

ISBN 0368-6280

公益財団法人
日本化学繊維研究所

講 演 集

第 72 集

2015 年 3 月

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol.72
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol.72)
March 2015

公益財団法人 日本化学繊維研究所 概要

【沿革・目的・背景】

本財団は、繊維商社社長（当時）伊藤萬助氏による旧京都帝国大学への寄付金 20 万円を基に、化学繊維の学術と産業の振興を目的として 1936 年 9 月 1 日に同大学内に設立された。爾来 76 年にわたり、旧民法に基づく財団法人として、代々の京大総長を理事長に招き、その活動を継続してきた。2008 年の新法人法の施行に伴い、2013 年 4 月 1 日より、京都大学とは形式的に独立した公益財団法人として生まれ変わり、現在に至っている。

本財団の目的と事業内容は時代とともに変化した。現在は、広く高分子科学分野の学術及び科学技術の振興を目的とし、当該分野における研究成果の公開及び専門知識の普及、産学間及び国際間の学術交流、並びに研究教育の支援に関する下記の諸事業を行っている。

上記の歴史的経緯が示すとおり、本財団は、京都大学の繊維・高分子関連分野（旧工学部工業化学教室・繊維化学教室、現大学院工学研究科高分子化学専攻・材料化学専攻および両専攻の協力研究室）と不可分の連携関係にあり、また、現京都大学の高分子科学研究者を主要メンバーとする非営利学術組織 Kyoto Institute of Polymer Science (KIPS) とも連携・協力関係にある。一方、産業界からは、財団の維持会員企業として年会費（寄付金）の拠出を受けている。これらの連携・協力と支援が、本財団の一貫した背景をなしている。

【主な事業内容】

（１）日本化学繊維研究所講演会および同講演集

本講演会および講演集は、歴史的には、櫻田一郎先生によるビニロンの発明や堀尾正雄先生の二浴緊張紡糸法の発明など、往年の京大学派が産み出した数々の輝かしい研究成果に関し、その逸早い発表の場を提供するという貴重な使命を果たしてきた。

現在は、上記の京都大学高分子関連研究室の担当教授を網羅する講師陣と関連産業界から招く特別講師による、毎年 1 回の公開学術講演会の開催及びその詳録（講演集）の刊行により、高分子科学に関する最新の研究成果等を一般に公開している。講演会終了後の懇親会は、産・学・市民交流の場となっている。

（２）国際研究集会

上記の KIPS および京都大学高分子化学専攻との連携の下で、2 年に 1 回の頻度で国際高分子研究集会を開催し、最新研究情報の交換と緊密な学術交流を行っている。パートナーとなる国外の特定の大学または研究組織との共同による、連続 2 回（初回は京都、第 2 回は相手方都市で）の開催を原則とし、講演と講演予稿集を公開している。

（３）若手研究集会

高分子科学の先導的研究者の養成と持続的な学術振興を目的とし、KIPS の若手メンバーを運営主体として京都地域内外の若手研究者を招き、2 年に 1 回の頻度で開催している。

（４）研究者育成講座：KIPS 高分子講座

企業の若手研究者を主な対象とする通年の講座。KIPS の教授メンバー約 20 名が、初級者にも理解しうる基礎から最先端の応用に至る幅広い領域についての専門知識と学術情報を、延べ 20 余回にわたって平易に解説する。若手研究者の育成のみならず、産学間の交流と連携を推進するための持続的ネットワークの形成を目指している。

（５）研究助成（公募型）

京都府、滋賀県及び奈良県下の大学の繊維・高分子化学分野における先端的な研究に対して、公募によって申請のあった研究について、有識者からなる選考委員会に諮り、申請資金の全部または一部を助成している。

公益財団法人 日本化学繊維研究所 講演会 (第 72 回)

(第 72 回講演会：平成 26 年 11 月 11 日 京都大学桂キャンパス・桂ホール)

0. 特別講演	循環型社会形成に向けたリサイクル技術の役割	…	4
	帝人株式会社 高機能繊維事業本部 高機能繊維技術戦略部技術戦略チーム長 森島 一博 (川村 兼司)		
1.	ポリマー末端ラジカルの反応性	…	33
	京都大学化学研究所 ○山子 茂、中村 泰之、荻原 祐		
2.	次世代の高分子薄膜太陽電池を目指して	…	38
	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、辨天 宏明		
3.	ナノレベルでサイズ制御した分子集合体とマウスでの免疫応答	…	46
	京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 ○木村 俊作、大前 仁、小畑 広明、金 哲柱		
4.	金属触媒による精密ラジカル重合と機能性高分子の精密合成	…	52
	京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○澤本 光男、大内 誠、寺島 崇矢		
5.	脂質二分子膜上への細胞接着	…	60
	京都大学再生医科学研究所 ○岩田 博夫、有馬 祐介		
6.	固体状態で発光する元素ブロック高分子材料の創出	…	68
	京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○中條 善樹、田中 一生、吉井 良介 廣瀬 周、末永 和真		
7.	会合性高分子によるコロイド分散系のレオロジー制御	…	74
	京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 古賀 毅		
8.	多糖ナノゲル架橋ハイブリッド材料の設計と機能	…	80
	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 向井 貞篤、佐々木 善浩		
9.	半屈曲性環状高分子の散乱関数. II. Daniels 近似	…	86
	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		
10.	糖応答性ハイドロゲルを用いた 3 次元培養基材の調製	…	90
	京都大学再生医科学研究所 ○田畑 泰彦、有本 晃佑、山本 雅哉		
11.	光応答性共役ポリマーナノ粒子からなる白色発光体の創成	…	95
	京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○赤木 和夫、渡辺 和誉、松下 哲士		
12.	LRP 法による高分子量ブロック共重合体の合成と構造形成	…	101
	京都大学化学研究所 ○辻井 敬亘、許 書堯、石毛 亮平、大野 工司		
13.	高分子の流動誘起結晶化：分子量の役割	…	106
	京都大学化学研究所 ○金谷 利治、前出 忠彦、村上 桃子 高橋 伸明、井上 倫太郎、西田 幸次		
14.	からみ合いの数の多い高分子液体の非線形粘弾性	…	112
	京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 ○瀧川 敏算、堀中 順一、壁谷 拓海、中井 暉		

公益社団法人 日本化学繊維研究所 第72回講演会 特別講演
2014年11月11日（火）於 京都大学桂キャンパス・桂ホール

循環型社会形成に向けたリサイクル技術の役割

帝人株式会社
高機能繊維事業本部
高機能繊維技術戦略部 技術戦略チーム長

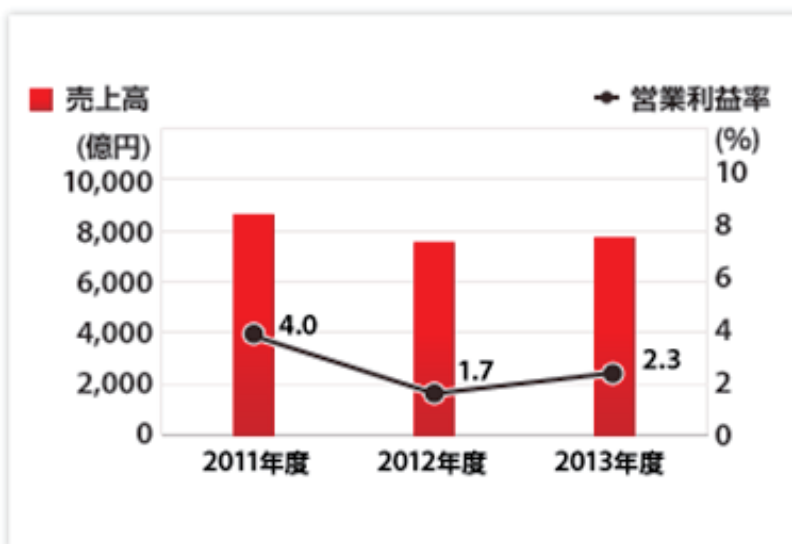
森島 一博

1. 帝人の企業紹介
2. 環境問題と化学繊維
3. ポリエステルのリサイクル
4. 繊維to繊維リサイクル「エコサークル®」の紹介
5. 排出者と処理者との有効な連携に向けて
6. 取組内容-具体的事例-
7. 終わりに

事業グループ構成

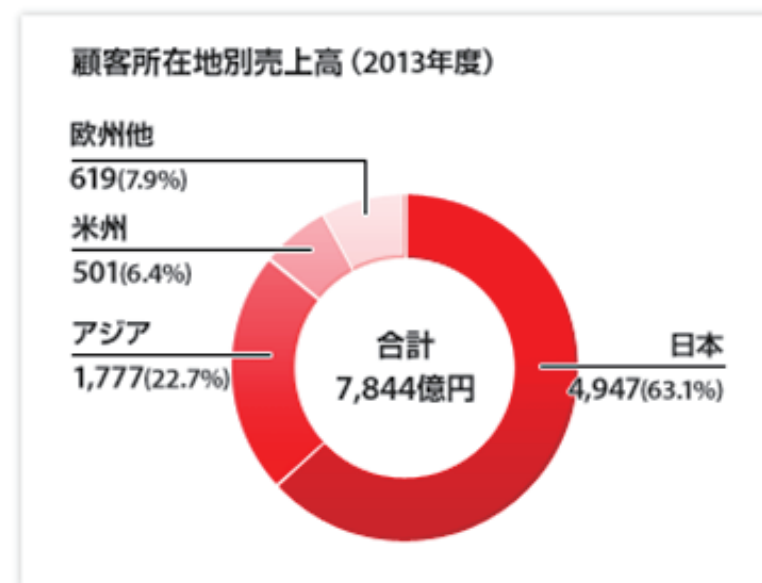
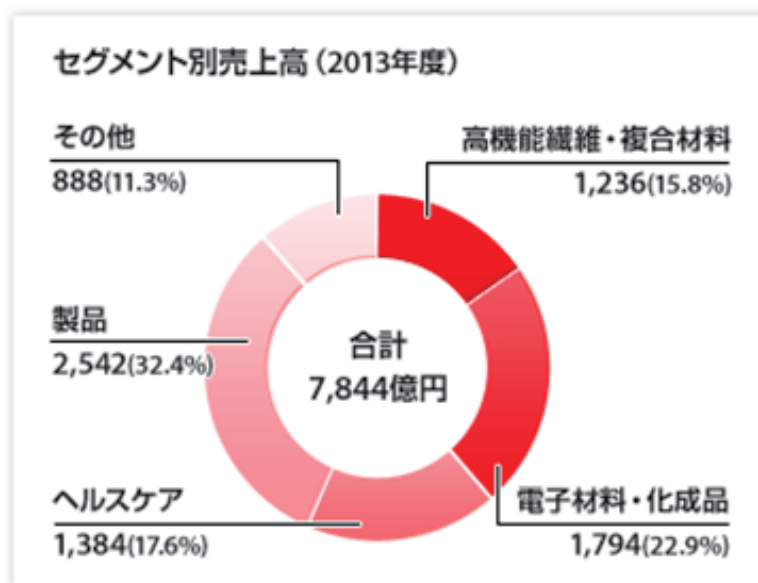


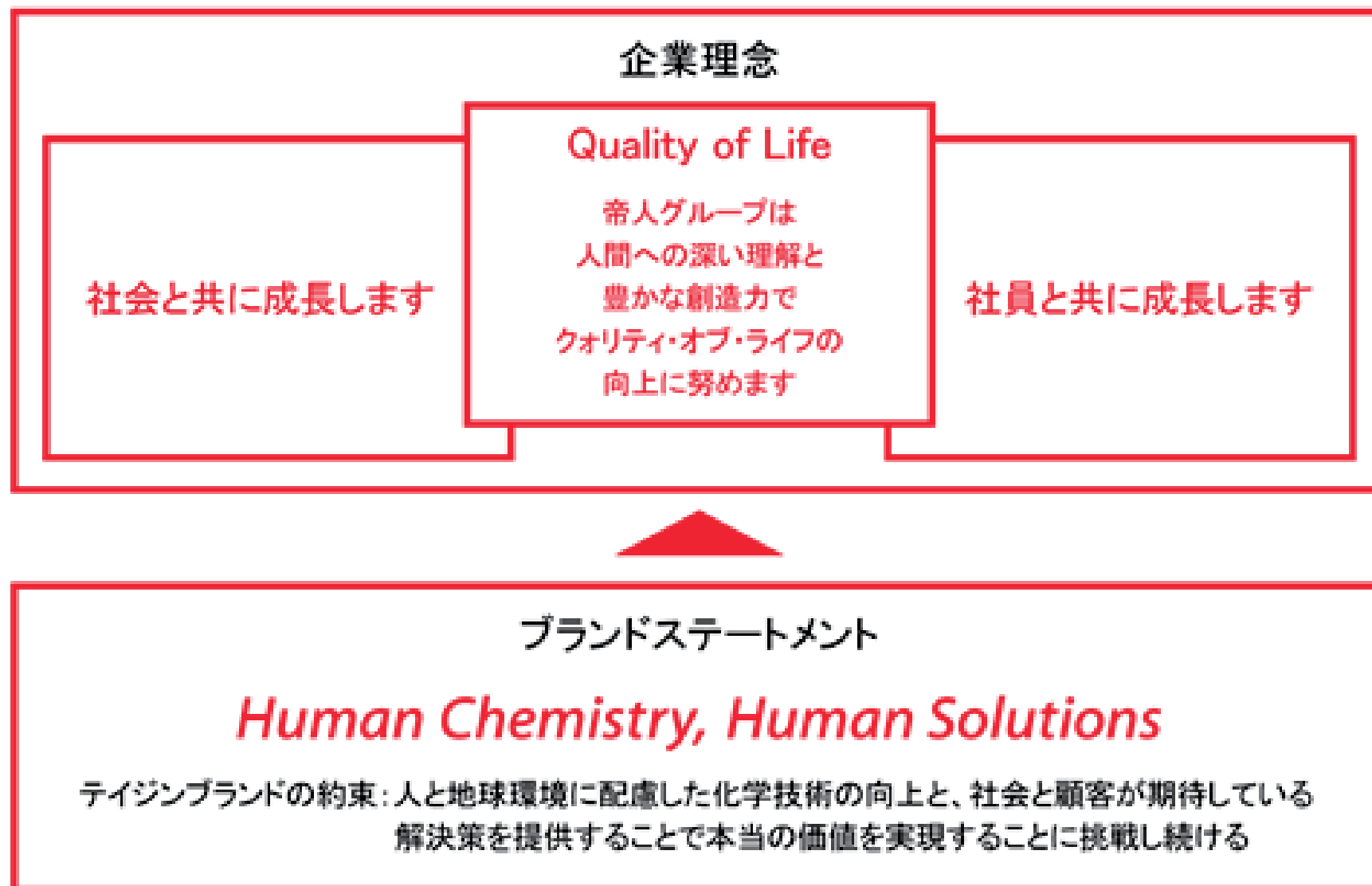
2013年度 業績(連結)



(億円)

	2011年度	2012年度	2013年度
売上高	8,544	7,457	7,844
営業利益	340	124	181
当期純利益 (損失)	120	-291	84
総資産	7,621	7,624	7,684





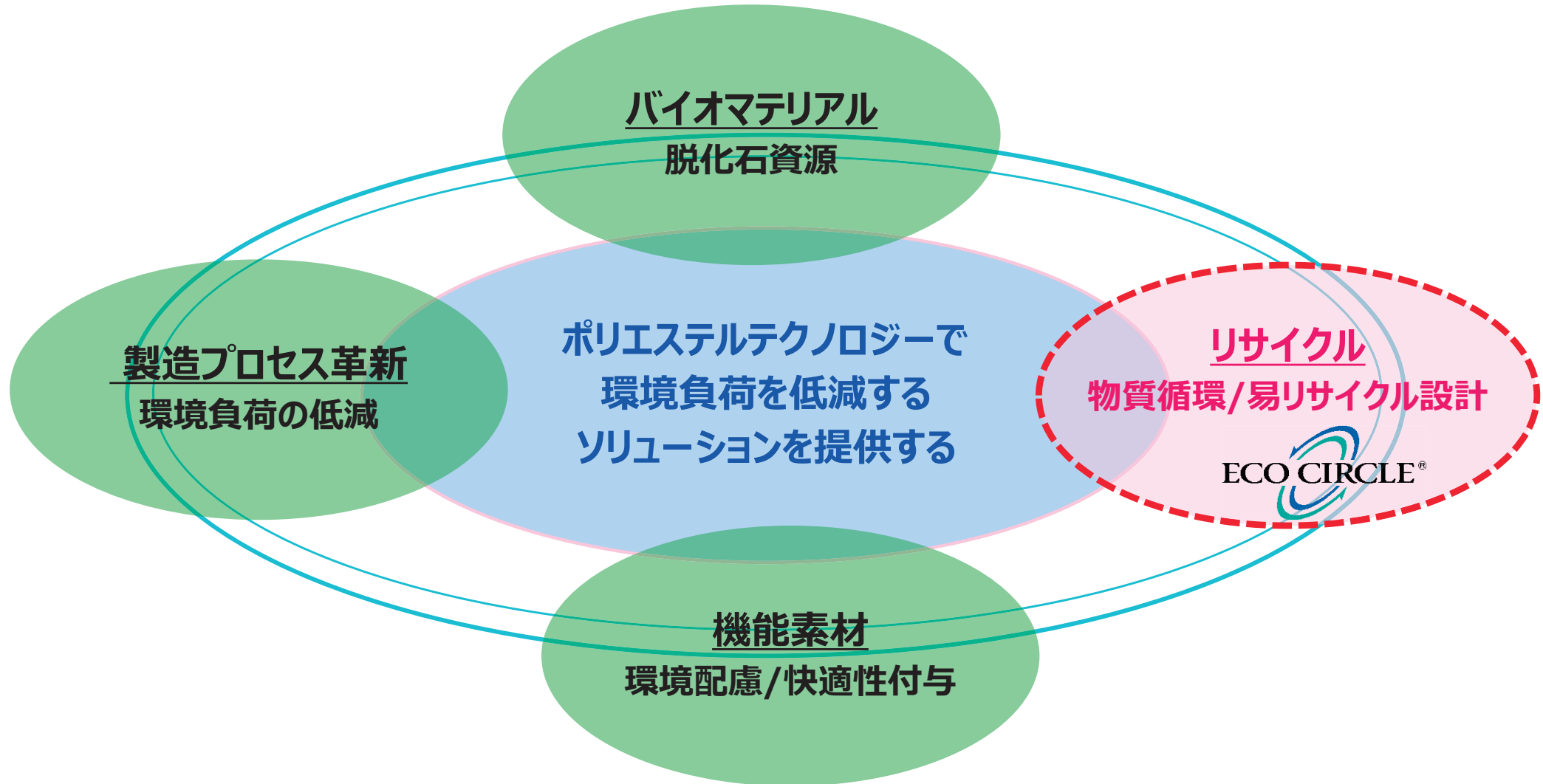
環境・エネルギー

地球環境問題に、化石資源や水資源の循環を目指したリサイクル技術やバイオ素材で
また、自然エネルギー活用の促進に貢献する
高機能・先端素材で応えます。



- ◆ 1992年に「帝人グループ地球環境憲章」を制定。
2007年7月には「環境経営宣言」を行い、
「環境保全」、「環境配慮設計」、「環境ビジネス」を軸に環境経営を推進しています

環境保全			環境配慮設計	環境ビジネス
日常の事業プロセスにおいて環境負荷を低減させる活動			環境負荷低減を製品やプロセス設計に反映させる活動	環境改善への貢献自体を目的にするビジネス
環境保全の長期目標 (2020年度)			「アースシンフォニー」  「帝人グループ環境配慮設計ガイドライン」に基づき、環境に配慮した活動を通じて、地球環境との調和を図ることをお知らせするためのマーク	3つの循環 ・終わりのない石油資源の循環 ポリエステル製品のリサイクル ・カーボンニュートラルな素材 バイオプラスチック ・排水の循環・再利用 総合排水処理 水処理技術ソリューション
項目	対象	内容		
CO2排出量	国内	1990年度 対比20% 以上削減		
化学物質排出量	世界	1998年度 対比80% 以上削減		
非有効活用廃棄物発生量	世界	1998年度 対比85% 以上削減		



ロ バイオマテリアル、リサイクル、機能素材、製造プロセス革新 を融合させた
「ハイブリッド戦略」を、ポリエステル繊維事業の重要戦略に位置付け推進しています



ECOPET
エコペット

回収されたペットボトルを溶かしてマテリアルリサイクル技術により、再生されたポリエステル繊維。



ECOPET PLUS
エコペットプラス

回収されたポリエステル繊維製品等からケミカルリサイクル技術により再生されたポリエステル



ECO CIRCLE

使用済ポリエステル繊維製品を回収し、ケミカルリサイクル技術を核として再生する循環型リサイクルシステム



SOLOTEX

素材の一部がバイオ由来ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) を使用した繊維。他の繊維と調和しやすく、特性を活かしながら新しい感性、機能性を付与することができます。



PLANTPET

素材の一部がバイオ由来化石資源の消費低減と温室効果ガスの削減に貢献。



ORGANIC COTTON

環境に優しいオーガニック綿を使用した製品を認証も含め提案します。



シーキューブ

太陽からの熱線（赤外線）を効果的に反射し、衣服内の温度上昇を抑制する遮熱素材



COOLSENSOR

接触冷感素材



Octa

吸汗速乾、軽量、遮熱・断熱・高耐久など様々な機能を併せ持つ高異形特殊断面ポリエステル繊維。



HEAT ENERGY

太陽光を吸収して熱エネルギーに換える蓄熱保温素材。



sunburner

繊維自体が水分の吸湿により発熱する繊維。発生する吸着熱はウールの約3倍と非常に優れています。



reftel レフテル

高透明熱線反射断熱フィルム



涼しゃ /UZU/RYKA

太陽の熱を反射させる遮熱効果で室内の温度の上昇が抑えられ、省エネに貢献。



ecolier

夏は遮熱効果で涼しく、冬は断熱効果で快適。過剰な冷暖房が抑えられ、オールシーズン省エネに貢献。



UVプロテクトカーテン

●特殊な編み組織、且つ2種類の機能糸を編み込む事で、UVカット、遮熱性、防透性の高数値化を実現。

日本国内における衣料品の消費量、廃棄量をご存じでしたか？

		数量(万トン/年)
繊維製品	消費量	232
繊維製品	廃棄量	208
衣料品	消費量	117
衣料品	廃棄量	107

出典：平成13年度繊維産業活性化対策調査報告書 経産省

- ◆一人当たり、年間9kg購入し、8kg廃棄する
- ◆衣料品の環境負荷は、意外に大きい（家電の廃棄量は60万トン/年）

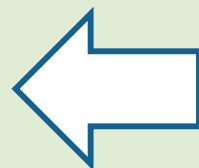


消費者として果たす役割

- ？
- ？

生産者として果たす役割

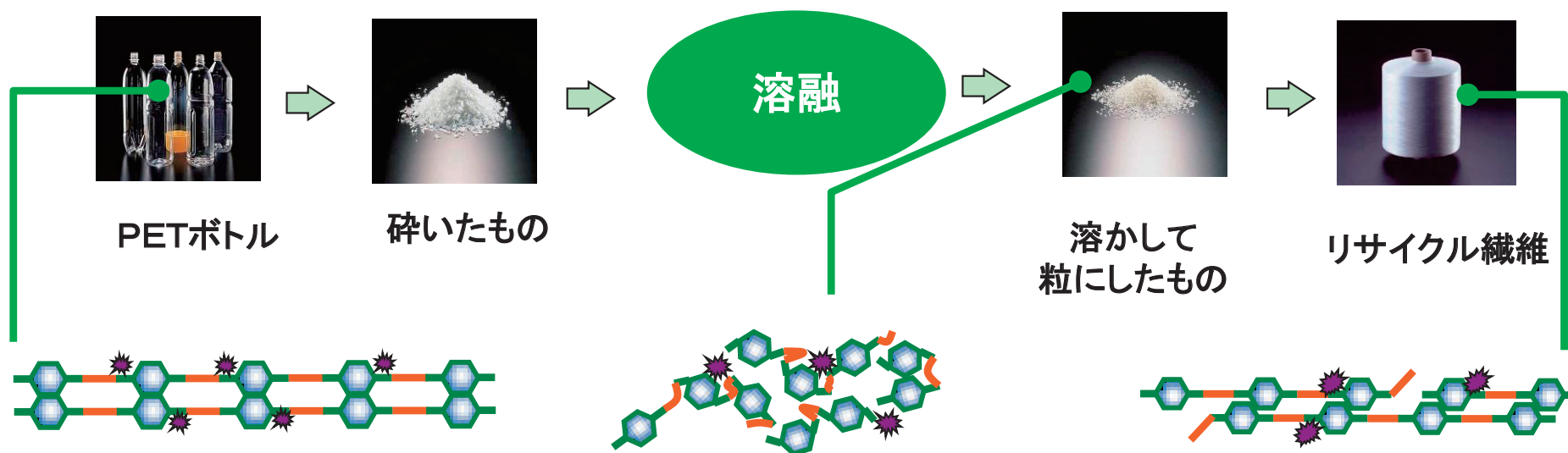
- ？
- ？



衣料品廃棄の現実を前提に、
どのような社会の仕組みが
望ましいかを考える

	サーマル リサイクル	マテリアル リサイクル	ケミカル リサイクル	石油由来繊維 (参考)
内容	製品を 燃焼	製品を 溶融	製品を 化学分解	石油を精製
再生品	熱エネルギー	ポリエステル中間素材 (綿・短繊維・一部の長繊維)	ポリエステル元原料 (全ての長繊維 OK)	---
リサイクル 対象	対象物を選ばない	PETボトルのみ	PET成分物	---
廃棄物 削減	☐ 廃棄物の有効利用はするが廃棄物削減効果は限定的	☐ PETの再利用が可能 ☐ 最終製品は再利用不可 (One Way)	☐ 繊維廃棄物の削減が可能 ☐ 最終製品までリサイクル可能 (循環型)	☐ 直接の廃棄物削減には繋がらない
機能・品質	---	☐ 特殊・機能糸は一部対応不可	☐ ハイエンド品の再生産が可能 (石油由来同等)	☐ ハイエンド品の生産が可能

マテリアルリサイクル



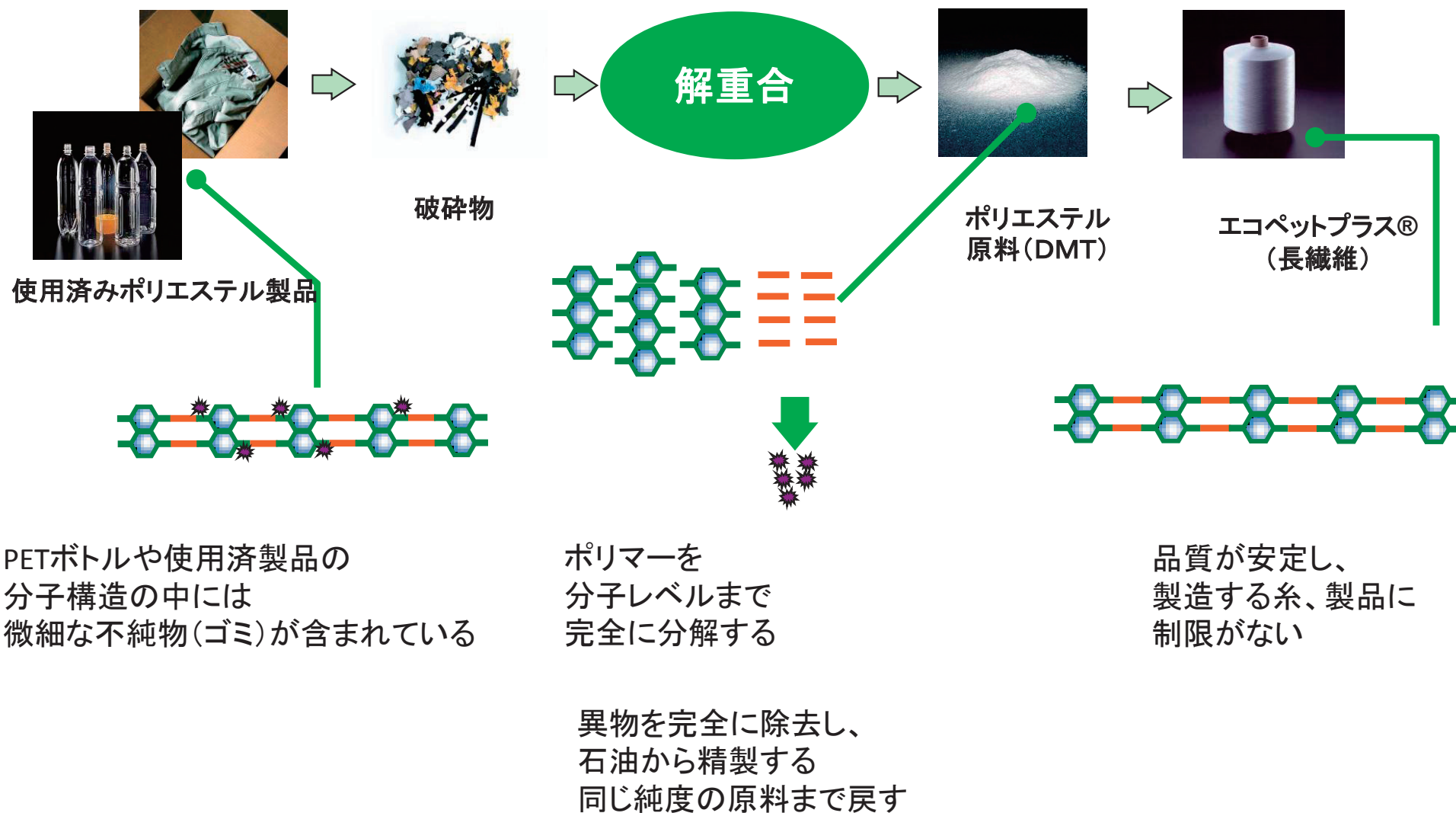
PETボトルの分子構造の中には微細な不純物(ゴミ)が含まれている

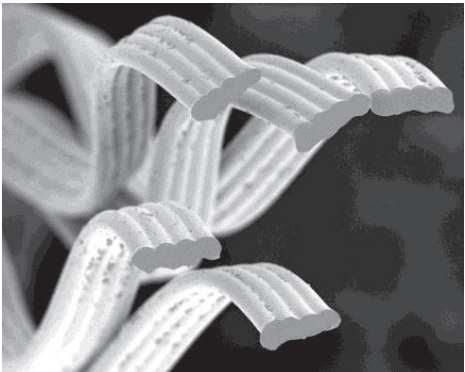
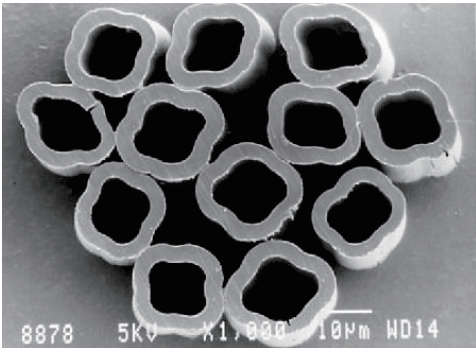
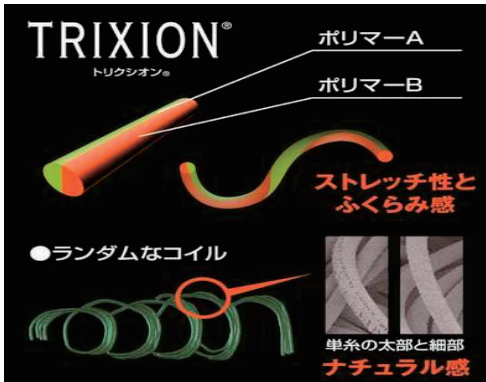
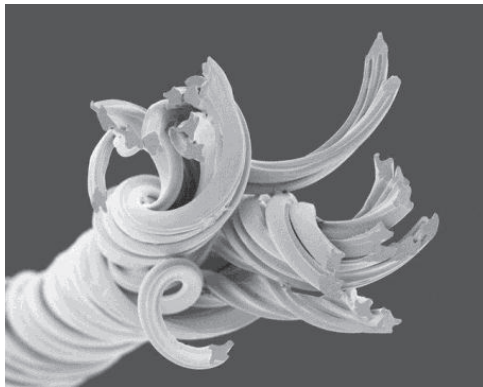
熱をかけると溶けて、鎖が動きだす

溶融が進むと、
ポリマーがダメージを受け、
鎖が切れる
フィルターによっても
異物は完全に取り除けない

再び繊維に生まれ変わっても、
品質が安定しにくく
作れる品種にも制限が有り

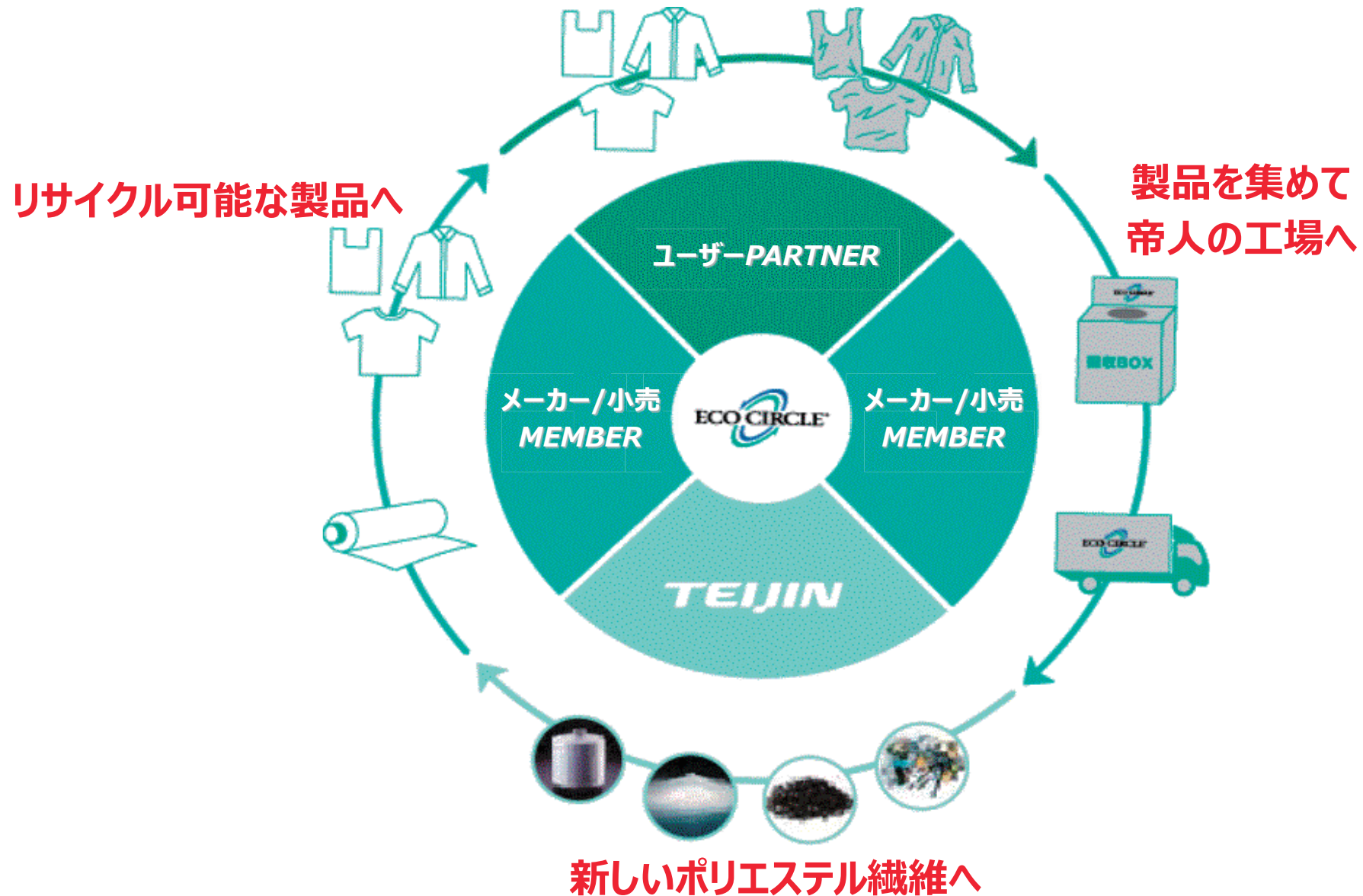
帝人のケミカルリサイクル



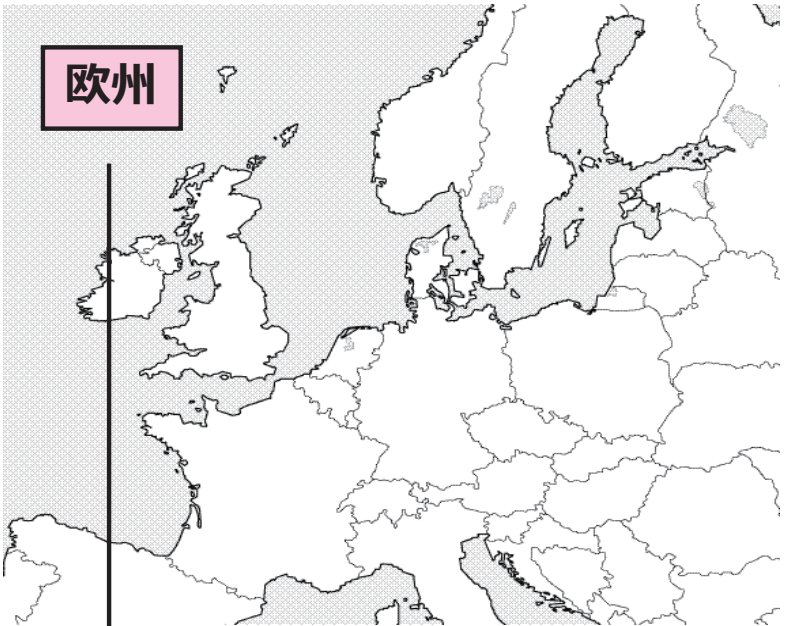
ウェーブロン®		エアロカプセル®	
	◆防透性 ◆耐摩耗性 ◆吸汗速乾性 ◆ソフトな風合い ◆防風性・耐水性up		◆軽量感
	○白衣 ○カーテン ○裏地		○アウター ○スポーツウェア
トリクシオン®		カルキュロ®	
	◆ストレッチ性 ◆適度な膨らみと反撥性 ◆ナチュラルな外観		◆吸汗速乾性 ◆ストレッチ性 ◆ドライ感
	○婦人服		○アウター ○パンツ



◆ 従来の製品回収を前提としたリサイクルシステムに加えて、**ポリエステルチェーン全体を包括的にとらえた循環リサイクルを提唱している。**

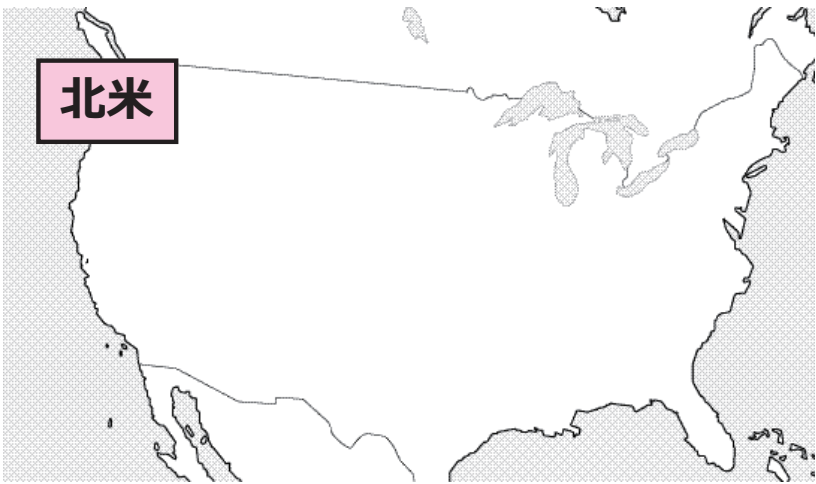


◆ 環境に対する高い意識を持つ、国内外のエコサークルメンバー企業と協力体制を構築し、商品の開発、商品化、回収、再利用を協同で推進している。



欧州

patagonia®
nnu
SWANY®
...



北米

asics®
sound mind, sound body
AEON
SELF+SERVICE
Mizuno
FLANDRE Co.,LTD
THE NORTH FACE
...



中国

HOU DINI
HENRI LLOYD
...

