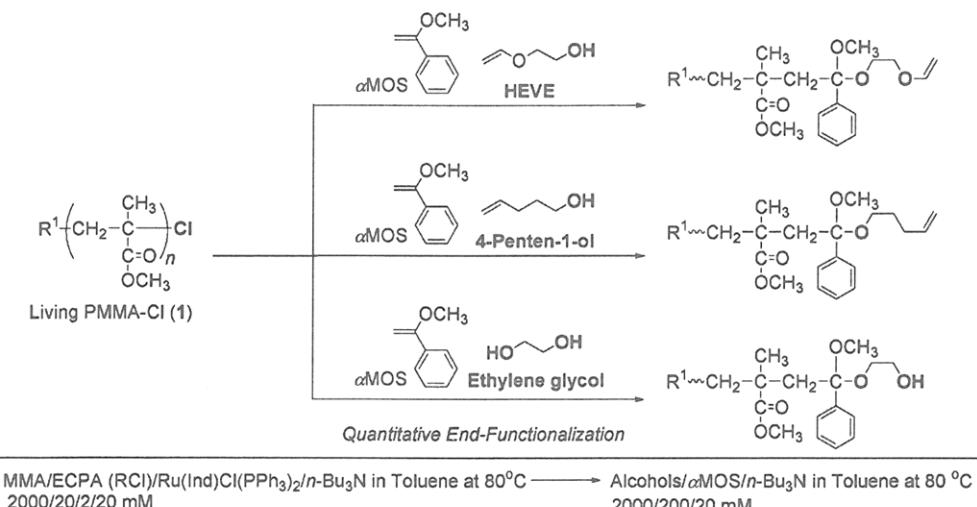


図5. 電子供与性基有するスチレン誘導体とアルコールを用いた末端機能化

さらに、種々の末端変換反応を応用し、両末端官能性ポリマー(テレケリックポリマー)を合成後、このポリマーを鎖延長化することにより、官能基配列制御ポリマーの合成へと展開している⁶⁾。

3. 機能性星型ポリマー

一般にリビング重合法を用いると、直鎖状リビングポリマー鎖を少量のジビニル化合物(架橋剤)で結合することにより、多数の枝ポリマーで囲まれたミクロゲル核を有する星型ポリマーを合成できる(図6)。この核は、架橋構造にも関わらず枝ポリマーで囲まれているため、種々の溶媒に可溶化され、さらにナノサイズで外界から孤立した空間とみなすことができる。そこで、従来単なる枝ポリマーの固定化剤との認識であったミクロゲル核を、官能基耐性の高いリビングラジカル重合法により直接機能化し、特異なミクロゲル機能場創出へと展開したので、その例について紹介する。

Ru(II)-Bearing Microgel Star Polymers by Living Radical Polymerization

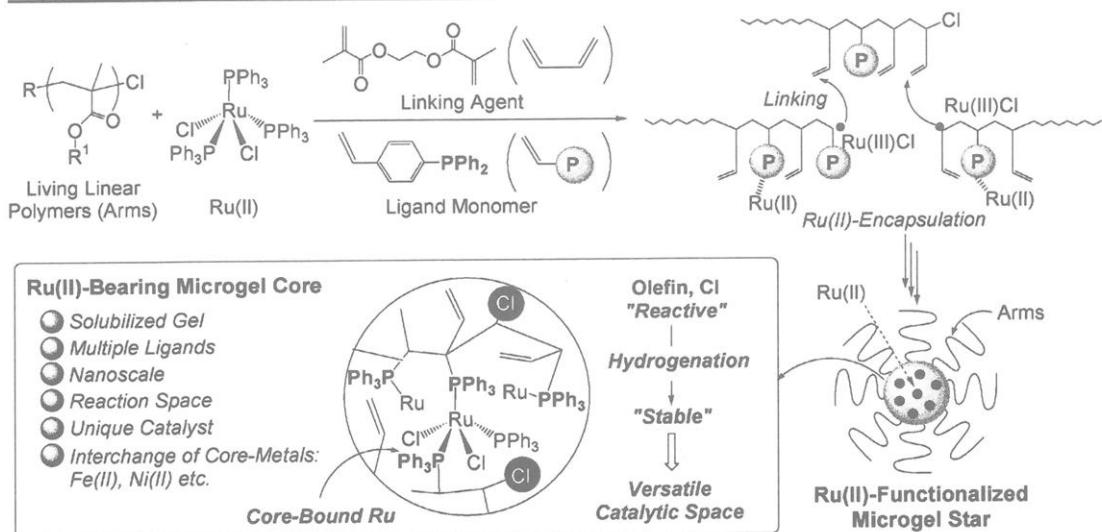


図 6. リビングラジカル重合による核に直接ルテニウム重合触媒を導入した星型ポリマーの合成と機能

3-1. 星型ポリマー触媒：ミクロゲル反応場の構築

我々はこれまでに、枝ポリマーをジビニル化合物で架橋する際に、金属錯体に配位可能なホスフィン配位子有するスチレン誘導体も同時に共重合させることで、核にホスフィン配位子とルテニウム重合触媒を直接取り込んだ星型ポリマーを合成できることを見出した(図 6)⁷⁾。この星型ポリマーは、アルコールの酸化反応やケトンの(水中)還元反応に有効であり、高い触媒活性と特異な基質選択性、さらに空気下でも触媒リサイクルが数回可能といった高い安定性を有する触媒として機能した。

また、このポリマーを水溶性リン化合物[P(CH₂OH)₃]を用いた配位子交換反応により、容易に核内ルテニウムを除去でき、空孔型リン配位子星型ポリマーを合成できた。さらに、この核には種々の金属錯体や金属塩(FeBr₂, NiBr₂ etc)を容易に導入でき、新規金属星型ポリマー触媒の合成も可能となった。しかしながら、ラジカル反応等さらに広範な有機反応場としてミクロゲル核を用いるためには、核内に少量残存する未反応オレフィンや末端ハロゲンを水素化する必要があった。

そこで、前述のハロゲン水素化反応(2-1)を用い、核内に残存する未反応オレフィンやハロゲンを水素化後、水溶性リン化合物で核内ルテニウム錯体を除去したところ、水素化された空孔型リン配位子星型ポリマー(白色固体)の合成に成功した(図 7)⁸⁾。

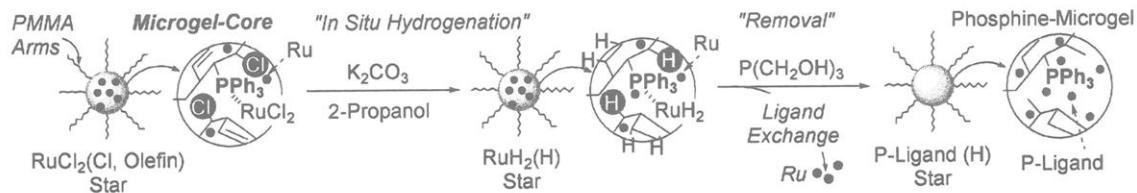


図 7. リン配位子星型ポリマーの連続合成

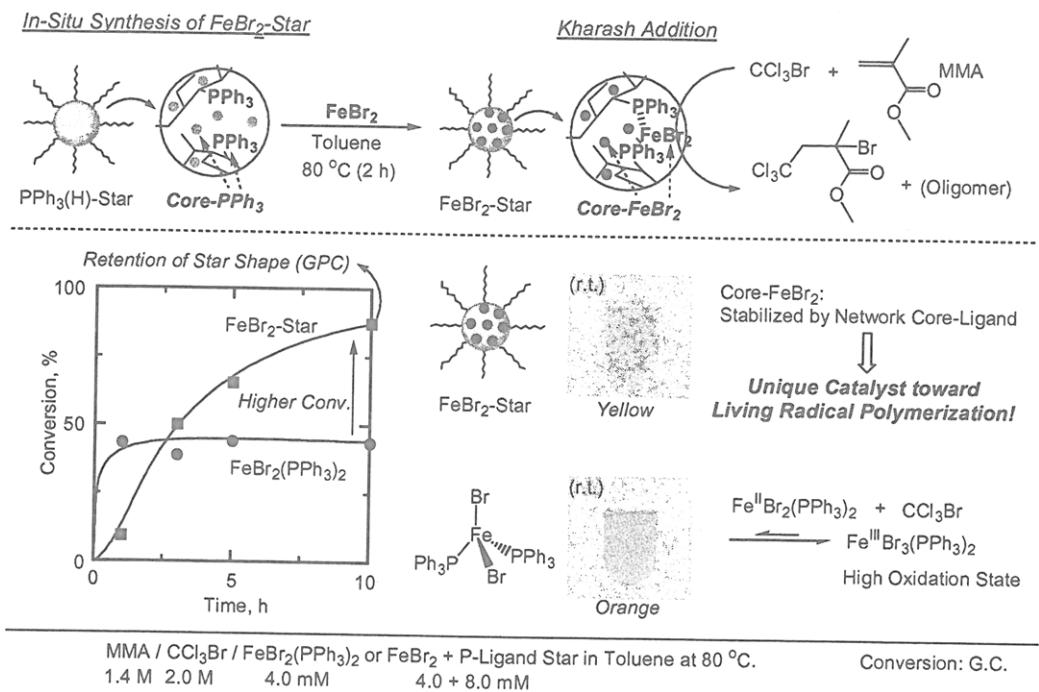


図 8. 鉄含有星型ポリマー触媒によるラジカル付加反応

以上より、ラジカル反応に適した星型ポリマーリン配位子が得られたため、ここに臭化鉄(FeBr_2)を導入し、 FeBr_2 坦持星型ポリマー触媒を合成した(黄色)。この触媒をハロゲン化合物(CCl_3Br)とメタクリル酸メチル(MMA)のラジカル付加(Kharash 付加)反応に用いたところ(図 8)、速やかに高収率(~90%)まで反応が進行した。一方、核内鉄錯体に類似構造と考えられる $\text{FeBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (黄色)を用いたところ、収率 50%程度で停止し、高酸化状態の鉄錯体が蓄積したためと考えられるオレンジ色に変化した。

以上から、架橋構造のミクロゲルに鉄錯体を坦持させることで、高活性かつ安定な触媒を合成できることが分かった。更に、反応使用後の星型ポリマー触媒のサイズ・形態は使用前と全く変化なく、ラジカル反応に対しても極めて安定な触媒及び高分子配位子の創成に成功した。現在、この星型ポリマー触媒を用いたリビングラジカル重合も検討中である。

3-2. 刺激応答性ミクロゲル：大きく、柔らかく、両親媒性かつ温度応答性の核

これまでミクロゲル星型ポリマーは、小さく硬く疎水性の核を有するものが大半であった。そこで、新たに長鎖ポリエーテルスペーサー(PEG)有するジビニル化合物(PEGDMA:2)を直鎖状枝ポリマーの架橋剤として用い、核が大きく柔らかく両親媒性かつ温度応答性の星型ポリマー(S1)をリビングラジカル重合により合成した(図 9)。予想通り、従来の短いスペーサー長有する架橋剤(1)を用いたときと比べ、ほぼ同じ枝ながら回転半径が大きくなつた。また、PEG ミクロゲル核(スペーサー)部位は、¹H NMRにより観測可能なほど(架橋剤 1 の場合：観測不可)運動性の高さを有していた。このことから、従来に比べ核が大きく、運動性の高い(柔らかい)星型ポリマーが合成できたことが分かった^{9a)}。

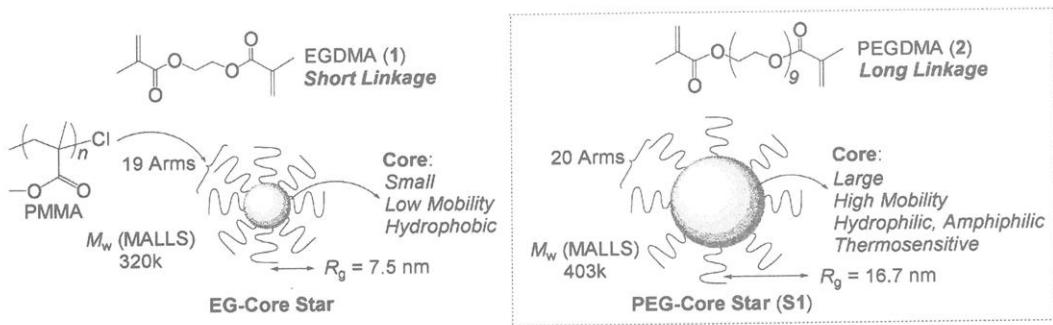


図 9. 核が大きく柔らかい両親媒性の星型ポリマー

さらに、このミクロゲル核への親水性色素(オレンジ G)の取り込みを検討した。PEG 核有する星型ポリマー(S1)をクロロホルムに溶解し、ここに溶媒に不溶の色素を加え攪拌後ろ過したところ、核に色素を取り込んだ星型ポリマー(S2)が得られた。更に、ここに水を加え攪拌したところ、水層に色素が移動し、核から色素が除去できた(S3)。また、この取り込み・放出挙動は可逆的であった^{9b)}。現在これらの機能を踏まえ、その他アルカリ金属の取り込みや核架橋構造の精密制御、さらに特異な空間を生かした高選択的な分子認識へと展開している。

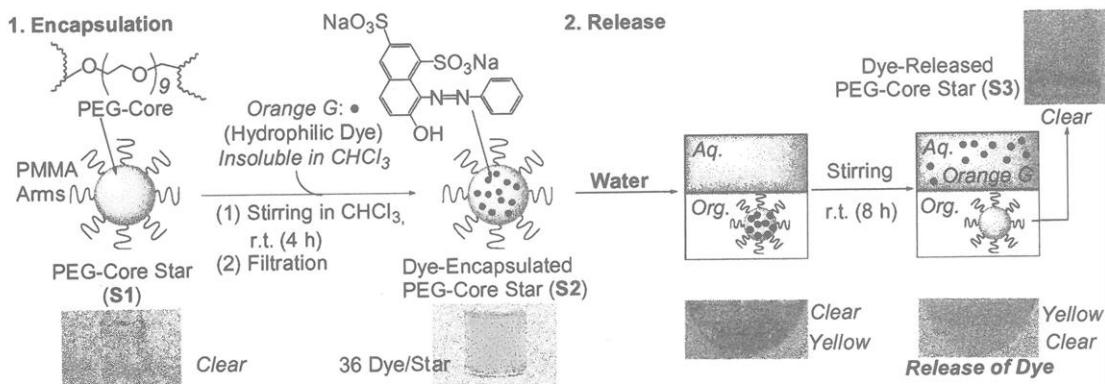


図 10. 星型ポリマーによる親水性色素の取り込み・放出

5. おわりに

本稿では、リビングラジカル重合を用いた機能性高分子の合成及び機能について、最近の結果をまとめた。リビングラジカル重合の発展により従来では困難とされてきた末端官能性ポリマーや機能性ミクロゲル星型ポリマー、更には官能基配列制御ポリマーの合成が可能となった。今後、リビングラジカル重合法に代表される精密重合法の更なる発展により、高機能化に向けた高度な分子設計が可能になると期待している

文献

- 1) (a) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, 高分子学会予稿集, **43**, 1792 (1994). (b) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- 2) 総説 : (a) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001). (b) 上垣外正己, 澤本光男, 現代化学, **6**, 34 (2001). (c) 安藤剛, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子論文集, **59**, 199 (2002). (d) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rec.*, **4**, 159 (2004).
- 3) 澤本光男, 上垣外正己, 安藤剛, 化纖研講演集, **56**, 61 (1999); **57**, 9 (2000); **58**, 1 (2001); **59**, 21 (2002); **60**, 9 (2003); **61**, 11; (2004); **62**, 73 (2005); **63**, 1 (2006); **64**, 19 (2007).
- 4) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Sawamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11014 (2006).
- 5) K. Nakatani, M. Ouchi, M. Sawamoto, 高分子学会予稿集, **56**(1), 226 (2007); **56**(2), 2459 (2007).
- 6) M. Katsume, M. Ouchi, M. Sawamoto, 高分子学会予稿集, **56**(2), 2462 (2007).
- 7) (a) T. Terashima, M. Kamigaito, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5288 (2003). (b) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 4966 (2006). (c) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **40**, 3581 (2007).
- 8) T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, 高分子学会予稿集, **55**(1), 2437 (2006).
- 9) H. Kojima, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, 高分子学会予稿集, **56**(1), 474 (2007); **56**(2), 2461 (2007).

ヘリックスペプチドトライアングルの合成と分子ダイポール工学

石川 孝仁・吉田 健太郎・森田 智行・木村 俊作

Makoto Fukuda, Junji Sugiyama, Tomoyuki Morita, Shunsaku Kimura

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. 緒言

有機分子を用いたナノサイエンスが様々な分野で注目を集めている。ナノサイエンスの発展には、分子レベルでの精密な構造制御が必要である。近年、材料化学の分野では、より巨大かつ複雑な分子を用いる傾向があるが、分子が大きくなるにつれて、共有結合だけによる精密な構造制御は、合成上大きな困難を伴うようになる。そこで、巨大分子あるいは分子集合体のような分子システムの構造制御には、水素結合、静電相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用といった非共有結合型相互作用を利用する手法が提案されてきた。このような背景の下、我々は、分子が有するダイポールに注目し、ダイポール-ダイポール相互作用を利用した構造制御や機能化を検討している。ダイポール-ダイポール相互作用は方向性をもつ相互作用であり、分子設計によりダイポールの大きさも比較的自由に可変できる。さらに、外部から電場を印加すると、電場方向にダイポールが配向するトルクを分子は受けことから、刺激応答性を分子に賦与する等の機能化にも利用できる。

本研究では、3本のヘリックスペプチド鎖を、平面内に正三角形状に配置した、新規三角形分子「ヘリックスペプチドアレイ」を2種類設計・合成した。一つは、共有結合によりヘリックスペプチド同士を head-to-tail 型で繋ぎ、環状構造としたもので¹⁾、他は、ヘリックスペプチドの中央から伸ばしたリンカーをベンゼン環の1, 3, 5位に結合することで一つにまとめたもので、N末端とC末端間に働くダイポール-ダイポール相互作用により正三角形構造をとれるように設計されている²⁾。これらの合成したヘリックスペプチドアレイの溶液中、あるいは金属基板上におけるコンホメーションを種々の測定により解析し、分子構造に及ぼすダイポール-ダイポール相互作用の効果について検討した。

ヘリックスペプチドの一次構造は、アラニン(Ala)と2-アミノイソ酪酸(Aib)の交互配列を有する6量体あるいは9量体である。以前の研究より、これらのペプチドは分子鎖長がミディアムであることから 3_{10} ヘリックス構造をとると予想される。9量体ヘリックスペプチドでダイポールは約30Dに及ぶと計算される。

2. 共有結合型環状ヘリックスストライアングル

3本のヘリックスペプチドを環状に繋げた HT30 の構造式を Fig.1 に示す。

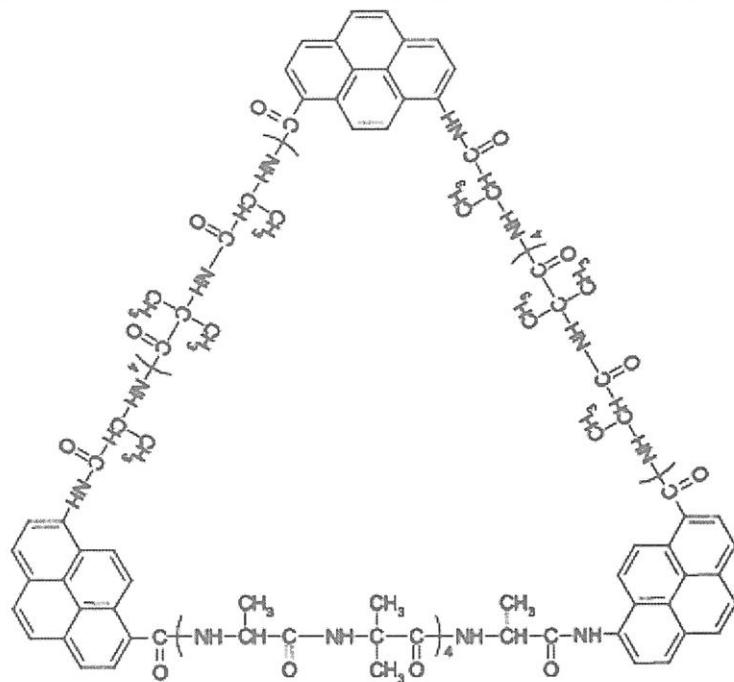


Fig.1 Molecular structure of HT30 where three helices are covalently connected to form an equilateral triangle. The angles of 60° are composed of 8-aminopyrene-1-carboxylic acid.

Fig.2 に合成スキームを示した。線状 30 量体の保護基を除去し環化反応を行ったところ、環化収率は約 22%と高いものであった。HT30 の分子量は 2815 であり、单一分子量を有する大環状化合物の合成としてもユニークである。高い環化収率は、角成分に用いた 8-aminopyrene-1-carboxylic acid と辺成分に用いたシリンドー形状のヘリックスペプチドとの組み合わせによるコンホメーションの制約が線状 30 量体の末端同士の分子内反応を促進したためと考えられるが、さらに、ヘリックスペプチドの N 末端のダイポールに基づく部分正電荷と C 末端の部分負電荷との間のダイポール-ダイポール相互作用も環化反応に貢献していると考えられる。

HT30 のメタノール溶液の CD 測定を行ったところ、 205nm に負のコットン効果が観測され、予想通り 3_{10} ヘリックスをとっていることが示された。

そこで、HT30 の分子構造を geometry optimization により求めた(Fig.3)。この環状ペプチドは、一辺が 3.8nm の正三角形構造を形成しており、また、 1.1nm の辺を有する正三角形の内孔を有することがわかった。平面構造の厚みは 1.2nm であり、ヘリックス軸は若干水平から傾いている。

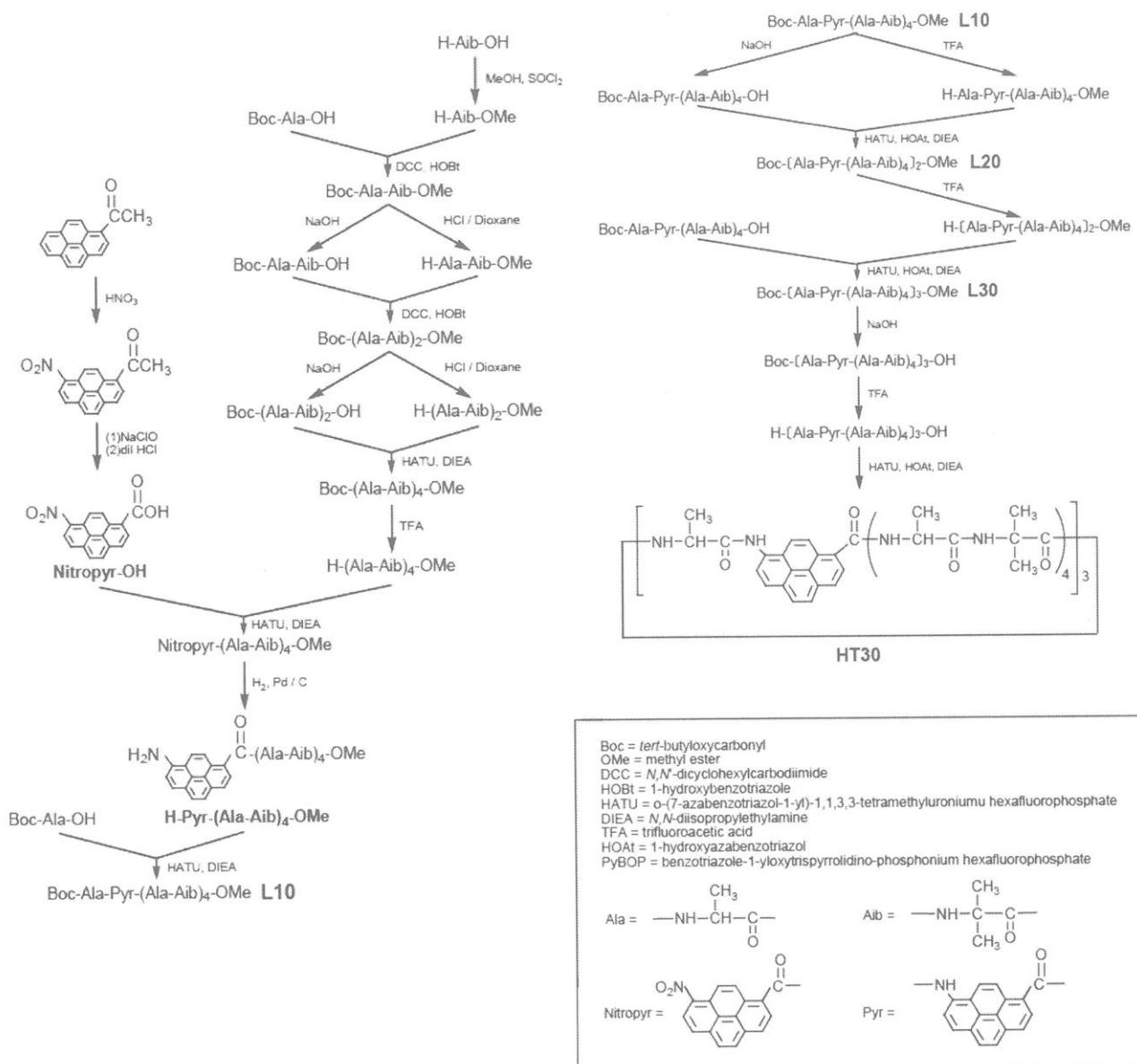


Fig.2 Synthetic scheme of HT30.

HT30 を空気/水界面に展開し単分子膜を調製した。 π - A 曲線より、分子占有面積を求めたところ、 6.4 nm^2 であり、Fig.3 で示した計算結果から求めた単分子の面積、 6.3 nm^2 とよく一致した。この HT30 単分子膜は、金基板に定量的にトランスファーすることが可能であった。

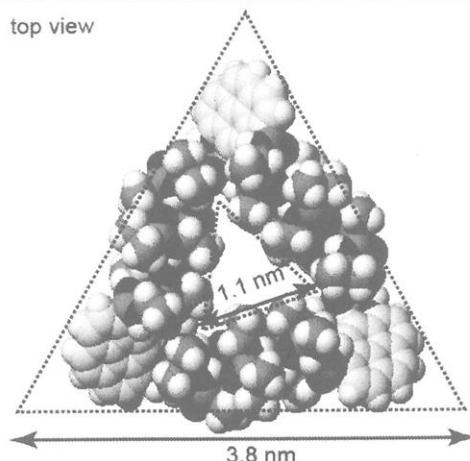


Fig.3 The optimized geometry of HT30.

金基板上にトランスファーした HT30 単分子膜を、長鎖アルキル基を有するチオール誘導体で処理することにより、表面ロタキサンの調製を試みた(Fig.4)。Fig.4 に示した S-C8、S-C12、S-C18 で単分子膜を処理しても基板を洗浄すると HT30 は表面から消失した。長鎖アルキル鎖のキャップとしてピレンを末端に有する S-Pyr を用いても洗浄操作により基板表面にはロタキサンが残らなかった。そこで、ポルフィリンをキャップとし、2 本鎖型の SS-Por を用いて金基板表面でのロタキサン形成を試みたところ、金基板表面に稠密にトランスファーした HT30 の 20%程度が、基板洗浄後にも基板表面に残ることがわかり、ロタキサン形成が示された。

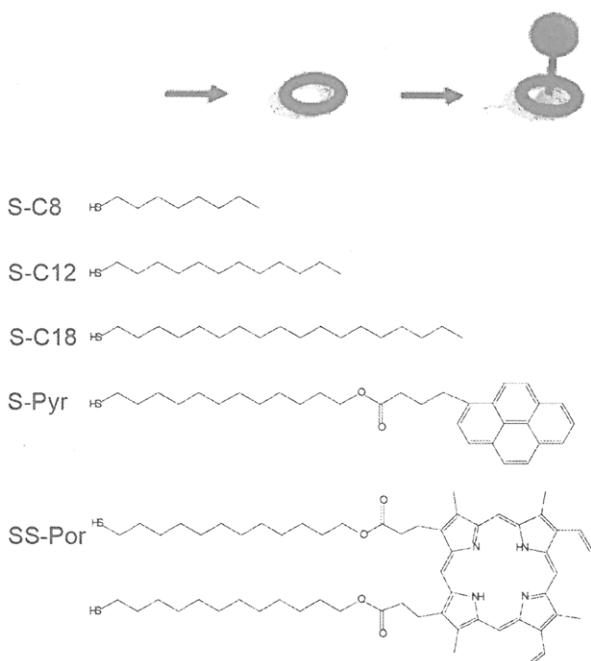


Fig.4 Illustration of formation of rotaxane at the gold surface. Molecular structures for the examined axle molecules are indicated but only SS-Por was successful for anchoring HT30 on the surface.

3. 非共有結合型ヘリックスストライアングル

非共有結合型ヘリックスストライアングルの構造式を Fig.5 に示す。また、合成スキームを Fig.6 に示した。tri9 のエタノール中での CD 測定より、3 本の 9 量体ペプチドは 3_{10} ヘリックス構造をとっていることがわかった。3 本のヘリックスペプチドが同一平面にある初期構造を用いて geometry

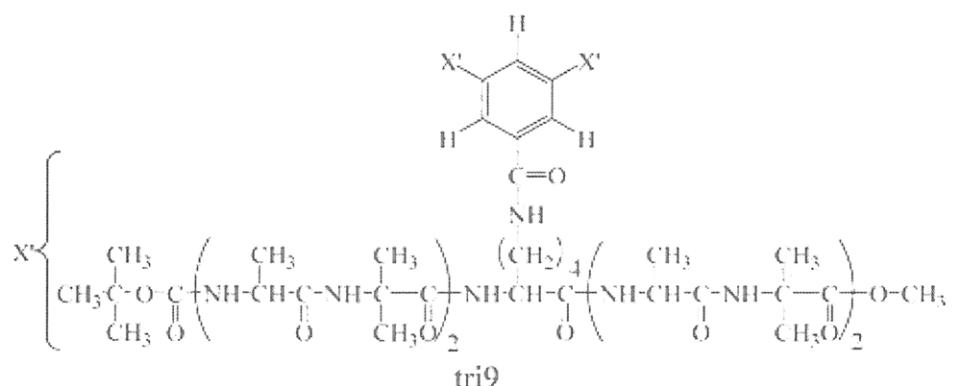


Fig.5 Molecular structure of the noncovalent type of the helix triangle.

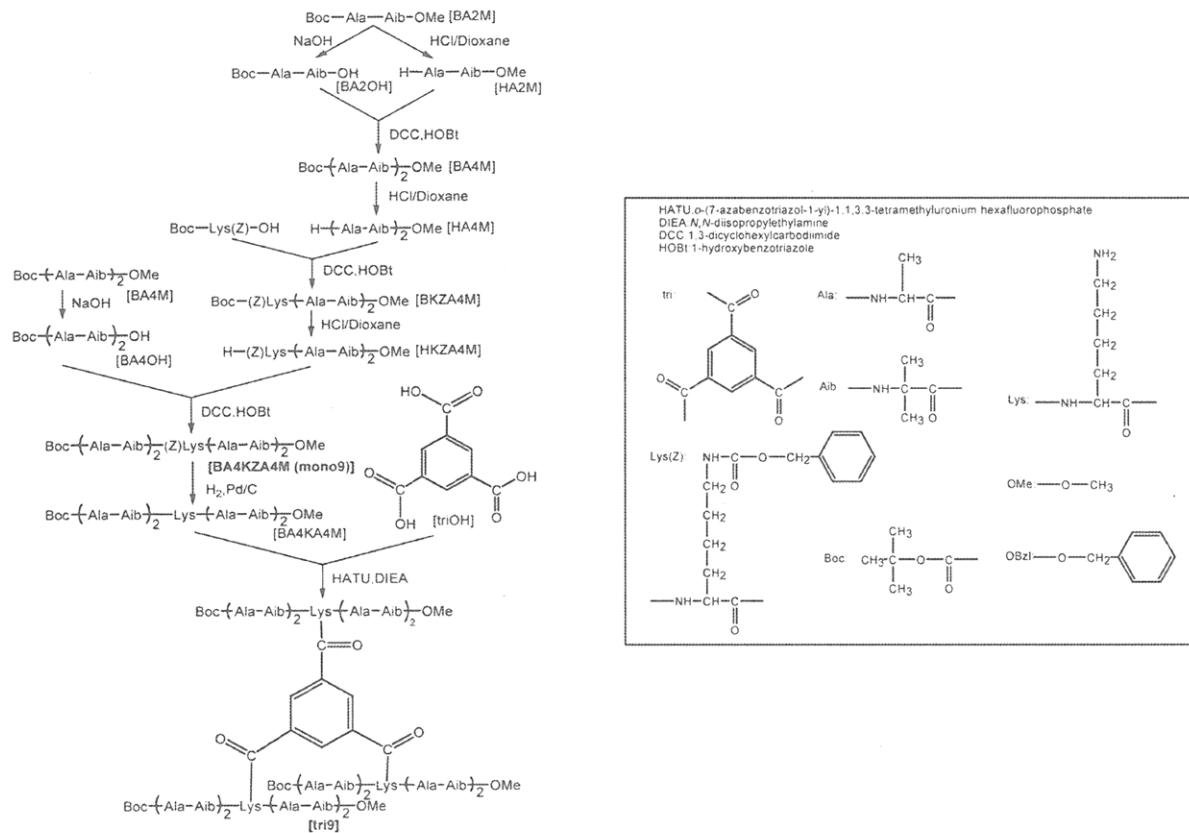


Fig.6 Synthetic scheme of tri9.

optimizationを行った結果を Fig.7 に示す。

3本のヘリックスペプチドが、末端同士を近接して正三角形構造をとっていることがわかる。溶液中での ¹³C NMR 測定により、各炭素の T1 測定を行った。 tri9 ではヘリックス領域の Ala 残基の C_α 炭素について、ほぼ同じ緩和時間が得られたが、対象化合物として測定した 9 量体ヘリックスペプチドでは、分子鎖の中央部から両末端へと向かうにつれて緩和時間が長くなった。この結果は、tri9において正三角形構造をとり、3本のヘリックス鎖の末端間にダイポール-ダイポール相互作用が働き、末端のセグメント運動性が減少したためと考えられる。

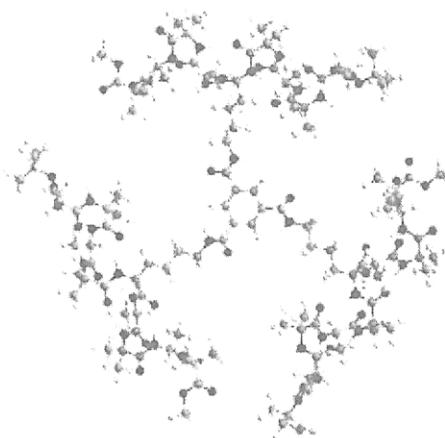


Fig.7 Geometry optimization of tri9 starting from the initial conformation of the planar structure.

tri9 の 3 本のヘリックスペプチドの N 末端保護基を除去し、リポ酸を結合したヘリックストライアングルを、金基板表面に固定化した。予め、金基板表面にドデカンチオール自己組織化膜を調製しておき、この基板をペプチド溶液に浸漬することで固定化を行った。AFM 観察イメージを Fig.8 に示す。3 本のヘリックスペプチドは、金基板表面では、基板に対して垂直方向から 57° の傾き角で比較的立つような

状態で固定化されていることがわかった。また、ペプチド同士は集合体を形成しやすく、ドデカンチオール自己組織化膜中に容易に埋め込まれることもわかった。

4. 結語

ダイポールーダイポール相互作用は、分子内に複数のダイポールを有するセグメントが存在する場合、分子構造を決める因子となりうることがわかった。今後の検討課題であるが、共有結合型ヘリックストライアングルでは、環状に繋がったヘリックスペプチドを通して、光励起によって生成するカチオンホールが、ダイポールの影響下に定まった方向に流れ、環電流となるかどうかを検証する。一方、非共有結合型ヘリックストライアングルでは、金基板上に固定化したペプチドのヘリックスセグメントの配向が、外部からの電場印加で変化するかどうかを検証し、分子メモリとしての応用を検討する。

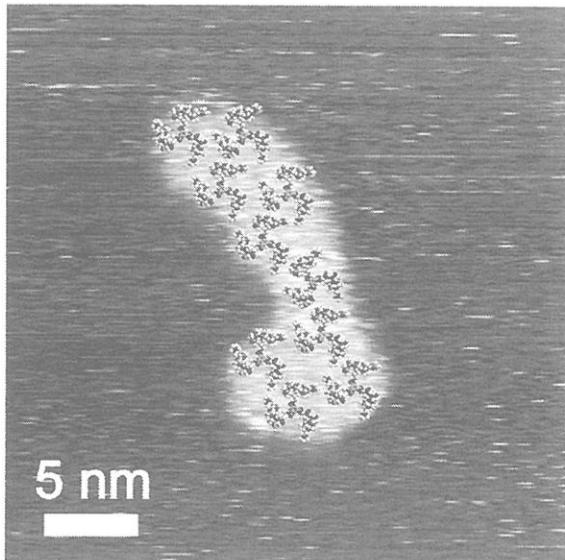


Fig.8 AFM image of the tri9 derivative having lipoic acid residues at N terminals embedded in a dodecanethiolate self-assembled monolayer.

