

日本化學纖維研究所

講演集

第67集

2010年3月

日本化學纖維研究所

講演集

第67集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 67

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 67)

March 2010

2010年3月

財団法人 日本化学纖維研究所講演会（第67回）

〔第67回講演会：平成21年11月20日 京都大学桂キャンパス化学系大講義室〕

目 次

1. 末端基反応を利用したポリ乳酸の構造制御..... (1)
京都工芸纖維大学大学院工芸科学研究所
木村 良晴、増谷 一成
2. 分子ダイポール工学—OPE-ペプチド複合体での分子ダイポールによる π 共役系の変調—..... (7)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻
中山 英典、森田 智行
木村 俊作
3. ヘリシティ制御可能な不斉液晶場でのらせん状共役ポリマーの合成とヘリカルグラファイトの調製..... (13)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻
赤木 和夫
4. ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の疊点近傍における熱的挙動..... (19)
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
5. 多糖類濃厚溶液のレオロジー的性質..... (23)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻
瀧川 敏算、堀中 順一
浦山 健治
6. リビングラジカル重合による機能性高分子の合成と連鎖制御の試み..... (27)
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
- 特別講演 アクリル系ブロックポリマーの合成技術と応用展開..... (35)**
(株)クラレつくば研究センター高分子材料研究所
石浦 一成、浜田 健一
森下 義弘
7. 感熱高分子水溶液の水和・相分離・ゲル化に関する理論的研究..... (42)
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 賀
小島 広之、内山 育
8. 高分子薄膜太陽電池の近赤外色素増感による高効率化..... (50)
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
本田 哲士、横家 星一郎
9. Aza-Wittig重合：ポリアゾメチンの新規合成法の開拓 (60)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻
中條 善樹、三宅 純平
10. 高圧原子移動ラジカル重合法による厚膜濃厚ポリマーブラシの合成..... (64)
京都大学化学研究所
辻井 敬亘、許書堯
大野 工司、福田 猛
11. 高分子流動結晶化における中間相の役割..... (70)
京都大学化学研究所
松葉 豪、趙雲峰
藤原 明、久峰寛次
寺谷 哲、西田幸治
金谷 利治
12. 高性能電磁波吸収体：高分子鎖の選択的吸着と相分離を
利用したナノカーボンのネットワーク形成..... (78)
京都工芸纖維大学大学院工芸科学研究所
高橋 雅彦、西川 幸宏
向井 夏彦、石川 隆士
木村 和樹
13. 両親媒性高分子を用いる細胞凝集体の形成と幹細胞の分化制御..... (86)
¹⁾京都大学再生医科学研究所
²⁾京都大学放射性同位元素総合センター
岩田 博夫¹⁾、寺村 裕治²⁾
苗村 祥太¹⁾、山本 英樹¹⁾
14. 低分子薬物の徐放化を目指した生体吸収性ハイドロゲルのデザインと調製..... (95)
京都大学再生医科学研究所
田畠 泰彦、谷郷 智美
高岡 良平

末端基反応を利用したポリ乳酸の構造制御

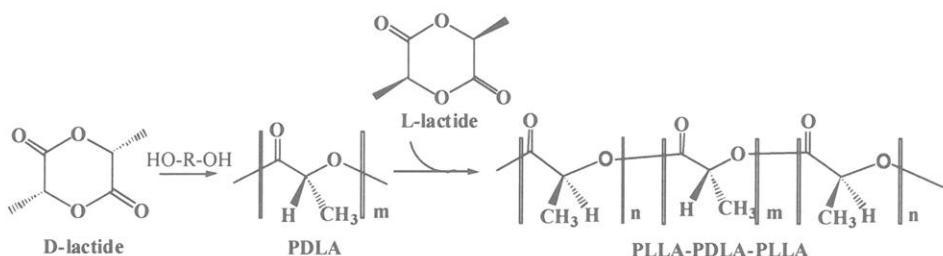
木村良晴、増谷一成

Yoshiharu Kimura, Kazunari Masutani

京都工芸繊維大学 大学院 工芸科学研究科

1. はじめに

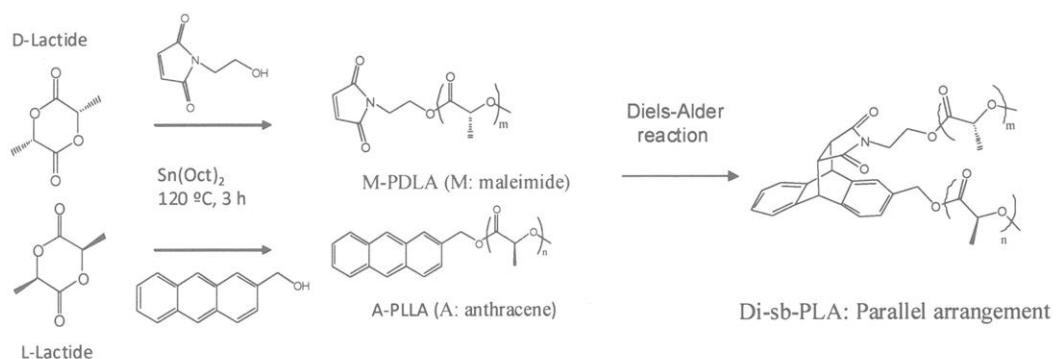
ポリ-L-乳酸(PLLA)は再生可能資源から合成できる環境適合性素材であり、バイオベースポリマーとして利用されている。PLLAは従来の石油由来材料に匹敵する高い力学的特性を備えているため潜在的応用は広い¹⁾。しかしながら、PLLAは結晶化速度が遅く、ガラス転移温度(T_g)以上において軟化するといった耐熱性の課題があり、現在のところ利用が制限されている。そこで、我々はPLLAとその光学異性体であるポリ-D-乳酸(PDLA)の混合により形成されるステレオコンプレックス(Sc)に着目し、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸(Sc-PLA)の開発を進めてきた。Sc-PLAはPLLAの融点(T_m)より50°C高い230°Cを越える T_m を示し、耐熱性材料として期待される¹⁻⁵⁾。その中でも、PLLA鎖とPDLA鎖からなるステレオブロック型ポリ乳酸(Sb-PLA)は、D,L鎖が分子レベルで混合しやすくなるためSc形成能が高く、さらなる特性向上が期待されている。これまでにPLLA/PDLA比の異なる偏組成のStereo-multiblock PLAやStereo-diblock PLAが開発されており、前者ではブロック鎖が短く、後者ではブロック鎖が長いといった特徴を有している⁶⁻⁸⁾。ともに、Sc化に関与しない余剰のブロック鎖が非晶として存在し、その自由度が大きいために T_g 以上での軟化が生じやすくなるといった課題が残されている。そこで本研究では、偏組成のStereo-triblock PLA(stb-PLA)の合成とポリマー鎖の両末端をSc化することで、Sc化に関与しない余剰のブロック鎖の自由度を抑制して T_g 以上での軟化を抑制することを目的とした。



Scheme 1. Synthesis of stb-PLA by Two-step Ring-opening polymerization

一方、ブロック共重合体の合成方法としては、上述のように二種類以上のモノマーを段階的に重合する方法の他に、二種類以上のプレポリマーをカップリングさせながらセグメント化する方法がある。後者は末端基の反応を利用する方法であるが、同種

のポリマー間の反応を防いで、異種のポリマー間だけの反応を進行させて AB ジブロック型のポリマーを合成することは容易ではない。本研究ではクロスカップリング可能な反応性基を二種類のプレポリマーに別々に導入して反応させるクリックケミストリー法に着目した。すなわち、ジエンおよびジエノフィル末端を有する PLLA と PDLA プレポリマーを合成し、その Diels-Alder 反応によるカップリングによりジステレオブロック型 Sb-PLA (sdb-PLA) を合成する検討を行った。この方法は sdb-PLA の簡易な合成法となるため、Sb-PLA の実用化に寄与できる。



Scheme 2. Synthesis of sdb-PLA by Diels-Alder coupling of A-PLLA and M-PDLA

2. 実験

2.1 stb-PLA の合成

stb-PLA は、ラクチドの二段階重合法により合成した (Scheme 1)。一段階目では、diol 開始剤を用いて D-ラクチドを重合し、両末端にヒドロキシル基を有する PDLA(HO-PDLA-OH) をプレポリマーとして合成した。二段階目では、この HO-PDLA-OH プレポリマーを開始剤として L-ラクチドを重合することにより、目的の stb-PLA(PLLA-PDLA-PLLA) を合成した。得られたポリマーを DSC、GPC により評価した。またそのキャストフィルムやホットプレスフィルムを常法で作製し、物性評価を行った。

2.2 プレポリマーおよび sdb-PLA の合成

2-(hydroxymethyl) anthracene および N-(2-hydroxyethyl) maleimide を開始剤に用いて D-ラクチド、L-ラクチドを重合して末端に anthracene 基、maleimide 基を有する 4 種類の PLLA、PDLA を合成した。anthracene 基を有するものを A-PLLA、A-PDLA、maleimide 基を有するものを M-PLLA、M-PDLA と略記する。得られたポリマーをそれぞれ塩化メチレンに溶解し、(M-PLLA, A-PDLA) および (A-PLLA, M-PDLA) の組合せで混合したのち、再沈殿して乾燥させた。得られた二つのステレオ混合物を 135°C で 12 時間加熱し、sdb-PLA (PLLA-PDLA) を合成し、その特性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 偏組成 stb-PLA の合成

ABA 型偏組成 stb-PLA の分子設計には、次のような二つの構造上のバリエーションが考えられる。

- 1) 中心の B 鎖に余剰の長鎖 PLLA を配して、両末端の B ブロック鎖に PDLA 鎖を結合させた構造
- 2) 中心の B 鎖に短鎖 PDLA を配して両末端を長い PLLA 鎖を結合した構造
余剰の PLLA 鎖の運動を制御する目的には、1)の構造が好ましいと思われる。しかしながら、検討の結果、一段階目の PLLA の分子量(M_n)が 3 万を越えると二段階目のブロック重合が進行しないことが明らかとなった。それに対して 2)の方法では、一段階目の分子量が低いものを用いるため、二段階目の重合制御が容易であり、目的とする stb-PLA の合成が可能であった。

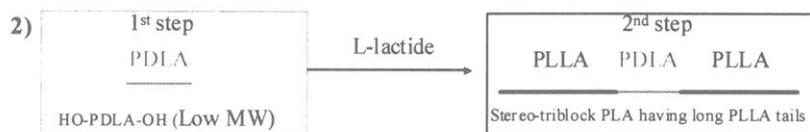


Table 1. Synthesis of stereo-triblock PLAs having high molecular weight

1 st step	Code	prepolymer	M_n (NMR)	M_w (gpc) ^{b)}	M_n (gpc) ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}
			kDa	kDa	kDa	
	D ₃	PDLA	8.6	29.4	42	1.43
	D ₄	PDLA	21	61.6	104	1.68

2 nd step	Code	prepolymers	PLLA/PDLA	M_n	M_w	M_w/M_n ^{b)}	L/D ratio	PLLA-PDLA-PLLA
				(gpc) ^{b)}	(gpc) ^{b)}			
L-SBT 90	D ₃	89.9/10.1	143	264	1.85	90/10	45-10-45	
L-SBT 80	D ₄	80.3/19.6	103	216	2.1	77/23	34-20-34	

a) Catalyzed by tin octoate

b) Determined by SEC relative to PS standards with chloroform as the eluent.

結果を Table 1 に示す。得られた stb-PLA の GPC による M_n は 10 万を越えることが分かる。ここでは、PLLA/PDLA の組成が 90/10, 80/20 のものを L-SBT 90, L-SBT 80 とよぶ。

3.2 偏組成 stb-PLA の物性

得られた偏組成 stb-PLA からキャストフィルムを作製し、140°Cで4時間熱処理した。また、240°C, 8 MPa で 3 分間溶融後、急冷してホットプレスフィルムを作製した。キャストフィルムとホットプレスフィルムの DSC 測定(1st heating)の結果を Table 2 に、DMA 測定結果を Figure 1 および 2 に示す。DSC より、L-SBT 90, L-SBT

80 のキャストフィルムでは、Sc 結晶化と単独結晶(Hc)化が同時に進行していることが分かる。一方、L-SBT のホットプレスフィルムでは、Sc 結晶化速度が速いために Sc 結晶が優先的に形成されることが分かる。この場合、結晶化ピークは現れなかつた。この結晶化挙動は WAXS 測定の結果からも支持された（データ省略）。以上の結果から、ホットプレスフィルムではキャストフィルムに比べ、Sc 結晶化が効果的に進行することがわかった。また、キャストフィルムの DMA 結果から、Tg 付近の軟化が小さくできることが示唆された。これは Hc 結晶により、自由度の大きなホモポリマー鎖が束縛されたことに起因する。単独結晶の融解時には、単独結晶の融解による軟化が大きくなつた。一方、ホットプレスフィルムでは、DSC 測定の結果からも支持されるように Sc 結晶が優先的に形成されていることから、特に L-SBT 80 の軟化が効果的に抑えられていることがわかる。

Table 2. Thermal properties of cast and hot press films prepared from L-SBT 90 and L-SBT 80 (1st heating at 10 °C/min)

sample	Tg	Tc _{sc}	Tm _h	Tm _{sc}	ΔHm _h	ΔHm _{sc}
	°C	°C	°C	°C	J/g	J/g
L-SBT 90(Cast)	66		165	196	22.9	10.8
L-SBT 90(Hotpress)	63	111	171	203	15.5	14.6
L-SBT 80(Cast)	65		154	214	10.5	30.1
L-SBT 80(Hotpress)	62		161	215	4.1	44.1

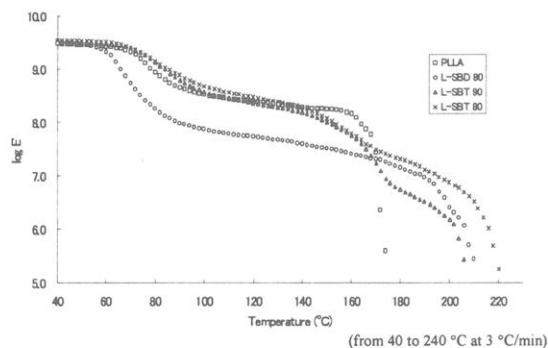


Figure 1. Temperature dependences of storage modulus (E') of the polymer cast films of PLLA, L-SBD 80, L-SBT 90 and L-SBT 80

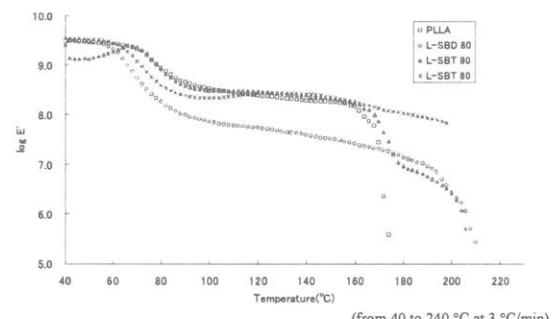


Figure 2. Temperature dependences of storage modulus (E') of the polymer hot-press films of PLLA, L-SBD 80, L-SBT 90 and L-SBT 80

3.3 Diels-Alder 反応を利用したステレオコンプレックス形成

PLLA と PDLA の末端に anthracene 基と maleimide 基を導入し、末端の Diels-Alder 反応によるブロック化を試みた (Scheme 2)。プレポリマーの合成結果を Table 3 に示す。得られた 4 種類のプレポリマーはほぼ 1 万の Mn を有している。A-PLLA と M-PDLA、および M-PLLA と A-PDLA を混合し、135°C で 12 時間加熱後得られるポ

Table 3. Diels-Alder reactions of A-PLLA / M-PDLA and A-PDLA / M-PLLA

Sample	[M] ₀ /[I] ₀	M _n (th) ^a	Yield (%)	M _n (gpc) ^b	M _w (gpc) ^b	M _w /M _n ^b	M _n (nmr) ^c
A-PLLA	70	10,800	91	11,400	18,600	1.6	10,900
A-PDLA	70	10,800	91	10,400	17,600	1.7	9,100
M-PLLA	70	10,080	90	12,500	20,900	1.7	10,900
M-PDLA	70	10,080	92	9,800	16,900	1.7	10,000
A-PLLA/ M-PDLA			20,880		21,000	32,300	1.5
A-PDLA/ M-PLLA			20,880		22,100	31,400	1.4

a) Estimated from the monomer [M]₀ to initiator [I]₀ ratio in the feed and the polymer yield.

b) Determined by GPC in CDCl₃.

c) Determined by ¹H NMR spectroscopy.

リマーはGPC測定の結果より2万のMnを有することが分かる。¹H-NMR測定の結果からもAおよびM基に由来するピークがほぼ消失し、Diels-Alder反応生成物(A-PLLA/M-PDLA)に起因するピークに置き換わっていることから、カップリング反応がほぼ定量的に進行したことがわかる(Figure 3)。得られたA-PLLA/M-PDLAのDSCカーブをFigure 4に示す。1st scan、2nd scanとともにホモポリマーの結晶融解ピークは認められず、Sc結晶のみの融解ピークが示されたことから、Sc結晶が効果的に形成されていることがわかる。WAXS測定の結果(Figure 5)からも同様の結果が支持される。

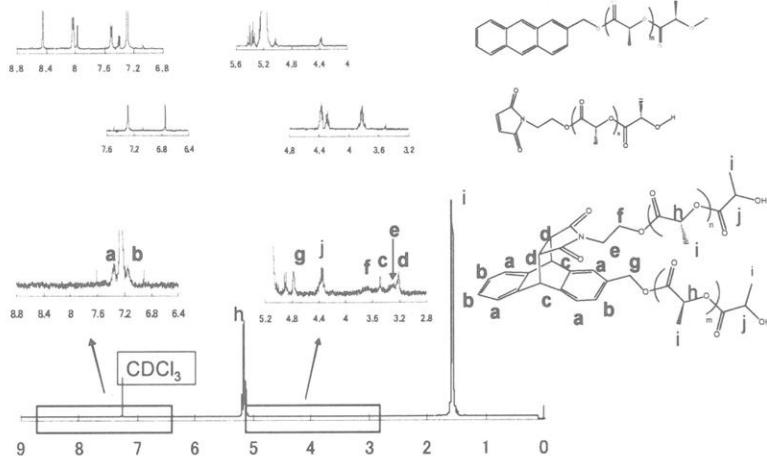


Figure 3. 500 MHz ¹H-NMR spectrum of PLLA-b-PDLA

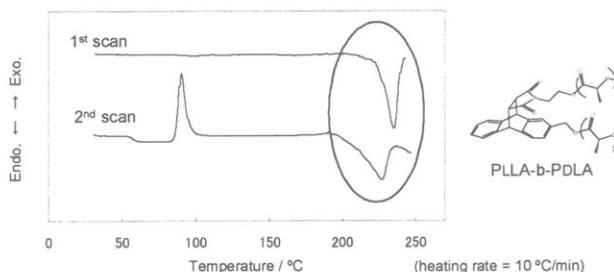


Figure 4. DSC diagrams in the 1st and 2nd heatings for PLLA-b-PDLA prepared from A-PLLA and M-PDLA

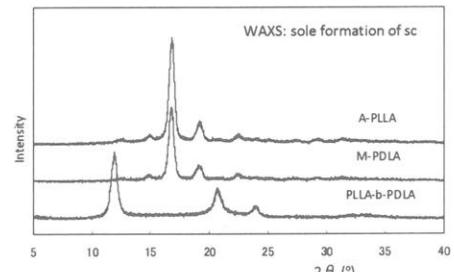


Figure 5. WAXS profiles of A-PLLA and M-PDLA and their reaction product PLLA-b-PDLA

プレポリマーの混合物(A-PLLA/M-PDLA)、(A-PLLA/M-PLLA)のDSC測定の結果をFigure 6に示す。ステレオ混合物A-PLLA/M-PDLAとホモポリマー混合物A-PLLA/M-PLLAでは、110°C付近に発熱ピークが示されているのに対して、同分子量を有するPLLAやPDLAにはこの発熱ピークが示されていない。従って前者の発熱ピークはDiels-Alder反応による反応熱に由来すると考えられる。一方、Sc結晶のTm付近には新

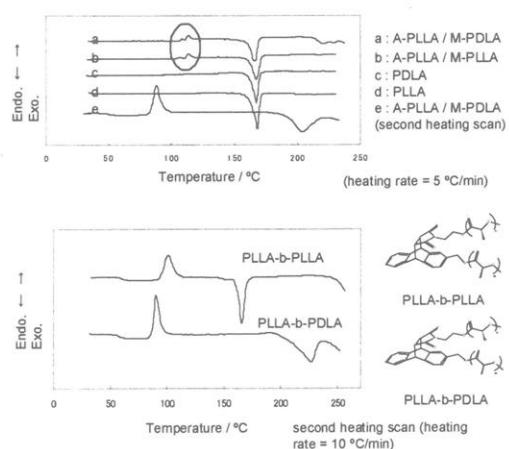


Figure 6. Analysis of powder reaction of A-PLLA and M-PDLA by DSC for analyzing the Diels-Alder reaction

たな発熱・吸熱挙動がホモポリマー混合物(A-PLLA/MPLLA)においても示されていない。従って、逆 Diles-Alder 反応によるブロック鎖の解離は 250°Cまでは生じないと考えられる。以上の結果より、ポリマー末端に anthracene 基と maleimide 基を導入した Diels-Alder 反応によるカップリング法は Sb-PLA の合成として優れた手法であることが示された。

4. 結論

バイオベースポリマーが石油由来材料の代替として利用されるためには、低コスト化と高性能化といった課題を克服していかなければならない。ポリ乳酸はその先駆けとして改良研究が行われている。今回報告した偏組成 stb-PLA や末端基カップリングによる偏組成 Sdb-PLA の合成は低コスト化・高性能化・機能化を目指した有効な手法となるだけでなく、様々な応用が期待される。

参考文献

- 1) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S. H. Hyon, *Macromolecules* **1987**, *20*, 904.
- 2) H. Tsuji, S. H. Hyon, Y. Ikada, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5651.
- 3) H. Tsuji, S. H. Hyon, Y. Ikada, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2940.
- 4) H. Tsuji, Y. Ikada, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6918.
- 5) Y. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, Y. Tokiwa, T. Endo, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86*, 197.
- 6) K. Fukushima, Y. Kimura, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 626.
- 7) M. Hirata, Y. Kimura, *Polymer* **2008**, *49*, 2656.
- 8) M. Kakuta, M. Hirata, Y. Kimura, *Polym. Rev.* **2009**, *2*, 107.
- 9) A. J. Inglis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1792.

分子ダイポール工学

—OPE—ペプチド複合体での分子ダイポールによる π 共役系の変調—

中山英典・森田智行・木村俊作

Hidenori Nakayama, 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

π 共役系化合物は高い導電性と小さな HOMO-LUMO ギャップを有する化合物であり、有機半導体材料としての応用が期待されている。電子材料の開発においては電子構造を適切に設計し、目的の機能を発現させることが求められるが、 π 共役系化合物の電子構造制御の方法は従来 (1) 共役長の制御、

(2) 電子ドナー、電子アクセプターといった置換基の導入、(3) 2 次構造の制御、などがあった。例えば、剛直な構造で知られるオリゴ(フェニレンエチニレン)(OPE)では、吸収する光のエネルギーは共役長に反比例することや、⁽¹⁾電子ドナー・アクセプターを導入した場合に吸収波長が大きく変化すること、⁽²⁾また、分子軸周りに比較的自由に回転するフェニル基を互いに固定し共平面にした場合に吸収波長が深色シフトすること⁽³⁾などが知られている。

このような方法の他に電場を用いることが考えられる。 π 共役系化合物は、分子軸方向の外部電場の存在下で、HOMO-LUMO ギャップが狭くなることが種々の分子軌道計算から指摘されている。⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾しかしながら、このような電場効果を実験的に示した例はこれまでに報告されていない。

そこで本研究では、ヘリックスペプチドが持つ分子ダイポールに注目し、このダイポールが生み出す電場により OPE の電子状態が変調することを実験的に明らかにすることを試みた。そこで、Figure 1 に示すように OPE とヘリックスペプチドを互いに平行に結合した化合物 (**OPEn9**)、あるいは直線状に結合した化合物 (**2nOPE2m**) を設計した。ペプチドダイポールの影響下に OPE が存在するような設計を行うことで、溶液中あるいは薄膜中において吸収スペクトルを測定することにより、OPE の電子状態へのペプチドダイポールが生み出す電場の影響を評価した。

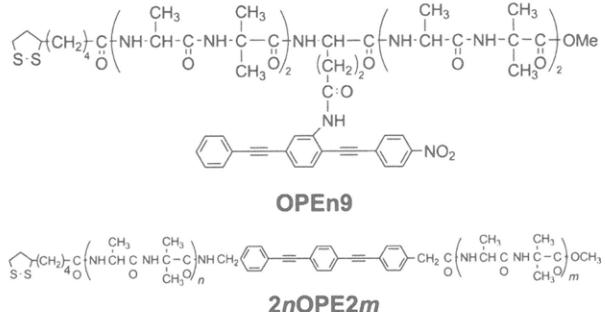


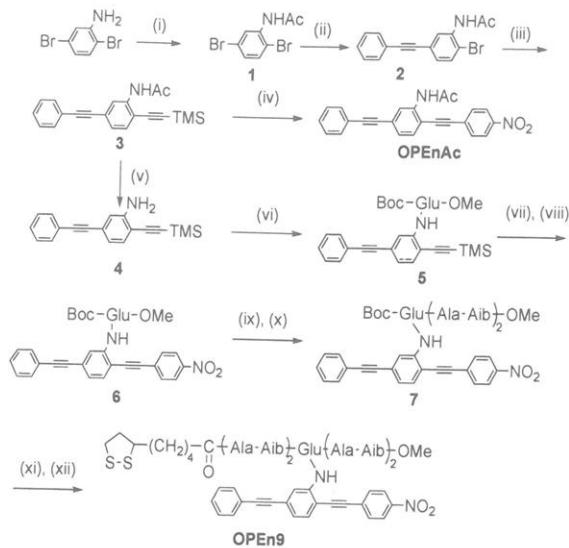
Figure 1. Chemical structures of helical peptide-OPE conjugates.

2. 中央部で互いに結合した OPE-ペプチド複合体

OPEn9 を Scheme 1 に従って合成した。OPE 部位はビス(トリフェニルfosfin)パラジウムジクロリドを触媒として用いた菌頭カップリングによって、またペプチド部位は縮合剤を用いた液相法によって合成した。

トリフルオロエタノール中で測定した **OPEn9** の CD スペクトル (Figure 2) には、203 nm にピーク、224 nm にショルダーが、それぞれ負のコットン効果として現れた。これは、 3_{10} -ヘリックス構造に特徴的なパターンである。従って、**OPEn9** は中央部に嵩高い OPE 部位を有しているが、他の Ala-Aib 交互配列の 8 量体ペプチドに見られるように、 3_{10} -ヘリックス構造をとることが分かった。

次に、**OPEn9** と、ペプチド部位をもたない対照化合物 **OPEnAc** の吸収スペクトルを DMF 中、及びクロロホルム中で測定した (Figure 3)。二つの化合物は DMF 中では同じスペクトル示したが、クロロホルム中では **OPEn9** の吸収バンドは **OPEnAc** のそれに比べて 4 nm だけ長波長側に観測した。ペプチドがランダムなコンフォメーションをとっている DMF 中とは異なり、極性の低いクロロホルム中ではペプチド部位はヘリックス構造をとる。このとき、ヘリックス構造が有するダイポールと、末端にニトロ基を導入した OPE 部位に生じるダイポールとの相互作用により、二つの部位が逆平行となることでエネルギーが最小となる。このような逆平行コンフォメーシ



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) acetic anhydride, water, reflux, 3 h, 92%, (ii) phenylacetylene, bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride ($Pd(PPh_3)_2Cl_2$), copper(I) iodide (CuI), diisopropylethylamine (DIEA), THF, 75 °C, 3 d, (iii) trimethylsilylacetylene, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , DIEA, THF, 2.5 d, 12% in two steps, (iv) potassium carbonate (K_2CO_3), methanol, dichloromethane, 1 h, and then 4-iodonitrobenzene, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , DIEA, THF, rt, 3 h, 17%, (v) 1.8 M HCl aqueous solution, THF, reflux, 12 h, (vi) Boc-Glu-OMe, HATU, DIEA, DMF, 60 °C, 1.5 d, 61%, (vii) K_2CO_3 , methanol, dichloromethane, rt, 3 h, 68%, (viii) 4-iodonitrobenzene, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, CuI , DIEA, THF, 40 °C, 20 h, 78%, (ix) 1 N NaOH aqueous solution, methanol, dioxane 11 h, (x) H-(Ala-Aib)₂-OMe, HATU, DIEA, DMF, rt, 1 d, 58%, (xi) trifluoroacetic acid, anisole, 0 °C, 0.5 h, (xii) lipoic acid-(Ala-Aib)₂-OH, HATU, DIEA, DMF, rt, then 40 °C, 28 h, 40%.

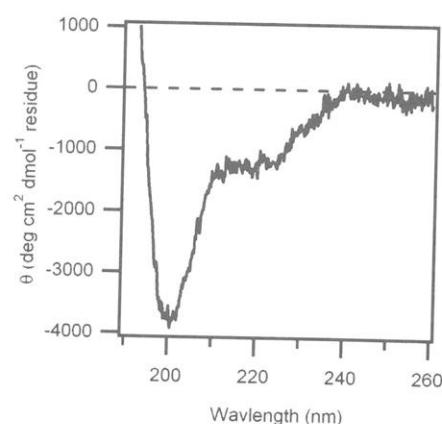


Figure 2. Circular dichroism spectrum of **OPEn9** in trifluoroethanol.

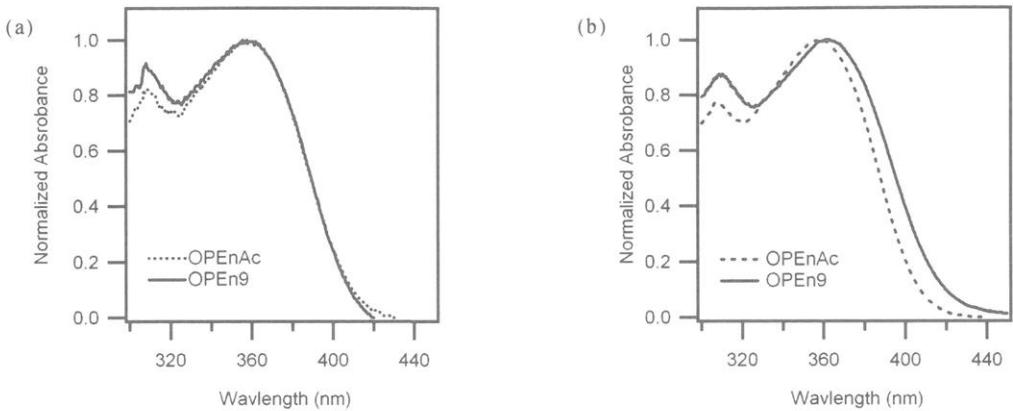


Figure 3. Normalized Absorption spectra of **OPEn9** and **OPEnAc** in (a) DMF and (b) chloroform.

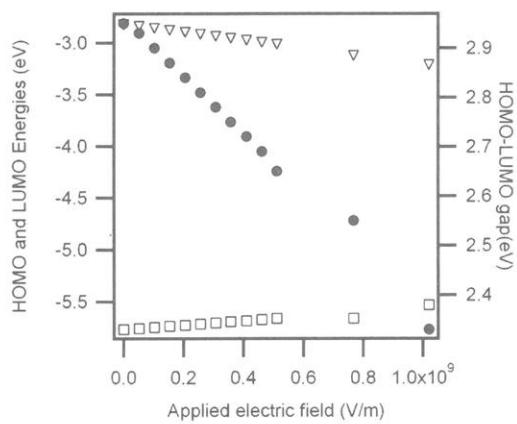


Figure 4. Calculated energies of the HOMO (open square, left axis) and LUMO (open triangle, left axis), and HOMO-LUMO gap (filled circle, right axis) of **OPEnAc**.

ヨンにおいて、OPE 部位がヘリックスダイポール由来の電場の影響を受けてより分極した電子構造となり、4 nm の深色シフトとして観察されたと考えられる。

この OPE への電場効果を、Gaussian 03 プログラムを用いて b3lyp/6-31G(d,p) レベルで検討した。その結果、**OPEnAc** の分極をさらに大きくするような電場の存在下では、HOMO のエネルギーが上昇し、LUMO のエネルギーが減少することで、HOMO-LUMO ギャップが狭くなることが分かった (Figure 4)。このような HOMO-LUMO ギャップの減少は吸収バンドの深色シフトにつながり、上記の実験結果と一致する。

OPEn9 におけるヘリックスダイポールの OPE への効果をさらに検討するために、空気／水界面に **OPEn9** の Langmuir 単分子膜を調製し、キャラクタリゼーションを行った。 π -A 等温曲線 (Figure 5a) の測定の結果、**OPEn9** は 16 mN m^{-1} の表面圧での可逆的な相転移が観測された。このような相転移は、後述するキャラクタリゼーションにより、単層であった膜が二層膜へと変化

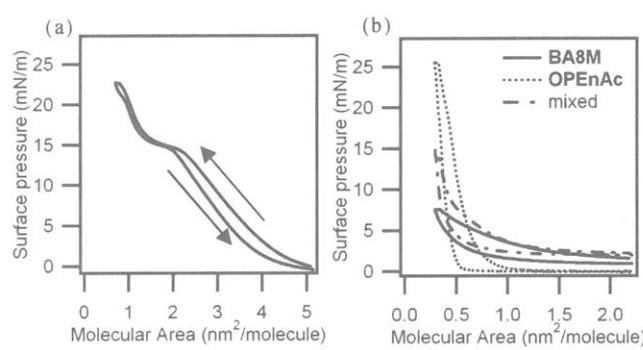


Figure 5. π -A Isotherms of (a) **OPEn9**, and (b) **OPEnAc**, **BA8M**, and their mixture at the air/water interface.

することに対応していると考えられる。対照的に **OPEnAc** の $\pi-A$ 等温曲線では (Figure 5b) ヒステリシスが観察され、 $\pi-\pi$ 相互作用によって OPE が互いにスタッキングすることが分かった。これらの結果は、**OPEn9** の OPE 部位はヘリックスペプチドとの複合化により膜中でも他の分子の OPE 部位との相互作用を免れることを示している。また、**OPEn9** は分子占有面積が $1 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ においても 20 mN m^{-1} の高い表面圧を維持している。これは、同様に圧縮した場合に 5 mN m^{-1} の表面圧しか示さない **OPEnAc** と Ala-Aib 交互配列 8 量体である **BA8M** との混合膜 (1/1, mol/mol) とは対照的である。これは **OPEn9** の Langmuir 膜は安定な状態で形成されており、単に二つの部位を混合しただけでは得られない規則的な構造を有していることを示唆している。

相転移の前後での **OPEn9** の Langmuir 膜のモルフォロジーを明らかにするために、 10 mN m^{-1} と 20 mN m^{-1} の二つの表面圧において Langmuir-Blodgett (LB) 法により金基板上に膜を累積した (LB10 及び LB20)。赤外反射吸収スペクトルを測定し、アミド I とアミド II の吸収強度比から得られたヘリックスペプチド部位の基板法線方向の傾き角は、LB10 で 73° 、LB20 で 69° であり、共にヘリックスペプチド部位は基板に対して水平に近い方向に配向していることが分かった。また、エリプソメトリー測定から膜厚は LB10 で 9 \AA 、LB20 で 23 \AA と求められた。Ala-Aib の交互配列ペプチドによる 3_{10} -ヘリックス構造の直径は 9 \AA であることから、LB10 は单分子膜であり、相転移後の LB20 は二層膜であることが示唆された。

次に、LB10 と LB20 を溶融石英製のスラブ型光導波路上に累積し、エバネッセント光を用いて OPE 部位の吸収スペクトルを測定した (Figure 6)。LB10 の極大吸収波長 λ_{\max} は 347 nm 、LB20 では 358 nm であった。一方、比較のために金基板上に調製した **OPEn9** の自己組織化单分子膜 (SAM) では λ_{\max} は

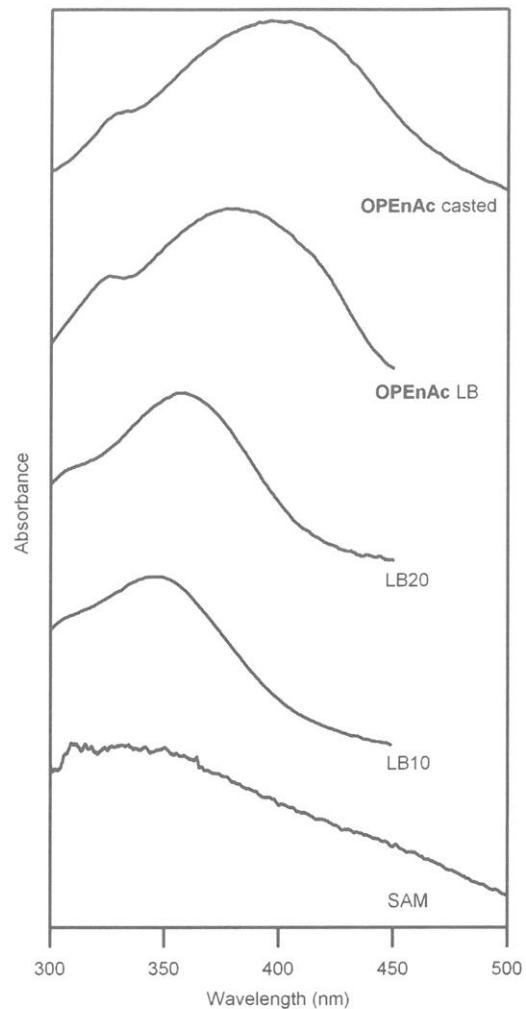


Figure 6. Absorption spectra of **OPEnAc** and **OPEn9** in the layers.

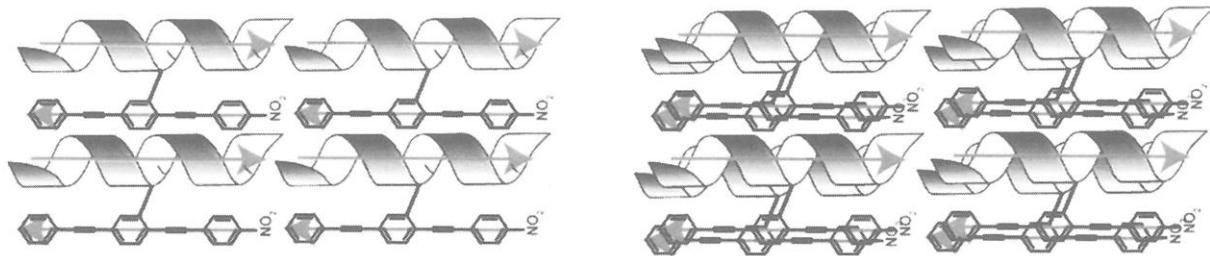


Figure 7.Schematic representation of the top view of proposed molecular alignments of the **OPEn9** LB10 (left) and LB20 (right).

335 nm であり、LB10 より約 10 nm 短波長シフトした。*p* 及び *s* の直線偏光を持つ入射光を用いて決定した LB10 と LB20 の OPE 部位の傾き角はそれぞれ 73° と 69° で、いずれの膜でも OPE はペプチド部位と同様に基板に対して水平に配向していることが分かった。このように OPE 部位とヘリックスペプチド部位が共に基板に平行なコンフォメーションでは、ダイポール-ダイポール相互作用により、エネルギーが小さくなる互いに逆平行な配向をとると考えられる。さらに、分子間においてもヘリックスペプチド同士のダイポール-ダイポール相互作用により、head-to-tail 型の分子配列をとっていると考えられる (Figure 7)。一方で、SAM 中ではペプチドの配向はランダムであることが赤外吸収スペクトルから明らかであり、これを反映して OPE の配向もランダムであると考えられる。

SAM, LB10, 及び LB20 の吸収波長の違いはこのような膜中におけるコンフォメーションの違いに基づいて説明できる。即ち、二つの部位が逆平行なコンフォメーションを持つ LB10, LB20 においては、ペプチドダイポールからの電場の影響を強く受けるが、ランダムなコンフォメーションを持つ SAM 中ではこの影響は限定的である。その結果 SAM に比べて OPE の吸収波長が深色シフトしたと考えられる。また、LB20 では二層化によって一つの OPE に近接するヘリックスペプチドの数が増大し (Figure 7b)，より強い電場の存在下に OPE がさらされる。この結果、LB10 に比べてさらなる深色シフトが引き起こされたと考えられる。このような深色シフトには、励起子カップリングのような OPE 同士の相互作用が他に原因として考えられる。実際、**OPEnAc** の LB 膜とキャスト膜の吸収バンドは **OPEn9** の SAM よりも長波長側に吸収バンドを示し、励起子カップリングが原因と考えられる (Figure 6)。しかし、 π -*A* 等温曲線から、LB10 と LB20 では OPE 同士は相互作用していないと考えられ、LB10 と LB20 の吸収バンドの深色シフトを OPE 同士の相互作用では説明できないと考えられる。

3. 直列型の OPE-ペプチド複合体

ペプチドダイポールによる OPE の電子状態の変調方法をさらに探索するため、直列型 OPE-ペプチド複合体 **2nOPE2m** を設計した。OPE に結合する Ala-Aib 交互配列ペプチドの長さは $(2n, 2m) = (8, 0), (8, 8), (16, 0), (16, 8), (16, 16)$ とした。より残基数の多いペプチドの方が安定したヘリックス構造を保持するため、より強いダイポールが得られると期待できる。また、2 つのヘリックスで挟まれた OPE は、1 つのヘリックスの末端に導入された OPE よりもより強い電場にさらされる。このため、この一連の OPE-ヘリックスペプチド複合体では、OPE 上に印可されるペプチドダイポールからの電場の大きさがそれぞれ異なる。従って、これらの複合体の吸収スペクトルを調べることで、ダイポールによる電場の大きさと OPE の電子構造の変化の度合いを系統的に調べることができる。また、ペプチドではなく、11-メルカプトウンデカン酸と OPE を結合させた対照化合物 **C11OPE** (Figure 8) も合成することで、ヘリックスダイポールの有無が OPE へどれほど影響するのかについても検討できる。実際、両者を金基板上に固定化した SAM について、吸収スペクトル測定を行ったところ、ペプチドとの複合体において、ダイポールによる吸収の長波長側へのシフトが観察された。

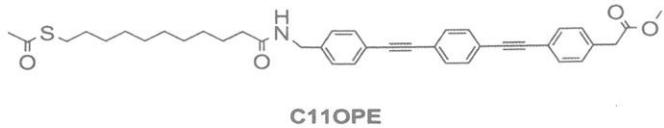


Figure 8. Chemical structure of **C11OPE**.

4. 結語

ヘリックスペプチドの有するダイポールに着目し、これまで理論的予測の範囲でしかなかったπ共役系化合物の電子構造の外部電場に対する影響を、初めて実験的に明らかにすることに成功した。**OPEN9** の溶液中及び LB 膜中の測定結果から、理論予測通り、分極を持つ OPE をさらに分極させる方向に電場が印可された場合は、HOMO-LUMO ギャップが減少し、吸収波長が深色シフトすることが明らかとなった。

参考文献

- (1) Ziener, U.; Godt, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6137-6143.
- (2) Meier, H.; Mühling, B.; Kolshorn, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 1033-1042.
- (3) Hu, W.; Zhu, N.; Tang, W.; Zhao, D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2669-2672.
- (4) Meyers, F.; Marder, S. R.; Pierce, B. M.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703-10714.
- (5) Li, Y.; Zhao, J.; Yin, X.; Yin, G. *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 11130-11135.
- (6) Staykov, A.; Nozaki, D.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, *111*, 11699-11705.
- (7) Yin, X.; Li, Y.; Zhang, Y.; Li, P.; Zhao, J. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 111-116.

