

ISBN 0368-6280

公益財団法人
日本化学繊維研究所

講 演 集

第 73 集

2016 年 3 月

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol.73
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol.73)
March 2016

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 講演集目次 (第73集)

(第73回講演会：平成27年11月10日 京都大学桂キャンパス・桂ホール)

3.00	特別講演 ポリオレフィン系水性分散体「アローベース」の開発と応用 ユニチカ株式会社 中央研究所 所長 松田 常俊	… 4
3.01	グライコテクトニクスによる新規バイオ材料の設計と機能 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○秋吉一成、西村智貴、澤田晋一、向井貞篤、佐々木善浩	… 21
3.02	異なる表裏を有する単分子膜で構成されるベシクルの調製と癌のイメージング 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 ○木村俊作、上坂晃弘、上田一樹	… 27
3.03	ポリイソブチレン溶融体の応力緩和挙動 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、藤 飛	… 33
3.04	かご型シルセスキオキサン(POSS)を基盤とした元素ブロック材料の創出 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、角田貴洋、上田和成	… 38
3.05	環状ポリマー重合による環状ポリマーの精密合成 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	… 46
3.06	理論・シミュレーションによる高強度・高延伸性を有するゲルの特性解析 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○古賀毅、棚橋耕太郎、田中碩樹、尾崎弘人	… 54
3.07	準二定数理論の適用限界に関する一考察 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	… 62
3.08	免疫細胞マクロファージの一酸化窒素可視化のための高分子ミセルの作製 京都大学再生医科学研究所 ○田畑泰彦、達富幹生、城潤一郎	… 66
3.09	共役ポリマーの円偏光発光における極限的非対称性因子の実現 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○赤木和夫、Benedict A. San Jose、松下哲士	… 73
3.10	立体規則的ラジカル重合の開発 京都大学化学研究所 ○山子茂、藤田健弘	… 83
3.11	濃厚ポリマーブラシのレジリエンス強化とトライボロジー応用 京都大学化学研究所 ○辻井敬亘、許書堯、榊原圭太、大野工司	… 88
3.12	電流計測原子間力顕微鏡でみる共役高分子薄膜のナノ電子構造 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○伊藤紳三郎、尾坂美樹、辨天宏明、大北英生	… 92

ポリオレフィン系水性分散体 「アローベース」の開発と応用

2015年11月10日
ユニチカ株式会社
中央研究所
所長 松田 常俊



ご紹介内容

- ユニチカ株式会社について
- ユニチカの環境配慮型高分子素材について
- アローベースのご紹介
 - ◆ アローベースの特徴
 - ◆ アローベースの用途展開

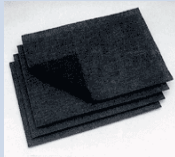
高分子事業

UNITIKA
We Realize It!

	フィルム	樹脂	不織布
主要 製品 (用途)	包 装  工 業 	 自動車 部品   精密機器	 カーマット基布  生活雑貨  エルベスキャッピングシート
	◇ナイロンフィルム ◇ポリエステルフィルム	◇ナイロン樹脂 ◇ポリエステル樹脂 ◇ポリアリレート樹脂	◇ポリエステルスパンボンド ◇コットンスパンレース

機能材事業

UNITIKA
We Realize It!

	ガラス繊維	ガラスビーズ	活性炭繊維
主要 製品 (用途)	 車両電照カバー  ICクロス (プリント配線基板用)  防水用・床材用ガラスクロス	 ロードマーキング	 活性炭繊維フィルター 

繊維事業

UNITIKA
We Realize It!

	産業繊維	衣料繊維
主要 製品 (用途)	 産業資材用 ポリエステル繊維  ビニロン繊維 (セメント補強用途)  放射線遮蔽防水シート	 ユニフォーム  婦人衣料  スポーツ衣料
	◇ポリエステル高強力系 ◇ポリエステル短繊維 ◇ビニロン繊維	◇ユニフォーム ◇一般・婦人衣料素材 ◇スポーツ衣料素材
	等	等

UNITIKA
We Realize It!

ユニチカの環境配慮型高分子材料

素材	バイオマス	低環境負荷 (VOC、燃焼残渣)	軽量化 (金属代替)
PLA素材 “テラマック”	◎	◎	
PA6/クレイ ナノコンポジット “nanocon”		◎	◎
PA6/CNF ナノコンポジット	△	◎	◎
高熱伝導性ポリアミド樹脂		◎	◎
高耐熱性ポリアミド樹脂 “Xecot”	○	◎	◎
ポリオレフィン系水性分散体 “アローベース”		◎	

PLA樹脂素材 “テラマック™”