参考文献

- 1) K. Yoshida, S. Kawamura, T. Morita, S. Kimura, Helix Triangle: Unique Peptide-Based Molecular Architecture, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8034-8041 (2006)
- 2) T. Ishikawa, T. Morita, S. Kimura, Unique Helical Triangle Molecular Geometry Induced by Dipole-Dipole Interactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1483-1491 (2007)

ジェランゲルの圧縮変形挙動

瀧川敏算, 浦山健治, 堀中順一, 田岡悠太

Toshikazu Takigawa, Kenji Urayama, Jun-ichi Horinaka, Yuta Taoka

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. はじめに

高分子ゲルはさまざまな分野への応用が期待されている。構造材料としての高分子ゲルに求められる性質は優れた力学特性であろう。とりわけ、「高強度」が要求されるのであろう。応力とひずみが線形である領域（線形領域）の力学挙動を調べるとかたさの指標である弾性率が得られ、非線形の領域まで調べると材料の破壊に関する知見を得ることができる。高分子ゲルの力学物性を調べた研究は非常にたくさんある。線形領域での力学物性だけでなく非線形領域での破壊現象を調べた例も多い。また、ゲルを粘弹性固体とみなし、粘弹性解析を行った研究も少なくない。しかしながら、多様なゲルの物性データを系統立てて調べ、構造と物性の普遍的な関係を抽出するまでにはいたっていない。

ジェランは食品工業でよく用いられている多糖である。加熱してジェランを溶解させた水溶液は室温まで冷却するとゲルになる。もちろん、ゲルができるためにはジェランの濃度はある臨界値以上であることが必要であるが、この濃度以上のジェラン水溶液からは透明で高強度のハイドロゲルが得られる。室温付近では、ゲル中のジェラン分子は二重らせん構造をとっており、らせん構造部分あるいはそれらの凝集体が架橋点となっていると考えられている。

ジェランハイドロゲルの力学物性は多くの研究者により調べられている。それらの中でも中村らによるジェランハイドロゲルの圧縮変形・破壊挙動に関する研究¹⁾は非常に興味深い。彼らは、円柱状としたジェランゲルの圧縮過程での変形挙動を種々の変形速度下で調べた。速い速度で圧縮すると比較的小さなひずみのところで破壊が起こる（キンクバンドが発生する）が、圧縮速度をきわめて遅くするとゲルはマクロなレベルでは破壊せず非常に大きなひずみまで圧縮できることを示した。また、非常に遅い圧縮速度では、圧縮方向に垂直な方向のゲルのサイズは変形途中でほとんど変化せず、最終的にゲルは“せんべい”状になることも見出した。これは圧縮過程で溶媒（水）が流出するためであるが、最終的な形状がせんべい状になるのはゲルを弾性体と考えると理解できない現象である。弾性体なら変形前後の形状が相似であるのがエネルギー的に最も安定だからである。

本研究では、2種類の拘束条件下でジェランハイドロゲルの圧縮試験を行い、破壊することなくせんべい状にまで圧縮できる条件を調べた。

2. 実験

実験に用いたジェランは和光純薬（株）製の市販品であり、重量平均分子量はおよそ 3×10^5 であった。溶媒には水を用いた。円盤状のゲル試料はジェラン溶液を型枠に流し込んだ後 2°Cまで冷却しその温度で 12h 保持することにより作製した。

圧縮試験には汎用の引張試験機（UTM-4-100, 東洋ボールドウイン）を非常に遅い速度で圧縮できるように改造したものを使用した。この装置では、圧縮速度 (v) を 0.005 mm/min から 100

mm/min の範囲で変えることができる。本研究実験では、Fig. 1 に示した 2 種類の拘束条件下でゲルを圧縮した。どちらの条件の場合も、ゲルの乾燥を防ぐために実験は流动パラフィン中で行った。

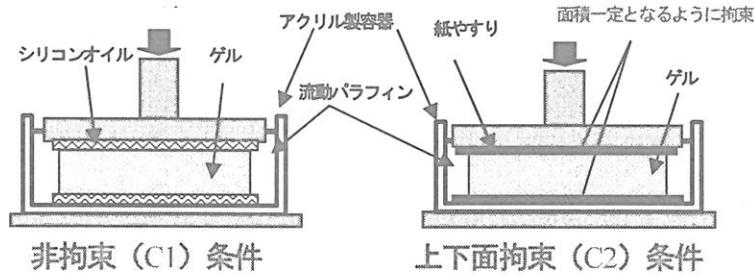


Fig. 1 2 種類の拘束条件 : C1 条件と C2 条件

C1 条件では、ゲル試料と試験機の治具（円盤）との間の摩擦を避けるために、試料と上下の円盤の間に比較的粘度の高いシリコンオイル (DMS-T41, Gelest Inc, USA; 10,000 cSt) を塗布している。C2 条件では、試料と円盤との間の接触面積が圧縮途中でも変化しないように、試料—円盤間に紙やすりを挿入し摩擦抵抗を大きくしている。実験はすべて 25°C で行った。圧縮変形下での応力 (σ) とひずみ (ε) は以下の式により計算した。

$$\sigma = \frac{f}{S_0}$$

$$\varepsilon = -\frac{d - d_0}{d_0}$$

ここで、 f および S_0 はそれぞれ力と初期の接触面積である。 d は試料の厚さであり、 d_0 は d の初期値である。

3. 結果と考察

Fig. 2 は C1 条件下での圧縮試験の結果である。 v と破壊ひずみの間には、 v が小さくなるほど破壊ひずみは小さくなるが、C1 条件下ではどの圧縮速度の場合もゲルはせんべい状になる前に破壊した。Fig. 3 は C2 条件下での同様の試験の結果である。C2 条件下では、 v が非常に小さい場合 ($v = 0.05 \text{ mm min}^{-1}$ と $v = 0.005 \text{ mm min}^{-1}$) には、ゲルはマクロなレベルでは破壊することなく、せんべい状に圧縮することができた。

拘束条件の違いによる圧縮挙動の差異を調べるために、応力緩和を調べた。結果を Fig. 4 に示す。この図には、C1 と C2 条件での曲線を

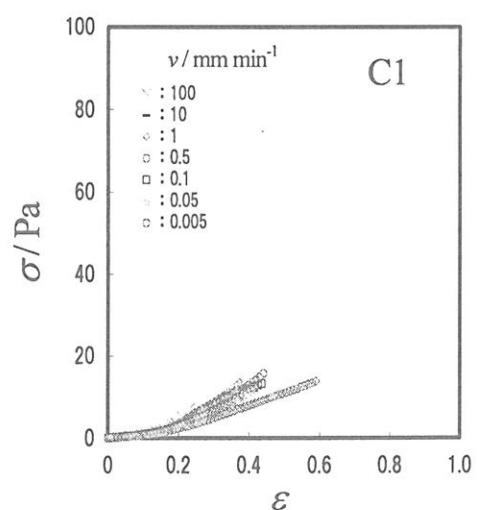


Fig. 2 C1 条件下での σ - ε 曲線

あわせて掲載している。 ε_0 と σ_0 とはそれぞれ印加した初期ひずみと初期応力である。Fig. 5 は応力緩和過程でのゲルの直径 (D) の時間変化である。ここで、 D_0 は圧縮直後の D である。C2 条件の場合には、 D は場所により異なる。図中の C2 条件での D は直径の最大値を使っている。

Fig. 4 からわかるように、約 10% のひずみを印加したときには、C1 および C2 のどちらにも応力緩和が現れるが、応力の減少の程度は C2 の方が大きくなっている。これらに対応する D の時間変化曲線 (Fig. 5) をみると、C2 条件下での応力緩和過程では試料の D は時間とともに減少するが、C1 条件下での応力緩和過程ではゲルの D はほとんど変化しないことがわかる。C2 条件下では応力緩和の間に溶媒（水）が系外に流出する。しかし、C1 条件下ではゲルの体積には変化がみられず、純粹に力学的な緩和だけが起こっている。C2 条件でさらに大きなひずみを印加すると極端に大きな応力緩和が起こる (Fig. 4)。このときには非常に大きな体積減少も起こっている (Fig. 5)。

応力緩和過程で際立った体積変化が起こるかどうかが、ゲル試料をせんべい状に圧縮できるかどうかを決定しているように思われる。C2 条件下では、試料にかかるひずみは不均一になる。厚さ方向でのひずみ分布を考えると、最も大きなひずみが加わっているのは中央部（試料の厚さを d とすると $d/2$ のところ）であることがわかる。この部分には大きなひずみがかかるため、試料中にミクロなスケールでの破壊が起こる。このような破壊が起こると、溶媒は容易に流出できるようになり、体積の減少に伴う大きな応力緩和が生じることになる。C1 条件下では、ひずみ分布は一様であるため、ミクロなレベルでの破壊は確率的にしか起こらない。このため、溶媒の流路も形成されにくく、応力緩和の程度も小さいのであろう。

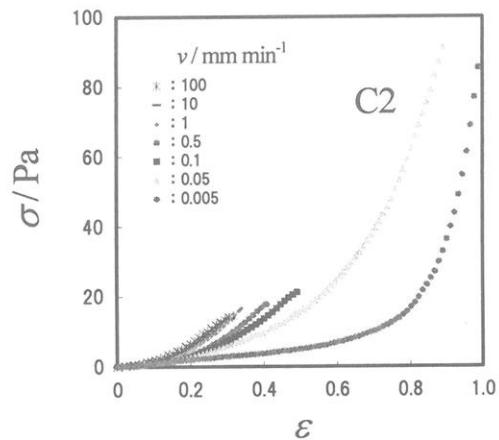


Fig. 3 $\sigma - \varepsilon$ 曲線

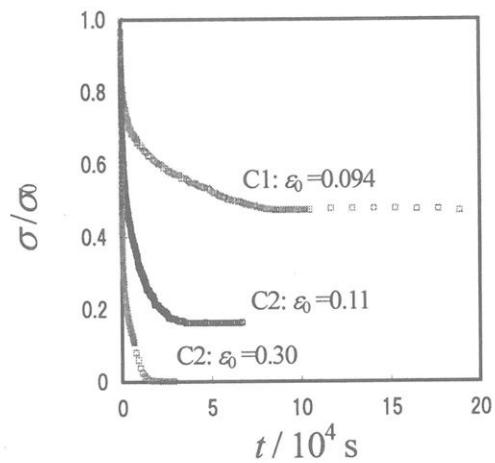


Fig. 4 応力緩和曲線

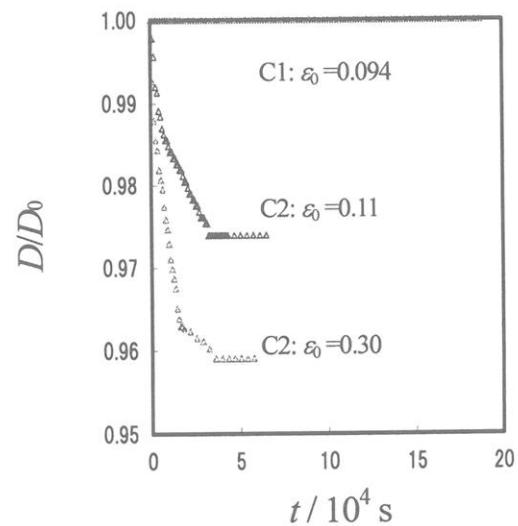


Fig. 5 直径の時間変化曲線

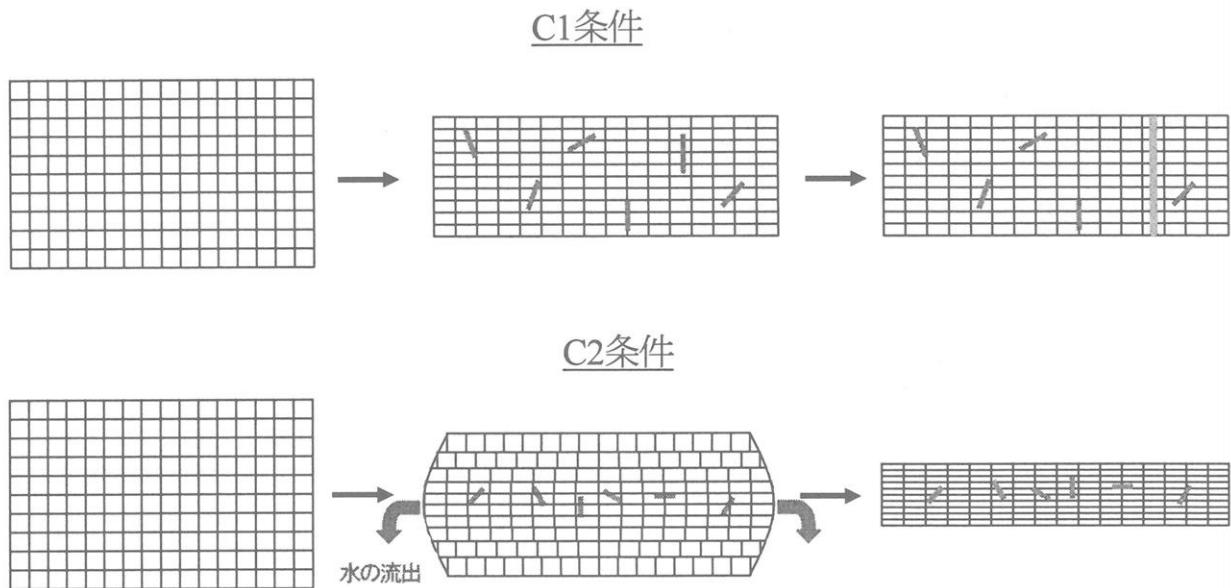


Fig. 6 C1 および C2 条件での圧縮・破壊挙動の模式図

Fig. 6 に C1 および C2 条件での圧縮挙動とミクロなレベルでの破壊機構の模式図を示す。C1 条件下ではミクロなレベルでの破壊からマクロなレベルでの破壊が起こるが破壊の起こる場所はランダムである。C2 条件下ではミクロなレベルでの破壊が試料の中心部で起こり、溶媒流出のための流路が形成される。溶媒が流出すると高分子濃度の上昇が起こる。濃度の上昇がマクロなレベルでの破壊を阻害するため、C2 条件ではミクロなレベルからマクロなレベルでの破壊への進展が起こりにくくなる。このため、C2 条件ではせいべい状への圧縮が可能になるのであろう。

参考文献

- 1) K. Nakamura et al, *Food Hydrocolloids*, **15**, 247-252 (2001).

人工材料による補体系の活性化—特にPEG修飾した表面で—

有馬祐介，戸田満秋，岩田博夫

Yusuke Arima, Mitsuaki Toda, and Hiroo Iwata

京都大学再生医科学研究所

1. 緒言

人工材料が体液と接触すると、タンパク質の吸着、補体・凝固系の活性化、免疫細胞の接着など、様々な生体応答が起こる。これらの応答は、血漿タンパク質と人工材料との相互作用によって開始される。血液と接触する生体材料やバイオセンサーを開発するためには、これらの相互作用の制御が重要である。このため、血液などの体液と材料表面の相互作用について広範に研究されてきた。インプラント材料による不必要的生体反応を引き起こすことを避ける手法の一つに、タンパク吸着、細胞接着に対する材料表面の不活性化がある。ポリエチレングリコール(PEG)による人工材料の表面処理は、非特異的なタンパク吸着および細胞接着を抑制することから、体液と接触する人工材料に広く用いられている[1]。また、製薬分野においても、タンパク薬剤の抗原性の被覆や薬物担持ナノ粒子の血中半減期の延長などのためにPEGが用いられている[2-4]。しかし、PEG修飾リポソームによる過敏症の発生[5-8]や血中からの急速な排出[9]など、予期しない生体反応が報告されている。これらの反応には補体系が関与していると考えられているが[10]、詳細な機構はまだ明らかではない。PEG修飾材料を医療および製薬分野へ応用するため、補体タンパク質とPEG修飾材料表面との相互作用の理解が必要となる。

異物反応の一つである補体系の活性化は、古典経路、第二経路、レクチン経路の3つからなる事が知られている。また、人工材料が血液と接触する場合は、補体タンパク質C3bの表面への固定化によって主に第二経路による活性化が引き起こされることが報告されている[11]。本研究では、末端にヒドロキシル基(-OH)またはメトキシ基(-OCH₃)を有するPEGで修飾された表面での補体活性化を調べた。表面に沈着したC3b量を調べるために、表面プラズモン共鳴(SPR)装置を用い、表面への血清タンパクの吸着量、さらに、抗C3b抗体を用いて吸着タンパク層中のC3bの量を調べた。

2. 実験

2-1. PEG修飾表面の作製

クロム1 nm、金49 nmを蒸着した光学ガラス板(BK-7; 25 × 25 × 1 mm)を

(11-mercaptoundecyl)tri(ethylene glycol) (HS-TEGOH: SensoPath Technologies)の 1 mM エタノール溶液、または、 α -mercaptoethyl- ω -methoxypolyoxyethylene (HS-mPEG: Mn = 5000, NOF Corp.) の 4 mM エタノール/水混合 (6:1) 溶液に 24 時間浸漬することで、PEG 修飾した表面を作製した (図 1)。実験には作製直後および一定期間デシケータ保存したものを用いた。また、HS-mPEG で修飾した基板については、15 W 殺菌ランプを 15-120 分間照射したものも用いた。

PEG 修飾表面は、フーリエ変換赤外分光一高感度反射法 (FTIR-RAS)、X 線光電子分光法 (XPS)、水接触角測定により評価した。表面に存在するヒドロキシル基存在量を評価するために、PEG 修飾表面をトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) で処理した後に XPS 測定を行った。

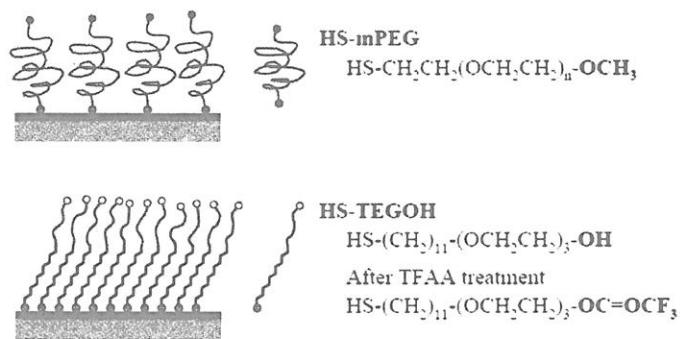


図 1. PEG 修飾表面の模式図

2-2. SPR によるタンパク吸着挙動の観察

SPR 装置は自作のものを用いた[12]。PEG 修飾した基板を SPR フローセルにセットし、1.5 mM CaCl₂ および 10 mM MgCl₂ を含む veronal buffer (VB) を還流させた。その後、ヒト血液から精製した正常ヒト血清 (NHS) を VB で 10% 希釀したものまたは 100% NHS を 90 分間流し、続いて VB を 20 分間流して洗浄した。次に、吸着タンパク層の組成を調べるため、VB に 1% となるよう希釀した抗血清または抗体 (抗 C3b, C1q, アルブミン, 免疫グロブリン G (IgG), IgM) を 90 分間流し、続いて VB を 20 分間流した。以上の過程における反射光強度の経時変化を共鳴角変化へ換算した。タンパク吸着量は以下の式を用いて算出した[12]。

$$\text{タンパク吸着量 (ng/cm}^2\text{)} = 500 \times \text{共鳴角変化 (mDA)}$$

補体活性化を阻害する場合、10 mM ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) を含む VB (EDTA-VB) を、補体古典経路を阻害する場合、2.5 mM ethylene glycol-bis[β -aminoethyl ether]-N,N,N',N'-tetraacetec acid (EGTA) および 10 mM MgCl₂ を含む VB (EGTA-Mg²⁺) を用いて同様の実験を行った。

3. 結果

3-1. PEG 修飾表面のキャラクタリゼーション

50 nm の金蒸着膜上に形成された HS-mPEG および HS-TEGOH 吸着層の表面

表 1. PEG 修飾表面の水接触角および表面組成

Contact angle (means \pm SEM, $n = 3$)	Atomic compositions							
	SAM			SAM treated with TFAA				
	C	O	S	C	O	S	F	
HS-mPEG	29.6 \pm 0.5	63.7 (66.9)	34.0 (32.3)	2.3 (0.8)	59.3	33.4	3.1	4.2
HS-TEGOH	35.6 \pm 0.6	78.8 (77.3)	18.8 (18.2)	2.4 (4.5)	68.2	16.0	1.6	14.2

性状を水接触角およびXPSを用いて評価した。表1にはその結果を示す。いずれの表面についても、親水性のPEGの導入によって表面は親水性となった。また、XPS測定から得られた表面の原子組成比は分子構造から推察される値とほぼ一致した。表面をTFAA処理した場合、HS-TEGOH表面ではヒドロキシル基とTFAAがエステル結合したためにフッ素原子の増加が顕著に見られた。また、FTIR-RASの結果から、両表面でC-O-C伸縮およびエーテルCH₂の伸縮に帰属されるピークが、HS-TEGOH表面ではアルキル鎖CH₂の伸縮に帰属されるピークが確認された。以上の結果から、図1に示すようなPEGを有する吸着層が金薄膜上に形成されたと考えられる。

3-2. PEG修飾表面上での補体活性化

図2(a)には、HS-mPEGおよびHS-TEGOH表面にVB、10%NHS/VB、VBを続けて流した際の共鳴角の経時変化を示す。HS-mPEG表面へ10%NHSを流すと、直後に共鳴角は増加するものの、VBで洗浄するとすぐに減少した。これは表面上を流れる溶液の屈折率変化に由来するものである。VBで洗浄後の共鳴角変化がタンパク吸着量を表すが、HS-mPEG表面では低い値を示した(55 ng/cm²)。一方、HS-TEGOH表面の場合、10%NHSを流すことで共鳴角は時間と共に増加し、タンパク吸着量は高い値を示した(1250 ng/cm²)。また、図2(b)には、タンパク吸着層を有する表面へ抗C3b抗体を流した際の共鳴角変化を示す。HS-mPEG表面に比較してHS-TEGOH表面では多くの抗体が結合した(HS-mPEG: 200 ng/cm², HS-TEGOH: 900 ng/cm²)。このことから、HS-TEGOH表面には血清暴露により多量のC3bが沈着したことが示された。

補体活性化は暴露する血清濃度によって大きく異なることが報告されている。そこで100%NHSを用いて同様の実験を行った。タンパク吸着量および抗C3b抗体結合量は、HS-mPEG表面では32および0 ng/cm², HS-TEGOH表面では1200および970 ng/cm²であった。これらの値は10%NHSと同程度であり、本実験に

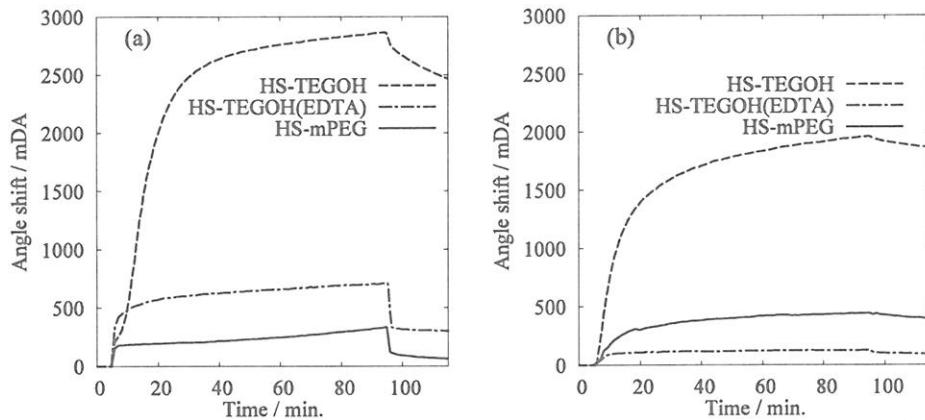


図2. HS-TEGOH および HS-mPEG 表面へ 10% NHS (a) および 1% 抗 C3b 抗体を暴露した際の SPR センサーグラム。図には、10 mM EDTA を含む 10% NHS を HS-TEGOH 表面へ暴露させた際の結果も含む。

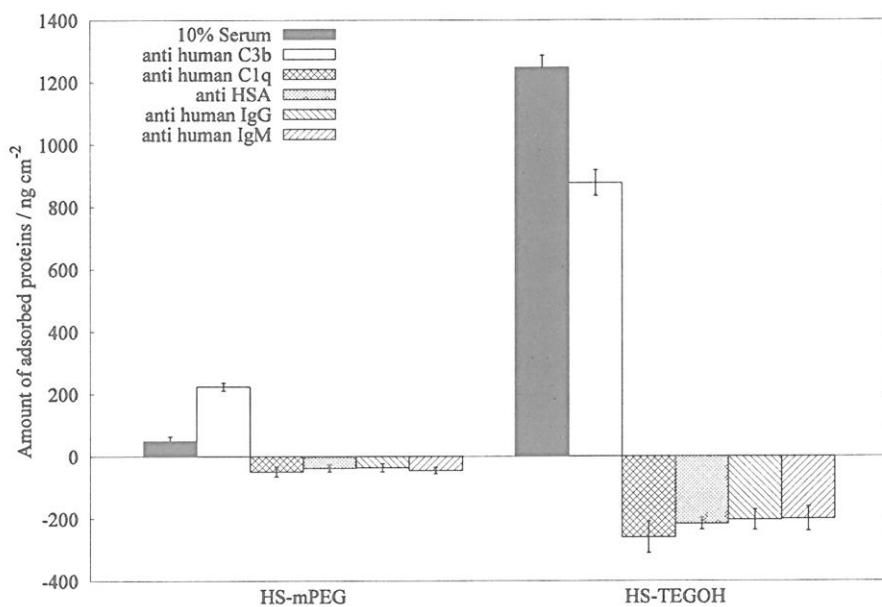


図3. HS-TEGOH および HS-mPEG 表面への 10% NHS 中におけるタンパク吸着量および各種抗体の結合量。

において血清濃度は補体活性化に影響しないことが示された。

補体活性化には Ca^{2+} および Mg^{2+} が必要であることから、EDTA を添加することで補体活性化を阻害することが可能である。図2には、10 mM EDTA を添加した 10% NHS を HS-TEGOH 表面に暴露させた際のタンパク吸着挙動を併せて示している。EDTA の添加によってタンパク吸着および抗 C3b 抗体の結合は大きく抑制された。このことから、EDTA 存在下では HS-TEGOH 表面はタンパク非吸着表面であるが、 Ca^{2+} , Mg^{2+} 存在下では補体活性化によって多量の C3b が沈着することが明らかとなった。

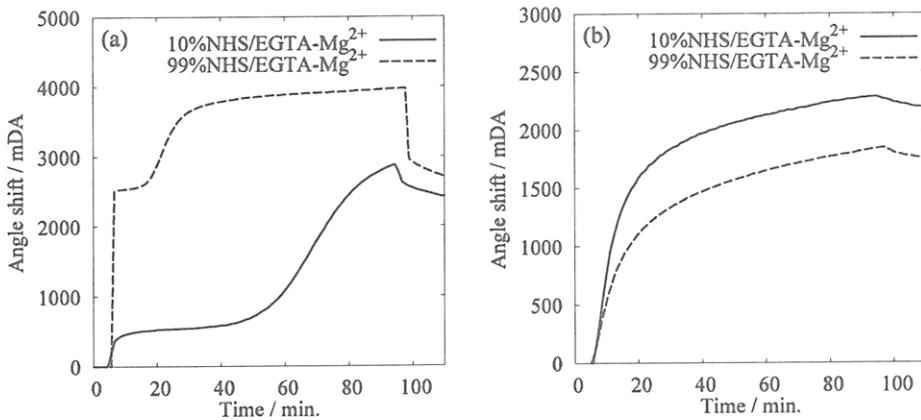


図4. HS-TEGOH および HS-mPEG 表面へ 10 mM EGTA および 2.5 mM MgCl₂ を含む NHS (10%, 99%) (a) および抗 C3b 抗体 (b) を暴露した際の SPR センサーグラム。

図3には、PEG修飾表面へのタンパク吸着量および各種抗体の結合量を示す。タンパク吸着量および抗C3b抗体結合量はHS-TEGOH表面の方が多かった。また、両表面ともに抗C3b抗体以外の抗体の結合は見られなかった。吸着量が負を示しているのは、弱く吸着したタンパク質が抗体溶液暴露中に遊離したためと考えられる。この結果から、HS-mPEG表面はタンパク非吸着および補体不活性であることが分かった。一方、HS-TEGOH表面は、EDTA存在下ではタンパク非吸着であるが、EDTA非存在下では補体系を強く活性化することが明らかとなつた。これは、末端のヒドロキシル基によって補体第二経路が活性化されたと考えられる。

HS-TEGOH表面での補体活性化について、EGTA-Mg²⁺を添加し、古典経路を阻害した際のタンパク吸着挙動を調べた。図4には、EGTA-Mg²⁺を添加した10%および99%NHS中のタンパク吸着および抗C3b抗体結合挙動を示す。10%NHS中では約40分、99%NHS中では約10分の遅延が見られた後、タンパク吸着量は急激に増加した。また、抗C3b抗体も多く結合した。さらに、NHS暴露後、2%SDSを用いて洗浄した場合、血清濃度、EGTAの有無に関わらず吸着タンパク質の70-80%は溶出されなかつた。これらの結果から、HS-TEGOH表面による補体活性化は、末端ヒドロキシル基に固定化されたC3bを介した第二経路によって開始されたものと考えられる。

3-3. HS-mPEG表面の安定性

図5(a)には、常光、室温下にてデシケータ保存したHS-mPEG表面へ10%NHSを暴露させた際のタンパク吸着挙動を示す。2日間保存した表面の場合、血清暴露後10分までタンパク吸着は見られなかつたが、その誘導期間後、吸着量は徐々に増加した。また、保存期間が長くなるに従つて誘導期間は短くなつた。血清暴露90分後はいずれの表面でのタンパク吸着量は700-800 ng/cm²とほぼ同じ値

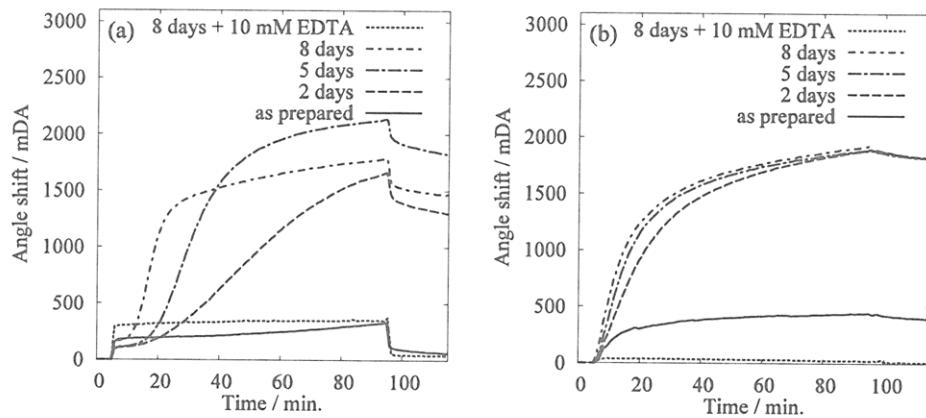


図 5. 作製直後および 2, 5, 8 日間室温保存した HS-mPEG 表面へ 10% NHS (a) および抗 C3b 抗体 (b) を暴露した際の SPR センサー グラム。図には、8 日間保存した HS-mPEG 表面へ 10 mM EDTA を含む 10% NHS を暴露させた際の結果も含む。

