

日本化學纖維研究所

講 演 集

第 69 集

2012年3月

日本化學纖維研究所
講演集

第 69 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 69
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 69)

March 2012

2012年3月

財団法人 日本化学繊維研究所講演会（第69回）

〔第69回講演会：平成23年11月9日 京都大学桂キャンパス・桂ホール〕

目 次

1. 光刺激を利用するリビングラジカル重合とラジカルカップリング反応 (1)
京都大学化学研究所 山子 茂
2. 非平衡中間相を経由する高分子結晶化機構 (7)
京都大学化学研究所 金谷 利治、西田 幸次
井上 倫太郎、岡田 一馬
麻川 明俊
3. 濃厚ブラシ効果を利用した新規イオニクス材料の創製 (14)
京都大学化学研究所 辻井 敬亘、中西 洋平
川野 佑子、大野 工司
4. 半屈曲性環状高分子の散乱関数 (20)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 吉崎 武尚、井田 大地
坪内 隆太郎
5. ジブロック共重合体薄膜の構造制御
—ビットパターンドメディアへの応用— (24)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 長谷川 博一、竹中 幹人
多田 靖彦、赤坂 哲明
阪口 豪、松田 邦明
6. 高分子薄膜太陽電池における近赤外色素増感と界面への色素偏析 (30)
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
伊辨 天宏、本田 哲士
7. 金基板上に固定化したヘリックスペプチドを介する超長距離電子移動 (38)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 木村 俊作、森田 智行
有熊 洋子
- 特別講演 高機能不織布 *précisé* の開発 (45)
旭化成せんい株式会社不織布事業部不織布技術開発部部長 加藤 一史
8. 生体吸収性ハイドロゲル粒子を用いた細胞集合体の調製 (57)
京都大学再生医科学研究所 田畠 泰彦、田島 優平
9. コポリマー型キラル PEDOT 誘導体の合成と、電気化学的酸化・還元によるエレクトロクロミズムとキラリティーの制御 (65)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 赤木 和夫、鄭柱、松下 龍洙
高文 哲士
10. 多糖類濃厚溶液の動的粘弹性 (73)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 瀧浦 川敏算、堀中 順一
山健 治、安田 諒介
11. 構造制御されたポリ乳酸コアを有する機能性ポリマーミセルの開発 (79)
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究所 木村 良晴、青木 隆史
中嶋 元、中嶋 真帆
12. ホウ素ジピロメテン(BODIPY)を含む高分子発光材料の創製 (86)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 中條 善樹、永井 篤志
吉井 良介、梶原 裕一
田中 一生
13. 新規多糖ナノゲルの設計とバイオ応用 (92)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 秋吉 一成、澤田 晋一
14. 元素戦略を指向した精密高分子合成 (97)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 澤寺 本光男、大内 誠
島崇矢
15. 感熱高分子水溶液の相転移とレオロジーに関する理論的研究 (108)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 田中 文彦、古賀毅
小島 広之、高橋孝太郎
鈴村 圭史、松尾麻子
16. 生細胞への低分子薬剤の担持とその移植医療への応用 (120)
a) 京都大学再生医科学研究所 岩田 博夫^{a)}、陳顥^{a)}
b) 京都大学放射性同位元素総合センター 出野 翔^{b)}、竹本 直紘^{b)}
寺裕治^{b)}
17. 高分子ブレンドを用いたアルミナ粒子の分散制御と3次元構造観察 (130)
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究所 高橋 雅興、武村 健太
西川 幸宏

光刺激を利用するリビングラジカル重合とラジカルカップリング反応

山子 茂 (Shigeru Yamago)

京都大学 化学研究所

緒言

リビングラジカル重合は休止種からの可逆的な重合末端ラジカルの生成に依存しており、休止種の活性化には触媒やラジカル開始剤のような化学的刺激と熱刺激とが一般に用いられている。¹しかし、触媒の官能基耐性に対する制限や熱に不安定なモノマーへの制限など、これらの方法は活性化法として必ずしも十分ではない。また、ラジカル開始剤を用いる場合、開始剤由来のラジカルが重合を開始するため、原理的に α -末端構造を完全に制御することができない。一方、休止種を直接光刺激する方法は、化学刺激用いることなく穏和な条件で進行することから、原理的に優れた方法である。これまでRAFT法において、UV光により休止種を直接活性化する試みが検討されている。しかし、休止種の分解が競争するため、十分な結果が得られていない。^{2,3}

我々は、有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合 TERP (Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization) をすでに開発しており、この方法が高いモノマー汎用性と官能基共存性を持つと共に、重合末端を利用したブロック共重合体の合成や末端変換重合体の合成に優れているなど、既存の方法に比べて合成技術として優れていることを明らかにしている (Scheme 1)。⁴ TERP では休止種の活性化機構として C-Te 結合のホモ解裂による可逆的停止 (RT; reversible termination) 機構と重合末端ラジカルと休止種との交換連鎖 (DT; degenerative chain transfer) 機構の二つが共存している。さらに、これらのうち DT 機構が主な活性化機構であることを明らかにしている。^{5,6} この違いを利用してすることで、これまで 100 °C 程度の温度で有機テルル重合制御剤とモノマーとを半日～1 日程度加熱する条件と、そこにアゾ開始剤を加えることで 60 °C 程度の穏和な加熱条件で 1~12 時間程度加熱する条件とを開発している。後者は大スケールの反応にも有効であり、産学共同研究を通じて高機能性感圧接着剤の大量合成などにすでに利用されている。しかし、TERP のみならず、DT 機構で進行する重合系において、これまでアゾ開始剤が α -末端に与える影響について定量的な解析を行わなかった。そこで、本稿ではその定量的な解析と共に、炭素—テルル結合の光活性化を用いた新しい重合条件の開発とその発展について行ったので、その結果について紹介する。

結果と考察

1. アゾ化合物が α -末端構造に及ぼす効果⁷

モノマーとしてスチレン (St), イソプレン (Ip), N-ビニルピロリドン (NVP), メタクリル酸メチル (MMA), アクリル酸ブチル (BA) をモノマーとして選び、これらのモノ

マーの重合においてアゾ開始剤が α -重合末端に及ぼす効果について検討した (Figure 1)。有機テルル重合制御剤 **1a** と 30 当量のモノマーに対し、AIBN を 0.10~3.0 当量加えて 60 °C で重合することで **1a** に由来するポリマー **2a** と AIBN に由来するラジカルから開始されたポリマー **3a** を得た。さらに ω -末端を PhSH で処理した還元体を MALDI TOF MS で定量することで、両者の生成量を求めた。なお、重合速度の低い Ip はアゾ開始剤として V-30 を用い、100 °C で重合を行った。また、MMA の重合ではジメチルジテルリドを添加して行った。^{8,9}

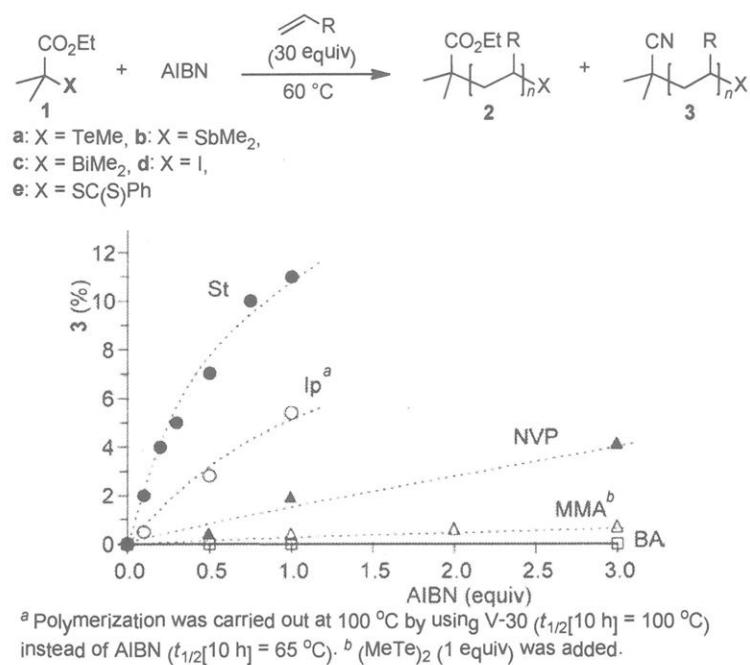
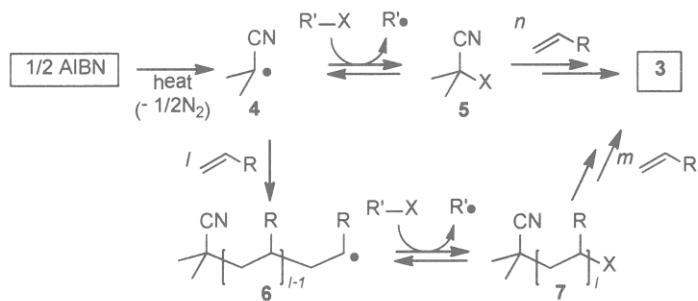


Figure 1. The ratio of **3** (%) versus the amount of AIBN (equiv) in the polymerization of St (filled circles), Ip (open circles), NVP (filled triangles), MMA (open triangles), and BA (open squares) in the presence of **1a**

3 の生成はモノマー種により大きく異なり、例えば St や Ip を用いた場合は 1 当量のアゾ開始剤を用いた場合、**3** の生成は 5~10% であった。これらのモノマーの重合では、実際に 1 当量程度のアゾ化合物を添加して行うことから、 α -末端の構造制御が必要な場合は注意が必要であることが分かった。一方、NVP, MMA, BA の場合、通常 0.5 当量程度のアゾ化合物を加えて行うが、そのような条件では **3** の生成は 1% 以下であり、その生成はほぼ無視できることが分かった。

3 は二つの経路で生成すると考えられる (Scheme 1)。ひとつは、AIBN から生成したラジカル **4** が **1a** や休止種と直接テルル基の交換を起こしてまず **5a** を生成する経路である。**5a** は優れた重合制御剤であることから、¹⁰ これから DT 機構で重合することで **3** が生成する。もう一つの経路は、**4** が直接モノマーと反応した後、生成したラジカル **6** が

1a や休止種と交換連鎖を起こす経路である。このことから、**3** の生成量は **4** のそれに比例することが示唆される。実際、St, Ip は成長反応が遅いため、NVP, MMA, BS に比べて高いモノマー転化率に達するのに長い時間が必要である。このことが **3** の生成が増える理由である。なお、成長反応速度は Ip, St, MMA, NVP, BA の順で大きくなるが、**3** の生成量は必ずしもこの順になっていない。これは、Ip の重合ではアゾ開始剤および反応温度の違いが、また、MMA の重合ではジテルリドを添加しているためである。



Scheme 1. Mechanism for the formation of AIBN-derived polymer **3**. R-X refers to either a controlling agent or a dormant species in the reaction mixture.

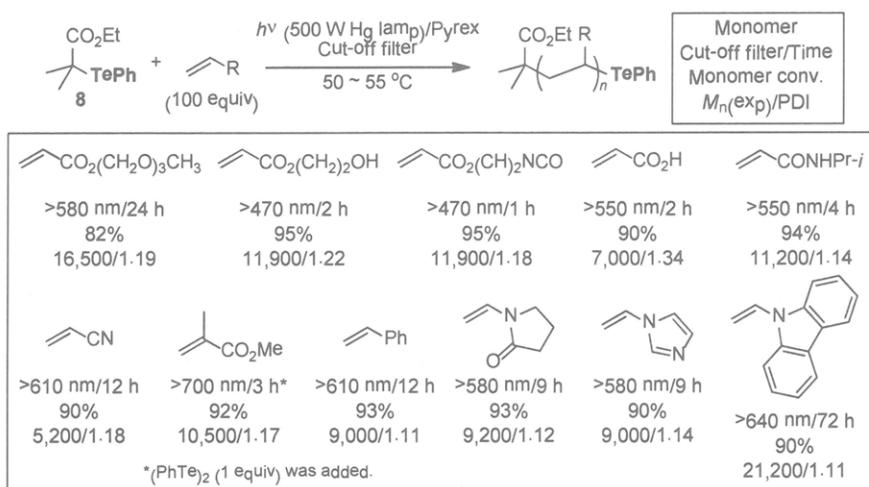
3 の生成は TERP に限られたものではない。DT 機構で進行する重合系は開始ラジカルを供給する必要があるため **3** の生成は避けられない。実際、TERP と同様に DT 機構が主たる機構である有機アンチモン、ビスマス化合物を用いる重合反応の制御剤 **1b**, **1c** ($X = \text{SbMe}_2, \text{BiMe}_2$) あるいは DT 機構のみで進行するヨウ素化合物を用いる重合反応および RAFT 重合の制御剤 **1d**, **1e** ($R = \text{I}, \text{SC(S)Ph}$) を用いてスチレンの重合を例にとり同様な実験を行ったところ、実験誤差の範囲で TERP の結果と一致した。なお、Scheme 1 に示した機構の考察に基づき、分解温度の高いアゾ開始剤を用いて高温で重合することで、St の重合においてもアゾ開始剤に由来するポリマーをほぼ完全になくす (1%以下) ことができるることも明らかにした。

2. 光刺激による重合反応¹¹

有機テルル重合制御剤 **1a** や **8** は $330\sim550\text{ nm}$ ($\lambda_{\max} = 380\text{ nm}$) に $n(\text{Te})-\sigma^*(\text{C-Te})$ 遷移に対応する UV-vis 吸収を持っていることから、適切な UV 光の照射により C-Te 結合のホモ解離により重合開始ラジカルを生成できると期待される。種々条件を検討したところ、弱い光を照射することで、高い重合を保って TERP が進行することが分かった。一方、強度の強い光を照射した場合、重合が制御されないと共に、ジテルリドやテルル金属と思われる黒沈が生じたことから、末端が失活していることが示唆された。

最適化した条件で、種々のモノマーの重合を行った結果を Figure 2 に示した。カットオフフィルターを用いて光照射の強度を調整することにより、アクリル酸およびエステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸エステル、スチレンなどの共役

モノマーとともに、NVP、*N*-vinylimidazole、*N*-vinylcarbazole 等の非共役モノマーの重合もほぼ同じ条件で進行し、分子量と分子量分布が高度に制御された重合体が得られた。この条件下では、休止種から光活性化により生じた重合末端ラジカルが、主に DT 機構により重合していると考えている。なお、このような汎用性の高さや、カルボン酸、水酸基、アミド水素、イソシアネート等の極性官能基と共存できる点は、従来の熱重合条件と同様である。



Scheme 2. Synthetic scope of photo-induced TERP. Structure of monomers, reaction conditions, and polymerization results were summarized.

光重合の特徴の一つは、休止種の活性化に加熱が必要ないことから、重合を低温で行えることである。例えば、BA の重合を 0 °C で行うことにより、バックバイティングによる分岐鎖の生成を完全に抑えることができた。もう一つの特徴は、重合の進行を光照射により制御できる点である。TERP は光照射で進行するが、照射を止めると重合の進行が終わる。しかし、再び光を照射すると重合は再開する。BA の重合の結果を Figure 2 に示した。光の照射停止を 3 回行ったが、いずれの場合にも光照射の再開によりモノマー消費が始まり、最終的にはほぼ完全にモノマーは消費した。さらに、生成するポリマーの GPC は重合の停止、再開にかかわらず単峰性を保ったまま高分子量体へと移行しており、重合期間においてポリマーが休止種として“生きていた”ことが示された。

光照射および熱条件によるラジカル生成の効率の違いを明らかにするため、**8**から生成するラジカルを TEMPO により捕捉することで比較した。その結果、重合反応と同様な光照射条件下では、50 °C、10 分で完全に **8** は消失し、生成したラジカルが TEMPO と反応した生成物が定量的に得られた。一方、同じ反応を 100 °C で検討したところ、**8** の消費には 94 時間かかった。この結果は光照射下において有機テルル化合物

よりラジカルが極めて高効率で生成することを示している。

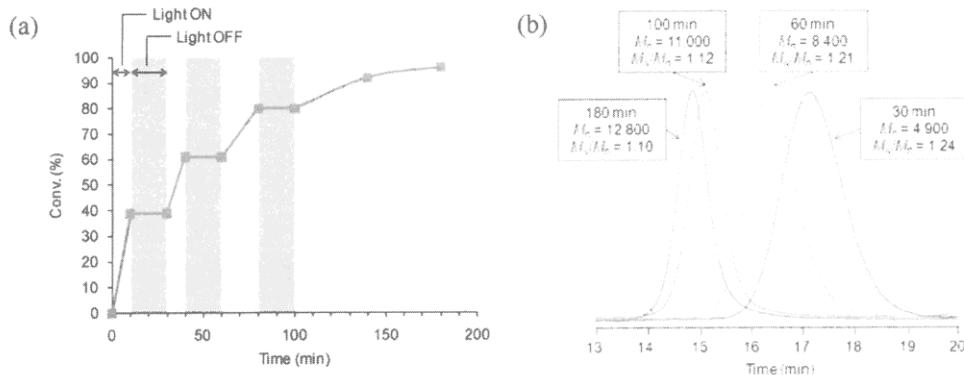
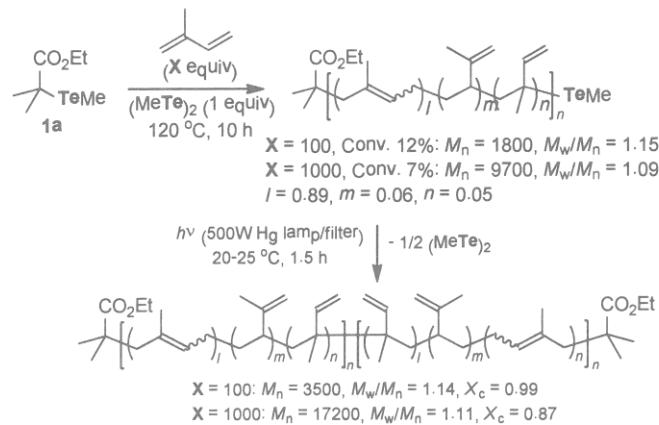


Figure 2. Modulation of TERP by photo-irradiation. (a) Effects of monomer conversion on photo irradiation, and (b) GPC traces of polyBAs.

3. 光照射によるカップリング反応

光照射条件と加熱条件における有機テルル化合物からのラジカル生成の効率の違いを利用してすることで、選択的に反応の経路を変えることができるることを明らかにした。Ipの重合は成長反応が遅いため、アゾ化合物を用いた条件はあまり適しておらず、単純な加熱条件が最も重合の制御に優れていた。例えば、100 当量の Ip を用いた場合、12% のモノマー転化率で、 $M_n = 1800, M_w/M_n = 1.15$ の狭い分子量をもつ PIp が得られた (Scheme 3)。この重合体に室温で光照射を行ったところ、重合末端ラジカルのカップリングが起こり、二量体が $M_n = 3500, M_w/M_n = 1.14$ で得られた。また、カップリング効率 (X_c) は 0.99 であり、極めて効率的にカップリングが起こっていることがわかった。さらに、分子量の大きい PIp ($M_n = 9700, M_w/M_n = 1.09$) を用いても、カップリング効率が少し低下



Scheme 3. Photo-induced switching from TERP of Ip to radical coupling reaction of PIp

するものの ($X_c = 0.87$) 、効率良く二量体が得られた。現在、この反応の一般性について詳細な検討を行っている。

結言

アゾ開始剤を添加する重合系において、そこから生成するラジカルが α -末端に及ぼす効果を定量化した。多くの場合にはその効果は小さいものも、 α -末端構造を含めて厳密にポリマー鎖の構造の制御が必要な場合には、この条件は不適であることがわかった。一方、光照射で有機テルル化合物からラジカル種を供給する、TERP の新しい条件を開発することで、 α -末端構造の制御に成功した。TERP が RT と DT の二つの活性化機構を持つことの利点であると考えている。さらにこの条件は、TERP の本来持っている高いモノマー汎用性と官能基耐性とを保持していることから、機能性高分子の精密重合に適している。光による活性化は熱反応のものよりも極めて効率が高いことから、TERP とラジカルカップリングとを光照射により選択的にスイッチして、対象構造を持つ二量体が得られることを明らかにした。化学試薬を使う必要もなく、光照射だけで反応経路を変えることができることから、今後様々な用途への利用が期待される。

参考文献

- (1) *Macromolecular Engineering*; Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- (2) Lu, L.; Yang, N.; Cai, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 5287.
- (3) Lu, L.; Zhang, H.; Yang, N.; Cai, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3770.
- (4) Yamago, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051.
- (5) Goto, A.; Kwak, Y.; Fukuda, T.; Yamago, S.; Iida, K.; Nakajima, M.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8720.
- (6) Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.; Kobayashi, Y.; Yamago, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4671.
- (7) Nakamura, Y.; Kitada, Y.; Kobayashi, Y.; Ray, B.; Yamago, S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8388.
- (8) Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13666.
- (9) Kwak, Y.; Tezuka, M.; Goto, A.; Fukuda, T.; Yamago, S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1881.
- (10) Yamago, S.; Iida, K.; Nakajima, M.; Yoshida, J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3793.
- (11) Yamago, S.; Ukai, U.; Matsumoto, A.; Nakamura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2100.

非平衡中間相を経由する高分子結晶化機構 —アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相の生成過程—

金谷利治・西田幸次・井上倫太郎・岡田一馬・麻川明俊

Toshiji Kanaya, Koji Nishida, Rintaro Inoue,

Kazuma Okada, Harutoshi Asakawa

京都大学 化学研究所

1. はじめに

結晶性高分子の最安定状態は、個々の高分子鎖が鎖軸方向に一定のコンホーメーションを保ち、それらが相対的に一定の秩序にしたがって配列した結晶状態である。その対局は高分子鎖が不規則なコンホーメーション（ランダムコイル）をとり、それらが相対的に無秩序に配列したアモルファス状態である。高分子の集合体中には分子内や分子間に無数とも言える自由度が存在するため、アモルファス状態から結晶状態への転移に際して無数の中間状態が可能性として存在する。それらの中間状態のなかには、結晶化の過程で過渡的に通り過ぎるだけで取り出すことが出来ないものから、クエンチ等により構造の固定化が可能で室温でも長時間にわたり存続できるものまで、安定性において大きな幅がある。流動を印可することにより現れる中間状態のなかには結晶の融点付近といった高温域でも長時間にわたり存続できるものもある[1, 2]。結晶化の過程において比較的安定に存在できるものを、ここでは、「非平衡中間相」と呼ぶことにする。我々の研究室では、種々の結晶性高分子に対してこの様な非平衡中間相の構造や、その生成過程、非平衡中間相を経由する高分子の結晶化機構、さらには、非平衡中間相を経由することによる結晶性高分子の高次構造制御等の研究を行っている。本稿では、これら一連の研究のなかから、アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相と呼ばれる非平衡中間相の生成過程に関して行った研究成果を報告する。なお、アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相は、工業的には「スメチカ晶」の呼び名で知られているが、同じものである。

2. アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相

2.1 メゾ相の構造

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)のメゾ相は、溶融状態にある薄片を氷水等で急冷し、結晶化速度が速い温度領域(80~90°C)を素早く通過させることで、見かけ上はガラス的な透明な固体として得られる。歴史的には、メゾ相を得るよりもさらに厳しい急冷条件をその生成に必要とする iPP のア

モルファスガラスの正体が明らかになる前の黎明期(1958)において、現在メゾ相とされているものが、一時的にアモルファスと考えられたようである[3]。そのすぐ後で Natta らによって構造の秩序性の度合いが結晶とアモルファスとの間に位置し、鎖軸方向にも秩序性を有するスマートチック液晶的なものであることが指摘された[4]。このことは、広角 X 線回折により iPP のアルファー型の結晶が複数本の鋭いピークを与える、また、iPP の溶融状態(アモルファス)が 1 つの広幅のピークを与えることから推察される(Fig. 1)。なお、iPP のメゾ相中の個々の高分子鎖のコンホメーションは結晶中と同じく 3/1 螺旋構造である。

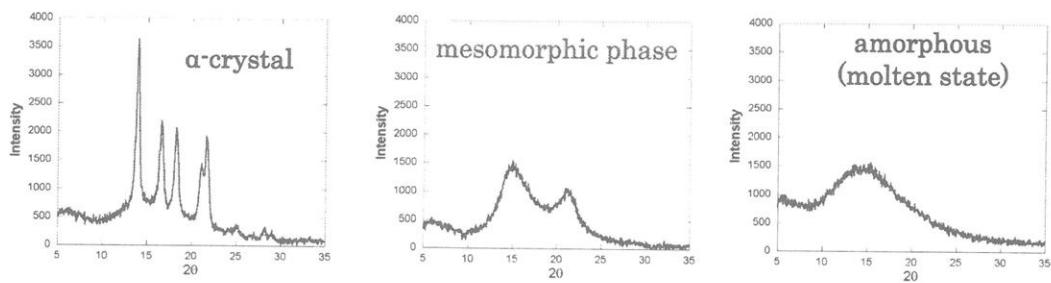


Fig. 1 iPP のアルファー型結晶、メゾ相、溶融状態からの広角 X 線回折。

iPP のメゾ相は、広角 X 線回折で調べられる距離スケールよりも大きなメゾスケールにおいて「ノジュール」とよばれるボール状粒子の集合体を形成していることが Hsu らにより報告されている[5]。室温におけるノジュールのサイズは、透過型電子顕微鏡を用いた観察により約 10 ナノメートルであることが小川らにより報告されている[6]。近年では原子間力顕微鏡(AFM)を用いることにより iPP のメゾ相のノジュール構造を直接観察できるようになった[7, 8]。iPP のメゾ相の小角 X 線散乱(SAXS)パターンには、結晶性高分子の長周期構造からの散乱に類似した広幅のピークが散乱ベクトル q の値にして 0.6 nm^{-1} 付近に現れるが、これは上述のノジュール構造を反映したものであり、高分子の結晶でしばしば見られる積層ラメラ構造に由来するものではないことに注意されたい。

2.2 メゾ相生成過程のその場観察の歴史

前述のように iPP のメゾ相を得るには、溶融状態にある薄片を氷水に素早く浸漬する程度の急冷条件が必要である。メゾ相を観察装置外で調製するだけなら、この工程もさほど厳しいものではない。工業的にも冷却ロールへの巻き付け等によりフィルム状のメゾ相が製造される。しかし、このような瞬

間とも言える急冷過程をその場観察することはそう容易なことではなく、これまで様々な試みがなされてきた。

最初の試みは、温度制御技術を真髄とする熱測定の分野から始まった。Wunderlich らは、降温速度 $4000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ($\approx 67^{\circ}\text{C}/\text{s}$) の高速 DSC を用いることにより、冷却過程中 20°C 付近を中心とするメゾ相生成による発熱ピークの観察に成功している[9]。その後、Schick らは、昇・降温速度 $10000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ に達する超高速 DSC を開発した[10, 11]。いくつかの研究グループが Schick らと共同で iPP の急冷過程の研究を行っている[12, 13]。それらの結果を総合すると、降温速度が $90^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下では、アルファー型の結晶化が優勢であり、降温速度が $90^{\circ}\text{C}/\text{s} \sim 150^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の範囲ではアルファー型の結晶化とメゾ相生成の両方が起こりえる、降温速度が $150^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上になるとアルファー型の結晶化は完全に抑制されてメゾ相生成のみが起こる。ただし、さらなる降温速度の増加は、メゾ相の生成速度を低下させ、降温速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ を超えるとメゾ相生成も完全に抑制されて iPP はアモルファス構造のままガラス化することになる。その間、メゾ相が生成する温度領域は降温速度にも依存するが、およそ $40^{\circ}\text{C} \sim -15^{\circ}\text{C}$ の間である。超高速 DSC のおかげで、メゾ相が生成する条件に関する理解が飛躍的に進歩した感がある。測定に必要な試料の量はわずか数十 ng ~ μg である。この試料の量だからこそ $10000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ に達する高速の昇・降温速度が実現する反面、巨視的スケールの試料に対しては実現できないこともあり得る。また、熱測定はあくまでも吸・発熱を検知するものであり、傍証もまじえて如何なる構造間の転移であるかを同定する必要がある。

構造的見地では2000年に宮本らにより前もって超急冷しておいたガラス状態から昇温することによりメゾ相が生成する過程がX線によりその場観察されたが[14]、直接溶融状態からのメゾ相生成過程のその場観察にはその後10年を要した。Alfonso らは、圧搾空気吹き付け法による冷却速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の急冷装置とESRFの放射光X線ビームラインBM26B-DUBBLEを組み合わせることにより急冷過程のその場観察を行った[15]。試料としては、エチレンとの共重合体を用いている。エチレンと共に重合することで、メゾ化に必要とする冷却速度を約1/3程度に緩和できるとの同グループの発見[16]に基づいた巧妙な測定である。その結果、ガラス状態からのメゾ相生成の場合と同じく、iPPのアモルファス構造に特徴的なブロードな一つ山のピークからメゾ相に特徴的な二つ山のピークへ連続的に変化していく様子が鮮明にとらえられている。ただし、用いられた試料がホモポリマーではないので、生成した構造はiPPのメゾ相類似構造と言うべきであろう。

3. メゾ相生成過程のその場観察

3.1 急冷装置の開発

我々のグループでは、圧搾空気吹き付け法ではなく、溶融状態の試料を観察穴付きの冷却した金属ブロックに試料保持用のアルミ箔を介して接触させる方法により急冷を行った。初期状態で温度 T_1 にあるヒートブロックに接触している試料が、十分に熱容量の大きな温度 T_2 のヒートブロックに接触させた際には、おおよそ(1)式で与えられるような緩和型の時間対温度曲線を描く。緩和時間に相当する冷却の特性時間 τ_{cooling} は、試料保持用にアルミ箔を用いた場合の本研究での実測値は、0.36s(初期勾配換算で約600°C/s)を実現した。

$$T(t) = (T_1 - T_2) \exp(-t / \tau_{\text{cooling}}) + T_2 \quad (1)$$

この急冷装置とSPring-8の放射光X線を用いることで、共重合体よりも約3倍の冷却速度が要求されるiPPホモポリマーに対して溶融状態から直接メゾ相が生成する過程のその場観察をおこなった。我々の開発した急冷装置[17]に基づいた温度ジャンプ型の試料温度制御装置は、リンカム社代理店のジャパンハイテック社よりLK-300型として入手できる(Fig. 2)。なお、 τ_{cooling} の値は、試料およびその保持具の熱容量などに依存する。例えば、光学顕微鏡用のカバーガラスを試料保持に用いた場合の τ_{cooling} の値は0.5s程度となる。



Fig. 2 温度ジャンプ型の試料温度制御装置LK-300型の外観.

3.2 急冷過程の高速時分割X線回折によるその場観察

前述のように、熱測定はあくまでも吸・発熱を検知するものであり、観察された発熱が結晶化過程であるのかメゾ化過程であるのかを直接見分けることはできない。そこで、広角X線回折(WAXD)を用いて二つの広幅のピークで特徴づけられるiPPメゾ相の生成過程を直接観測することにする。光学

顕微鏡のような画像撮影の場合、特別なハイスピードカメラを用いなくても民生品のビデオでさえ1/30秒の時分割性能を持っているが、ラボレベルのX線装置でこれに匹敵する時分割性能を得ることは望めない。急冷がメゾ化の必須条件であるため試料の厚さをおさえる必要もあり散乱強度の面でもハンディーのある測定となるが、高輝度のXを発生させることができるアンジュレーターを備えたSPring-8のビームラインBL45XU[18]を用いることで実験を行った。

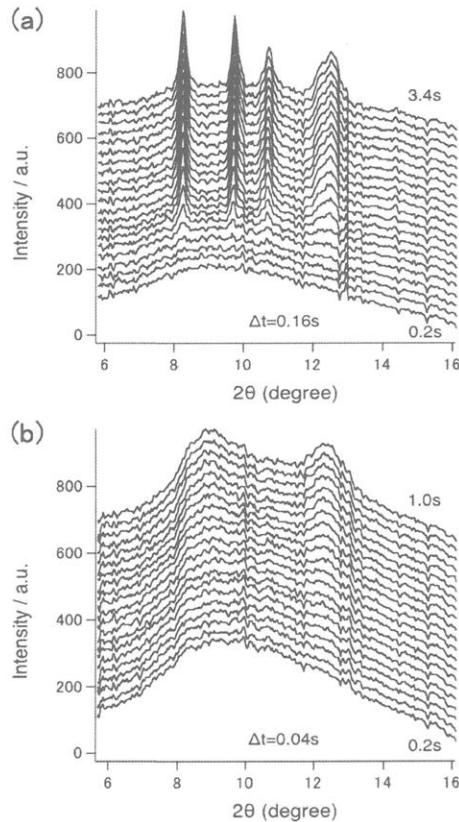


Fig. 3 アイソタクチックポリプロピレンの溶融状態からの急冷過程中の高速時分割X線回折、(a) 200°Cから80°Cへの急冷過程、(b) 200°Cから-10°Cへの急冷過程（用いたX線の波長がFig. 1では1.54 Åであるのに対して、この図では、0.9 ÅであるのでFig. 1の場合と散乱角が異なることに注意）。

Fig. 3(a)、および、(b)はそれぞれ200°Cから80°C、および、200°Cから-10°Cへの急冷過程中に測定した高速時分割WAXDの例である。80°Cへの急冷では結晶化のみが、一方、-10°Cへの急冷ではメゾ化のみが進行していることがわかる。図は示さないが、このような実験を120°Cと-10°Cとの間の10°C間隔で行った。-10°C、および、0°Cへの急冷ではほとんどメゾ相のみが生成し、そ

れ以上の温度への急冷では温度の上昇とともに結晶化が混在する傾向を示した。そして、40°C以上の温度への急冷ではメゾ相を生成する傾向を示さず、結晶化のみが起こった。

様々な T_2 に対して最終的に生成したアルファー型結晶とメゾ相との分率をFig. 4に示す。この結果からメゾ相の生成に最低限必要な温度が40°Cと30°Cの間にあることが判断できる。

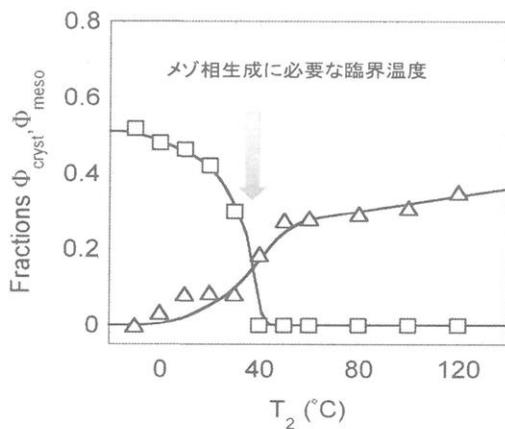


Fig. 4 冷却に用いたヒートブロックの温度 T_2 に対して、生成したアルファー型結晶とメゾ相との分率。

4. おわりに

iPP のメゾ相が発見された Natta の時代[4]から 52 年が経過して構造的見地からのメゾ相生成過程のその場観察がようやく実現した。ここで紹介した内容も含めより詳細な内容の原著論文は、*Polymer Journal* 誌の桜田一郎先生を記念した特集号に掲載[19]されているので参考にしていただければ幸いである。

文献

1. Zhao, Y., Matsuba, G., Nishida, K., Fujiwara, T., Inoue, R., Polec, P., Deng, C., and Kanaya, T.: *J. Appl. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **49**, 214(2011)
2. Hayashi, Y., Matsuba, G., Zhao, Y., Nishida, K., and Kanaya, T. : *Polymer*, **50** 2095(2009)
3. Slichter, W. P. and Mandell, E. R. : *J. Appl. Phys.*, **29**, 1438(1958)
4. Natta, G., Peraldo, M. and Corradini, P. : *Rend. Acc. Naz. Lincei.*, **26**, 14(1959)
5. Hsu, C. C., Geil, P. H., Miyaji, H. and Asai, K. : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2379(1986)
6. Ogawa, T., Miyaji, H. and Asai, K. : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 3668(1985)

7. Zia, Q., Radusch, H.-J. and Androsch, R. : *Polymer*, **48**, 3504(2007)
8. Androsch, R. : *Macromolecules*, **41**, 533(2008)
9. Wu, Z. Q., Dann, V. L., Cheng, S. Z. D. and Wunderlich, B. : *J. Therm. Anal.*, **34**, 105(1988)
10. Adamovsky, S., Minakov, A. A. and Schick, C : *Thermochim. Acta*, **403**, 55(2003)
11. Adamovsky, S. and Schick, C : *Thermochim. Acta*, **415**, 1(2004)
12. Grady, A., Sajkiewicz, P., Minakov, A. A., Adamovsky, S., Schick, C., Hashimoto, T. and Saijo, K. : *Mater. Sci. Eng. A*, **413-442**, 414(2005)
13. De Santis, F., Adamovsky, S., Titomanlio, G. and Schick, C. : *Macromolecules*, **39**, 2562(2006)
14. Miyamoto, Y., Fukao, K., Yoshida, T., Tsurutani, N. and Miyaji, H. : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 1735 (2000)
15. Cavallo, D., Portale, G., Balzano, L., Azzurri, F., Bras, W., Peters, G. W. and Alfonso, G. C. : *Macromolecules*, **43**, 10208(2010)
16. Cavallo, D., Azzurri, F., Floris, R., Alfonso, G. C., Balzano, L. and Peters, G. W. : *Macromolecules*, **43**, 2890(2010)
17. 西田 幸次、梶 慶輔、金谷 利治、（出願人：関西ティー・エル・オー 株式会社）：特許第3742821号(2005)
18. Fujisawa, T., Inoue, K., Oka, T., Iwamoto, H., Uruga, T., Kumazaka, T., Inoko, Y., Yagi, N., Yamamoto, M. and Ueki, T. : *J. Appl. Cryst.* **33**, 797(2000)
19. Nishida, K., Okada, K., Asakawa, H., Matsuba, G., Ito, K., Kanaya, T. and Kaji, K. : *Polymer J.*, in press (doi:10.1038/pj.2011.118)

濃厚ブラシ効果を利用した新規イオニクス材料の創製

辻井 敬亘・中西洋平・川野佑子・大野工司
Yoshinobu Tsujii, Yohei Nakanishi, Yuko Kawano, Kohji Ohno
京都大学 化学研究所

1. 緒言

リビングラジカル重合 (LRP) は、この 20 年足らずの間に飛躍的な発展を遂げ、特に、各種機能性モノマーへの適用性や不純物に対する耐性を有することから、多様な構造を有する機能性材料の合成ならびにその集合構造の制御に広範に用いられる。当研究グループでは、この LRP 法を表面グラフト重合に適用することにより、長さの揃った高分子鎖を飛躍的に高い密度でグラフトし、いわゆる「濃厚ポリマーブラシ」(Figure 1 参照) の創製に成功するとともに、この濃厚ブラシが高伸張・配向構造を有する新規分子組織体として、従来の準希薄ポリマーブラシ（グラフト鎖の表面占有率 σ^* が数%程度の比較的低密度のポリマーブラシ）とは大きく異なる、独自で斬新な性質（濃厚ブラシ効果）—例えば、良溶媒中における高弾性特性や超低摩擦特性、明確なサイズ排除特性など—を示すことを明らかにした¹⁾。さらに、この特性に由来し、高密度ポリマーブラシを付与した単分散シリカ微粒子が、有機溶媒分散液

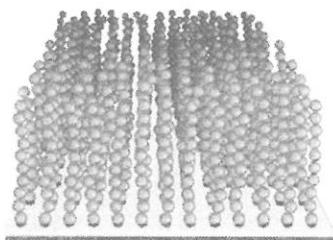


Figure 1 Schematic illustration of concentrated polymer brush.

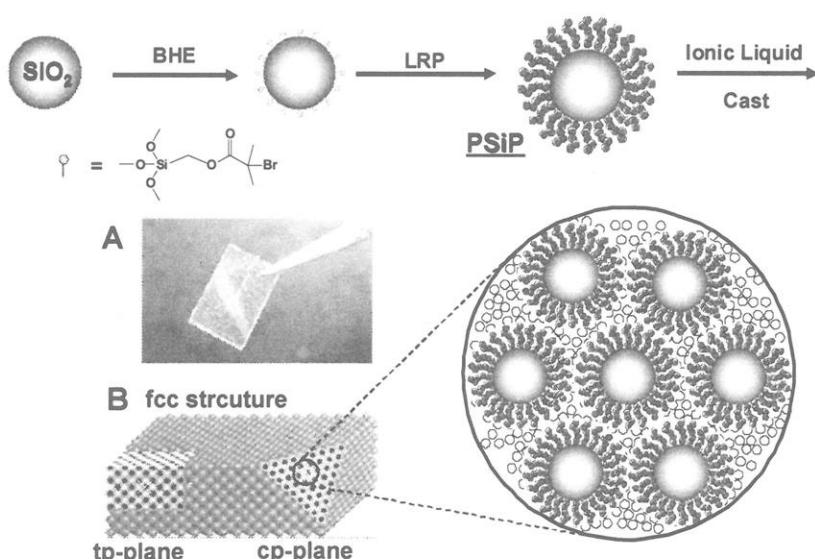


Figure 2. Preparation of novel PSiP/IL-solid electrolyte with three-dimensionally assembling PSiPs and thereby forming network channel of high ion-conductivity.

中で新規コロイド結晶を形成することを見出した²⁾。その駆動力は、微粒子表面の高度に膨潤伸張したグラフト鎖間の立体相互作用であり、既知の剛体球ポテンシャル、静電ポテンシャルをそれぞれ駆動力とするハード系、ソフト系コロイド結晶と区別して、これを準ソフト系コロイド結晶と位置づけた。本系の特徴は、例えば、微粒子表面に固定されるグラフト鎖の種類と長さ、微粒子の種類と粒径、溶媒など制御可能な構造因子が多様であり、結晶の構造・格子パラメータなどの多彩な制御に加えて、グラフト鎖を利用した高性能・高機能化が実現できる³⁾。

本研究では、これらの成果を基盤に、適量のイオン液体(IL)を可塑剤として、濃厚ポリマーブラシ付与シリカ微粒子(PSiP)の規則配列化と固体膜化に成功し、固体イオニクス材料としての展開を図ってきた(Figure 2参照; 鶴岡高専グループとの共同研究)。本稿では、このPSiP積層型固体電解質膜の創製、構造と物性、ならびに、リチウムイオン電池(LIB)と色素増感太陽電池(DSSC)への応用について紹介する。現在、LIBやDSSCを含む多くの電気化学デバイスでは、主として有機溶媒系電解液が用いられている。溶媒揮発、液漏れ、電極腐食など課題を抱えており、電解質の不揮発化・固体化が望まれているが、十分に高いイオン伝導性を有する(完全)固体電解質の開発には至っていなかった。

2. PSiP/ILハイブリッド型固体電解質膜の創製とリチウムイオン電池への応用

銅錯体を用いた原子移動ラジカル重合(ATRP)法により、分子量分布の狭いpoly(*N,N*-diethyl-*N*-(2-methacryloylethyl)-*N*-methylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(PDEMM-TFSI; Figure 3参照)を高い密度でシリカ微粒子(直径130nm)の表面にグラフトすることに成功した⁴⁾。PDEMM-TFSIは、電位窓が広く高性能イオン液体の一つとして注目されている*N,N*-diethyl-*N*-(2-methoxyethyl)-*N*-methylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(DEME-TFSI; Figure 3)と類似基を側鎖に有する⁵⁾。以降、固体電解質膜の作製には、数平均分子量 $M_n = 25,000$ 、分子量分布指数 $M_w/M_n = 1.13$ 、グラフト密度 $\sigma = 0.15 \text{ chains}/\text{nm}^2$ の複合微粒子を用いた。この σ 値は、表面占有率(σ^* ; モノマー断面積あたりのグラフト密度)に換算すると0.33となり、濃厚ブラシ領域であると結論した。DEME-TFSIを溶媒とした、この複合微粒子の低濃度分散液(液体系)は構造色を呈し、コロイド結晶の形成を確認した。注目すべきは、揮発性溶媒を用いたキャスト法により、この複合微粒子を少量のDEME-TFSIと均一コンポジット化することに成功し、特にIL含量25wt%において固体膜化することを発見したこと

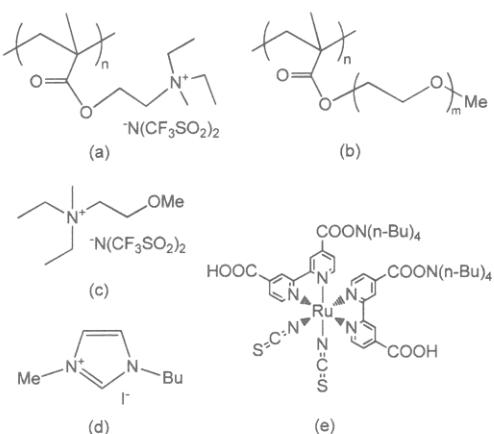


Figure 3. Molecular structures of (a) PDEMM-TFSI, (b) PPEGMA, (c) DEME-TFSI, (d) BMII, and (e) N-719.

にある（低 IL 濃度、例えば 17wt%では、フィルムを形成せず、また、高 IL 濃度、例えば 32wt%では、固体化しなかった）。

得られた固体膜の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した結果（Figure 4）、複合微粒子が 3 次元的に高度に規則配列していることが判明した⁴⁾。配列構造として、六方格子と正方格子の 2 種類が観察され（ドメインサイズは、数十μm によも及ぶ）、そ

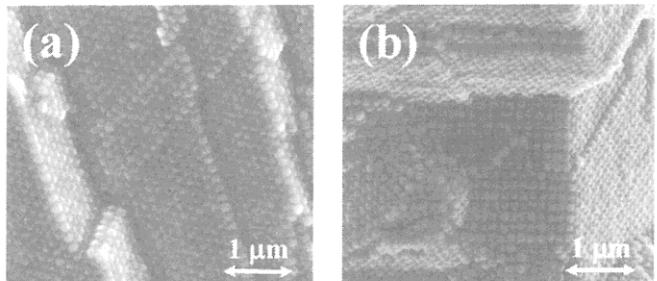


Figure 4. Scanning electron microscopic images of fractured surface of PSiP/IL-solid electrolyte.

れぞれ、面心立方（fcc）構造の(111)面と(100)面に対応する。なお、fcc 構造であることは、単一結晶構造ドメインを異なる方向から SEM 観察することにより、直接的に証明された（Figure 4(b)）。PSiP の低濃度分散液（液体系）が別の細密充填構造であるランダム六方細密（hcp）構造を形成することと対照であり、これらの違いについて詳細を検討中である。この PSiP 積層型固体膜の製膜において、ディップコート法の適用も検討し、10μm 程度の均一極薄膜化を達成した。後述のとおり、デバイス作製においては、電極表面での膜形成法として有用となる。この固体膜の電気伝導度を交流インピーダンス法により評価した結果、固体としては極めて高い伝導度（0.2 mS/cm @ 30°C）を確認した。複合微粒子の規則配列化は粒子間に nm オーダーの連続相（チャネル構造）を形成し、特に興味深いことは、その内部でのイオンの拡散がバルクのイオン液体中を上回る結果が得られたことである。

LIB に応用するために、PSiP 積層型固体膜に Li イオンの導入を試みた。具体的には、製膜溶液（揮発性溶媒に PSiP と DEME-TFSI を所定量含む溶液）に膜形成後に 0.3 mol/kg となるように lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) を添加したところ、塩の析出なく固体膜化を達成した。極めて興味深いことに、通常、IL 中ではクラスター形成のために Li イオンの電気伝導度が低下するが⁶⁾、本系ではこれを抑制

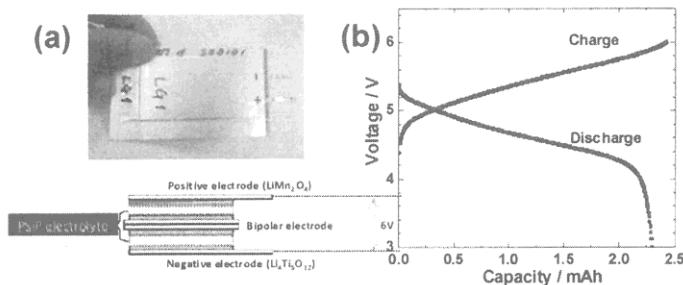


Figure 5. (a) photograph and illustrated bipolar-cell structure and (b) charge/discharge curve of a LIB using PSiP/IL-solid electrolyte.

できることが明らかとなった。事実、磁場勾配 NMR 法により評価された Li イオンの自己拡散係数は、DEME-TFSI 中よりも、本系固体膜中のほうが高かった。シリカ微粒子表面の濃厚ポリマーブラシは、低摩擦と高反発特性ゆえに微粒子の規則配列化を促進するとともに、イオン伝導の向上にも大きく寄与していることを意味する。

次いで、佐藤らは、この固体膜を電解質としたバイポーラ型高電圧 LIB を試作し、セルにてその実用性を確認した (Figure 5)⁴⁾。金属箔集電体の表裏に正負極を形成したバイポーラ電極と固体電解質膜を積層することで、1 パッケージの中に直列接続された複数個の単電池を組み込むことが可能となる。試作したバイポーラ電池は、単セル電池の 2 倍の特性、すなわち、満充電電位 6.0V で 3.0V までの放電、また、室温で 50 サイクル時まで充放電効率 98% を達成した。本研究で開発した固体電解質は、可燃性物質を含まない固体の電解質でありながら、LIB の室温駆動を可能にする高いイオン伝導性とバイポーラ設計を可能とする成形性・強度を有することが実証された。

3. ヨウ素レドックス系固体電解質膜の創製と色素増感太陽電池への応用

ヨウ素レドックス系の導入により、DSSC としての利用を企図した⁷⁾。そこでまず、キャスト法ならびにディップコート法により、前述の PDEMM-TFSI 付与 PSiP と DEME-TFSI/*N*-butyl-*N'*-methyl imidazolium iodide(BMII) (混合 IL : BMII 分率 38 wt%) によるコンポジット膜の作製を試みた。得られた膜を断面 SEM 観察した結果の一例 (ディップコート溶液 ; 撥発性溶媒 acetonitrile (65wt%)、PSiP/混合 IL=74/26 by wt%) を Figure 6(a) に示す。微粒子が不規則に凝集していることがわかる。微粒子の配列化に影響すると考えられる、各成分の組成、濃度、撃発性溶媒種、製膜条件等を種々検討したが、目指す高度規則配列化には至らなかった。これは、ブラシ成分の PDEMM-TFSI と BMII の親和性の低さにあると考察した (事実、使用した混合 IL に対する PDEMM-TFSI の溶解性は極めて低かった)。そこで、ブラシ構成成分として、BMII に親和性の高い両親媒性ポリマー poly(oligo(ethylene glycol) methacrylate) (PEGMA; Figure 3 参照) を微粒子表面に導入し、この PSiP ($M_n = 9900$, $M_w/M_n = 1.19$, $\sigma = 0.09$ chains/nm², $\sigma^* = 0.29$) を用いてディップコート法による製膜、アニール処理を行ったところ、その規則配列化に成功した。Figure 6(b) に混合 IL 量 25wt% の SEM 画像を示す。配列構造は、六方格子または正方格子のいずれかに帰属され、他の 2 次元格子が観察されなかつたことから、fcc 構造を示唆する。濃厚ポリマーブラシは、良溶媒条件下で高反発特性、極低摩擦特性を発現する。溶媒撃発時の高微粒子濃度条件下において、

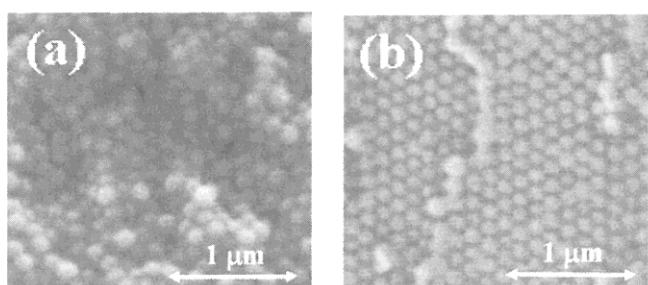


Figure 6. Scanning electron microscopic images of fractured surface of PSiP-solid electrolyte with (a) PDEMM-TFSI and (b) PEGMA brushes containing mixture of DEME-TFSI and BMII.

この良溶媒条件を実現すること（分散媒との親和性を考慮した適切なブラシ設計）が高規則配列化を実現したと考えられる。SEM 画像からは、結晶ドメインの境界、格子欠陥・転位の存在を確認することができる。ディップコート条件（揮発性溶媒分率など）の制御により、規則配列を維持したまま、膜厚制御も可能であった。

ディップコート法により作製可能となった極薄膜の電気伝導度を評価するために、ラインパターン電極基板上にコンポジット膜を作製し、交流インピーダンスを測定した。実測の抵抗値は、電極間距離に応じて直線的に増大し、直線の傾きから複合微粒子膜の抵抗値（従って、電気伝導度）を精度よく評価できることを確認した。その膜厚依存性について検討した結果、コンポジット膜の電気伝導度が固体膜として高い値であることを確認した（Figure 7）。

次いで、この固体電解質膜中にヨウ素 (I_2) をドープすべく、ディップコート溶液への I_2 添加ならびに製膜後の I_2 蒸気処理を検討し、いずれも、微粒子配列を乱すことなく I_2 ドープが可能であった。このヨウ素レドックス系複合微粒子膜を用いて DSSC を構築し、その光電変換特性を測定した。結果を Figure 8 および Table 1 に示す（電解質組成：[BMII] = 2 M, [I₂] = 0.15 M）。Pt/ITO 基板上に PSiP 積層型固体電解質膜を作製し、 I_2 ドープ後、色素（N-719、Figure 3 参照）を吸着させた TiO₂ 電極（膜厚 4 μm）と接合させ Device B を試作したが、IL 液体系電解液を用いた Device A に比較して、短絡電流密度ならびに開放電圧が大き

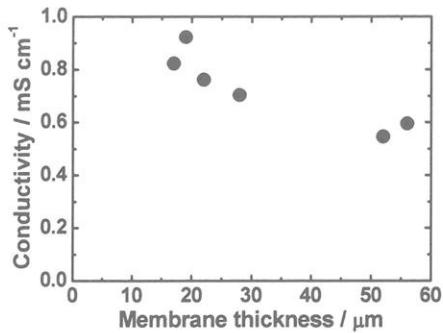


Figure 7. Plot of conductivity vs membrane thickness for the composites of PPEGMA-PSiP/mixed IL.

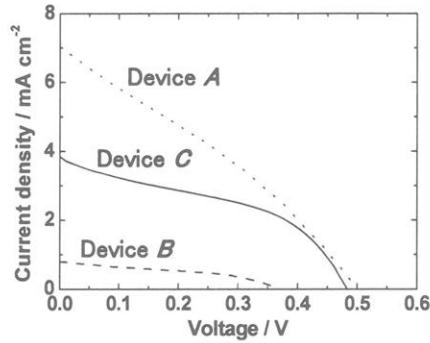


Figure 8. Plot of photocurrent density vs voltage for DSSCs; for the details of Device A, B, and C, see the text.

Table 1. Photovoltaic characteristics of DSSCs.

Device	Electrolyte	d / μm	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF	PCE / %
A	ES	50	6.7	0.50	0.31	1.1
B	PSiP+ES	20	0.80	0.38	0.39	0.12
C	PSiP+ES	20	3.8	0.48	0.43	0.79

ES; electrolyte solution, d ; thickness of electrolyte membrane, J_{sc} ; short-circuit current density, V_{oc} ; open-circuit voltage, FF; fill factor, PCE; power conversion efficiency.