機能性樹脂

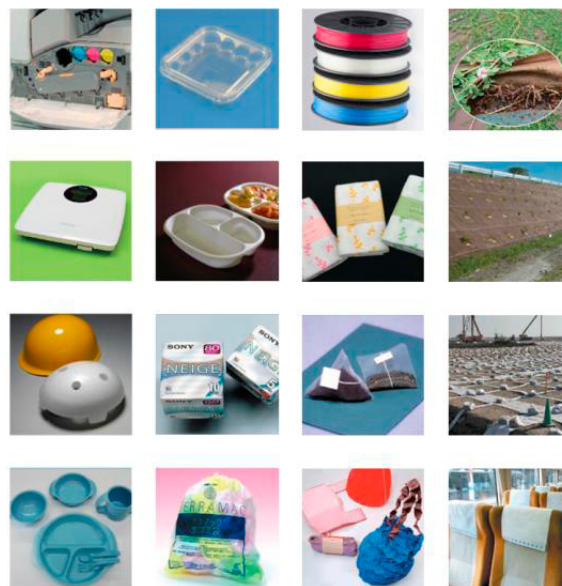
繊維製品

不織布製品

フィルム製品

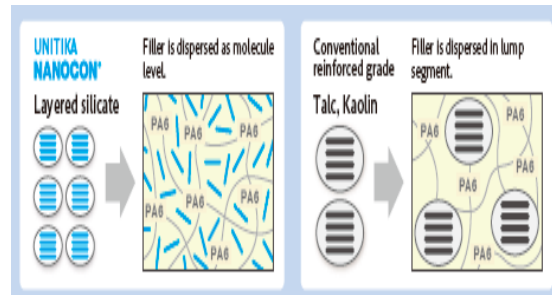
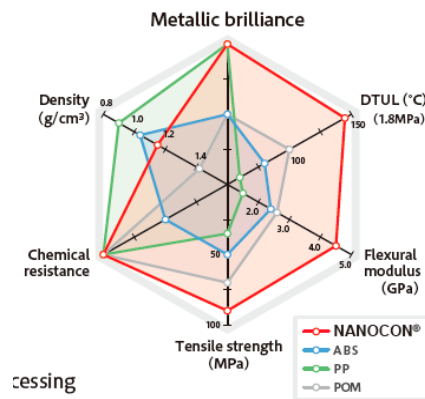


様々な用途で使われるテラマック

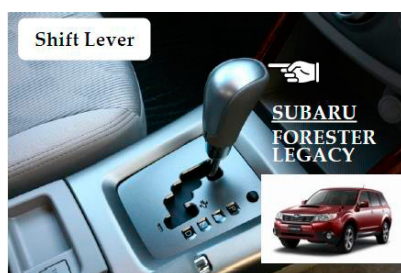


N6/クレイナノコンポジット

Nanocon™

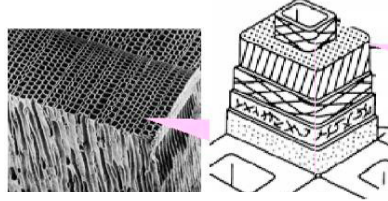


Nanocon™の採用例



低添加量で高剛性→低比重
メタリック顔料の発色が良好

セルロースナノファイバー



☆植物細胞壁の骨格成分

高結晶性ナノファイバーが構造単位

植物細胞壁の微細構造
セルロースナノファイバー：50%
ヘミセルロース：20～30%
リグニン：20～30%

幅100nm以下 長さ数μm

高強度140GPa アラミド繊維(112GPa)

高弾性1.5GPa アラミド繊維(1.45GPa)

低線熱膨張(0.1ppm/°C) 石英ガラス(5ppm/°C)

軽量、磨耗させにくい

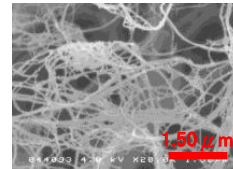
再生可能バイオマス

粉砕

グラインダー(石臼)

高圧ホモジナイザー

TEMPO酸化法



PA6/CNF ナノコンポジット



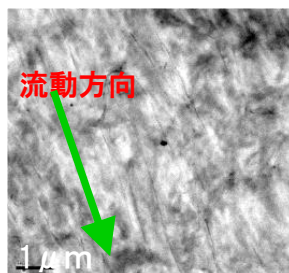
PA6/CNF ナノコンポジット

・CNF (1-2 wt% in PA6)

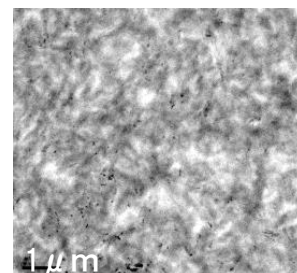
dispersed in nano-scale

・重合時にCNFを分散

流動方向にナノセル
ロースが配向



樹脂成形品流れ方向



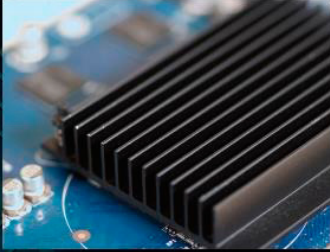
樹脂成形品断面方向

高熱伝導性ポリアミド樹脂

UNITIKA NYLON THERMAL-CONDUCTIVE GRADES

ユニチカナイロン 放熱グレード

- 世界最高の熱伝導率 ▶ 50W/(m・K)
- 優れた成形加工性
- 靱性改良を実現 ▶ 耐衝撃グレードをラインナップ



UNITIKA
We Realize It!

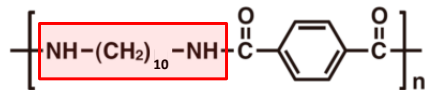
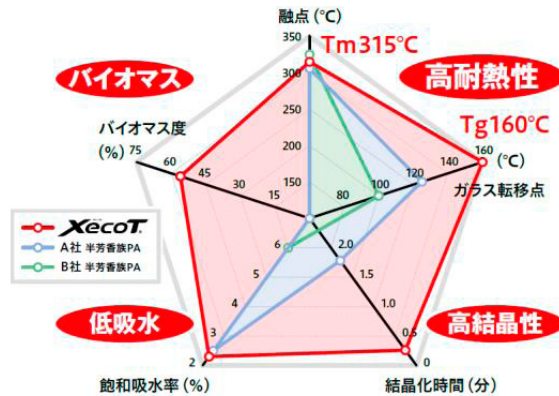
高熱伝導性ポリアミドの ラインアップ