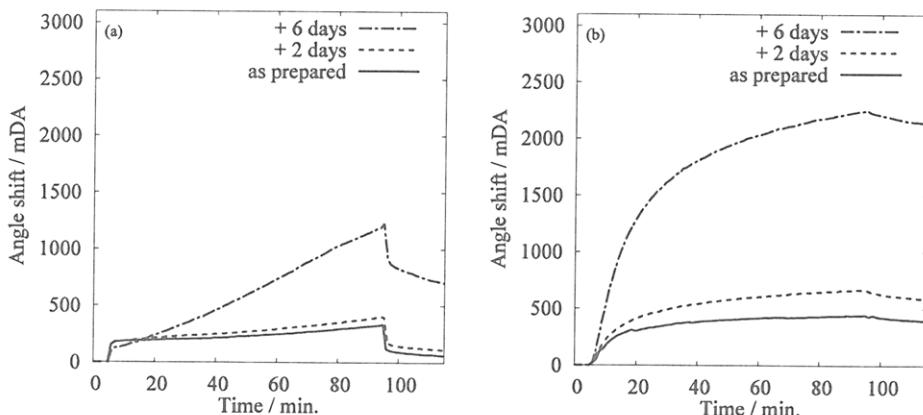


図 6. 作製直後および 4°C, 暗所にて 2, 6 日間保存した HS-mPEG 表面へ 10% NHS (a) および抗 C3b 抗体 (b) を暴露した際の SPR センサー グラム。

を示した。図 5(b)には、血清暴露後の表面へ抗 C3b 抗体溶液を流した際の挙動を示す。保存したいずれの表面についても、抗 C3b 抗体は同程度結合した。これらの結果から、HS-mPEG 表面は室温保存により劣化し、補体系を活性化することが示された。図 5 には、8 日間保存した HS-mPEG 表面へ EDTA 添加血清を暴露させたときの結果を併せて示す。EDTA により補体活性化を阻害した場合、タンパク吸着および抗 C3b 抗体の結合は見られなかった。このことから、保存した HS-mPEG 表面上には、非特異的なタンパク吸着を抑制するに十分な PEG 鎖が存在していることが分かった。

図 6 には、4°C、遮光下で保存した HS-mPEG 表面へ 10% NHS を暴露した際のタンパク吸着および抗 C3b 抗体の結合挙動を示す。保存期間の増加に伴ってタンパク吸着量および抗体結合量は増加したが、その度合いは室温、常光保存時よりも低くなつた。このことから、冷暗所での保存は、表面の劣化速度すなわ

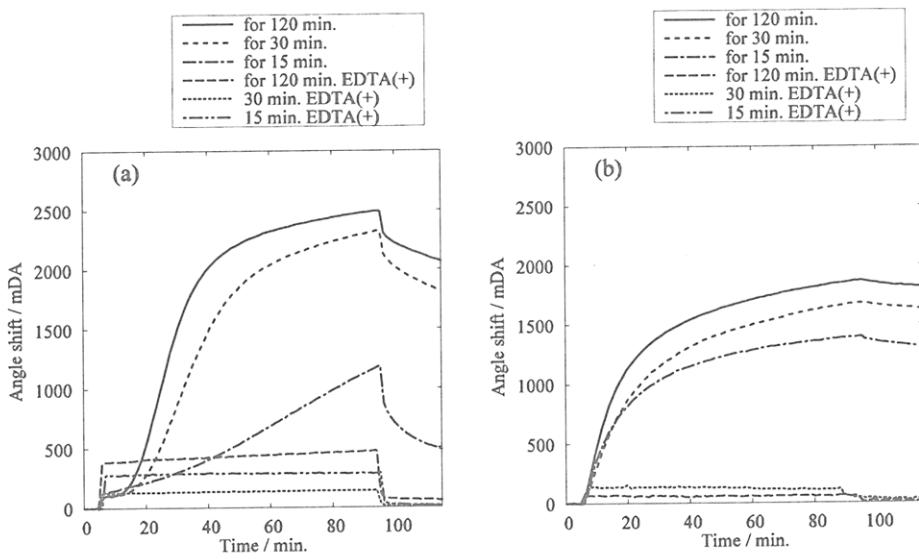


図 7. 15, 30, 120 分間 UV 照射した HS-mPEG 表面へ 10% NHS (a) および抗 C3b 抗体 (b) を暴露した際の SPR センサーグラム。図には、UV 照射した HS-mPEG 表面へ 10 mM EDTA を含む 10% NHS を暴露させた際の結果も含む。

ち補体活性化能を獲得する速度を低減させることができた。

保存後の HS-mPEG 表面を XPS, FTIR-RAS, 水接触角測定により調べた。保存による表面性状の明確な変化は見られなかった。また、ヒドロキシル基やその他の求核基の存在を調べるために、保存した表面を TFAA 処理し、XPS を用いて調べたが、明確な表面へのフッ素原子の導入量の変化は見られなかった。

3-4. HS-mPEG 表面への UV 照射の影響

HS-mPEG 表面の保存による補体活性化が PEG 鎮の酸化に起因するものであるか確認するために、HS-mPEG 表面を UV 照射によって酸化させ、血清へ暴露させた。図 7 には、UV 照射した表面へのタンパク吸着および抗 C3b 抗体結合挙動を示す。15 分間 UV 照射した表面では、約 20 分の誘導期間の後、吸着量は徐々に増加し、抗 C3b 抗体も結合した。また、UV 照射時間の増加に伴って誘導期間は短縮し、その後吸着量は急激に增加了。さらに、UV 照射した表面へ EDTA 添加血清を暴露させた場合、タンパク吸着および抗 C3b 抗体の結合は観察されなかった。以上のことから、UV 照射した HS-mPEG 表面へのタンパク質の沈着は補体活性化に由来することが示された。この挙動は、常光下、室温保存した表面と同様の傾向であった。

以上の結果から、HS-mPEG 表面の長期保存および UV 照射中の酸化によって、補体活性化を惹起する官能基が表面に導入されたと考えられる。現段階では官能基の特定には至っていないが、PEG の酸化による副生成物であると考えられる。

4. 考察

人工材料上における多くの生体反応は材料表面上へのタンパク吸着によって開始されると考えられている。このため、タンパク吸着の抑制について多くの研究が行われてきた。そのなかで、PEG を用いた生体材料およびバイオセンサーの表面修飾は、タンパク質の非特異吸着を抑制する有効な方法である。例えば、高分子表面への PEG の導入[1]やオリゴエチレングリコール（繰り返し単位 2-7）を末端に有するアルカンチオールの自己組織化单分子膜（SAM）[13,14]はタンパク吸着を抑制することが報告されている。しかし、その一方で、PEG 修飾表面や PEG 修飾リポソームによる補体活性化が報告されている[5-9,15-18]。

補体タンパク質と PEG 修飾表面との相互作用に関する研究は、主に血清中に放出される補体フラグメント（C3a, SC5b-9 など）の定量によって評価されてきた[15-18]。我々は表面上での補体活性化挙動を SPR 装置を用いて *in situ* 測定し、ヒドロキシル基を有する SAM 上では第二経路を介して補体系が活性化されることを報告してきた[12,19]。アルブミンなどの单一組成のタンパク質溶液中では、ヒドロキシル基を有する SAM 上へのタンパク吸着量は低いことが報告されている。しかし、血清のような多種類のタンパク質を含む場合、タンパク吸着挙動は大きく異なる。このような挙動の違いは PEG 修飾表面についても予想される。本研究では、末端官能基の異なる PEG で修飾した表面上での補体活性化について、SPR を用いて検討した。

HS-TEGOH 表面へのタンパク吸着は、アルブミン、IgG、フィブリノーゲンなどのタンパク質を用いて調べられており、これらのタンパク質の吸着は抑制されることが報告されている[13,14]。しかし、今回の結果では 10% NHS 中で多量のタンパク質が吸着し、吸着タンパク質は主に C3b であることが明らかとなつた（図 1）。

材料表面上での補体活性化は、血清タンパク質の非特異吸着と密接な関係にあると考えられる。人工材料が血清と接触すると、補体活性化が起こる以前にタンパク吸着が起こる。初期のタンパク吸着層中に免疫グロブリンが含まれる場合、それが起点となり古典経路を介して補体活性化が起こる[20]。しかし、EDTA 添加によって補体活性化を阻害した場合、HS-TEGOH 表面へのタンパク吸着量は非常に低かったことから ($< 30 \text{ ng/cm}^2$)、非特異的なタンパク吸着は抑制されていることが示された（図 1）。また、EGTA-Mg²⁺によって古典経路を阻害した場合、タンパク吸着の遅延が見られるものの、EGTA 未添加と同程度のタンパク吸着量および抗 C3b 抗体結合量であった（図 3）。さらに、吸着したタンパク質の 70-80% は 2% SDS でも溶出されなかった。以上の結果から、HS-TEGOH 表面での補体活性化は、末端ヒドロキシル基への C3b の固定化から開始し、第二経路を介して起こったと考えられる。

HS-TEGOH 表面と対照的に、末端にメトキシ基を有する HS-mPEG 表面では、表面作製直後は補体活性化が見られなかった。しかし、室温、常光下で 2 日間保存することで補体系を強く活性化した（図 5）。冷暗所保存では補体活性化能は低減された（図 6）。また、短時間の UV 照射によっても補体活性化が誘発された（図 7）。PEG は光、高温、遷移金属イオンなどによって酸化されることが報告されており[21]、酸化された PEG によって補体活性化が惹起されたと考えられる。一方、EDTA 添加により補体活性化を抑制した場合、いずれの HS-mPEG 表面にもタンパク吸着は見られなかった。このことから、酸化後の HS-mPEG 表面ではタンパク質との相互作用を低減させるに十分な PEG 鎖は保持されているものの、酸化により導入された官能基のために HS-TEGOH 表面と同様、第二経路を介して補体活性化を惹起したと考えられる。

数日間保存した HS-mPEG 表面では、タンパク質が沈着し始めるまでに誘導期間が見られ、その誘導期間は保存期間の増加に従って短縮した（図 5）。これらの結果は、酸化された HS-mPEG 表面におけるタンパク質の沈着は、単純なタンパク吸着を反映するものではないことを示唆している。第二経路を介する補体活性化は、液中に存在する補体タンパク質 C3 が加水分解や分解酵素によって C3a と C3b に分解する過程から開始される[11]。分解によって生成した C3b 中の反応性チオエステル結合は、構造変化によって求核基の攻撃を受けやすい表面に露出される。この C3b は人工材料表面に存在するヒドロキシル基などの求核基と共有結合し、材料表面に固定化される。この過程の反応速度は、生成した C3b の濃度と PEG の酸化によって生じた求核基の表面密度によって決定される。保存期間の増加に伴って求核基の表面密度も増加するため、タンパク質の沈着速度が増加し、誘導期間が短縮したと考えられる。表面に結合した C3b は C3 分解酵素である C3bBb を形成し、表面近傍の C3 を分解する。この自己触媒的な正のフィードバックによって材料表面への C3b の沈着速度は加速されるために、誘導期間後の急激なタンパク吸着挙動が SPR で観察されたと考えられる。このように、通常では観察されない SPR センサーグラムの形状は、PEG 鎖の酸化と補体活性化機構を考慮することで説明できる。

5. 結論

二種類のモデル表面、HS-TEGOH および HS-mPEG 表面を用いて、PEG 修飾表面における補体活性化について調べた。HS-TEGOH 表面では、末端のヒドロキシル基のために補体活性化が起こり、多量の C3b が表面に沈着した。一方、HS-mPEG 表面は、作製直後は補体系を活性化しないものの、保存および UV 照射による酸化によって補体系を強く活性化した。PEG による表面修飾は材料表面とタンパク質間の相互作用を低減させるが、血液と接触する場合には末端官

能基や酸化安定性を考慮する必要がある。

参考文献

- [1] J.M. Harris, *Poly(ethylene glycol) chemistry: Biotechnical and biomedical applications*. New York: Plenum Press, 1992.
- [2] M.L. Nucci, D. Shorr, A. Abuchowski, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, **6**, 133-151 (1991).
- [3] J.M. Harris, R.B. Chess, *Nat. Rev. Drug. Discov.*, **2**, 214-221 (2003).
- [4] R.Duncan, *Nat. Rev. Drug. Discov.*, **2**, 347-360 (2003).
- [5] B. Uziely, S. Jeffers, R. Isacson, K. Kutsch, D. Wei-Tsao, Z. Yehoshua, E. Libson, F.M. Muggia, A. Gabizon, *J. Clin. Oncol.*, **13**, 1777-1785 (1995).
- [6] S. de Marie, *Leukemia*, **10**, S93-S96 (1996).
- [7] D.S. Alberts, D.J.Garcia, *Drugs*, **S4**, 30-45 (1997).
- [8] K.M. Skubitz, A.P. Skubitz, *Anticancer Drugs*, **9**, 45-50 (1998).
- [9] P. Laverman, A.H. Brouwers, E.T.M. Dams, W.J.G. Oyen, G. Storm, N. Van Rooijen, F.H.M. Corstens, O.C. Boerman, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **293**, 996-1001 (2000).
- [10] S.M. Moghimi, J. Szebeni, *Prog. Lipid. Res.*, **42**, 463-478 (2003).
- [11] K. Rother, G.O. Till, G.M. Hänsch, editors. *The complement system; 2 nd revised edition*. Berlin: Springer, 1998. p. 487-504.
- [12] I. Hirata, Y. Morimoto, Y. Murakami, H. Iwata, E. Kitano, H. Kitamura, Y. Ikada, *Colloids Surf. B*, **18**, 285-292 (2000).
- [13] C. Pale-Grosdemange, E.S. Simon, K.L. Prime, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 12-20 (1991).
- [14] K.L. Prime, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10714-10721 (1993).
- [15] E.L. Chaikof, E.W. Merrill, A.D. Callow, R.J. Connolly, S.L. Verdon, K. Ramberg, *J. Biomed. Mater. Res.*, **26**, 1163-1168 (1992).
- [16] A. Kidane, K. Park, *J. Biomed. Mater. Res.*, **48**, 640-647 (1999).
- [17] M.B. Gorbet, M.V. Sefton, *J. Biomed. Mater. Res.*, **74A**, 511-522 (2005).
- [18] H.S. Jang, K.E. Ryu, W.S. Ahn, H.J. Chun, H.D. Park, K.D. Park, Y.H. Kim, *Colloids Surf. B*, **50**, 141-146 (2006).
- [19] I. Hirata, Y. Hioki, M. Toda, T. Kitazawa, Y. Murakami, E. Kitano, H. Kitamura, Y. Ikada, H. Iwata, *J. Biomed. Mater. Res.*, **66A**, 669-676 (2003).
- [20] P. Tengvall, A. Askendal, I. Lundström, *J. Biomed. Mater. Res.*, **35**, 81-92 (1997).
- [21] R. Hamburger, E. Azaz, M. Donbrow, *Pharm. Acta Helv.*, **50**, 10-17 (1975).

ステレオブロック型ポリ乳酸の特性

平田雅之・木村良晴

Masayuki Hirata・Yoshiharu Kimura

京都工芸繊維大学大学院博士後期課程・同大学院 工芸科学研究科 教授

1. はじめに

生分解性プラスチック、生体吸収性の医用材料として開発されてきたポリ乳酸（PLA）は、再生可能資源（バイオマス）から合成される生物由来のバイオベースポリマーであることが重要視されるようになり、非石油由来の環境適合性材料としての役割が期待されるようになった。すなわち、バイオマス由来であるため石油由来の材料とは異なり、廃棄や焼却によって大気圏に新たな炭酸ガスの負荷を生じない（カーボンニュートラル）素材である。また、生分解性をも有するため、環境負荷を引き起こしにくいという特徴も有している。

PLAには、光学異性体である poly(L-lactic acid) (PLLA) と poly(D-lactic acid) (PDLA) があり、通常は前者が用いられている。PLAは直接重縮合法（溶融重縮合法）もしくはそれにより得られたオリゴマーからラクチドを合成し、その開環重合法（ラクチド法）で合成されており、高分子量体が容易に得られる後者が工業的に利用されている。（図1）また、光学異性体である PLLA と PDLA を混合すると融点が単独ポリマーよりも 50°C高いステレオコンプレックスという結晶形態が形成されることもよく知られており、これらを組み合わせることにより幅広い特性を有する材料が得られる。このように、PLA 材料は優れた利点を有するにも関わらず、未だ汎用化には至っていない。それは、ポリエステルやナイロンといった従来のプラスチック材料に比べて、合成コストが高いこと、結晶形成速度が遅いこと、耐熱性等の性能面で劣っていることなど、解決すべき課題が多く残っているためである。このような PLA 材料に対するイノベーションとしてステレオコンプレックス型ポリ乳酸（sc-PLA）の開発が進められている

2. ステレオコンプレックス型ポリ乳酸（sc-PLA）

PLLAは、通常分子鎖が 10/3 螺旋構造をとり、斜方晶 ($T_m = 180^\circ\text{C}$) を形成するが、十分な耐熱性が見込めないため、PLLA 単独では 120°C以上の耐熱性を要求される分野で使用することは困難である。それに対して PLLA と PDLA を混合して得られるステレオコンプレックスの結晶（Sc 結晶：ラセミ結晶）では、分子鎖が 3/1 螺旋構造をとり三斜晶を形

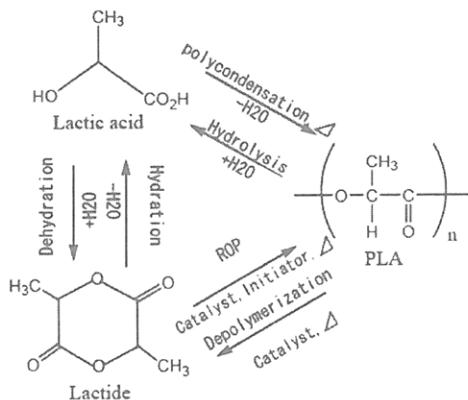


図 1. PLA の一般的合成方法

成しており、PLLA 単独結晶に比べて 50 °C 高い融点 ($T_m = 230$ °C) を示す¹⁾。そのため、従来の石油由来材料に匹敵する耐熱性を有する PLA 材料となり得る。

表1にsc-PLAの物性値を他の脂肪族ポリエステルのものと比較した。これよりsc-PLAが最も高い融点を持ち、優れた力学特性を有することが分かる。しかし、高分子量のPLLAとPDLAを熔融混合した場合、両者がミクロ相分離を引き起こして単独結晶化が優先し、Sc結晶はPLLA/PDLA界面のみで形成される。そのため、Sc結晶の特性を十分に引き出せないという問題がある²⁻³⁾。sc結晶化を改善するために、これまでPLLAとPDLAのマルチブロック（ステレオブロック）コポリマーやグラフトコポリマーを用いる方法が提案されるようになった。この方法を用いて、高性能バイオマス由来材料の開発が実現されようとしている。ここでは最も有力なステレオブロック型ポリ乳酸(sb-PLA)についてまとめてみたい。

表1. 各種バイオベースポリマーの物性比較

	T_m °C	T_g °C	ΔH_m J/g	d ^a g/cm ³	σ_B ^b Kg/mm ²	E ^c Kg/mm ²	ε_B ^d %
PLLA	170-190	50-65	93-203	1.25-1.29	12-230 ^e	700-1000 ^e	12-26 ^e
PDLA	-	50-60	-	1.27	4-5 ^f	150-190 ^f	5-10 ^f
Stereocomplex	220-230	65-72	142	-	90 ^e	880 ^e	30 ^e
PCL	60	-60	142	1.06-1.13	10-80 ^e	-	20-120 ^e
R-PHB	188-197	5	146	1.18-1.26	18-20 ^e	500-600 ^e	50-70 ^e
PGA	225-230	40	180-207	1.50-1.69	8-100 ^e	400-1400 ^e	30-40 ^e

T_m : 融点、 T_g : ガラス転移点、 ΔH_m : 融解熱量、d: 密度、 σ_B : 繊維強度、E: 引張弾性率、 ε_B : 破断伸度

3. ステレオブロックポリ乳酸 (sb-PLA)

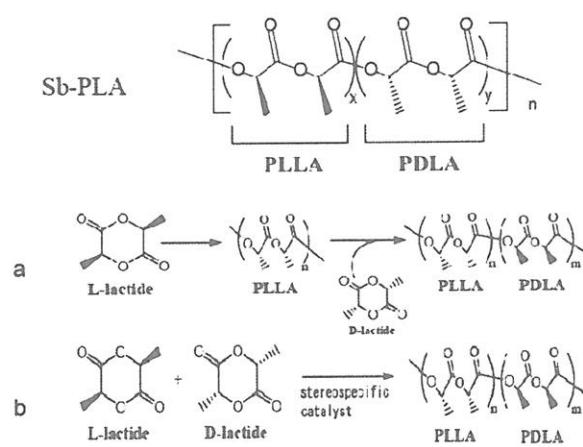


図2. Sb-PLAの構造とsb-PLAの合成法：

a)PLLA- b -PDLA の逐次的開環重合，
b) PLLA-multi-PDLA の立体選択重合

PLLAとPDLAブロックからなるsb-PLAでは、ブロックシーケンスとブロック鎖長によりその構造・物性が大きく異なるだけでなく、合成法も異なってくる。最も単純なABブロックコポリマーであるPLLA-b-PDLAは、1990年にYui et al.によりL-lactideとD-lactideの逐次的開環重合を行うことにより合成された⁴⁾。このPLLA-b-PDLAでは、分子量が低いこともあるが、両ブロックの近接効果によって単独結晶化を伴わずにステレオコンプレックスが容易に形成されることが示された。一方、PLLAとPDLAのマルチブロック型コ

ポリマー(PLLA-multi-PDLA)はOvittとCoateらによりrac-lactide(L-lactideとD-lactideの混合物)の立体選択重合によって合成された⁵⁾(図2)。このマルチブロック型sb-PLAはステレオコンプレックス形成能を示すが、触媒の立体選択性が不完全なため、その融点は200°C前後の低い値となるのが欠点である。

マルチブロック型sb-PLAを得る方法として、筆者等はラクチド法ではなく、乳酸の直接重縮合法によるマルチブロック型sb-PLAの合成法を開拓した。これには、固相重合を行うことが不可欠となる。固相重合は、PETの工業的製造で一般的な重合法であるが、ポリマーの結晶化に伴い、ポリマー末端や触媒が非晶領域に濃縮されて、脱水平衡が縮合側に傾くことによって鎖延長反応が促進される。PLLAの高分子量化にもこの方法が有効であり、ラクチド法に匹敵する高分子量体を容易に合成できる^{6,7)}。また、sb-PLAの合成にも有効に応用できる⁸⁾(図3)。

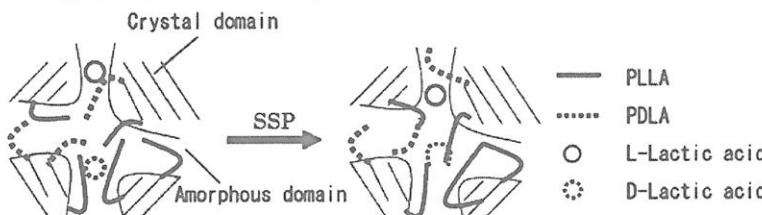


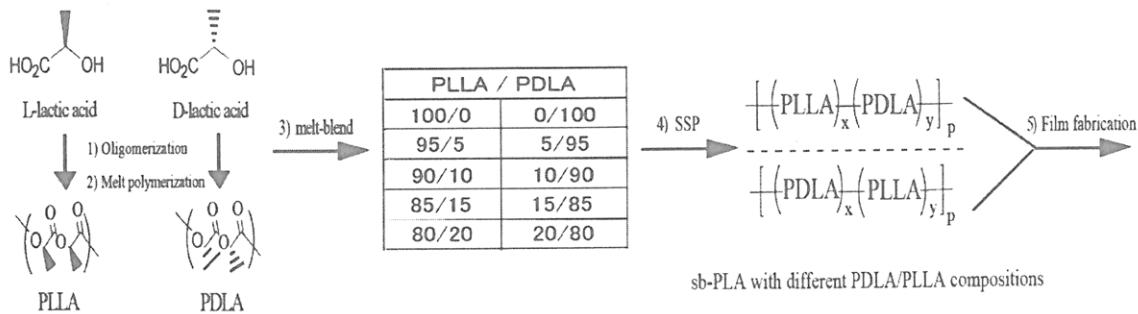
図3. 固相重合法の模式図

具体的には、Sn(II)/p-トルエンスルホン酸二元共触媒を用いてL-乳酸、D-乳酸の直接重縮合を行い、ステレオコンプレックスを比較的形成しやすい中分子量

(1.0・5.0 kDa)のPLLAとPDLAを合成する。そして両者を1対1で溶融混練してステレオコンプレックスを形成させる。この溶融混合物を120~130°Cで結晶化の後、140~160°Cで加熱して固相重合を行い、鎖延長反応による高分子量化を図る⁹⁾。しかし、この方法によって合成されたsb-PLAの分子量は100kDa以上には上昇せず、纖維化やフィルム化が困難である。分子量が大きく上昇しない理由として、①PLLA/PDLA間の鎖延長反応はラセミユニットを形成するため固相重合中にポリマーの結晶化度を向上させることができないこと、②強いステレオコンプレックス形成によりポリマー鎖の自由度が減少して反応性が低下すること、③非晶部でのエステル交換により鎖のラセミ化反応が生じること、④残存ラクチドの再重合によりシーケンスのランダム化が生じやすいことが考えられる。

4. PLLA/PDLA成分の偏組成化による高分子量sb-PLAの合成

筆者等はsb-PLAの分子量を増大させる方策の一つとして、PLLAとPDLAの組成を1:1からずらせた偏組成で固相重合を行う方法を見出した。具体的には、溶融重縮合により合成された中分子量のPLLAとPDLA(Mw=20~30 kDa)を、種々の比(PLLA/PDLA=100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 50/50)で熔融混合(170°C、5分間)を行ない、それらを、0.5 Torrで140、150、160°Cで各10時間ずつ計30時間、固相重合した。得られてくるL組成の大きなsb-PLAをPXL、D組成の大きなsb-PLAをPXDとよぶこととし、それぞれのXには多い方の組成値(100、90、80、70、50)を入れる。(スキーム1)



スキーム 1. 偏組成 sb-PLA の合成スキーム

上述した PLLA / PDLA = 50/50 の sb-PLA とは異なり、偏組成の PXL では単独ポリマー鎖間の鎖延長がポリマーの結晶化を促進するため、固相重合による分子量増加が可能となる。したがって、PLLA と PDLA の組成が 1 対 1 から離れるにつれて分子量は上昇する（図 4）。また、偏組成では、溶融混合物のステレオコンプレックス形成が抑制されるため、ポリマー鎖の運動性が保持され、鎖延長反応がしやすくなることも分子量増大をもたらす要因であろう。

図 5 から分かるように、いずれの組成においても 140°Cでの固相重合では分子量はあまり増大しないが、150-160°Cでは大きく分子量が増大する。これは、重合触媒が 150°C以上で活性化されるためである。結晶化度以外に触媒の活性も分子量増大に関連することが示唆されている。

5. 偏組成 sb-PLA 材料の構造と物性

偏組成の PXL の ^{13}C NMR スペクトルを測定し、ブロック平均連鎖長を以前に報告した方法にて求めた⁹⁾（図 5）。その結果、P100L や P100D という単一組成ではブロック平均連鎖長が縮合の進行とともに上昇するのに対して、偏組成では固相重合の進行とともに減少し、ラセミ化の進行が伺える。これは固相重合においても高分子鎖のスクランブリングが生ずるためと考えられる。

生成ポリマーの WAXD から、PLLA/PDLA 組成が 1 対 1 に近づくにつれて、ステレオコン

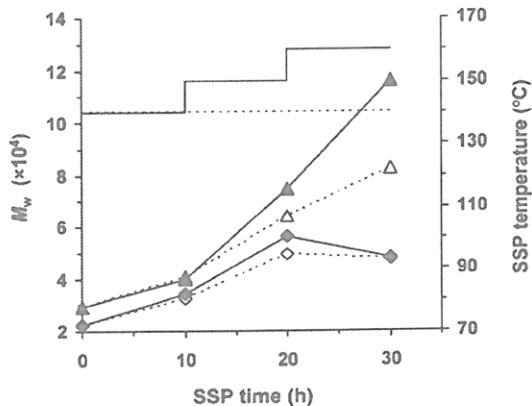


図 4. 固相重合温度と分子量変化の時間依存性
P80LA (\triangle)、P80LB (\blacktriangle)、P50LA (\diamond)、P50LB (\blacklozenge)。温度履歴 A) 実線、B) 点線

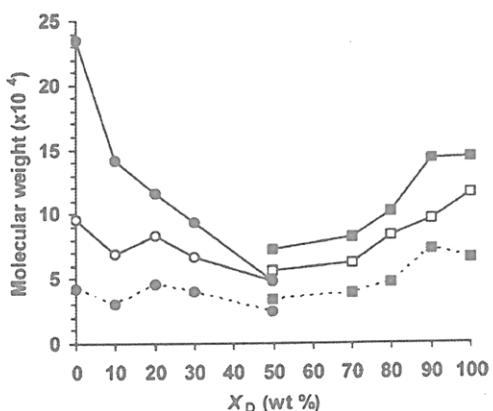


図 5. 最終生成ポリマー分子量の PDLA 組成 (X_D) と熱履歴依存性：実線； M_w 、点線； M_n 。
履歴 A (open symbols)、B (filled symbols)。

プレックス由来の散乱ピーク ($2\theta = 12, 21, 24^\circ$) が大きくなり、逆に単独結晶由来のピーク ($2\theta = 15, 16, 18.5, 22.5^\circ$) は小さくなることが示された(図6)。また、DSCからも同様の結果が示された(図7)。従って、偏組成であってもステレオコンプレックスの物性を反映した PLA 素材となることが期待された。

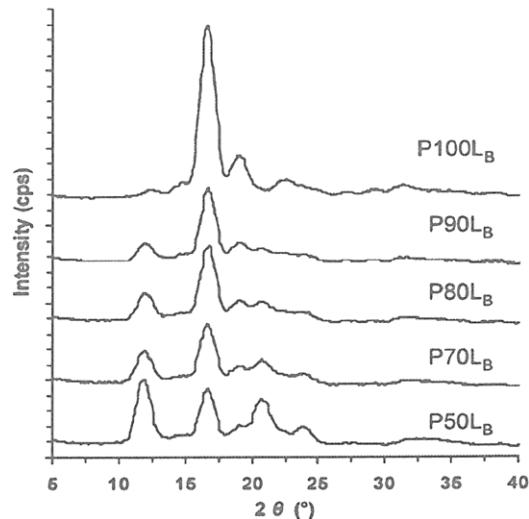


図6. 最終生成ポリマーのWAXD測定結果

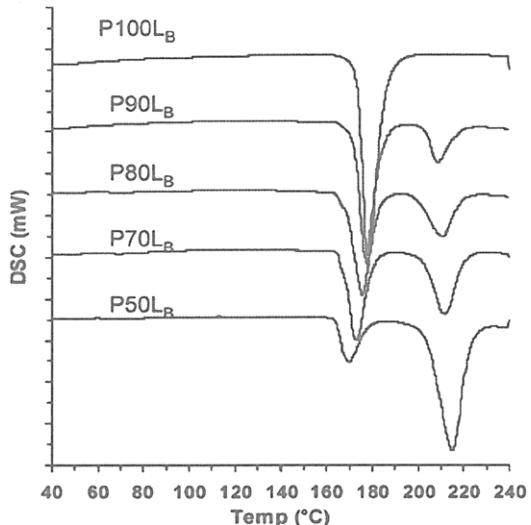


図7. 最終生成ポリマーのDSC測定結果：
昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

6. sb-PLA の応用

上述のように PLLA だけでなく D-乳酸の単位を効果的に導入することによりポリ乳酸の物性を大幅に拡大することができる。筆者はこの L-乳酸単位と D-乳酸単位を組み合わせて合成されるポリ乳酸を Neo-PLA と名づけている¹⁰⁾。Neo-PLA には PLLA/PDLA 混合系の sc-PLA、ブロックポリマーである sb-PLA の他、sc-PLA や sb-PLA で改質されたラセミの PDLLA 等がある。上述のように、sb-PLA では PLLA と PDLA の鎖長と組成が異なれば、物性に大きな違いが出てくるため、そのカバーする物性範囲は広い。

Neo-PLA は $200\text{-}230^\circ\text{C}$ に融点を有し、次に示すような多様な用途を有している。カッコ内はそれぞれの用途に関係した特性を示してあり、今後の開発における指標となる。

繊維 (耐熱性、染色性、強度)

フィルム (透明性、形状保持、ガス透過性)

射出成形 (耐熱性、結晶性、強度)

コーティング (溶解性、分散性)

特に、sc-PLA 繊維は、通常のポリエステル繊維と同様、分散染料を用いて 120°C で高圧染色できるだけでなく、 180°C でのアイロンがけにも耐えるため、アパレルだけでなく産業用繊維としても利用できる。今後、PLLA/PDLA 混合法の検討、結晶核剤の利用などにより単独結晶化を防いでステレオコンプレックス化を上昇させることができると、Neo-PLA の応用は拡大していくであろう。

7. おわりに

新しいステレオコンプレックス型 PLA 材料の可能性について述べてきたが、完全な sc-PLA の特性は引き出されていない。例えば、本報で報告した偏組成 sb-PLA においては、融点が 210-220°C であり、完全結晶の融点（240°C 以上）には届いていない。このような問題点を解決するには、①sb-PLA の固相重合の最適化（PLA の結晶化温度と触媒活性温度から導出される重合条件、出発物質の分子量制御）、②sb-PLA の PLLA・PDLA ブロック鎖長制御法の検討、③sc-PLA の製造法の最適化（ステレオブロック以外、sc 結晶核剤の探索、PLLA/PDLA の混合法、ナノコンポジット化技術など）、が検討されねばならない。

依然として新規な PLA 材料の工業化へのハードルは高いが、種々のバイオマス由来資源を用いたバイオベース材料を実用化する一つの推進力として、PLA 材料の応用展開がさらに進むことが期待される。

文献

- 1) Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyon, S. -H., *Macromolecules*, 20, 1987, 904.
- 2) Tsuji, H.; Ikada, Y., *Macromolecules* 26, 1992, 6918.
- 3) Tsuji, H.; Hyon, S. -H.; Ikada, Y., *Macromolecules*, 24, 1991, 5651.
- 4) Yui, N.; Dijikstra, P. J.; Feijing, J. *Macromol. Chem.* 191, 1990, 481.
- 5) C.P. Radano et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2000, 1552
- 6) Moon, S. -I.; Lee, C. -W.; Taniguchi, I.; Miyamoto, M.; Kimura, Y., *Polymer* 42, 2001, 5059
- 7) Moon, S. -I.; Kimura, Y., *Polym. Int.*, 52, 299-303
- 8) Fukushima, K.; Kimura, Y.; Sogo, K.; Miura, S., *Polym. Prep. Jpn.*, 52, 2003 4176
- 9) Fukushima, K.; Furuhashi, Y.; Sogo, K.; Miura, S.; Kimura, Y., *Macromol. Biosci.* 5, 2005, 21
- 10) K. Fukushima, Y. Kimura, *Polym. Int.*, 55, 2006, 626-642.