李寧

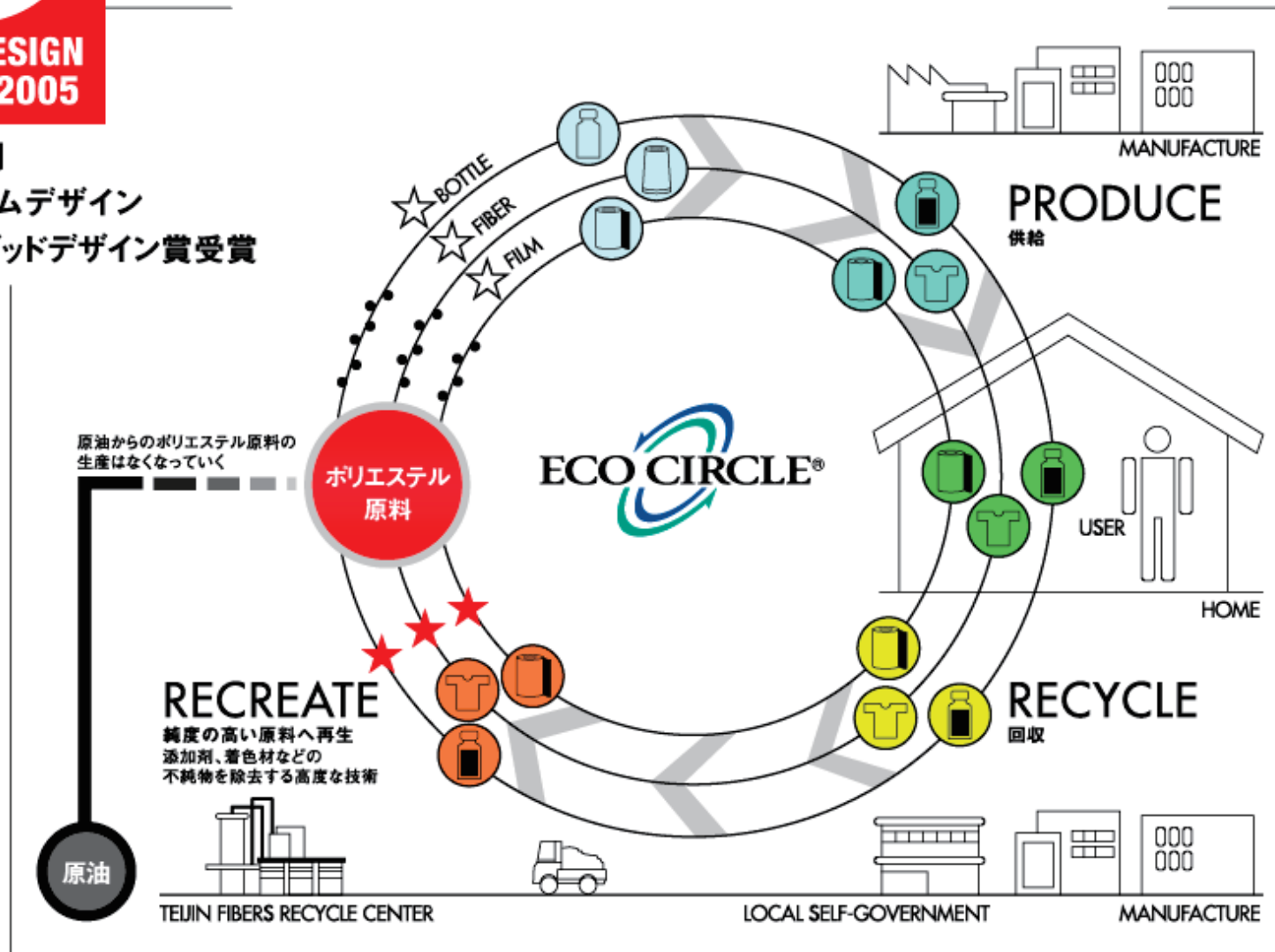
日本

◆ ご賛同いただいた企業をメンバーとして登録し、商品の開発、商品化及びその回収・再利用を共同で進めている。
◆ 現時点で150社以上まで拡大している。

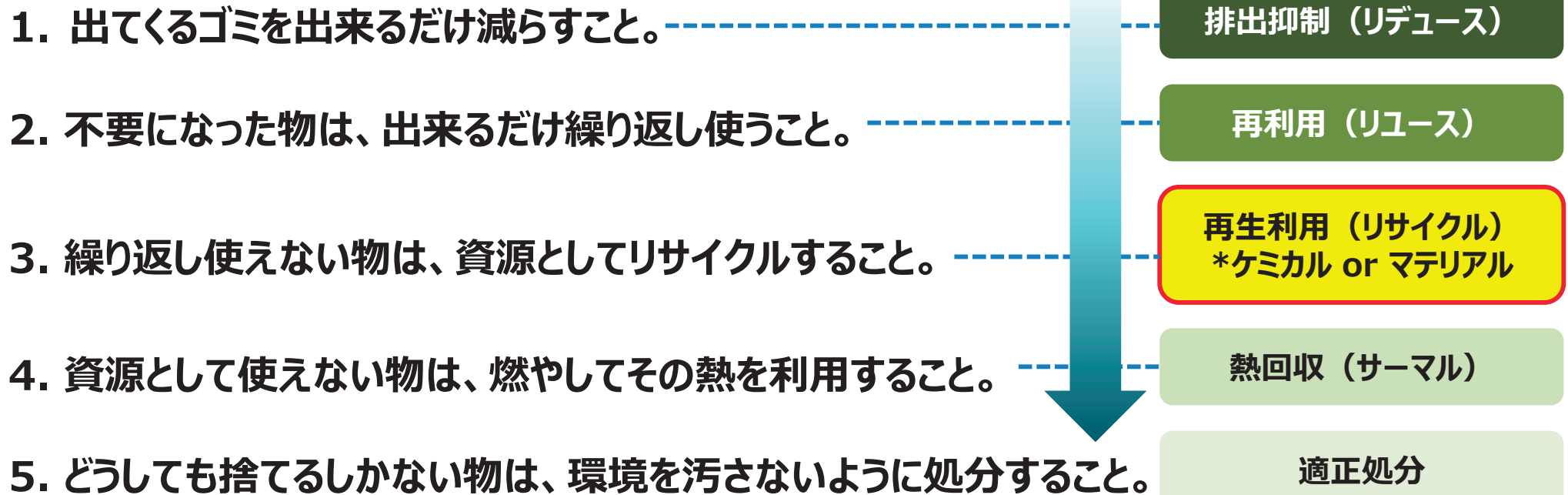


新領域部門
社会システムデザイン
2005年度グッドデザイン賞受賞

テイジンの完全循環型リサイクルシステム「エコサークル」は
循環型社会の構築に貢献する企業姿勢が評価され
2005年度グッドデザイン賞を受賞しました



《処理の優先順位》

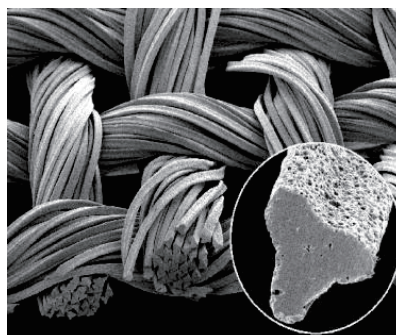


《責任》

- 排出者責任..... □ ゴミを捨てる人が、捨てようとするゴミのリサイクルや処分に責任を持つこと
- 拡大生産者責任..... □ モノを作る人や販売する人が、そのモノがゴミになった後まで一定の責任を負うこと

AEON
SELF+SERVICE

《スポーツ・カジュアル》



「コルティコ」

ドライスパナイズ吸汗速性素材
(新感性+機能性)

《ファッション・アパレル》

ファッションアパレルのFLANDREと
完全循環型リクルートスーツを展開



李寧



《ユニフォーム》

- ・自治体（九州の市役所の制服）
- ・電機メーカー作業着
- ・建設企業作業着
- ・食品メーカー作業着



- 「第25回東京国際映画祭（TIFF）」に、ペットボトルリサイクル素材製の「**グリーンカーペット**」を提供中。
- これは、レッドカーペットの代わりに毎年恒例で使用されているもので、今回で6年連続の提供となる。



- 「グリーンカーペット」は、帝人株式会社のペットボトルリサイクル素材「エコペット」を使用したもので、TIFFのオープニングイベントが開催された六本木ヒルズのけやき坂通りに敷かれた。



- 昨年度、帝人グループは約1,800m（90cm幅換算）のカーペット素材を提供しており、これを500mlのペットボトルに換算すると、約51,000本相当をリサイクルしたことになる。
- これにより、この5年間に帝人グループがTIFFに提供したグリーンカーペットは累計8,200mとなり、約143,000本相当のペットボトルをリサイクルしたことになる。

体操服！いってらっしゃい、おかえりなさい プロジェクト



帝人フロンティア株式会社

発足エピソード

きっかけは、環境の授業を受けた小学生の女の子、二人組からのメッセージでした。

「私は、永遠に捨てない服が着たいです。でも、今は自分では服が買えません。
地球は、私が大人になるまで待ってくれますか？」

小学生でも、参加できるリサイクル、“永遠に捨てない服”……「体操服」！！

当時、循環型 ケミカルリサイクル技術を持つ、旧帝人ファイバーと 旭化成せんいに
「永遠に捨てない体操服」を作る相談が持ち込まれ、
体操服！「いってらっしゃい、おかえりなさい」プロジェクト(tiopro®)がスタートしました。

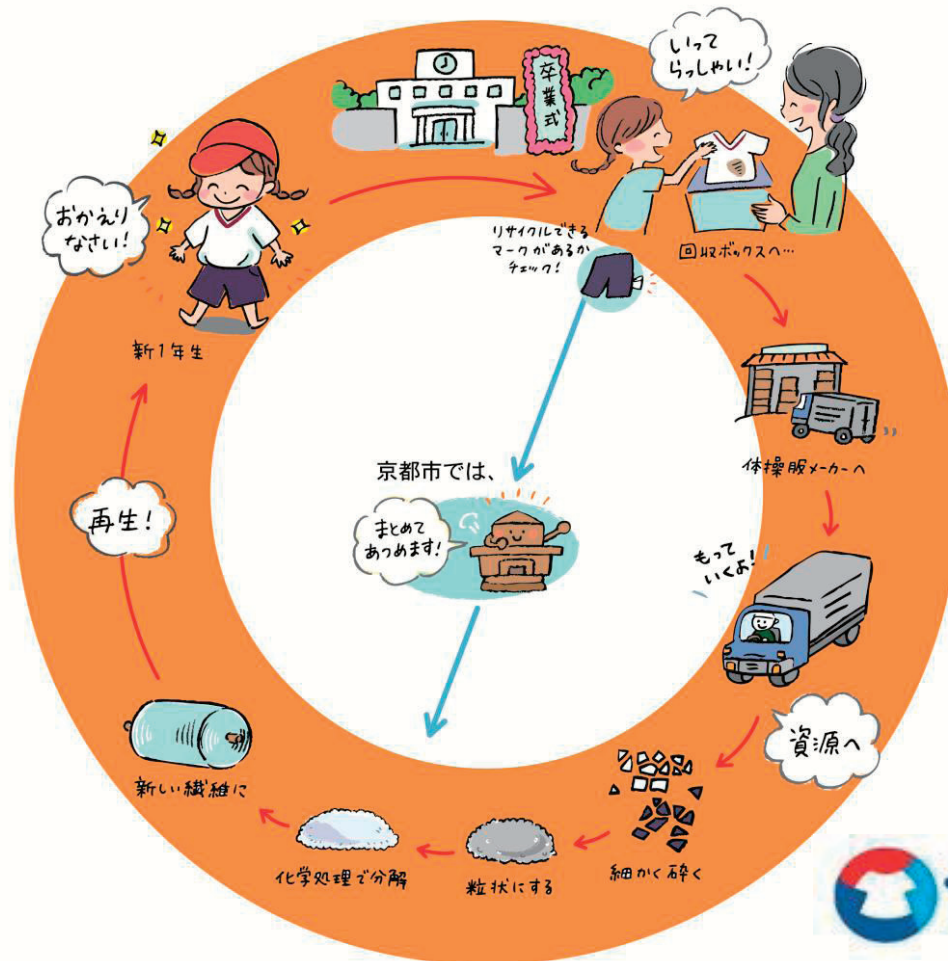
* tiopro®は、旭化成せんい(株)、帝人フロンティア(株)、環境プロデューサー岡部達平をメンバーとして推進しております。

全国の学校を対象として取り組む「エコサークル®」を活用した学校体操服のリサイクルプロジェクト

T : 体操服

I : いってらっしゃい

O : おかえりなさい



□ プロジェクトに賛同した学校は、帝人もしくは旭化成さんのリサイクル可能なポリエステル繊維を使用した体操服を採用し、使用後に不要となった体操服の回収を実施。

□ また、児童・生徒の環境意識を育むため、体操服を回収する際には、生徒が直接先生に体操服を手渡すことを提案している。

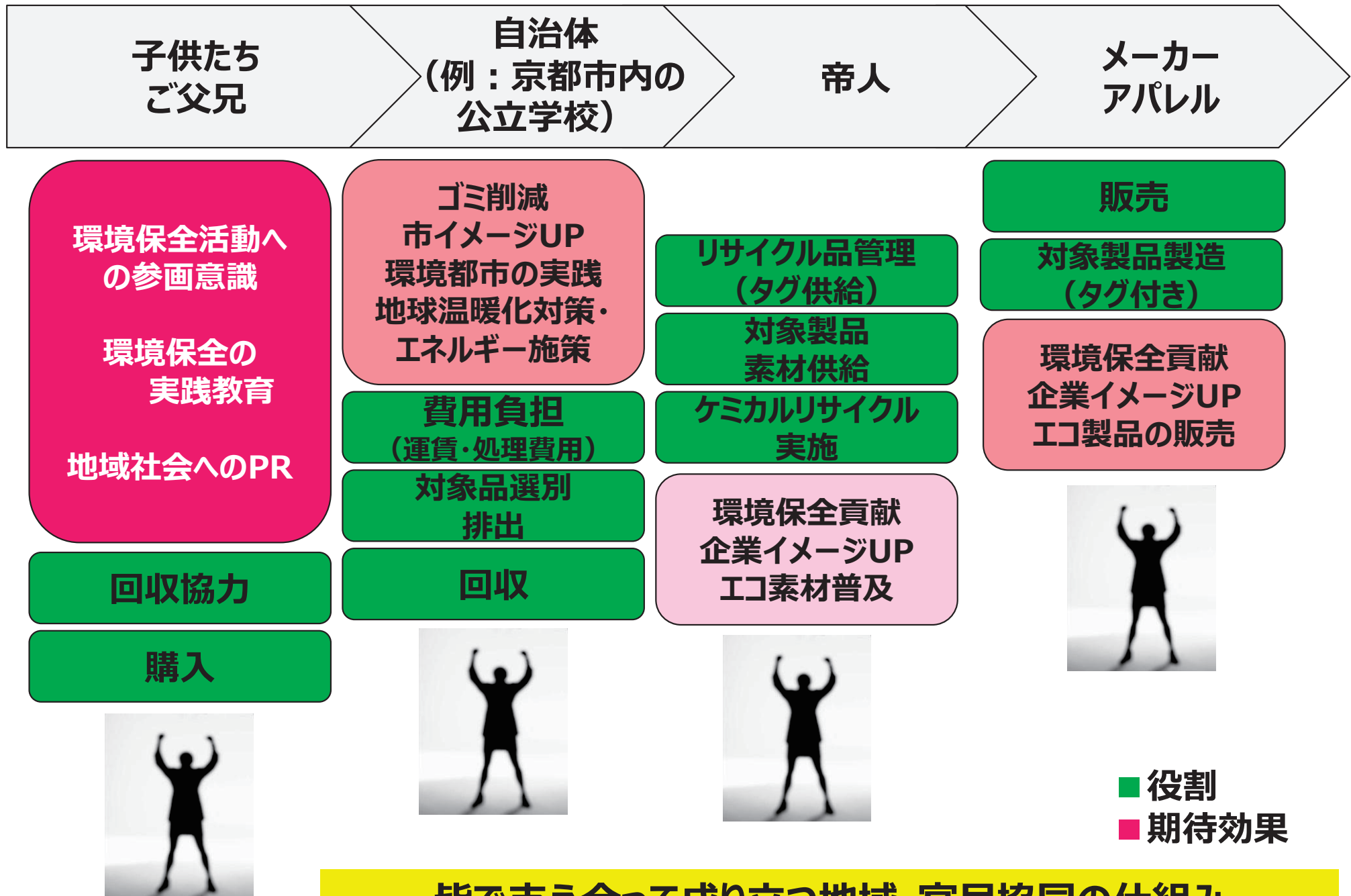
京都市と共同で京都市立の学校を対象とした学校体操服のリサイクルの取組みを開始

tiopro®では、児童・生徒の環境意識を育むため、体操服を回収する際には、生徒が直接先生に体操服を手渡すことを提案

子供たちにとって身近な体操服を「物を大切にする実体験」によって、「物を大切にする心・喜びを学んで欲しい」との願いを込めている。



「体を動かす時の服」
＋
「物を大切にする喜びを学び、
リサイクルを体験できる生の教材」



1

TEIJIN

Human Chemistry, Human Solutions

Thank you to
all those who have
joined hands.

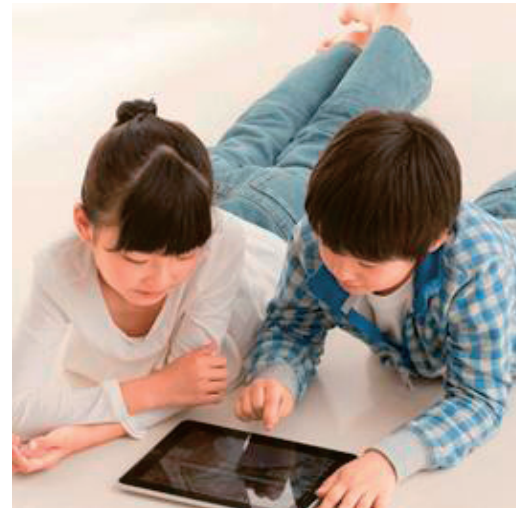
th

- 環境問題を語る前提には、「今後も人類の経済活動は益々拡大していくだろう」という見通しがあります。
- このような状況の中、帝人では、地球トータルでは増え続けるだろう「環境負荷」を、いかにして低減できるのか？という自問を繰り返し行っています。

- ✓ 帝人では、「ポリエステルテクノロジーで環境負荷を低減するソリューションを提供する」ことを基本方針としています。
- ✓ 資源の高付加価値利用を目指す「エコサークル®」はその環境戦略の一翼を担う帝人独自のリサイクル・システムです。



□「エコサークル®」だけではなく、今後も持続可能な社会の実現に向け、帝人の技術の総力をあげ、幅広く活用され、社会に貢献できることを願っている。



-帝人の6事業を結集して一つの力に-

有機テルル化合物を用いた光リビングラジカル重合反応

山子 茂, 中村 泰之 (Shigeru Yamago and Yasuyuki Nakamura)

京都大学 化学研究所

緒言

制御・リビングラジカル重合法 (LRP) は機能性高分子を創成する合成手法として最も有用なものとして注目を集めている。NMP、ATRP、RAFT など、これまでにいくつかの LRP が開発されてきているが、我々の開発した有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合 (TERP) は利用可能なモノマー種の汎用性、官能基共存性、ブロック共重合や末端変換の自由度、等において合成的に優れた特徴を持つ合成法である^{1) 2) 3)}。一方、反応機構においても TERP は特徴的であり、LRP では一般に可逆的停止機構 (RT) と交換連鎖機構 (DT) のいずれかにより重合制御が達成されるが、TERP ではこれらの両方の機構の寄与がある (図 1)⁴⁾。

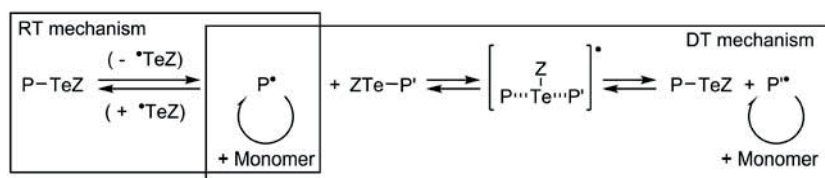


図 1. TERP の反応機構

TERP において、RT 機構、すなわち C-Te 結合のホモ開裂によりラジカルが生成すると、以降の重合進行は主に DT 機構により制御される。熱的な C-Te 結合開裂を用いた重合条件では、結合開裂が反応律速であり 100 度程度の加熱が必要であるのに対し、アゾ化合物などラジカル開始剤を反応に加えて開始ラジカルを供給することで、DT 機構のみからなる温和な加熱条件での重合が可能となる。本条件は実用的に有用であり、実際に共同研究先の企業では、この条件で大スケールの重合を行っている。しかし、ラジカル開始剤からのラジカル供給に由来する、開始末端構造制御の低下や停止反応による分子量制御能の低下の問題が生じる⁵⁾。

我々はすでに、この問題を解決するために光により誘起される TERP (光 TERP) を開発した。本重合では C-Te 結合開裂によるラジカル生成が光により行われ、低強度の光でも重合がスムーズに進行する、温度設定が自由であり低温での重合も可能である、光の ON/OFF により重合進行が制御できるなどの合成的な利点を有する⁶⁾。本研究では、光 TERP の有用性をより発展させるため、有機テルル化合物の光物理化学的性質および光 TERP の合成応用について検討を行った。

結果と考察

まず有機テルル化合物 (重合制御剤) の光物理化学的性質を明らかにするため、種々の構造を持つ化合物の紫外可視吸収スペクトルを測定した。図 1a に示した化合物はいずれも 350 nm 付近に吸収帯を持っていた (図 1b)。我々はすでにこの波長の吸収帯が C-Te 開裂反応に相当する

$n(\text{Te})-\sigma^*(\text{C}-\text{Te})$ 遷移であることを DFT 計算により明らかにしている。一方、この吸収帯の強度は化合物により異なっており、TePh 基を持つ化合物 **1a** ($\epsilon = 260 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) は TeMe 基や TeBu 基を持つ化合物 **1b**, **1c** ($\epsilon = 117, 126 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) に対し 2 倍程度の吸収強度を示した。また、二級 C-Te 結合を持つ化合物 **2** はより大きな吸収強度を示した ($\epsilon = 445 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。末端に **2** と同様の構造を持つリビングポリアクリル酸ブチル **3** が **2** と同一の吸収スペクトルを示したことから、ポリマーにおいても有機

テルル末端基部分の構造により吸収特性が決定されることが示唆された。

有機テルル化合物からの光照射下でのラジカル生成効率を、**1a** と TEMPO との反応から求めた。

1a と TEMPO の 1:1 混合ベンゼン溶液に対し、500 W 水銀ランプを用い 470 nm のカットオフフィルタを通して 50 °C で光照射を行った。**1a** は 10 分で完全に消費され、

ヒドロキシルアミン **4** とエチルメタクリレート

とがそれぞれ 96%、4%の収率で得られた。また、テルル基はジフェニルジテルリドとして定量的に回収された。一方、暗所での加熱 (100 °C) により同じ反応を行ったところ、**1a** の完全な消費には 94 時間もの時間を要した。この結果は、光による有機テルル化合物の活性化の高い効率を顕著に示している。**1a** と TEMPO の 1:2 混合ベンゼン溶液に対し 352 nm 単色光を照射することで光反応量子収率を求めたところ、0.84 であった。これは、一般的な光ラジカル開始剤 (典型的には量子収率は 0.7 程度) よりも高い値である。

次に、**1** および **2** を用いてアクリル酸ブチル (BA) の光重合を行った。**1** または **2** に対して 100 当量の BA を加え、50-55 °C で 500 W 水銀ランプを用い 470 nm のカットオフフィルタを通した光照射を行った。その結果、いずれの化合物を用いた場合でも、分子量分布が 1.1 以下の高度な重合制御が達成された (表 1、run 1-4)。一方 **2** に AIBN を加えた加熱条件では、分子量分布がやや広がったが、十分な制御を示した (run 5)。光 TERP は高分子量ポリ BA (PBA) の合成にも有効であり、最大で $M_n = 75$ 万の PBA を制御合成することに成功した (run 6-8)。

光 TERP の合成的に重要な利点としてラジカル生成に加熱を必要としない点が挙げられる。従来の TERP ではアクリル酸エステルの重合には加熱のみの場合は 100 °C で 12 時間以上、アゾ開

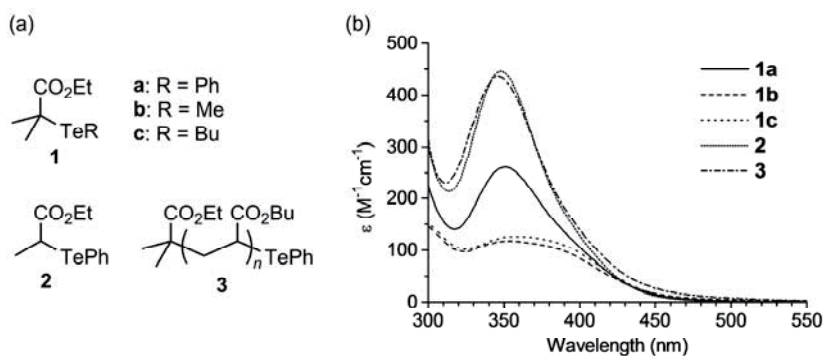


図 2. 有機テルル化合物の構造と紫外可視吸収スペクトル

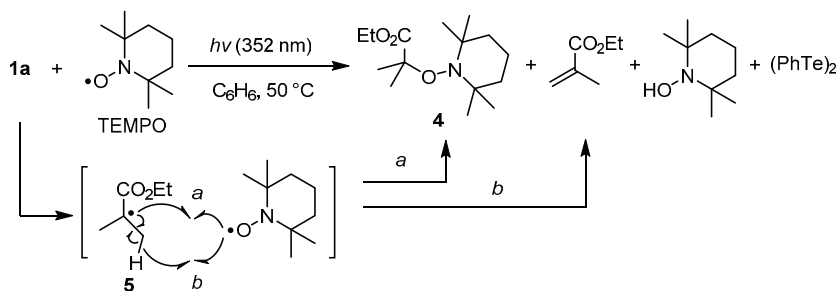


図 3. 有機テルル化合物 **1a** と TEMPO との反応

始剤を用いる場合は 60 °C で 2 時間程度の、温度と時間が必要であった。これに対し、**1a** を用いた光重合は、25 °C、0 °C さらには -30 °C においても制御重合が行えた (run 9-11)。低温での反応は副反応の抑制に効果的であった。500 当量の BA の重合を暗所で 100 °C にて行ったところ、バックバイティングに由来する主鎖の分岐が 2.1% の割合で含まれた (run 12)。一方、この重合を光 TERP 条件を用いて 0 °C で行ったところ、分岐は全く検出されない (<0.1%) とともに、分子量分布の高度な制御が行われた (run 13)。

表 1. 光 TERP による BA の重合

Run	CTA	Equiv of BA	Temp (°C)	Time (h)	Conv. (%) ^b	M_n (theo) ^c	M_n (exp) ^d	PDI ^d
1	1a	100	50-55	2	98	12,500	13,000	1.09
2	1b	100	50	2	97	12,400	12,200	1.08
3	1c	100	50	2	94	12,200	13,000	1.09
4	2	100	50	2	96	12,300	12,900	1.14
5 ^e	2	100	60	4	81	10,400	9,200	1.24
6 ^{f,g}	1a	4,000	50	6	65	286,700	302,000	1.26
7 ^{f,g}	1a	10,000	50	20	58	742,000	591,000	1.31
8 ^{f,g}	1a	20,000	50	20	35	896,000	751,800	1.32
9	1a	100	25	2	88	11,300	11,999	1.15
10	1a	100	0	4	86	11,000	10,500	1.16
11	1a	100	-30	17	81	10,400	11,300	1.13
12 ^h	1a	500	100	48	90	57,600	50,000	1.31
13	1a	500	0	18	86	55,000	54,000	1.16

^aA solution of organotellurium CTA and butyl acrylate in a Pyrex tube was photoirradiated with a 500 W Hg lamp with >470 nm cutoff filter. ^bDetermined by ¹H NMR. ^cCalculated based on the monomer/CTA ratio and the monomer conversion. ^dDetermined by GPC calibrated with PMMA standards. ^ePolymerization was carried out in the presence of 0.1 equiv of AIBN in the dark. ^f0.05 equiv of (PhTe)₂ was added. ^g>580 nm cutoff filter was used. ^hPolymerization was carried out in the dark.

低温での光重合の有用性をさらに明らかにするため、熱的に不安定な官能基を持つモノマーの重合について検討を行った。有機テルル化合物 **1a** に対し 100 当量のアクリル酸 2-イソシアナトエチル (ICEA) を加え、100 °C で加熱による重合を行ったところ、得られたポリマーは広い分子量分布を持っていた (PDI = 2.45) (図 4、表 2、run 1)。GPC 曲線では高分子量体の生成が確認され、イソシアナト基が関わるポリマー鎖間の架橋反応が起きたことが示唆された (図 5)。AIBN をラジカル開始剤として加え 60 °C で重合を行ったところ、分子量分布の制御は、十分ではないが向上した (PDI = 1.51) (run 2)。さらに、同重合を 50 °C にて BA 重合時と同様の照射条件で行ったところ、狭い分子量分布をもつポリマーを得ることに成功した (PDI = 1.20) (run 3)。

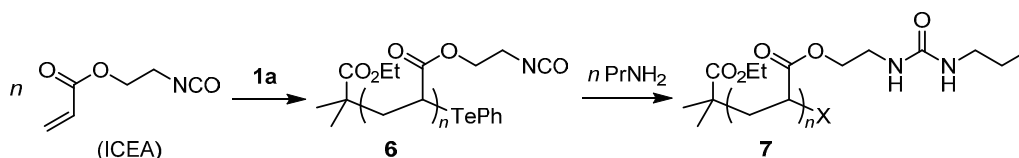


図4. アクリル酸 2-イソシアナトエチル (ICEA) の重合と、ポリ ICEA の後修飾反応

合成したポリ ICEA ($M_n = 20000$ 、 $PDI = 1.20$) に対しプロピルアミンを作用させると、尿素部位を持つポリアクリル酸エステル ($M_n = 20200$ 、 $PDI = 1.20$) が定量的に得られた (図4)。反応前後で、IR スペクトルにおいて

はイソシアナト基の伸縮振動ピークが完全に消失するとともに尿素に由来する C=O、N-H 伸縮振動ピークが観測された (図6)。プロピルアミンのみならず、さまざまなアミンを反応に用いることができるため、ポリ ICEA はボトルブラシ型ポリマーなど多様な側鎖修飾ポリマーの合成に用いることができると考えられる。

表2. 光 TERP によるアクリル酸 2-イソシアナトエチルの重合

Run	Filter (nm)	Temp. (°C)	Time (h)	Conv. (%) ^b	M_n (theo) ^c	M_n (exp) ^d	PDI^d
1	- ^e	100	6	99	14,100	28,200	2.45
2	f	60	1	90	13,000	18,700	1.51
3	>470	50	1	97	14,000	20,000	1.20

^aA solution of **1a** and 2-isocyanatoethyl acrylate in a Pyrex tube was conducted the reactions. ^bDetermined by ¹H NMR. ^cCalculated based on the monomer/CTA ratio and the monomer conversion. ^dDetermined by GPC calibrated with PMMA standards. ^eThe reaction was carried out by heating in the dark. ^fThe reaction was carried out with AIBN (0.1 equiv.) in the dark.

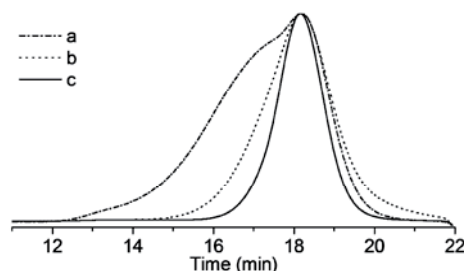


図5. 異なる重合条件で合成されたポリ

結言

有機テルル化合物の光物理化学的特性、および光 TERP の合成的な利点を明らかにした。種々の構造を持つ有機テルル重合化合物が C-Te 結合開裂に対応する吸収帯を、およそ同じ波長域に持つことがわかった。光照射による C-Te 結合開裂反応は高い量子収率を持ち、これにより低強度の光でも効率的な光 TERP が可能であることを明らかにした。低温での重合は光 TERP の大きな合成的利点であり、アクリル酸エステルの重合におけるバックバイティングの抑制や、熱的に不安定

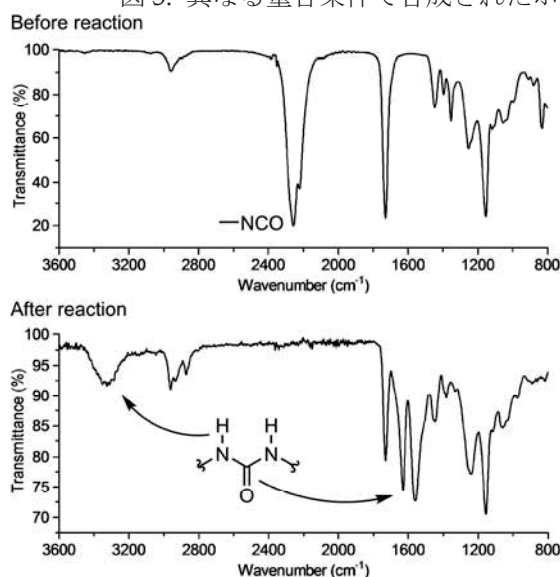


図6. ポリ ICEA とプロピルアミンの反応前後のポリマーの IR スペクトル

な官能基を持つモノマーの制御重合に有効であることを明らかにした。これらの結果は、高度に官能基化された、構造の制御されたポリマー合成に対する、光 TERP の有用性を示していると考えている。

リファレンス

- 1) (a) Yamago, S., *Chem. Rev.* **2009**, 109 5051; (b) Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 2874.
- 2) (a) Ray, B.; Kotani, M.; Yamago, S., *Macromolecules* **2006**, 39 5259; (b) Mishima, E.; Yamago, S., *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32 893; (c) Mishima, E.; Tamura, T.; Yamago, S., *Macromolecules* **2012**, 45 2989; (d) Mishima, E.; Tamura, T.; Yamago, S., *Macromolecules* **2012**, 45 8998; (e) Nakamura, Y.; Nakanishi, K.; Yamago, S.; Tsujii, Y.; Takahashi, K.; Morinaga, T.; Sato, T., *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35 642.
- 3) (a) Yamada, T.; Mishima, E.; Ueki, K.; Yamago, S., *Chem. Lett.* **2008**, 650; (b) Yamago, S.; Kayahara, E.; Yamada, H., *React. Funct. Polym.* **2009**, 69 416; (c) Kayahara, E.; Yamada, H.; Yamago, S., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 5271.
- 4) Goto, A.; Kwak, Y.; Fukuda, T.; Yamago, S.; Iida, K.; Nakajima, M.; Yoshida, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 8720.
- 5) Nakamura, Y.; Kitada, Y.; Kobayashi, Y.; Ray, B.; Yamago, S., *Macromolecules* **2011**, 44 8388.
- 6) (a) Yamago, S.; Ukai, Y.; Matsumoto, A.; Nakamura, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 2100; (b) Nakamura, Y.; Yamago, S., *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9 1607.
- 7) Nakamura, Y.; Yu, M.; Ukai, Y.; Yamago, S., *submitted*.

次世代の高分子太陽電池を目指して

伊藤 紳三郎・大北 英生・辨天 宏明

Shinzaburo Ito, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

共役高分子を有機半導体として利用する有機エレクトロニクスの研究が盛んに行われるようになった。中でも、本講演集で幾度か紹介しているように、高分子薄膜太陽電池の分野では、電子ドナーとして *p* 型半導体の共役高分子を、電子アクセプターとして *n* 型半導体であるフラーレン (C₆₀) 誘導体を用いた系が多く研究されている。両成分をブレンドして得られる bulk heterojunction (BHJ) 型活性層の内部では、*p-n* 界面の面積が飛躍的に増大し、素子全体として 10%を超えるエネルギー変換効率 (PCE) がいくつかの研究グループから報告されるようになった¹⁻⁵⁾。この著しい進歩の背景には、アモルファスシリコンに匹敵する電荷輸送能をもつ結晶性共役高分子や、近赤外波長域の光を捕集できる狭バンドギャップ高分子 (LBP) など、新しい *p* 型共役高分子の開発がある。太陽電池の PCE は、 $PCE = J_{sc}$ (短絡状態での光電流) $\times V_{oc}$ (開放状態での電圧) $\times FF$ (電荷輸送・回収効率を表す係数) のように、三つのパラメータの積で与えられる。さまざまな優れた LBP の開発により、主として J_{sc} の増大で向上してきた PCE も、電子アクセプターとしてフラーレン誘導体を用いるのみでは、さらなる向上を図る余地はあまり大きくないと思われる。

本稿では、共役高分子をベースとした高分子薄膜太陽電池の PCE を向上させるための有望な方策を検討し、次世代の太陽電池の姿を予想してみたい。Figure 1 には、これまでの研究で用いられてきた *p* 型の共役高分子と、*n* 型半導体材料を図示している。前述したように、*p* 型の共役高分子をドナーとし、*n* 型であるフラーレン誘導体 (PCBM) をアクセプターとした組み合わせが一般的である。*p* 型材料には光捕集能に優れた LBP をドナーとすることが最近の流れではあるが、*n* 型材料については選択の幅が狭く、TiO₂ のような酸化物半導体を用いる研究や *n* 型共役高分子を用いる研究が知られている。その中でも、

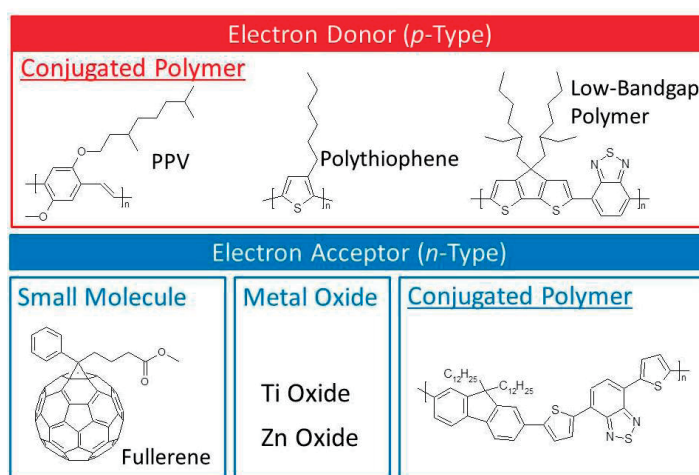


Figure 1 共役高分子をベースにした薄膜太陽電池に用いられる *p* 型、*n* 型半導体の組み合わせ

ここ数年の間に優れた電子移動度をもつ *n* 型共役高分子が次々に合成されるようになり、*p* 型、*n* 型の両方に共役高分子を用いた全高分子型太陽電池が注目を浴び始めた。

これまで最も盛んに研究されてきた regioregular poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT) と フラーレン(PCBM)からなる P3HT/PCBM 素子は単色光に対する光電変換効率が 450 – 600 nm の広い波長範囲で 70 – 80% もある優れた素子であり、高分子薄膜太陽電池の可能性を実証した好例となっている^{6,7)}。しかしながら、P3HT は、Figure 2 に示すように、分光的には 650 nm 程度の可視域までしか光を吸収できないため、全太陽光に対するエネルギー変換効率はせいぜい 5% に留まっている⁸⁾。したがって、近赤外領域の光を捕集し、光電変換の波長領域を拡大することを目指して、さまざまな LBP が開発されてきた^{9,10)}。Figure 2a 右の PCPDTBT もその一つであり、800 nm を超える長波長の光を捕集することができる。さらに *n* 型にも LBP を用いることができれば、光捕集の波長帯を幅広く、また吸収能を倍化できるものと期待される。

もう一つの方法として、増感色素を用いることが提案され、色素を用いない場合と比較して J_{sc} 、PCE とともに 20%以上向上できることが実証されている。Figure 2b にはシリコンフタロシアニン系色素である SiPc、SiNc の吸収スペクトルを P3HT のそれと併せて示している。これらの色素は近赤外領域に強い吸収帯をもち、BHJ 素子にドープすると相分離界面に偏在して電荷分離に有効に寄与することができる。これまでに開発されてきた豊富な色素群の中から分子構造を設計することにより、希望する吸収波長帯や凝集性・偏在性を制御した色素を合成できるようになれば、素子性能をさらに向上させることができる。

以上のような観点から、全高分子型の高分子薄膜太陽電池と増感色素の開発は、PCE をさらに向上させる有望な方向性と思われることから、最近の研究成果^{11–28)}の一部を報告することにした。

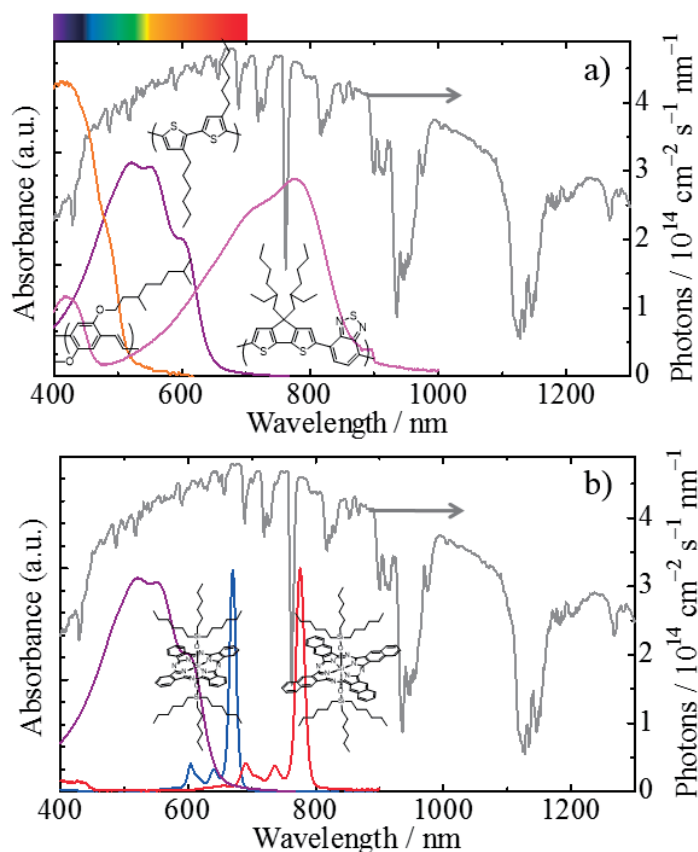


Figure 2 太陽光スペクトル（灰色実線：右スケール）と、a) *p* 型共役高分子の吸収スペクトル（左から MDMO-PPV、P3HT、PCPDTBT）、b) フタロシアニン系増感色素の吸収スペクトル（左から P3HT、SiPc、SiNc）。左スケールの吸光度は規格化されている。

2. 全高分子型太陽電池

共役高分子と PCBM のブレンドをベースとする系に比べ、*p*, *n* 両材料ともに共役高分子を用いる全高分子型の太陽電池には、次のような優れた特性が期待できる。

- ① *p*, *n* 両相が可視~近赤外波長域の幅広い光を吸収できることから 100 nm 程度の薄膜でも、太陽光を効率よく捕集することができる。
- ② 共役高分子の分子設計により、電子移動に必要な offset を確保しつつ、*p* 型高分子の HOMO を低く、*n* 型高分子の LUMO を高くすることができれば、1 V を超えるような高い光起電力が得られる。
- ③ 高分子固有の性質である分子鎖ネットワーク（共連続相構造）を相分離構造中に誘起することにより、電荷輸送経路を確保し効率的な電荷収集が可能になる。

全高分子太陽電池がもつこれらの特長を最大限引き出すことができれば、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF を同時に最適化し、エネルギー変換効率の飛躍的な向上へと結びつけることができるはずである。さらに、低分子化合物であるフラーレン誘導体(PCBM 等)を高分子に置き換えることで、製膜性や薄膜構造の熱的安定性の向上が期待できる。

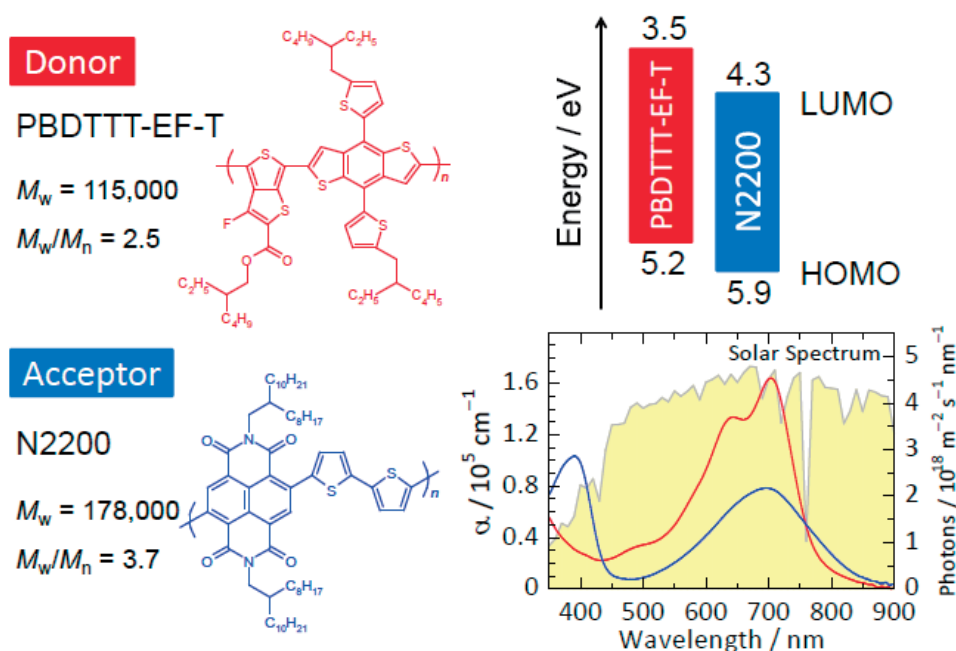


Figure 3 PBDTTT-EF-T/N2200 の化学構造(左)と HOMO/LUMO エネルギーレベル(右上)。右下図は、太陽光スペクトルと両高分子の吸光係数スペクトル。

Figure 3 には、現在、全高分子型太陽電池として最高値となる $\text{PCE} = 5.7\%$ を示す共役高分子 PBDTTT-EF-T と N2200 の分子構造とエネルギーレベル、ならびに吸光係数を図示している。まず、太陽光の捕集能を表す吸光係数(右下図)を見ると、電子ドナー、電子アクセプターとなる両方の高分子が、光子密度の最も高い 700 nm 付近をピークとする長波長の吸収帯をもち、特に N2200 は 800 nm 程度の近赤外光まで吸収できることが分かる。可視、近赤外光をほとんど吸収しないフラーレンと比較すると、

大きな利点である。Figure 4 は、これらの高分子をブレンドして得られた素子の J - V 特性であり、素子特性パラメータとして、 $J_{SC} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{OC} = 0.79 \text{ V}$ 、 $FF = 0.56$ 、 $PCE = 5.7\%$ が得られた。高い光捕集能を反映して $J_{SC} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ もの値になることが、 PCE 向上に大きく寄与している。

しかしながら、単に光子を多く吸収したからといって電流が多く得られるものではない。光吸収による励起子生成(exciton generation) に始まり、励起子拡散(exciton diffusion)、界面電子移動(interfacial charge transfer)、自由電荷(正孔と電子)の生成(free charge generation) と電極への電荷輸送(charge transport) に至る一連の全ての素過程においてロスがほとんどなく、高効率で光子 $\Rightarrow$ 電子の変換が完結する必要がある。

Figure 5 には、光吸収を含む全過程の結果として計測される光電変換効率(外部量子効率: EQE) の波長依存性を示した。Figure 3 の吸光係数に相応して $600 \sim 700 \text{ nm}$ の波長範囲で 60% を超える高い変換効率が得られ、その他の波長帯でも $40 \sim 50\%$ の値が得られている。

ベンチマークとなっている RR-P3HT/PCBM 素子の $70 \sim 80\%$ には及ばないが、全高分子型でもこのような高い光電変換効率を得られることは、根源的な問題はなく、構造等の最適化によりフラーレンを凌ぐ優れた素子を作製できることを示唆している。

実際、どの程度の効率で励起子が自由電荷に変換されているかを、Figure 6 に示すような逆バイアス下での光電流密度測定により評価した。図中のポテンシャルで概念を説明すると、 -6 V 以上の逆