ヘリシティ制御可能な不斉液晶場でのらせん状共役ポリマーの合成と ヘリカルグラファイトの調製

赤木 和夫

Kazuo Akagi

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、我々は不斎液晶反応場を構築し、そこでアセチレンの重合を行い、高分子鎖およびそれらの束であるフィブリルが階層的らせん構造を有するヘリカルポリアセチレン(H-PA)が合成できることを明らかにした。本稿では、不斎液晶反応場を利用した H-PA のらせん制御と配向制御、さらに H-PA を炭素化前駆体とするヘリカルグラファイトの調製について報告する。

2. らせん制御可能な液晶場

ネマチック液晶 (N-LC) に光学活性化合物をキラルドーパント (キラル誘起剤) として少量加えると、キラルネマチック液晶 (N*-LC) が発現する (図 1)。この N*-LC に Ziegler-Natta 触媒を加えて調製した不斎液晶反応場においてアセチレン重合を行うと、ヘリカルポリアセチレン (H-PA) が得られる。H-PA は 1 次構造であるポリアセチレン主鎖の構造に留まらず、主鎖が自己集合したフィブリル、およびフィブリルの束に至まで、階層的ならせん構造をしており、しかもそのらせん構造

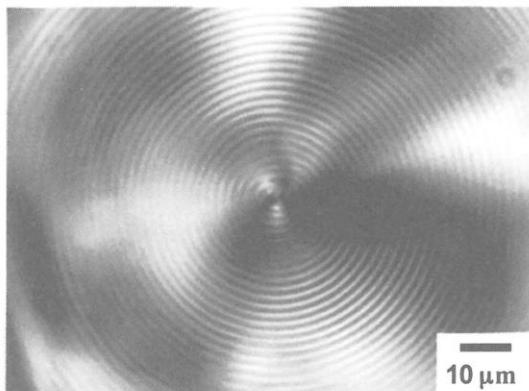


図 1 キラルネマチック液晶反応場

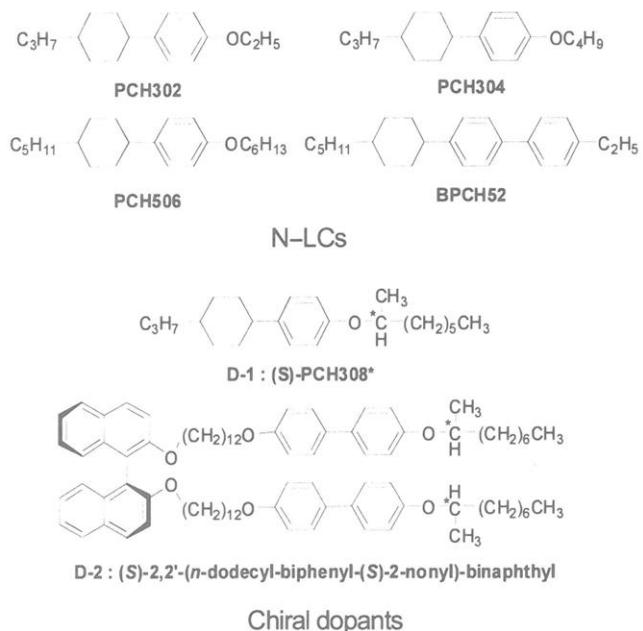


図 2 4 成分ネマチック液晶と 2 成分キラルドーパントからなる新規キラルネマチック液晶

は、N*-LC のらせんピッチと巻き方向により自在に制御できる。しかし、H-PA は不溶・不融であるため重合後にその構造を変化させることはできず、それゆえに左右異なる巻き方向の H-PA を得るには少なくとも 2 種類の N*-LC が必要となる。もし、1 種類の N*-LC のみを用いてその巻き方向を外的刺激により制御することができれば、より安価にかつ効率的にらせん制御された H-PA を得ることができる。

2-1. キラルネマチック液晶の温度依存性

N*-LC のらせんピッチには温度依存性があり、その傾向は加えるキラルドーパントの種類により異なる。我々は、これまでに、高温になるほどらせん誘起力が増大し、かつ右巻きの N*-LC を誘起する不齊中心型キラルドーパント (D-1) と、低温になるほどらせん誘起力が増大し、かつ左巻きの N*-LC を誘起する軸不齊型キラルドーパント (D-2) を合成し (図 2)、これらを母液晶に加えることで、温度変化のみによりらせんピッチと巻き方向を制御できる N*-LC を調製し、重合温度による H-PA のらせん構造制御を試みてきた。

(図 2)、これらを母液晶に加えることで、温度変化のみによりらせんピッチと巻き方向を制御できる N*-LC を調製し、重合温度による H-PA のらせん構造制御を試みてきた。しかし、当該の系ではキラル反転前後の N*-LC の液範囲が狭く、アセチレン重合用の反応場として用いるには熱的安定性が十分でなかった。

そこで、キラル反転前後でも広い温度範囲で N*-LC 相を保つ新規不齊液反応場を構築した。この反応場で、重合温度による H-PA のらせん制御を意図した。

2-2. 特異な温度依存性を有する新規キラルネマチック液晶

広い液温度範囲を持つ N-LC を調製するため、従来用いてきた 2 成分系 N-LC (PCH302 : PCH304) に、新たに高温 N-LC である PCH506 と BPCH52 を加えることで、4 成分混合 N-LC (PCH302 : PCH304 : PCH506 : BPCH52 : D-1 : D-2) を調製した (図 2,

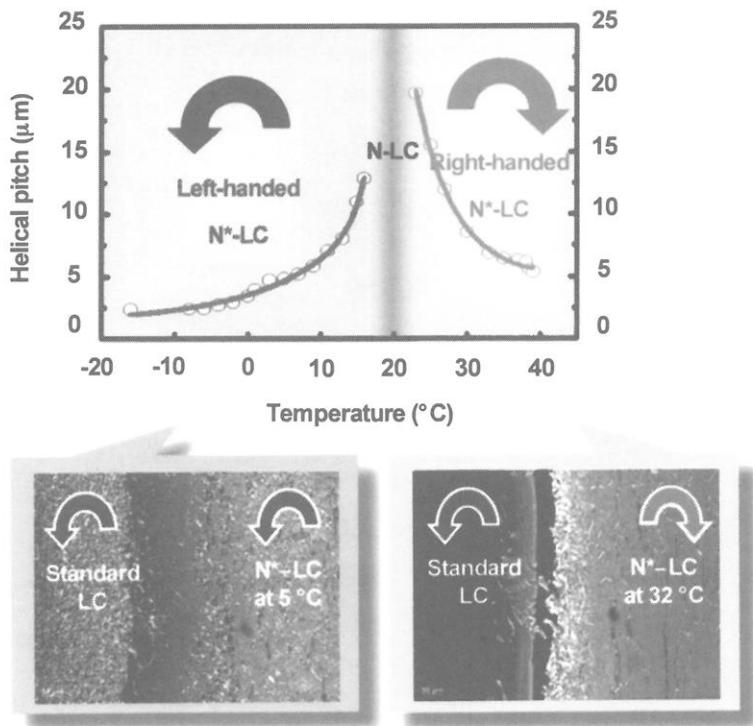


図 3 溫度の変化に伴うキラルネマチック液晶、N*-LC (PCH302 : PCH304 : PCH506 : BPCH52 : D-1 : D-2) のらせんのピッチと向きの変化 (上図)、および偏光顕微鏡による相溶性試験 (下図)

3)。液晶温度範囲は $-59.4^{\circ}\text{C} \sim 58.6^{\circ}\text{C}$ であった。続いてこの N-LC に、らせん誘起力の温度依存性がそれぞれ逆である 2 種類のキラルドーパント D-1 と D-2 を加え、6 成分系 N*-LC (PCH302 : PCH304 : PCH506 : BPCH52 : D-1 : D-2) を調製した。N*-LC 相を示す温度範囲は $-38.8^{\circ}\text{C} \sim 39^{\circ}\text{C}$ であった。 -16°C でのらせんピッチは $2.3\text{ }\mu\text{m}$ であり、温度の上昇と共に長くなっていた。 19°C になると指紋状模様が消え、N-LC に特有のシュリーレン模様が観察された。 22°C になると再び指紋状態模様が現れた。昇温を続けるとらせんピッチは短くなっている、 39°C で $5.3\text{ }\mu\text{m}$ に達した。続いて、接触試験を通じて温度変化に伴う N*-LC のキラル反転を確認した。すなわち、 5°C では左巻きの N*-LC、 22°C では N-LC、 32°C では右巻きの N*-LC であることを確認した(図 3)。そこで、この N*-LC に Ziegler-Natta 触媒を加えて、 4°C と 27°C のそれぞれでアセチレン重合を行った。得られたフィルムを SEM で観察すると、それぞれ右巻きと左巻きの H-PA を生成しているのが確認された。これらの結果より、温度によるキラル制御可能な不齊液晶反応場における H-PA のらせん制御は達成された。

3. 磁場配向した N*-LC 反応場での巨視的配向 H-PA の合成

N*-LC は自発配向性により、微小領域にスパイラル形状のドメインを形成し、さらに巨視的にはこれらが集まつたマルチドメインを形成している(図 4-a)。そのため、N*-LC で合成される H-PA はスパイラル状のドメインが集まつたマルチドメイン構造の形態(図 4-c)をとる。しかし、マルチドメイン構造の H-PA の場合、ソレノイド型誘起磁性が発生したとしても磁極の向きがランダムとなり相殺されてしまう。したがって、らせんを保つまま、巨視的に配向させることが必要となる。本研究では、液晶の外力配向性を利用し、N*-LC に一様な外部磁場を印加して、液晶のらせん構造を崩すことなく配向

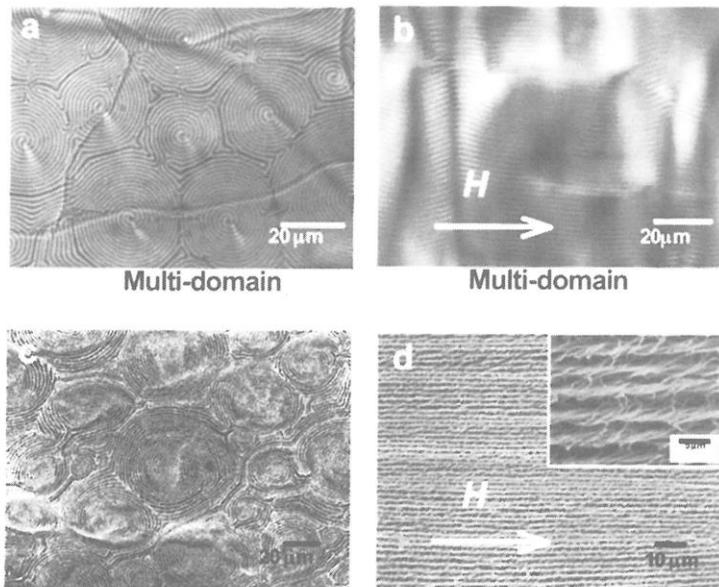


図 4 キラルネマチックチック液晶の偏光顕微鏡写真：(a) 磁場印加前のマルチドメイン形態および(b) 5 テスラーの磁場印加後のモノドメン形態。ヘリカルポリアセチレンの走査電子顕微鏡写真：(a)および(b)の液晶場でそれぞれ合成された無配向(c)および配向ヘリカルファイブリル形態(d)。

したキラル液晶反応場を構築し、そこでアセチレン重合を行うことで巨視的に配向したヘリカルポリアセチレンの合成を意図した。

3-1. 磁場配向

5 Tesla の磁場を印加した状態で N*-LC の配向挙動を偏光顕微鏡 (POM) で観察すると、N*-LC の指紋状模様の筋が磁場方向に平行に配向し、かつ、らせんの半ピッチに相当する筋と筋の距離は一定に保たれていることがわかった (図 4-b)。次に、このモノドメインの不齊液晶反応場でアセチレン重合を行なった。SEM 観察により磁場印加方向に沿って巨視的に配向したヘリカルポリアセチレンを確認した (図 4-d)。N*-LC 反応場の POM 写真とヘリカルポリアセチレンの SEM 写真を比較すると、ヘリカルポリアセチレンの束と束の距離が N*-LC の半ピッチに相当していること、ヘリカルポリアセチレンのフィブリルの束が N*-LC のらせん軸と垂直方向に配向していることがわかった。このことは不齊液晶反応場のらせん軸と直交する方向にヘリカルポリアセチレンの成長方向があることを示しており、ヘリカルポリアセチレンのらせん構造の形成メカニズムを解明する上で重要な知見を与えている。

4. 形態保持炭素化ポリアセチレンの超階層構造

キラル液晶場の不齊環境を反映して合成された H-PA は、誘起磁性に基づく分子ソレノイドとして、さらに超階層らせん構造を有することから興味深い。一方、グラファイト (黒鉛) は、共役ポリマーとも関連が深く、ポリアセチレン(PA)の分子構造もグラファイト単層であるグラフェン上に描くことができる。グラファイトは、グラフェンが c 軸方向にスタッキングした構造をもち、そのグラフェン上に π 電子が存在するため、導電性を示す。さらに、グラファイトは空気安定性に優れており、電極材料など主に情報電子化学の分野で応用されている。しかし、生成後の加工や、薄膜の成形は困難である。

4-1. 形態保持炭素化法の開発

PA の形態は、液晶の自己組織能を利用して自在に制御できる。例えば、水平配向、垂直配向、あるいはスパイラル状等の構造形態をもつ PA や H-PA が合成されている。また、それぞれの形態について、フィルムの膜厚、フィブリルの径、シス含有率、フィブリルの束間の距離、フィブリルの束形成の有無を自在に制御できるため、同じ PA 薄膜でも実に多彩なモルフォロジーが形づくられる。PA の形状や形態を維持したまま炭素化できれば、導電性ポリマーを前駆体とする新たなナノオーダーの炭素纖維を得ることが期待される。

一般に、熱可塑性の有機ポリマーでは、溶融、熱分解を経てその形状は完全に崩壊してしまうため、熱処理において高次構造を保持するには何らかの不融化処理が必要となる。化学ドーピングは、PA の導電性を飛躍的に向上させることはよく知られている。

本研究では、炭素化前駆体として、ヨウ素ドーピングを施した共役ポリマーをもつことで、

前駆体の形態が完全に保持された、新規の炭素化法「形態保持炭素化」を開発した。この形態保持炭素化法を H-PA に適用した場合、そのらせん構造とグラファイトの導電性から、新規の電磁気的性質をもつ材料が構築できると期待される。

4-2. 炭素化前駆体としての H-PA の調製と化学ドーピング

重合触媒である $Ti(O-n-Bu)_4-AlEt_3$ に対して安定なフェニルシクロヘキシル(PCH)系液晶の PCH302 と PCH304 の等モル混合ネマチック液晶(N-LC)に、軸性キラルビナフチル誘導体をキラルドーパントとして添加することで、キラルネマチック液晶(N*-LC)を発現させ、不斉液晶反応場を構築した(図 1 参照)。この反応場でアセチレン重合を行うことで H-PA 薄膜を得た。さらに、合成した H-PA 薄膜をヨウ素蒸気にさらすことで化学ドーピングを行った。ドーピング処理後の H-PA 薄膜を、電気炉を用いて所定の温度で熱処理し、目的とする炭素化物を得た。炭素化前駆体である H-PA 薄膜は、SEM 観察により高度に構造制御されていることを確認した。

4-3. ヘリカル炭素化物およびヘリカルグラファイトの調製

前駆体(PA および H-PA 薄膜)に存在する構造が処理温度により、どのように変化するかを調べた。その結果、約 450 °C での溶融、熱分解を経て、分子鎖レベルでその共役主鎖は切断され、H-PA の高次構造は完全に崩れてしまうことが分かった。化学ドーピングを施さない場合、形態保持炭素化は不可能であった。

ヨウ素処理後の H-PA 薄膜を 800 °C で処理した炭素化 H-PA は、従来のものより飛躍的に高い収率 (70 ~ 80 %) で得られ、H-PA の超階層らせん構造が完全に保持されていることが確認された(図 5)。さらに、2600 °C での再昇温により得られたグラファイト化では、導電性およびナノ結晶構造が大幅に向上した。

一方、N-LC のホメオトロピック配向を安定化させる垂直配向ドーパントを液晶反応場に用いることで垂直配向 PA を合成した。この PA を用いて得た炭素化垂直配向 PA では、炭素化したフィブリルが基板に対して垂直に並んでいることを確認した(図 6)。



図 5 800 °C で炭素化ヘリカルポリアセチレン(H-PA)薄膜

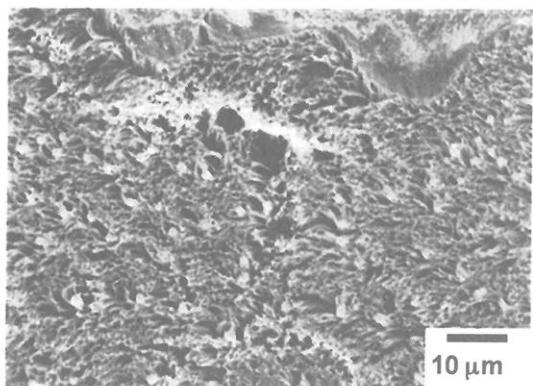


図 6 800 °C で炭素化した垂直配向ポリアセチレン(PA)薄膜

このように、液晶反応場の自己組織化を制御することで種々の形態を有する PA を合成することができる。さらに、ドープした PA を前駆体として熱処理して得たグラファイト化物は、その導電性と特異な形態により、様々な機能を発現すると考えられる。本研究を通じて、超階層らせん構造を有する H-PA 薄膜や、垂直配向 PA 薄膜の熱処理において、化学ドーピングが前駆体の形態を保持する上で、本質的に重要であることを見い出した。事前に構造制御した前駆体を用いる形態保持炭素化法を利用することで、成形が極めて困難なグラファイトへの階層的らせん構造の付与が可能となった。

文献 :

- [1] (a) Akagi, K.; Piao, G.; Kaneko, S.; Sakamaki, K.; Shirakawa, H.; Kyotani, M. *Science* **1998**, 282, 1683. (b) Akagi, K.; Higuchi, I.; Piao, G.; Shirakawa, H.; Kyotani, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 332, 463. (c) Akagi, K.; Piao, G.; Kaneko, S.; Higuchi, I.; Shirakawa, H.; Kyotani, M. *Synth. Met.* **1999**, 102, 1406. (d) Akagi, K.; Guo, S.; Mori, T.; Goh, M.; Piao, G.; Kyotani, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14647. (e) Akagi, K.; *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5354.
- [2] (a) Akagi, K.; in *Handbook of Conducting Polymers, Third Edition, Conjugated Polymers*, Eds. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds. CRC Press, New York, 3-3 - 3-14 (2007). (b) Akagi, K.; in *Thermotropic Liquid Crystals: Recent Advances*, Ed. by A. Ramamoorthy, Springer, London, Chap. 9, 249 - 275 (2007). (c) Akagi, K.; *Polym. Inter.* **2007**, 56, 1192. (d) Akagi, K.; Mori, T. *Chem. Record* **2008**, 8, 395. (e) Goh, M.; Matsushita, S.; Akagi, K. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, in press.
- [3] (a) Goh, M.; Kyotani, M.; Akagi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8519. (b) Goh, M.; Matsushita, T.; Kyotani, M.; Akagi, K. *Macromolecules* **2007**, 40, 4762. (c) Mori, T.; Kyotani, M.; Akagi, K. *Macromolecules* **2008**, 41, 607. (d) Goh, M.; Akagi, K. *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 953. (e) Mori, T.; Sato, T.; Kyotani, M.; Akagi, K. *Macromolecules* **2009**, 42, 1817. (f) Goh, M.; Piao, G.; Kyotani, M.; Akagi, K. *Macromolecules*, **2009**, 42, 8590.
- [4] (a) Kyotani, M.; Matsushita, S.; Nagai, T.; Matsui Y.; Shimomura M.; Kaito, A.; Akagi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10880. (b) Matsushita, S.; Kyotani, M.; Akagi, K. *Synth. Met.* **2009**, 159, 2198. (c) Kyotani, M.; Matsushita, S.; Goh, M.; Nagai, T.; Matsui, Y.; Akagi, K. *Nanoscale* **2010**, in press.

ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) 水溶液の 曇点近傍における熱的挙動

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

非イオン性高分子水溶液の相挙動とその熱力学的相互作用係数の温度依存性を調べるため、ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) 水溶液に関する研究を行ってきた¹⁻⁵⁾。PNIPA 水溶液は、体温近辺に相境界温度を持つ下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相挙動を示すと考えられており⁶⁾、室温近辺で実験が行えることから、この系を研究対象に選んだ。しかし、これまでの研究から、1) 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤としてラジカル重合した試料の水溶液の曇点は重合溶媒に依存すること²⁾、2) 曇点を液一液相分離の相境界温度と見做すと、その分子量依存性が理論の予想と逆転すること²⁾、3) それらのラジカル重合試料が分枝構造を持ち、分枝の度合が重合溶媒に依存すること³⁾、4) リビングアニオン重合法によって合成した、開始末端にジフェニルメチル基を有する直鎖試料の曇点が分子量の低下に伴い著しく低下すること⁴⁾、5) PNIPA 水溶液の透過光強度の温度依存性が液一液相分離する系のものとは異なること⁵⁾、6) 曇点より低い温度でも溶液中に大きな会合体が存在すること⁵⁾が明らかになった。数万以上の分子量でも、水溶液の挙動は主鎖を構成する繰返し単位の性質だけでなく、末端の疎水性基に大きく影響され、曇点を単純に相境界温度に対応させることはできないと考えられる。

今回は、PNIPA 水溶液に関してさらに情報を得るために、レドックス系開始剤を用いて末端に親水基を有する PNIPA を合成し、その水溶液の曇点の挙動を調べた結果、また種々の末端基を有する PNIPA の水溶液の曇点近傍における吸熱挙動を示差走査熱量計を用いて調べた結果を報告する。

2. レドックス系開始剤を用いて合成した試料の水溶液の曇点

ペルオキソ二硫酸アンモニウムと二亜硫酸ナトリウムを酸化・還元剤とするレドックス系開始剤を用い、リン酸緩衝生理食塩水 (pH7.4) 中、窒素雰囲気下 25.0 °C で 1 日程度重合して原試料を得た。得られた原試料水溶液をメタノール中に滴下して PNIPA を沈殿させ、沈殿物を乾燥してから再び純水に溶かし、その後、1 日程度の水に対する透析を 7 回繰り返した。透析後の原試料を、アセトンを溶媒、n-ヘキサンを沈殿剤として分別沈殿し、二つの測定試料を得た。光散乱法で決定した重量平均分子量 M_w は 1.01×10^5 , 1.86×10^5 であり、それぞれの測定試料 (R 試料) を R10, R19 と呼ぶ。測定試料の重合開始末端はペルオキソ二硫酸アンモニウムに由来する硫酸アンモニウム基 (図 1a), あるいはそれが加水分解した水酸基 (図 1b) であると考えられ、親水性である。

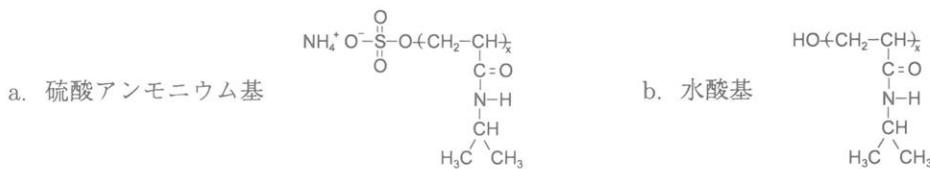


図 1. PNIPA 試料の重合開始末端

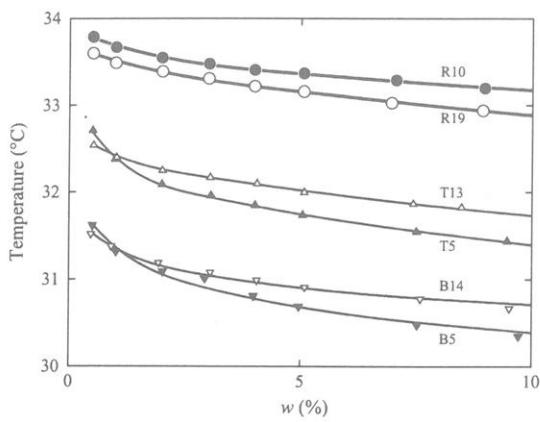


図2. PNIPA水溶液の暈点曲線

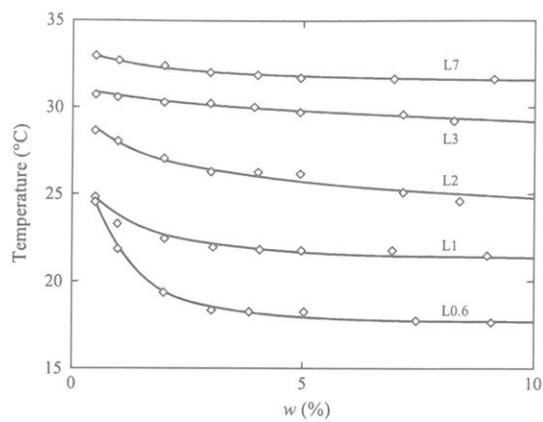


図3. 直鎖PNIPA水溶液の暈点曲線

図2にR10(●), R19(○)の暈点の重量分率 w に対するプロットを示す。これまでの研究と同様、自作の透過率測定装置を用い、溶液温度を約1.5°C/hの速さで昇温し、可視光(波長650 nm)の透過率が90%となる温度を暈点とした。比較のため、AIBNを開始剤としてtert-ブタノール中で合成したT試料T5($M_w = 5.2 \times 10^4$, ▲), T13($M_w = 13.1 \times 10^4$, △), ならびにベンゼン中で合成したB試料B5($M_w = 4.7 \times 10^4$, ▼), B14($M_w = 14.4 \times 10^4$, ▽)の以前の結果²⁾も示した。さらに、石曾根-伊藤^{7,8)}のリビングアニオン重合法を用いて合成した直鎖PNIPA(L)試料L0.6($M_w = 5.5 \times 10^3$), L1($M_w = 9.0 \times 10^3$), L2($M_w = 2.2 \times 10^4$), L3($M_w = 3.1 \times 10^4$), L7($M_w = 7.2 \times 10^4$)の以前の結果⁴⁾を図3に示した。TおよびB試料の重合開始末端はAIBNに由来するイソブチロニトリル基、L試料の重合開始末端はジフェニルメチル基であり、いずれも疎水性であるが、特にL試料の末端の疎水性が大きいと考えられる。図中の実線はデータ点を滑らかにつないだものである。

図2, 3より、PNIPA水溶液の暈点が試料の合成方法によって異なることが分かる。¹H NMRで決定したラセモダイアドの分率 f_r はいずれの試料も0.50—0.53であるので、前にも述べたように、暈点の違いは試料の一次構造(分枝の有無)と末端基の疎水性・親水性の違いによるものであると考えられる。今回の結果で特に注目すべき点は、これまでのT, B, およびL試料では、極めて濃度の低い領域(1%以下)を除いて、分子量の大きな試料の暈点が高温となっているのに対し、R試料では低温となっており、理論の予測と傾向が一致することである。T, B, およびL試料は、水溶液が暈点より低温で均一透明に見える場合でも、会合体が存在することが分かっており⁵⁾、それは末端の疎水基が会合するためであると考えられる。今回のR試料は、末端が親水基であるため、水溶液中でそのような会合体は形成されず、理論で仮定しているように均一に分散しているのであろう。それを確かめるには、暈点近傍における詳細な光散乱実験が必要であり、今後さらに研究を行う必要があるが、これまでの実験結果から次のようなことが推測される。両親媒性ジブロック共重合体の水溶液に関して多くの実験ならびに理論的研究が行われ、構造形成、機能発現について議論されているが、末端に疎水基を持つ水溶性高分子の水溶液でも似たような状況なのであろう。水溶液の場合、高分子の末端基の影響は予想以上に大きく、分子量がかなり大きい場合でも、その物理化学的性質を主鎖を構成する繰返し単位の性質のみに基づいて議論するのは困難なようである。

3. 曇点近傍における吸熱挙動

図4に試料R10, T5, B5, L7の水溶液の曇点近傍における示差走査熱量測定(DSC)の結果を示す。セイコーインスツル社製DSC120を用い、容量70 μL の銀製パンに $w \approx 5\%$ の水溶液を封入し、昇温速度0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定を行った。図中、太線がDSC測定の結果(単位は任意)を表す。比較のため、ほぼ同じ濃度の水溶液の透過光強度測定の結果を細線で示した。

DSCの結果において熱流が起き始める温度を吸熱点とした。R10水溶液では、透過率の減衰が急で、曇点が決定できるのに対応して、熱流も急に始まるので吸熱点の決定にも曖昧さがなく、吸熱点の0.3 $^{\circ}\text{C}$ 程高温側で水溶液が白濁する。T5, B5水溶液では、透過率の減衰がR10水溶液に比べて緩慢であるが、R10水溶液と同様、吸熱が始まつてから白濁する。L7水溶液では、透過率、吸熱ともに変化が緩慢であり、曇点と吸熱点の決定に曖昧さが残る。吸熱はPNIPAの繰返し単位周りの水和が壊れることに起因すると考えられているが、分子量が数万であっても、吸熱が始まる温度とその挙動が末端基に依存することは興味深い。

図5に吸熱点と曇点との比較を示す。R, T, B試料の水溶液に関する図における印の意味は図2と同じであり、大きい印が吸熱点を小さい印が曇点を表し、太線は吸熱点を、細線は曇点を滑らかにつないだものである。L試料の水溶液に関しては図ではL2(◆), L7(◇)の結果のみを示した。この場合も、大きい印が吸熱点を小さい印が曇点を表し、太線は吸熱点を、細線は曇点を滑らかにつないだものである。図4のL7の結果について述べたように、L試料の曇点、吸熱点の決定には曖昧さが残るが、図5のL2水溶液の結果においては曇点より吸熱点が高温側にある。このことは、曇点が必ずしも相境界温度に対応していないという以前の結論に対応している。

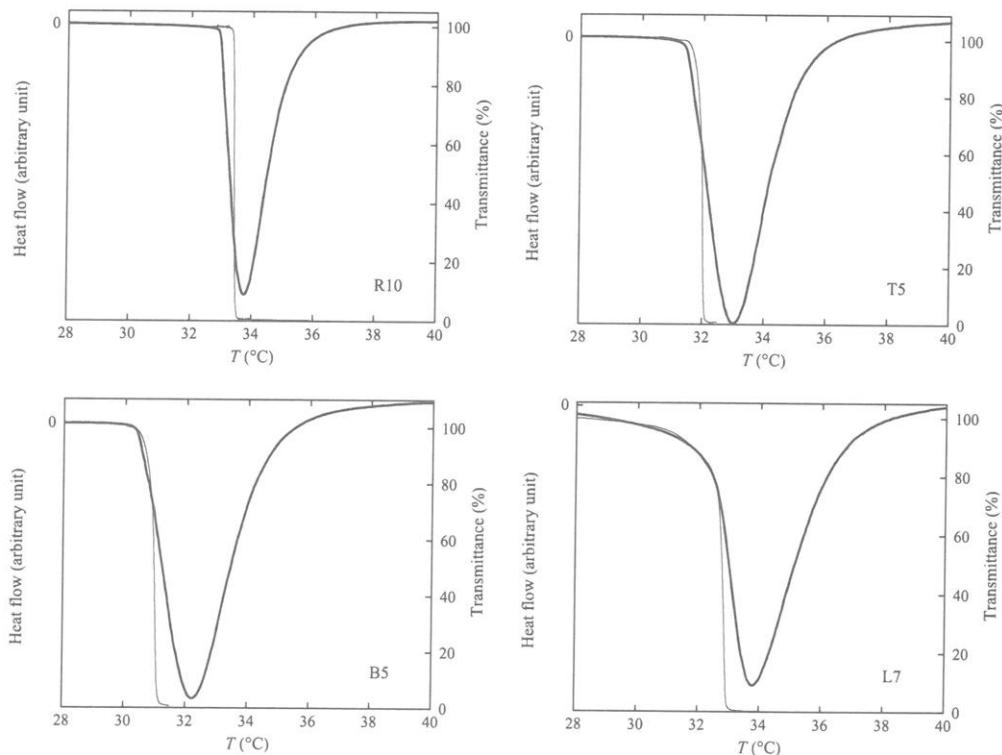


図4. DSCの結果例

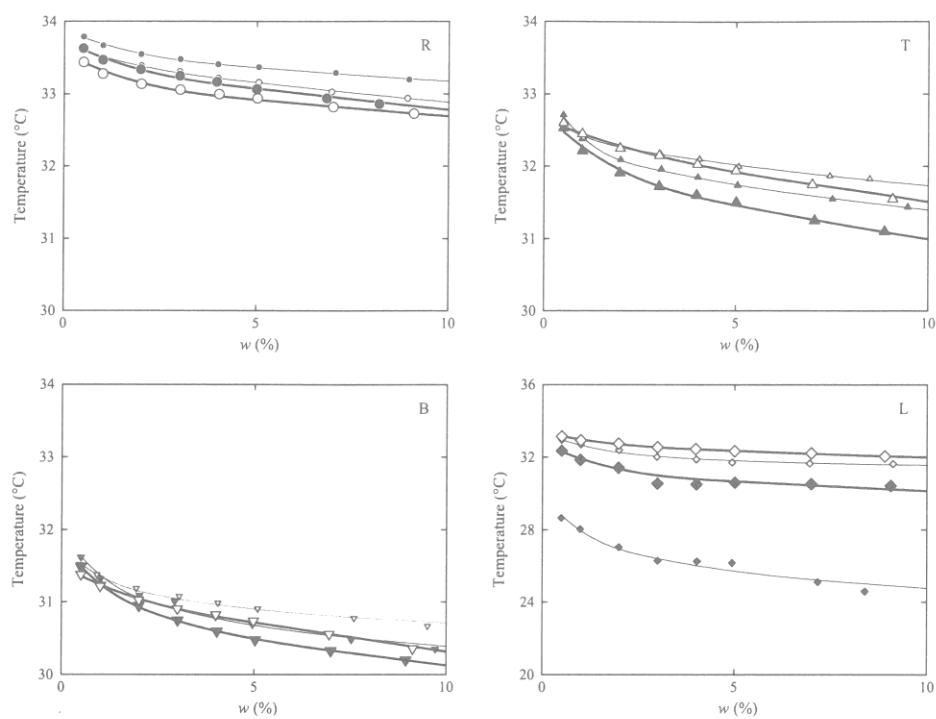


図5. 吸熱点と暈点の比較

文献

- 1) 吉崎 武尚, 長昌史, 日本化纖講演集, **66**, 71 (2008).
- 2) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 455 (2008).
- 3) T. Kawaguchi, Y. Kojima, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **40**, 528 (2008).
- 4) K. Kobayashi, S. Yamada, K. Nagaoka, T. Kawaguchi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *Polymer J.*, **41**, 416 (2009).
- 5) T. Kawaguchi, K. Kobayashi, M. Osa, and T. Yoshizaki, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 5440 (2009).
- 6) H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).
- 7) T. Ishizone and M. Ito, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **40**, 4328 (2002).
- 8) M. Ito and T. Ishizone, *Designed Monomers and Polymers*, **7**, 11 (2004); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **44**, 4832 (2006).

多糖類濃厚溶液のレオロジー的性質

瀧川敏算・堀中順一・浦山健治

Toshikazu Takigawa, Jun-ichi Horinaka, Kenji Urayama

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. はじめに

多糖類の濃厚溶液のレオロジー的性質についてはあまり研究例がない。これは多糖類の多くは難溶性であるためである。多糖類の1種であるジェランでは、希薄水溶液のレオロジー的性質については幾つかのグループによって調べられているが、濃厚溶液のレオロジー的性質に関する研究はまだ行われていない。これは、ジェランは水には溶解するものの濃度が高くなると溶液がゲルするため、濃厚溶液を作製することができないからである。近年、水にも有機溶媒にも難溶性のセルロースのような多糖類を良く溶かす溶媒としてイオン液体が注目されている。本研究では、セルロースをよく溶解することで知られている 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl)を溶媒に用いてジェラン濃厚溶液の作製する。得られた濃厚溶液の動的粘弾性を測定し、溶液状態でのからみ合い点間分子量を求め、溶融状態でのからみ合い点間分子量を推定する。

2. 実験

ジェランは Wako 製の粉末状のものを用いた。数平均分子量(M_n)は 1.2×10^5 である。このジェラン試料に含まれる金属イオンの量は、 K^+ が 4.20%， Na^+ が 0.43%， Ca^{2+} が 0.45%， Mg^{2+} が 0.09% であった。濃厚溶液試料の作製には、BmimCl (東京化成) を溶媒として用いた。この BmimCl の融点は 65°C ということであったが、実際には融点以上の温度から 50°Cあたりの温度まで冷却しても可冷却状態が比較的長時間保持されることがわかった。溶液試料は、まず BmimCl にジェランを溶液の濃度(c)が $190 - 480 \text{ kgm}^{-3}$ ($20 - 50\%$) となるようにはかりとって加え、熱プレス機を用いて 100°Cで 2 時間かけて加熱圧縮延伸を繰り返すことにより作製した。ここでジェランの密度は $1.00 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ 、BmimCl のそれは $1.08 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ とした。溶液試料のレオロジー測定にはひずみ制御型レオメータ ARES (TA Instruments)を用い、直径 25mm のパラレルプレートを使用した。測定温度は 50 – 100°C で行った。

3. 結果と考察

先に述べたように本研究で用いた BmimCl は融点よりも極端に低くない温度領域で現れる過冷却状態は比較的安定であった。このため、50°Cあるいは 60°Cでのレオロジ

一測定は時間的に余裕をもって行うことができた。Fig. 1 に 60°C と 100°C での BmimCl の定常流測定の結果を示す。どちらの温度でも、粘度(η)にはせん断速度($\dot{\gamma}$)依存性が見られないで、この領域での η はゼロせん断粘度(η_0)に対応していることがわかる。Fig. 2 に η_0 の温度(T)依存性を示す。動的粘弾性測定から η_0 が推定できた場合には動的測定から求めたデータ点も図に加えている。測定温度範囲は 50 – 100°C である。横軸の変数には T の逆数を用いているので、このプロットはいわゆる Arrhenius プロットとよばれるものである。図中の低温側の 2 つのデータ点は先に述べた過冷却状態でのものであるが、全てのデータ点は 1 本の直線に乗っていることがわかる。これは、過冷却状態での粘度と安定な液体状態での粘度の間には状態の違いに起因するような差異があるわけではないことを意味している。

$c = 190 \text{ kgm}^{-3}$ (百分率で表せば 20%) のジェラン溶液の貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の角周波数 (ω) 依存性の合成曲線を Fig. 3 に示す。基準温度 (T_r) は 60°C である。 ωa_T (a_T はシフトファクター) が 0.001 s^{-1} 以下の領域には流動領域が見られる。この領域の G'' の傾きから得られたゼロせん断粘度 η_0 は $1.6 \times 10^5 \text{ Pas}$ であつ

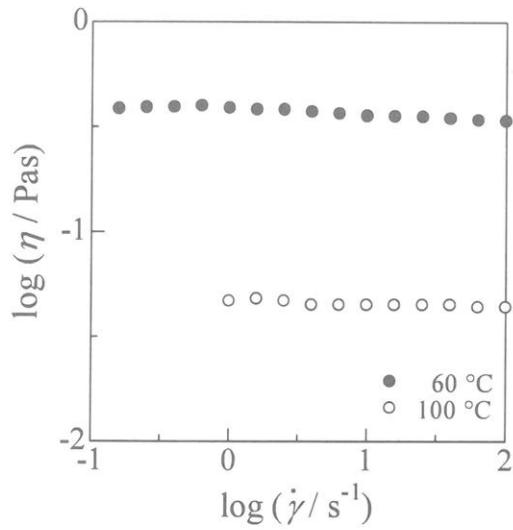


Fig. 1 Shear viscosity plotted against shear rate ($\dot{\gamma}$) for BmimCl.

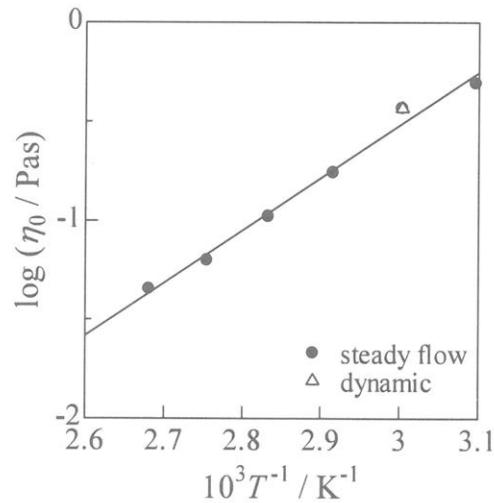


Fig. 2 Zero-shear viscosity plotted against inverse of temperature (T) for BmimCl.

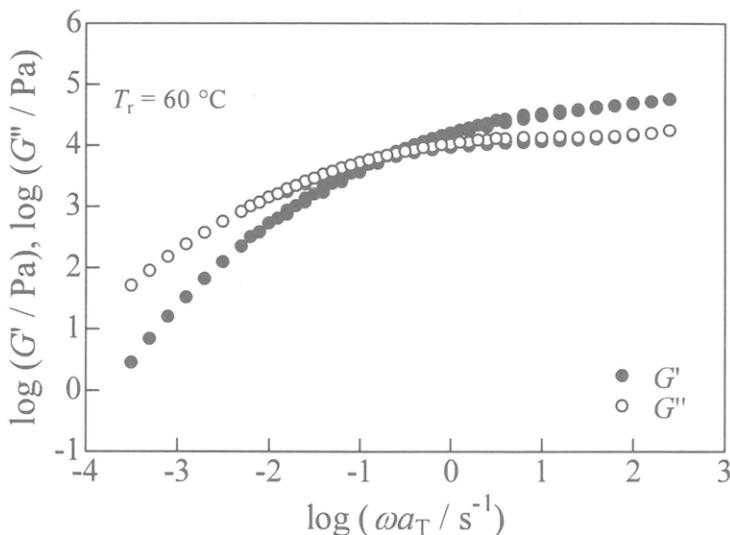


Fig. 3 Double-logarithmic plots of dynamic storage and loss moduli (G' and G'') for 20% solution of gellan in BmimCl.

た. ωa_T が 1 s^{-1} 以上の領域の G' には、完全に平坦ではないがジェランの鎖間のからみ合いに起因するゴム状平坦領域が現われている。ゴム状平坦部の高さを定量的に取り扱うために、 $\tan \delta$ が極小

値をとる ω での G' を擬平衡弾性率(G_N^0)と定義すると、 $c = 190 \text{ kgm}^{-3}$ の溶液では $G_N^0 = 4.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ となった。他の濃度のジェラン溶液についても同様の測定を行い、それらの試料の G_N^0 を求めた。

Fig. 4 に Fig. 3 の合成曲線を作製する際に用いた a_T の T 依存性を示す。図からわかるように、この場合の a_T の T 依存性は Arrhenius 型の式でうまく記述できることがわかる。

濃度 c でのジェランのからみ合い点間分子量 M_e と G_N^0 には

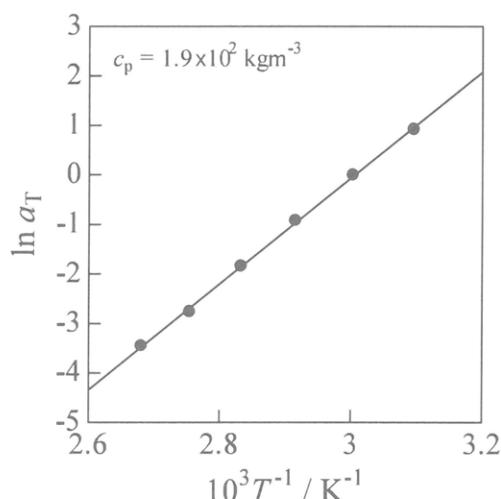


Fig. 4 Shift factor (a_T) plotted against inverse of temperature (T) for the 20 % solution.

$$M_e = \frac{cRT}{G_N^0} \quad (1)$$

の関係がある。ここで R は気体定数である。ジェラン濃度 c が 190 kgm^{-3} の溶液では、先に示した G_N^0 の値を使って M_e を計算すると $M_e = 1.1 \times 10^4$ となつた。

Fig. 5 はジェランの M_e の c 依存性を示したもので、両対数プロットを用いている。黒丸はこの実験での結果を、 \times のシンボルは再現性を調べるために行った別の実験での結果を示している。図中の直線は M_e と c の間には次式 $M_e \sim c^{-1}$ の関係があると仮定し、データ点に最もよく合うように描いた直線である。溶融状態でのジェランのからみ合い点間分子量は、この直線を外挿して $c = 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ のところでの値をとることにより 2.2×10^3 となった。これはポリブタジエンの M_e とほぼ同じであり、かなり小さいことがわかった。

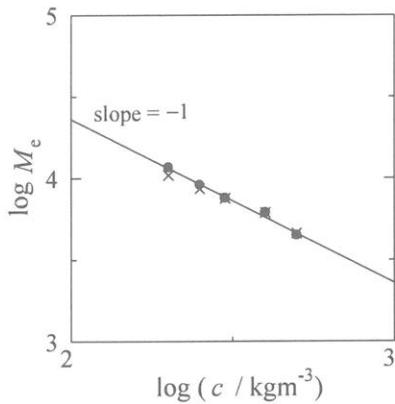


Fig. 5 Shift factor (a_T) plotted against inverse of temeprature (T) for the 20 % solution.