アラミド繊維の用途展開

帝人株式会社
城 和雄

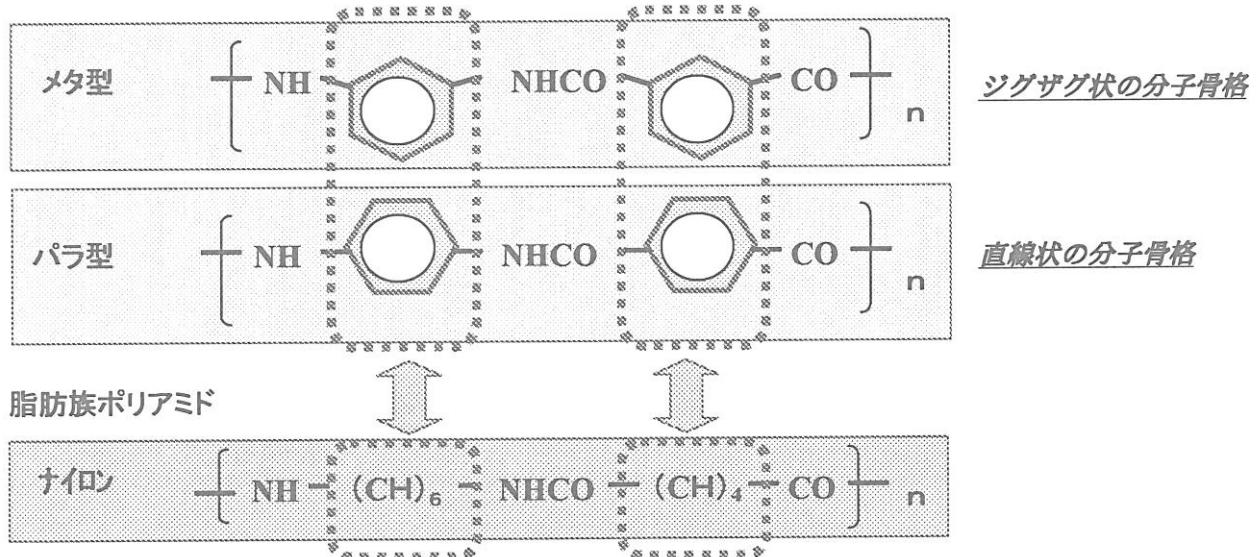
1. はじめに

アラミド繊維とは、芳香族ポリアミド繊維(Aromatic Polyamide)であり、1974年に米国連邦通商安全委員会(FTC)により、「2個の芳香族環にアミド結合(-NHCO-)が少なくとも85%以上結合しているもの」と定義され、従来の脂肪族ナイロンとは区別して「アラミド」と命名された。

アラミド繊維には、耐熱性・難燃性を特徴とするメタ型アラミドと、高強力・高弾性率を特徴とするパラ型アラミドに大別される。これらの特徴は分子骨格にも寄因しており、パラ型が直線状の分子骨格をしているのに対して、メタ型はジグザグ状となっている。これら両アラミド繊維は、コスト/性能のバランスに優れており、高性能・高機能繊維の中でも最も生産量が多いが、現段階でもPET繊維生産量のわずか0.5%レベルのニッチマーケットであり、今後もさらなる拡大が期待される。

本講では、メタ型・パラ型アラミド繊維の特徴と用途展開について述べる。

芳香族ポリアミド…分子骨格がベンゼン環



2. アラミド繊維の位置付け

アラミド繊維の種類と特徴を、他の高機能繊維と比較して表1・図1・図2に示す。

メタ型、パラ型アラミド繊維は前述のごとく、耐熱・難燃性及び高強度・高弾性を特徴とする繊維であるが、強度及び引張弾性率の角度から見ても共に中程度の性能であり、バランスのとれた繊維と言える。つまり、程々に強度が高く、引張弾性率も極端に高くないので（程々にソフトなので）より他の高機能繊維に比較して幅広い用途に展開可能な繊維と言える。比重は鉄の1/5～6、ガラス繊維の1/2レベルであり、アラミド繊維を採用することによって軽量化が可能である。

表1 アラミド繊維と他の繊維の比較

区分	品種	メーカー：商標	生産量 *	比重	引張強度	引張伸度	弾性率	限界酸素濃度 LOI	
			千トン/年	g/cm ³	cN/dtex	%	cN/dtex	-	
アラミド (現汎用)	パラアラミド	帝人：共重合アラミドテクノーラ	2	1.39	25	5	530	25	
		帝人/Dupont : PPTA(reg)トワロン/アラミド	45	1.44	21	4	500	29	
		帝人/Dupont : PPTA(HM)トワロン/アラミド		1.45	21	3	720	29	
	メタアラミド	帝人/Dupont : MPIA Teijinconex@/Nomex	21	1.38	5	40	53	30	
高強力繊維	UHMwPE	DSM/東洋紡 : ダイニーマ(レギュラー)	6	0.97	26	4	880	23	
		DSM/東洋紡 : ダイニーマ(高強度)		0.97	35	3~5	1230	23	
	Polyarylate (HT)	ケラレ : ベータランHT	1	1.41	23	4	530	28	
	Polyarylate (UM)	ベータランUM		1.41	20	3	740	28	
	PBO	東洋紡 : ザイロン(AS)	0.3	1.54	37	4	1150	68	
		東洋紡 : ザイロン(HM)		1.56	37	3	1720	68	
次世代繊維	共重合アラミド	Rusar	-		30	3.6	890		
	イミダゾール	M5	研究中		36		2100		
汎用繊維	PET	各会社 : ポリエチルフィラメント	14,332	1.39	7.9	14	97	22	
	PA	各会社 : ナイロンフィラメント	3,472	1.14	8.8	15	44	22	
その他	Carbon PAN(HT)	東邦テックス/東レ/三菱レ等 : カーボン繊維	40	1.76-1.80	22.3-27.8		2	1330-1340	>60
	Carbon PAN(UM)	東邦テックス/東レ/三菱レ等 : カーボン繊維		1.79-1.97	27.4-16.9	15~25	2100-3300		>60
	Steel			7.05	3.3	2.0		200	
	Cotton			2.58	7.8	2.0		260	

*'07繊維ハンドブックより一部推定

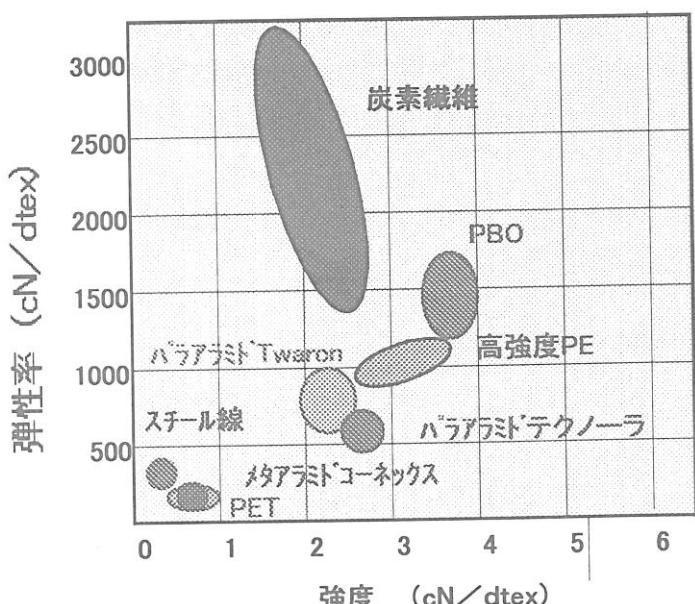


図1 強度 vs 弹性率

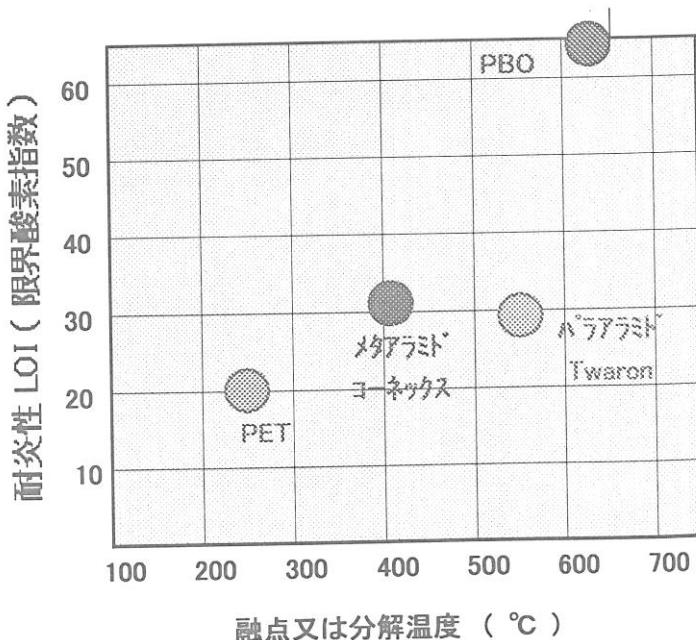


図2 耐熱性 vs 難燃性

3. パラ型アラミド繊維

パラ型アラミド繊維の特徴は

- 高強力・高弾性率
- 耐熱性・難燃性
- 耐薬品性
- 防弾・防刃性
- フィブリル化しやすい

というものである。

この特徴を生かした用途は、繊維単独使いの用途と補強用途とがある。

単独使い用途としては、防弾・防刃・ロープ・土木補強用途がある。補強用途としては、タイヤ補強・ゴム補強・樹脂補強・安全手袋等の防護衣料・各種摩擦材補強・光ファイバ一補強等がある。又、アスベスト代替・自動車関連分野を中心に需要は順調に拡大している事と、省資源・安全機能分野を中心に新規用途の開発も進展しており、今後とも 10%／年レベルの高い成長率が期待できる繊維である。

パラ型アラミド繊維の用途開発例を表 3 に示す。

帝人が独自の技術で開発したテクノーラは、ケブラー、トワロン(PPTA: ポリパラフェニレン テレフタルアミド)と分子構造、製法が異なるため、いくつかの性質の違いがある。その特徴は、PPTA の構造に第 3 成分としてエーテル結合を含むジアミンを共重合することであり、これによってポリマーの溶解性・糸の延伸性を良くし、高温高倍率延伸により高強力・高弾性率を得ている。

テクノーラは PPTA 繊維と分子構造、製法が異なるため、いくつかの性質の違いがある。主な特徴は優れた引張強度・耐疲労性・耐薬品性・耐摩耗性である。テクノーラが PPTA 繊維に比べて結晶サイズが小さく、結晶間の隙間が狭いので PPTA 繊維対比耐薬品性が優れているし、又表面が平滑且つフィブリル化しにくいのでこのような性質の差が出るものと推定される。

テクノーラは、土木補強のロープ・コード・ゴム補強・樹脂補強用途では特に有利である。

表2 テクノーラとトワロン(PPTA)の比較

タイプ	化学構造	性質
トワロン (PPTA)	<p><i>homo-polymer</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> ・芳香環主鎖の剛直性 ・主鎖の対象性 ・水素結合高密度 ・ベンゼン環-アミド結合 ・高結晶性
テクノーラ	<p><i>Co-Polymer</i></p> <p>3,4'-DAPE</p>	<p>Technora®は エーテル結合による屈曲性</p> <p>高強度, 耐薬品性</p> <p>耐疲労性</p>

PPTA: ポリパラフェニレンテレフタラミド

DAPE: 3,4'-diaminodiphenyl ether

表3 パラ型アラミド繊維の用途開発例

分 野		用 途 例
補 強 ム 材	タイヤ	乗車用タイヤ、トラックタイヤ、レーシングタイヤ
	ベルト	無段変速ベルト、タイミングベルト、Vベルト、コンベアベルト
	ホース	高圧ホース、スチームホース、ラジエーターホース、ヒーターホース
一 般 産 業 資 材	ロープ・ケーブル	石油リグ繩留索、電設エンジニアリングロープ、スリングロープ、アンテナスティ、ヨットロープ、スポーツ用ネットロープ、ロープグリップ
	コード・組紐	ミシン糸、釣糸、テニスガット、アーチェリー弦、ヒーター線コード、イヤホーンコード、パラグライダーコード、光ファイバーテンショナー
	織ベルト・細巾織物	耐熱ベルト、スリングベルト、安全帯、テープ
	重布・軽布	膜構造体、テント、ドライヤーキャンバス、防爆シート、カバン他、ヨットセール、パラシュート
	漁網・ネット	無結節魚網、安全ネット
	フィルター	耐熱フィルター
	不織布・ペーパー	耐熱フェルト、プリン基板、絶縁紙
	土木	盛土補強グリッド、ネット、アンカーバッグ、アスファルト補強材、沈下防止材、耐震補強
	防 護 衣	防弾衣 耐切創衣 防融衣
石 綿 代 替	摩擦材	ブレーキパッド、クラッチフェーシング
	ガスケット	エンジンガスケット
	パッキン	グランドパッキン
補 セ 強 メ 材 ン ト	建築材	カーテンウォール、床材、天井材
	土木材	鉄筋代替材、パイプ、トラフ
補 チ ブ 強 ツ ラ 材 ク ス	FRP(熱硬化型)	航空機部品、スポーツ用品、産業機器部品、圧力容器、プリント基板
	FRTCP(熱可塑型)	潤滑部材、事務機部品、電子機器部品、ケーシング

4. メタ型アラミド繊維

メタ型アラミド繊維の物性は汎用合成繊維と大差ないが、耐熱性・難燃性・耐薬品性において優れている。耐熱性の面では、高温で機械的特性を失わない、長期熱劣化が少ないとことなどから、主として産業資材用途に利用されている。主な用途例は、バグフィルター・OAクリーナー・電気絶縁材料である。成長性はパラ型ほど高くはないが、フィルター及び一般産業資材用途を中心に3%/年レベルの安定成長が期待される繊維である。

難燃性の点では、LOI値が高く燃焼時の有害ガス発生量が少ない特徴から、消防・警察・防衛関係の防護衣、執務服及び電力・ガス・石油・化学等の民間企業の制服、作業服などの他、航空機のブランケット等に利用されている。

帝人が独自の技術で開発したコーネックスは、デュポン社のノーメックスと分子構造は同じだが、製法の違いにより若干異なった特徴を持つと共に、多様な銘柄で用途に合った特性を発現している。その主なものは、高強力綿、太デニール、細デニール、原着綿等である。

メタ型アラミド繊維の用途開発例を表4に示す。

表4 メタ型アラミド繊維の用途開発例

分野		用途例
ゴム補強材	ベルト	Vベルト
	ホース	
産業資材	フィルター	排気フィルター、排ガス集塵フィルターバグフィルター、ろ過フェルト
	スピーカー	スピーカーコーン、ダンパー、エッジ
	積層板	クッション材
	複写機	クリーニングフェルト
	電気絶縁	テープ、スリーブ、結束糸、薄葉不織布
	アスベスト代替	ブレーキ材料
	ダイヤフラム、ろ過材	ろ過用不織布
	ランドリー	ランドリークロス、アイロン台カバー
	製紙	プレスフェルト、ドライヤーキャンバス
	建材	屋根材
衣料	その他	耐熱ロール、ベルト、断熱材（暖房機排気管カバーなど）、パッキン、ミシン糸
	防護衣料	防炎外とう、作業服、救助服、執務服、マフラー、パイロットスーツ 炉前服、前掛式保護具、溶接作業服、手袋など
寝装	航空機シート	ファイヤー・プロテクションレイヤー、シートカバー
	インテリア	カーテン、カーペット、毛布、シーツ、ベッドパッド、枕カバー、パジャマ
	スポーツ	レーシングスーツ、下着、靴下、アウトドア衣料、トレパン、テント
インテリア	その他	ビジネススーツ、ホテル、百貨店、病院などのエントランス、老人、幼児などの日用品

5. 終わりに

本稿ではアラミド繊維の特性とその用途展開状況について紹介させて頂いた。用途展開に際しては、いかに多くの情報を収集し、独創性を持って新規用途を開発展開するということが大切となってくる。情報の収集に関しては日本国内に止まらず、広くグローバルに（特に欧・米）情報を収集すること。独創性については若い時から機会を見つけては独創力を磨く事が大切であると思われる。

現在は、地球環境に優しく、省エネ・省資源の推進、安全性の向上という事が今まで以上に重要視され、且つまた、急務となっている。その中で、アラミド繊維が更なる用途拡大を推進し、人類の更なる発展に貢献する事を期待したい。

超薄膜技術によるプラスチック太陽電池の設計

伊藤 紳三郎・大北 英生・小川 倫弘・増田 幸治
Shinzaburo Ito, Hideo Ohkita, Michihiro Ogawa, Koji Masuda
京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに：高分子超薄膜とその意義

「薄膜」という言葉からどのようなことが連想されるであろうか？表1に具体的な特性と用途例を幾つか掲げた。海水の淡水化や酸素富加膜のような分離透過膜、食品包装などの保護膜、酸素や水の拡散を遮蔽する遮断膜、燃料電池などで注目を集めているプロトン伝導性隔膜、そして生命活動を担う生体膜など、我々の生活において、その利用分野は実に多岐にわたっており、重要性は計りしれない。そこに何もないかの如く薄くて軽く、しかしながら実は膨大な表面積と機能を担っている存在である。

薄膜の材質には、金属、半導体から無機ガラスまで、多様な物質群があるが、その中からここで取り上げるものは有機・高分子物質を基材とする薄膜である。したがつて、詳細は省略するが、いわゆる蒸着スパッタのようなドライプロセスよりも、有機物に優しい溶液塗布のようなウェットプロセスにより作製される薄膜が主体になる。図1には高分子薄膜の作製法と該当する膜厚の概略を描いた。産業用には高分子のメルトや溶液からの延伸、塗布により作製されるフィルム製品が一般的であるが、これらの膜厚は1ミクロン以上の比較的厚い自立膜や複合膜である。その他、高分子溶液から製膜するキャスト法やスピンドルコート法を用いると、支持基板の上にサブミクロンから数10ナノメートル(nm)の膜厚をもつ高分子薄膜を容易に作製できる。しかしながらここで取り上

表1 有機・高分子薄膜材料の利用

力学特性	包装、塗装、保護、硬度、付着、接着、摩擦剥離
光学特性	ミラー、反射防止、透過、吸収、偏光、複屈折、着色、蛍光、発光
化学特性	触媒、レジスト、発色、記録、印刷、撥親水耐候・耐蝕・防腐、物質分離、選択透過、遮断
電気特性	電気伝導、圧電、焦電、電気光学効果、光伝導、光起電力、太陽電池、イオン伝導、絶縁
磁気特性	磁気記録、磁気光学効果、磁気遮蔽
生体特性	分子認識、選択透過、イオン輸送、酵素反応、遮断保護

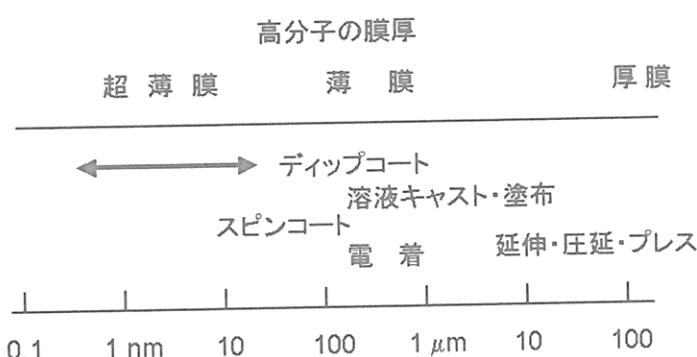


図1 高分子薄膜の作製法と膜厚

げる高分子超薄膜は、このような手法を用いても作製不可能な超薄膜である。この図でもわかるように、高分子1分子のサイズはせいぜい数10 nm程度であるが、そのサイズよりも薄い膜は、既存の製膜法が適用できない領域の膜といえる。またそのような膜の物性・機能はバルク材料の延長線上にはないとも言われている。このように1分子のサイズよりも薄い膜を超薄膜と呼ぶことにする。

一方、物質の機能は表面における物質移動や反応、電荷の授受、そしてエネルギーの変換により現れている場合が多い。本質的に重要な働きは、実は材料バルクで行われているのではなく、表面・界面の数nmで決まっている。そのように考えると、超薄膜は機能に密接に結びつく重要な位置付けにあることがわかる。まず第一に、材料に占める表面積を考えると、薄膜になればなるほど、その面積は膨大になる。わずか1 gの高分子が1,000 m²もの面積を覆うことができる。貴重な機能材料を扱う上では、極めて重要なポイントである。次に、機能を発現するために必要十分な厚さを考えると、例えば親水・撥水性や液晶配向性などの表面特性は、数分子層、つまり数nmの厚さで決定される。材料機能を司る真表面はやはり数分子の超薄膜のスケールであることがわかる。

さらに、最近盛んに呼ばれるようになったナノテクノロジーという見方をすると、超薄膜はその先駆けのような性格をもっている。なぜなら高分子超薄膜は設計に基づいた集積構造を実現できる貴重な技法となるからである。分子1個を合成することができても、その分子を集積し、ナノ構造体としなければ機能しない。高分子超薄膜では、究極の2次元膜を積層することにより、距離と順列を任意で制御して構造体を作製することができる。しかもその大きな面積により、例えば電子機能や光機能のように、マクロな機能を取り出すことができる¹⁾。

ナノスケールで分子間距離や順列を制御できる利点は極めて大きい。有機ELや薄膜トランジスタなど、有機・高分子材料を用いた有機エレクトロニクスが次世代の電子技術として注目されているが、その素過程である電子移動や励起子移動は数nmの距離で起こる現象であり、その制御には、やはり数nmの構造制御が必要とされるからである。高分子超薄膜はこのようなナノスケールでの構造制御を実現し、合理的設計に基づくテーラーメイドの実験試料を与えてくれる。これまでに低分子化合物を真空蒸着というドライプロセスで積層する技術は知られているが、高分子超薄膜を用いた積層技術はウェットプロセスで製膜できる簡便な手法と広範な材料を提供してくれる。ここでは光電子機能の中でも光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換膜（太陽電池）の設計・構築に挑戦した研究例を紹介する。

2. 交互吸着法による薄膜形成

交互吸着法はLB法と同じようにナノメートル単位の超薄膜を積層でき、かつ基板や材料、作製プロセスに対する制限も緩やかであるため、広く用いられるようになった。高分子電解質を中心に静電的相互作用を利用した簡便な製膜手法として開発されてきたが、同時に有機超薄膜と無機物質や生物材料とのコンポジットをナノスケール

で作製しうる方法として注目されている。1991年にDecherらのグループが両端にイオン基をもつボーラ分子や高分子電解質をもちいて、多成分多層膜が作製できることを報告して以来、ナノ組織体合成の新手法として交互吸着法の発展が始まった²⁾。強い静電的な引力が、電荷をもつ表面と水溶液中のイオン分子との間で働くことは古くより知られていたが、それらの研究は主に表面吸着の立場からなされており、多層膜形成という立場からではなかった。

図2には交互吸着法の製膜プロセスの概念図を示した。表面処理により電荷（例えば+）をもたせた固体基板を反対電荷（-）をもつ高分子の水溶液に浸すと、イオン間の静電的相互作用により高分子の強い吸着が起こる。このとき吸着鎖の同電荷の反発により自己規制(self-regulation)が働いて過剰吸着を防ぐとともに、表面電荷の極性が（+から-に）反転して、次の層の吸着が可能になる。適切な吸着時間の後、基板を引き上げ、純溶媒（水）に浸することで過剰吸着分子を取り除き、乾燥させる。次に別の反対電荷（+）をもつ高分子溶液に基板を浸することで、次の層が吸着される。同様の操作を繰り返すと、一つの層が1 nmから数nmの超薄膜を交互に積層することができる。このようにその作製プロセスは単純で、装置や基板、さらに材料に至るまではほとんど制限がなく、かつ個々の層を任意に配置できるナノ構造作製法である。交互吸着法のもう一つの利点は使える物質の多様性と吸着順に決定できる層構造の多様性にある。代表的な膜材料として、柔軟な主鎖をもつ様々な高分子電解質が使用できるが、アニオンまたはカチオンをもつ物質であれば累積挙動は本質的に同じである。コンポジット化の例としてタンパク質、酵素やDNAなどの生物材料、無機板状物質、ビールス、金属コロイド等が知られている。さらにこの方法はアニオン、カチオンの静電的相互作用に限らず、水素結合系や有機溶媒中の電荷移動相互作用系にも適用されるようになり、多様なナノ薄膜を作製できる方法としてますます発展している。

その他、交互吸着法で作製されるナノ多層薄膜には、無機イオンや非線形色素の機能性基の導入、デンドリマー、フラーレンや導電性高分子の薄膜、表面電荷のパターンニングなど、魅力的な応用例が多数報告されている。一般の高分子-高分子交互多層膜まで入れると交互吸着法の展開の幅広さは計り知れない。実験室レベルに限らず工業化にも適用可能な単純な作製操作でありながら、形成される膜構造はナノメートルの微細さで秩序だっており、さらに適用できる物質群の広さ、構造と機能の多様性を考えると、交互吸着は分子組織をもった機能性複合材料を実現する上で極めて有望な手法といえる。

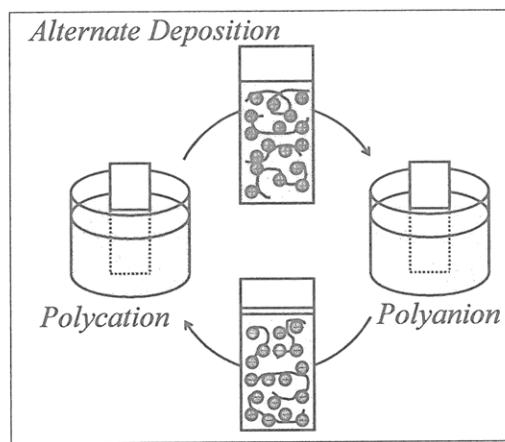


図2 正負の電荷をもつ高分子電解質からなる交互吸着膜の製膜過程

3. 光・電子機能薄膜への展開 —有機薄膜太陽電池—

研究室では、高分子超薄膜の応用展開として、ウエットプロセスによる有機薄膜太陽電池の合理的な設計・構築を目指している。太陽電池の基本プロセスを図3に示した。光エネルギーが電気エネルギーに変換される過程は、①光吸收から始まり、②励起子発生、③励起子拡散移動、④界面電荷分離、⑤電極までの正孔・電子輸送、に至る一連の過程から成り立っており、いずれの過程でもその原理にしたがった精密なナノ構造の設計が要求される。とくに電荷分離を行うpn層の接合界面では電子移動が1 nmの反応距離で起こるため、ナノ構造の差が決定的な効果をもたらすことが示されている。また、励起子がその寿命中に移動できる距離は10 nm程度であるため、接合界面から離れた所で生成した励起子は界面に到達できずに失活してしまうことになる。このため有機薄膜太陽電池ではシリコン太陽電池と異なり、膜厚を厚くしても光捕集効率は増加せず、いたずらに内部抵抗を増やすのみになってしまふ。このことからも、光捕集から電荷分離、電荷輸送に至る一連のプロセスを高効率で行うことができる薄膜構造の設計が極めて重要な課題となる。

上述の超薄膜作成法のなかで、交互吸着法は、基板の種類を選ばず、多彩な有機化合物や無機物質を表面吸着により製膜できる特長をもつことから、太陽電池への応用が期待される。図4には、これまで交互吸着法により超薄膜として積層された光・電子機能をもつイオン性高分子や有機化合物を示した^{3,4)}。正孔輸送性高分子

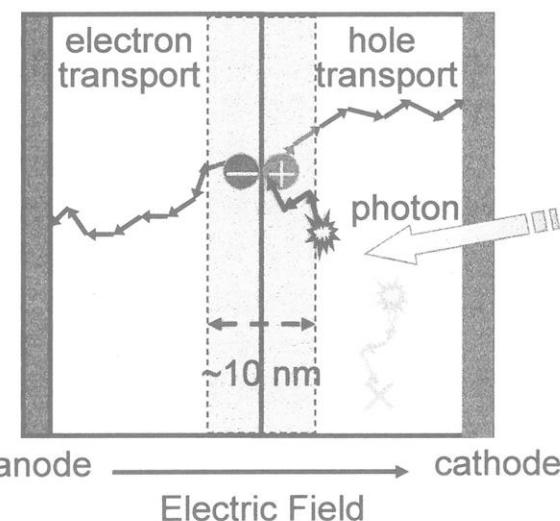


図3 二層ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の動作原理

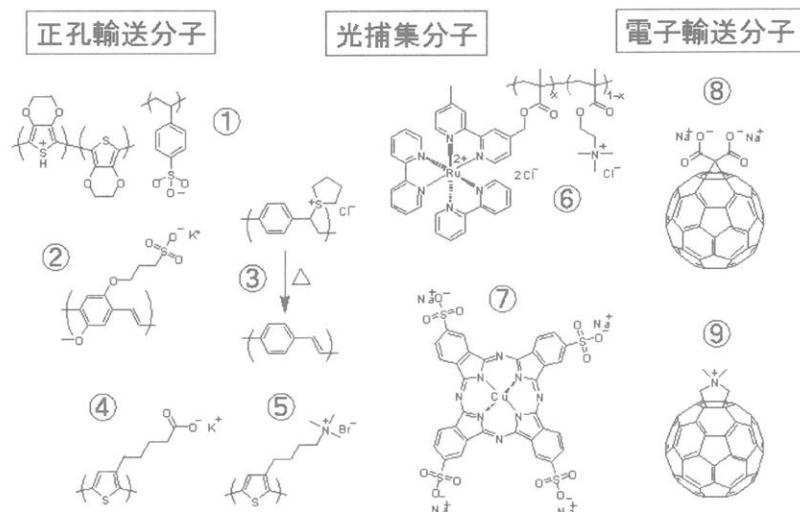


図4 交互吸着法により薄膜化された光・電子機能性高分子・有機化合物

子としてよく使用される PEDOT ①はポリスチレンスルホン酸(PSS)との錯体形成によりポリアニオンとして吸着させることができる。その結果正孔輸送能に優れた薄膜を形成することができる³⁾。また、正孔輸送能と光捕集能を併せ持つ PPV 誘導体②, ③ならびにポリチオフェン誘導体④, ⑤はいずれもイオン性側鎖を有し、水溶液から吸着製膜させる。⑥, ⑦はルテニウムやフタロシアニンの色素であり、長波長の可視光を効率よく吸収できる光捕集分子である⁴⁾。⑧, ⑨は電子輸送材料としてよく用いられるフラーレン(C60)の誘導体であり、置換基としてイオン性の基を導入することにより水中で電荷をもつクラスター形成し、このクラスターを吸着させることにより、製膜が可能となった。これらの中で特に本研究で用いる PPV(③)は、前駆体のカチオン性高分子が市販されており、アニオン性高分子を相手にして交互吸着法により薄膜化できる。さらに製膜後に 100°C 程度の比較的低温でアニーリングをすることにより、共役系が発達した PPV に変換されることがわかった⁵⁾。

図 5 は交互積層膜のアニーリング前後の UV 吸収スペクトルの変化を示している。アニーリング前では積層数に応じて、200 - 250 nm に PSS 等のベンゼン環に由来する吸収が見られるのみであるが、100°C でアニーリング処理を施すことにより、新たに 400-500 nm に π -共役が伸びることによる吸収帯が層数に比例して現れる。

図 6 は、この薄膜の 8 bilayer 膜の AFM 像であり、右半分の黒い部分は PPV 膜を機械的に剥がしたため石英基板が露出している。左側の PPV 膜面は平滑であり、左右

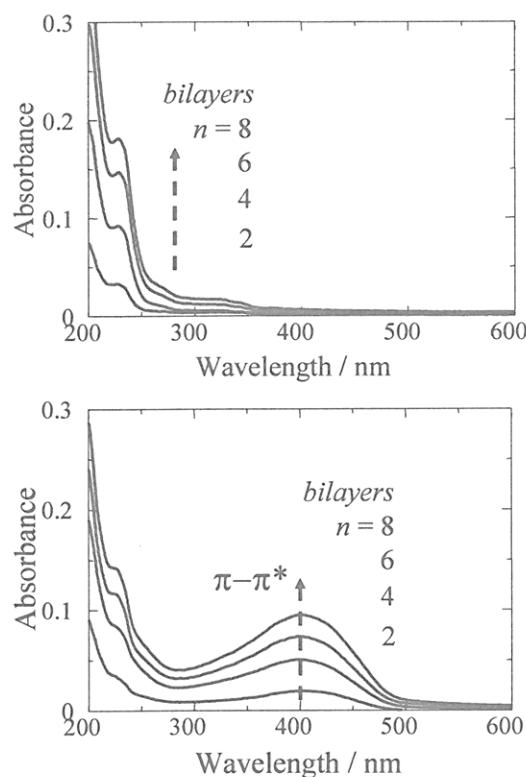


図 5 PPV 交互吸着膜 ($n = 2, 4, 6, 8$ bilayers) の UV 吸収スペクトル。(上) アニーリング前、(下) アニーリング後

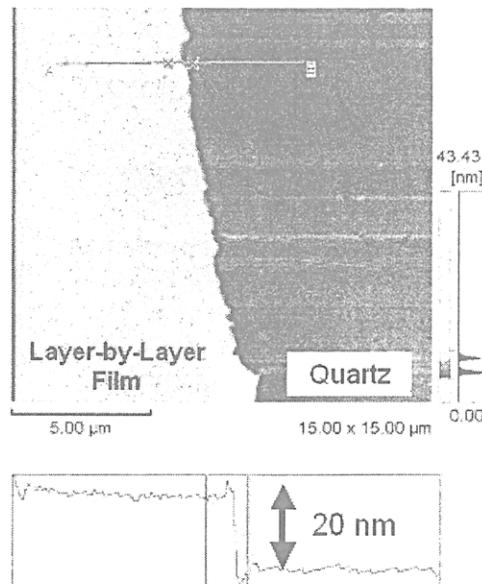


図 6 交互吸着法により作製された PPV 超薄膜 (8 bilayers) の AFM 像。図の右半分は膜を剥がしたため、石英ガラス基板が露出している。下図は、上図中のライン A-B に沿って試料高さをプロットしたものであり、膜面とガラス面の段差高、つまり膜厚を示している