項 目	試験方法	単 位	TNEG-5C 導電性 高強度	NHG-1 導電性 耐衝撃	NHG-2 導電性 低コスト	NHG-5D 導電性 高熱伝導	NHZ-1 絶縁性 耐衝撃	NHZ-3 絶縁性 高熱伝導
比重	ASTM D792	—	1.40	1.60	1.69	1.79	1.60	1.81
溶融粘度 (1000s ⁻¹)	ISO 11443	Pa・s	206 (270°C)	423 (270°C)	243 (270°C)	216 (270°C)	160 (270°C)	387 (270°C)
引張強度	ASTM D638	MPa	155	62	50	37	58	38
引張伸度	ASTM D638	%	3.4	1.2	1.0	0.8	1.2	0.5
曲げ強度	ASTM D790	MPa	256	122	89	62	100	87
曲げ弾性率	ASTM D790	GPa	17	18	17	16	15	21
Izod衝撃強度 (ノッチ付)	ASTM D256	J/m	75	60	16	15	60	14
荷重たわみ温度 (1.8MPa)	ASTM D648	°C	200	200	202	190	197	199
体積抵抗率	自社法	Ω・cm	10 ¹	10 ¹	10 ¹	10 ⁻¹	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴
熱膨張係数 (FD/TD)	ISO 11359-2	× 10 ⁻⁶ /°C				6/54		13/27
熱伝導率 (平面方向) (厚み方向)	レーザー フラッシュ法	W/(mK)	5 2	20 4	28 5	50 12	8 2	15 5

高耐熱性ポリアミド XecoT[®]



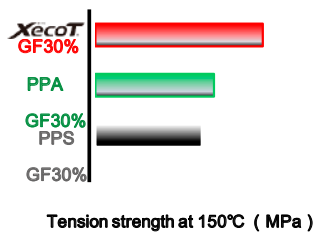
- ① 高融点 (T_m 315°C)
- ② 高 T_g (160°C)
- ③ 低吸水性
- ④ バイオマス



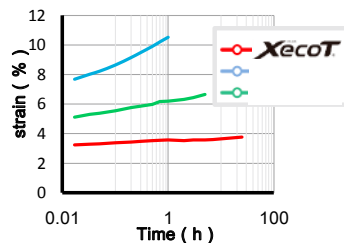
XecoTのアプリケーション

エンジンルーム内部品、耐摩耗性材、摺動部材、等

Strength under high temperature
(tension/150°C)



Creep property
(150°C/75MPa)



Outstanding heat resistant for
reflow soldering



Reflow profile:
MAX 260 °C, over 255 °C
less than 20sec



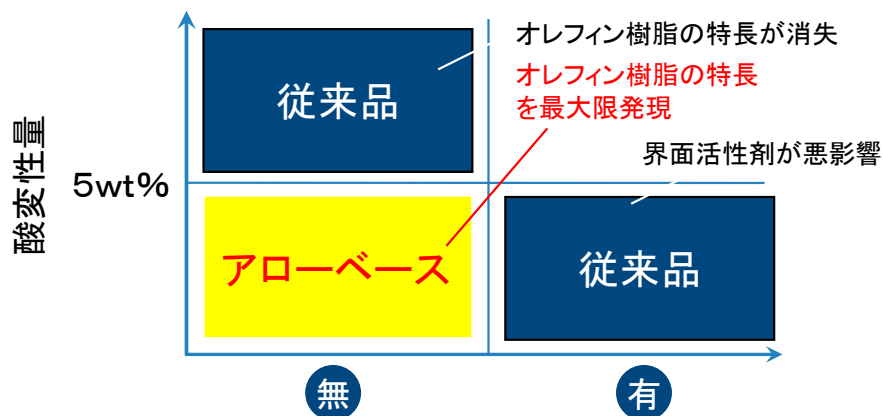
アローベースの開発コンセプト

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィン樹脂

- | | |
|-----------|--|
| 特長 | <ul style="list-style-type: none"> ● 電気特性、力学特性、耐薬品性に優れる ● 安価である <p>自動車、電気、包装、日用雑貨等に
大量に使用されている</p> |
| 弱点 | <ul style="list-style-type: none"> ▼ 難接着 ▼ コーティングしにくい(有機溶剤に溶け難い) |