リビングラジカル重合による機能性高分子の合成と連鎖制御の試み

澤本 光男・大内 誠・寺島崇矢

Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi, Takaya Terashima

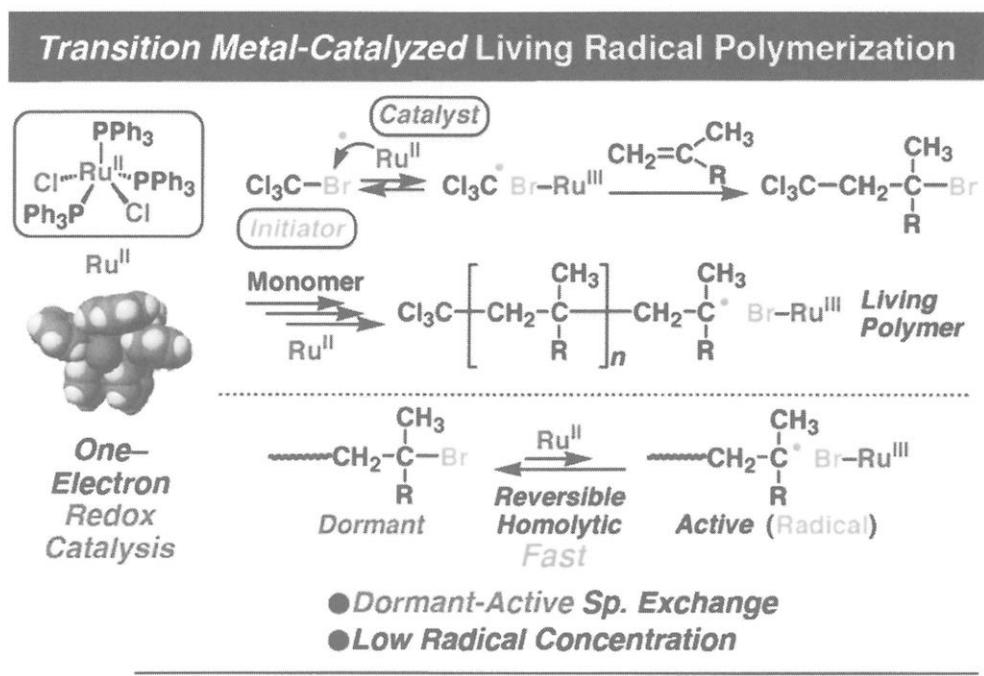
京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

1990年代に見出されたリビングラジカル重合は、我々の金属錯体触媒による精密重合を含めて、世界的に広範に研究が展開され、重合制御原理（休止種・ドーマント種による制御）、金属錯体触媒の設計と開発、機能性モノマー（保護基なし）の精密重合、機能性高分子の精密合成（構造、分子量、機能基の制御）などに諸課題について多数の論文と研究成果が蓄積されている（図1）。

とくに、リビングラジカル重合は、高分子化学や高分子合成のみならず、高分子物理はもとより、有機合成化学、有機金属化学、材料科学、物理学、生物学、医学などの関連分野においても、次のような特徴と利点のために、確立された「精密合成ツール」として広く認識されるようになっており、また実際の適用例も急増している。我々の金属触媒による重合も例外ではない。

- 機能性高分子の精密合成が可能
- 所望の高分子の設計が容易
- 適合可能なモノマーが幅広い
- モノマーの機能性基保護が不要
- 合成が簡便で再現性に優れる
- 緩和な反応条件で適用可能



Macromolecules 1995, 28, 1721. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3689.
Acc. Chem. Res. 2009, 41, 1120. *Chem. Rev.* 2009, 109, 4963.

図1. リビングラジカル重合による星型ポリマーの合成

本講演では、これらの進歩を踏まえて、とくに多数の機能性基を所定の位置に配置した共重合体や機能性中分子・高分子の精密合成について、下記のような我々の最近の研究結果について要約する[第59回高分子学会年次大会（2010年5月、横浜）発表予定]。

- (A) 機能性モノマーのリビングラジカル重合
- (B) 多官能性ランダム共重合体
- (C) 多官能性グラジエント共重合体
- (D) 連鎖制御と機能基の精密配置

2. 機能性モノマーのリビングラジカル重合

言うまでもなく、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合では、触媒系の開発が必須であり、これまでにもルテニウム、銅、鉄、ニッケルなどを中心金属とする優れた触媒が多数開発されている（図2、図3）。

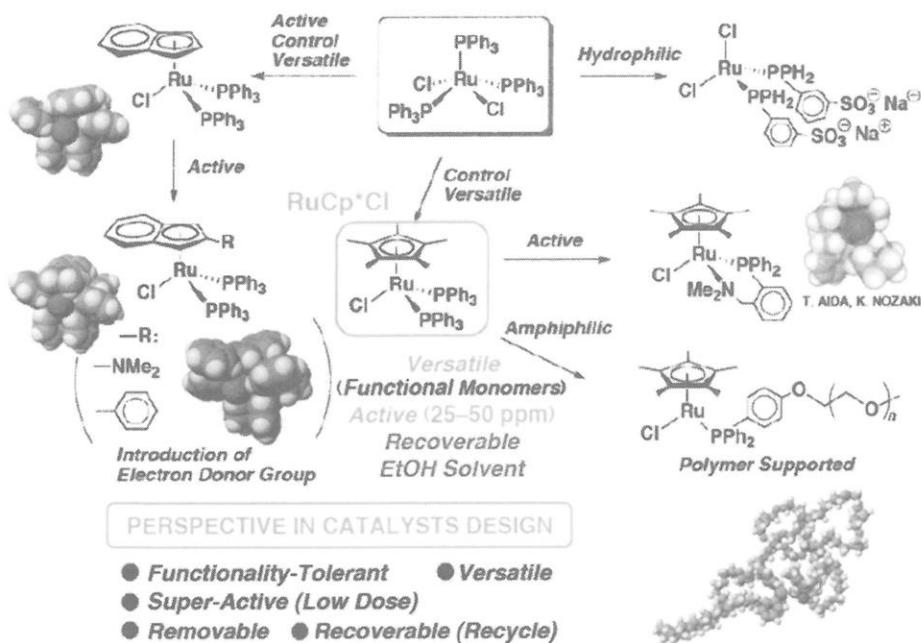


図2. ラジカルリビング重合のルテニウム触媒

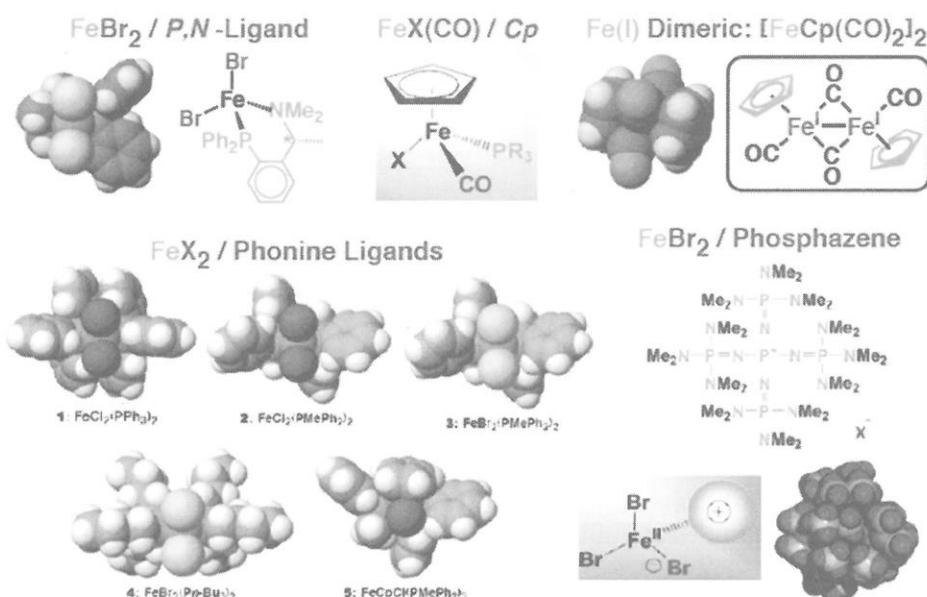


図3. ラジカルリビング重合の鉄触媒

Precision Polymer Synthesis in Ethanol: Functional Polymers

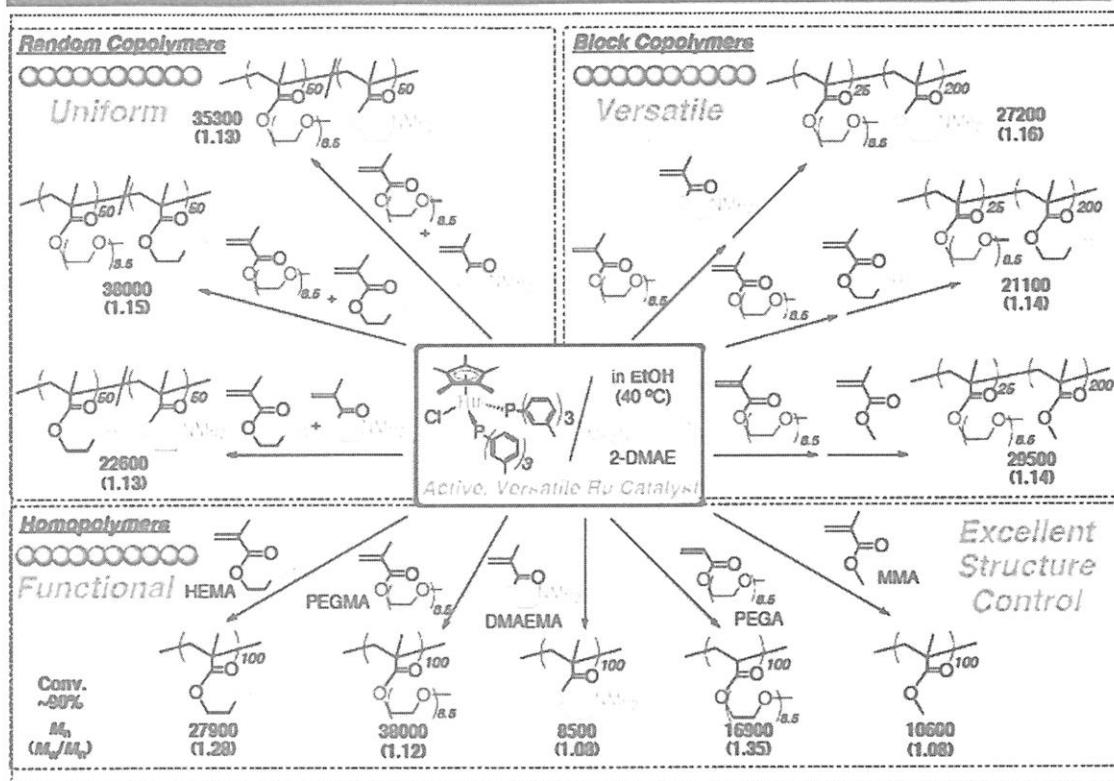


図4. Ru触媒系によるアルコール溶媒中での機能性モノマーのラジカルリビング重合

とくに、ルテニウムのペンタメチルシクロペンタジエニル錯体 $[\text{RuCp}^*\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ にアミノアルコール $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ を助触媒として組み合わせた触媒系は優れています。水酸基、アミノ基、ポリエーテル鎖（PEG）等の極性官能基に対して耐性があり、またプロトン性極性溶媒においても、高い触媒活性と重合制御能を発揮する（図4）。事実、この触媒系などにより、アルコールあるいは完全な水溶液中で、多数の機能性メタクリレートやアクリレートのリビングラジカル重合が可能となっており、分子量分布がきわめて狭く、分子量が規制された種々の高分子を容易に均一系で合成することができる。また、親水性の助触媒の使用により、従来困難であったルテニウム錯体の生成物からの除去が、簡便かつ高効率（除去率 95 %以上）で実現している。

これらの重合系は、次に述べるような、複数の官能基を高分子鎖の所定の位置に配列した種々の機能性高分子あるいは機能性中分子を精密合成することができる。

3. リビングラジカル重合と機能性モノマーの共重合体

ラジカル重合の大きな特徴は、多数のモノマーがその側鎖の構造によらず類似の重合反応性をもち、ランダム共重合が容易である点にある。ただし、これらの共重合では、停止あるいは連鎖移動反応のために、生長末端の失活が起こり、そのため、通常のラジカル共重合では、反応初期と反応後期とで、モノマーの反応性の違いにより異なる組成の共重合体が生成し、最終生成物はこれらの混合物となる可能性がある。

種々の共重合体：多数の機能基の様々な配列と機能

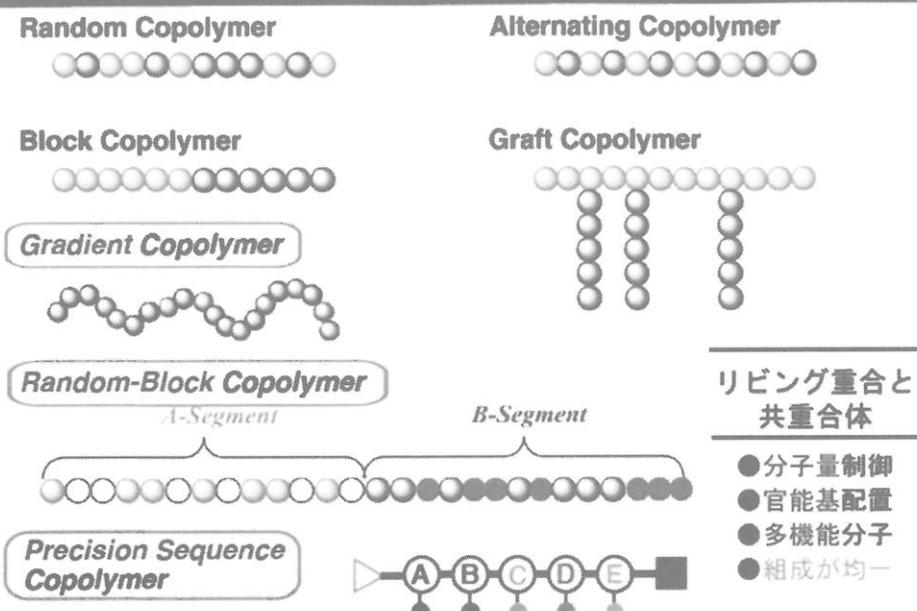


図5. 機能性モノマーのラジカルリビング重合による各種共重合体：機能基の精密配置

共重合が容易であるというラジカル共重合の長所を生かしつつ、ここにリビング重合の特徴である分子量（分布）の精密制御と副反応の効果的抑制を導入すると、すべての共重合体生長種が失活することなく生長するため、分子量のみならず、試料中の共重合体組成が規制された（均一な）機能性共重合体を合成することができる（図5）。

以下では、このようなラジカル共重合とリビングラジカル重合の組み合わせ（協働）の例を述べる。

4. 多官能性ランダム共重合体：ランダム・ブロック共重合体

界面活性剤（両親媒性分子）、色素分散剤、フォトレジストなどは、多くが2–3種以上の機能基や置換基をもつランダムあるいはブロック共重合体であり、とくに最近では、機能基の分布の規制と機能を分担する複数の機能基の配置が重要となっている。その意味でも、種々の官能基をもつモノマーのリビングランダム共重合は興味が持たれる。

図6には、このような「機能を分担した」ランダム共重合にリビング重合を組み合わせた例を示す。ルテニウム触媒を用いると、溶解性などの制御に向けたPEGメタクリレートとメチルメタクリレート(MMA)のランダム共重合、および有機芳香族系低分子色素への親和性（π-スタッキング可能なベンジル基）と粒子凝集防止能（かさ高い2-メチルヘキシル基）のためのリビングランダム共重合が可能となるが、これらを連続して行うと、2つの部分鎖（セグメント）が、それぞれ2種（以上）の機能基を配置し、異なる目的のために設計された高分子、いわゆる「ランダムーブロック共重合体」が生成する。

また、機能性モノマーのリビングランダム共重合は、ランダムに側鎖官能基を配置した（局在化やブロック重合性が小さい）分子量数千から数万の機能性中分子の精密合成にとくに適している。

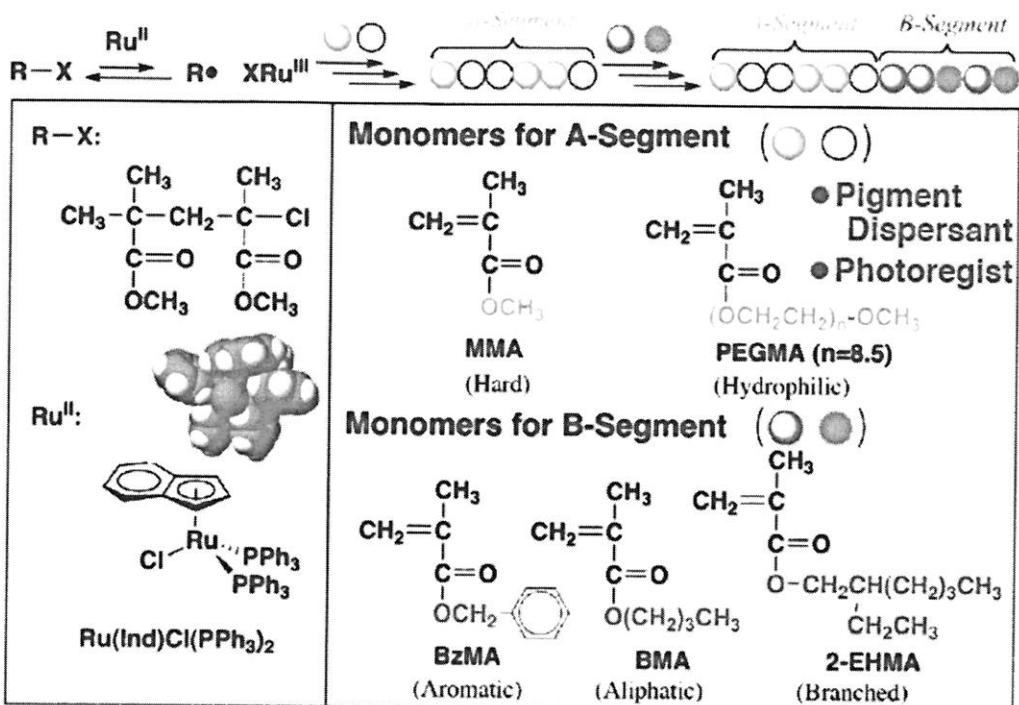


図6. ランダム・ブロック共重合体: 機能基の精密配置と機能分担

5. 多官能性グラジエント共重合体: タンデム・グラジエント共重合⁴⁾

側鎖官能基の配列（分布・密度）が、高分子鎖の一方の末端から他方へと連続的に変化する共重合体を「グラジエント共重合体」（傾斜共重合体）と呼び、ランダム（統計的）共重合体とは異なる性質を示すことが予想されている。グラジエント共重合体は、組成が変化するモノマー混合物の連続添加やモノマー固有の反応性差を利用する方法などにより、これまでにも合成例がある。最近、筆者らは、アクリル系モノマーのリビングラジカル重合において、モノマーと系中のアルコールとのエステル交換を利用した、新たな合成法（タンデム・グラジエント共重合）を見出した（図7）。

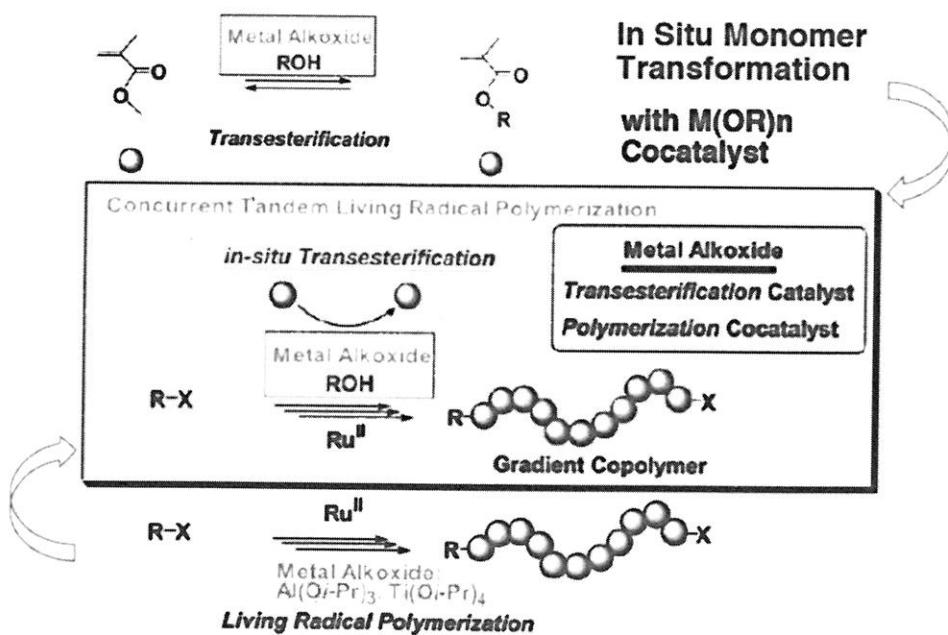


図7. タンデム・グラジエント共重合: エステル交換とリビング生長の並列制御

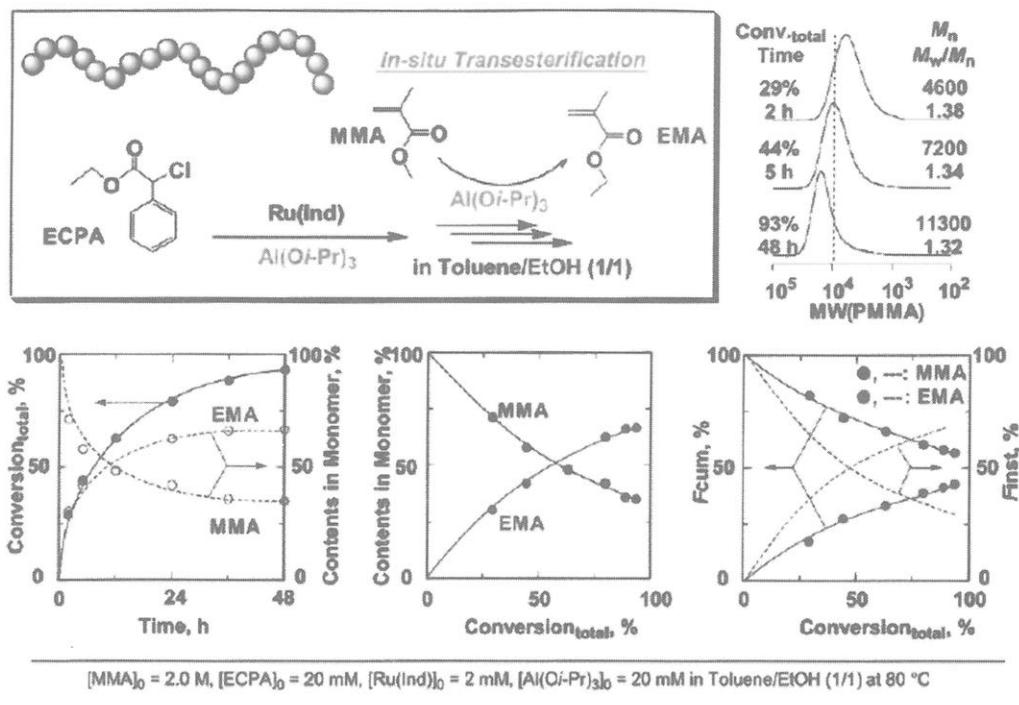


図8. MMA-EMAタンデム・グラジエント共重合

すなわち、カルボン酸エステルは金属アルコキシドの存在下で、アルコールとエステル交換を起こすことが知られているが、ルテニウム触媒による重合では、しばしば金属アルコキシド [$\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$; $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$; $i\text{Pr} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] が有効な助触媒となることに着目し、ルテニウム錯体/金属アルコキシド触媒系によるMMAのリビングラジカル重合を、過剰のアルコール (EtOH) の存在下で検討した (図8)。

反応初期では、MMAが単独重合するが、これと並行して、MMAとEtOHとのエステル交換が進行して、エチルメタクリレート (EMA) が次第に生成し、両モノマーはほぼ同じ速度でリビング共重合した。こうして、開始末端付近ではMMA成分が多く、一方停止末端に近づくにつれてEMA成分が多くなるグラジエント共重合体が生成した。生長反応はリビングであるため、もちろん生成高分子の分子量も規制されている。

この反応は、リビング生長とモノマーの変換反応が並行して (タンデムに) 進行するため、「タンデム・ランダム共重合」と呼んでいる。機能基をもつアルコールを共存させると、機能基が傾斜配列したグラジエント共重合体が得られると期待される。

6. 連鎖制御と機能基の精密配置： 鑄型開始剤と特異的分子認識による 付加重合でのシークエンス・連鎖制御の試み⁵⁾

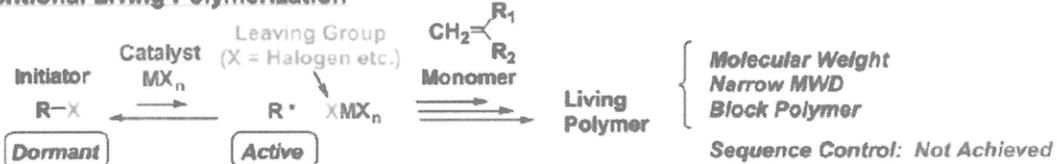
高分子の主鎖に沿ったモノマー単位 (繰り返し単位) の並び方あるいは序列を、一般に連鎖あるいはシークエンスといいう。上述のランダムあるいはブロック共重合でも、ある種の連鎖制御が行われてはいるが、天然高分子におけるDNAあるいはタンパク質でみられる、まさしく完璧な連鎖制御からはほど遠い。

最近になって、筆者らを含めて、合成高分子における連鎖制御は、今後の高分子科学における最重要課題として、広く認識されるようになってきた。このような人工系における連鎖制御においては、次の3要素がとくに重要である：

*Sequence Control
Functionality
Placement*

- Control – Precision Polymerization
- Input – Sequence Information
- Expression – Molecular Recognition

Conventional Living Polymerization



Template-Assisted Living Radical Polymerization toward Sequence Regulation

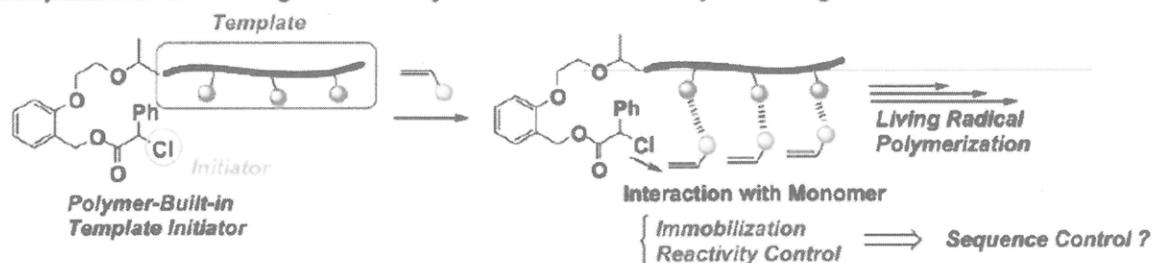


図9. 付加連鎖生長重合における連鎖（シークエンス）制御：連鎖情報の転写と発現

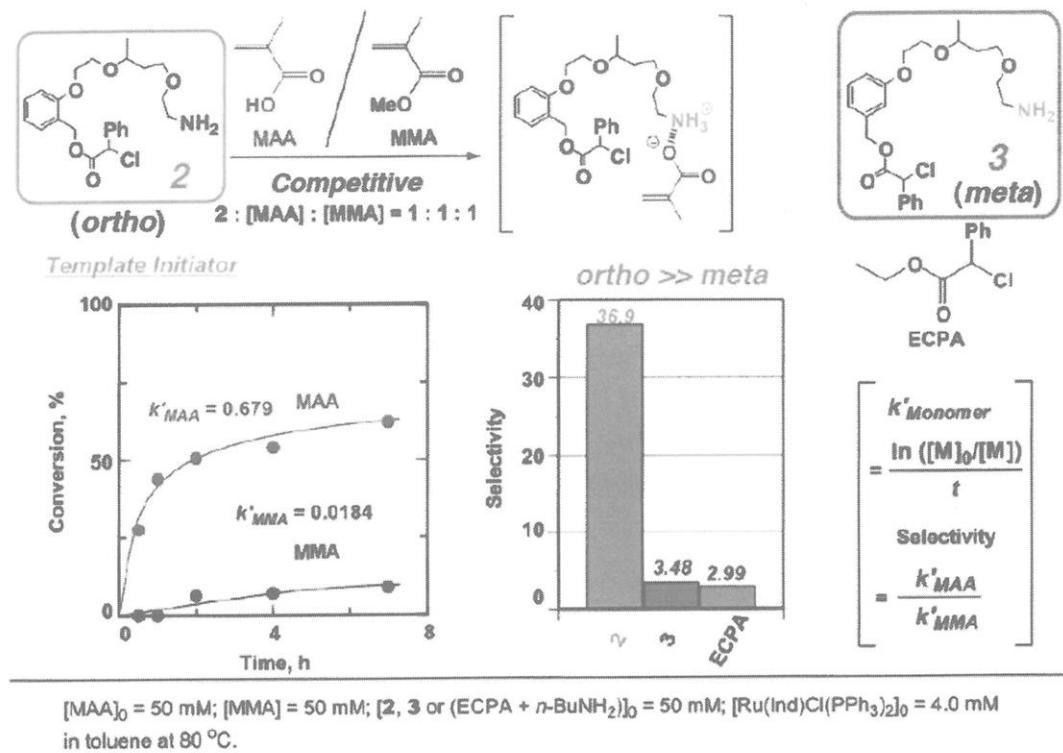
- 精密重合反応：所定の生長反応のみが起こる精密・リビング重合の策定
- 連鎖情報転写：所定の連鎖配列の重合系への伝達とモノマーの選択的認識
- 連鎖構造発現：転写された連鎖情報の重合系における発現

リビングラジカル重合の実現により、課題(A)は達成されているが、課題(B)と課題(C)について、研究が端緒についたばかりである。

筆者らは、このような判断に立ち、ルテニウム触媒によるリビングラジカル重合を行い [課題(A)]、連鎖情報を反映した「鋳型」を分子内に組み込んだ「鋳型開始剤」を設計し [課題(B)]、鋳型により制御された精密重合 [課題(C)]を検討している (図9)。

すなわち、「鋳型開始剤」(2)として、剛直な芳香環にリビングラジカル重合開始点 (ハロエステル)，および分子認識能をもつアミノ基を鋳型としてオルソ位に配置した (図10)。この鋳型開始剤の存在下、アミノ基で分子認識されるメタクリル酸 (MAA) と、この酸基がエステルで封鎖されたMMAの等量混合物を基質として、競争的ラジカル付加反応を行った。鋳型のない類似の開始剤 (ECPA) による競争付加では、MAAはMMAより約3倍反応性が大きいが、鋳型開始剤2を用いると反応性比は37となり、モノマーの選択性が約10倍増幅されることが明らかとなった。別途、NMRによる解析から、予想通りMAAは2とイオン相互作用をしてイオン対を形成することも確認した。

これらの結果は、開始剤に配置した鋳型が、特定のモノマー (MAA) を分子認識して開始点近傍へと誘導し、モノマー本来の反応性差を大きく上回る選択性でラジカル付加を引き起こしたことを見ている。さらに、2と酷似した構造でありながら、鋳型が開始点のメタ位に配置された開始剤 (3) では、このような明確な選択性の増幅はまったく見られなかった。



$[MAA]_0 = 50 \text{ mM}$; $[MMA] = 50 \text{ mM}$; $[2, 3 \text{ or } (\text{ECPA} + n\text{-BuNH}_2)]_0 = 50 \text{ mM}$; $[\text{Ru}(\text{Ind})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]_0 = 4.0 \text{ mM}$ in toluene at 80°C .

図10. 鑄型開始剤による特定モノマーの高選択的ラジカル付加: 連鎖制御の可能性

現在までの結果は、鑄型による分子認識が特定のモノマーの重合増幅を発現したに過ぎないが、より高度で多数のモノマーの個別認識能と連鎖情報の転写能をもつ鑄型を開始剤に配置することにより、遺伝子に見られるような連鎖（シーケンス）制御の可能性を示唆するものと判断される。今後の進展に期待して、検討を続けている。

文 献

- 1) 原報: (a) 加藤充, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延, 高分子学会予稿集, **43**, 1792 (1994). (b) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995). (c) T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996).
- 2) 化学繊維研究所講演会要旨: 澤本光男ら, 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); **65**, 1 (2008).
- 3) 総説: (a) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **109**, 4963 (2009). (b) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1120 (2008). (c) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rec.*, **4**, 159 (2004). (d) 安藤剛, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子論文集, **59**, 199 (2002). (e) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001). (f) 上垣外正己, 澤本光男, 現代化学, No. 6, 34 (2001).
- 4) K. Nakatani, T. Terashima, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13600 (2009).
- 5) S. Ida, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10808 (2009).

アクリル系ブロックポリマーの合成技術と応用展開

株式会社クラレ
石浦一成 浜田健一 森下義弘

1. はじめに

我々クラレグループは「独創性の高い技術で産業の新領域を開拓し、自然環境と生活環境の向上に寄与することを企業ミッションに掲げ、「世のため人のため、他人(ひと)のやれないことをやる」という企業文化を持っている。

我々の先輩達は、世の中になかった製品を生み出し、基幹素材へと発展させることで、この企业文化をより強固なものにしてきた(図1)。

そして今、我々は全地球規模の課題に効果的な解決策を提供すべく、新エネルギー関連ビジネス・環境フレンドリー材料ビジネス・アクアビジネスの戦略領域において新ビジネスを創出・拡大させ、持続的成長を目指している。

これらの一環として、我々は既に熱可塑性エラストマー(TPE)市場に投入していたスチレン-水素添加イソプレン-スチレン系ブロックポリマー(当社商品名「セプトン」)の顧客から得た製品改良ニーズや潜在ニーズと、当社保有原料であるMMAの高度利用を社内シーズとして、新規骨格のTPEとなりうるアクリル系ブロックポリマー(PMM A-b-PnBA-b-PMM A:以下弊社開発品名「LAポリマー」と略)の研究開発をスタートさせた(図2)。

本文では、「セプトン」で培ったリビングアニオン重合技術を基盤技術として、MMAおよびアクリル酸エステルであるアクリル酸nブチルを温和な条件下、高いリビング性(ブロック効率)で重合可能な、新規なリビングアニオン重合系



図1. クラレグループの素材開発の軌跡

これらの一環として、我々は既に熱可塑性エラストマー(TPE)市場に投入して

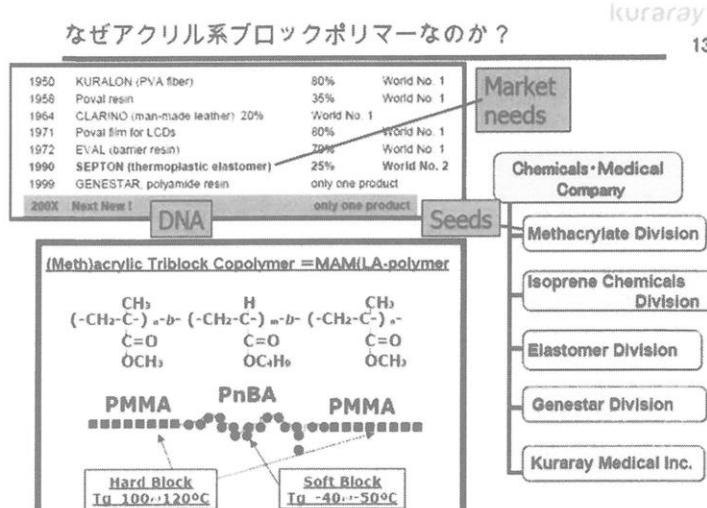


図2. アクリル系ブロックポリマー研究開発背景

の研究開発とそのスケールアップを含む合成技術、そして得たアクリル系ブロックポリマー(LAポリマー)の基本特性、さらにその応用展開について述べたい。

2. アクリル系ブロックポリマーの合成技術開発

2-1. 従来技術

図3に、メタアクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルのリビング重合技術の流れを示す。

畠田・北山らにより、有機アルミ化合物の存在下アルキルリチウムによるアニオン重合で、MMAのリビング重合が達成されたが、この重合系ではアクリル酸エステルのリビング重合は困難であった。畠田・北

山らは続いて、かさ高いフェノールを置換基にも

つ有機アルミ化合物の分子設計によって、ついにMMAとアクリル酸 t -ブチル(t BA)のいずれもがリビング的に重合できる系を開発した。

しかし、この新しいリビングアニオン重合系においても、企業の工業化の観点では、製造コストアップに直結する極低温(−78°C)が必要である点、リビング重合可能なアクリル酸エステル種が限定されてしまう点などが、大きな課題であった。

2-2. 当社技術

我々も、このかさ高いフェノールを置換基にもつ有機アルミ化合物に着目し、工業的に製造可能な重合温度の高温化、リビング重合可能なアクリル酸エステル種拡大を目指した。

その結果、有機アルミ化合物の置換基最適化に加え、あらたにルイス塩基を添加する発想により、MMAを0°C以上でかつ低Tgのポリマーを得るアクリル酸nブチル(nBA)も温和な低温でリビング重合できる系の開発に成功した。

図4は、かさ高いフェノールを持つ有機アルミ化合物のアルキル基の置換基効果をnBAのポスト重合のSEC挙動で追跡した図である。

−30°C、トルエン溶媒で、エチル基を持つ有機アルミ化合物(Et-Al(BHT)2)はnBAをリビング的に重合できないが、エチル基を分岐のイソブチル基に変えた

Technical Backgrounds

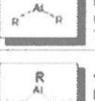
		Initiator System	Methacrylates	Acrylates
1989	K. Hatada, T. Kitayama (Osaka Univ.)		tert-BuLi Toluene	MMA −78°C Not Living
1992	D.G.H. Ballard, D.M. Haddleton (ICI)		tert-BuLi Toluene	MMA 0°C Not Living
1994 -1998	K. Hatada, T. Kitayama (Osaka Univ.)		tert-BuLi Toluene	MMA −78°C tBA −78°C
1998	A.H.E Müller (Univ. Mainz)		tert-Bu(MMA) _n Li Lewis Base (Methyl pivalate) Toluene	MMA −23°C Not Living
2000	KURARAY USP 6,831,144		sec-BuLi Lewis Base (Polyether, Polyamine) Toluene	MMA 0~50°C nBA −30~0°C

図3. (メタ)アクリレートのリビングアニオン重合技術

iso-Bu-Al(BHT)2 では、やや改善傾向が見られた。

iso-Bu-Al(BHT)2 にルイス塩基としてジメトキシエタン (DME) を添加すると nBA のリビング重合性は劇的に高まった。また、この系は MMA を始めとするメタアクリル酸エステル類もリビング的に重合させる事を別途確認した。

我々は、nBA のリビング重合性を阻害する副反応は、成長末端のアニオノンが前前末端のモノマーユニットのカルボニル基を攻撃する分子内クライゼン縮合による β -ケトエステルの生成による事を、その UV 吸収の観察により確認した。

ルイス塩基の添加は、有機アルミ化合物とともに成長末端近傍に存在するであろうリチウムカチオンをある程度包接し、有機アルミ化合物のアルキル基変更による立体障害の強さのコントロールとともに、 β -ケトエステルの生成を抑制しているものと推定しており、山口大学堀教授による分子軌道計算もそれを支持している(図 5)。

この新しい重合系は、nBA のリビング重合において非常に速い重合速度を有していた。この事は工業化を目指したスケールアップにおいて、新たな重合装置を設計する必要がある事を示していた。そこで我々はこの重合系における MMA や nBA の重合速度を詳細に調べ、反応速度定数を決定した。

これらを元にシミュレーションを駆使して、本重合系に適した装置を設計し、実際のエンジニアリングデータ取得と得られるアクリル系ブロックポリマー (PMMA-b-PnBA-b-PMMA、「LA ポリマー」) の市場性確認のための中量試作設備

Living Polymerization of nBA

16

SEC curve of PnBA by two-stage polymerization
(an interval time is 60min at -30°C)

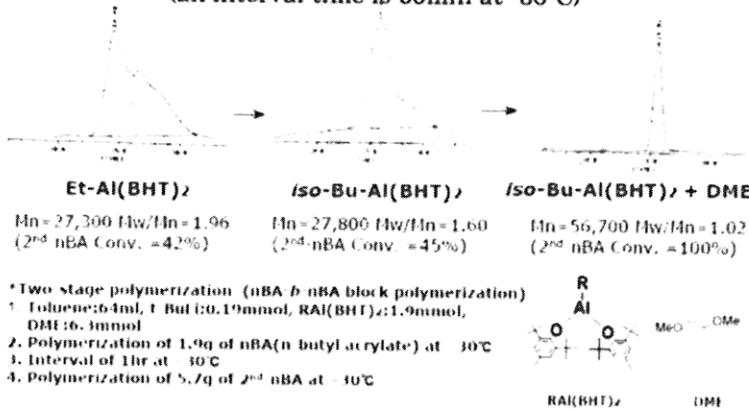


図 4. Al 触媒の置換基効果と nBA のリビング重合性
レジオ選択性が前前末端のモノマーユニットのカルボニル基を攻撃する分子内クライゼン縮合による β -ケトエステルの生成による事を、その UV 吸収の観察により確認した。

Molecular Orbital Calculation of Propagation Center

17

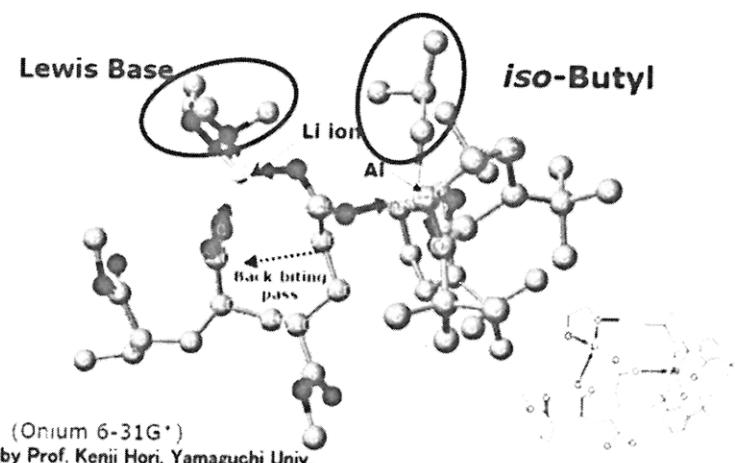


図 5. 成長末端近傍の分子軌道計算結果

(年産400トン規模)を建設し運転を開始した。

図6に中量試作設備での重合挙動と製造したLAポリマーのブロック効率をSEC及びHPLCで観察した結果を示した。LAポリマーはブロックポリマーとして十分なブロック効率を有しており、これらから本重合系の工業化が可能である事を確認できた。

並行してこの設備を用いて、MMAとnBAの比率、分子量などを変化させながら得られる種々のLAポリマーの基本特性を把握した。

そして現在、LAポリマーの基本特性を活かした用途を設定し、顧客への提案を続けている。

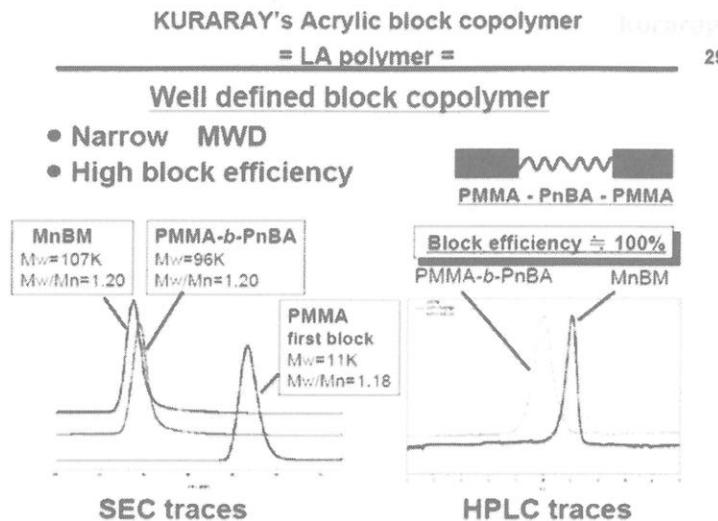


図6. 中量試作設備で製造したLAポリマーの基本特性

3. アクリル系ブロックポリマーの基本特性

3-1. ミクロ相分離状態

LAポリマーはPMMAとPnBAからなるブロックポリマーである。その透過型電子顕微鏡によるミクロ相分離構造観察のためには、MMAとnBAの電子状態の類似性から染色法を工夫する必要があった。我々はカルボニル基を有する物質の染色に有効であるとされる「リンタングステン酸(PTA)」に着目し、染色条件・染色助剤の検討と最適化によってLAポリマーのミクロ相分離構造観察に成功した。

図7は、PMMA含有量=30重量%のLAポリマー(トリブロック体)