の段差より 8 bilayer で 20 nm つまり 1 bilayer 当たり 2.5 nm の膜厚が求められる。この PPV では 1 bilayer が 1 nm の PSS と 1.5 nm の PPV から成り立っていることが分かった。

このような超薄膜を用いると、pn 接合界面をナノスケールで自在に作製することができ、そこで起こる電子移動や励起子移動の効果を構造面から実験的に検証することが可能になる。例えば図 7 のようにヘテロ接合型有機太陽電池を作製し、その pn 接合界面に、光捕集と正孔輸送の二役を演じる n bilayer の PPV 層を配置した。ここでヘテロ接合界面の構造がいかに電荷分離効率に影響するかを、次のようなモデル試料により検証することができる。

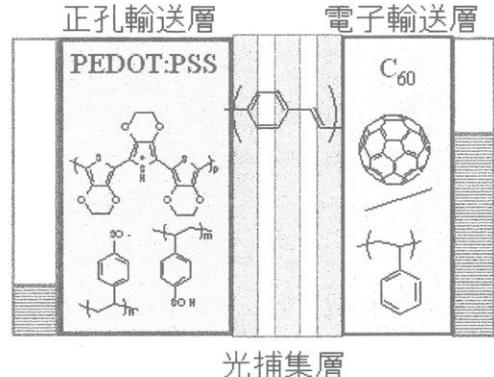


図 7 2.5 bilayer の PPV 超薄膜を接合界面に配置したヘテロ接合型有機薄膜太陽電池 (ITO/PEDOT:PSS/PPV:PSS/C60:PS/Al) の構造

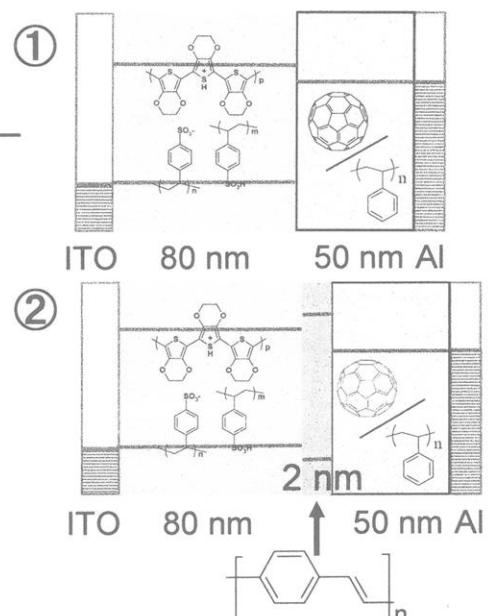
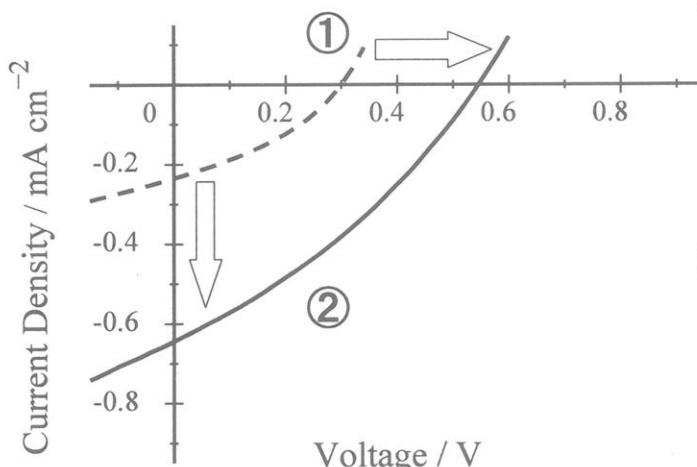


図 8 (右) 2 層系の①ITO/PEDOT:PSS/C60:PS/Al と, pn 接合界面に PPV:PSS 交互吸着薄膜を挿入した 3 層系②ITO/PEDOT:PSS/PPV:PSS/C60:PS/Al の素子構造と膜厚。 (左) 各素子が示す J-V 光電変換特性

図 8 ①の構造においては、C60 も若干の光捕集能をもつことから、PEDOT との界面で電荷分離を起こし、光电流を生じる。しかしその電流は 0.2 mA 程度であり、また C60 から PEDOT への逆電子移動も起こるため解放電圧 V_{oc} も 0.3 V 程度と小さくなる。しかしながらわずか 2 nm の PPV 層を界面に挿入すると、著しい効果を発揮することが分かる。まず、PPV は可視域に吸収帯をもつため素子の光吸収能が向上すること、PPV の励起子拡散が起り効率よく C60 との界面に到達できることより、

短絡電流 J_{SC} は 0.7 mA と大幅に増加する。さらに PPV 層が PEDOT と C60 の接触を阻害して逆電子移動を防ぐことにより、高い V_{OC} が得られている。このように、pn 接合界面における薄膜構造により各材料がもつポテンシャルを適切に配置することが効率向上のために極めて重要である。

層数 n を変化させることにより PPV の膜厚を 0~40 nm の範囲で変化させて、光電変換特性を検討した。その結果、図 9 に示すように、最適膜厚が 10 nm 付近にあることが分かった。これは PPV 励起子の拡散距離に相当する。より大きな光捕集効率を得るために膜厚を増加させる要請があるが、一方、良好な正孔輸送性を確保するために膜厚を薄くして余分な膜抵抗を抑えるという要請がある。その両者が均衡した結果、10 nm が最適値になったものと考えられる。さらに V_{OC} を見ると、膜厚の増加とともに逆電子移動の抑制が働き、10 nm で十分効果があることが分かる。以上のような素子特性の検証により、最適の変換効率を発揮できる構造が明らかになった。

詳細は述べないが、最適化されたこの素子で、光電変換特性を測定した。AM1.5 擬似太陽光源 100 mW cm⁻² の照射下で測定された J-V 特性が図 10 の実線で示されている。単純なヘテロ接合型の膜構造にもかかわらず $J_{SC} = 1 \text{ mA}$ 近い短絡電流と 0.8 V を上回る開放電圧が得られ、変換効率 η は 0.25% となった。PPV 超薄膜では光の吸収度が小さいため変換効率は 0.25% であるが、吸収された光子が電荷として変換される内部量子効率 IQE は 50% 以上になっている。光電変換の界面設計としては、単純な薄膜構造でありながら極めて高い効率を達成している。さらに PPV 薄膜の存在により開放電圧が高いこともこの素子の重要な特長といえる。

この例でわかるように、有機薄膜の

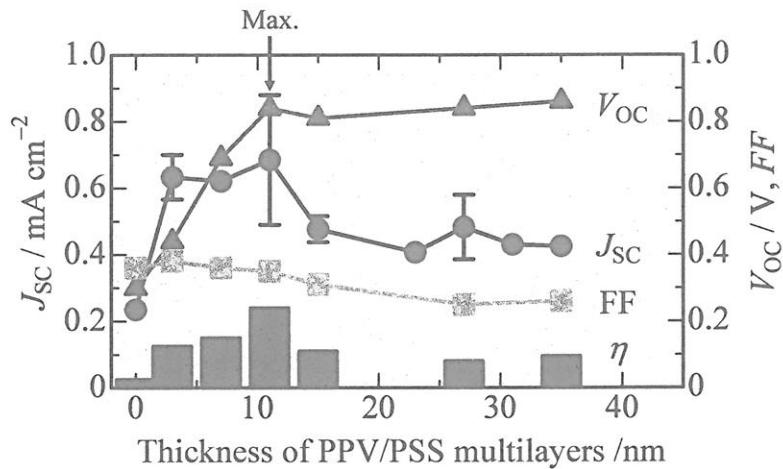


図 9 短絡電流 J_{SC} 、解放電圧 V_{OC} 、FF、変換効率 η などの光電変換特性の PPV 膜厚依存性

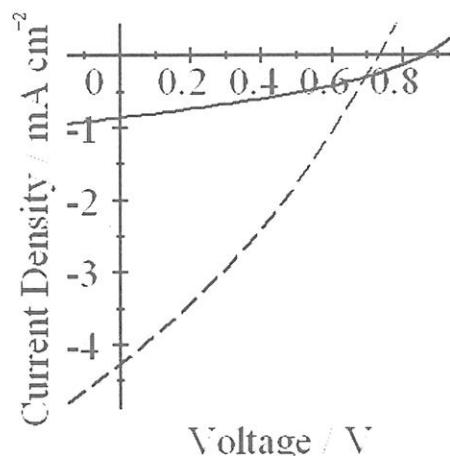


図 10 PPV 層をもつヘテロ接合有機薄膜太陽電池の J-V 特性。実線は図 7 の素子で 2.5 bilayer の PPV 層を配置したもの、破線は光捕集効率を改善するため図 11 の素材を用いたした素子の特性。

積層構造により励起子と電子の振る舞いを詳細に調べることができ、合理的に素子を設計できるようになった。ただし、上述の素子ではまだ光電変換効率は、最近注目されているバルクヘテロ接合型素子と比較すると1桁程度低い値にとどまっている。その主な理由は、光を吸収して有効に電荷分離に至ることができるpn接合の界面面積（光吸収体積）が小さいことがある。この点を改善することを目的として、使用する有機・高分子材料を追加変更することが考えられた。

図11にはヘテロ接合型素子の中に、光吸収効率を向上させるために導入した3種類の材料を示してある。まず、側鎖末端にスルfonyl酸基をもつ水溶性PPV anionをPSSに代えて利用した。交互吸着ではPSSと同様のポリアニオンとして働くとともに、そのPPV部位は光吸収性ならびにホール輸送性機能を合わせもつことになる。これまで光化学的には全く不活性であったPSSが光機能をもつPPV anionに置換されることで、素子性能の向上が期待される。次に、電子受容体でありかつ電子輸送材であるC₆₀に代えて、可視光域

に吸収帯をもつとともに電子輸送性を合わせもつC₇₀を使用することにした。さらに、可視-紫外外部のみならず可視光域から赤領域にも広い光吸収帯をもつpoly(3-hexylthiophene)(P3HT)を、単にバインダーとして働いていたPSに代えて利用することにした。P3HTは優れたホール輸送性をもつことも知られている。これらの改善により、太陽光スペクトルのより広い波長領域を光電変換に利用することが可能になる。図11の破線で示したJ-V特性は、このような改善を施した素子の結果であり、固体高分子のヘテロ接合型素子構造すでに1%を超える変換効率を達成している。

本稿では素子構造が異なるため述べなかったが、電子輸送能力に優れた無機半導体と有機高分子を複合させた素子においても高い変換効率が得られている。そこでも無機-高分子の接合界面の設計が極めて重要であることが示されている^{6,7)}。様々な機能特性をもつ材料を広く選択でき、かつ、その複合構造を自由度をもって構築できることにより、有機薄膜太陽電池の研究は、実用研究としても基礎研究としても魅力ある対象となっている。

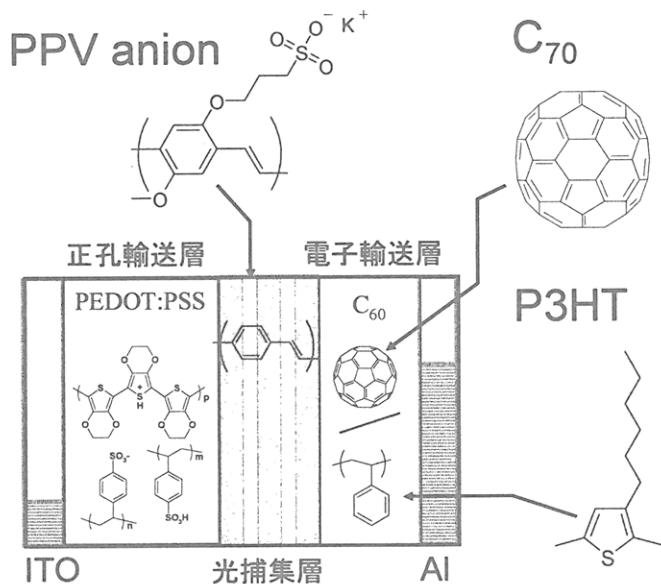


図11 光捕集効率の改善を目的として有機・高分子材料を新たに導入したヘテロ接合型素子の構造

4. 結語

- 以上述べてきた要点を、最後に箇条書きにして結語とする。
- 1) 高分子超薄膜の作製技術、とりわけ交互吸着法を利用することにより、各種光・電子機能材料のナノ層構造をかなり自由に設計・構築できるようになった。
 - 2) これにより、これまで自然の集合構造に頼らざるをえなかった実験的研究が、所定の設計に基づく構造により行うことができるようになり、励起子移動や電子移動、電荷輸送などの基礎過程を制御するとともに、その原理を探索し検証できるようになった。
 - 3) 光電変換素子の構築において、交互吸着法を多様な光・電子機能材料に適用できることから、材料の HOMO、LUMO、band gap など、それらのポテンシャルを最大限に活かす光電変換膜の合理的な設計開発が可能となった。
 - 4) わずか 1~10 nm の pn 接合界面の構造設計が、電荷分離の効率、電圧、電荷輸送に決定的役割を果たすことを明確に示した。
 - 5) 有機薄膜太陽電池には、高分子・有機物のもつ多彩な機能を利用できる潜在力がまだまだあり、この数年の間に、既存のシリコン太陽電池や色素増感太陽電池と比較して十分に競争力をもち、特長あるシステムに成長するものと期待される。

参考文献

- 1) S. Ito, M. Mabuchi, N. Sato, H. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 371 (2005).
- 2) G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
- 3) D. Wakisaka, T. Fushimi, H. Ohkita, S. Ito, *Polymer*, **45**, 8561 (2004).
- 4) T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita and S. Ito, *Langmuir*, **21**, 1584 (2005).
- 5) M. Ogawa, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223107 (2007).
- 6) N. Kudo, Y. Shimazaki, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1243 (2007).
- 7) N. Kudo, S. Honda, Y. Shimazaki, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183513 (2007)

屈曲性高分子の非摂動広がりの温度依存性¹⁾

吉崎 武尚・長 昌史

T. Yoshizaki, M. Osa

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

余り極性の大きくない繰返し単位がつながってできている非イオン性高分子を極性の大きくない有機溶媒に溶かしたとき、繰返し単位の間に働く平均力ポテンシャルは、近距離にしか及ばない van der Waals 型の引力と小さな斥力核との重ね合わせで表すことができる。高分子と溶媒の組合せによっては、Flory の Θ 温度と呼ばれるある適切な温度において、ちょうど気体における Boyle 温度のように、二つの繰返し単位の間に働くポテンシャルが見掛け上なくなる理想状態が実現できる。たとえば、アタクチックポリスチレン (a-PS) のシクロヘキサン溶液は 34.5°C (Θ) において理想状態となる。ある高分子に対して Θ 温度が存在するような溶媒は、 Θ 温度以下になるとその高分子を溶かすことができなくなり、その高分子を良く溶かすとはいえないでの、貧溶媒と呼ばれる。一方、高分子を良く溶かす良溶媒中では、斥力が引力に優り、温度を下げても理想状態が実現されることはない。

稀薄溶液中における 1 本の屈曲性高分子鎖の（平均的）広がりは、理想状態における広がり—非摂動広がりと、繰返し単位の間に働く斥力—排除体積によって広がりが大きくなる度合を表す膨張因子との積で表される。高分子鎖の広がりの目安として平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ を考える場合、その非摂動値 $\langle R^2 \rangle_0$ と両端間距離膨張因子 α_R を用いて、 $\langle R^2 \rangle$ は次のように書かれる。

$$\langle R^2 \rangle = \langle R^2 \rangle_0 \alpha_R^2 \quad (1)$$

$\langle R^2 \rangle_0$ は、高分子鎖に沿って近接した繰返し単位の間に働く相互作用—近接相互作用によって決まる鎖の局所形態や固さに関する情報を与える。一方、 α_R は、高分子鎖に沿って遠く離れた二つの繰返し単位の間に働く相互作用—遠隔相互作用によって決まる排除体積の大きさに関する情報を与える。さらに、 $\langle R^2 \rangle_0$ の温度依存性は、高分子鎖の化学構造や立体規則度がその広がりとどのように関係するかを知るうえで重要であり、古くから興味が持たれてきた²⁾。しかし、 $\langle R^2 \rangle_0$ が実測できる Θ 温度付近では、温度の変化にともない $\langle R^2 \rangle_0$ のみならず α_R も大きく変化するため、1 種類の貧溶媒だけを用いた実験から、 $\langle R^2 \rangle_0$ の温度依存性は評価できない。 Θ 温度の異なる数種類の貧溶媒を用いた実験を行う必要があり、作業量が膨大なこと也有って、系統的な実験的研究が行われることはほとんどなかった。

非摂動状態に係る物理量ということで、これまで Θ 温度付近のみに目が行きがちであったが、一見無関係だと思われる良溶媒中の広がりに目を転じると、トルエン中における a-PS の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ が温度を高くすると小さくなるという報告がある³⁾。貧溶媒中と同じように、温度が高くなるにつれて排除体積が大きくなると考えると、 $\langle S^2 \rangle$ も大きくなることになり、この実験結果は説明できない。気体の場合、Boyle 温度に比べて非常に高い温度では、分子間の排除体積が温度に依存しないことが知られている⁴⁾。溶媒中の平均力ポテンシャルが問題となる高分子溶液の場合も、良溶媒中の状態が Θ 温度に比べて非常に温度が高い状態であると考えると、排除体積は温度に依存せず、実験結果は非摂動広がりの温度依存性を反映することになる。本研究では、この仮定の下に、良溶媒（トルエン）中における a-PS とアタクチックポリ

(α -メチルスチレン) (a-P α MS) の $\langle S^2 \rangle$ の温度依存性を測定し、得られた結果から二つの高分子の $\langle R^2 \rangle_0$ の温度依存性を評価する。さらに、らせんみみず (HW) 高分子鎖モデル⁵⁾に基づいた理論予測の妥当性についても検討する。

2. HW 理論予測

HW 鎖モデルは曲げおよび捩れのエネルギーを持つ弾性ワイヤーを絶対温度 T の熱浴の中において統計モデルである。全エネルギーが最小値 0 のとき、HW 鎖は完全らせん形態をとる。この完全らせんは特性らせんと呼ばれ、微分幾何学的曲率 κ_0 および捩れ τ_0 でその形状が指定される。a-PS や a-P α MS のような屈曲性高分子を対象とするときは、曲げと捩れの弾性定数が等しいとしてよい。その場合、 κ_0 、 τ_0 に加え、長さの次元を持つ剛直性パラメータ λ^{-1} で HW 鎖が記述される。このように定義される HW 鎖は、特性らせんが熱擾乱によって揺らいだ形態をとるが、 λ^{-1} が小さいほどその揺らぎが大きい。逆に λ^{-1} が大きくなると揺らぎは小さくなり、特性らせんの形状が部分的に保持されるようになる。

Θ 温度における屈曲性高分子について、極低分子量オリゴマーをも含む広い分子量領域にわたる $\langle S^2 \rangle$ の非摂動値 $\langle S^2 \rangle_0$ などを HW 理論で解析し、高分子鎖の局所形態 (κ_0 、 τ_0) および固さ (λ^{-1}) までを評価する解析方法を、我々は特に精微特性解析と呼んでいる。a-PS⁵⁻⁷⁾ と a-P α MS^{8,9)} の精微特性解析の結果を表 1 に示す。1 置換ビニルポリマーである a-PS、2 置換ビニルポリマーある a-P α MS の局所形態と固さは立体規則性に大きく依存するので、用いた試料の立体規則度表すラセモ二連子の分率 f_r の値が分子量によらず一定であることが確認されている。a-P α MS の f_r は 0.5 よりかなり大きく、アタクチックといつてもシンジオタクチック寄りである。a-PS と a-P α MS は繰返し単位の化学構造が似通っているが、 α 炭素に結合するメチルの有無と f_r 値の違いによって、HW モデル定数の値が大きく異なる。第 58 集⁹⁾20 頁の図 6 に示したように、特性らせんの半径が大きくかつ λ^{-1} の大きい a-P α MS 鎖には、特性らせんの名残である局所的に大きく湾曲した部分が数多く見られる。

HW 鎖モデルの定義に従い、鎖の長さと κ_0 、 τ_0 は温度に依存せず、 λ^{-1} のみが T^{-1} に比例するとすると、HW 鎖モデルの $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ は次のように与えられる^{5,10)}。

$$\frac{d \ln \langle R^2 \rangle_0}{dT} = -\frac{16 - 4(\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + [8 + (\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2](\lambda^{-1}\tau_0)^2}{[4 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2][4 + (\lambda^{-1}\kappa_0)^2 + (\lambda^{-1}\tau_0)^2]} T^{-1} \quad (2)$$

表 1 に与えられた $\lambda^{-1}\kappa_0$ 、 $\lambda^{-1}\tau_0$ 、ならびに λ^{-1} の値を用いて式(2)から計算した 300 K における $\langle R^2 \rangle_0$ の温度係数 $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ の HW 理論値を表の最終列に与える。a-PS の場合は負の値となっており、温度が高くなると非摂動広がりが小さくなるというトルエン中の $\langle S^2 \rangle$ と同じ傾向であるのに対し、a-P α MS の場合は小さい正の値となっており、温度が高くなても非摂動広がりがほと

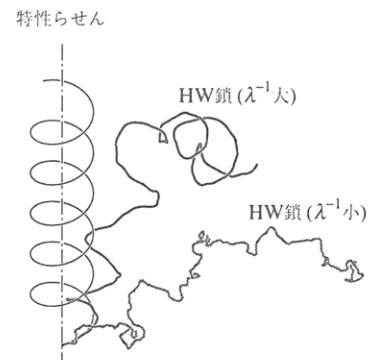


図 1. HW 鎖とその特性らせん

表 1. a-PS と a-P α MS の HW モデル定数値および $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ の HW 理論値 (300 K)

polymer (f_r)	solvent	temp, °C	$\lambda^{-1}\kappa_0$	$\lambda^{-1}\tau_0$	λ^{-1} , Å	$10^3 d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$, deg ⁻¹
a-PS (0.59)	cyclohexane	34.5	3.0	6.0	20.6	-3.2 ₁
a-P α MS (0.72)	cyclohexane	30.5	3.0	0.9	46.8	0.2 ₈

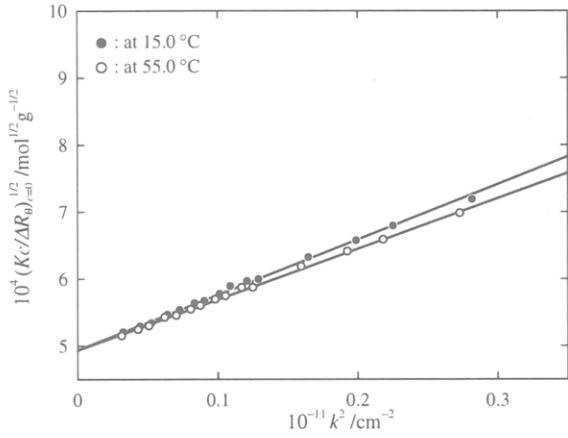


図2. a-PS／トルエンのBerry平方根プロット

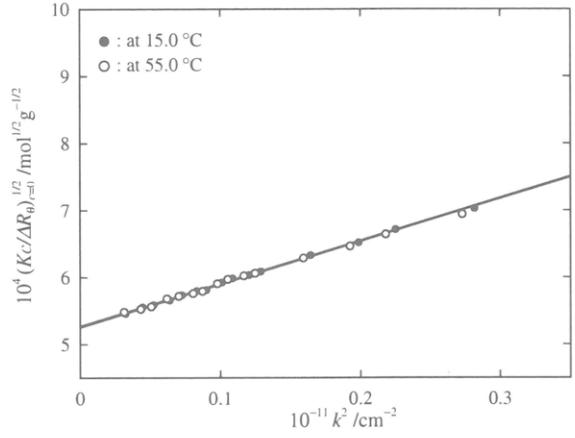


図3. a-P α MS／トルエンのBerry平方根プロット

んど変化しないことが予測される。

3. 実験結果と考察

重量平均分子量が 3.94×10^6 の a-PS と 3.61×10^6 の a-P α MS のトルエン中 15.0, 25.0, 35.0, 45.0, 55.0 °C における $\langle S^2 \rangle$ の値を光散乱法で決定した。用いた a-PS と a-P α MS 試料はともに表1の HW モデル定数を決定するときに用いたもので、それらの f_r 値は表に示した通りである。

図2, 3 にそれぞれ a-PS と a-P α MS のトルエン中 15.0, 55.0 °C における Berry 平方根プロットを示す。縦軸の ΔR_θ , c , K はそれぞれ過剰 Rayleigh 比、溶液の質量濃度、光学定数を、横軸の k は散乱ベクトルの大きさを表し、このプロットの傾斜は $\frac{1}{6}\langle S^2 \rangle$ に等しい。図2の a-PS では、15.0 °C における傾斜に比べて 55.0 °C のものが明らかに小さくなっているのに対して、図3の a-P α MS では二つのプロットはほぼ完全に重なっており、HW 理論予測を定性的に支持している。

$\langle R^2 \rangle$ と同じように、 $\langle S^2 \rangle$ も、その非摂動値 $\langle S^2 \rangle_0$ と排除体積による膨張を表す回転半径膨張因子 α_S を用いて、次のように書くことができる。

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 \alpha_S^2 \quad (3)$$

したがって、 $\langle S^2 \rangle$ の温度係数 $d \ln \langle S^2 \rangle / dT$ は次のように書かれる。

$$\frac{d \ln \langle S^2 \rangle}{dT} = \frac{d \ln \langle S^2 \rangle_0}{dT} + 2 \frac{d \ln \alpha_S}{dT} \quad (4)$$

先に述べたように、良溶媒中の排除体積が温度に依存しないと仮定すると、式(4)の右辺第2項は 0 とみなしてよい。

$$\frac{d \ln \alpha_S}{dT} \simeq 0 \quad (\text{良溶媒中}) \quad (5)$$

さらに、分子量の大きい屈曲性高分子に対して $\langle R^2 \rangle_0 = 6\langle S^2 \rangle_0$ の関係が成り立つので、その場合 $\langle R^2 \rangle_0$ と $\langle S^2 \rangle$ の温度係数は等しくなる。

$$\frac{d \ln \langle R^2 \rangle_0}{dT} = \frac{d \ln \langle S^2 \rangle_0}{dT} \simeq \frac{d \ln \langle S^2 \rangle}{dT} \quad (\text{良溶媒中}) \quad (6)$$

図4に $\ln \langle S^2 \rangle$ ($\langle S^2 \rangle$ の単位は \AA^2) の温度に対するプロットを示す。図中の実験線の傾斜と式(6)から評価したa-PSとa-P α MSの15.0~55.0 °Cの温度範囲における $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ の値はそれぞれ -1.72×10^{-3} , $-0.22 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ であり、表1に示したHW理論値と半定量的に一致する。

a-PSとa-P α MSで $d \ln \langle R^2 \rangle_0 / dT$ の値が異なることは、HW鎖モデルに基づけば、次のように説明できる。表1に与えられた $\lambda^{-1} \kappa_0$, $\lambda^{-1} \tau_0$ の値から、a-PSの特性らせんは直線に近いので、温度が高くなり λ^{-1} が小さくなると高分子鎖は柔軟に曲がり易くなり、それにともない広がりは単調に小さくなる。一方、a-PSに比べて固く、

局所的に湾曲した形態を保持するa-P α MSの場合、温度上昇にともなう λ^{-1} の減少は、鎖を曲がり易くするのと同時に湾曲した形態を伸ばすので、二つの相反する効果が打ち消しあって、その広がりはほとんど変化しない。もちろん、さらに温度を上げていけば、a-P α MSの広がりもいずれ減少するようになる。

文献

- 1) M. Osa, H. Kanda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. J.*, **39**, 423 (2007).
- 2) P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York, 1969.
- 3) F. Abe, Y. Einaga, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 1891 (1993).
- 4) D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1973, Chap. 12.
- 5) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer, Berlin, 1997.
- 6) T. Konishi, T. Yoshizaki, J. Shimada, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **22**, 1921 (1989).
- 7) F. Abe, Y. Einaga, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 1884 (1993).
- 8) M. Osa, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 4828 (2000).
- 9) 吉崎武尚, 日本化学会編集, **58**, 17 (2001).
- 10) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *Macromolecules*, **15**, 1444 (1982).