ポリオレフィンの長所を最大限残した
水性分散体

「アローベース」の位置付け



界面活性剤などの不揮発性助剤使用の有無

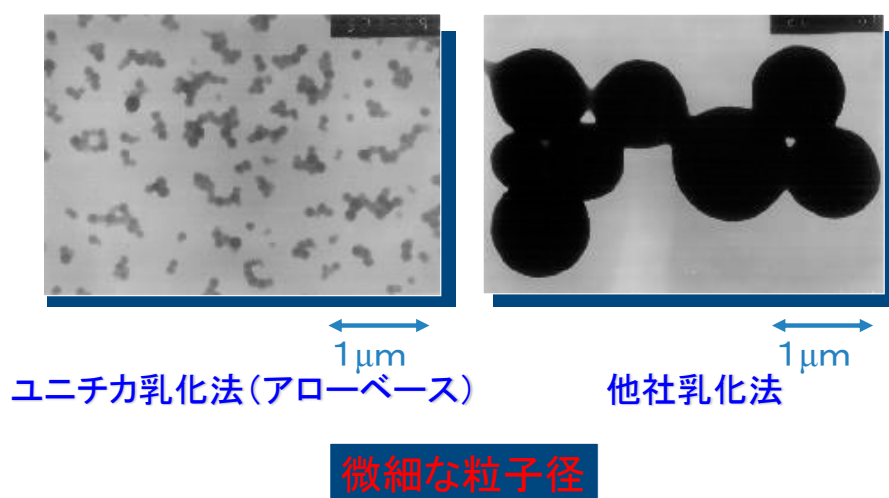
低酸価で界面活性剤を使用していない新しいタイプ

コーティング可能なPE、PP

代表的な「アローベース」の種類と特性

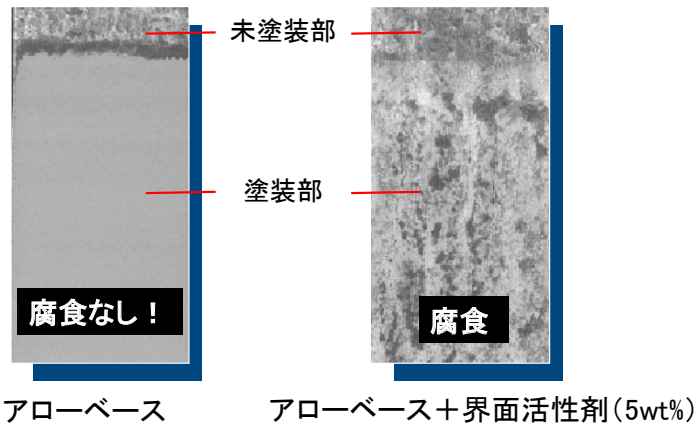
水性分散体		Sシリーズ(PE骨格)			Tシリーズ(PP骨格)	
代表銘柄		SB-1200	SD-1200	SE-1200	TC-4010	TD-4010
樹脂	融点(°C)	81	107	95	130~150	60~70
	分子量(相対評価)	中	高	高	高	高
液特性	外 観	乳白色	乳白色	乳白色	乳白黄色	乳白黄色
	固形分(wt%)	25	20	20	25	25
	有機溶剤濃度(wt%)	20	20	20	< 1	< 1
	pH	9~11	9~11	9~11	8~10	8~10
	粘度(mPa・s/25°C)	10~200	10~200	10~200	10~100	10~100
	安定性	> 1年	> 1年	> 1年	> 1年	> 1年

ナノオーダーの微粒子として分散



塗膜の耐水性

亜鉛メッキ鋼板の塩水腐食試験(JIS2371)



ソープフリーのため耐水性が良好

塗膜の耐酸、耐アルカリ性

- 80%リン酸に浸漬、70°C × 5時間
- 40wt% KOH aq.に浸漬、60°C × 3日間



優れた耐酸、耐アルカリ性

各種基材に対する密着性 (SB-1200)

コート厚み : 1~2 μm (dry)
乾燥条件 : 90°C × 1分
密着性評価 : 粘着テープ剥離試験

密着した材料 :

PET、ナイロン6、PE、PPのフィルム(コロナ、非コロナ面)
塩ビ、ABS、PC、アクリル板、ウレタン、EVA
SUS板、亜鉛メッキ鋼板、アルミ板、銅板
ガラス板、紙、PP合成紙

非極性、極性材料にバランスよく密着

耐内容物性

ラミネート構成 : PET/Al/EMAA(20 μm)

PET/Al/AC(0.3 μm)/PE(20 μm)

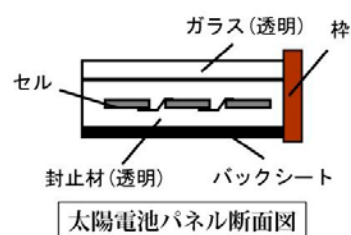
内容物充填保存後の剥離強力

AC層	耐内容物性(40°C × 4week)				
	メントール	D-リモネン	トルエン	入浴剤	消臭剤
なし (EMAA)	剥がれ	剥がれ	剥がれ	剥がれ	剥がれ
現行*) (溶剤2液)	剥がれ	剥がれ	剥がれ	剥がれ	剥がれ
アローベース®	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可

太陽電池のバックシート用接着剤

各種材料との良好な接着性

高い透明性、耐湿熱性



PET/AB(0.5μ)/EVA AB:SE-1205J2

処理条件	剥離強度 (N/15cm)	
	初期	1000hr
85°Cx85%RH	110	60

PVF/AB(0.5μ)/EVA AB:SE-1205J2

処理条件	接着剤	剥離強度 (N/15cm)	
		初期	1000hr
85°Cx85%RH	AB	PVF破壊	29
	—	PVF破壊	11

LiB用電極バインダーとしての可能性

良好な耐薬品性

耐アルカリ性

耐酸性

耐電解液特性

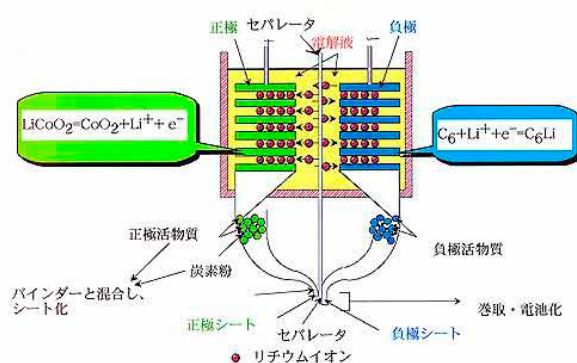
良好な接着性

集電体

電極活物質

正極・負極用バインダーとして使用可能

対環境性に優れるソープフリー水系エマルジョン



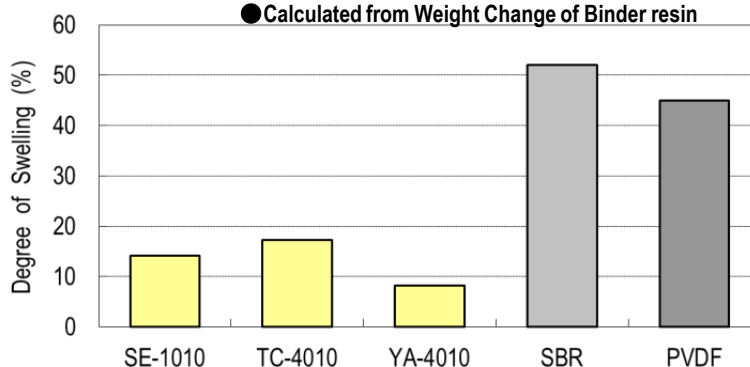
ユニチカPO樹脂水性バインダー

Grade		SE-1010	TC-4010	YA-4010
Resins	Melting Point[°C]	80～100	130～150	150～160
	Base Resin	Polyethylene $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$	Polypropylene $\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))}_n$	
Properties	Color	Milk-white	Milk-white-yellow	Milk-white-yellow
	Solid Content (wt%)	20	25	25
	Agent Content (wt%)	<1	<1	<1
	pH	9～11	9～11	9～11
	Viscosity (mPa·s/25 °C)	10～200	10～100	2～100
	Particle Size (nm)	100	150	150