く低下した。これは、 TiO_2 電極一電解質膜間の接合が不十分であったためと考えられる。この課題解決に向けて、 TiO_2 電極上にヨウ素レドックス系複合微粒子膜を直接製膜した。SEM観察の結果、複合微粒子が TiO_2 上に密に接合、規則配列していることが確認され、かつ、光電変換特性が向上した(Device C)。すなわち、複合微粒子積層による高度制御イオンチャネル形成が有効に機能し、難燃・全固体型DSSCの実現に成功したと結論した。

4. おわりに

次世代電気化学デバイスの開発課題は、安全性、低コスト化、高信頼性（長寿命）の3つであると言われている。（可燃性液体を含まず）難燃性部材のみで構成される、本研究の新規固体電解質膜は、経年劣化による安全性低下や漏液トラブルが大きく軽減され、デバイスの信頼向上に貢献できるとともに、固体ゆえの簡便なバイポーラ設計が可能となり、高電圧化、小型化、低コスト化を実現する。さらには、塗布プロセスの開発により安価かつ簡便なデバイス製造が可能となり、実用的にも大きく寄与しうる。特に、高電圧LIBは、電気自動車やプラグインハイブリッド自動車用電源として重要な技術課題であり、今後ますます積極的な研究開発が行われるであろう。LRPによる材料設計は、これまで合成戦略的に制限されていた材料設計の枠を超えて、斬新なアイデアに基づく新材料の創出を実現すると期待される。

謝辞

本研究は、鶴岡工業高等専門学校の佐藤貴哉教授グループとの共同研究の成果をまとめたものです。なお、DSSCの作製および評価では、京都大学エネルギー理工学研究所の吉川遼先生、佐川尚先生にご協力いただきました。また、これらの共同研究は、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業（CREST）、経済産業省の地域イノベーション創出研究開発事業、京都大学化学研究所の共同利用・共同研究拠点研究助成事業などの援助を受けて実施したものです。ここに深く感謝します。

参考文献

- 1) Tsujii, Y., Ohno, K., Yamamoto, S., Goto, A., Fukuda, T. *Adv. Polym. Sci.* **197**, 1-45 (2006).
- 2) Ohno, K., Morinaga, T., Koh, K., Tsujii, Y., Fukuda, T. *Macromolecules* **38**, 2137-2142 (2005); Ohno, K., Morinaga, T., Takeno, S., Tsujii, Y., Fukuda, T. *Macromolecules* **39**, 1245-1249 (2006).
- 3) Ohno, K., *Polym. Chem.* **1**, 1545-1551 (2010).
- 4) Sato, T., Morinaga, T., Marukane, S., Narutomi, T., Igarashi, T., Kawano, Y., Ohno, K., Fukuda, T., Tsujii, Y. *Adv. Mater.* **23**, 4868-4872 (2011).
- 5) Sato, T., Marukane, S., Narutomi, T., Akao, T. *J. Power Sources* **164**, 390-396 (2007).
- 6) Lewandowski, A., Świderska-Moceka, A. *J. Power Sources* **194**, 601-609 (2009).
- 7) 中西, 川野, 大野, 森永, 佐藤, 佐川, 吉川, 辻井. 第60回高分子討論会要旨集, 4681-4682 (2011).

半屈曲性環状高分子の散乱関数

吉崎 武尚・井田 大地・坪内 隆太郎

T. Yoshizaki, D. Ida, R. Tsubouchi

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

前回¹⁾は、2本の環状高分子鎖の間に働く位相幾何学的相互作用^{2)*}への鎖の固さの影響³⁾について報告した。具体的には、排除体積のない離散環状みみず鎖を用いたモンテカルロシミュレーションで第2ビリアル係数 A_2 を評価し、 Θ 溶媒中における環状ポリスチレンの実験結果^{4,5)}との比較を行い、文献データが存在する分子量領域（重量平均分子量 $M_w = 2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ ）では、未だ鎖の固さの影響が無視できず、環状ガウス鎖に基づく（分子量無限大の極限で成立する）極限則が適用できないことを明らかにした。

環状であることに起因する位相幾何学的な制約は、上に述べた2分子間の問題に止まらず、孤立環状高分子の形態と広がりにも影響する。位相幾何学的構造が最も簡単な二つの結び目（knot）を図1に示したが、環状高分子にはそのような結び目の種類が異なるものが存在し、合成の際に一旦形成された特定の結び目は鎖を切断、再結合しない限り保持される。例えば、自明な結び目（trivial knot）の環状鎖のみから成る試料と種々の結び目の環状鎖から成る「混合」試料では、前者ほうが平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ が大きくなることが知られている^{3,6,7)}。そのような位相幾何学的拘束を解析的に考慮するのは困難なので、これまでの理論結果は種々の結び目の混合物[†]に対するものであり、位相幾何学的拘束を考慮するには計算機シミュレーションを行う必要がある。

今回は、前回と同様のモデルを用いて高分子鎖の形態—繰返し単位の分布に関する情報を与える散乱関数をモンテカルロシミュレーションによって評価し、環状高分子の散乱関数に対する鎖の固さと結び目の影響を考察した結果を報告する。

2. モデルと方法

離散環状みみず鎖は、 n 個の長さ l の結合ベクトル \mathbf{l}_i ($i = 1, 2, \dots, n$) がつながった環状鎖であり、その形態エネルギー $U(\{\mathbf{l}_n\})$ は、 $i-1$ 番目と i 番目の結合ベクトルのなす角 θ_i を用いて次のように与えられる¹⁻³⁾。

$$U(\{\mathbf{l}_n\}) = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^n \theta_i^2 \quad (1)$$

α は曲げの弾性定数であり、 θ_1 は \mathbf{l}_n と \mathbf{l}_1 のなす角である。離散環状みみず鎖は、全長 $L = nl$ を一定に保ち、次式の条件の下で $n \rightarrow \infty$ ($l \rightarrow 0$) の極限をとると鎖長 L の環状みみず鎖となる²⁾。

*2本の環状高分子鎖は、鎖を切断、再結合しない限り、絡み合わない状態から絡み合った状態へ移行できないので、鎖を構成する繰返し単位の間に相互作用が働く理想的鎖の場合でも、一つの環状高分子鎖が占める領域にもう一方が入り込まない。その結果、2本の鎖の間には平均力ボテンシャルの意味での斥力が働く。

[†]より正確には、形態エネルギーのボルツマン因子を重みとして種々の結び目の環状鎖を混合した統計母集団を用いている。

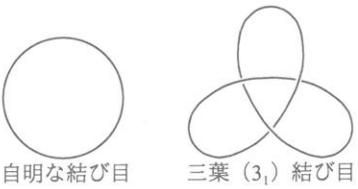


図1. 結び目の位相幾何学的分類

表1. モデルパラメタの値

code	$\alpha/k_B T$	λ^{-1}	λL	$\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}/L$	$\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/L$
1	0	1	200	0.08380	0.09219
2	0.3	1.408	142.0	0.1173	0.1266
3	1	2.575	77.67	0.2121	0.2228
4	3	6.421	31.15	0.5154	0.5261
5	10	20.36	9.823	1.490	1.493
6	30	60.34	3.315	3.252	3.253
7	100	200.3	0.9985	4.503	4.503

$$l \frac{1 + \langle \cos \theta \rangle}{1 - \langle \cos \theta \rangle} = \lambda^{-1} \quad (2)$$

λ^{-1} はみみず鎖の固さを表す剛直性パラメタである。また、 $\langle \cos \theta \rangle$ は、隣り合う結合ベクトルがなす角 θ の余弦 $\cos \theta$ の平衡平均であり、次のように定義される。

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi e^{-\alpha \theta^2 / 2k_B T} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\alpha \theta^2 / 2k_B T} \sin \theta d\theta} \quad (3)$$

k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

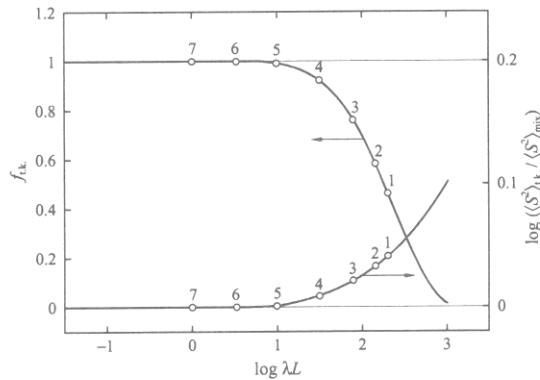


図2. $f_{\text{t.k.}}$ 対 $\log \lambda L$ プロット

$l = 1$ と置いて、 $n = 200$ 、 $\alpha/k_B T = 0, 0.3, 1, 3, 10, 30, 100$ の離散環状みみず鎖の統計母集団をモンテカルロ法を用いて発生した。なお、 $\alpha/k_B T = 0$ の離散環状みみず鎖は環状自由連結鎖である。それぞれの $\alpha/k_B T$ の値に対応する (l を単位として測った) λ^{-1} の値とそれを単位として測った鎖長である還元鎖長 λL の値を表1の3, 4列に与える。離散環状みみず鎖の形態を逐次発生する際には、その位相幾何学的状態は保存せず、最終的に得られた個々の鎖に対して Alexander 多項式⁸⁾に基づいて自

明な結び目か否かを判定した。種々の結び目からなる統計母集団を mix、自明な結び目のみからなる統計母集団を t.k. と書く。mix と t.k. を用いて評価した離散環状みみず鎖の $\langle S^2 \rangle/L$ をそれぞれ $\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}/L$ 、 $\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/L$ と書く。参考のため、 $\alpha/k_B T$ のそれぞれの値に対する $\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}/L$ 、 $\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/L$ の値を表1の5, 6列に与える。

mix に含まれる自明な結び目を持つ離散環状みみず鎖の分率 $f_{\text{t.k.}}$ の $\log \lambda L$ に対するプロットを示す。図中、実線は前回¹⁾ 報告した結果を滑らかに内挿したものであり、白丸は今回計算を行ったモデルパラメタに対応する点を表す。各点に付けた数字は表1の1列目に示した code を表す。参考のため、 $\log(\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/\langle S^2 \rangle_{\text{mix}})$ の値も示した。実線、白丸の意味は $f_{\text{t.k.}}$ の場合と同じである。 λL が小さく環状鎖が固い場合は自明な結び目が形成される確率はほぼ0であり $f_{\text{t.k.}} \simeq 1$ である。 λL が10より大きくなると自明な結び目以外の結び目も形成され、その結果 $\langle S^2 \rangle_{\text{t.k.}}/\langle S^2 \rangle_{\text{mix}}$ は1より大きくなっていく。

$i-1$ 番目と i 番目の結合ベクトルの結合点を i 番目の結合点, n 番目と 1 番目の結合ベクトルの結合を 1 番目の結合点として, すべての結合点に同じ等方的散乱体を置いたときの散乱関数 $P(k)$ を次式から評価した.

$$P(k) = n^{-1} + 2n^{-2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i}^n \left\langle \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \right\rangle \quad (4)$$

$\langle \dots \rangle$ は統計母集団として mix あるいは t.k. を用いた平衡平均を表し, k は散乱ベクトルの大きさを, r_{ij} は i 番目と j 番目の結合点の間の距離を表す.

3. 結果

図 3 に統計母集団として mix を用いた場合の $Lk^2 P(k)$ 対 k プロット — Kratky プロットを示す. ただし, 縦軸, 横軸の量はともに $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ を乗じた無次元量としてある (還元 Kratky プロット). 図中, 実線が今回の結果を表し, 各実線に付けた数字は表 1 に示した code を表す. また, 細い破線と鎖線はそれぞれ次式から計算した $L = 200$ の環状自由連結鎖 (code 1) に対応する環状ガウス鎖⁹⁾ と $L = 200$ の剛直な円環^{10,11)} の理論値を表す.

$$\begin{aligned} P(k) &= \sqrt{2/\langle S^2 \rangle k^2} e^{-\langle S^2 \rangle k^2/2} \int_0^{\sqrt{\langle S^2 \rangle k^2/2}} e^{t^2} dt \quad (\text{環状ガウス鎖}) \\ &= \int_0^{\pi/2} [J_0(\langle S^2 \rangle^{1/2} k \sin \phi)]^2 \sin \phi d\phi \quad (\text{剛直な円環}) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで, $J_0(x)$ は 0 次の第 1 種 Bessel 関数である. このプロットを作るのに必要な環状ガウス鎖の $\langle S^2 \rangle$ は, ガウス鎖極限における環状自由連結鎖に対する表記¹²⁾ $\langle S^2 \rangle = nl^2/12$ において $nl (= L) = 200$ かつ $l = 1$ としたものを用いた. また, 剛直な円環については $\langle S^2 \rangle = L^2/4\pi^2$ を用いた.

直鎖ガウス鎖に対する Kratky プロットが $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ の増大に伴って単調に増大し一定の値になるのに対して, 環状ガウス鎖の場合は極大値を経てから単調に減少して一定の値になるが, 環状自由連結鎖 (code 1) は極大値を過ぎた辺りまでの領域 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ でそのような環状ガウス鎖の値を再現する. 直鎖ならびに環状ガウス鎖の Kratky プロットが $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ が大きな領域で一定の値になる, すなわち $P(k) \propto k^2$ の指數関係が成立するのは, ガウス鎖に特徴的な鎖の自己相似性のためである. 鎖全体の形態を比較すると, 環状自由連結鎖と環状ガウス鎖とまったく同じであるが, 結合長程度の短いスケールで比較すると, 二つの鎖の形態が大きく異なっているので, $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \gtrsim 3$ の領域で Kratky プロットの挙動は大きく異なる.

code が大きくなり環状高分子鎖が固くなっていくと $\lambda L \simeq 10$ (code 5) 辺りで一旦極大は目立たなくなるが, さらに固くなっていくと再び極大が明確になり, 剛直な円環のようにプロットは振動し, 2 番目以降の極大値も見られるようになる.

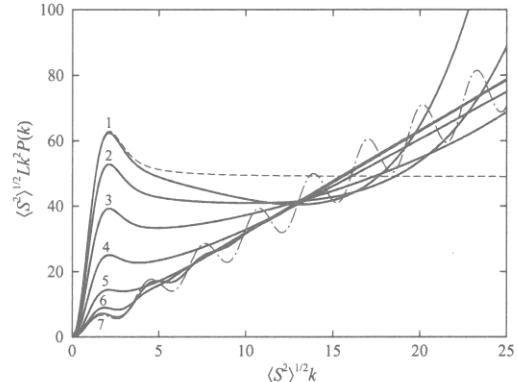


図 3. mix の散乱関数の還元 Kratky プロット

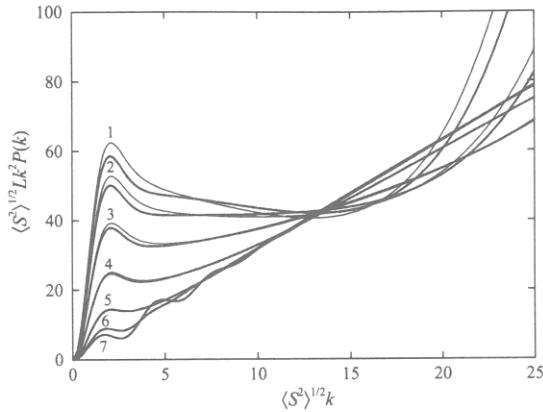


図4. mix と t.k. の比較

環状鎖が固くなても極大値は小さくなるが、極大値を過ぎた領域における Kratky プロットの変化は、結び目の影響によって極大値が小さくなった場合と幾分異なる。しかし、実在の環状高分子の場合、その領域の挙動は鎖の太さによる影響も受けるので、Kratky プロットのみから結び目に関する情報を得るのは困難であると思われる。

文献

- 1) 吉崎 武尚, 井田 大地, 中臣 大輔, 日本化学繊維研究所講演集, **68**, 85, (2011).
- 2) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin, and A. V. Vologodskii, *Nature*, **258**, 398 (1975).
- 3) D. Iida, D. Nakatomi, and T. Yoshizaki, *Polym. J.*, **42**, 735 (2010).
- 4) J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules*, **16**, 843 (1983).
- 5) A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Matsuoka, and Y. Matsushita, *Polymer*, **50**, 1300 (2009).
- 6) J. des Cloizeaux, *J. Phys. Lett.*, **42**, L-433 (1981).
- 7) A.Y. Grosberg, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3858 (2000).
- 8) R. H. Crowell and R. H. Fox, "Introduction to Knot Theory," Ginn, Boston, 1963.
- 9) E. F. Casassa, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 605 (1965).
- 10) G. Oster and D. P. Riley, *Acta. Cryst.*, **5**, 272 (1952).
- 11) K. Huber and W. H. Stockmayer, *Polymer*, **28**, 1987 (1987).
- 12) H. A. Kramers, *J. Chem. Phys.*, **14**, 415 (1946); B. H. Zimm and W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).

図4に統計母集団として t.k. を用いた場合の還元 Kratky プロットと図3の結果との比較を示す。図中、太い実線が t.k. の結果を、細い実線が図3に示した mix の結果を表す。環状鎖が固く、図2に示した $f_{t.k.}$ の値がほぼ1である $\lambda L \lesssim 10$ (code 5, 6, 7) の場合、当然のことながら t.k. と mix の結果に違いは見られない。環状鎖が柔らかくなり $\lambda L \gtrsim 100$ (code 1, 2, 3) になると、両者に違いが見られ、t.k. の極大値の方が小さくなることが分かる。最も柔らかい環状自由連結鎖 (code 1) の場合、表1より t.k. の $\langle S^2 \rangle$ の方が mix より 10% 大きく、環状鎖は広がった形態をとる。

ジブロック共重合体薄膜の構造制御 -ビットパターンドメディアへの応用-

長谷川博一, 竹中幹人, 多田靖彦, 赤坂 哲, 阪口 豪, 松田邦明
Hirokazu Hasegawa, Mikihito Takenaka, Yasuhiko Tada, Satoshi Akasaka,
Go Sakaguchi, Kuniaki Matsuda
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

ハードディスク（図1）用高密度磁気記憶媒体としての利用を目指して、ビットパターンドメディアの開発が進められている。ガラスや金属の円盤上に形成した磁性体の膜にデータを記録する従来のハードディスクでは、複数の磁性粒子集団を記録単位（1ビット）とするため、記録密度に物理的限界が存在する。パターンドメディアは極微小な磁性粒子を基板上に等間隔に規則的に配列し、その1個毎に1ビットのデータを記録するものであり、粒子間隔を小さくすることにより記録密度が増加する。パターンドメディアの製造には半導体分野で発展してきたフォトリソグラフィが有望であるが、フォトリソグラフィのトップダウン的微細加工技術では技術およびコスト両面での限界が見られる。この限界を打破する有力な手法として、ブロックコポリマーが自己集合（self-assembly）により形成するミクロ相分離構造のナノパターンをリソグラフィに応用することが注目されている[1]。われわれはこれまでブロックコポリマーに関する基礎研究を行ってきたが、その成果をビットパターンドメディアに応用することを試みた。

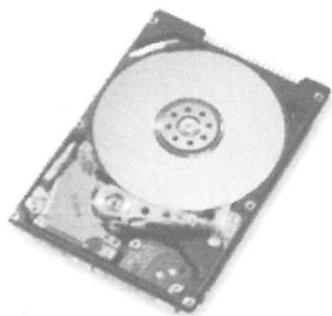


図1 ハードディスク

2. ブロックコポリマーのナノパターンとその微細化

ブロックコポリマーは2種類あるいはそれ以上の高分子を共有結合で連結した1次構造をもち、種々のリビング重合法により合成されるため分子量分布の狭いポリマーが得られる。2種類の高分子からなるジブロックコポリマーは理論・実験のどちらにおいても良く研究されており、構造制御の指針も立て易い。一般に異種高分子のセグメント間には斥力的相互作用が働くことが多く、偏斥力が弱い場合は混合によるエントロピーの利得が異種セグメント間の接触によるエンタルピーの増加に勝るため、両ブロック鎖が混合した無秩序状態（disordered state）をとる。逆に偏斥力が強い場合は同種のブロック鎖どうしが凝集し、異種凝集相間に界面が生じるが、異種ブロック鎖間の連結効果のためブロック鎖の広がりを超えるような大きな凝集層相を作ることはできない。そのため、ブロックコポリマー

は鎖の広がりを周期とするような周期的相分離構造を形成し、秩序状態 (ordered state) をとり、ミクロドメインが形成される。秩序状態から無秩序状態への転移は秩序-無秩序転移 (ODT) あるいはミクロ相転移と呼ばれている。偏斥力は異種セグメント間のFlory相互作用パラメータ χ とブロック共重合体の重合度 N の積 χN で評価され、ODTが起こる χN は一方のモノマー単位のモル分率 f に依存するが、Leiblerの平均場理論[2]によれば対称組成 ($f = 0.5$) のブロックコポリマーでは $\chi N = 10.5$ のとき ODTが起こる。バルクの秩序状態では f に依存して、ミクロドメインは球状、シリンドラー状、ラメラ状の形態をとるが、非常に狭い組成範囲ながら共連続構造が出現する。バルクの秩序状態では異種セグメント間の接触に伴う相互作用エネルギーは界面近傍の領域に局在するため、系は全界面積を最小にしようとするが、高分子の非圧縮性を維持し、鎖の伸張にはエントロピー損失の不利益を被るという制約のもと行われなければならない。その結果、ミクロドメインのサイズ (あるいは間隔) d は、ブロック鎖の統計セグメント長を a とすれば $d \propto aN^{2/3}\chi^{1/6}$ という関係が理論より得られている。

3. ブロックコポリマー薄膜

ブロックコポリマー薄膜ではバルクに比べ面積が非常に大きい自由表面

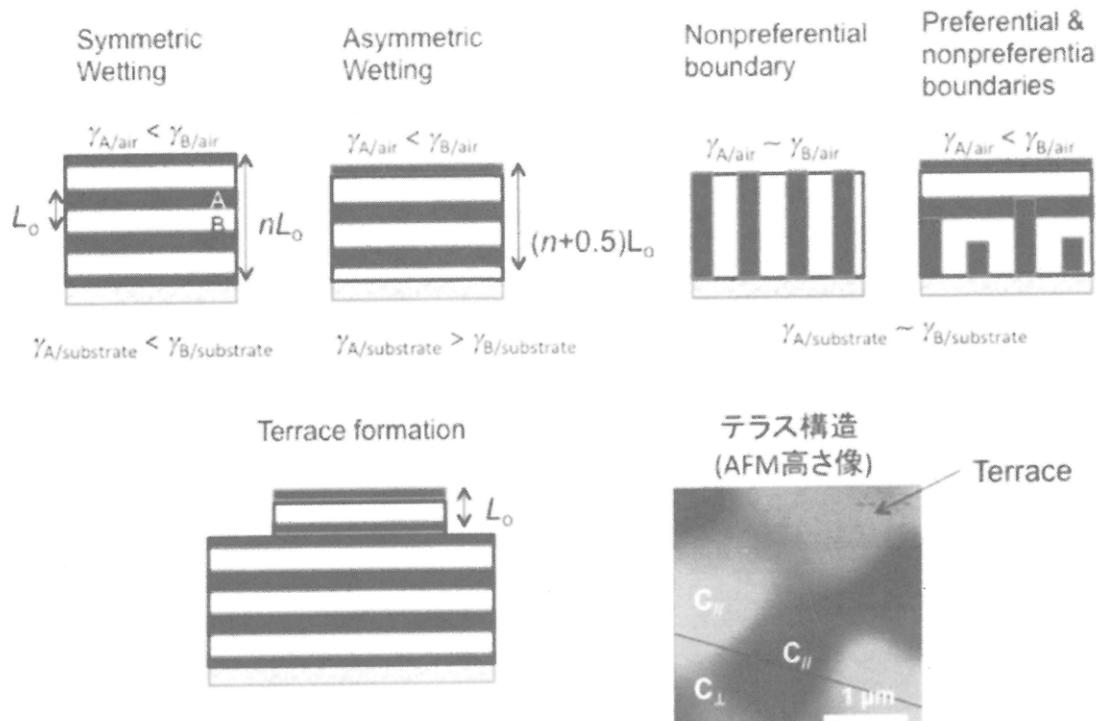


図2 ブロックコポリマーミクロドメインの界面と空間による拘束効果 (ラメラまたはシリンドラー)

面と基板との界面の効果、および小さな膜厚の拘束空間による閉じ込め効果が、そのミクロドメイン構造に大きく影響する（図2）。厚さ h の薄膜では、ブロックコポリマーが厚さ方向に周期 L_0 の周期構造を作る場合、膜厚は任意ではなく、同一成分が表面と基板界面の両方に面する場合（対称的濡れの場合）は $h = nL_0$ (n は整数) でなければならぬ。反対に、異種成分が表面と基板界面に面する場合（非対称的濡れの場合）は $h = (n+0.5)L_0$ でなければならない。この膜厚を実現するために薄膜は表面に深さや高さが nL_0 の穴や島（あるいはスピノーダル分解による共連続構造のようなパターン）を作ることにより、全ポリマー量との整合性を図る。このようにして生じた穴や島はテラス構造として知られている[3]。すなわちAFMなどの表面トポロジー観察でテラス構造が観察された場合、膜厚方向にミクロドメインの周期構造が生じていることが示唆される。

ブロックコポリマー薄膜中のミクロドメインの配向は基板あるいは空気面とブロック鎖との界面相互作用により大きく影響される。一方のブロック鎖と基板に強い選択的相互作用がある場合や、一方の成分が低い表面エネルギーを持つ場合は、それらの成分が基板表面や膜表面を覆い、その結果、基板や膜表面と平行にブロックコポリマーのミクロドメイン界面が形成される。反対に、表面が中性すなわち両成分に対し選択性が無い場合は、どちらの成分が膜表面あるいは基板表面と接触してもよいため、わずかな h と L_0 の整合性がミクロドメインの配向に影響を及ぼすことになる。

4. ブロックコポリマーリソグラフィ

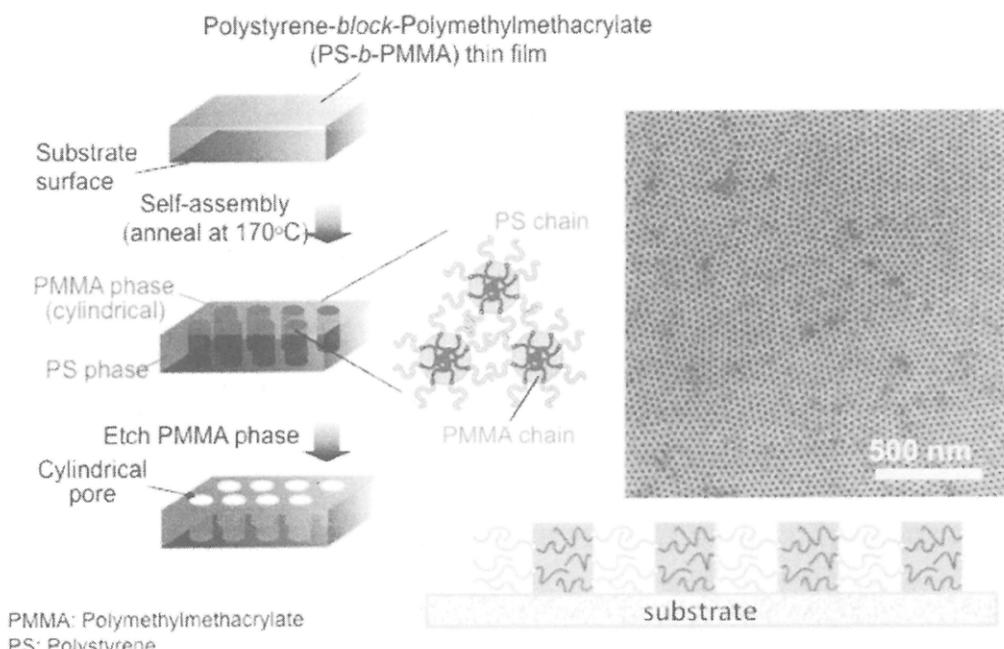


図3 ブロックコポリマーのミクロドメイン構造のリソグラフィへの応用

規則的に配列した球状、シリンダー状、あるいはラメラ状のミクロドメインをエッティングマスクやテンプレートとしてパターニングに利用する手法はブロックコポリマーリソグラフィと呼ばれている（図3）。基板上に意図する形状のミクロドメインが規則正しく配列したブロックコポリマーの薄膜を形成させ、一方のミクロドメインをエッティング等の手法により選択的に除去して得た薄膜をマスクとして基板を加工する方法である。球あるいは基板に垂直に配向したシリンダー状ミクロドメインを用いればドットパターンを、基板に平行に配向したシリンダーや直立したラメラ状ミクロドメインを用いればラインパターンを得ることができる。

ブロックコポリマーリソグラフィをビットパターンドメディア作製に応用するには、以上に述べたブロックコポリマーに関する基礎的知見を駆使してその自己集合構造形成を制御しなければならない。パターンドメディアではドットパターンが要求されるが、球状ミクロドメインよりもアスペクト比の高い垂直配向シリンダーが望ましい。従って、(i) シリンダーの垂直配向の制御、(ii) 配列の規則性向上のための制御（モノグレイン構造の作製）、(iii) ドメイン間隔の制御（最小の極限の追求）が目標となる。これらを実現するために種々のテクニックが考案されている。われわれは、シリンダー状ミクロドメイン構造を形成するスチレン-メタクリル酸メチルジブロックコポリマー（PS-*b*-PMMA）薄膜について、熱力学を利用したシリンダー構造の垂直配向制御法を提唱した[4, 5]。PSとPMMAの

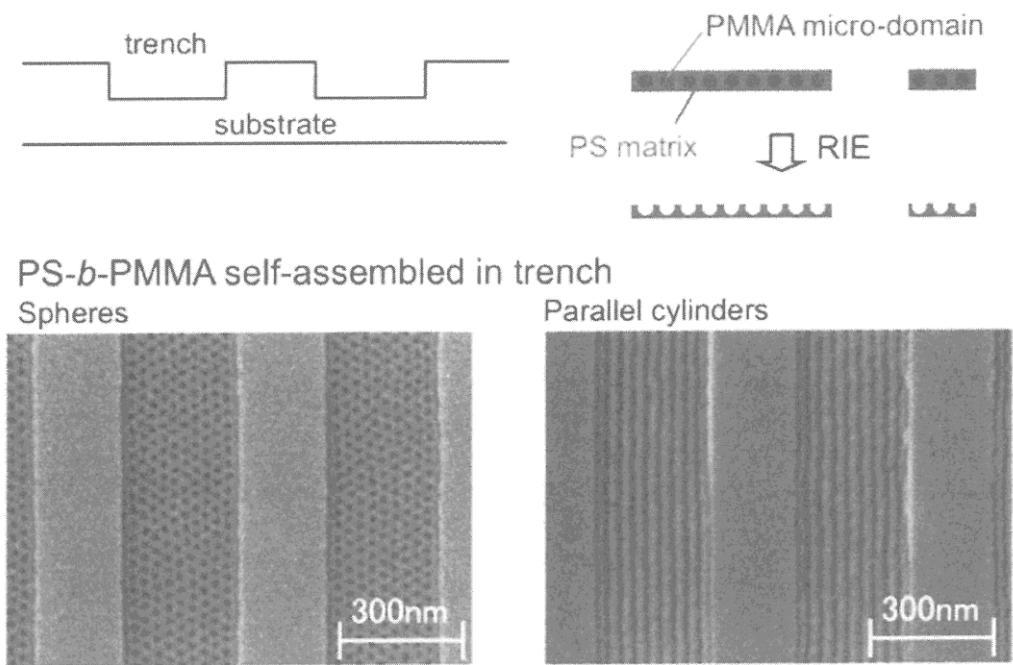


図4 基板上に作った溝を用いたグラフォエピタキシ法による球状および(平行)シリンダー状ミクロドメインの directed self-assembly (DSA)

シリコン基板や空気に対する濡れ性の違いは小さいため、ミクロドメインを充填するブロック鎖の形態エントロピーが薄膜の自由エネルギーに大きく寄与する。このことを利用してホモポリマーと分子量の異なるPS-*b*-PMMAをブレンドすることにより六方充填した膜面に垂直なシリンドー構造が安定となることを示した。

上記(i)および(ii)の制御を同時に実現するためのテクニックとして、トップダウン的技術とブロックコポリマーの自己集合化のボトムアップ的技術を融合させたdirected self-assembly (DSA) 技術が注目されている。DSAではフォトリソグラフィや電子ビームリソグラフィにより作製したテンプレートによりブロックコポリマーの配向と配列を同時に制御するが、代表的な手法にグラフオエピタキシ (grapho-epitaxy) 法[5] (図 4) とケミカルレジストレーション (chemical registration) 法[6] (図 5) がある。ケミカルレジストレーション法では、グラフト法等により化学修飾した基板に電子ビーム等でドットやラインパターンを描画し、意図したブロック鎖のドメインを配置する。その際、ブロックコポリマーは粗に描いたパターンを補間してドット密度の4倍化や9倍化までの高倍化を可能にするばかりでなく、描画の欠陥を補完し修復することもできる[7]。ブロックコポリマーの自己集合化を促進させる方法には熱アニーリング

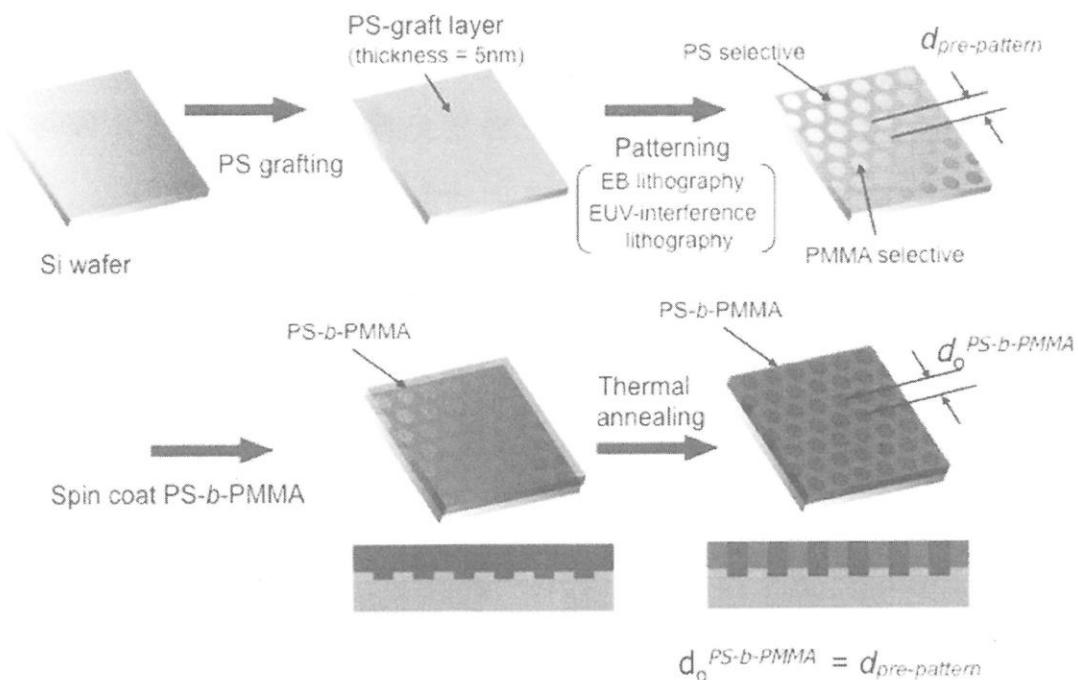


図 5 化学修飾した基板を用いたケミカルレジストレーション法による DSA

(thermal annealing) 法と溶媒アニーリング (solvent annealing) 法[8]がある。

上記(iii)ではドメイン間隔を最小にすることにより、情報の高密度化を図ることができる。ドメイン間隔を小さくするにはブロックコポリマーの重合度を低下させれば良いが、ODTがその限界となるため強偏斥系のブロックコポリマーを使用する必要があるが、われわれはかご型シルセスシオキサン(POSS)を側鎖に有するブロックコポリマーを用いてこれを実現し、12nmの間隔で配列したヘキサゴナルドットパターンを実現した[8]。(図6)

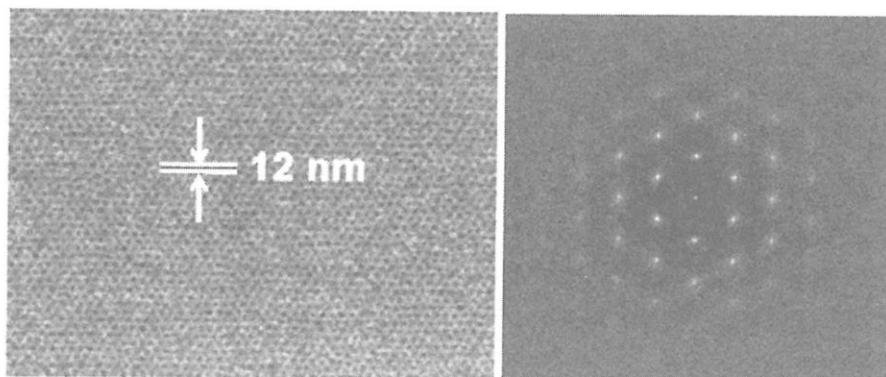


図6 PMMA-b-PMAPOSS ジブロックコポリマーを用いた DSA で実現した 12nm ピッチのパターン

謝辞

本研究は東京工業大学早川晃鏡准教授、日立製作所吉田博史博士との共同研究で実施したものである。また、本研究の一部は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構の支援を得て実施した。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 吉田博史, 高分子, **2011**, 60, 126-129.
- 2) L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617.
- 3) P. F. Green, R. Limay, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, 94, 53-81.
- 4) H. Kitano, S. Akasaka, T. Inoue, F. Chen, M. Takenaka, H. Hasegawa, H. Yoshida, and H. Nagano, *Langmuir* **2007**, 23, 6404-6410.
- 5) F. Chen, S. Akasaka, T. Inoue, M. Takenaka, H. Hasegawa, and H. Yoshida, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 2137-2144.
- 6) Y. Tada, S. Akasaka, T. Inoue, H. Yoshida, H. Hasegawa, E. Dobisz, D. Kercher, and M. Takenaka, *Macromolecules* **2008**, 41, 9267-9276.
- 7) Y. Tada, S. Akasaka, M. Takenaka, H. Yoshida, R. Ruiz, E. Dobisz, H. Hasegawa, *Polymer*, **2009**, 50, 4250-4256.
- 8) Y. Tada, Y. Ishida, T. Hirai, J. K. Bosworth, E. Dobisz, R. Ruiz, H. Yoshida, M. Takenaka, T. Hayakawa, H. Hasegawa, *Macromolecules* **2012**, 45, 292-304.

高分子薄膜太陽電池における近赤外色素増感と界面への色素偏析

伊藤 紳三郎・大北 英生・辨天宏明・本田哲士

Shinzaburo Ito, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten, Satoshi Honda

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、社会が直面するエネルギー問題や環境問題を解決する有望なテクノロジーとして、高分子薄膜太陽電池が注目されている。シリコン太陽電池に代表される無機系の太陽電池と異なり、有機系の太陽電池、とりわけ高分子薄膜太陽電池においては、電子ドナーと電子アクセプターの「分子」間での光誘起電子移動が光電変換プロセスの原点となっている。このことから、高分子薄膜太陽電池は分子エレクトロニクスデバイスの一種とみなすことができるだろう。最近の10年間に、高分子薄膜太陽電池の進歩には著しいものがある¹⁾。バルクヘテロ接合(BHJ)構造の発明、新規フラーレン誘導体や自己組織性共役高分子の合成、さらには狭バンドギャップポリマー(LBP)の開発等により、光電変換効率の記録は年々更新され、2011年の段階ですでに10%を超えるような値が報告されるに至っている²⁾。

光電変換効率10%は薄膜太陽電池の市場への展開を図る上での一つのマイルストーンと考えられてきた。しかし現実にその値が報告されると、競争に打ち勝ち、より幅広い用途の展開を図るために、より高い変換効率が求められることは当然の成り行きである。太陽光のスペクトルは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ため、光電変換効率を向上させるためには可視光のみならず、近赤外の長波長領域の光を効率よく吸収し、電気エネルギーに変換することが必須である。最近の多種多様なLBPの開発とその成功は、近赤外領域の光を効率良く捕集できた成果といえるだろう³⁾。

当研究室では、共役高分子であるpoly(3-hexylthiophene)(P3HT)とフラーレン誘導体(PCBM)のブレンド薄膜を活性層として作製されるBHJ太陽電池の分光感度を近赤外領域に拡張する新たな方法として、Figure 1に模式的に示したような色素増感型BHJ素子の開発に成功した^{4,5)}。その概要についてはすでに前々回の講

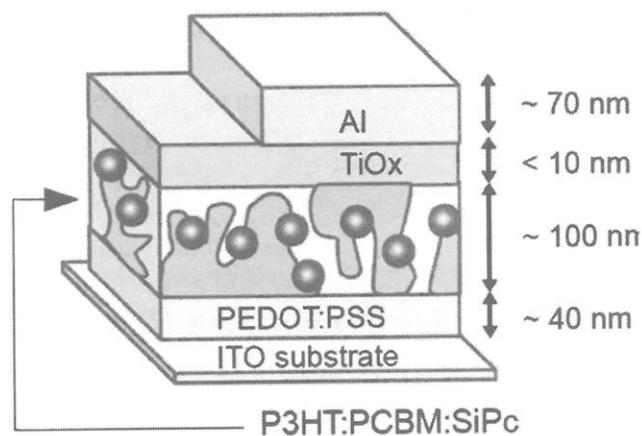


Figure 1 近赤外増感色素を導入したBHJ太陽電池の模式図。P3HTとPCBMが相分離をし、それらの界面近傍に色素(●)が導入される。

演集で報告している。その成功の鍵となるのは、色素の分子分散とドナー/アクセプター界面への偏析である。単純に共役高分子とフラーレン化合物、そして色素の3成分の混合溶液を調製して、スピンコート法により製膜しただけであるにもかかわらず、光電変換に好都合な相分離と色素の界面偏析が起こることは不思議である。そこには自己集合と自己組織化を導く自然の論理があるはずである。今回はこの重要な点に絞って行つたいくつかの研究成果を紹介したい⁶⁻¹²⁾。

2. 色素の凝集制御

研究対象とした色素増感高分子太陽電池は、BHJ 素子によく用いられる regioregular P3HT (RR-P3HT) と PCBM とのブレンドからなる活性層に、近赤外吸収色素であるシリコンフタロシアニン色素 (SiPc6) (Figure 2) を第3成分として混合したものである。これまでにもフタロシアニン系色素を用いて同様の試みが行われてきたが、負の効果しか報告されてこなかった^{4,13)}。その理由として、フタロシアニン色素の高分子マトリクスに対する溶解性が乏しく凝集すること、また、大きなフタロシアニン環がスタッキングするため、強い吸収帯が消失して光捕集効果がなくなること、また色素の凝集体が励起子の拡散や電荷の輸送を阻害すること、などが考えられた。これらの結果として、期待に反して色素添加により光電変換特性が低下したものと思われる。しかしながら、SiPc6 を用いた色素増感高分子太陽電池では光電変換効率の明らかな向上が見られた。これは、Siを中心元素にもつシリコンフタロシアニン色素はフタロシアニン環の上下両方向に軸配位子を導入できるため、立体的に嵩高い3本のアルキル鎖を有する軸配位子を導入することにより環全体を覆う形になり、その結果、芳香環の重なりと高分子マトリクス内での凝集の両方を抑制できたものと考えられる。

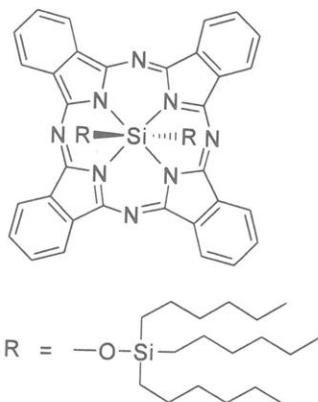


Figure 2 SiPc6 の化学構造

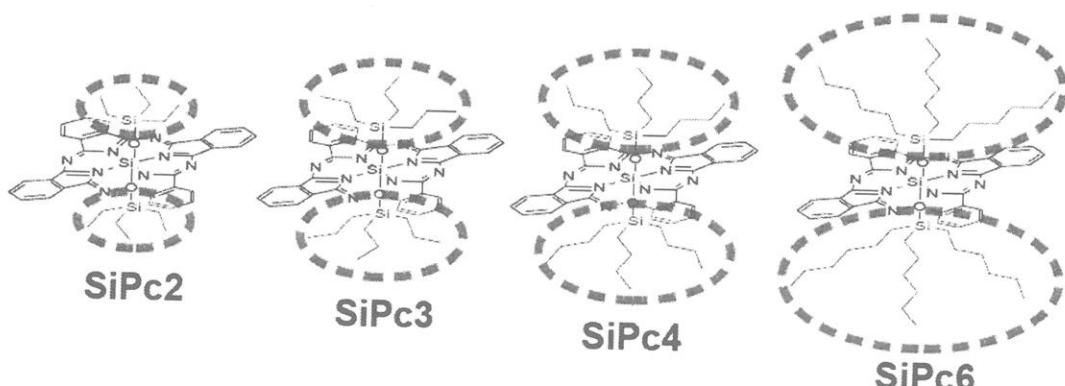


Figure 3 軸配位子のアルキル鎖長を変化させた SiPc2~SiPc6 の分子構造。
破線は置換アルキル鎖が占める体積を表す。

そこで Figure 3 に示したように、軸配位子を構成している 3 本のアルキル鎖をエチル基 (SiPc2) からヘキシル基 (SiPc6) まで変化させた色素を合成し、それらの凝集能ならびに色素増感の効果を調べた⁸⁾。

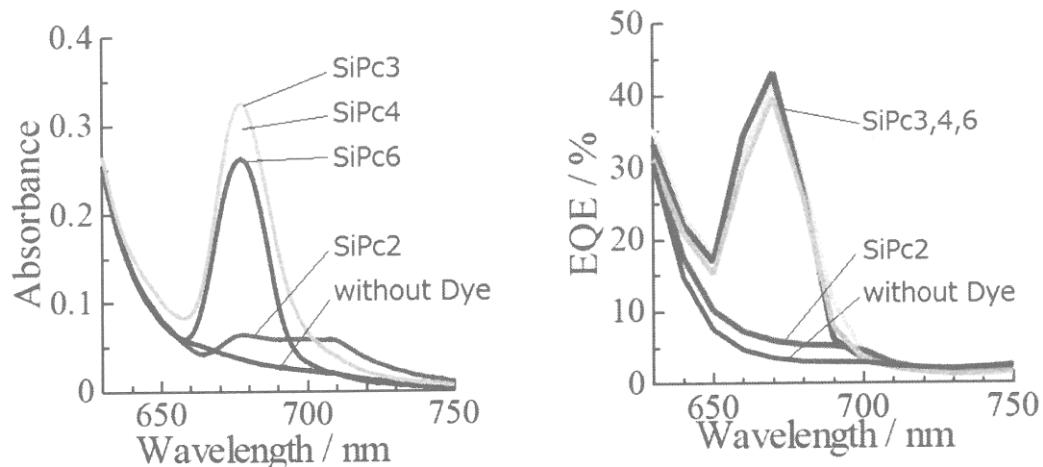


Figure 4 一連の SiPc を導入した近赤外色素増感太陽電子の吸収スペクトル（左）と、外部量子收率 (EQE) アクションスペクトル（右）。

Figure 4 左は、RR-P3HT:PCBM:SiPc (1 : 1 : 0.07 wt/wt) ブレンドフィルムの吸収スペクトルを表している。色素を入れていない参照スペクトルは RR-P3HT の吸収のみを示しているが、色素を導入した試料では 660 nm ~ 700 nm に色素の吸収帯が現れている。しかし SiPc2 では、その吸収帯は小さくなり長波長側に幅広くなっていることが分かる。置換基がエチル基では立体的な嵩高さが十分ではなく、フタロシアニンの大きな芳香環を覆うことができないものと思われる。一方、より大きな置換基をもつ SiPc3 ~SiPc6 では、溶液中と同じく強い吸収が製膜後でも観測され、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が分かる。

同じことが、Figure 4 右で示した光電変換の外部量子收率 (EQE) にも明瞭に現れている。SiPc2 では色素添加の効果は全くなく、SiPc3~SiPc6 では大きな EQE の増感効果が 660 nm ~ 700 nm の波長で見られる。このことは、C3 以上のアルキル鎖では、色素の凝集が充分に抑制され、高分子中に分子分散させることができることを示している。

3. 色素の界面偏析

以上のように光電流が増強されるという実験結果は、色素がランダムに P3HT 中や PCBM 中に分散しているのではなく、P3HT と PCBM が相分離した界面近傍に色素が選択的に分布していることを示している。色素の界面への偏析は、光電変換にとって極めて重要な要素である。Figure 5 には色素の配置と三つの化合物の HOMO-LUMO 準位の相対関係を示している。Figure 5 左 のように P3HT 内にドープされた色素が光

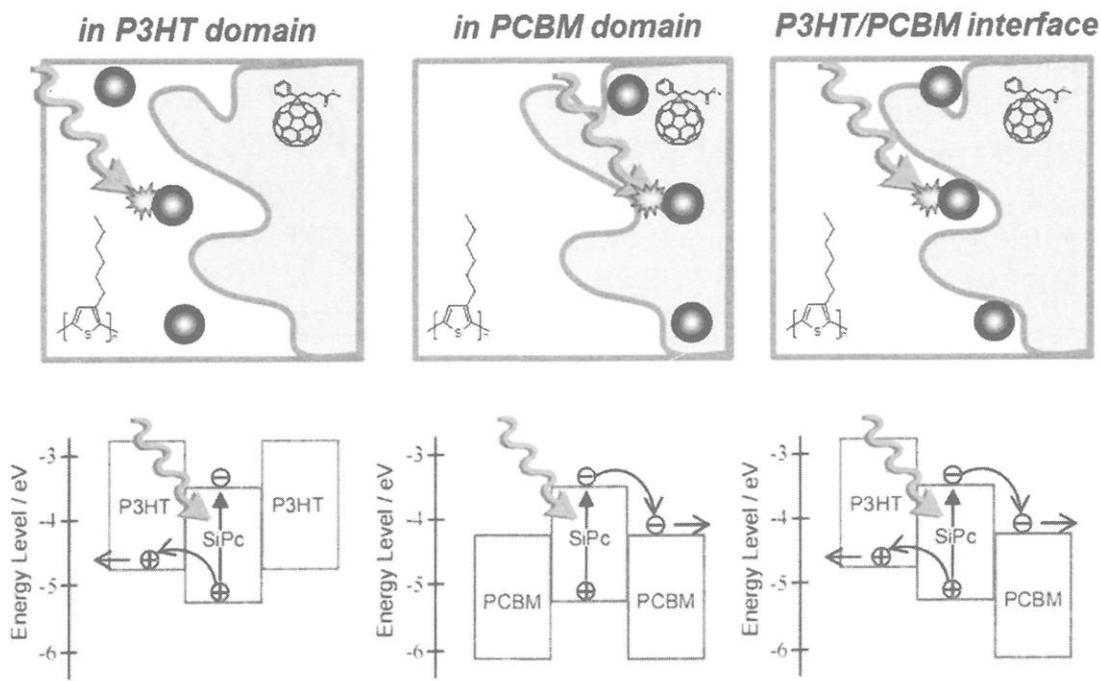


Figure 5 P3HT:PCBM:SiPc の 3 元ブレンド膜における色素の配置と各成分の HOMO-LUMO レベルの関係。(左) 色素が P3HT ドメインに配置された場合、(中) 色素が PCBM ドメインに配置された場合、(右) 色素が P3HT:PCBM ドメインの界面近傍に配置された場合

励起されると、色素から P3HT にホール移動が可能である。しかし色素の LUMO に取り残された電子は周囲に移動することができず、いずれはホールと再結合するしか道はない。したがって色素が光を吸収しても光電流には全く寄与することができない。Figure 5 中 のように色素が PCBM ドメインの内部に配置された場合も同様であり、電子は容易に周囲の PCBM の LUMO 準位に移動できるが、ホールは移動できる準位が周囲にないため色素に留まるしかなく、いずれ再結合で消滅するのみである。したがって、EQE の増大効果を発揮するためには、色素が P3HT:PCBM ドメインの界面に配置されることが必須である。この条件が満たされれば、Figure 5 右のポテンシャル図で示したように色素の光励起にともなって、ホールは P3HT に、電子は PCBM にそれぞれ移動でき、再結合を抑制しつつ電荷分離し、光電流として取り出すことができるものである。

以上の議論から分かるように、実験結果は色素の界面偏析を支持している。この他にも、詳細な分光測定から界面偏析を示唆するデータが得られる。その一つは過渡吸収分光法による電荷移動の証明である⁶⁾。SiPc の励起状態 (SiPc^*) が生成すると、まず P3HT-SiPc*間でのホール移動によりポーラロン (P3HT^+) と SiPc^- のイオンペアが生成し、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 (PCBM⁻) が生成することが示された。この現象は、色素が界面に存在し、Figure 4 (右) に描かれたスキームで段階的に電荷移動を行っていることを物語っている。

色素の配置に関するもう一つのデータは通常の紫外可視分光測定でも得られる。Figure 6 は、660 nm ~ 700 nm の色素の吸収帯を拡大した図であり、マトリクスの種類と色素濃度によるスペクトル変化を示している。結晶性を示さない regiorandom P3HT (RRa-P3HT) やポリスチレン (PS) 中では、670 nm 付近に吸収ピークが現れるが、PCBM 中では 690 nm 付近まで大きく長波長シフトする。熱アニール(TA)した RR-P3HT:PCBM ブレンド膜中や溶媒アニール(SA)したブレンド膜中の色素吸収は、RRa-P3HT 中のそれと類似しており、色素は主に P3HT 中に存在すると考えられる。

吸収スペクトルは色素濃度にも依存している。例えば PS 中で色素濃度を 1.5 wt% ~ 100 wt% の広い範囲で変化させると、濃度の上昇とともに徐々に長波長側にシフトすることが分かる。これより、マトリクス中での実効的な色素濃度を推定することができる。Figure 6 下に示したように、RR-P3HT:PCBM ブレンド膜中の色素導入量 9.1 wt% の試料の吸収ピーク波長は、PS 中の色素導入量 40 wt% でのピーク波長に対応している。つまりブレンド膜中では色素が一部の領域に濃縮されており、その実効的な色素濃度は 40 wt% になっていることを示唆している。

4. 結晶化の効果

紫外可視分光測定で観測された色素の濃縮は、製膜後のアニーリングの過程で進行することが知られている。太陽電池によく用られる RR-P3HT は結晶性であり、熱アニーリングや溶媒アニーリングにより結晶化度が著しく増加する。ここで詳細は示さないが、吸収スペクトルで 600 nm 付近に現れる結晶領域の吸収帯がアニーリングにより増大することから結晶化度を測定でき、結晶化の進行とともに色素の実効濃度が増加することが示された⁷⁾。

Figure 7 は 3 元ブレンド膜の内部構造を模式的に表した図である。製膜時に RR-P3HT と PCBM とは相分離し、各々がナノスケールをもつドメインを形成する。アニーリン

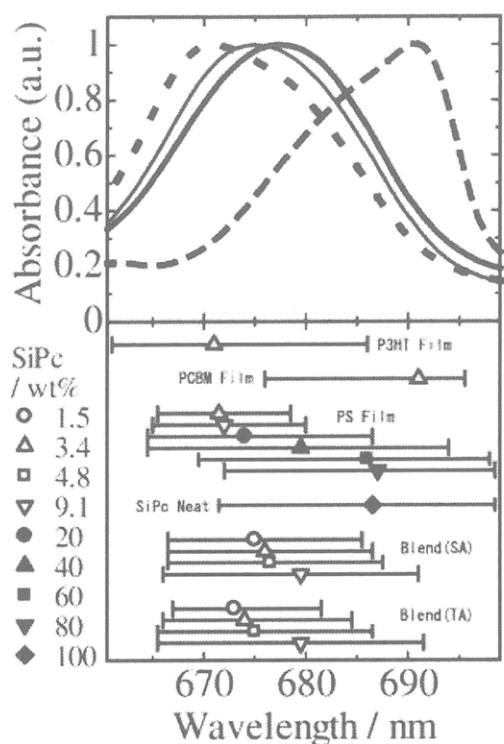


Figure 6 (上) SiPc6 の各種マトリクス中の吸収スペクトル。左から RRa-P3HT 中、熱アニール(TA)したブレンド膜中、溶媒アニール(SA)したブレンド膜中、PCBM 膜中。(下) 吸収帯幅とピーク波長を示す。

グにより、RR-P3HT ドメインでは結晶化が進行するとともに、分子鎖配列が無秩序なアモルファス領域が相分離界面近傍に形成されると考えられる。一方、アニーリング処理により PCBM 相でも凝集体が形成されることが光学顕微鏡で確かめられている。このように両ドメインで分子の再配列が行われて分子組織が成長すると、異物である SiPc はドメインから排斥され（結晶相が純化され）、その結果、色素が界面領域、特に RR-P3HT のアモルファス領域に偏析することになる。このように、色素の界面偏析にはアニーリング過程での結晶化が大きな役割を果たしているものと考えられている。

5. 表面エネルギーの効果

前節では、RR-P3HT の結晶化を促進させると色素がより界面偏析することを示した。しかしこのような界面偏析が結晶化のみではなく、材料間の表面エネルギーの関係によっても促進されることが別の実験により明らかになった⁷⁾。

Figure 8 には、接触角測定から得られた各材料 X の表面エネルギー γ_x を示している。相対的に、P3HT の表面エネルギーは小さく、PCBM のそれは大きいので SiPc は両者の中間に位置している。また、PS は PCBM に近い値をもつことが分かる。

表面エネルギーの異なる材料を混合したコンポジットに第3成分を導入した場合、コンポジットのどこに分散するかという課題について、すでに Sumita ら¹⁴⁾により議

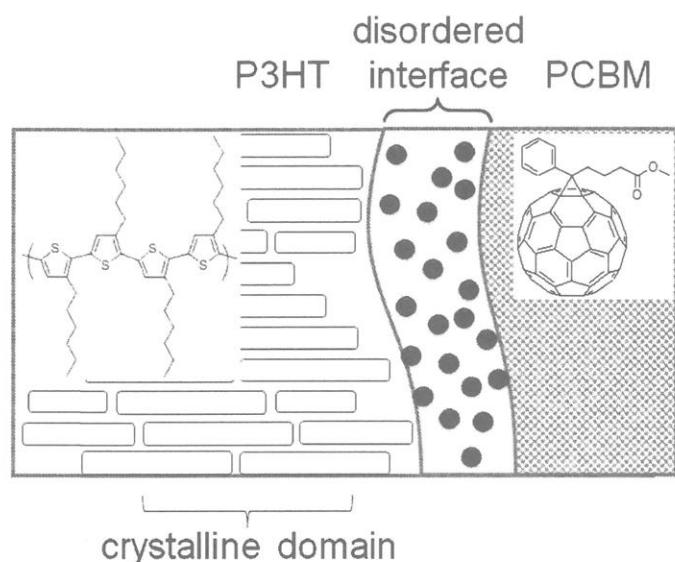


Figure 7 RR-P3HT:PCBM:SiPc 3 元ブレンド膜の内部構造の模式図。●は色素 (SiPc) を表す。

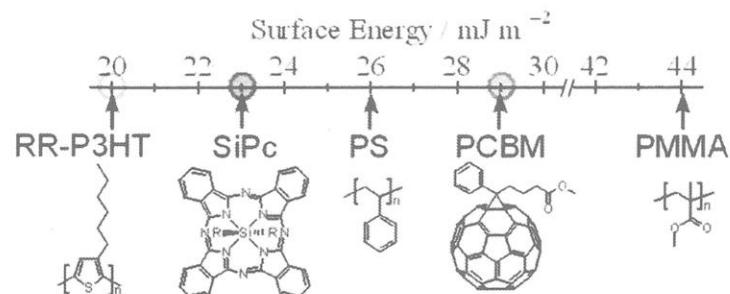


Figure 8 接触角測定による各材料の表面エネルギー

Table 1 3 元ブレンド膜における色素の濡れ係数と濡れ係数から推定される色素の導入位置

X:Y:Z	$\omega_{Z/XY}$	Dye Location
RR-P3HT:PCBM:SiPc	0.32	interface
RR-P3HT:PS :SiPc	0.60	interface
PMMA:PS :SiPc	-1.3	in PS

論されている。元来カーボンブラックなどの充填材を添加して材料特性の向上を図るための議論ではあるが、今回の色素を含む3元系にも適用できるのではないかと考えた。材料X、Y($\gamma_X < \gamma_Y$)のブレンドに導入された材料Zの濡れ係数 $\omega_{Z/XY}$ は

$$\omega_{Z/XY} = (\gamma_{ZY} - \gamma_{ZX})/\gamma_{XY}$$

で与えられ、もし $\omega_{Z/XY} > 1$ であれば材料ZはXのドメインに入り、もし $\omega_{Z/XY} < -1$ であれば、ZはYのドメインに、さらに、 $-1 < \omega_{Z/XY} < +1$ のときにはZはXとYとの界面に集積するとされている。

そこで、各材料の表面エネルギーを用いていくつかのブレンドにおけるSiPcの $\omega_{Z/XY}$ をもとめた結果をTable 1に示した。RR-P3HT:PCBMやRR-P3HT:PSでは、色素の $\omega_{Z/XY}$ は $-1 < \omega_{Z/XY} < +1$ となり、色素は界面に集まることが予想される。一方、PMMA:PSのブレンドでは $\omega_{Z/XY} < -1$ となり、色素はPSのドメイン中に分散することが予想される。

複合材料の表面エネルギーについてこのような議論が、分子レベルで適用可能かという点については疑問が残る。しかし実際に、RR-P3HT:PSのブレンド膜にSiPcを導入した試料で界面偏析が起こることが顕微鏡観察で確かめられた。Figure 9aはAFMで観測された3元ブレンド膜の表面形態像である。なお、RR-P3HT:PSのような高分子-高分子のブレンドでは、相分離構造が大きくなり、ミクロンスケールの大きな海島構造が見られる。シクロヘキサンでPS部分を選択的に除去することにより、海の部分がPS、島の部分がRR-P3HTであることが示される。Figure 9bのラインプロファイルでは、相分離した島の周囲つまり界面が縁取りされたように盛り上がり、Figure 9aでは白く映し出されている。Figure 9cはFigure 9aのブレンド膜をペンタンで洗浄してSiPc6を溶解除去した試料の表面形態像である。Figure 9aにおいて盛り上がっていた相分離界面の部分は逆に掘り下げられており、ペンタンへの各成分の溶解性から判断して界面に集積していたのはSiPcであると判断された。このことは溶媒洗浄前後のブレンド膜の吸収スペクトルからも確認された。

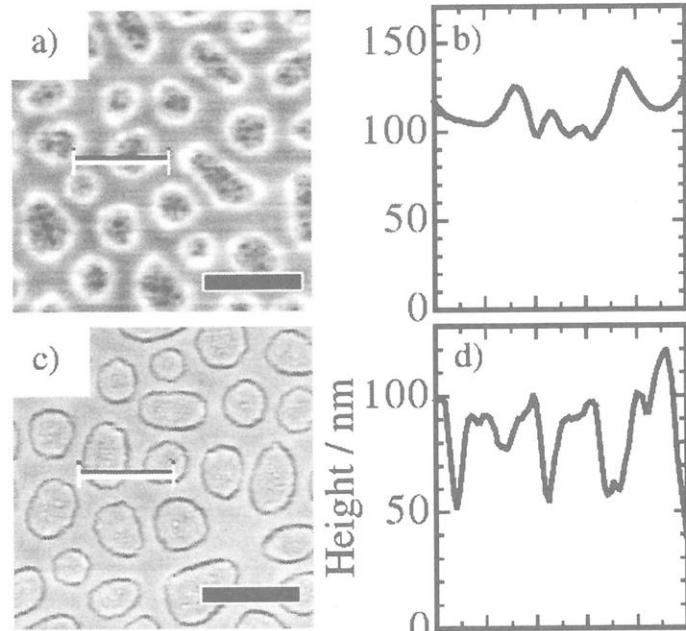


Figure 9 RR-P3HT:PS:SiPc6の3元ブレンド膜のAFM観察像。a) 表面形態像、b) a)の白線上でのラインプロファイル、c) ペンタンにより洗浄してSiPcを溶解除去した後の表面形態像、d) c)の白線上でのラインプロファイル

5. まとめ

RR-P3HT と PCBM の BHJ 素子は、光電変換の各段階で高い効率を示す優れた素子である。しかしながら分光的には 650 nm 程度の可視光域までしか光を吸収できないため、太陽光に対する変換効率はせいぜい 5% に留まっている。今回の研究で対象とした BHJ 素子の近赤外色素増感は、RR-P3HT:PCBM 系の優れた特長を活かしつつ近赤外領域に感度を拡大することができる有望な手法である。その成功の鍵は、色素の分子構造を調節して凝集を制御しつつ、ブレンド膜中で自発的な界面集積構造を形成させることにあった。思えば優れた特性を示す RR-P3HT も、規則正しい分子構造が結晶化を促し、結晶・非晶の領域が混在しつつ組織化している。このことが、電荷分離、電荷輸送過程での高い効率に寄与していると言われている。このように分子の特性を理解し、分子の構造を設計することにより、自発的に形成される分子組織を平衡状態として実現することが重要であり、自然の論理を理解しながらそれを実現するのは正に化学の力である。

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いる。多くの研究者の努力により光電変換効率は年々著しく上昇しているが、今回の報告で例示されたように、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余地が多く残されており、課題を解決し新たな扉を開く化学に大いに期待したいものである。

参考文献

- 1) H. Ohkita, S. Ito, *Polymer*, **52**, 4397 (2011).
- 2) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **20**, 12 (2012).
- 3) Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1227 (2010).
- 4) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 5) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Chem. Commun.*, **46**, 6596 (2010).
- 6) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
- 7) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).
- 8) H. Xu, T. Wada, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Electrochim. Acta*, submitted.
- 9) S. Ito, H. Ohkita, H. Benten, S. Honda, *ECS Trans.*, in press
- 10) S. Ito, H. Ohkita, H. Benten, S. Honda, *AMBIO*, in press
- 11) 大北英生, 伊藤紳三郎, *機能材料*, **31**, 48 (2011).
- 12) 大北英生, 本田哲士, 横家星一郎, 辨天宏明, 伊藤紳三郎, 日本写真学会誌, **74**, 267 (2011).
- 13) E. M. J. Johansson, A. Yartsev, H. Rensmo, V. Sundström, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3014 (2009).
- 14) M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa, *Polym. Bull.*, **25**, 265 (1991).