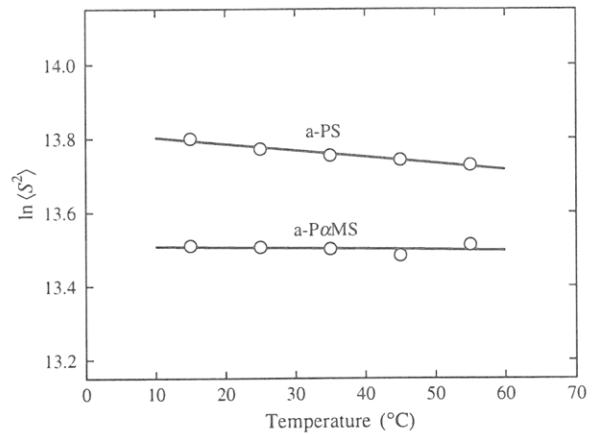


図4. $\ln \langle S^2 \rangle$ 対温度プロット

流動場における高分子の階層的結晶構造

林裕司、荻野慈子、高山義之、松葉豪、西田幸次、金谷利治
Yoshiko Ogino, Yoshiyuki Takayama, Go Matsuba, Koji Nishida, Toshiji Kanaya,
京都大学化学研究所 高分子物質科学領域

1. はじめに

いわゆるシシカバブ構造の研究は1960年代より、非常に精力的に行われてきた[1]。その理由はシシカバブ構造は纖維の高弾性率、高強度を支える分子構造的起源であると考えられていたからである。シシカバブ構造とは、芯をなす伸張鎖結晶の回りに高分子鎖の折りたたみラメラ結晶が規則的な間隔を保ちながらエピタキシー的に成長したものであると考えられている。この名前の由来は、トルコ料理の串刺しの焼き肉（シシが串、ケバブが焼き肉）に似ていることによる。非常に多くの研究がなされてきたにも拘らず生成機構に関してはほとんど解明されていないのが現状であり、構造制御が十分になされているとは言いがたい。最近、シンクロトロン放射光の超強力X線、中性子散乱などいわゆる量子ビームが比較的容易に利用できるようになってきており、今までにない新たな研究手段の導入によりシシカバブ構造生成機構解明の研究も新たな側面を迎えている。我々は、ここ数年シシカバブ構造形成過程についての研究を進めてきたが[2-5]、本稿ではシシケバブ構造が持つ階層構造に着目して進めた研究に着いて紹介する[6]。

本論に入る前に、簡単にシシケバブ構造の階層構造について述べてみる。図1(a)にはケラーたちが溶融押し出しにより得た高弾性率ポリエチレン纖維の透過電子顕微鏡写真が示してある[7]。この写真を見ると、シシケバブのシシの太さはだいたい10 nm程度見える。一方、図1(b)にはWinterたちがアイソタクチックポリプロピレン(iPP)の流動結晶化過程において撮影した光学顕微鏡写真が示してある。この写真では流動方向に配向した長い構造物が観察され、その太さは数ミクロン程度に見える。もちろん後者は伸張鎖結晶シシではなく、折り畳み鎖結晶ケバブも含んだ集合体であると考えられる。しかし、この2つの配向構造物の関係さえも明確には分かつておらず、時には太さは数ミクロン程度の配向構造物をシシとして議論している論文さえある。この報告では、このようなシシケバブの階層的構造について重水素化ラベル法を用いた中性子小角散乱で調べた結果[6]について報告する。

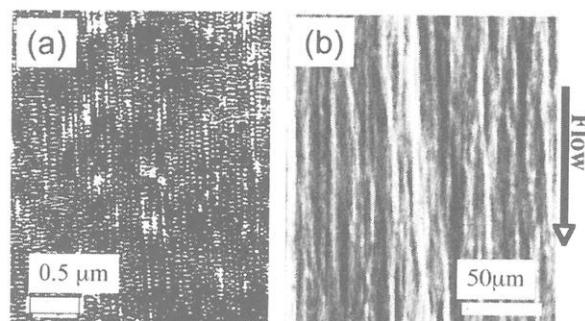


図1。溶融押し出しにより得た高弾性率ポリエチレン纖維の透過電子顕微鏡写真(a)とアイソタクチックポリプロピレン(iPP)の流動結晶化過程において撮影した光学顕微鏡写真(b)。

2. 実験

中性子小角散乱測定のため、試料としては重水素化ポリエチレン（PE）（ $M_w = 200,000$ 、 $M_w/M_n=5$ ）と超高分子量軽水素化 PE ($M_w=2,000,000$ 、 $M_w/M_n=12$) を用いた。この重水素化 PE に超高分子量軽水素化 PE を 2.8 wt% 添加したブレンド試料を融点直下で 6 倍延伸したものを準備した。

小角中性子散乱測定は東海村原子力研究所 3 号炉に設置されている SANS-U 分光器を用いた。さらに、超小角散乱まで測定するために同じく東海村原子力研究所改 3 号炉に設置されている SANS-J 分光器に中性子レンズを装着した F-SANS 分光器、および広角散乱まで測定するために、高エネルギー加速器研究機構の中性子散乱施設に設置されている飛行時間型の小角散乱装置 SWAN を利用した。その結果、3 つの分光器のデータをあわせることで、散乱ベクトル $Q = 2 \times 10^{-4} \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ の広い範囲をカバーすることができた。

3. 重水素化ラベル法を用いた小角中性子散乱

まず、本実験のアイデアを簡単に示そう。以前に行ったポリエチレンの流動場結晶化過程の実験において、非常に少量の超高分子量成分の添加により、シシケバブ、特にシシの生成が非常に促進されることを示した[3]。このことは、伸張鎖結晶であるシシが超高分子量成分からできていることを強く示唆した。シシが超高分子量成分からできていたとしよう。そのような試料を小角 X 線散乱(SAXS)で測定したとすると、その散乱コントラストは電子密度差によりつくため図 2(a)のように観察される。一方、重水化ポリエチレンをマトリックスにして、そこへ超高分子量成分を添加した試料を小角中性子散乱(SANS)で測定したとする。もし、超高分子量成分が系に均一に存在したなら、結晶部分のコントラストは密度差だけによりつくため、SAXS と同じように

図 2(b)のようになると考えられる。一方、超高分子量成分がシシを形成しているとすると、重水素化試料と系水素化試料の散乱長が大きく異なるため、その間には大きなコントラストがつき、図 2(c)のように観察すると予想される。実際、その散乱パターンを SAXS と SANS で測定した。結果を図 3 に示す。

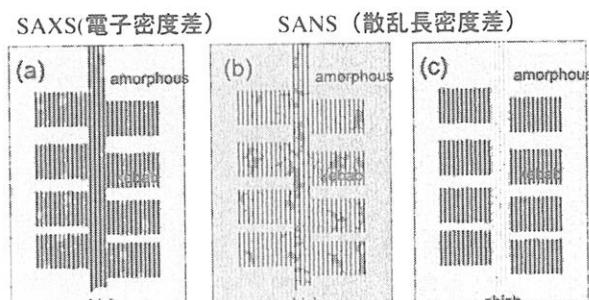


図 2. シシケバブ階層構造解明に用いた重水素化ラベル法を用いた小角中性子散乱の考え方を示す模式図。

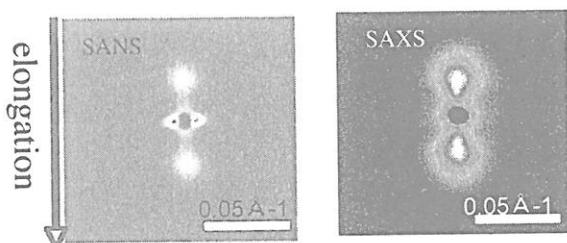


図 3. 超高分子量成分(HMPE、軽水素化物)2.8wt%含む重水素化 PE の 6 倍延伸物の小角中性子散乱(SANS) および小角 X 線散乱(SAXS) 2 次元パターン。

した。SAXS では延伸方向に垂直な方向にケバブ構造由来の 2 スポットパターンのみが観測されたが、SANS では 2 スポットパターンに加え、垂直方向にシシ構造由来のストリーク状の散乱が明確に観察された。この結果から、シシ構造が超高分子量成分からできていると直接結論できた。しかし、そのサイズや本稿の目的である階層構造を明らかにするためには、より広い Q 範囲での測定と定量的な解析が必要となる。

4. 広い Q 範囲の測定とシシケバブ階層構造

シシケバブ階層構造明らかにする目的で、実験の項で示した 3 つの小角中性子散乱分光器を用いて、 $Q = 2 \times 10^{-4} \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ の広い Q 範囲で SANS 測定を行った。また、同時に SAXS 測定も行った。延伸方向に垂直、および平行方向の散乱曲線を図 4 に示す。データ処理において気をつけるべきことがある。それは、SANS 測定のコントラストは、質量密度差に由来する散乱長密度差と重水素と軽水素の散乱長密度差に由来する 2 つがあることである。超高分子量成分からの散乱を抜き出すには、質量密度差に由

来する散乱を取り除かなければならない。これを、SANS のデータから SAXS のデータを差し引くことにより行った（詳細は原報[6]を参照していただきたい）。得られたスペクトルを図 5 に示す。まず、円筒モデルを用いてシシ前駆体の太さを評価したところ、半径が約 $1 \mu\text{m}$ であることが分かった。ところが、 $Q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の領域で円筒モデルでは記述できない過剰散乱が存在することが明らかとなった。これはシシ前駆体中に存在する伸張鎖結晶（シシ）であると考えられ、これを表現するために、太い円筒の中に何本かの細い円筒を含むモデル（多重コア-シェル円筒モデル）を用い、データを解析した。モデルフィットの結果

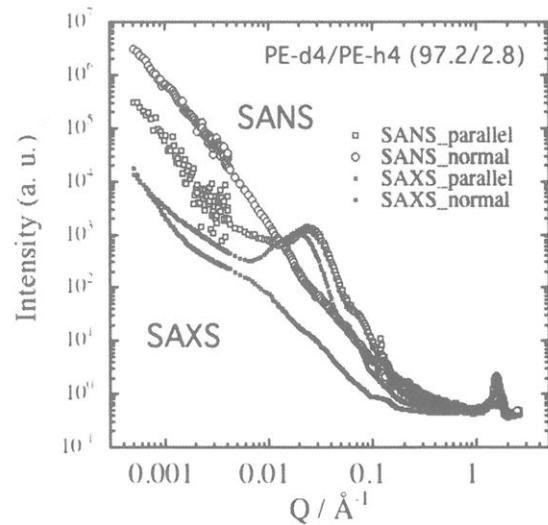


図 4. 超高分子量成分 (HMPE、軽水素化物) 2.8wt%含む重水素化 PE の 6 倍延伸物の小角中性子散乱 (SANS) および小角 X 線散乱 (SAXS) 1 次元パターン。

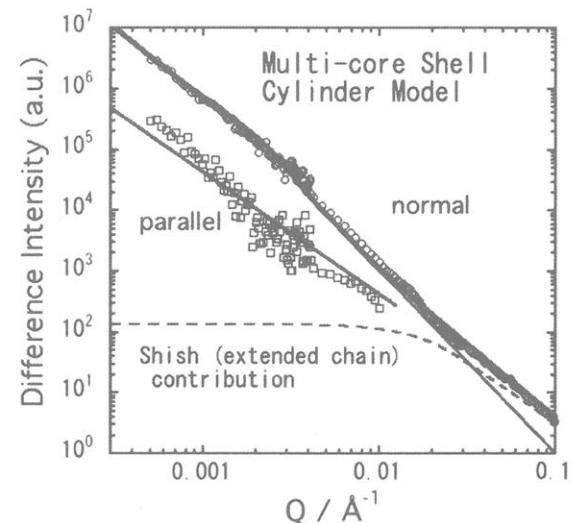


図 5. 超高分子量成分 (HMPE、軽水素化物) 2.8wt%含む重水素化 PE の 6 倍延伸物の小角中性子散乱 (SANS) より小角 X 線散乱 (SAXS) を差し引いた散乱曲線。太い実線は多重コア-シェル円筒モデルのフィットの結果。

を図5に、また本解析より得られたシシケバブの模式図を図6に示した。

直径 $2\mu\text{m}$ 、長さ $12\mu\text{m}$ の超高分子量成分が作る網目構造が引き延ばされた配向構造（シシ前駆体）の中に約3本の直径約 9 nm の伸張鎖結晶（シシ）が存在していることが明らかになった。そのサイズから判断して、シシ前駆体には幾つかのケバブが存在することになり、シシ前駆体はシシケバブ構造の束であると考えられる。

ここで測定した試料は延伸結晶化物であるにもかかわらず、せん断流動誘起結晶化の初期において観察されるシシ前駆体[3]にそのサイズが非常に近く、シシケバブ構造生成には共通の機構があることを示唆する。すなわち、シシケバブ生成のためには、まず高分子量成分が作る網目構造が引き延ばされ、それがシシ前駆体を形成することが必要であり、それが伸張鎖生成を助け、幾本かの伸張鎖が集まり伸張鎖結晶を生成すると考えられる。また、シシ前駆体は結晶である必要はなく、結晶化が起こらないような条件でも生成すると考えられる。実際、アイソタクチックポリスチレンについて、融点($=223^\circ\text{C}$)以上の温度($=230^\circ\text{C}$)でせん断誘起構造形成の実験を行ったところ[8]、本数は少ないものの明らかにシシ的構造に相当すると思われるマイクロメートルスケールの長い構造が観察され(図7)、シシ前駆体がかなり普遍的なものであることが示された。このように、シシケバブ生成過程においては、まず高分子量成分が作る網目構造が引き延ばされた構造が前駆体として生成し、その中に従来シシと呼ばれていた伸張鎖結晶が生成すると考えられる。この前駆現象については、別の機会に詳述する。

ここで述べたようにシシケバブ生成について、最近の測定技術の進歩を背景にかなりのことが定量性を持って明らかにされつつある。まだまだ多くの未解決問題もあるが、現在かなりの勢いで研究は進展しており、今後が楽しみな分野である。

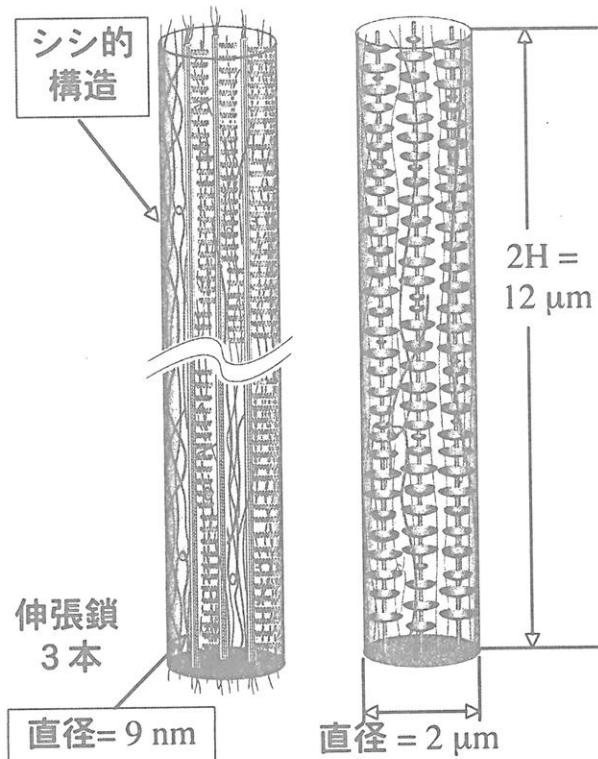


図6。シシケバブ階層構造の2つの模式図。
左:ケバブの一部が省略。右:ケバブを円盤で表現。

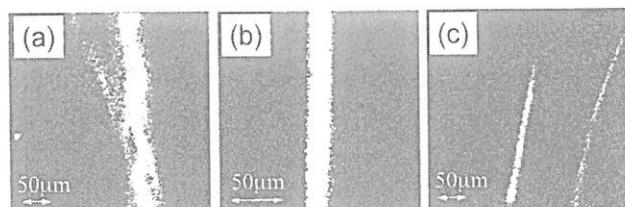


図7。アイソタクチックポリスチレンの融点($=223^\circ\text{C}$)以上で観察されるシシ前駆体的構造の光学顕微鏡写真。

2008年3月

- [1] 例えば、A. Keller, J. W. H. Kolnaar. In: Meijer HEH. Processing of Polymers. New York: VCH; 1997. p. 189-268.
- [2] H. Fukushima, Y. Ogino, G. Matsuba, K. Nishida, and T. Kanaya, *Polymer*, **46**, 1878 (2005).
- [3] Y. Ogino, H. Fukushima, G. Matsuba, N. Takahashi, K. Nishida, and T. Kanaya, *Polymer*, **47**, 5669 (2006).
- [4] Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida, and T. Kanaya, *Macromolecules*, **39**, 7617 (2006).
- [5] G. Matsuba, S. Sakamoto, Y. Ogino, K. Nishida, T. Kanaya, *Macromolecules* **40**, 7270-7275 (2007)
- [6] T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, K. Nishida, H. Shimizu, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki, T. Otomo, *Macromolecules*, **40**, 3650 (2007).
- [7] Z. Bashir, J. A. Odell, and A. Keller, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3713 (1984); A. Keller and J. A. Odell, *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 181 (1985).
- [8] T. Kanaya, Y. Takayama, Y. Ogino, G. Matsuba, and K. Nishida, In *Progress of Understanding of Polymer Crystallization, Lecture Notes in Physics*, G. Reiter, and G. Strobl, Ed., Springer: Berline, 2006, pp.91.

テレケリック会合高分子溶液の相分離・ゲル化・レオロジー

○ 田中文彦・古賀毅・岡田幸典・首藤靖幸・杉野太紀

Fumihiko Tanaka, Tsuyoshi Koga, Okada Yukinori, Syudou Yasuyuki, Sugino Taiki
京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1 はじめに

水溶性の感熱高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は、転移点が生理温度に近いため医学や薬学に広く応用されている。PNIPAM の感熱性の物理的原因は永く謎であったが、我々は最近水和の協同性（水分子の高分子への水素結合が連鎖状に形成される現象）に由来する鎖のシャープなコイルグロビュール転移によることを指摘し、高分子の協同水和の理論モデル化を行って特異な LCST 現象を説明するのに成功した。一方、Montréal 大学の F.M.Winnik 教授と協力して、PNIPAM の両末端をアルキル鎖で疎水化したテレケリック PNIPAM の会合構造の研究を行ってきた。希薄溶液中の花型ミセルの形成、暈点曲線、高温で現れるメソグロビュール (100 nm 程度の巨大会合体) の光散乱実験、凝縮温度の DSC 測定、蛍光測定の解析と理論モデルの構築を含んでいる。本講演の前半では、昨年の講演会以降に進展した研究の一部を、環状 PNIPAM の水和と相分離、テレケリック PNIPAM の中性子散乱実験結果を中心と報告する。

一方、テレケリック PNIPAM 溶液の準濃厚領域では末端鎖の疎水凝集によるミセルで架橋されたネットワーク構造が形成され、ゾル・ゲル転移現象と高温相分離 (LCST) 型のマクロ相分離現象が観測される。ネットワークのミセル架橋点では末端鎖が熱運動や外力により分離・再結合を繰り返すことができるため、溶液全体としては高分子で連結されている (パーコレートしている) にも拘わらず、特異な運動様式 (ルーパーモード) で流動することができる。我々は最近「組換え網目理論」を感熱性高分子に適用するに当たり、架橋運動の非アフィン性を考慮した新たな理論モデルを構築した。これにより、架橋ミセルの揺動・拡散現象や主鎖のコンホメーション変化が溶液の粘弾性に及ぼす効果がレオロジー測定により解明出来るようになり、可逆ゲルの研究に大きな進展が期待される。本講演の後半では剪断開始流における応力のオーバーシュート、テレケリック鎖による紐状ミセルの架橋を中心に最新の結果を報告する。

2 環状 PNIPAM の合成と水和・相分離現象の実験および結果の理論解析

最近 Winnik 研において分子量の制御された新規環状 PNIPAM が合成され、希薄溶液の物性が測定された。図 1 には分子量 $M_w = 12\text{kDa}$ の PNIPAM 水溶液 (濃度 $c = 1.0\text{g L}^{-1}$) の DSC による吸熱曲線 (脱水和のエンタルピー測定) ならびに濁度測定による暈点曲線の結果を、同一分子量の線状 PNIPAM と比較したものを示す [1]。DSC ピークはコイル-グロビュール転移温度に対応するものと考えられる。いずれも 5 度程度高温側にシフトしていることが見て取れる。脱水和エンタルピーは線状ポリマーの 70% 程度になっている。水素結合のエネルギーは線状と環状でも同一と考えられるので、エンタルピーの違いは総水和量の違いによる。

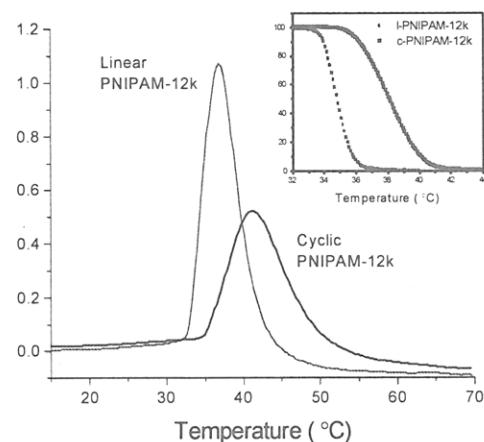


図 1: 環状 PNIPAM 希薄水溶液の DSC プロファイルと暈点、転移温度ならびに暈点温度は同一分子量の線状 PNIPAM に比べて 5 度程度高温側にシフトする。

我々は線状 PNIPAM の水和に関する協同性水素結合モデルを環状ポリマーに拡張し、水和エンタルピー

(水分子を鎖上に配置させる方法の数) の違いにより、測定結果が説明できることを示した。(報文は準備中)

3 テレケリック PNIPAM 水溶液の中性子散乱実験結果とその理論解析

最近、分子量が制御された PNIPAM の両末端を短鎖アルキル鎖で修飾したテレケリック PNIPAM が Winnik らにより合成され、物性の実験的、理論的研究が精力的に行われている [2, 3, 4]。PNIPAM は、31°C 付近で急激なコイル・グローブュール転移を起こす感熱性高分子として知られているので、テレケリック PNIPAM 水溶液でもこの感熱性に起因した特徴的な構造、物性の発現が期待される。本講演では、テレケリック PNIPAM 水溶液の中性子散乱強度の温度変化 (10 ~ 40°C) と濃度変化 (1, 10, 50g/L) の測定結果を説明するために、PNIPAM の感熱性を考慮したフラワーミセルとその高次構造(メソグローブュール)形成に対する理論モデルを構築し、実験結果の解析を行った。

相分離温度より十分低温では、PNIPAM 鎖は水和により膨潤しているので、希薄水溶液中では短鎖アルキル鎖をコアとし、その周りを PNIPAM 鎖のループが取り囲むフラワーミセルを形成すると考えられる。この構造を 3 層コア・シェルモデルを用いて表現した。また、温度上昇に伴う脱水和による PNIPAM のコアの周辺への凝集、及びそれに伴うフラワーミセルの会合体(メソグローブュール)形成を考慮したモデルを考案し、散乱関数の計算を行った。

図 2 に実験結果(濃度 $c = 10\text{g/L}$)とモデル計算の比較を示す。SANS データと理論結果が非常によく一致していることが分かる。理論解析により以下のようないくつかの構造形成が起こっていることが明らかとなった。

[10 ~ 20°C] 会合数 30 程度のフラワーミセルを形成。コアの周りで PNIPAM の密集した領域(中間領域)があり、その外側に PNIPAM が膨潤したシェル領域がある(図 2(a))。

[20 ~ 30°C] 温度上昇に伴う脱水和により中間領域への PNIPAM の凝集が進行し(図 2(b))、会合数 2 ~ 3 程度のフラワーミセル凝集体を形成する。

[31 ~ 32°C] ミセルが 80 個程度凝集したメソグローブュールを形成(図 2(c))。温度上昇と共にメソグローブュール中でミセルが融解する。また、メソグローブュールが更に凝集し、フラクタル次元 2 程度の凝集構造を形成(図 2(d))。

[34 ~ 40°C] メソグローブュール及びその高次凝集体が安定して存在する。

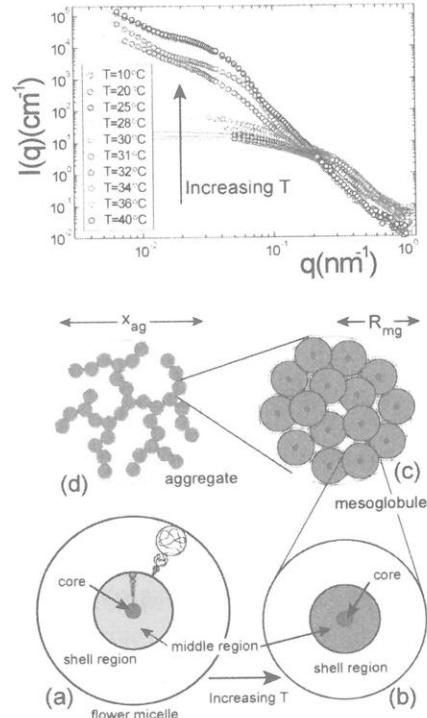


図 2: テレケリック PNIPAM 重水溶液の中性子散乱測定と理論解析。(上図) 濃度 $c = 10\text{g L}^{-1}$ 溶液の散乱強度 ($T = 10 \sim 40^\circ\text{C}$)。(下図) フラワーミセル、メソグローブュール、フラクタル会合体。

4 テレケリック会合高分子水溶液のレオロジー理論

両末端が疎水基で修飾された水溶性高分子(テレケリック会合高分子)の準濃厚溶液中で形成される末端鎖組替えネットワークのレオロジー的研究を行うため、最近我々はブリッジ鎖のアフィン変形仮定を前提と

しないで架橋ミセルの揺動や拡散現象を取り込んだ非アフィンネットワーク理論を構築した[5]。この理論では揺動や拡散効果の大きさを表すパラメータ $\epsilon_D \equiv D\beta_0^{-1}/na^2$ が導入されている。ここで D はミセルの拡散係数、 β_0 は熱運動による末端鎖の引き抜き確率、 n は鎖の重合度、 a は鎖を構成する統計単位のサイズであり、パラメータは架橋寿命内にミセルが拡散する領域の平均半径と平均2乗末端間距離との比を表している。 $\epsilon_D = 0$ の場合にアフィン仮定に該当し、 $\epsilon_D \rightarrow \infty$ で永久架橋ファンタムゴム弾性理論に移行する。このような非アフィン組替え理論の解析により、架橋ミセルの拡散係数の評価を通じてその構造やサイズをレオロジー測定結果から推論する道が開けつつある。今回の発表では、線型粘弹性へのパラメータ ϵ_D の影響を復習した後、剪断開始流における応力の初期時間発展を調べ、既存の実験データと比較考察する。

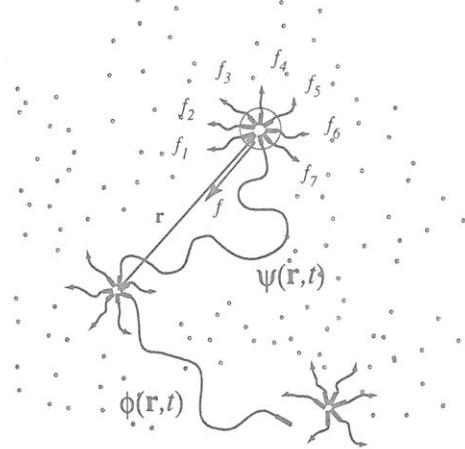


図 3: テレケリック会合高分子ネットワーク中のブリッジ鎖とダンギング鎖の間の変換。ブリッジ鎖の末端にあるミセルに注目して、そのブラウン運動を張力を用いて記述する。

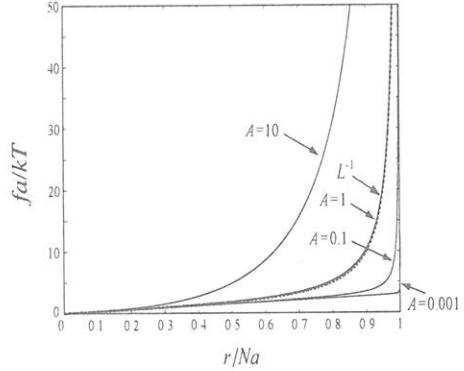


図 4: 非線型伸びきり効果を取り入れた張力モデル。振幅 A により鎖の非線型性を表現する。 $A = 0$ はガウス鎖、 $A = 1$ はランジバン鎖（点線）に良好な精度で一致する。

4.1 非アフィン組替えネットワーク理論

図 4.1 にあるように、注目するブリッジ鎖の末端が結合している架橋ミセルについてランジバン運動方程式を立て、これを末端ベクトル r の指定されたブリッジ鎖の確率分布関数 $\psi(r, t)$ と片末端が解離したダンギング鎖の確率分布関数 $\phi(r, t)$ に対する時間発展方程式に変換することにより、連立偏微分方程式

$$\frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\bar{v}\psi(r, t)] = D\nabla \cdot [\nabla + f/k_B T + \nabla \ln K(r)] \psi(r, t) - \beta(r)\psi(r, t) + \alpha(r)\phi(r, t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} = D_1 \nabla \cdot [\nabla + f/k_B T] \phi(r, t) + \beta(r)\psi(r, t) - \alpha(r)\phi(r, t) \quad (2)$$

を得る。ここで、 $\beta(r)$ はブリッジ鎖の崩壊確率、 $\alpha(r)$ はダンギング鎖からブリッジ鎖への再結合確率、 $f(r)$ は鎖の末端にかかる張力である。鎖の張力 f は非線型伸長効果を取り入れるため

$$fa/k_B T = 3\tilde{r}[1 + 2A\tilde{r}^2/3(1 - \tilde{r}^2)] \quad (3)$$

の形に仮定した（図 4）。振幅 A は非線型伸び切り効果を表し、 $A = 1$ の場合はランジバン鎖に近い。ここで、 $\tilde{r} = r/na$ は全長で規格化した末端距離である。また、ブリッジ鎖の崩壊確率は張力と2次の結合

$$\beta(r) = \beta_0(T) [1 + g\tilde{f}(\tilde{r})^2] \quad (4)$$

を仮定する。

4.2 線型粘弾性

図5(左)に複素弾性率の数値計算結果を示している。これまで ϵ_D による巾展開の結果を発表してきたが[5]、今回は展開を用いない数値計算を行った。貯蔵弾性率 G' は高周波数領域で ϵ_D に依らずに一定値を

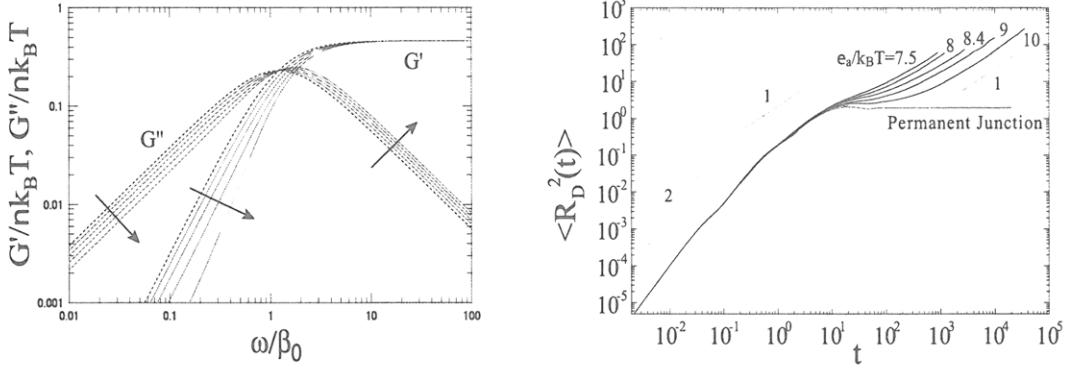


図5: 複素弾性率の理論計算(左)とMDシミュレーションによる長時間拡散モード(右)

取り、低周波数領域で ϵ_D と共に減少している。損失弾性率 G'' は ϵ_D と共に高周波数領域で増加し、低周波数領域で減少することが分かった。従って、ゼロ剪断粘性率 η_0 も拡散の効果により減少することが分かる。緩和時間が揺動効果とともに短くなっていることに注意。これは架橋点が揺らぐことにより末端解離の確率が増大することによる。図5(右)にはMDシミュレーションで得られた架橋ミセルの長時間拡散の様子をグラフにしてある。各曲線は末端鎖の異なる結合エネルギーに対応している。バネ-ビーズ模型を用いた鎖の末端に会合基に対応する粘着性のビーズを導入し、ネットワークを形成させる。これに剪断流をかけ、ネットワークの時間発展を追跡すると同時に、一個の架橋ミセルの平均2乗変位 $\langle R(t)^2 \rangle$ を記録する。図に示すように、初期過程では架橋ミセルは時間に比例して変位するが、時間とともに変位の2乗平均が時間に比例する拡散領域に遷移する。十分に時間が経過し系が定常流に到達した状態では、末端基の結合エネルギー $\epsilon/k_B T$ に依存する長時間拡散過程に分岐する。前者は末端基が結合したままの状態での架橋点の拡散に対応し、後者は末端基の解離・再結合を反復する組替え拡散過程に対応する。

4.3 剪断流開始後の応力の時間変化

次に剪断流開始後の応力の発生ならびに増大について調べよう。ここでは剪断応力、第一、第二法線応力の時間発展を時間について素朴な巾展開を行い、各項の係数を求ることにより剪断開始流の初期過程における応力の各成分の時間変化を解析する。剪断応力については

$$\eta^+(t) = \eta^{(1)}t + \eta^{(2)}t^2/2! + \eta^{(3)}t^3/3! + \dots \quad (5)$$

と展開し係数を定義したとき、関係

$$\eta^{(1)} = G'(\omega \rightarrow \infty) \quad (6a)$$

$$\eta^{(2)} = -\lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega G''(\omega) \quad (6b)$$

が拡散定数によらずに成立し、3次係数は $\eta^{(3)} = -(Q_0 + Q_2\dot{\gamma}^2)$ のような剪断速度依存性を有することが判明した。係数 Q_0 は正の数で拡散定数 D に依存し、 Q_2 は D によらず鎖がガウス鎖の場合には0となる。すなわち、時間の3次項が剪断速度に依存すれば、それは鎖の非線型伸び切り効果によるものと推定される。以前の研究[6]ではガウス鎖の仮定のもとに計算を行ったので剪断速度依存性は時間の4次項から現れていた。非線型鎖の場合には3次項は剪断速度とともに増大するので、オーバーシュートする前に応力の急激

な増大（ハードニング）が観測されるはずである。実際のピーク値に達するまでの時間 t_{\max} の計算には 4 次項の情報が必要である。オーバーシュートのピークは総変形量 $\gamma \equiv \dot{\gamma}t$ が一定値 γ_{\max} に達した時点で生じるというのが定説になっているが、ブリッジ鎖の伸長特性により異なる振る舞いをする可能性がある。

法線応力の時間発展は

$$\psi_i^+(t) = \psi_i^{(2)} t^2 / 2! + \psi_i^{(3)} t^3 / 3! + \psi_i^{(4)} t^4 / 4! + \dots \quad (7)$$

($i = 1, 2$ は第一、第二を表す) の形になり、

$$\psi_1^{(2)} = 2G'(\omega \rightarrow \infty), \quad (8a)$$

$$\psi_1^{(3)} = -4 \lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega G''(\omega) - \text{diffusion term}, \quad (8b)$$

$$\psi_1^{(4)} = -S_1^{(2)} \dot{\gamma}^2 \quad (8c)$$

となる。 $S_1^{(2)}$ は拡散に依存しない正の数である。また、 $\psi_2^{(2)}$ は鎖の伸長特性を微妙に反映し、ガウス鎖では消え、非線型伸び切り効果によりわずかに負の値を取ることが判明した。

$$\psi_2^{(3)} = 4 \lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega G''(\omega) + \text{diffusion term} \quad (9a)$$

$$\psi_2^{(4)} = -(S_2^{(0)} + S_2^{(2)} \dot{\gamma}^2) \quad (9b)$$

となる。係数 $S_2^{(2)}$ は拡散によらない。

図 6 には拡散項を無視したアフィンネットワーク理論 [6] で、べき展開ではなく厳密に数値計算を行った結果を示す。微小な剪断速度ではオーバーシュートは出現しないが、 $\dot{\gamma} = 3$ あたりでピークが出現し、次第に顕著になる。また、 $\dot{\gamma} = 6$ あたりでハードニングが起り、応力曲線は $G'(\infty)t$ で与えられる直線よりも増大し、上に凹型の曲線に変化する。パラメータ $A = 10, g = 0.2$ は定常粘度のシニング領域に位置するので、長時間極限の値は剪断速度とともに単調に減少している。このように、応力のオーバーシュート減少は定常粘度シニング領域に特徴的な過渡現象であると推測される。

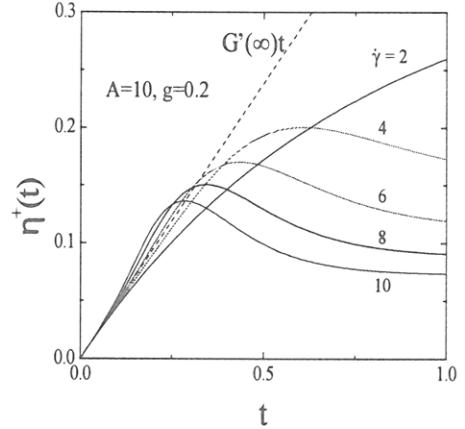


図 6: 剪断開始流における応力のハードニングとオーバーシュート

4.4 テレケリック鎖による紐状ミセルの架橋

紐状ミセル溶液に少量のテレケリック会合高分子（両末端が疎水基で修飾された水溶性高分子）を添加すると、紐がテレケリック鎖により部分的に架橋され溶液の粘弾性が著しく変化することが知られている。

図 7 にあるように、注目する架橋テレケリック鎖の末端疎水基の運動をランジバン運動方程式で記述し、これを末端ベクトル r の指定されたブリッジ鎖の確率分布関数 $\psi(r, t)$ と片末端が解離したダンギング鎖の確率分布関数 $\phi(r, t)$ に対する時間発展方程式に変換することにより、4.1 節と同様の連立偏微分方程式を得る [5]。

末端が解離して緩和した架橋鎖が再結合するためには、自由末端の分布する領域内に紐状ミセルのセグメントが存在しなければならないが、セグメントの存在確率はミセルの相関関数 $g(r)$ に比例するから、再結合確率は

$$\alpha(r) = \alpha_0 g(r) \quad (10)$$

すなわち、紐の切り違いや組み替えによる紐状ミセル本来の緩和機構の他に、テレケリック鎖の解離・再結合による緩和機構が共存することになり、2つの緩和機構が独立に現れる濃度領域では、例えば損失弾性率に2つのピークが出現するなどの興味深い現象が観測されている。しかしながら、テレケリック鎖の濃度が増加するにつれてフラワーミセルが形成され、単一鎖による架橋からフラワーミセルを経した架橋に変化し、界面活性剤のセルフアセンブリとテレケリック鎖のセルフアセンブリが競合する複雑な変化が予想される。一方、テレケリック鎖の希薄領域に限り、界面活性剤の濃度を変えた場合には、紐を架橋する単一鎖の線型粘弾性が紐の濃度（相関長）とともにどのように変化するか解析し易い。あるいは、紐の濃度を固定して（一定の相関長で）、鎖長の異なるテレケリック鎖について粘弾性を測定しても、同様の解析が可能である。