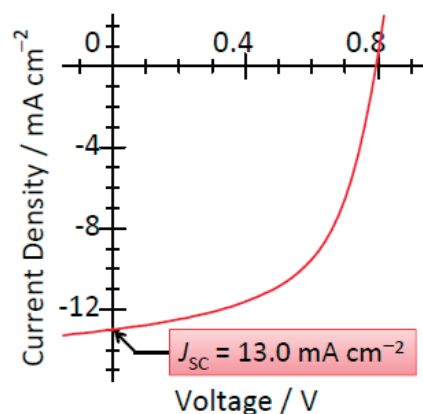


Figure 4 PBDTTT-EF-T/N2200 素子の J - V 特性曲線。素子構造は ITO|PEDOT:PSS (40 nm) | 50:50 blend film (100 nm) | Ca (2 nm) | Al (70 nm)

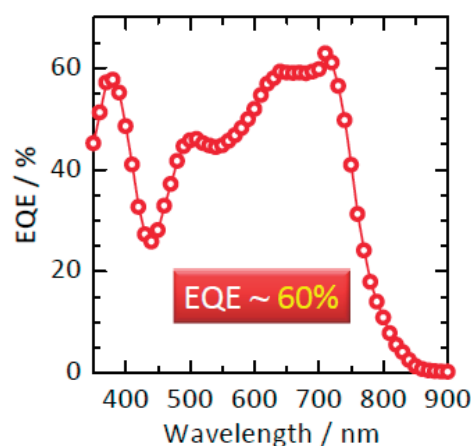


Figure 5 PBDTTT-EF-T/N2200 素子の外部量子効率 (EQE) スペクトル

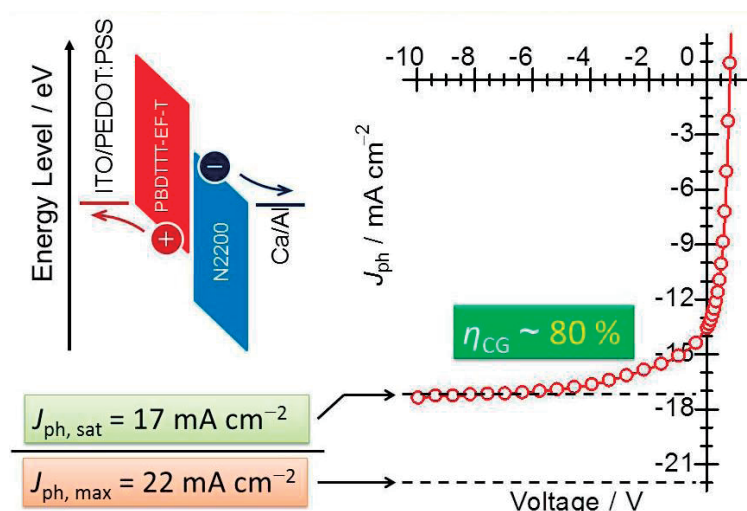


Figure 6 光電流密度の逆バイアス依存性と理論最大電流密度

バイアスを印加すると、その強い電場勾配により、生成した電荷のほぼ全てを電極に回収することができる。つまりこの飽和光電流密度 $J_{ph,sat}$ により生成電荷量を測定することができる。Figure 6 の例では $J_{ph,sat} = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ である。一方、光吸収量から理論的に全ての光子が電荷に変換された場合の最大電流 $J_{ph,max}$ を反射吸光度と次式により予測することができる。

$$J_{ph,max} = q \int \frac{N_{AM1.5G}(\lambda) \cdot \%Abs(\lambda)}{100} d\lambda$$

ここで、 $N_{AM1.5G}(\lambda)$ は太陽光 AM1.5G における光子数、 $\%Abs(\lambda)$ は薄膜による光吸収率である。Figure 7 に示すような吸光度測定から $J_{ph,max} = 22 \text{ mA cm}^{-2}$ が求められた。これらの値の比 $J_{ph,sat}/J_{ph,max}$ から、吸収した光の電荷への変換効率 η_{CG} は約 80% であることが分かった。つまり励起子が拡散して界面に到達する過程、界面で電子移動を起こして自由電荷になる過程で約 20% のロスがあるものの、この素子が 80% という大半の励起子を電荷に変換できる内部構造を有していることが示された。

得られる電流を増加させるためには、電荷生成に続いて、電荷を電極に回収する効率 η_{CC} が問題になる。Figure 8 には再び $J-V$ 特性を示し、 $J_{ph,sat}$ と J_{SC} との関係を見ることにした。この素子では、 $V=0 \text{ V}$ の短絡状態で観測される電流密度は $J_{SC} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ であり、逆バイアス下での飽和電流 $J_{ph,sat} = 17 \text{ mA cm}^{-2}$ の約 80% を維持している。外部電場で強制的に電荷を素子内部から回収しなくても、再結合を避けつつ自由拡散で電荷が電極に到達できるような明確な相分離構造と電荷輸送経路が、高分子ブレンド薄膜の内部に形成されていることを示している。以上のように、 η_{CG} 、 η_{CC} とともに約 80% であることにより、総合的な外部量子効率 EQE として 60% もの高い値が得られたことが説明できる。

これらの結果は、フラーレン系の素子と比較して、全高分子型太陽電池が遜色ない性能を発揮できることを示しているとともに、将来のポテンシャルとして、ブレンド薄膜の相分離ナノ構造の最適化を進めれば、同一材料で PCE をさらに 1.5 倍程度まで向上できる余地があることを示唆している。

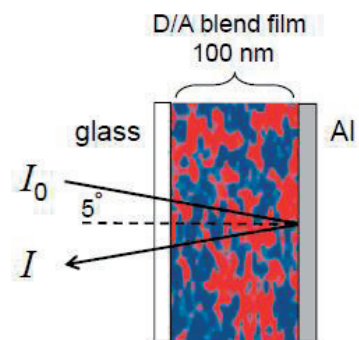


Figure 7 反射法による薄膜吸光度の測定

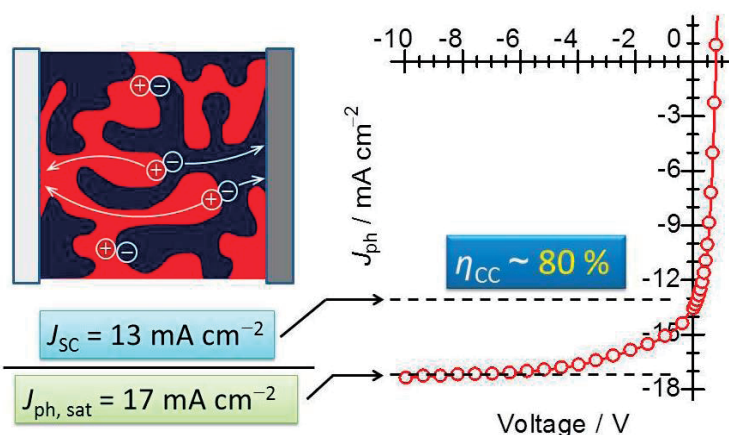


Figure 8 光電流密度の逆バイアス依存性と短絡電流密度 J_{SC} (右)。界面で生成した電荷を電極まで回収する経路が保たれた相分離構造の模式図 (左)

3. 色素増感

Figure 2b の吸収スペクトルで示したように、BHJ 素子に色素を導入することは光捕集能力を増加させる有力な方法である。色素がもつべき性質として、当然のことながら、BHJ 型ブレンド膜が捕集できない波長の光を吸収して、励起エネルギーを電子移動過程に誘引できることが挙げられる。色素の HOMO、LUMO レベルのドナー、アクセプター材料に対する相対的關係や、色素の HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップ等、電子的要請を満たす必要があるが、それだけで増感に成功する訳ではない。さらにいくつかの構造的な要請を満たす必要がある。Figure 9 に模式的に図示したように、増感色素が機能するためには、自己凝集を抑制して分子分散状態を保ちつつ、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が必要である。一方、より多くの光を吸収するためには色素の導入量は多い方がよい。分子分散と界面偏在、さらに高濃度という、互いに矛盾する要請を色素の分子設計により解決することが求められる。

Figure 10 には、このような要求から合成された芳香環上下にヘテロ置換基を有するシリコンフタロシアニン色素 (SiPcBz6) の分子構造を示した。通常の置換基をもたないフタロシアニン系色素は高分子マトリクスに対する溶解性が乏しく凝集し易いこと、また、大きなフタロシアニン環がスタックするため、吸収帯が消失して光捕集効果がなくなることなどから、色素導入が負の結果しか与えなかった。そこで近赤外吸収色素であるシリコンフタロシアニン色素を採用し、その環の上下に軸配位子として、立体的に嵩高い 3 本のアルキル鎖を有する置換基を挿入すると、良好な増感効果が得られた。置換基が環全体を覆う形になり、芳香環どうしの重なり抑制と高分子マトリクス内

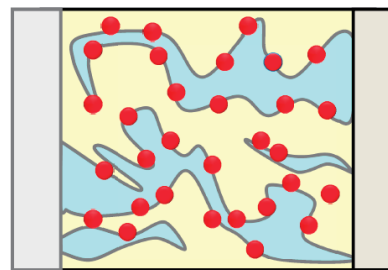


Figure 9 相分離した BHJ 型太陽電池において望まれる増感色素の均一分布と界面偏在

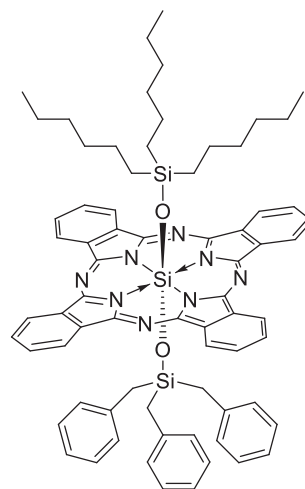


Figure 10 ヘテロ置換基を有するシリコンフタロシアニン色素 SiPcBz6 の化学構造

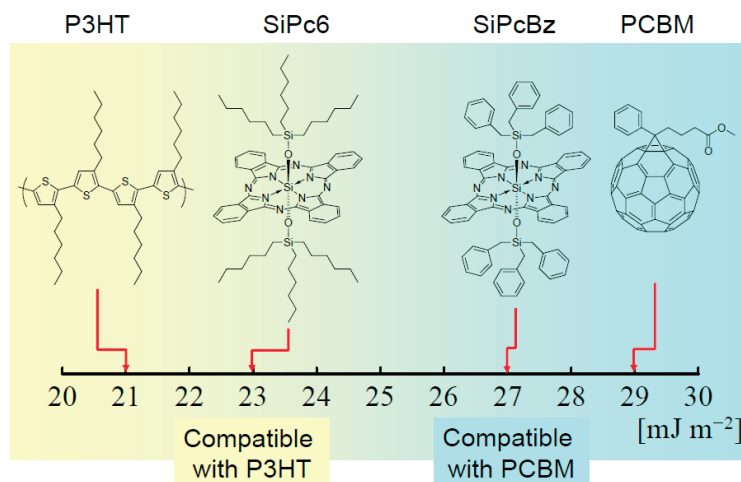


Figure 11 軸配位子による表面エネルギーの制御と、ブレンド膜各成分への相溶性制御

での分子分散の両方の効果がもたらされたものと考えられる。Figure 11 に示したように、上下ともに3本のhexyl基を導入したSiPc6は、P3HT/PCBMブレンド膜に第3成分としてドーピングすると、明瞭な増感効果を示し、上述の電子的・構造的要請を満足する色素であることが分かった。また、置換基にベンジル基を導入したSiPcBzは、表面エネルギーが上昇し、よりPCBMの表面エネルギーに近づくことが分かる。実際、SiPcBzを用いた素子を作製してみると、増感効果はあるもののSiPc6の効果よりも低下し、一部の色素はPCBM相に挿入されていることが分かった。さらにSiPc6、SiPcBzともに最適色素濃度が5%程度であり、これ以上濃度を増加させると、色素の凝集が進行したり界面偏在性が低下することから負の効果が強く現れた。

このような問題点を克服するために合成された色素が、Figure 10 のヘテロ置換基（P3HT に親和性がある hexyl 基、PCBM に親和性がある benzyl 基）を有する SiPcBz6 である。Figure 12 は、3 種の色素の最適濃度における増感効果を示したもので、上図は $J-V$ 特性、下図は EQE である。図中、赤実線で示した SiPcBz6 の素子は、15 wt% までドーピング量を増加させても増感効果が向上し、3 種の中で最も優れた光電変換特性を与えた。比較として色素無添加の P3HT/PCBM 素子の特性を図中に

黒実線で記載したが、P3HT/PCBM/SiPcBz6(15 wt%)素子では特性パラメータとして、 $J_{sc} = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$ 、 $FF = 0.59$ 、 $PCE = 4.5\%$ が得られ、 J_{sc} 、 PCE の両方の値とも無添加の P3HT/PCBM 素子に比べて約 30% も向上する結果となった。

以上の結果より、界面活性剤のようにブレンド2成分に対して両親媒性をもつ色素を用いることで、高濃度でも分子分散性と界面偏在を実現でき、大きな増感効果が得られることが分かった。このように、色素への構造的要請を満たす分子設計が明らかになったことから、次に電子的要請（吸収波長帯や電子移動能）を満たす好ましい色素を選択し、その構造指針にしたがって新たな機能色素を合成することができる。

7. おわりに

本稿の結論は、以下のように要約することができる。

- ① ヘテロ構造を有する両親媒性色素を開発し、高濃度まで色素を界面に偏在させることで、色素増感高分子太陽電池の素子特性を大幅に向上させることができた。

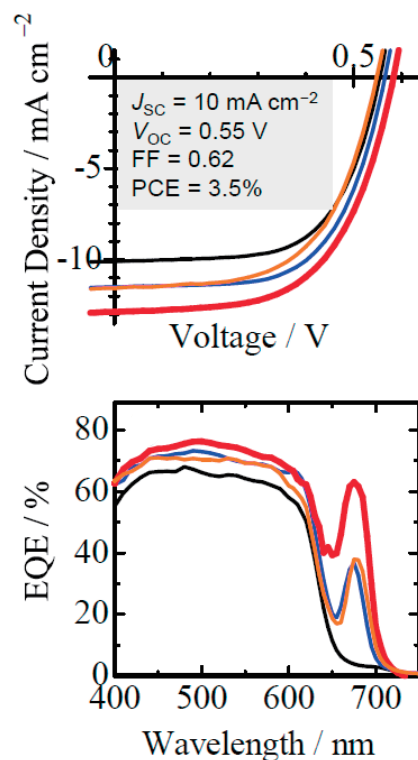


Figure 12 シリコンフタロシアニン色素 SiPc6(5 wt%)、SiPcBz(5 wt%)、SiPcBz6(15 wt%)による増感効果。上) $J-V$ 特性、下) EQE 特性。参照となる色素無添加の P3HT/PCBM 素子の特性を黒実線で示し、その特性パラメータを図中に記載した。赤実線の SiPcBz6 素子が最も大きい J 、EQE 値を示す。

② フラーレンに代えて共役高分子を電子アクセプターに用いることで光捕集帯域を拡大し、エネルギー変換効率 5%を超えるポリマーブレンド全高分子型太陽電池の開発に成功した。

③ 次世代の高分子太陽電池には、広帯域の光捕集能力が求められる。これを実現する方法として、色素増感高分子太陽電池、全高分子型太陽電池が、有力なアプローチであることを実証した。

有機半導体としての p 、 n 型共役高分子は、新しい太陽電池材料として大きなポテンシャルを有している。高分子科学の知恵を活用して、エネルギー・環境・資源等、次世代の社会的な課題の解決に貢献できる機能性高分子の研究開発がさらに加速されることを期待している。

参考文献

- 1) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **22**, 701 (2014).
- 2) J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat. Commun.*, **4**, 1446 (2013).
- 3) S.-H. Liao, H.-J. Zhuo, P.-N. Yeh, Y.-S. Cheng, Y.-L. Li, Y.-H. Lee, S. Sharma, S.-A. Chen, *Sci. Rep.*, **4**, 6813 (2014).
- 4) Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, *Nat. Commun.*, **5**, 5293 (2014).
- 5) J.-D. Chen, C. Cui, Y.-Qing, Li, L. Zhou, Q.-D. Ou, C. Li, Y. Li, J.-X. Tang, *Adv. Mater.*, DOI: 10.1002/adma.201404535.
- 6) M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.*, **23**, 3597 (2011).
- 7) M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, *Chem. Rev.*, **113**, 3734 (2013).
- 8) M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**, 2783 (2008).
- 9) Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1227 (2010).
- 10) G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photon.*, **6**, 153 (2012).
- 11) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 12) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Chem. Commun.*, **46**, 6596 (2010).
- 13) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
- 14) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).
- 15) S. Ito, H. Ohkita, H. Benten, S. Honda, *ECS Trans.*, **41**, 27 (2012).
- 16) S. Ito, H. Ohkita, H. Benten, S. Honda, *AMBIO*, **41**, 132 (2012).
- 17) H. Xu, T. Wada, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Electrochim. Acta*, **100**, 214 (2013).
- 18) H. D. Kim, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Chem. Lett.*, **42**, 825 (2013).
- 19) S. Ito, T. Hirata, D. Mori, H. Benten, L. T. Lee, H. Ohkita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **26**, 175 (2013).
- 20) H. Xu, H. Ohkita, T. Hirata, H. Benten, S. Ito, *Polymer*, **55**, 2856 (2014).
- 21) Y. Wang, B. Zheng, Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D3093 (2014).
- 22) H. D. Kim, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 17551 (2014).
- 23) 大北英生, 伊藤紳三郎, 機能材料, **31**, 48 (2011).
- 24) 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).
- 25) D. Mori, H. Benten, J. Kosaka, H. Ohkita, S. Ito, K. Miyake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 2924 (2011).
- 26) D. Mori, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, K. Miyake, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3325 (2012).
- 27) D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 131006 (2014).
- 28) D. Mori, H. Benten, I. Okada, H. Ohkita, S. Ito, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2939 (2014).

ナノレベルでサイズ制御した分子集合体とマウスでの免疫応答

木村俊作・大前仁・小畑広明・金哲柱

Shunsaku Kimura, Masashi Ohmae, Hiroaki Obata, C.-J. Kim

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. 緒言

オーダーメイド治療が望まれて久しい。同じ薬剤をヒトに投与しても、体内動態は個々で異なるため、適切な投与量を個人に応じて決定し、予想される個別の副作用を知って対処できることが、QOLに繋がるためである。このことを目的に、例えば、患者個人について、投薬前に、薬剤標的となるタンパク質や薬剤代謝酵素などを検査するコンパニオン診断が実施される。一方、**theranostics** 医薬品は、例えば、抗体に診断プローブを担持することで病態に関する情報と体内動態を知り、この情報を基に投薬量を決定し、また、副作用を予測した上で、同じ抗体に治療薬を担持して投与する。難治性の悪性リンパ腫の治療薬であるゼヴァリンがこれにあたる。**theranostics** 医薬品の開発には、抗体のような標的性のあるキャリアに、診断プローブと薬剤とを担持し、また、両者での体内動態が同じになる分子システムとすることから、ナノ DDS と呼ばれる技術が必要である。この技術に関して、両親媒性ポリマーの分子集合体である高分子ミセルをナノキャリアに用いて、**theranostics** 医薬品を開発することは、極めて有望と期待されている。理由は、ナノキャリアについて、診断プローブや治療薬の担持、標的指向化、血中滞留性の調節などの様々な機能化が設計可能であることによる。しかしながら、我々はこの開発過程で深刻な問題に遭遇し、それが免疫応答に関するものであり、ナノキャリアが本質的に有する懸念材料であることに気付いたので、ここではナノキャリアの免疫応答について報告する。

リポソームや高分子ミセルなどは、一般に両親媒性化合物の分子集合体であることから、親水性領域と疎水性領域とがあり、親水性から疎水性に至る多様な薬剤を担持できるナノキャリアとして注目を浴びている。ここで注意すべき点は、分子集合体は臨界凝集濃度 (CAC) があり、この濃度以下になると構成分子に解離することである。分子集合体を形成した段階で、構成分子同士を架橋すると、解離の心配はなくなるが、薬事承認において化合物を明確に示せない難点がある。FDA では、架橋高分子ミセルを薬剤として認める方向にあると聞くが、やはり分解物を含めて投与分子が特定されていることは、ヒトへの投与を考えると重要と思われる。また、架橋しない方が、分

子集合体の安定性を調節することで、クリアランス時間を望む時間に設定できる利点も出てくる。例えば、イメージング剤としてナノキャリアを静脈投与した場合、血中からのクリアランスが1, 2時間で起こる方が、コントラストの良いイメージングを短時間で得ることができ、被験者の負担が減る。

CAC には、どの程度の値が要求されるであろうか。CAC が低ければ、投与量を減らせる可能性が増え、毒性や副作用の観点より有利であるが、静脈投与した場合、やはり細網内皮系をはじめとして生体内にトラップされる部分が最低限あると思われることから、著者らは、CAC は 10 nM あたりから 100 nM あたりの範囲内で良いと考えている。一方、静脈投与に用いるナノキャリアのサイズは、腎排泄を抑えることから 10 nm 以上、肝排泄を避けるため 100 nm 以下、の範囲にすることが良いと思われる。さらに、本報告で述べる免疫応答のことも考え合わせると、20 nm 程度のサイズが実際的と判断される。つまり、これより小さくすると、構成分子間の疎水性相互作用をはじめとする会合力が低下し、親水性表面をもつ高分子ミセルの CMC を数 10 nM 程度にすることが難しい。また、100 nm 近いナノ粒子は、アジュバント効果がより強くなり、免疫系に見つかりやすい。

我々は、分子集合体の物理的安定性を制御するには、構造が明確な疎水性ブロックを両親媒性ポリマーに用いるのがよいと考え、らせん構造をとるポリ乳酸およびポリペプチドを疎水性ブロックに用いて、分子集合体の特性を解析してきた。ポリ乳酸は、ステレオコンプレックス形成により物理的強度が上がり、一方、 α ヘリックスペプチドは、Leu ジッパーをはじめとしてヘリックスバンドルを形成して安定な分子集合体となる例が多く自然界にある。そこで、poly(sarcosine)-*b*-poly(L-lactic acid)と poly(sarcosine)-*b*-(Leu-Aib)₆を用いて高分子ミセルを作製し、担癌マウスを用いて固形癌の近赤外蛍光イメージングを行った。いずれの高分子ミセルも粒径が 30 nm 程度であり、固形癌に集積したが、tumor/liver 集積比は、poly(sarcosine)-*b*-poly(L-lactic acid)の方が高く、肝臓集積が極めて少ないことが明らかとなった。これは、ポリ乳酸のらせん構造は α ヘリックスペプチドよりも細く、高分子ミセル表面における poly(sarcosine)ブロックの密度が高くなるためと考えている。

poly(sarcosine)-*b*-poly(L-lactic acid)の高分子ミセルは、マウスを用いた同所癌について、肝臓癌、大腸癌、肺癌、膵臓癌、脳腫瘍のイメージングが可能であり、固形癌のイメージングナノキャリアとして優れている。イメージングプローブも多様なものを使用でき、近赤外蛍光、¹⁸F-PET、SPECT イメージングが可能である。しかしながら、初回投与から1週間後に二回目を投与したところ、体内動態は一変し、高分子ミセルは直ちに肝臓に集積した。これは、一回目の投与により、抗 poly(sarcosine)抗体 (IgM) が生成し、二回目に投与した高分子ミセルがこの IgM で標識されるためである。このように、

高分子ミセルは、初回投与では肝臓や脾臓による捕捉を逃れることができるものの、二回目の投与に際しては免疫系には認識され、肝臓に捕捉されてしまう。

2. 高分子ミセルを認識する免疫細胞

二回目の投与での体内動態が初回投与とことなるかどうかを、様々なモデルマウスを用いて解析した。その結果、T細胞をもたないマウスにおいても体内動態の変化は認められたものの、B細胞をもたないマウスではそのような変化は観察できなかった。このことから、高分子ミセルはT細胞非依存性抗原であることがわかった。高分子ミセルと反応するB細胞がマウスのどこに存在するかを調べたところ、腹腔にあり、また、B1a細胞であることがわかった。

次に、IgM 産生細胞がどこにあるのかを、図 1 に示すように ELISPOT にて調べた。その結果、抗体産生細胞は、主に脾臓に存在することがわかった。

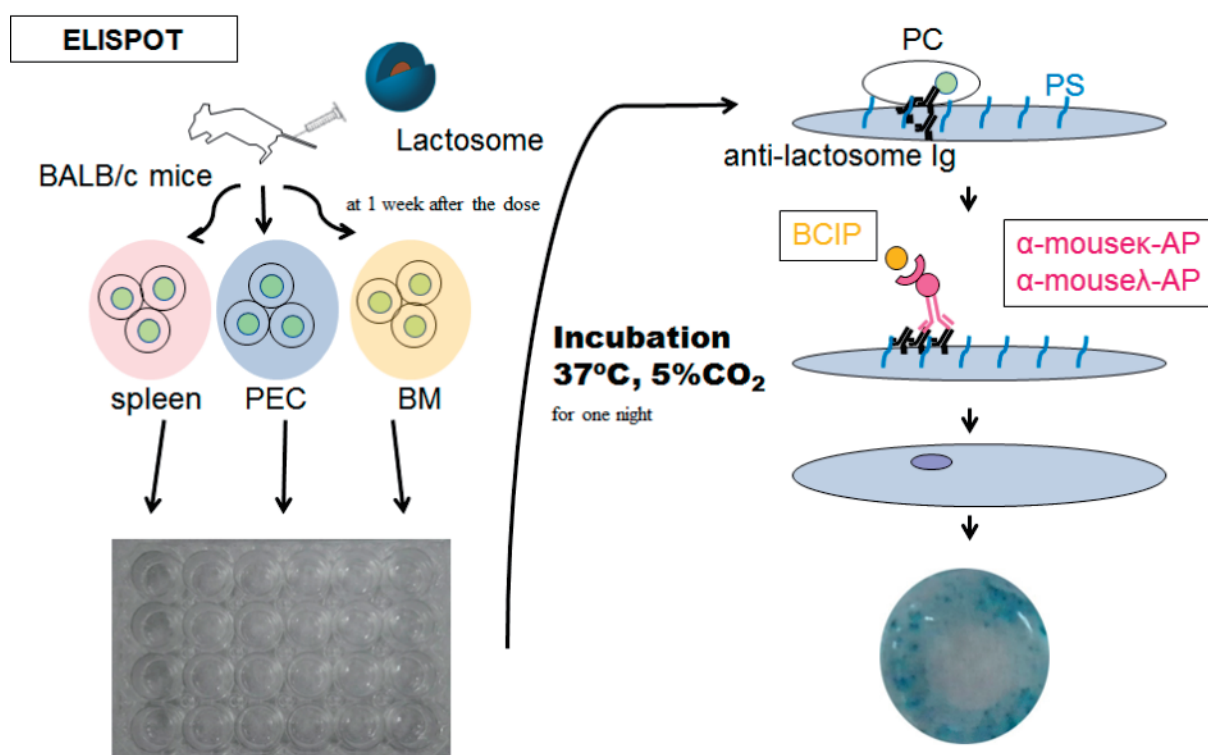


図 1 高分子ミセルを投与してから 1 週間後の脾臓、腹腔、骨髄に存在する抗体産生細胞の解析実験のスキームを示すイラスト (ELISPOT)。

つまり、腹腔の B1a 細胞は高分子ミセルの刺激を受けた後、脾臓に移動して抗体産生細胞になると考えられる。そこで養子免疫細胞移入実験を行った。この実験スキームを図 2 に示す。C57BL/6 マウスに高分子ミセルを投与し、脾臓、腹腔、骨髄の B 細胞を採取して、免疫不全の RAG2 KO マウスに移植

し、移植 7 日後の IgM 産生量を調べた。その結果、腹腔の B 細胞移植により顕著な抗体産生が RAG2 KO マウスに誘導できた。これらのことから、腹腔 B1a 細胞が高分子ミセルの刺激を受け、脾臓に移動して抗体産生細胞となることが確認された。

3. 免疫賦活化

前述したように、高分子ミセル表面に呈示されている poly(sarcosine)に対する IgM 抗体が産生されたことから、高分子ミセルはアジュバント効果を強くもつことが予想される。そこで、抗原性が低いことが知られている癌関連糖鎖抗原を高分子ミセル表面に呈示し、IgM 抗体が産生されるかどうかを調べた。癌関連糖鎖抗原としては、大腸癌などに特異的に発現する Lewis y (Le^y)を選んだ。これは非還元末端がガラクトースであり、フコースを有する 4 糖である。4 糖の合成スキームの一部を図 3 に示す。還元末端に、PEG リ

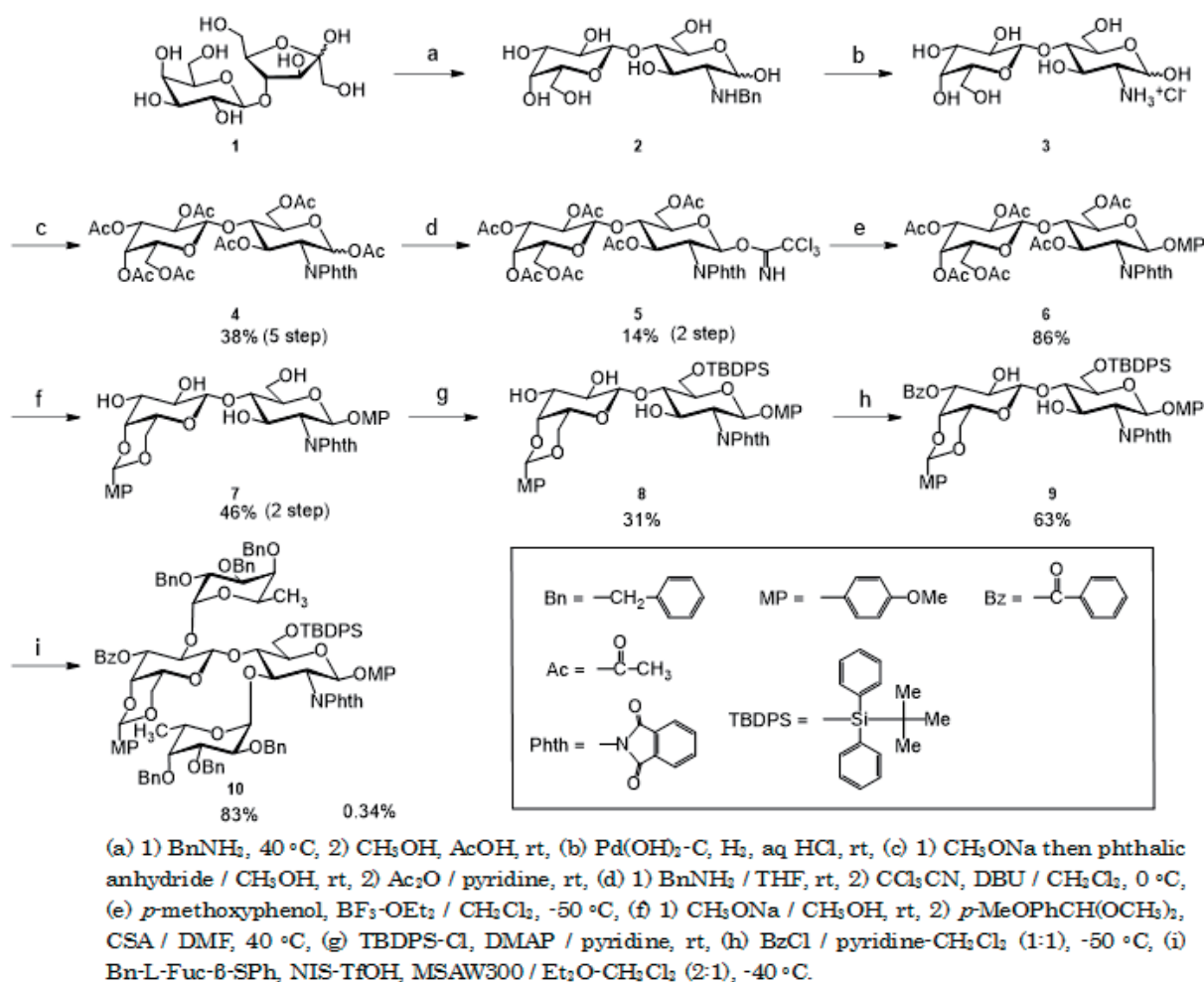


図 3 Le^y の合成スキームの一部。

ンカーを介してアジド基を導入し、両親媒性ポリマーの親水性ブロック末端

に導入したアセチレンとのクリック反応により、分子集合体表面に Le^y を固定化した。Le^y を表面に呈示したナノキャリアによる B 細胞賦活化のスキームを図 4 に示す。

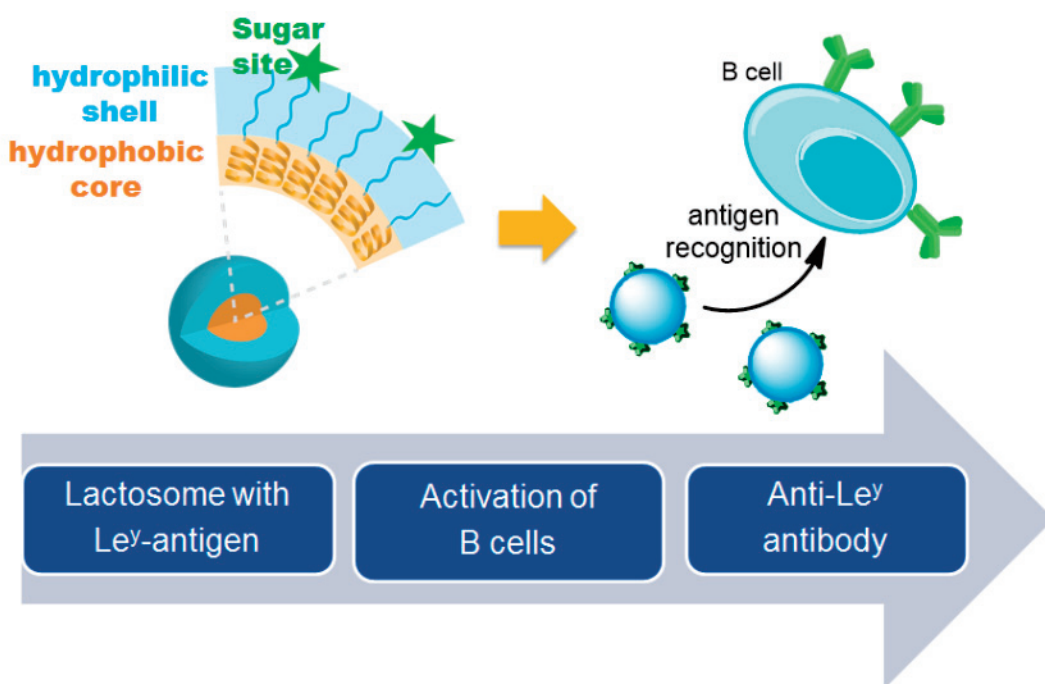


図 4 Le^y を呈示したナノキャリアによる免疫賦活化。

poly(sarcosine)-*b*-poly(L-lactic acid)を用いて高分子ミセルを作製し、表面に Le^y を呈示したナノキャリアをマウスに投与し、産生する IgM 抗体を解析した。その結果、産生する IgM 抗体は主に抗 poly(sarcosine)抗体であり、抗 Le^y 抗体は微量に留まることがわかった。immune predominance において、poly(sarcosine)が抗原として優先するためと考えられる。

一方、右巻きヘリックスと左巻きヘリックスとのステレオコンプレックス形成により作製したペプチドナノシートでは、表面に呈示した poly(sarcosine)に対する抗体産生が抑えられることを見出している。このナノシートでは、poly(sarcosine)の表面密度が高く、B 細胞の認識が立体的に起こりにくいためと考えている。そこで、このペプチドナノシート表面に Le^y を呈示することにした。Le^y を呈示したペプチドナノシートの作製スキームを図 5 に示す。このナノシートは 30 nm 程度のサイズであり、平面構造であることから、poly(sarcosine)の表面密度が表面から疎水性領域に向けて均一に近い。このことは、球状ミセルにおいて、親水性鎖の密度が表面に向けて減少することと対照的である。Le^y の表面密度が異なるペプチドナノシートを、マウスに投与して抗 Le^yIgM 抗体の産生量を ELISA により定量した。その結果、ペプチドナノシートを用いた場合には、抗 poly(sarcosine)抗体の産

生があるものの、その産生量は抑えられ、一方、抗 Le^yIgM 抗体が多くはないものの産生した。また、抗 Le^yIgM 抗体の産生量について、Le^y の表面密度に最適値の存在することもわかった。

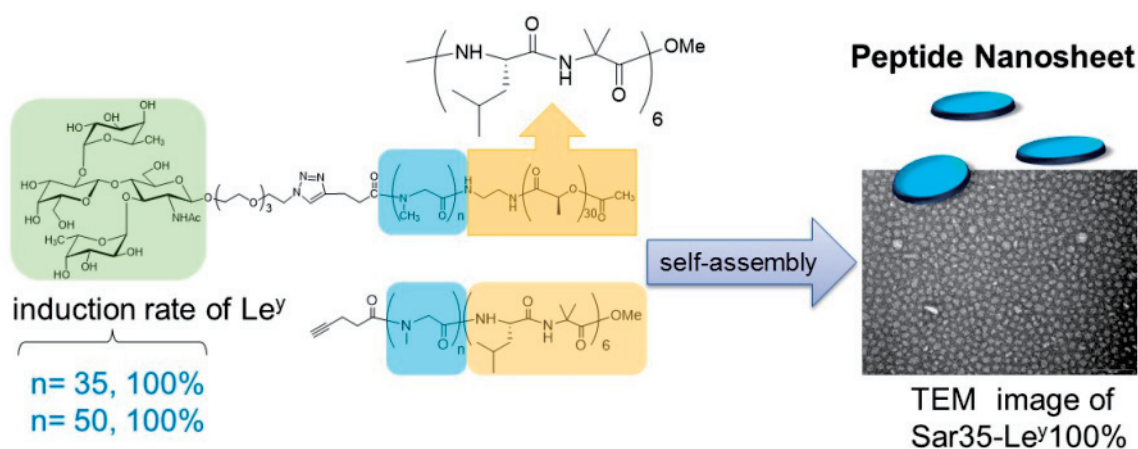


図5 Le^yを呈示したペプチドナノシートの作製スキーム。

4. 結語

有機分子集合体を静脈投与する手法は、DDS の領域において一つの有力なツールである。構成する有機分子の適切な分子設計により、分子集合体の体内動態を望む要求に調節できると考えられるが、ナノ微粒子と生体系との反応に関する知見を集積することが、益々必要になると考えている。

参考文献

- 1) E. Hara, A. Makino, K. Kurihara, F. Yamamoto, E. Ozeki, S. Kimura, Pharmacokinetic change of nanoparticulate formulation Lactosome on multiple administrations *International Immunopharmacology*, **14**(3), 261-266 (2012)
- 2) E. Hara, A. Makino, K. Kurihara, M. Sugai, A. Shimizu, I. Hara, E. Ozeki, S. Kimura, Evasion from accelerated blood clearance of nanocarrier named as "Lactosome" induced by excessive administration of Lactosome, *Biochimica et Biophysica Acta, General Subjects*, **1830**(8), 4046-4052(2013)
- 3) E. Hara, M. Ueda, A. Makino, I. Hara, E. Ozeki, S. Kimura, Factors influencing in vivo disposition of polymeric micelles on multiple administrations, *ACS Med. Chem. Lett.*, **5**(8), 873-877(2014)
- 4) E. Hara, M. Ueda, C. J. Kim, A. Makino, I. Hara, E. Ozeki, S. Kimura, Suppressive immune response of poly(sarcosine) chains in peptide-nanosheets in contrast to polymeric micelles, *J. Peptide Sci.*, **20**, 570-577 (2014)

金属触媒によるリビングラジカル重合と機能性高分子の精密合成

澤本 光男・大内 誠・寺島 崇矢

Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi, Takaya Terashima

京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

金属触媒を用いたリビングラジカル重合は^{1,2)}、1994~1995年に当研究室で初めて見出した後、数多くの開始剤/触媒系が開発され、今では分子量や末端基などの一次構造が精密に制御された高分子を合成する上で、必要不可欠なツールとなりつつある。例えばルテニウム触媒系は、高い重合制御性をもつのみならず、官能基耐性が高いこともあり、各種機能性モノマーの直接重合やアルコール・水系での重合、ブロックポリマーや星型ポリマーなど機能性高分子の精密合成に極めて有用であることが見出されている。このように、合成高分子の一次構造を制御する上で、リビングラジカル重合は、ある程度完成の域に到達していると言っても過言ではない。

かたや「機能」という観点から、再度タンパク質や酵素などの天然高分子に目を向けると、それらは単に一次構造が精密制御されているのみならず、二次構造や三次構造といった高次構造を形成し、その結果生じた精密内部空間により、特異かつ高選択的な機能を発現している。このように、高分子が真に一分子レベルで機能するには、機能基が導入された精密なナノ空間を構築することが重要と言える。そのような着想から、近年我々は、高分子鎖による精密ナノ空間・空孔の構築^{3,4)}、及びモノマー・機能基の連鎖配列制御技術の開発⁵⁾に注力してきた(図1)

そこで本講演では、精密ナノ空間を担う高分子である「機能性ミクロゲル星型ポリマー」と「一分子折り畳みポリマー」に関して、金属触媒リビングラジカル重合による精密合成から機能発現に至る最近の成果をまとめて報告する³⁾。

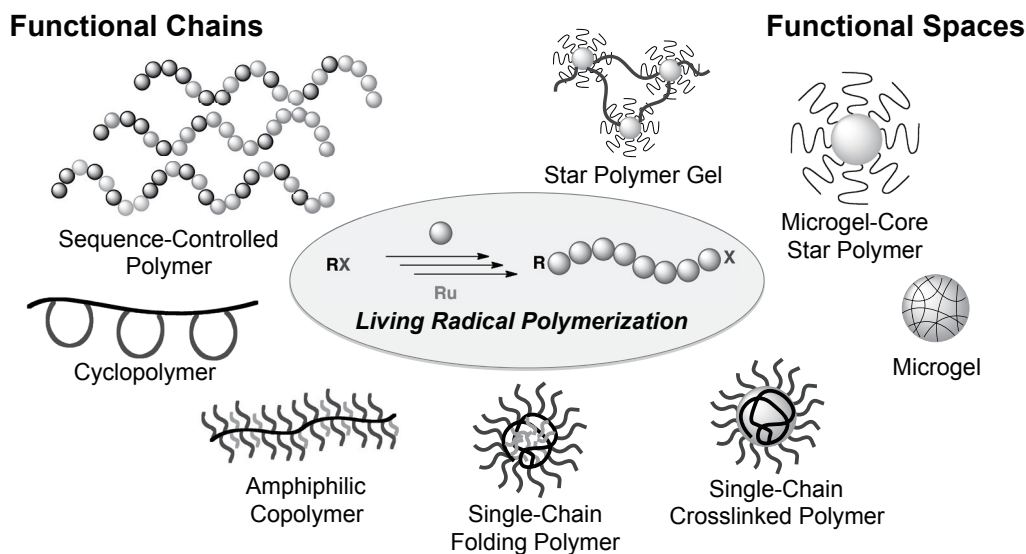
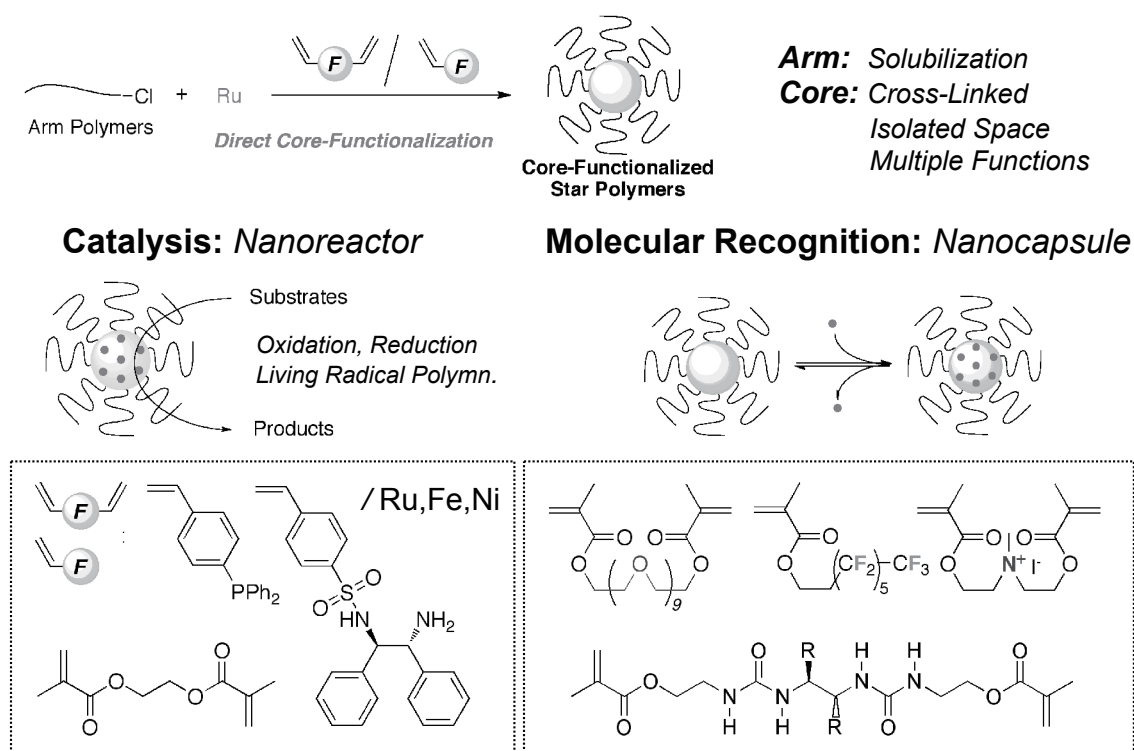


図1. ルテニウム触媒リビングラジカル重合による機能空間高分子と機能性高分子

2-1. 機能空間を担う高分子材料

この特徴に着目して、近年我々は金属触媒リビングラジカル重合を用いて多数の機能性マイクロゲル星型ポリマーを精密合成し、触媒反応や分子認識へと展開した(図2)。分子設計の上では、下記の点が重要である。

星型ポリマー触媒（ナノリアクター）：リンやアミン系配位子による金属の担持
星型ポリマーによる分子認識（ナノカプセル）：官能基・機能基の集積化



ACS Symp. Ser. **2012**, 1101, 65-80; 高分子論文集 **2013**, 70, 432-448; *Polymer Journal* **2014**, 46, 664-673.