のPTA染色後のTEM観察写真である。濃く染色されているドメインはPMMA相である。

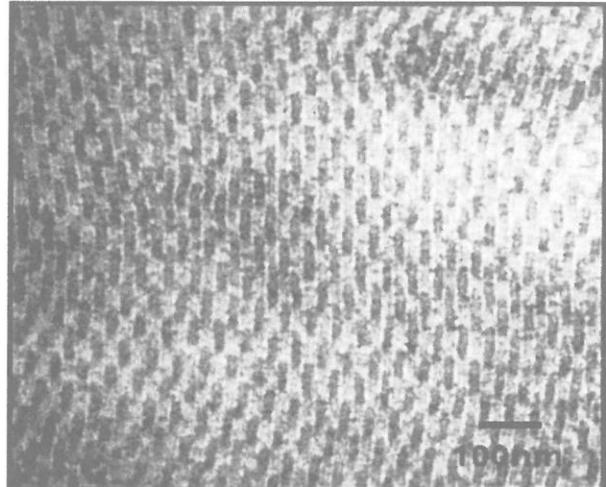


図7. LAポリマーのTEM写真

3-2. 透明性・耐候性・塗装性

LAポリマーは、その一次構造から、高い透明性、良好な耐候性や塗装性を有している。

図8は、可視光線領域（400-800 nm）の光線透過率の測定結果である。LAポリマーはPMMAとともに92%程度の高い光線透過率を有し、透明樹脂として知られるポリカーボネート樹脂(PC)やポリスチレン(PS)のそれよりも高い事が分かる。

図9は、LAポリマーの耐候性試験結果である。キセノンウェザーメーターを1,000時間暴露した後もLAポリマーの外観は大きく変化しておらず、若干黄味を帯びる程度であった。同様の条件下でポリオレフィンなどの他の軟質素材は、クラックが生じるなどの変化を示した。サンシャインウェザーメーターを2,000時間暴露した際の色相変化を追跡した。この条件でも、黄味が増す程度の変化であり、失透などの変化は見られなかった。

図10では、幾つかの軟質素材の塗装性を比較した。各種素材からなる平板上に市販のアクリル塗料3種(溶剤系、水溶性、ポリカーボネート用水溶性)を塗布し乾燥、1mm×1mmの基盤目状の切り目をつけた後、市販セロハンテープを用いて塗膜の剥がれ具合を目視した。LAポリマーの良好な塗装性が確認できた。

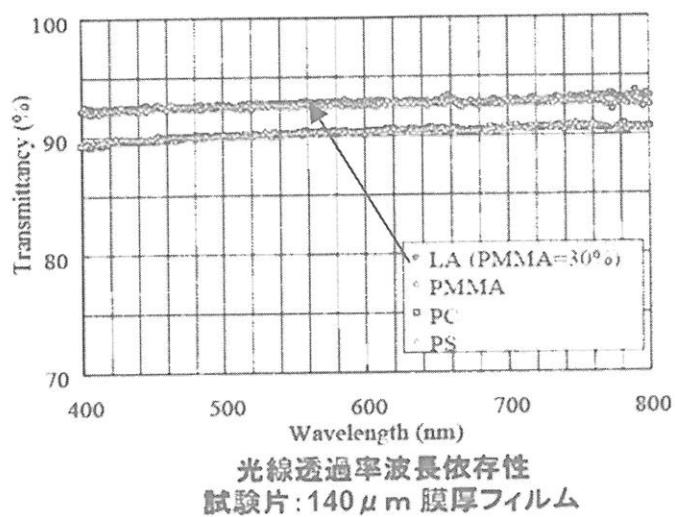


図8. LAポリマー他の光線透過率

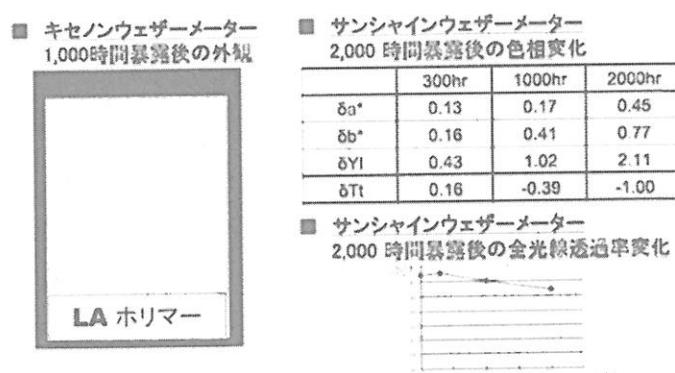


図9. LAポリマーの耐候性

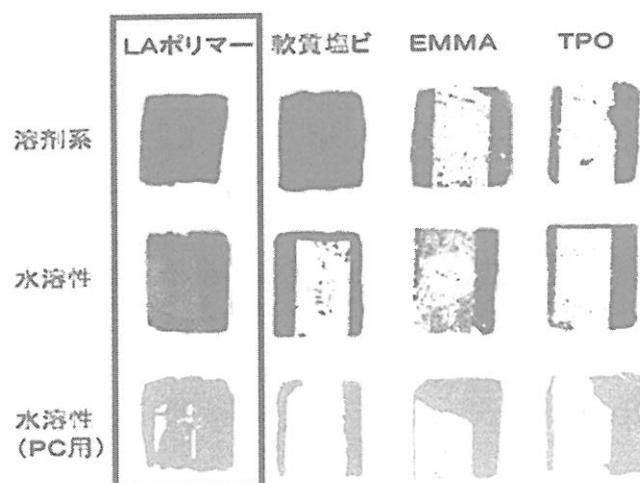


図10. LAポリマー他の塗装性

4. アクリル系ブロックポリマーの応用展開

LAポリマーは硬質樹脂のPMMA部分と柔軟成分のnBA部分とからなる。リビング重合を生かして、このMMAとnBAの比率を自在に変化させ、PMMAに近い準硬質樹脂から非常に柔軟なTPEまで幅広い範囲での応用展開が可能である（図11）。

nBA成分の比較的多いTPE領域では、高性能粘着剤用途への展開を進めている。従来のアクリル系粘着剤は、その殆どがランダムポリマーを架橋させた構造を持つ。LAポリマーのようなTPEを

アクリル系粘着剤に応用することで、環境負荷低減にも寄与できるホットメルトタイプを提供できる。

またLAポリマーは、他の硬質樹脂、特にPCやポリエチレン樹脂など極性樹脂の改質剤として、特殊な相容化剤を用いなくても良好な分散を示し、その優れた韌性付与効果を確認している。

さらに、TPEとしてのLAポリマーを主剤として、スポーツグッズ・文房具・日用品でのグリップなどに広く使用することができる。特に多彩なデザインが要求されるこれらの用途では、LAポリマーの特徴である高い透明性や優れた塗装性などが顧客に高く評価されている。

一方、PMMAに近い準硬質領域では、薄いフィルムに成形して耐候性にも優れて割れにくい光学用途向けフィルムへの応用展開が進んでいる。nBA成分の影響でLAポリマーはPMMAに比べて溶融成形時の流動性が高く、当該フィルム用途では表面に微細な凹凸の光学パターンを付与する事も容易である。

5. さいごに

以上本文では、MMAおよびアクリル酸エチルであるアクリル酸nブチルを温和な条件下、高いリビング性で重合可能な、新規の重合系の研究開発状況とその応用展開について述べた。

企業の研究開発では、低コストかつ安全にスケールアップできる重合系が求められる。畠田・北山らの先駆的なリビングアニオン重合をヒントにルイス塩基添加の発想で、温和な条件でもリビング性を確保できた事は幸運であった。そして中量試作設備

Applications

40

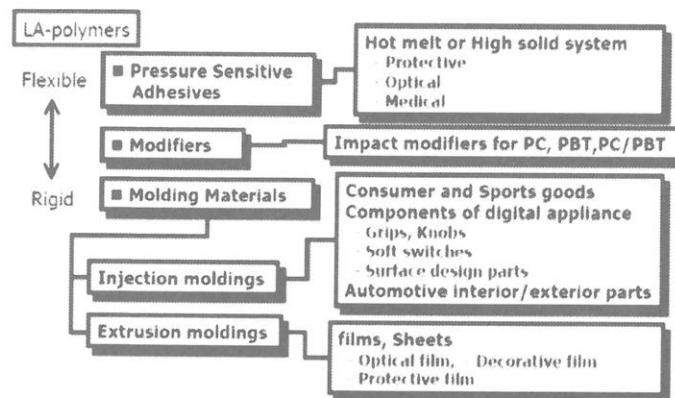


図11. LAポリマーの応用展開

の設計・建設・運転においても、社内外の多くの方々のご支援を頂いた事に深く感謝したい。

我々は、今後もLAポリマーらしい新たな用途を一つでも多く提案していきたいと考えている。

以上

感熱高分子水溶液の水和・相分離・ゲル化に関する理論的研究

(京大院工・高分子化学専攻) ○田中文彦・古賀毅・小島広之・内山亘

1 はじめに

水溶性の感熱高分子ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は、単一鎖のコンホーメーション転移温度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。本講演の前半では、ポリエチレンオキシド (PEO) と対比しながら、PNIPAM の水和と相分離、水／メタノール混合溶媒中の共貪溶媒性について説明する。

また、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、暈点曲線の降下、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、蛍光測定の解析とこれらに関する理論モデルの構築を含んでいる。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。テレケリック PNIPAM 準濃厚溶液の中性子散乱実験とその解析結果を報告する。

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解離・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パーコレートしているにも拘わらず、特異な運動様式で流動することができる。「組換え網目理論」により、架橋ミセルの揺動・拡散現象や主鎖コンホーメーションの変化が溶液の粘弾性に及ぼす効果が解明出来るようになった。本講演の後半では剪断流下における応力のシッキング、歪硬化、オーバーシュートなどのレオロジー測定結果と理論計算との比較検討を行う。

2 純水中の PNIPAM 鎮の温度誘起コイル-グロビュール転移と相分離

PNIPAM は側鎖に疎水性のイソプロピル基を有するので、水分子がその根元付近のアミド基に水素結合する際に協同性が現れる。すなわち、1 個の水分子が水和すればその場所の疎水基が移動し、隣接するアミド基に 2 個目の水分子が結合し易くなり、水素結合の連鎖が形成される傾向が生じる。逆に、脱水和する場合には水分子がランダムに 1 個づつ解離するのではなく、連鎖として集団脱水和するため、露出したイソプロピル基の疎水凝集が急激に進行する (ドミノ効果)。このような連鎖性の水和は**協同水和**と呼ばれる。

図 1 に示すように高分子は協同水和により疎水凝集したグロビュールを水和により膨潤したランダム鎖が結合した真珠の首飾りのようなコンホーメーションを取る [1, 2]。指数 $i = \{i_\zeta\} \equiv \{i_1, i_2, \dots\}$ 指定されるようなモノマー ζ 個からなるグロビュールと、指数 $j = \{j_\zeta\} \equiv \{j_1, j_2, \dots\}$ で指定されるようなモノマー ζ 個からなる水和コイルが j_ζ 個が交互に鎖上に形成されているモデルを用いて单一鎖のコンホーメーション転移の解析を行った。

グロビュール 1 個当たりの自由エネルギーは、 γ を表面張力とすると $\Delta f_\zeta = -\epsilon\zeta + \gamma\zeta^{2/3}$ の形になるので、その統計重率は

$$\lambda_\zeta(T) = e^{-\gamma\zeta^{2/3}} \lambda(T)^\zeta \quad (1)$$

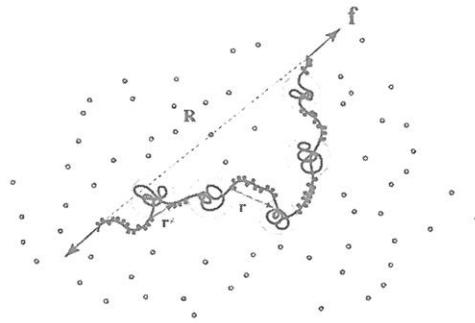


図 1 協同水和により真珠の首飾り型コンホーメーションをとる PNIPAM 鎮の両末端に張力 f をかけて伸長すると、グロビュールから部分鎖が引き抜かれ水和する。真珠部分は疎水基で凝集した部分鎖、紐の部分は水和したランダムコイル状の部分鎖である。

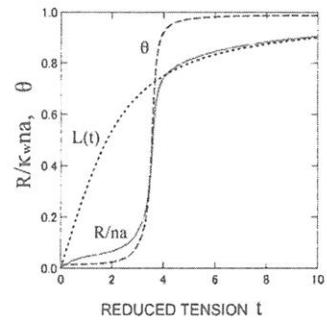


図 2 真珠の首飾りコンホーメーションの張力-伸長曲線。グロビュールの引き抜き領域で張力にプラトーが生じる。 $L(t)$ は基準にしたランジバン鎖。

の形となる。一方、水和部分に関しては水素結合のエネルギーを $-\epsilon$ 、水素結合により隣接した 2 つの水分子間の相互作用のエネルギーを $-\Delta\epsilon$ とすると、水素結合連鎖一つ当たりの統計重率は Zimm-Bragg 型

$$\eta_\zeta = \sigma \eta(T)^\zeta \quad (2)$$

の形となる。ここで、 $\sigma \equiv \exp(-\beta\Delta\epsilon)$ は協同性のパラメータ ($\beta \equiv 1/k_B T$)、 $\eta(T) \equiv \exp[-(\epsilon + \Delta\epsilon)/k_B T]$ は会合定数（水素結合の結合定数）である。隣接分子間に相互作用のない場合は $\sigma = 1$ で PEO にみられるようなランダムな水和に帰着し、 σ の値が小さくなるほど協同性が増す。

自由エネルギーを最小にする連鎖分布（最確分布） $j \equiv \{j_1, j_2, \dots\}$ を求め、水和量 $\theta \equiv \sum_{\zeta=1}^n \zeta j_\zeta / n$ と平均末端間距離 $\langle R^2 \rangle$ を求めるとき、図 3 のようになる。 $\langle R^2 \rangle$ は 20°C における値で規格化した膨潤因子 α_R でプロットした。協同性が強くなるほど (σ が小さくなるほど) 転移が急激になることが見てとれる。図 4 は光散乱による実験結果 [3] に理論計算 ($\sigma = 10^{-4}$) をフィットさせた結果である。このような鎖の末端に張力をかけるとき、ある値でグロビュールから鎖が引き抜かれるので張力曲線に平坦部が現れ（図 2），高剪断流下でのコンホーメーション転移が予測される。

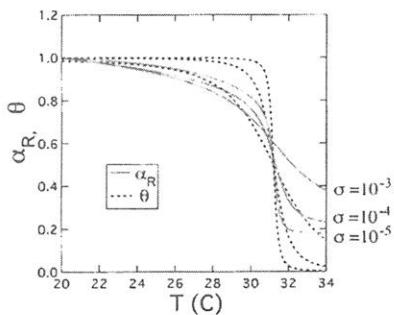


図 3 水溶液中での鎖の膨潤因子 α_R (実線) と水和量 θ (点線) を温度に対してプロットしたもの。協同性パラメータ σ の値を変えてグラフにしてある。協同性が強い程変化がシャープになることが分かる。

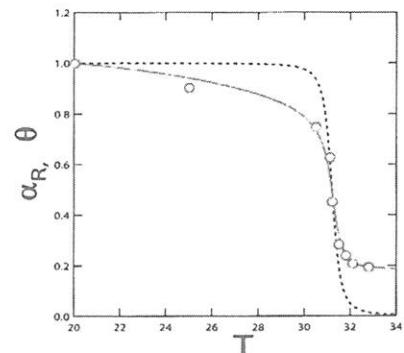


図 4 膨潤因子 α_R (実線) の理論計算と Fujishige らの実験データ [3] との比較。点線は対応する水和量。

次に、溶液の相分離を調べるために水和の効果を考慮したフローリー-ハギンスの溶液自由エネルギー

$$\beta\Delta F = N_{fw} \ln \phi_{fw} + \sum_{i,j} N(i,j) \ln \phi(i,j) + \beta \sum_{i,j} \Delta A(i,j) N(i,j) + \chi(T) \phi(1-\phi) \Omega, \quad (3)$$

を考察する。ここで、 N_{fw} は自由水の分子数、 ϕ_{fw} はその体積分率、 $N(i,j)$ は溶液中に存在するインデックス (i,j) で指定された水和タイプの高分子鎖の数、 $\phi(i,j)$ はその体積分率、 $\beta\Delta A(i,j)$ は水和鎖の形成自由エネルギー、 Ω は格子セルの総数、 $\chi(T)$ は背景に存在するファンデルワールス相互作用を表すフローリーの χ -パラメータである。

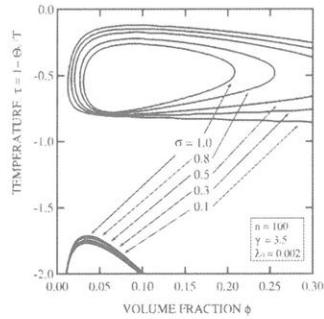


図 5 連鎖性水和による LCST 相分離線の平坦化。協同性パラメータ σ を減少させると、ループ型の相分離領域が箱型の相分離領域に変わる。箱型では LCST（箱の底辺にあたる）の分子量の依存性が弱い。理論計算で用いたパラメータは $n = 100$, $\psi = 1.0$, $\lambda_0 = 0.002$, $\gamma = 3.5$ である。

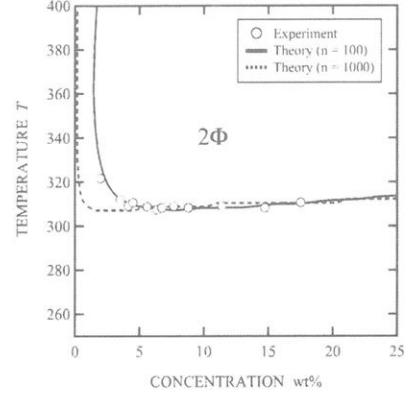


図 6 スピノダル線の実測 (Azevedo 他) [4] と協同水和にもとづく理論計算との比較。理論計算で用いたパラメータは $\Theta_0 = 555$, $\lambda_0 = 0.002$, $n = 100$, $\Theta_0 = 565$, $\lambda_0 = 0.003$ for $n = 1000$, $\gamma = 3.5$, $\sigma = 0.3$ である。

自由エネルギーから化学ポテンシャルを求めるとき、相平衡条件やスピノダル条件を解析することができる。図 5 には水和の協同性により相分離（スピノダル）ループがどのように形状を変えるか理論計算した結果を示す。すなわち、 σ が減少するにつれて相分離ループの底の部分が平らになり、 $\sigma = 0.3$ あたりでほとんど水平になることがわかる。これは PNIPAM 水溶液で観測される平らな LCST に対応する。このような考えに基づいてスピノダル線の理論計算と実験結果を比較した結果を図 6 に示す。分子量にはあまり依存せず、20%wt 程度まで平坦な LCST 曇点曲線が得られ、実験データをうまく再現することが確認された。

3 混合溶媒中の PNIPAM の共貪溶媒性と相分離領域の拡大

PEO や PNIPAM の水溶液は LCST 型の相分離曲線を有するが、第 2 溶媒（メタノールなどの良溶媒）の混合や金属塩の添加により曇点曲線が大きく移動する。特に感熱高分子である PNIPAM では平坦な LCST 型の曇点曲線が急激に低温シフトする [5, 6]。第 2 溶媒として種々のアルコールを混合した場合の曇点移動（特に曇点降下係数）については、高分子とアルコールとの間に水分子をめぐって水素結合に競合が生じること（競争的水素結合）が原因であると考えられる（図 7）。また、塩添加の場合にはアニオンのイオン水和が高分子の水和と競合し、高分子から束縛水を奪うことが原因で曇点が低下するものと考えられる。

溶媒のメタノール組成を変えると、鎖上に吸着する分子数も変化するが、水素結合に協同性がある場合には吸着に競合が起こり、バルクの混合組成のわずかな差が鎖上では非線型に拡大される（非線型

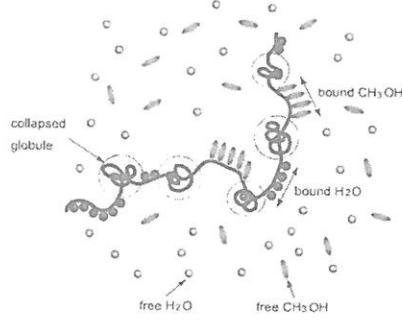


図 7 水／メタノール混合溶媒中における PNIPAM 鎖のコンホーメーション。高分子と水の水素結合 (p-w) と高分子とメタノールの水素結合 (p-m) が競合する。

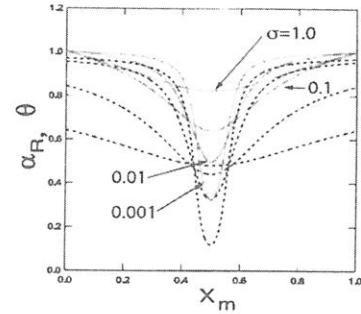


図 8 (A/B)2 成分混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子 (実線) と水和量 (点線) を成分 B のモル分率に対してプロット。同一水素結合力、同一分子サイズの対称系に対するモデル計算。

増幅効果)。図 8 は水和度 (破線) と平均末端間距離に関する膨張因子 (実線) をメタノール組成に対してプロットし、協同性により競合が増大する結果、吸着総量が激減する様子をみたモデル計算である。図 9 は理論計算と [7] 大分子を用いた実験結果 (丸印) [7] とを比較検討してある。メタノールのモル分率が 0.15 当たりで急に脱水和しこайлは収縮する。凝集状態がモル分率 0.5 当たりまで続き、メタノールの本来の良溶媒性が回復して鎖は急激にコイル状態にもどる。

図 10 は PNIPAM の水／メタノール混合溶媒中の疊点曲線を異なる分子量の高分子について測定したものである [8]。混合系では p-w (水和), p-m (メタノール和), w-m (水-メタノール結合) の 3 種の水素結合が競合するが、疊点の最低点のメタノール組成 X_{min} は高分子の分子量に依存するので、メタノールと高分子との相互作用 (p-m) が主要因であることがわかる。メタノールは良溶媒なので、過剰領域では本来の良溶媒性を回復する。

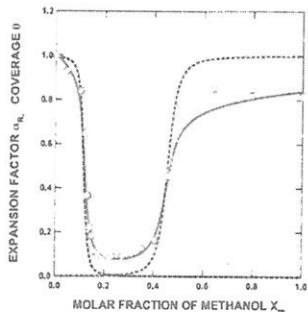


図 9 水／メタノール混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子 (実線) と水和量 (青点線), メタノール和 (赤点線) をメタノールのモル分率に対してプロットし, Zhang らの実験データ [7] と比較したもの。鎖の分子量から $n = 10^5$, 溶媒の体積比から $p = 2$ とした。

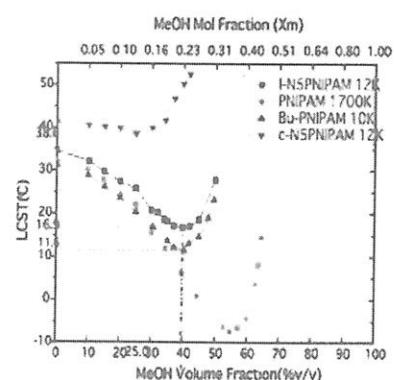


図 10 PNIPAM の水／メタノール混合溶液における疊点曲線の測定結果をメタノールの組成に対してプロットしたもの。分子量依存性が大きい。

これらの相分離挙動 (共貧溶媒性) を説明するため、安定性の限界条件 $|G| = 0$ よりスピノダル線をメタノールの体積分率 v_m の関数として計算し、実験と比較した [8]。純水中の相分離ループからは LCST の共貧溶媒性を反映した相分離領域の下方シフト (LCST 共貧溶媒性) がみられ、相分離ドームからは UCST 共貧溶媒性による急激な相分離領域の上方拡大 (UCST 共貧溶媒性) がみられた。

4 協同水和と末端会合の共存

PEO や PNIPAM の両末端を疎水基（アルキル鎖）で修飾した水溶性高分子（テレケリック会合高分子）では、主鎖部分への水和と、末端疎水基の凝集によるミセル形成とが共存もしくは競合する。ミセルは高分子の架橋点となるので疎水凝集によりネットワークが形成される。水和が疎水基の凝集を妨げる場合には、疎水凝集のためには脱水和が必要なので高温でゲル化する。水和と疎水凝集が干渉しない場合には低温でゲル化する。いずれの場合も高温で相分離する LCST 型相分離現象が見られる。

我々は、レオロジー測定、光散乱、中性子散乱等の測定結果を参考にして、テレケリック PNIPAM 水溶液の凝集構造や相分離現象、ゾル・ゲル転移について統計力学的理論・シミュレーションの方法で調べた。その結果、低濃度で自己ループが凝集した花型のミセル（フラワーミセル）が出現し、濃度増加とともにミセル間を結合するブリッジ鎖が増加し、ある臨界濃度で成長したネットワークが系全体にパーコレートしたゲル構造に至るゾル・ゲル転移点が存在する事が分かった。図 11 は水和と末端会合（疎水凝集）が共存するテレケリック PNIPAM 水溶液の理論モデルである。

この理論モデルにより水和度 θ や連鎖長 ζ 、分子量分布、ゲル化点、スピノダル線等を計算し、実験結果と比較した。図 12 は高分子の分子量により LCST 相図がどのように変化するか調べた結果で、ランダム水和（図左）と協同水和（図右）の違いが著しい。疎水性の末端会合により平均分子量が増加するため、相分離領域が拡大する（会合誘起相分離）。主鎖が PEO の場合（左図）の曇点曲線の低温側へのシフトについては一挙に 100 °C 程度下がることが観測されている。これに連動して低温側の UCST スピノダル線が上昇してくるので、両者がちょうど接触するような分子量が存在することが予測される。また、同一長の末端鎖 $n = 12$ に関して異なる分子量の主鎖に対して曇点のシフトを観測すると、低分子量ほど低温シフト量が大きい、つまり相分離し易いことが知られている。このような分子量に関する逆転現象は、同一の高分子濃度下では低分子量の主鎖ほど末端鎖の数濃度は大きくなるので平均的に大きな会合体を形成するということで説明できそうである。一方、PNIPAM 水溶液（右図）に関しては、末端疎水化による LCST の低下は 5-10 °C 程度に留まる [9, 10]。DSC 吸熱ピークの位置は 31 °C でホモポリマーと同一なので、コイル・グローブル転移温度は疎水化により変化しない、即ち末端会合現象により感熱性は影響を受けないことがわかる。

5 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

テレケリック PNIPAM 水溶液では鎖の感熱性に起因した特徴的な構造や物性の発現が期待される。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, 50 g/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 [11]。

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近似した。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。

実験データの理論解析により以下のような構造形成が起こっていることが明らかとなった。(1) 10 ~ 20 °C では会合数 30 程度のフラワーミセルを形成する。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。(2) 20 ~ 30 °C では温度上昇

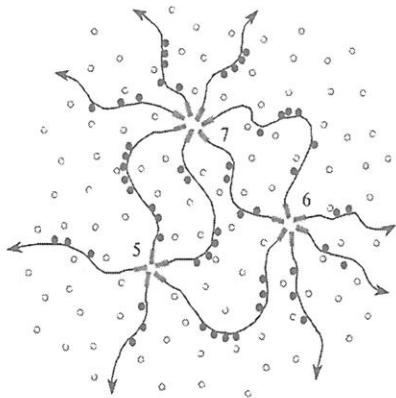


図 11 水和と末端疎水凝集の共存系。協同水和による連鎖状の束縛水ならびに末端凝集によるミセル架橋が共存する。ミセルの傍の数字はその会合数を表し、架橋としての多密度に当たる。実際はミセルを修飾するループ鎖が存在するが、相図の計算にはループの効果を無視した。

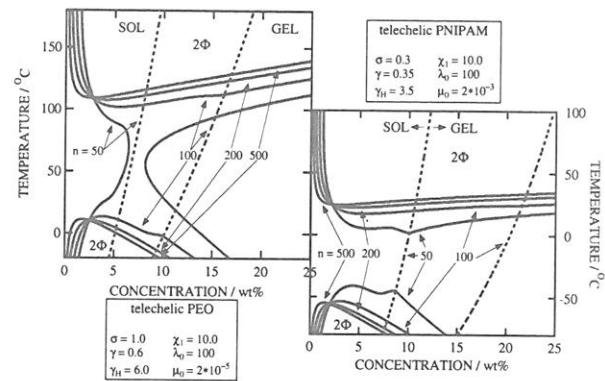


図 12 (左) テレケリック PNIPAM 水溶液の
曇点曲線データ。白抜記号は対応する分子量の
DSC ピーク温度。曇点の低下は低分子量鎖の方
が大きい。(右) LCST (実線) と UCST (破線)
の分子量依存性に関する理論計算。PEO とは
異なり、二重臨界点は出現しない。

にともなう脱水和によりシェルから中間領域への PNIPAM の凝集が進行し、会合数 2 ~ 3 程度のフラワーミセル凝集体を形成する。(3) 31 ~ 32°C ではミセルが 80 個程度凝集したメゾグロビュールを形成する。温度上昇と共にメゾグロビュール中でミセルが融解する。また、メゾグロビ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する。(4) 34 ~ 40°C メゾグロビュール及びその高次凝集体が安定して存在する。

6 テレケリック会合高分子水溶液のレオロジー理論

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、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 [12]。

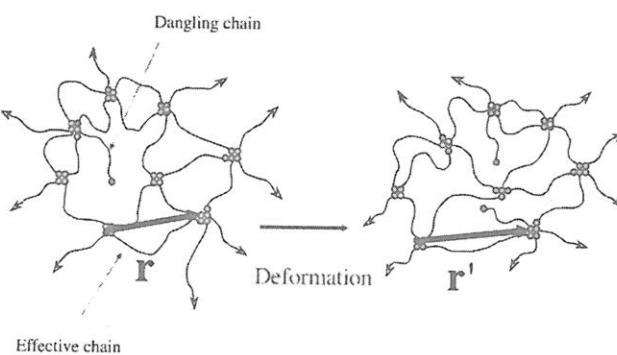


図 13 テレケリック会合高分子ネットワーク中のブリッジ鎖とダングリング鎖の間の流動による変換。ブリッジ鎖の末端にあるミセルに注目して、そのブラウン運動を張力を用いて記述する。

図 13 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グリ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

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\bar{v}\psi(\mathbf{r}, t)] = D\nabla \cdot [\nabla + \mathbf{f}/k_B T + \nabla \ln K(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}, t) - \beta(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) + \alpha(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_1 \nabla \cdot [\nabla + \mathbf{f}/k_B T] \phi(\mathbf{r}, t) + \beta(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) - \alpha(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

を得る [12]. ここで, $\beta(\mathbf{r})$ はブリッジ鎖の解離確率, $\alpha(\mathbf{r})$ はダングリング鎖からブリッジ鎖への再結合確率, $\mathbf{f}(r)$ 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

$$fa/k_B T = 3\tilde{r}[1 + 2A\tilde{r}^2/3(1 - \tilde{r}^2)] \quad (6)$$

の形に仮定した. 振幅 A は非線型伸び切り効果を表し, $A = 0$ はガウス鎖に, $A = 1$ はランジバン鎖になる. ($\tilde{r} = r/na$ は全長で規格化した末端距離.) また, ブリッジ鎖の解離確率は張力と 2次の結合

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0(T) [1 + g\tilde{f}(\tilde{r})^2] \quad (7)$$

を仮定する. 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, 揺動や拡散効果の大きさを表すパラメータ $\epsilon_D \equiv D\beta_0^{-1}/na^2$ 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 [13] 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.

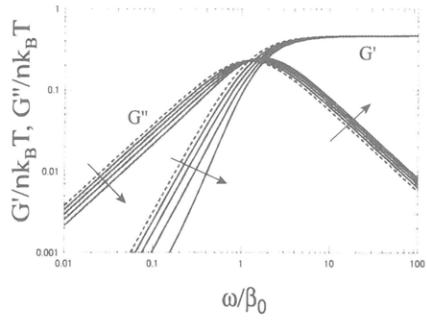


図 14 非アフィン組替えネットワーク理論の複素弾性率. 架橋ミセルの拡散効果でソフトニングが見られる.

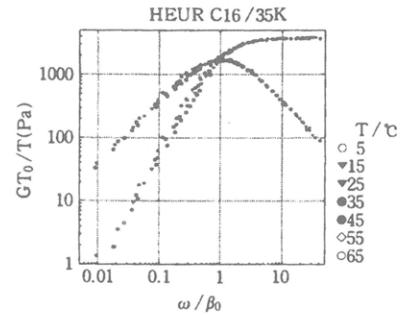


図 15 PEO(C16/35)に対する粘弾性マスター曲線. 基準温度は 5 °C

図 14 に複素弾性率の数値計算結果を示している. 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のは, 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 15 にはテレケリック PEO 水溶液の粘弾性マスターカーブを示す [14]. 線型複素弾性率は τ を緩和時間にもつような单一緩和の Maxwell 液体に近い. 緩和時間はポテンシャル障壁 ΔF (C16 の場合は $\simeq 64$ kJ/mol 程度) できるだけ活性化タイプの温度依存性をしめす. 弾性率の絶対値は弾性的に有効な鎖の平均数に比例し, 高濃度では約 60 % に達する.

剪断速度 $\dot{\gamma}$ の関数としての非線形定常粘性率 $\eta(\dot{\gamma})$ は, $\dot{\gamma}$ の関数として極大を示す (shear thickening). また, $\dot{\gamma}$ の大きい領域で一般に線形複素粘性率 $\eta(\omega)$ よりも大きい (Cox-Merz 則の破れ).

非線型応力緩和関数は、変形の大きさ γ に依存する因子と、時間因子との積の形に分離できない。しかし、剪断応力は任意の時刻で第1法線応力差に比例し、Lodge-Meissner の関係 $N_1(t) = \gamma \Sigma_{xy}(t)$ が成立する。

図 16 にはアフィンネットワーク理論 [13] により、剪断開始流に関する数値計算の結果を示す。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。定常流を急にスタートさせると、応力がオーバーシュートする。剪断流ではまず剪断応力がオーバーシュートし、第1法線、第2法線応力が順にこれにつづく。また、 $\dot{\gamma} = 6$ あたりで歪硬化が起これ、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現象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 [15]。図 17 は HEUR 水溶液 (2 wt%) の剪断開始流中における剪断応力の時間発展について、実験結果と理論を比較したものである。試料の多分散性のため、ピーク位置が理論計算と少し異なるが、全体の時間発展は理論モデルでうまく記述できている。

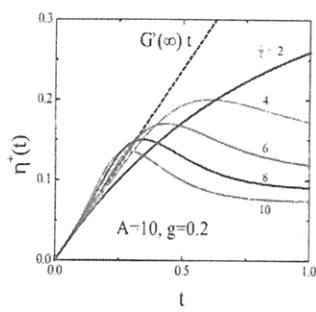


図 16 剪断開始流における応力のハードニングとオーバーシュートの起こる様子を組合せ網により理論で調べた結果。

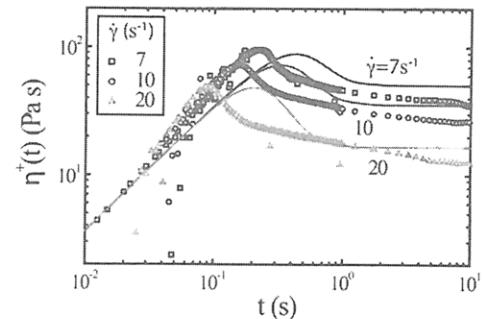


図 17 HEUR 水溶液の剪断開始流中における剪断応力の時間発展について実験結果と理論を比較したもの。

参考文献

- [1] Y. Okada and F. Tanaka, Macromolecules **38**, 4465 (2005).
- [2] F.Tanaka, T. Koga, H.Kojima, and F. M. Winnik, Macromolecules **42**, 1321 (2009).
- [3] S. Fujishige, K. Kubota, and I. Ando, J. Phys. Chem. **93**, 3311 (1989).
- [4] R. G. de Azevedo, L. P. N. Rebelo, A. M. Ramos, J. Szydłowski, H. C. de Sousa, and J. Klein, Fluid Phase Eq. **185**, 189 (2001).
- [5] H.G.Schild, M. Muthukumar, D.A.Tirrel, Macromolecules **24**, 948 (1991).
- [6] F.M.Winnik, M.F. Ottaviani, S.H. Bossmann, M. Garcia-Garibay, N.J. Turro, Macromolecules **25**, 6007 (1992).
- [7] G. Zhang, G.; C. Wu, C. J. Am. Chem. Soc. **123**, 1376 (2001).
- [8] N. Xue, T. Koga, H.Kojima, F.Tanaka, and F. M. Winnik, in preparation.
- [9] Y.Okada, F.Tanaka and F.M.Winnik, J. Chem. Phys. **125** (2006) 244902.
- [10] P.Kujawa, F.Segui, S.Shaban, C.Diab, Y.Okada, F.Tanaka and F.M.Winnik, Macromolecules **39** (2006) 341.
- [11] T. Koga, F.Tanaka, R.Motokawa, S.Koizumi and F. M. Winnik, Macromolecules **41**, 9413 (2008).
- [12] F.Tanaka and T.Koga, Macromolecules **39** (2006) 17.
- [13] F.Tanaka and S.F.Edwards, J. Non-Newtonian Fluid Mech. **43** (1992) 247, 273, 289.
- [14] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie and D. Whittlestone, J.Rheol. **37**, 695 (1933).
- [15] T.Koga, F.Tanaka, I.Kaneda and F.M.Winnik, Langmuir **25** (2009) 8626.

高分子薄膜太陽電池の近赤外色素増感による高効率化

伊藤 紳三郎・大北 英生・本田哲士・横家星一郎

Shinzaburo Ito, Hideo Ohkita, Satoshi Honda, Seiichirou Yokoya

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池は、21世紀の人類が直面する環境問題、エネルギー問題を解決する最も有望なテクノロジーになると期待されており、その基盤を支える科学技術への関心も高まっている。分子と光の相互作用、電荷と材料の電子的特性、界面とナノ構造の制御など、光電変換プロセスに決定的に重要な現象の解明は、学術的にも産業的にも魅力的な研究テーマといえる。

当研究室では、ナノ構造を構築する超薄膜技術と光化学現象を探求する分光技術を駆使して、有機（高分子）薄膜太陽電池の高効率化とその内部で起こる光電変換のメカニズムを解明し、新原理を探求する研究を行ってきた¹⁻¹³⁾。現在、主力となっているシリコン系太陽電池や化合物系太陽電池と比較して、高分子薄膜太陽電池は変換効率、寿命の点で大きく劣っていたことから、その研究開発は遅れていた。しかしながら Figure 1 に示したように、最近 10 年程の間に、有機素子における新構造、新材料の発見が幾重ものブレークスルーをもたらし、変換効率は年々著しく向上している。また高分子薄膜太陽電池がもつ柔軟性、多様性、かつ簡易製造プロセスによる生産性、コスト等の面から、近未来のエネルギー問題を解決する次世代電池として大きな注目を浴びるようになっている。

今回の報告では、高い変換効率を達成して注目されている共役高分子—フラー
ン誘導体の組み合わせによるバル
クヘテロ接合型 (BHJ) 素子¹⁴⁻¹⁶⁾
を取り上げ、その波長感度を近
赤外線領域まで拡張すること
でさらなる高効率化を目指した色
素増感型 BHJ 素子の研究内容を
紹介したい。この新原理に基づ
いて素子性能が向上することを
実証するとともに、高感度・超
高速過渡吸収分光法をこの素子
に適用することにより、増感機
構についても解明した。当研究
室ではこのような基礎研究をも
とに、高分子薄膜太陽電池内部

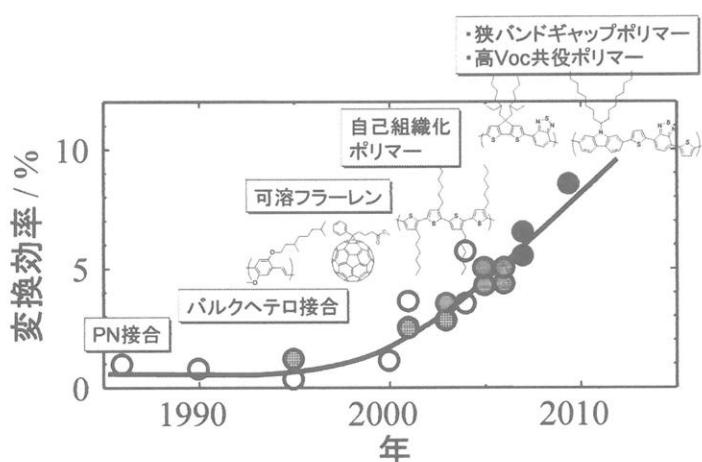


Figure 1 有機薄膜（高分子薄膜）太陽電池に関する
新材料・新構造の開発と変換効率向上の経緯

での励起子、ホール、電子が行うダイナミックなプロセスを実証し、さらなる高効率化を実現するための構造設計、材料設計の指針を得ることを目指している。

2. 高分子薄膜太陽電池における近赤外領域の重要性

高分子薄膜太陽電池の大きな特長の一つは、その主要な構造が真空蒸着のようなトライプロセスではなく、塗布をベースにしたウェットプロセスにより作製できるところにある¹⁷⁾。また、構造形成にあたっては、高分子一高分子、高分子一低分子複合材料の相分離構造や表面・界面構造など、高分子科学が果たす役割が大きい。BHJ 素

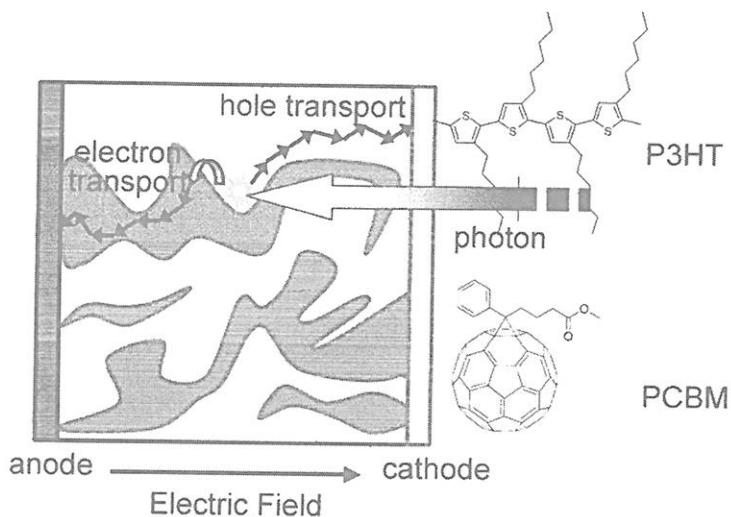


Figure 2 バルクヘテロ接合型（BHJ）高分子薄膜太陽電池の構造と光電変換過程。P3HT と PCBM を用いた複合材料が最もよく研究されている。

子の内部構造は Figure 2 に示したように、光吸収とホール輸送を担う共役高分子（P3HT）と電子輸送を担うフラーレン化合物（PCBM）とがナノスケールの相分離構造を形成していると考えられている。電荷分離が起こる PCBM 相と P3HT 相の接合界面は 2 成分のブレンドにより飛躍的に増加することから、BHJ 素子では 100% に近い高い電荷分離効率が得られる。この微細構造の制御は一般に困難であり、必ずしもホールと電子がそれぞれ電極に至る電気的なネットワークが保たれる訳ではないが、共役高分子に結晶性の P3HT を用いた素子では、混合組成や溶媒選択、アニーリング条件などを最適化することにより P3HT のフィブリル状のネットワークが自発的に形成されることが、TEM 観察により明らかにされている^{18,19)}。その結果、P3HT と PCBM からなる単セルでは 5% 程度の高い光電変換効率が得られている²⁰⁾。

このような相分離構造の中で、光電変換過程は P3HT 相での光吸収過程から始まり、励起子の発生、励起子拡散移動、界面電荷分離、自由電荷の生成、電極までのホール・電子輸送という一連の素過程から成り立っている。当然のことながら高い光電変換効率を達成するためには、これらの全ての素過程が高い効率で進行する必要がある。その中でも第一ステップである光吸収過程において、紫外線領域から赤外線領域に亘る

幅広いスペクトルをもつ太陽からの光エネルギー(光子)を、いかに多く効率的に捕集できるかが決定的に重要な要素である。

Figure 3 には、太陽光の分光スペクトル(実線：光子数分布)と主な共役高分子の吸収スペクトル(破線)の関係を示した。太陽光は700 nm付近を極大として紫外・可視域から近赤外域に広く分布している。一方、この光を吸収する共役高分子は、PPVでは500 nmまで、結晶性のP3HTでは630 nm付近までが長波長側の吸収端となっており、これらの高分子材料では近赤外域にある多数の光子を捕集することは不可能である。

この欠点を克服するため、近年、さまざまな種類の狭バンドギャップポリマー(LBP)が合成されている²¹⁾。Figure 3 では、その代表としてPCPDTEBの分子構造と吸収スペクトルを示している。800 nm付近までの近赤外線を幅広く吸収できることから、LBPを用いたBHJ素子では大きな短絡電流(J_{sc})が得られるのが特長である。これまでにLBPを用いた単セルの素子では、現在7.9%の光電変換効率が達成されている²²⁾。