となるはずである。このような考察から、例えば損失弾性率はアフィン変形仮定 [5] ($D = 0$) のもとでは

$$G'(\omega) = \alpha_0 k_B T \int_0^l dr g(r) \Phi(r) \frac{\omega \beta(r)}{\omega^2 + \beta(r)^2} \times \frac{r^4 f(r)}{\beta(r)} \left[f(r) + \frac{1}{n} \frac{d}{dr} \ln \left(\frac{\beta(r)}{g(r)} \right) \right] \quad (11)$$

$$G''(\omega) = \alpha_0 k_B T \int_0^l dr g(r) \Phi(r) \frac{\omega \beta(r)}{\omega^2 + \beta(r)^2} \times \frac{r^4 f(r)}{\beta(r)} \left[f(r) + \frac{1}{n} \frac{d}{dr} \ln \left(\frac{\beta(r)}{g(r)} \right) \right] \quad (12)$$

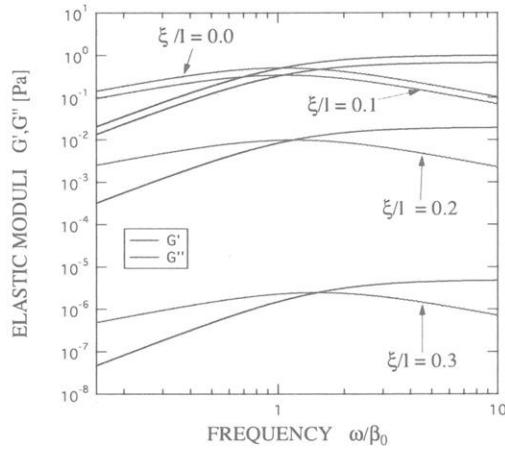


図 8: カットオフ導入による（規格化）複素弾性率。パラメータは $n = 100, g = 0.2, A = 1.0$ に固定。損失弾性率のピークが高振動数側にシフトするのが見える。

のようになり、紐状ミセルの相関関数、従ってその濃度と関係づけられる。ここで、 $\Phi(r)$ は上記非線型鎖の平衡末端分布関数である。紐の相関には、相間の穴（correlation hole）とよばれる半径が相関長 ξ 程度の領域があり、その内部では紐の他セグメントが存在しない。従って弾性率に現れる積分領域は実質的には相間の穴の外側だけになり、積分下限のカットオフに相関長 ξ を用いれば良いことになる。このような考えに基づいて得た複素弾性率の数値計算結果を図 8 に示した。相関長 ξ とテレケリック鎖長 l の比をパラメータとして変化させた時に弾性率の絶対値が相対的に減少し、 $G''(\omega)$ のピーク付近で見積もられる緩和

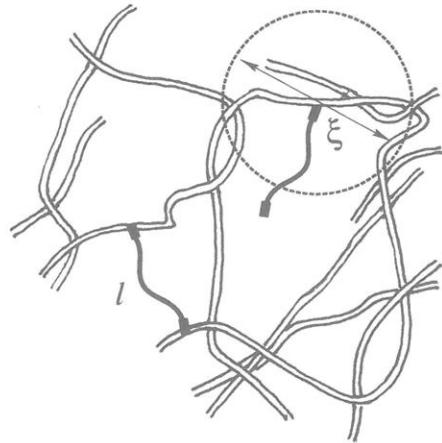


図 7: 紐状ミセル溶液中のテレケリック鎖。自由末端鎖がミセルに再結合するためにはミセルの相関長 ξ 以上の領域に鎖末端が達しなければならない。すなわち、テレケリック鎖は自鎖長 l を物差しとして末端運動によりミセルの相関長を測定していることになる。

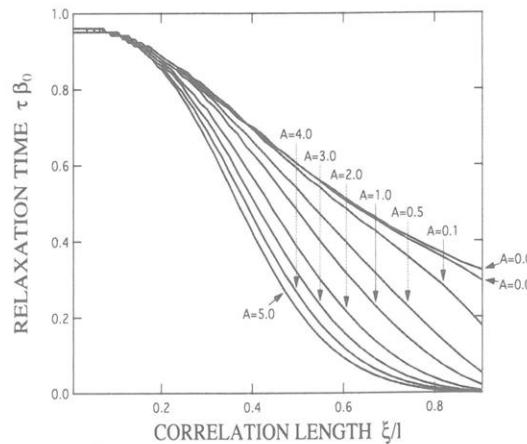


図 9: 緩和時間の相関長（ミセル濃度）依存性。 $n = 100, g = 0.2$ として張力の非線型振幅 A を変化させた。

時間が高振動数側にシフトしているのが読みとれる。相関長は濃度の逆べきに比例するので、ミセルの濃度の減少とともに緩和時間が短くなっていることを示す。このような緩和の促進は、一端から測って遠いところにあるミセルに再結合する場合には、鎖が伸長限界に達するまでの時間が短くなり平均結合寿命が短くなるという物理的な理由による。

緩和時間を相関長の関数で表したグラフを図9に示す。鎖長 $n = 100$ 、張力と解離確率との結合定数は $g = 0.2$ に固定し、各曲線は鎖の張力プロファイルに導入した非線型振幅 A が異なる。当然ながら伸びきり非線型効果が大きいほど緩和時間のシフトは大きくなる。比 ξ/l が 0.4 以上の領域ではカットオフ近似は緩和時間の過小評価となっているので、さらに精密な近似を導入する必要がある。結論としては(1) テレケリック鎖による紐状ミセルの架橋では、自由末端基の再結合確率は結合するミセルの空間分布に依存する、(2) 相関長に比べて鎖長が短い場合には架橋が不可能になり、架橋できたとしても伸長限界に達するので緩和時間は短い、(3) 相関長に比べて鎖長が長い場合にはどの距離でも均等に架橋が可能になり、伸長限界に達するまでの時間がかかるので緩和時間が長くなる、などが導かれる。

参考文献

- [1] X-P.Qiu, F.Tanaka and F.Tanaka, *Macromolecules* **40** (2007) 7069.
- [2] P.Kujawa,H.Watanabe, F.Tanaka and F.M.Winnik, *Eur. Phys. J. E*, **17** (2005) 129.
- [3] Y.Okada, F.Tanaka and F.M.Winnik, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 244902.
- [4] P.Kujawa, F.Segui, S.Shaban, C.Diab, Y.Okada, F.Tanaka and F.M.Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 341.
- [5] F.Tanaka and T.Koga, *Macromolecules* **39** (2006) 17.
- [6] F.Tanaka and S.F.Edwards, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **43** (1992) 247, 273, 289.

高分子の相分離構造を利用した微粒子の分散制御

高橋雅興・木村和樹・須藤拓也・大澤 智

Masaaki Takahashi, Kazuki Kimura, Takuya Sudo, Satoru Osawa

京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 高分子機能工学部門

1. はじめに

本研究は、高分子ブレンドの相分離構造を利用して、セラミックス微粒子、金属粒子およびナノカーボンの分散制御を目指すものである。高分子成分と分散粒子との間の相互作用エネルギーの違いや屈曲性高分子鎖の吸着を利用して、例えば、共連続構造をとっている高分子の一つの成分の中で分散粒子を連続的につながらせること（ダブルネットワークの生成）も可能である。他の分散制御方法と比較して、本研究の方法は、高分子ブレンドのあらゆる種類、分散粒子のあらゆる種類を対象にできる汎用性と、溶融混練するだけの簡単さが大きな利点となっている。分散状態は SEM, TEM により観察し、コンポジットの粘弾性測定を行う。導電性粒子に関しては導電性測定よりパーコレーションしきい値を決定し、微粒子の分散状態・粘弾性・導電性の相関を明らかにする。

セラミックス・金属・ナノカーボンなどの微粒子の分散制御の立場からいうと、高分子材料中の微粒子分散に影響を及ぼす因子は Table I のようにまとめられる。本報告では、高分子ブレンドの相分離構造を利用した微粒子の分散制御とレオロジーについて述べる。Table 1 もこの点を意識してまとめている。

Table I 高分子材料中の微粒子分散に影響を及ぼす因子

因 子	関 連 事 項
1. 界面エネルギー	微粒子は界面エネルギーの小さい相に偏在 (2 を無視すれば) ¹⁾ 高分子ブレンド中における微粒子の選択的偏在の原因の 1 つ
2. 高分子の吸着	吸着によるエントロピー損 (特に平滑な表面の場合) 屈曲性・運動性に富む高分子は粗い表面にも吸着できる ²⁾ 高分子ブレンド中における微粒子の選択的偏在の原因の 1 つ (粒子間架橋による凝集、あるいは立体障害と流体力学的相互作用の遮蔽による粒子分散の安定化)
3. 電気陰性度	金属微粒子の場合 電気陰性度の高い (電子吸引性の高い) 原子を含む高分子とよくなじむ (高分子単体の場合) 酸素原子を含む PMMA、PET、PVA などとよくなじむ
4. 引力・斥力ポテンシャル	DLVO 理論、ファンデルワールス引力と静電的斥力 ³⁾ 安定分散の条件 $V_{max} > 15kT$ 、可逆的凝集 $ V_{2 min} > kT$ (高分子吸着層による引力、あるいは斥力)
5. 流体力学的相互作用 (HI)	マトリックスを介した粒子間の HI により網目構造が生成 ⁴⁾ 凝集系でブラウン運動だけでは網目構造にならない (高分子の吸着による HI の遮蔽)

因子の 1 から 3 は主として粒子と高分子の間の相互作用の問題であり、4, 5 は主として粒子間の相互作用の問題 (マトリックスは粘性体)、あるいはコロイド粒子としての取り扱いに関する事項である。

2. 試料

2.1 微粒子

セラミックスの代表としてジルコニア、ナノカーボンの代表として気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF)、および金属の代表として銀を用いた。その特性を Table II にまとめる。

Table II 本研究で用いたジルコニア粒子、VGCF および銀粒子の基本特性

粒子	形状	密度 g/cm ³	比表面積 m ² /g	備考	製造会社
ジルコニア	球状 D=270nm	6.05	16	イットリア量 3mol% 1350°C における焼結	東ソー(株) 3Y-E
VGCF	繊維状 D=150nm L=10~20μm	2.0	13	粉体抵抗率 0.013Ωcm 単繊維比抵抗 $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$	昭和電工(株) VGCF
銀	球状 D=2.66μm	(10.5)	0.34	平均粒径・比表面積はロットにより変化	大研化学工業(株) S-400

注1 D は直径。銀の密度は結晶の密度でタップ密度は 5.20 g/cm³。

2.2 高分子

ポリスチレン(PS)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸ブチル(PBMA)、ポリプロピレン(PP)、高密度ポリエチレン(HDPE)を用いた。その分子特性を Table III にまとめる。

Table III 本研究で用いた高分子の分子特性

高分子	重量平均分子量 Mw	分布 Mw/Mn	ゼロせん断粘度 η_0 (Pas)	
			200°C	240°C
PS	1.2×10^5	2.1	950	
	2.0×10^5	2.4	6000,	490
PMMA	6.0×10^4	2.3	7400,	270
PBMA	2.3×10^5	2.4	520	
PP	4.6×10^5	5.35	12000	
HDPE	9.9×10^5	4.5	9000	

注1 PBMA の Mw は PS 換算の値である。

注2 PS/PMMA ブレンドでは Mw の高い方の PS を、PS/PBMA ブレンドでは Mw の低い方の PS を用いた。 $(\eta_0$ の値ができるだけ近いようにした。)

高分子ブレンドの相分離構造としては、共連続構造を利用することを積極的に考えた。共連続構造の実現の条件としては、

- 1) 界面張力 Γ が小さい組み合わせを選ぶ ($\Gamma < 3 \text{mN/m}$)。例えば PS/PMMA, PP/HDPE など。
- 2) 分子量・分子量分布・温度を考慮して、両成分の粘度ができるだけ近い値をとるようにする。
- 3) 粘度 η に差がある場合は、粘度の低い成分が広がりやすい（海になりやすい）ことを考慮して、たとえば $\eta_A/\eta_B = \phi_A/\phi_B$ にしたがって体積分率 ϕ を調節する。

3. ジルコニア分散高分子ブレンドの構造とレオロジー

Fig.1 に、PS/PBMA の重量比 30/70, 50/50, 70/30 ブレンド中におけるジルコニア粒子 (11vol%) の分散状態を示す⁵⁾。PBMA 相が、海・共連続・島と変化しても、ジルコニアは常に PBMA 相中に偏在している。PBMA 相の見かけの体積分率はジルコニアの体積分率 11vol%だけ増加する。

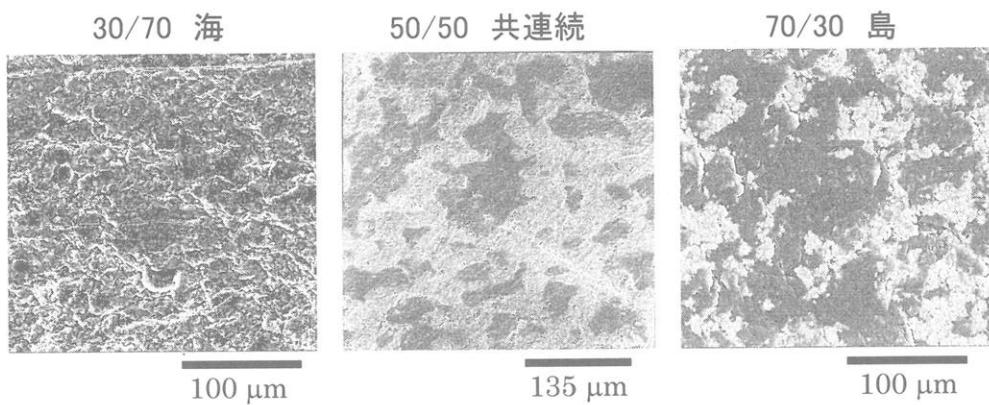


Fig.1 高分子ブレンドの相分離構造を利用したジルコニアの分散制御：PS / PBMA / ZrO₂ コンポジット。ジルコニア (11vol%) は PBMA 相に偏在する。

Fig.1 中央の 50/50 ブレンドについて、PBMA 相中のジルコニアの分散・凝集状態を観察したのが Fig.2 である。(a)11vol%では、数個程度凝集したジルコニアの二次粒子が分散している様子が見てとれる。一方(b)は 21vol%の場合であり、分岐やネットワーク(の一部)が観測される。29vol%になるとネットワークは一層発達する。

Fig.2 の 11, 21vol%の系および 29vol%の系について、貯蔵弾性率 G', 損失弾性率 G'' の角周波数 ω 依存性を次ページの Fig.3 に示す⁵⁾。比較のために、マトリックス PS/PBMA

50/50 ブレンドのデータも示した。共連続構造をとる高分子ブレンドの G', G'' は指数則 $G' \sim G'' \sim \omega^\alpha$ を示すことが知られている⁶⁾。PS/PBMA 50/50 ブレンドにおいては指数 α が 0.75 となった。ジルコニアが凝集して分岐やネットワークを形成すると、G', G'' が顕著に増加する。低周波数側で $G' \approx G''$ となり G'' も高い値を示すことから、この凝集構造はエネルギーの散逸も大きいルースな構造であることがわかる。

ジルコニアは屈曲性の高い PBMA とは比較的よくなじむが、屈曲性のやや劣る PMMA やさらに劣る PS とはなじみが悪く、特に PS 中ではよく凝集する。PS/PMMA 50/50 マトリックス中では、ジルコニアが 4.4vol%でも分岐やネットワークを形成し、11vol%では相構造に関係なく顕著なネットワーク構造をとり、共連続などの相分離構造は全く利用できなかった。

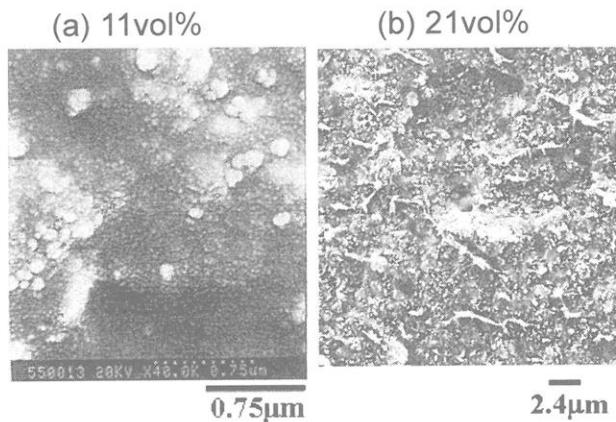


Fig.2 PS/PBMA 50/50 ブレンドの PBMA 相中のジルコニアの分散状態

4. 銀粒子分散高分子ブレンドの構造とレオロジー

一般に金・銀などの金属粒子は、電子吸引性の高い酸素原子をもつ PMMA の方が PS よりなじみが良いことが知られている (Table I 参照)。しかし PS/PMMA ブレンド中では、奇妙なことに銀粒子は PS 相中にはほぼ 100% 偏在することを見出した。一方、PS/PBMA ブレンド中では、銀粒子は PS, PBMA のどちらの相にも存在した。銀粒子の分散や偏在に関しては、さらに研究の必要がある。

5. 高分子ブレンド中の VGCF のパーコレーションとレオロジー

高分子溶融物に導電性粒子を充填すると、粒子間の相互作用により粒子は自己凝集してネットワークを形成し、その複合系の導電率は絶縁領域から導電領域へと変化する (絶縁一導電転移)。この現象はダイナミックパーコレーションと呼ばれ²⁾、そのときの時間 t_c や粒子の臨界充填率 ϕ_c はパーコレーションしきい値と呼ばれる。高分子ブレンド/VGCF 系において、VGCF が片方の高分子成分中に選択的に偏在することが Wu らによって明らかにされている²⁾。ここでは、動的粘弾性測定によって高分子ブレンド/VGCF 系のしきい値を求め、導電性測定からのしきい値と比較する。

5.2 動的粘弾性によるしきい値とフラクタル次元の決定

パーコレーションしきい値においてクラスターの質量 M 、慣性半径 R 、ゼロせん断粘度 η_0 は発散し平衡弹性率 G_{eq} はゼロとなるので、これらの物理量からしきい値を決定するのは困難である。一方 G' , G'' はしきい値において次のような指数則を示す⁷⁾⁻¹⁰⁾。

$$G' \sim G'' \sim \omega^n \quad (1)$$

式(1)が ω の十分広い範囲で成立すれば、Kramers-Kronig の関係式より、損失正接 $\tan\delta (= G''/G')$ は次式を満たす。

$$\tan\delta = \tan(n\pi/2) \quad (2)$$

式(1)の粘弾性指数 n は、 η_0 と G_{eq} の臨界指数 k と z との関係にある⁷⁾⁻¹⁰⁾。

$$n = z / (k+z) \quad (3)$$

排除体積効果は考慮するが流体力学的相互作用は遮蔽されるとする取り扱いでは、 n はフラクタル次元 D との関係にある⁷⁾⁻¹⁰⁾。

$$n = 3 / (D+2) \quad (4)$$

またフラクタル次元 D は次式で定義される。

$$M \sim R^D \quad (5)$$

式(1), (2) が実験的に成立すれば、式(4) からフラクタル次元が求められる。高分子化学ゲルの場合は、パーコレーション理論の予測値 $n=0.67$, $D=2.5$ と一致する実験

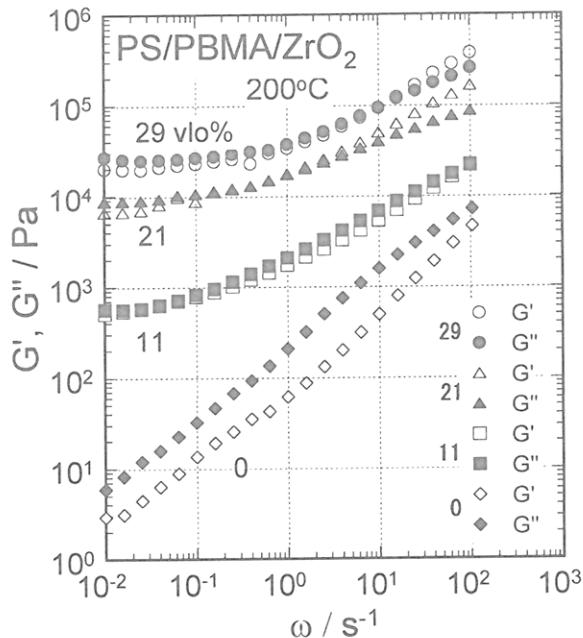


Fig.3 ジルコニア分散系 (11, 21, 29vol%) と PS/PBMA 50/50 マトリックスの G' , G''

値が得られた^{7),8)}。高分子溶融物中の低分子ゲル化剤のゲル化の場合も、 $n = 0.67$, $D = 2.5$ とほぼ一致する実験結果が得られた⁹⁾。この低分子物理ゲルについて超小角X線散乱(USAXS)を用いて構造因子からフラクタル次元が求められ、 $D = 2.5$ が確認された¹⁰⁾。

5.3 PP/HDPE 中の VGCF のパーコレーション

ダイナミックパーコレーションにおけるしきい値は、試料作製時の温度・時間・混練条件・マトリックスの粘度などに依存するため²⁾、まず試料作製の詳細について述べる。PP/HDPE ブレンドの重量比は 40/60 とした。重量比を 50/50 付近にしたのは、相分離構造として共連続構造を目指したからである。共連続構造を目指したのはパーコレーションしきい値を小さくするためである。また、PP の分率を小さくしたのは、混練条件である中せん断速度領域で PP の粘度の方が低いことを考慮したからである。PP/HDPE 40/60 ブレンドに VGCF を 1~5wt% (0.47~2.4vol%) 添加し、住友化学(株)製の PP 用酸化防止剤 SUMILIZER GA-80 を加え、ニーダーで 200°C, 15rpm, 15 分間、一軸押出機で 200°C, 10rpm, 15 分間溶融混練した。粘弾性測定用のディスク試料（直径 25mm、厚さ 1mm）と導電性測定用のフィルム（厚さ 200μm）は 190°C, 2MPa, 15 分間、それぞれ熱プレスして作製した。高分子ブレンドの相分離構造及び VGCF の分散状態の観察は、動的粘弾性測定後のディスク断面を熱キシレンでエッチングした後、走査型電子顕微鏡 (SEM) KEYENCE VE-7800 を用いて行った。

Fig.4 に、PP/HDPE/VGCF 40/60/2.0 (wt/wt/wt) 試料 (VGCF は 0.95vol%) について、180°Cで 1 時間アニール (1 時間粘弾性測定) 前後の SEM 写真を示す。これより、HDPE 相が共連続から海へと変化しつつあることがわかる。静止に近い状態では HDPE の方が粘度が低いことが、その原因である。しかし、VGCF は常に選択的に HDPE 相に偏在している。VGCF の選択的偏在は、界面エネルギーよりも、高分子鎖の屈曲性 (吸着によるエントロピー損が小) に支配される²⁾。

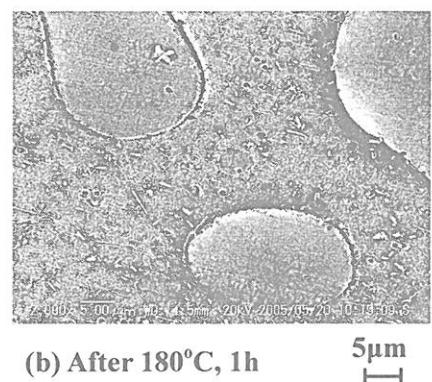
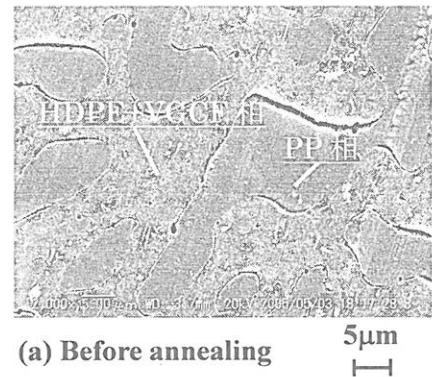


Fig.4 180°C, 1 時間のアニール前後の VGCF の分散・凝集状態 : PP/HDPE/VGCF (40/60/2.0) の SEM 写真 (VGCF 0.95vol%)

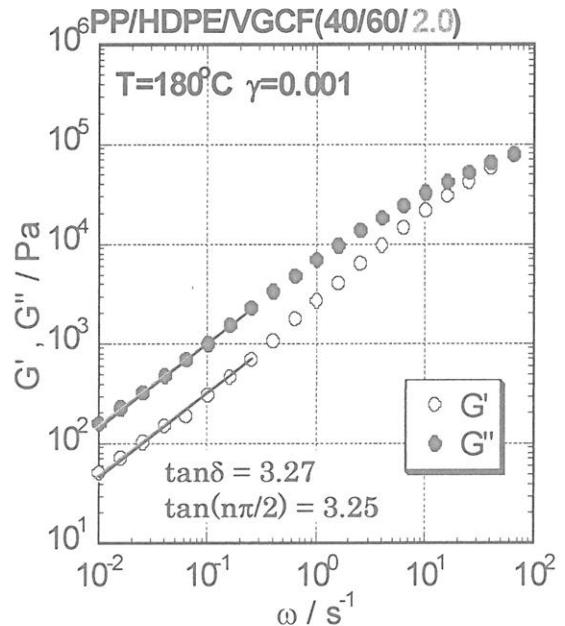


Fig.5 PP/HDPE/VGCF (40/60/2.0) の 180°C における G' , G'' の ω 依存性 : データは 1 時間後にそろえてある。Fig.4(b)の試料に相当

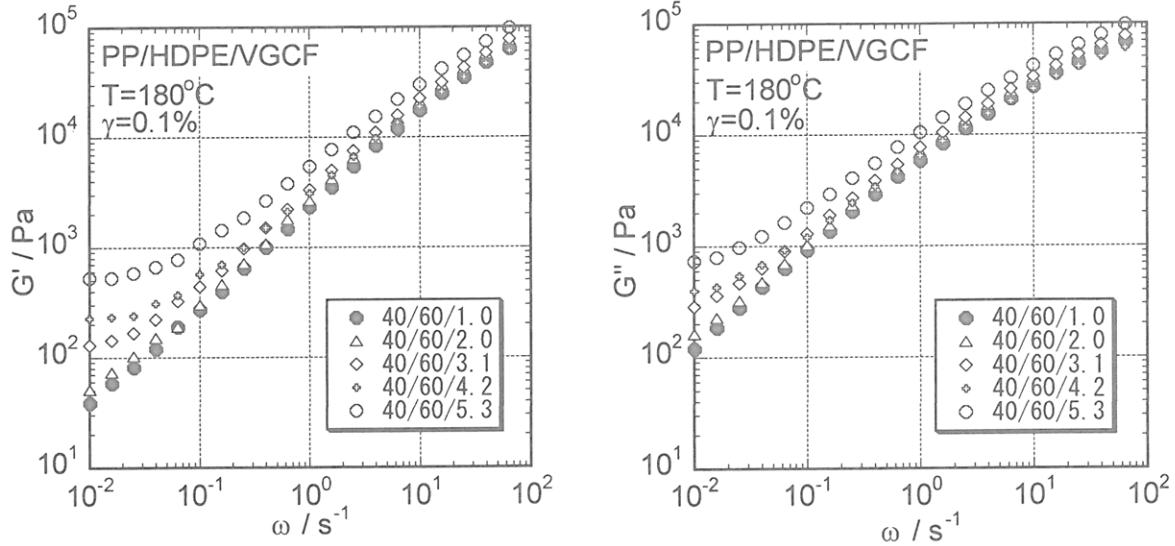


Fig.6 PP/HDPE/VGCF (40/60/X) の 180°C における G' と G'' の ω 依存性 : VGCF の分率 $X = 1.0\text{--}5.3$ 。1 時間後のデータにそろえてある。

Fig.5 に、Fig.4(b)に相当する試料の G' , G'' の ω 依存性を示す。低周波数側で G' , G'' が指数則に従い、 $\tan\delta$ と $\tan(n\pi/2)$ がほとんど等しいことがわかる。すなわち、 200°C , 30 分の混練と 190°C , 15 分の熱プレス、 180°C , 1 時間後の条件では、VGCF 2.0wt% (0.95vol%) がしきい値と考えられる。

Fig.6 に、PP/HDPE/VGCF (40/60/X) 複合系の G' , G'' の ω 依存性をまとめた。データは 180°C , 1 時間後にそろえてある。VGCF の分率 $X=2.0$ の場合は Fig.5 と同じである。Fig.6 の低周波数側で、VGCF 1.0wt% ($X=1.0$) では $G' \sim G'' \sim \omega^{0.81}$ であるが、 $\tan\delta = 3.34$ 、 $\tan(n\pi/2) = 4.16$ であり、しきい値前の状態である。また、VGCF 3.0wt% ($X=3.1$) 以上の充填率では、 G' の低周波数側において平坦部が見られることより、パーコレーションしきい値を越えていることが明らかとなった。すなわち、 X の增加と共に、三次元ネットワークに近づいていることがわかる。

Fig.7 に Fig.6 から求めた $\tan\delta$ と $\tan(n\pi/2)$ を VGCF の vol% に対してプロットした。 G' , G'' が指数則を示さない場合、 n の値は両対数プロットにおける低周波数側の適当な範囲における傾きをとった。ただし、 n の値は G' と G'' で同じ値とした。このように n を定めると、しきい値 ϕ_c の値は $\tan\delta$ と $\tan(n\pi/2)$ の交差点として、一意的に決まる。本研究の温度履歴・流動履歴に対しては、 $\phi_c = 0.95$ となった。式(4)を用いてフラクタル次元を求めるとき、 $D = 1.7$ となった。 D が 2.5 よりずっと小

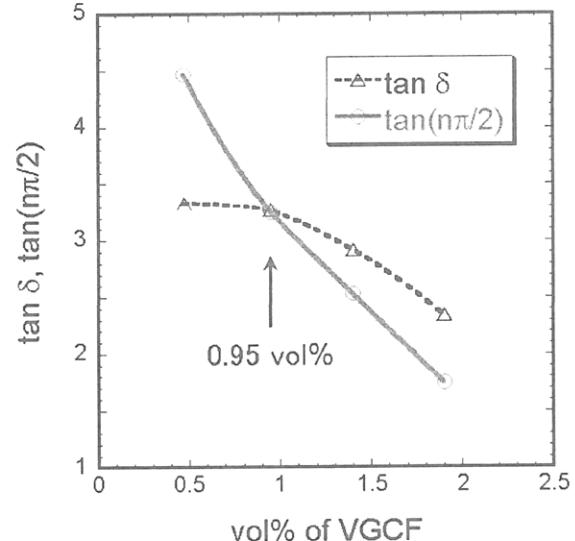


Fig.7 しきい値 ϕ_c の決定 : $\tan\delta$ と $\tan(n\pi/2)$ の交差点として、 ϕ_c が一意的に決まる。

さいのは、しきい値において、纖維状のカーボンがほとんど直線的につながっていることを示唆する。

Fig.8 に導電性測定の結果を示す。導電性測定におけるしきい値を、体積抵抗率 $\rho < 10^9 \Omega\text{cm}$ における ρ を 2 本の直線で近似した交点とすると、 180°C で 1 時間アニール後では約 1 vol% となった。この値は、上記の粘弾性測定から求めた値と一致する。また、 180°C におけるアニール前後のしきい値を比較すると、アニールによりしきい値は 0.5 vol% ほど小さくなることがわかる。すなわち粘度のあまり高くないマトリックス中では、アニールによってパーコレーションしきい値が大きく低下する。このとき、Fig.4 にみられるように相分離構造も変化している可能性がある。このような場合は、VGCF が選択的に偏在する相を常に連続相になるようにすることが重要である。

6. おわりに

高分子ブレンドの相分離構造を利用した、ジルコニア、銀粒子および気相法炭素纖維 (VGCF) の分散制御に関し、次の結果を得た。(1) ジルコニアおよび VGCF については、ブレンドの共連続構造を利用した分散制御が可能である。(2) ジルコニアでは PBMA、VGCF では HDPE のように、屈曲性鎖成分への微粒子の偏在（微粒子への屈曲性鎖の吸着）がみられる。(3) PS 相への銀粒子偏在の原因は不明であり、将来の研究が必要である。(4) VGCF 充填系では、動的粘弾性測定からパーコレーションしきい値とフラクタル次元が決定できる。纖維状の VGCF は直線的に連結していることが示唆される。(5) 分岐やネットワーク構造ができると、 G' の第二平坦部の高さが顕著に増大する。

文 献

- 1) H. Tanaka, A. J. Lovinger, and D. D. Davis, *Phys. Rev. Letters*, **72**, 2581-2584 (1994)
- 2) G. Wu, S. Asai, M. Sumita, and H. Yui, *Macromolecules*, **35**, 945-951 (2002)
- 3) 松本孝芳, “講座・レオロジー”, 日本レオロジー学会編, 第 5 章, pp.149-177 (1992)
- 4) H. Tanaka and T. Araki, *Phys. Rev. Letters*, **85**, 1338-1341 (2000)
- 5) M. Takahashi, S. Osawa, H. Jinnai, H. Yamane and H. Shiomi, *J. Soc. Rheology, Japan*, **35**(1), 1-9 (2007).
- 6) I. S. Polios, M. Soliman, C. Lee, S. P. Gido, K. Schmidt-Rohr, H. H. Winter, *Macromolecules*, **30**, 4470-4480 (1997)
- 7) M. Takahashi, K. Yokoyama, T. Masuda, and T. Takigawa, *J. Chem. Phys.*, **101**, 798-804 (1994)
- 8) A. Koike, N. Nemoto, M. Takahashi, and K. Osaki, *Polymer*, **35**, 3005-3010 (1994)
- 9) M. Takenaka, T. Kobayashi, T. Hashimoto, and M. Takahashi, *Phys. Rev. E*, **65**, 041401, 1-7 (2002)
- 10) M. Takenaka, T. Kobayashi, K. Saijo, H. Tanaka, N. Iwase, T. Hashimoto, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3323-3328 (2004)