金基板上に固定化したヘリックスペプチドを介する超長距離電子移動

木村俊作・森田智行・有熊洋子

Shunsaku Kimura, Tomoyuki Morita, Yoko Arikuma

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. 緒言

無機半導体に比べて、有機半導体は軽量、フレキシブル、低製造コストなど様々な特色を有しており、電子タグなどに普及すると考えられている。有機化合物を電子材料に利用する学術基盤は、有機エレクトロニクスと呼ばれ、有機ELをはじめとして産業への貢献が明確となってきた。一方、成熟しつつある有機エレクトロニクスの次の学術基盤として、分子エレクトロニクスがある。これは、単分子あるいは分子クラスター単位で電子素子を作製する領域であるが、実用化にはまだ道のりが長いと思われるものの、最近10年での諸外国での進歩は目を見張るものがある。

分子エレクトロニクスにおいて基本課題の一つとして、単分子に2個の電極を付けて測定して得られる *I-V* 曲線の解析がある。有機分子と金属との接合部における電位プロファイルや、接合の動的挙動の理解など、基本的なことが明らかとなっていない。我々は、接合部におけるダイポールの影響に焦点を当てて調べているが、*I-V* 曲線に弱い整流性を観察している。これに対し、理論計算から、ヘリックスペプチドの *I-V* 曲線には強い整流性が現れるはずであると主張する報告もある。このように、分子エレクトロニクスの領域では、基本的な課題について解明が進む必要があるが、一方では、電子デバイスを組み上げる開発研究も進んでおり、むしろ応用研究から基礎研究へとフィードバックがかかることも予想される。

本稿では、ヘリックスペプチドの長さを8量体(30 Å)から64量体(110 Å)まで変え、ヘリックスペプチドを介しての電子移動を解析した結果を述べる。ヘリックスのC末端側にレドックス官能基としてフェロセンを結

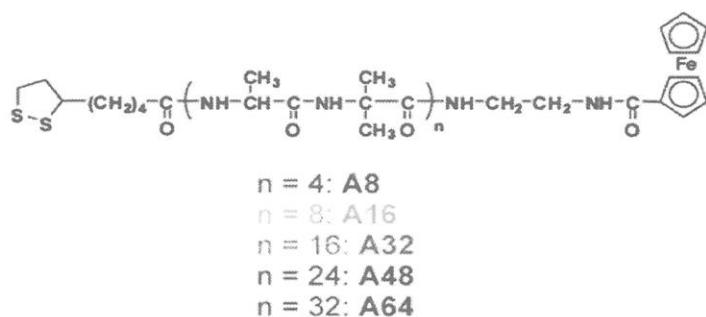


図1 C末端にフェロセンを有し、N末端に金基板への固定化に必要なジスルフィド基を導入した鎖長の異なるヘリックスペプチドの構造式。

合し、N末端を金基板に固定化して、フェロセンから金基板への電子移動を電気化学的測定により調べた。これまでに、ヘリックスペプチドを介しての電子移動機構について様々な議論があり、電子トンネリング機構を主張するグループに対し、ヘリックスペプチドの大きなコンホメーション変化を伴う機構を提案するグループなどの報告がある。我々のグループでは、ヘリックスペプチドのアミド基の HOMO を介した電子ホッピング機構を主張しており、この機構を裏付けるために、鎖長の短いものから長いものまでの電子移動を調べた。

2. ヘリックスペプチド自己組織化膜の調製

ヘリックスペプチドの自己組織化膜 (SAM) の調製方法を図 2 に示す。金基板をペプチドのエタノール溶液あるいはエタノール／クロロホルム混合溶液に浸漬することで、垂直配向の稠密な SAM を得た。

Preparation of self-assembled monoayers on gold

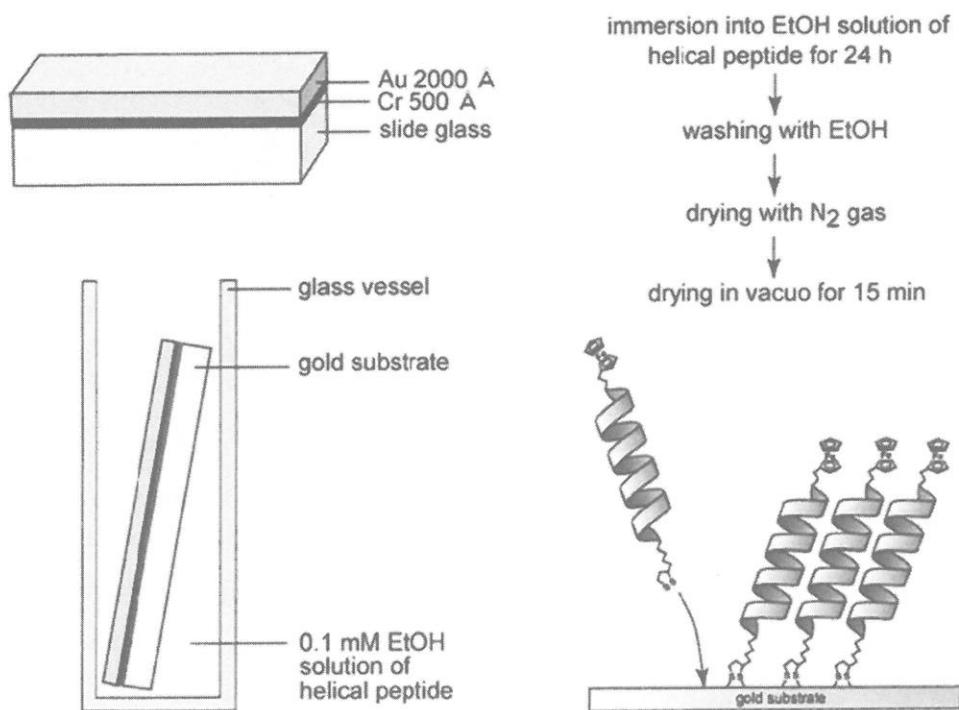


図 2 ヘリックスペプチド自己組織化膜 (SAM) の調製方法。

3. ヘリックスペプチド自己組織化膜の配向

ヘリックス軸の基板法線方向からの傾き角 γ を求めるため、FT-IRRAS 測定を行った。A64 の場合、アミド I とアミド II の吸収強度比が 15 以上となり、

これまでの解析に用いた式では傾き角が算出できなかった。そこで、ランダム配向の各ペプチドのアミド I とアミド II の吸収強度比を用いて IR スペクトルのシミュレーションを行い、その結果と比較して傾き角を算出する方法を採用した。各ペプチドの重クロロホルム溶液の IR スペクトルにおけるアミド I、アミド II の吸収強度比を基に、シミュレーションに合う傾き角を求めたところ、A8 から A64 まで、長鎖になるにつれ 49° から 23° まで傾き角が減少することが示された。

また、エリプソメトリー測定により、SAM の膜厚を算出したところ、A8、A16、A32、A48、A64 の順に、 12 \AA 、 25 \AA 、 38 \AA 、 51 \AA 、 77 \AA となった。これら膜厚の実験値は、傾き角と分子長から計算した理論膜厚とほぼ一致することから、ボイドなどのない均質な単分子膜の形成が示された。

4. ヘリックスペプチド自己組織化膜の CV 測定

過塩素酸溶液中の CV 測定により、フェロセンから金基板への電子移動を観察した。1 M 過塩素酸水溶液中、Ag/AgCl を参照電極、白金線を対電極、SAM 基板を動作電極とし、 0.05 V s^{-1} ～ 0.5 V s^{-1} までの掃引速度で、CV 測定を行った（図 3）。

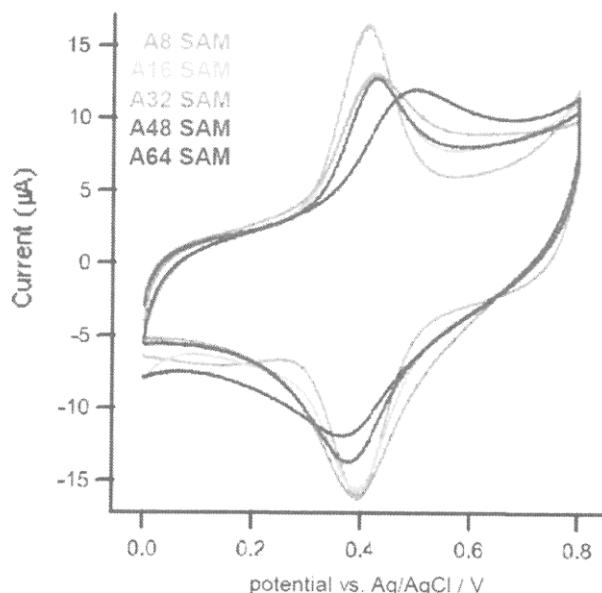


図 3 各ヘリックスペプチド SAM の CV 測定。

いずれのペプチド SAM でも、フェロセン部位の可逆的な酸化還元ピークが観測され、フェロセン部位から金基板への 2 nm を越える長距離電子移動が起こることが示された。金とフェロセン部位とのヘリックス鎖に沿った距離は、A64 では 100 \AA にも及び、この長距離を実際に電子が移動することは注目に値する。酸化ピークの積分値より金基板上のフェロセンの表面密度を算

出したところ、A8 の 170 pmol/cm^2 から A64 まで 100 pmol/cm^2 まで、長鎖になるにつれフェロセン密度が低下した。

5. EIS 測定による電子移動速度定数の算出

電気化学インピーダンス測定 (EIS) により、金基板-フェロセン間の電子移動速度定数を評価した (図 4)。標準酸化還元電位において得られた結果を、電子移動過程を考慮した等価回路でフィッティングし、得られた R_{et} 、 C_{et} の値から $k_{\text{et}}^0 = 1/(2R_{\text{et}}C_{\text{et}})$ の関係を用いて標準電子移動速度定数 k_{et}^0 を決定した。A8 で 1700 s^{-1} 、A16 で 72 s^{-1} 、A32 で 5.4 s^{-1} 、A48 で 1.3 s^{-1} 、A64 で 0.45 s^{-1} となった。

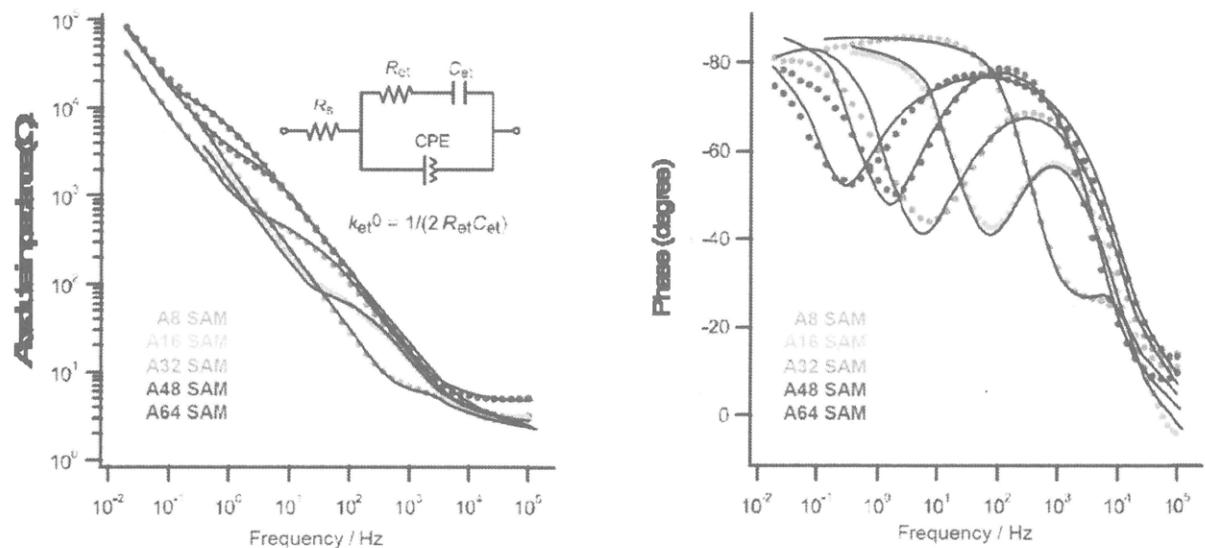


図 4 各ヘリックスペプチド SAM のインピーダンス(左図)と位相(右図)の周波数依存性。

6. 電子移動反応の活性化エネルギー

10°C から 40°C まで、 10°C ごとに温度を変え、EIS 測定を行い、アレニウスプロットにより電子移動反応の活性化エネルギーを算出した(図 5)。各温度での電子移動速度定数を、絶対温度の逆数に対してプロットしたところ、良好な直線関係が得られ、その傾きから電子移動の活性化エネルギーを評価した。その結果、A8 で 0.42 eV 、A16 で 0.40 eV 、A32 で 0.36 eV 、A48 で 0.45 eV 、A64 で 0.51 eV と算出された。これらの値は、金基板上での電子移動反応が電子トンネリング機構で起こると考えられる場合に考えられている活性化エネルギー (0.23 eV) よりも大きく、これらのペプチド SAM での電子移動反応が、電子ホッピング機構に基づいて起こっていることが示唆される。

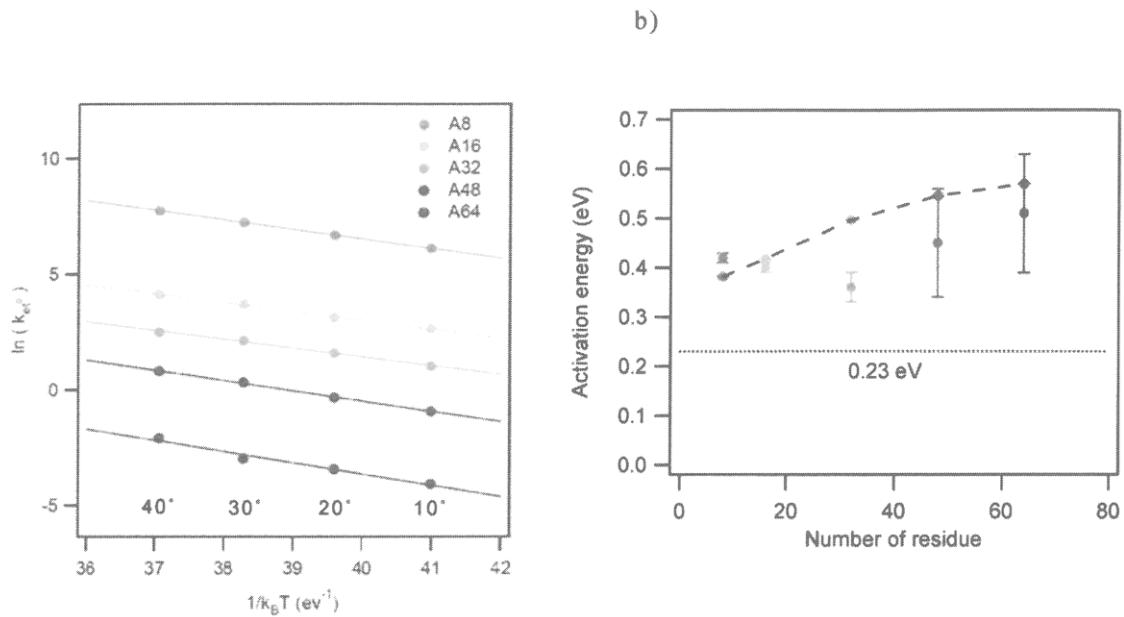


図 5 各ヘリックスペプチド SAM の標準電子移動速度定数のアレニウスプロット((a))と、活性化エネルギーとヘリックスペプチドの鎖長との関係((b))。

標準電子移動速度定数と膜厚との片対数プロットを図 6 に示す。また、ペプチドの精製が結果に及ぼす影響についても検討した。A48 について、LH-20 カラムによる精製を行ったサンプル(●)、精製後さらに分液操作を行ったサンプル(○)を比較したが、大きな差異は見られなかった。また、膜の空隙を埋めるためヘキサン中に浸漬したが、結果に影響はなかった。

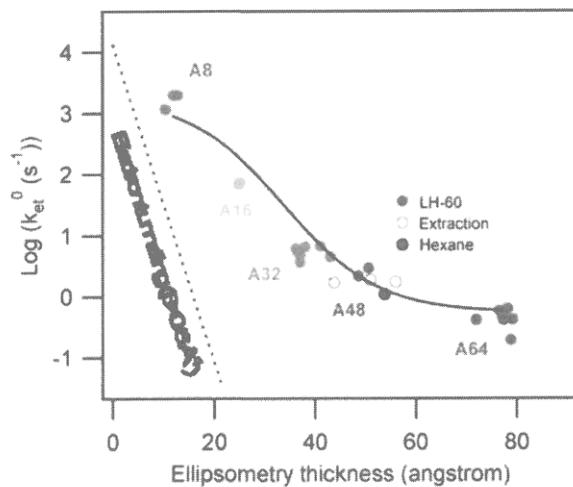


図 6 標準電子移動速度定数と膜厚との片対数プロット。

電子トンネリング機構に従う場合、電子移動の距離減衰定数 0.6 \AA^{-1} を仮定し(飽和炭化水素の場合 $0.8 - 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ 、DNA の場合 $0.2 - 0.9 \text{ \AA}^{-1}$)、速度定数

を計算すると、理論直線は点線のようになり、実験結果を記述できないことが示された。そこで、ホッピング機構に基づく電子移動の詳細な理論解析を行い、トンネリング機構とホッピング機構に基づく電子移動の速度定数を求め、両者を足し合わせると、図中の曲線のようになり、実験結果とよく一致した。いずれのペプチドでも、ホッピング機構の寄与がトンネリング機構を圧倒しており、長鎖ヘリックスペプチドを介した電子移動は主にホッピング機構によることが示唆された。また、トンネリング機構とホッピング機構の理論解析より算出される活性化エネルギーも、実験値とよく一致した。

7. 電子移動速度定数の理論計算

ホッピング機構に基づく電子移動速度定数の理論計算では、まず、ペプチドの DMF 溶液の CV 測定より、フリーのアミド基の酸化電位を求めた後、膜中の静電ポテンシャル（ダイポールの効果）と金属内のイメージ電荷による安定化効果を考慮して、膜中のアミド基の酸化電位を算出した。得られたアミド基の酸化電位と、金のフェルミ準位、フェロセンの酸化電位を用いて、各ホッピングステップの速度定数を求め、式 (3) によって全体の速度定数を計算した（図 7）。

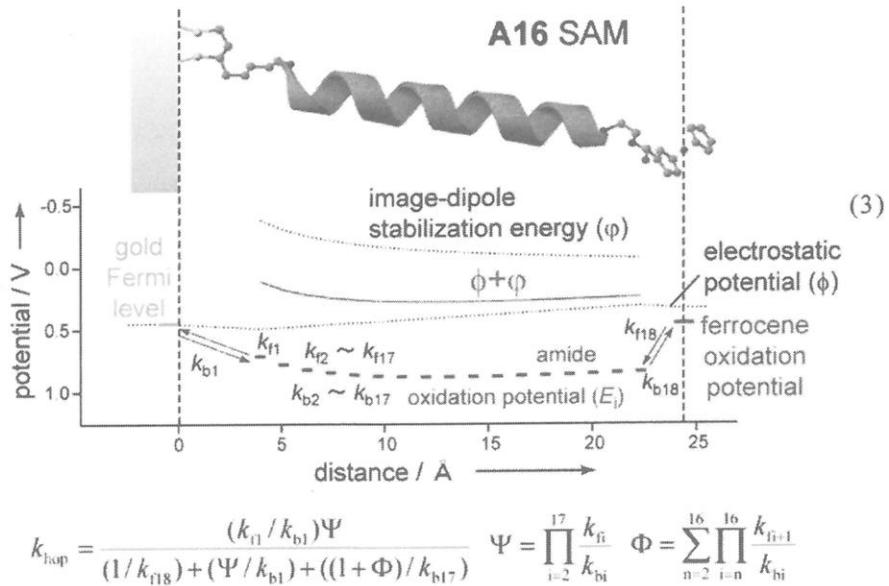


図 7 A16 SAM の電子移動速度定数を求める理論計算に用いた、各アミド基の酸化電位の算出。

8. 結語

標準電子移動速度定数を、64 量体ヘリックスペプチドについて求めることができ、その大きさは 0.5 s^{-1} 程度であることがわかった。これは、電子ホッ

ピング機構に基づく計算結果とよく一致する。 0.5 s^{-1} という値は極めて小さな値であり、ヘリックスペプチドが電子ワイヤとして機能することを否定するものである。しかしながら、金基板を含めて全システムについて詳細に見てみると、アミド基間での電子移動速度定数は、 10^{10} s^{-1} のオーダーであり、ヘリックスペプチド鎖中でのホールホッピングは極めて速いことがわかる。全体の電子移動速度を決めている律速段階は、金基板に接しているアミド基から金基板への電子移動であり、この速度が $10^5\sim 10^6\text{ s}^{-1}$ と遅く、その逆反応速度定数が 10^{11} s^{-1} と極めて大きい。これらのことを考え合わせると、ヘリックスペプチドは電子ワイヤとしてのポテンシャルを有しているものの、電極との電子のやり取りが律速段階となるため、ヘリックスペプチドのポテンシャルが現状では活かされていないと考えられる。電子ワイヤとして機能するヘリックスペプチドを金基板上に構築するには、更なる分子設計が必要である。

参考文献

- (1) Y. Arikuma, H. Nakayama, T. Morita, S. Kimura, Electron Hopping over 100 Å Along an α Helix, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 1800-1804 (2010)

高機能不織布 *précisé*の開発

加藤一史

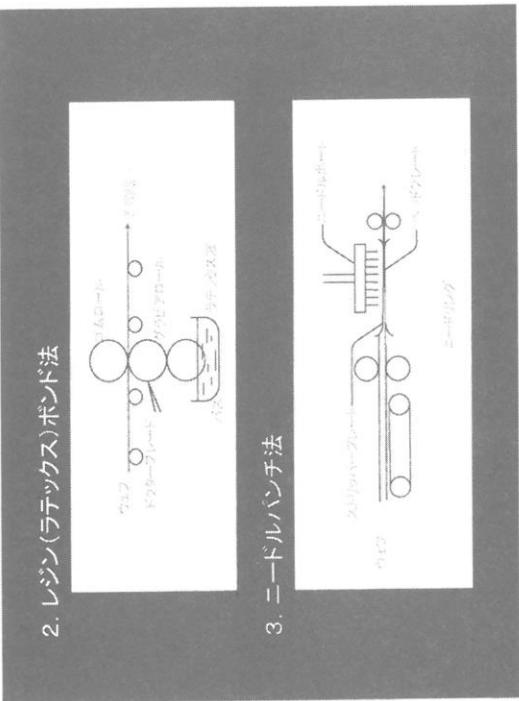
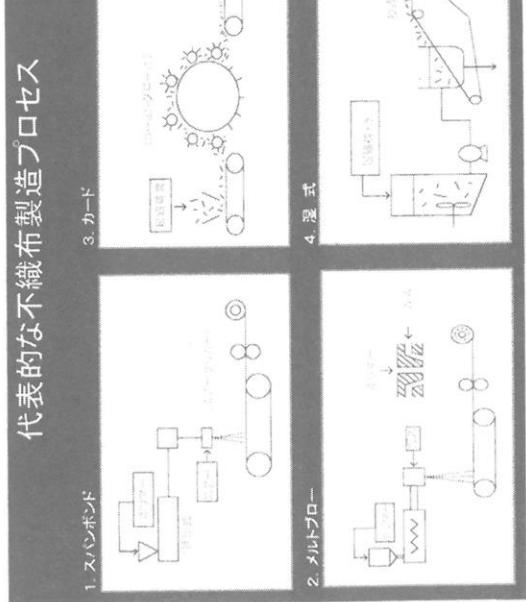
旭化成せんい(株)不織布事業部不織布技術開発部

高機能不織布 Précisé の開発

旭化成せんい(株) 不織布事業部 加藤 一史
不織布技術開発部

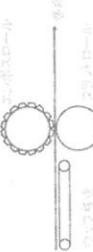
表1 代表的な不織布製造プロセス

I. 不織布の製法と当社製品		ELTAS precise® smash			
不織布		スパンボンド式不織布 マルトプロウン式不織布 Microweb 不ラッジュ紡糸式不織布 Tyvek 紡糸直結型 不織布			
短纖維 不織布		静電紡糸式不織布 (極細) 乾式不織布 .カード法・エアーレイ法 湿式抄造法不織布			
Lamous (極細)		Bemiliee			
表1 代表的な不織布製造プロセス		<ウェブの結合方法>			
<プロセス>	<ウェブ形成>	熱溶接着 (テルム) (ホット)	熱間加工 (ヒートオフロー) (ホット)	二重(ダブル)交織 (ツーリング) (ダブル)	水洗交織 (スパウト) (スパウト)
スパンボンド → 熱糸直結型でシート形成		○	○	○	○
→ 熱間接着 高速熱溶接(テルム)をつむぎ		○	○	○	○
高速熱溶接 高速熱溶接(乾式)・湿式熱溶接(湿式) 高速、高圧ボリマ・溶接をフランジ た織機等ウェビング。		○	—	—	○
ラブラン スピン フルブロー		○	—	—	—
乾式不織布 カード エアーレイ	→ スプレードライ で蒸気で糊化、ウェビング。 空気流で糊化、ウェビング。	○	○	○	○
湿式不織布	抄紙法でシート形成。	○	○	—	○

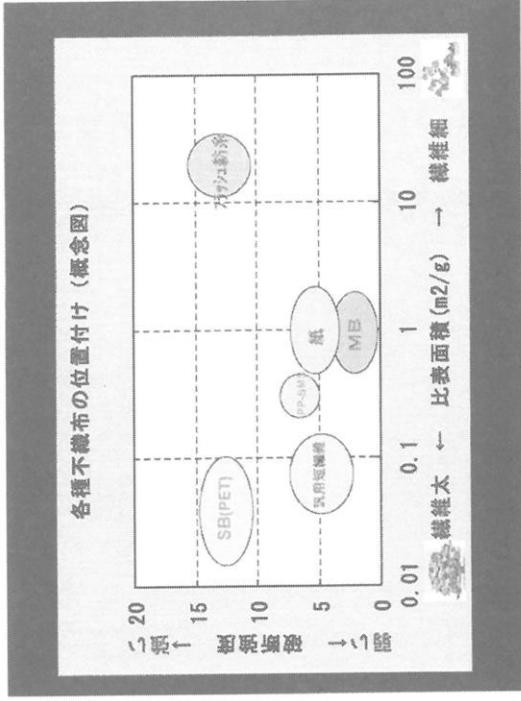
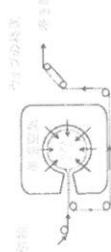


ウェブのボンディング方式

- 熱力レンダー法



- 热風エアスルー法



不織布の製法と基本物性比較

基本物性	製法	(極細)				(極細)	
		SB	MB	乾式	湿式	フランジュ	静電
強度	○	×	×	×	×	◎	×
繊度(細さ)	△	◎	△	△	○	◎	○
環	△~○	△	△~○	◎	△	○	○
ボアサイズ(微細)	△	◎	△	○	◎	○	○
異方性	△	△	△	○	○	○	○
不透明性	×	△	×	△	○	○	○
比較面積	×	○	×	△~○	○	○	○
コスト	◎	×~△	○	△	△	×	△

I. 汎用不織布の動きと先端分野における不織布の方向性

< I -2 > 先端分野への合織長纖維不織布の応用>

- 日本・欧米各国の目指す、重点先端技術分野はほぼ同じ
(環境・エネルギー・情報通信・先端材料・ライフサイエンス)
- 不織布は、この成長性の高い先端技術分野で求められる不可欠な材料
(2D材料として、比表面積の多さ・多孔性、他)
- 特に、高精度、高密度、高効率、高純度を求める技術分野において
必要な高機能不織布に開発重点化
- 開発のキーワードは、『より細く、より薄く、
均一で、強く』

I. 汎用不織布の動きと先端分野における不織布の方向性

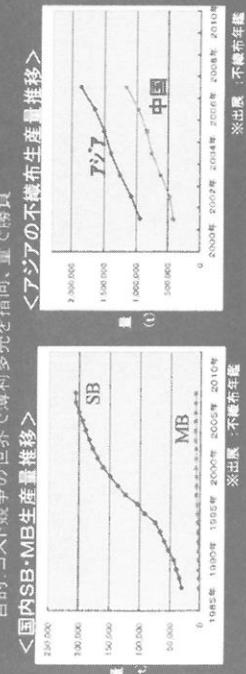
< I -1 > 汎用不織布の動き >

★オムツ用不織布を中心とした汎用素材の動き

- (1) 国内不織布の成長の鈍化
(2) 中国を中心とした極東地区で、オムツの市場拡大の伴い、
新設・生産能力アップが進行中。

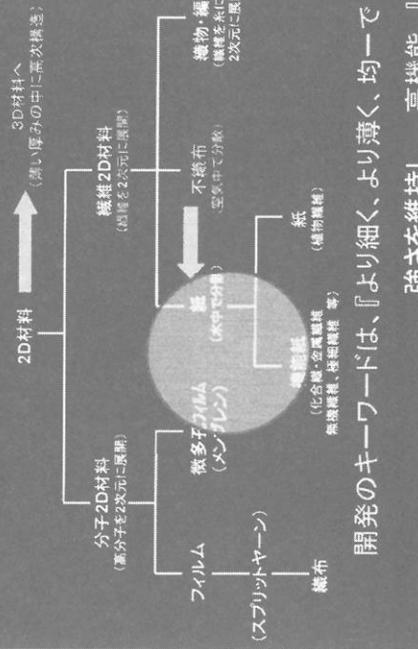
例：極東地区のPVC生産能力推定(日本大手4社)
現状：180,000t、⇒ 2013年260,000t
※出展：総務省ニュース

目的：コスト競争の世界で薄利多売を目指す
<アジアの不織布生産量推移>



※出展：不織布年鑑

II. 2D材料(2次元展開材料)の分類



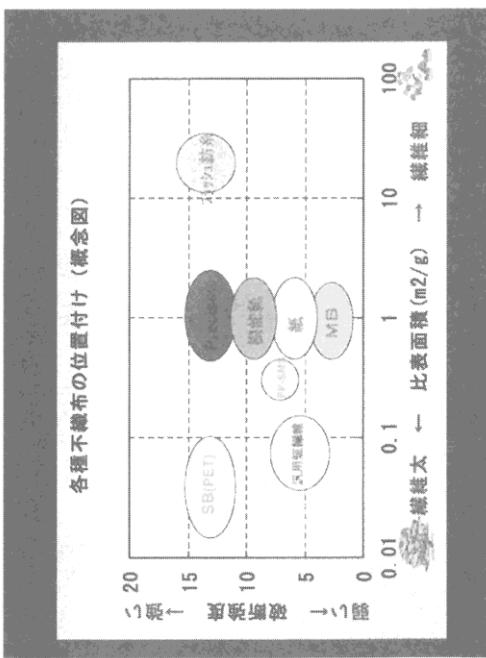
開発のキーワードは、『より細く、より薄く、均一で
強さを維持し、高機能』

II. 2) 極細不織布製法(ナノファイバー領域へ)

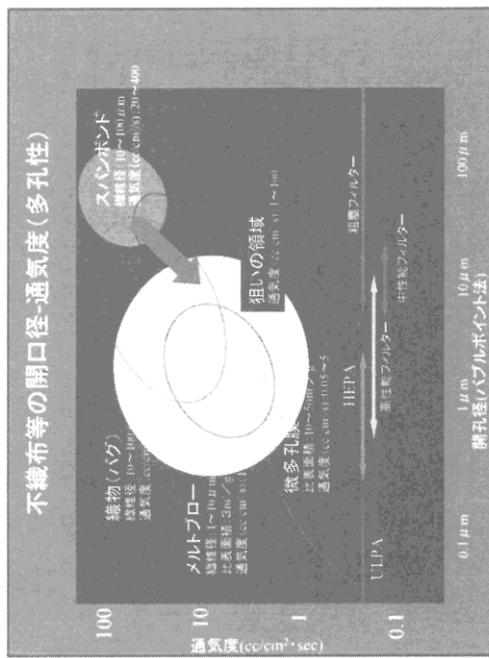
製 法	対 象 材 料	性 能 ポ イ ン ト
ナノレイ技術法	・無固定性分子 ・ $2.0 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$	・薄／島、網状構造 ・二液分離技術の発展
メルトプロローブ技術法	・無固定性分子、セルロース ・ $5.0 \mu\text{m} \sim$ 数 $0.2 \mu\text{m}$	・ハイブリードマスク高強度で取り扱い化 ・特殊ガスニズム解明によるナノファイバー量産へ進展 ・不織布强度は較和毛孔(1)
フランジコット技術法	・立體的な分子 ・ $1.00 \mu\text{m} \sim$ 数 $0.1 \mu\text{m}$ の網状組織 ・収率高 $10\text{m}^2 \sim$ 数 $1.00 \text{m}^2/\text{t}$	・立體界は立體ネットの織出特性 ・不織布强度、高収率 ・高生産性、低コスト
熱電針糸法 [El. SP.]	・滑滑、滑滑 ・数 $1.0 \sim$ 数 $100 \mu\text{m}$	・複雑組織 $1.00 \mu\text{m} \sim$ 一般的、数 $10 \sim$ 数 $1 \mu\text{m}$ ・不織布强度、工夫必要 ・生産性高、高コスト
セルロースマイクロフィル ガ法	・セルロース ・ $4.0 \mu\text{m} \sim$ 数 $100 \mu\text{m}$	・「クリア生合成」機能可能化、微小粒 ・生産性高、高コスト

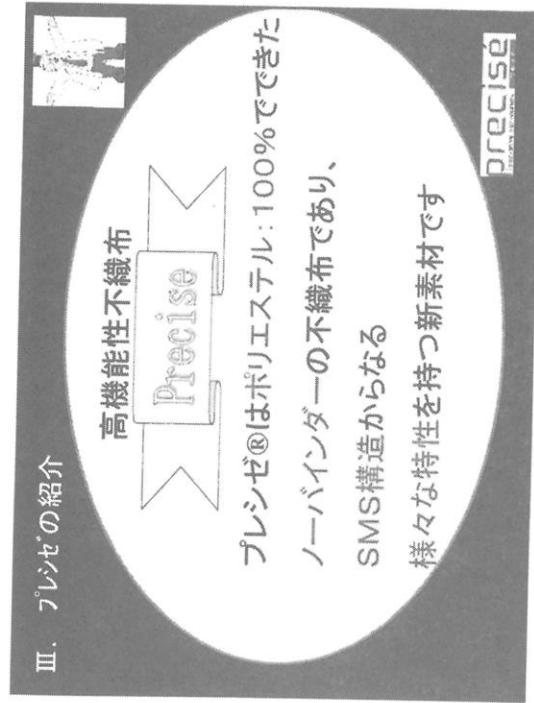
ナノファイバーの可能性

効果	表面積効果 通常繊維に比較し比表面積が 1000倍以上大きくなる	用途例 吸着剤、触媒担持体、反応基材、 キャパシタ
スリップ効果	分子の流れがナノファイバー付 近でスリップ圧力損失が極め て小さくなる	フィルター
空孔効果	分子のふるいわけが可能にな る	フィルター、センサー
光効果	直径が可視光の波長より短い ため透明、または構造発色が 可能	有機EL、液晶構造材、塗料代替 品、ファッショニズム材、耐光板
表面張力効果	表面張力が小さく、親水材料で も憎水性となる	コーティング支持体
融合効果	金属・無機材料との有機材の 均一融合が可能となる	電磁波遮蔽材、高強度補強材
三次元効果	織縫間空隙が細胞の成長に適 している	再生医療用支持体
サブミクロン捕集効果	微粒子捕集性能が高い	エンジンフィルター、微生物フィル ター(スージ)

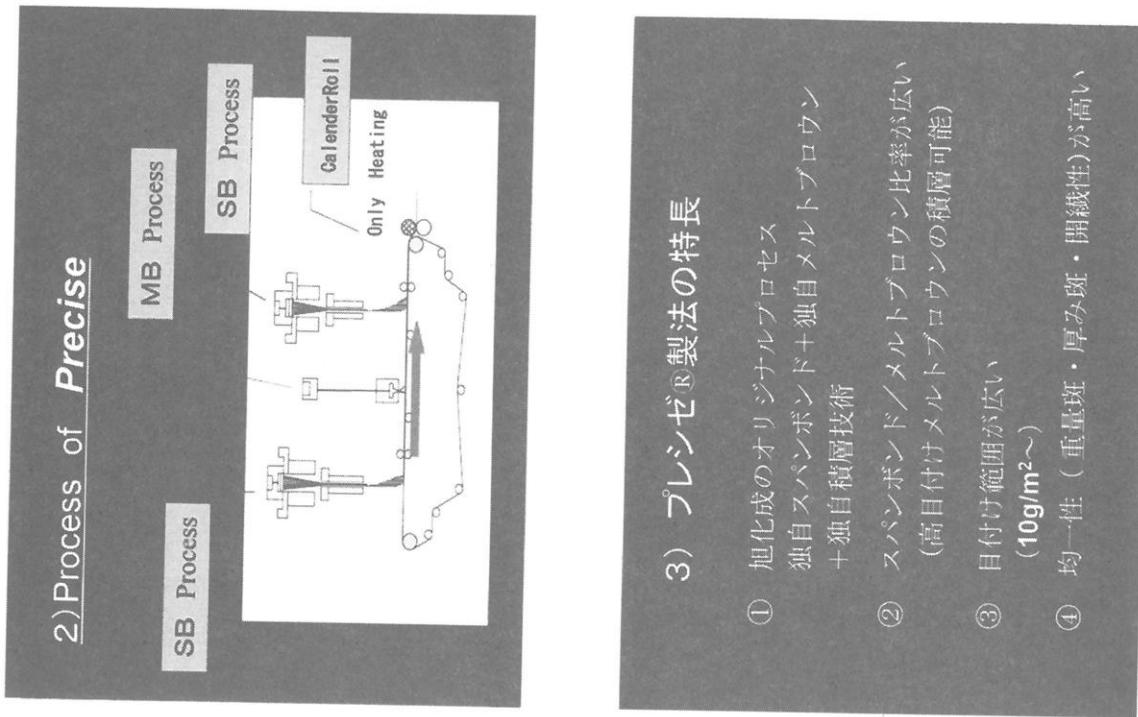


不織布等の開口口径・通気度(多孔性)

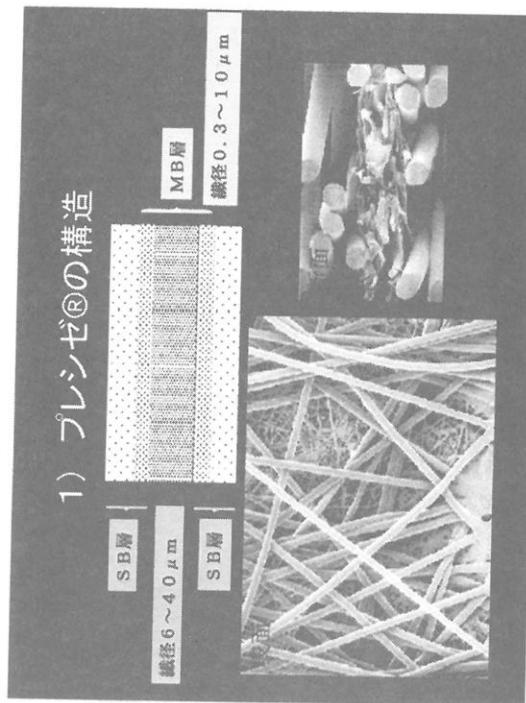




III. プレシゼの紹介



1) プレシゼの構造



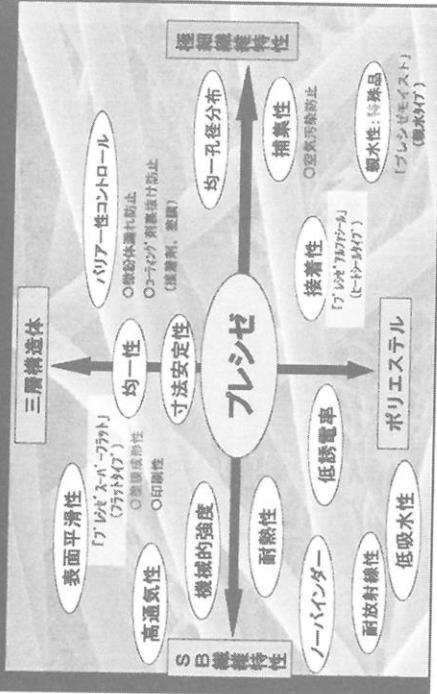
3) プレシゼ®製法の特長

- ① 塩化成のオリジナルプロセス
独自スパンボンド+独自メルトプロウン
+独自積層技術
- ② スパンボンド/メルトプロウン比率が広い、
(高目付けメルトプロウンの積層可能)
- ③ 目付け範囲が広い、
(10g/m²~)
- ④ 均一性（重量斑・厚み斑・開織性）が高い、

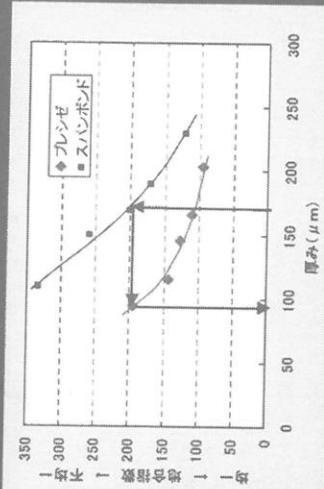
プレシゼ[®]の特長

1. 地合いの均一性
2. 高強度
3. バリア性が高く、コントロール
4. 通気、通液性を保持し微細粒子捕集性が高い
5. 高い放射線耐久性
6. 均一な電気特性

III-4) プレシゼの特性マップとその用途展開

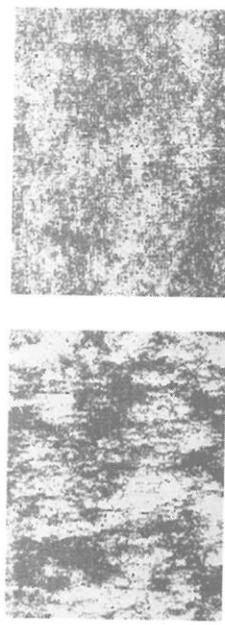


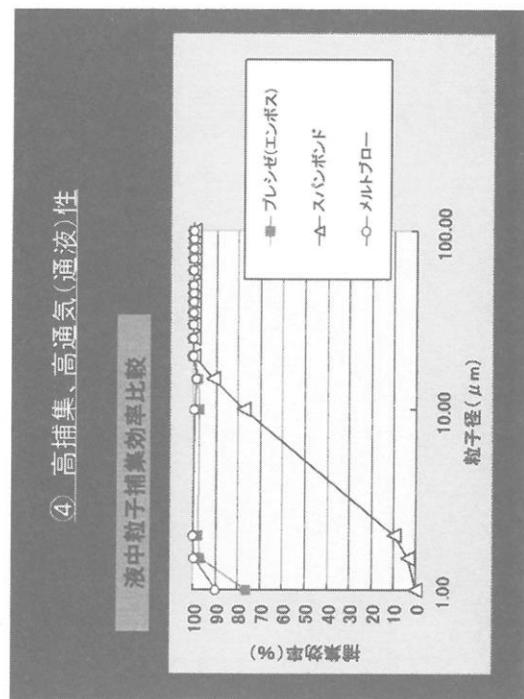
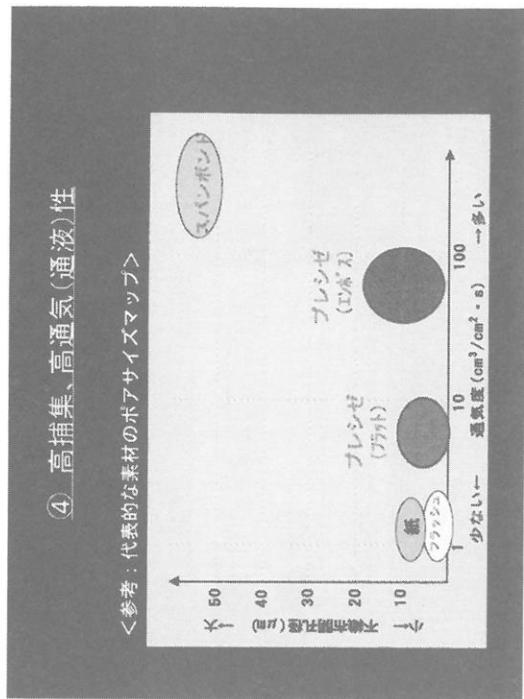
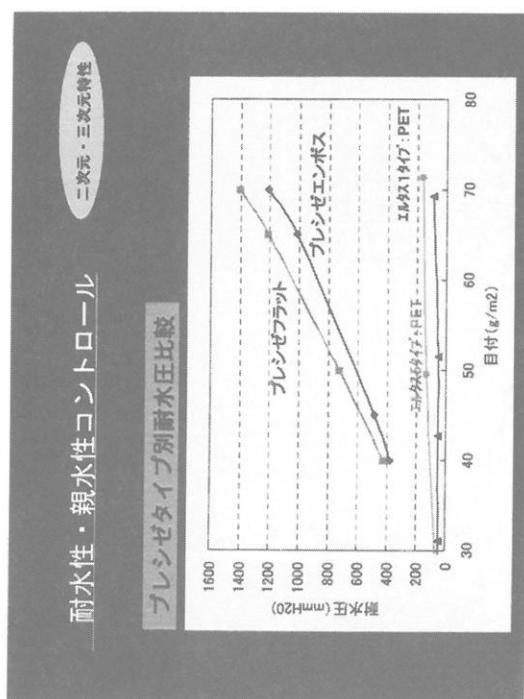
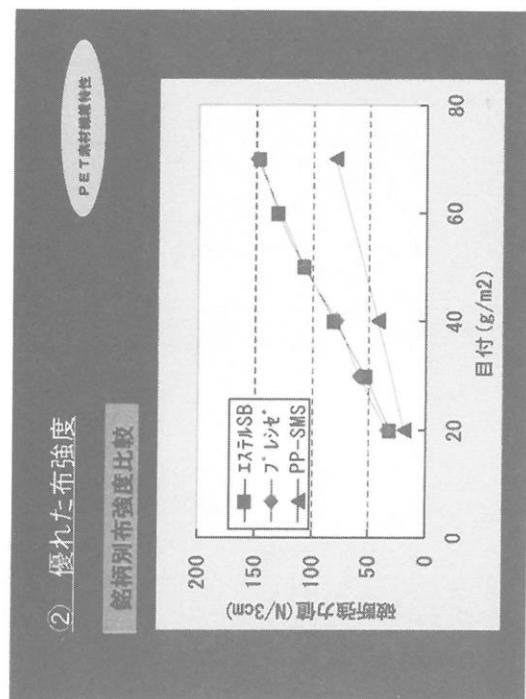
① 優れた地合い均一性



Feature 1. Superior Uniformity

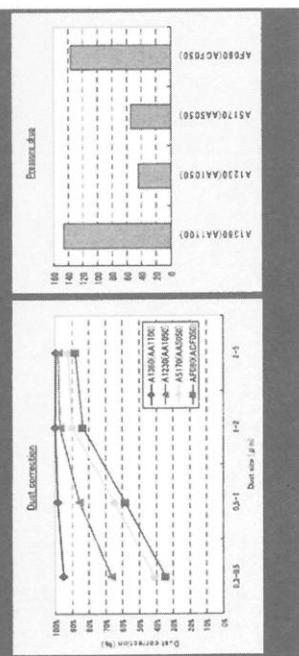
Light transmission photograph
precise
Spunbond





2. Precise_{TM} Air filter property

Test condition:	Fiber	Size Figure	Sheet
Duct		Flatness def.	
Air speed		3.0	L/min/minutes
Air amount	23.6	L/min/minutes	



⑥「プレシゼアルフルアーシール⑥」の紹介

～ヒートシール性能を持つプレシゼ～

1. 特長： 加工特性に優れたヒートシール不織布

(①高バリア性で微粒子が漏れにくい)

2. 特性： ②片面シール性でシールバーを汚しにくい、
③ホットタック性が良好

(製袋・充填加工スピードが速い)