バインダー特性(耐溶剤性)

<電解液膨潤性> ● Dipped in Electrolyte Solvent (*) (50 °C × 24 hr) *EC/DEC (1/1)

● Calculated from Weight Change of Binder resin



PVDF・SBRに比べ、低い電解液膨潤度

正極用バインダーとしての適用

<電極組成>

組成				固形分比
活物質	導電助剤	バインダー	増粘剤	
LiCoO ₂	Acetylene Black	SE-1010 TC-4010 YA-4010	CMC	92/4/3/1 94/4/1.5/0.5
		PVDF	—	92/4/4/- 93.5/4/2.5/-

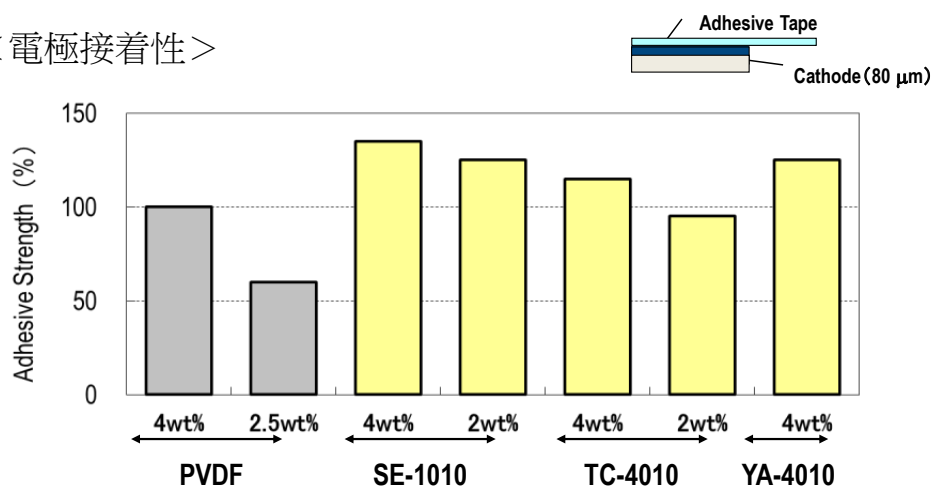
●Mixing Sequence: Acetylene Black and CMC → LiCoO₂ → Binder and Water

●Dry Condition: 80 °C × 30 min → 120 °C × 15 h (Under Vacuum)

* Drying time can be shortened.

正極用バインダーとしての適用

<電極接着性>



・PVDFと比べ高い電極接着性

・少量添加での接着性良好

負極用バインダーとしての適用

<電極組成>

Composition				Ratio of Concentration
Active Materials	Conductive Materials	Binder	Viscosity Improver	
Graphite Powder	Acetylene Black	SE-1010 TC-4010 YA-4010	CMC	92/4/3/1
		SBR		
		PVDF	—	88/4/8/-

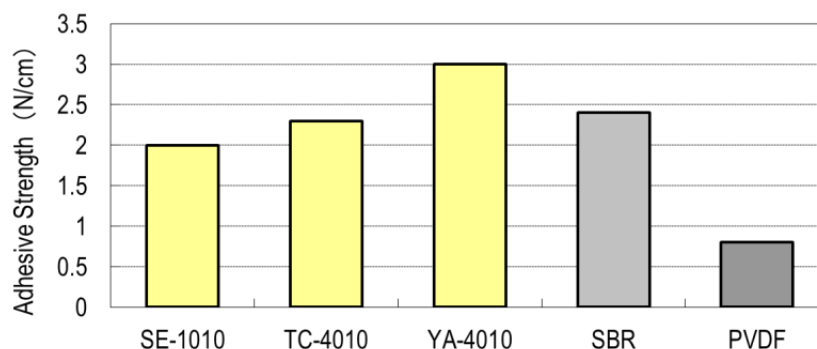
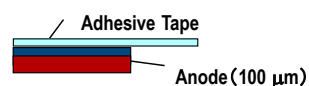
● Mixing Sequence: Acetylene Black and CMC → Graphite → Binder and Water

● Dry Condition: 80 °C × 30 min → 120 °C × 15 h (Under Vacuum)

* Drying time can be shortened.

負極用バインダーとしての適用

<電極接着性>



・PVDF、SBRと比べ、良好な電極接着性

LiB電極用バインダーとしての可能性

バインダー		正極			負極		
種類	溶剤	適合性	接着性	電池特性	適合性	接着性	電池特性
UTK PO樹脂	水	○	○	○	○	○	○
PVDF	NMP	○	×	△	○	△	×
SBR	水	×	-	-	○	○	○

UTKポリオレフィン樹脂バインダー

- 電極性能・電池性能良好
- 正極と負極の両方で使用可能
- ソープフリー水系バインダー



Li-ion Batteries

高性能化を実現

ポリオレフィン系水性分散体 「アローベース™」

- ポリオレフィンの性能を維持しつつ、環境に適した水性分散体
- 水系媒体と非塩素系樹脂で環境を重視
- ソープフリーゆえの耐水性、耐薬品性
- 各種基材との高い密着性
- 用途に合わせた素材設計