しかしながら、LBPは近赤外域の光吸収能に優れているものの、自己組織化能や結晶性などの構造形成能が劣り、その結果、ホール輸送性においてP3HTに劣っている。このため、LBPがもつ潜在的な光電変換効率として10%以上の値が期待されているものの、十分にはその能力を発揮できていないのが現状である。

3. 近赤外色素増感型高分子薄膜太陽電池

そこで当研究室では、P3HTの優れたホール輸送特性を活かしつつ、分光感度を近赤外領域に拡張する新たな方法として、Figure 4に模式的に示したような色素増感型BHJ素子を提案してきた。

この素子は、通常のP3HTとPCBMからなる活性層に、近赤外吸収色素であるフタロシアニン色素(SiPc)を第3成分として混合したものである。これまでにも同様の試みが行われてきたが、そのすべての報告で、色素の導入がマイナスの結果を与えていた。その原因の多くは導入する色素が高分子マトリクスの中で凝集して分子分散せ

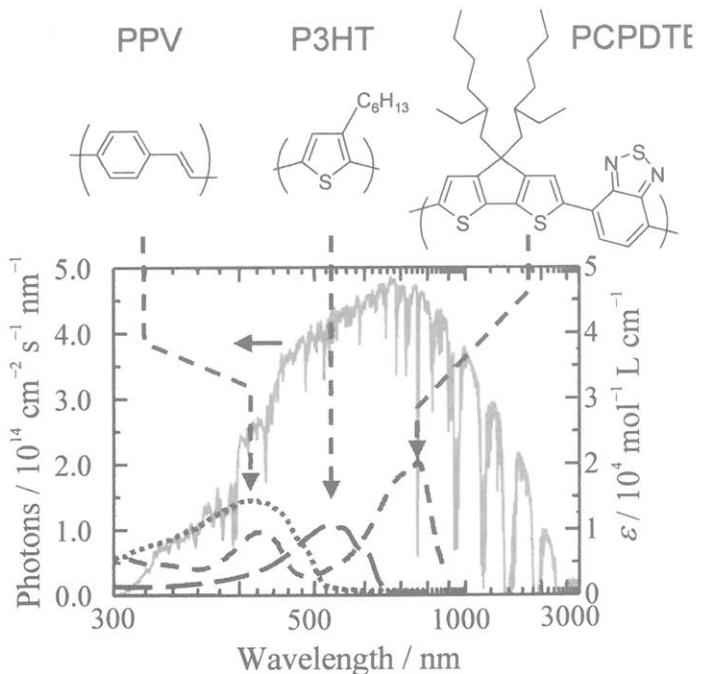


Figure 3 太陽光のスペクトル分布(実線一)と、各種共役高分子の吸収スペクトル(破線)の関係

ず、励起子や電荷の輸送を阻害することによるものと考えられた。しかしながら、今回の報告で示すように、SiPc を用いた色素増感型素子では光電変換効率の明らかな向上が見られた。これは、フタロシアニン色素の中心に導入された Si 原子が色素面上下に軸配位子をもち、この配位子として 3 本アルキル鎖を用いることで、色素間の重なりを抑制することに成功したことによる。

Figure 5 には、P3HT/PCBM と SiPc の混合物のさまざまな状態における吸収スペクトルを示した。トルエン溶液中で 670 nm 付近にある鋭い吸収ピークは SiPc 色素に由来する。キャストフィルムやその熱アニール後のフィルムでは、溶液中で見られた 400~550 nm 付近の P3HT の吸収は長波長にシフトし、さらに 600~630 nm 付近に結晶相に由来する新たな吸収帯が現れる。このようなフィルム状態においても SiPc 色素の 680 nm のピークは明瞭に現れており、この色素が高分子マトリクス中でも凝集せず、良好な分子分散状態を保っていることを示している。

このことは、Figure 6 で示した色素増感型 BHJ 素子の外部量子収率にも明瞭に現れている。この図はセルに入射する光の各波長において、入射光に対する変換量子効率を表している。SiPc 色素の吸収に対応する 680 nm において光電変換効率が著しく増加しており、色素に吸収された光が電荷分離を経て電気エネルギーに変換されたことを示している。このように適切な分子構造をもつ色素を

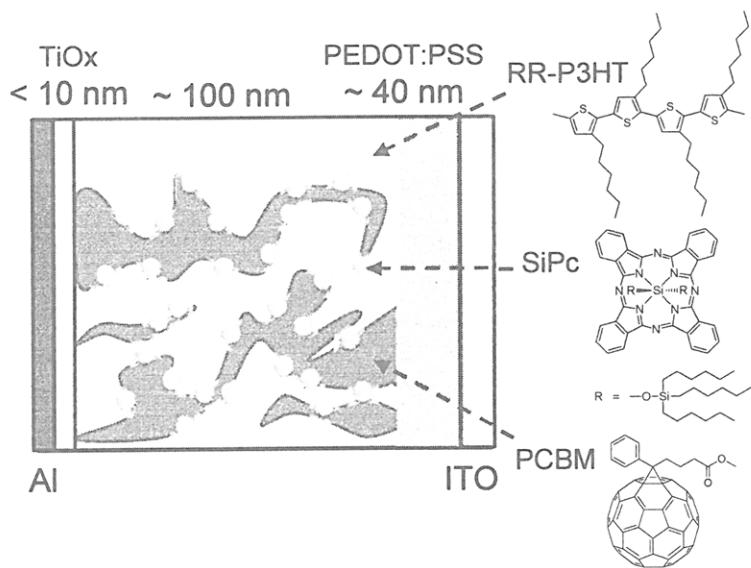


Figure 4 近赤外色素を増感剤として用いた BHJ 素子構造の概略図

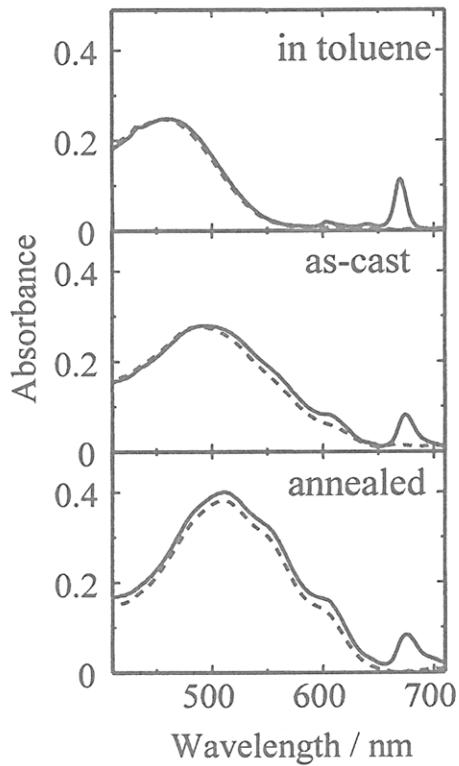


Figure 5 P3HT/PCBM と SiPc 混合トルエン溶液（上）、キャストフィルム（中）、その熱アニール後（下）の吸収スペクトル

選択して凝集を抑制することにより、フィルム状態での分子分散性を確保することができ、色素増感が可能になることが証明された。

Figure 6 にはもう一つ重要な事実が現れている。450~600 nm の P3HT の吸収帯でも、破線で示された色素無しの BHJ 素子と比較して、色素を含む素子の外部量子効率は大きな増加を示した。色素の吸収が無視できる波長においても増感が起こるというこの興味深い現象については後に詳しく述べることにする。

Figure 7 は、太陽電池の基本性能を表す J-V 特性図であり、実線が色素増感素子の測定値である。縦軸の切片が短絡電流 J_{sc} (-8 mA cm^{-2})、横軸の切片が開放電圧 V_{oc} (0.58 V) を表し、これらの値と FF と呼ばれる J-V 曲線の形で決まるパラメータと J_{sc} , V_{oc} との積で変換効率が求められる。破線で示された色素を含まない BHJ 素子と比較して、 V_{oc} を保ったまま明瞭に電流の増加が見られ、色素増感の効果が変換効率の上昇として観測される。

このような増感効果が現れるためには、色素の分子分散性のみならず、Figure 8 で模式的に描いたように、次のような条件が満たされなければならない。

- ① 色素が P3HT 相と PCBM 相の界面領域に位置しており、色素励起により発生した励起子よりホールならびに電子が P3HT 相、PCBM 相に移動できる近距離にあること。
- ② 色素の HOMO 準位が P3HT、PCBM の HOMO 準位の中間にあり、生成したホールが P3HT 相に移ること。
- ③ 色素の LUMO 準位が P3HT、PCBM の LUMO 準位の中間にあり、生成した電子が PCBM 相に移ること。

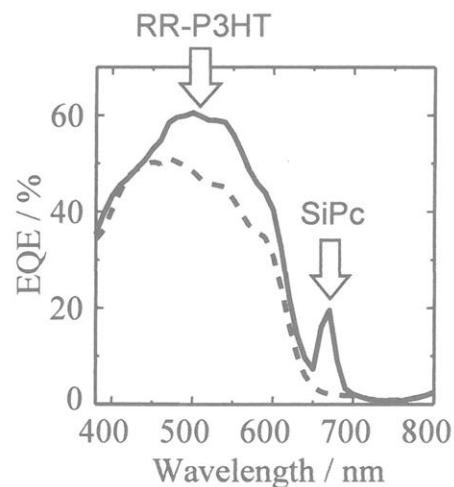


Figure 6 色素増感型 BHJ 素子の光電変換外部量子効率の波長依存性。破線は色素を含まない BHJ 素子を示す

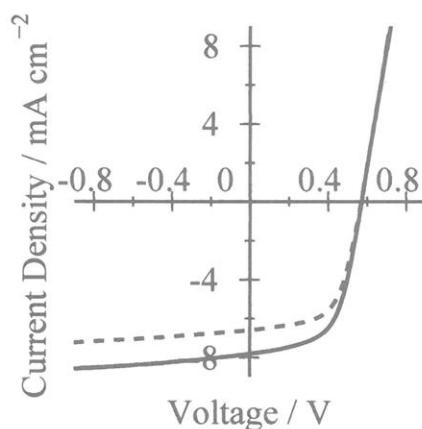


Figure 7 色素増感型 BHJ 素子（実線）と色素を含まない素子（破線）の J-V 特性

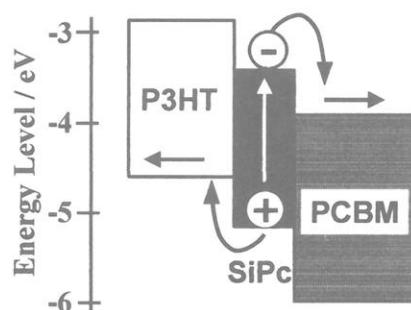


Figure 8 3成分のエネルギー準位と色素増感による電荷分離、電荷輸送過程の模式図

これら①～③以外にもちろん、色素の HOMO-LUMO 間のギャップが狭く、P3HT よりも長波長の吸収帯をもたなければならぬ。今回選択した近赤外色素 SiPc はこれらの全ての条件を満たし、かつ色素間で凝集せずに素子中で界面領域に分子分散しているものと考えられる。このような条件を満たす色素は SiPc 以外にも多数存在すると思われることから、今回 SiPc で証明された原理を用いて、より優れた特性を有する色素増感型 BHJ 素子を開発できる可能性がある。

以上の議論をもとに、Figure 6 で現れた 500 ～600 nm の P3HT 吸収帯での色素増感効果を考察してみよう。この事実は色素の吸収が無視できる波長においても P3HT の励起状態を経由して色素増感が起こるということを示している。Figure 9 は界面に存在する色素の励起プロセスを示している。a) は色素の直接光励起であり、Figure 6 において 680 nm 付近の色素吸収帯での増感効果に対応している。b) は界面から離れた P3HT の光励起により発生した P3HT の励起子が拡散移動により界面に近づいた後、色素にエネルギー移動を起こす場合である。P3HT をドナー、SiPc をアクセプターとするエネルギー移動の活性半径 R_0 は 3.7 nm と求められていることから、P3HT 励起子が拡散して界面に到達できる距離を大幅に増加させることができる。c) は界面近傍の P3HT が光を吸収し、b) の場合と同様に励起エネルギーが色素にエネルギー移動するケースである。色素へのエネルギー移動半径が大きく、不可逆的に一方向に起こることから、界面近傍に発生した励起子を逃さず、効率良く色素に捕集することができる。

このような P3HT から色素へのエネルギー移動により、P3HT のみからなる P3HT/PCBM 界面よりも色素を含む界面がより多くの励起エネルギーを捕集でき、結果として J_{sc} の増加をもたらし、色素増感をより効果的にしたものと考えられる。

4. 過渡吸収分光法による色素増感過程の解明

先に述べたように、光電変換過程は光吸収から始まり、励起子発生、励起子拡散移動、界面電荷分離、自由電荷の生成、電極までのホール・電子輸送という一連の素過程から成り立っている。その時間域は、電荷発生までの前段がフェムト秒からナノ秒域であり、電荷の拡散、輸送はマイクロ秒からミリ秒の時間域で起こる。このように光電変換の全機構を理解するためには、フェムト秒からミリ秒に亘る広い時間帯で、

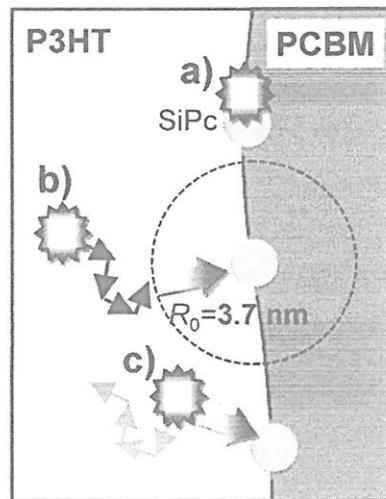


Figure 9 P3HT/PCBM 界面領域に位置した色素の励起メカニズム。a) 色素の直接光励起、b) 界面から離れた P3HT の光励起により発生した励起子が拡散移動した後、色素にエネルギー移動、c) 界面近傍の P3HT の光励起により発生した励起子が色素へのエネルギー移動を起こしている

素子内部に発生する過渡活性種の同定、それらのダイナミクスを知ることが必要となる。最近になって、吸光度変化 $\Delta OD = 10^{-6}$ 程度の極めて微弱な過渡吸収を測定できるようになり、膜厚がわずか 100 nm 程度しかない高分子薄膜太陽電池の内部において、光励起にともなって発生する一重項励起子、三重項励起子、それに続いて電荷分離により生成するホール（カチオン種）や電子（アニオン種）などの短寿命活性種を観測することが可能になった。しかもパルスレーザーシステムを光源とすることにより、光励起直後の電荷分離状態（フェムト秒、ピコ秒域）から電荷キャリアの減衰・消滅（マイクロ秒、ミリ秒域）までの一連のプロセスを、時間を追って捕捉することができるようになった。この過渡吸収分光法を用いて、今回報告した色素増感型 BHJ 素子の内部で起こる素過程を追跡した。

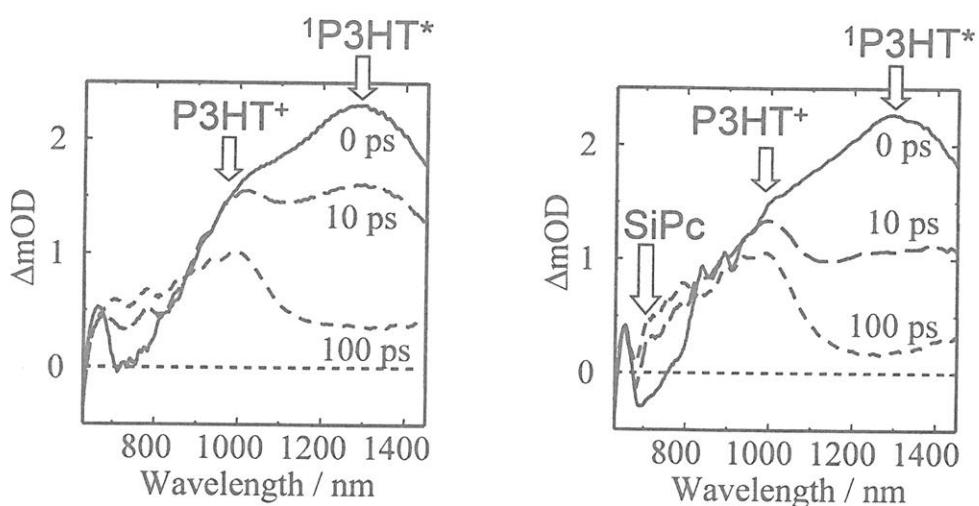


Figure 10 (左) P3HT/PCBM 素子の過渡吸収スペクトル、(右) 色素増感型の P3HT/SiPc/PCBM 素子の過渡吸収スペクトル。フェムト秒パルスレーザーで励起 ($\lambda_{ex} = 400$ nm) 後、0 ps, 10 ps, 100 ps の各時間で測定した吸収スペクトル

Figure 10 左は、色素を含まない P3HT/PCBM 素子の過渡吸収スペクトルである。励起直後 0 ps で見られる 1200 nm 付近のブロードな吸収帯は、P3HT の一重項励起状態 ($P3HT^*$) である。数 10 ps 後にはこの吸収は減衰して、代わって 1000 nm 付近の P3HT ポーラロン ($P3HT^+$) の吸収帯が明瞭になる。P3HT の励起子が PCBM 相との界面において電子移動を起こし、電荷分離をしたことを見ている。ただし、同時に生成しているはずである PCBM アニオン ($PCBM^-$) は吸光係数が小さいためにスペクトルには現れていない。

一方、Figure 10 右には、色素増感型 BHJ 素子 (P3HT/SiPc/PCBM) の過渡吸収スペクトルを左と対比させて図示している。1200 nm の $P3HT^*$ 励起状態の吸収は前図と比較して速く減衰し、1000 nm 付近の $P3HT^+$ ポーラロン吸収帯がより明瞭に出現することから、励起子の消光と電荷分離が高速で起こっていることを示している。この図で特徴的なことは、700 nm 付近に鋭いマイナスの吸収が現れることである。これは SiPc

の基底状態からの吸収 (680 nm) が減少 (吸収スペクトルではマイナス) することによる。色素が励起状態や電荷分離して正負のイオン状態になったときに、基底状態にある色素分子が減少するブリーチング現象である。励起波長 400 nm では、色素を直接励起することは稀であり、にもかかわらず励起直後の時間ですでにブリーチングが起こっていることは、P3HT から色素への励起エネルギー移動がピコ秒の高速で進行していることを示唆している。

主要な過渡種がどのように現れ、時間を追ってどのように変化するかを見るために、励起状態 P3HT^{*}の吸収波長、ポーラロン P3HT⁺の吸収波長、SiPc の基底状態吸収波長における吸光度の時間変化を観測した。

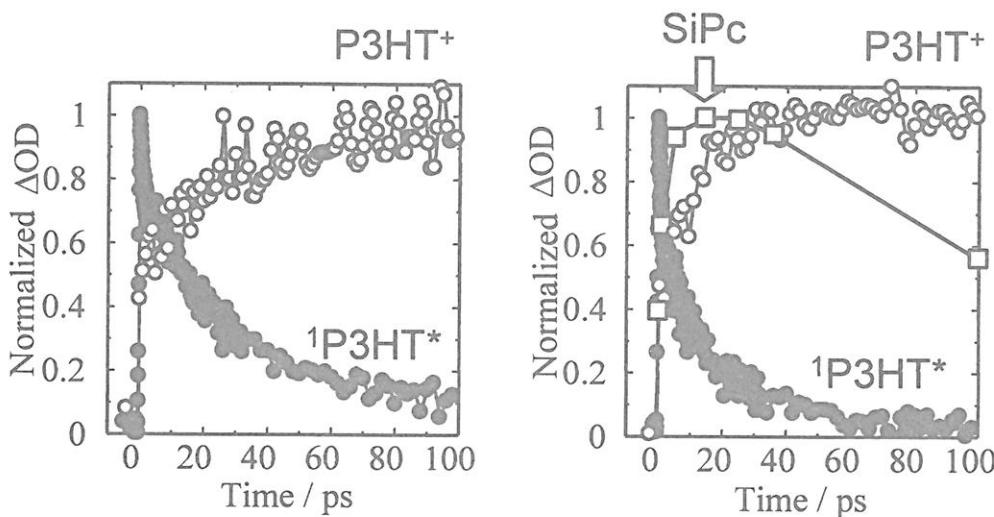


Figure 11 (左) 色素を含まない P3HT/PCBM 素子における P3HT* (●)、P3HT⁺ (○) の吸光度の時間変化、(右) 色素増感型の P3HT/SiPc/PCBM 素子における P3HT* (●)、P3HT⁺ (○)、SiPc (□) の吸光度 (ブリーチングによる吸光度変化の符号を反転して表示) の時間変化

Figure 11 左図の色素を含まない P3HT/PCBM 素子のダイナミクスを解析すると、P3HT^{*} 励起状態には励起パルス内に消失する成分と約 30 ps の比較的ゆっくり減衰する成分が存在していた。図中○で示したように、P3HT⁺ ポーラロンの吸収にも励起パルス内に生成刷る成分と励起状態の減衰と同じ時間で立ち上がる成分が存在することから、P3HT^{*} 励起状態が PCBM により電子移動消光を受け、ポーラロンが生成していることが分かる。

一方、Figure 11 右図に示された色素増感型 BHJ 素子のダイナミクスでは、P3HT^{*} 励起状態の減衰は速く、約 3 ps で消光されている。しかしながら○で示した P3HT⁺ ポーラロンの立ち上がりは約 6 ps であり、P3HT^{*} 励起状態から直接ポーラロンが生成している訳ではない。

この時間のずれは、SiPc のブリーチング信号 (□) の立ち上がり時間が約 3 ps であることから説明される。すなわち、P3HT^{*} 励起状態は SiPc へのエネルギー移動によ

り消光され、SiPc の励起状態が約 3 ps で生成する。その後に遅れて約 6 ps で P3HT⁺ポーラロンの立ち上がりが見られことから、P3HT から SiPc*への電子移動が起こり、P3HT⁺ポーラロンと SiPc⁻が生成すると推定される。さらに P3HT⁺ポーラロンはこの観測時間域では減衰せず長寿命であるが、SiPc のブリーチングは 100 ps の時定数で回復していることから、P3HT との電子移動で生成した SiPc⁻が PCBM に電荷シフトをして基底状態の SiPc が再生しているものと考えられる。

以上の説明をスキームとして図示したのが Figure 12 である。P3HT の光吸収により生成した励起子が効率よく SiPc へエネルギー移動し、これにより SiPc の励起状態が生成する。次に P3HT—SiPc*間での電子移動に

より P3HT⁺ポーラロンが生成し、さらに SiPc⁻から電子が PCBM へ移動して、最終的に P3HT⁺ポーラロンと PCBM⁻アニオンが生成している。SiPc の励起状態 SiPc*からの電荷分離過程は、励起波長を 660—690 nm として色素を直接励起した場合でも確認することができた。

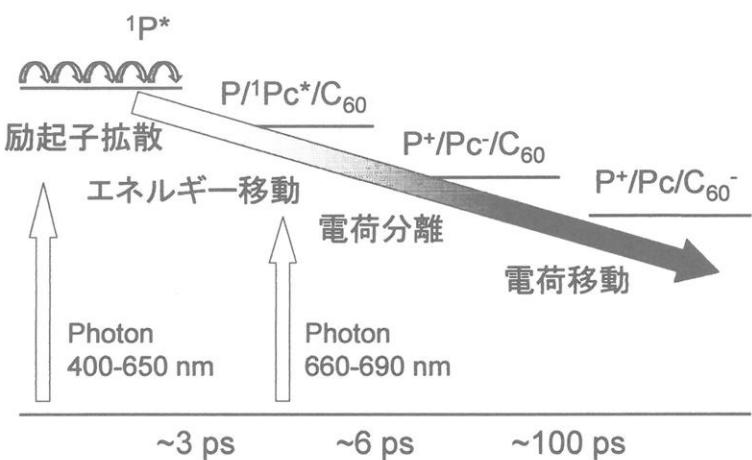


Figure 12 色素増感型 BHJ 素子における主要な活性種のダイナミクス

5. まとめ

本報告では、電荷輸送性に優れた P3HT、PCBM の特長を活かしつつ近赤外領域に感度を拡大する新たな方策として色素増感型 BHJ 素子を提案し、その有効性を実証した。高分子薄膜太陽電池は、近未来の人類社会を支えるエネルギー源の有力候補として期待されており、次世代太陽電池として多数の研究グループが精力的な研究を行っている。その研究成果により、光電変換効率は年々著しく上昇しており、実用化のレベルに達する日もそう遠くはないであろう。その進歩を実現するためには、①新たな機能性有機材料である共役高分子の合成研究、②電荷の分離と輸送に最適なナノ構造を実現する高分子の物性研究、そして③光電変換の素過程を解明し新たな原理を探索する分光研究の各研究分野の緊密な連携が必要である。今回の報告でも明らかのように、高分子薄膜太陽電池には、新材料、新構造、新原理の発見による飛躍の可能性が残されており、高分子科学が今後の薄膜太陽電池の開発に大きな役割を果たすことになると思われる。

参考文献

- 1) M. Ogawa, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223107 (2007).
- 2) N. Kudo, Y. Shimazaki, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1243 (2007).
- 3) N. Kudo, S. Honda, Y. Shimazaki, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183513 (2007).
- 4) H. Benten, M. Ogawa, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1563 (2008).
- 5) S. Yamamoto, J. Guo, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2555 (2008).
- 6) H. Benten, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, *Thin Solid Films*, **517**, 2016 (2009).
- 7) K. Masuda, M. Ogawa, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 762 (2009).
- 8) M. Ogawa, M. Tamanoi, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 369 (2009).
- 9) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 10) J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16869 (2009).
- 11) K. Masuda, Y. Ikeda, M. Ogawa, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, in press
- 12) K. Masuda, Y. Ikeda, H. Ohkita, M. Ogawa, H. Benten, S. Ito, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, in press
- 13) A. Orimo, K. Masuda, S. Honda, H. Benten, S. Ito, H. Ohkita, H. Tsuji, *Appl. Phys. Lett.*, in press
- 14) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
- 15) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 58 (2008).
- 16) G. Dennlar, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **21**, 1323 (2009).
- 17) C. J. Brabec, J. R. Durrant, *MRS Bull.*, **33**, 670 (2008).
- 18) J. S. Moon, J. K. Lee, S. Cho, J. Byun, A. J. Heeger, *Nano Lett.*, **9**, 230 (2009).
- 19) S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, J. Loos, *Nano Lett.*, **9**, 507 (2009).
- 20) M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Soc., U. S. A.*, **105**, 2783 (2008).
- 21) R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, B. de Boer, *Polym. Rev.*, **48**, 531 (2008).
- 22) <http://www.solarmer.com/index.php>

Aza-Wittig 重合：ポリアゾメチンの新規合成法の開拓

中條 善樹・三宅 純平

Y. Chujo, J. Miyake

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

π 共役系高分子は導電性や非線形光学特性など興味深い特性を持つことから注目されている。現在では、有機ELデバイスやフレキシブルディスプレイなどが既に実用化されており、 π 共役系高分子は、今後さらに発展していく研究分野であると言える。一方、新たな物性や機能を発現する材料への期待から、ヘテロ元素・無機元素を共役系に導入した、いわゆる「ハイブリッド型 π 共役系高分子」への関心が高まりつつある。我々はこれまでに、ヒドロホウ素化反応やGrignard反応などの有機素反応を重合系に応用することで、主鎖にホウ素を含む様々な π 共役系高分子を合成してきた。これらの高分子は、ホウ素の持つ空のp軌道を介して共役系が拡張しており、強い蛍光発光特性や優れた非線形光学特性といった、興味深い電子・光機能を示すことが明らかとされてきた。我々は、さらに特異な物性や機能を発現する材料への期待から、リン・ヒ素・アンチモンといった15族元素を共役系に導入する試みも行ってきた。例えば、「環崩壊ラジカル交互共重合(RCRAC)」により得られるポリ(ビニレンヒ素)は、ヒ素原子の持つ非共有電子対と主鎖上の π 電子が共役することによる、n- π^* 共役系の拡張や、これに付随した蛍光発光が認められるなど、非常に興味深い電子構造を有していることが明らかとされてきた。

一般に、ポリアセチレンやポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン(PPV)などの多くの π 共役系高分子は、二重結合と単結合が交互に並んだ構造を有している。特に、高分子有機ELデバイスへの応用が示されたPPVに関する研究が、今日まで最も幅広くなってきた。一方、炭素-窒素二重結合は炭素-炭素二重結合と等電子構造であることから、PPVの主鎖に窒素原子を導入することで、PPV類似の π 共役系高分子(ポリアゾメチン)の合成が可能となる(Figure 1)。 π 共役系ポリアゾメチンは、優れた耐熱性や導電性の発現など、通常の π 共役系高分子が有する性質に加え、種々の金属イオンとの錯体形成能や、イミン結合の可逆性なども併せ持つ。そのため、応用範囲は、有機ELデバイスにおける電子輸送層や、動的コンビナトリアルケミストリーに至るまで非常に多岐にわたるものがあるが、その合成法は非常に限定期である。そこで本研究では、新たな π 共役系ポリアゾメチン合成法として「Aza-Wittig重合」の開発を行ったので、その詳細について報告する。

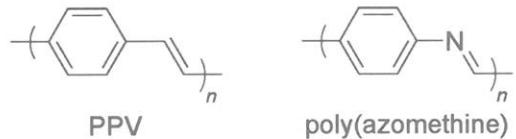


Figure 1

2. 結果と考察

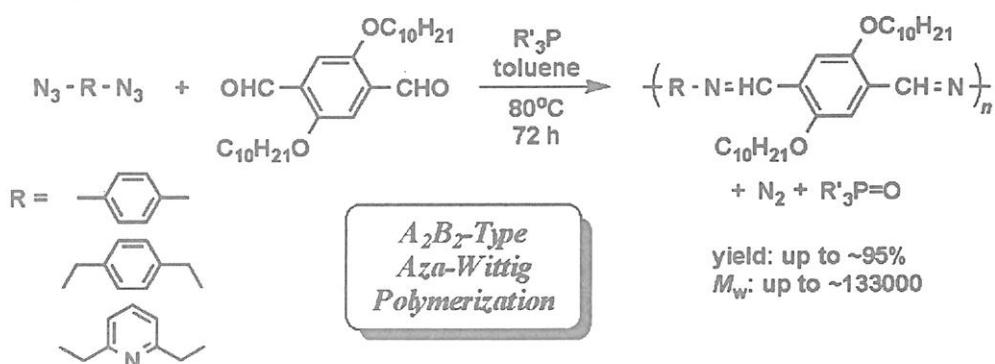
2-1. A₂B₂型 Aza-Wittig 重合^{1,2}

我々は、新たなπ共役系ポリアゾメチン合成法の素反応として「Aza-Wittig 反応」に着目した。この反応は、有機アジドにホスフィンを作用させることで、まずホスファゼンを生成し、これが種々のカルボニル化合物と反応することで、結果として、対応するホスフィンオキシドと目的のイミン化合物を生成する反応である。Aza-Wittig 反応を重合系に応用するために、まず、1,4-ジアジドベンゼンと分岐した長鎖アルキル基を有するテレフタルアルデヒド誘導体を用いた「A₂B₂重合系」から検討を行った (Scheme 1)。

種々のトライアルキルホスフィンを用い、重合挙動を比較することで、P 原子上の立体状態が Aza-Wittig 重合に及ぼす影響について調べたところ、電子状態は同じであるのにも関わらず、tributylphosphine (PBu₃)のみが重合に効果的であることが明らかとなつた($M_n = 31000$)。一方、比較的嵩高い置換基である cyclohexyl 基を有するホスフィン (PCy₃)では、重合が著しく抑制され($M_n = 1900$)、さらに嵩高い置換基である *t*-butyl 基を有するホスフィン (PBu'₃)は、重合が全く進行しないことが明らかとなつた。

次に、P 原子上の電子状態が重合に及ぼす影響について調べたところ、dimethylphenylphosphine (PMe₂Ph) や methyldiphenylphosphine (PMePh₂) を用いた場合には、加熱開始直後から速やかに重合が進行したのに対し ($M_n = 33000$ for PMe₂Ph, $M_n = 55000$ for PMePh₂)、triphenylphosphine (PPh₃) は重合活性が低いことが明らかとなつた ($M_n = 2200$)。これら重合挙動の相違は、各種ホスフィンから生ずるホスファゼンの安定性に起因すると考えられる。例えば、PPh₃ から生ずるホスファゼンは、反応点である N 原子が、隣接する PPh₃ により込み合っているだけでなく、さらに電子的な安定化を受けていることから、重合が効果的に進行しなかつたのだと予想される。また、種々の PPh₃ 誘導体を用い、phenyl 基上に導入した置換基の電子求引・供与の効果を調べたが、これは、重合挙動に影響を及ぼさなかつた。

以上の結果から、Aza-Wittig 重合の反応性は、ホスフィンの立体状態と電子状態を最適化することで制御できることが明らかとなつた。さらに、脂肪族化合物やヘテロ元素含有モノマーも重合可能であることから、Aza-Wittig 重合は有用なポリアゾメチン合成法であることが示された。



Scheme 1

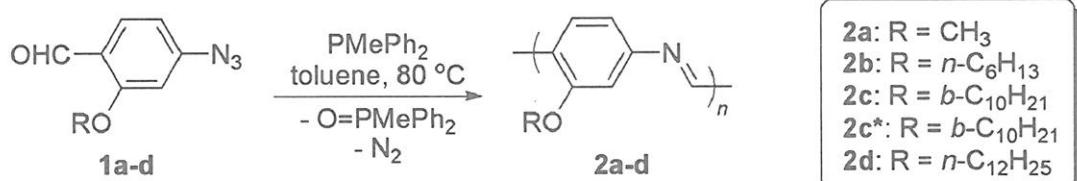
π 共役系ポリアゾメチンは従来、芳香族ジアミン化合物と芳香族ジアルデヒド化合物の脱水重縮合により合成されてきた。しかし、アミンとアルデヒドの反応は可逆反応であるため、迅速な重合速度や高重合度を達成するためには、平衡を生成系に偏らせるなどの工夫が必要であった。一方で、Aza-Wittig 反応は不可逆反応であるため、Aza-Wittig 重合を行うことで重合速度や重合度の改善が期待できる。そこで、Scheme 1 に示す A₂B₂ 型 Aza-Wittig 重合と従来の重縮合との速度論的な比較を行った結果、特に PMePh₂ を用いた Aza-Wittig 重合が、最適化した従来の重縮合と比べ、約 10 倍程度、重合速度が速いことが明らかとなった。さらに Aza-Wittig 重合は、従来法では困難であった π 共役系ポリアゾメチンの定量的な末端官能基化が可能であった。

2-2. AB 型 Aza-Wittig 重合^{3,4}

現在までに様々な種類の π 共役系ポリアゾメチンが合成され、構造と物性の関係について詳細に研究がなされているが、その全ては、A₂B₂ 型ポリアゾメチンに関するものだけであった。しかし、主鎖のイミン結合の dipole moment に着目した場合、A₂B₂ 型の主鎖骨格構造では、隣接するイミン結合により相殺されてしまうため、高分子全体としては、dipole moment を持つことができない。一方、AB 型ポリアゾメチンは、dipole moment が高分子の繰り返し単位毎に加算されるため、高分子主鎖に沿って非常に大きな dipole moment を持つ興味深い高分子になることが期待されている。実際に、3 量体モデル化合物を用いた理論計算結果[DFT method (B3LYP/6-31G(d,p))]からも、A₂B₂ 型アゾメチンは dipole moment を持たないのに対し、AB 型アゾメチンは非常に大きな dipole moment を持つことが示されている($\mu = 7.86\text{D}$)。そのため、AB 型 π 共役系ポリアゾメチンは、A₂B₂ 型 π 共役系ポリアゾメチンが有する性質に加えて、圧電性や焦電性などの新たな機能の発現が期待されている材料であるのにも関わらず、今日に至るまで合成報告例は皆無であった。その背景には、1 分子内にアルデヒド基とアミノ基の両方を有する AB 型モノマーが非常に活性が高く不安定であるため、AB 型ポリアゾメチンを合成するためには他のイミン結合形成反応を利用する必要があった。一方で Aza-Wittig 反応は、1 分子内にアルデヒド基とアジド基の両方を有する AB 型モノマーの安定な単離が可能であるため、Aza-Wittig 重合は特に AB 型 π 共役系ポリアゾメチン合成の有用なツールになると期待できる。

AB 型ポリアゾメチンの合成に先立ち、Scheme 2 に示す AB 型モノマー 1a-d を設計した。モノマー合成は、4-アミノサリチル酸を出発原料として用い、アジド化、エステル化した後、種々のアルキルハライドを作用させることでアルキル化し、DIBAL-H による還元後、デスマーチン試薬により酸化することで、目的の AB 型モノマー 1a-d を良好な収率(overall yields: 40–48%)で合成することに成功した。次に、AB 型ポリアゾメチン 2a-d を得ることを目的とし、Aza-Wittig 重合活性が高い PMePh₂ を用い、80°C で加熱攪拌することで重合を行った(Scheme 2)。得られたポリマー 2a-d の溶解性、及び分子量を Table 1 に示す。その結果、ポリマー 2c 及び 2c*、すなわち側鎖に分岐した長鎖アルキル基を有するポリアゾメチンは、CHCl₃ や THF などの各種汎用有機溶媒

に良好な溶解性を示し、高分子量体のポリアゾメチンを得ることができた。



Scheme 2

Table 1. Solubilities^a and molecular weights^b of poly(azomethine)s

entry	polymer	yield (%)	solubility	M _n	PDI	[α] _D ^{25c}
1	2a	93	—	500	1.80	0
2	2b	81	+—	2000	1.90	0
3	2c	87	+	5300	2.06	0
4	2c*	83	+	6000	1.87	-210
5	2d	76	+—	3300	1.85	0

^a Measured at room temperature (CHCl₃). Key: +, fully soluble; +—, partially soluble; —, insoluble. ^b Determined by GPC (CHCl₃). ^c c 0.06, CHCl₃.

次に、合成したAB型ポリアゾメチン2a-dの電子構造についての知見を得るために、モデル化合物の合成を行った。ポリマー2a-d及びモデル化合物のCHCl₃希薄溶液中における紫外・可視吸収スペクトル測定結果から、ポリマー2a-dはモデル化合物に比べ、約100 nm長波長シフトした位置に極大吸収波長を有することから、合成したAB型ポリアゾメチン2a-dは、高分子主鎖に沿ってπ電子が非局在下していることが明らかとなった。さらに、これらポリマーのTEM観察を行った結果、光学不活性ポリマーでは、数nmオーダーの微小な針状構造体のみが観測されたのに対し、キラルポリマー2c*では、長さ数μmオーダーの、大きなアスペクト比を有する纖維状構造体が観測された。これは、AB型ポリアゾメチン主鎖骨格の持つ大きなdipole moment及び、主鎖間の強いπ-πスタッキングのみならず、側鎖の立体規則性の効果が相まって、ナノファイバー形成を可能にしたと考えられ、このようなポリアゾメチンナノファイバーへの自己組織化は、特に材料化学の観点から重要な知見であると言える。

参考文献

- (1) Miyake, J.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5671–5673.
- (2) Miyake, J.; Tsuji, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3463–3468.
- (3) Miyake, J.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9677–9682.
- (4) Miyake, J.; Tsuji, Y.; Nagai, A.; Chujo, Y. *Chem. Commun.* **2009**, 2183–2185.

高圧原子移動ラジカル重合法による厚膜濃厚ポリマーブラシの合成

辻井 敬亘・許 書堯・大野 工司・福田 猛

Yoshinobu Tsuji, Shu Yao Hsu, Kohji Ohno, Takeshi Fukuda

京都大学 化学研究所

1. 緒言

固体表面に密にグラフトされたポリマー鎖は、分子鎖間の立体障害を避けるべく表面から垂直方向に延伸された分子集合系「ポリマーブラシ」を形成し、材料表面のぬれ性、接・粘着、吸・脱着や摩擦・磨耗・潤滑などの特性を制御しうる。グラフト鎖の表面占有率（モノマー断面積あたりの規格化グラフト密度）が数%程度の比較的低密度のポリマーブラシ（準希薄ポリマーブラシ）は従来から詳しく研究されているのに対して、表面占有率 10 %を超える密度領域は最近までほとんど未開拓の領域であった。当研究室では、リビングラジカル重合（LRP）の利用により、従来達成し得えなかつた高いグラフト密度を有する“濃厚”ポリマーブラシの合成に成功するとともに¹⁾、高伸張・高配向構造をとる、この新しい自発配向組織が、従来の改質表面・界面とは大きく異なる、魅力ある特性一特に、高弾性、超低摩擦性、明確なサイズ排除特性一を発現することを実証した²⁾。さらに、これらの特性が、濃厚ブラシ層の大きな浸透圧と高度に延伸された分子鎖形態、すなわち、エントロピー駆動により発現する、膨潤濃厚ブラシに共通の特性（濃厚ブラシ効果）であると考察するに至り、様々な応用を検討している。しかしながら、濃厚ブラシの膜厚は、常法ではせいぜい 100nm オーダーであり、例えば、硬質微粒子混入によるアブレシブ磨耗が起こりうる場合などではナノ薄膜ゆえの機能制限が存在する。本研究ではこれを克服すべく、高圧条件下での LRP により、グラフトポリマー鎖の超高分子量化、すなわち、グラフト層の厚膜化を検討した。

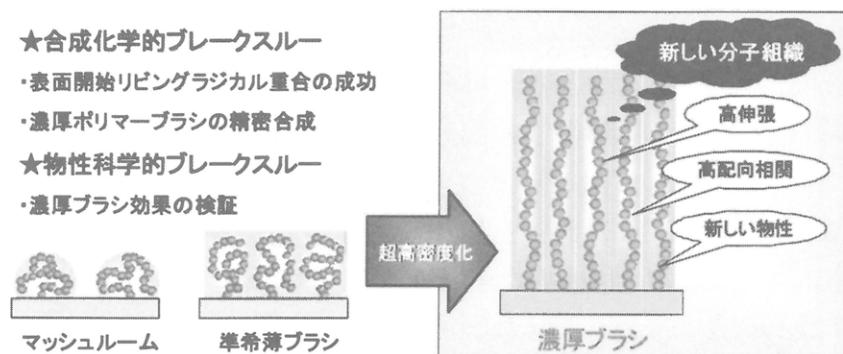


Fig.1 Development of concentrated polymer brushes.

2. 高圧リビングラジカル重合

LRP 法の各素反応を Fig.2 に示す。LRP 法のおいても、成長ラジカル同士の不可逆停止反応が不可避的に起こるため、制御可能な最大分子量に限界がある。この分子量限界を向上させるために、高圧条件下での LRP が有効であった。通常、高圧力下でのラジカル重合では、停止反応が抑制（停止反応速度定数 k_t の減少）、成長反応が促進される（成長反応速度定数 k_p の増大）。これらの効果は LRP を高圧力下で行った場合においても得られ、狭い分子量分布を維持した高分子量ポリマーの合成が期待される。高圧力下での LRP としては、はじめに、可逆的付加裂型連鎖移動(RAFT)重合が検討された^{3,4)}。

当研究室では、高圧重合における原子移動ラジカル重合(ATRP)の優位性、すなわち、ラジカル開始剤を必要としないこと、活性化反応において分子数が変化しないこと、また低分子触媒によって進行するため高圧力下での粘度上昇の影響が比較的小さいことなどに着目し、開始剤に ethyl 2-bromo isobutyrate(EBIB)、触媒に Cu/ligand 錯体（以下、断らない限り、ligand(L) は dinonyl bipyridine(dNbipy)）を用い、加圧下で methyl methacrylate(MMA) の ATRP を試みた^{5,6)}。圧力の増加に伴い、重合速度の増大と分子量分布指数 M_w/M_n の減少を確認するとともに、重合制御性の向上に 2 価銅（可逆的不活性化剤）の添加が有効であることを見いだした。ATRP ではしばしば、仕込み時に 2 価銅を添加せずとも、重合の初期に成長種の一部が停止反応を起こすことでこれを蓄積し、重合の制御を実現するが、高分子量をターゲットとする重合条件では、開始剤濃度が極端に低く重合の制御に十分な 2 価銅が蓄積されないためである。条件を最適化した重合系の実験結果 (GPC 測定結果) を Fig.3 に示す。狭い分子量分布を保つつ、数平均分子量 M_n は重合率に比例して増大し（理論分子量にほぼ一致）、例えば、 $M_n = 6.5 \times 10^6$ 、 $M_w/M_n = 1.38$ の PMMA の合成を達成した。

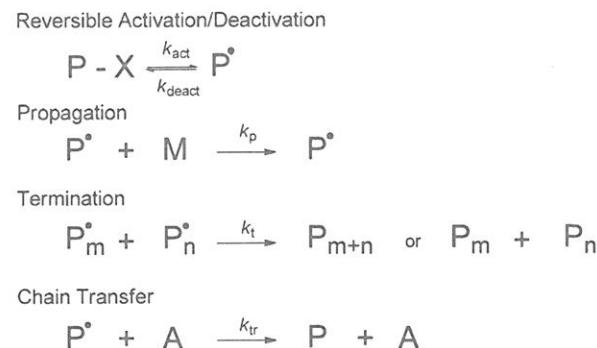


Fig. 2 Basic mechanism of LRP.