④規音波溶断シールに適れる

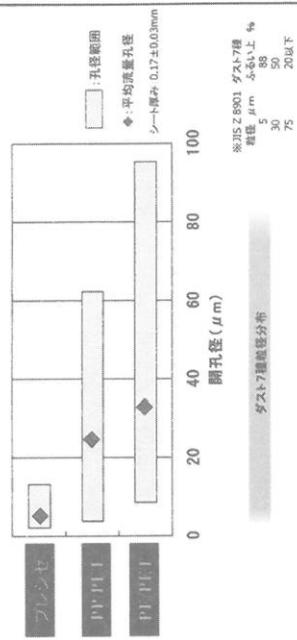
3. 用途展開：①粉体包装（食品、医、乾燥剤等）

②ヒートシール複合素材



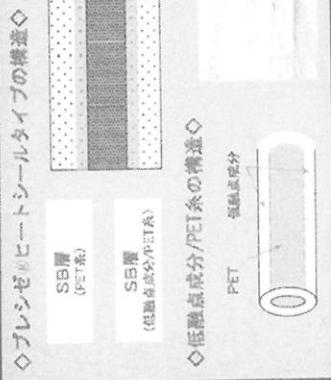
高バリア性で粉漏れしにくい

プレシゼ®ヒートシールタイプは開孔径が小さい。



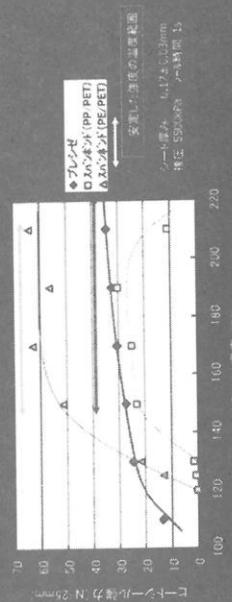
※25.2kg/m² ダスト7種類分布
粒径 5 μm 56%
30 μm 30%
75 μm 20%以下

片面シール性



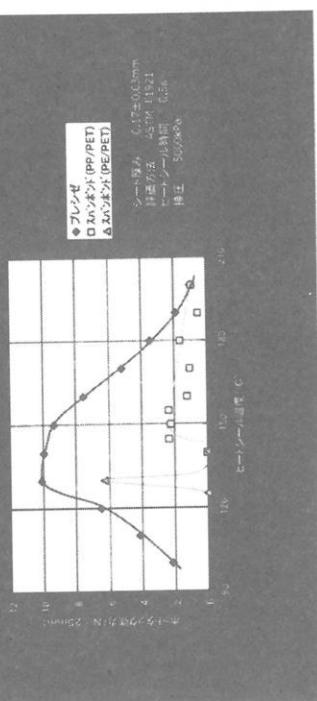
片面シール性(シール強力について)

- ・ 最大強力： シールの最大強力はPP/PET二成分と同等
- ・ 強力の安定性： 適正な温度範囲で安定した強度が得られる
(適性温度は加工装置によって異なります)



ホットタック性が良い

ホットタック強力が高い温度幅が広いので、
製袋・充填一体ラインで充填出来る量の範囲が広い

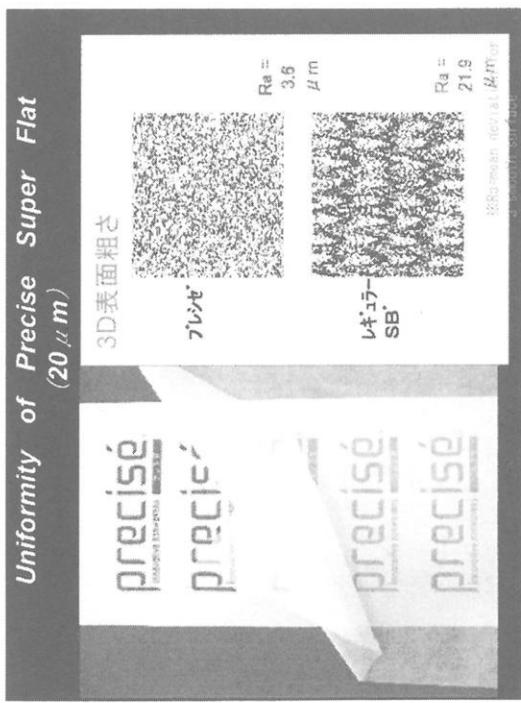


☆「プレシゼスーザーフラット®」の紹介

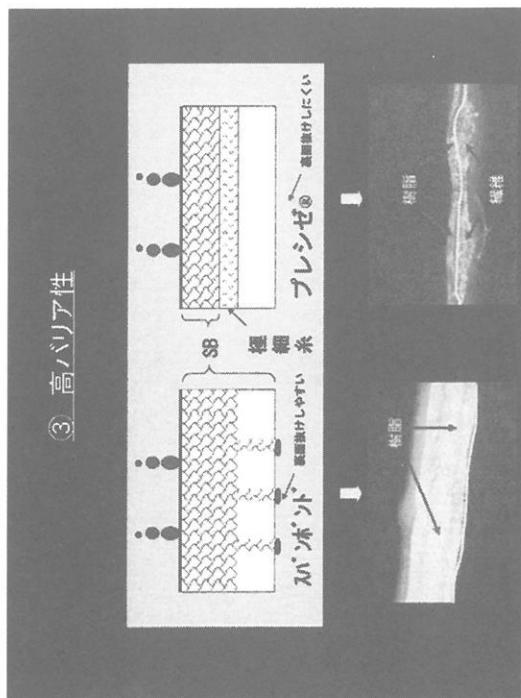
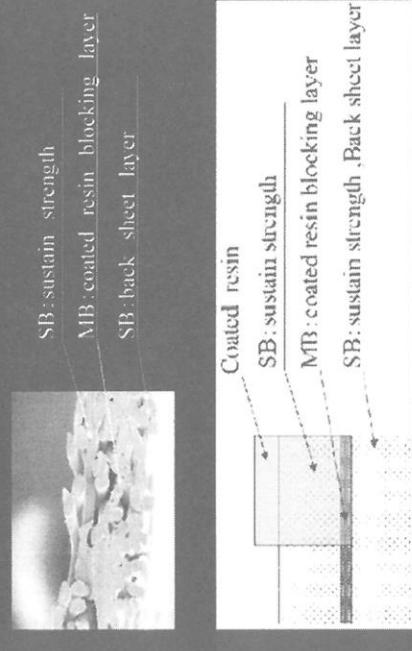
～薄く、均一で平滑なスパンボンドの追求～

1. 特長：
①表面平滑性に優れ、長繊維不織布
②表面平滑性が高い
2. 特性：
②優れた耐毛羽性
③優れた均一性（厚み既、ボアサイズ）
④バリヤー性が高レペルでコントロール

3. 用途展開
①機能膜支撑体
②機能性微粒子担持体
③印刷基材



Feature4.
Conception diagram of Coating on Precise



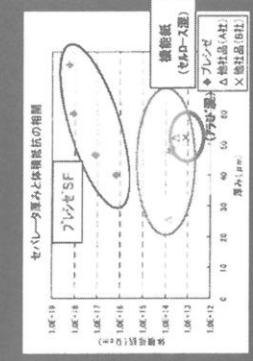
III - 4) プレシゼ[®]の銘柄

銘柄	特長	用途例
レギュラー	エンボス加工	産業資材、建築資材 生活資材 衛生材料
スーパーフラット	裏面フラット	コーティング支持体 組合体 電子材料
アルファーシール	ヒートシール	食品包装 微粒子包材
モイスト	吸水・吸放湿	衛生材料 フィルター
耐水タイプ (試作品)	高耐水圧	産業用耐水性材料

用途分野	機能膜支持体	フィルター	包材	メディカル	テープ
特性	樹脂の裏抜け防止、高強力、耐熱性 高拘束性能	高強度 粉塵れ防止	(耐水性)、(ヒートシール性) 耐放射線性 通気性	樹脂の裏抜け防止 高強度	高強度

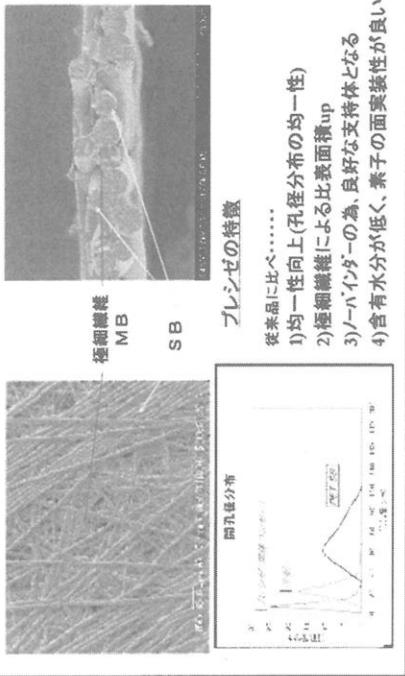
* 各種素材用適途を含めた用途検討(例: リニアミド、PPS等)

1 固体電解コントローラのセバレー



卷之三

「ジンバ／BS」の開拓者たち 100%正統派



2: プレシゼの開発: FFCケーブル用絶縁シート

1. 新規FFC(フリキシフ フラットケーブル)の構造

2. フレゼッサー／ハーフラートによるFC基礎の目的

図1 FC基礎断面式図

高橋ひろみ著『恋のソラ』(文藝春秋)、吉田洋著『恋のソラ』(文藝春秋)。

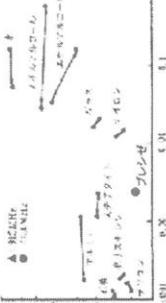
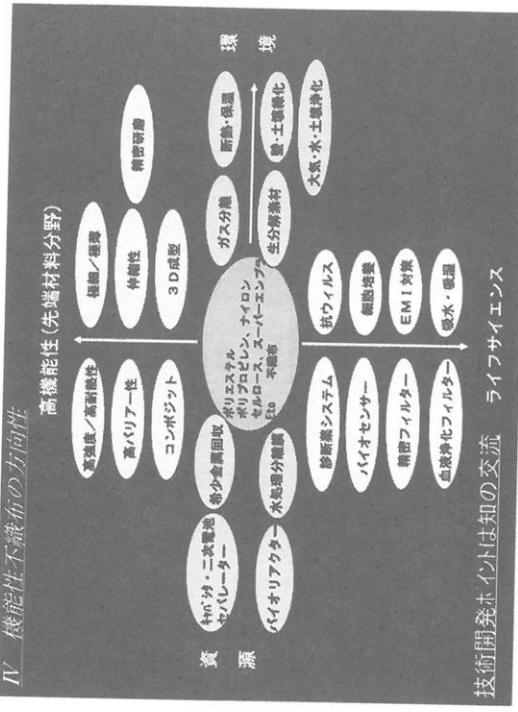
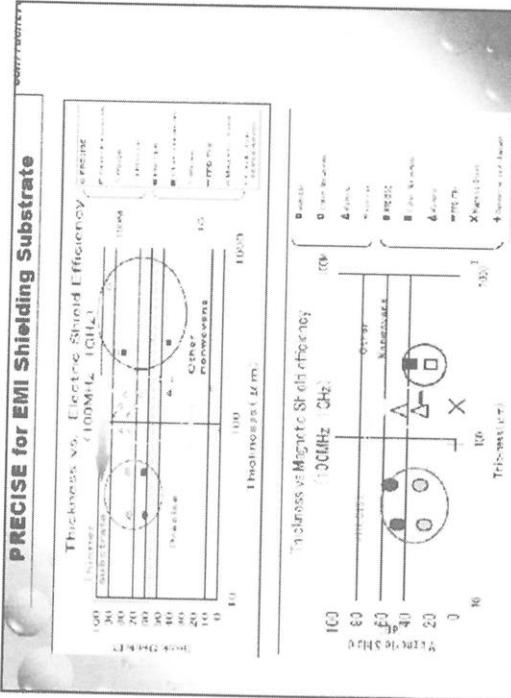
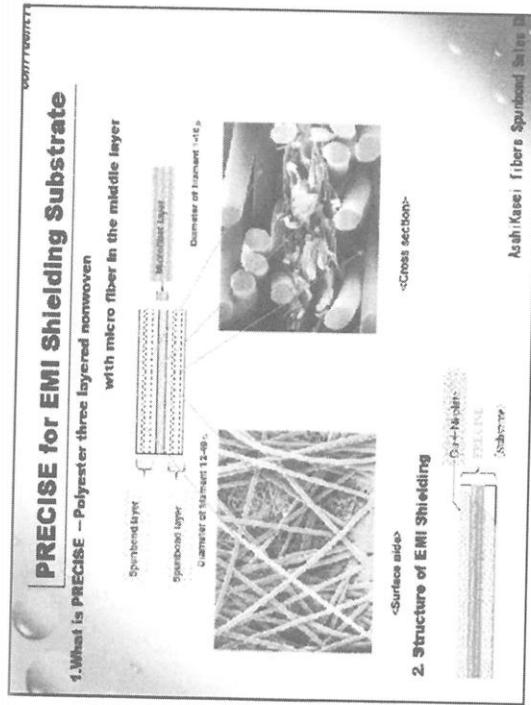


図2 2種類のマスク口滅におけるヒト細胞の変化
（左）普通用紙マスクの変形とリボン

・音響空疎量が大きいピーダンス重量 μ \Rightarrow フィルム
・厚み・空隙構造の均一性 ($R \pm 10 \mu\text{m}$) \Rightarrow 養毛PET不織布
・柔軟性・耐圧縮性・耐熱性 \Rightarrow 発泡シート(PET/ウレタン/PVC)



生体吸収性ハイドロゲル粒子を用いた細胞集合体の調製

田島 優平、田畠 泰彦

京都大学再生医科学研究所

1. はじめに

体内で、細胞は3次元的な集合体を形成することによって、その生物機能を向上させていることが知られている¹⁾。しかしながら、通常の細胞培養方法では、細胞は人工のプラスチック基材上に接着、増殖させられ、極めて非生理的な状態である。これは、細胞が体内で存在する環境とは大きく異なり、細胞本来の生物機能の発現を期待することは難しいと考えられる。そこで、近年、細胞を3次元的に集合化させ、培養する試みが始まっている。これまでにも、腫瘍細胞や胚性幹(ES)細胞の集合培養に関する研究は多く報告されている²⁻⁶⁾。しかしながら、細胞集合体の研究においては、集合体内部の細胞環境に対する工夫がなく、集合体サイズの増大とともに集合体内部への酸素や栄養の供給が悪くなり、細胞の生存と機能状態が悪くなってしまう^{7,8)}。本研究では、この問題を解決する一つの方法を提案する。すなわち、ハイドロゲルを細胞集合体内に含ませることによって、細胞集合体の細胞への酸素および栄養状態の改善を試みた。

ハイドロゲルとして、ゼラチンハイドロゲル粒子を用いた。その理由として、一つ目は、ゼラチンは生体吸収性のバイオマテリアルであることから、広く臨床応用されており、その安全性は保障されているからである⁹⁾。二つ目は、作用目的に応じて、マテリアル形状をシート、フィルム、チューブ、スポンジ状に変化させることができることである¹⁰⁻¹²⁾。三つ目は、細胞増殖因子の徐放化が可能であることである。この徐放化技術によって、血管、骨、軟骨、脂肪などの生体組織の再生が実現していることが挙げられる¹³⁻¹⁵⁾。これらの有用性と、ハイドロゲル形成が容易なことから、本研究ではゼラチンを用いた。

本研究の目的は、ゼラチンハイドロゲル粒子の分解性が、粒子を含む細胞集合体内での細胞の生存状態と機能に与える影響について調べることである。これまでに、粒子の分解性が集合体の細胞の生存状態と機能に与える影響について調べた研究は報告されていない。そこで、本研究では、分解性の異なるゼラチンハイドロゲル粒子を、ゼラチンの架橋条件を変化させることにより作製した。そして、作製した分解性の異なるゼラチン粒子とマウス前骨芽細胞株(MC3T3-E1)細胞を、ポリビニルアルコールでコーティング処理した96 well培養プレート(U底)内で共培養することにより、粒子を含む細胞集合体を調製し、集合体を構成している細胞の生存状態と機能について評価した。

2. ゼラチン粒子の調製

ゼラチン(牛骨由来、等電点 5.0、重量平均分子量 1.0×10^5 、新田ゼラチン株式会社から供与)の 10 wt%水溶液(W)を調製し、それをオリーブオイル(O)中で攪拌することにより、W/Oエマルジョンを形成させた。このエマルジョンを 0 °Cまで冷却し、ゼラチン水溶液をゲル化させた。その後、冷却アセトンを用いて、未架橋ゼラチン粒子を遠心洗浄により回収した。ゼラチン粒子を篩(20, 32, および 53 μmオープニング)により分画、粒径別に回収した。次に、未架橋ゼラチン粒子を減圧下、140 °Cで 6, 18, 48, 192, および 288 時間、熱脱水処理することによって、ゼラチン粒子を化学架橋した。熱脱水架橋したゼラチン粒子を 2 回蒸留水(DDW)中で平衡膨潤させた後、粒子を 1 M 塩酸水溶液中に 37 °Cで分散させた。所定時間経過後、上澄み中の水可溶化ゼラチンを定量することで粒子の分解性を評価した。

3. 細胞集合体の調製および機能評価

96 well培養プレート(U底)の各wellに、ポリビニルアルコール(PVA、日本酢ビ・ボバール株式会社製、重量平均分子量 = 8.8×10^4 、鹼化度 88 mol%)のリン酸緩衝生理食塩水溶液(PBS, 200 μl/well)を加え、37 °Cで 15 分間、放置した。その後、PVA水溶液を吸引除去し、wellをPBSで 2 回洗浄することで、well底面のコーティング処理を行った。ゼラチン粒子を 10 vol%の仔牛胎児血清を含有した α MEM (以下、標準培地)中に懸濁した($0, 1 \times 10^4$ 個/ml)。この粒子懸濁液(100 μl)と MC3TC-E1 細胞の標準培地懸濁液(1×10^4 cells/ml) (100 μl)を混合した後、各wellに滴下した。次に、37 °C、5 %CO₂ の条件下で静置培養を行った。所定時間経過後、細胞集合体を回収し、PBSで洗浄した。その後、PBS溶液をピペットで除去し、4 wt %パラホルムアルデヒドを含むPBS溶液(和光純薬工業社製)で4°Cで 1 時間反応することで、細胞集合体を固定化した。そして、細胞集合体をOptical Cutting Temperature (OCT) Compoundに包埋し、液体窒素で凍結させた。ミクロトームを用いて、スライドガラス上に凍結切片を作製した。

細胞集合体内での粒子の残存を評価するために、培養 7 日目と 21 日目の細胞集合体の凍結切片をマイヤー・ヘマトキシリン溶液(和光純薬工業社製)とエオシン・アルコール液(和光純薬工業社製)を用いて、ヘマトキシン・エオシン(HE)染色をおこなった。そして、HE染色した細胞集合体の凍結切片を、光学顕微鏡で観察した。

細胞集合体内での細胞の分布を評価するために、培養 14 日目の細胞集合体の凍結切片にTO-PRO-3 (Invitrogen社製) 溶液を添加し、室温で 20 分間静置することで、核染色を行った。核染色をした細胞集合体の凍結切片を、共焦点レーザー顕微鏡で観察した。

細胞集合体内での細胞の生存状態の評価には、LIVE/DEAD Cell Viability Assay Kit (Invitrogen社製)を用いた。培養 21 日目の細胞集合体をCalcein-AMと Ethidium homodimer-1 で染色し、共焦点レーザー顕微鏡で観察した。

細胞集合体内の生細胞数は、クリスタルバイオレットで染色した細胞の核を数えることにより測定した¹⁶⁾。培養 4, 7, 14, および 21 日目に、96 well 培養 plate(U底)の各 well に、0.2 wt % クリスタルバイオレット (Sigma-Aldrich 社製)、1 wt % ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート (tween 20、ナカライトスク社製)、および 0.2 M クエン酸ナトリウム (ナカライトスク社製) 溶液を、各 well に 100 μ l 加え、37°C で 12 時間、放置した。ピペッティングをした後、血球計算盤により、生細胞数を計測した。

細胞集合体内での細胞の代謝活性を評価するため、所定時間培養した細胞の培養上清を回収、その中に含まれているグルコースおよび L-乳酸の濃度をグルテスト Neo スーパー(アークレイ株式会社製)および E-キット(R-Biopharm AG 社製)によって測定した。そして、L-乳酸産生量／グルコース消費量比を算出し、これを細胞の代謝活性の指標とした。

4. 結果と考察

ゼラチンハイドロゲル粒子の光学顕微鏡観察画像を図 1 に示す。W/O エマルジョン法と熱脱水処理法を組み合わせることにより、表面が平滑で粒子径がほぼ同等の架橋ゼラチン粒子を作製することができた。熱架橋時間が短い場合、粒子の輪郭がぼやけてはっきりと見えてないが、これは粒子の含水率が高いことによると考えられる。次に、塩酸によるゼラチン粒子の分解性試験の結果を図 2 に示す。熱脱水架橋時間を長くすることにより、粒子が塩酸により完全に分解する時間が延長した。これは、熱脱水架橋時間が長くなると、粒子 1 個当たりの架橋数が増えることが原因であると考えられる。これらの結果により、粒子径がほぼ同等で、in vitro における分解性の異なるゼラチン粒子が作製できた。

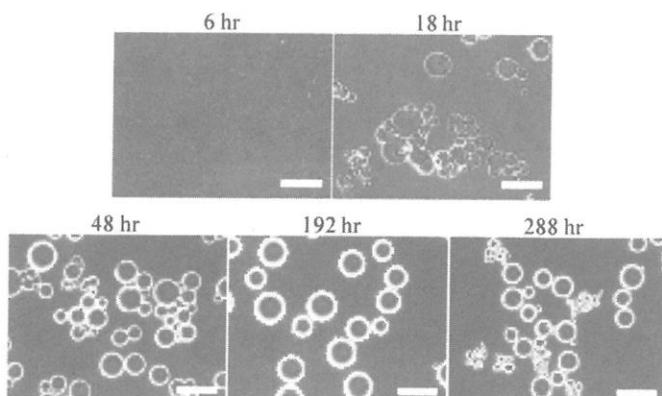


図 1. ゼラチン粒子の光学顕微鏡観察画像
(スケールバー: 100 μ m)

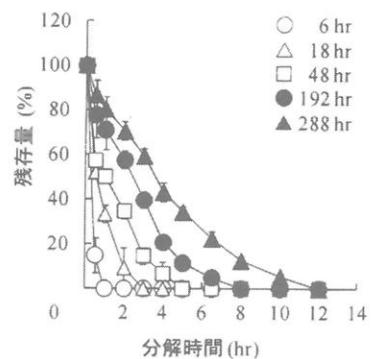


図 2. 塩酸によるゼラチン粒子の
分解性試験結果

所定時間培養した細胞集合体の光学顕微鏡での観察画像を図 3 に示す。粒子の添加の有無によらず、well の底に細胞集合体が一つだけ形成した。細胞集合体

のサイズの時間変化をみると、粒子を含まない細胞集合体では、そのサイズに大きな変化は見られなかった。また、粒子の分解性により、細胞集合体のサイズが変化することがわかった。分解の速い粒子を含む細胞集合体では、培養期間が長くなるにつれて、そのサイズが小さくなつた。一方、分解の遅い粒子を含む細胞集合体では、培養期間が長くなつても、そのサイズに大きな変化は見られず、分解の速い粒子を用いた場合と比較して、細胞集合体のサイズが大きくなつた。

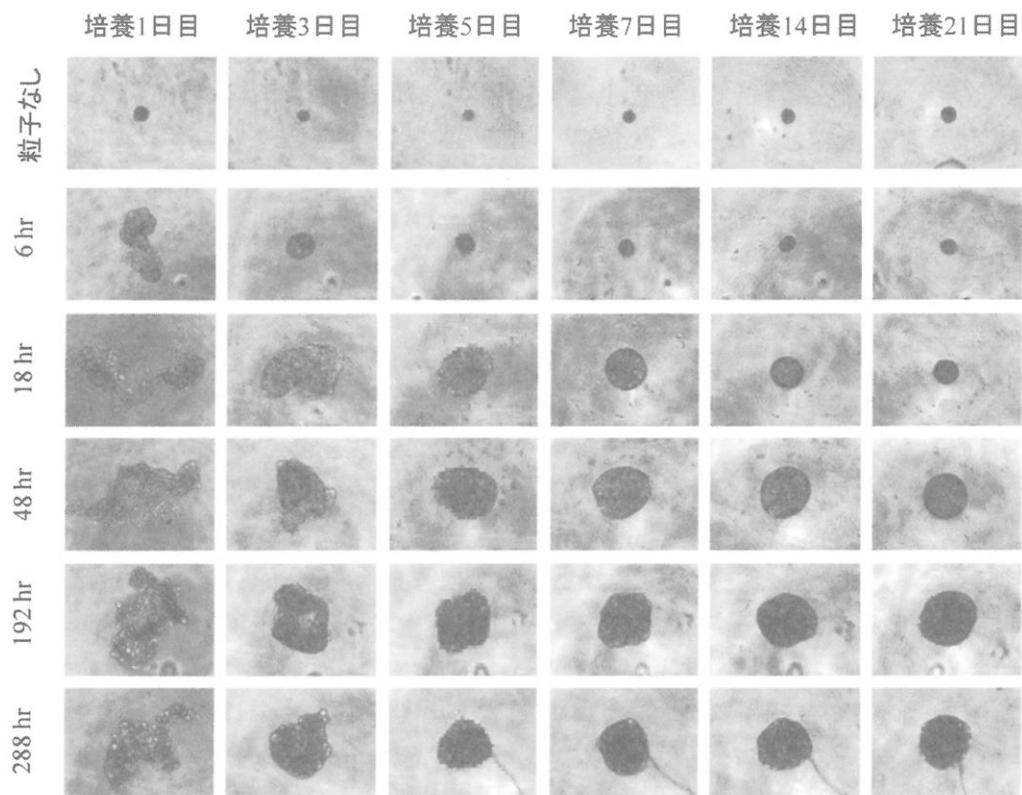


図3. 細胞集合体の光学顕微鏡観察画像

細胞集合体内の細胞と粒子の分布を調べるために、細胞集合体の凍結切片を作製した。図4は、ゼラチン粒子とともに14日間培養した後の細胞集合体の断面の顕微鏡観察写真である。この図より、細胞集合体内に細胞と粒子が均一に分布していることがわかった。

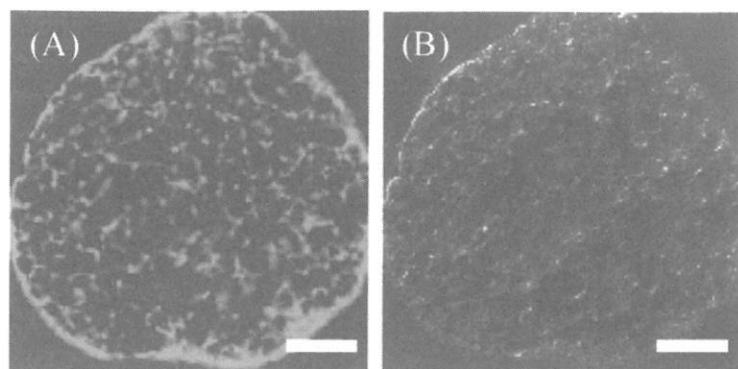


図 4. 細胞集合体の断面の顕微鏡観察画像

(A)蛍光試薬で核染色した細胞集合体の共焦点レーザー顕微鏡観察画像
(B)透過光での細胞集合体の顕微鏡観察画像 (スケールバー : 100 μm)

HE染色した細胞集合体の断面の光学顕微鏡画像を図 5 に示す。in vitroで分解の遅い粒子を用いた場合、培養 21 日目において細胞集合体内により多くの粒子が残存していた。用いた粒子の粒子径はほぼ同等である。また、初めに播種した粒子の量もほぼ同等であるため、この結果は、in vitroで分解の遅い粒子は、細胞集合体内でも分解が遅いことを示している。これにより、in vitroでの粒子の分解性と、細胞集合体内での粒子の分解性は対応していることがわかった。また、図 3 で、分解の速い粒子を用いた場合と比較して、分解の遅い粒子を含む細胞集合体のサイズが大きくなつたのは、粒子の分解が遅いことにより、細胞集合体内に多くの粒子が残存していたことが理由として考えられる。

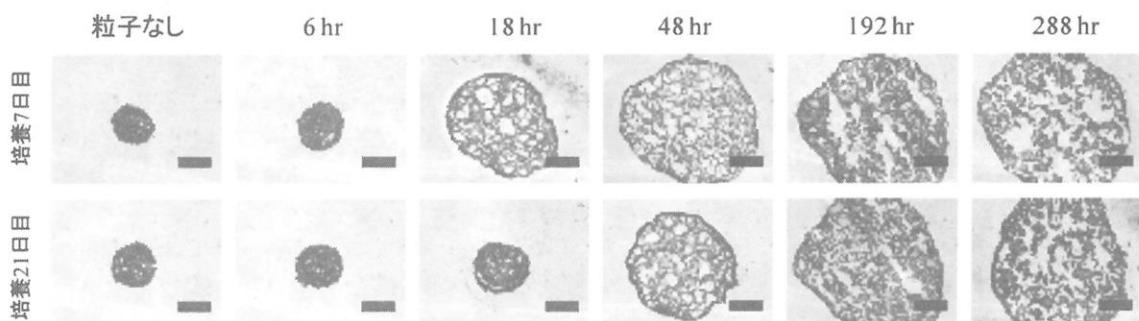


図 5. HE染色した細胞集合体の断面の光学顕微鏡観察画像
(スケールバー : 100 μm)

細胞集合体のLive dead assayの結果を図 6 に示す。粒子を含まない細胞集合体、および分解の速い粒子を含む細胞集合体では内部の細胞が死滅していた。一方、分解の遅い粒子を含む細胞集合体内では内部の細胞は生存していた。これは、分解の遅い粒子を用いた場合は、細胞集合体内により多くの粒子が残存しているので、

残存している粒子を介して、細胞集合体内部への酸素と栄養の供給がよくなつた結果、内部の細胞の生存状態がよくなつたと考えられる。

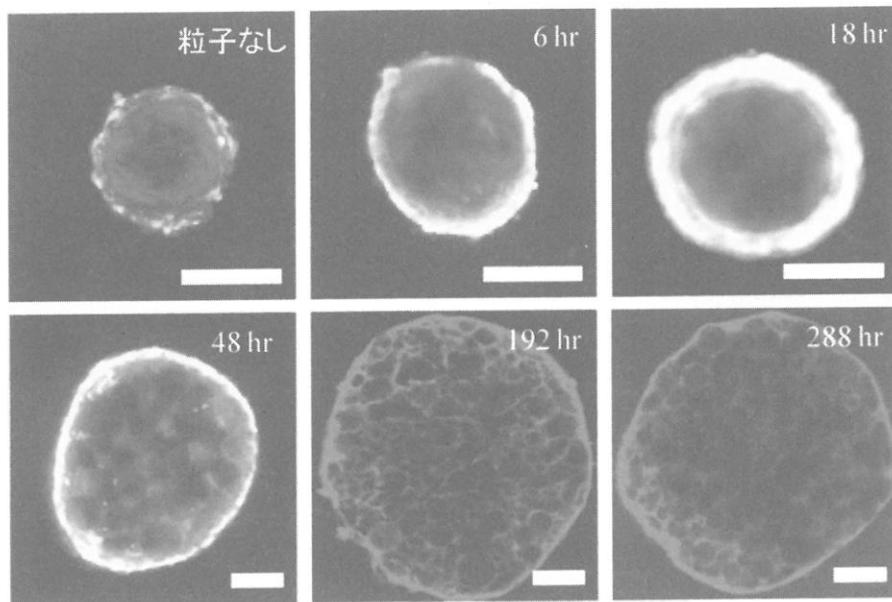


図 6. 細胞集合体のLive dead assay結果
(スケールバー : 100 μm)

細胞集合体の生細胞数の時間変化を図 7 に示す。粒子を含まない細胞集合体では、培養期間が長くなつても、生細胞数は増加しなかつた。分解の速い粒子を含む細胞集合体では、培養初期では生細胞数が増加するものの、培養後期になると生細胞数が減る傾向があつた。これは粒子が速く分解することによって、細胞集合体内部の細胞が酸素および栄養の供給不足により、死滅したことが理由として考えられる。一方、分解の遅い粒子を含む細胞集合体では、培養 14 日目まで生細胞数が増加し、それ以降は、細胞数の増加は見られなかつた。

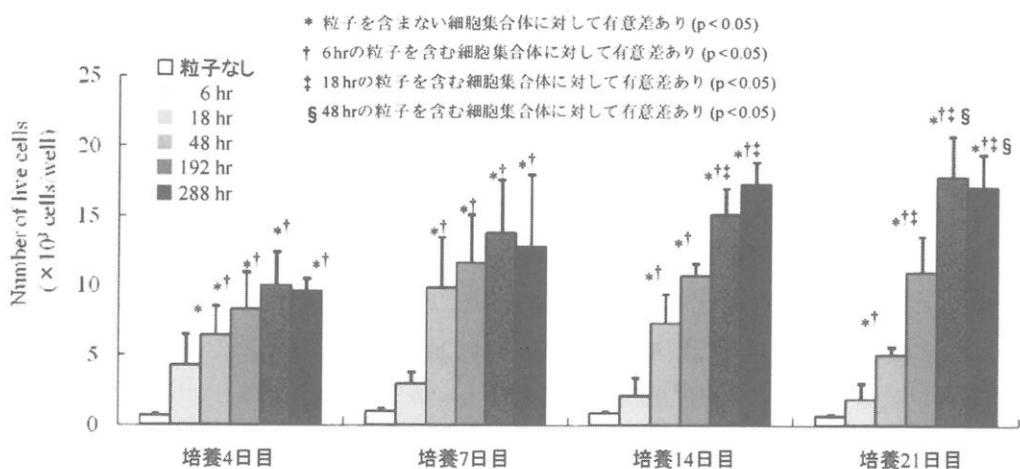


図 7. 細胞集合体の生細胞数の時間変化

細胞集合体のL-乳酸産生量／グルコース消費量比の時間変化を図 8 に示す。L-乳酸産生量／グルコース消費量比は、細胞の代謝活性の指標であり、その値が小さいほど、細胞の状態がよいことを示している。長期間の培養において、分解の遅い粒子を含む細胞集合体でのこの量比は、粒子を含んでいない細胞集合体、および分解の速い粒子を含む細胞集合体を比較して、有意に低くなり、平面培養とほぼ同レベルの値を示した。これは、分解の速い粒子を含む細胞集合体では、粒子が分解し、集合体内に粒子がほとんど残存していないため、集合体内への酸素および栄養の供給が悪くなり、細胞状態が悪くなつたと考えられる。一方、粒子の分解が遅い場合は、細胞集合体内により多くの粒子が残存しているため、集合体内への酸素および栄養などの物質拡散が促され、集合体内部の細胞状態がよくなつたことが考えられる。

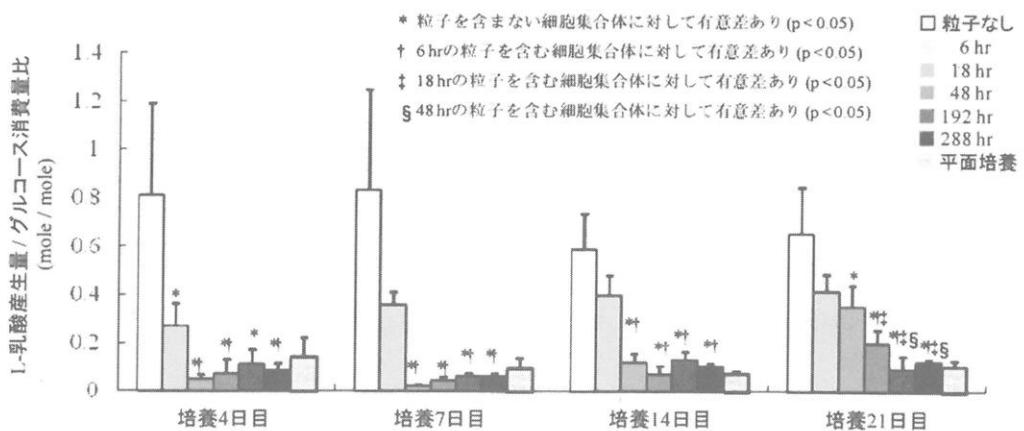


図 8. 細胞集合体のL-乳酸産生量／グルコース消費量比の時間変化

文献

- 1) Kurosawa H. *J Biosci Bioeng.* **103**, 389–98, (2007).
- 2) Dang SM, Kyba M, et al. *J Biotechnol Bioeng.* **78**, 442-453, (2002).
- 3) Takashi Hamazaki, Masahiro Oka, et al : *J. Cell Sci.* **117**, 5681-5686, (2004).
- 4) Satoru Yui, Kazutaka Tomita, et al. *Cancer Sci.* **96**, 9, (2005).
- 5) Jasti S Rao, Christopher Gondi, et al. *Mol Cancer Ther.* **4**, 1399-1408, (2005).
- 6) Motoi Oishi, Yukio Nagasaki, et al. *ChemMedChem.* **2**, 1290-1297, (2007).
- 7) Kellner K, Compan V, et al. *Biomaterials.* **19**, 2139-2145, (1998).
- 8) Liebsch G, Klimant I, et al. *Biotechnol Bioeng.* **80**, 73–83, (2002).
- 9) Zekorn D. *Bibl Haematol.* **33**, 131

コポリマー型キラル PEDOT 誘導体の合成と、 電気化学的酸化・還元によるエレクトロクロミズムとキラリティーの制御

赤木和夫、鄭龍洙、高文柱、松下哲士

Kazuo Akagi, Yong Soo Jeong, Munju Goh, Satoshi Matsushita

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

はじめに

スマートバンドギャップ型共役ポリマーは、高い導電性や正孔（ホール）輸送特性、電気的に可変な光学的性質をもつ。また、電気化学的な酸化還元により、色が変化するエレクトロクロミック特性を有する共役ポリマーは、酸化還元のスイッチングにより、光学的性質や形態（モルフォロジー）を電気的に制御することができる¹⁾。ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン（PEDOT）は、代表的なエレクトロクロミックポリマーであり、低い酸化電位やドーピング状態における優れた透過性など興味深い性質をもつ。さらに、電気化学的な安定性や空気や熱に対する安定性を有するため、プラスチックエレクトロニクス分野において、多機能かつ高性能な PEDOT 誘導体を得る新規重合法の開発が望まれている。

一方、キラル共役ポリマーは、らせん構造と導電性、蛍光性を併せ持つため、従来にない導電性有機材料や円偏光材料として期待されている。共役ポリマーにキラリティを誘起するには次のような手法がある。(i) 共役ポリマーの側鎖にキラル置換基を導入する方法²⁾。(ii) キラルネマチック液晶（N*-LC）からなる不斉反応場で、アキラルモノマーを重合する方法^{3,4)}。(iii) 液晶性共役ポリマーへキラルドーパントを添加する方法⁵⁾。キラル共役ポリマーは、吸収や蛍光において円偏光二色性を示すことが期待される。さらに、エレクトロクロミック特性を有するキラル共役ポリマーであれば、円偏光特性の電場による可逆的な制御が期待できる。

本研究では、二種類の電気化学重合法により共重合型キラル PEDOT 誘導体を合成し、エレクトロクロミズムおよびキラリティーの制御を行った^{6,7)}。まず、キラルな EDOT 誘導体モノマーを、サイクリックボルタノメトリー（Cyclic Voltammetry: CV）法により重合し、キラル PEDOT 誘導体を合成した。続いて、アキラルな EDOT 誘導体モノマーを、キラルネマチック液晶からなる不斉反応場において定電圧（Potentiostatic）法により重合し、誘起キラル PEDOT 誘導体を合成した。共重合型キラル PEDOT 誘導体について、エレクトロクロミック特性、キラリティ、電気化学的なドーピングおよび脱ドーピングによる形態の変化を調べた。

1. 電解重合

二種類の電気化学重合法を用いて、共重合型キラル PEDOT 誘導体を合成した。サイクリックボルタノメトリー（CV）法は、酸化および還元過程のスキャン数を変化させる

ことにより、フィルムの膜厚を制御できるため、均質なポリマー薄膜が得られる。しかしながら、キラルネマチック液晶を用いた不斉電解重合には、この手法は適当ではない。キラルネマチック液晶のらせん状にねじれた構造は、酸化還元を繰り返すことで、容易に歪み、壊れてしまうためである。そのため、CV法は等方性溶媒を用いた電解重合のみに使用する。一方、ポテンシオスタット(定電圧)法は、CV法のようにポリマーフィルムの膜厚を制御することはできないが、液晶をはじめ溶媒の種類に制限されず、電気化学的重合を行う

ことができる。

表1 キラル PEDOT 誘導体を合成するための二種類の電気化学重合法 (CV 法と定電圧法)

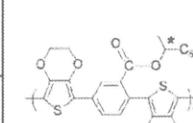
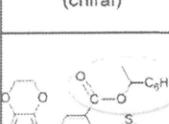
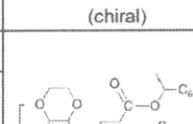
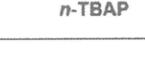
ように、CV法を用いて、無水アセトニトリル中でキラルモノマー[(R)体および(S)体のM7]を電解重合することにより、(R)体および(S)体のP7を合成した。一方、定電圧法を用いて、キ

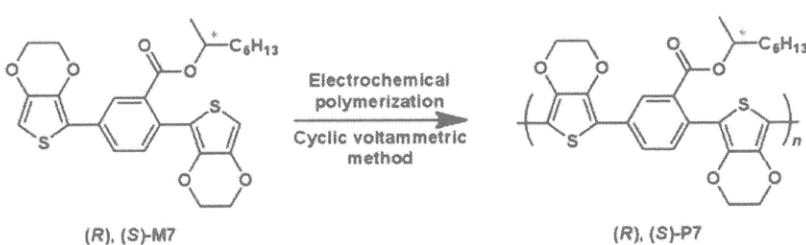
ラルネマチック液晶場でアキラルモノマー [M8] を電解重合することにより、(R)体および(S)体の **P8** を合成した。

2. モノマーの合成と重合

キラル化合物である(*R*)体および(*S*)体のM7を合成し、キラルモノマーとして用いた。次に、キラルモノマーとTBAP(電解質)を含むアセトニトリル溶液にITOガラス電極を浸け、重合を行なった(スキーム1)。

モノマーの濃度は 0.01 M、電解質濃度は 0.1 M、電解重合温度は室温、重合電圧は-1.0 V から+1.0 V とした。

Polymerization method	Monomer	Polymerization components		Mole ratio	Polymer
Cyclic voltammetric method	 (R), (S)-M7 (chiral)	Monomer	(R), (S)-M7	0.01	 (R), (S)-P7 (chiral)
		Supporting salt	$(n\text{-C}_6\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (<i>n</i> -TBAP)	0.1	
		Solvent	Acetonitrile	100	
Potentiostatic method	 M8 (achiral)	Monomer	M8	1.0	 (R), (S)-P8 (induced chiral)
		Supporting salt	<i>n</i> -TBAP	0.7	
		Chiral inducer		0.8	
		Solvent	4-cyano-4'-pentyl biphenyl (5CB)	100	



スキーム 1 電解重合による PEDOT 誘導体 [(R)体および(S)体の P7] の合成

3. ポリマーフィルムの分光電気化学

図1は、(S)-P7の分光電気化学測定の結果を示す。電圧を-0.7 Vから+0.7 Vの範囲で掃引し、酸化から還元までの吸収スペクトル変化と色の変化を調べた。中性状態(-0.7 V)のポリマーフィルムは紫色を呈し、共役主鎖のπ-π*遷移に基づく吸収バンドを500 nmに示した。酸化の初期段階(-0.2 V)では、500 nmのバンド強度は徐々に減少し、740と1450 nmに新たなバンドが生じた。それに伴いフィルムの色は紫色から緑色に変化した。さらに酸化が進行すると(-0.2 Vから+0.1 V)、新たに現れた二つのバンド(740 nmと1450 nm)の強度が増加した。最終的に、これらの二つのバンドは860 nmあたりで統合し、一本のブロードなバンドとなった。一方、500 nmのバンドは消失した。酸化過程において、610 nmに等吸収点がみられた。これは、中性状態と酸化状態の存在が平衡していることを示す。還元過程では上記の変化と逆のスペクトル変化がみられた。

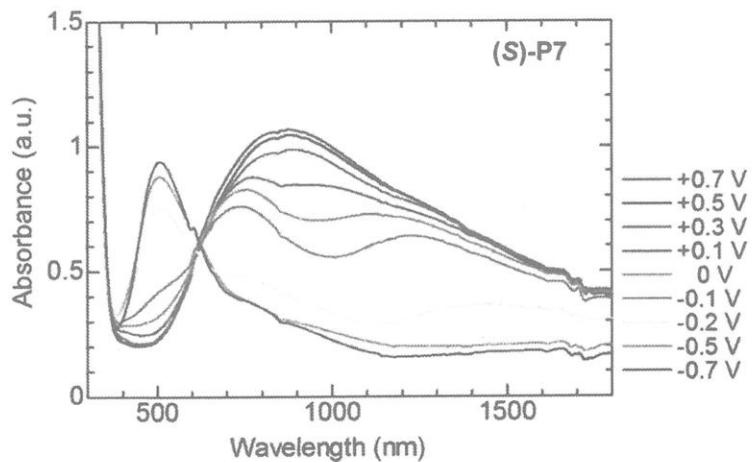


図1 ITO電極上に塗布した(S)-P7のフィルムのUV-visおよび近赤外(NIR)吸収スペクトル。アセトニトリル(0.1 M TBAP vs. Ag/Ag⁺)中、-0.7 Vから0.7 Vまでの電

4. ポリマーフィルムの円偏光二色性スペクトル

図2は、(R)体および(S)体のP7フィルムのCDスペクトルである。中性状態において、ポリマー主鎖のπ-π*遷移に対応する500 nmの吸収領域にミラーイメージのコットン効果がみられた。(R)-P7は、452 nmに正のCDバンド、556 nmに負のCDバンドをもつbisignateなコットン効果を示した。しかしながら、ドーピングによりポリマーが酸化状態となると、CDバンドの強度は著しく弱くなった。しかしながら、

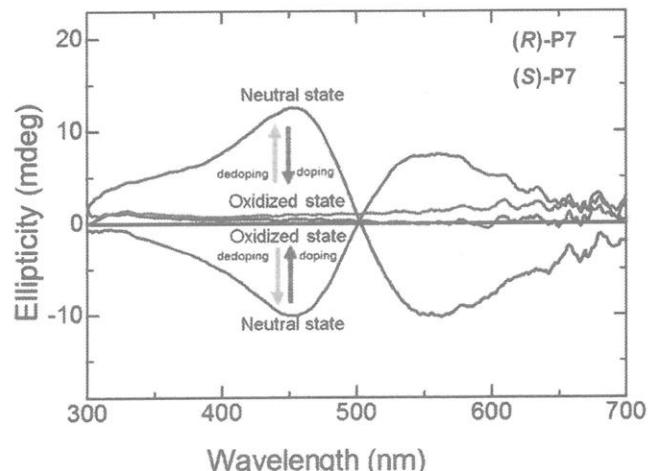


図2 ITOガラス上、中性状態および酸化状態の(R)体および(S)体のP7の薄膜におけるCDスペクトル

-0.7 V の電圧印加により、脱ドーピングが起こり、もとの中性状態における CD バンド強度まで回復した。中性状態および酸化状態におけるこの CD バンドの変化は、ポリマーのキラリティの変化に関係していると考えられる。中性状態では、ポリマー主鎖はベンゾノイド構造であり、主鎖の内部回転が比較的自由に行なわれるため、ポリマーはらせん状にねじれた構造となる。一方、酸化状態では、ポリマー主鎖はキノイド構造となり、主鎖の平面性は向上する。ねじれの度合いが減少することで、ポリマーのキラリティは弱くなる。同時に、ポリマー主鎖間へのドーパント (ClO_4^-) の挿入により、ポリマー主鎖同士の距離は広がる(図 14)。主鎖間距離の増加により、ヘリカル π スタッキングは弱められ、結果的に CD バンド強度は減少する。

中性状態のポリマーでみられる CD バンドは、次に示す二つの構造的要因に帰着される。(i) 分子内のねじれ(ヘリカルコンホーメーション) (ii) 分子間ヘリカル π スタッキング(キラルスタッキング)。酸化状態における CD バンドの消失は、(iii) キノイド構造による分子内の平面性の向上(平面状のコンホーメーション) (iv) 分子間距離の増加(ポリマー主鎖間へのドーパントの挿入)によるヘリカル π スタッキング構造の緩和。このように、分子内 [(i)および(iii)] と分子間 [(ii)および(iv)] の両構造的要因の可能性を排除することはできない。しかし、中性状態の(R)体および(S)体の P7 の CD スペクトル(図 2)の形状が bisignate であることを考慮すると、観測されたコットン効果は、分子間の構造的要因(ii) が支配的であると考えられる⁸⁾。

5. 電気化学的酸化還元過程のメカニズム

図 3 に、電気化学的なドーピングおよび脱ドーピングにおける、(S)-P7 のエレクトロクロミズム、構造および形態の変化を示す。電気化学的なドーピングにより、ポリマーは酸化され、ポーラロンやバイポーラロンを生じる。これらは、電子バンド構造に強い影響を与える。酸化過程の初期段階では、中性ポリマーはラジカルカチオン、つまりポーラロンを伴うカチオン性ポリマーに変化する。このラジカルカチオンは、

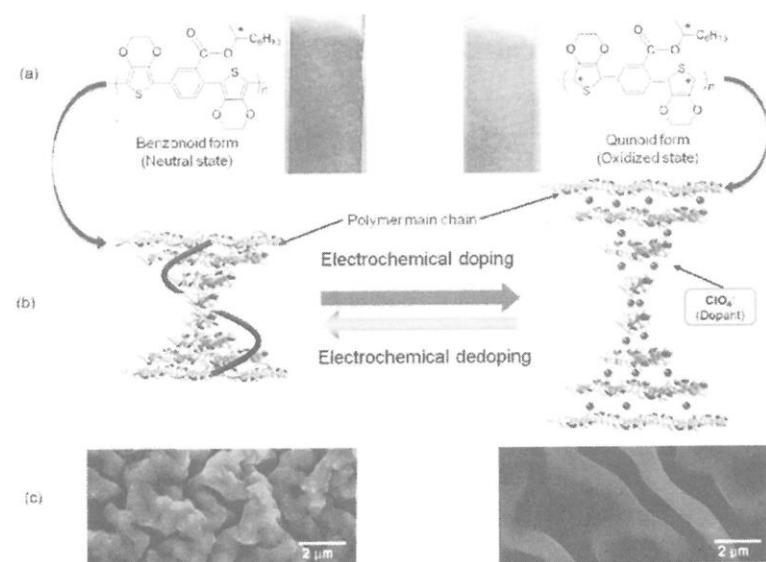


図 3 キラル PEDOT 誘導体である(S)-P7 の電気化学的ドーピングおよび脱ドーピング過程。(a) 中性状態および酸化状態における構造変化とエレクトロクロミズム (b) 分子間ヘリカル π スタッキング構造の変化 (c) 形態の変化

共役ポリマー鎖全体にわたり非局在化している。それに伴いポリマーフィルムの色は、深い紫色から薄い紫色へ変化する。さらなる酸化により、ドーピングは進行し、ジカチオンつまりバイポーラロンを生成する。結果的に、ポリマーフィルムの色は薄い紫色からエメラルドグリーンへと変化する。このエレクトロクロミズムに伴うレッドシフトは、キノイド構造の生成に伴う有効共役鎖長の増加に由来する。

図 3c に、ITO ガラス上の(S)-P7 の SEM 写真を示す。中性状態では、ポリマーフィルムがねじれて縮んだような形態を示した(図 3c 左)。この状態では、ポリマー主鎖間にドーパント (ClO_4^-) は存在していない。一方、酸化状態では主鎖間にドーパントが入っているため、膨潤した形態を示した(図 3c 右)。実際に、ポリマーフィルムは酸化後に膨張し、その膜厚は約 20% 増加した。興味深いことに、中性状態と酸化状態におけるこの形態変化は、電気化学的なドーピングおよび脱ドーピングにより可逆的に制御できた。

6. キラルネマチック液晶の調製

次に、キラルネマチック液晶を用いて、不斉反応場における電解重合を行なった。表 1 に、不斉電解重合で用いた化合物の分子構造を示す。母液晶である 4-cyano-4'-*n*-pentyl biphenyl (5CB) に対し、0.8 M の(R)体もしくは(S)体の PCH506-Binol (キラルドーパント)、1.0 M のM8(アキラルモノマー)、0.7 M の TBAP を添加し、キラルネマチック液晶システムを構築した。図 4 に示すように、調製したキラルネマチック液晶システムの POM 像において、典型的な指紋状組織が観察された。

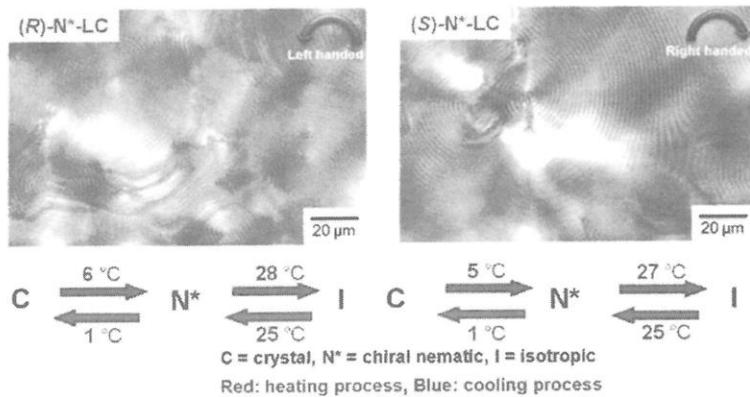


図 4 モノマー、電解質、キラルドーパントを含む(R)体および(S)体のキラルネマチック液晶の POM 像。降温過程、23 °C における写真

7. 不斉反応場における重合とポリマーフィルムの光学的性質

テフロンスペーサー (140 μm) を挟んだ ITO ガラスからなるセルに、調製したキラルネマチック液晶システムを注入した。このセルを一旦 50 °C まで昇温し、室温まで徐冷した。そこへ直流電圧 3 V を 1 時間印加した。重合の結果、暗赤色のポリマーフィルムがセルの ITO ガラス上に積層した。重合後、ポリマーフィルムはメタノール、アセトニトリル、トルエンの順で洗浄した。

図 5 に、+0.7 V から-0.7 V の電位範囲で得られたポリマー(S)-P8 の吸収スペクトルを

示す。電極電位を -0.7 V から 0 V まで段階的に増加させる過程で、近赤外領域の吸収強度が増し、 726 nm と 1250 nm に新たなバンドが現れた。 0 V から $+0.3\text{ V}$ の過程で、 726 nm と 1250 nm のバンド強度が増し、 478 nm のバンド強度は減少した。中性状態のポリマーは、 478 nm に吸収バンドを示した。この吸収バンドは主鎖の $\pi-\pi^*$ 遷移に帰属され、ポリマーは赤色を呈した。 $+0.3\text{ V}$ から $+0.7\text{ V}$ の過程で、 478 nm のバンド強度は減少した。一方、 726 nm と 1250 nm のバンド強度は増加した。この変化に伴い、ポリマーは赤色から緑色へと変化した。

図6に示すように、(R)体および(S)体のP8は、中性状態においてミラーイメージの強いコットン効果を示した。一方、酸化状態ではコットン効果はみられなかった。中性状態および酸化状態におけるCDシグナルの変化は、ポリマーのキラリティの変化に関連している。中性状態ではポリマーの主鎖はベンゾノイド構造をとり、主鎖内の内部回転の自由度が比較的高いため、ねじれた構造をとりやすい。そのため、分子鎖のねじれに起因する大きなコットン効果が観測される。一方、酸化状態ではポリマーはキノイド構造をとり、主鎖の平面性は向上するが(図3)、ねじれの減少によりキラリティは弱くなる。また、酸化状態ではポリマーの主鎖間にドーパント(ClO_4^-)が挿入されるため、主鎖間が広がることもキラリティが弱くなる原因と考えられる。

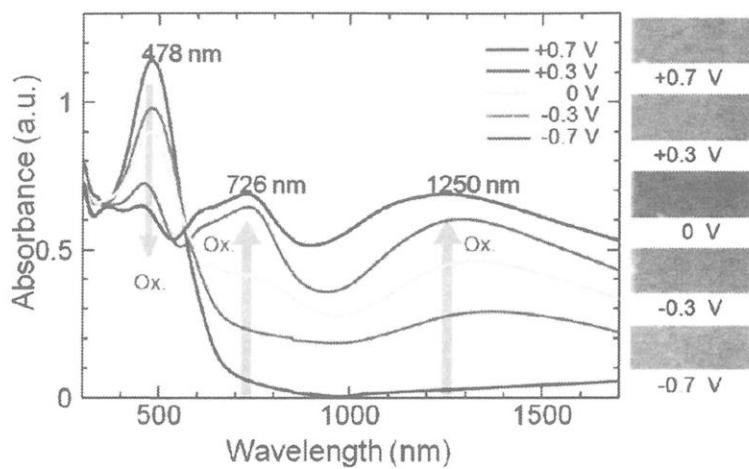


図5 ITO電極上に塗布した(S)-P8のフィルムのUV-visおよびNIR吸収スペクトル。アセトニトリル(0.1 M TBAP vs. Ag/Ag⁺)中において、 -0.7 V から 0.7 V までの電極電位範囲で測定。