広範な分野での可能性に期待

塗剤、塗料、バインダー、接着剤、プライマー、熱転写、
鋼板ラミネート、鋼板被覆、金属/樹脂接着、etc

グライコテクノクスによる新規バイオ材料の設計と機能

秋吉一成、西村智貴、澤田晋一、向井貞篤、佐々木善浩

Kazunari Akiyoshi, Tomoki Nishimura, 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

糖鎖は、生体システムの中でエネルギー源としてあるいは細胞壁の構成成分として、さらにはシグナルの仲介や調節などの様々な機能を発現する重要な分子群の1つである。糖鎖は、その組成や構造を巧みに変化させることで、そのような多彩な機能を発現している。

このような構造や機能の多様性に加えて、その生体親和性・分解性の高さから糖鎖を機能性素子として用いた糖鎖ハイブリッド材料の開発が行われている。これまでに我々のグループではプルラン、ヒアルロン酸などの糖鎖を利用したハイブリッド材料の開発に関する報告を行ってきた[1,2]。

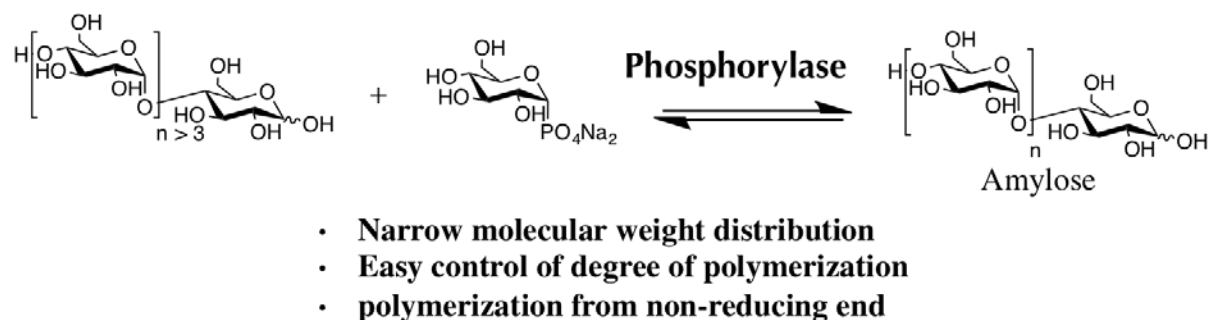


Figure 1. Enzymatic synthesis of amylose

そのなかで、直鎖状 $\alpha(1,4)$ グルカンであるアミロースは、疎水性化合物の存在下でヘリックスを形成して、そのヘリックス内部に疎水性化合物を取り込む”高分子ホスト分子”として知られている。また、ホスホリラーゼによって糖鎖プライマーの非還元末端から糖鎖伸長が可能である事やプライマーの還元末端の化学修飾は重合反応に影響を与えないといった特徴を有する[3,4] (Figure 1)。

そのような特徴を利用して、これまで PEG-アミロースブロック共重合体[5,6]やアミロースヘアーポリペプチドナノゲル[7]などの糖鎖ハイブリッド材料を開発した。また、アミロースプライマーの還元末端をアルキル基で修飾した脂質を合成し、その脂質からなるミセルが酵素重合により親疎水性のバランスを変化する事でミセルの崩壊を誘起すること、またリン脂質との混合ミセルから酵素重合を行うと粒径の揃った

リン脂質リポソームを形成し得ることを明らかにしている。さらに、人工分子シャペロン機能発現 [8]や膜タンパク質を再構成させ得ることなども明らかにしている [9](Figure 2)。

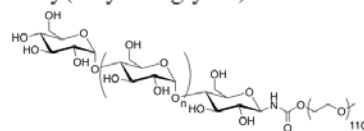
一方で、アミロースをベースとした星型ポリマーのような特殊構造ポリマーの合成例は極僅かである。また、その機能を調べた報告例はない。星型ポリマーは、多分岐で、セグメント密度が高く、単1分子でミセル様の構造を取るなどの特徴を有する。このように多糖に特殊な構造を組み込むことによって、これまでにない次世代の多糖マテリアルの創製が可能になると考えられる。

本研究では、この酵素重合反応を用いた多分岐アミロースハイブリッドポリマーの合成とそのポリマーの分子構造が疎水性ゲスト分子の取り込み挙動および核酸シャペロン能に与える影響 [10]、さらに核酸デリバリー能について検討を行った [11]。

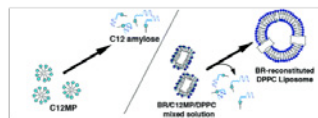
2. ブランチ糖鎖プライマーの合成と酵素重合によるアミローススターポリマーの合成

ブランチ糖鎖プライマーとして、マルトペンタオースを片末端、両末端、4本鎖、8本鎖の PEG に導入したものを合成した(Figure 3)。合成は、銅触媒クリック反応を用いてアルキン修飾糖鎖プライマーと多分岐のアジド修飾 PEG の付加により行なった。これらマクロプライマーを用いてグルコース 1-リン酸、及びアデノシン 1 リン酸存在下でホスホリラーゼによる酵素重合反応を行なった。重合の進行は Fiske-Subbarow 法による無機リン酸の定量及び NMR を用いて行なった。

Amylose-*b*-Poly(ethylene glycol).



Enzyme-responsive Molecular Assembly Systems as Reconstitution of membrane protein and Artificial Chaperone.



Polysaccharide-graft Cationic Polypeptide Nanogels.

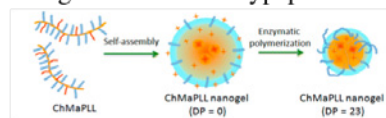


Figure 2. Schematic illustration of amylose hybrid polymers.