図2. 触媒反応や分子認識を指向した機能性マイクロゲル星型ポリマーの設計

2-2. 機能性ミクロゲル星型ポリマーの精密合成

機能性マイクロゲル星型ポリマーは、ルテニウム触媒を用いたリビングラジカル重合により、リビングポリマー鎖（またはマクロ開始剤）を少量の機能性ジビニル化合物やモノマーで架橋（マイクロゲル化）すると、収率良く合成できる（図 3）^{3b,3c}。ここでは、枝ポリマーや機能性架橋剤/モノマーの種類に応じて、適したルテニウム触媒系と溶媒の選択が重要である。

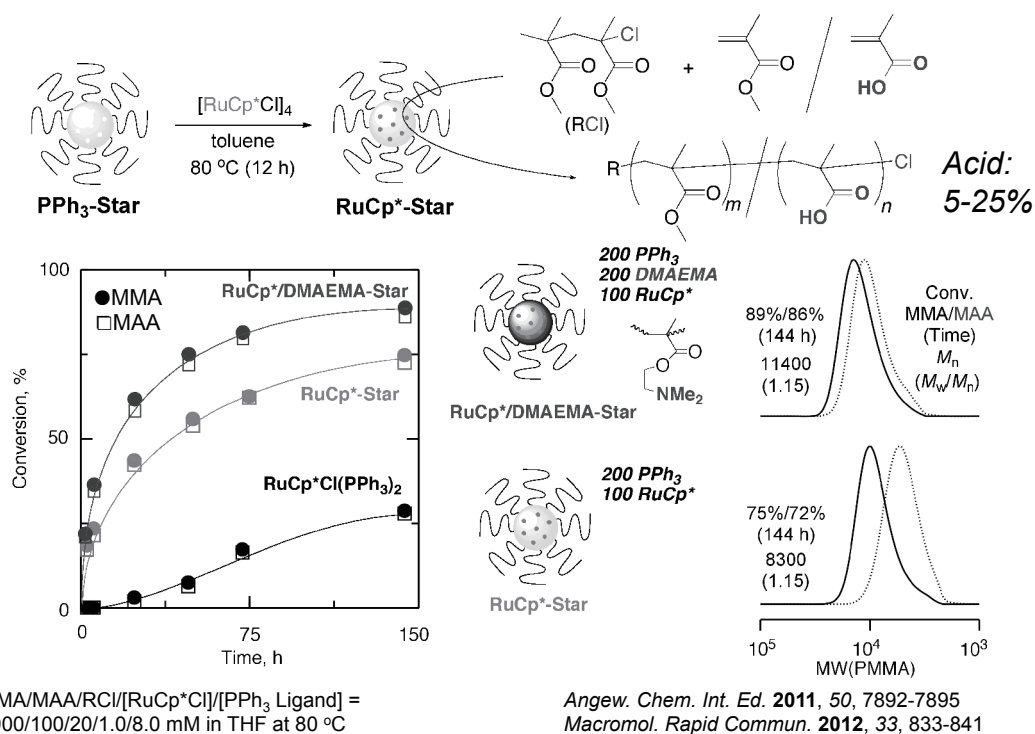


図 4. RuCp*星型ポリマー触媒によるメタクリル酸の直接共重合

例えば、RuCp*型錯体をリン配位子 (1) で担持した星型ポリマー触媒 ($M_w = 700000$, 38 PMMA ($M_n = 10000$) arm, 100 Ru/star) は、メタクリル酸メチル (MMA) とメタクリル酸 (MAA) の直接リビングラジカル共重合に有効で、よく制御されたランダムコポリマーを与える (MMA/MAA = 95/5, Conv. >75%, $M_n = 8300$, $M_w/M_n = 1.15$)^{9a)}。一方、核に担持した類似の均一触媒 $[\text{RuCp}^*\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ を用いると、共重合はほとんど進行しなかった (Conv. <30%)。これは、酸により RuCp* が失活したためと考えられる。さらに、RuCp*型錯体をリン配位子 (1) とアミノ基 (ジメチルアミノエチルメタクリレート) で担持した星型ポリマー触媒は、本共重合にさらに高い活性を示し、最大 25mol% まで MAA を直接導入することが可能であった^{9b)}。以上から、星型ポリマー触媒は、ミクロゲル核により金属触媒を保護でき、高い活性を示すことがわかった。

2-4. 星型ポリマーによる分子認識：ナノカプセル

ミクロゲルに機能基を集積した星型ポリマーは、その枝ポリマーとミクロゲル内の機能基に応じて、様々な環境 (溶媒中) で各種化合物を認識し、捕捉できるナノカプセルとなる (図 5)。高い効率で分子認識を達成するためには、ミクロゲル核に機能基を集積化することが重要となる。これまでに、ポリエチレングリコール鎖¹²⁾や 4 級アンモニウム塩 (5)¹¹⁾、多置換フッ素アルカン (4)¹⁰⁾ で機能化した星型ポリマーは、各種溶媒中にてイオン性色素や NaI、多置換フッ素化合物 (パーフルオロオクタン) 等を選択的に捕捉できることが見出されている。また、これら一連の星型ポリマーは、外部環境 (溶媒や熱) を変化させると、一度捕捉した化合物を再度放出する。

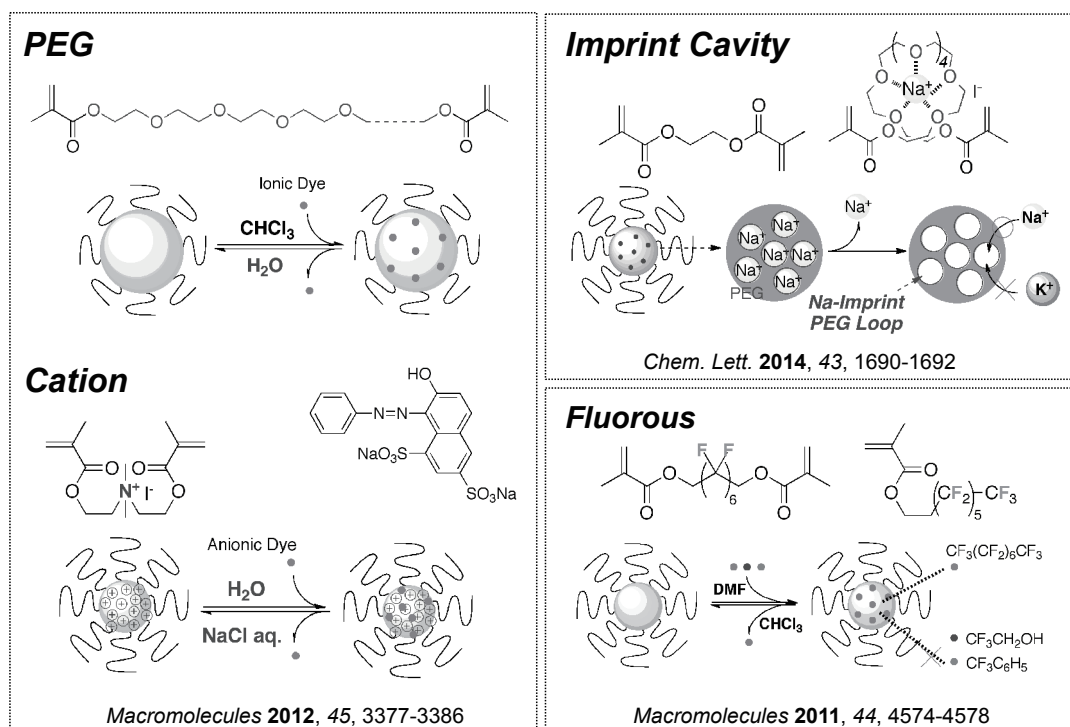


図 5. 星型ポリマーナノカプセルによる分子認識・捕捉、および刺激応答放出

一般に、多置換フッ素化合物やそのポリマーは、通常の疎水性や親水性の化合物とは混和しない「フルオラス性」を有する。しかし、**4** で多置換フッ素化したマイクロゲル星型ポリマーは、枝ポリマー（疎水性 PMMA-Cl or 親水性 PEG-Cl）の溶解性を利用し、フルオラス性マイクロゲル空間を溶液中に均一に存在させることができ、その結果、フルオラス性を駆動力として、効率的に多置換フッ素化合物を捕捉できる¹⁰⁾。

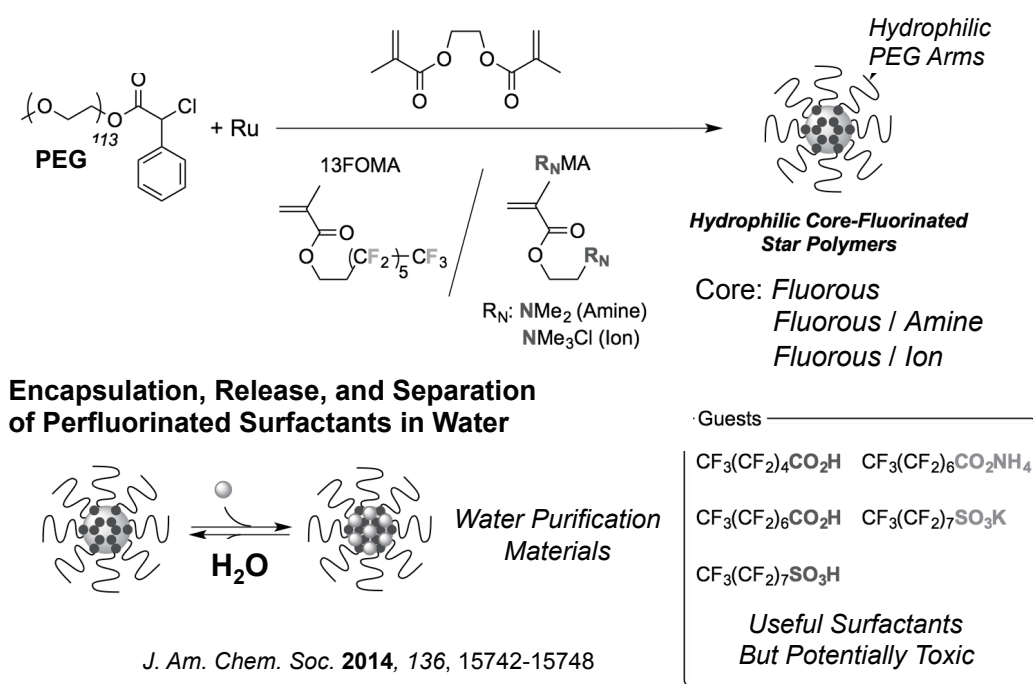


図 6. 親水性フルオラス性マイクロゲル星型ポリマーによるフッ素系界面活性剤の捕捉

事実、親水性 PEG 鎖を枝に持つフッ素集積マイクロゲル星型ポリマーは、水中でフルオラス性かつ親水性のフッ素系界面活性剤（例、パーフルオロオクタン酸）も効率的かつ選択的に捕捉でき、さらにその星型ポリマーを透析で除去すると、水中からそれらの界面活性剤を除去できることを見出した^{10b)}。多置換フッ素系界面活性剤は、その生体蓄積性や生体毒性の可能性から、効率的な除去方法の開発が望まれており、本星型ポリマーは新たな水浄化材料としても有効と考えられる。

2-5. 枝切断型星型ポリマー：マイクロゲル核の構造解析から機能性マイクロゲルへ

このように、機能性マイクロゲル星型ポリマーは、触媒反応や分子認識を担う機能空間として大変有効であることが分かってきた。しかしながら、マイクロゲル核の構造は、その直接解析が困難であったため、これまでほとんど明らかにされていなかった。

そこで、特異なナノ機能空間の起源を探るべく、星型ポリマーの枝を切断してマイクロゲル核のみ単離し、その構造を直接解析した（図 7）¹³⁾。そのため、PEG 鎖と塩素型開始点の間に酸で切断可能なアセタール基を配したマクロ開始剤（PEG-acetal-Cl: $M_n = \sim 5000$, $M_w/M_n = \sim 1.1$ ）を新たに設計した。実際、本マクロ開始剤にエチレングリコールジメタクリレート（**1**）を 10 等量加え、星型ポリマーを合成後、トリフルオロ酢酸で PEG 枝を切断すると、予想に反して可溶性のマイクロゲルが得られた。

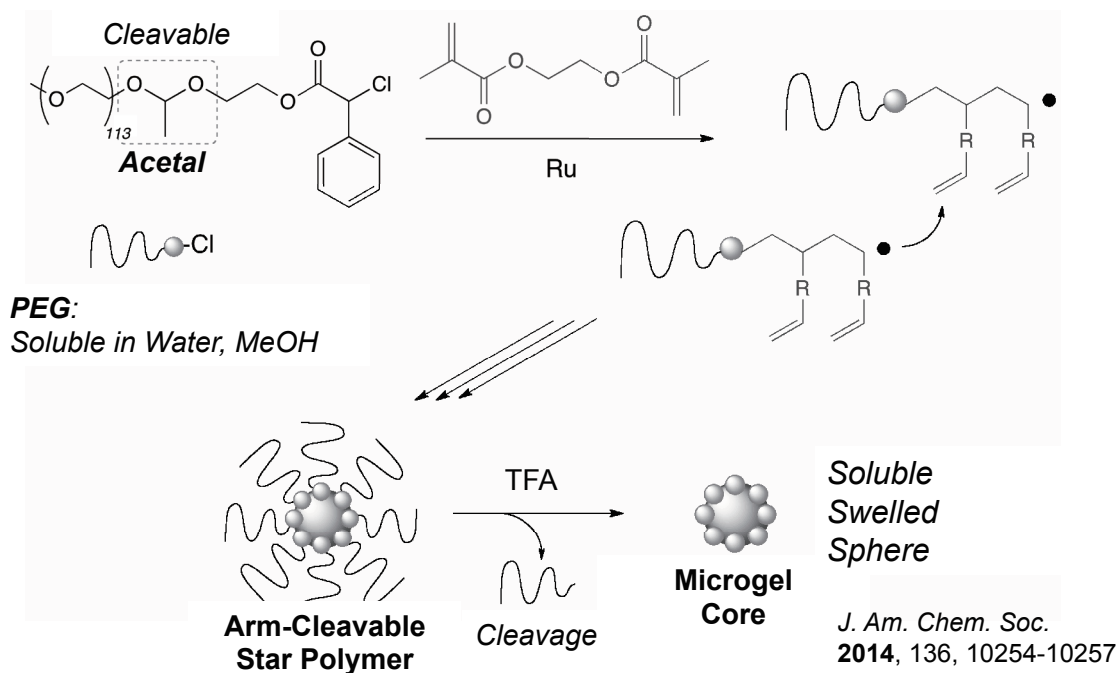


図 7. 枝切断型星型ポリマーによるマイクロゲル核の単離と構造解析

光散乱（MALLS）や小角 X 線散乱（SAXS）、固有粘度測定により、本マイクロゲルは可溶性で溶媒に膨潤した球状構造であることが分かった（図 8）。このように、マイクロゲル核は、比較的膨潤したネットワーク構造をもつため、効率的な触媒反応や分子認識が実現されるものと考えられる。

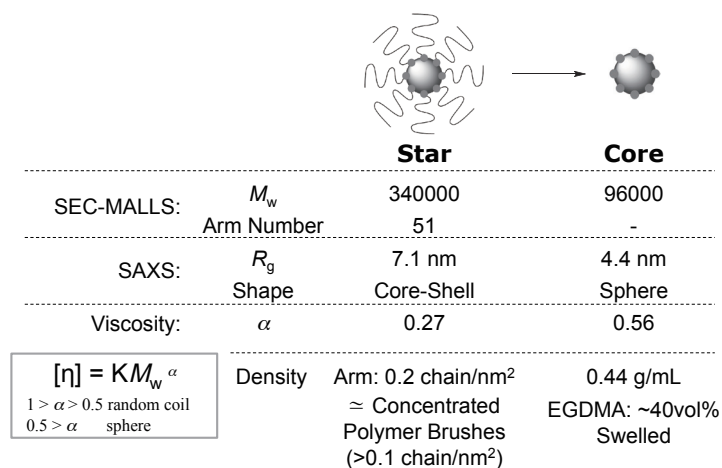


図 8. 星型ポリマーとマイクロゲルの構造評価

3. 一分子鎖折り畳みポリマー：高分子一分子による空間構築へ

近年、新たな精密ナノ空間高分子として、両親媒性ランダムコポリマーを水中で疎水性相互作用を用いて折り畳んだ「一分子鎖折り畳みポリマー」を創出した（図 9）^{14,15}。本ポリマーは、親水性 PEG メタクリレート（PEGMA）と疎水性アルキルメタクリレート（例、ドデシルメタクリレート：DMA）のリビングランダム共重合により簡便に合成できる。水中での選択的な一分子折り畳み（ユニマーミセル形成）を実現するには、ポリマー鎖中のモノマー組成比（ l/m ）と重合度（ $l + m$ ）を制御して、その高分子鎖の「疎水性」と「曲がり易さ」を調整することが重要である。

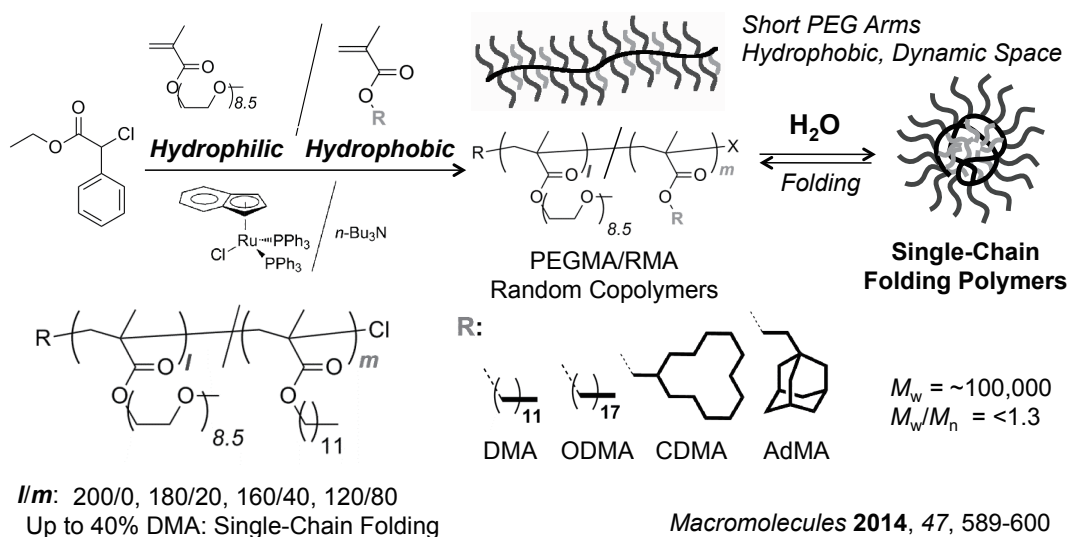


図 9. 両親媒性ランダムコポリマーによる水中での一分子折り畳み

例えば、PEGMA/DMA ランダムコポリマー（重合度：200）は、DMA 組成を 40 mol% 以下にすると一分子で存在し、50 mol%のときに 2 分子、さらに 60 mol%以上になると多分子（>5）で会合する傾向にある。現在、「一分子折り畳みポリマー」の機能化から一分子架橋ポリマーへと各種展開しており、今後の発展が期待される。

文献

- 1) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- 2) (a) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1120 (2008). (b) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **109**, 4963 (2009).
- 3) (a) T. Terashima, M. Sawamoto, *ACS Symp. Ser.*, **1101**, 65 (2012). (b) 寺島 崇矢, 高分子論文集, **70**, 432 (2013). (c) T. Terashima, *Polym. J.* **46**, 664 (2014). (d) T. Terashima, M. Sawamoto, *ACS Symp. Ser.*, **1170**, 255 (2014).
- 4) T. Terashima, M. Kawabe, Y. Miyabara, H. Yoda, M. Sawamoto, *Nat. Commun.*, **4**, 2321 (2013).
- 5) (a) K. Nakatani, T. Terashima, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13600 (2009). (b) K. Nakatani, Y. Ogura, Y. Koda, T. Terashima, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4373 (2012).
- 6) T. Terashima, R. Motokawa, S. Koizumi, M. Sawamoto, M. Kamigaito, T. Ando, T. Hashimoto, *Macromolecules*, **43**, 8218 (2010).
- 7) (a) T. Terashima, M. Kamigaito, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5288 (2003). (b) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **40**, 3581 (2007).
- 8) (a) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 1061 (2011). (b) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Sawamoto, *Polym. J.*, **43**, 770 (2011). (c) T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 373 (2010).
- 9) (a) T. Terashima, A. Nomura, M. Ito, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7892 (2011). (b) T. Terashima, A. Nomura, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 833 (2012).
- 10) (a) Y. Koda, T. Terashima, A. Nomura, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **44**, 4574 (2011). (b) Y. Koda, T. Terashima, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 15742 (2014).
- 11) K. Fukae, T. Terashima, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **45**, 3377 (2012).
- 12) T. Terashima, H. Kojima, M. Sawamoto, *Chem. Lett.*, **43**, 1690 (2014).
- 13) T. Terashima, S. Nishioka, Y. Koda, M. Takenaka, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10254 (2014).
- 14) (a) T. Terashima, T. Sugita, K. Fukae, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **47**, 589 (2014).
- 15) (a) T. Terashima, T. Mes, T. F. A. De Greef, M. A. J. Gillissen, P. Besenius, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4742 (2011). (b) M. Artar, T. Terashima, M. Sawamoto, E. W. Meijer, A. R. A. Palmans, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **52**, 12 (2014).

脂質二分子膜上への細胞接着

岩田博夫, 有馬祐介

Hiroo Iwata and Yusuke Arima

京都大学 再生医科学研究所

1. 緒言

細胞は周辺環境に応じて、接着、増殖、分化など様々な応答を示す。周辺環境は、①液性因子、②細胞外マトリクス、③隣接細胞との相互作用に大別される。細胞の機能発現には、細胞周辺環境を適切に制御することが重要となる。我々は単鎖 DNA-ポリエチレングリコール-脂質複合体 (ssDNA-PEG-lipid, 図 1a) を用いた細胞表面修飾およびそれを用いた細胞間接着の誘導を行ってきた[1]。脂質部が疎水性相互作用によって細胞膜に挿入され、ssDNA が細胞表面に提示される。相補 DNA を修飾した生理活性物質 (タンパク質, リポソームなど) を用いることで、DNA の相補対形成を介して生理活性物質を細胞表面に修飾することができる[2,3]。また、基板表面や別の細胞表面を相補 DNA で修飾することで、細胞 - 基板間または細胞 - 細胞間の接着を誘導することができる[4-6]。

ssDNA-PEG-lipid による細胞表面修飾を用いて細胞間接着を制御し、より高次の細胞集合体を構築するためには、流動性を有する細胞膜に導入された ssDNA-PEG-lipid の挙動を理解する必要がある。しかし、細胞 - 細胞間接着の場合、接着面全体を観察することが困難である。本研究では、細胞間接着面の観察を容易にするために、ガラス上に形成させた支持脂質二分子膜 (supported lipid bilayer, SLB) を細胞膜モデルとして用いた。SLB へ ssDNA-PEG-lipid を導入し、その上へ相補対 ssDNA'-PEG-lipid で修飾した細胞が接着した際の ssDNA-PEG-lipid の挙動を調べた (図 1b)。

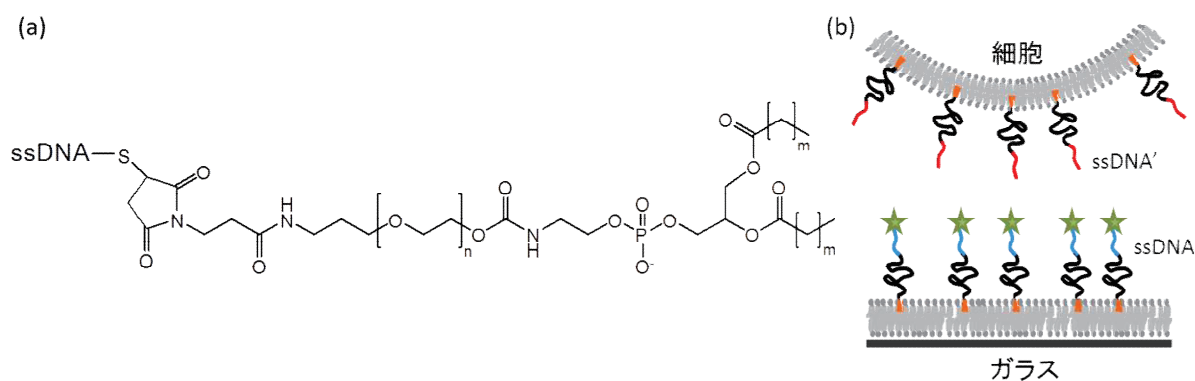


図 1. ssDNA-PEG-lipid の構造 (a)およびそれを用いた細胞—SLB 間の接着 (b)

2. 実験

2-1. ssDNA-PEG-lipid の作製

α -N-Hydroxysuccinimidyl- ω -maleimidyl poly(ethylene glycol) (NHS-PEG-Mal, MW:

5000, 30 μmol)および 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycerol-3-phosphatidylethanolamine (DPPE, 38 μmol)をジクロロメタン中で混合し、トリエチルアミン 50 μL を加え 1 日攪拌した。冷ジエチルエーテル中に滴下することで沈殿を得、沈殿をろ過によって回収した。ベンゼンに溶解後凍結乾燥により、

Mal-PEG-DPPE の粉末を得た。次に、5' 側にチオールを有する ssDNA-SH (表 1, 500 $\mu\text{g/mL}$) のリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) へ、5 mg/mL の Mal-PEG-DPPE /PBS 溶液を ssDNA-SH 溶液の 1/10 量 加え一晩攪拌し、ssDNA-PEG-DPPE を 作製した。

表 1. ssDNA の配列。5'末端：チオール基

	DNA sequence (5' to 3')
SeqA	HS-TGC GGA GGA TCC TTT CAC ACA-fluorescein
SeqA'	HS-TGT GTG AAA GGA TCC TCC GCA
SeqB	HS-TTTTTT TTT TTT TTT TTT TT
SeqB'	HS-AAA AAA AAA AAA AAA AAA AA

2-2. 支持脂質二分子膜 (SLB) の作製および ssDNA-PEG-lipid による修飾

ガラス上への SLB の作製には、ベシクル融合法[7]を用いた。鶏卵由来 L- α -phosphatidylcholine (eggPC) 5 mg をナスフラスコ中でクロロホルムに溶解後、エバポレータでクロロホルムを除去し、eggPC の薄膜をフラスコ壁へ形成させた。次に、水を加えてリポソーム懸濁液を作製し、凍結融解を 5 回繰り返したのち 100 nm 径のフィルターに 20 回通すことでリポソーム溶液を調製した。

カバーガラス (24 $\times$ 24 mm) はピラニア溶液 (濃硫酸：過酸化水素水=7:3) に浸漬後水で洗浄し、窒素ガスにより乾燥させた。次に、8 mm 径の穴を有するシリコーンシート (3 mm 厚) をカバーガラス上へ載せ、その穴へ 50 $\mu\text{g/mL}$ リポソーム/PBS 溶液を滴下した。30 分後 PBS で洗浄し、SLB を形成させた。SLB への ssDNA-PEG-DPPE の導入は、各種濃度の ssDNA-PEG-DPPE/PBS 溶液を SLB へ加え、30 分後 PBS で洗浄することにより行った。

2-3. ssDNA-PEG-lipid 導入量の定量

1,2-dioleoyl-*sn*-glycerol-3-phosphoethanolamine-N-(carboxyfluorescein) (Fluorescein-PE) の含量が異なる (0-1%) eggPC リポソームを用いて SLB を作製した。この SLB の蛍光強度を測定し、脂質分子の占有面積 (0.55 nm² [8]) から蛍光分子の表面密度と蛍光強度の関係を示す検量線を作成した。次に、未修飾 eggPC からなる SLB を濃度の異なる Fluorescein 標識 ssDNA-PEG-DPPE で修飾し、その SLB の蛍光強度を測定した。先に作成した検量線を用いて、ssDNA-PEG-DPPE の表面密度を算出した。

2-4. 脂質膜の流動性

SLB 中の脂質分子および SLB へ導入した ssDNA-PEG-DPPE の側方拡散は、光褪色後蛍光回復法 (Fluorescence recovery after photobleaching; FRAP) により調べた[9]。SLB の流動性を調べる場合、Fluorescein-PE を 1%含む eggPC リポソームを用いて SLB を作製した。また、ssDNA-PEG-DPPE の流動性を調べる場合、未標識 eggPC リポソーム

ムを用いて SLB を作製したのち、Fluorescein 標識 ssDNA-PEG-DPPE を用いて SLB を修飾した。

各試料の FRAP 測定は、全反射蛍光顕微鏡 (Ti-E, Nikon) を用いて行った。視野絞りを用いて視野中央のみを光褪色させた後、視野全体の蛍光像の経時変化を観察した。経時観察中の褪色の影響を除去するため、褪色箇所の蛍光強度を周囲の蛍光強度を用いて規格化し、次式によりフィッティングした。

$$F(t) = \frac{F(0) + F(\infty) \times t / t_{1/2}}{1 + t / t_{1/2}}$$

$F(t)$ は時刻 t における褪色箇所の蛍光強度、 $F(0)$ は褪色直後の蛍光強度、 $F(\infty)$ は時刻無限大における蛍光強度、 $t_{1/2}$ は $F(t) = F(\infty)/2$ となる時刻を示す。フィッティングにより得られた $t_{1/2}$ から、次式により拡散係数 D を算出した。

$$t_{1/2} = \frac{\beta \omega^2}{4D}$$

ここで、 ω は褪色箇所の半径 ($\approx 43 \mu\text{m}$)、 β は次式で示される褪色割合 P に対応するパラメータである。

$$P = \frac{F^0 - F(0)}{F^0}$$

F^0 は褪色前の蛍光強度である。

2-5. ssDNA 導入 SLB への細胞接着

ヒト急性リンパ芽球性白血病細胞株 (CCRF-CEM) を実験に用いた。CCRF-CEM 細胞懸濁液を PBS で洗浄後、 $50 \mu\text{g/mL}$ ssDNA-PEG-DPPE/PBS を加え 37°C で 30 分静置し、細胞表面を ssDNA-PEG-DPPE で修飾した。細胞懸濁液を PBS で洗浄後、PBS に再懸濁した。一方、SLB は Fluorescein 標識され相補鎖を有する ssDNA-PEG-DPPE または別配列を有する ssDNA-PEG-DPPE で修飾した。ssDNA-PEG-DPPE 修飾した細胞懸濁液を SLB 上へ加えたときの SLB 面の蛍光像を全反射蛍光顕微鏡により観察した。

3. 結果

3-1. SLB への ssDNA-PEG-DPPE の導入

我々の以前の研究において、ssDNA-PEG-lipid を細胞へ作用させると、脂質部が疎水性相互作用によって細胞膜へ挿入され、細胞表面に ssDNA が提示されることを示した。細胞膜の主要構成成分であるリン脂質を用いた SLB においても、同様の動作原理で ssDNA-PEG-DPPE が SLB に導入されると考えられる。図 1 には、SeqA-PEG-DPPE 濃度と SLB に導入された SeqA-PEG-DPPE の表面密度との関係を示す。

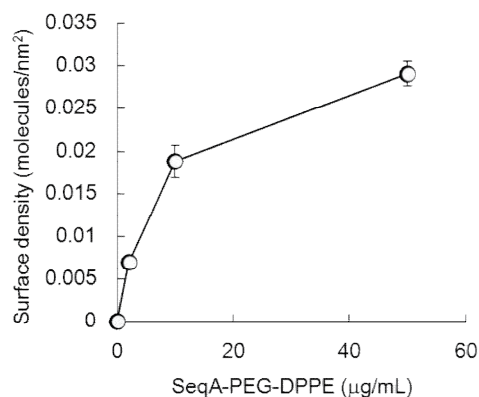


図 1. SeqA-PEG-DPPE 濃度と SLB 上の表面密度の関係

SeqA-PEG-DPPE 濃度の増加に伴い, SeqA-PEG-DPPE の表面密度は増加した。その密度は, 脂質二分子膜中の脂質密度 ($\sim 1.8 \text{ molecules/nm}^2$) の 1/100 程度, 固体基板上に形成されたポリマーブラシの表面密度 ($> 0.1 \text{ molecules/nm}^2$) の 1/4 程度であった。これらのことから, SLB に導入された SeqA-PEG-DPPE はマッシュルーム状の形態をとっているものと考えられる。

細胞膜の大きな特徴は, 脂質二分子膜およびそこへ存在する膜タンパク質などが側方への流動性を示すことである。SLB においても, 脂質分子および SLB へ導入した ssDNA-PEG-lipid が流動性を有するか FRAP 測定により調べた。図 2(a)には, 蛍光標識脂質 (Fluorescein-PE) を含む SLB および図 2(b)には Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE で修飾した SLB について, 光褪色直後とその後の蛍光像の経時変化を示す。時間とともに光褪色領域が周囲と均一化されたことから, SLB およびそこへ導入した SeqA-PEG-DPPE は流動性を有することが分かった。図 2(c)には, FRAP 測定から得られた脂質分子の拡散係数を示す。SLB 中の蛍光標識脂質 (Fluorescein-PE) の拡散係数は $2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり, 生体膜や SLB に関する文献値[10,11]と同程度であった。SeqA-PEG-DPPE の拡散係数は SLB よりも小さく, また SeqA-PEG-DPPE の導入量にしたがって低下した。これは, 二次元に束縛された条件で, SLB 上の分子が混み合ったためと考えられる。しかし, いずれの実験条件においても, SLB およびそこへ導入された SeqA-PEG-DPPE は流動性を有することが分かった。

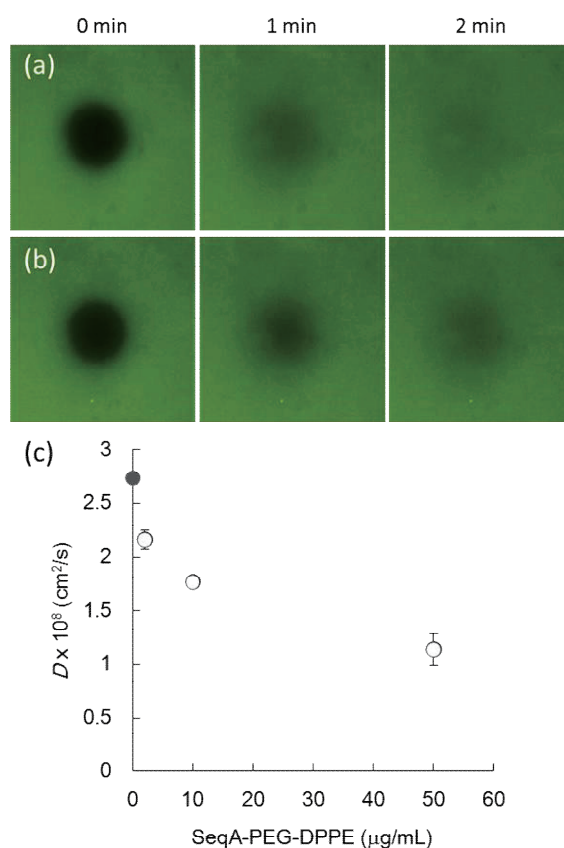


図 2. Fluorescein-PE を含む SLB (a)および Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE 修飾 SLB (b) を光褪色後の蛍光像変化。SeqA-PEG-DPPE 濃度とその拡散係数との関係 (c)。黒丸は SLB 中の Fluorescein-PE の拡散係数を示す

3-2. SLB への細胞接着に伴う ssDNA-PEG-DPPE の挙動

DNA の相補対形成によって細胞-SLB 間接着を誘導した際の, ssDNA-PEG-lipid の挙動を調べた。図 3(a)には, Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE を導入した SLB へ, 相補鎖 SeqA'-PEG-DPPE で修飾した CCRF-CEM 細胞を播種した際の蛍光像の経時変化を示す。細胞播種前は視野全体が均一であることから, SeqA-PEG-DPPE は均一に分布している。細胞が接着するとその接着面が明るくなった。このことから, 細胞の接着に伴い, SeqA-PEG-DPPE が細胞接着面に集積することが分かった。図 3(b)には, 濃度の異なる SeqA-PEG-DPPE で修飾した SLB へ細胞を接着させた後の, 細胞接着面

およびその周辺の蛍光強度を示す。いずれの条件でも、細胞接着面の蛍光強度の方が周囲よりも大きく、細胞接着面への SeqA-PEG-DPPE の集積が示された。しかし、SeqA-PEG-DPPE 濃度が高くなると、接着面と周囲との蛍光強度の差は小さくなった。これは、SLB 上に存在する SeqA-PEG-DPPE が細胞接着前にすでに混み合った状態にあるため、その立体反発によって細胞接着に伴う更なる SeqA-PEG-DPPE 密度の増加が阻害されたと考えられる。

細胞接着に伴う SeqA-PEG-DPPE の集積が、細胞-細胞間接着においても観察されるか調べた。図 4 には、Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE で修飾した細胞と、SeqA'-PEG-DPPE で修飾した細胞を混合させた際の共焦点蛍光顕微鏡像を示す。Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE で修飾した細胞単独では、蛍光は細胞表面全体にほぼ均一に存在していた (図 4a)。しかし、SeqA'-PEG-DPPE で修飾した細胞を混合し両者を接着させると、蛍光は細胞接着面に局在した (図 4b)。

以上のことから、細胞-SLB 間および細胞-細胞間いずれにおいても、相補対形成を介した細胞の接着に伴って SeqA-PEG-DPPE が細胞接着面に集積することが明らかとなった。

3-3. 細胞接着に伴う ssDNA-PEG-DPPE の集積と排除

細胞膜には様々な分子が混在している。

このような状態の模倣として、DNA 配列の異なる二種類の ssDNA-PEG-DPPE (Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE および非標識 SeqB-PEG-DPPE) を SLB に導入した。図 5 には、各種 ssDNA-PEG-DPPE で修飾した細胞を播種した後の蛍光顕微鏡像を示す。SeqA'-PEG-DPPE で修飾した細胞を播種した場合、図 4 と同様、細胞の接着に伴って細胞接着面に SeqA-PEG-DPPE が集積した (図 5a)。一方、SeqB'-PEG-DPPE

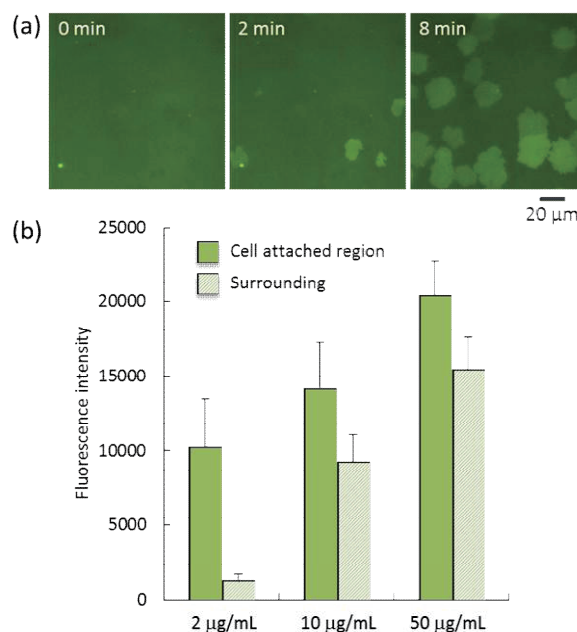


図 3. (a) Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE 修飾した SLB へ SeqA'-PEG-DPPE 修飾 CCRF-CEM 細胞を播種した際の蛍光像変化。(b) 濃度の異なる SeqA-PEG-DPPE で修飾した SLB へ細胞を接着させた後の、細胞接着面およびその周辺の蛍光強度

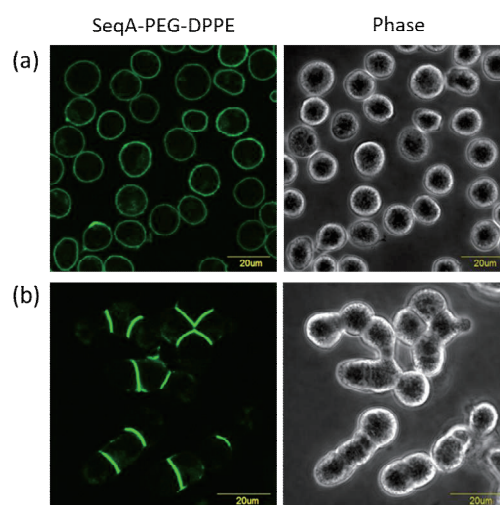


図 4. Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE 修飾した CCRF-CEM 細胞 (a) および SeqA'-PEG-DPPE 修飾 CCRF-CEM 細胞と混合後 (b) の共焦点蛍光顕微鏡像

で修飾した細胞を播種すると蛍光像は反転し、細胞接着面は暗くなった。すなわち、細胞の接着に関与しない分子 (SeqA-PEG-DPPE) は細胞接着面から排除されることが分かった。図 5(b)には、濃度の異なる Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE と非標識 SeqB-PEG-DPPE の混合液 (混合比 1:1) で修飾した SLB へ細胞を接着させた後の、細胞接着面およびその周辺の蛍光強度を示す。濃度によって蛍光強度の差はあるが、SeqA'-PEG-DPPE で修飾細胞を播種した場合は細胞接着面が明るく、SeqB'-PEG-DPPE で修飾細胞を播種した場合は細胞接着面が暗くなった。このことから、二種類の ssDNA-PEG-DPPE を SLB に提示させた場合、細胞の接着に関与する分子は細胞接着面に集積し、一方細胞接着に関与しない分子は接着面から排除されることが明らかとなった。

4. 考察

我々は、ssDNA-PEG-lipid を用いた細胞表面修飾を行ってきた。この手法では、疎水性相互作用によって脂質部が細胞膜に挿入され、細胞表面に ssDNA が提示される。同様に異種細胞の表面に相補 ssDNA を提示し両者を混合すれば、異種細胞間の接着を誘導し、細胞凝集体を作製することができる[4]。糖鎖や膜タンパク質へ生体分子を共有結合する方法[12,13]とは異なり細胞表面に存在する分子とは直接結合しないため、これらの生理機能を阻害しないと考えられる。ssDNA-PEG-lipid を用いて細胞間の接着を制御し高次の細胞組織体を構築するためには、ssDNA-PEG-lipid 単独の挙動 (細胞表面への提示期間、細胞内への取り込み) や細胞間接着誘導時の挙動について理解し ssDNA-PEG-lipid の構造とこれら挙動との関連性について理解する必要がある。本研究では、細胞間接着に伴う ssDNA-PEG-lipid の挙動を理解することを目的とし、SLB を細胞膜モデルとした実験を行った。

固体基板上の脂質二分子膜については、その形成方法や膜タンパク質の導入など多くの研究が行われている[14,15]。いずれも、生体膜と同様に、脂質二分子膜や膜タンパク質は流動性を有している。本研究で用いたガラス上の SLB およびそこに導入された ssDNA-PEG-lipid も流動性を有していた。このことから、SLB は細胞膜を単純化したモデルとして有用である。

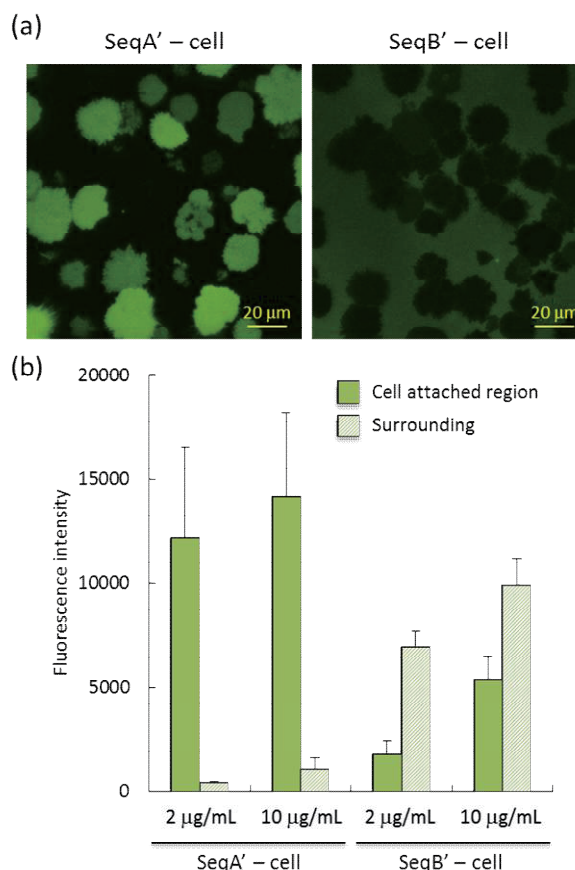


図 5. Fluorescein 標識 SeqA-PEG-DPPE と非標識 SeqB-PEG-DPPE で修飾した SLB へ SeqA' または SeqB' 提示細胞を播種後の蛍光像 (a) および細胞接着面と周囲の蛍光強度 (b)

DNA を介して細胞と SLB を接着させたところ、細胞接着面に ssDNA-PEG-lipid は集積した (図 3)。また、接着面への ssDNA-PEG-lipid の集積は、細胞-SLB 間の接着だけでなく細胞-細胞間の接着でも見られた (図 4)。SLB ではなく 3-aminopropyltriethoxysilane で処理したガラスを NHS-PEG-Mal で修飾し ssDNA-SH を固定化した場合、細胞の接着に伴う ssDNA の集積は見られなかったことから、ssDNA-PEG-lipid の集積はその流動性のために起こったと考えられる。SLB に導入した分子と細胞膜分子の相互作用に伴う分子の集積は、他の実験系でも報告されている。例えば、免疫反応における抗原提示細胞と T 細胞の相互作用を模倣し抗原分子を導入した SLB へ T 細胞を播種したところ、SLB と T 細胞の接着面に抗原分子が集積 (免疫シナプスの形成) することが報告されている[16]。本研究で用いた DNA を用いた接着は、天然には存在しない細胞間相互作用様式である。しかし、天然のリガンド-レセプター間相互作用と同様の集積挙動を示した。このことから、分子の集積は側方への流動性を有する 2 次元平面において相互作用が起こった場合に起こる、共通の現象であると考えられる。

さらに興味深いことに、SLB 上に複数の分子が共存する場合、細胞との相互作用に関わる分子は細胞接着面に集積する一方、相互作用に関与しない分子は接着面から排除されることが分かった (図 5)。上述したようなこれまでの研究では、細胞との相互作用に関わる分子のみを SLB に導入、または相互作用に関わる分子のみの挙動を調べている。生体膜には種々の分子が混在した状態にあると考えられる。このような状態では、本研究で見られたような特定分子の集積およびその他分子の排除が起こっている可能性が示唆される。このような混在した状態における各種分子の挙動を理解することで、生体膜におけるリガンド-レセプター間相互作用をより深く理解できると考えられる。

また、本研究で見られた ssDNA-PEG-DPPE の集積現象は、DNA の相補対形成および分子の側方拡散といった動的な挙動の結果であると考えられる。ssDNA の塩基長や脂質部の構造など動的挙動を変え得る構造パラメータは複数ある。細胞間の接着を効果的に制御するため、これらの構造と集積現象との関係を理解することが必要である。

5. 結論

ガラス上に形成した SLB を細胞膜モデルとして用い、そこへ導入した ssDNA-PEG-lipid の挙動を調べた。相補 ssDNA を有する細胞の接着によって、SLB 上の ssDNA-PEG-lipid は細胞接着面へ集積した。また、細胞の接着に関与しない ssDNA-PEG-lipid は接着面から排除された。ssDNA-PEG-lipid の選択的な集積によって、DNA を介した接着が増強されることが考えられる。

参考文献

- [1] Y. Teramura, H. Iwata, *Soft Matter*, **6**, 1081-1091 (2010).
- [2] N. Takemoto, Y. Teramura, H. Iwata, *Bioconjugate Chem.*, **22**, 673-678 (2011).