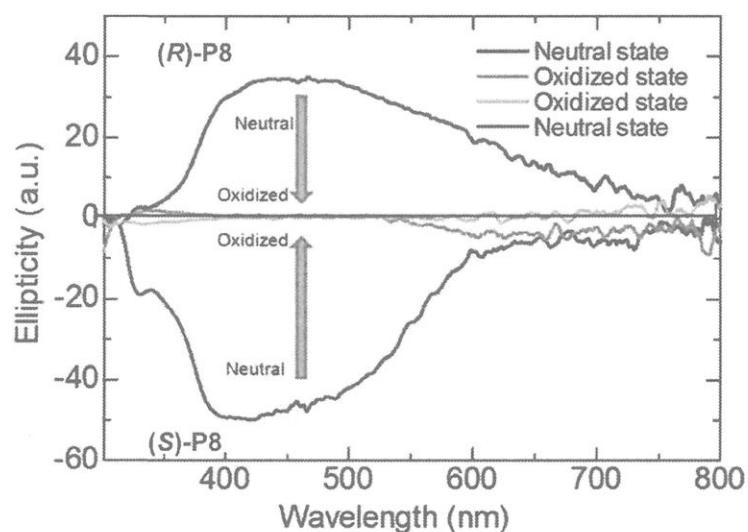


図6 中性状態および酸化状態における(R)体および(S)体のP8のCDスペクトル。

8. ポリマーフィルムの形態と顕微鏡像

図7は、中性状態におけるP8のフィルムの偏光顕微鏡写真である。(R)体および(S)体のP8において、それぞれ左巻きおよび右巻きのスパイラル形態がみられた。P8のフィルムのらせんの巻き方向は、不斉反応場に用いた(R)体および(S)体のキラルネマチック液晶のそれとよく対応していた。しかしながら、これらの形態は電気化学的なドーピングおよび脱ドーピングによって変化することはなかった。この結果は、P7の場合とは対照的である。おそらく、P8は膜厚がおよそ2 mmとP7のそれ(およそ0.1 mm)と比べてかなり厚いため、ドーピングによる形態への影響が小さいためであると考えられる。

(R)-P8の光学顕微鏡および微分干渉顕微鏡の写真を図8に示す。フィルムの半分を電極付きの電気化学セルに浸け、ポリマーのドーピングを行なった。中性状態および酸化状態のフィルムの領域は、それぞれ赤色および青色を呈していることがわかる(図8a)。このようなP8のエレクトロクロミック特性は、図5のUV-vis吸収スペクトルの結果とも合致する。また、P8のフィルムの指紋状模様や形態は、電気化学的なドーピングおよび脱ドーピング過程においても変化せず、保持されていた(図8b)。

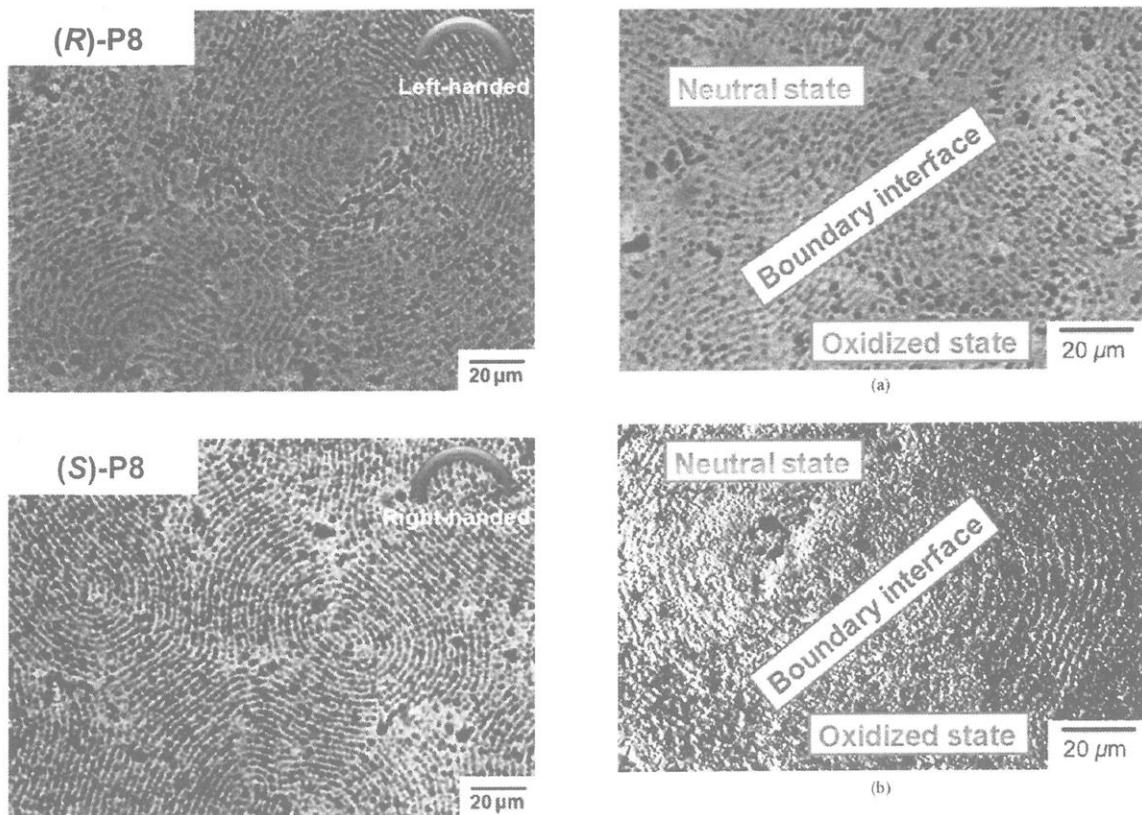


図7 左巻きおよび右巻きのスパイラル形態をもつ(R)-P8(上)および(S)-P8(下)のPOM写真。

図8 (R)-P8の光学写真。(a) 光学顕微鏡写真(偏光板無し) (b) 微分干渉顕微鏡写真。

まとめ

従来にない機能性を有する共重合型 PEDOT 誘導体を化学重合および電気化学重合法により合成するとともに、そのキラリティと高次構造の制御を行なった。キラルな置換基をもつ EDOT-フェニレン-EDOT 三環型モノマーを合成し、CV 電解重合法によってキラル PEDOT 誘導体を得た。本ポリマーは、電気化学的酸化と還元によってその色や形態を制御できることがわかった。一方、アキラル置換基をもつフェニレン部位からなるモノマーを、キラルネマチック液晶反応場で定電圧電解法により重合すると、ポリマー主鎖が互いにらせん状にπ-スタックした構造をとることが明らかになった。

本研究を通じて、EDOT とフェニレンユニットからなる共重合体にキラリティを導入することで、エレクトロクロミズム特性に加えて、ヘリカル構造を中性・酸化状態の切り替えにより制御できることを示した。今後、キラリ制御された高性能かつ多機能型エレクトロクロミック共役ポリマーが開発されると期待される^{9,10)}。

文献

- 1) P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, **110**, 2010, 268–320.
- 2) (a) B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, M. P. T. Christiaans, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1996, 4908–4909. (b) S. Yorozuya, I. Osaka, A. Nakamura, Y. Inoue, K. Akagi, *Synth. Met.*, **135–136**, 2003, 93–94.
- 3) (a) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Science*, **282**, 1998, 1683–1686. (b) K. Akagi, *Chem. Rev.*, **109**, 2009, 5354–5401.
- 4) (a) H. Goto, K. Akagi, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 2004, 1482–1486. (b) H. Goto, K. Akagi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2005, 4322–4328.
- 5) (a) H. Iida, A. Nakamura, Y. Inoue, K. Akagi, *Synth. Met.*, **135–136**, 2003, 91–92. (b) H. Goto, Y. S. Jeong, K. Akagi, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 2005, 164–167.
- 6) Y. S. Jeong, K. Akagi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2011, 10472–10481.
- 7) Y. S. Jeong, K. Akagi, *Macromolecules*, **44**, 2011, 2418–2426.
- 8) N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, Eds. “Circular Dichroism: Principles and Application, 2nd Edition”, Wiley-VCH, New York, 2000, 337–382.
- 9) (a) Z. Bao, W. Chan, L. Yu, *Chem. Mater.*, **5**, 1993, 2–3. (b) G. Sonmez, H. Meng, Q. Zhang, F. Wudl, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 2003, 726–731.
- 10) (a) 赤木和夫, 須田清, 電子共役系有機材料の創製と機能開発, 応用編第 8 章, シーエムシー出版, 2008, 224–244. (b) 赤木和夫, 鄭龍洙, 化学工業, **59**, No. 1, 2008, 34–42. (c) 赤木和夫, 鄭龍洙, 透明導電膜・フィルムの高透明・低抵抗化と耐久性向上, 第 2 章第 2 節, 技術情報協会, 2010, 167–183. (d) S. Matsushita, K. Akagi, *Isr. J. Chem.*, **51**, 2011, 1075–1095.

多糖類濃厚溶液の動的粘弹性

瀧川敏算・堀中順一・浦山健治・安田諒介

Toshikazu Takigawa, Jun-ichi Horinaka, Kenji Urayama, Ryosuke Yasuda

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

1. はじめに

多糖類の多くは溶媒に溶けにくいので濃厚溶液を得るのが難しいため、それらの濃厚溶液のレオロジーについての研究例はほとんどなかった。しかし、イオン液体がセルロースをよく溶かすことが見いだされて以来、多糖類の濃厚溶液物性についての研究も行なわれるようになってきた。我々は、多糖類の1種であるジェランの濃厚溶液を作製し、その溶液のレオロジー的性質を調べた。動的粘弹性関数からゴム状平坦領域の高さを推定し、からみあい点間分子量(M_e)を求めた。このような測定を種々の濃度(c)で行い、 M_e の c 依存性曲線を決定した。さらに、この曲線を用いて高分子濃度が100%のところでのジェランの M_e (つまり、溶融状態でのからみあい点間分子量; 以降、 $M_{e,melt}$ と記す)の推定を行った。

一般に、溶融状態でのからみあい点間分子量 $M_{e,melt}$ はmaterial constantであり、一次構造や分子鎖のかたさなどに大きく依存すると考えられている。しかし、その詳細についてはほとんどわかっていない。これは、多糖のような天然高分子だけでなく合成高分子についても同じであり、何が $M_{e,melt}$ の大きさを決定しているかはよくわかっていない。我々は多糖類の $M_{e,melt}$ の $M_{e,melt}$ に興味があり、その値の起源を明らかにしたいと思っている。これは簡単にできることではないが、解明するためには多くの多糖の $M_{e,melt}$ の値を求めるということが必須になる。本研究の目的は、まず幾つかの多糖類を選び、それらのイオン液体に対する溶解性を調べることである。対象とした多糖は、主にガラクトマンナンとよばれるである。濃厚溶液が得られる多糖については、いくつかの濃度 c で溶液の動的粘弹性を測定して $M_{e,melt}$ の値を求める。また、イオン液体だけでなくそれ以外の溶媒にも溶ける多糖を探索する。もし見つかれば、同じ高分子濃度 c の溶液を異なる溶媒を用いて作製し、それらの M_e に対する溶媒の影響について調べることも目的としている。

2. 実験

今回粘弹性測定に用いることができた多糖は、アガロース、ローカストビンガム、タラガムおよびグアガムの4種類である。アガロース以外の3つの糖

はガラクトマンナンの代表的なものである。アガロース（構成単位は(1,3)- β -D-galactopyranose と(1,4)-3,6-anhydro- α -L-galactopyranose）は Research Organic, USA から購入したものをそのまま用いた。ローカストビーンガム、タラガムおよびグアガム[これらの主鎖は(1,4)- β -D-mannose、側鎖は(1,6)- α -linked D-galactose であり、mannose (m) と galactose (g) のモル比（以降 g/m と記す）が糖により異なる：ローカストビーンガムでは g/m ~ 4, タラガムでは g/m ~ 3, グアガムでは g/m ~ 2] は MRC ポリサッカライド（株）から提供されたものをそのまま使用した。溶媒として用いたイオン液体は 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl; Aldrich, USA) であり、これもそのまま使用した。なお、この BmimCl の融点は 70°C とのことであったが、実際には室温付近でも過冷却状態が安定で動的粘弾性測定を行うことができた。アガロースでは、BmimCl 以外にホルムアミド（和光）と N-メチルホルムアミド（Aldrich, USA）も溶媒として用いて溶液試料を作製した。溶液調整は 80°C で行った。高分子濃度 c の計算の際には、多糖の密度 (ρ) はすべて 1 g cm⁻³ とした。BmimCl, ホルムアミドおよび N-メチルホルムアミドの ρ / g cm⁻³ はそれぞれ、1.08, 1.00 および 1.14 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。いくつかの温度 (T) で動的貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の角周波数 (ω) 依存性を調べた。各 T での G' と G'' の ω 依存性曲線に時間温度換算則を適用して合成曲線を作成した。どの糖の場合も時間温度換算則がうまく適用できた。

3. 結果と考察

3. 1 ガラクトマンナン系¹⁾

Fig. 1(A)にローカストビーンガム溶液 ($c = 2.1 \times 10^3$ kg m⁻³) の G' と G'' の合成曲線を示す。基準温度 (T_r) は 80°C である。 G' 曲線には明確にゴム状平坦部が現れているのがわかる。しかし、平坦部は完全に平坦というわけではなくわずかに傾いている。これは分子量分布が広いことに起因している。平坦部が傾いているため、ゴム状平坦部の高さ (G_N^0) は、ここでは実際に曲線を示すことはしないが、損失正接 ($\tan \delta$) の ω 依存性曲線を作成し、その曲線がゴム状平坦域内で極小値を示すところの ω を求め、そこでの G' を G_N^0 とした。同様にして種々の濃度の溶液を作製して G_N^0 を求めた後、

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

によりからみあい点間分子量 M_e (ただし、(1)式の M_e を SI 単位系で計算すると

M_e の単位は kgmol^{-1} になるので、分子量とするためには 10^3 倍する必要がある) を計算した。ここで、 R は気体定数である。各濃度での M_e を濃度 c に対して両対数プロットしたものを Fig. 1(B) に示す。実験点の数は少ないが、これらの点は傾きが-1 の直線でうまく表せることがわかる。先に述べたように、この直線の $c = 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ での値を溶融状態の M_e ($M_{e,\text{melt}}$) としたので、ローカストビーンガムでは $M_{e,\text{melt}} = 2.6 \times 10^3$ となった。

Fig. 2(A) は先のローカストビーンガムの場合と同じ濃度のタラガム溶液の動的粘弾性関数 (G' と G'') の角周波数 (ω) 依存性を合成曲線にまとめたものである。Fig. 2(B) はローカストビーンガムの場合と同様にして得られた M_e の c 依存性曲線である。

この場合の実験点も傾き-1 の直線でうまく表すことができたので、 $M_{e,\text{melt}} = 3.0 \times 10^3$ が得られた。

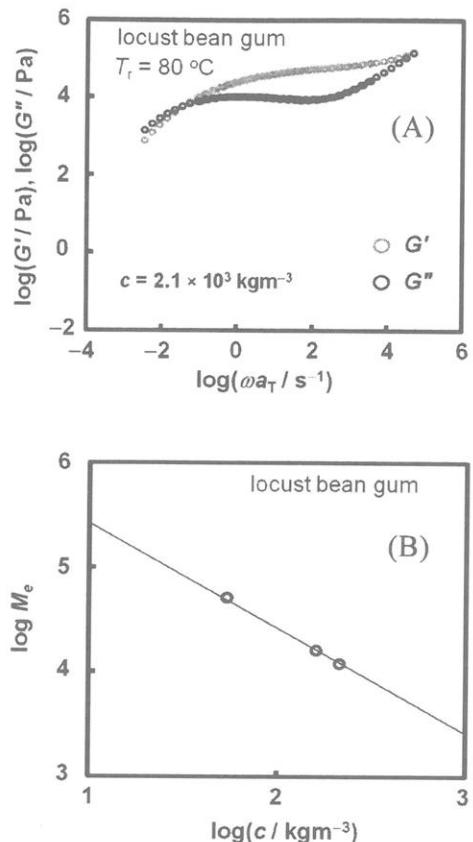


Fig. 1 (A) ω -dispersions of G' and G'' for locust bean gum: (B) c -dependence of M_e for locust bean gum.

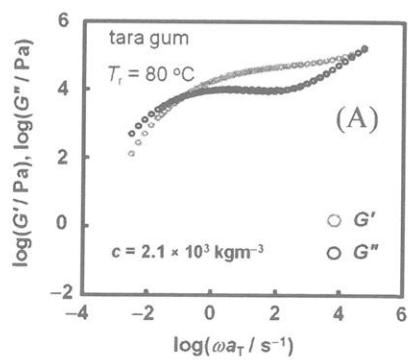


Fig. 2 (A) ω -dispersions of G' and G'' for tara gum: (B) c -dependence of M_e for tara gum.

グアガムについての同様な図を Fig. 3(A) と Fig. 3(B) に示す。グアガムの $M_{e,melt}$ は $M_{e,melt} = 4.8 \times 10^3$ であった。

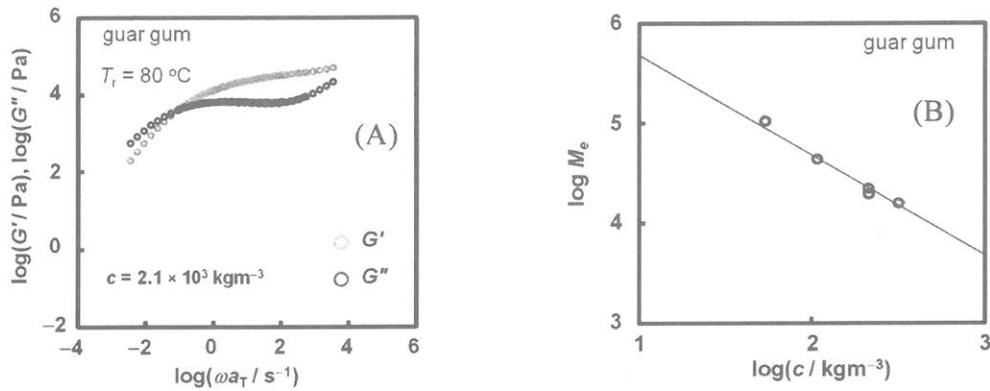


Fig. 3 (A) ω -dispersions of G' and G'' for guar gum: (B) c -dependence of M_e for guar gum.

3種類のガラクトマンナンからみあい点間の長さは、 $M_{e,melt}$ よりもからみあい点間にある糖のリング数（主鎖のみで、側鎖のリングはカウントしない）を用いた方がわかりやすい。このリング数を見ると、ロースとビーンガム、タラガム、グアガムでは、13, 14, 20となり、側鎖のリングの割合が大きくなると(g/m比が低下すると)からみあい点間の spacing は広がるが、これらについては大雑把にほぼ同じとみた方がいいのかもしれない。以前、ジェランの $M_{e,melt}$ について報告したが、ジェランではからみあい点間にあるリングの数は14であった。²⁾これは、今回得られたの値と非常に近い。糖の $M_{e,melt}$ の値に見られる差についての詳細については現在検討中である。

3. 2 アガロース系^{3,4)}

先に示したガラクトマンナン系と同様のことをアガロースについても行った。Fig. 4(A)にアガロース溶液の動的粘弾性関数の角周波数依存性曲線、4(B)に両対数でプロットしたからみあい点間分子量の濃度依存性曲線を示す。この系の溶融状態でのからみあい点間分子量 $M_{e,melt}$ は、 2.3×10^3 となり、からみあい点間にあるピラノースリングの数でみると15となることがわかった。この値は、ガラクトマンナン系での値やジェランでの値とほぼ同じくらいになっている。

上述のガラクトマンナンやアガロースの溶液では、溶媒に BmimCl を用いていた。この溶媒は糖をよく溶かす溶媒であるが、溶媒単独で非常に弱い構造体を形成するといわれている。このような液体では溶媒が形成する構造体が粘

性・弾性に寄与することも考えられる。アガロースはBmimClによく解けるが、それ以外の有機溶媒にも比較的よく溶ける多糖である。このため、アガロースでは同じ濃度の溶液をいくつかの溶媒を用いて作製することができる。

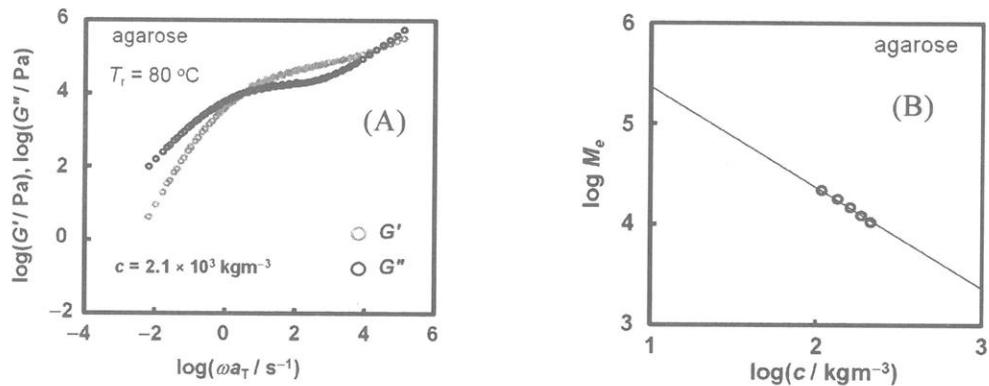


Fig. 4 (A) ω -dispersions of G' and G'' for agarose: (B) c -dependence of M_e for agarose.

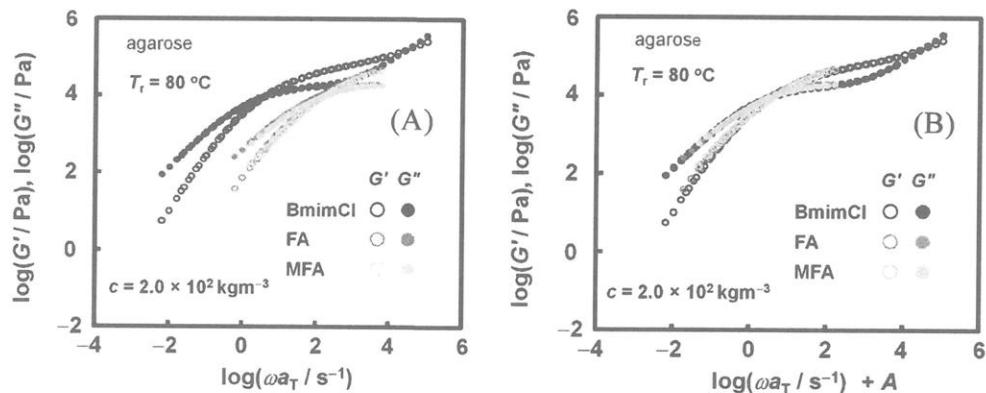


Fig. 5 ω -dispersions of G' and G'' for agarose: (A) as obtained; (B) after a horizontal shift to have the best superposition.

Fig. 5(A)はBmimCl, ホルムアミド(FA)およびN-メチルホルムアミド(MFA)を溶媒として用いたアガロース溶液の G' および G'' の ω 依存性曲線である。溶媒がFAの場合とMFAの場合、2つの溶液に対する動的粘弹性曲線はほぼ一致している。一方、BmimClを用いて作製した溶液の G' と G'' の合成曲線はFAやMFAでのものよりも左側にシフトしているが、広い ω 領域をカバーしている。カバーできる ω 領域の幅は溶媒の融点に大きく影響を受ける。BmimClの融点は他の2つの溶媒の融点より高いので、この溶液での測定範囲が一番狭くなりそうだったのだが、実際はBmimClの過冷却状態は安定だったので融点以下でも粘弹性測定ができた。それに対し他の2つの溶媒では、融点はBmimClのそ

れよりは低いものの、過冷却状態が安定でなかったので融点以下では測定ができなかった。これが合成曲線の幅の違いに対応している。Fig. 5(A)にある FA および MFA の曲線を BmimCl 中のそれに最もよく重なるように横に移動した結果が Fig. 5(B)である。横方向の移動だけで非常によく重なることがわかる。これから、FA や MFA ではゴム状平坦部の全体像をみることはできなかつたが、これらの溶媒中でも BmimCl の場合と同じようにからみあいが形成され、その網目の spacing は BmimCl 中のそれと同じであることがわかる。高分子の濃度が同じなら、溶媒の種類が違ってもからみあい点間分子量は同じになるよく知られた結果が、イオン液体を用いた多糖の系でも成り立つことを示唆しているのである。これからまた、BmimCl の溶媒分子がつくる構造はゴム状平坦部の高さには影響を与えることはないということもわかるであろう。

参考文献

1. J. Horinaka, R. Yasuda, T. Takigawa, submitted.
2. J. Horinaka, S. Honda, T. Takigawa, *Carbohydrate Polym.*, **78**, 576 (2009).
3. J. Horinaka, R. Yasuda, T. Takigawa, *Polym. J.*, **43**, 1000 (2011).
4. J. Horinaka, R. Yasuda, T. Takigawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 3023 (2012).

構造制御されたポリ乳酸コアを有する機能性ポリマーミセルの開発

中嶋元、中嶋真帆、青木隆史、木村良晴

Hajime Nakajima, Maho Nakajima, Takashi Aoki, Yoshiharu Kimura

京都工芸纖維大学大学院工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻

1. はじめに

親水性ブロックと疎水性ブロックで構成される両親媒性分子は、水系において自己組織化して高分子ミセルを形成することが知られている。濃度、温度条件、またはブロック組成などを変化させることで球状、棒状など様々モルフォロジーを有するミセルの調製が可能であるが、とりわけ疎水性ブロックのコアが親水性のシェルで覆われた球状のミセルはドラッグキャリアーとしての適用性が高く、医療分野での応用研究が盛んである。医療分野においては生体適合性が要求されるため、使用可能なポリマー材料に制限が伴うが、親水性ブロックにポリエチレングリコール (PEG)、疎水性ブロックにポリ乳酸 (PLA) を用いたブロック共重合体 (PEG-PLA) は安全性、機能性ともに優れており、広範に研究が進められてきた。¹⁻³⁾

PEG-PLA の合成は特殊なプロセスを必要とせず、比較的容易に精密なブロック組成、シーケンス制御が可能で、かつ高収率で合成することができる。特別なプロセスを要求しないのはミセル調製においても同様で、一般的な W/O エマルジョン法によってナノオーダーで均一に分散したミセルを容易に得ることができる。一方、実際に PEG-PLA をドラッグキャリアーとして使用するには種々の問題が未解決であり、効果的な用途展開は実現していない。代表的な問題として低いミセル安定性、低ドラッグローディング率、バーストリリースの未制御、及び不十分なターゲッティング能力などがある。より効果の高い実用化を実現するには、分子末端構造への機能性官能基の導入による共重合体そのものの高機能化、及びナノオーダーでのミセル形成制御などが求められる。

我々の研究グループでは、PEG-PLA のミセル形成制御に取り組んできた。特に、ミセルコア部位での PLA のステレオコンプレックス化プロセスをコントロールすることによって特異なゾルーゲル転移現象⁴⁾を見出している。PLA のステレオコンプレ

ックス(sc-PLA)は、二種の光学異性体(ポリ-L-乳酸:PLLA、ポリ-D-乳酸:PDLA)が水素結合などを介して会合することで形成する結晶であり、PLLA および PDLA の単独結晶(hc-PLA)とは異なる性質を示す。特筆すべき sc-PLA の性質は耐熱性の上昇であり、これを活かした汎用エンプラ素材への応用が進められている。PEG-PLLA と PEG-PDLA の混合ミセルのコア部位に sc-PLA が形成されることはすでに報告されているが⁵⁻⁶⁾、コア内部での sc-PLA の詳細なモルフォロジー、実際の薬剤のローディングの可能性、その他詳細な特性評価はまだ完全であるとは言えない。本研究では、様々な手法で PEG-PLA 混合ミセルのコア内部での sc-PLA の分布状態をナノオーダーで制御しながら、新たな機能性発現の可能性を探る (Figure 1)。具体的には PEG-PLA のジブロック共重合体、PEG-PDLA と PEG-PLLA のブロック共重合体のブレンド、及び PEG-PDLA-PLLA のステレオブロック共重合体でそれぞれミセルを調製し、コア部位における hc-PLA と sc-PLA の結晶形成状態を検討する

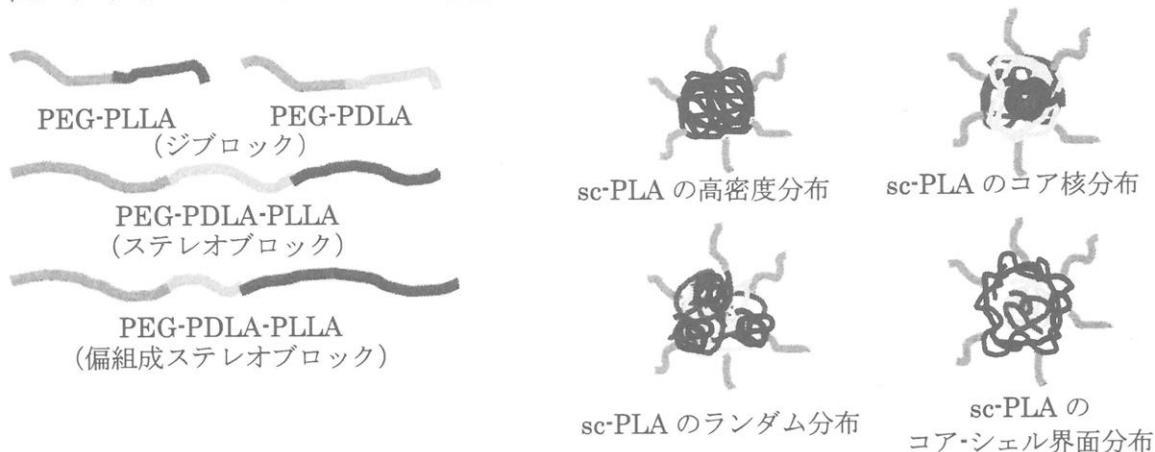


Figure 1. 種々の PEG-PLA ブロック共重合体と想定されうる sc-PLA のコア部位での分布パターン

2. 実験

PEG-PDLA、PEG-PLLA、及び PEG-PDLA-PLLA の重合スキームを Figure 2 に示す。末端にメトキシ基を有する Me-PEG をマクロ開始剤として用い、D-ラクチド、L-ラクチドを開環重合することでジブロック共重合体を得た。触媒にはオクチル酸スズを用いた。得られた PEG-PDLA を開始剤として L-ラクチドを開環重合し、ステレオブロ

ック共重合体を得た。各 PEG-PLA 共重合体の構造と分子量は¹H-NMR で、また、熱的性質は示差走査熱量測定 (DSC) によって確認した。これらを W/O エマルジョン法、すなわち、1,3-ジオキソランを溶媒に使用して溶解させた後、水中に滴下し室温下で 4 日間かけてジオキソランを揮発させてミセルを得た。得られたミセルは動的光散乱 (DLS) によって粒径を、広角 X 線回析 (WAXD) によって結晶構造を、およびシリコン基板上にキャストして原子間力顕微鏡 (AFM) によって形状を確認した。

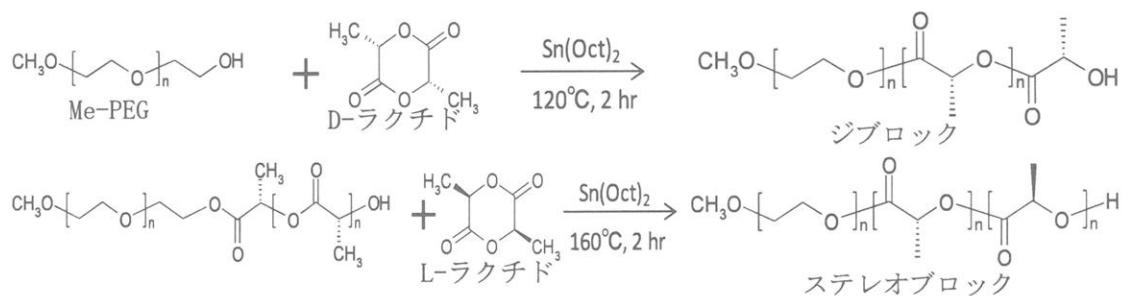


Figure 2. PEG-PLA 共重合体の合成スキーム

3. 結果と考察

得られた共重合体の諸性質を Table 1 に示す。得られた共重合体は仕込み組成に応じた分子量とシーケンスを有することを確認した。PEG-PDLA 及び PEG-PLLA のガラス転移点、融点はともに一般的な PLA の hc-PLA よりも低くなっているが、hc-PLA が PEG の影響を受けたものである。PEG-PDLA と PEG-PLLA のブレンド、PEG-PDLA-PLLAにおいては、ジブロック共重合体に比べて高い融点を示した。これは sc-PLA 結晶の形成によるものであるが、通常の sc-PLA 結晶に比べるとかなり低い融点となっている。

Table 1. 重合した PEG-PLA 共重合体の諸性質

仕込み組成		組成 (NMR)	分子量 (NMR)	T _g (DSC)	T _m
di-2D	PEG-PDLA	2k-2k	2.4k-1.9k	4300	47.2
di-2L	PEG-PLLA	2k-2k	2.4k-1.8k	4200	116.3
tri-2	PEG-PDLA-PLLA	2k-2k-2k	2.4k-1.9k-1.9k	6200	173.6
blend-2	di-2D+di-2L			51.0	175.3

これも、PEG の介在によるものと考えられる。

次に、各共重合体を 1,3-ジオキソラン中に溶解させ、水中に滴下することによりミセルを調製した。得られたミセル溶液は薄い青色を呈しておりナノサイズの粒子の存在を暗示している。Figure 3 に代表的なミセルサンプル (0.05g/mL) の DLS の結果を示す。この結果より、分散粒子の平均粒径は、PEG-PDLA (2.4k-1.9k) が 81.2nm、PEG-PDLA (2.4k-1.9k) と PEG-PLLA (2.4K-1.8k) のブレンドが 40.8nm、PEG-PDLA-PLLA (2.4k-1.9k-1.9k) が 53.1nm であった。PEG と PLA の合算分子量 M_n が同じ 4.3 k であるにもかかわらず、hc-PLA のみを形成する PEG-PDLA ミセルに比べて、sc-PLA を形成する PEG-PDLA/PEG-PLLA ブレンドのミセルでは粒径が小さく、よりコンパクトなミセル粒子が形成されていることが分かる。これは hc-PLA と sc-PLA の凝集密度の違いに由来すると考えられる。一方、ステレオブロック体である PEG-PDLA-PLLA のミセルは 53.1nm の粒径の他に 258.4nm の粒径の大きな凝集体を形成しているが、これは前者の一次粒子が凝集したものと考えられる。このような現象が生じたのは、ジブロック体に比べて全体の分子量 M_n が 6.2 k と大きくなり、PLA 組成も高くなり疎水性が増大したためである。これらの結果から、sc-PLA の形成により、よりコンパクトなミセル粒子が形成されることが分かった。

次にミセルコア内部での PLA の結晶状態を評価するためにミセル溶液に対する WAXD 測定を行った。Figure 4 に示すように、PEG-PDLA では $2\theta=16.5^\circ$ 近辺に非常にブロードで弱いピークが確認できる。この反射は hc-PLA 結晶(pseudo-orthorhombic)に由来するものと一致するが、他の特徴的なピークが示されていないため、ミセルコアは非晶もしくは低度の hc-PLA 結晶化状態となっていることが示唆される。一方、PEG-PDLA/PEG-PLLA のブレンド、PEG-PDLA-PLLA のミセルは $2\theta = 13^\circ$ にシャープ

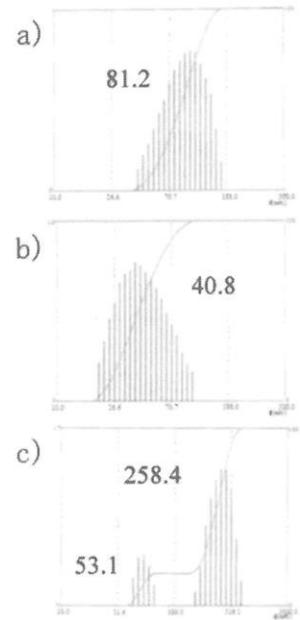


Figure 3. DLS 測定結果
a) PEG-PDLA(2.4k-1.9k)
b) PEG-PDLA(2.4k-1.9k)
PEG-PLLA(2.4K-1.8k)
(ブレンド)
c) PEG-PDLA-PLLA
2.4k-1.9k-1.9k
(ステレオブロック)

な反射を示す上、 $2\theta = 21^\circ$ にもブロードな反射を示している。この二つの反射は sc-PLA 結晶(trigonal or triclinic)に由来するもので、両者においては PLLA と PDLA が会合して sc-PLA を形成していることが明らかとなった。加えて、hc-PLA に由来する $2\theta = 16.5^\circ$ の反射がブレンド及びステレオブロックのミセルでは確認できないことから、選択的な sc-PLA 形成がミセルコア内部で達成されていることが確認できた。

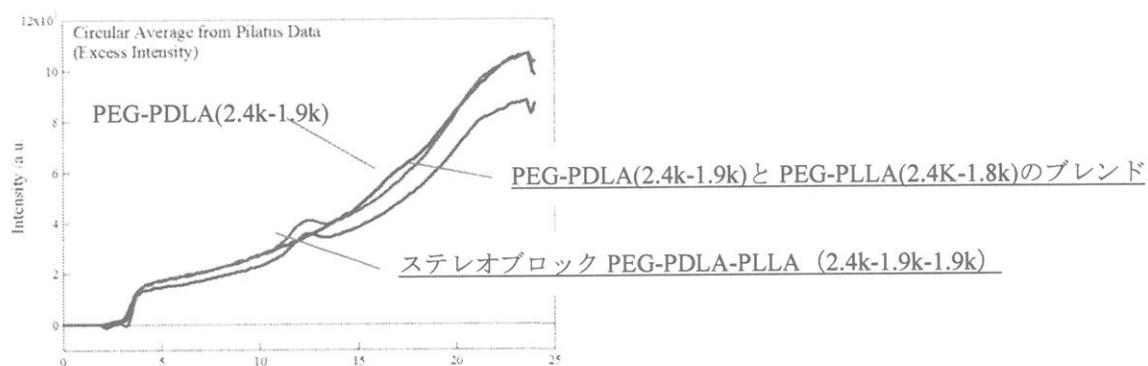


Figure 4. ミセル分散水溶液の WAXD 測定

次に、ミセル水溶液をシリコン基板上にキャストし AFM によってモルフォロジーを観察した。Figure 5(a)は PEG-PDLA(2.4k-1.9k)をキャストしたサンプル、5(b)は 5(a)を 60°C で 1 時間アニーリングしたサンプルの AFM 像(height image)である。5(a)、5(b)ともにシリコン基板上で球状の形状を維持していないが、層状のバンド構造を形成している。以前に報告したように、PEG-PLLA を基板上にキャストすると、PLLA ブロックがラセン構造をとりながら PEG と並列的に結晶成長し、ラメラ状のバンド構造を形成⁷⁾することが知られている。従って、PEG-PDLA の示すバンド構造もこれに対応したものである。

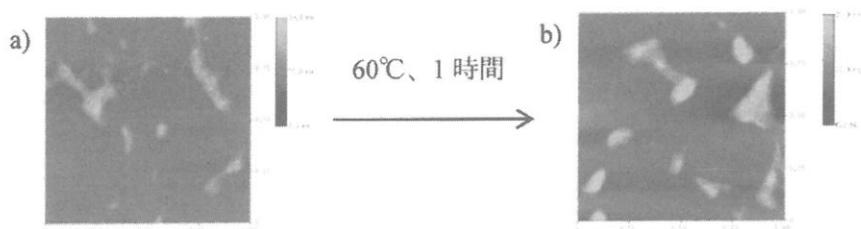


Figure 5. AFM height images: a)PEG-PDLA(2.4k-1.9k)をシリコン基板上にキャストしたサンプル、 b)a)をアニーリングしたサンプル
球状ミセルの崩壊が生じ、それに同時に PDLA の再結晶化が生じてこのようなモルフ

オロジーを形成したものと考えられる。

一方、PEG-PDLA/PEG-PLLA のブレンド及び PEG-PDLA-PLLA は全く異なるモルフオロジーを示し、球状ミセルのモルフォロジーがシリコン基板上でも維持されていることが確認される (Figure 6)。WAXD より、両者はともにミセルコア部位で sc-PLA 結晶を形成することが明らかとなっており、安定な球状のモルフォロジーはこの sc-PLA 結晶に由来すると考えられる。もともと、sc-PLA の結晶子は大きな成長をしにくいが、PEG の介在によりいっそう結晶子は小さくなる傾向となるが、PLA 鎮と PDLA 鎮の強い会合によりコアの崩壊を生じにくくしている。そのため、キャストした後も PLA コアと PEG シェルからなる球状ミセルの構造を維持することができたと考えられる。また、PEG-PDLA/PEG-PLLA のブレンドにおいては、アニーリング後も球状ミセル形状が崩壊することなく保たれているのに対して、PEG-PDLA-PLLA においては球状ミセルが崩壊して凝集構造を示している。前述したように、後者においては PLA コアに比べて、PEG 組成が低いため、PLA コアの凝集が防ぎきれなかったためと考えられる。この挙動は DLS で確認されたミセル同士の凝集挙動と一致する。

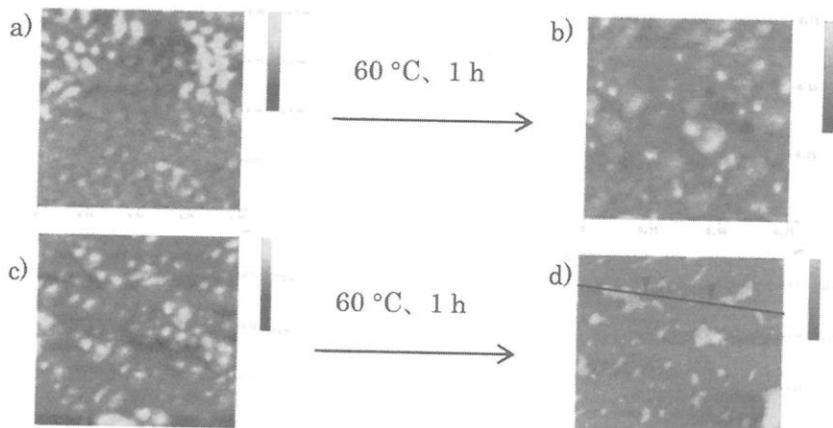


Figure 6. AFM height images: a) PEG-PDLA(2.4k-1.9k)とPEG-PLLA(2.4K-1.8k)のブレンドをシリコン基板上にキャストしたサンプル、b) a)をアニーリングしたサンプル、c) PEG-PDLA-PLLA (2.4k-1.9k-1.9k)」をシリコン基板上にキャストしたサンプル、d) c)をアニーリングしたサンプル

吉論

ジブロック、ステレオブロック型の PEG-PLA ブロック共重合体を合成し、hc-PLA もしくは sc-PLA の結晶構造をコア部位に有するミセルの調製に成功した。調製した

ミセルを評価した結果、ブロック組成や疎水-親水バランスを変化させることでミセルのサイズやモルフォロジーをナノオーダーで制御することが可能なことを確認した。このような制御は、PLLA および PDLA ブロック鎖の sc-PLA 結晶化を利用することでより精密に制御することが可能になる。今後は、コア部位での sc-PLA の分布状態を詳細に検討し、より精密なナノオーダーのモルフォロジー制御に取り組む。さらに実用化を視野にいれたミセル安定性の評価、ターゲッティング能力の付与、ゾルゲル転移現象、さらに高性能なドラッグのローディングとリリース挙動の確立にも取り組む。

文献

- 1) *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1989**, 27, 2151
- 2) R. Gref, Y. Minamitake, T. M, Peracchia. V, Trubetskoy. V. Torchilin, R. Langer. *Science* **1994**, 263, 1600
- 3) B. Jeong, H. Y. Bae, S. D. Lee, W. S. Kim. *Nature* **1997**, 388, 860
- 4) T. Mukose, T. Fujiwara, J. Nakano, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, I. Teraoka, C. W. Lee., *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 3, 361
- 5) J.-C. Leroux, et al., *Nano Lett.* **2005**, 5, 2, 315
- 6) F. R. Kersey, G. Zhang, G. M. Palmer, M. W. Dewhirst, C. L. Fraser. *ACS Nano*, **2010**, 4, 4989
- 7) T. Fujiwara, Y. Kimura, *Macromol. Biosci.* **2002**, 2, 1, 11

ホウ素ジピロメテン(BODIPY)を含む高分子発光材料の創製

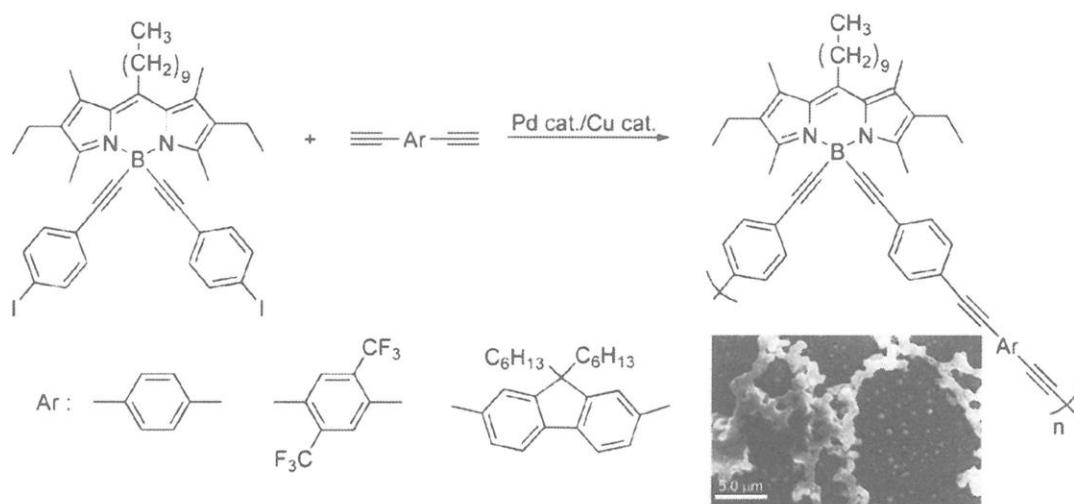
中條 善樹・永井篤志・吉井良介・梶原裕一・田中一生

Y. Chujo, A. Nagai, R. Yoshii, Y. Kajiwara, K. Tanaka

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

(1) BODIPY を主鎖に有する発光ポリマー

BODIPY は、現在報告されている有機ホウ素錯体の中で蛍光量子収率、安定性、平面性が著しく高いことから、電子材料分野に限らず分子プローブやゲル化剤として注目を集めている¹⁾⁻²⁾。BODIPY 誘導体の研究は多くの化学者により行われており、その蛍光極大は 495 nm から 640 nm の幅広い領域で調節が可能であり更なる応用が期待できる³⁾⁻⁵⁾。しかしながら、BODIPY 誘導体を高分子に導入した例は数少ない。



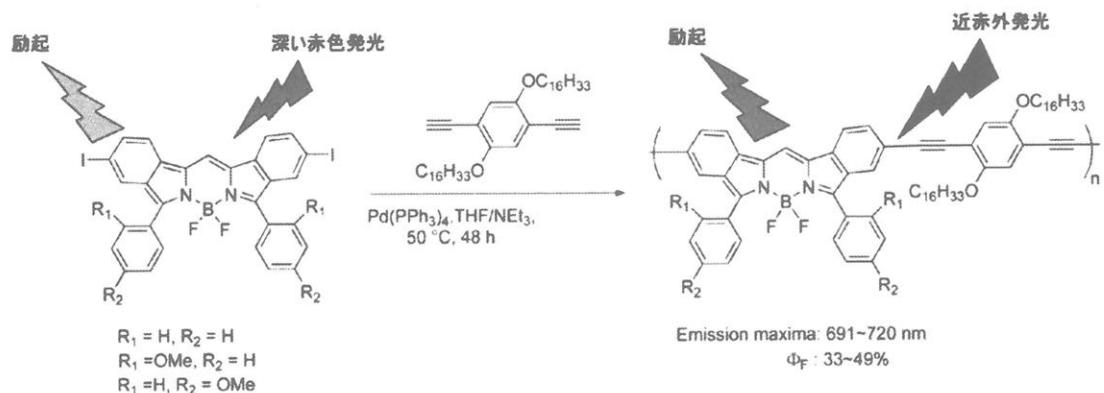
式 1

最近、我々は、BODIPY の高い発光特性と平面性を利用し PPE の主鎖骨格に導入した超分子構造を示す有機ホウ素ポリマーの合成を報告した⁶⁾。そのポリマーは、BODIPY のホウ素上に 1-エチニル-4-ヨードフェニル基を置換したモノマーとジエチニル芳香族化合物をパラジウム・銅触媒存在下、菌頭-萩原カップリング重合により容易に合成できる(式 1)。1,4-ジエチニルベンゼン誘導体から得られたポリマーの分子量測定において、98 万以上の数平均分子量をもつ高分子量体が観測された。そのモルホロジー測定を電子顕微鏡(SEM)観察により行ったところ、マイクロオーダーの微粒子あるいはその微粒子が凝集したワイヤー状の集合体が見られ、粉末 X 線測定からπ-πスタッキング相互作用からなる超分子構造であること

が示された。また、クロロホルムなどの低極性溶媒中では、ワイヤー状の絡み合うネットワーク構造も観察されている。さらに、得られたポリマーの光学特性も興味深く、その量子収率は 0.75~0.85 と非常に大きな値を示している。このような超分子構造体の構築は学術的には興味深いが、その発光特性の低下を導くものあり、光学材料的な観点から考えれば問題である。そこで、我々は分子認識的なコンセプトを用いてそのポリマーのモルホロジーの制御に成功した⁷⁾。キラルな BODIPY 含有共役系ポリマーは、そのエナンチオマーポリマーを自己集合阻害剤として添加することにより微粒子構造体のみ構築し、蛍光量子収率が 0.98 と非常に高い値を示している。

(2) BODIPY 誘導体を主鎖に有する近赤外発光ポリマー

近赤外光は空気中での散乱が小さく、物質への透過性が高いという特徴からバイオプローブや光通信などへの応用が期待されている。今まで、様々な近赤外発光分子や高分子が報告されているが、蛍光量子収率が低く発光領域が非常に広い⁸⁾⁻¹⁰⁾。また上述の BODIPY は高い蛍光量子収率に加え非常に狭い領域で発光を示すことから、近赤外発光を示す BODIPY 誘導体の合成が頻繁に行われている¹¹⁾⁻¹²⁾。

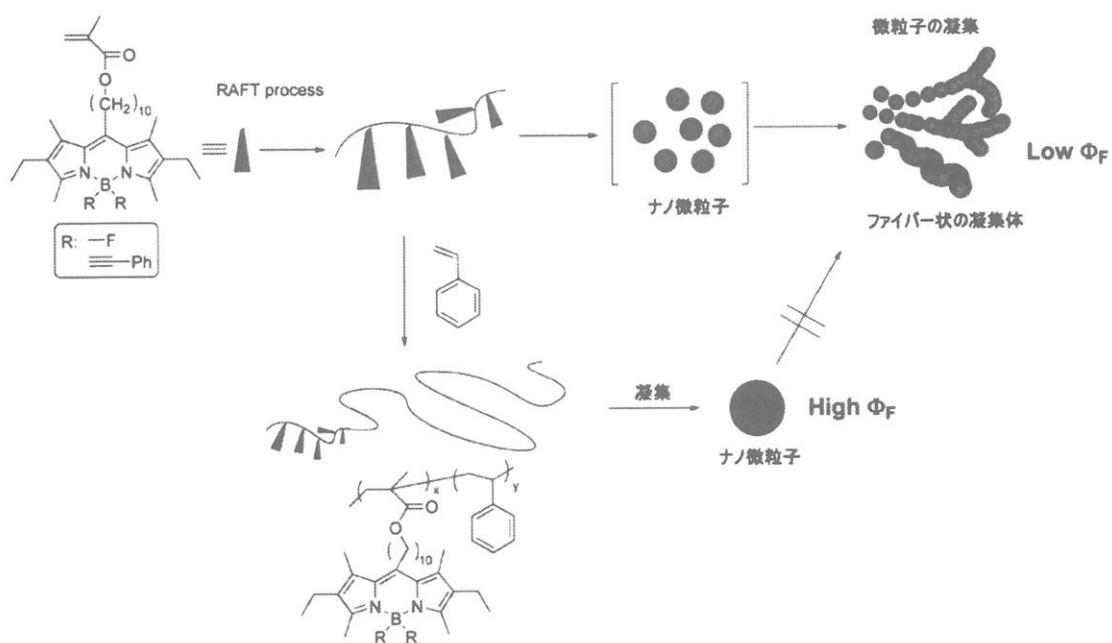


そこで、我々は(イソ)インドール骨格から誘導した BODIPY (BODIN) を用いて近赤外領域で狭い発光バンドと高い蛍光量子収率を備え持つ近赤外発光ポリマーの合成を報告した¹³⁾。その合成は、種々のジヨード BODIN モノマーと電子供与性ジエチニル化合物をパラジウム・銅触媒存在下、菌頭-萩原カップリング反応により行っている(式 2)。得られたポリマーは、深い赤色から近赤外領域(691~720 nm)の強い発光を示し、蛍光量子収率は 33~49% と高い値であった。特に 720 nm 付近の近赤外領域ではその量子収率は非常に高く、発光半値幅もい極めて狭い(50 nm 以下)。さらに、すべてのポリマーは UV ランプ(365 nm) の光を 1 週間以上継続的に照射してもその発光強度の減少が見られないほど高い耐光性を示してい

る。

(3) BODIPY 誘導体を側鎖に有する発光ビニルポリマー

ここでは、BODIPY 誘導体を主鎖ではなく側鎖に有するペンドント型の発光ビニルポリマーについて紹介する。近年、側鎖に発光団を導入したビニルポリマーは、有機 EL 材料を目的に多くの研究者によって検討されている。例えば、ポリ (*N*-ビニルカルバゾール) は、実際に光電導材料に使用され、実用面から多くの研究がなされておりレーザーと物質の相互作用を利用した新規機能性の開発も試みられている¹⁴⁾。先に述べたホウ素キノレート誘導体を側鎖に導入したポリマーの合成もまた高い塗布性と蛍光色が調律可能であり、電子材料を目的とした興味深い研究である。最近、García-Monreno や Amart-Guerri らは、BODIPY 誘導体のメソ位にメタクリル酸エステルを導入したモノマー(BODIPY-MMA)と MMA とのラジカル共重合により強い発光を示すビニルポリマーを合成し、新しい色素レーザーとしての可能性を示している¹⁵⁾⁻¹⁶⁾。しかしながら、そのホモポリマーの合成やモルホロジーの検討は行っていない。



式 3

そこで、我々は BODIPY 部位の高い平面性に由来する凝集能力を用いた発光ナノ微粒子の合成に成功した¹⁷⁾。BODIPY 含有 PMMA は、その BODIPY-MMA モノマーの可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合により合成され、分子量分布が狭く分子量制御も可能である(式 3)。得られたホモポリマー(BODIPY-PMMA)のモルホロジーを

調べるために SEM 観察を行い、その BODIPY-PMMA の分子間および分子内 π - π スタッキングによる微粒子どうしが凝集した構造体が観測された。また、BODIPY-MMA と過剰量のスチレンの AB ジブロックコポリマーは、SEM 測定から数百 nm の微粒子のみが確認でき、BODIPY-PMMA ホモポリマーと比較して高い蛍光量子収率を示している。これは BODIPY セグメントの凝集により微粒子が形成し、その微粒子どうしの二次凝集を高分子量のポリスチレンセグメントが阻害したためだと考えられる。さらに我々は、BODIPY-MMA と下限臨界溶解温度 (LCST) を示すモノマーを成分とする水溶性コポリマーを合成し¹⁸⁾、LCST 付近でその発光強度が変化する温度センサーとして働くことも報告している。

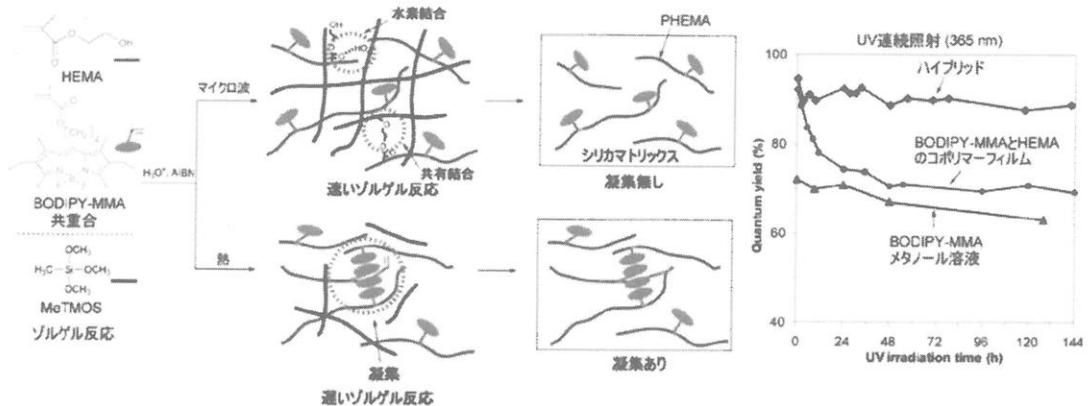
(4) BODIPY 含有有機・無機ハイブリッド材料

有機・無機ハイブリッド材料は、ガラス纖維強化プラスチックで代表される昔からの複合体と違って、ナノハイブリッドとも呼ばれるように、有機物と無機物の混り方が緻密であり、また分散状態が分子レベルかそれに近いものである。また、従来の複合体が力学的特性の向上を中心にして研究されたのに対して、有機・無機ハイブリッド材料はこの他に光、電子、化学、生体などの機能性に焦点が当てられている。我々は、今まで様々なハイブリッド材料の合成を行ってきた¹⁹⁾⁻²¹⁾。また最近では、マイクロ波照射を利用して、ポリビニルピロドン等の水素結合可能なポリマーとシリカが均一に分散した有機・無機ハイブリッド材料を合成し、通常の加熱法に比べて非常に短時間で得ることに成功している²²⁾。

上述の BODIPY は、溶液中では優れた発光特性を示すが、固体状態において高い平面性から由来する強い π - π スタッキングにより凝集するためほとんど発光を示さない。一方、色素を導入した有機・無機ハイブリッド材料は、優れた発光・機械的特性を示すことから発光ダイオードや色素レーザーへの応用が報告されている²³⁾。

そこで、我々はマイクロ波を用いたゾルゲル法により BODIPY を含有する有機・無機ハイブリッド発光材料の合成に成功した²⁴⁾。その合成法は、BODIPY 部位を有する MMA モノマー (BODIPY-MMA) と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) のラジカル重合および弱酸性下、メチルトリメトキシシランのゾルゲル反応を同時にしている (式 4)²⁵⁾。そのハイブリッドはわずか数十分で得られ、均一透明で強い発光 (蛍光量子収率 0.94) を示している。オープン加熱 (一般的な方法) では、BODIPY の π - π スタッキングに由来する結晶化が起こったのに対し、マイクロ波照射では BODIPY が結晶化する前に反応が迅速に進行し、均一透明なハイブリッドが得られたと考えられる。また、得られたハイブリッドは、BODIPY-MMA と HEMA のコポリマーフィルムや BODIPY-MMA よりも優れた耐光性を示している。これは BODIPY がマイクロ波照射によりシリカマトリックス内に均一に分散・固定化され

ることにより、励起状態での酸素消光を抑制したためである。さらに、このハイブリッドは BODIPY 部位がポリマーに共有結合で固定されていることにより、優れた耐溶剤性も示している。



式 4

(5) おわりに

これまで我々は、ホウ素含有ポリマーの探索を進めてきた²⁶⁾。一つはホウ素原子の空の p 軌道に由来した特異的な軌道相互作用と高いルイス酸性に着目し、そのホウ素原子をπ共役系ポリマー骨格に導入することで可視領域発光を示すポリマーが合成できることがわかったが（3 配位ホウ素含有ポリマー）、その安定性の面から電子材料としての適性は見いだせなかった。しかし、一方では、ホウ素錯体（4 配位ホウ素）をπ共役系ポリマーに導入することにより、高い安定性に加え高効率な発光特性を示すなど、有機 EL などの電子材料への応用として十分な価値を見出せた²⁷⁾。

ホウ素含有ポリマーの発光材料の開発研究は始まったばかりであり、分子構造と発光特性との関係は明確になりつつあるが、電気特性などとの関係にはまだ研究が至っていない。今後、今回報告した BODIPY 含有ポリマーを含めたホウ素含有ポリマーが実際に有機 EL 材料、太陽電池、色素レーザーなどの未来材料に成り得ることを期待したい。

文 献

- 1) B. Valeur, *In Molecular Fluorescence: Principle and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002).
- 2) G. Ulrich, R. Zessel, and A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1184 (2008).
- 3) C. Goze, G. Ulrich, and R. Zessel, *Org. Lett.*, **8**, 4445 (2006).
- 4) G. Ulrich, C. Goze, S. Goeb, P. Retailleau, and R. Zessel, *New J. Chem.*, **30**, 982 (2006).