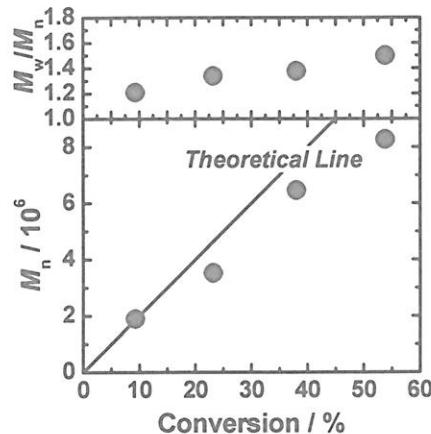


Fig. 3 Plots of M_n , and M_w/M_n , vs. conversion for the ATRP of MMA at 60°C and 500 MPa; $[EBIB]_0 = 0.047$ mM, $[Cu(I)Br/L_2]_0 = 8.4$ mM, $[Cu(II)Br_2/L_2]_0 = 0.085$ mM.

3. 表面グラフト重合への応用：厚膜 PMMA ブラシの合成

3.1 重合制御とグラフト密度

(2-bromoisobutyryloxy)hexyltriethoxysilane (BHE)との反応により開始基を表面固定したシリコン基板を用いて、MMA の高圧 ATRP を行った(Fig.4)。なお、重合制御にあたり、重合溶液にフリー開始剤として EBIB を添加した。仕込濃度: $[EBIB]_0 = 0.047\text{mM}$, $[\text{Cu(I)Br}]_0 = 8.26\text{mM}$, $[\text{Cu(II)Br}_2]_0 = 0.17\text{mM}$ 、 60°C 、500 MPa の条件にて重合を行った結果、グラフト層の乾燥膜厚 L_d は、フリーポリマー（分子量においてグラフトポリマーの指標）の M_n に比例して増大し、比較的狭い分子量分布を有するという実験結果と合わせて、重合制御を確認するとともに、約 2μm に達する PMMA ブラシの合成に成功した (Fig.5a ■)。

しかし、この直線の傾きより見積もったグラフト密度 σ は 0.26 chains/nm^2 となり、常圧下で合成した濃厚 PMMA ブラシの値 ($\sigma \sim 0.6 \text{ chains/nm}^2$) に較べて低い値であった。高圧下においては、成長反応速度が大きくなるため、1回の活性化サイクルで多

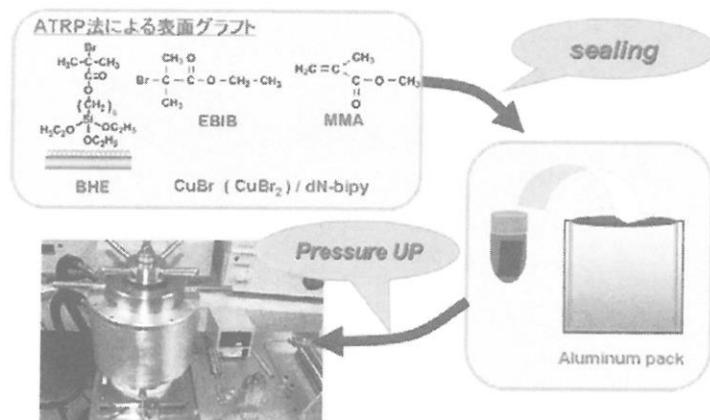


Fig. 4. Schematic illustration of surface-initiated ATRP under high-pressure condition.

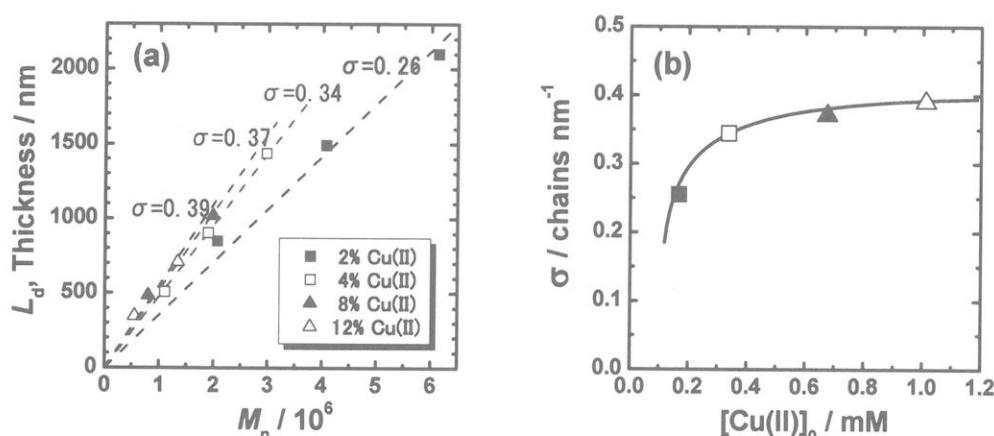


Fig.5 Plot of (a) film thickness vs M_n and (b) graft density vs $[\text{Cu(II)}]$ for the ATRP of MMA at 60°C and 500 MPa; $[\text{EBIB}]_0 = 0.047\text{mM}$, $[\text{MMA}]_0 = 9.35\text{mM}$, $[\text{Cu(I)Br}]_0 + [\text{Cu(II)Br}_2]_0 = 8.42\text{mM}$, $[\text{Cu(II)Br}_2]/([\text{Cu(I)Br}]_0 + [\text{Cu(II)Br}_2]_0) = 0.02$ (■); 0.04 (□); 0.08 (▲); 0.12 (△).

数のモノマーが付加、すなわち、グラフトポリマーの成長度合いのばらつきが大きくなり、これがグラフト密度に影響したと考えられる。加えて、速すぎる成長速度のために、基板表面付近のモノマー濃度が急激に低下し、近傍開始点からの重合が起これにくくなることも予測された。これらの問題を抑制すべく、系中に添加する Cu(II)Br₂ の濃度を増やして重合を行った。不活性化剤である Cu(II)Br₂ の添加により、活性化サイクルのラジカル寿命すなわち付加モノマー数が減少すると期待される。事実、Fig.5a に示すように、重合溶液中の Cu(II)Br₂ 比率を増やすにつれて ($[Cu(II)Br_2]_0 / ([Cu(I)Br]_0 + [Cu(II)Br_2]_0)$ = 0.04(□)、0.08(△)、0.12(△))、乾燥膜厚の M_n 依存性（図中、直線の傾き）は大きくなり、Cu(II)Br₂ の添加効果が確認された。Fig.5b に、これらの直線の傾きより見積もったグラフト密度と Cu(II)Br₂ 濃度の関係を示す。グラフト密度は、約 0.4 chains/nm² を達成した。

また、シリカ微粒子表面へのグラフトにおいて、常圧にて重合を開始し、その後に圧力を上昇させることによって、 $M_n = 1.6 \times 10^6$ 、 $M_w/M_n = 1.26$ 、 $\sigma = 0.46$ chains/nm² の PMMA ブラシを合成することに成功した。微粒子系では特に、重合初期段階での重合速度を抑制し、開始反応が十分に起こった段階で重合速度を上昇させることができ、開始効率すなわちグラフト密度の向上に有効であると考えられる。

なお、このようにして得られた基板および微粒子表面のグラフト密度は、表面占有率に換算すると約 30% となり、濃厚ブラシ領域に達していることを確認した。

3.2 グラフトポリマーの特性解析（切り出しと分子量定量）

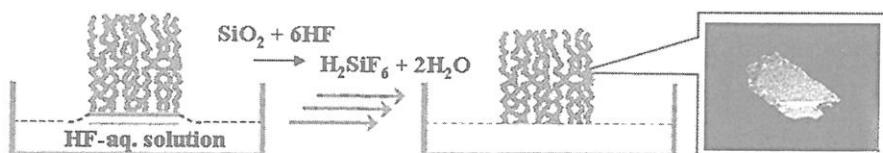


Fig.6 Polymer-brush film cut off from the silicon wafer by HF treatment.

Fig.6 に示すように、グラフト基板を HF 水溶液の水面に浮かせるという簡便な手法により、基板固定された膜の形状をほぼ保ったまま、グラフト膜の剥離に成功した。図中の写真は、剥離した厚さ 500nm の膜であり、干渉色を呈している。水面上に自立膜として剥離することにより、切り出されたグラフトポリマーをほぼ定量的に回収し、GPC 測定を行うことが可能となった。GPC 測定の結果を、フリーポリマーと

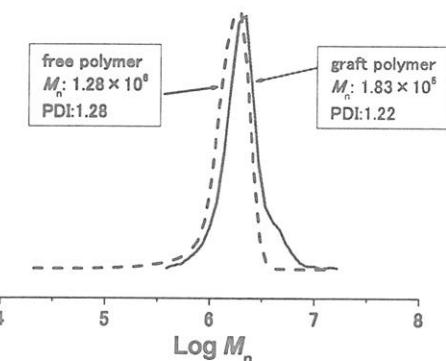


Fig.7 GPC traces of PMMA brush synthesized by high-pressure ATRP and its free polymer.

比較して、Fig.7に示す。図より、グラフトポリマーはグラフト結合点にてほぼ完全に切り出されたこと、その分子量および分子量分布は対応するフリーポリマーの値に近いことが明らかとなった。従来、(常圧下で合成した) 濃厚ポリマーブラシでは、その膜厚が薄い

(グラフト量が少ない)ため、平板基板から切り出して、その分子量を直接定量することは困難であり、しばしば、より大きい表面積を持つ微粒子系が用いられてきた。今回、厚膜化(グラフト量の増大)により、比較的小さな基板(1cm²程度)でグラフトポリマーの分子量定量が可能となった。膜厚(分子量)の異なる試料についても同様の実験を行い、グラフトポリマーとフリーポリマーの分子量比較を行った

(Fig.8, 9)。シリカ微粒子にグラフトした場合と同様に⁷⁾、平板基板上に成長したグラフトポリマーでも、重合率によらず、フリーポリマーの M_n と M_w/M_n がよい指標となることが実証された。

4. 高圧 ATRP による PS ブラシの合成

次に、styrene(S)の高圧 ATRP を行い、厚膜 poly(styrene) (PS) ブラシの合成を試みた。MMA に較べて、S は熱重合を起こしやすく(特に高圧では)、高分子量体合成には重大な問題となる懸念される。事実、60°C、500 MPa では熱重合が進行した。この問題を解消すべく、重合温度とモノマー濃度(溶媒希釈による)を下げて重合を行った。ただし、重合速度の低下を補うべく、ligand として dNbipy よりも触媒の活性化速度定数を大きくする tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine(Me₆T

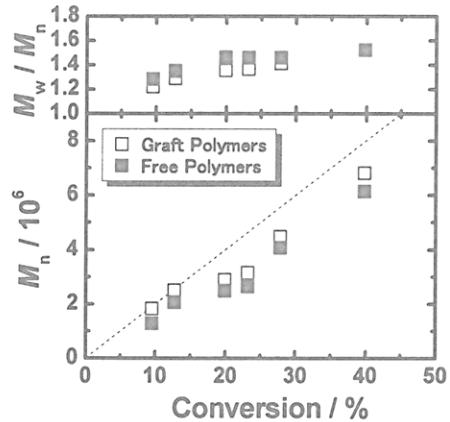


Fig.8 Plots of M_n , and M_w/M_n of graft and free polymers as a function of conversion for the high-pressure ATRP of MMA.

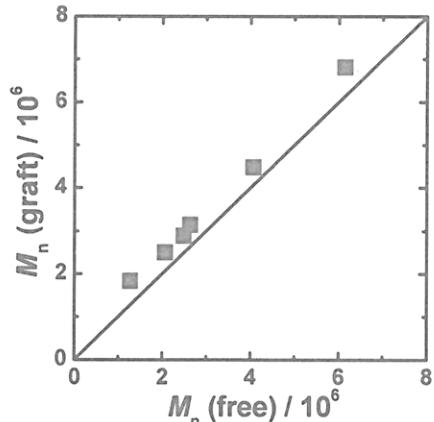


Fig.9 Plot of M_n of graft polymers vs that of free polymers for the high-pressure ATRP of MMA.

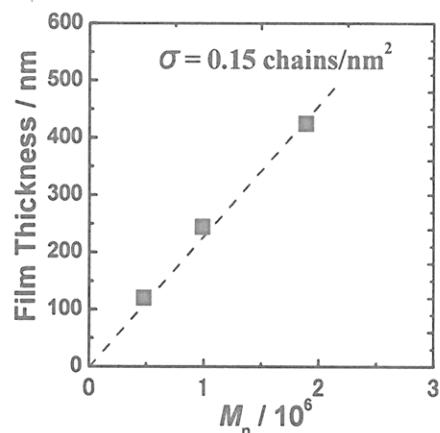


Fig.10 Plot of film thickness vs M_n for the high-pressure ATRP of styrene at room temperature and 500 MPa; [EBIB]₀ = 0.087 mM, [S]₀ = 8.70 mM, [Cu(I)Br]₀ = 2.19 mM, [Cu(II)Br₂]₀ = 0.42 mM.

REN)用いることにした。 $[EBIB]_0 = 0.035\text{mM}$, $[\text{Cu(I)Br}]_0 = 0.88\text{mM}$, $[\text{Cu(II)Br}_2]_0 = 0.17\text{mM}$, 10wt%DMF & 50wt% anisole の条件下、室温、500 MPa にて重合を行った結果、時間の経過とともに狭い分子量分布を維持したまま分子量は増加し、 $M_n = 1.9 \times 10^6$ 、 $M_w/M_n = 1.30$ の PS の合成に成功した。重合制御という観点では一定の成果を達成できたが、Fig.10 に示すように、グラフト密度は 0.15 chains/nm² となり、目標の 0.4 chains/nm² より低い値であった。これについては、先の PMMA 系と同様に、触媒量の最適化により活性化頻度を調整し、改善する予定である。

5. 結言

高圧下における LRP 法により、超高分子量かつ狭い分子量分布の高分子合成が可能となり、本研究では、これを表面グラフト重合に適用し、ミクロンオーダーの膜厚を有するポリマーブラシの合成に成功した。グラフト密度の向上には、重合制御に加え、重合条件の最適化（活性化・不活性化頻度）が重要であることを見出した。グラフト（ポリマーブラシ）層の膜厚の増大により、濃厚ブラシの構造・物性における新規性を生かした用途の範囲拡大が期待される。

参考文献

- 1) Ejaz M, Yamamoto S, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, *Macromolecules* **31**, 5934 (1998).
- 2) (a) Tsujii Y, Ohno K, Yamamoto S, Goto A, Fukuda T, *Adv. Polymer Sci.* **197**, 1 (2006);
(b) Fukuda T, Tsujii Y, Ohno K, *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis Materials Properties Applications*, ed Matyjaszewski K, Gnanou Y, Leibler L, Wiley-VCH, Chapter 11, 2007.
- 3) Arita T, Buback M, Jenssen O, Vana P, *Macromol. Rapid Commun.*; **25**, 1376 (2004).
- 4) Rzayev J, Penelle J, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1691 (2004).
- 5) Arita T, Kayama Y, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, *Polymer* **49**, 2426 (2008).
- 6) 重合系を異にするが、Matyjaszewski らも高圧力下における ATRP を報告している；
Kwiatkowski P, Jurczak J, Pietrasik J, Jakubowski W, Mueller L, Matyjaszewski M, *Macromolecules*, **41**, 2426 (2008).
- 7) Ohno K, Morinaga T, Koh K, Tsujii Y, Fukuda T, *Macromolecules* **38**, 2137 (2005).

高分子流動結晶化における中間相の役割

(京大化研) 松葉豪、趙雲峰、藤原哲明、友久寛、寺谷誠
西田幸次、金谷利治

1. はじめに

高分子の結晶化はその一元連結性により、低分子有機化合物の結晶化とは非常に大きな相違を示す。静置場での結晶化においては、高分子鎖が非常に長くかつ溶融状態では高分子鎖同士が絡み合っており、それをすべてほぐして結晶化することができないため、結晶化度が 100%にならない。そのため、結晶（通常、折りたたみ鎖によるラメラ晶）と非晶の織りなす高次構造を形成し、それが巨視的物性に大きく影響を与える。さらに、高分子鎖が比較的剛直な場合には、剛直セグメントがメソゲンのような役割を果たして液晶化に近い現象が起こる。その液晶化が結晶格子生成に以前に起こる場合には、結晶前駆体（中間相）として高次構造（もしくはその鋳型）が生成することになる。以前梶慶輔先生を中心に我々の研究室で明らかにしたスピノーダル分解支援型の結晶化機構がこれに対応する[1]。ただし、すべての条件でスピノーダル分解支援型の結晶化が起こるのではなく、多くの場合、特に融点近傍の低い過冷却条件では古典的な核形成・成長型の結晶化機構が主体である。

高分子結晶化のもう一つの大きな特徴は、外場、特に流動場の影響を大きく受けることである[2]。伸張流動やせん断流動を高分子融体に印加すると、高分子鎖は伸張すると同時に配向を起こす。この影響により、高分子結晶化において核形成が促進されると同時に、配向した構造・モルフォロジーの生成が起こる。当然ながら、異方的な配向構造は巨視的物性に大きな影響を与えるため、流動場結晶化に対しては学術的な関心だけでなく、産業応用的観点からも大きな興味が向けられてきた。その最大のものは、超強力・超高弾性率纖維の開発であろう。高分子鎖を完全に引き延ばし、完全に結晶化させることができれば、その理論強度は非常に高くなることは容易に計算できる。すなわち、如何にして高分子鎖を伸張させ、かつ配向させるかが問題となる。溶液系ではゲル紡糸が行われ、また融体からの結晶化では超高分子量成分の利用や極端な延伸条件が試してきた[2]。その研究過程で、いわゆるシシケバブ構造が見つかり、その特異なモルフォロジーと超強力・超高弾性率纖維の分子構造的な起源であるとの興味から非常に多くの研究がなされてきた[2]。我々が研究を始めたきっかけも同様である。しかし、いまだにシシケバブ生成の機構には多くの不明な点が残されている。例えば、分子量の影響、分子量分布の効果、分子運動の影響、流動の種類・強さの影響、鎖伸張と結晶化の関係、鎖の配向と結晶化の関係、また分子量分布が広い場合に分子量分別が起こらないのか、どのようにして分子鎖の長さよりも非常に長い (μm スケール) のシシが生成するのか、などである。最近の放射光 X 線、中性子、レーザー光散乱などの測定技術の向上により新たな視点からの研究が近年なされるようになり

[3]、新たな局面を迎えていた。我々の研究グループでも、数年来これらの技術を駆使して流動場での高分子の結晶化に関する研究を進めてきた[4,5]。その中の一つのトピックは、シシケバブ形成以前に現れると思われるシシ前駆体である[6,7]。いまだにその実態は明確ではないが、我々はシシケバブ生成にとり、この前駆体の果たす役割は大きいと考えている。

本研究では、アイソタクチックポリスチレン(iPS)およびポリエチレン(PE)を用い、iPSでは融点 T_m 以上でのせん断流動場での構造形成を偏光解消光散乱、偏光顕微鏡、広角・小角X線散乱を用いて測定し、またポリエチレンについて、平衡融点 T_m^0 以上での配向構造（これが、シシケバブ前駆体かどうかはまだ議論の余地がある）の生成について調べた。まだ、最終的な結論を得ていないが、実験的には大きな進展を見せたので、報告する。

2. 実験

試料には分子量 $M_w=40$ 万、分子量分布 $M_w/M_n=2.0$ のアイソタクチックポリスチレン(iPS)と比較のためにアタクチックポリスチレン(aPS、 $M_w=40$ 万)を用いた。DSCにより $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定したiPSの融点 T_m は 223°C であった。ポリエチレン(PE)については、低分子量のもの($M_w=58,600$)と超高分子量のもの($M_w=2,000,000$)を用い、超高分子量成分を1.5wt%含むブレンドを試料とした。低分子量PEと超高分子量PEの分子量分布はそれぞれ、 $M_w/M_n=8$ と12である。

偏光解消光散乱は共焦点の原理を用いた自作の装置[8]を用いた。広角X線散乱は、SPring-8のBL40B2、小角X線散乱はSPring-8のBL40B2およびフォトンファクトリー(PF)のBL10C、BL15Aにそれぞれ設置された装置で行った。せん断流動の印加および試料温度の制御はリンカム社製加熱せん断セルCSS-450を用いた。せん断速度とせん断ひずみに関しては、特に断りがないかぎり 30s^{-1} および12000%である。試料の厚みは $300\mu\text{m}$ である。各試料の結晶化における温度履歴はそれぞれの結果を述べるときに示す。

3. 結果と考察

まずiPSの結果について示す。iPSの平衡融点に関しては、これまでの結果から現時点ではStroblら[9]の報告がもっとも信頼できると考えられる。図1に今回の実験での結晶化における温度条件を示すが、平衡融点 T_m^0 としてはStrobl等の値($=284^\circ\text{C}$)を採用している。前回の化纖講演会でiPSの結果については

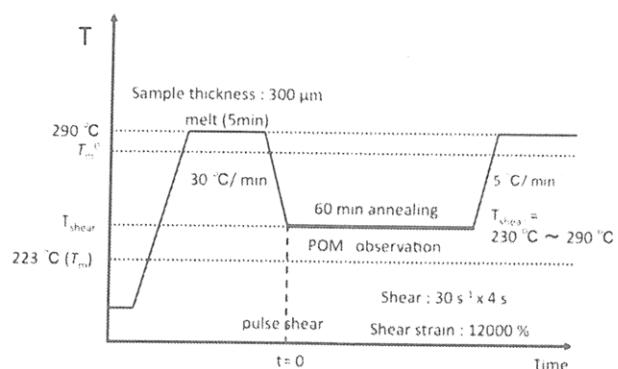


図1. iPSのせん断印加流動結晶化実験における温度履歴。
融点以上かつ平衡融点以下の実験。

議論をした。それによると、融点以上かつ平衡融点以下の温度でパルス的せん断流動を印加すると太さが $20\text{--}30 \mu\text{m}$ 、長さが数百 μm の配向物（本論文では、ここで出現する配向構造を配向物と表現する）が偏光解消光散乱や偏光顕微鏡で観察された。それらは、WAXS 測定の結果、その精度内では結晶ではなかったが、融点以上でアニールしても非常に長時間（24 時間以上）消滅しなかった。また、融点以下に降温するとシシケバブ構造が出現し、シシケバブ生成の前駆体もしくは核として働いた。しかし、 $\sim 270^\circ\text{C}$ 付近以上の温度では、一旦は生成するが数分以内に消滅した。このことより、配向物の緩和（もしくは安定性）が平衡融点より少し下の温度で大きく変化することが示唆された。すなわち、配向物の安定性に「高分子が結晶性である」ことが効いていることが示唆された。

今回の実験では、まず結晶性であることが本現象において重要であることを示すため、非晶性高分子である aPS について同様の実験をすることから開始した。図 2 にアイソタクチックポリスチレン(iPS)とアタクチックポリスチレン (aPS) のせん断印加中、せん断終了直後およびせん断後 10 分経過後の偏光顕微鏡像を示す。せん断印加温度およびアニール温度は、 250°C である。せん断印加中については、aPS, iPS とともに、せん断に平行方向に配向した構造が形成した。しかし、せん断印加を終了すると配向が緩和し画面は暗くなった。特に、非晶性高分子である aPS は完全に配向が緩和し、溶融体と同様に完全に等方的となった。10 分間アニールしても配向構造はまったく観測されなかった。一方、結晶性高分子である iPS は、せん断中に形成した配向の大部分は緩和し、等方的な構造になるものの、一部の配向構造は緩和することなくそのまま存在し、10 分以上アニールさせても存在した。これらのことから、せん断印加中は結晶性、非晶性にかかわらず、配向が観測されるが、せん断印加終了後に μm スケールの配向構造が存在しているのは、結晶性の iPS のみであり、この配向構造は結晶性高分子に特有のものであることがわかった。

次に初期融解温度を平衡融点以上の 290°C に設定して、調べる温度範囲を広げると同時に、融点以上で生成する配向物の「緩和機構」について調べた。すなわち、融点と平衡融点の間の温度でせん断流動を印加し、同一温度でアニールして配向物の大きさの緩和を観察した。図 3 にせん断印加後における配向物の太さと長さの時間変化を種々の温度について示す。図 2 (b) からも分かるように、配向物はまれにしか生成しないため、図 3 に示した太さおよび長さは 30~40 本の配向物の値を平均したもので

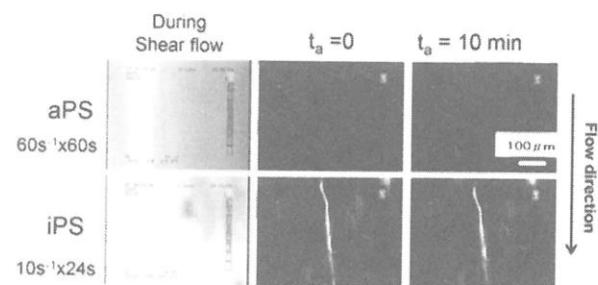


図2. アイソタクチックポリスチレン(iPS)とアタクチックポリスチレン(aPS)のせん断印加中、せん断終了直後およびせん断後10分経過後の偏光顕微鏡像

ある。太さについても長さについても、まず比較的時間の速い領域で(500秒以内)に緩和が見られるが、その後ほとんど緩和しない成分が観察される。また、温度が~275°Cを超えるとほとんどすべての成分は速く(500秒以内)で緩和し、長時間成分は観測されなくなる。図3のデータは30~40本の配向物の平均であるが、1本の配向物についても、同様に速い緩和と遅い緩和(ほとんど緩和しない成分)が観察される。図4に1つの配向物の太さと長さの時間変化を示した。このことは、測定した系中に緩和の速いものと遅いものが独立に存在し、平均として2成分になっているのではなく、275°C以下では各配向物が2成分の緩和を内在していることを示している。

この観察事実は示唆に富むものである。1つは、275°C以下の温度では何らかの安定機構が働き、かなり安定に存在できる構造が存在するが、それ以上の温度では生成はされるが、安定化の機構が働かずに直ぐに緩和することである。すなわち、275°C付近に安定化機構の変化があることを示唆する。さらに、生成した各配向物がそれぞれ早く緩和する過程とほとんど緩和しない過程をとも示すということは、275°C以下では安定化機構が働く構造と安定化機構が働かない構造の2つが内在していることを示唆する。

安定化機構とはなにか、また安定化機構の働く構造と働く構造の2つが共存する高次構造をどのように理解するかが次の問題である。まず、安定化機構について考える。本実験は平衡融点以下で行われており、もし配向物中に非常に大きな結晶が存在していたならそれらは平衡融点(もし、サイズがある程度小さいならば、サイズに見合った温度)までは融解せず、配向物を安定に存在させると考えられる。安定化機構への1つの提案である。この考えは、以前の報告[7]で議論した硬直セグメントによる液晶的構造による安定化機構よりも現時点ではもっともらしい。次に議論すべきは、なぜ一つの配向物に安定化機構が働く構造と安定化機構が働く構造の2つが内在するのかという問題である。iPSではなくPEについてであるが、最近以下のような報

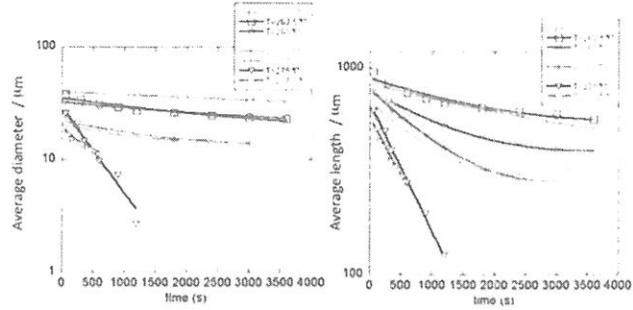


図3. 融点以上の種々の温度におけるせん断印加後における配向物の太さ(直径)と長さの時間変化。太さおよび長さは30~40本の配向物の値を平均したものである。

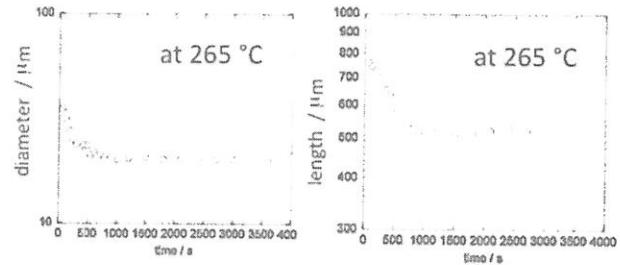


図4. 265°Cにおけるせん断印加後における1本の配向物の太さ(直径)と長さの時間変化。

告がなされた[10]。融点より少し上の温度でナノメートル(nm)スケールのシシ前駆体を SAXS を用いて調べた結果、図 5 に示すようなシシ構造に対応する SAXS 強度の減衰が観察された。すなわち、せん断流動印加直後に速い減衰が観測され、その後、SAXS 強度はほとんど減衰しなかった。また同時に、非常に少量であるが WAXS による結晶化度増大が観測された。これらの観察に対して、ある臨界サイズより大きな nm スケールのシシ前駆体は生き残るが、それ以下のものは直ぐに減衰すると結論されている。また、消滅する臨界サイズより小さい前駆体の減衰速度はレプテーションの緩和に一致することが示されている。すなわち、nm サイズの臨界の大きさがあり、そのサイズを超える結晶が

(非常に微量ではあるが) 生成できるかどうかにより、シシ前駆体が生き残れるかどうかが決まることになる。この観察を認め、我々の結果を解釈すると次のようになる。すなわち、融点以上かつ平衡融点以下の温度範囲で、せん断流動を印加することにより生じる μ m スケールの配向物は、nm スケールの大きな結晶が架橋点となったフィリンジドミセルのような構造ではないかと推察される(図 6)。また、大きな結晶が流動印加により初めに生成し、その後 μ m スケールの配向物の回りに比較的小さな結晶前駆体が生成するため、それらは早く融解してしまい配向物の太さや長さの速い減衰を与える。一方、流動印加により初めに生成した大きな結晶は臨界サイズを超えていたため十分長く生き残るものと考えられる。言い換えれば、ここでの安定化機構は少数の大きな結晶の生成に他ならない。しかし、なぜせん断流動印加で大きな結晶が生成するかについては、現時点では何ら回答を持たない。

さて、次にポリエチレンの前駆体について述べよう。以前の実験で[4]、PE やアイソタクチックポリプロピレン(iPP) に融点以下でパルス的せん断流動を印加した際に次のような現象を観察した。せん断印加の途中では分子鎖配向のため偏光解消光散乱強度は観察されるが、せん断流動を止めるとすぐに散乱強度は消失し、配向が急減に減衰することを示した。その後いくらかの誘導期が存在し、次に散乱強度を観察す

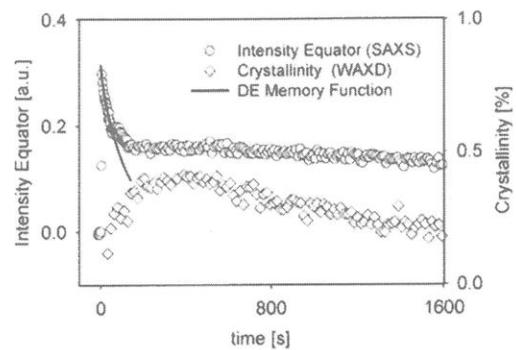


図5. 142°Cでポリエチレン融体にパルスせん断を印加後における SAXS および WAXS 強度の時間発展[10]。SAXS 強度の初期の減衰は、Doi-Edwards モデルで再現できる。



図6. nmスケールの非常に微量な大きな結晶(網掛け部分)が架橋点となり μ mスケールの配向物を形成する模式図。融点以上のアニールにより臨界サイズ以下のnmスケールの結晶は融解し、 μ mスケールの配向物サイズが減少する。

るときにはせん断流動とは平行方向にスリリーク状の散乱が観測される(図7)。すなわち、せん断印加により一旦分子鎖は配向するが、それが緩和した後も「見えない」何らかの配向構造が存在し続け、それが結晶の前駆体として働くと考えられる。このような配向物と上述のiPSの配向物の関係を明らかにするために実験を行った。

本実験では、図8に示すような温度履歴を採用した。すなわち、PEの平行融点 T_{m^0} ($\sim 142^\circ\text{C}$)[11] 以上でせん断流動を印加し、その後降温後(しかし、平衡融点以上)でせん断流動を印可して所定の時間アニールしてから、通常の融点 T_m 以下の温度($=129^\circ\text{C}$)にクエンチして結晶化過程を観察した。せん断速度 96 s^{-1} 、せん断ひずみ 9600 %における結果の一例を図9に示す。平衡融点以上の 154°C でせん断を印加し、同じ温度でアニールしても偏光解消光散乱では全く何も観察されない。しかし、結晶化温度 129°C にクエンチすると、はじめの誘導期では何も観察できないが、やがて結晶化が始まりストリーク状の散乱が流動印加方向とは垂直に方向に表れる。すなわち、平衡融点以上でせん断を印加し、かつある程度の時間アニールしても、せん断印可により持ち込まれた「見えない」配向は緩和することなく、配向結晶(シシ結晶)の前駆体として働くことを示している。しかし、図9に示すように、アニール時間を長くするとストリーク状の散乱が見え始める時間(誘導期)が遅くなり、十分に長いアニール(~ 15 分)をすると生成する結晶は当方的になり、せん断により持ち込まれた「見えない」配向は完全に緩和していることが分かる。平衡融点以上では結晶化することは考えられず、平衡融点以上での配向物は安定化されないはずである。そのため、この緩和は分子運動から予想されるレプレーションにより決まる予想される。それを確認するため、まず μm スケールの「見えない」配向物の緩和時間(せん断流動の効果が消える臨界時間)を以下のようにして見積もった。すなわち、平衡融点以上の各温度で、アニール時間を変化させ、結晶化温度(129°C)にクエンチした際に配向物が観測されるのかどうか、および結晶化誘導期が静置場(せん断流動を印加しない場合)のそれよりも短くなったかどうかにより、見積

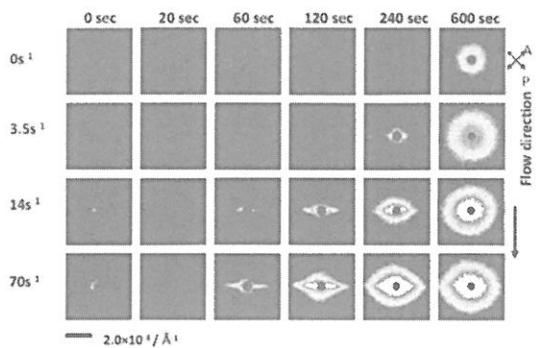


図7. 132°C でアイソタクチックホリプロピレンにせん断流動を印加した後における偏光解消光散乱強度の時間発展[4; Ogino et al. 2006]。

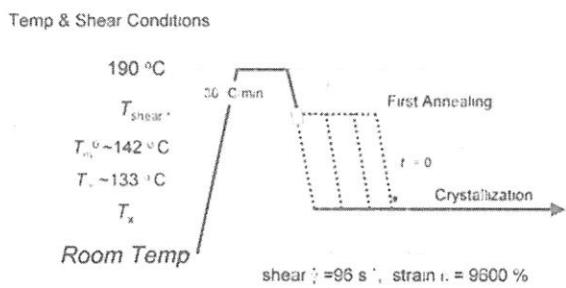


図8. PEブレンドのせん断印加流動結晶化実験における温度履歴。平衡融点以上での実験

もった。各温度における配向物の緩和時間（臨界時間）を図10に示す。例えば、配向構造が観察される臨界アニール時間は154°Cで15分（900秒）である。

一方、レプテーション時間を1.5wt%のブレンド試料について、見積もったところ~3秒となった。

これは、154°Cでの

臨界のアニール時間（900秒）に比べて非常に短く、平衡融点以上であるにも拘らず、 μm スケールの配向物の緩和時間は分子運動だけでは決定されていないことを示唆する。これについて、どのような遅化の機構が考えられだろうか？せん断により伸張された鎖は、一本だけではないであろ

う。特に本論文で問題にしている配向物は μm のスケールであり何本もの鎖が伸張し、それらが平行配向化していると考えられる。それらが緩和するためには、1本の鎖が独立に緩和することは不可能であり、何本かの鎖の協同的運動が要求されると考えられる。このような協同運動緩和は通常のレプテーションよりも遅いと考えられ、これが臨界のアニール時間がレプテーションよりも長い理由と考えられる。

今回の実験では、iPSについては融点以上で平衡融点以下の温度で行い、またPEについては平衡融点以上の温度での実験となった。ここで述べた物理的描像より精度よく確かめるために、iPSの平衡融点以上での実験およびPEでの融点以上で平衡融点以下の実験を実施する必要がある。現在その準備を進めている。

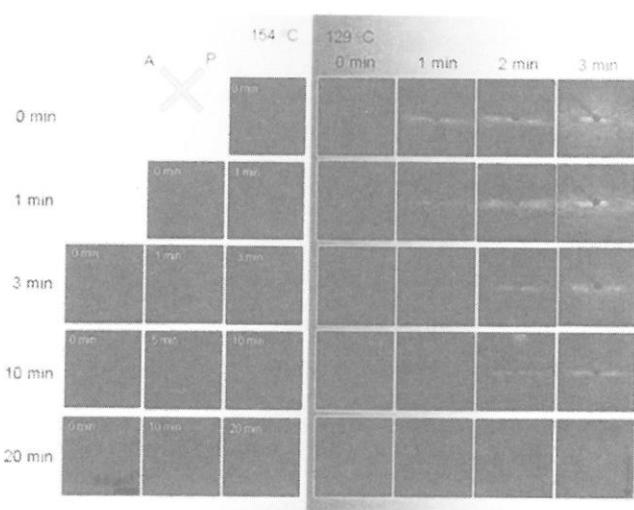


図9. PEブレンドに154°Cでせん断流動を印加し、所定の時間アニール後、129°Cにクエンチして結晶化させた際ににおける2D偏光解消光散乱強度の時間発展。

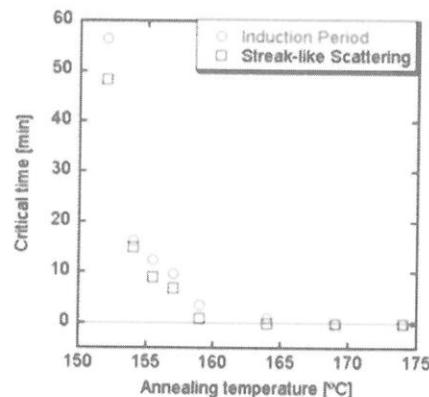


図10. PE結晶化温度(129°C)にクエンチした際に配向物が観測されるのかどうか、および結晶化誘導期せん断流動を印加しない場合よりも短くなったかどうかにより、見積もった臨界のアニール時間

- [1] Kaji K. Nishida K. Kanaya T. Matsuba G. Konishi T. Imai M., *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *191*, 187-240.
- [2] 例えば、Keller, A.; Kolnaar, J. W. H., In *Processing of Polymers*, Meijer, H. E. H., Eds.; VCH: New York, **1997**; pp.189-268.
- [3] Somani, R. H.; Hsiao, B. S.; Nogales, A.; Fruitwala, H.; Srinivas, S.; Tsuo, A. H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5902-5909. Somani, R. H.; Young, L.; Hsiao, B. H.; Agarwal, P. K.; Fruitwala, H. A.; Tsuo, A. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9096-9104. [4]中の文献を参照。
- [4] Fukushima, H.; Ogino, Y.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T. *Polymer* **2005**, *46*, 1878-1885; Ogino, Y.; Fukushima, H.; Matsuba, G.; Takahashi, N.; Nishida, K.; Kanaya, T. *Polymer* **2006**, *47*, 5669-5677; Ogino Y, F. H., Takahashi N, Matsuba G, Nishida K, Kanaya T *Macromolecules* **2006**, *39*, 7617-7642; Matsuba G, Sakamoto S, Ogino Y, Nishida K, Kanaya T, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7270-7275; Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, Nishida K, Shimazu H M, Shinohara T, Oku T, Suzuki J, Otomo T, *Macromolecules* **2007** *40*, 3650-3654.
- [5] Kanaya T, Matsuba G, Nishida K , in POLYOLEFIN COMPOSITES, Nwabunma D and Kyu T Ed., Chapter 19, **2007**, 552-576; Kanaya T, Matsuba G, Ogino Y, Takahashi N, Nishida K, *Polymer Journal* **2007**, *39*, 1085-1097.
- [6] Kanaya, T.; Takayama, Y.; Ogino, Y.; Matsuba, G.; Nishida, K., In *Progress of Understanding of Polymer Crystallization, Lecture Notes in Physics*, Reiter, G. and Strobl, G., Eds.; Springer: Berline, **2006**; pp.91-99.
- [7] Hayashi Y, Matsuba G, Zhao Y, Nishida K, Kanaya T, *Polymer* **2009**, *50*, 2095-2103 .
- [8] Nishida K; Ogawa H; Matsuba G; Konishi T; Kanaya T, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, in press.
- [9] Al-Hussein M; Strobl G, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1672-1676.
- [10] Balzano L., Kukalyekar N., Rastogi S., Peters G. W. M. Chadwick J. C., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *100*, 048302
- [11] Kim MH, Phillips PJ, and Lin JS. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 154-170.