- [3] S. Deno, N. Takemoto, H. Iwata, *Bioorg. Med. Chem.*, **22**, 350-357 (2014).
- [4] Y. Teramura, H. Chen, T. Kawamoto, H. Iwata, *Biomaterials*, **31**, 2229–2235 (2010).
- [5] K. Sakurai, Y. Teramura, H. Iwata, *Biomaterials*, **32**, 3596-3602 (2011).
- [6] T. Matsui, Y. Arima, N. Takemoto, H. Iwata, *Acta Biomater.*, **13**, 32-41 (2015).
- [7] A. A. Brian, H. M. McConnell, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **81**, 6159-6163 (1984).
- [8] J. W. Nichols, D. W. Deamer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 2038-2042 (1980).
- [9] J. Yguerabide, J. A. Schmidt, E. E. Yguerabide, *Biophys. J.*, **39**, 69-75 (1982).
- [10] E. Kalb, S. Frey, L. K. Tamm, *Biochim. Biophys. Acta*, **1103**, 307-316 (1992).
- [11] K. J. Seu, L. R. Cambrea, R. M. Everly, J. S. Hovis, *Biophys. J.*, **91**, 3727–3735 (2006).
- [12] L. K. Mahal, K. J. Yarema, C. R. Bertozzi, *Science*, **276**, 1125-1128 (1997).
- [13] E. Saxon, C. R. Bertozzi, *Science*, **287**, 2007-2010 (2000).
- [14] M. Tanaka, E. Sackmann, *Nature*, **437**, 656-663 (2005).
- [15] E. T. Castellana, P. S. Cremer, *Surf. Sci. Rep.*, **61**, 429–444 (2006).
- [16] A. Grakoui, S. K. Bromley, C. Sumen, M. M. Davis, A. S. Shaw, P. M. Allen, M. L. Dustin, *Science*, **285**, 221-227 (1999).

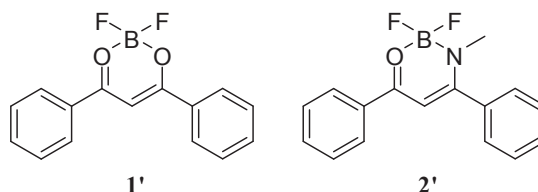
固体状態で発光する元素ブロック高分子材料の創出

中條善樹・田中一生・吉井良介・山根穂奈美・廣瀬周・末永和真

Yoshiki Chujo, Kazuo Tanaka, Ryousuke Yoshii,
Honami Yamane, Amane Hirose, Kazuma Suenaga
京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

【はじめに】

ホウ素原子を含む共役系高分子はホウ素の特異な性質に起因して高い発光特性や n 型半導体特性を示すことが知られており、有機電子材料への応用が期待されている。



(文献 1)

有機ホウ素錯体の一種であるボロンジケトネート (**1'**) は高い安定性と優れた蛍光・燐光発光特性を示し、ボロンジケトネートを共役系主鎖内に有する高分子においても優れた蛍光発光特性を示すことが報告されている。(文献 2) 一方で、**1'**の誘導体であるボロンケトイミネート (**2'**) は **1'**と同様に優れた蛍光・燐光発光特性を示すと考えられ、さらに窒素原子上の置換基を変化させることによってその電子状態を容易に調整可能であることから **2'**を含有した共役系高分子は **1'**と同様に優れた有機発光材料として期待できる。(文献 3, 4) しかしながら、**2'**の発光特性についての報告は少なく、共役系高分子内に導入した例はほとんど無い。

ここでは **1'**または **2'**を用いてフルオレンを主鎖内に含む共役系高分子を合成し、その蛍光・燐光発光特性を発光スペクトル測定により調べた。また、**2'**の窒素原子上に異なる置換基を導入し、その置換基効果による **Poly2** の発光特性について報告する。

一方、多くの発光性有機色素は希薄溶液中において強い発光を示すが、凝集状態では励起錯体の形成などにより濃度消光を示し、発光特性が失われる。近年我々は、ケトイミンホウ素錯体が、固体状態において発光強度が増大するという凝集誘起型発光 (Aggregation-Induced Emission, AIE) 特性を示すことを報告した。(文献 5) 本報告では、ケトイミンホウ素錯体の酸素原子を窒素原子に換えたジイミンホウ素錯体が AIE 特性のみならず、特に結晶状態で強い発光を示す結晶化誘起型発光 (CIE) 特性も示すことを報告する。また、ケトイミンホウ素錯体と比べて、ジイミンホウ素錯体は 2 つの窒素原子

によって、ホウ素錯体部分に様々な置換基を導入することが可能である。

【ジケトンホウ素ポリマーの凝集誘起型発光】

重合は $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{S-Phos}$ 触媒存在下、Scheme 1 に示した 9,9-ビス (2-エチルヘキシル) フルオレンジボロン酸とジヨード体モノマーである **1** または **2** をそれぞれ窒素雰囲気下トルエン : 水 = 1 : 1 溶媒中 80 °C で 3 時間攪拌することにより行った。得られた **Poly1** と **Poly2** は NMR (CDCl_3) 測定により構造決定し、GPC 測定 (THF) の結果から、ポリスチレン換算で数平均分子量 $M_n = 5,300$ (**Poly1**)、 $M_n = 20,000$ (**Poly2**) と見積もられた。得られたポリマーは THF やクロロホルムなどの汎用有機溶媒に易溶であり、優れた成膜性を示した。

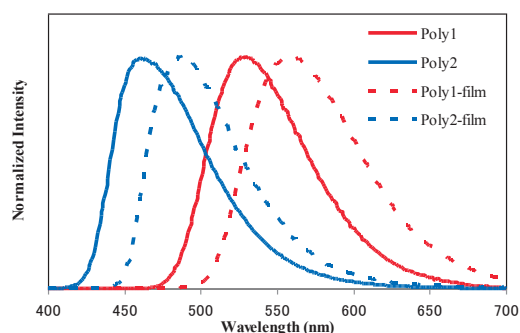


Figure 1. Fluorescence spectra of **Poly1** and **Poly2** in CHCl_3 and solid thin film (excited at $\lambda_{\text{abs, max}}$).

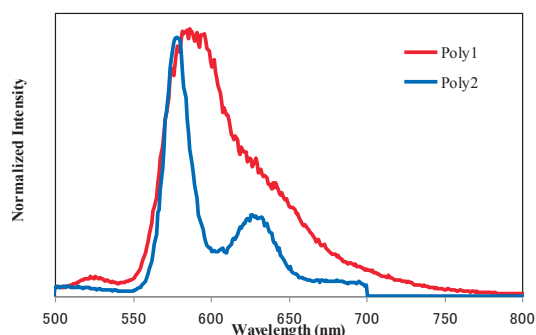


Figure 2. Phosphorescence spectra of **Poly1** and **Poly2** in 2-methyltetrahydrofuran at 77 K (excited at $\lambda_{\text{abs, max}}$).

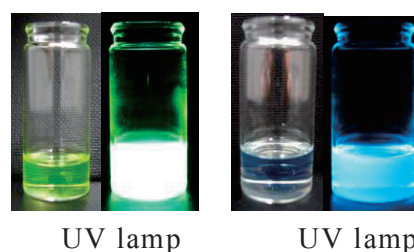


Figure 3. Photographs of (a) **Poly1** and (b) **Poly2** in CHCl_3 .

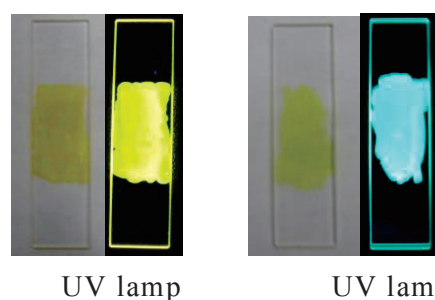
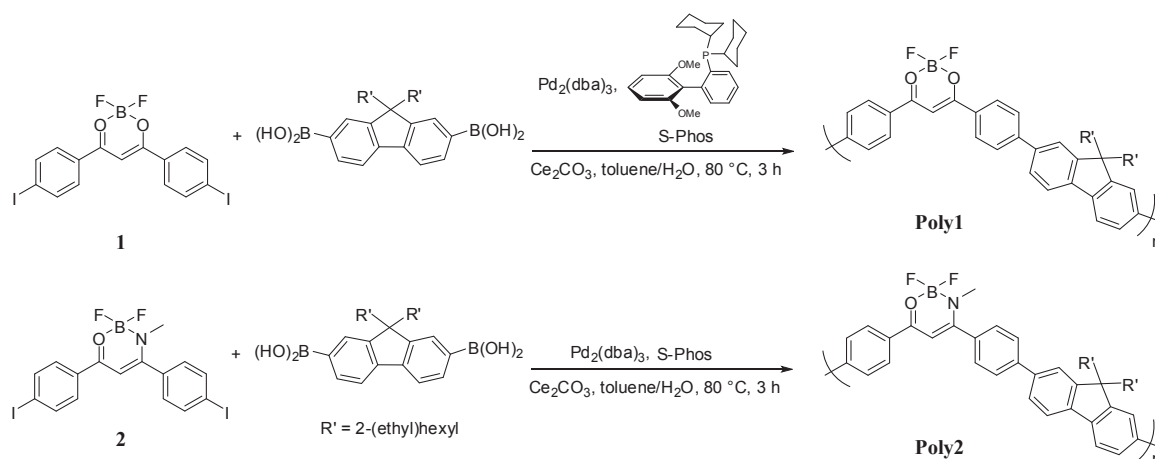


Figure 4. Photographs of (a) **Poly1** and (b) **Poly2** in solid thin film.

得られたポリマーのクロロホルム溶液における紫外可視吸収スペクトル測定では、それぞれ 456 nm (**Poly1**) と 395 nm (**Poly2**) に吸収極大を示した。

発光スペクトル測定では、クロロホルム溶液において **Poly1** は強い緑色発光 ($\lambda_F = 527$ nm, $\Phi_F = 0.70$)、**Poly2** は強い青色発光 ($\lambda_F = 464$ nm, $\Phi_F = 0.59$ nm)、フィルム状態では溶液状態に比べ発光が長波長シフトし、**Poly1** では黄色発光 ($\lambda_F = 560$ nm, $\Phi_F = 0.19$)、**Poly2** では青緑色発光 ($\lambda_F = 492$ nm, $\Phi_F = 0.16$) をそれぞれ示した (Figures 1, 3 and 4)。さらに、合成したポリマーはいずれも低温状態において赤色の燐光発光 (**Poly1**: $\lambda_P = 587$ nm、**Poly2**: $\lambda_P = 579$ nm)を示した (Figure 2)。

Scheme 1



【ジイミンホウ素ポリマーの結晶化誘起型発光】

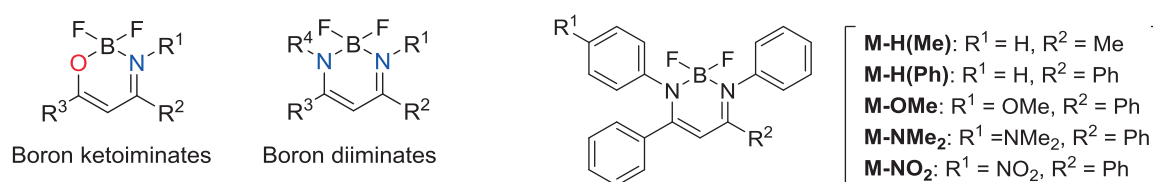


Figure 5. Boron diiminates with various substituents.

Scheme 2

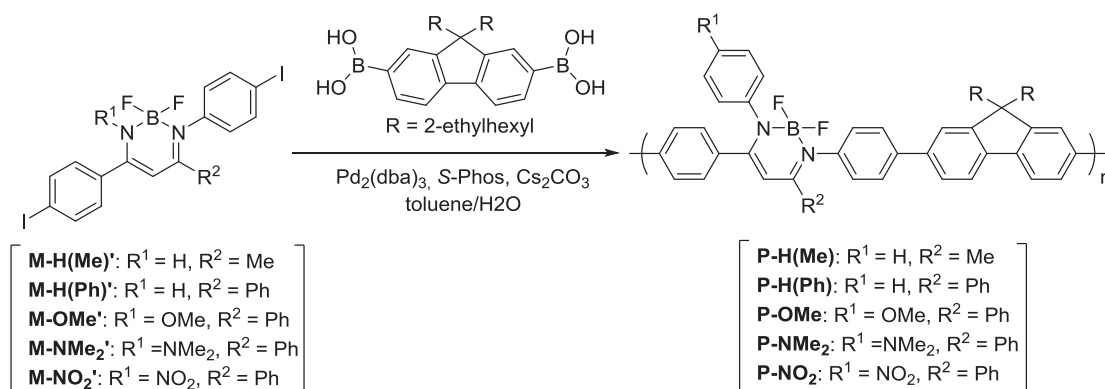


Figure 5 に示すようなジイミンホウ素錯体誘導体を合成した。また、Scheme 2 に従い、それぞれのジイミンホウ素錯体を含有した高分子を合成した。合成した化合物は各種 NMR によって同定を行った。サイズ排除クロマトグラフィーによって、得られた高分子の数平均分子量および分子量分布をそれぞれ見積もった。 $(M_n = 13,200 \sim 26,000, M_w/M_n = 2.9 \sim 3.6)$

合成した各ジイミンホウ素錯体誘導体の THF 溶液状態および、固体状態での光学測定を行った (Figure 6)。溶液状態のサンプルでは、全く発光は見られなかったのに対して、結晶状態では強い発光が見られた。以上のことから、これらの各誘導体は AIE 特性を有することが明らかとなった。また、結晶状態の試料はアモルファス状態の試料よりも短波長発光の発現と量子収率の増加が見られ、CIE 特性を示すことが示唆された。これはアモルファス状態よりも、結晶状態において、分子間での $\pi-\pi$ スタッキングの効果が小さいとされる。さらに、ジイミンホウ素錯体部分に置換基を導入することで、青色からオレンジ色までその発光波長を制御することに成功した。このようにジイミンホウ素錯体は AIE、CIE 特性を有するのみならず、置換基効果によって、その発光を容易に制御できる分子骨格であることが明らかになった。

続いて、これらのジイミンホウ素錯体を含有した共役系高分子の光学測定を行った (Figure 7)。溶液状態よりもフィルム状態での量子収率が高いことから、ジイミンホウ素錯体を含有した共役系高分子はジイミンホウ素錯体由来

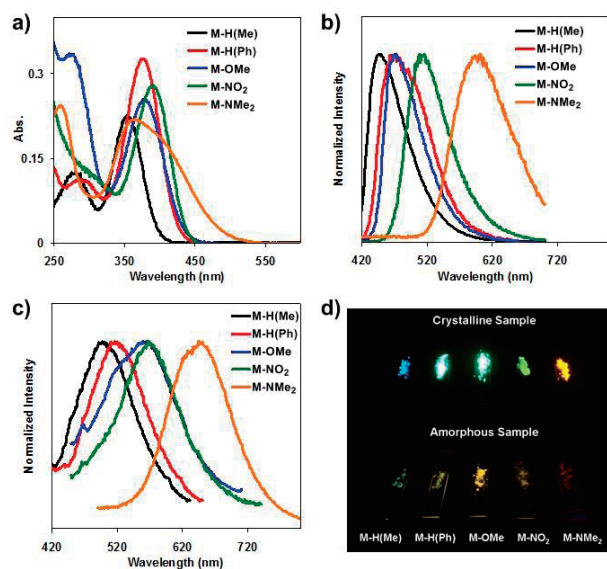


Figure 6. UV-vis absorption spectra of the synthesized boron diimines in (a) THF ($c = 1.0 \times 10^{-5}$ M). PL spectra of the synthesized boron diimines (b) in the crystalline states and (c) in the amorphous states upon the excitation at each absorption maximum. (d) Photographs of the synthesized boron diimines in the crystalline states and in the amorphous states under the UV-irradiation.

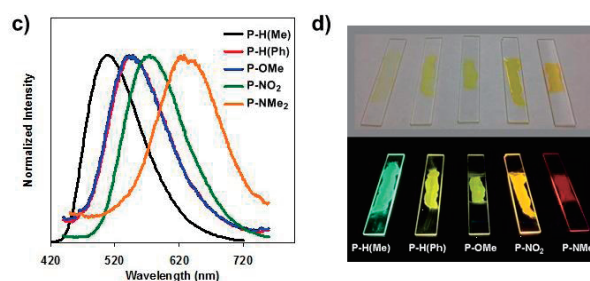


Figure 7. (a) PL spectra of the synthesized polymers in the thin film state upon the excitation at each absorption maximum. (b) Photographs of the synthesized polymers in the film state under the

の AIE 特性が付与されたことが明らかとなった。さらに、低分子と同様に、置換基効果による発光波長の制御を行うことができ、緑色から赤色まで発光色を変化させることが可能となった。また、**P-NMe₂** は酸塩基センサーとして働くことが明らかとなった (Figure 8)。**P-NMe₂** にトリフルオロ酢酸蒸気を当てると発光が短波長シフトし、トリエチルアミン蒸気を当てると元の発光波長まで長波長シフトした。これはジメチルアミノ基がプロトン化されドナーアクセプター相互作用が弱まる為であると考えられる。

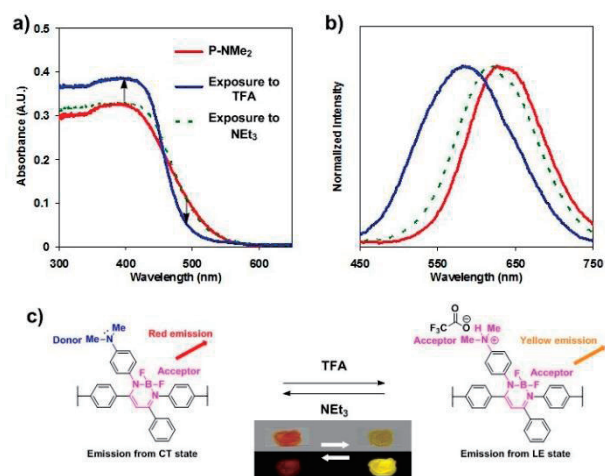


Figure 8. (a) UV-vis absorption and (b) PL spectra of **P-NMe₂** before and after exposure to acid and base vapor in the film state upon the excitation at 391 nm. (c) Expected mechanism of the pH-responsive behavior and the photograph of the

参考文献

- [1] Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1235–1255.
- [2] Yoshii, R.; Nagai, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4506–4512.
- [3] Yoshii, R.; Nagai, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 1315–1319.
- [4] Yoshii, R.; Hirose, A.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8320–8324.
- [5] Yoshii, R.; Tanaka, K.; Chujo, Y. *Macromolecules*, **2014**, *47*, 2268–2278.

ホウ素の特性を活かした元素ブロック高分子に関する我々の最近の報告

- (1) *Chem. Asian J.*, **2014**, *3*, 624. (2) *Macromolecules*, **2014**, *47*, 3755. (3) *Macromolecules*, **2014**, *47*, 2316. (4) *Macromolecules*, **2014**, *47*, 2268. (5) *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 4437. (6) *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, *34*, 1357. (7) *Macromolecules*, **2013**, *46*, 2969. (8) *Macromolecules*, **2013**, *46*, 2599. (9) *Bioorg. Med. Chem.*, **2013**, *21*, 2715. (10) *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 4211. (11) *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 4506. (12) *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 1726. (13) *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 1235. (14) *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 11251. (15) *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 4433. (16) *Macromol.*

Rapid Commun., **2012**, 33, 550. (17) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, 84, 471. (18) *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 316. (19) *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 293. (20) *Polym. J.*, **2011**, 43, 352. (21) *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 1919. (22) Chapter 7 in *Conjugated Polymer Synthesis* (Edited by Y. Chujo), Wiley VCH, **2010**, 195-213. (23) *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 10688. (24) *Langmuir*, **2010**, 26, 15644. (25) *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2010**, 48, 5348. (26) *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2010**, 48, 3693. (27) *Macromolecules*, **2010**, 43, 6463. (28) *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 51, 3451. (29) *Macromolecules*, **2010**, 43, 6229. (30) *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 5196. (31) *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 2985. (32) *Polym. J.*, **2010**, 42, 363. (33) *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 430. (34) *Macromolecules*, **2010**, 43, 193. (35) *Polym. J.*, **2010**, 42, 37. (36) *Appl. Organometal. Chem.*, **2010**, 24, 563. (37) *Macromolecules*, **2009**, 42, 9238. (38) *Macromolecules*, **2009**, 42, 7217. (39) *Macromolecules*, **2009**, 42, 5446. (40) *Macromolecules*, **2009**, 42, 2988. (41) *Macromolecules*, **2009**, 42, 2925. (42) *Pure & Appl. Chem.*, **2009**, 81, 433. (43) *J. Organometal. Chem.*, **2009**, 694, 1723. (44) *Macromolecules*, **2009**, 42, 1560. (45) *Macromolecules*, **2009**, 42, 1418. (46) *Macromolecules*, **2008**, 41, 8295. (47) *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5276. (48) *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 8605. (49) *Macromolecules*, **2008**, 41, 3488. (50) *Macromolecules*, **2008**, 41, 2809. (51) *Macromolecules*, **2008**, 41, 737. (52) *Polym. J.*, **2008**, 40, 77.

会合性高分子によるコロイド分散系のレオロジー制御

古賀 毅

Tsuyoshi Koga

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1 はじめに

コロイド分散系のレオロジー特性は、会合性相互作用を有する高分子 (会合性高分子) の少量の添加により、劇的に変化することがよく知られている¹⁻⁵⁾。このような性質により、会合性高分子は塗料や被覆材、化粧品などの幅広い応用分野で増粘剤や粘性調節剤として用いられている。

多くの場合、ミクロンオーダーの大きさのコロイドは、高分子と強く会合するため、会合・解離のタイムスケールは典型的な実験におけるタイムスケールに比べて極めて長くなる。それゆえにこのような系におけるニュートン領域を実験的に観測するのは困難である。最近、大坪らによりシリカナノ粒子とポリエチレンオキシド (PEO) の混合系におけるレオロジー特性が研究され、非線形定常粘性率が剪断速度の小さい領域ではニュートン挙動を示すものの、剪断速度の上昇に伴い急激に増加してニュートン領域の 10 倍より大きくなることが示された⁶⁾。このような劇的なシア・シックニングは剪断に誘起されたゲル化に起因するものであると予想されている。

テレケリック会合性高分子とコロイド粒子の混合系においては、分子動力学 (MD) シミュレーション法を用いたレオロジー挙動の研究が筆者の一人により報告されている⁷⁾。しかし前述のコロイド/高分子混合系では、PEO 鎖はその鎖に沿って多くの水素結合サイトを有しており、それらがコロイド粒子と会合する。そのようなナノコロイド/高分子混合系のレオロジー挙動についての分子機構を解明するためには、鎖に沿って多くの会合基を有する会合性高分子の系についての研究が必要である。そこで、本研究では、多くの会合基を有する会合性高分子とコロイド粒子の混合系の MD シミュレーションを行った。

2 モデルと計算手法

本研究では、テレケリック会合性高分子において用いたモデルと同様のモデルを用いている⁷⁾。高分子鎖はバネ・ビーズモデルを用いて表し⁸⁾、鎖に沿って連続してつながるビーズ間に働く力は、finitely extensible nonlinear elastic (FENE) ポテンシャルで表現した：

$$u_b(l_i) = \begin{cases} -\frac{1}{2}k_b\Delta l_m^2 \ln \left[1 - \left(\frac{\Delta l_i}{\Delta l_m} \right)^2 \right] & (|\Delta l_i| < \Delta l_m) \\ \infty & (|\Delta l_i| \geq \Delta l_m) \end{cases} \quad (1)$$

ここで k_b はバネ定数である。 $\Delta l_i = l_i - l_0$ 、 $\Delta l_{\max} = l_{\max} - l_0$ であり、 l_i 、 $l_{\max}$ 、 l_0 はそれぞれ、結合 i のボンド長、最大ボンド長、平衡ボンド長である。非結合性ビーズ同士は、

斥力のための Lennard-Jones ポテンシャルによって相互作用するとした:

$$u_{\text{LJ}}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{1}{4} \right] & (r \leq 2^{1/6}\sigma) \\ 0 & (r > 2^{1/6}\sigma) \end{cases} \quad (2)$$

ここで, σ と ε を LJ ポテンシャルにおける長さとエネルギーの単位とする. またパラメータを, $k_b = 1500\varepsilon/\sigma^2$, $l_{\text{max}} = 1.2\sigma$, $l_0 = \sigma$ として設定した⁷⁾.

コロイド粒子は直径 σ_c の球とし, ここでは簡単のために $\sigma_c = \sigma$ とした. 図 1 に示すように, 高分子鎖上の会合ビーズが同時に最大 1 つのコロイド粒子と会合できる条件下で, コロイド粒子はあらゆる高分子鎖上のビーズと一時的な会合を形成することができる. 本研究においては, 高分子ビーズとコロイド粒子間の会合性相互作用ポテンシャルは次の FENE-C ポテンシャルで与えられるとした⁹⁾:

$$u_{\text{bc}}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{\text{bs}}(r_{ij}) - u_{\text{bs}}(R_c) & (r_{ij} < R_c) \\ 0 & (r_{ij} > R_c) \end{cases} \quad (3)$$

ここで $u_{\text{bs}}(r_{ij}) \equiv u_b(r_{ij}) + u_s(r_{ij}, \Delta)$, R_c はカットオフ半径である. 関数 $u_s(r, \Delta)$ は $r = R_c$ 近傍の微小区間 Δ においてなめらかな関数となっており, $r = R_c$ で $du_{\text{bc}}(r)/dr = 0$ を保証している. 高分子ビーズとコロイド粒子間の会合エネルギー ε_a は $\varepsilon_a = u_{\text{bs}}(R_c)$ で与えられる.

剪断流動下におけるビーズ i の運動方程式はいわゆる SLLOD 運動方程式で与えられる¹⁰⁾:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i/m + \dot{\gamma} y_i \mathbf{e}_x \quad (4)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \dot{\gamma} p_{iy} \mathbf{e}_x - \zeta \mathbf{p}_i \quad (5)$$

ここで m はビーズの質量, $\dot{\gamma}$ は剪断速度, $\mathbf{e}_x$ は x 方向の単位ベクトル, $\mathbf{r}_i$ と $\mathbf{p}_i$ はビーズ i の位置ベクトルと運動量である. ビーズ i に働く力は, $\mathbf{F}_i = -\partial U_i / \partial \mathbf{r}_i$ で与えられる. ここで, U_i はビーズ i に働くすべての相互作用の和である. 摩擦係数 ζ は, ビーズの分子運動によって定義される温度が T で指定される熱力学温度と同じになるように決定される. 運動方程式は LJ 単位系の時間単位 $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$ で無次元化される. 換算温度 β_ε は 1 に設定されており, $\beta \equiv 1/k_B T$ である. この運動方程式を leap-frog 法を用いて時間区間 $\Delta t = 0.002$ で積分した.

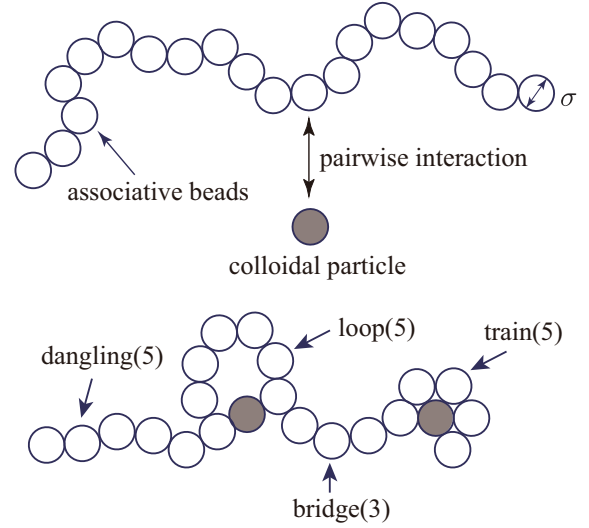


図 1: (a) シミュレーションで用いたモデルの模式図. 高分子の会合基とコロイド粒子をそれぞれ白と灰色のビーズで表している. (b) 高分子とコロイドの会合構造の模式図. 部分鎖 (ブリッジ・トレイン・ループ・ダングリグ) についても示されている. 括弧内の数字はその部分鎖の長さを表している.

系は $n = 30$ 個のビーズからなる $n_p = 20$ 本の高分子鎖によって構成されている．コロイド粒子の総数は $n_c = 80$ に固定されている．従って，全てのビーズがコロイド粒子と会合している場合には，1 つのコロイド粒子は平均して 7.5 本の高分子ビーズと会合していることになる．高分子とコロイド粒子の数密度は $\rho = 0.15\sigma^{-3}$ で固定されている．

レオロジー特性を研究するために，微視的な表式による応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ を計算した¹⁰⁾．粘性率は非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションによって $\eta = \langle \sigma_{xy} \rangle / \dot{\gamma}$ で与えられる．

3 結果と考察

まず流動がない状態でのゾル・ゲル転移について調べた．図 2 はパーコレーション確率の会合性相互作用依存性を示している．パーコレーションは $\beta\epsilon_a^{(\text{gel})} \simeq 14$ で起こる．この $\beta\epsilon_a^{(\text{gel})}$ は，テレケリック高分子においてパーコレーションする会合性相互作用 $\beta\epsilon_a^{(\text{gel})} \simeq 6$ に比べてかなり大きい．これは分子内会合がゲル化を抑制していることを示している．ゾル状態 ($\beta\epsilon_a = 4.0$) における会合している高分子とコロイド粒子のスナップショットを図 3 に示す．このときコロイド粒子は会合している高分子ビーズに囲まれていることが分かる．

図 2 のデータに基づいて， $\beta\epsilon_a = 4.0 (R_c = 1.082)$ において MD シミュレーションを行うことにした．この条件では，ゾル・ゲル転移点から十分離れており，系はゾル状態である．図 4(a) は非線形定常粘性率の剪断速度勾配依存性を示している．この図から，この系では $\dot{\gamma} = 0.01 \sim 0.1$ の剪断速度領域で，テレケリック高分子と比べてより強いシア・シックニング現象がみられることがわかる⁷⁾． $\dot{\gamma} < 0.01$ の小さい剪断速度では，粘性率は剪断速度に依存しないので，この領域はニュートン領域と考えられる． $0.01 < \dot{\gamma} < 0.1$ では，粘性率が剪断速度の増加とともに増加するシア・シックニング現象が明確に見えている．シックニング領域の粘性率はニュートン領域の粘性率よりも 3 倍近く大きい．さらに大きな剪断速度になると，粘性率は $\dot{\gamma}$ の増加に伴って減少している (シア・シンニング)．

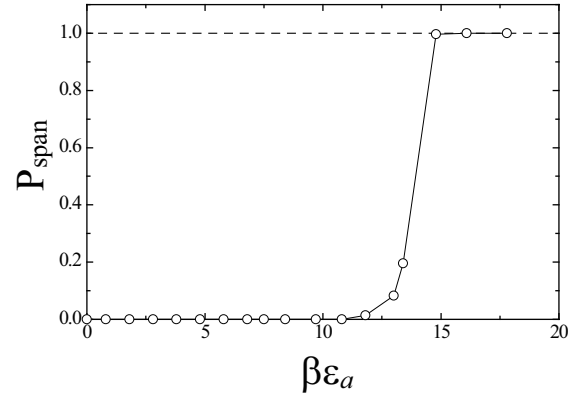


図 2: パーコレーション確率の会合性相互作用 $\beta\epsilon_a$ 依存性．

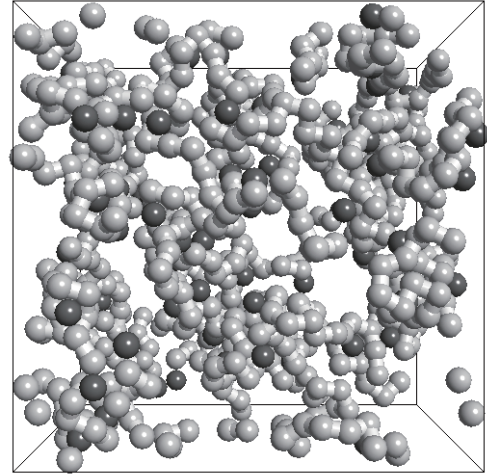


図 3: 流動がない状態における会合性高分子とコロイド粒子のスナップショット ($\beta\epsilon_a = 4.0$)．コロイド粒子は暗い灰色の球で示されており，高分子を構成するビーズは明るい灰色の球で示されている．

レオロジー挙動の分子論的起源を明らかにするために、以下のようにシミュレーションデータを詳細に分析した．まず、 y 方向におけるパーコレーション確率 P_y を調べた．ここで P_y を用いたのは、 P_y によりパーコレーションだけでなく、ネットワークの破断についても議論できるからである⁷⁾．これは、剪断流動によってネットワークの破断が起こった場合、剪断速度方向 (x) 及び剪断流に中立な方向 (z) と違い剪断勾配方向 (y) ではネットワークの連結性が保たれないからである．

図 4(b) では、剪断速度に対するパーコレーション確率 P_y を示している．パーコレーション確率 P_y は $\dot{\gamma} < 0.01$ の小さい領域において 0 となっており、流動がない状態の結果と一致している． P_y は $\dot{\gamma} \simeq 0.01$ 付近で増加しはじめているが、これはシア・シックニングの開始と一致している．この結果はシア・シックニングが剪断流動によるネットワーク形成によって引き起こされたことを示している．

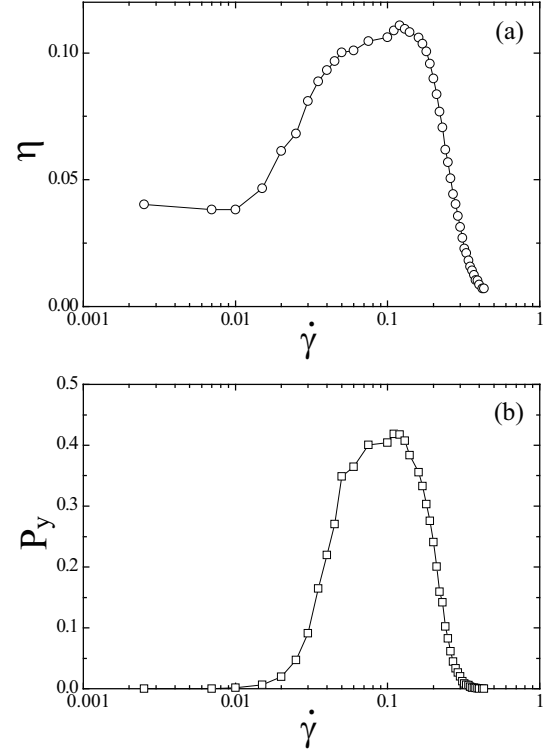


図 4: $\beta\epsilon_a = 4.0$ での非線形定常粘性率 (a) とパーコレーション確率 (b) の剪断速度勾配依存性.