- 5) L. Bonardi, G. Ulrich, and R. Zessel, *Org. Lett.*, **10**, 2183 (2008).
- 6) A. Nagai, J. Miyake, K. Kokado, and Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15276 (2008).
- 7) A. Nagai, K. Kokado, J. Miyake, and Y. Chujo, *Polym. J.*, **42**, 37 (2010).
- 8) S. R. Mujumdar, R. B. Mujumdar, C. M. Grant, and A. S. Waggoner, *Bioconjugate Chem.*, **7**, 356 (1996).
- 9) B. C. Thomposn, L. G. Madrigal, M. R. Pinto, T.-S. Kang, K. S. Schanze, and J. R. Reynolds, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1417 (2005).
- 10) M. Sun, X. Jiang, L. Wang, C. He, B. Du, R. Yang, and Y. Cao, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1417 (2008).
- 11) S. Ito, T. Murashima, N. Ono, and H. Uno, *Chem. Commun.*, 1661 (1998).
- 12) Z. Shen, H. Röhr, K. Rurack, H. Uno, M. Spieles, B. Schulz, G. Reck, and N. Ono, *Chem.-Eur. J.*, **10**, 4853 (2004)
- 13) A. Nagai and Y. Chujo, *Macromolecules*, **43**, 193 (2010).
- 14) M. Van der Auweraer, F .C. De Schryver, P. M. Borsenberger, and H .Bassler, *Adv. Mater.*, **6**, 199 (1994).
- 15) F. Amart-Guerri, M. Liras, M. L. Carrascoso, and R. Sastre, *Photochem. Photobiol.*, **77**, 577 (2003).
- 16) I. Gracia-Moreno, A. Costela, L. Campo, R. Sastre, F. Amart-Guerri, M. Liras, F. L. Arbeloa, J. B. Prieto, and I. L. Arbeloa, *J. Phy. Chem. A.*, **108**, 3315 (2004).
- 17) A. Nagai, K. Kokado, J. Miyake, and Y. Chujo, *Macromolecules* **42**, 5446 (2009).
- 18) A. Nagai, K. Kokado, J. Miyake, and Y. Chujo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 627 (2010).
- 19) Y. Chujo and T. Saegusa, *Adv. Polym. Sci.*, **100**, 11 (1992).
- 20) R. Tamaki, K. Samura, and Y. Chujo, *Chem. Commun.*, 1131 (1998).
- 21) 中條善樹編著, 「有機・無機ナノハイブリッドの新展開」 シーエムシー出版 (2009).
- 22) K. Adachi, T. Iwamura, and Y. Chujo, *Polym. Bull.*, **55**, 309 (2005).
- 23) C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, and J.-P. Boilet, *Adv. Mater.*, **15**, 1969 (2003).
- 24) Y. Kajiwara, A. Nagai, and Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **20**, 2985 (2010).
- 25) Y. Kajiwara, A. Nagai, and Y. Chujo, *Polym. J.*, **41**, 1080 (2009).
- 26) Y. Chujo ed., "Conjugated Polymer Synthesis: Methods and Reactions", WILEY-VCH (2010).
- 27) 中條善樹編著, 「ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料」 シーエムシー出版 (2010).

新規多糖ナノゲルの設計とバイオ応用

秋吉一成・澤田晋一

Kazunari Akiyoshi, Shinichi Sawada

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

高分子ナノゲルは、架橋された高分子鎖よりなる三次元網目構造を有するナノ粒子である。ゲルとナノ微粒子の両者の特性を有する興味ある材料であり、近年特にバイオマテリアル応用が盛んに行われている。ここ数年にナノゲルに関する研究論文が急速に増えている¹⁾。ナノゲルは内部が密な高分子ナノスフェアと違って、含水率が高く、そのナノネットワーク中にタンパク質や核酸等の生体分子を比較的安定に閉じ込めることができる。さらに、外部刺激によるゲル相転移や網目構造の変化により内包物の徐放制御も可能であるなど、リポソームや高分子ミセルなどの他のナノキャリアにはない特徴を有している。

我々は、部分疎水化した水溶性高分子の自己組織的な会合により物理架橋ナノゲルを調製する方法を開発した。さらに、ナノゲルの特性をバルクゲル材料として利用するために、ナノゲルをビルディングブロックとしてナノレベルで構造制御された新規機能性ヒドロゲルを創製する技術（ボトムアップゲル製造法）を開発した。本稿では、自己組織化ナノゲルの設計、それを基盤とした機能性ヒドロゲル材料設計（ナノゲル工学）と医療応用について、我々の研究を紹介する。

2. 機能性ナノゲルの設計とバイオ応用

コレステロール基を部分的に置換した疎水化多糖が水中で自己会合し、疎水基会合領域を架橋点とする単分散なナノゲルを形成する（図1）。この自己組織化ナノゲル法は、世界的にも広く受け入れられ、種々の多糖への適用や合成高分子系へと展開され、特に DDS ナノキャリアとしての有用性が実証されている。

疎水化多糖ナノゲルの最大の特徴は、その動的な特性によりタンパク質を疎水的会合力により自発的にナノゲルに複合化しえることである。その際、タンパク質間の凝集を抑制しコロイド的、熱的に安定化し、また外部刺激により活性を維持した形でナノゲルからタンパク質を放出しえる（図2）^{1b)}。この分子シャペロン機能は、実用化の遅れているタンパク質デリバリーシステム開発にお

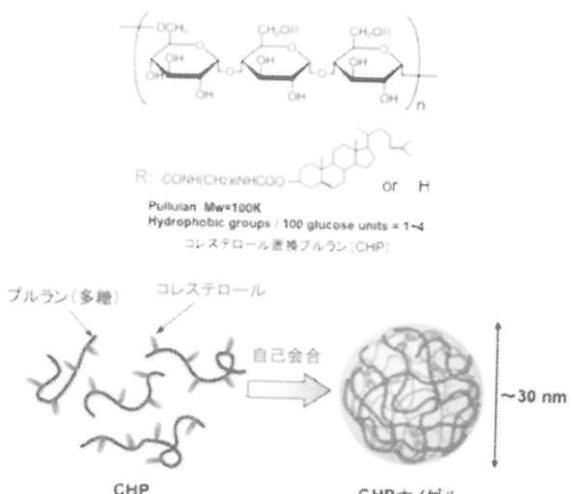


図1 ナノゲルの模式図

ける重要な技術となりえることを提唱し、がん免疫ワクチン²⁾、経鼻ワクチン³⁾、サイトカイン徐放性キャリア⁴⁾、細胞内タンパク質デリバリー⁵⁾、核酸キャリア⁶⁾、細胞親和性ナノゲル⁷⁾としての有用性を実証している。

特に、ナノゲルを用いた癌ワクチンによる癌免疫療法は、副作用が少ないこと、長期にわたり癌細胞の増殖、再発、転移

の抑制が可能であることなど他の治療法にはない特長を有している。ワクチン療法では、癌細胞や感染細胞が特異的に発現する抗原タンパク質をマクロファージや樹状細胞に、いかに効率よくデリバリーするかが重要である。さらに、キラーT細胞を誘導するためには、運んだ抗原タンパク質が細胞質に放出されプロテアソームにより分解される必要がある。

CHP ナノゲルは抗原タンパク質を容易に内包しえ、50 nm 以下の安定な複合体ナノ微粒子を形成した。例えば、癌遺伝子産物としての erbB2 抗原タンパク質を内包した CHP ナノゲルを胆癌マウスの皮下に投与すると、抗体を產生するヘルペスT細胞のみならず、抗腫瘍性のキラーT細胞が効率よく誘導されることが明らかになった^{8,9)}。2004 年から臨床試験も行われその有効性が実証されている^{2, 10)}。特に食道がんに対する治療効果は顕著にみられ、治験に進んでいる。

また、新しいタイプのワクチンとしてナノゲルを用いた経鼻ワクチンの開発も進めている。経鼻ワクチンは抗原特異的免疫応答を全身組織に加え、粘膜組織にも誘導可能であることから、インフルエンザなどの呼吸器感染症に対する予防ワクチンとして非常に効果的とされている。一方で、粘膜組織は、通常は上皮層によって強固に覆われており、経鼻ワクチン

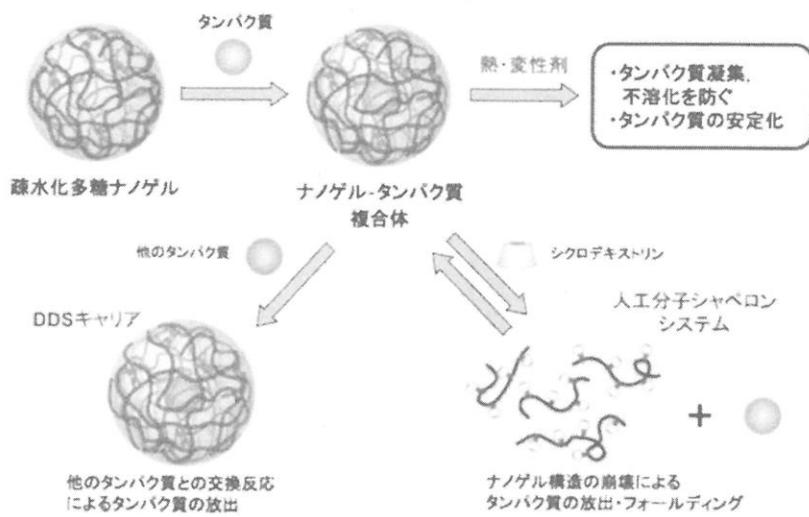


図2 ナノゲルとタンパク質との相互作用

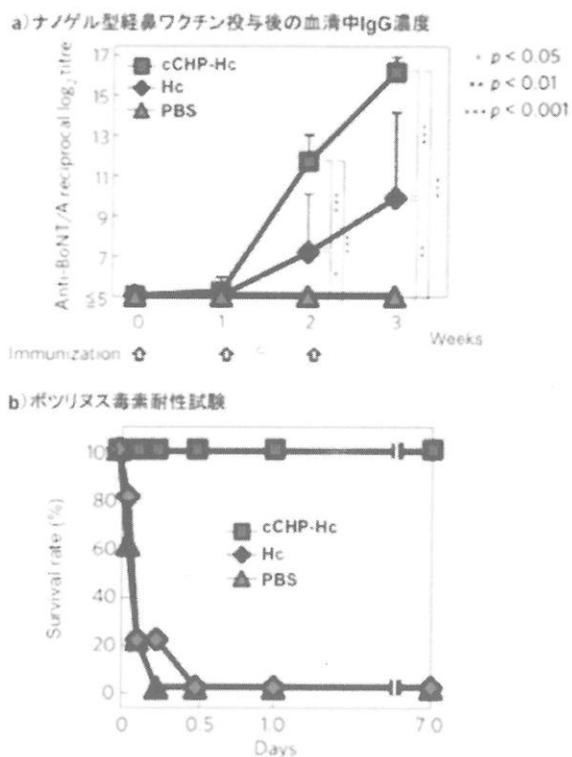


図3 ナノゲルによる鼻腔粘膜細胞への抗原タンパク質導入と免疫誘導

の効果を最大限に期待するためには、上気道粘膜免疫システムへの効果的なワクチンデリバリー技術の開発が必要不可欠とされてきた。

カチオン性の CHP ナノゲルにワクチン抗原を内包し、それを経鼻投与することで、感染すると神経麻痺による致死性の高いボツリヌス菌や破傷風菌などのワクチン抗原を、効果的に上気道粘膜免疫システムにデリバリーさせ、高いレベルの防御免疫応答を、アジュバント非存在下でも誘導できることに成功した³⁾。カチオン性ナノゲルによるマウス上気道粘膜へのボツリヌス毒素抗原デリバリーでは、ナノゲルを用いることで抗原タンパク質を上気道粘膜に長時間保持できることがわかった。また、カチオン性ナノゲルを用いた条件では、マウスの血中において抗原タンパク質特異抗体の濃度が顕著に増加した(図3)。ボツリヌス毒素の暴露に対してもナノゲルでデリバリーした条件では全てのマウスに毒素耐性が見られたのに対し、毒素抗原のみを投与したマウスでは耐性は全く見られなかった(図3)。カチオン性ナノゲルは抗原タンパク質の経鼻ワクチンキャリアとして有効であり、他の感染性疾患に対しても応用を進めている。

本手法は、自己組織化会合性因子を高分子鎖に部分的にグラフト化することで高分子の会合を動的に制御し、新規物理架橋ナノゲルをえる手法と一般化しえる。会合性因子としては、疎水的会合力以外にも種々の分子間力を利用した新規ナノゲルの設計が可能である。刺激応答性ナノゲル¹¹⁾、ビタミンB6 置換多糖によるタンパク質架橋ナノゲル¹²⁾、金属配位架橋ナノゲル¹³⁾、ナノゲル架橋ナノ微粒子^{4b)}、高分子鎖グラフト型会合性高分子ナノゲル¹⁴⁾、ナノゲルテンプレートによるリン酸カルシウム微粒子¹⁵⁾、有機—無機(量子ドット)ハイブリッドナノ微粒子¹⁶⁾を開発している。

3. ナノゲル基盤ゲルマテリアル(ナノゲルボトムアップゲル)の設計と機能

高分子マクロゲルは様々な分野で幅広く利用されているが、架橋点の構造やゲルの網目のナノ構造制御は依然として大きな課題である。CHP ナノゲルを高濃度条件下(30mg/mL 以上)にて調製すると流動性を失い、ハイドロゲルとして振る舞う¹⁷⁾。また、グリコーゲンナノボール(-10nm)をコレステロール基で置換した両親媒性ナノボールは、数分子が会合したクラスター納ノゲルを形成した¹⁸⁾。ナノゲルの特性を生かしたヒドロゲル材料を設計するために、反応性ナノゲルを架橋点とするボトムアップ型新規ヒドロゲルを開発している。

重合性基であるメタクリロイル基を 100

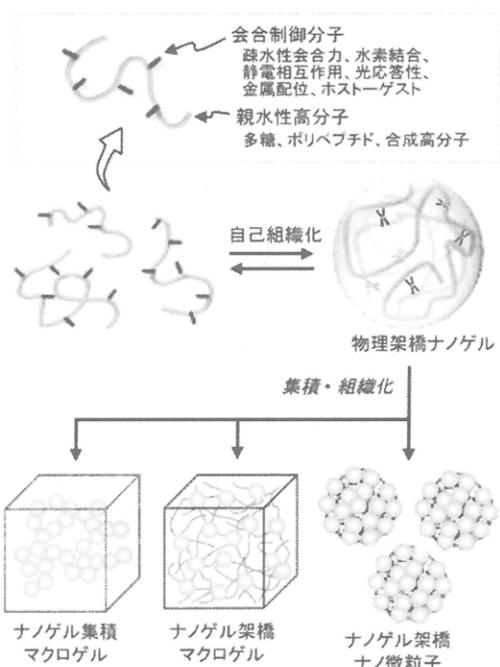


図4 自己組織化ナノゲルの設計とナノゲルボトムアップによる新規ゲル材料の構築

单糖あたり数個から数十個導入した反応性ナノゲルを合成した。水溶液中にてこのナノゲルと水溶性モノマーと共に重合を準希薄溶液条件下にて行うことでナノゲルを架橋点とするハイドロゲルを得た¹⁹⁾。このゲルは固定化人工分子シャペロンとして機能し、インクルージョンボディ再生系への応用を図っている。また、N-イソプロピルアクリラミドとCHPMAナノゲルを共重合させるナノゲル架橋法により高速高温収縮ゲルがえられた²⁰⁾。

ナノゲルの有する疎水性薬物、タンパク質との相互作用を生かしたリザーバー型の生分解性ハイドロゲル設計を行った。アクリル基を有するナノゲルとチオール基を有するPEGとのマイケル付加反応を利用して、生分解性ナノゲル架橋PEGハイドロゲルが得られた²¹⁾。このゲルはゲルの分解とともにナノゲルが放出される新規なデリバリーシステムである。CHP-PEGハイドロゲルは骨などの再生医療における徐放性担体²²⁾として有用である。また、この反応を比較的希薄条件下で行うとナノゲル(～30 nm)が数百個集まつたナノゲル架橋ナノ微粒子(～150 nm)が得られることを見いだした。物理架橋ナノゲルが化学架橋により安定化され、サイトカインなどのタンパク質を比較的長期に徐放しえるインジェクタブルキャリアとしての有用性が明らかになった²³⁾。本手法により種々のナノゲルを組み合わせたテーラーメイドなナノゲル基盤ゲル材料の創製が可能であり、様々な応用展開が期待される。

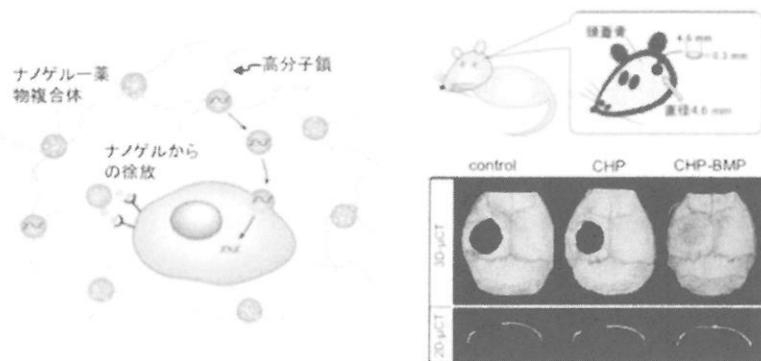


図5 徐放性足場材料としてのナノゲル架橋ゲルおよびサイトカインの徐放除法制御にもとづく骨再生

4. おわりに

自己組織化ナノゲルを基盤としたゲル材料の調製法は、ナノゲルの有する特異な機能を集積できる点が特徴であり、様々な機能を有するナノゲルをボトムアップ的に組に上げることでテーラーメイドな新規なゲル材料の創製が可能である。今後、様々な機能を有する異種のナノゲルをナノゲルエンジニアリングの手法により集積することで、機能の複合化、多彩な刺激応答性、経時的プログラム応答など、単一のナノゲルにはない機能を発現しうるナノゲル基盤バイオマテリアルの開発が期待される。ナノゲルを基盤とした材料設計はナノゲル工学と呼べるもので、さらに種々の分野への応用が期待される。

5. 参考文献

- 1) a)澤田晋一, 秋吉一成:ナノゲル工学による新規 DDS の設計, 薬剤学, 70(1), 39 (2010).
- b) Y. Sasaki, K. Akiyoshi, The Chemical Record 2010, 10, 366. c) A. V. Kabanov, S. V. Vinogradov, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 5418(2009)

- 2) a) S. Kitano et al., Clin. Cancer. Res., 12, 7397 (2006) b) A. Uenaka et al., Cancer Immunity, 7, 9 (2007)
- 3) T. Nuchi et al., Nature. Materials, 9, 572(2010)
- 4) a) T. Shimizu, et al., Biochem. Biophys. Res. Commun., 367, 330 (2008)
- 5) a) H. Ayame et al., Bioconjugate Chem., 19, 882 (2008) b) K. Watanabe, et al., Biomaterials, 32, 5900 (2011) c) A. Shimoda, et al., Macromol. Bioscience, 11, 882 (2011)
- 6) a) S. Toita, et al., Biomacromolecules, 11, 397 (2010) b) S. Toita, et al., J. Controlled Release, 155, 54 (2011)
- 7) A. Shimoda, et al., Macromol. Bioscience, 11, 882 (2011)
- 8) Y. Ikuta, et al., Blood, 99, 3717 (2002)
- 9) XG Gu, et al., Cancer Res., 58, 3385 (1998)
- 10) S Kageyama, et al., Cancer Sci., 99, 601 (2008)
- 11) a) K. Akiyoshi, et al., Macromolecules, 33, 3244 (2000) b) N. Morimoto, et al., Langmuir, 23, 217 (2007) c) T. Hirakura, et al., Biomacromolecules, 5, 1804(2004) d) N. Morimoto, et al., Macromolecules, 41, 5985 (2008)
- 12) Y. Sasaki, et al., Polym. Chem., 2, 1267 (2011)
- 13) Y. Sasaki, et al., Chem. Lett., 40, 182 (2011)
- 14) N. Morimoto, et al., Soft Matter, 5, 1597 (2009)
- 15) a) A. Sugawara, et al., Macromol. Rapid Commun., 27, 441 (2006) b) S. Yamane, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 82, 416 (2009) c) S. Yamane, et al., Chem. Lett., 37, 1282 (2008)
- 16) a) U. Hasegawa, et al., Biochem. Biophys. Res. Commun., 331, 917 (2005) b) U. Toita, et al., J. Nanosci. Nanotech., 8, 1 (2008).
- 17) a) K. Kuroda, et al., Langmuir, 18, 3780 (2002) b) K. Akiyama, et al., Biomacromolecules, 8, 2366 (2007)
- 18) H. Takahashi, et al., ACS Nano. 5, 337 (2011)
- 19) N. Morimoto et al., Biomacromolecules, 6, 1829 (2005)
- 20) N. Morimoto et al., Macromol. Rapid Commun., 29, 672 (2008)
- 21) N. Kato et al., J. Cell. Biochem., 101, 1063 (2007)
- 22) a) C. Hayashi, et al., J. Cell. Phys., 220, 1 (2009) b) P. Kamolratanakul, et al., Arthritis and Rheumatism, 63, 1021 (2011)
- 23) a) U. Hasegawa, et al. J. Contr. Release, 140, 312 (2009) b) A. Shimoda, et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, in press

元素戦略を指向した精密高分子合成

大内 誠・寺島崇矢・澤本 光男
Makoto Ouchi, Takaya Terashima, Mitsuo Sawamoto
京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

「元素戦略」とは資源枯渋問題を見据えた国家戦略の一つであり、

- (1) 減量戦略：希少元素の使用量を極限まで低減する
- (2) 代替戦略：豊富で無害な元素により目的機能を代替する
- (3) 循環戦略：希少元素の循環利用や再生を推進する
- (4) 規制戦略：(1) - (3) を乗り越えイノベーションを目指す

という4つの戦略からなる。

一方、我々が独自に見出した「遷移金属触媒によるリビングラジカル重合」[1]（図1）はラジカル重合で一次構造の制御された高分子の精密合成を可能にする重合法であり、

- ・開始点の構築が容易
- ・開始点からの生長が定量的
- ・ブロック共重合効率が高い
- ・モノマー重合性に応じたチューニングが容易

などの利点から高分子合成を専門としない研究者でも「簡単に再現性よく適用できる」高分子精密合成法として広く利用されている。

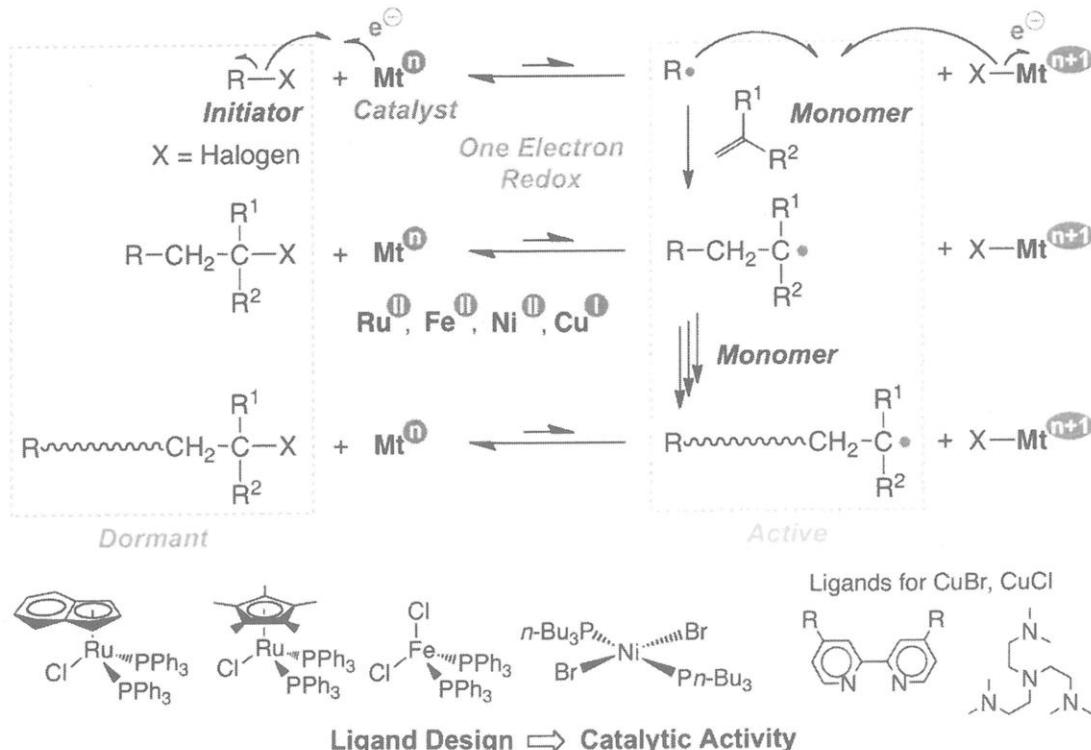


図1. 遷移金属触媒によるリビングラジカル重合

金属元素を用いる本重合は実用化を見据えると、先に述べた「元素戦略」の解決が要求される。本重合における元素戦略は以下の通りである。

- (1) 減量戦略：希少元素であるルテニウム触媒量を極限まで低減する
 - (2) 代替戦略：金属をルテニウムから鉄へ代替し、高活性鉄触媒を開発する
 - (3) 循環戦略：触媒のリサイクルを実現する
 - (4) 規制戦略：(1) - (3) を達成しながら、高度な重合制御を実現する
- そこで、本講演ではこれら元素戦略を指向した「遷移金属触媒によるリビングラジカル重合」について、最近の取り組みを報告する。

2. 高活性ルテニウム触媒の開発（減量戦略）

まず、ルテニウム触媒に対し、触媒活性を向上させ必要使用量を低減する減量戦略について述べる。リビングラジカル重合では、開始剤や生長末端の炭素ハロゲン結合に対し、金属触媒が一電子酸化還元を伴いながら可逆的に活性化し、ハロゲンが生長末端と金属上を移動することで重合が進行する。この可逆的活性化により、瞬間ラジカル濃度が抑制されるために、ラジカル生長種特有の二分子停止副反応（再結合と不均化）が抑制される。ここで、ある程度安定な錯体、配位飽和なルテニウム錯体 [18電子錯体：例えば $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$] を用いる場合、「ハロゲンを引きぬくための、配位子脱離による“眞の”活性錯体への変換（18電子錯体から16電子錯体への変換）」、「ハロゲンをラジカル種に返すための、三価錯体から二価錯体への変換」の相反する反応を効率良く回すことが、触媒サイクルの向上、ひいては必要使用量の低減につながると考えられる（図2）。従来のルテニウム錯体を用いてリビングラジカル重合を行う場合、アミンや $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ などの助触媒が必要であり、これら助触媒は配位子脱離しやすい錯体の生成や三価ルテニウム錯体の還元に寄与し、触媒サイクルをまわしていると考えられてきた。

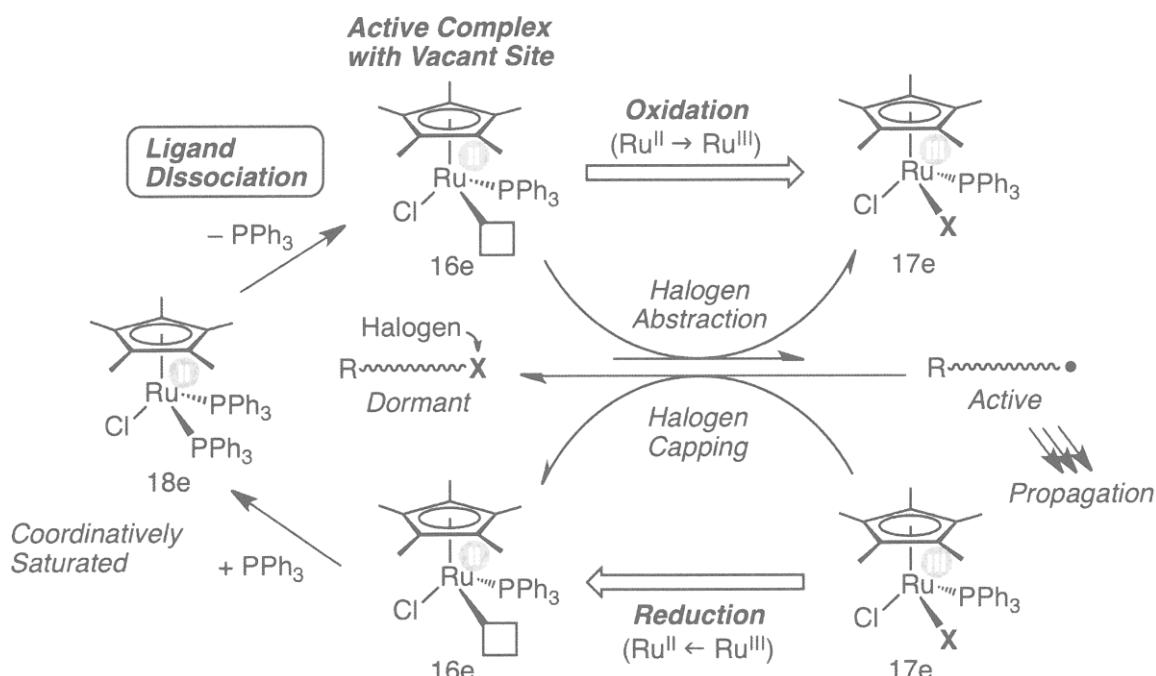


図2. $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ を用いたリビングラジカル重合における錯体構造変換

最近我々は、助触媒に頼らず自立して触媒サイクルをまわすことができるルテニウム錯体を見出した。Cp^{*}Ru錯体に対し、ホスフィンとホスフィンオキサイドからなるビスホスフィンモノキサイド（BPMO）を配位子として導入したところ、助触媒を用いなくてもメタクリル酸メチル（MMA）、ステレン（St）、メチルアクリレート（MA）に加え、機能性モノマー（PEGMA、HEMA）の重合制御、ブロック共重合、高分子量体合成 ($M_n \sim 10^5$) などが可能であった（図3）[2]。さらに、触媒量を開始剤に対して1/200まで減らしても、重合制御が可能であったことから、触媒サイクルが効率よく回っていることが分かった。キレート配位するメチレンスペーサーBPMO（PO-1）のみならず、キレート配位しないエチレンスペーサーBPMO（PO-2）を用いても活性が向上したことから、生長末端を活性化し、高酸化錯体になった後に、オキサイド部位が再配位することで、ハロゲンを生長ラジカル種に戻す反応の促進に大きく寄与していると考えられる。

このように、配位子の設計により、助触媒に頼ることなく、希少元素であるルテニウム触媒量を低減させることができた。

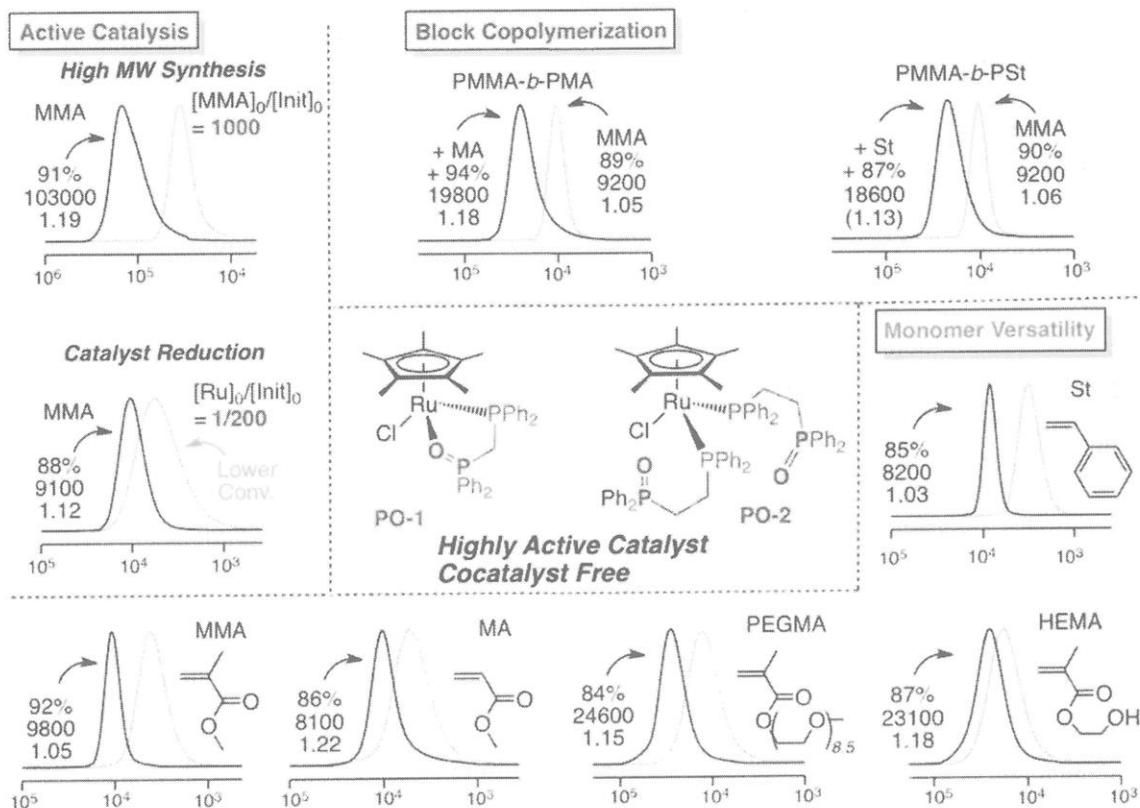


図3. BPMO配位子を有するルテニウム錯体を用いたリビングラジカル重合

2. 高活性鉄触媒の開発（代替戦略）：BPMO配位の導入

鉄は地球に豊富に存在する金属で、安価である上に安全性も高いことから使用要求の高い金属である。実際、有機合成の分野でも触媒金属を鉄に代替する研究が近年活発化している。我々のグループでもリビングラジカル重合に対し、ルテニウムと同族の鉄錯体が触媒活性を示すことを古くから見出していたが、ルテニウム触媒に比べると触媒性能が劣る問題があった。特に、

- 触媒活性が低い（高分子量体の精密合成が困難）
- ブロック共重合効率が低い
- 機能性モノマーに対する耐性が低い

という点が鉄触媒の課題であり、これら課題解決に向けた配位子設計が重要であった。

例えば、臭化鉄 (FeBr_2) に二当量のトリフェニルホスフィン配位子 (PPh_3) を配位させた錯体 $[\text{FeBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ はリビングラジカル重合に対し触媒活性を示すが、その活性は低く重合は途中で停止し、広い分子量分布を与える。アルキルホスフィンを導入して触媒活性を向上させた例[3]はあるが、その触媒活性は依然ルテニウム触媒に劣った。

ところが、Ruに有効であったBPMO配位子 (PO-1) を FeBr_2 と組合せたところ、触媒活性が著しく向上した。図4に高分子量体合成条件 ($[\text{Monomer}]_0/[\text{Initiator}]_0 = 1000$, 1000量体条件) のMMA重合結果を示す。得られるポリマーの分子量は仕込みモノマーと開始剤の仕込み比から予想される計算値によく一致し、非常に狭い分子量分布 ($M_w/M_n < 1.1$) が得られた。従来の鉄触媒でこれほど高い活性を示した例は無い。おそらく、ルテニウム触媒同様に、PO-1配位子はハロゲンを生長ラジカル種に戻す反応の促進に大きく寄与していると考えられる。

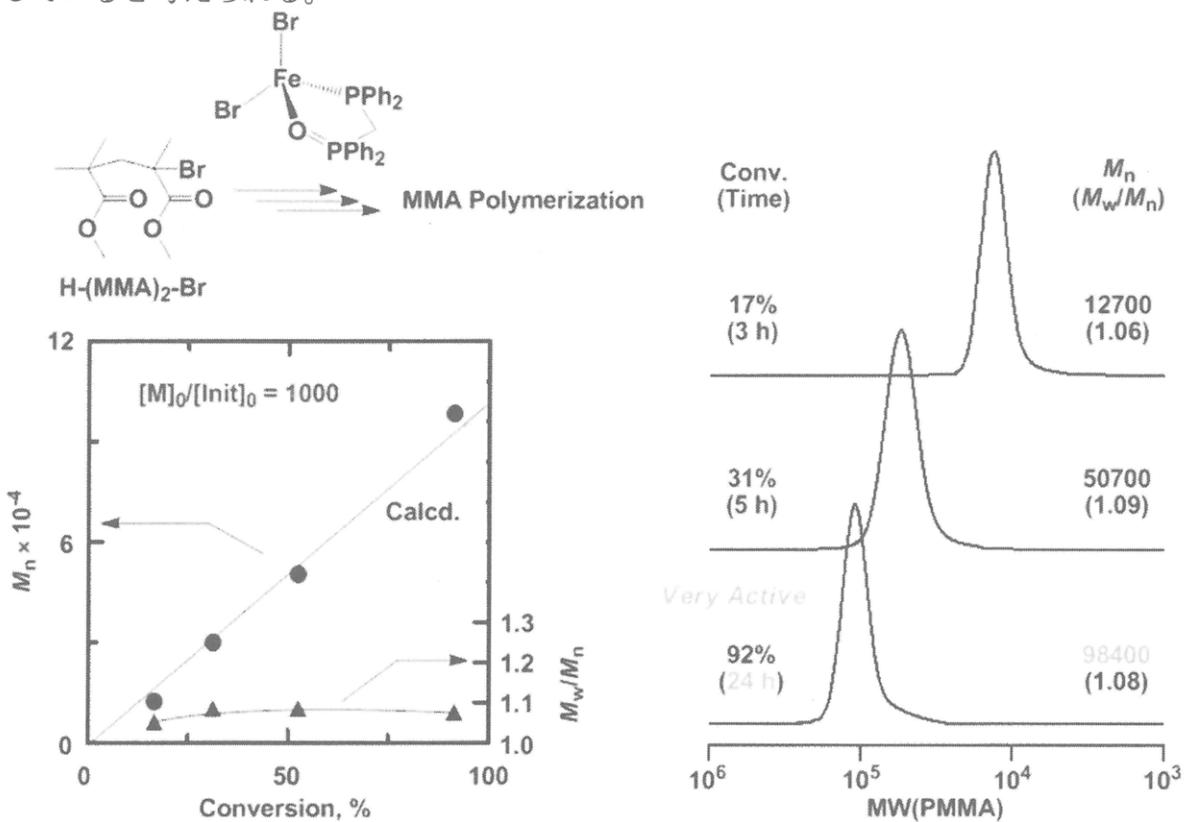


図4. BPMO配位子を有する鉄錯体を用いたMMAのリビングラジカル重合
(高分子量体条件 : $[\text{MMA}]_0/[\text{Initiator}]_0 = 1000/1$)

さらに、このPO-1配位鉄錯体を用いてMMAの重合を行い、重合率が94%に達したところで機能性モノマーであるPEGMAを添加したところ、この2ndモノマーもほぼ定量的に

消費され、ブロック共重合が可能であった（図5）。生成ポリマーのGPC曲線を見ると、单峰性を保ったまま高分子量側へシフトしていることからブロック共重合効率が高いことがわかった。

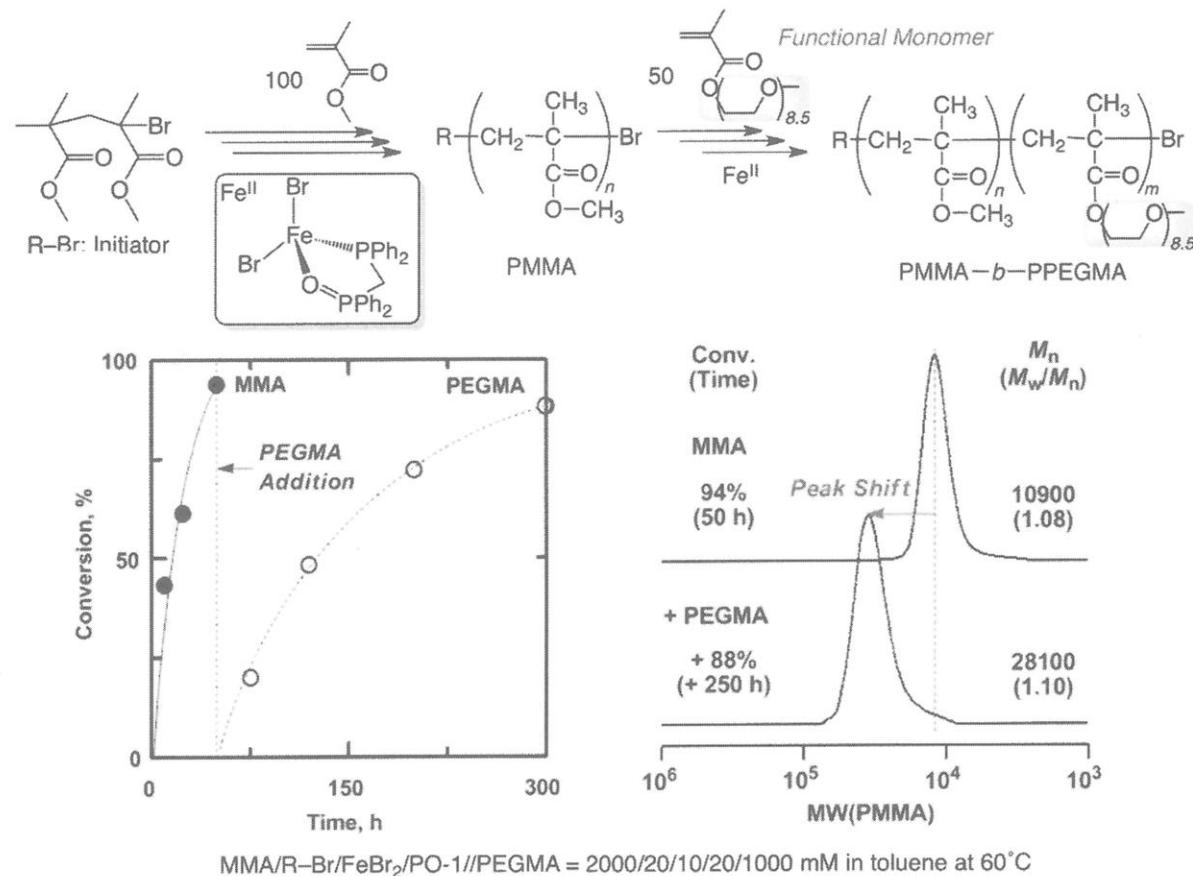


図5. BPMO配位子を有する鉄錯体を用いたMMAとPEGMAのブロック共重合

3. 高活性鉄触媒の開発（代替戦略）：ペンタフェニルCp配位子の導入

シクロペンタジエン系配位子を有する鉄錯体についても検討したところ、ペンタフェニルシクロペンタジエン (Cp^{Ph}) を有するジカルボニル鉄錯体 [$Cp^{Ph}Fe(CO)_2Br$] が興味深い触媒特性を示すことがわかった[4]。

この錯体は極めて安定な18電子錯体であり空気中でも容易に取り扱いが可能である。他のシクロペンタジエン系錯体[無置換: $CpFe(CO)_2Br$, ペンタメチル置換: $Cp^*Fe(CO)_2Br$]は加熱下やUV照射下でホスフィン配位子 (PR_3) と反応させると、それぞれカルボニルホスフィンヘテロ配位錯体 [$CpFeBr(CO)(PR_3)$, $Cp^*FeBr(CO)(PR_3)$] を与え、これらはMMAに対し高い触媒活性を示すことがわかった[5]。一方、フェニル置換体 [$Cp^{Ph}Fe(CO)_2Br$] は安定性が高いためかホスフィンと全く反応せず、さらにそのままハロゲン開始剤を組み合わせてMMAの重合を検討したが、全く重合活性を示さなかった。

しかし、この重合に触媒量の PPh_3 を加えると、重合は速やかに進行し分子量の制御されたポリマーが生成した。その触媒活性は高く、高分子量条件でも重合制御が可能であった（図6）[4]。

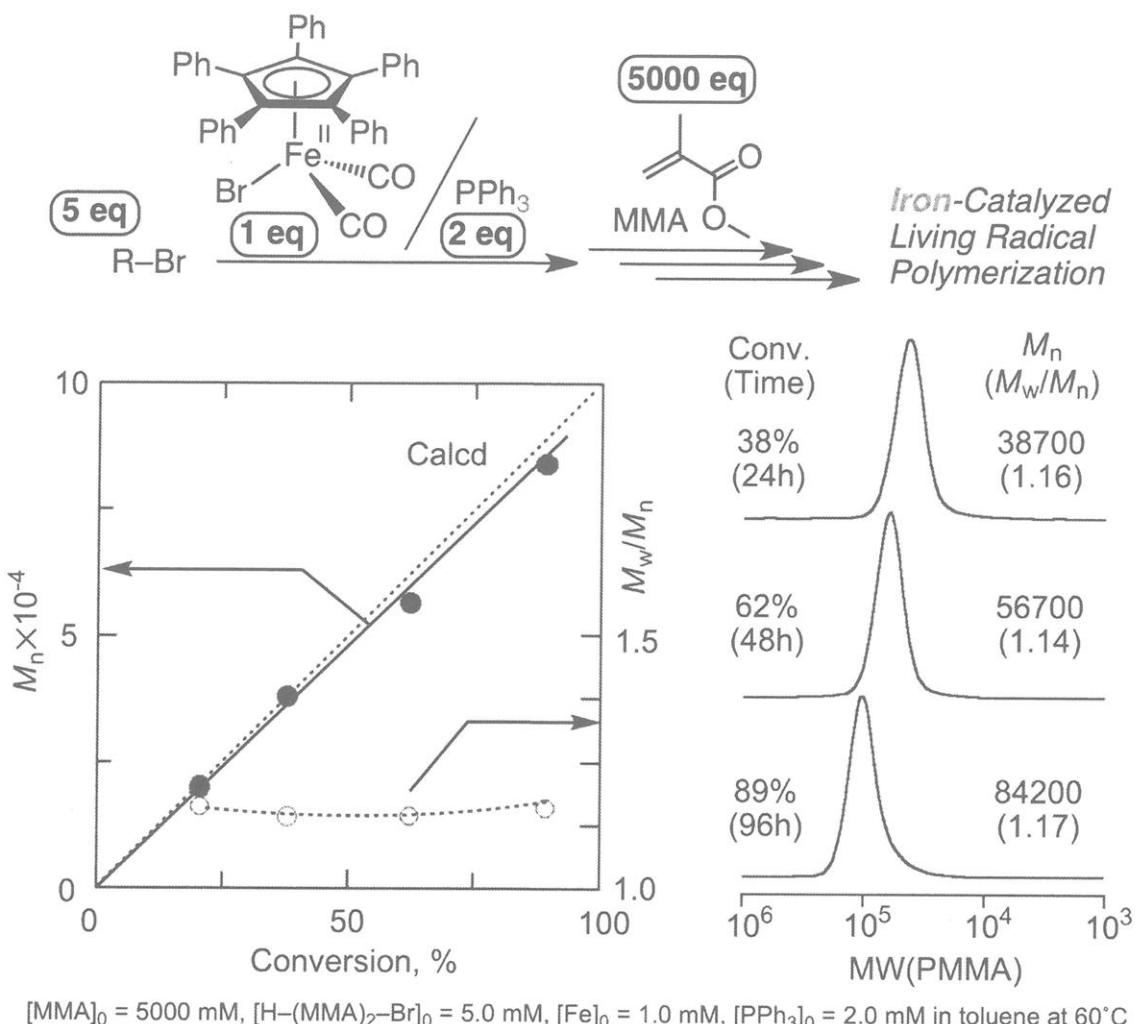


図 6. $\text{Cp}^{\text{ph}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ を用いたMMAのリビングラジカル重合
(高分子量体条件 : $[\text{MMA}]_0/[\text{Initiator}]_0 = 1000/1$)

錯体 $[\text{Cp}^{\text{ph}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$ 、開始剤 $[\text{H-(MMA)}_2\text{-Br}]$ および配位子 (PPh_3) のモデル反応をFT-IRと³¹P NMRで解析すると、鉄錯体上のCO配位子が不可逆に脱離し、ホスフィン錯体が生成していることがわかった。これらの結果から、 $\text{Cp}^{\text{ph}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ は、全く配位子交換を起こさないほど安定な錯体であったが、ハロゲン開始剤が存在すると、CO配位子の脱離が起こり、存在するホスフィンが配位した錯体をin-situで与えることがわかった。おそらく、ハロゲンを活性化するために、CO配位子が脱離し、3価錯体が生成すると同時に、存在している PPh_3 が配位することで $\text{Cp}^{\text{ph}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PPh}_3)\text{Br}_2$ が生成し、以降は $\text{Cp}^{\text{ph}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PPh}_3)\text{Br}$ との平衡で触媒サイクルが回っていると考えられる。これらの結果は、本錯体を用いた場合、配位子脱離、ハロゲン引き抜きと段階的に活性化が起こっているのではなく、両者の協奏的活性化 (concerted activation) が起こっていることを示しており (図7)、非常に安定な錯体を用いる触媒機構として、実用面から興味深い。

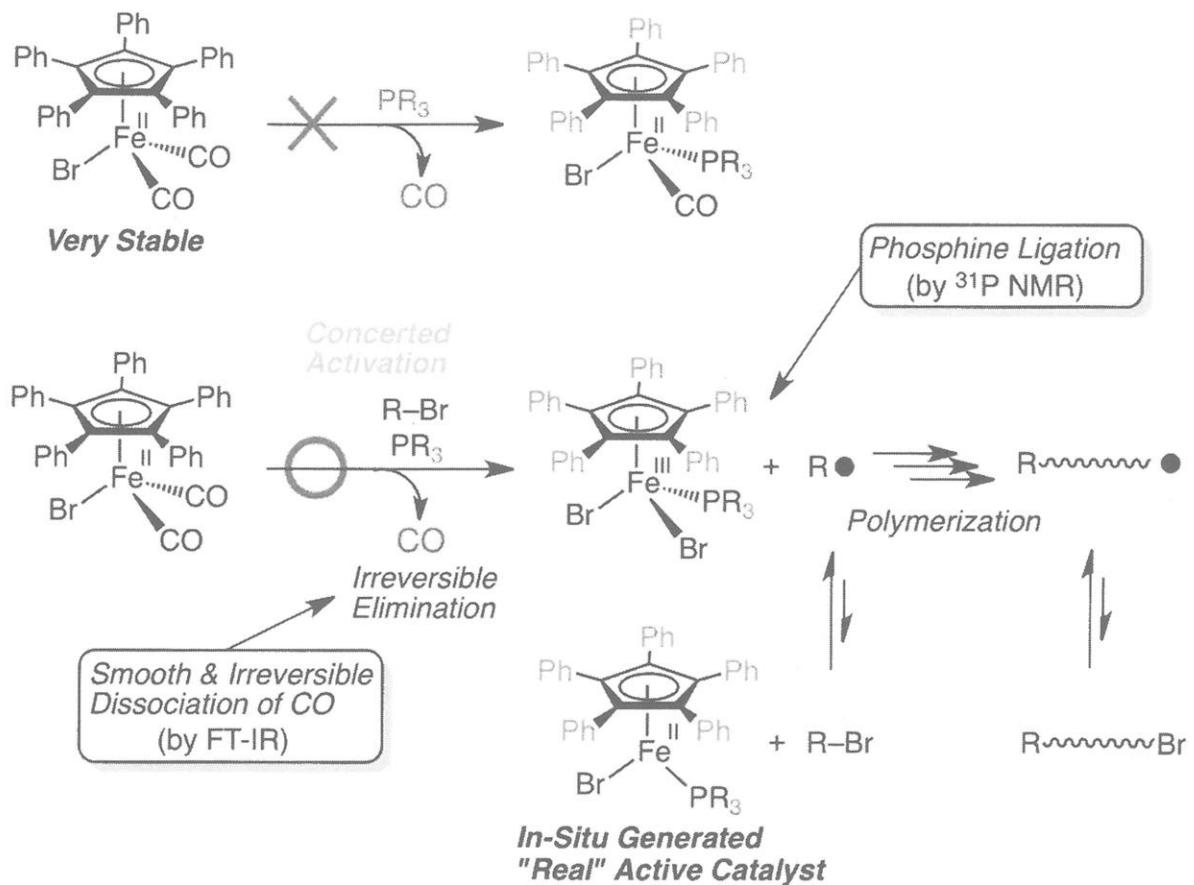


図7. $\text{Cp}^{\text{ph}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ を用いたリビングラジカル重合における錯体構造変換の解析