高性能電磁波吸収体：高分子鎖の選択的吸着と相分離を利用したナノカーボンのネットワーク形成

高橋雅興・西川幸宏・向井夏彦・石川隆士・木村和樹

M. Takahashi, Y. Nishikawa, N. Mukai, R. Ishikawa, K. Kimura

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

高度通信情報化とともに放射電磁波の増大、利用周波数領域の多様化により、電磁波が環境に与える影響が問題となってきている。たとえば電子機器の誤作動を引き起こす電磁干渉 (Electromagnetic Interference: EMI) が大きな問題となっている。このような背景のもとで、最近では特に多用される 1 GHz 以上の帯域に適応できる電磁波吸収体の開発が急務となっている。本研究では、この帯域における吸収性能に特に優れた電磁波吸収体を創製する。目標は 95% 以上の吸収率である。ナノカーボン粒子などの導電性粒子を高分子マトリックス中に分散させたコンポジットの電磁波吸収の原理は、導電電流の発生→誘電損失の増大による、電磁波エネルギー→熱エネルギーの変換である。すなわち、高性能の電磁波吸収体を創製するためには、高分子マトリックス中でナノカーボンを効率的に連結してネットワークを形成し、導電性を極限まで高めることがキーポイントとなる。

本研究の目的は次の 3 つを明らかにすることである。すなわち、1) ナノカーボンの効率的なネットワーク形成法、2) ネットワーク形成状態と導電性・誘電性・電磁波吸収性能の相関、3) 高性能電磁波吸収体の創製条件、の 3 つである。効率的なネットワーク形成のためには、一次粒子が球状のカーボンブラック (CB) よりも、粒子同士の接触機会が圧倒的に高くなる纖維状のカーボンナノファイバー やカーボンナノチューブ (CNT) が有利である。現在 CNT (特に単層カーボンナノチューブ) の孤立分散化の方法については世界中で精力的に研究されているが¹⁾⁻⁵⁾、孤立分散化した CNT を望む形態のネットワークにするところまでは至っていない。本研究では、CNT より分散制御が容易な気相成長炭素纖維 VGCF を中心として、高分子鎖とナノカーボンの相互作用を利用した分散制御について述べる。

2. 高分子-ナノカーボン間の界面エネルギー

ナノカーボン粒子たとえば CB は、単体高分子マトリックス中で粒子間の強い相互作用により種々の形態とサイズの凝集体を形成する^{6),7)}。CB もナノファイバー VGCF も単体高分子中では効率的なネットワークを形成することはできず、高い導電性発現のためのパーコレーションしきい値として、通常 CB では十数%以上、VGCF では数% 以上の充填が必要である。一方、2 成分高分子ブレンド中では、CB や VGCF は片方の成分に局在することが多い^{8),9)}。CB や VGCF の局在化には、まず高分子-カーボン間の界面エネルギーが重要であると考えられる。しかし、この界面エネルギー γ_{12} は

実験的に直接には求まらず、高分子とカーボンの表面エネルギー γ_1 と γ_2 の実験値から、次式にしたがって計算で求めることになる。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (1)$$

ここで上添字の d と p は、表面エネルギー γ に対する分散力成分と極性力成分を表す ($\gamma = \gamma^d + \gamma^p$)。表 1⁸⁾⁻¹⁰⁾ および表 2^{8),9)} にそれぞれ高分子とナノカーボンの表面エネルギーの成分 γ^d , γ^p を示す。文献によって若干値が異なるが、ここでは Wu らによる値⁸⁾ を主に採用している。

表 1 高分子の表面エネルギーの成分および CB, VGCF との界面エネルギー

Polymer	γ^d	γ^p	γ_{p-CB}	γ_{p-VGCF}
PS	37.0	3.7	13.2	12.4
PMMA	33.2	7.9	16.5	16.1
HDPE	35.7	0	17.6	15.7
PP	29.7	0.4	19.8	18.2

(単位は全て [mJ/m²])

表 2 CB と VGCF の表面エネルギーの成分 (単位は全て [mJ/m²])

Carbon	γ^d	γ^p
CB	94.5	3.6
VGCF	92.1	2.6

表 1 の右端の 2 列が式(1)に従って計算した界面エネルギーの値である。PS 側鎖の 6 員環の存在を反映して PS とナノカーボンの間の界面エネルギーが最も低くなっている。他の要因がなければ、PS は CB や VGCF と最もなじみが良いことになる。界面エネルギーは以下、CB では PMMA, HDPE, PP の順番に高くなり、VGCF では HDPE, PMMA, PP の順番に高くなる。

3. 高分子ブレンドの共連続構造を利用したナノカーボンの分散制御

共連続構造についてはその 3 次元構造観察が文献 11 に、共連続構造を利用したセラミックスの分散制御が文献 12 にあるので参考願いたい。表 1 に示す高分子では PS/PMMA と PP/HDPE の界面エネルギーが 2 mJ/m² 以下と小さく、粘度が同程度の成分を 50:50 付近の組成で溶融混練し、共連続構造を取らせることができる。図 1 に、アセチレンブラック AB を PS, PMMA と共に 200°C で溶融混練・熱プレスした試料の SEM 画像を示す。PS, PMMA の重量平均分子量 Mw はそれぞれ 1.83×10^5

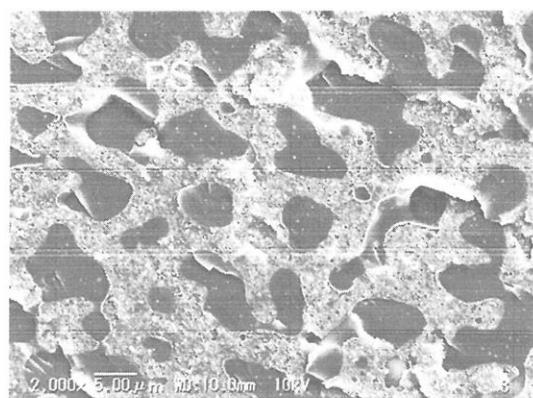


図 1 PS/PMMA/AB (46/46/8) 試料における AB の局在

と 3.5×10^4 であり、重量組成は PS/PMMA/AB = 46/46/8 である (AB は 4.7 vol%)。AB の一次粒子の平均直径は 20 nm であり、図 1 には大きい凝集体しか見えていないが、AB がほとんど PS 相に局在していることがわかる。高倍率の FE-SEM 画像でもこの局在を確認している。PS 相への局在は、組成を変えて海島構造とした試料、および PS や PMMA に対する選択性溶媒によるエッチングで充分確認している。

同じ PS/PMMA をマトリックスとし、カーボンを VGCF とした結果を図 2 に示す。重量組成は PS/PMMA/VGCF = 50/50/5 で VGCF の分率は 2.9 vol% である。VGCF の直径は 150 nm、長さは 10 – 20 μm であり、VGCF の熱運動の遅さを考慮して 180°C で 6 時間アニールしている。AB の場合と同様 VGCF は PS 相に局在する。

図 3 に、PP/HDPE/VGCF (40/60/2) の SEM 画像を示す。PP, HDPE の平均分子量はそれぞれ $M_w = 4.6 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 5.3$) と $M_w = 2.3 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 4.5$) である。粘度の低い PP の分率を少なくして共連続構造を保つようにしている。図は、200°C で溶融混練・熱プレス後急冷した試料の結果である。VGCF の分率が 0.95 vol% と少ない場合を示すが、数 vol% でも図 3 と同様に VGCF は HDPE に局在する。

PS/PMMA のように分子鎖の屈曲性があまり高くないものの同士のブレンドや、PP/HDPE のように屈曲性の高いものの同士のブレンドでは、ナノカーボンは界面エネルギーの低い方の相に局在する。この場合は表 1 のような比較が有効であり、局在を予想することができる。1 成分中へのナノカーボンの局在によって、パーコレーションしきい値は単体高分子の場合の半分以下にすることができる。しかし、PS/HDPE や PMMA/HDPE のように屈曲性が大きく異なる高分子のブレンドでは、界面エネルギーからの局在予測が全く通用しない⁸⁾。また、PS/HDPE や PMMA/HDPE では界面エネルギーが大きくて、粘度や組成を調整しても共連続構造が得られない。次章ではこのような系におけるナノカーボンの分散制御について述べる。

4. 高分子鎖の選択性的吸着と相分離を利用したナノカーボンのネットワーク形成

図 4 に、CB や VGCF の末端のような粗い表面に吸着した高分子鎖の形態を模式的に示す。CB の表面はフラクタルになっており¹³⁾⁻¹⁵⁾、1 nm - 100 nm にわたって粗いこ

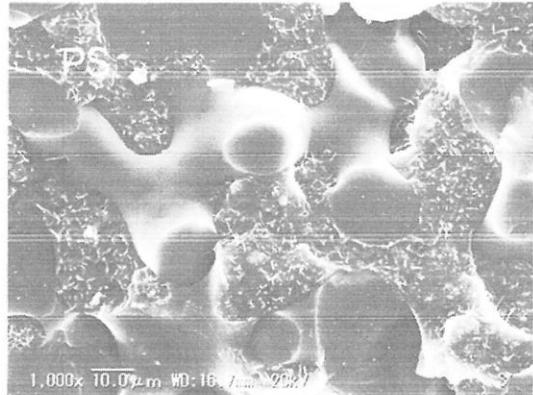


図 2 PS/PMMA/VGCF (50/50/5) 試料における VGCF の局在

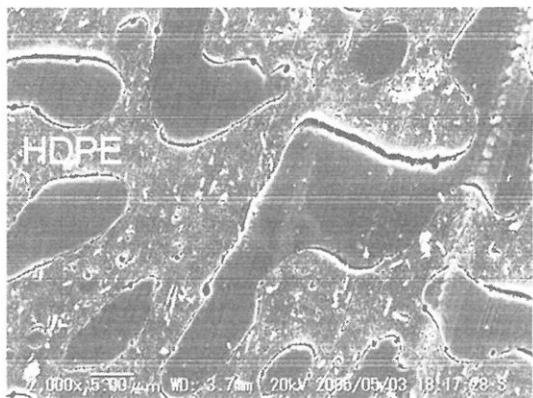


図 3 PP/HDPE/VGCF (40/60/2) 試料における VGCF の局在

とが実験的に示されている^{14),15)}。このサイズ・スケールは高分子鎖のセグメントから慣性半径をカバーする。また、VGCF の末端も 1nm – 10nm の範囲で粗いが側面はかなりスムースであることが示されている^{16),17)}。図4 右に示す

ような屈曲性の高い高分子鎖の場合は、粗い表面でも比較的吸着しやすく、吸着してもコンフォメーションの自由度はある程度保たれるので、吸着によるエントロピー損は少ない。一方、左に示すような屈曲性の低い高分子鎖の場合は、エントロピー損が大きくエネルギーが高くなる。

表3 ナノカーボンの分散に関するマトリックス高分子の特性値

Polymer	Tg (°C)	$\gamma_{p\text{-VGCF}}$ (mJ/m ²)	C_∞	Me
PMMA	105	16.1	8.6 (a)	12,500 (a)
PS	100	12.4	10.0 (a)	16,600 (a)
PP	-10	18.2	6.4 (i) 6.0 (a)	6,900 (i) 7,050 (a)
HDPE	-120	15.7	6.7	1,040

(a) アタクチック、(i)イソタクチック

Wu らは、カーボンの局在化には高分子–カーボン間の界面エネルギーよりむしろ物理的な吸着（高分子鎖の吸着によるエントロピー損が少ない）方が重要であることを示した⁸⁾。表3に、高分子–VGCF 間の界面エネルギー $\gamma_{p\text{-VGCF}}$ の計算値と各高分子のガラス転移温度 Tg を示す。同程度の粘度をもつ高分子のブレンド中で、CB や VGCF は、界面エネルギーの低い高分子ではなく Tg の低い高分子に局在する傾向があることが実験的に示された⁸⁾。すなわち、表3では下のほうにある高分子ほどナノカーボンと良くなじむが、これは界面エネルギーを無視した順番になっている。吸着によるエントロピー損は屈曲性の高い高分子ほど少ないので、鎖の屈曲性が局在の原因であると考え、表3には特性比 C_∞ と^{10),18)} からみ合い点間分子量 Me の値¹⁸⁾⁻²⁰⁾ を示した。溶融混練などの混合のプロセス中で局在化がほぼ決まることが多い⁹⁾ ことから、溶融状態における鎖の屈曲性のパラメータである Me は重要であると考えられる。現在までのところ、表3の高分子とナイロン6の中では、ナイロン6がナノカーボンとのなじみが一番良く、CB も VGCF もブレンド中ではナイロン6に局在することがわかっている。ナイロン6の Tg は 50°C とやや高いにもかかわらず、屈曲性のパラメータは $C_\infty = 6.2$, $Me = 2480$ と比較的小さく屈曲性は高い。ナイロン6までを考えると、Tg, C_∞ , Me のいずれのパラメータでも簡単には整理できないが、ナノカーボンの局在には鎖の屈曲性と吸着が重要な役割を果たしているものと考えられる。

図5に PMMA/HDPE/VGCF (97/3/3) の SEM 画像を示す。PMMA と HDPE の平均分子量はそれぞれ $M_w = 6.0 \times 10^4$ ($M_w/M_n = 2.3$) と $M_w = 2.3 \times 10^5$ ($M_w/M_n = 4.5$) であ

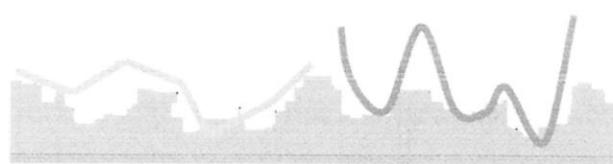


図4 ナノカーボンの粗い表面への高分子鎖の吸着

り、VGCF の分率は 1.74 vol%である。白い球状の塊の部分が HDPE であり、屈曲性に富む HDPE が VGCF の粗い末端に選択的に吸着している。HDPE による VGCF の連結はすでに Wu らにより提案されていたものであるが⁸⁾、本研究では VGCF のネットワーク形成を推し進めて導電性・電磁波吸収を極限まで高めた。VGCF の連結性は、HDPE の分子量が低いほうがよいことを見出した。吸着によるエントロピー損は分子量の低いほうが大きいことを考慮すれば、低い粘度に由来する VGCF の運動性の増大が VGCF の連結性を高めていると思われる。本研究では導電性をさらに高めるため、前章で述べた共連続構造と組み合わせて、VGCF のネットワーク形成をさらに確実にしている。その工夫については次に述べる。

図 6 に PS/PMMA/HDPE/VGCF (48.5/48.5/3/3) の SEM 画像を示す。PS と PMMA は図 1、図 2 と同じであり、等量ブレンドで共連続構造を示すものである。HDPE の分子量については低いほうがコンポジットの導電性が高いことを考慮して、図 5 より分子量の低いもの ($M_w = 7.0 \times 10^4$) を用いている。図 6 は VGCF の分率が 1.74 vol%の場合であり、200°C で 90 min のアニールをしている。共連続構造を保った PS 相の中で、VGCF が HDPE の助けにより効率的にネットワークを形成している。

5. 導電性・誘電性と電磁波吸収性能

共連続構造と HDPE の選択的吸着の両方を利用した図 6 の系の導電性・誘電性と電磁波吸収については現在研究中である。ここでは HDPE の選択的吸着を利用した図 5 の PMMA/HDPE/VGCF の系の結果を述べる。図 7 に導電率の結果を示す。 ϕ は VGCF の体積分率である。HDPE を添加しない PMMA/

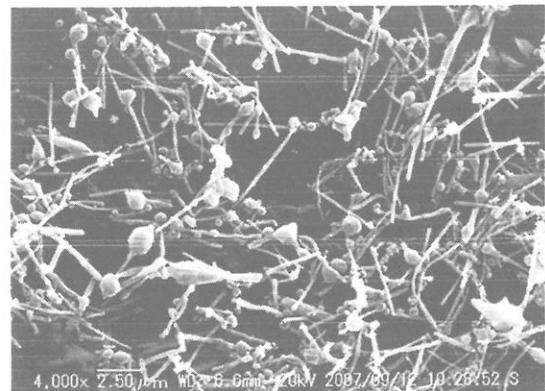


図 5 PMMA/HDPE/VGCF (97/3/3) 試料における VGCF のネットワーク形成

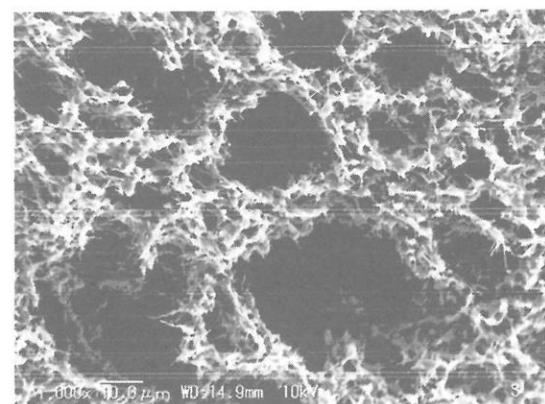


図 6 PS/PMMA/HDPE/VGCF (48.5/48.5/3/3) 試料における VGCF のネットワーク形成

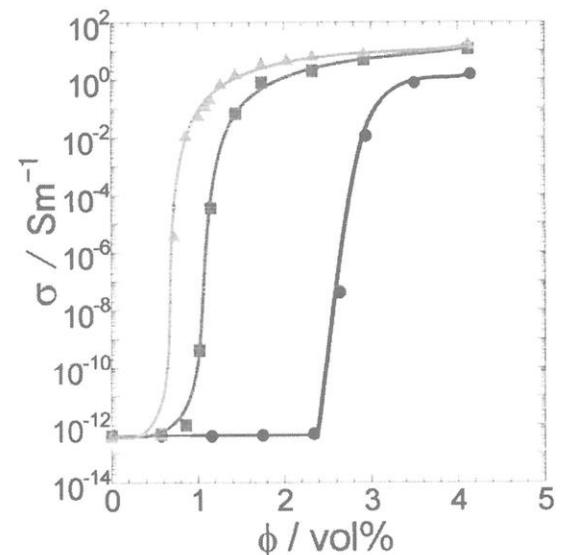


図 7 PMMA/VGCF および PMMA/HDPE/VGCF 試料の導電率の VGCF 体積分率 ϕ 依存性

VGCF では (●印のデータ)、VGCF を 3.5 vol% 加えても 1 S/m 程度の導電率しか示さない。PMMA に 3 wt% の HDPE を添加した PMMA/HDPE/VGCF では (■印)、VGCF が 1.7 vol% でも導電率は 1 S/m 程度となる。HDPE 自体に導電性はほとんどないので、導電率の向上は HDPE 内での VGCF 同士の接触あるいはトンネル電流が流れる程度までの接近 (3~10 nm) を意味する。PMMA/HDPE/VGCF を 200°C で 4h アニールすると (▲印)、導電率はさらに増大し、VGCF が 1.3 vol% で 1 S/m 程度、2.9 vol% では 10 S/m 程度と非常に高い導電率を示す。アニールの間に HDPE 中で VGCF がより接触するように熱運動すると考えられる。

図 7 で最も高い導電率を示す PMMA/HDPE/VGCF のアニール試料について、1 - 20 GHz における誘電性を、ネットワーク・アナライザーを用いて伝送遅延カットバック法で測定した。この GHz 帯では、導電性の寄与が周波数の逆数の形で損失比誘電率 ϵ_r'' の周波数依存性に現れた (図は省略)。図 7 の導電率の結果を反映して、 ϵ_r'' は VGCF が 1.2 vol% を越えると顕著に増大した。一般に、双極子分極の寄与は GHz よりもずっと低い周波数において現れ、イオン・原子分極は逆に GHz よりずっと高い周波数で現れる²¹⁾。界面分極 (Maxwell-Wagner 分極) は遅い分極を反映して、通常ずっと低い周波数に現れるが²¹⁾、本実験の試料のように多くの界面をもつ場合は GHz 帯に現れる可能性も 0 ではない。しかし、1 - 20 GHz における貯蔵比誘電率 ϵ_r' と損失比誘電率 ϵ_r'' の測定では、界面分極とみなせる結果は出現しなかった。

図 8 に、PMMA/HDPE/VGCF のアニール試料について、1 - 20 GHz における電磁波吸収率の周波数 f 依存性をネットワーク・アナライザーで測定した結果を示す。試料の厚みは 1 mm、長さは 60 mm で、マイクロ・ストリップ法²²⁾による伝送特性²²⁾の測定を行った。インピーダンスが 50 Ω になるよう、インピーダンス・マッチングを慎重に行い、できる限り反射を抑えた。VGCF の分率 ϕ が 1.74 vol% と 2.92 vol% のときに、2 - 20 GHz で吸収率 95 - 98% の優れた電磁波吸収特性を示すことがわかる。

以下、シリコンゴム/CB やシリコンゴム/VGCF、共連続 PP/HDPE/VGCF などの系も含めて、2 年以上の実験と試行錯誤から明らかになった、高性能電磁波吸収体の創製条件についてまとめる。高分子中ににおけるナノカーボンの適当な孤立分散化は必要であるが、導電性が充分発現できないほど分散 (あるいは配向) すると、導電性タイプの吸収体では電磁波吸収が起こらない。逆に、きわめて密なネットワークにしてしまうと、電磁波の反射が起こって 2 次

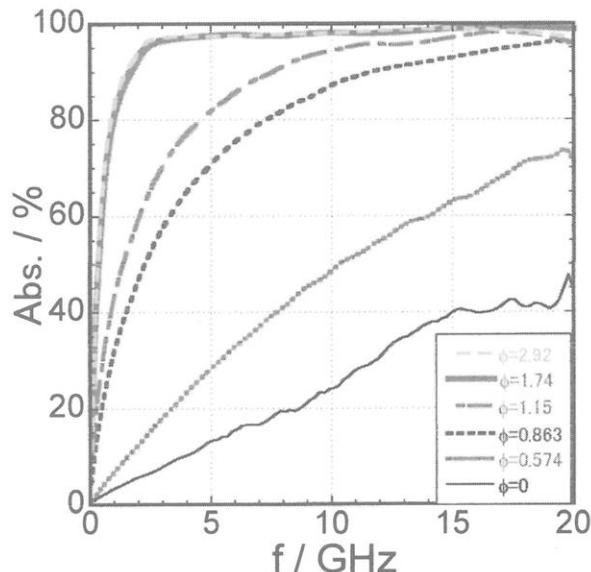


図 8 PMMA/ HDPE/VGCF 試料の電磁波吸収率の周波数依存性

障害の原因となり、電磁波吸収率も低下する。高性能な電磁波吸収体は電磁波を反射も透過もせず、ひたすら吸収する材料である。そのためには、適度に疎なネットワークで電磁波が入射でき、その入射電磁波を効率的なネットワークの高い導電性と誘電損失でエネルギー消費することが重要である。このようなナノカーボンのネットワークは高分子単体中に分散させただけでは実現せず、本研究で述べたような巧妙な方法が必要である。

6. 結 論

高分子ブレンド中のナノカーボンの分散制御を行い、高分子鎖の選択的吸着と相分離を利用したナノカーボンのネットワーク形成に成功した。ナノカーボンの分散制御・ネットワーク形成とコンポジットの導電性・電磁波吸収について得られた主な結論は次のとおりである。

- 1) 分子鎖の屈曲性が同程度の高分子ブレンド中では、CB や VGCF は界面エネルギーの低い相に局在する。
- 2) 分子鎖の屈曲性が大きく異なる高分子ブレンド中では、CB や VGCF は屈曲性の高い高分子の相に局在する。
- 3) 屈曲性の高い HDPE は VGCF の粗い末端によく吸着する。
- 4) HDPE の少量添加は VGCF のネットワーク形成と導電性に大きく寄与する。
- 5) 効率的な VGCF のネットワーク形成により、導電率を 10 S/m 程度にまで高めることによって、GHz 帯の電磁波吸収率を 95%以上にできる。

文 献

- 1) E. G. Rakov, in “Nanomaterials Handbook”, Y. Gogotsi ed., Chap.5, CRC Press (2006).
- 2) C. A. Dyke and J. M. Tour, in “Carbon Nanotubes, Properties and Applications”, M. J. O’Connell ed., Chap.9, CRC Press (2006).
- 3) A. Bianco, R. Sainz, S. Li, H. Dumortier, L. Lacerda, K. Kostarelos, S. Giordani, M. Prato, in “Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, F. Cataldo, T. Da Ros eds., Chap.2, Springer (2008).
- 4) D. Cui, *ibid.*, Chap.9.
- 5) P. J. F. Harris, “Carbon Nanotube Science, Synthesis, Properties, and Applications”, Chap.8, Cambridge Univ. Press (2009).
- 6) M. Kluppel, *Adv. Polym. Sci.*, **164**, 1 (2003).
- 7) T. A. Vilgis, G. Heinrich, M. Kluppel, “Reinforcement of Polymer Nano-composites: Theory, Experiments and Applications”, Cambridge Univ. Press (2009).
- 8) G. Wu, S. Asai, M. Sumita, H. Yui, *Macromolecules*, **35**, 945 (2002).
- 9) F. Fenouillot, P. Cassagnau, J.-C. Majeste, *Polymer*, **50**, 1333 (2009).
- 10) J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, eds., “Polymer Handbook”, 4th Ed., John Wiley (1999).
- 11) H. Jinnai, H. Watashiba, T. Kajihara, M. Takahashi, *J. Chem. Phys.*, **119**, 7554 (2003).

- 12) M. Takahashi, S. Osawa, H. Jinnai, H. Yamane, H. Shiomi, *J. Soc. Rheology, Japan*, **35**, 1 (2007).
- 13) G. Heinrich, T. A. Vilgis, *Macromolecules*, **26**, 1109 (1993).
- 14) J. B. Donnet, T. K. Wang, *Macromol. Symp.*, **108**, 97 (1996).
- 15) J. B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 323 (1998).
- 16) M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon*, **33**, 873 (1995).
- 17) H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, J. M. Ting, R. L. Alig, *Carbon*, **36**, 1183 (1998).
- 18) L. J. Fetters, D. J. Lohse, R. H. Colby, in “Physical Properties of Polymers Handbook”, 2nd Ed., J. E. Mark ed., p. 447, Springer (2007).
- 19) J. D. Ferry, “Viscoelastic Properties of Polymers”, 3rd Ed., John Wiley (1980).
- 20) S. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 723 (1989).
- 21) A. Moliton, “Applied Electromagnetism and Materials”, Springer (2007).
- 22) S. M. Wentworth, “Applied Electromagnetics: Early Transmission Lines Approach”, John Wiley (2007).

両親媒性高分子を用いる細胞凝集体の形成と幹細胞の分化制御

岩田博夫¹⁾、寺村裕治²⁾、苗村祥太¹⁾、山本英樹¹⁾

Hiroo Iwata, Yuji Teramura, Syota Namura, Hideki Yamamoto

¹⁾京都大学再生医科学研究所

²⁾京都大学放射性同位元素総合センター

1. 緒言

多分化能を持つ胚性幹細胞（ES 細胞）や人工多能性幹細胞（iPS 細胞）などの幹細胞は再生医療への応用が期待されており、これらの幹細胞を様々な組織や臓器へと分化を制御する手法の確立が近年求められている[1-3]。特に、ES 細胞と基層表面材料との相互作用が、ES 細胞の分化に及ぼす影響についての研究が多くの研究者によって行われている[4-8]。最近では、iPS 細胞も作製され、制御された分化誘導法は、非常に重要なものになってきている。例えば、種々の成長因子などを培養液中に添加して、幹細胞の分化誘導が試みられている[9,10]。また、種々の高分子やコラーゲン、ラミニンなどの細胞外マトリックスを基板上に固定化したアレイを用いて、その上に接着した ES 細胞の接着及び成長を観察した実験が行われている[4,7]。これらの研究では、添加因子と細胞外マトリックス、フィーダー細胞の組み合わせにより、幹細胞の分化誘導を試みている報告例である。しかしながら、ES 細胞間やヘテロ細胞間の相互作用による影響はほとんど考慮していない。

周囲に存在する細胞が細胞の生死、増殖、分化などに大きな影響を与えることは良く知られている。このような現象を利用することで、細胞間の相互作用を調べることができる。例えば、基板へ接着させた単一細胞に対して、その細胞から一定の距離内に接着させた細胞の有無によって細胞の生死が決定される。また、マイクロチャンバー内に未分化ES細胞と分化ES細胞を封入することで、細胞間相互作用により未分化ES細胞が神経系へ分化誘導されることが報告されている[11]。このように、細胞と細胞どうしの直接の相互作用の研究についての報告はあるものの、いまだ十分な研究が行われていない。また、その方法の開発も行われていない。

我々のグループでは、フィーダー細胞と ES 細胞との細胞間相互作用を調べてきた。基板上にスポットした細胞上に ES 細胞を播種し、細胞が ES 細胞の分化に及ぼす影響について調べた[12]。金基板上に、PA6 細胞（マウス頭蓋骨髄由来

細胞)、COS-1 細胞 (CV-1 細胞由来)、HUVEC 細胞 (ヒトさい帯静脈血管内皮細胞)を固定したスポット状のアレイを作成し、その上にマウス ES 細胞を播種し、数日間の培養後、マウス ES 細胞の分化を観察した。PA6 細胞は ES 細胞を神経系への分化を促進し、COS-1 細胞、HUVEC 細胞では、分化が見られないことがわかった。このように細胞間相互作用は、ES 細胞の分化誘導へ非常に影響を与えることが分かる。

本研究では、細胞間相互作用を調べる新しい手法を提案する。両親媒性高分子[13-15]とビオチンとストレプトアビジンの強力な結合により細胞間の接着を引き起こし、異なる二種類の細胞の配列を試みた。具体的には、ビオチン基を末端に有するポリエチレングリコール結合脂質(ビオチン-ポリエチレングリコール(PEG)脂質、スキーム 1(a))にて細胞を表面修飾してビオチン基を導入し、他方の細胞には、同処理を行った後、ストレプトアビジンを反応させて、ストレプトアビジンを細胞表面に固定した。両者を混合することによって異なる細胞間の接着を引き起こした(スキーム 1(b))。この手法を利用し、マウス ES 細胞の胚様体周囲に異種細胞を固定し、細胞間相互作用による ES 細胞の分化の様子を経時的に観察した。胚様体中の ES 細胞の分化状態を調べ、時空間的な変化を調べ、細胞間相互作用の解析に取り組んだ。

2. 実験

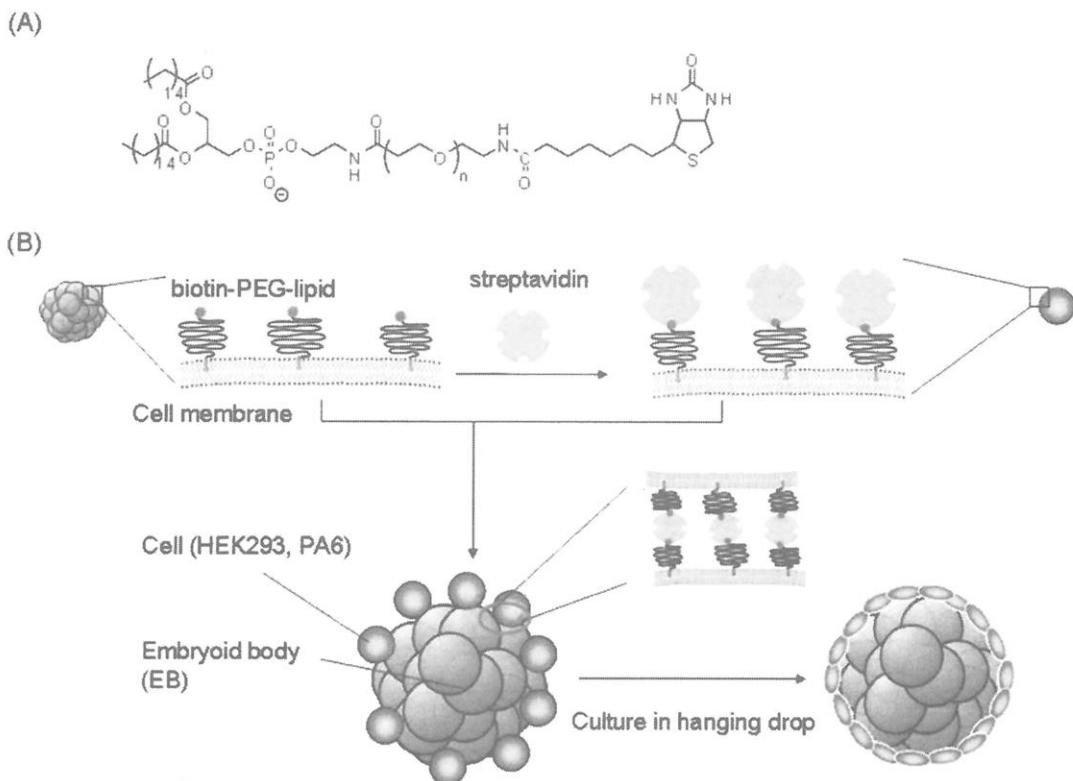
2-1. 細胞の表面修飾と細胞間相互作用の観察

本実験で使用したビオチンを PEG 鎮末端に有する PEG 脂質(ビオチン-PEG 脂質)の構造式をスキーム 1(a)に示した。疎水部分のリン脂質が細胞の脂質二重層と相互作用して、細胞表面にビオチン-PEG 脂質を導入することができる(スキーム 1(b))。ヒト胎児腎細胞(HEK293)とヒト T リンパ球性白血球由来細胞(CCRF-CEM)をそれぞれビオチン-PEG 脂質溶液(250 µg/mL in PBS)に懸濁し、室温で 30 分間振とうした。ハンクス緩衝液で洗浄後、細胞膜にビオチン-PEG 脂質を導入した細胞を得た。さらにビオチン-PEG 脂質を導入した CCRF-CEM を Fluorescein isothiocyanate (FITC) 標識ストレプトアビジン溶液(100 µg/mL)に懸濁して、4 °C で 10 分間振とうし、ストレプトアビジンを細胞表面に導入した。それぞれの細胞(1.0×10^5 cells/mL)を 1:1 の比率で混合した。混合液を 20 µL 取り hanging drop 法にて培養し(37 °C, 5% CO₂)、経時的に共焦点レーザー顕微鏡により観察した。

2-2. 異種細胞間による ES 細胞の分化誘導

マウス ES 細胞から構成される胚様体表面への細胞の固定化は、スキーム 1(b)

に示す方法により行った。マウス ES 細胞[16]を培地(GMEM, 10%KSR, 1%FBS)で 5.0×10^3 cells/mL に懸濁し 20 μL ずつ hanging drop 法にて 3 日間培養し(37°C, 5% CO₂)、胚様体を形成した。ビオチン PEG 脂質を導入した胚様体とストレプトアビジンを細胞表面に導入した GFP 発現 HEK293 細胞あるいは Celltracker® で緑色蛍光標識したマウス頭蓋骨由来ストローマ細胞 (PA6) [17,18] と混合し胚様体周囲に細胞を接着させた。その後、浮遊培養によって培養し、共焦点レーザー顕微鏡で経時的に観察した。また、経時的に胚様体の凍結切片(厚さ 6 μm)を作製し、免疫染色法から神経細胞への分化状態を調べた。本実験では、2種類の神経マーカー(Nestin (神經前駆細胞マーカー)、TuJ1 (成熟神經細胞マーカー))により免疫染色を行った。



Scheme 1. (A) Chemical structure of biotin-PEG-conjugated DPPE (biotin-PEG-lipid). (B) Scheme for the immobilization of streptavidin-immobilized cells on the surface of biotin-PEG-lipid-modified EBs. Biotin-PEG-lipid has two long alkyl chains and is incorporated into the lipid bilayer of the cell membrane via hydrophobic interaction. A layer of streptavidin was present on the biotin-PEG-lipid-modified cell surface. After mixing streptavidin-immobilized cells and biotin-PEG-lipid-modified EBs, they were hanging drop cultured in medium at 37°C.

3. 結果

3-1. PEG 脂質による細胞間相互作用の観察

まず、細胞表面に導入したビオチン PEG 脂質とストレプトアビジンにより細胞間の接着が引き起こされることを調べるために、HEK293 細胞と CCRF-CEM 細胞を用いて単個細胞レベルで細胞間接着を検討した。ビオチン PEG 脂質を表面修飾した HEK293 細胞と FITC 標識したストレプトアビジンで表面修飾した CCRF-CEM 細胞を混合し、浮遊培養により培養し、共焦点レーザー顕微鏡で観察した(図 1)。混合直後は HEK293 細胞と CCRF-CEM 細胞間の相互作用はみられず、接着はほとんど見られなかつたが、15 分後にはそれぞれの細胞が交互に並んでいる様子が見られた。このことは、PEG 脂質を利用して細胞膜上へ導入されたビオチン基とストレプトアビジン間の相互作用により、異なる細胞間の接着が引き起こされたものと考えられた。

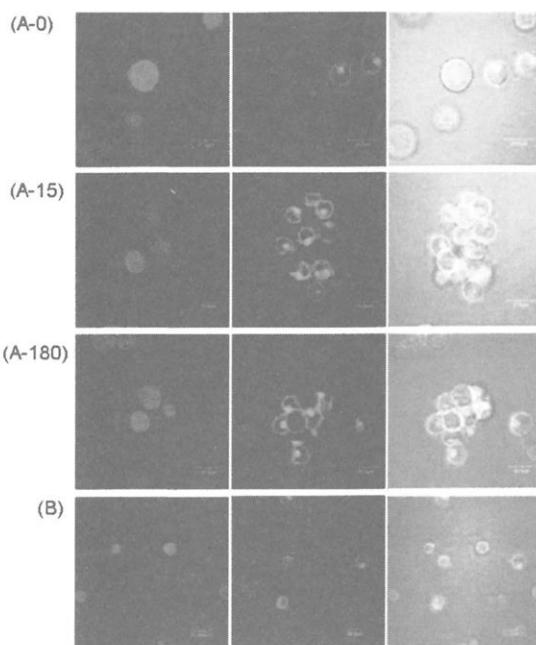


Figure 1. Confocal laser scanning and differential interference microscopic images of the mixed cells. (A) GFP-HEK293 and CCRF-CEM cells labeled with PKH26 (red) were modified with biotin-PEG-lipid and streptavidin-biotin-PEG-lipid, respectively. A-0, A-30, and A-180 are images taken 0, 15, and 180 min after mixing the cells in culture. (B) Either the GFP-HEK or CCRF-CEM cells were not treated with biotin-PEG-lipid or streptavidin. The image was taken 3 hr of culture.

次に、同様にして PEG 脂質を利用して、マウス ES 細胞の胚様体表面に HEK293 細胞 (GFP 発現) あるいは PA6 細胞 (緑色蛍光標識) を固定し、共焦点レーザー顕微鏡で観察した(図 2)。ES 細胞の凝集体である胚様体の大きさは、およそ

200 μm である。全ての胚様体表面に細胞が固定化されていることが分かる。このことは、ビオチン PEG 脂質とストレプトアビジンを用いることで、HEK293 細胞及び PA6 細胞のいずれの細胞において、胚様体表面へ固定することが可能であることを示す結果である。この胚様体を浮遊培養の状態で培養を行い、観察した（図 3）。培養 3 日後では、HEK293 細胞は胚様体表面を取り囲むように伸展していた（図 3 (A)）。他方、PA6 細胞では胚様体表面に接着しているものの伸展はみられなかった（図 3 (B)）。培養 5、9 日後では、HEK293 細胞は胚様体の表面上を分裂・伸展し、被覆する様子が観察された。しかしながら、PA6 細胞では細胞の伸展はみられず、胚様体内部に侵入している像が見られた。

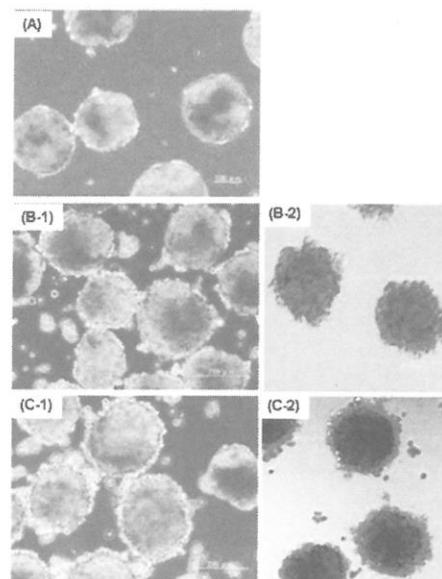


Figure 2. Phase-contrast and confocal laser scanning microscopic images of (A) EBs, (B-1, B-2) GFP-HEK cells immobilized on EBs, and (C-1, C-2) PA6 cells immobilized on EBs immediately after preparation. The PA6 cells were previously labeled with PKH67 (green).

次に、それぞれの胚様体の分化状態を調べるために、凍結切片(厚さ 6 μm)を作製し、2種類の神経マーカー(Nestin (神経前駆細胞マーカー)、TuJ1 (成熟神経細胞マーカー))により免疫染色を行った(図 4)。Hanging drop 法により作製した胚様体(0日目)では、Nestin と TuJ1 の発現は見られず、神経への分化はみられない。培養 3 日後の胚様体では、胚様体内部の全体に Nestin の発現が認められ、TuJ1 の発現が表面に見られた。他方、PA6 細胞を固定化した胚様体では、Nestin 及び TuJ1 の発現が局所的に見られた(矢印)。このことは、PA6 細胞と相互作用している領域から神経への分化が促進されたためと考えられる。時間の経過とともに、Nestin 及び TuJ1 の発現がより広範囲に見られ、胚様体の表面から分化が引

き起こされていた。培養 9 日後では、Nestin 及び TuJ1 の発現がさらに増加し、胚様体と PA6 細胞を固定化した胚様体間に、顕著な差は見られなかった。

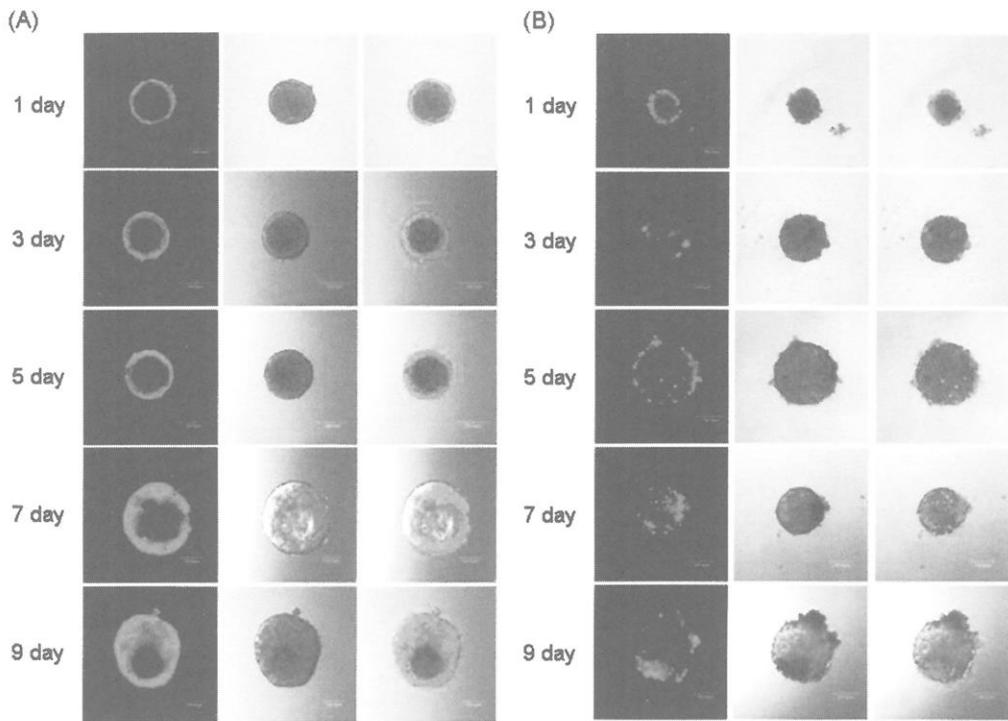


Figure 3. Morphological changes of EBs carrying (A) GFP-HEK cells or (B) PA6 cells over 9 days of hanging drop culture. The HEK and PA6 cells were immobilized on EBs through biotin and streptavidin interaction. Images were obtained with a confocal laser scanning and differential interference microscope.

他方、HEK293 細胞を固定化した胚様体では、培養 9 日目まで Nestin 及び TuJ1 の発現は全く見られなかった。このことは、HEK293 細胞と胚様体間の相互作用により、ES 細胞の分化が抑制されたためと考えられる。

4. 考察

細胞間相互作用を調べる方法は、これまでに数例報告されている [11]。しかしながら、細胞同士の直接の接触により相互作用を調べている報告は、ほとんど無い。これまでに我々は、基板上に固定化した細胞とマウス ES 細胞との相互作用を調べ、PA6 細胞と接触した場合では、神経系へ分化するが、他の細胞では、神経への分化が抑制されることを報告してきた[12]。本研究では、両親媒性の PEG 脂質により胚様体表面へ導入したビオチンとストレプトアビジンにより細胞接着を引き起こし、細胞間接着による相互作用を調べることが実現できて

いる。ビオチンPEG脂質とストレプトアビジンにより、細胞表面を修飾することによって、異種細胞の接着を誘導できることがわかった。この手法を用いて、細胞同士の接着を意図的に行わせることが可能になり、胚様体表面へPA6や

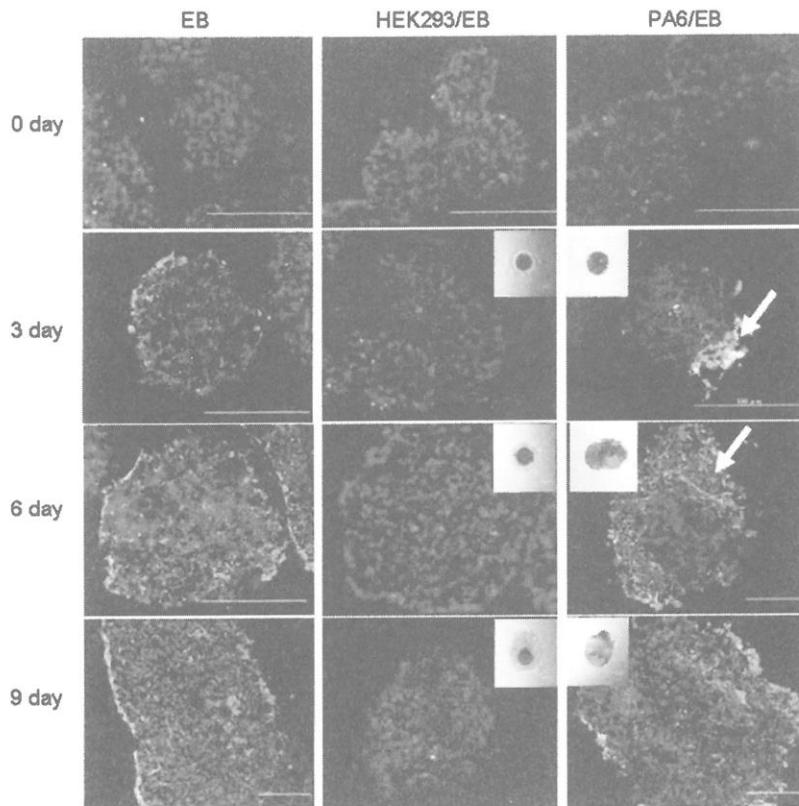


Figure 4. Immunocytochemical analyses of EBs immobilized with HEK293 and PA6 cells over 9 days of hanging drop culture. Untreated EBs were used as controls. Frozen sample sections were stained with antibodies for Nestin (red) and TuJ1 (green), which are markers of neural progenitor cells and mature neurons, respectively. Hoechst 33342 dye (blue) was used for nuclear staining. The pictures are merged images from Nestin, TuJ1, and Hoechst 33342 staining by a fluorescence microscope. The arrows indicate the local expression of Nestin and TuJ1. Insets show the confocal laser scanning images. GFP-HEK and PA6 cells labeled with PKH67 (green) were used.