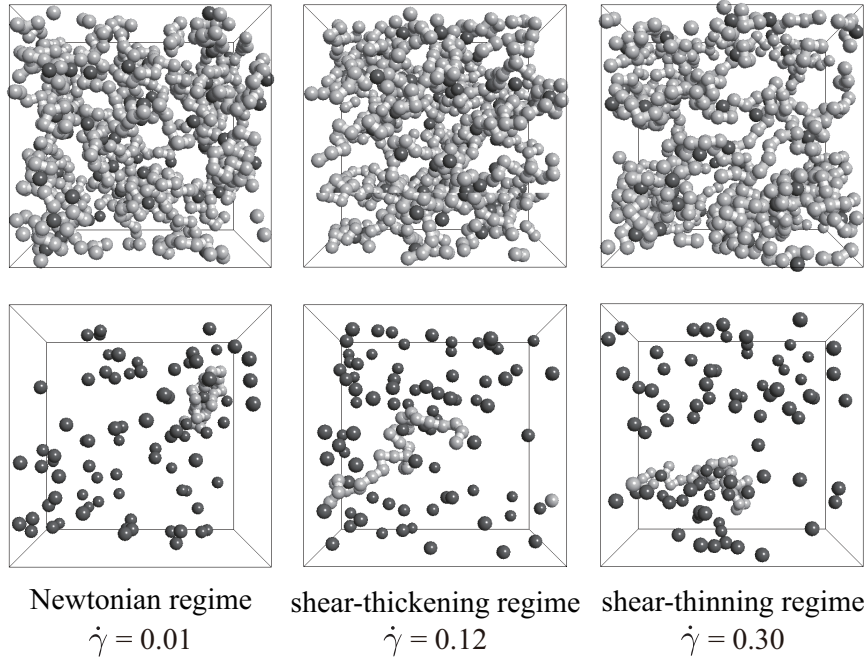


図 5: $\beta\epsilon_a = 4.0$ でのニュートン領域 ($\dot{\gamma} = 0.01$), シア・シックニング領域 ($\dot{\gamma} = 0.12$), シア・シンニング領域 ($\dot{\gamma} = 0.30$) における会合性高分子とコロイド粒子のスナップショット．コロイド粒子は暗い灰色の球で示されており、高分子を構成するビーズは明るい灰色の球で示されている．下段の図ではそれぞれの領域において 1 本の高分子鎖だけを示している．

より大きい剪断速度領域では、確率 P_y は $\dot{\gamma} \simeq 0.1$ 付近から減少しており、これは粘性率のシニング挙動と一致している。この結果は、粘性率のシア・シニングがネットワークの破断によって引き起こされていることを示している⁷⁾。

ニュートン領域、シックニング領域、シニング領域の各領域におけるスナップショットを図5に示す。ニュートン領域では、一本の高分子鎖がいくつかのコロイド粒子と会合し、コンパクトなコンホメーションをとっている。シックニング領域では、高分子鎖が広がったコンホメーションをとる。この傾向は、図6の高分子鎖の平均二乗回転半径 $\langle s^2 \rangle$ の剪断速度依存性において定量的に示されている。

一方、平均二乗回転半径はシア・シニング領域においては剪断速度とともに減少している。これは、剪断速度が大きい領域ではネットワークの破断が起こり、このとき系の中には流れの速い領域と遅い領域が存在しているので⁷⁾、局所的に高分子の濃度が大きくなっている低速度領域では、高分子が流動によってあまり広がっていないためであると考えられる。

高分子鎖の会合の挙動を詳細に調べるために、部分鎖をブリッジ・トレイン・ループ・ダングリングの4種類に分類し(図1)、その数や長さを解析した。図7には、1つの高分子鎖当たりの平均の部分鎖数(a)、それらの平均の長さ(b)の剪断速度勾配依存性を示している。図7の自由鎖は、コロイド粒子と全く会合していない鎖のことである。図7に示している結果の解釈を図7(c)に模式図として示している。ニュートン領域では、1本の鎖に対して長さ6の5つのトレイン鎖があることになり、ブリッジ鎖の長さは非常に短くなっている。これは、高分子が幾つかのコロイド粒子と強く結合し、コンパクトなコンホメーションをとっていることを示している。しかし、シックニング領域では、トレインの数が増加するとともにその長さが減少し、ブリッジ鎖が長くなってい

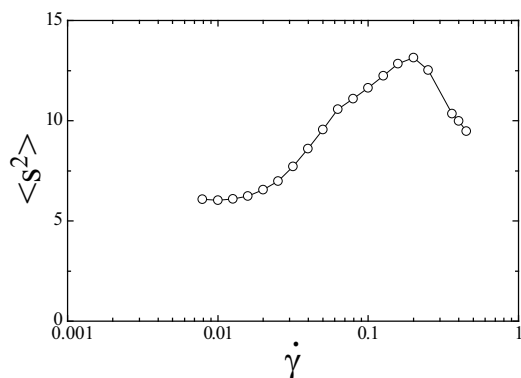


図6: $\beta\epsilon_a = 4.0$ での平均二乗回転半径の剪断速度勾配依存性。

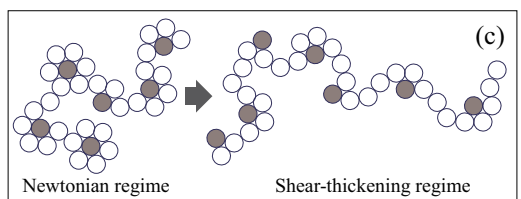
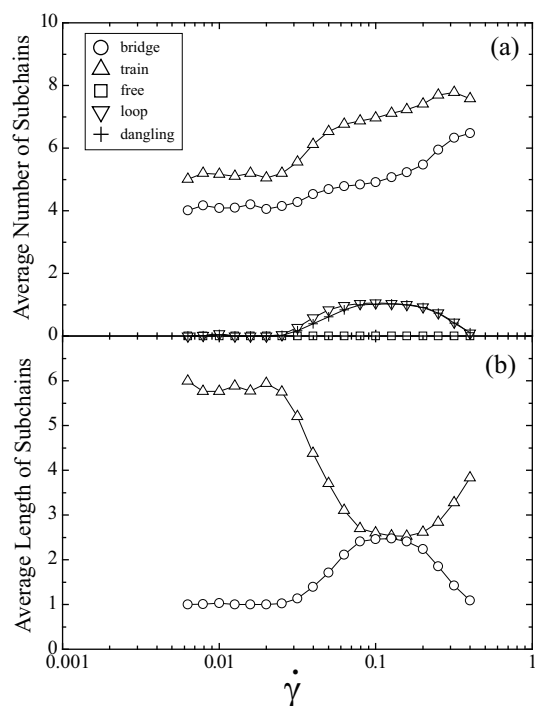


図7: $\beta\epsilon_a = 4.0$ での1つの高分子鎖当たりの平均の部分鎖数(a)とその長さ(b)の剪断速度勾配依存性。(c) ニュートン領域とシア・シックニング領域における会合構造の模式図。

る．これは高分子ビーズとコロイド粒子との間の会合が剪断流動によって壊され，高分子鎖がより広がったコンホメーションをとるようになったことを示している．この高分子鎖のコンホメーション転移によりネットワーク形成が引き起こされているので，これがこの系のシア・シックニング現象の分子論的起源と考えることができる．

4 結論

本研究により，ナノコロイド/高分子混合系でみられる劇的なシア・シックニング現象を分子シミュレーションにより初めて再現することに成功し，その分子機構を解明した．シア・シックニングが起こるシナリオは以下の通りである．剪断速度が小さい領域では，高分子鎖が数個のコロイド粒子と強く会合しているためコンパクトなコンホメーションをとっており，それがネットワーク形成を抑制している．剪断速度が大きくなると，そのような会合構造が剪断流動によって壊され，高分子鎖が広がったコンホメーションをとれるようになる．このコンホメーション転移が，コロイド粒子を架橋する高分子の分子間会合を促進することでネットワーク形成が進行し，その結果としてシア・シックニングが起こる．

近年，ナノコンポジットなどナノ粒子を用いた材料の高性能化・高機能化が数多く行われているので，本研究でナノコロイド分散系のレオロジー挙動解明のために開発した方法及び得られた知見は，広範な研究領域において極めて有用であると考えられる．

文献

- 1) J.E. Glass Ed. : Hydrophilic Polymers: Performance with Environmental Acceptability, American Chemical Society, Washington DC, (1996), Vol. 248.
- 2) J.E. Glass Ed. : Associative Polymers in Aqueous Solution, American Chemical Society, Washington DC, (2000), Vol. 765.
- 3) P. Alexandridis, B. Lindman Ed. : Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications, Elsevier, New York, (2000).
- 4) M.A. Winnik, A. Yekta, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, **2**, 424(1997).
- 5) R.D. Jenkins, C.A. Silebi, M.S. El-Asser, *Polymers as Rheology Modifiers*, ACS Symposium Series 462, American Chemical Society, Washington DC, (1991), p.222.
- 6) M. Kamibayashi, H. Ogura, Y. Otsubo, *J Colloid Interface Sci*, **321**, 294(2008).
- 7) T. Koga, F. Tanaka, *Eur Phys J E*, **17**, 115(2005).
- 8) K. Kremer, G.S. Grest, *J Chem Phys*, **92**, 5057(1990).
- 9) M. Kröger, R. Makhloufi, *Phys Rev E*, **53**, 2531(1996); M. Kröger, *Phys Rep*, **390**, 453(2004).
- 10) D.J. Evans, G.P. Morriss, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic, (1990).

多糖ナノゲル架橋ハイブリッド材料の設計と機能

秋吉一成、橋本良秀、澤田晋一、向井貞篤、佐々木善浩

Kazunari Akiyoshi, Yoshihide Hashimoto, Shinichi Sawada,

Sada-atsu Mukai, Yoshihiro Sasaki,

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

高分子ハイドロゲルは、バイオメディカル分野において機能性材料として広く利用されている。近年では、ハイドロゲルと細胞増殖因子を複合化した組織再生のための足場材料が開発されている。しかしながら、増殖因子は非常に不安定であり、生体内では急速に失活や分解されてしまうなどの課題も残されている。我々はこれまでに、コレステリル基を部分的に導入したプルラン（コレステリル基置換プルラン：CHP）が自発的に形成するナノゲルがシャペロン機能を有していることを見出した[1-3]。さらに、アクリロイル基を修飾した CHP (CHPOA) ナノゲルと末端をチオール化したポリエチレングリコール (PEGSH) を複合化したナノゲル架橋ハイブリッドゲル

(NanoClik ゲル: Nanogel-Crosslinked ゲル) を開発し、タンパク質の長期徐放担体や骨再生用足場材料として有用であることを報告してきた[4-7]。しかしながら、NanoClik ゲルの三次元網目構造は細胞に比べて小さいため、ゲル内部では細胞遊走、血管新生および組織浸潤などの組織再生プロセスが起こりにくいと考えられる。

本研究では、細胞や血管の浸潤促進を目指し、連通多孔質構造を有するナノゲル架橋ハイブリッドゲル (NanoCliP ゲル: Nanogel-Crosslinked Porous ゲル) の作製を試みた[8] (Figure 1)、得られた NanoCliP ゲルの構造、力学特性、タンパク質および細胞との相互作用を評価した。さらに、マウス皮下埋植試験を行い、*in vivo* における NanoCliP ゲル内への細胞浸潤および血管新生について検討した。

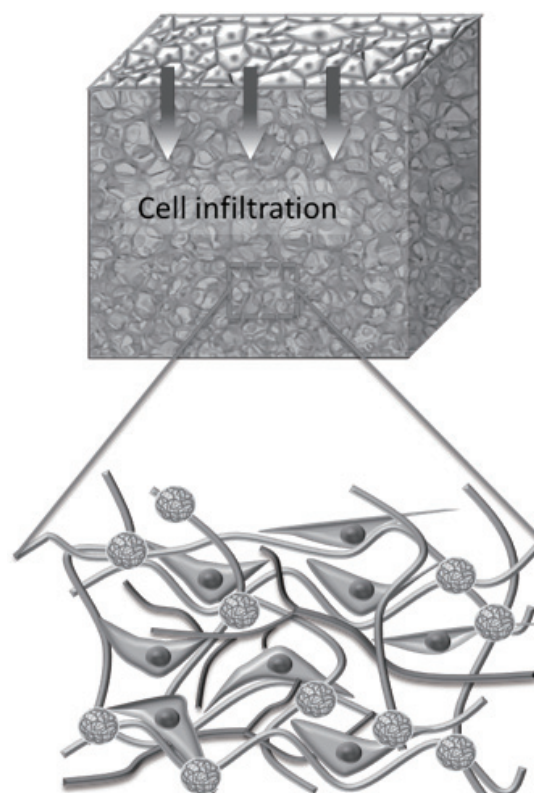


Figure 1. Schematic illustration of the prospective Nanogel-Crosslinked Porous (NanoCliP) gel structure after the transplantation.

2. 多糖ナノゲル架橋ポーラス (NanoCliP) ゲルの調製

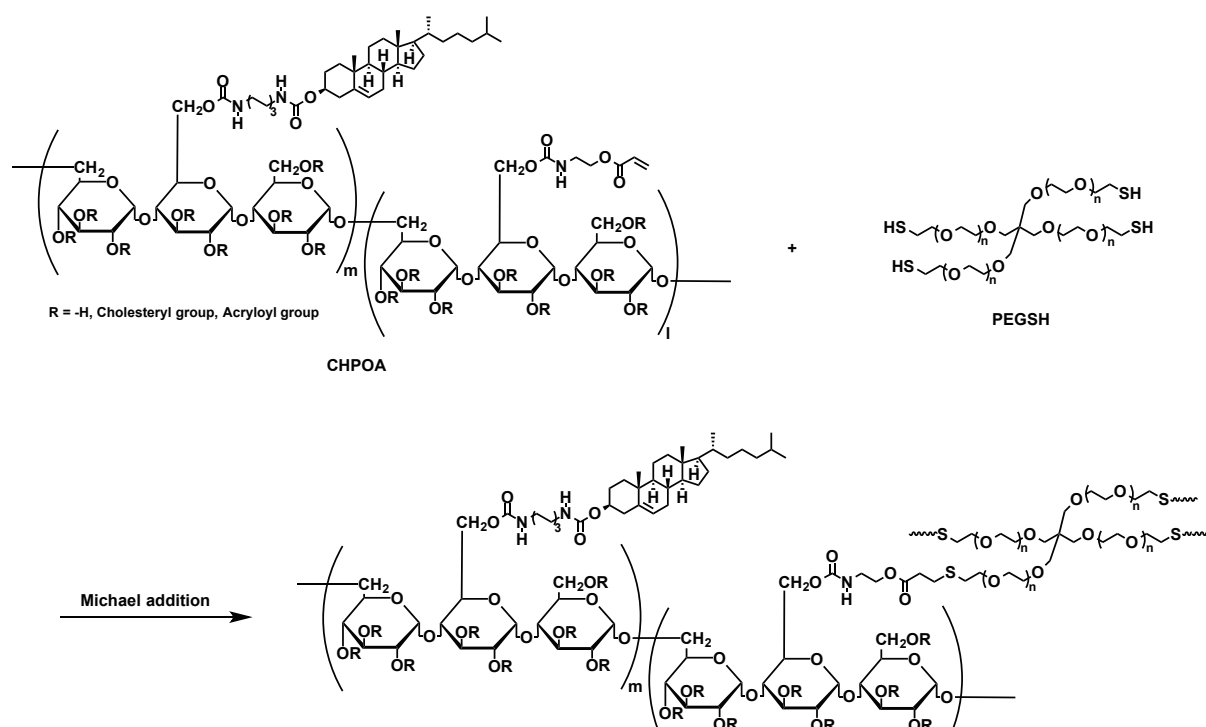


Figure 2. Michael addition of CHPOA nanogel to PEGSH.

Rhodamine-labeled CHPOA（アクリロイル基導入率：24 個/100 単糖）[9]と PEGSH をアクリロイル基：チオール基=2：1（モル比）となるように混合し、マイケル付加反応によりナノゲル架橋ハイブリッドゲルを調製した（Figure 2）。得られたハイブリッドゲルを凍結・融解することにより連通多孔質構造を有する多孔性ナノゲル架橋ハイブリッドゲル（NanoCliP ゲル）を作製した。コントロールとして、同様の手法にて多孔性プルラン架橋ハイブリッドゲル（PCliP ゲル：Pullulan-Crosslinked Porous ゲル）を作製した。

NanoCliP ゲルを 2 光子励起顕微鏡により観察した結果、直径数百 μm の比較的均一な連通多孔質構造を有していることが確認された（Figure 3a）。これらの連通孔はゲル表面から内部に貫通しており（Figure 3b）、空孔率は 84%であった。一方、凍結融解処理を施したプルラン架橋ハイブリッドゲル（PCliP ゲル）では、空孔率が 47%と NanoCliP ゲルに比べてかなり低いことがわかった（Figure 3c,d）。NanoCliP ゲルにおいて高い空孔率を持つゲルが得られる理由については今後の検討が必要であるが、その 1 つとして NanoCliP ゲルの物理架橋点を形成しているコレステロールの寄与が考えられる。水環境中のコレステロールは過冷却状態において氷核形成を促すことが知られており [10]、NanoCliP ゲル中のコレステロールにより氷結晶の形成過程が変化し、非常に発達した連通多孔質構造が得られると考えられる。

また、凍結割断法による透過型電子顕微鏡観察をおこなったところ、NanoCliP ゲルにおいては、ナノゲルからなるドメイン構造が密に観察された（Figure 4b）。一方で、凍結融解処理をおこなっていない連通多孔質構造を有さないゲル（NanoClik ゲル）に

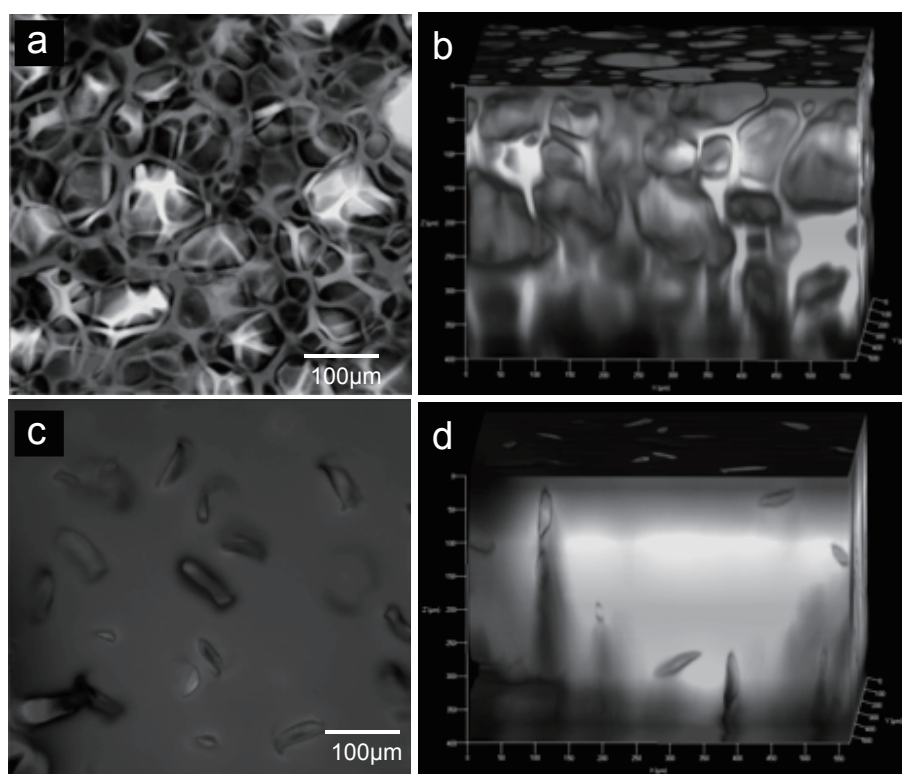


Figure 3. Two-photon laser scanning microscopic images of the rhodamine-labelled NanoCliP and PCLiP gels. (a,c) Two-photon 3D images from the surface of the NanoCliP (a) and PCLiP (c) gels to a depth of 400 μm . (b,d) Cross-sectional two-photon 3D images of the NanoCliP (b) and PCLiP (d) gels. Scale bar = 100 μm .

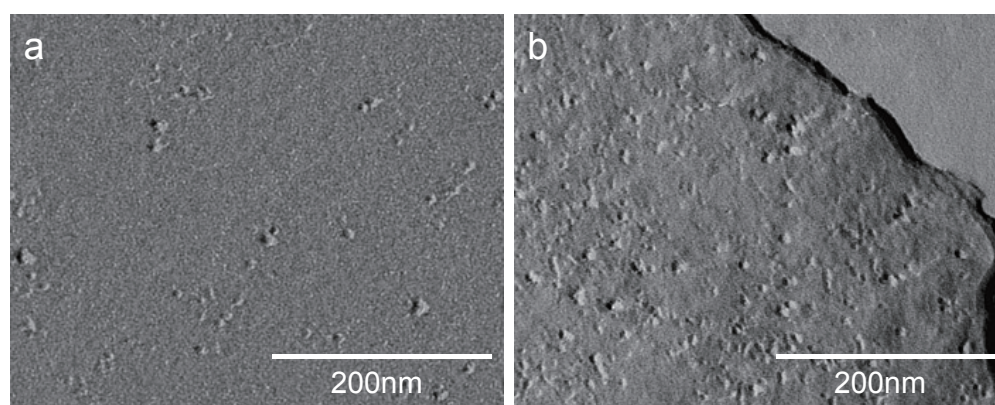


Figure 4. Freeze-fractured TEM images of the NanoClik and NanoCliP gels. (a) Before and (b) after freezing-induced phase separation. Scale bar = 200 nm.

においても、同様のドメイン構造が観察されたが、その密度は低いことが示された (Figure 4a)。またこの結果から、ナノゲル構造は凍結融解処理の影響を受けないことも明らかとなった。

3. NanoClip ゲルの物性評価

動的粘弾性測定により、得られたゲルの力学特性の評価を行った。連通多孔質構造を有さない NanoClik ゲルの貯蔵弾性率(G')は 10^3 Pa であったのに対し、凍結融解処理により連通多孔質構造を付与した NanoCliP ゲルはその G' が 10^4 Pa と約 10 倍に向上す

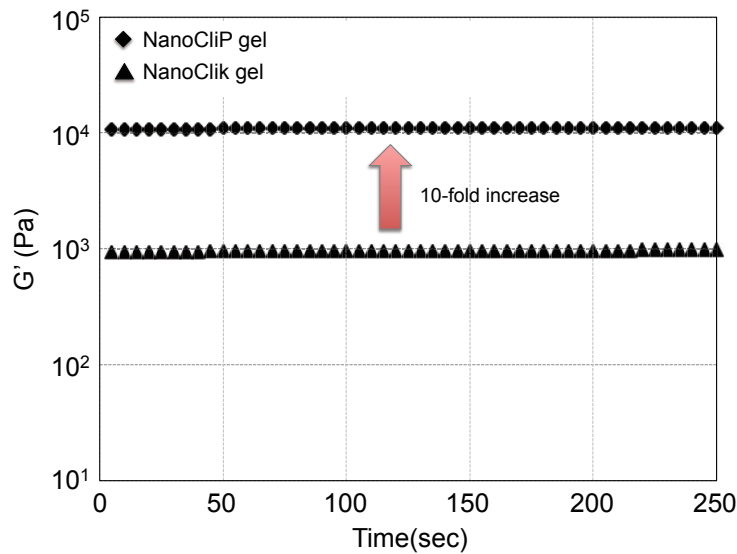


Figure 5. Time-dependent rheological behavior of NanoCliP and Nano Clik gels.

ることが明らかになった (Figure 5)。ここで得られた NanoCliP ゲルの G' は、代表的な化学架橋ゲルであるポリアクリルアミド[11]や物理架橋ゲルのアガロース[12]とほぼ同程度であった。凍結融解処理により高分子の三次元網目構造よりも大きい氷晶が生成し、高分子の局所的な濃縮やさらなる架橋反応の進行により、大きい G' がえられたものと解釈される。

三次元網目構造を有するナノサイズの微粒子であるナノゲルは、架橋が施されていない高分子ナノスフェア等の粒子とは異なり、含水率の高い状態で架橋された三次元網目の中にタンパク質、核酸などの生体分子を安定に閉じ込めることができる。また、種々の刺激によるゲルの膨潤、収縮により内包物放出の制御を行えるのも特徴である。ナノゲルへのタンパク質の安定な内包化、すなわちナノエンカプシュレーションの特性を評価するため、モデルタンパク質として FITC により修飾したインシュリ

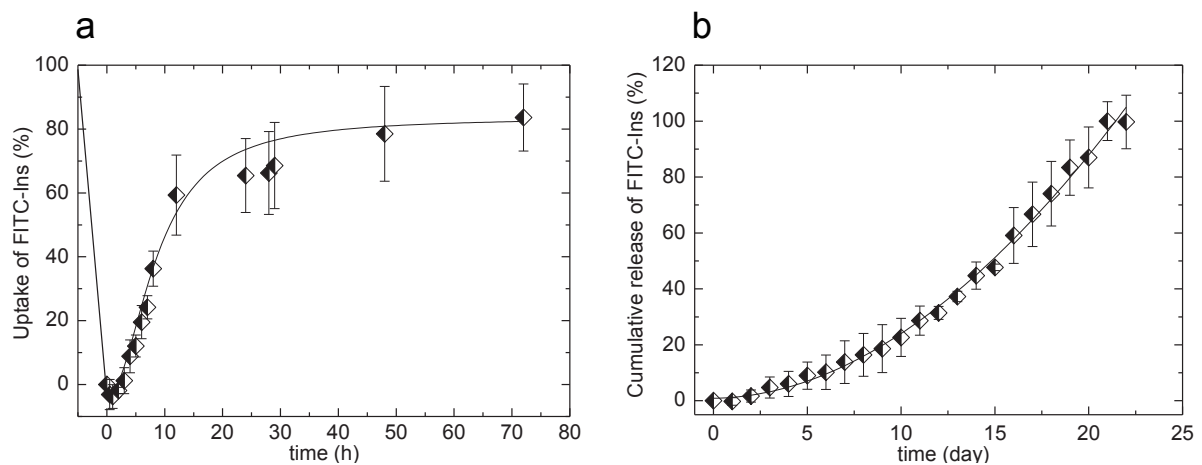


Figure 6. Encapsulation efficiency of FITC-insulin by the NanoCliP gel. (b) Release of FITC-insulin from the NanoCliP gel in PBS supplemented with 10% FBS at 37°C. Results are expressed as the mean $\pm$ standard deviation ($n = 3$).

ン (FITC-インシュリン) を用い、NanoClip ゲルとの複合化挙動について検討を行った。まず、FITC-インシュリン溶液に浸漬した NanoClip ゲルを共焦点レーザー顕微鏡により観察したところ、ゲル全体から FITC 由来の蛍光が観察されたことから FITC-インシュリンが NanoClip ゲル中に存在するナノゲルに均一に取り込まれていることがわかった。また、ここで FITC-インシュリンの取り込み挙動の時間依存性を測定したところ、取り込みは約 48 時間で平衡に達し、添加した FITC-インシュリンの約 80% がゲルに自発的に取り込まれていることが明らかになった (Figure 6)。次に取り込まれたインシュリンの放出挙動について検討を行った。先行研究において、ナノゲルに取り込まれたタンパク質は過剰の血清アルブミン存在下で、インシュリンとアルブミンとの交換反応に基づき放出されることが示されている。そこで、本系においても血清に FITC-インシュリン内包 NanoClip ゲルを浸漬し、FITC-インシュリンの放出挙動を評価したところ、初期の急速な放出は起こらず、時間経過に伴い FITC-インシュリンがゆっくりと放出されることが明らかとなった。

4. NanoCLIP ゲルと細胞との相互作用

骨や皮膚などの結合性の組織が何らかの要因で損傷した場合、その治癒には細胞の組織化が不可欠である。近年、人工足場にサイトカインを導入し、細胞外マトリクスを模倣した足場材料の構築を目指した研究がさかんに行われている。効率のよい組織の再生には、複数のサイトカインやホルモンの放出を、制御することが極めて重要であるが、従来の足場材料においては未だ十分な徐放制御がなされていない。そこで、サイトカイン等のタンパク質を徐放制御しえる新規再生足場材料の開発を目的として、タンパク質を安定に保持できるナノゲルからなる NanoClip ゲルと細胞との相互

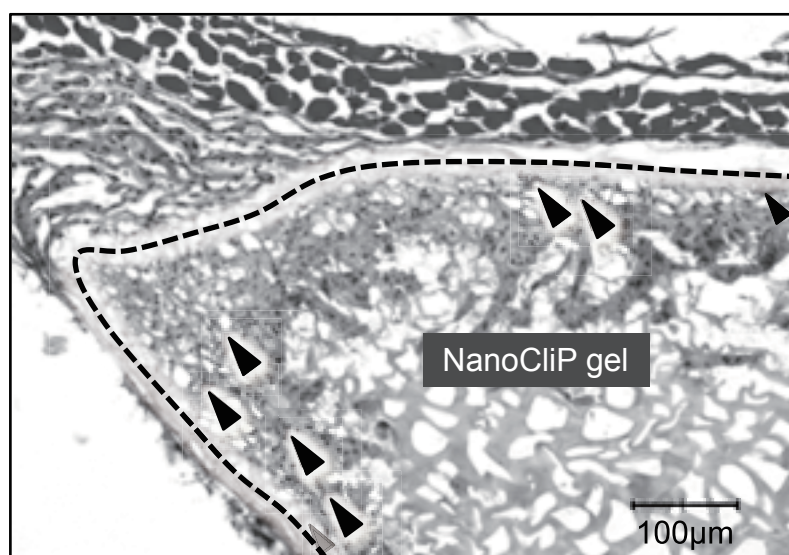


Figure 7. Histology of subcutaneously implanted NanoClip gel in mice. Superimposed image of H&E staining and confocal LSM of the NanoClip gel 4 weeks after transplantation shows the region containing the remaining NanoClip gel. Dotted line indicate the surface of the NanoClip gel remained *in situ* and arrows indicate the newly formed vessels in the NanoClip gel. Scale bar = 100 μm.

作用評価を行った。

多孔性ナノゲル架橋ハイブリッドゲル (NanoClip ゲル) への細胞および血管の浸潤を検討するために、マウス皮下へ埋入を行った。埋植 1 ヶ月後において、ゲルの見かけの体積はわずかに減少したものの、形状に大きな変化は見られなかった。ゲルを含む組織切片を HE 染色により評価したところ、NanoClip ゲルの多孔質構造は保たれており、その内部にマウス由来の細胞が浸潤していることが明らかになった (Figure 7)。またゲルの内部には新たに形成された血管構造も確認できた。ゲル周囲において、マクロファージは観察されなかったことから、炎症反応はほとんど惹起されていないと考えられる。

以上のことから、多孔性ナノゲル架橋ハイブリッドゲルは、組織再生のための足場材料として有用であることが示唆された。

参考文献

- 1) Y. Sasaki, K. Akiyoshi, *Chem. Rec.* **2010**, *10*, 366 .
- 2) Y. Sasaki, K. Akiyoshi, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 202 .
- 3) K. Akiyoshi, N. Deguchi, N. Moriguchi, S. Yamaguchi, J. Sunamoto, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3062 .
- 4) N. Morimoto, T. Endo, M. Ohtomi, Y. Iwasaki, K. Akiyoshi, *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 710 .
- 5) N. Morimoto, T. Ohki, K. Kurita, K. Akiyoshi, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 672 .
- 6) U. Hasegawa, S. Sawada, T. Shimizu, T. Kishida, E. Otsuji, O. Mazda, K. Akiyoshi, *J. Controlled Release* **2009**, *140*, 312 .
- 7) A. Shimoda, Y. Yamamoto, S. Sawada, K. Akiyoshi, *Macromol. Res.* **2012**, *20*, 266 .
- 8) Y. Hashimoto, S. Mukai, S. Sawada, Y. Sasaki, K. Akiyoshi, *Biomaterials* **2015**, *37*, 107.
- 9) H. Ayame, N. Morimoto, K. Akiyoshi, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 882.
- 10) N. Cochet, P. Widehem, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2000**, *54*, 15.
- 11) D. Calvet, J. Y. Wong, S. Giasson, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7762.
- 12) V. Normand, D. L. Lootens, E. Amici, K. P. Plucknett, P. Aymard, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 730.

半屈曲性環状高分子の散乱関数. II Daniels 近似¹⁾

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

第 69 集²⁾において、排除体積のない半屈曲性環状高分子鎖の散乱関数をみみず鎖モデルを用いたモンテカルロ (MC) シミュレーションによって評価した結果を報告した。散乱関数の挙動は環状鎖の固さと結び目の種類に依存するが、Casassa³⁾ がランダムコイル極限の環状鎖で示した、散乱関数の Kratky プロット⁴⁾ に現れる特徴的な極大値を解析することにより環状鎖の固さの評価が可能であることが明らかになった。そのような解析を行うには、環状鎖の散乱関数に対する何らかの解析的表記があれば便利である。今回は、Daniels 近似⁴⁾ を用いた環状みみず鎖の散乱関数に対する解析的表記の導出と、それを用いて文献データを解析した結果を報告する。

上に述べたように、散乱関数に対する MC シミュレーションの結果は環状鎖の結び目の種類に依存しているものの、その程度は余り大きくないので、ここでは環状みみず鎖の形態エネルギーに関する Boltzmann 因子の比率で色々な結び目が混じったアンサンブルを対象とした。なお、実験において実際使用される環状高分子試料もそのようなアンサンブルだと考えられる。

2. Daniels 近似を用いた散乱関数

光、X 線、および中性子散乱実験では散乱関数 $P(k)$ が散乱ベクトルの大きさ k の関数として測定されるが、太さのない全鎖長 L の高分子鎖の $P(k)$ は次のように書くことができる⁴⁾。

$$P(k) = 2L^{-2} \int_0^L (L-t) I(\mathbf{k}; t, L) dt \quad (1)$$

ここで、 $I(\mathbf{k}; t, L)$ は全鎖長 L の環状鎖上で鎖長 t ないし $L-t$ 離れた 2 点間の距離ベクトル $\mathbf{R}$ の分布関数 $P(\mathbf{R}; t, L)$ を Fourier 変換して得られる特性関数である。また、実験データとの比較を除いて、全ての長さはみみず鎖の固さを表す剛直性パラメタ λ^{-1} を単位とする還元長である。

まず、 $t \gg 1$ ならびに $L-t \gg 1$ であると仮定し、 $\mathcal{O}[L^{-(2-n-m)}t^{-n}(L-t)^{-m}]$ ($n, m, n+m \leq 3$) までの、また $\mathcal{O}[L^{-(2-n-m)}t^{-n}(L-t)^{-m}]$ ($n, m, n+m \leq 6$) までの項を考慮して、 $P(\mathbf{R}; t, L)$ の 1 次、2 次 Daniels 近似式を導く。1 次 Daniels 近似式は次のようになる。

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}; t, L) = & \left[\frac{3L}{2\pi t(L-t)} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{3LR^2}{2t(L-t)} \right] \left(1 - \frac{11}{8L} + \cdots \right)^{-1} \\ & \times \left[1 - \frac{5}{8t} - \frac{5}{8(L-t)} + \frac{2R^2}{t^2} + \frac{2R^2}{(L-t)^2} - \frac{3R^2}{2t(L-t)} \right. \\ & \left. - \frac{33R^4}{40t^3} - \frac{33R^4}{40(L-t)^3} + \cdots \right] \quad (2) \end{aligned}$$

これを Fourier 変換した $I(\mathbf{k}; t, L)$ の 1 次 Daniels 近似式は 1 次 Daniels 近似表記は次のようになる。

$$I(\mathbf{k}; t, L) = \exp \left[-\frac{t(L-t)k^2}{6L} \right] \times \left[1 + \frac{k^2}{12} - \frac{11t(L-t)k^2}{36L^2} - \frac{11t^4(L-t)k^4}{1080L^4} - \frac{11t(L-t)^4k^4}{1080L^4} + \dots \right] \quad (3)$$

$P(\mathbf{R}; t, L)$ と $I(\mathbf{k}; t, L)$ の 2 次 Daniels 近似式は非常に長々しく、後の実験データ解析には必要ないので省略した。式 (3) は $L, t, L-t \rightarrow \infty$ の極限でランダムコイル極限における $I(\mathbf{k}; t, L) = \exp[-t(L-t)k^2/6L]$ となる。 $P(k)$ の 1 次および 2 次 Daniels 近似の値は、 $I(\mathbf{k}; t, L)$ に対する Daniels 近似式 [1 次近似の場合は式 (3)] を式 (1) に代入し、数値的に積分を行うことで評価した。

根平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と次のように定義される Kratky 関数 $F(k)$ の積 $\langle S^2 \rangle^{1/2} F(k)$ を $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ に対してプロットしたものを図 1 に示す。

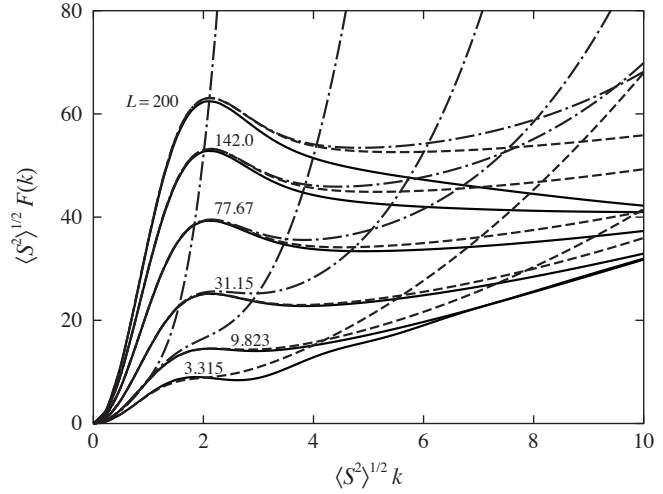


図 1. 還元 Kratky プロット

$$F(k) = Lk^2 P(k) \quad (4)$$

縦軸 ($\langle S^2 \rangle^{1/2} F(k)$), 横軸 ($\langle S^2 \rangle^{1/2} k$) の量はともに無次元量であるので、このプロットは還元 Kratky プロットと呼ばれる。図中、破線と鎖線はそれぞれ 1 次および 2 次 Daniels 近似式から計算された値を表し、実線は以前²⁾に報告した MC シミュレーションの結果を表す。図中、それぞれの線に付けた数字は (還元) 鎖長を表し、その値が小さくなると環状鎖は剛直になる。1 次および 2 次 Daniels 近似式の値を計算するにあたって、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} F(k)$ と $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ の $\langle S^2 \rangle$ の値はそれぞれ次の $\langle S^2 \rangle$ に対する 1 次および 2 次 Daniels 近似式を用いて計算した。

$$\langle S^2 \rangle = \frac{L}{12} \left(1 - \frac{7}{6L} - \frac{121}{36L^2} + \dots \right) \quad (5)$$

ここで、右辺括弧中の $-7/6L$ と $-121/36L^2$ がそれぞれ 1 次、2 次の項である。

還元 Kratky プロットで見る限り、1 次近似式より 2 次近似式の方が近似の度合いが悪くなっており、 L が小さくなり環状鎖が固くなる程その傾向は顕著になる。なお、還元 Kratky プロットでははっきり見えないが、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \simeq 0$ では 2 次近似式の方が良い近似値を与える。また、1 次近似式は環状鎖に特徴的な極大値を含む $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域で $L \gtrsim 10$ の MC シミュレーションの値をよく再現していることが分かる。したがって、式 (1), (3) で与えられる 1 次 Daniels 近似式が $L \gtrsim 10$ かつ $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域で有用な近似式であることが結論できる。

3. 高分子鎖の太さの影響

一般に k の大きい領域では、高分子鎖の中心線周りの散乱体分布、すなわち高分子鎖の太さの影響が無視できなくなる。そこで、前節で導いた1次 Daniels 近似式の適用範囲 $L \gtrsim 10$, $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ においてその影響が無視できるかどうかを検討する。過去に行った線状高分子の場合と同様、高分子鎖の中心線周りに直径 d の円断面を持つ円環体内に散乱体が均一分布すると考えて、散乱関数への影響を評価する。その場合、散乱関数は式 (1) の $I(\mathbf{k}; t, L)$ を次のように定義される $I_s(\mathbf{k}; t, L)$ で置き換えたもので精度良く与えられる⁴⁾。

$$I_s(\mathbf{k}; t, L) = I(\mathbf{k}; t, L) \sum_{n=0}^1 [F_n(kd)]^2 \langle P_{2n}(\cos \theta_t) \rangle' \quad (6)$$

ここで、 $I(\mathbf{k}; t, L)$ は高分子鎖の中心線のみ特性関数であり、式 (3) の1次 Daniels 近似式で与えられ、右辺の和に必要な $F_0(x)$, $F_1(x)$ は次のように与えられる。

$$F_0(x) = 8x^{-2}[1 - \cos(x/2)]$$

$$F_1(x) = 4\sqrt{5}x^{-3}\{x[\cos(x/2) - 1] - 6[\sin(x/2) - x/2]\} \quad (7)$$

また、 $\langle P_n(\cos \theta_t) \rangle'$ は鎖長 t 離れた2点における円筒断面がなす角 θ_t の余弦を変数とする Legendre 多項式の平均である。式 (6) に必要なのは $n = 0, 1$ の場合であるが、 $\langle P_0(\cos \theta_t) \rangle' = 1$ であり、 $\langle P_2(\cos \theta_t) \rangle'$ については $L - t \rightarrow \infty$ あるいは $t \rightarrow \infty$ の極限を正しい値を与える次の経験式を用いることにする。

$$\langle P_2(\cos \theta_t) \rangle' = e^{-6\bar{t}} \quad (8)$$

式中の $\bar{t}$ は次のように定義される。

$$\bar{t} = [t^{-2} + (L - t)^{-2}]^{-1/2} \quad (9)$$

図2に全(還元)鎖長 $L = 200, 9.823$ の円環体の還元 Kratky プロットを示す。図中の d は円環体の(還元)直径であり、 $d = 0$ は環状鎖の中心線だけに散乱体が分布する場合に対応しており、図1に示した $L = 200, 9.823$ の1次 Daniels 近似式のプロット(破線)を再現したものである。一般に、実在する環状高分子では d が 0.5 を超えることはほとんどない。 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ が大きい領域では、 d の増加に伴って $\langle S^2 \rangle^{1/2} F(k)$ 、したがって $P(k)$ は減少する。しかし、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域では、 $L \gtrsim 10$, $d \lesssim 0.5$ の範囲に限れば還元 Kratky プロットは d に余り依存せず、高分子鎖の太さの影響を無視できることが分かる。したがって、一般に対象とする

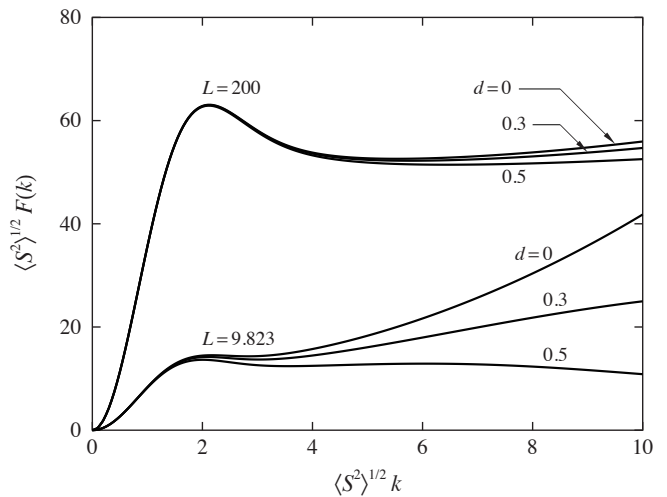


図 2. 高分子鎖の太さの影響

d がそれ程大きくない環状高分子鎖については、還元 Kratky プロットで $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域に現れる特徴的な極大を解析する場合、太さの影響を無視した 1 次 Daniels 近似式が有効であることが結論できる。

4. 実験結果との比較

図 3 に Hadziioannou ら⁵⁾ によって得られた重水素化シクロヘキサン (CH- d_{12}) 中 33 °C における重量平均分子量 $M_w = 4.50 \times 10^5$ の環状アタクチックポリスチレン (a-PS) に関する小角中性子散乱データの還元 Kratky プロットを示す。a-PS に対する CH- d_{12} の Θ 温度 40 °C に比べて測定温度は幾分低いが、排除体積効果を考慮しない 1 次 Daniels 近似式との比較を行う。実験データの還元 Kratky プロットを作るには、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 、ならびに a-PS をみみず鎖で表したときの単位鎖長当りの分子量を表すシフト因子 M_L の値が必要であるが、前者には Hadziioannou らの実測値 44.0 Å、後者には線状高分子の解析値⁴⁾ 35.8 Å⁻¹ を用いた。この M_L から環状 a-PS の全鎖長 L は 1,260 Å と見積もられる。

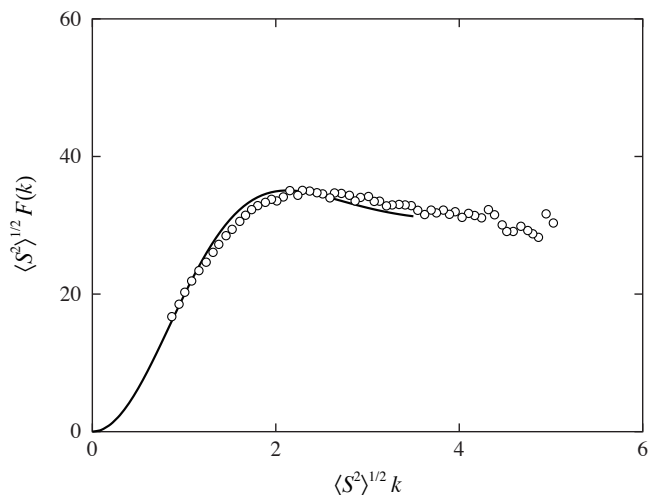


図 3. 文献データの解析

1 次 Daniels 近似式の値が実験データに最もよく合うように全還元鎖長 λL を選ぶと 61 となり、図中の実線がその時の 1 次 Daniels 近似式から計算した値を表す。 $L = 1,260$ Å と $\lambda L = 61$ から得られる λ^{-1} の値 20.6 Å は以前の解析値 16.8 Å に比べて幾分大きいですが、1 次 Daniels 近似式は $\langle S^2 \rangle^{1/2} k \lesssim 3$ の領域における実験データの挙動をほぼ完全に再現している。

文献

- 1) R. Tsubouchi, D. Ida, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **47**, 1449 (2014).
- 2) 吉崎 武尚, 井田 大地, 坪内 隆太郎, 日本化学繊維研究所講演集, **69**, 20 (2012).
- 3) E. F. Casassa, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 605 (1965).
- 4) H. Yamakawa, “Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions,” Springer, Berlin, 1997.
- 5) G. Hadziioannou, P. M. Cotts, G. ten Brinke, C. C. Han, P. Lutz, C. Strazielle, P. Rempp, and A. J. Kovacs, *Macromolecules*, **20**, 493 (1987).