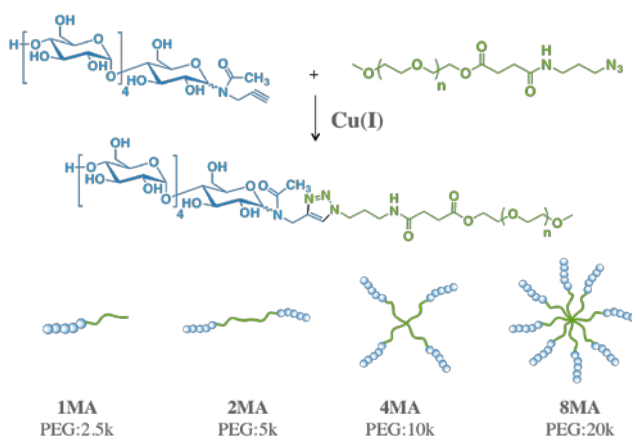


Figure 3. Synthetic scheme of branched saccharide primers.

酵素重合反応に伴う無機リン酸の放出量の時間変化を Figure 4 に示す。全てのブランチ糖鎖プライマーで時間と共に付加グルコース数が増加しており、糖鎖の伸長が確認された。また、重合速度は全てのポリマーでほぼ同程度であることから、ポリマーの形態は、酵素反応に影響を与えない事が判明した。

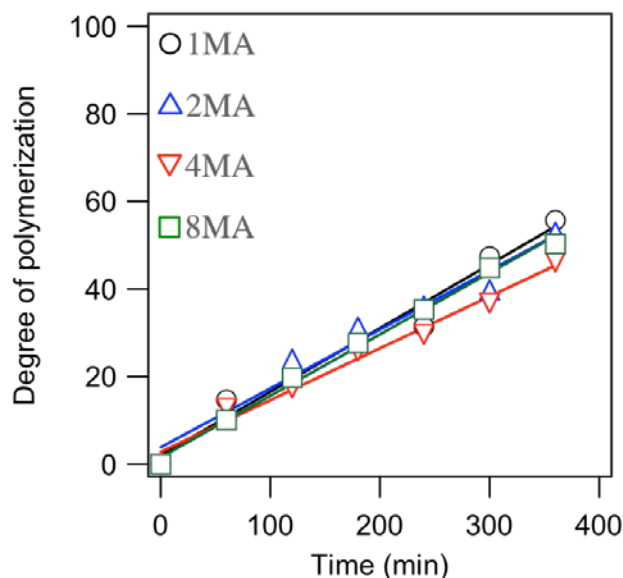


Figure 4. Time-course plot of the number of incorporated glucose molecules in multiarmed glyco polymers.

3. アミローススターポリマーの包接機能

酵素重合反応で得られたアミローススターポリマー(糖鎖重合度：約 60)を用いて種々の疎水性化合物に対する包接挙動と選択性について UV-Vis, 蛍光分光により検討を行った(Figure 5)。

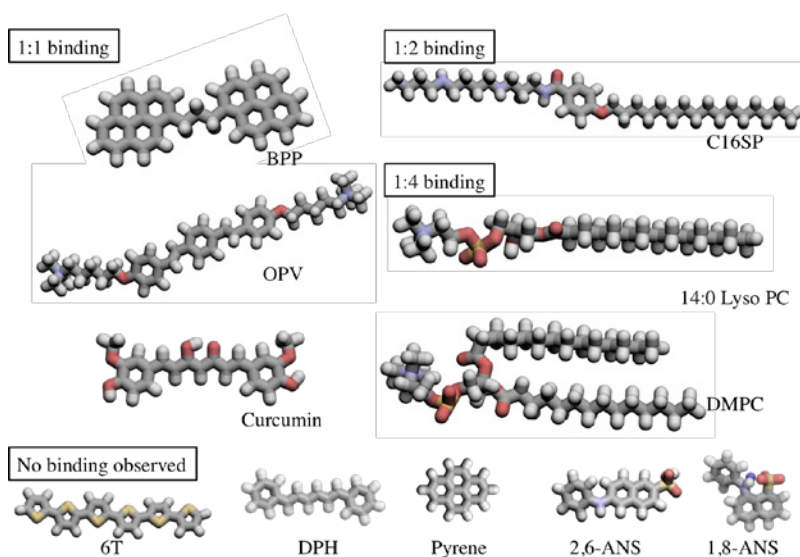


Figure 5. Chemical structures of the hydrophobic guest molecules. Stoichiometry was determined from titration data using the mole ratio method.

その結果、リン脂質やカチオン性脂質、Oligo (phenylene vinylene)、Bis pyrenyl propane(BPP), curcumin は、アミロースに包接され、Pyrene, Diphenyl hexatriene 1,8-amino naphthalene sulfonic acid は包接されない事がわかった。この結果は、親水性の高い分子及び分子サイズの小さいものは、アミロースに認識されにくい傾向がある事を示唆している。また、アミロースに取り込まれる分子に関しても、分子の大きさ・形によってアミロース鎖への取り込み挙動が変わり、リン脂質では[リン脂質]:[アミロース鎖]=4:1、また、カチオン性脂質では 2:1、その他の分子は 1:1 でアミロース鎖に取り込まれる事が判明した。さらに、カチオン性脂質の取り込みにおいて、スターポリマーのポリマー鎖数の増加とともに正の協同性を示す事を見いだした。これは、カチオン性脂質の取り込みの際に形成したヘリックスが、隣接するアミロース鎖のヘリックス形成を誘起し、協同的な脂質の取り込みを促進したものと考えられる。