HEK293細胞の固定化が可能であり、ES細胞との細胞間相互作用を調べることが可能になった。HEK293細胞では、胚様体周囲へ固定化後、伸展・増殖し、胚様体周辺を被覆したものの、PA6細胞では、EB表面上での伸展はあまりみられず、胚様体表面は被覆されていないものの、胚様体内部へ細胞が移動する現象が認められた。この挙動の違いについては、詳しい理由については分かっていない。免疫染色像から、HEK293細胞で被覆した胚様体では、神経系マーカーであるNestin及びTuJ1の発現が見られず、神経系への分化が抑制されていることが示唆された。これらの現象は、以前報告したように、HUVECやCOS-1でも認められ

た現象である。どのような相互作用が関与しているのかは、今後詳細に調べる必要がある。一方、PA6細胞で処理した胚様体では、NestinおよびTuJ1の強力な発現が局所的に見られた。胚様体表面上に接着したPA6細胞がマウスES細胞の神経系への分化を促進したと考えらる。

5. 結論

以上により、両親媒性高分子及びビオチン、ストレプトアビジンを用いることによって、異なる細胞同士の接着が可能となり、細胞間相互作用を調べることが可能になった。ES細胞に異種細胞を接着させ、その分化状態を経時観察することにより、細胞間の相互作用を観察することができた。

参考文献

1. Keller, G. and Snodgrass, H.R. Human embryonic stem cells: the future is now. *Nat Med* 1999;5:151-152.
2. Takahashi K, Tanabe K, Ohnuki M, Narita M, Ichisaka T, Tomoda K, et al. Induction of pluripotent stem cells from adult human fibroblasts by defined factors. *Cell* 2007;131:861-872.
3. Takahashi K, Yamanaka S. Induction of pluripotent stem cells from mouse embryonic and adult fibroblast cultures by defined factors. *Cell* 2006;126:663-676.
4. Anderson DG, Levenberg S, Langer R. Nanoliter-scale synthesis of arrayed biomaterials and application to human embryonic stem cells. *Nat Biotechnol* 2004;22:863-866.
5. Barberi T, Bradbury M, Dincer Z, Panagiotakos G, Soccia ND, Studer L. Derivation of engraftable skeletal myoblasts from human embryonic stem cells. *Nat Med* 2007;13:642-648.
6. Barberi T, Wills LM, Soccia ND, Studer L. Derivation of Multipotent Mesenchymal Precursors from Human Embryonic Stem Cells. *PLoS Med*.2005;2:554-560.
7. Flaim CJ, Chien S, Bhatia SN. An extracellular matrix microarray for probing cellular differentiation. *Nat Methods* 2005;2:119-125.
8. Hamazaki T, Iiboshi Y, Oka M, Papst PJ, Meacham AM, Zon LI, et al. Hepatic maturation in differentiating embryonic stem cells in vitro. *FEBS Lett*, 2001;497:15-19.

9. Lang KJ, Rathjen J, Vassilieva S, Rathjen PD. Differentiation of embryonic stem cells to a neural fate: a route to re-building the nervous system? *J Neurosci Res* 2004;76:184-192.
10. Chen S, Borowiak M, Fox JL, Maehr R, Osafune K, Davidow L, Lam K, Peng LF, Schreiber SL, Rubin LL, Melton D. A small molecule that directs differentiation of human ESCs into the pancreatic lineage. *Nat Chem Biol*. 2009;5:258-265.
11. Parekkadan B, Berdichevsky Y, Irimia D, Leeder A, Yarmush G, Toner M, et al. Cell-cell interaction modulates neuroectodermal specification of embryonic stem cells. *Neurosci Lett* 2008;438:190-195.
12. Yamazoe H, Iwata H. Cell Microarray for Screening Feeder Cells for Differentiation of Embryonic Stem Cells. *J Biosci Bioeng* 2005;100:292–296.
13. Teramura Y, Iwata H. Islet encapsulation with living cells for improvement of biocompatibility. *Biomaterials* 2009;30:2270–2275.
14. Teramura Y, Iwata H. Islets surface modification prevents blood-mediated inflammatory responses *Bioconjugate Chem* 2008;19:1389–1395.
15. Teramura Y, Kaneda Y, Totani T, Iwata H. Behavior of Synthetic Polymers Immobilized on Cell Membrane *Biomaterials* 2008;29:1345–1355.
16. Niwa H, Masui S, Chambers I, Smith AG, Miyazaki J. Phenotypic complementation establishes requirements for specific POU domain and generic transactivation function of Oct-3/4 in embryonic stem cells. *Mol Cell Biol*. 2002;22:1526-1536.
17. Kawasaki H, Mizuseki K, Nishikawa S, Kaneko S, Kuwana Y, Nakanishi S, et al. Induction of midbrain dopaminergic neurons from ES cells by stromal cell-derived inducing activity. *Neuron* 2000;28:31-40
18. Kawasaki H, Suemori H, Mizuseki K, Watanabe K, Urano F, Ichinose H, et al. Generation of dopaminergic neurons and pigmented epithelia from primate ES cells by stromal cell-derived inducing activity. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2002; 99:1580-1585.

低分子薬物の徐放化を目指した生体吸収性ハイドロゲルのデザインと調製

田畠 泰彦、谷郷 智美、高岡 良平

Yasuhiko Tabata, Tomomi Tanigo, Ryohei Takaoka

京都大学再生医科学研究所 生体材料学分野

1. はじめに

細胞の増殖と分化能力を介した体のもつ自然治癒力によって、欠損されたあるいは機能低下した生体組織の再生修復をねらう新しい治療の試みが進められている。この再生誘導治療（一般には再生医療と呼ばれている）には、2つのアプローチがある。1つ目は、細胞移植法である。増殖、分化能力の高い幹細胞や前駆細胞を移植することによって、細胞力をを利用して生体組織の再生修復を実現する。もうひとつが、体内で用いる材料に関するバイオマテリアル(生体材料)を用いて、体内に存在する細胞の能力を増強させる生体組織工学アプローチである。

体は、基本的に2つのもので構成されている(図1)。それは細胞とその周辺環境である¹。周辺環境は、細胞の増殖分化を与えるための3次元構造物である細胞外マトリックス(天然の足場)と細胞の増殖分化を促すための細胞増殖因子とからなっている。いかに細胞の能力が高くても、その能力を最大限に発揮させるための周辺環境が整っていなければ、細胞力を活用した生体組織の再生誘導治療は実現できない。近年、細胞の生物医学研究の進歩によって、細胞外マトリックスや細胞増殖因子に対する基礎的知見が集積されるとともに、バイオマテリアル技術も大きく発展している。これらの研究成果をもとに、細胞の周辺環境を人工的に作り、細胞の増殖分化を促すことによって、生体組織の再生修復が可能となっている²⁻⁵。本稿では、細胞増殖因子を利用した生体組織の再生誘導について述べる。

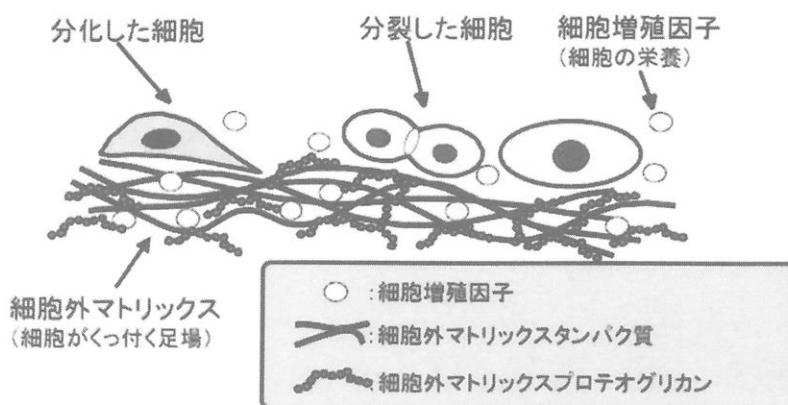


図1. 生体組織を構成している要素

細胞増殖因子は、タンパク質であり、一般に、体内では酵素分解をうけやすく、その生体寿命は短く、不安定である。そのため、細胞増殖因子を水溶液のまま体内に投与するだけでは、その生物活性は期待できない。この問題を解決するための技術、方法論がドラッグデリバリーシステム(DDS)である。DDS の目的は、生理活性をもつ物質であるドラッグ(薬物)とバイオマテリアルとを組み合わせることによって薬物の生物活性を最大限に高めることである(図 2)⁶。この DDS 技術を用いることで、体内における細胞増殖因子の生物活性を高め、その結果、細胞の増殖分化が促され、生体組織の再生修復が可能となってきている^{2-5,7}。例えば、骨組織の作る能力をもつ骨芽細胞の能力を高め、骨組織の再生修復を高めるタンパク質として、骨形成因子(bone morphogenic protein, BMP)-2 が知られている⁸。しかしながら、体内で不安定な BMP-2 を水溶液として体内に投与するだけでは、その骨再生能力は必ずしも発揮されない。そこで、BMP-2 の生物活性を高めるための DDS 工夫を行った。すなわち、生体吸収性高分子からなるハイドロゲルを作製、それと組み合わせることで BMP-2 を徐放化させた。その結果、BMP-2 の再生誘導力が高まり、骨組織の再生修復が認められた⁹。これらの結果は、細胞増殖因子の DDS 化が再生誘導治療の有力な方法論となることを示している。

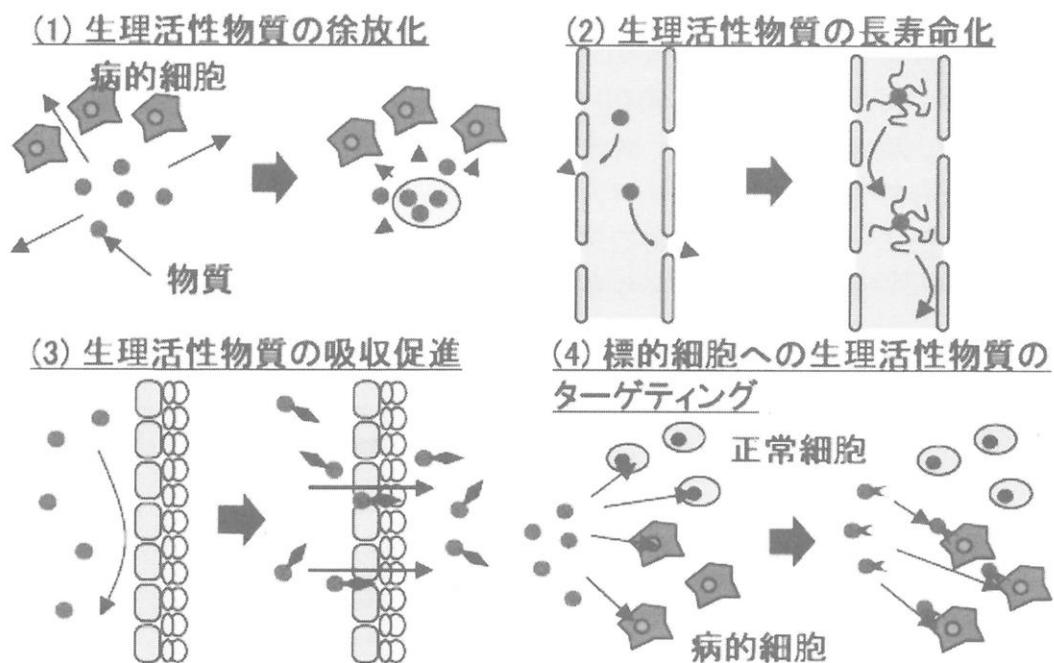


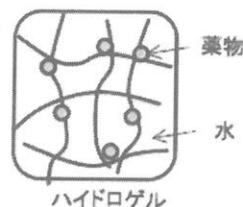
図 2. ドラッグデリバリーシステムの 4 つの技術

近年の薬物開発の1つのトピックは、投与法を変更することで新しい薬物の薬理活性を見出すことである。これまで、高脂血症治療薬として用いられてきたシンバスタチンが、骨形成増強作用のあることが知られている¹⁰。しかしながら、この生物活性を効率よく体内で発揮させるためには、DDS的な工夫が必要となる。例えば、ポリ乳酸からなる徐放キャリアを用いて、スタチンを徐放することによってその骨再生活性が高まることが報告された¹¹。しかしながら、ポリ乳酸の材料自身の炎症反応惹起性に改良の余地があり、より体にやさしい徐放キャリアの研究開発が望まれている。本研究では、疎水性高分子であるポリ乳酸に比べて、炎症惹起性の低い生体吸収性ハイドロゲルを利用して、難水溶性で低分子薬物であるシンバスタチンを徐放化することを試みた(図3)。

ハイドロゲルは疎水性の生体吸収性高分子よりも生体内での炎症惹起性が低い

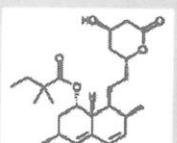
ゼラチン

生体適合性に優れ、臨床応用されている生体吸収性高分子種々の化学官能基をもつため、化学修飾が容易



シンバスタチン

難水溶性低分子薬物
高脂血症治療薬として広く使用されている
骨形成作用が報告されている



Mundy G, et al: Science 286: 1946-1949, 1999.

Statins → Ras → PI-3 Kinase
スタチン

Akt
MAPK

骨形成因子
BMP-2

Osteogenic differentiation

骨分化と骨再生

Ghosh-Choudhury N, et al: The Journal of Biological Chemistry 282: 4983-4993, 2007

シンバスタチン含有ゼラチンハイドロゲルからのシンバスタチンの徐放化を試み、
その骨形成促進能を評価する

図3. 生体吸収性ハイドロゲルからの難水溶性低分子薬物シンバスタチンの徐放化

2. 実験

実験概要を図4に示す。難水溶性低分子薬物であるシンバスタチンをハイドロゲル内に均一に組み込ませる(含有)ためには、まず、薬物を水可溶化することが必要となる。そのため、生体適合性に優れ、すでに臨床応用されている生体吸収性高分子であるゼラチンと乳酸オリゴマーを選んだ。乳酸オリゴマーをグラフト反応させることでミセル形成能をもつ乳酸オリゴマーグラフトゼラチンを作製した。この乳酸オリゴマーグラフトゼラチン

によってシンバスタチンを水可溶化した。次に、水可溶化シンバスタチンを含むゼラチン水溶液からハイドロゲルを調製、スタチン含有ゼラチンハイドロゲルを得た。この徐放システムでは、ハイドロゲル内に含有固定化された水可溶化スタチンは、ハイドロゲルの分解とともに、ハイドロゲルから徐放化される。

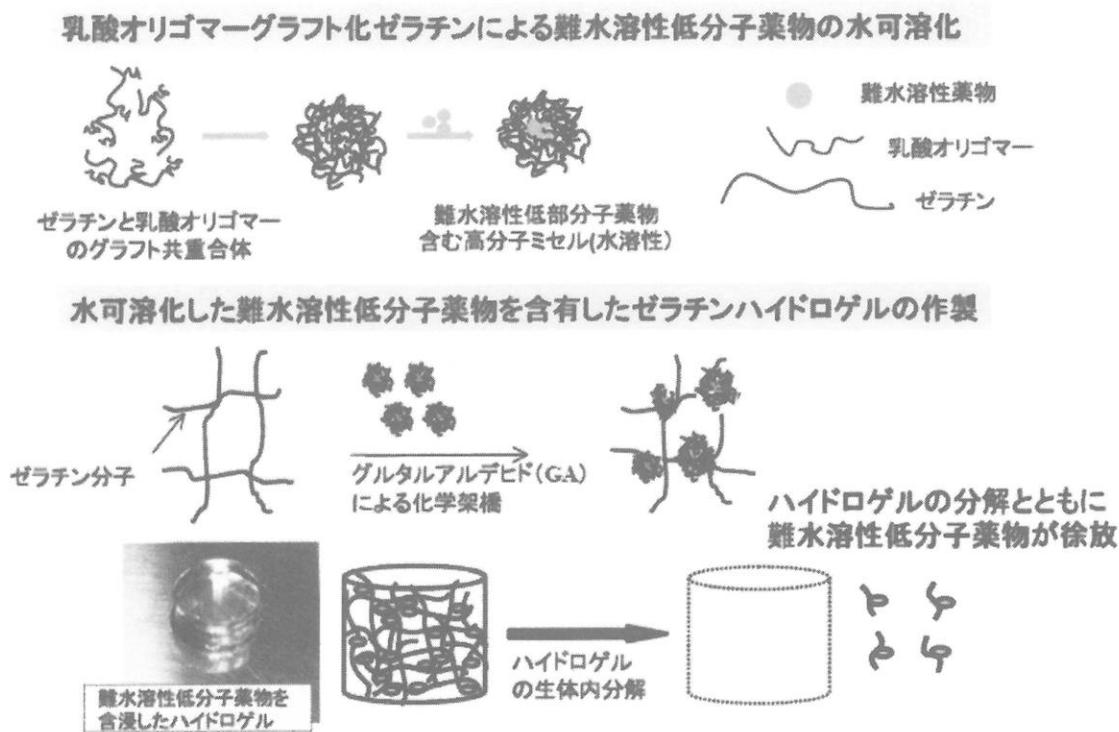


図 4. 難水溶性低分子薬物を徐放化できる生体吸収性ハイドロゲルの作製プロセス

2-1. 乳酸オリゴマーグラフトゼラチンの作製

牛骨由来、等電点 5.0 のゼラチン (1 g, 1.0×10^{-5} モル、平均重量分子量 : 100,000、新田ゼラチン株式会社より供与) を脱水ジメチルスルホキシド (DMSO) 30 ml 中に溶解させた。一方、異なる量 (3.0, 7.5, および 15×10^{-5} モル) の乳酸オリゴマー (重量平均分子量 : 1,000, 5,000, および 20,000) を 15 ml の DMSO へ溶解させた。次に、乳酸オリゴマー末端の OH 基の 3 倍モル量の N,N-ジスクシミジルカーボネート および触媒 4-ジメチルアミノピリジンを加え、3 時間反応させ、乳酸オリゴマーの OH 基を活性化させた。ゼラチン溶液と活性化乳酸オリゴマーとを混合、室温、一晩の条件で乳酸オリゴマーをゼラチン分子のアミノ基にグラフト反応させた。この反応溶液を蒸留水に対して透析、凍結乾燥することで乳酸オリゴマーグラフトゼラ

チンを得た。

2-2. 乳酸オリゴマーグラフトゼラチンのキャラクタリゼーション

乳酸オリゴマーのゼラチンへの導入率は、グラフト反応によるゼラチンのアミノ基の減少量をフルオレスカミンで測定することで算出した^{12,13}。異なる濃度のβ-アラニン水溶液を用いて標準曲線を作成した。

乳酸オリゴマーグラフトゼラチンの臨界ミセル濃度(CMC)は蛍光物質ピレンを用いた蛍光強度測定にて算出した¹⁴。異なる濃度(0.001から1 mg/ml)の乳酸オリゴマーグラフトゼラチンの10 mM リン酸緩衝生理食塩水溶液(PBS, pH 7.4)へ6 mM ピレンのアセトン溶液を混合した。混合液の励起波長333 nmおよび339 nmに対する390 nmの蛍光強度(I_{333} および I_{339})を測定した。それぞれの乳酸オリゴマーグラフトゼラチン濃度に対する蛍光強度比(I_{339}/I_{333})をプロットし、蛍光強度比が急激に変化するときの乳酸オリゴマーグラフトゼラチン濃度をCMCとした。

2-3. 乳酸オリゴマーグラフトゼラチンによる難水溶性薬物の水可溶化評価

乳酸オリゴマーグラフトゼラチン(1 mg/ml)およびシンバスタチン(0.6あるいは1.0 mg/ml)のDMSO溶液をそれぞれ調製した。シンバスタチン溶液(15 ml)を乳酸オリゴマーグラフトゼラチン溶液(30 ml)へ加え、室温下で3時間、攪拌した。反応溶液を蒸留水に対して72時間、透析した。得られた透析液を、8,000 rpm, 4°C, 10分の条件で、水可溶化していないシンバスタチンを遠心除去した。上清を凍結乾燥することにより、水可溶化スタチン(スタチン内包ミセル)を得た。水可溶化スタチンを1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFP)に溶解、溶解液の248 nmの吸光度を測定した。既知濃度のシンバスタチンを用いて標準曲線を作成、乳酸オリゴマーグラフトゼラチンによるシンバスタチンの水可溶化量を算出した。

2-4. 水可溶化スタチンの *in vitro* 骨再活性性の評価

マウス由来骨芽様細胞であるMC3T3-E1細胞を 2×10^4 cells/cm²の密度で24 ウエルプレートへ播種、10 vol%仔ウシ胎児血清を含むα-Minimum Essential Medium(αMEM-FCS)にて、5% CO₂-95% Air, 37°Cで培養した。72時間後、10 mM β-グリセロリン酸および2 mM L-アスコルビン酸を含むαMEM-FCSに培養液交換した。シンバスタチンを含まない空ミセル、0.4 μgシンバスタチネタノール溶液、および0.4 μgシンバスタチンを含むスタチン内包ミセルを培養液に加えた。1, 2, 3, および4週間後の培養液を回収し、培養液中に含まれるBMP-2量を酵素結合免疫吸着法にて測定した。

2-5. スタチン含有ゼラチンハイドロゲルの作製

豚皮由来、等電点 9.0 のゼラチン(50 mg/ml, 100 µl)とスタチン内包ミセル溶液(50 mg/ml, 100 µl)とを混合した。得られた混合液へ種々の濃度のグルタルアルデヒド(GA、0.50, 0.25, 0.13, および 0.063 vol%) を加え、10 mm × 10 mm のポリスチレンディッシュへ流延、4°C、12 時間の条件でゼラチンを化学架橋した。その後、100 mM のグリシン溶液を加え、37°C、1 時間の条件で反応、GA のアルデヒド基をブロックした。蒸留水による洗浄(1 時間)を 3 回行い、凍結乾燥することによりスタチン含有ゼラチンハイドロゲルを得た。

2-6. スタチン含有ゼラチンハイドロゲルからのスタチン徐放性とハイドロゲル分解性の評価

スタチン含有ゼラチンハイドロゲルを 1 ml の 10 mM リン酸緩衝生理食塩水(PBS, pH7.4)あるいは 373 ng/ml コラゲナーゼを含む PBS へ投入した。スタチン徐放試験は 37°C 中で行い、所定時間ごとに PBS を交換した。回収した PBS を凍結乾燥後、HFP で溶解、前述のようにシンバスタチン量を測定した。ハイドロゲル分解試験においては、所定時間後回収した PBS の 280 nm の吸光度を測定した。既知濃度のゼラチンを用いて標準曲線を作成、ハイドロゲル分解にともない水可溶化したゼラチン量を算出した。

2-7. スタチン含有ゼラチンハイドロゲルの *in vivo* 骨再生誘導能の評価

ゼラチンハイドロゲル、空ミセル含有ゼラチンハイドロゲル、異なる量のシンバスタチンを含むスタチン含有ゼラチンハイドロゲルをウサギ抜歯部位に埋入した。5 週間後にウサギを犠牲死させ、軟 X 線写真撮影およびヘマトキシリン・エオジン染色された組織切片より再生骨組織の定量を行った。

3. 結果と考察

3-1. 乳酸オリゴマーグラフトゼラチンの作製とキャラクタリゼーション

乳酸オリゴマーの分子量に関係なく、グラフト反応時の乳酸オリゴマーの仕込み量を変化させることで、乳酸オリゴマーのゼラチンへの導入率を変化させることが可能であった(図 5)。得られた乳酸オリゴマーグラフトゼラチンは、CMC を示し、それ自身にミセル形成能をもつことがわかった。これは、親水性のゼラチン分子に疎水性の乳酸オリゴマーフラグメントが導入されることによって、界面活性能をもつ乳酸オリゴマーグラフトゼラチンが得られたことを示している。

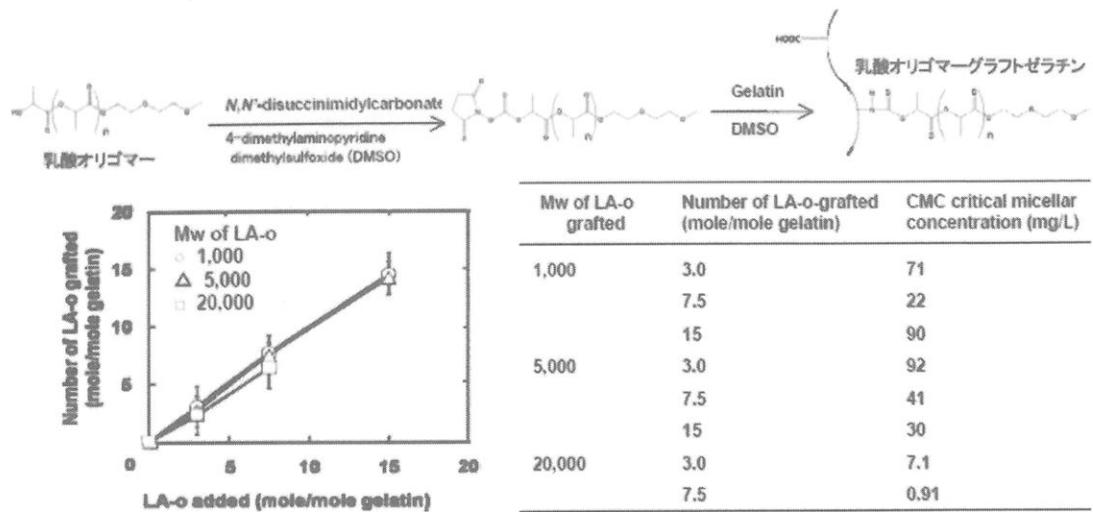


図 5. 乳酸オリゴマーグラフトゼラチンの作製とキャラクタリゼーション

3-2. 乳酸オリゴマーグラフトゼラチンによるスタチンの水可溶化と *in vitro* 骨再生活性

図 6 は乳酸オリゴマーグラフトゼラチンによる難水溶性薬物スタチンの水可溶化率を示す。図から明らかなように、乳酸オリゴマーの分子量によらず、いずれのオリゴマーグラフトゼラチンもスタチンを水可溶化することができた。また、分子量 1000 の乳酸オリゴマーのミセルが最も高いスタチン水可溶化能をもっていた。これらの結果は、CMC をもつ乳酸オリゴマーグラフトゼラチンのミセル中に、難水溶性薬物であるシンバスタチンが内包されたことを示している。乳酸オリゴマーの分子量によるスタチンの水可溶化能の違いは、スタチンの分子サイズや疎水性度と乳酸オリゴマーグラフトゼラチンミセル内で形成される疎水性領域のサイズや疎水性度とのバランスによって説明できると考えられる。

図 7 は乳酸オリゴマーグラフトゼラチンによる水可溶化スタチン(スタチン内包ミセル)の *in vitro* 骨再生活性評価の結果である。乳酸オリゴマーグラフトゼラチンによる水可溶化スタチンは BMP-2 の産生誘導活性(骨再生活性)をもっていることがわかった。この結果は、ミセル内に内包され水可溶化したシンバスタチンは、本来の生物活性を保持していることを示している。スタチン内包ミセルの生物活性が、細胞培養 2 週間目において有意に高い理由に関しては、現在よくわかっていないが、ミセル内包により、その培養液中での安定性が改善されたこと、あるいはミセルからのスタチンの徐放化が達成され、その結果として、細胞への作用が延長されたことなどが考えられる。

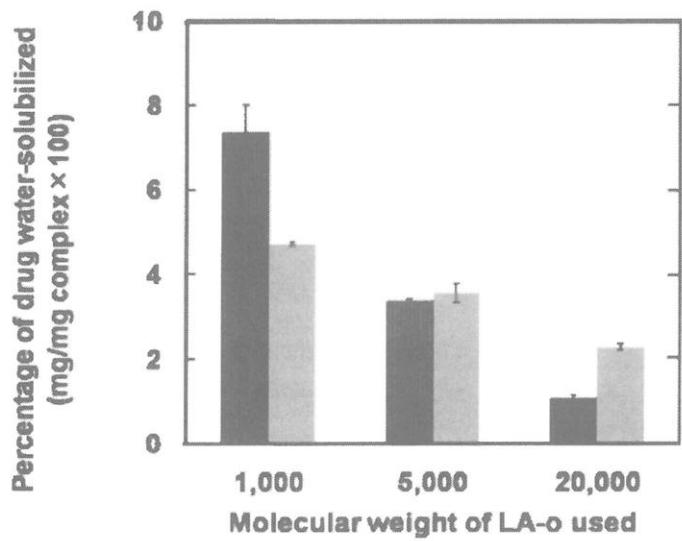


図 6. 乳酸オリゴマーグラフトゼラチンによる難水溶性薬物スタチンの水可溶化率。仕込みシンバスタチン濃度は、0.6 (■) あるいは 1.0 mg/ml (▨) である。

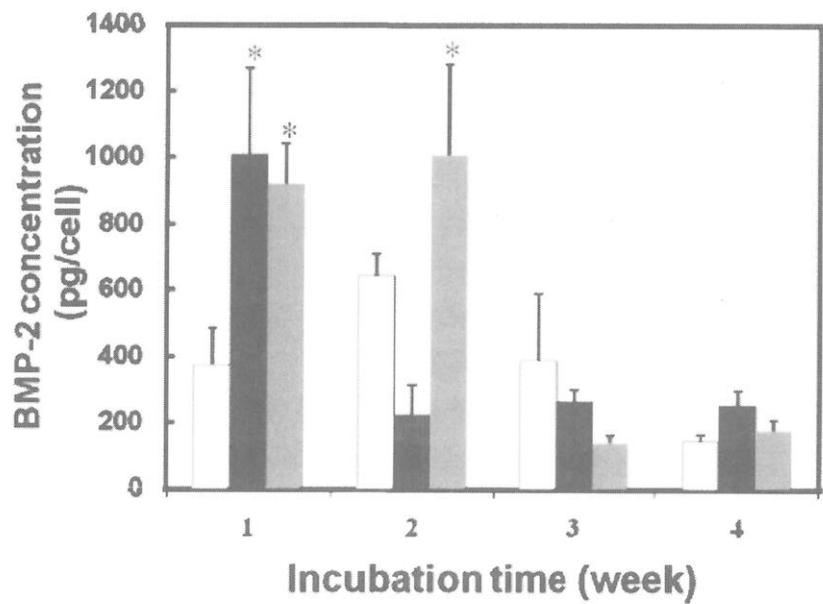


図 7. 乳酸オリゴマーグラフトゼラチンによる水可溶化スタチントの in vitro 骨再生活性評価。MC3T3-E1 細胞を空ミセル (□)、スタチントエタノール溶液 (■)、スタチント内包ミセル (▨) を含む培養液中で培養した。
*, p < 0.05 空ミセル添加群に対して有意差あり。

3-3. スタチン含有ゼラチンハイドロゲルからのスタチンの徐放とハイドロゲルの分解

図8はスタチン含有ハイドロゲルからのスタチンの徐放性とハイドロゲルの分解性の結果である。コラゲナーゼを含む水溶液中では、スタチン含有ゼラチンハイドロゲルからのスタチンの徐放が認められた。その徐放プロファイルは、ハイドロゲル作製時のGA濃度によって変化した。すなわち、GA濃度の増加とともに、スタチン徐放は抑制された。一方、コラゲナーゼを含まない水溶液中では、最低のGA濃度で作製されたハイドロゲル以外では、スタチンの徐放が見られなかった。ハイドロゲルの分解性を調べたところ、コラゲナーゼを含む水溶液中でのみハイドロゲルの分解が見られた。スタチン含有ゼラチンハイドロゲルからのスタチン徐放の半減期をハイドロゲルの分解の半減期に対してプロットした(図8D)ところ、両者の間にはよい相関性が認められた。

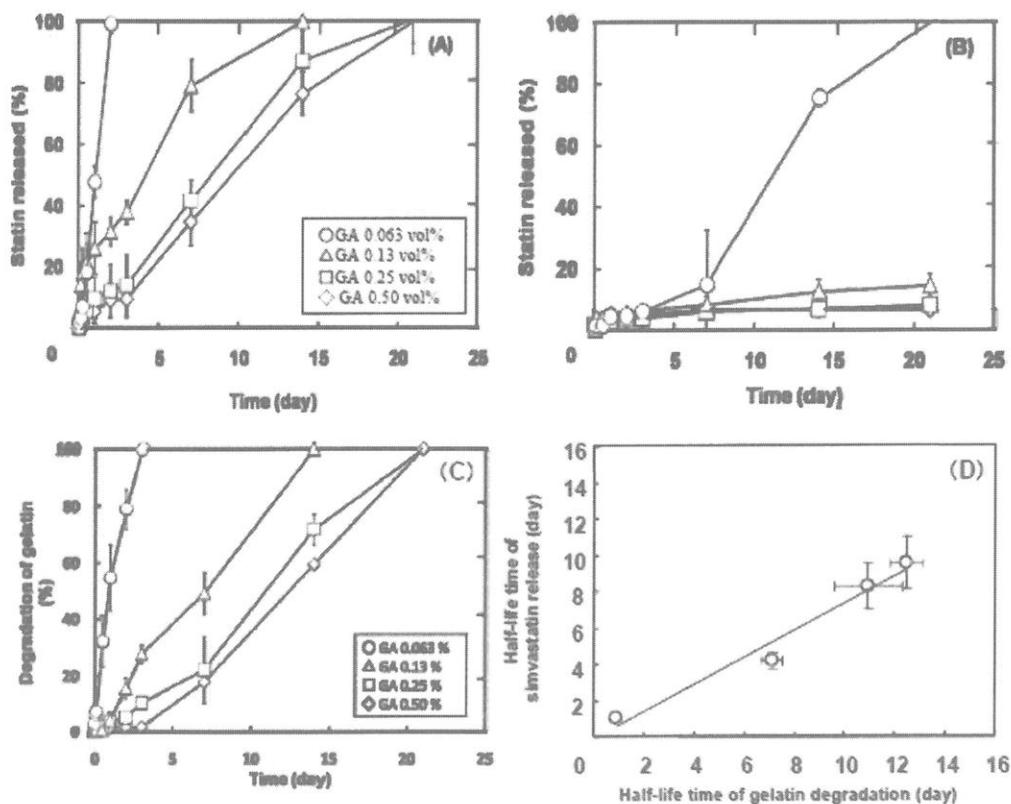


図8. スタチン含有ゼラチンハイドロゲルからのスタチンの徐放性(A,B)とハイドロゲル分解性(C)。コラゲナーゼを含む(A,C)あるいは含まないPBS(B)で試験を行った。(D)スタチン徐放とハイドロゲル分解の相関。

スタチン含有ゼラチンハイドロゲルの作製条件から考えて、ハイドロゲル内では、水可溶化スタチンはゼラチンマトリクス内に取り込まれているであろう。一方、ゼラチンは GA により化学架橋されているため、ゼラチン分子がコラゲナーゼのような酵素にて分解、ゼラチンが水可溶化されない限り、ゼラチンマトリクス内に取り込まれたミセル内包水可溶化スタチンは、ハイドロゲルから放出されないと考えられる。そのため、コラゲナーゼ存在下でのみ、スタチンの徐放が見られ、しかも、その徐放化パターンは、GA 濃度、すなわちハイドロゲル内のゼラチンの架橋程度に依存する。一方、ハイドロゲルの分解もゼラチンの架橋程度に依存することがわかっている。これらの結果、ハイドロゲルからのスタチンの徐放パターンが、ハイドロゲルの分解パターンとよく相關するようになったと考えられる。これらの徐放キャリアとしてのハイドロゲルの分解にともなう、ハイドロゲル含有薬物の徐放化メカニズムは、すでに種々の細胞増殖因子で確認されている^{4,15-18}。最低濃度の GA で作製されたハイドロゲルからコラゲナーゼのない水溶液中でスタチンが徐放された。この理由としては、架橋度が低く、ハイドロゲル内のゼラチンの水可溶性画分が多く、ハイドロゲルが分解されていない条件においても、水可溶化スタチンがハイドロゲル内から拡散によって放出されたことが考えられる。

3-4. スタチン含有ゼラチンハイドロゲルの *in vivo* 骨再生誘導能

図 9 はスタチン含有ゼラチンハイドロゲルの *in vivo* 骨再生誘導能の評価の結果である。スタチン含有ゼラチンハイドロゲルを骨欠損部へ埋入したところ、骨組織の再生修復が X 線的に確認された(図 9A)。しかしながら、ゼラチンハイドロゲルあるいはスタチンを含まない空ミセルを含有したゼラチンハイドロゲル埋入群では、骨再生は見られなかった。組織学的評価(図 9B)においても、同様の結果が得られ、スタチン含有ゼラチンハイドロゲル埋入群において、他のコントロール群に比べて、有意に高い骨誘導能が認められた。このように有意に骨再生が認められた理由として、以下のようなことが考えられる。スタチン含有ゼラチンハイドロゲルが骨欠損部で、徐々に酵素分解をうける。その結果として、骨欠損部の局所で生物活性をもつスタチンが徐放化される。徐放化されたスタチンは、欠損部周辺に存在している細胞に作用、細胞から BMP-2 を分泌、その結果として骨の再生誘導が得られた。これらの知見は、従来、別の治療のために使われてきた薬物を DDS 化し、局所でうまく徐放化することで、これまでにない薬理作用が実現できることを示している。加えて、本研究は難水溶性薬物を水分を多量に含むハイドロゲルから徐放化させることができあり、その徐放パターンをハイドロゲルの架橋程度によりコントロールできることを実証している。このよう

な徐放化システムの報告は世界で初めての報告である。

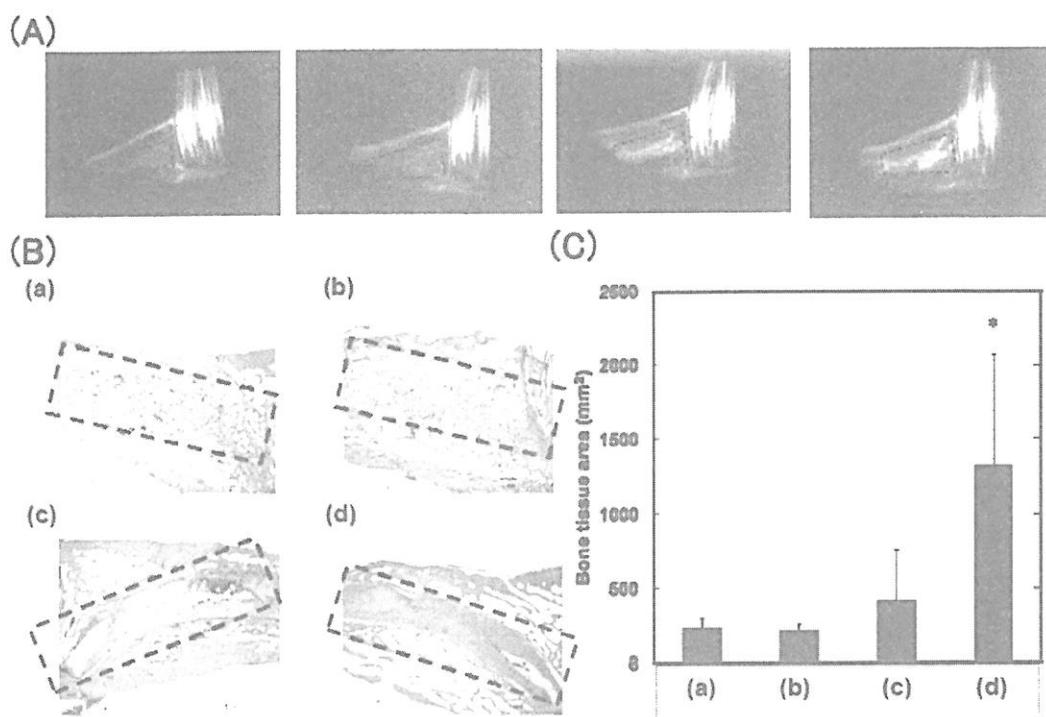


図 9. スタチン含有ゼラチンハイドロゲルの *in vivo* 骨誘導能の評価。(A)軟X線画像、(B)HE染色画像、および(C)再生骨組織面積。(a)ゼラチンハイドロゲル、(b)空ミセル含有ゼラチンハイドロゲル、(c)スタチン含有ゼラチンハイドロゲル(1 µg)、および(d)スタチン含有ゼラチンハイドロゲル(10 µg)を抜歯部位へ埋入した。点線囲いが再生骨組織である。*, p < 0.05 他の群に対して有意差あり。

4. 結言

体内に存在している細胞に DDS 技術を活用してうまく細胞増殖因子を作用させることによって、体内に備わっている自然治癒力を効率よく高め、結果として病気を治すことが可能になってきている^{2-5,7}。この DDS 技術を活用した再生誘導治療の実現には、生体吸収性のハイドロゲルが重要な役割を果たしている。再生医療というと高分子科学とはきわめて遠い存在であると考えられがちある。それは、再生医療=細胞移植という固定観念があることが大きな理由である。冒頭でも述べたが、細胞の増殖分化能力を最大限に高めるためには、細胞がうまく働くための周辺環境の構築が必要不可欠である。この周辺環境は、細胞の生物医学研究の最新の知見と DDS を含むバイオマテリアル技術とをうまく組み合わせることでのみ作ることができる。本研究

の結果は、その具体例の1つである。生体吸収性ハイドロゲルを利用した徐放化は、種々の薬物に適用できる普遍性の高い高分子科学技術である。高分子科学技術の再生誘導治療における重要な位置付けを今一度、考えていただきたい。

5. 引用文献

- 1 田畠泰彦編集. ますます重要になる細胞周辺環境(細胞ニッチ)の最新科学技術. 株式会社メディカルドウ: 大阪, 2009.
- 2 田畠泰彦編集. 再生医療のためのバイオマテリアル. コロナ社: 東京, 2006.
- 3 Yamamoto M, Tabata Y. Tissue engineering by modulated gene delivery. *Adv Drug Deliv Rev* 2006; **58**: 535-554.
- 4 Tabata Y. Biomaterial technology for tissue engineering applications. *J.R.Soc.Interface* 2009; **6**: 311-324.
- 5 田畠泰彦編集. 患者まで届いている再生誘導治療. 株式会社メディカル・ドウ, 2009.
- 6 田畠泰彦編集. ドラッグデリバリーシステムDDS技術の新たな展開とその活用法. メディカル・ドウ社出版, 2003.
- 7 松本邦夫, 田畠泰彦編集. 細胞増殖因子と再生医療. メディカルレビュー社: 大阪, 2006.
- 8 Urist MR, Mikulski A, Lietze A. Solubilized and insolubilized bone morphogenetic protein. *Proc Natl Acad Sci U S A* 1979; **76**: 1828-1832.
- 9 Yamamoto M, Takahashi Y, Tabata Y. Enhanced bone regeneration at a segmental bone defect by controlled release of bone morphogenetic protein-2 from a biodegradable hydrogel. *Tissue Eng* 2006; **12**: 1305-1311.
- 10 Mundy G, Garrett R, Harris S, Chan J, Chen D, Rossini G et al. Stimulation of bone formation in vitro and in rodents by statins. *Science* 1999; **286**: 1946-1949.
- 11 Benoit DS, Nuttelman CR, Collins SD, Anseth KS. Synthesis and characterization of a fluvastatin-releasing hydrogel delivery system to modulate hMSC differentiation and function for bone regeneration. *Biomaterials* 2006; **27**: 6102-6110.
- 12 Yoon JJ, Song SH, Lee DS, Park TG. Immobilization of cell adhesive RGD peptide onto the surface of highly porous biodegradable polymer scaffolds fabricated by a gas foaming/salt leaching method. *Biomaterials* 2004; **25**: 5613-5620.
- 13 Dash PR, Read ML, Fisher KD, Howard KA, Wolfert M, Oupicky D et al.

- Decreased binding to proteins and cells of polymeric gene delivery vectors surface modified with a multivalent hydrophilic polymer and retargeting through attachment of transferrin. *J Biol Chem* 2000; **275**: 3793-3802.
- 14 Lee ES, Oh KT, Kim D, Youn YS, Bae YH. Tumor pH-responsive flower-like micelles of poly(L-lactic acid)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(L-histidine). *J Control Release* 2007; **123**: 19-26.
- 15 Tabata Y, Hijikata S, Muniruzzaman M, Ikada Y. Neovascularization effect of biodegradable gelatin microspheres incorporating basic fibroblast growth factor. *J Biomater Sci Polym Ed* 1999; **10**: 79-94.
- 16 Tabata Y, Miyao M, Inamoto T, Ishii T, Hirano Y, Yamaoki Y et al. De novo formation of adipose tissue by controlled release of basic fibroblast growth factor. *Tissue Eng* 2000; **6**: 279-289.
- 17 Ikada Y, Tabata Y. Protein release from gelatin matrices. *Adv Drug Deliv Rev* 1998; **31**: 287-301.
- 18 Tabata Y. Current status of regenerative medical therapy based on drug delivery technology. *Reproductive BioMedicine Online* 2008; **16**: 70-80.

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 67
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol. 67, 2010)
Published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto, Japan

日本化学纖維研究所 第67回講演集

2010年2月20日 印刷
2010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 松本 紘
発行所 財団 法人 日本化学纖維研究所
606-8305 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. 67

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 67)

March 2010