糖応答性ハイドロゲルを用いた 3 次元培養基材の調製

田畑泰彦、有本晃佑、山本雅哉

Masaya Yamamoto, Kosuke Arimoto, Yasuhiko Tabata

京都大学再生医科学研究所 生体材料学分野

1. はじめに

血液が届かなければ、生体組織は生存できない。このため、生体組織様構造物に対して、体外で血管を模倣した管腔構造を構築する試みが行われている[1]。この試みには、任意に成型可能な管腔構造をもつ生体組織を構築するための医工学技術の研究開発が必要不可欠である。このような医工学技術の一つとして、本研究では、管腔構造のテンプレートとなる生体材料について検討した。具体的には、3 次元培養基材の一つであるコラーゲンゲルと細胞とからなる生体組織様構造物に対して組み込むことができ、細胞に対して傷害を与えない糖に応答して溶解するロッド状のハイドロゲルを作製した。すなわち、シスジオール構造をもつ糖と相互作用する *m*-アミノフェニルボロン酸 (APBA) を化学導入したゼラチンよりロッド状のハイドロゲルを作製した。得られたハイドロゲルロッドを組み込んだコラーゲンゲルを調製した。ここにソルビトールを加え、ハイドロゲルロッドを溶解させ、管腔構造をもったコラーゲンゲルを作製した。得られた管腔構造をもつコラーゲンゲル内で培養した血管内皮細胞を、共焦点レーザー顕微鏡を用いて経時的に観察することにより、コラーゲンゲル内での血管を模倣した管腔構造の構築について検討した。

2. 実験

2. 1 糖応答性ハイドロゲルロッドの作製

ゼラチン（重量平均分子量：100,000、等電点：5.0、新田ゼラチン（株）製）の脱水ジメチルスルホキシド溶液に APBA を溶解した。1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩と *N*-ヒドロキシスクシンイミドを添加し、縮合反応によってゼラチンのカルボキシル基に対して APBA を化学導入した。反応 2 時間後にアセトンを添加することにより、APBA 導入ゼラチンを沈殿回収した。APBA 導入ゼラチンの APBA 導入率は、ホウ素に対する原子吸光測定に基づいて算出した。APBA 導入ゼラチン水溶液（10 wt%）を 37 °C でバランスディッシュ（ポリプロピレン製、2 × 2 cm²）上に流延し、4 °C にて風乾することによりハイドロゲルシートを得た。得られたハイドロゲルシートを、クライオスタットを用いてロッド状に成型した。

2. 2 糖応答性ハイドロゲルロッドの溶解挙動

異なる APBA 導入率をもつ糖応答性ハイドロゲルロッド（約 300 μm × 300 μm × 1 cm）に対して、培地あるいはソルビトール含有培地を添加し、経時的に上清を回収し

た。得られた上清に対する、波長 280 nm における吸光度を測定することにより、溶解されたゼラチン量を算出した。一方、コラーゲンゲル内におけるハイドロゲルロッドの溶解挙動を調べるために、フルオレセインイソチオシアネート (FITC) で蛍光標識した APBA 導入ゼラチンを作製し、同様にハイドロゲルロッドを得た。得られた FITC 標識ハイドロゲルロッドを I 型コラーゲン (6.5 mg/ml、ラット腱由来) の混合液に浸漬させ、37 °C に昇温することによって、ハイドロゲルロッド内包コラーゲンゲルを作製した。作製したコラーゲンゲルにソルビトールを添加、ゲル内のロッドを溶解させた。コラーゲンゲルを経時的に共焦点レーザー顕微鏡で観察することにより、ゲル内からのロッドの溶解挙動を評価した。さらに、ロッドを溶解させた後、ローダミン標識デキストラン (分子量 50,000) 水溶液を流すことにより、コラーゲンゲル内における管腔構造の形成を確認した。

2. 3 コラーゲンゲル内における血管内皮細胞の培養

糖応答性ハイドロゲルロッド (約 100 μm $\times$ 100 μm $\times$ 1 cm) をフィブロネクチン溶液 (1 mg/ml) に 37 °C で浸漬させることにより、フィブロネクチンをコーティングしたハイドロゲルロッドを作製した。次に、ハイドロゲルロッドを血管内皮細胞の懸濁液 (3.0×10^6 cells/ml) に浸漬し、37 °C にて振盪することにより (60 rpm、2 時間)、血管内皮細胞をロッド表面へ接着させた。用いた血管内皮細胞は、緑色蛍光タンパク質 (GFP) 遺伝子を導入したマウスの血管内皮細胞 (MS-1) である。次に、GFP 陽性 MS-1 を接着させたハイドロゲルロッドを、上述の方法によりコラーゲンゲルに内包させた。培養 1 日後、コラーゲンゲルをソルビトール含有培地に浸漬し、ハイドロゲルロッドを除去することによって、MS-1 が接着した管腔構造をコラーゲンゲル内に形成させた。共焦点レーザー顕微鏡を用いて、コラーゲンゲル内の血管内皮細胞を経時的に観察した。

3. 結果と考察

3. 1 糖応答性ハイドロゲルロッドの溶解挙動

反応条件を変化させることにより、ゼラチンのカルボキシル基に対する APBA の導入率を約 7~36 mole% まで変化させることができた。本研究で用いた APBA 導入ゼラチンの APBA 導入率は、それぞれ、 8 ± 1 、 18 ± 0 、ならびに 31 ± 5 mole% である。

図 1 は、培地あるいはソルビトール含有培地を添加した後のハイドロゲルロッドの溶解率を示す。図より明らかなように、ソルビトールの添加に応答して、ハイドロゲルロッドが溶解されることがわかった。これは、ソルビトールのジオールがフェニルボロン酸残基に結合することによって負電荷を帯び、APBA 導入ゼラチン鎖が解離したためであると考えられる。また、APBA 導入率が低い場合、ソルビトールを含まない培地中でも、ハイドロゲルロッドが溶解した。以上の結果から、以下の実験では、APBA 導入率が 31 mole% の糖応答性ハイドロゲルロッドを使用した。

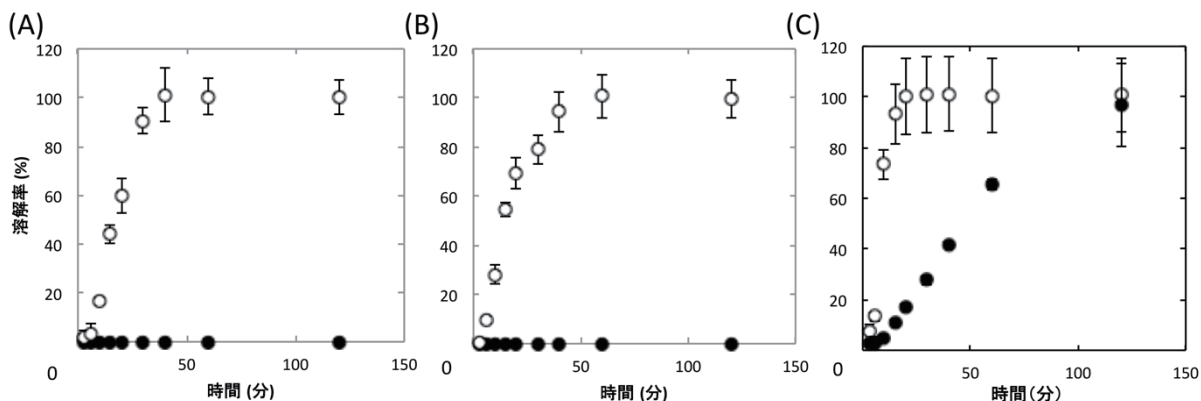


図1 糖応答性ハイドロゲルロッドの溶解挙動
APBA 導入率：(A) 31 ± 5 、(B) 18 ± 0 、(C) 8 ± 1 mole%
(○) ソルビトール含有培地、(●) 通常培地

図2は、糖応答性ハイドロゲルロッドを内包したコラーゲンゲルに対して、培地あるいはソルビトール含有培地を添加した場合のハイドロゲルロッドの様子を示した共焦点レーザー顕微鏡画像である。ソルビトール含有培地では、ハイドロゲルロッドは完全に溶解した（図2A）。また、ハイドロゲルロッドの溶解により、コラーゲンゲル内に管腔構造が形成されていることがわかった（図2B）。一方、ソルビトールを含まない培地中では、ハイドロゲルロッドは溶解しなかった（図2A）。これらの結果から、本ハイドロゲルロッドは、3次元培養基材から任意に除去可能な管腔構造構築のためのテンプレート材料となることがわかった。

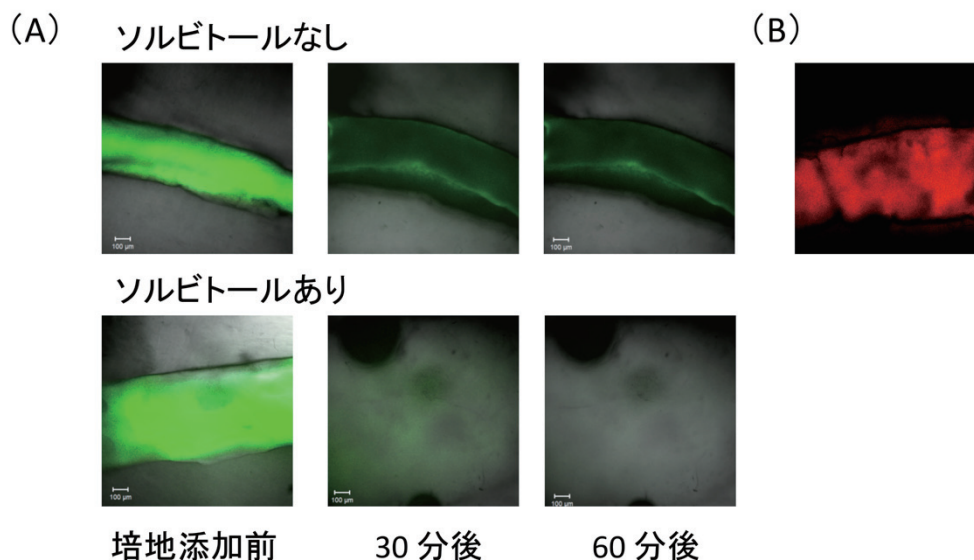


図2 コラーゲンゲル内における糖応答性ハイドロゲルロッドの溶解
(A) FITC 標識ハイドロゲルロッドの溶解、(B) 形成された管腔構造でのローダミン標識デキストランの分布

3. 2 コラーゲンゲル内における血管内皮細胞の培養

図3は、ハイドロゲルロッドに接着させたMS-1細胞をコラーゲンゲルに内包させ、培養1日後にソルビトール含有培地を添加した場合のMS-1細胞の様子を示した共焦点レーザー顕微鏡画像である。MS-1細胞がコラーゲンゲル内に存在していることがわかった(図3A)。また、別の実験から、蛍光標識したデキストランを流すことにより、ハイドロゲルロッドが除去されたことを確認している(データ省略)。これらの結果から、ハイドゲルロッドが除去された後においても、コラーゲンゲル内の管腔構造にMS-1細胞が接着、残存していることを示している。さらに、ロッド2本を組み合わせることにより、枝分かれした管腔構造を作り、そこにMS-1を接着させることができることもわかった(図3B)。一方、血管周辺にある壁細胞としてマウス胎児由来のC3H10T1/2細胞を用いた場合、MS-1とC3H10T1/2の2種類の細胞が管腔構造内に接着していることも確認した(データ省略)。なお、本研究で用いたソルビトール濃度(10 mg/ml)は細胞毒性を示さないことはわかっている(データ省略)。以上の結果は、本ハイドロゲルロッドを用いて得られた3次元培養基材の管腔構造内へ、本来の血管に見られる多層構造を構築することができる可能性を示唆している。

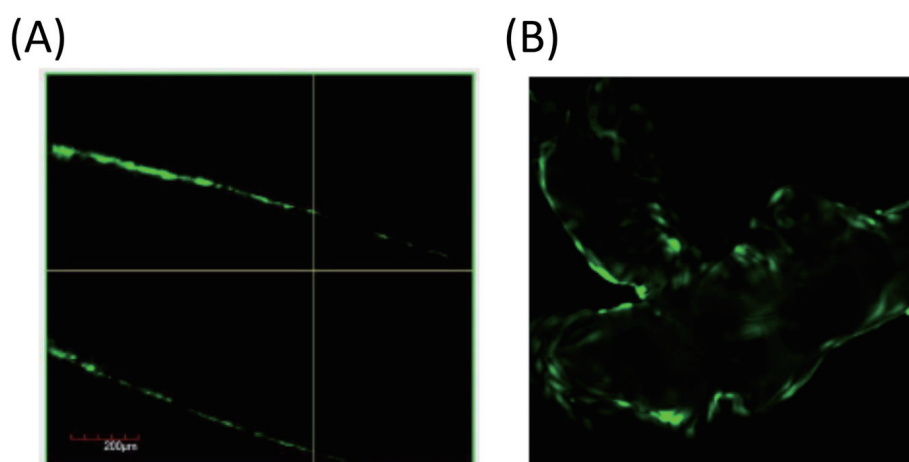


図3 コラーゲンゲル内の血管内皮細胞の共焦点レーザー顕微鏡画像

(A) コラーゲンゲルの管腔構造内に接着した血管内皮細胞

(B) 枝分かれをもつ管腔構造内に接着した血管内皮細胞

4. おわりに

これまでに、われわれは、様々な3次元構造をもつ細胞足場材料を開発し、間葉系幹細胞と組み合わせることによって、様々な生体組織を再生修復できることを示してきた[2]。しかしながら、生体外で構築した生体組織様構造物は血管構造をもたないため、栄養や酸素の供給不足に対して、バイオリアクターを用いた培養技術[3]、あるいはハイドロゲル粒子を組み合わせた培養技術[4]が必要不可欠であることを示してきた。さらに、生体組織様構造物を体内で機能させるためには、あらかじめ血管新生を誘導しておく必要があることも明らかにしてきた[5]。本研究で開発した管腔構造をも

つ3次元培養基材の作製技術は、血管構造をもつ生体組織様構造物を生体外で構築することができる技術として、再生医療への応用が期待できる。一方、ドラッグデリバリーシステムでは、血管からの薬物移行性が異なることを利用して、癌組織へ薬物をターゲティングする技術が開発されてきた[6]。本研究で開発した管腔構造をもつ3次元培養基材は、癌組織などの疾患モデルを作製する技術としても利用できるため、より簡便かつ再現性の高い培養系における薬物動態研究への応用も期待される。

5. 謝辞

本研究で用いた GFP 陽性 MS-1 細胞は、岡山大学大学院医歯薬学総合研究科教授・狩野光伸先生より供与されたものである。ここに謝辞を申し上げる次第である。

6. 参考文献

1. M. Yamamoto, S. Rafii, S.Y. Rabbany, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **74**, 104-114 (2014).
2. Y. Tabata, *J. R. Soc. Interface*, **6 Suppl. 3**, S311-S324 (2009).
3. F. Kitagawa, S. Takei, T. Imaizumi, Y. Tabata, *Tissue Eng. Part C Methods*, **19**, 438-448 (2013).
4. K. Hayashi, Y. Tabata, *Acta Biomater.*, **7**, 2797-2803 (2011).
5. Y. Sakakibara, K. Nishimura, K. Tambara, M. Yamamoto, F. Lu, Y. Tabata, M. Komeda, *J. Thorac. Cardiovasc. Surg.*, **124**, 50-56 (2002).
6. M. R. Kano, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **74**, 2-11 (2014).

光応答性共役ポリマーナノ粒子からなる白色発光体の創成

赤木和夫、渡辺和誉、松下哲士

Kazuo Akagi, Kazuyoshi Watanabe, Satoshi Matsushita

京都大学工学研究科高分子化学専攻

はじめに

π 電子が主鎖上に非局在する共役ポリマーは、今日、電子・光機能材料として基礎および応用研究が広範囲に展開されている¹⁻⁶⁾。同時に、次代を担う機能ポリマーとして、従来にない高分子構造の構築、新機能の発現、格段に優れた高機能化が強く望まれている。導電性や発光性を有する共役ポリマーは、様々な置換基を導入することで高機能化や高性能化あるいは多元機能化が実現する⁷⁾。一方、フォトクロミック分子であるジチエニルエテンは、特定の光を照射することで、開環-閉環反応が生じることに加え、熱安定性や繰り返し耐久性に優れていることが知られている⁸⁾。これまでの研究から、ジチエニルエテンを光応答性部位として共役ポリマーの側鎖に導入することで、外部からの光照射でポリマーの蛍光を制御できることが明らかにされている⁹⁾。

共役ポリマーを用いた発光ダイオード (PLED) やポリマーEL (PEL) は、キャストフィルムで代表されるように、簡便にかつ低コストで大面積の薄膜を調製することができる。しかし、共役ポリマーは剛直な主鎖に π 電子を有しているため、ポリマー鎖間の π - π 相互作用を通じて容易に凝集し、 π スタック型会合体を形成する。そのため、ポリマー鎖間でエネルギー移動が起こり、無輻射過程に励起子

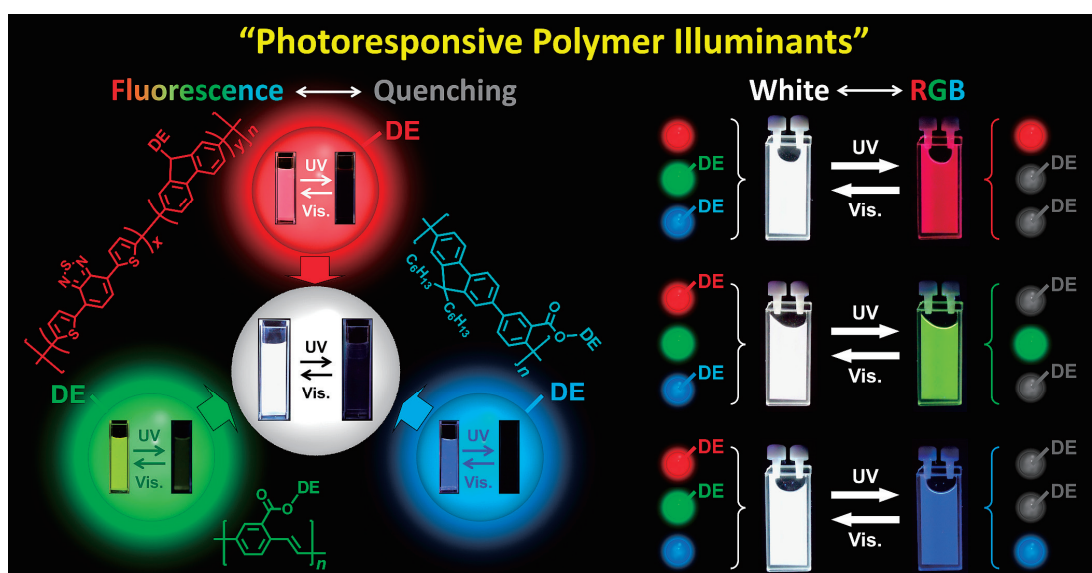


図1 RGB ポリマー (P1, P2, P3) のナノ粒子混合系からなる白色発光と消光のスイッチング (左図)、および白色発光と RGB 発光とのスイッチング (右図)

が移動する等のため、いわゆる蛍光の“濃度消光”が生じる。他方、白色発光を得るには、光の三原色である赤緑青（RGB）の発光ポリマーを混合することで可能となるが¹⁰⁾、ポリマーが凝集や会合すると、濃度消光や、発光波長のシフトによる色変化が生じ、完全な白色発光を実現することは困難となる。そこで、各 RGB ポリマーのナノ粒子を調製して、これらを最適な割合で混合することで、ナノ粒子からなる溶液およびフィルムにおいて、濃度消光や色ズレを回避することができ、白色発光を得ることができると期待される。さらに、各ポリマーに光応答性側鎖を導入することで、外部からの光照射で、ポリマーの発光と消光をスイッチング制御することができると考えられる¹¹⁾。

本研究では、光応答性芳香族共役ポリマーからナノ粒子を調製し、**(i)** RGB 蛍光を有する三成分ナノ粒子を混合することで、白色発光と消光のスイッチングを実現した。次に、**(ii)** 共に RGB 発光を有する光応答性ナノ粒子と非光応答性ナノ粒子を混合することにより、白色発光と各 RGB 発光との光スイッチングを可能とした（図 1）¹²⁾。

1. RGB 発光色を有する光応答性ポリマーナノ粒子の混合による白色発光と消光との光スイッチング

側鎖に光応答性ジチエニルエテン (DE) 部位を有する三種類の芳香族共役ポリマー (P1, P2, P3) を合成した。P1 はフルオレとフェニレンからなるコポリマー誘導体、P2 はポリパラフェニレンビニレン誘導体であり、それぞれ青および緑色の蛍光を示した。P3 は、フローレン部位と 4, 7-(2-ジエチル)-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール部位を含むコポリマー誘導体であり、赤色の蛍光を発現した（図 2）。

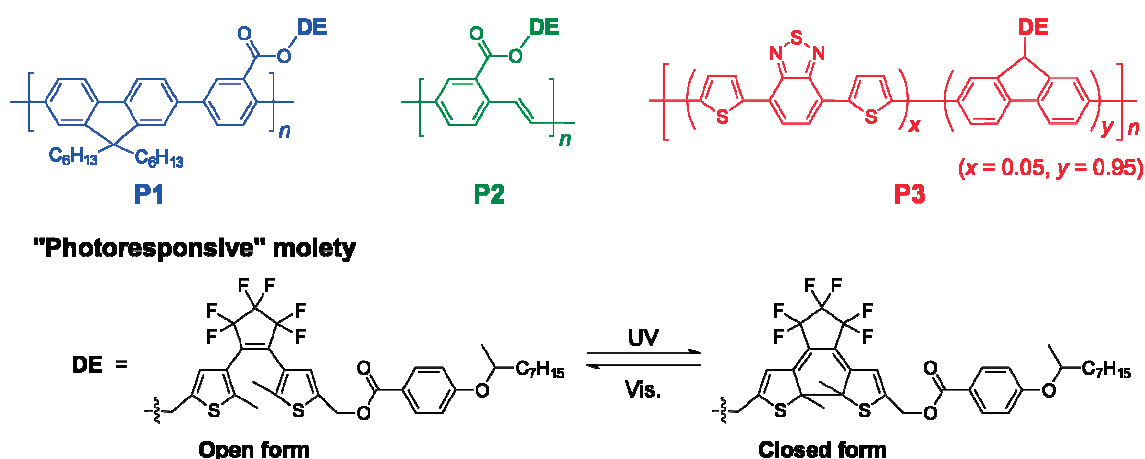


図 2 光応答性ジチエニルエテン (DE) 部位を側鎖にもつ発光性芳香族共役ポリマー (P1, P2, P3)。

紫外可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルにおいて、ポリマー主鎖および側鎖の DE 開環体に由来する吸収が観察された。これらの吸収は溶液中とフィルム状態で紫外光の照射に伴って変化し、側鎖に導入された DE 部位が光異性化していることを確認した。次に、可視光を照射すると元の吸収スペクトルに戻ったことから、DE 部位の異性化が可逆的に起きていることが示された⁸⁾。蛍光スペクトルでは、ポリマー主鎖に由来する蛍光が観測された。これらの蛍光は溶液中とフィルム状態で側鎖の DE の光異性化に伴って蛍光強度に著しい差が見られた。この蛍光強度の差は、紫外光の照射で閉環した DE に、励起状態の主鎖から分子内エネルギー移動が起こり、消光したためと考えられる。興味深いことに、可視光を照射することで DE を開環させると元の蛍光強度が回復した。これにより、DE の光異性化（開環および閉環）に伴い、各 RGB の蛍光色が発光と消光を繰り返す、光応答性ポリマーを得た。

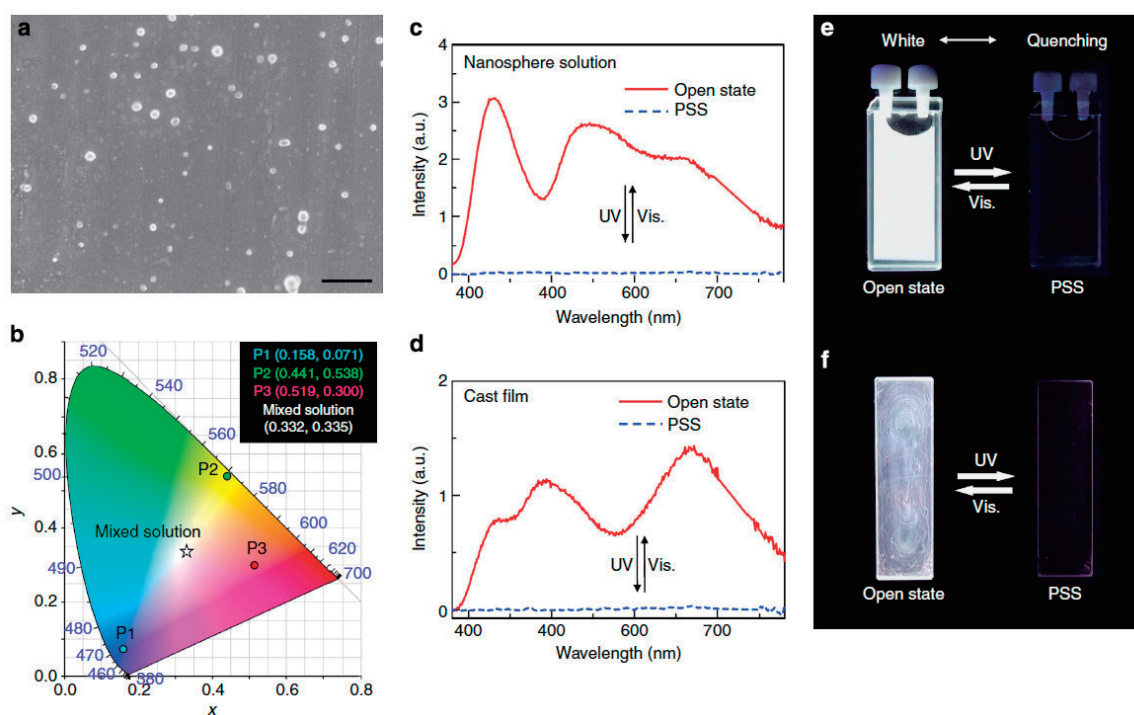


図 3 光応答性ポリマーナノ粒子混合系 (P1, P2, P3) における白色発光と消光との光スイッチング。(a) 三成分ポリマー混合系のナノ粒子の SEM 写真、(b) ポリマーおよび混合系の CIE 表色系、ナノ粒子混合系の (c) 溶液および (d) キャストフィルムにおける紫外・可視光照射による蛍光スペクトル変化、(e) 溶液および (f) キャストフィルムでの白色発光と消光の写真。

引き続き、三種のポリマーを再沈殿法によりナノ粒子を調製した。このナノ粒子は、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察と動的光散乱 (DLS) 測定の結果、粒径が数百 nm の球体であることがわかった。ナノ粒子は数ヶ月放置しても沈殿することなく

水に分散した状態であった。また、蛍光の量子収率の結果から、ナノ粒子が溶液とフィルムの間状態であることが示唆された。また、ナノ粒子状態においても側鎖に導入された DE 部位が光異性化していることが確認された。次に蛍光スペクトルの測定より、三種のポリマー (P1, P2, P3) 粒子はそれぞれ青、緑、赤色の蛍光を示すことを確認した。側鎖の DE 部位を光異性化させると、それに伴って蛍光強度が可逆的に変化した。これにより、水分散状態でのナノ粒子の蛍光を光制御することができた。

次に、各 RGB 発光の光応答性ポリマーのナノ粒子溶液を、最適化した組成比で混合して、白色蛍光を発現させた。これに紫外光および可視光を照射することで、側鎖の DE を光異性化させ、主鎖の白色発光と消光を可逆的にスイッチングすることが可能となった。さらに、ナノ粒子溶液から白色発光のキャストフィルムを作成し、溶液状態と同様に、白色発光のスイッチングを実現した (図 3)¹²⁾。

2. RGB 発光色を有する光応答性および非光応答性ポリマーナノ粒子の混合による白色発光と各 RGB 発光色との光スイッチング

光応答性部位を持たない長鎖アルキル基を側鎖に導入して、三種の非光応答性共役ポリマーを合成した (図 4)。すなわち、P1' はフルオレとフェニレンからなる青色発光のコポリマー誘導体、P2' は緑色発光のポリパラフェニレンビニレン誘導体、P3' は、フローレン部位と 4, 7-(2-ジエチル)-2, 1, 3-ベンゾチアデアゾール部位を含む赤色発光性コポリマー誘導体である。

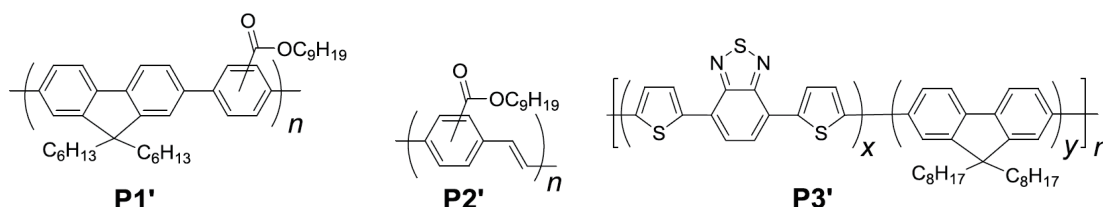


図 4 非光応答性 RGB 発光共役ポリマー (P1', P2', P3')

前節で合成した三種の光応答性ポリマー (P1, P2, P3) のひとつを非光応答性ポリマー (P1', P2', P3') に置き換えて、三種類のポリマー混合系 (P1', P2, P3)、(P1, P2', P3)、および (P1, P2, P3') を調製した。最適混合比で調製したナノ粒子混合系は、溶液およびキャストフィルムにおいて、白色発光を示すと共に、紫外・可視光を照射することで、白色と各 RGB との間で可逆的に発光色が変わることを明らかにした (図 5)¹²⁾。一例として (P1', P2, P3) の混合系を挙げると、紫外光照射前は、白色発光を示しているが、紫外光照射後は、P2 と P3 の光応答性部位 DE が光異性化して閉環することで、P2 と P3 の主鎖由来の発光 (緑と赤) が共に消光する。しかし、光応答性部位を持たない P1' においては、その主鎖由来の青色発光は消光さ

れることはなく、結果的に混合系は青色の発光を呈することになる。次に、可視光を照射すると、消光されていた P2 と P3 の発光（緑と赤）がそれぞれ回復して、P1' の青色と加色することで白色の発光が再度、観測されることになる。

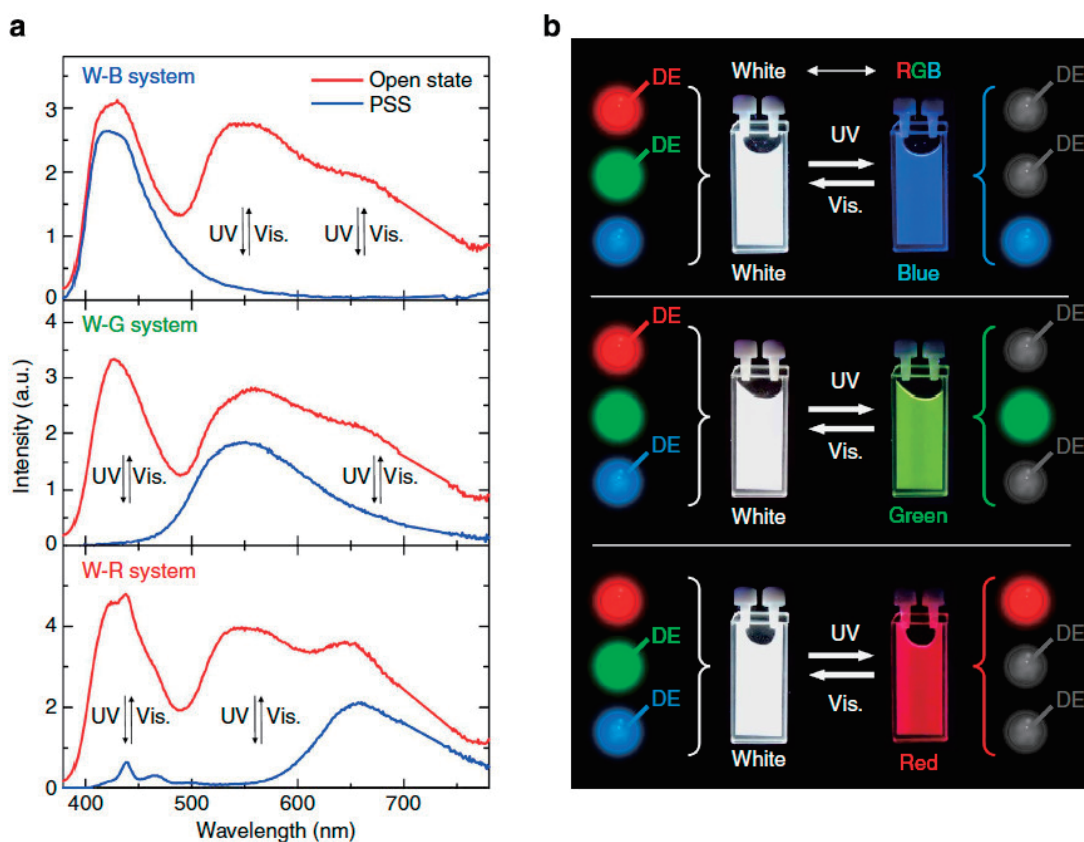


図 5 混合ナノ粒子溶液における白色発光と RGB 発光との可逆的光スイッチング。紫外・可視光照射による白→青、白→緑、白→赤の発光変化を示す（**a**）蛍光スペクトルと（**b**）溶液セルの写真。

まとめ

「光で光を制御する」新しい概念のポリマー発光体を創成した^{9,12)}。本ポリマー発光体は、光駆動型カラー発光フィルムとして、次世代表示デバイスとしても有力である。また、発光と消光をオン・オフとする記憶様式を外部の光で制御できる可能性もあり、本ポリマー発光体に依拠した新しい多重メモリー素子としての応用や開発が期待される。

文献

1. (a) K. Akagi, *Chem. Rev.*, **109**, 5354 (2009); (b) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Science*, **282**, 1683 (1998); (c) K. Akagi, S. Guo, T. Mori, M. Goh, G. Piao, M. Kyotani, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14647 (2005); (d) M. Goh,

- M. Kyotani, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8519 (2007).
2. (a) M. Goh, T. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, *Macromolecules*, **40**, 4762 (2007); (b) M. Goh, G. Piao, M. Kyotani, K. Akagi, *Macromolecules*, **42**, 8590 (2009); (c) T. Mori, T. Sato, M. Kyotani, K. Akagi, *Macromolecules*, **42**, 1817 (2009); (d) K. Mori, M. Kyotani, K. Akagi, *Macromolecules*, **43**, 8363 (2010); (e) T. Mori, K. Akagi, *Macromolecules*, **46**, 6699 (2013); (f) K. Mori, M. Kyotani, K. Akagi, *Chem. Sci.*, **2**, 1389 (2011).
3. (a) H. Goto, K. Akagi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4322 (2005); (b) Y.S. Jeong, K. Akagi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10472 (2011); (c) K. Suda, K. Akagi, *Macromolecules*, **44**, 9473 (2011); (d) S. Matsushita, B. Yan, S. Yamamoto, Y.S. Jeong, K. Akagi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1659 (2014).
4. (a) M. Kyotani, S. Matsushita, T. Nagai, Y. Matsui, M. Shimomura, A. Kaito, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10880 (2008); (b) S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17977 (2011); (c) M. Goh, S. Matsushita, K. Akagi, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2466 (2010).
5. (a) Y.S. Jeong, K. Akagi, *Macromolecules*, **44**, 2418 (2011); (b) B.A. San Jose, S. Matsushita, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19795 (2012); (c) B.A. San Jose, K. Akagi, *Polym. Chem.*, **4**, 5144 (2013).
6. (a) M. Goh, K. Akagi, *Liq. Cryst.*, **35**, 953 (2008); (b) T. Mori, M. Kyotani, K. Akagi, *Macromolecules*, **41**, 607 (2008); (c) M. Goh, J. Park, Y. Han, S. Ahn, K. Akagi, *J. Mater. Chem.*, **22**, 25011 (2013).
7. (a) B.A. San Jose, J. Yan, K. Akagi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10641 (2014); (b) B.A. San Jose, S. Matsushita, Y. Moroishi, K. Akagi, *Macromolecules*, **44**, 6288 (2011).
8. (a) H. Hayasaka, T. Miyashita, M. Nakayama, K. Kuwada, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3758 (2012); (b) B.A. San Jose, T. Ashibe, N. Tada, S. Yorozya, K. Akagi, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 6166 (2014).
9. (a) H. Hayasaka, K. Tamura, K. Akagi, *Macromolecules*, **41**, 2341 (2008); (b) H. Hayasaka, T. Miyashita, K. Tamura, K. Akagi, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1243 (2010).
10. K. Watanabe, I. Osaka, S. Yorozya, K. Akagi, *Chem. Mater.*, **24**, 1011 (2012).
11. (a) K. Watanabe, H. Iida, K. Akagi, *Adv. Mater.*, **24**, 6451 (2012); (b) K. Watanabe, K. Suda, K. Akagi, *J. Mater. Chem., C*, **1**, 2797 (2013). 12. J. Bu, K. Watanabe, H. Hayasaka, K. Akagi, *Nat. Commun.*, **5**, 3799 (2014).

LRP 法による高分子量ブロック共重合体の合成と構造形成

辻井 敬亘・許 書堯・石毛 亮平・大野 工司

Yoshinobu Tsujii, Shu-Yao Hsu, Ryohei Ishige, Kohji Ohno

京都大学 化学研究所

1. 緒言

ABA トリブロックコポリマーは、バルクあるいは選択溶媒中において、ミクロ相分離により A セグメントが架橋点となるネットワーク構造を形成しうる。最近、イオン液体を選択溶媒として ABA トリブロックコポリマーのイオンゲルとしての応用が報告されている^{1,2)}。イオン液体は、難燃性、不揮発性、高イオン伝導性、電気化学的安定性など優れた特性を有し、このように形成されたイオンゲルは固体電解質膜として、各種電気化学デバイスへの幅広い応用が注目されている。

近年、リビングラジカル重合 (LRP) の発展につれて、各種の機能性ブロック共重合体が簡便に合成可能となり、幅広い応用が実用化されつつある。高機能化においてしばしば分子量は重要な因子となるが、LRP においては原理的な分子量制限が存在する。当研究室では、高圧重合条件またはイオン液体溶媒を用いた原子移動ラジカル重合(ATRP)により、数平均分子量 M_n が数百万にも及び、かつ、分子量分布の狭い poly(methyl methacrylate) (PMMA) の合成に成功した^{3,4)}。本研究では、これらの手法を駆使して、通常条件では十分な重合制御が困難な高分子量域の ABA トリブロックコポリマーの合成を試みた。次いで、これにより合成された高分子量 ABA トリブロックコポリマーをイオン液体と組み合わせ、イオンゲルの形成 (Figure 1) に取り組むとともに、その微細構造ならびに物性を検討した。

2. 高分子量ブロック共重合体の合成

トリブロックコポリマーの合成経路を Scheme 1 に示す。遷移金属触媒に CuBr、CuBr₂、配位子に 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl (dN-bipy)、二官能性開始剤に ethylene glycol bis(2-bromo-isobutyrate) (EG-bisBIB ; Scheme 1 参照) を用いて、methyl methacrylate (MMA) の ATRP を、次いで、得られた高分子量 PMMA をマクロ開始剤として styrene(St)

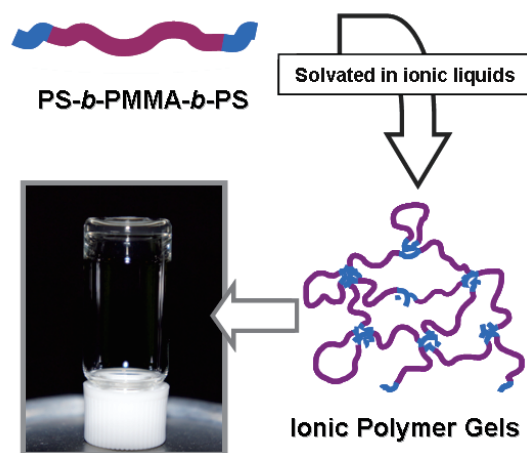
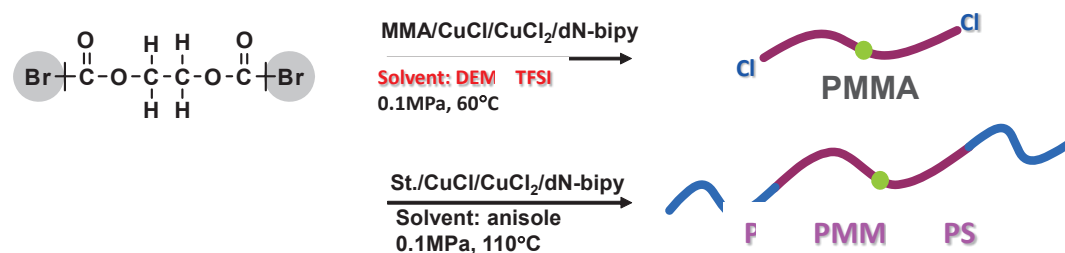


Figure 1 Schematic illustration of ionic-gel formation by triblock copolymer.



Scheme 1 Synthesis of ABA-type of block copolymers with high molecular weights; a typical polymerization condition was given.

の ATRP を行った。

二官能性開始剤による第一ブロックの合成では、高圧条件（500MPa、60°C）の適用、あるいは、イオン液体（*N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DEME-TFSI)）溶媒中にて、数平均分子量（ M_n ）が数百万（例えば、高圧条件下、 $M_n = 5.6 \times 10^6$ 、 $M_w/M_n = 1.28$ ）を達成）の PMMA が合成可能であった。なお、エステル交換反応⁵⁾により二官能性開始基部位での選択的分子鎖切断を行い、切断鎖の分子量を測定したところ、狭い分子量を保持したまま M_n 値はほぼ半分となり、高い開始効率を確認した。

次いで、このテレケリック型 PMMA をマクロ開始剤として、anisole 溶媒中、CuCl/CuCl₂/dN-bipy 触媒系により、110°C にて St の ATRP を行った。GPC 測定により、ポリマーのピークが狭い分子量分布を保持したまま、高分子量側にシフトし（**Figure 2**; $M_n = 3.1 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.27 \rightarrow M_n = 5.19 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.34$ ）、ブロック共重合の進行を確認した。得られたトリブロックコポリマーについても、エステル交換反応による選択的分子鎖切断を行い、ジブロックコポリマーとして GPC による

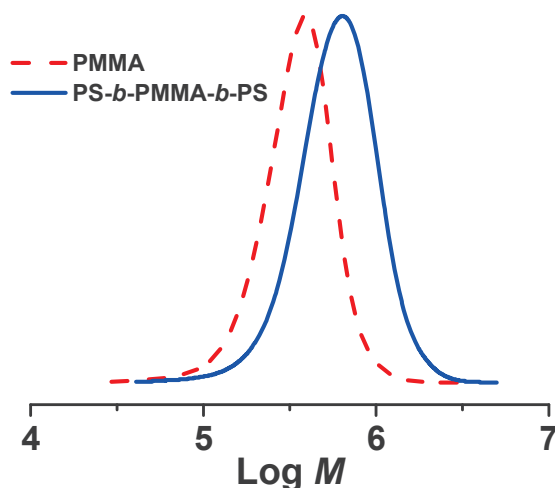


Figure 2 GPC traces before and after block copolymerization.

分子重量解析を行った。RI 検出により、切断鎖が狭い分子量分布を保持しつつ、ほぼ半分の数平均分子量を有することが判明した（ $M_n = 5.19 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.34 \rightarrow M_n = 2.68 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.35$ ）。加えて、PS を選択的に検出可能な UV 検出（吸収波長：254nm）でも、同様の値が得られた。これらの結果から、PS は PMMA の両末端から高い効率で成長、すなわち、目的とする ABA トリブロックコポリマー（PS-*b*-PMMA-*b*-PS）の合成に成功したと結論した。

3. イオン液体中でのゲル形成（イオンゲルの創製）

以降、本研究で用いたトリブロックコポリマーの分子特性を Table 1 にまとめた。

Table 1. Molecular characteristics of triblock copolymers used in this study.

Sample code	$M_{n,PMMA} / 10^3$	$M_{n,PS} / 10^3$	PDI*
SMS-1	812	8	1.25
SMS-2	275	7	1.24
SMS-3	43	11	1.24
SMS-4	956	216	1.30

* polydispersity index ($= M_w/M_n$) for triblock copolymer

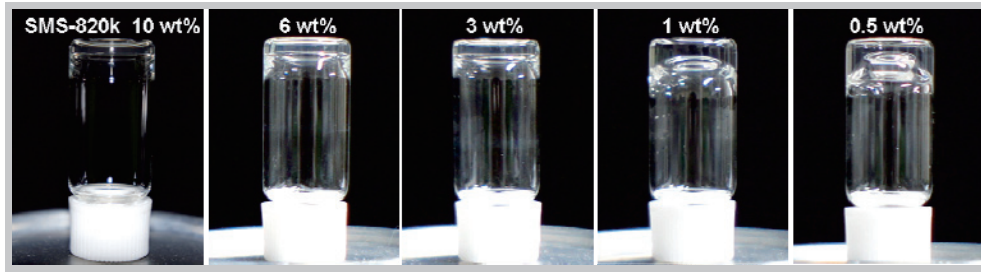


Figure 3 Formation of ionic gels using different concentrations of ABA-type block copolymer (SMS-1) in ionic liquid (DEME-TFSI).