4. 安定鉄錯体（フェロセン）によるルテニウム触媒の高活性化（減量戦略+代替戦略）

フェロセン $[\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{II})]$ は空気中でも容易に取り扱える非常に安定な有機鉄錯体であるが、その安定性ゆえに、重合や反応の触媒として用いられたことはほとんど無かった。しかし、 FeCl_3 などの強い酸化剤とは反応する還元剤であり、触媒の一電子レドックスに基づく「遷移金属触媒によるリビングラジカル重合」に用いることができれば、元素戦略の観点から興味深い。

しかし、予想されたことではあるが、そのまま主触媒として用いても全く触媒活性を示さなかった。フェロセンの安定性が高すぎること、生長末端の炭素ハロゲン結合を活性化して生じる三価鉄錯体 $[\text{Cp}_2\text{Fe}(\text{III})^+\text{Cl}^-]$ が非常に不安定であること、が原因と考えられる。我々は他の触媒と組み合わせれば、重合中に蓄積する高酸化錯体を還元してもとの触媒を再生してくれると考え、フェロセンを助触媒として用いることを検討した。

Cp^* 配位子を有するカチオン性ルテニウム錯体 $[\text{Cp}^*\text{Ru}^+]$ は、弱く配位している溶媒配位子（アセトニトリル）が脱離することで高活性な16電子錯体を与える助触媒を必要としない触媒であるが、触媒量を低減すると（開始剤に対して1/40 eq），系中に高酸化錯体が蓄積するために重合が途中で停止する（図8）。ここにフェロセンを添加すると重合が加速され、高重合率まで重合が進行した[6]。さらに塩素アニオンドナーとして $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ を添加するとさらに重合が加速され、極少量の触媒を用いているにも関わらずスムーズかつ高速に重合が進行した。このような加速効果に加えて、得られたポリマー

の分子量、分子量分布は高度に制御されていることがわかった。

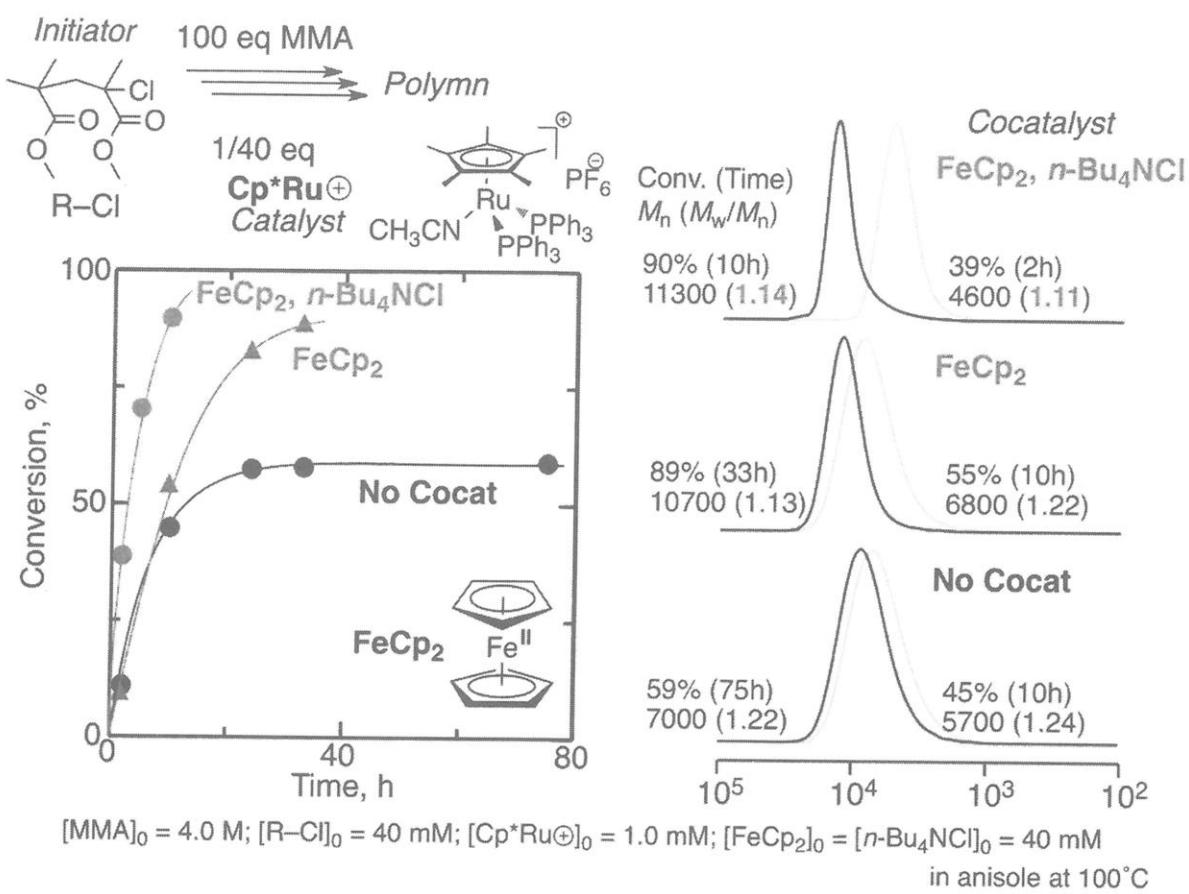


図8. Cp*Ru⁺を用いたリビングラジカル重合におけるフェロセン添加効果

フェロセンの添加効果はいくつかのモデル実験より以下のように考えられる（図9）。

- ・ フェロセンは重合中に生成する高酸化ルテニウム錯体 [Ru(III)] を還元し、もとのルテニウム錯体 [Ru(II)] を再生する。
- ・ その過程で生成する三価鉄錯体 [Cp₂Fe(III)⁺Cl⁻] は、非常に不安定であり、共通イオン源として添加したn-Bu₄NClとともに生長ラジカルに対するハロゲンキャッピングを促進し、もとのフェロセンに戻る。

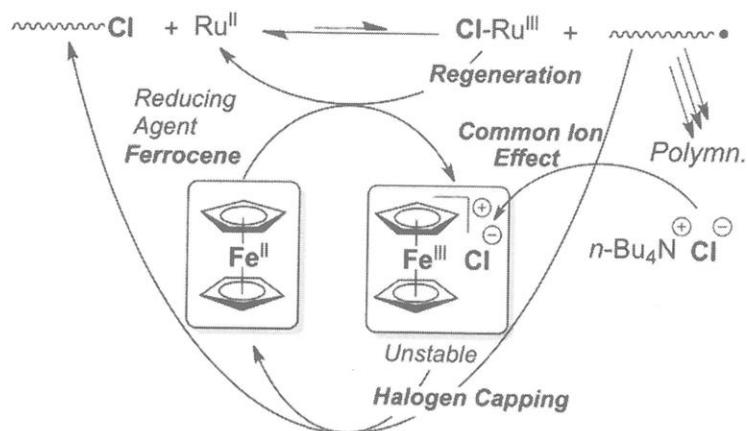


図9. リビングラジカル重合におけるフェロセンの協奏レドックス触媒

この協奏レドックス機能により、本系の触媒サイクルが効率よくまわり、少ないルテニウム触媒量でも高速かつ高度に制御されたリビング重合が進行したと考えられる。現在、主触媒をルテニウム錯体から鉄錯体に代え、鉄のみによる高活性触媒系を構築中である。

5. ミクロゲル核スターポリマーによる鉄触媒の高活性化（代替戦略）

直鎖状リビングポリマー鎖に対し、少量のジビニル化合物（架橋剤）を添加し重合すると、多数の枝ポリマーで囲まれたミクロゲル核を有する星型ポリマーを合成できる。この核は、架橋構造を有しているにも関わらず、枝ポリマーで囲まれているために、種々の溶媒に可溶化し、まわりの枝ポリマーで守られたユニークなナノ空間を形成している。我々のグループは「遷移金属触媒によるリビングラジカル重合」を用いて、様々なミクロゲル核スターポリマーを合成するとともに、架橋時に配位子モノマー（SDP）を共存させることで、重合に用いたルテニウム触媒を核に閉じ込め、星型ポリマールテニウム触媒が合成可能であることを見出してきた（図10）[7]。さらにこの星型触媒を用いて、酸化還元反応、リビングラジカル重合を行い、通常の触媒とは異なる特性（高活性、高耐性、リサイクル性など）を明らかにしてきた。さらに水溶性リン化合物 [$\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$] を用いた配位子交換を利用することで、核内ルテニウムを除去し、リン配位子星型ポリマーへの変換にも成功している。

1. Polymerization

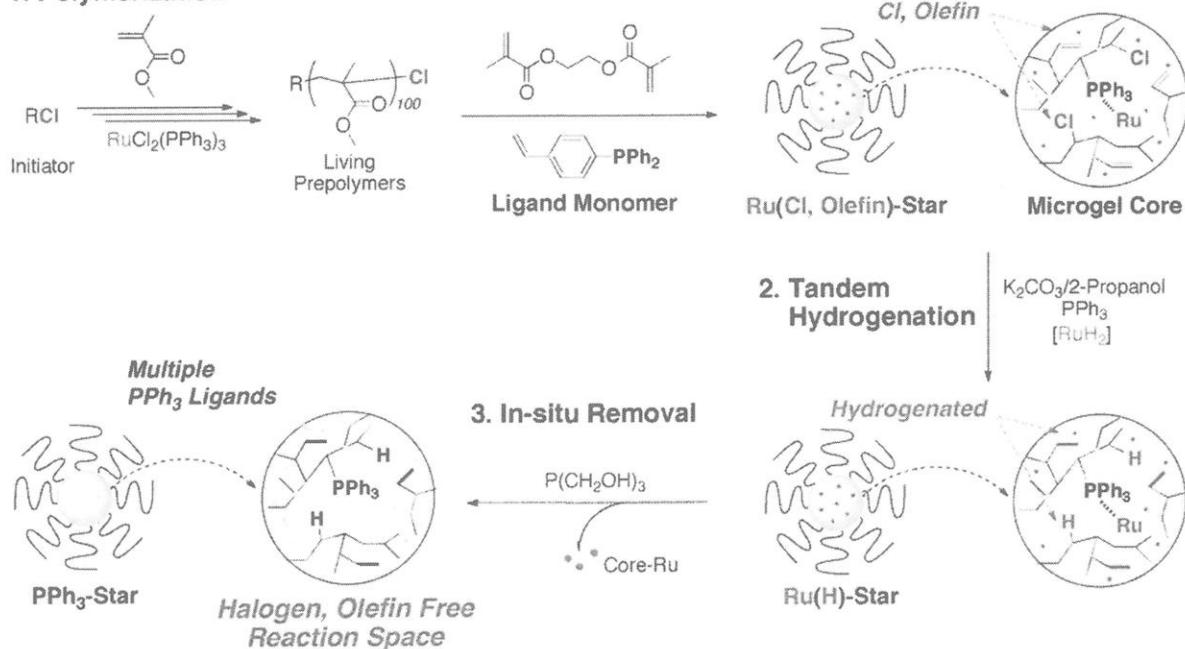


図10. 星型ポリマールテニウム触媒とリン配位子星型ポリマーの合成

そこでこの核内に鉄触媒を閉じ込めた星型ポリマーをリビングラジカル重合の触媒として用いることができれば、従来鉄触媒の課題である低触媒活性や低官能基耐性が解決されると考え、このリン配位子星型ポリマーを用いた鉄錯体の合成とそれを用いたリビ

ングラジカル重合を検討した。

ルテニウム触媒を用いて得られたPMMA枝星型ポリマールテニウム触媒に対し、水素化触媒への変換による核内塩素末端とオレフィンの水素化、水溶性ホスフィンとの配位子交換によるルテニウム除去の過程を経て、枝の数平均分子量約1万、平均枝数22、核内平均配位子数32、回転半径11.7 nmのリン配位子星型ポリマーを得た（図11）。ホスフィン数が FeBr_2 に対して二当量になるように FeBr_2 と混合し、トルエン中でエージングしたところ、 PPh_3 を用いた場合と同様に黄色を呈した。さらにUV-Vis測定からも核内に FeBr_2 が取り込まれ、錯体を形成したことを確認した。この星型ポリマー鉄錯体に対し、リビングラジカル重合開始剤を組合せ、MMAの重合を行ったところ、スムーズに重合が進行し、高重合率で制御されたポリマーが生成した（Conv. > 90%, $M_w/M_n = 1.23$ ）。一方、 PPh_3 を用いて同様の重合を行ったところ、重合が途中で停止し（Conv. < 75%），失活したことから、星型ポリマー配位子にすることで触媒活性が向上することがわかった。現在、枝ポリマーと核内構造を設計することで高耐性星型ポリマー鉄触媒の開発に取り組んでいる。

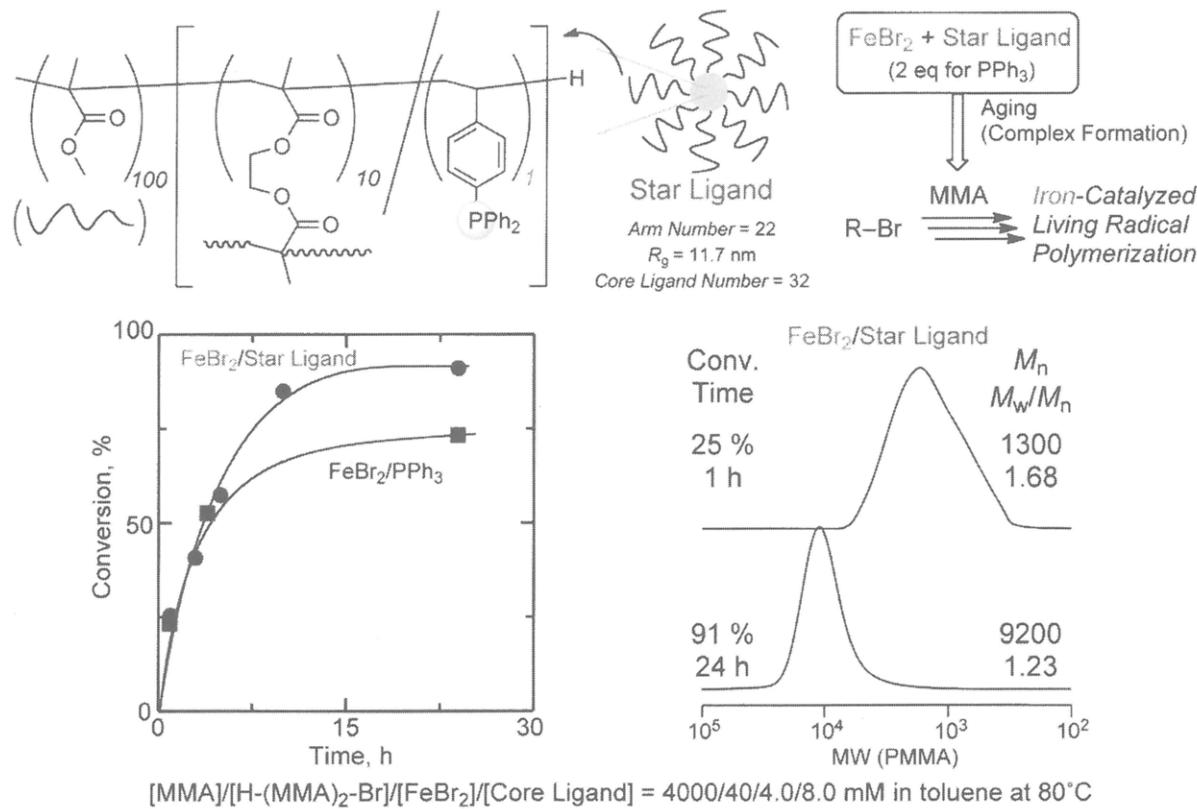


図11. 星型ポリマー鉄触媒を用いたMMAのリビングラジカル重合

以上、最近我々が取り組んでいるリビングラジカル重合触媒の開発について、元素戦略の観点でまとめた。鉄触媒の高活性化、高耐性化は、実用性の高いリビングラジカル重合系を構築する上で今後ますます重要になると考えられる。触媒機構の詳細解明とそれを基にした触媒（配位子）設計を通じて、さらなる発展が期待される。

文 献

- [1] (a) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., *Chem Rev* **2001**, *101* (12), 3689-3745; (b) Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M. *Accounts Chem Res* **2008**, *41* (9), 1120-1132; (c) Ouchi, M.; Terashima, T.; Sawamoto, M., *Transition Chem Rev* **2009**, *109* (11), 4963-5050. (d) 大内誠, 澤本光男, 高分子論文集 **2011**, *68* (5) 289-306.
- [2] Fukuzaki, Y.; Tomita, Y.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules* **2010**, *43* (14), 5989-5995.
- [3] Uchiike, C.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8658-8662.
- [4] Ishio, M.; Ouchi, M.; Sawamoto, M., *J Polym Sci Pol Chem* **2011**, *49* (2), 537-544.
- [5] (a) Ishio, M.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Sawamoto, M., *Polym J* **2010**, *42* (1), 17-24; (b) Ishio, M.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules* **2010**, *43* (2), 920-926.
- [6] Fujimura, K.; Ouchi, M.; Sawamoto, M., *Submitted*
- [7] (a) Terashima, T.; Kamigaito, M.; Baek, K. Y.; Ando, T.; Sawamoto, M., *J Am Chem Soc* **2003**, *125* (18), 5288-5289; (b) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *J Polym Sci Pol Chem* **2006**, *44* (17), 4966-4980; (c) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules* **2007**, *40* (10), 3581-3588; (d) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., *J Polym Sci Pol Chem* **2010**, *48* (2), 373-379; (e) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., *Polym J* **2011**, *43* (9), 770-777; (f) Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., *J Polym Sci Pol Chem* **2011**, *49* (5), 1061-1069.; (g) Terashima, T.; Nomura, A.; Ito, M.; Ouchi, M.; Sawamoto, M., *Angew Chem Int Edit* **2011**, *50* (34), 7892-7895.

感熱高分子水溶液の相転移とレオロジーに関する理論的研究

京都大学工学研究科高分子化学専攻

○田中文彦・古賀 毅・小島広之・高橋孝太郎・鈴村圭史・松尾麻子

1 これまでの研究推進

水溶性の感熱高分子ポリイソプロピルアクリラミド (PNIPAM) は、単一鎖のコンホメーション転移点が生理温度に近いため医学や薬学に広く応用されている。PNIPAM の感熱性の物理的原因は永く謎であったが、我々は水和の協同性（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 [1]。

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た [2-5]。希薄溶液中での花型ミセルの形成、疊点曲線、高温で現れるメソグロビュール (100 nm 程度の巨大会合体) の光散乱実験、凝縮温度の DSC 測定、蛍光測定の解析と理論モデルの構築を含んでいる。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。

疎水性ミセルで架橋されたネットワークでは、熱運動や外力により末端疎水基がミセルから解離し、再結合する「組替え運動」により全体として連結していくながら流動することができる。このような興味深い組替えネットワークの粘弾性を分子論的に調べることができる「組替えネットワーク理論」を構築し、線型粘弾性、緩和時間、非線型定常剪断流、剪断開始流などのレオロジー特性を解明した。剪断シックニングの条件、法線応力効果、歪み硬化、応力極大、流動バンディングなどの興味深い知見が得られた。

また、テレケリック鎖による紐状ミセルの架橋効果の粘弾性を研究するため、「組換えネットワーク理論」を新たに紐状ミセルに適用できように拡張した。線型領域におけるミセルの緩和が、相互の絡み合いによるトポロジカルな張力により加速されることが分かり、緩和時間が濃度とともに減少する実験結果を説明することができた。

以上の研究成果を踏まえて、高分子物理学の基礎的内容（高分子鎖の性質、高分子溶液の熱力学、ゲル化反応論、ゴム弾性論）から、高分子の会合と可逆ゾル-ゲル転移、可逆ゲルのレオロジーに関する研究の現状をまとめた標準的なテキストを執筆し、Cambridge University Press から出版した [6]。また、大学の学部専門課程から大学院修士課程の学生を対象にソフトマターの物理学の基礎をまとめたテキストを執筆し [7]、教育の現場で活用してきた。

2 混合溶媒中の PNIPAM 溶液と架橋ゲル（今期（平成 23 年度）の研究目標）

2.1 混合溶媒の基本的問題

混合溶媒中の高分子についての研究は、光散乱実験における濁度データを高分子の希薄極限に外挿しても、高分子による溶媒の選択吸収により鎖の分子量情報が得られないことに端を発した。Evart 等は、現象論的に選択吸収係数 α を導入して問題を解決したが、その後 Stockmayer [8] は多成分系における濃度揺らぎの一般理論を展開し選択吸収係数の物理的解釈を明解にした。すなわち主溶媒 A と副溶媒 B の混合溶媒 A/B 中の高分子 P を考察すると、Stockmayer 理論では α は

$$\alpha = \frac{(\partial \mu_B / \partial m_P)_{p,T,m_B}}{(\partial \mu_B / \partial m_B)_{p,T,m_P}} = - \left(\frac{\partial m_B}{\partial m_P} \right)_{p,T,\mu_B} \quad (1)$$

となり、濁度は

$$\frac{\Delta\tau}{H'V} = \frac{(\psi_P - \alpha\psi_B)^2}{a_{PP} - a_{PB}^2/a_{BB}} + \psi_P^2 \left(\frac{1}{a_{BB}} - \frac{1}{a_{BB}^o} \right) \quad (2)$$

となる。ここで m_i は第 i 成分のモル濃度 (molarity), μ_i は化学ポテンシャル, $\psi_i \equiv (\partial n / \partial m_i)_{p,T,m}$ は屈折率 n の濃度微係数, $a_{ij} \equiv (\partial \ln \gamma_i / \partial m_j)_{p,T,m}$ は活量係数の微分である。選択吸収は高分子の近傍にどちらかの溶媒成分が引き寄せられる効果から生じる。

これまで研究されて来た選択吸収の問題は以下の 3 ケースに要約される。

- 共良溶媒 (cosolvent) : 2 種の貧溶媒 A,B を混合することで良溶媒となる場合
- 共貧溶媒 (cononsolvent) : 2 種の良溶媒 A,B を混合することで貧溶媒となる場合
- 臨界溶媒 (critical solvent) : 部分相溶する 2 種の溶媒 A,B の臨界相溶点近傍の溶媒

まず、共良溶媒の問題は Flory-Huggins 理論の範囲内で研究されており、貧溶媒性の条件 $\chi_{PA} > 1/2$, $\chi_{PB} > 1/2$ に加えて有効相互作用が正値、すなわち

$$\tilde{\chi} \equiv 2\chi_{PA}\chi_{PB} + 2\chi_{PA}\chi_{AB} + 2\chi_{PB}\chi_{AB} - \chi_{PA}^2 - \chi_{PB}^2 - \chi_{AB}^2 > 0 \quad (3)$$

ならびに新たな条件

$$2 > \chi_{AB} > \chi_{PA} + \chi_{PB} - 1 + (2\chi_{PA} - 1)^{1/2}(2\chi_{PB} - 1)^{1/2} \quad (4)$$

を満たす時に出現することが導出できる。言い換えると、van der Waals 相互作用以外に強いて特異相互作用を導入する必要がなく、溶媒の組み合わせだけで起こる現象であると理解できる。

次に共貧溶媒については、Wolf ら [9] は N,N-dimethylformamide(DMF) と cyclohexane(CH) 混合溶液中の polystyrene(PS) について、PS/DMF 単一成分液体とみなす近似 (single liquid approximation) で相図の構築に成功した。つまり 3 成分溶液 PS/DMF/CH は有効相互作用パラメータ

$$\chi_m = w_A \chi_{AB} + w_P \chi_{PB} - w_P w_A \chi_{PA} \quad (5)$$

を有する 2 成分溶液 (PS/DMF)/CH と等価とみなされる：

$$\text{PS/DMF/CH} = (\text{PS/DMF})/\text{CH} \quad (6)$$

という理解である。しかしながら、水溶液系（主溶媒（A 成分）が水の場合）に対してはこのような理解は不十分で、水和を考慮した選択吸着現象を取り入れた説明が必要である。

最後に、臨界溶媒については高分子鎖の収縮、A/B相図の液-液相分離曲線が高分子の存在によりシフトする現象が観測されている。溶媒の相関長 ξ が高分子の広がり領域のスケールまで増大するので、鎖のセグメントが濃度揺らぎに起因する有効引力

$$w(r_{ij}) \simeq -\frac{e^2}{r_{ij}} e^{-r_{ij}/\xi} \quad (7)$$

により凝集し、コンホメーション変化と同時に相図のシフトが見られるのである。ここで e^2 は温度に依存する結合定数である [10, 11]。

以下では感熱高分子水溶液系における共貪溶媒性を相分離に注目して検討する。

2.2 単一鎖 PNIPAM の共貪溶媒性

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疊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 型の疊点曲線が急激に低温シフトする [12]。第 2 溶媒として種々のアルコールを混合した場合の疊点移動（特に疊点降下係数）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 1）。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疊点が低下するものと考えられる。

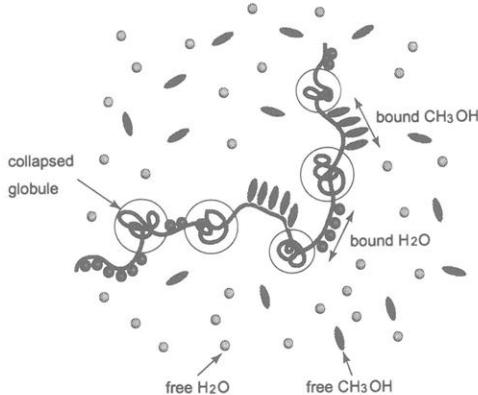


図 1 水／メタノール混合溶媒中における PNIPAM 鎖のコンホメーション。高分子と水の水素結合 (p-w) と高分子とメタノールの水素結合 (p-m) が競合する。

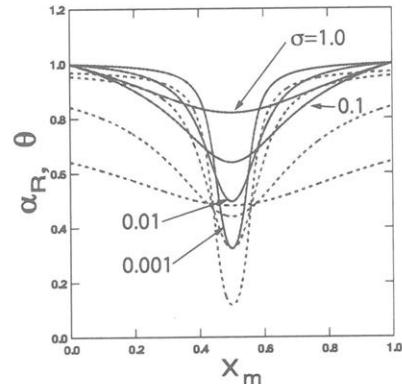


図 2 (A/B)2 成分混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子（実線）と水和量（点線）を成分 B のモル分率に対してプロット。同一水素結合力、同一分子サイズの対称系に対するモデル計算。（体積比 $p = 1$ 、協同性パラメータ $\sigma_w = \sigma_m$ を変化させる。）他のパラメータは $\tilde{\lambda}_w = \tilde{\lambda}_m = 1.8$, $\kappa_w = \kappa_m = 2.0$ に固定

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（非線型增幅効果）。図 2 では水和度（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示す。図 3 は理論計算と巨大分子を用いた実験結果（丸印）[13] 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

りで急に脱水和しコイルは収縮する。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。

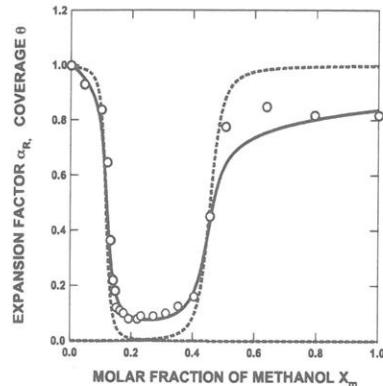


図 3 水／メタノール混合溶媒中の PNIPAM 鎖の末端間距離の膨張因子（実線）と水和量（青点線）、メタノール和（赤点線）をメタノールのモル分率に対してプロットし、Zhang らの実験データ [13] と比較したもの。鎖の分子量から $n = 10^5$ 、溶媒の体積比から $p = 2$ とした。

2.3 PNIPAM 水溶液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、ジオキサン、THF などの良溶媒）の混合により暈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 型の暈点曲線が急激に低温シフトする [12, 14, 16]。第 2 溶媒として種々のアルコールを混合した場合の暈点移動（特に暈点降下係数）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 4）[15]。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暈点が低下するものと考えられる。

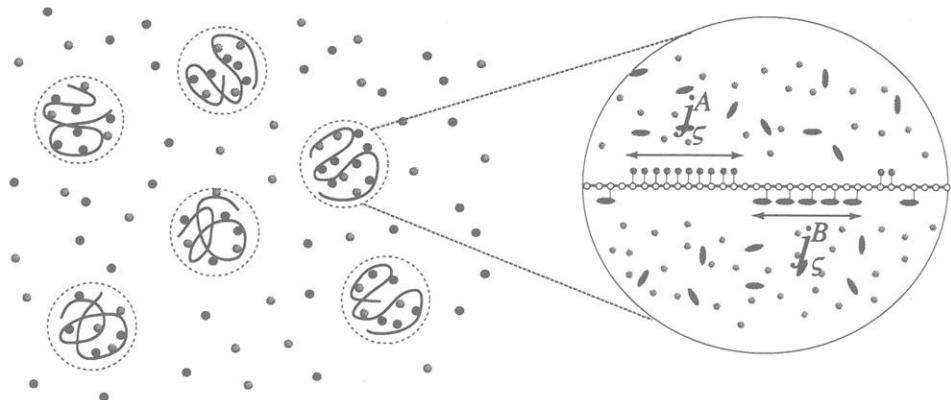


図 4 水素結合性混合溶媒中の高分子による選択吸着のモデル。溶媒成分間で競合が起こり、水素結合に協同性がある場合には共貪溶媒性が出現する。

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、選択吸着の結果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（**非線型増幅効果**）[15].

図5(a)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。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。

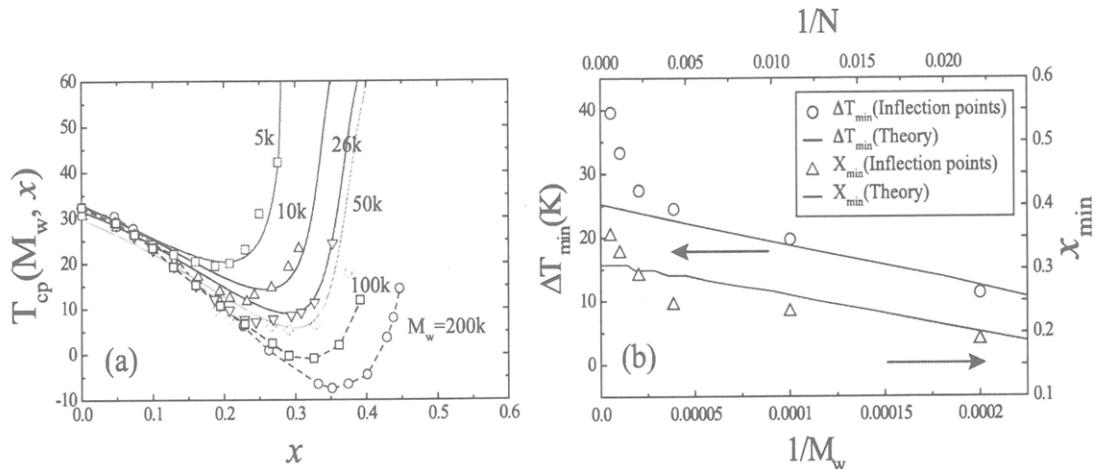


図5 (a) LCST 疊点曲線をメタノール組成に対してプロットし、実験（記号）と理論計算（実線）を比較したもの。高分子の濃度は一定に保つ。各曲線は異なる分子量に対応する。高分子量試料ほど相分離領域の拡大が著しい。(b) 疊点降下量 ΔT_{\min} と LCST を最小にするメタノールモル分率 x_{\min} を分子量の逆数に対してプロットしたもの。DCPの出現により高分子量試料については理論（実線）と実験結果（記号）との一致は良くない。

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 （モル分率 x ）の関数として計算し、実験と比較した[17]。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。図5(b)ではLCSTが最小になるメタノール組成をPNIPAMの分子量の逆数に対してプロットしてある。高分子量の極限ではLCSTと低温側のUCSTが融合し**2重臨界点**（double critical point DCP）が出現するため、理論曲線から乖離する。DCPの出現後は**砂時計型**の相分離領域になる。

2.4 混合溶媒中の架橋PNIPAMゲルの再帰体積転移と溶媒の選択吸収

このようなPNIPAM鎖を化学架橋したゲルでは、通常の温度誘起体積相転移の他に共貧溶媒性にもとづく溶媒誘起再帰体積相転移が観測される。溶液と異なる点は、ゲルの弾性に基づく弾性自由エネルギーが存在することだけで、鎖の選択吸着、競合水素結合、混合エントロピーの変化などの概念はそのまま使用できる。ゲルの自由エネルギーは3つの項の和

$$\Delta F = \Delta_{el}F + \Delta_{mix}F + \Delta_{hyd}F \quad (8)$$

からなる[18]。

第一項（弾性自由エネルギー） $\Delta_{\text{el}}F$ は、高分子網目の変形による項で

$$\beta\Delta_{\text{el}}F = \frac{\nu}{2} \left[\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 + \mu \ln \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (9)$$

と見積もられる。ここで、 ν は弾性に有効な部分鎖の数であり、弾性に有効な鎖の割合を η とすると、 $\nu = \eta N$ である。対数項はゲルの体積変化による修正項でありエントロピー変化を表す。数係数 μ は 1 とした。本研究では等方自由膨潤を扱うので、弾性自由エネルギー $\Delta_{\text{el}}F$ は

$$\beta\Delta_{\text{el}}F = \frac{\eta N}{2} \left[3 \left(\frac{\phi_0}{\phi} \right)^{2/3} - 3 + \mu \ln \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (10)$$

となる。

第二項（混合自由エネルギー） $\Delta_{\text{mix}}F$ は高分子溶液の Flory-Huggins 理論より

$$\beta\Delta_{\text{mix}}F = \Omega [\phi_{fA} \ln \phi_{fA} + \phi_{fB} \ln \phi_{fB} + g(\{\phi\})] \quad (11)$$

と見積もられる。ここで ϕ_{fA} , ϕ_{fB} はそれぞれ、ゲル内部において高分子鎖と水素結合していない自由な溶媒 A 分子, B 分子の体積分率である。ゲルは巨大な 1 つの分子であること、高分子鎖との水素結合により束縛された溶媒分子はその併進自由度を失うことを考慮し、混合エントロピーには自由な溶媒分子のみが寄与するとした。

ゲル内部では高分子鎖と水素結合していない自由な溶媒 A, B 分子の数をそれぞれ N_{fA} , N_{fB} とし、高分子鎖との水素結合により束縛されている溶媒 A, B 分子の数をそれぞれ、 N_{bA} , N_{bB} とすると、 $N_A = N_{fA} + N_{bA}$, $N_B = N_{fB} + N_{bB}$ である。溶媒 A, B の体積分率 ϕ_A , ϕ_B はそれぞれ、 $\phi_A \equiv n_A N_A / \Omega$, $\phi_B \equiv n_B N_B / \Omega$ である。溶媒分子間、部分鎖セグメント間、溶媒-部分鎖セグメント間にはそれぞれ van der Waals 相互作用を仮定し、 $g(\{\phi\})$ は

$$g(\{\phi\}) \equiv \chi_{AP}\phi_A\phi + \chi_{BP}\phi_B\phi + \chi_{AB}\phi_A\phi_B \quad (12)$$

とした。 χ_{AB} , χ_{AP} , χ_{BP} はそれぞれ w-m, p-w, p-m 間の相互作用パラメータである。

最後に、水素結合効果を記述するため、溶媒 A, B 分子と水素結合した高分子鎖の状態を ζ 個連なった結合溶媒分子がいくつあるかという連鎖長の数分布 $j^\alpha = \{j_1^\alpha, j_2^\alpha, \dots\}$, ($\alpha = A, B$) により記述し、水素結合状態 (j^A, j^B) である高分子鎖の数を $N(j^A, j^B)$ と表記することにする (4)。水素結合状態が (j^A, j^B) である一本の高分子鎖に水素結合している溶媒 A, B 分子の数はそれぞれ $\sum \zeta j_\zeta^\alpha$, ($\alpha = A, B$) である。高分子鎖に水素結合している溶媒分子の数と一本の高分子鎖上の水素結合サイト総数 n との比として水素結合率 $\theta_\alpha(j^A, j^B)$ を定義すると

$$\theta_\alpha(j^A, j^B) \equiv \sum \zeta j_\zeta^\alpha / n, (\alpha = A, B) \quad (13)$$

である。水素結合状態 (j^A, j^B) の部分鎖の会合により束縛された溶媒分子も含めたセグメント数は $n(j^A, j^B) \equiv n[1 + n_A \theta_A(j^A, j^B) + n_B \theta_B(j^A, j^B)]$ となる。また、水素結合している溶媒分子の総数 $N_{b\alpha}$ は

$$N_{b\alpha} = \sum_{j^A, j^B} \theta_\alpha(j^\alpha) N(j^A, j^B) \quad (14)$$

となる。

第三項の $\Delta_{\text{hyd}}F$ は水素結合の寄与であり

$$\beta\Delta_{\text{hyd}}F = \sum_{j^A, j^B} N(j^A, j^B) \left[\beta\Delta A(j^A, j^B) + \ln \left(\frac{N(j^A, j^B)}{N} \right) \right] \quad (15)$$

と見積もった。ここで、 $\Delta A(j^A, j^B)$ は水素結合状態 (j^A, j^B) の部分鎖を水素結合していない部分鎖 $j_0^\alpha = \{0, 0, \dots\} (\alpha = A, B)$ から形成するのに必要な自由エネルギー変化である。 $\Delta A(j^A, j^B)$ の形式は水素結合の様式に依存する。右辺の対数項は、ゲルを構成する架橋によりトポロジカルに固定された部分鎖上への水素結合状態の配置によるエントロピー変化

$$\Delta S = k_B \ln \left[\frac{(\sum N(j^A, j^B))!}{\prod N(j^A, j^B)!} \right] \quad (16)$$

である。

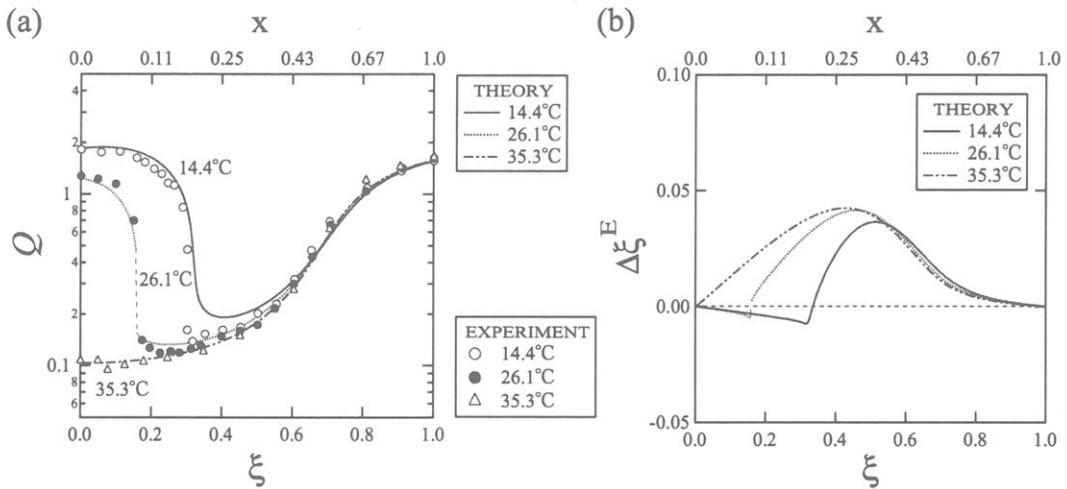


図 6 (a) 水／メタノール混合溶媒中の PNIPAM 架橋ゲルの膨潤曲線。膨潤度 Q を外部相のメタノール体積分率 ξ についてプロットし、3つの温度における実験（記号）と理論計算（実線）を比較している。メタノールの特定組成領域でゲルが凝集する再帰体積相転移が見られる。温度 26.1°C では不連続転移となる。(b) ゲルによるメタノールの過剰吸収量 $\Delta\xi^E \equiv \xi^{(in)} - \xi^{(out)}$ の理論曲線。ゲルの凝集状態での過剰摂取が著しい。

図 6(a) は3つの温度に対するゲルの膨潤率のメタノール組成変化の実験結果（記号）と、理論計算（実線）を比較したものである。使用したパラメータは $\eta = 0.48$, $\phi_0 = 0.056$, $\mu = 1.0$, $n = 100$, $n_A = 1$, $n_B = 2$, $\chi_{AB} = 0.5$, $\chi_{AP} = n_B \chi_{BP} = 0.5 - \psi\tau$, $\tau \equiv 1 - \Theta/T$, $\Theta = 565$, $\psi = 1.0$, $\lambda_A = 0.00208$, $\lambda_B = 0.0095$, $\gamma_A = 3.5$, $\sigma_A = 0.27$, $\sigma_B = 0.4$ である。温度 26.1°C では不連続転移となっている。計算結果の再帰的な膨潤挙動とその温度依存性は実験結果と良く一致している [19]。

図 6(a) には、ゲルによるメタノールの過剰吸収量

$$\Delta\xi^E \equiv \xi^{(in)} - \xi^{(out)} \quad (17)$$

の計算値を示す。ゲルの凝集状態での過剰摂取が著しい。

これらの結果は実験結果の傾向をよく再現しているが、メタノール分子が高分子鎖へ水素結合しないと仮定しても溶媒 A 分子と B 分子が相溶性が良い場合 (χ_{AB} が負の値) には再帰的転移が生じる。これ

らは p-w 水素結合の協同性と溶媒間の相互作用パラメータ χ_{AB} のバランスで決まる。混合（メタノール組成 ξ 増加）によりゲル内部の自由な水分子の組成が減少すると協同的脱水和が生じ、特に溶媒間の相溶性が良い場合には、混合によって溶媒がゲル内部へ浸透する傾向が弱くなり、自由水の組成減少により急激な脱水和が生じる。これに対応すると考えられる水/DMSO 混合溶媒中においては、全組成範囲において DMSO の過剰吸収はほとんど起こっていない。従って、これらの系では、溶媒間の強い相互作用による会合体形成など、高分子鎖に対する競合的水素結合以外の分子メカニズムが重要になっている可能性がある。

3 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 [20]。この理論では揺動や拡散効果の大きさを表すパラメータ $\epsilon_D \equiv D\beta_0^{-1}/na^2$ が導入されている。ここで D はミセルの拡散係数、 β_0 は熱運動による末端鎖の引き抜き確率、 n は鎖の重合度、 a は鎖を構成する統計単位のサイズであり、パラメータは架橋寿命内にミセルが拡散する領域の平均半径と平均 2 乗末端間距離との比を表している。 $\epsilon_D = 0$ の場合にアフィン仮定 [21] に該当し、 $\epsilon_D \rightarrow \infty$ で永久架橋ファンтомゴム弾性理論に移行する。

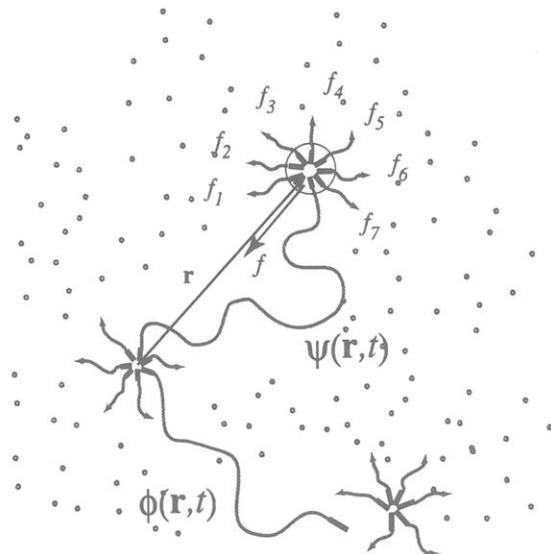


図 7 テレケリック会合高分子ネットワーク中のブリッジ鎖とダンギング鎖の間の流動による変換。ブリッジ鎖の末端にあるミセルに注目して、そのブラウン運動を張力を用いて記述する。

図 7 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たて、これを末端ベクトル r の指定されたブリッジ鎖の確率分布関数 $\psi(r,t)$ と片末端が解離したダンギング鎖の確率分布関数 $\phi(r,t)$ に対する時間発展方程式に変換することにより、連立偏微分方

程式

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot [\bar{v}\psi(\mathbf{r}, t)] = D\nabla \cdot [\nabla + \mathbf{f}/k_B T + \nabla \ln K(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}, t) - \beta(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) + \alpha(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}, t) \quad (18a)$$

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_1 \nabla \cdot [\nabla + \mathbf{f}/k_B T] \phi(\mathbf{r}, t) + \beta(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}, t) - \alpha(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}, t) \quad (18b)$$

を得る。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

$$\frac{fa}{k_B T} = 3\tilde{r} \left[1 + \frac{2}{3} A \frac{\tilde{r}^2}{1 - \tilde{r}^2} \right] \quad (19)$$

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

$$\beta(\mathbf{r}) = \beta_0(T) \left[1 + g\tilde{f}(\tilde{r})^2 \right] \quad (20)$$

を仮定する。

図 8 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

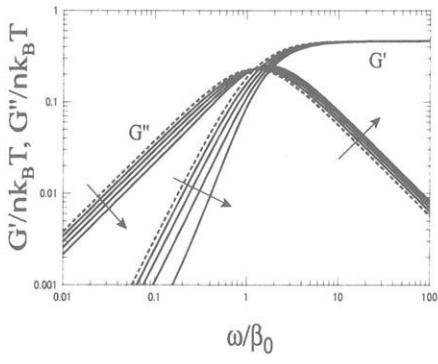


図 8 架橋点（疎水凝集ミセル）の揺動と拡散を取り入れて計算した複素弾性率。揺動により低振動数領域でのソフトニングと同時に、高振動数領域での損失弾性率の微小な増加が見られる。

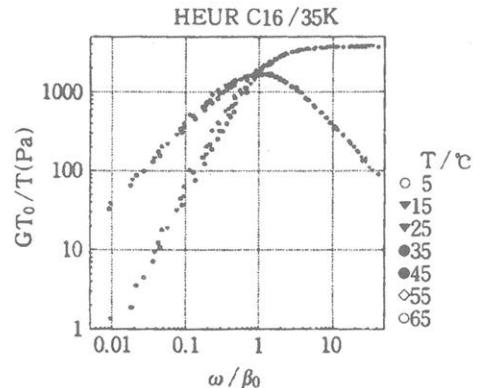


図 9 PEO(C16/35) に対する粘弾性マスターカーブ。基準温度は 5 °C

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 9 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。線型複素弾性率は τ を緩和時間にもつような単一緩和の 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) (図 10)。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)。

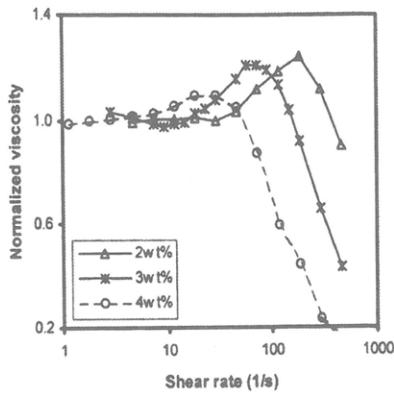


図 10 PEO(C12/20) 水溶液の規格化された非線形定常粘度。剪断速度とともに極大を示す一定温度で濃度を変化させたデータ。

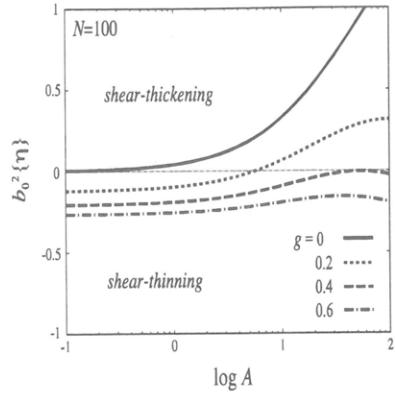


図 11 主鎖に沿った張力の非線型性パラメータ A に対してプロットした非線型固有粘度。各曲線は主鎖と末端鎖の崩壊確率の間の結合係数 g を変化させてある。

シックニングの判定には非線型粘度の展開式

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta(0) + \eta^{(2)}\dot{\gamma}^2 + \dots \quad (21)$$

における最低次の係数 $\eta^{(2)}$ の符号を調べる方法を用いた。すなわち、 $\eta^{(2)} > 0$ の場合にはシックニング、 < 0 の場合にはシニングと判定した。図 11 にはこの粘度係数を張力の非線型振幅 A の関数としてプロットしてある。結合定数 $g = 0$ の場合には張力の強さに関係なく熱運動による解離確率のみで決まるので、非線型性とともに $\eta^{(2)}$ が単調に増大し常にシックニングが起こりやすくなる。しかし、有限の g 、例えば $g = 0.2$ の場合をみると、非線型性の弱い、すなわちガウス鎖に近い主鎖の場合には $\eta^{(2)}$ は負から正に符号を変えている。これは柔らかい鎖ではシニングが起こり、鎖が固くなるとともにシックニングに変わることを意味している。

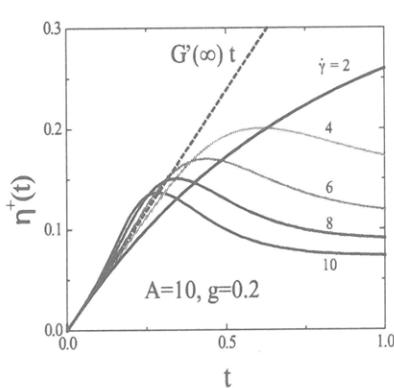


図 12 剪断開始流における応力のハードニングとオーバーシュートの起こる様子を組替え網目理論で調べた結果。

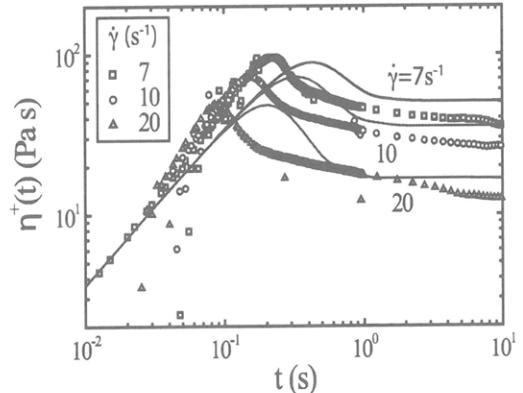


図 13 HEUR 水溶液の剪断開始流中における剪断応力の時間発展について実験結果と理論を比較したもの。

図 12 にはアフィンネットワーク理論 [21, 22] により、剪断開始流について数値計算を行った結果を示す。微小な剪断速度ではオーバーシュートは出現しないが、 $\dot{\gamma} = 3$ あたりでピークが出現し、次第に顕著になる。また、 $\dot{\gamma} = 6$ あたりで歪硬化が起こり、応力曲線は $G'(\infty)t$ で与えられる直線よりも増大

し、上に凹型の曲線に変化する。パラメータ $A = 10, g = 0.2$ は定常粘度のシニング領域に位置するので、長時間極限の値は剪断速度とともに単調に減少している。このように、**応力極大**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。図 13 は両末端疎水化 PEO(HUER) 水溶液の剪断開始流下における応力の時間発展について実験データ（記号）と理論計算（実線）を比較したものである。剪断速度の増加とともに歪硬化と応力極大が著しくなる様子が分かる。

非線型の応力緩和は、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。第 2 法線応力差は弱いオーバーシュートをしめす。

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。

4 その他の研究

以上その他に今期においては

1. 紐状ミセル溶液のレオロジー理論と分子シミュレーション（田中、鈴村）[23]
2. 水素結合超分子ゲル化剤のレオロジーに関する分子シミュレーション（古賀、高橋）
3. 自己修復水素結合ゴムの分子シミュレーション（田中、鈴村）
4. PNIPAM 水溶液の多層水和と感熱性の分子論的起源の研究（田中、松尾）

の研究を行った。これらの詳細は発表論文ならびに修士論文発表会要旨を参照のこと。

参考文献

- [1] Okada, Y.; Tanaka, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4465.
- [2] X-P.Qiu, F.Tanaka and F.M.Winnik, *Macromolecules* **40** (2007) 7069.
- [3] P.Kujawa,H.Watanabe, F.Tanaka and F.M.Winnik, *Eur. Phys. J. E*, **17** (2005) 129.
- [4] Y.Okada, F.Tanaka and F.M.Winnik, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 244902.
- [5] P.Kujawa, F.Segui, S.Shaban, C.Diab, Y.Okada, F.Tanaka and F.M.Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 341.
- [6] Tanaka, F., *Polymer Physics—Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation*. Cambridge University Press: Cambridge, 2011.
- [7] 田中文彦, ソフトマターのための熱力学. 裳華房: 東京, 2008.
- [8] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 58.
- [9] Wolf, B. A.; Willms, M. M. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 2265.
- [10] de Gennes, P. G. *J. Phys. Lett.* **1976**, *37*, L59.
- [11] Brochard, F.; de Gennes, P. G. *Ferroelectrics* **1980**, *30*, 33.
- [12] Schild, H. G.; Muthukumar, M.; Tirrel, D. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 948.
- [13] Zhang, G.; Wu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1376.
- [14] Winnik, F. M.; Ottaviani, M. F.; Bossmann, S. H.; Garcia-Garibay, M.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6007.

- [15] Tanaka, F.; Koga, T.; Kojima, H.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1321.
- [16] Winnik, F. M.; Ottaviani, M. F.; Bossmann, S. H.; Pan, W.; Garcia-Gabay, M.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1993**, *26*.
- [17] Tanaka, F.; Koga, T.; Kojima, H.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2978-2989.
- [18] Kojima, H.; Tanaka, F. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5103.
- [19] Kojima, H.; Tanaka, F. *Soft Matter* to appear **2012**.
- [20] Tanaka, F.; Koga, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5913.
- [21] Tanaka, F.; Edwards, S. F. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1516; *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1992**, *43*, 247; 272; 289.
- [22] Koga, T.; Tanaka, F.; Kaneda, I.; Winnik, F. M. *Langmuir* **2009**, *25*, 8626.
- [23] Tanaka, F. *Langmuir* **2010**, *26*, 5374.