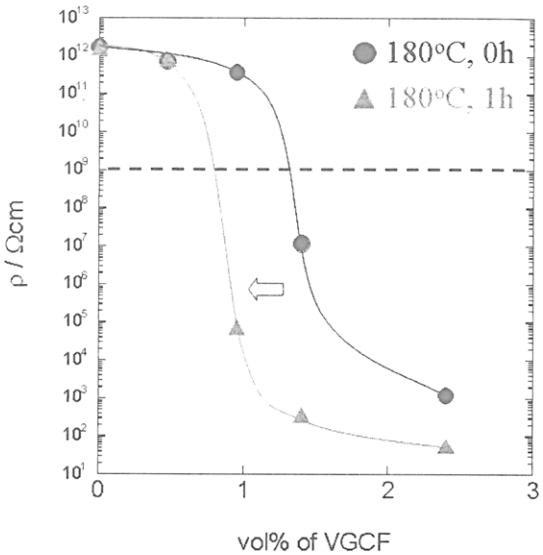


Fig.8 ダイナミックパーコレーションによる体積抵抗率の変化

幹細胞への核酸導入のためのカチオン化多糖誘導体の合成

田畠 泰彦、永根 健太郎、城 潤一郎

Yasuhiko Tabata, Kentaro Nagane, Jun-ichiro Jo

京都大学再生医科学研究所 生体材料学分野

1. はじめに

失われた、あるいは変性した生体組織を再生誘導修復するために、増殖、分化能力の高い幹細胞の移植が行われている。しかしながら、この幹細胞が期待通りの再生誘導能を発揮しないときも多い。この原因として、移植された細胞の体内での生着率の低さと機能不足などが考えられる。近年、幹細胞に関連した基礎生物医学研究に加えて、分子生物学が進歩し、核酸物質（プラスミドDNA およびオリゴ核酸や small interference RNA (siRNA)）を活用することで、遺伝子レベルにおいて細胞の生物機能を制御することが可能となってきた。そこで、幹細胞移植による再生治療効率を上げる目的で、細胞の生物機能の改変、増強のための核酸物質の導入が行われている。

核酸物質を細胞に導入する方法としてはウイルスを用いる方法¹⁻⁴ とウイルスを用いない方法⁵⁻⁹ の2種類がある。ウイルスは、それ自身の感染力の強さから核酸の導入効率は非常に高いという長所があるものの、その毒性や免疫原性などに問題がある。そのため、ウイルスの臨床応用に懸念を示す人も多い。加えて、ウイルスの研究施設にも許可申請が必要であり、使用の簡便性の点からもハードルが高い。一方、ウイルスを用いない方法としては、電気、磁気、および超音波などの物理刺激の利用、およびカチオン化脂質やカチオン化高分子などの非ウイルス性の核酸導入キャリアの利用が報告されている。ウイルスを用いない方法は、ウイルス法に比べて、安全性の面で優れているが、核酸導入効率が低いという改良点がある。そこで、この点を解決するべく、様々な非ウイルス性の核酸導入キャリアのデザインと合成が行われている。一般に、核酸は、負電荷を有するリン酸基の繰り返し構造をもっていることから、生理条件下で分子内の負電荷同士の反発により広がったコンホメーションをとっている。そのため、核酸と細胞表面の負電荷との電気的反発および核酸の大きな分子サイズによって、核酸物質そのものは細胞表面に吸着しにくく、かつ細胞内へも導入されにくい。そこで、核酸の細胞内への導入のためには、核酸の物理化学的性質を変化させることが必要となる。例えば、正電荷をもつ非ウイルス性核酸導入キャリアを、核酸と相互作用させる。これにより、核酸の負電荷は中和あるいは正に変換される。かつ核酸分子内の電気的反発が抑制され、その分子サイズが低下、細胞へ取り込まれやすくなる。しかしながら、この場合の核酸の細胞内への取り込みは、核酸-非ウイルス性キャリア複合体と細胞表面との間の単なる静電的相互作用力を介したものである。そこで、より効率のよい

核酸の細胞内導入と導入の細胞特異性を実現できる非ウイルス性核酸導入キャリアの設計が望まれている。

多糖は、単糖がグリコシド結合によって脱水縮合した高分子化合物である。その多くは水溶性であり、これまでに医薬品や食品添加物などとして用いられてきた長い歴史をもち、その安全性・生体適合性は実証済みである。様々な分子サイズと水へ溶解性などの物理化学的性質の異なる試料の入手も可能である。加えて、多糖はヒドロキシル基などの官能基をもっているため、化学修飾が容易であり、化学的、物理的および生物学的機能を改変することができる。さらに、多糖の構成単糖が細胞表面に存在する糖鎖認識レセプターによって認識される。この性質が多糖を核酸導入キャリアとして用いる大きな利点となる。すなわち、すなわち、レセプターにより、核酸の細胞内取り込みの効率の上昇と細胞特異性が期待できる。水溶性の多糖は正電荷をもっていないため、負電荷をもつ核酸と相互作用させるためには、正電荷の化学的導入が必要となる。そこで本研究では、そのために生体内に存在するポリアミンのひとつで、しかも、pHの低下を抑えるバッファー効果をもつスペルミンを用いた¹⁰。本稿では、多糖からなる核酸導入キャリア（カチオン化多糖誘導体）の合成とその幹細胞に対する核酸導入効果を検討した結果について報告する。幹細胞としては、再生誘導治療に最もよく利用されている骨髄由来間葉系幹細胞を用いた。加えて、核酸導入により生物機能改変した幹細胞の移植治療効果および細胞の分化制御効果について述べる。

2. 幹細胞への核酸導入のための基盤技術 1: プラスミド DNA 導入用カチオン化多糖誘導体

フルラン(株式会社林原生物化学研究所製、重量平均分子量: 5,900、12,200、23,700、48,000、100,000、および 200,000)、およびデキストラン(シグマアルドリッヂ株式会社製、重量平均分子量: 57,000)をプラスミド導入のための出発多糖材料として選択した。フルランおよびデキストランを脱水ジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させた(10 mg/ml)。次に、縮合剤として *N,N'*-carbonyldiimidazole(CDI、多糖のヒドロキシル基に対して 1.5 モル倍量)、および *N,N'*-bis(3-aminopropyl)-1,4-butanediamine(スペルミン、多糖のヒドロキシル基に対して 10 モル倍量)を加え、35°C、20 時間の条件で攪拌、多糖のヒドロキシル基とスペルミンの末端アミノ基を反応させた。反応溶液を蒸留水に対して 2 日間の透析、凍結乾燥することにより、カチオン化多糖誘導体を得た。多糖のヒドロキシル基に対してスペルミンの導入率(モル%)は、元素分析結果より算出した。カチオン化多糖誘導体の導入率は、多糖の種類や分子量によらず、ほぼ 10 モル%であった。得られたカチオン化多糖誘導体あるいはルシフェラーゼをコードしたプラスミド DNA を溶解したリン酸緩衝生理食塩水(PBS)溶液とを同体積で混合、室温で 15 分間、静置することにより、両者のポリイオン

コンプレックス(PIC)を形成させた。カチオン化多糖誘導体とプラスミドDNAとの混合モル比(N/P比)は(カチオン化多糖誘導体のアミノ基モル数)/(プラスミドDNAのリン酸基モル数)であり、本研究では、N/P比が3.0の条件でPICを形成させた。PICの分子サイズおよび表面電位を、それぞれ動的光散乱および電気泳動光散乱を用いて測定した。作製したPICを用いて、ラット骨髓間葉系幹細胞(MSC)へのプラスミド導入実験を行った。MSCはWister rat(オス、3週齢)の大脚骨および頸骨から採取した骨髓液に存在する細胞のうち培養皿に接着する細胞分画であり、2回の継代を行った細胞を用いた。ルシフェラーゼー-プラスミドDNAあるいはそのPICをMSC(5×10^4 cells/well)とともに12ウェルプレート(Costar製)で培養することでプラスミドDNAをMSCへ導入した。導入1日後のMSCのルシフェラーゼ発現レベルをルシフェラーゼアッセイ法にて定量した。

表1は、プラスミドDNAと異なるカチオン化多糖誘導体との混合により形成されたPICの分子サイズおよび表面電位を示す。遊離のプラスミドDNAと比較して、PICの分子サイズおよび表面電位は変化した。

表1. プラスミドDNAとカチオン化多糖誘導体とのPICの分子サイズ
および表面電位

多糖 重量平均分子量	導入率 ^{a)}	分子サイズ(nm) 表面電位(mV)	
		分子サイズ(nm)	表面電位(mV)
フルラン			
5,800	12.9	1530.4 ± 727.6 ^{b)}	+11.3 ± 0.73 ^{b)}
11,800	12.3	1286.1 ± 0	+14.4 ± 0.47
22,800	11.0	326.5 ± 139.5	+14.3 ± 0.24
47,300	12.3	245.6 ± 56.8	+15.0 ± 0.29
112,000	10.7	259.3 ± 134.7	+13.4 ± 0.44
212,000	9.74	279.5 ± 127.0	+14.1 ± 0.68
デキストラン			
57,000	9.51	157.0 ± 28.3	+12.2 ± 1.5
遊離プラスミドDNA		409.5 ± 61.2	-14.7 ± 9.5

a)多糖のヒドロキシル基に対するスペルミンの導入されたモルパーセント

b) 平均 ± 標準偏差

プラスミドDNAはポリアニオンであるため、その分子鎖は、電気的反発力で広がっている。カチオン化多糖誘導体とのポリイオンコンプレックス形成により、電気的中和と分子鎖のからまりによって、この分子鎖の広がり(分子サイズ)

および表面電位が変化したと考えられる。カチオン化多糖誘導体の分子量の増大とともに、得られた PIC の分子サイズが減少する傾向が見られた。分子量が小さいカチオン化多糖誘導体を用いた場合には、分子鎖が短く、全体電荷も足りないことから、プラスミド DNA と十分に複合体を形成できず、その結果として、カチオン化多糖誘導体を介してプラスミド DNA 同士が凝集し、分子サイズが増大したと考えられる。

図 1 は、MSC のルシフェラーゼ発現レベルに与えるカチオン化多糖誘導体の分子量およびその種類の影響を示す。図から明らかなように、プルランの分子量および多糖の種類によりルシフェラーゼ発現レベルは変化し、分子量が 47,300 のカチオン化プルラン誘導体を用いたときに最も高いルシフェラーゼ発現レベルを示した。さらに、そのルシフェラーゼ発現レベルは市販の遺伝子導入試薬(Lipofectamine 2000®, SuperFect®)よりも、有意に高いことがわかった。

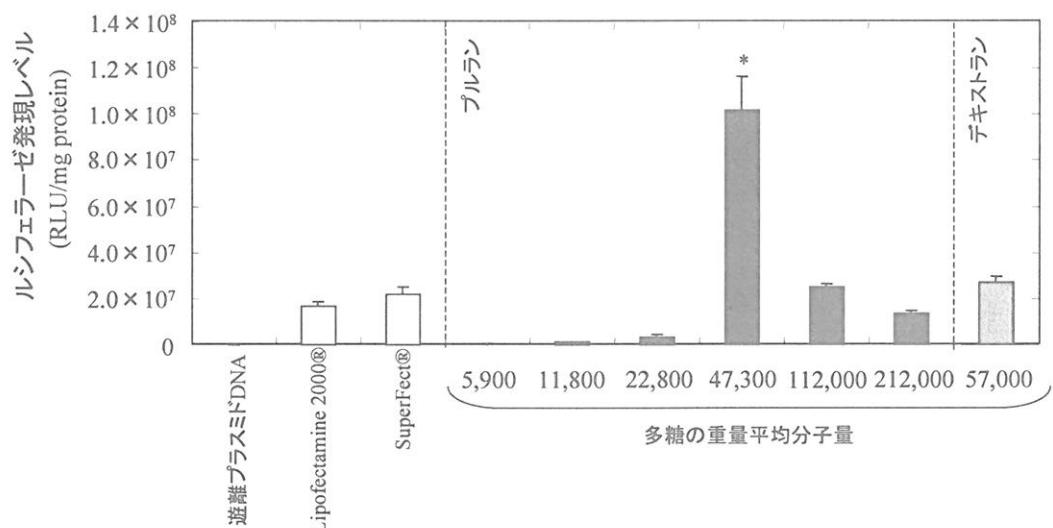


図1. MSCのルシフェラーゼ発現レベルに与えるカチオン化多糖誘導体の分子量および多糖の種類の影響。PICのN/P比は3.0、1ウェルあたりに加えたプラスミドDNAは2.5 µgである。

* P < 0.05;他のカチオン化多糖誘導体および市販の遺伝子導入試薬(Lipofectamine 2000®, SuperFect®)に対して有意差あり。

カチオン化プルラン誘導体の分子量が 22,800 より高い場合、PIC の分子サイズは、200~300 nm 程度、表面電位は約 +15 mV であった(表 1)。PIC のサイズが 200 nm 程度で正に帶電している場合、高い遺伝子発現レベルが得られることが報告されている^{9,11}。しかしながら、PIC の分子サイズや表面電位だけでは、今回の結果を説明することはできない。理由として、分子量が高い場合には、形成された PIC の安定性が高く、細胞内でプラスミド DNA がカチオン化多糖キャリアから解離しないため、ルシフェラーゼ発現レベルが低下したことなどが考えられる。このように、遺伝子発現には、細胞内取り込み後の PIC の細胞内動態が大きく関与していることが予想され、この点に関してより詳細な検討が必要である。一方、多糖の分子量がほぼ同じ場合、PIC の分子サイズおよび表面電位が多糖の種類によらず、同程度であった(表 1)。ところが、そのルシフェ

ラーゼ発現レベルは大きく異なっていた。この理由として、多糖の種類による遺伝子発現レベルの変化が糖鎖レセプターを介した細胞特異的な取り込みの違いによるものであることを考えている。カチオン化多糖誘導体を用いたプラスミドDNA導入は、他の幹細胞であるES細胞や、最近患者からの採取がMSCに比べて、より簡便である脂肪由来幹細胞においても有効であることがわかっている¹²。

3. 幹細胞への核酸導入のための基盤技術 2 : siRNA 導入用カチオン化多糖誘導体

デキストラン(Fluka 製、重量平均分子量：80,900)を脱水 DMSO に溶解させた(10 mg/ml)。次に、CDI(多糖のヒドロキシル基に対して 5.0 モル倍量)、およびスペルミン(多糖のヒドロキシル基に対して 10 モル倍量)を加え、35°C、20 時間の条件で攪拌した。反応溶液を蒸留水に対して 2 日間の透析、凍結乾燥することにより、カチオン化デキストランを得た。カチオン化デキストランの導入率は 28.9 モル%であった。得られたカチオン化デキストランと siRNA(10 pmol) の PBS 溶液とを同体積で混合、室温で 15 分間、静置することにより、両者の PIC を形成させた。カチオン化デキストランの濃度を変化させることにより、異なる N/P 比をもつ PIC を形成させた。作製した PIC を用いて、MSCへの siRNA 導入実験を行った。siRNA 導入を行う 4 時間前、市販の遺伝子導入試薬 FuGene 6 (Roche 製) を用いて、ホタル由来のルシフェラーゼ(GL3)およびウミシイタケ由来のルシフェラーゼ(RL)をコードするプラスミドDNAを MSC へ導入し、両由来のルシフェラーゼ発現 MSC を作製した。ホタル由来ルシフェラーゼに対する siRNA(GL3-siRNA)あるいはその PIC とともに、このルシフェラーゼ発現 MSC (5×10^4 cells/well)を 12 ウェルプレートで培養することで、GL3-siRNA をルシフェラーゼ発現 MSC へ導入した。導入 1 日後の MSC の GL3 発現レベルを RL 発現レベルで規格化、GL3-siRNA による GL3 発現の減少割合(%)を算出した。

表2. siRNAとカチオン化デキストラン誘導体^{a)}とのPICの分子サイズおよび表面電位

N/P比	分子サイズ(nm)	表面電位(mV)
6.0	955.0 ± 285.3 ^{b)}	+14.3 ± 1.2 ^{b)}
20.0	118.3 ± 36.2	+14.6 ± 1.4
40.0	40.4 ± 21.6	+14.3 ± 0.2

a)分子量80,900、導入率28.9モル%

b) 平均 ± 標準偏差

表2は、異なるN/P比で形成されたPICの分子サイズおよび表面電位を示す。N/Pの増加に伴い、PICの分子サイズの減少が見られた。これは、N/P比の増加、すなわち、カチオン化デキストランの増加に伴い、siRNAが十分に複合体化されたためと考えられる。

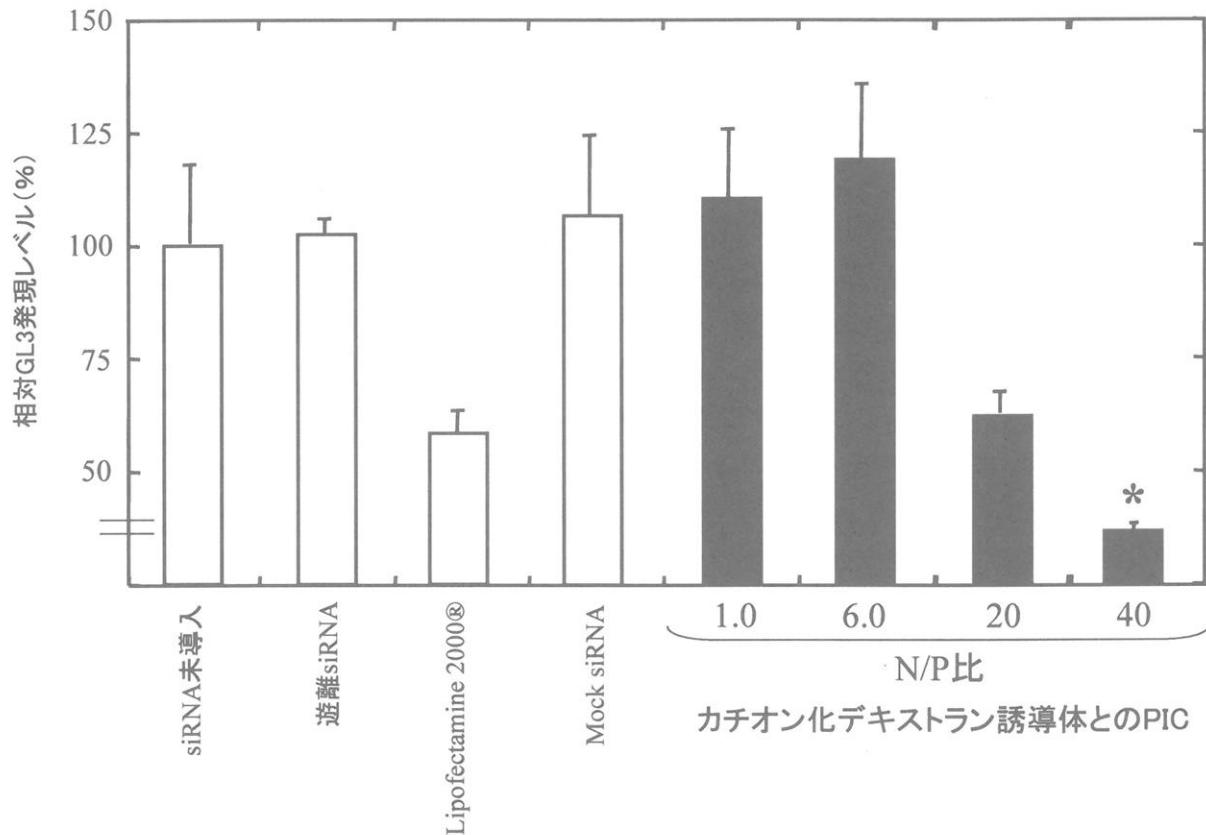


図2. カチオン化デキストランを用いた、ルシフェラーゼ発現MSCへのGL3-siRNA導入によるGL3発現抑制効果。使用siRNA量は10 pmolである。*, P < 0.05; 他のカチオン化デキストランおよびLipofectamine 2000®とのPICに対して有意差あり。

図2は、カチオン化デキストランを用いたルシフェラーゼ発現MSCへのsiRNA導入によるGL3発現抑制効果を示す。遊離のsiRNAやMock-siRNA(意味のない配列をもつコントロールsiRNA)とカチオン化デキストランとのPICを加えたルシフェラーゼ発現MSCは、GL3発現レベルが減少しなかった。一方、GL3-siRNAとカチオン化デキストランとのPICを加えたルシフェラーゼ発現MSCは、N/P比の増加に伴いGL3発現レベルが減少し、その抑制効果は、市販の遺伝子導入試薬(Lipofectamine 2000[®])よりも有意に高かった。これは、N/Pの増加によりPICの分子サイズが減少(表2)、GL3-siRNAが細胞へ効率的に取り込まれたためと考えられる。さらに、本研究で作製したカチオン化デキストランを用いることによって、内因性のタンパク質の発現を抑制できることもわかっている。

4. カチオン化多糖誘導体を用いたプラスミド DNA 導入による幹細胞の生物機能の改変と機能改変幹細胞の移植治療効果の増強

MSC は、患者より単離可能であり、かつ自己複製能・多分化能をもち、近年、心筋梗塞の細胞移植治療のための細胞として利用されている。しかしながら、心筋梗塞部位は低酸素状態であるため、移植細胞のほとんどが移植部位でアポトーシスに陥り、MSC のポテンシャルを最大限に引き出せない。これが、細胞移植治療の最大の問題点である。この問題点を解決するために、抗アポトーシス作用をもつアドレノメデュリン(AM)をコードするプラスミド DNA を、カチオン化デキストランを用いて MSC へ導入、生物機能改変した MSC (AM-MSC) を作製した。急性心筋梗塞モデルラットの心筋梗塞部位に、AM-MSC を移植し、細胞の心筋梗塞治療効果を検討した。

カチオン化デキストランを用いて AM-プラスミド DNA を導入することにより、AM ペプチドを分泌する MSC を作製することができた(図 3A)。また、低酸素培養 1 日後のアポトーシス細胞の割合は、MSC に比べて、AM-MSC が有意に低かった(図 3B)。このことは、カチオン化デキストランを用いた AM-プラスミド DNA 導入により、MSC が遺伝子改変され、細胞機能が増強されていることを示している。さらに、急性心筋梗塞モデルラットの心筋内へ AM-MSC を移植した。移植 4 週後の組織化学的評価(図 3C)結果から、AM-MSC 移植治療群が、MSC 移植治療群に比べて、移植治療効果を改善していることがわかった。これらの結果は、MSC へ AM-プラスミド DNA を導入することにより、MSC に抗アポトーシス機能が付与され、低酸素部位においても、MSC が数多く生存、その機能が発揮されたことを示している。

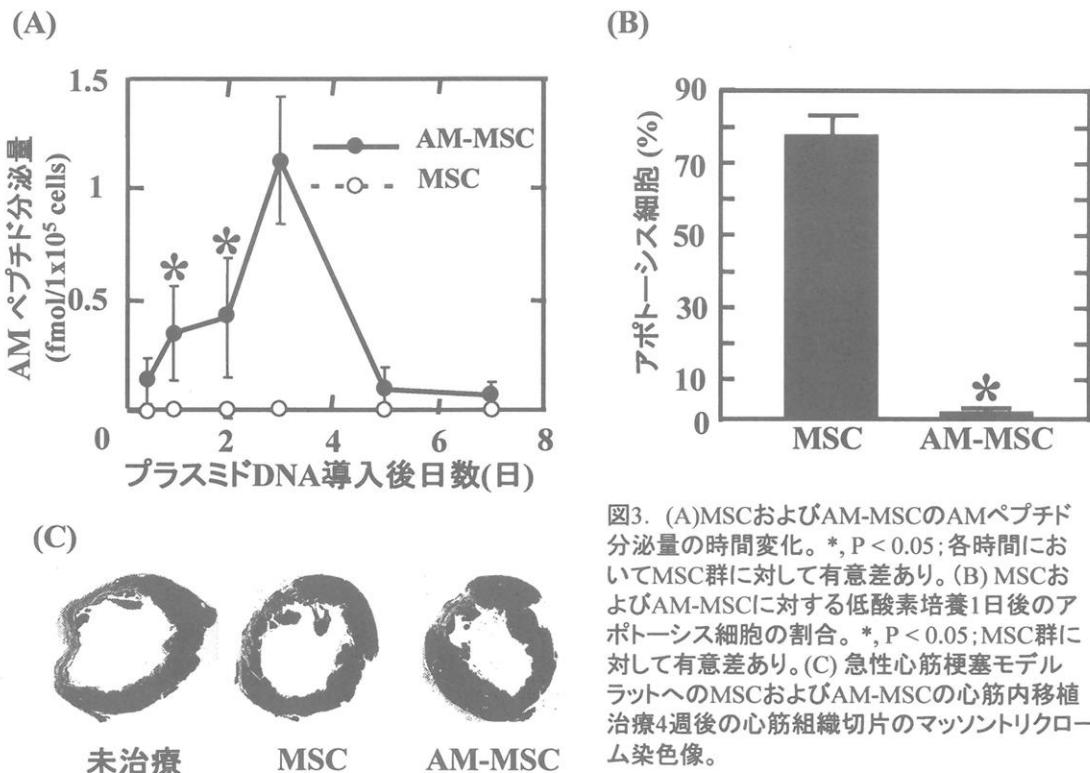


図3. (A)MSCおよびAM-MSCのAMペプチド分泌量の時間変化。*, P < 0.05; 各時間においてMSC群に対して有意差あり。(B) MSCおよびAM-MSCに対する低酸素培養1日後のアポトーシス細胞の割合。*, P < 0.05; MSC群に対して有意差あり。(C) 急性心筋梗塞モデルラットへのMSCおよびAM-MSCの心筋内移植治療4週後の心筋組織切片のマッソントリクロム染色像。

5. カチオン化多糖誘導体を用いた siRNA 導入による幹細胞の分化制御

MSC の骨および脂肪分化には、それぞれ Runx2 および Peroxisome proliferator activated receptors gamma (PPAR γ)の転写因子が関与しており、それらの活性化によって分化が制御されていると考えられている。最近、Transcription coactivator with PDZ-binding motif (TAZ)が、PPAR γ を抑制、Runx2 を活性化するタンパク質であることが見出された¹³。そこで、カチオン化デキストランを用いて TAZ に対する siRNA (TAZ-siRNA) を MSC へ導入、TAZ-siRNA 導入が MSC の脂肪分化挙動に与える影響について評価した。

siRNA 未導入あるいは mock-siRNA 導入 MSC と比較して、TAZ-siRNA 導入 2 日後の MSC は、細胞中の TAZ の mRNA レベルが有意に低下していた（図 4A）。このことは、カチオン化デキストランを用いた TAZ-siRNA 導入により、MSC の TAZ が RNA 干渉によって抑制されていることを示している。また、Oil-red O 染色の結果から siRNA 未導入あるいは mock-siRNA 導入 MSC と比較して、TAZ-siRNA 導入 MSC は、脂肪分化が促進されていた（図 4B）ことがわかった。これらの結果は、MSC へ TAZ-siRNA を導入することにより、MSC の分化挙動が人為的に制御できることを示している。

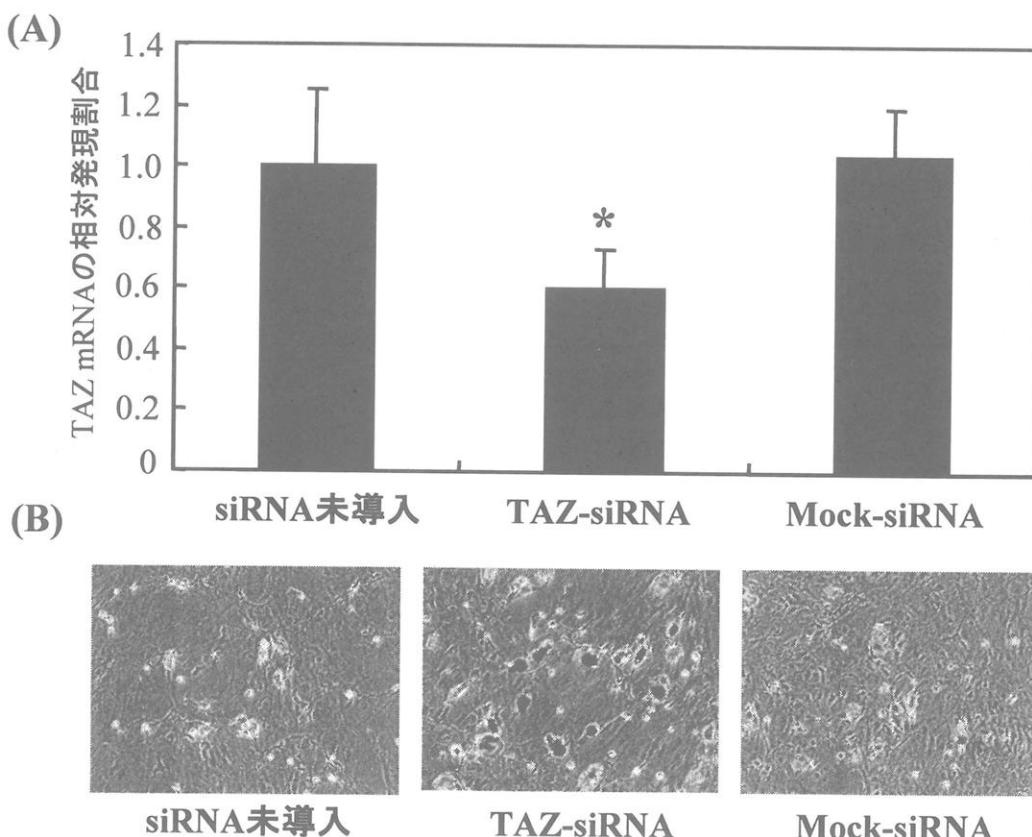


図4. (A) カチオン化デキストラン誘導体を用いた siRNA 導入 2 日後の MSC の TAZ mRNA の相対発現割合。siRNA 未導入 MSC の TAZ mRNA 発現レベルを 1 とした。*, P < 0.05; 他の群に対して有意差あり。(B) 脂肪分化培養 9 日後の siRNA 導入 MSC の Oil-Red-O 染色像。

6. おわりに

本研究では、異なる多糖にスペルミンを導入したカチオン化多糖誘導体を作製した。カチオン化誘導体反応の条件を変化させることにより、異なるカチオン化多糖誘導体を作製できた。カチオン化多糖誘導体はプラスミドDNAおよびsiRNAとPICを形成することができ、プラスミドDNAおよびsiRNA導入により幹細胞の遺伝子発現レベルをそれぞれ増強および抑制することができた。また、カチオン化多糖誘導体を用いたプラスミドDNAおよびsiRNAの幹細胞への導入により、幹細胞の生物機能改変が可能となり、幹細胞移植治療の効率および幹細胞の分化制御が可能であった。

最近、核酸の細胞内導入による体細胞の初期化¹⁴が報告され、初期化細胞の再生医療への応用が期待されている。しかしながら、現時点では、核酸の細胞内導入はウイルスを用いているため、医療応用のハードルはきわめて高い。今後、ウイルスを用いない核酸の細胞内導入技術の進歩が期待される。

7. 参考文献

- 1 Robbins PD, Ghivizzani SC. Viral vectors for gene therapy. *Pharmacol Ther* 1998; **80**: 35-47.
- 2 Duisit G, Salvetti A, Moullier P, Cosset FL. Functional characterization of adenoviral/retroviral chimeric vectors and their use for efficient screening of retroviral producer cell lines. *Hum Gene Ther* 1999; **10**: 189-200.
- 3 Kim YS, Lim HK, Kim KJ. Production of high-titer retroviral vectors and detection of replication-competent retroviruses. *Mol Cells* 1998; **8**: 36-42.
- 4 Peng KW, Russell SJ. Viral vector targeting. *Curr Opin Biotechnol* 1999; **10**: 454-457.
- 5 Felgner PL, Ringold GM. Cationic liposome-mediated transfection. *Nature* 1989; **337**: 387-388.
- 6 Nishi T, Yoshizato K, Yamashiro S, Takeshima H, Sato K, Hamada K et al. High-efficiency in vivo gene transfer using intraarterial plasmid DNA injection following in vivo electroporation. *Cancer Res* 1996; **56**: 1050-1055.
- 7 Toncheva V, Wolfert MA, Dash PR, Oupicky D, Ulbrich K, Seymour LW et al. Novel vectors for gene delivery formed by self-assembly of DNA with poly(L-lysine) grafted with hydrophilic polymers. *Biochim Biophys Acta* 1998; **1380**: 354-368.
- 8 Oupicky D, Konak C, Ulbrich K, Wolfert MA, Seymour LW. DNA delivery systems based on complexes of DNA with synthetic polycations and their copolymers. *J Control Release* 2000; **65**: 149-171.
- 9 Nishikawa M, Huang L. Nonviral vectors in the new millennium: delivery

- barriers in gene transfer. *Hum Gene Ther* 2001; **12**: 861-870.
- 10 Hosseinkhani H, Aoyama T, Yamamoto S, Ogawa O, Tabata Y. In vitro transfection of plasmid DNA by amine derivatives of gelatin accompanied with ultrasound irradiation. *Pharm Res* 2002; **19**: 1471-1479.
- 11 Zhou X, Huang L. DNA transfection mediated by cationic liposomes containing lipopolylysine: characterization and mechanism of action. *Biochim Biophys Acta* 1994; **1189**: 195-203.
- 12 Yamamoto M, Jo, J., Ikai, T., Okazaki, A., Hirano, Y., Tabata Y., カチオン化 プルラン誘導体を用いた in vitro および in vivo 遺伝子導入. *Polymer Preprints* 2004; **53**: 4318.
- 13 Hong JH, Hwang ES, McManus MT, Amsterdam A, Tian Y, Kalmukova R et al. TAZ, a transcriptional modulator of mesenchymal stem cell differentiation. *Science* 2005; **309**: 1074-1078.
- 14 Takahashi K, Yamanaka S. Induction of pluripotent stem cells from mouse embryonic and adult fibroblast cultures by defined factors. *Cell* 2006; **126**: 663-676.

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 65

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol. 65, 2008)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto, Japan

日本化学纖維研究所 第65回講演集

2008年2月20日 印刷
2008年3月1日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者 尾 池 和 夫

発行所 財団 法人 日本化学纖維研究所

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. 65

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 65)

March 2008