SMS-1～SMS-3 は、PS セグメント分子量 ($M_{n,PS}$) が 1 万程度で PMMA セグメント分子量 ($M_{n,PMMA}$) の異なるサンプル群、また、SMS-4 は、 $M_{n,PMMA}$ が SMS-1 と同程度で $M_{n,PS}$ の大きく異なるサンプルである。イオンゲル作製のために、これらのトリブロックコポリマーとイオン液体 DEME-TFSI を所定比率で揮発溶媒 (dichloromethane) に溶解し、大気下でキャスト成膜後、更に真空下 160 °C にて溶媒除去・熱処理を行った。一例として、**Figure 3** に SMS-1 が形成するゲルの写真を示す。0.5wt%という低濃

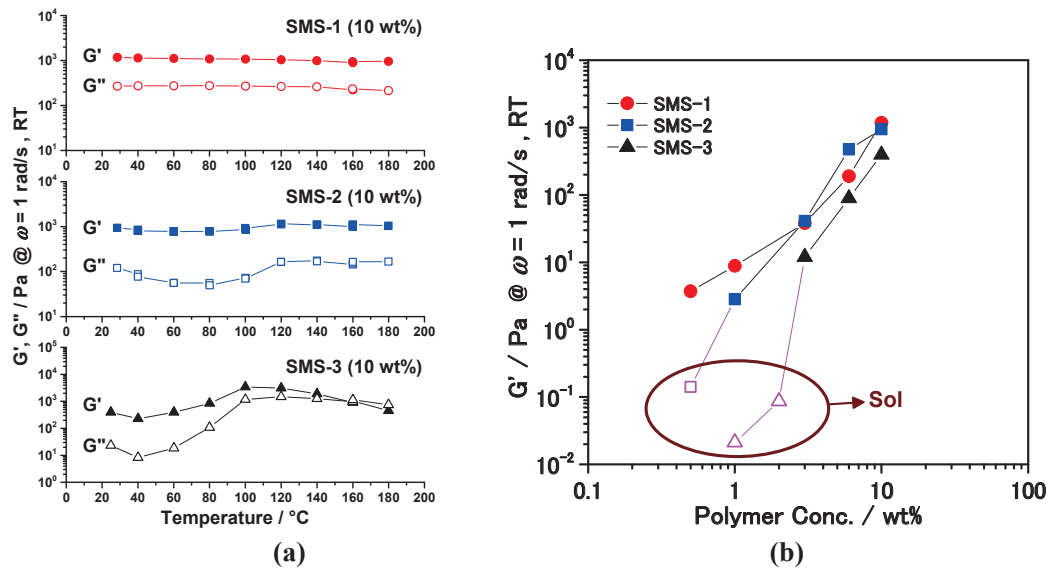


Figure 4 Storage/loss modulus as a function of (a) temperature and (b) polymer concentration for gels using ABA-type block copolymers in ionic liquid (DEME-TFSI).

度でも DEME-TFSI をゲル化させることができた。DEME-TFSI は、PMMA の良溶媒、PS の貧溶媒であり、ミクロ相分離した PS ドメインが架橋点となってゲルを形成していると考えられる（後述）。

より詳細な検討を行うために、形成したゲルのレオロジー特性を評価した。SMS-1～SMS-3 の結果を、**Figure 4** に示す。貯蔵／損失弾性率 (G'/G'') の温度依存性ならびに濃度依存性より、(i) 分子量 7000 程度の PS セグメント鎖で有効な架橋ドメイン（ミクロ相分離）が形成されること、(ii) 10wt%では、常温から 180 度までの測定温度範囲で安定なゲルを形成し、ゾル状態への明確な転移は起こらないこと、(iii) ゲル化のポリマー臨界濃度はトリブロックコポリマーの分子量に依存すること（重なり濃度と相関）が明らかになった。

次いで、濃度 10wt%で形成するイオンゲルについて、複素インピーダンス法による電気伝導度（本系では、イオン伝導度に対応）測定を行った。**Figure 5** に示すように、イオン液体ゲル電解質として十分に高い伝導度を有すること（ 1.2 mS/cm^2 @ 25°C ）がわかる。

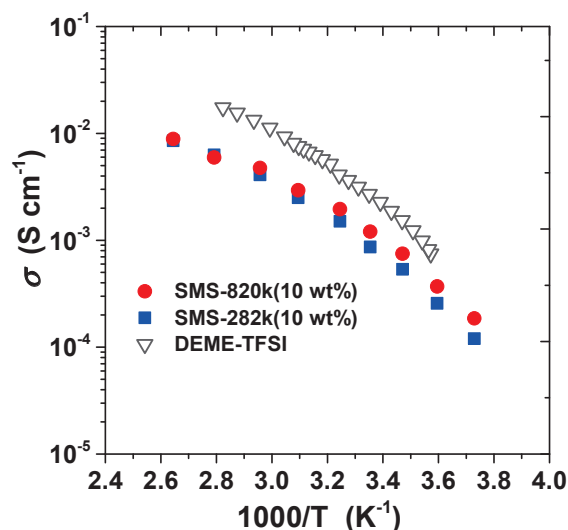


Figure 5 Ionic conductivity as a function of temperature for gels using ABA-type block copolymers in ionic liquid (DEME-TFSI).

4. 構造色発現と SAXS 構造解析

SMS-1～SMS-3 が形成するイオンゲルは、いずれの濃度でも無色透明であったのに対して、興味深いことに、 $M_{n,PS}$ 値の大きな SMS-4 は青い半透明なゲル（ポリマー濃度 10 wt%）を形成した（**Figure 6** 参照）。これは、散乱あるいは干渉による構造色であると考えられる。架橋ドメインの構造を調べるために、SPring8 施設での小角 X 線散乱（SAXS）測定を実施した。散乱プロファイルを、**Figure 7** に示す。孤立散乱体の形状因子と粒子間干渉に由来すると考えられるピークが観測された。球状ドメインを仮定することにより実測強度を再現でき、解析の結果、その半径は 21.4 nm、標準偏差は 1.7 nm と見積もられ、PS 相が膨潤

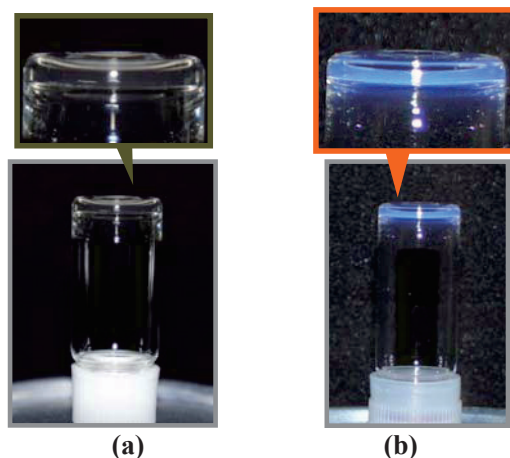


Figure 6 Ionic gels of DEME-TFSI containing (a) SMS-1 (10 wt%) and (b) SMS-4 (10 wt%).

せず均一な球状ドメインを形成し、架橋点として有効に機能していることが示唆された。

5. まとめ

イオンゲルを電気化学デバイスに応用するにあたり、力学特性とイオン伝導性を両立させることが大きな課題となっている。これを実現するためには、ゲルのネットワーク構造あるいは架橋構造を精密に制御することが重要となる。ブロックコポリマーはその候補の一つであり、組成・分子量・セグメント間相互作用により、多様なミクロ相分離構造の制御が期待される。加えて近年、高性能ゲルの一つとして、架橋点の均一分布が達成され、優れた物性（高強度、高透明性、生体適合性など）を示す”Tetra-PEGゲル”が注目されている⁶⁾。この観点では、4本鎖星型ブロックコポリマーもミクロ相分離ドメインを架橋点とした構造均一性ゲルの創製も期待され、今後とも、リビングラジカル重合の汎用性と簡便性を最大限に活用して、イオンゲルの更なる高性能化に取り組んでいきたい。

謝辞

SPring8 施設での SAXS 測定では、京都大学化学研究所の金谷利治先生、小川紘樹先生に、また、電気伝導度測定では、鶴岡工業高等専門学校佐藤貴哉先生にご協力いただきました。また、本研究は、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業（CREST）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) Imaizumi S, Kokubo H, Watanabe M, *Macromolecules* **45**, 401 (2012)
- 2) Zhang S, Lee K.H, Frisbie C.D, Lodge T.P, *Macromolecules* **44**, 940 (2011)
- 3) Arita T, Kayama Y, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, *Polymer* **49**, 2426 (2008)
- 4) Hsu S, et al, to be submitted
- 5) Neugebauer D, Sumerlin B.S, Matyjaszewski K, Goodhart B, Sheiko S.S, *Polymer* **45**, 8173 (2004)
- 6) Sakai T, Matsunaga T, Yamamoto Y, Ito C, Yoshida R, Suzuki S, Sasaki N, Shibayama M, Chung UI, *Macromolecules*, **41**, 5379 (2008)

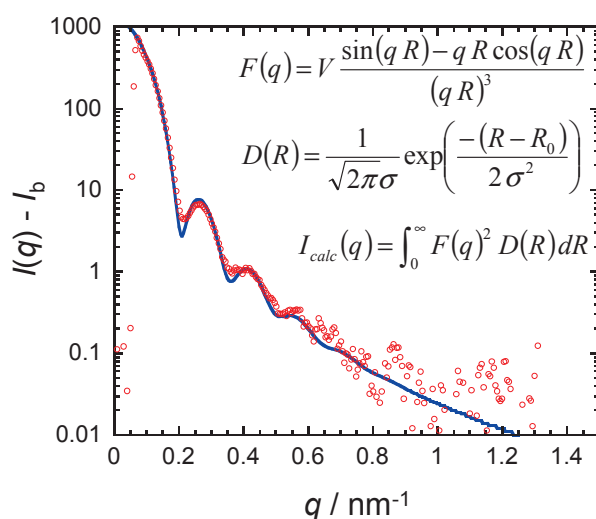


Figure 7 USAXS profile for gel containing SMS-4 (10 wt%) in DEME-TFSL.

高分子の流動誘起結晶化：分子量の役割

金谷利治、前出忠彦、村上桃子、高橋伸明、井上倫太郎、西田幸次

Toshiji Kanaya, Tadahiko Maede, Momoko Murakami, Rintaro Inoue,

Koji Nishida

京都大学化学研究所

1. はじめに

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのような合成高分子はモノマーが一次元的に多数連結しており、その結晶化挙動は低分子のそれとは大きく異なることはよく知られている。熔融状態では長い高分子鎖は絡み合っており、流動挙動は粘性と弾性の両方を示し、いたって複雑である。このような高分子鎖が融点以下の温度におかれると結晶する。しかし、絡み合いをほぐして結晶化することは通常の結晶化条件では困難であり、必ず非晶部分が残る。静置場で結晶化させると厚さ 10~20 nm 程度の板状ラメラ晶となり、非晶部分とラメラ晶が幾つも重なったようなスタッキング構造をとり、さらにそれらが集まってマイクロメートルスケールの球晶を形成する。このように、高分子結晶は非常に広い空間スケールで階層的な構造を形成するのが特徴である[1]。

高分子結晶化のもう一つの特徴は外場、特に流動や変形の影響を大きく受けることである[2]。高分子融体に流動を印加すると、高分子鎖は伸長し、配向する。その状態で結晶化を起こさせると結晶核生成が促進される（配向誘起結晶化）と同時に配向した結晶が生成する。もし、全ての高分子鎖を完全に引き延ばし、配向させて結晶化することができれば、鎖方向の弾性率、強度は非常に強くなり、理論的には鉄より強い高分子材料の創製が実現することになる。そのため、学術および産業応用的観点の両方から多くの研究がなされてきた[3-7]。今では、もっとも簡単な構造を持つポリエチレンや液晶構造をとる一部のポリアミドでは、高弾性・高強度の繊維がすでに生産されている。その高次構造はシシケバブ構造と呼ばれるモルフォロジーを有している。シシケバブ構造とは、伸張鎖結晶（シシ）が芯となり、その回りに折りたたみ鎖ラメラ晶（ケバブ）が周期的にエピタキシー成長した構造であり、その構造が高弾性率・高強度の起源と考えられている。そのためシシケバブ生成機構に関する研究が多くなされたが、まだまだ不明な点が多い。その大きな理由の一つは、シシケバブ構造は非常に広い空間スケールで階層的構造をとり、1つの実験方法だけではその全容を明らかにできないことである。同時に、シシケバブ構造生成に関しては、非常に多くの因子（分子量、分子量分布、結晶化温度、流動の種類、流動速度、流動ひずみなど）が関係していることも解明が遅れている理由である。最近の量子ビームの発展を背景に、我々は10年来この問題に取り組んで、幾つかの成果を出すことができた。以前に書いたレビュー[8]では、シシケバブ生成における流動速度や流動ひずみの影響、融点直

上での延伸過程における高分子量成分の役割、融点以上で生成するシシケバブ前駆体についての我々の研究結果をまとめた。本稿では、その後の進捗の一部である融点直下での延伸結晶化、特にシシケバブ生成に及ぼす分子量の効果について述べる。

2. 実験

試料として直鎖状高密度ポリエチレン(PE)を用いた。分子量 $M_w=600,000$ の重水素化PEおよび分子量 $M_w=58,000$ 、 $100,000$ 、 $300,000$ 、 $1,000,000$ 、 $2,000,000$ の軽水素化PEを用いた。重水素化PEに各分子量の軽水素化PEを3重量%だけ混合したものを試料とした。

小角放射光X線散乱(SAXS)測定は西播磨にあるSPRING-8のBL40B2で行った。小角中性子(SANS)散乱は、東海村原子力研究開発機構の3号炉の小角散乱装置SANS-UおよびJ-PARC/MLFの小角散乱装置TAIKANで行った。その他、実験の詳細に関しては、原報[9]を参照されたい。

3. 結果及び考察

融点直上のPEの延伸結晶化における高分子量成分の役割を調べるために以前に次のような実験を行った[5]。すなわち、重水素化低分子量PE($M_w=58,600$)に超高分子量ポリエチレン($M_w=2,000,000$)を2.8重量%混合し、融点直上で延伸した試料を準備し、その小角中性子散乱と小角X線散乱の相補測定を行った。その結果、シシケバブ構造においては、高分子量成分がシシに非常に多く含まれ、ケバブは主に低分子量成分で形成されていることが明らかになった。この理由は以下のように考えられる。熔融状態からシシケバブを生成させるには、試料を延伸する力を各高分子鎖に伝え、高分子鎖が伸長しなければならない。そのためには高分子鎖が絡み合っている必要があるが、多すぎる絡み合いは伸張を妨げる。すなわち、絡み合いは必要であるが、なるべく少ない方がよいことになり、高分子鎖のオーバーラップ濃度の3倍程度の高分子鎖同士の適度な絡み合いが必要である[6]。よって、低濃度の超高分子量成分が有効に鎖の伸張を助け、シシには超高分子量成分が多く含まれることになる。

また、SANS、SAXSのデータの定量的解析により、図1に示すようなシシケバブ構造が明らかとなった。すなわち、直径約 $2\mu\text{m}$ 、長さ $12\mu\text{m}$ の大きな配向物が存在し、その中に主に超高分子量成分で形成された直径が約 9nm の伸張鎖結晶とエピタキシー的

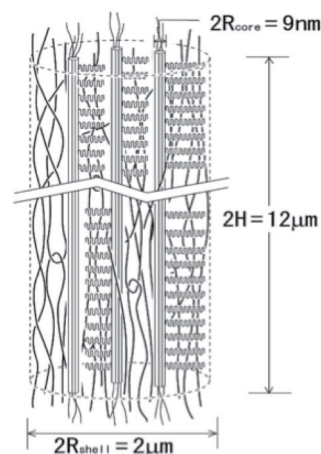


図1. SANSとSAXSの相補利用により明らかになった延伸ポリエチレン試料のシシケバブ構造模式図。簡単化のため非晶低分子量成分とケバブの一部は省略してある

に成長したが存在することが明らかになった。

我々の論文[7]が出版された同じ年の同じ月、全く異なる結果が重水素化アイソタクチックポリプロピレンと軽水素化アイソタクチックポリプロピレンのブレンドの中性子小角散乱の結果を基に提出された[10]。すなわち、低分子量成分がシシに多く含まれると言うのがこの論文の結論であった。高分子の種類も結晶化条件も異なるので、同じ土俵で議論することには無理があるが、少なくともシシに多くの低分子量成分が含まれる場合があることを示している。

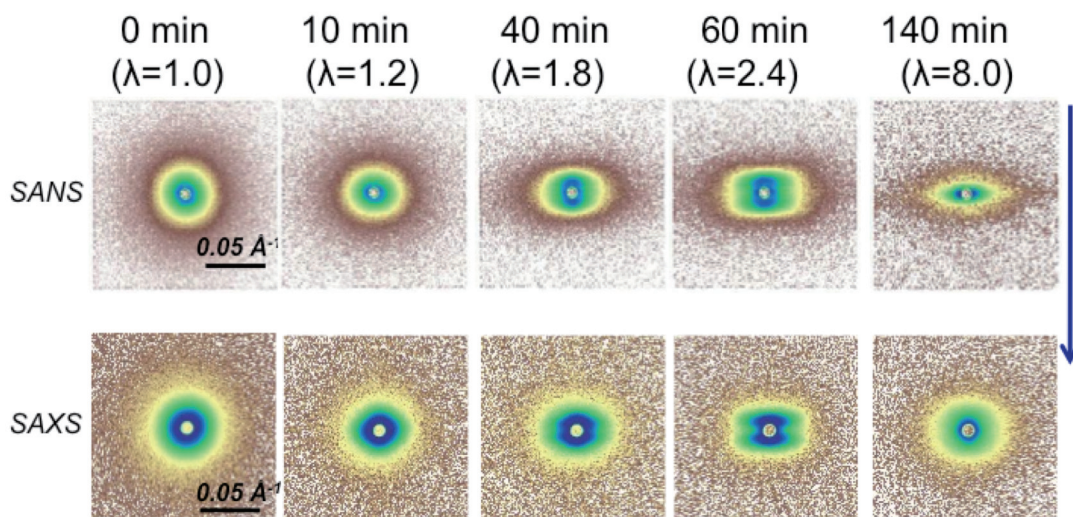


図 2. 各延伸倍率 λ における重水素化 PE($M_w=600,000$)と軽水素化 PE ($M_w=2,000,000$, 3wt%) ブレンドの 2D SANS と SAXS のパターン

我々も PE について、このようなことが起こるのかどうか、またシシケバブ生成過程はどのようなもので、各分子量がどのような働きをするかを明らかにするために、新たな実験[9]を行った。マトリックスである重水素化 PE ($M_w=600,000$) に超高分子量の軽水素化 PE ($M_w=2,000,000$) を 3 重量%ブレンドしたものを試料とし、 125°C という融点 ($=132^\circ\text{C}$) 直下の温度で、延伸速度 $6\mu\text{m}/\text{秒}$ で延伸し、SANS と SAXS 時間分割測定を行った。図 2 に延伸過程の 2D SANS と SAXS パターンの時間発展を示した。図中 λ は延伸倍率で、試料の長さ l と初期長さ l_0 の比である。まず、SAXS パターンを眺めてみる。未延伸状態 ($\lambda=1$) から延伸に伴い丸い円形の散乱パターンから横長の楕円のパターン ($\lambda=1.2$) になりラメラ晶が延伸方向に垂直に配向を始めることが分かる。延伸を続けると延伸方向の上下に 2 スポットパターンが現れ ($\lambda=2.4$)、ラメラ晶が延伸方向に対してほぼ垂直に並ぶ (ケバブの生成) ことが分かる。さらに延伸すると ($\lambda=8.0$) ではラメラ晶 (ケバブ) が消失している。次に SANS の結果を見てみると、 $\lambda=1.8$ 程度までは SAXS とさほど大きな差異はないが、 $\lambda=2.4$ で延伸方向の上下に見られるケバブ由来の 2 スポットの散乱に加え、SAXS では観察されない延伸方向に垂直なシシ由来のストリーク状散乱が観察される。これは、軽水素化 PE がシシに含まれることを意

味する。さらに、 $\lambda=8.0$ では SAXS 同様ケバブは観察されないが、SANS ではシシに対応するストリーク状散乱が観測された。これらのデータより、延伸過程における高分子構造の変化について多くのことが議論できるが、それは原報[9]に譲るとして、ここでもっとも強調したいことは、延伸過程におけるケバブの消滅である。図3に延伸過程におけるケバブに由来する長周期の大きさと散乱ピーク強度をプロットした。長周期は延伸初期に大きくなり、ラメラ間隔が増大することを示している。その後減少に転じるが、これはラメラ晶の分裂によると考えられる。注目すべきは、ラメラ晶（ケバブ）の分裂に従い散乱強度が急激に減少し、延伸倍率 $\lambda=5.0$ 程度ではラメラ晶からの散乱が消失していることである。すなわち、延伸過程においてケバブ中の高分子鎖がシシに徐々に取り込まれていくことを示している。同様の報告がゲル延伸により製造されたポリエチレン繊維についてもなされている[11]。ここ

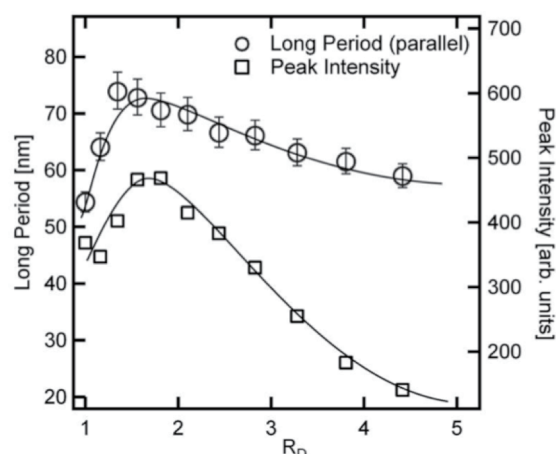


図 3. 重水素化 PE(Mw=600,000)と軽水素化 PE (Mw=2,000,000, 3wt%) ブレンドの長周期と長周期ピーク強度の各延伸倍率 R_D ($=\lambda$) 依存性

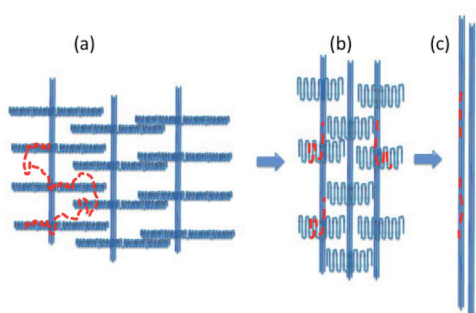


図 4. 延伸過程におけるケバブからのシシへの高分子鎖の取り込みの模式図

で予想されるケバブからのシシへの高分子鎖の取り込みの模式図を図4に示す。

融点直下の高分子固体フィルム中でケバブからシシに高分子鎖が取り込まれる際にどのようなことが起こるかを考察する。固体フィルム中では高分子鎖は絡み合い、かつ幾つかのケバブを貫いていると考えられる（図4(a)）。絡み合いの数やケバブを貫通している高分子鎖の数は、高分子量成分の鎖のほうが低分子量鎖に比べて多いことは容易に考えられる。この状態で延伸するとケバブ中の高分子鎖がシシに取り込まれるが、取り込まれるためには高分子鎖は、絡み合いをすり抜け、またケバブから引き抜かれなければならない。延伸温度 125°C はポリエチレンの結晶分散温度[12]より高いため、鎖は結晶から抜け出すことが可能である。この状況では低分子量の高分子鎖の方が絡み合いの数は少なく、またケバブから容易に引き抜かれるため、シシに取り込まれ易いことが予想できる。また、延伸速度が遅いほど、高分子鎖はラメラから容易に抜け出すことができる。すなわち、予想をまとめると、(i) 低分子量の高分子鎖の方がケバブからシシに取り込まれ易く、また(ii)延伸速度が遅いほどより多くシ

シに取り込まれることになる。

この予想を確かめるために、重水素化 PE ($M_w=600,000$) に種々の分子量の軽水素化 PE ($M_w=58,000$ 、 $100,000$ 、 $300,000$ 、 $1,000,000$ 、 $2,000,000$) を 3 重量%ブレンドしたものを 125°C で延伸速度 $6\mu\text{m}/\text{秒}$ および $2.4\text{cm}/\text{秒}$ の 2 つの速度で延伸した[13]。延伸倍率 $\lambda=6$ の際の 2D SANS と SAXS 散乱パターンを分子量 $M_w=2,000,000$ と $58,000$ の軽水素化 PE について、延伸速度 $6\mu\text{m}/\text{秒}$ および $2.4\text{cm}/\text{秒}$ の場合について図 5 に示した。SAXS ではほとんど差は見られず、軽水素化ポリエチレンは全体の結晶モルフォロジーにはほとんど影響を与えていないことが分かる。一方、SANS では分子量および延伸速度で明瞭な差異が観測された。高分子量成分 $M_w=2,000,000$ と低分子量成分 $M_w=58,000$ を比べると、どちらの延伸速度でも低分子量 $M_w=58,000$ の方がシシに対応するストリーク状の散乱が強く現れている。また、同じ分子量で比べると、 $M_w=2,000,000$ ではほとんど差がないが、 $M_w=58,000$ では明らかに遅い延伸速度の方がストリーク状の散乱は強い。すなわち、定性的にはあるが、上記の予想が確認できた。

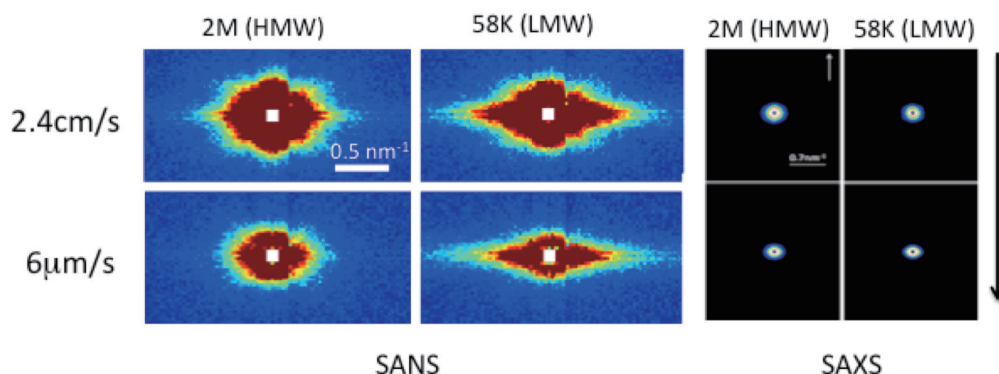


図 5. 重水素化 PE ($M_w=600,000$) と軽水素化 PE ($M_w=2,000,000$ および $58,000$, 3wt%) のブレンドの延伸速度 $6\mu\text{m}/\text{秒}$ および $2.4\text{cm}/\text{秒}$ の場合における延伸倍率 $\lambda=6$ の 2D SANS と SAXS パターン

本研究の発端となったポリエチレンとアイソタクチックポリプロピレンのシシケバブ形成における分子量の役割の相違[10]について、言及しておく。ポリエチレンとアイソタクチックポリプロピレンは、同じ結晶化挙動を示す訳ではないし、また本実験の結晶化の条件は Kimata ら[10]のそれとも異なるので、本実験が Kimata らの結果を説明している訳ではない。ここで言えることは、以前に報告したように、融点直上の延伸過程では超高分子量成分がシシに多く含まれるが、結晶化条件を変えると低分子量成分がシシに多く含まれることも起こりえるということである。

4. おわりに

流動および変形に誘起された高分子結晶化の研究はまだまだ発展途上である。ここで観たようにシシ生成には種々の因子が関係しており、シシケバブの生成機構は必ず

しも1つでないことが分かってきた。多分、高分子鎖を如何に引き延ばすかがシシケバブ生成の鍵なのであろう。その過程で、時には高分子量成分が重要な役割を担う場合もあれば、低分子量成分が主役を演じる場合もあるようである。測定の観点からみれば、この研究で各分子量成分がどのようにしてシシケバブのどこに取り込まれていくかを見極められたのは小角中性子散乱の力である。しかし、ここで SAXS のデータがなければ、定量的な解析ができないことは明白であり、SANS と SAXS の相補利用は極めて重要であることを示している。高分子のような広い空間範囲で階層的構造を作る複雑な系の研究には、やはり光学顕微鏡、光散乱、X 線などのマルチプローブ研究でなければ進展は極めて遅くなるであろう。マルチプローブの活用は盛んになることは疑いがない。今後の発展が楽しみである。

参考文献

- [1] 金谷利治, 第4章 高分子の結晶構造と非晶構造, 編修 松下裕秀、高分子の構造と物性, 講談社 (2013)
- [2] A. Keller and J. W. H. Kolnaar, *Processing of Polymers*, H. E. H. Meijer, Ed., VCH, New York (1997).
- [3] M. Seki, D. W. Thurman, J. P. Oberhauser and J. A. Kornfield, *Macromolecules* 2583, 35 (2002).
- [4] B. S. Hsiao, L. Yang, R. H. Somani, C. A. Avila-Orta and L. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* 94, 117802 (2005).
- [5] T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, K. Nishida, H. M. Shimizu, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki and T. Otomo, *Macromolecules* 3650, 40 (2007).
- [6] Y. Ogino, H. Fukushima, G. Matsuba, N. Takahashi, K. Nishida, T. Kanaya, *Polymer* 5669, 47 (2006).
- [7] F. Azzurri and G. C. Alfonso, *Macromolecules* 1377, 41 (2008).
- [8] 金谷利治, 松葉豪, 西田幸次, *日本結晶成長学誌*, 43, 37 (2010).
- [9] G. Matsuba, C. Ito, Y. Zhao, R. Inoue, K. Nishida and T. Kanaya, *Polym. J.* 293, 45 (2013).
- [10] S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama, J. A. Kornfield, *Science* 1014, 316 (2007)
- [11] Y. Ohta, H. Murase, T. Hashimoto, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1861, 48 (2010).
- [12] A. Danch, W. Osoba, D. Chrobak, G. Nowaczyk and S. Jurga, *J. Therm. Anal. Cal.* 201, 90 (2007).
- [13] T. Kanaya, T. Maede, M. Murakami, T. Matsuura, N. Takahashi, R. Inoue, K. Nishida, S. Sakurai and G. Matsuba, *Proceedings of International Symposium of Fiber Science and Technology 2014*, Tokyo, Sept. 29- Oct. 1 (2014).

からみ合いの数の多い高分子液体の非線形粘弾性

Non-linear Viscoelasticity of Highly Entangled Polymer Liquids

瀧川敏算, 堀中順一, 壁谷拓海, 中井暉

Toshikazu Takigawa, Jun-ichi Horinaka, Takumi Kabeya, Akira Nakai

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

1. はじめに

高分子の濃厚溶液や溶融物（以下では，これらを高分子液体とよぶ）の非線形粘弾性は，「からみ合い」相互作用に密接に関係している．高分子液体では，長時間領域での緩和弾性率 ($G(t, \gamma)$) は，以下のように変数分離型，すなわち時間 (t) に関する部分 ($G(t)$) とひずみ (γ) に関する部分 ($h(\gamma)$) の積で書ける¹⁾．

$$G(t, \gamma) = G(t)h(\gamma) \quad (1)$$

ここで， $G(t)$ は線形の緩和弾性率， $h(\gamma)$ はダンピングファンクションである．後者については，一次構造や分子量分布などの影響が広範に調べられ，分子量分布の比較的狭い直鎖状の高分子や腕の数の比較的少ない星形の高分子の $h(\gamma)$ は

$$h(\gamma) = 5/(5 + \gamma^2) \quad (2)$$

でうまく表されることがわかっている²⁾．また，この式は Doi-Edwards 理論³⁾の予想とほぼ一致することもよく知られている．分子量分布が広くなると，ダンピングファンクション $h(\gamma)$ は，(2)式よりも弱いひずみ依存性を示すようになる¹⁾．

一方，鎖一本あたりのからみ合いの数 (n_e) が極端に大きく ($n_e > 50$) なると，ずり変形下で得られる $G(t, \gamma)$ 曲線にはキंकが現れるようになり， $h(\gamma)$ の γ 依存性は(2)式のそれよりも格段に強くなる¹⁾．しかしながら，これらの原因についてはまだよくわかっていない．さらに，ずり以外の変形様式でも同様の現象が現れるかどうかについても明らかにはなっていない．

本研究の主たる目的は， n_e が極端に大きい高分子液体系のダンピングファンクションを一軸伸長変形下で決定し，ずり変形下の場合と同じような強いひずみ依存性（正確には，伸長比 (λ) 依存性）が現れるかどうかを調べることである．さらに，強いひずみ依存性が一軸伸長変形でもみられた場合には，その原因の解明も目的としている．

2. 実験

実験には 5 種類の HDPE を用いた．これらの高分子試料の数平均分子量 (M_n)，重量平均分子量 (M_w)， M_w / M_n および n_e を表 1 に示す．ただし， n_e は $n_e = M_w / M_e$ より計算した値である (M_e ：からみ合い点間分子量；HDPE に対しては 1,250 とした)．一軸伸長試験および伸長停止後の応力緩和測定のための短冊状試料 (40 mm × 5 mm × (1.2 ~ 4.6) mm) は加熱圧縮成型法にて作製した．成形のために，150 °C (あるいは 160 °C) で 30 min 加熱した．

応力緩和実験の前に伸長条件を決定するための予備試験 (伸長実験) を行った．その後，一定の伸長比まで伸長した後，伸長を停止してから後の応力緩和試験を行った．これらの実験には，加熱炉のついた引張試験機 (RTM-250, オリエンテック) を用いた．初期長 (l_0) は 10 ~ 15 mm，引張速度 (v) は 5 mm s⁻¹ であった．応力緩和試験では， $2t_{st}$ よりも長い時間領域 (t_{st} ：所定の伸長比まで伸長するのに要する時間) にあるデータのみを使用した．各時間で真応力 (σ) の値は力の値から非圧縮性を仮定して計算で求めた．また，各時間での伸長比 λ は，試料の表面につけた 2 本の標線間の距離から計算で求めた．

表 1 HDPE 試料の分子特性

Sample	M_n	M_w	M_w/M_n	n_e
SH810	4.5×10^4	1.8×10^5	4.0	140
PE-B	5.5×10^4	3.4×10^5	6.2	270
PE-A	7.3×10^4	4.3×10^5	5.9	340

3. 結果と考察

3.1. 引張試験

図 1 は PE-B を破断まで伸長した場合の伸長挙動である．左側の図は工学応力 (σ_E) 対伸長比 (λ) の関係であり，右側の 2 つの写真は伸長前 ($\lambda = 1$ ：左図の(a)に対応) と $\lambda = 3.5$ まで伸長したときの試料 (左図の(b)) の写真である．この実験で用いた $v = 5$ mm s⁻¹ は装置的には最速に近い速度であるが， $\lambda = 2$ に至るまでに力が decay し始めることがわかる．しかし，比較的大きな伸長比でも (λ が 3.5 までは) 伸長はほぼ均一であることもわかる (右側の写真を参照)．また，図には示さないが，伸長停止後の応力緩和過程でも均

一な変形状態はほぼ保たれる，すなわち，伸長停止後，十分長い時間が経過しても右図(b)の標線間距離はほとんど変化しないことを確認している．

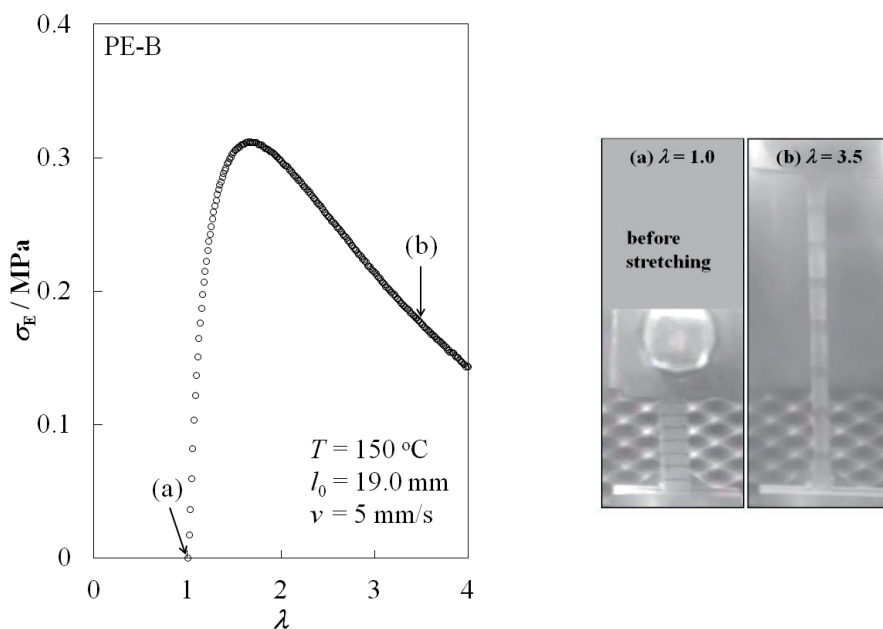


図 1 PE-B の伸長挙動．左図は応力 - 伸長比曲線．右図は $\lambda = 1$ （左図の(a)に対応）と $\lambda = 3.5$ （左図の(b)に対応）での試料の写真．

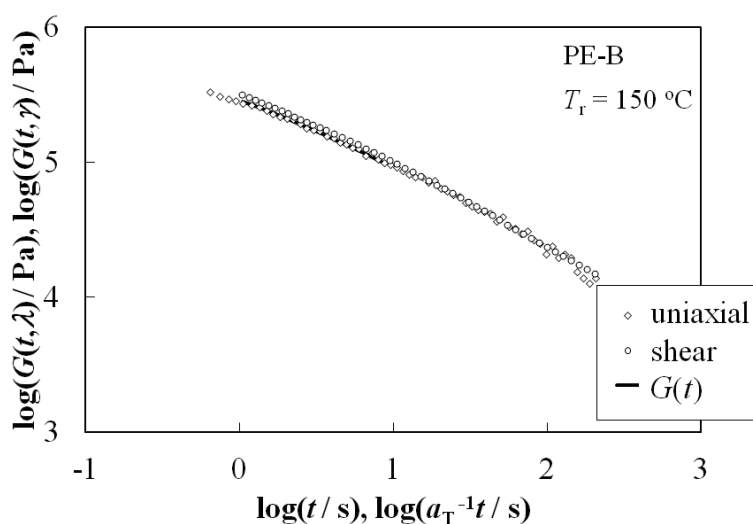


図 2 PE-B の $\lambda = 1.1$ での $G(t, \lambda)$ ， $\gamma = 0.1$ での $G(t, \gamma)$ ， および $G(t)$ ．

3.2. 応力緩和

図2は、PE-Bの $\lambda = 1.1$ での緩和弾性率 $G(t, \lambda)$ を時間 t に対してプロットしたものである。温度は 150°C である。この図には、ずりひずみ γ が0.1での緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ とずり変形下での動的粘弾性関数の合成曲線（ a_T : シフトファクター）から計算した線形の緩和剛性率 $G(t)$ も記載している。図からわかるように、これら3つはよく一致している。

ここで、もあわせても

図3は、PE-Bの種々の λ での $G(t, \lambda)$ を示したものである。各 λ での曲線の長さが異なるのは、所定の1まで伸長するのに要する時間が異なり、さらに伸長を停止した後も伸長に要したのと同じ時間までのデータは使用しなかったためである。各 λ の曲線は長さは異なるものの、上下方向に移動することで互いにうまく重ね合わせることができた。 $\lambda = 1.1$ の曲線を基準とし、各 λ の曲線を基準の曲線に重ねるために移動した量からダンピングファンクション $h(\lambda)$ を決定した。PE-A, SH810についても同様にして $h(\lambda)$ を決定することができた。

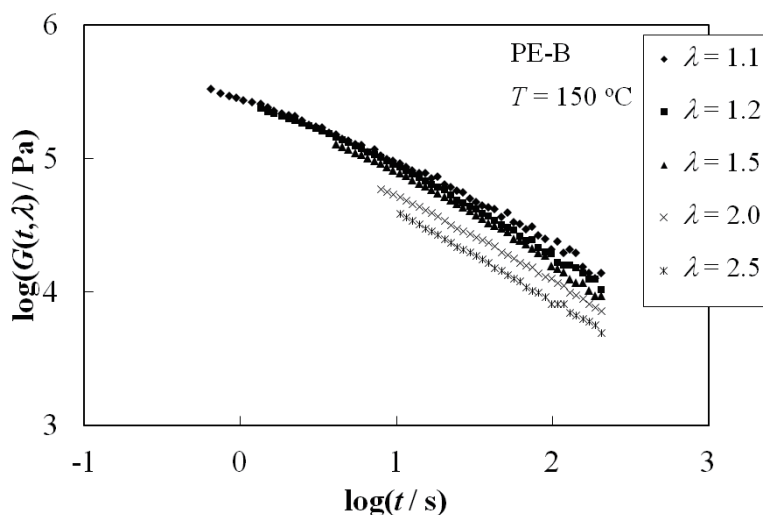


図3 PE-B の $G(t, \lambda)$.

図4は3種類のHDPEの $h(\lambda)$ を λ に対して両対数プロットしたものである。図中の曲線は伸長変形でのDoi-Edwards (DE) 理論の予想である⁴⁾。3種類の $h(\lambda)$ はほぼDE理論の予想と一致しており、理論よりも強いひずみ（伸長比）はみられない。図5は以前に報告したずり変形下での $h(\gamma)$ である⁵⁾。破線はDE理論の予想である。図中には今回の研究で用いた3種類のHDPEのずり変形下でのデータも含まれている。これらの $h(\gamma)$ はDE理論の予想より

も強い γ 依存性を示している．この原因はまだよくわかっていないが，Marrucci ら⁶⁾は変形誘起の相分離が関与していると述べている．この場合，伸長変形下の $h(l)$ にも強いひずみ依存性が現れることになるが，今回実験ではそのようなことはみられなかった．

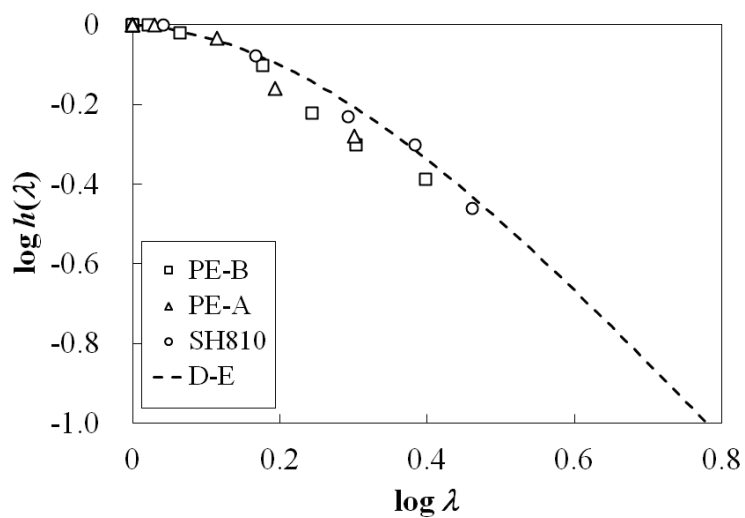


図 4 伸長変形下での $h(\lambda)$ 曲線．

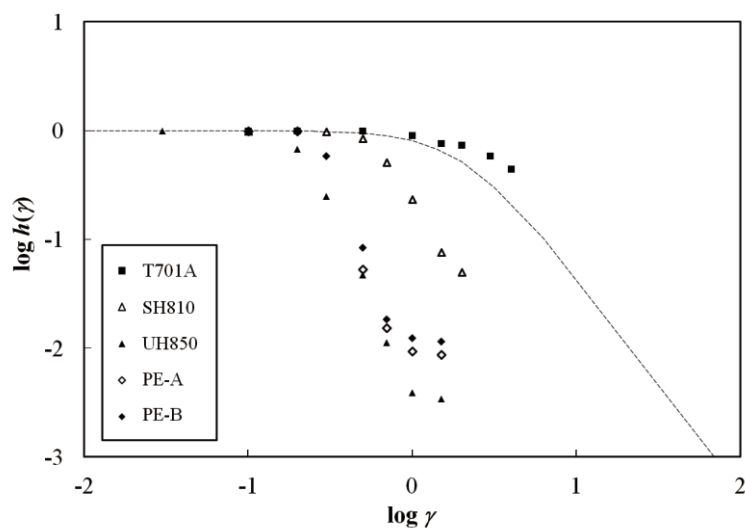


図 5 ずり変形下での $h(\gamma)$ 曲線．

参考文献

- 1) K. Osaki, *Rheologica Acta*, **32**, 429 (1993).
- 2) T. Inoue, Y. Yamashita, K. Osaki, *Macromolecules*, **35**, 1770 (2002).
- 3) M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- 4) O. Urakawa, M. Takahashi, T. Masuda, N. Golshan Ebrahimi, *Macromolecules*, **28**, 7196 (1995).
- 5) T. Kabeya, K. Yoshikawa, J. Horinaka, T. Takigawa, *Zairyo*, in press.
- 6) G. Marrucci, N. Grizzuti, *Journal of Rheology*, **27**, 433 (1983).

謝辞

本講演会の講師各位ならびに本講演会を含む当財団諸事業にご支援をいただいている維持会員各社に厚くお礼申し上げます。

公益財団法人 日本化学繊維研究所

理事長 山岡 仁史

維持会員

旭化成せんい（株）

（株）クラレ

住友化学（株）

帝人（株）

東洋紡（株）

東レ（株）

松本油脂製薬（株）

三菱レイヨン（株）

ユニチカ（株）