生細胞への低分子薬剤の担持とその移植医療への応用

岩田博夫^a、陳顥^a、出野翔^a、竹本直紘^a、寺村裕治^b

^a 京都大学再生医科学研究所

^b 京都大学放射性同位元素総合センター

1. 緒言

臓器移植や細胞移植では、それぞれが移植後、新しい環境に置かれるために種々の生体反応を引き起こす。例えば、細胞移植の代表例である1型糖尿病治療を目的とした膵臓のランゲルハンス氏島(膵島)移植においては、膵島を経門脈で肝臓内に移植する。この時、膵島表面が血液と接触し血液凝固が起こり、さらに、この血液凝固が炎症反応を引き起こし、移植膵島を死に至らしめると報告されている。また、臓器移植では、レシピエントへの移植後、血流を再開すると移植臓器の血管内に血栓が形成され、臓器移植が上手くいかなくなることがある。これは、今まで酸素の供給が途絶えていた臓器に急激に酸素が供給されることで、細胞内に種々の活性酸素が生成されることによる。活性酸素が血管内皮細胞を死に至らしめ、次いで血液凝固を引き起こす。これが再灌流障害である。本研究では、細胞表面修飾法を用い、これらの反応を防止することを試みた。

2. 実験

2.1. oligo(dA)₂₀-または oligo(dT)₂₀-conjugated PEG lipids の合成

oligo(dA)₂₀-または oligo(dT)₂₀-conjugated PEG-lipids (oligo(dA)₂₀-PEG-DPPE または oligo(dT)₂₀-PEG-DPPE) (Scheme 1(a))は既報の手法に従って合成した[1, 2]。

2.2. リポソームの準備

薬物担持リポソームの作製：EggPC (20 mg)をクロロホルム 3.0 mL に溶解し、ナスフラスコ中においてエバポレーターで吸引乾燥して EggPC 膜を形成した。EggPC 膜にアルガトロバン(0.1 mM)またはビタミン E(3 μM)の PBS 溶液 2 mL を添加して、室温で 3 時間攪拌しペシクルを形成した。懸濁液を順番にポアサイズ 0.8 μm (1 回)、0.22 μm (2 回)、0.1 μm (10 回) 膜を用いて濾過を行い、リポソームのサイズを整えた。リポソームのサイズは動的光散乱(DLS-7000; Otsuka Electronics Co., Ltd, Osaka, Japan)により測定した。リポソーム懸濁液を Sephadex G25 M カラムに通し、未封入薬物と分離した。留分は 1.0 mL ずつであり、留分ごとのアルガトロバンと脂質濃度をそれぞれ UV-VIS 吸光(331 nm) (DU 640; Beckman Coulter Inc., Brea, California, USA)と Phospholipids C-test Kit により定量した。リポソーム懸濁液に oligo(dT)₂₀-PEG-DPPE (0.5 mg/mL in PBS)を添加して室温で 2 時間インキュベートすることで、リポソーム表面に oligo(dT)₂₀ を導入した。

蛍光色素ラベル化リポソームの作製:EggPC (20 mg)をクロロホルム 2 mL に溶解し、蛍光ラベル化脂質(NBD-lipid) 0.4 mg を添加し(最終濃度 1.8 mol%)、上記の手法でリポソームを形成した(liposome-NBD)。リポソーム懸濁液に oligo(dT)₂₀-PEG-DPPE (0.5 mg/mL in PBS)を添加して室温で 2 時間インキュベートすることで、リポソーム表面に oligo(dT)₂₀ を導入した。

2.3. oligo(dA)₂₀ の細胞表面固定

CCRF-CEM 細胞を RPMI 1640 培地(10% FBS, 100 U/mL ペニシリン, 0.1 mg/mL ストレプトマイシン)中において、37°C、5% CO₂で培養。CCRF-CEM 細胞(1.0×10^6 cells)を遠心分離で回収し、oligo(dA)₂₀-PEG-DPPE (0.5 mg/mL in PBS) 溶液 25 μL 中、室温で 1 時間インキュベートした。細胞を PBS で洗浄し遠心分離で回収後、oligo(dT)₂₀-PEG-DPPE で修飾した oligo(dT)₂₀-liposome-NBD (25 mL, 10 mg/mL in PBS) の懸濁液を添加して、室温でさらに 10 分間インキュベートした。細胞を PBS で洗浄してから、培地 2 mL に懸濁して、共焦点型レーザー走査顕微鏡(FLUOVIEW FV50 0; Olympus, Tokyo, Japan)で観察した。また、フローサイトメトリー(FACS) (Guava EasyCyte Mini; Millipore, Billerica, MA, USA)での分析では、488 nm ダイオードの光源を使い、 5.0×10^4 個の細胞の蛍光強度を解析した。未処理の細胞を比較のため、同様に解析した。

2.4. DNA ハイブリダイゼーションによる臍島表面へのリポソーム固定

臍島は BALB/c マウス (6-7 wk old; Japan SLC, Shizuoka, Japan)の臍臓より、コラゲナーゼ消化法[3]を用いて分離した。臍島培養には RPMI 1640 培地(10% FBS, 100 U/mL ペニシリン, 0.1 mg/mL ストレプトマイシン)を用い、分離後 2 日間培養し、分離操作によるダメージから回復させた。このことにより細胞表面が滑らかになり表面修飾しやすい[4, 5]。臍島 100 個を集めて培地を除去し、oligo(dA)₂₀-PEG-DPPE (0.5 mL, 0.5 mg/mL in PBS)溶液を添加して室温で 1 時間インキュベート。臍島を洗浄してから、oligo(dT)₂₀-liposome-argatroban または oligo(dT)₂₀-liposome-NBD 懸濁液を 25 μL 添加、1 時間インキュベートした。最後にもう一度洗浄した。その後 liposome-NBD 固定化臍島については共焦点型レーザー走査顕微鏡で観察した。

2.5. 臍島細胞のリポソーム固定

トリプシン/EDTA 溶液(0.5 mg/mL)を 1.0 mL 臍島懸濁液(100 個)に添加、37°Cで 2 分間インキュベートした。ピペッティングにより単個細胞まで臍島を分解し、HBSS で洗浄した。(2. 4.)節同様にリポソーム固定を行い、共焦点型レーザー走査顕微鏡で経時観察を行った。Image J Version 1.37v により細胞断面の蛍光強度を測定し、細胞内部と細胞膜の蛍光強度変化を次式のように計算した。

$$\text{細胞膜蛍光強度} = (\text{面積}(M1 + M2)) / (\text{幅 } (L1 + L2))$$

細胞内部蛍光強度 = (面積 S) / (幅 SL1)

2.6. アルガトロバン活性測定

liposome-argatroban 固定化膵島(50 個)を培養培地(2 mL)中、37°Cでインキュベートし、所定の間隔ごとに上清 200 μL を回収した。上清回収ごとに新しい培地 200 μL を補填した。上清中の抗トロンビン活性を SensoLyte 520 Thrombin Activity Assay Kit により定量した。操作としてはサンプル 200 μL、希釈標準トロンビン溶液 25 μL、希釈基質 25 μL、そして Buffer 15 μL を混合して 37°Cで 1 時間インキュベート。反応停止液 (50 μL) 添加してから蛍光強度を測定 (excitation/emission = 490/520 nm) した。グループ間比較は Student's *t*-test により行った。p < 0.05 であれば統計学的に有意と判断した。統計分析は JMP 5.0.1J により行った。

2.7. アルガトロバン固定化膵島のインスリン分泌能評価

膵島を Krebs-Ringer 液で数回洗い、続けてグルコース濃度 0.1 g/dL、0.3 g/dL、0.1 g/dL の Krebs-Ringer 液で 1 時間ずつインキュベートした。上清を回収し、Enzyme-linked immuno-sorbent assay (ELISA)でインスリン濃度を評価した。

2.8. DNA ハイブリダイゼーションによる血管内皮細胞表面へのリポソーム固定

血管内皮細胞として正常ヒト臍帯静脈内皮細胞(HUVEC)を用い、ブレットキット EBM-2 で培養した。接着状態の HUVEC を PBS(+)で洗浄後、oligo(dA)₂₀-PEG-DPPE (0.5 mL, 0.1 mg/mL in PBS(+))を添加し、室温で 1 時間インキュベートした。PBS(+)で洗浄後、oligo(dT)₂₀-liposome-NBD 懸濁液を 0.5 mL 添加し、室温で 1 時間インキュベートすることで oligo(dT)₂₀-liposome-NBD 固定化 HUVECを得た。PBS(+)で洗浄した後、ブレットキット EBM-2 で培養を開始し、共焦点型レーザー走査顕微鏡で経時観察を行った。

3. 結果

3.1. 細胞移植への応用

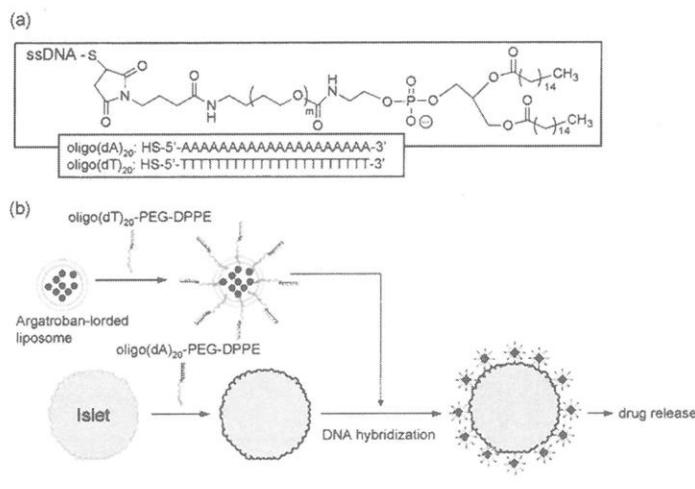
1 型糖尿病はインスリン産生膵臓 β 細胞が自己免疫反応により破壊されることで引き起こされる。1 型糖尿病の治療法として、膵ランゲルハンス島(膵島)の移植は安全かつ効果的な治療法として期待されており、15 年以上前から実際に医療現場で行われてきた。近年、移植法の改善、すなわち経門脈的に肝臓内に膵島を移植することと、免疫抑制剤の選択と投与法に工夫を加えたエドモントンプロトコルの導入により、インスリン離脱の割合と血糖値の安定性が大きく上昇した。しかしながら、未だ解決しなければならない問題が残されている。その一つが、膵島の経門脈移植後の初期段階で血液凝固とそれに引き続いて起こる炎症(instant blood mediated inflammatory response (IBMIR))により移植膵島の 50%以上が急激に死滅してしまうことである。このため患者一人に対してドナー数人分の膵島が必要である [6-10]。IBMIR 制御のため

に、デキストラン硫酸などの抗凝固剤やトロンビン阻害剤の静脈投与 [11-14]が試みられたが、全身の血液が固まりにくくなるため、出血の危険が高く臨床で使いにくい。本研究ではこの問題を解決するため、膵島表面にリポソーム化トロンビン阻害剤(アルガトロバン)を固定し、膵島近傍にアルガトロバンを徐放することを試みた。

3.2. リポソームの膵島表面への固定法の検討

Scheme 1.に膵島細胞表面への薬物含有リポソームの固定化方法を模式的に示した。まず、膵島を oligo(dA)₂₀-PEG-DPPE で処理することで、細胞表面に oligo (dA)₂₀ を導入する。この膵島に oligo(dT)₂₀-liposome を加えると、oligo (dA)₂₀ と oligo(dT)₂₀ とのハイブリダイゼーションにより、細胞表面に oligo(dT)₂₀-liposome が固定される。蛍光リポソームを用いたところ、Figure 1.(a)に示したように膵島表面から鮮明な蛍光が観察された。一方、膵島を oligo(dA)₂₀-PEG-DPPE で細胞を処理しなかった場合には、蛍光が観察されなかった。以上の結果より、蛍光リポソームが oligo(dT)₂₀ と oligo(dA)₂₀ のハイブリダイゼーションにより細胞表面に固定されたことが分かる。

膵島表面に導入されたリポソームの安定性を観察するために、蛍光リポソーム固定化膵島の培養を行い、所定時間ごとに顕微鏡で観察した。Figure 1.(a-d)に示したように、蛍光リポソームは細胞表面から徐々に消失し、6 時間経過後にはわずかな蛍光が見られるだけになった。



Scheme 1. Schematic illustration of immobilization of liposomes onto islet surfaces. (a) Chemical structure of DNA-PEG-lipid conjugate. (b) Schematic illustration of immobilization of liposomes onto islet surfaces via DNA-PEG-lipids. DNA-PEG-lipid anchored to the membrane through hydrophobic interactions between the alkyl chains of DNA-PEG-lipid and the lipid bilayer. Oligo(dT)₂₀ on liposomes hybridized with oligo(dA)₂₀ at the end of PEG chains on the islet surface.

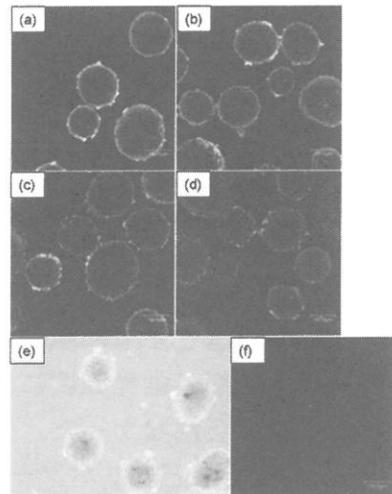


Figure 1. Immobilization of fluorescence-labeled liposomes on islet surface by DNA hybridization. Observation of liposome-immobilized islets at (a) 0 min, (b) 3 h, (c) 6 h, (d) 24 h and (e) 3 d of incubation in medium at 37°C. (f) Islets modified with oligo(dT)₂₀-liposome (NBD).

3.3. アルガトロバン封入りリポソームの膵島表面固定

ナスフラスコ内壁にコートされた脂質膜をアルガトロバン溶液で水和し、膜濾過することでアルガトロバン封入リポソームを得た。Sephadex G25 M カラムを通して、留分のアルガトロバンとリポソームの濃度をそれぞれ評価した。流出量に対する脂質とアルガトロバンの濃度を Figure 2.にプロットした。脂質のピーク 1 個とアルガトロバンのピーク 2 個がそれぞれ観察された。アルガトロバンの濃度の最高点と脂質濃度の最高点の時間が一致した。すなわち溶質時間の短いピークは、アルガトロバンとリポソームの複合体が溶出したピークである。未封入のアルガトロバンはカラムからの 7-15 mL の留分に見られた。

liposome-argatroban を oligo(dT)₂₀-PEG-DPPE と混合することで oligo(dT)₂₀-liposome-argatroban を得た。この oligo(dT)₂₀-liposome-argatroban を oligo(dA)₂₀-PEG-DPPE で修飾した臍島に添加した。臍島の形態は oligo(dT)₂₀-liposome-argatroban 修飾後 6 時間経過しても変化しなかった。

3.4. 臍島細胞上のリポソーム

oligo(dT)₂₀-liposome-NBD を臍島単個細胞上に固定し、共焦点型レーザー走査顕微鏡で観察した像を Figure 3.に示した。固定化直後は個々の細胞から NBD の蛍光が観察され、その後、細胞膜の蛍光強度は時間の経過とともに減少した。他方、細胞内部の蛍光強度には顕著な変化は見られなかった。この結果より、ほとんどのリポソームは細胞表面から脱落し、細胞内部には取り込まれていないと考えられる。

3.5. 臍島から放出されたアルガトロバンの抗トロンビン活性

liposome-argatroban を固定化した臍島を培地中で培養した。所定時間が経過するごとに培地を 0.2 mL 回収して、その抗トロンビン活性を測定した。Figure 4.に示したように、培地中の抗トロンビン活性は培養時間とともに高くなり、アルガトロバンが徐々に培地中に放出されたことがわかった。対して、未処理の臍島の抗トロンビン活

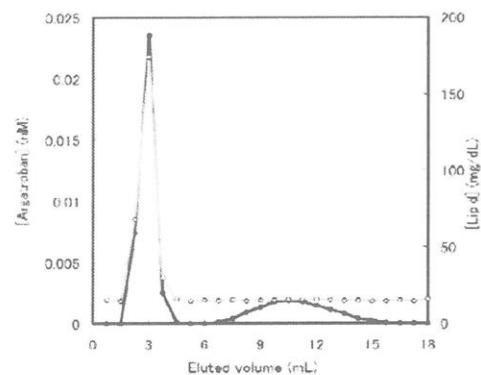


Figure 2. Elution profile of argatroban-loaded liposomes through a Sephadex G25 M column. The concentration of argatroban hydrate was estimated by UV-vis absorption spectra (331 nm) (●, left y-axis). The concentration of EggPC was estimated with the Phospholipids C-test Kit (○, right y-axis).

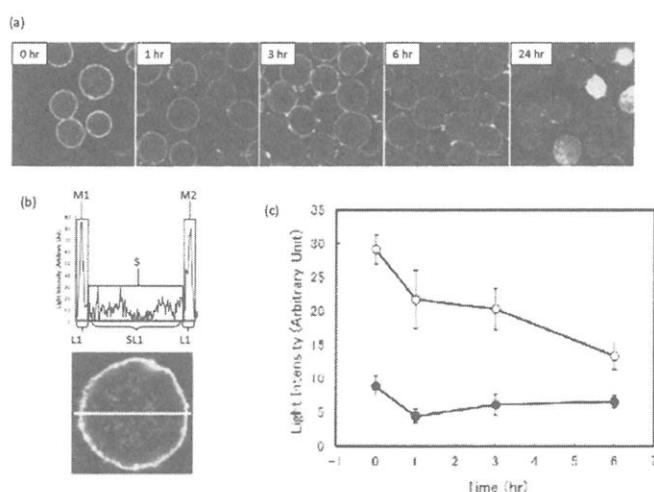


Figure 3. Immobilization of fluorescence-labeled liposomes on single cells dissociated from islets by DNA hybridization. (a); Fluorescence microscopic image of modified islet cells at 0 hr, 1 hr, 3 hr, 6 hr and 12 hr of incubation in medium at 37°C. (b); A line profile of fluorescence intensity across the cell. (c); Averaged light intensities at the cell membrane (○) and inside of cell (●). ($n = 10$).

性は著しく低かった。

3.6. 膵島のインスリン放出グルコース応答試験

膵島表面にリポソームを固定化することが膵島のインスリン分泌に与える影響を評価した。未処理膵島、oligo(dT)₂₀導入膵島、liposome-argatroban 固定化膵島の 3 種類について試験を行った[15]。Figure 5.に示すように、Krebs-Ringer 液のグルコース濃度が 1.0-3.0 g/L へ変化したとき、上記 3 群のいずれの膵島においても、インスリン分泌量が著しく増加し、グルコース濃度を標準値に戻したとき、インスリン分泌量も平常値に戻った。サンプル間の刺激指数に顕著な差はなかった。これより、表面修飾が膵島のインスリン分泌能に影響を与えないことが示された。

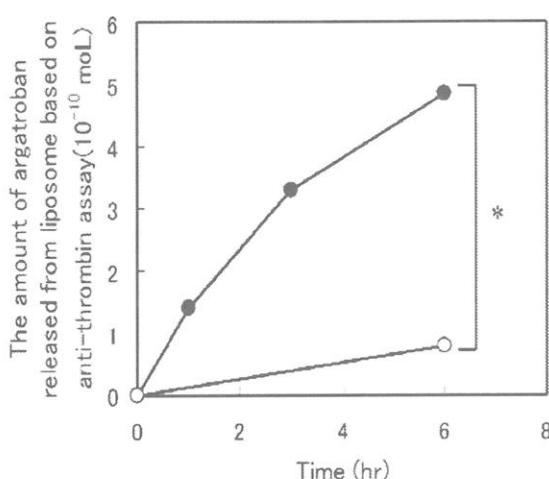


Figure 4. Antithrombin activity of argatroban released in the supernatant from oligo(dT)₂₀-argatroban-liposome immobilized islets (●) and untreated islets (○). During the incubation period, supernatant from the oligo(dT)₂₀-argatroban-liposome-immobilized islets was assayed for anti-thrombin activity. Results are expressed as mean ± standard deviation for $n = 4$. An asterisk represents a significant difference ($p < 0.05$) between two groups.

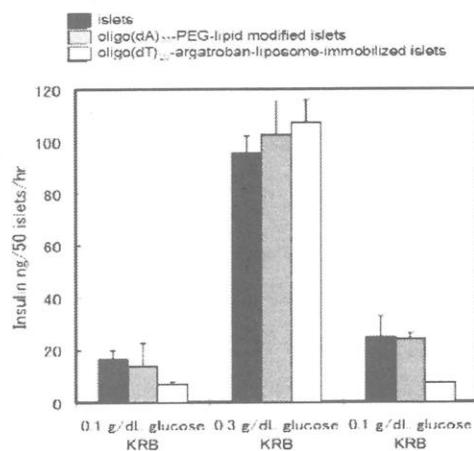


Figure 5. Glucose stimulation assays. Islets, oligo(dA)₂₀-PEG-lipid-modified islets, and argatroban-loaded liposome-immobilized islets (50 islets each) were incubated in solutions with different glucose concentrations for 1 h. The amount of insulin secreted from islets was determined by ELISA. Results are expressed as mean ± standard deviation for $n = 4$.

4.1 臓器移植への応用

臓器の再灌流障害を防止するため、上記細胞表面修飾法を用いて血管内皮細胞内へビタミン E などの還元剤を導入することを計画している。シャーレ上に培養した血管内皮細胞表面を oligo(dA)₂₀-PEG-DPPE で処理し、その後 oligo(dT)₂₀-liposome-NBD を固定化した。上から見た蛍光像と位相差像を Figure 6.(a)に示した。固定化直後では細胞膜に多少斑があるもののほぼ満遍なく蛍光が見られた。また、時間の経過とともに蛍光が顆粒状に見えた。Figure 6.(b)に示した縦断面蛍光像から、蛍光リポソームが時間の経過とともに細胞内に取り込まれるのが分かった。

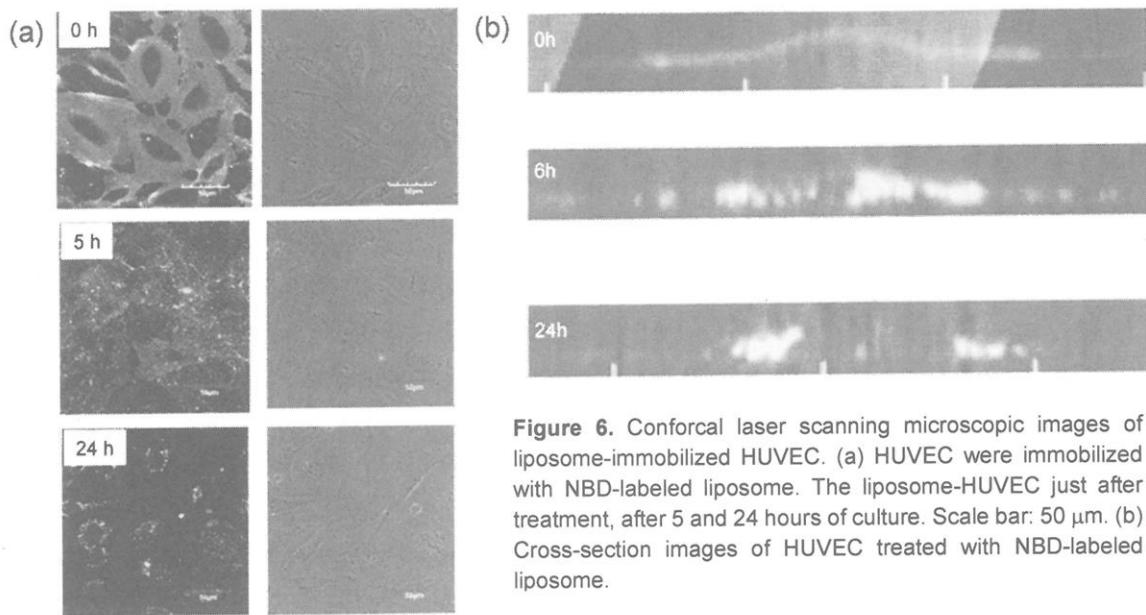


Figure 6. Confoal laser scanning microscopic images of liposome-immobilized HUVEC. (a) HUVEC were immobilized with NBD-labeled liposome. The liposome-HUVEC just after treatment, after 5 and 24 hours of culture. Scale bar: 50 μ m. (b) Cross-section images of HUVEC treated with NBD-labeled liposome.

4. 考察

Figure 1.で示したように、リポソームを ssDNA-PEG-lipids を使用して膵島表面に固定化することが可能であった。しかし、表面へ固定化後 6 時間程度で多くのリポソームが表面から消失してしまった。IBMIR から膵島を守るには抗凝固性が 1 日ほど維持される必要があるが、今回の実験系はわずかに速く放出されすぎた[16]。放出速度を最適化するためには脂質部位の炭素鎖の長さやリポソームを構成する脂質の構成を慎重に試験する必要がある。一方、表面修飾による膵島のインスリン分泌能への影響はほとんど見られなかった。移植膵島の近傍にアルガトロバンを放出して血液凝固を局地的に抑制できるという点においては有望である。しかし、細胞表面における薬剤の局地的な高濃度は細胞毒性を引き起こす可能性がある。細胞に悪影響を与えることなく、なおかつ十分な薬効を発揮できるように用いる脂質の種類やリポソームへの薬剤封入量を最適化することが大切である。

血管内皮細胞上に ssDNA-PEG-lipids を介して蛍光リポソームを固定したときは、膵島細胞とは異なり、Figure 6.(b)で示したように、多くの蛍光リポソームが細胞の中に取り込まれた。われわれの目的からすれば、好都合の結果であった。わずか 2, 3 の細胞にしか本方法を適用していないので、一般的な結論を導くことは出来ないが、膵島のように極めて活発にインスリンを分泌する細胞と、血管内皮細胞のように血液と組織との界面で物質の流れを制御している細胞の性質によるのかも知れない。細胞種による固定化したリポソームの運命の違いは、今後、本手法を種々の条件下で使用するときに十分注意しなければならない特性である。表面修飾物の運命と細胞の特性を関係づけるため、今後さらに多くの細胞を用いて検討する必要があるだろう。

5. 結言

低分子薬剤を封入したリポソームを DNA ハイブリダイゼーションにより細胞表面に固定化できた。本手法を用いることで、細胞移植また臓器移植で問題となっている

薬剤の好ましいデリバリーを行えるようになるであろう。

参考文献

- [1] T. Totani, Y. Teramura, H. Iwata, Immobilization of urokinase on the islet surface by amphiphilic poly(vinyl alcohol) that carries alkyl side chains, *Biomaterials* 29 (2008) 2878-2883.
- [2] Y. Teramura, H. Iwata, Bioartificial pancreas Microencapsulation and conformal coating of islet of Langerhans, *Adv. Drug. Deliv. Rev* 62 (2010) 827-840.
- [3] P.E. Lacy, M. Kostianovsky, Method for the isolation of intact islets of Langerhans from the rat pancreas, *Diabetes* 16 (1967) 35-39.
- [4] G.G. Pinkse, W.P. Bouwman, R. Jiawan-Lalai, O.T. Terpstra, J.A. Bruijn, E. de Heer, Integrin signaling via RGD peptides and anti-beta1 antibodies confers resistance to apoptosis in islets of Langerhans. *Diabetes*. 55 (2006) 312-317.
- [5] L. Rosenberg, R. Wang, S. Paraskevas, D. Maysinger. Structural and functional changes resulting from islet isolation lead to islet cell death. *Surgery*. 126 (1999) 393-398.
- [6] E.A. Ryan, J.R. Lakey, R.V. Rajotte, G.S. Korbett, T. Kin, S. Imes, A. Rabinovitch, J.F. Elliott, D. Bigam, N.M. Kneteman, G.L. Warnock, I. Larsen, A.M. Shapiro, Clinical outcomes and insulin secretion after islet transplantation with the Edmonton protocol. *Diabetes* 50 (2001) 710-719.
- [7] A.M. Davalli, L. Scaglia, D.H. Zangen, J. Hollister, S. Bonner-Weir, G.C. Weir, Vulnerability of islets in the immediate posttransplantation period. Dynamic changes in structure and function. *Diabetes* 45 (1996) 1161-1167.
- [8] D.J. Van der Windt, R. Bottino, A. Casu, N. Campanile, D.K.C. Cooper, Rapid loss of intraportally transplanted islets: An overview of pathophysiology and preventive strategies. *Xenotransplantation* 14 (2007) 288-297.
- [9] W. Bennet, B. Sundberg, C.G. Groth, M.D. Brendel, D. Brandhorst, H. Brandhorst, R.G.

- Bretzel, G. Elgue, R. Larsson, B. Nilsson, O. Korsgren, Incompatibility between human blood and isolated islets of Langerhans: A finding with implications for clinical intraportal islet transplantation? *Diabetes* 48 (1999) 1907-1914.
- [10] L. Moberg, H. Johansson, A. Lukinius, C. Berne, A. Foss, R. Källen, Ø. Østraat, K. Salmela, A. Tibell, G. Tufveson, G. Elgue, E.K. Nilsson, O. Korsgren, B. Nilsson, Production of tissue factor by pancreatic islet cells as a trigger of detrimental thrombotic reactions in clinical islet transplantation, *Lancet* 360 (2002) 2039-2045.
- [11] H. Johansson, A. Lukinius, L. Moberg, T. Lundgren, C. Berne, A. Foss, M. Felldin, R. Kallen, K. Salmela, A. Tibell, G. Tufveson, K.N. Ekdahl, G. Elgue, O. Korsgren, B. Nilsson, Tissue factor produced by the endocrine cells of the islets of Langerhans is associated with a negative outcome of clinical islet transplantation, *Diabetes* 54 (2005) 1755-1762.
- [12] H. Johansson, M. Gotoa, A. Siegbahn, G. Elguea, O. Korsgren, B. Nilsson, Lowmolecular weight dextran sulfate: A strong candidate drug to block IBMIR in clinical islet transplantation, *Am. J. Transplant* 6 (2006) 305-312.
- [13] L. Ozmen, K.N. Ekdahl, G. Elgue, R. Larsson, O. Korsgren, B. Nilsson, Inhibition of thrombin abrogates the instant blood-mediated inflammatory reaction triggered by isolated human islets: Possible application of the thrombin inhibitor melagatran in clinical islet transplantation, *Diabetes* 51 (2002): 1779-1784.
- [14] J.L. Contreras, C. Eckstein, C.A. Smyth, G. Bilbao, M. Vilatoba, S.E. Ringland, C. Young, J.A. Thompson, J.A. Fernández, J.H. Griffin, D.E. Eckhoff, Activated protein C preserves functional islet mass after intraportal transplantation: a novel link between endothelial cell activation, thrombosis, inflammation, and islet cell death, *Diabetes* 53 (2004) 2804-14.
- [15] S.L. Howell, K.W. Taylor, Potassium ions and the secretion of insulin by islets of

Langerhans incubated in vitro, Biochem. J. 108 (1968) 17-24.

[16]Dr. Paul Johnson private communication.

高分子ブレンドを用いたアルミナ粒子の分散制御と3次元構造観察

高橋雅興・武村健太・西川幸宏

Masaoki Takahashi, Kenta Takemura, Yukihiro Nishikawa

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

高分子材料の高性能化・高機能化の目的で、高分子にフィラーを添加する試みが広く行われている。軽量化や低コスト化および脆性の抑制のためには、フィラーの添加量が少ない方が有利であり、フィラーの分散を制御することで、材料物性を最適化することが望まれる。そのため、様々なフィラーの分散制御法と分散状態の解析法が研究されているが¹⁾⁻¹³⁾、3次元的な分散状態の観察と粘弾性の相関を研究した例はほとんどない。本研究では、高分子ブレンドの共連続構造を用いたアルミナ粒子の分散制御とネットワーク形成を行い、X線CTを用いて3次元構造を観察した。ポリスチレン(PS)/ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブレンド中で、アルミナ粒子がPMMA相に局在化することを見出した。さらに、フィラー添加と溶融混練の順番およびその後のアニールを工夫することで、アルミナ粒子を共連続構造の界面へ局在化する方法も発見した。この界面への局在をX線CTで追跡し、3次元構造を明らかにする。また、アルミナ粒子の局在に伴うコンポジットの粘弾性の変化を測定し、3次元構造の変化と関連づける。このようなX線CT観察と粘弾性測定の結果に基づいて、アルミナ粒子の局在のメカニズムを議論する。

非相溶性高分子ブレンドで界面張力が比較的小さく、体積組成が50/50付近で、混合条件における成分の粘度が近い場合、共連続構造が生成する¹⁴⁾⁻¹⁷⁾。2成分が互いに交差せずにネットワークとなる特異な構造は、2次元の電子顕微鏡観察ではほとんどわからない。陣内らは、臨界組成の高分子ブレンドについてスピノーダル分解後期過程における共連続構造を、共焦点レーザースキャン顕微鏡を用いて3次元観察した¹⁸⁾。3次元細線化による構造解析の結果、ネットワークの分岐点における分岐数は85%が3であること、分岐点間距離の分布は非常に広いことを見出した¹⁸⁾。最近、西川らは無染色・非破壊で高分子ブレンドの3次元構造を観察できる、高コントラストX線CTの装置を開発した^{19),20)}。本装置を用いて、これまで無染色ではほとんど観察が不可能であった高分子ブレンドの相分離構造の3次元観察に成功した^{19),20)}。共連続構造は、構造・物性の基礎的な研究が興味あるばかりでなく、高強度や機能性を付与できるという意味で、工業的な応用も図ることができる。例えば、共連続構造中の1成分中にナノカーボンやセラミックス微粒子などを局在化させれば^{1),2),21)}、非常に少ない充填量で導電性・熱伝導性などの機能性発現の可能性がある。高い導電性を生かせば、高性能の電磁波吸収体を創製することも可能となる²²⁾。

本研究の目的は、共連続構造をもつポリマーブレンドの相分離構造を利用したアルミナ粒子の分散制御法を提案することであり、具体的には次の3つを課題とした。

- 1) 3次元ネットワークを形成し、X線CTにより3次元構造観察を行う。
- 2) 3次元構造と粘弾性との相関を明らかにする。
- 3) 1)、2)に基づいてネットワーク形成のメカニズムを解明する。

2. 実験

2.1 試料

試料として、ポリスチレンPS(重量平均分子量Mw=200k)、ポリメタクリル酸メチルPMMA(Mw=35k、またはMw=85k)、および平均粒子直径45μmあるいは5μmのアルミナ粒子Al₂O₃(電気化学工業製)を用いた。それぞれ90°Cにて24時間真空乾燥した後、井元製作所製の微量二軸混練機IMC-165Fを用いて、PS/PMMA(重量比50/50)と所定量のアルミナ粒子を200°C、10rpmの条件で3回混練し、PS/PMMA/Al₂O₃のペレット状試料を得た。得られたペレット状試料を200°C、5MPaでプレス成形して、ディスク試料(厚み1mm、直径25mmおよび20mm)を得た。プレス成形と同時に相分離構造を成長させるため、所定の時間のアニールを行った。共連続構造のドメインサイズができるだけそろえて比較するときは、アニール時間を変えることによって調整した。PMMA/Al₂O₃とPS/Al₂O₃のアニール時間は、動的粘弾性が平衡状態となる時間として決定した。

本実験では10rpmと低速で混練しているが、それでも分子鎖の切断による分子量低下や粘度低下は避けられない。本報告のPSとPMMAの平均分子量と粘度は、コンポジットと同じ条件(200°C、10rpm、3回混練)でPSのみあるいはPMMAのみを混練した後、測定した値を掲載している。

2.2 測定

X線CT(Beamsense製FLEX-M863-CT)により非破壊かつ無染色で3次元構造観察を行った。Bohlin Gemini HRnano(Malvern社製)およびAR-1000(TA-Instruments社製)を用いて、直径25mmあるいは20mmパラレルプレート、200°C、角周波数 $\omega = 10^2 \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ の条件で貯蔵弾性率G'、損失弾性率G''の角周波数依存性を測定した。G', G''の時間依存性は、200°C、 $\omega = 0.1 \text{ s}^{-1}$ で調べた。また、各試料についてG', G''のひずみ依存性を測定し、測定値がひずみによらない線形範囲で実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 PMMA相内への局在化

次ページ図1は、200°CでPS(200k)、PMMA(35k)、Al₂O₃(45μm, 0.5vol%)を同時に混練し、21600sのアニールを行った試料のX線CTによる三次元画像である。成分のコントラストは構成元素のX線吸収係数と密度で決まる^{19),20)}。X線吸収係数は原子番号の大きい元素ほど大きく、その元素を含む成分ほど光って見える。すなわちアルミナ(白)>PMMA(灰色)>PS(黒)と観測される。これよりアルミナ粒子はPMMA相に選択的に局在していることがわかる。アルミナ粒子は表面に-OH基を有するためPMMA相と親和性がよく、PMMA相に局在すると考えられる。

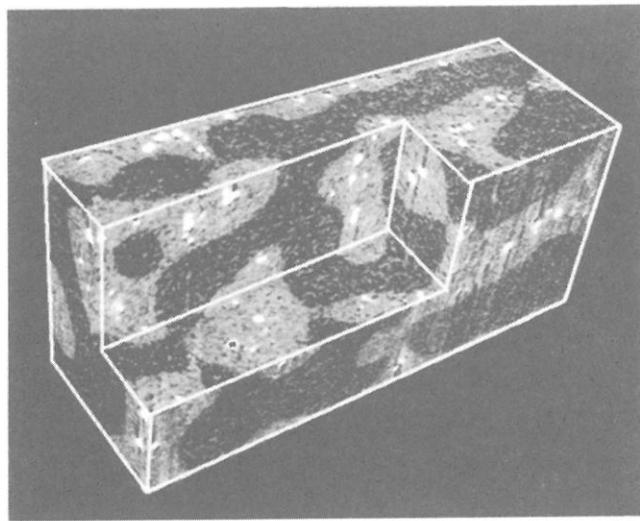


図 1 PS/PMMA/Al₂O₃(45μm, 0.5vol%)コンポジットの3次元X線CT画像。

Al₂O₃(白), PMMA相(灰色), PS相(黒)。200°Cで21600sアニール後。

試料サイズは1mm×1mm×2.5mm.

ここでアルミナ粒子の局在について議論する。熱力学的平衡論からいえば、最も重要なのはアルミナ/高分子間の界面エネルギーである。アルミナ/高分子間の界面エネルギーの計算には、アルミナの表面エネルギー γ の分散力成分 γ^d と極性力成分 γ^p が必要である ($\gamma = \gamma^d + \gamma^p$)。アルミナの表面エネルギーの文献は少なく孫引きが多いが、オリジナルの報告値と思われるものは文献23)にあり、

$$\gamma^d = 100 \text{ mJ/m}^2, \quad \gamma^p = 538 \text{ mJ/m}^2$$

である。いずれにしてもアルミナは極性 $\chi^p (= \gamma^p/\gamma)$ が非常に高い ($\chi^p = 0.84$)。 χ^p が高いことから PMMAとの親和性が示唆されるが、実際次式からアルミナ/高分子間の界面エネルギー γ_{12} を評価しても

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

アルミナ/PMMA間のエネルギーの方が低くなる。

$$\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PMMA}) = 443 \text{ mJ/m}^2, \quad \gamma(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}) = 470 \text{ mJ/m}^2$$

一般に、高分子ブレンド中における微粒子の局在の原因については、界面エネルギー、微粒子表面への屈曲性高分子鎖の吸着(エントロピー損の少ない相への局在)や成分の粘度(粘度の低い相への局在)などが考えられる^{1),2),7),10),12),21),24)}。実際には非平衡状態での微粒子の局在を扱っている場合が多く、この場合は混合の方法や混合の条件(速度・時間)、アニールの有無・時間などがむしろ重要となる^{7),10),12),21)}。本研究の場合、混練後の200°Cにおけるゼロせん断粘度 η_0 の比は $\eta_0(\text{PMMA})/\eta_0(\text{PS}) = 2.3$ となっており、PMMAの方が粘度が高いが、この程度の粘度比であれば微粒子の局在に影響を及ぼしていないことがわかる。また、PS鎖もPMMA鎖も共に屈曲性はやや劣り、屈曲性に大きな差がないことから、エントロピー損の影響も小さい。さらに、

この局在はアニール中におけるアルミナ粒子の熱運動（拡散）で起こるのではないことは、次の議論から明らかである。アルミナ粒子は大きく、PS や PMMA の粘度は高いので、アニール中の並進拡散距離はきわめて小さい。剛体球の並進拡散係数 D は、粒子の半径を a 、ボルツマン定数を k_B 、絶対温度を T として次式で表される。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 a} \quad (2)$$

拡散距離は、 t を拡散時間（アニール時間）として

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6Dt} \quad (3)$$

となる。 200°C における粘度は $\eta_0(\text{PS}(200\text{k})) = 1630 \text{ Pas}$, $\eta_0(\text{PMMA}(35\text{k})) = 3810 \text{ Pas}$ であり、PS 中および PMMA 中の拡散距離はそれぞれ 35nm , 23nm ときわめて小さい。

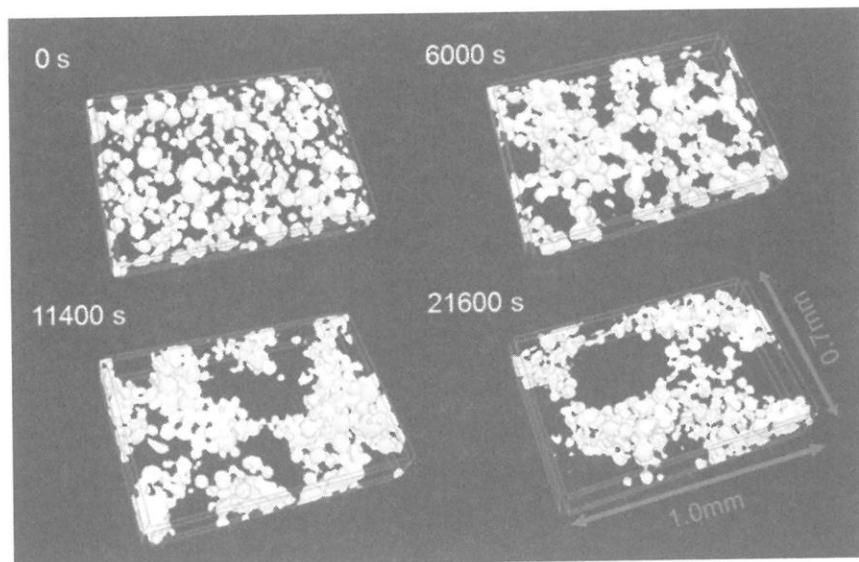


図 2 PS/PMMA/Al₂O₃(45μm, 20vol%)コンポジットの3次元X線CT画像。
200°Cにおけるアニール時間を図中に示す。アルミナ粒子のネットワーク構造だけを見ている。

図 2 に、X 線 CT で観察した共連続 PS(200k)/PMMA(35k) ブレンド中のアルミナ粒子 (45μm, 20vol%) の凝集構造の時間変化を示す。アルミナ粒子が 20vol%と多くなると、アルミナ粒子の高い輝度のため、コントラストを高めた本装置といえども、X 線 CT では PS, PMMA の相分離構造は大変見えにくくなる。PMMA 相へのアルミナ粒子の局在は、PS 相をシクロヘキサンでエッティング後、SEM で確認している。またエッティングした PS 相にアルミナ粒子が含まれていないことも SEM で確認している。

アルミナ粒子はアニール前ではランダムに分散しているが、アニールすることで共連続構造の PMMA 相中に局在し、ネットワークを形成することがわかる。3 次元的なアルミナ凝集構造の粗密の変化からネットワーク形成に必要な最短アニール時間

が推測でき、20vol%の系では6000 s程度となる。

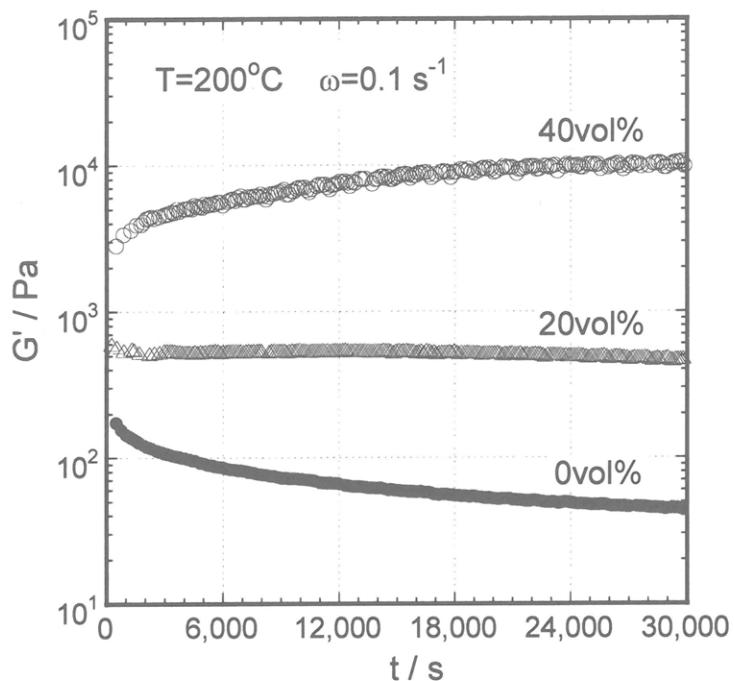


図3 PS/PMMA/Al₂O₃(45μm)コンポジットの貯蔵弾性率 G' の時間依存性。

図3に、PS/PMMA/Al₂O₃(45μm)系の200°Cにおける貯蔵弾性率 G' の時間依存性を示す。角周波数 ω は 0.1 s⁻¹ であるが、この角周波数における G' には、アルミナのネットワーク構造と PS/PMMA 共連続構造の界面の両方が寄与する。アルミナ粒子を充填していない系では、ブレンドの界面積が減少することで G' が減少する。一方、アルミナ粒子を 40vol% 充填した系では、ブレンド界面積の減少による G' の減少よりアルミナ粒子のネットワーク形成による G' の増加が上回って、 G' は時間と共に増加する。中間の 20vol% 充填系では、ブレンド界面積の減少とアルミナのネットワーク形成による G' の変化がちょうどつりあって、 G' の時間依存性がほとんどないように見える。

3.2 ブレンド界面への局在化

ブレンド界面のような狭い領域にアルミナを集められれば、より少ないアルミナ量でパス形成が可能となり、ネットワーク形成が容易になると考えられる。界面厚みを考えればアルミナ粒子は小さい方が良いが、小さすぎると PMMA 相に入りやすいと考えられる。X 線 CT で観察が可能な範囲も考慮して、アルミナ粒子の直径が 5μm のものを使用した。PMMA の粘度を高くすることによって、アルミナ粒子が PMMA 相に入るのをブロックできると考えられるが、あまり粘度を上げすぎると PS との重量比を調整しても共連続構造を形成しにくくなる（粘度の低い PS 相が広がりやすくなつて海島構造となる）。共連続構造を形成する範囲で PMMA の分子量を高くし($M_w =$

85k)、粘度比を $\eta_0(\text{PMMA})/\eta_0(\text{PS}) = 16$ とした。PS/PMMA/Al₂O₃(5μm) を同時に混練すると、ブレンド界面にとどまるアルミナもあるが、多くのアルミナ粒子は PMMA 相に局在することがわかった。以上を考慮して、次項に述べる方法で界面への局在を実現した。

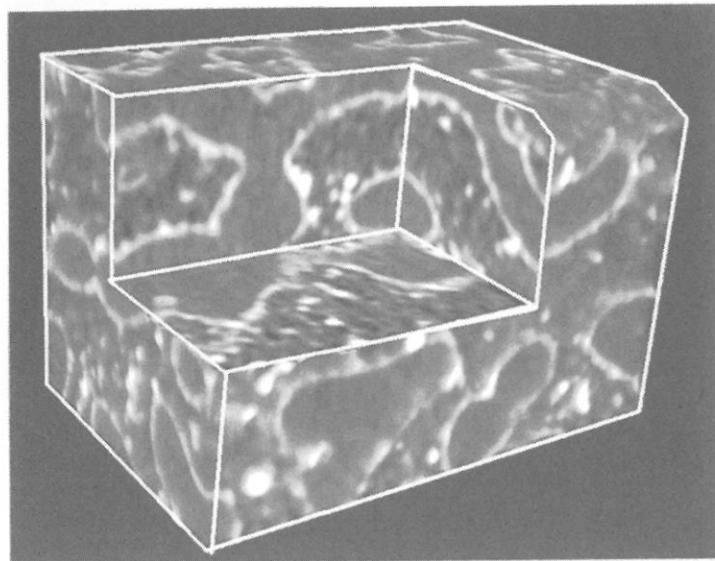


図4 PS と Al₂O₃ を先に混練しその後 PMMA と混練した PS/PMMA/Al₂O₃(5μm, 5vol%) コンポジットの 3 次元画像。200°C, 25200s アニール。サイズは 0.7mm × 0.7mm × 1mm。

図4に、PS(200k) と Al₂O₃(5μm) を先に混練した後、PMMA(85k) を加えて混練し、25200s アニールした試料の 3 次元 X 線 CT 画像を示す。この試料においては、アルミナ粒子の一部は PS 相に残存しているが、多くはポリマーブレンドの界面に局在している。図2 および SEM 観察によれば、アルミナ粒子はブレンド共連続構造の粗大化時に PS 相内から PMMA 相内へ移動するよう見える。アルミナ粒子自身の並進拡散運動はきわめて遅いので、ブレンド界面の移動（相構造の粗大化）で界面がアルミナ粒子と接触したとき、アルミナ粒子が PMMA 相にとらえられる（移動する）と考えられる。一方、図4 の系では PMMA の分子量を増加させたことによって PMMA の粘度が大幅に上昇し、PMMA 相へのアルミナ粒子の移動が抑制されている。図4 の試料では PMMA/PS の粘度比が 16 と非常に高いため、PS 相中の PMMA 近傍、すなわちブレンド界面にアルミナ粒子がトラップされたと考えられる。図4 のようにアルミナ粒子がブレンド界面付近にトラップされた場合は、共連続構造の粗大化は抑制される。

次ページ図5に、PMMA(85k) と Al₂O₃(5μm) を先に混練した後、PS(200k) を加えて混練し、25200s アニールした試料の 3 次元画像を示す。図5は図4と同じ組成の組み合わせであるが、PMMA とアルミナ粒子を先に混練すると、元々 PMMA と親和性がよいアルミナ粒子は PMMA 相から移動しない。

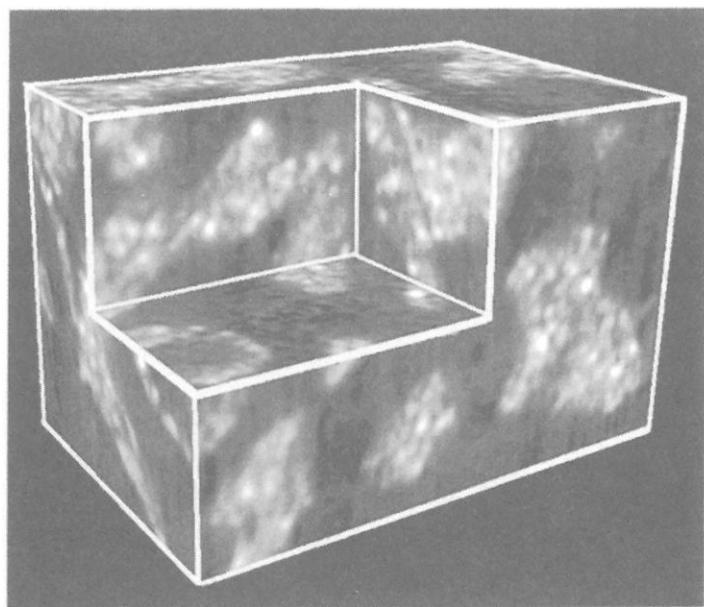


図5 PMMA と Al_2O_3 を先に混練しその後 PS と混練した PS/PMMA/ Al_2O_3 (5 μm , 5vol%) コンポジットの3次元画像。200°C, 25200s アニール。サイズは 0.7mm × 0.7mm × 1mm。

アルミナ粒子がブレンド界面に局在化する試料(図4)とPMMA相内から移動しない試料(図5)の貯蔵弾性率 G' の時間依存性を図6に示す。図4、図5では $t = 25200\text{s}$ であり、図6では G' がそれぞれ上昇途中と下降途中に相当する。図6からアルミナ粒子がブレンド界面へ局在化してネットワーク形成が進むにつれて、 G' が大きく上昇することがわかる。一方、アルミナ粒子がPMMA相内から移動しない場合は相構造の粗大化が進み、ブレンド界面積の減少により G' が減少する。

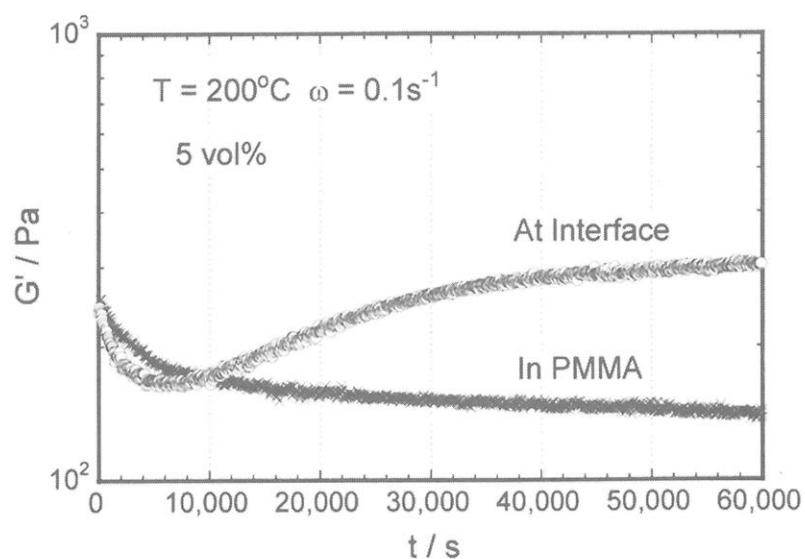


図6 PS/PMMA/ Al_2O_3 (5 μm , 5vol%) の貯蔵弾性率 G' の時間依存性。

4. 結 論

共連続構造を有する PS/PMMA ブレンド中におけるアルミナ粒子の分散状態を X 線 CT で 3 次元観察した。ブレンド中のアルミナ粒子の局在とネットワーク形成に関し、以下の結論を得た。

(1) PMMA 相への局在 :

表面に -OH 基を有するアルミナ粒子は、極性の高い PMMA と親和性がよい。PS/PMMA/Al₂O₃ を同時に混練後アニールするとアルミナ粒子は PMMA 相に局在する。ただし、PMMA/PS の粘度比を 16 と高くすると、一部のアルミナ粒子は界面付近に存在する。アルミナ粒子を確実に PMMA 相に局在させたい場合は、アルミナを先に PMMA と混練し、その後 PS と混練すればよい。ただし、アルミナは常に PMMA 相内にあるので相分離構造の粗大化はあまり抑制されない。

(2) ブレンド界面への局在 :

直径 5 μm のアルミナ粒子を用い、PMMA/PS の粘度比を 16 とし、PS とアルミナを混練後、PMMA を加えて混練し、長時間のアニールを行うことによってブレンド界面への局在を実現した。共連続構造の粗大化に伴うブレンド界面の移動により、界面と接触したアルミナが PS 相から PMMA 相へ移動しようとしたと考えた。高い PMMA の粘度でこれがブロックされると、ブレンド界面でアルミナ粒子が濃縮され界面への局在が起こることを示唆した。

(3) ネットワーク形成と粘弾性の相関 :

アルミナの局在によりネットワーク形成が進むと、低周波数側の貯蔵弾性率 G' が時間と共に増大する。共連続構造の粗大化によりブレンドの界面積が減少すると G' は減少する。ブレンド界面へのアルミナ粒子の局在によって、アルミナ粒子のネットワーク形成が飛躍的に進み、共連続構造の粗大化が大幅に抑制されると、G' は時間と共に顕著に増大する。

本報告で提案した、高分子ブレンド中の微粒子の分散制御法は、ナノカーボンなどの導電性フィラーに即応用できる。ナノカーボンでは数 nm の距離に粒子が近づくと電子が飛び、導電性パスの形成で一気に導電性が発現するので（導電性パーコレーション）、高分子ブレンド界面へのナノカーボンの局在は特に効果が大きいと考えられる。

謝 辞

アルミナ粒子を提供いただき、アルミナ粒子に関する情報をご教示いただいた電気化学工業株式会社にお礼申し上げる。

文 献

- 1) M. Takahashi, S. Osawa, H. Jinnai, H. Yamane and H. Shiomi, *J. Soc. Rheology, Japan*, **35**, 1 (2007).
- 2) 高橋雅興, 木村和樹, 須藤拓也, 大澤智, 日本化学繊維研究所講演集, **65**, 66 (2008).

- 3) D. Nwabunma, T. Kyu, eds., "Polyolefin Composites", John Wiley (2008).
- 4) P. Knauth, J. Schoonman, eds., "Nanocomposites: Ionic Conducting Materials and Structural Spectroscopies", Springer (2008).
- 5) T. A. Vilgis, G. Heinrich and M. Kluppel, "Reinforcement of Polymer Nano-Composites: Theory, Experiments and Applications", Cambridge Univ. Press (2009).
- 6) R. K. Gupta, E. Kennel and K-J. Kim, eds., "Polymer Nanocomposites Handbook", CRC Press (2010).
- 7) V. Mittal, ed., "Polymer Nanotube Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications", Scrivener Publishing and John Wiley (2010).
- 8) J. K. Nelson, ed., "Dielectric Polymer Nanocomposites", Springer (2010).
- 9) S. Thomas, R. Stephen, eds., "Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications", John Wiley (2010).
- 10) B. P. Grady, "Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties and Applications", John Wiley (2011).
- 11) P-C Ma, J-K Kim, "Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement", CRC Press (2011).
- 12) V. Mittal, editor, "Advances in Polyolefin Nanocomposites", CRC Press (2011).
- 13) V. Mittal, ed., "Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites", Cambridge Univ. Press (2011).
- 14) L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser (1990).
- 15) R. G. Larson, "The Structure and Rheology of Complex Fluids", Chap. 9, Oxford University Press (1999).
- 16) C. Harrats, S. Thomas and G. Groeninx, eds., "Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces", CRC Press (2006).
- 17) A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau and S. Thomas, eds., "Handbook of Multiphase Polymer Systems", Vol. 1, John Wiley (2011).
- 18) H. Jinnai, H. Watashiba, T. Kajihara, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.*, **119**, 7554 (2003).
- 19) 西川幸宏, 太田直秀, 小升雄一朗, 高橋雅興, 材料, **60**, 29 (2011).
- 20) 高橋雅興, 西川幸宏, 日本接着学会誌, **47**, 453 (2011).
- 21) F. Fenouillot, P. Cassagnau and J.-C. Majeste, *Polymer*, **50**, 1333 (2009).
- 22) 高橋雅興, 西川幸宏, 向井夏彦, 石川隆士, 木村和樹, 日本化学繊維研究所講演集, **67**, 78 (2010).
- 23) W. A. Dukes, R. A. Gledhill and A. J. Kinloch, in "Adhesion Science and Technology", L. H. Lee ed., p. 597, Plenum Press, New York (1975).
- 24) G. Wu, S. Asai, M. Sumita and H. Yui, *Macromolecules*, **35**, 945 (2002).

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 69

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol. 69, 2012)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto, Japan

日本化学纖維研究所 第69回講演集

2012年2月20日 印刷
2012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. 69

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 69)

March 2012