4. アミローススターポリマーのバイオ応用

4-1. 核酸シャペロン能

次に、アミローススターポリマーのバイオ応用として、スペルミンを修飾したカチオン性グライコポリマーを合成し、その核酸シャペロン機能について評価を行った。核酸シャペロン活性は 5'末端に TAMRA、3'末端に FITC を修飾したそれぞれ 20 塩基の DNA からなる二重鎖 DNA に各カチオン性ポリマーおよび TAMRA 修飾されていない DNA を 10 等量添加し、FITC からの蛍光強度の増大を観察する事で評価を行なった(Figure 6(a))。

その結果、カチオン化ポリマーの非存在下とスペルミン存在下では、二重鎖の交換反応は進行しなかった。一方で、カチオン化ポリマーを添加した系では鎖交換反応が進行し、ポリマー鎖の数が 1, 2, 4, 8 本鎖と増加するにつれて、鎖交換速度も早くなる事を見いだした(Figure 6(b))。

ポリマー鎖増加による鎖交換速度増加の要因を調べるため、反応速度実験からミカエリスメンテン式による解析から核酸との解離定数を示す K_m および単位時間当りに

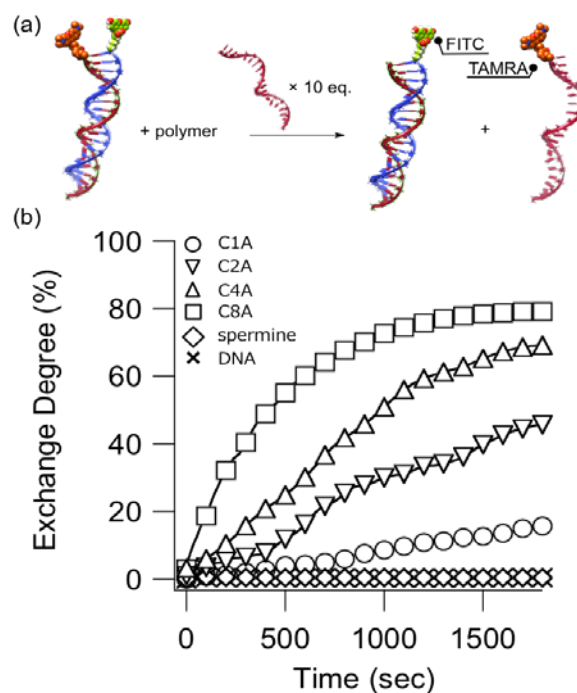


Figure 6. (a) Schematic illustration of the DNA strand exchange experiment. (b) Time-course of the DNA strand exchange reaction in the presence and absence of a series of cationic glyco polymer. C1A, C2A, C4A, and C8A denote cationic polymers with 1, 2, 4, and 8 amylose chains, respectively.

生成できる目的物の数を示す k_{cat} 値を得た。その結果、 k_{cat} は、ポリマー鎖に依存せず、 K_m は、ポリマー鎖に依存して減少することがわかった。このことから、ポリマー鎖に依存した鎖交換速度の増加は、ポリマーの核酸への親和性の増加が要因であることを見いだした。また、局所的なカチオン濃度の増加が、核酸への親和性を向上しているものと推察される。

4-2. 核酸デリバリー能

アミローススターポリマーのさらなるバイオ応用として、siRNA デリバリー能についても検討を行った。スペルミンを修飾したカチオン性スターポリマーは、血管内皮細胞増殖因子を発現抑制する siRNA と複合化し、約 230nm の正電荷を有する粒子を形成した。この複合体を Renca 細胞に導入し、mRNA の定量を行ったところ、有意な抑制が確認された。その抑制効果は、1 本鎖ポリマーに比べ高く、市販の遺伝子導入剤(Lipofectamine 2000)と同程度であることが判明した(Figure 7)。

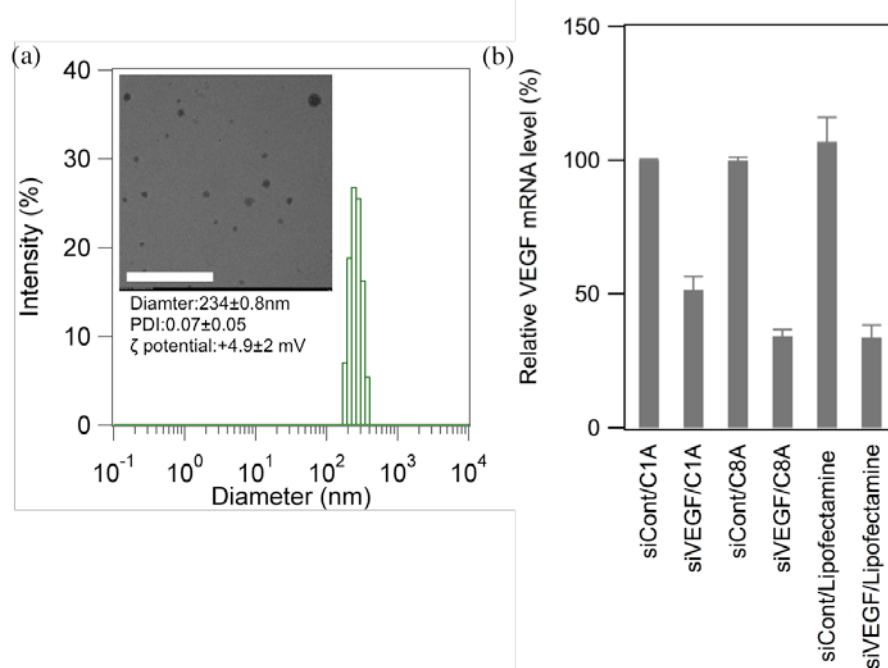


Figure 7. (a) size distribution of the siRNA/C8A complexes. Inset: TEM images of the complex. The bars represent 1.0 μm . (b) Gene silencing effect of non sensed siRNA(siCont)/C1A, sensed siRNA(siVEGF)/C1A, siCont/C8A, siVEGF/C8A, SiCont/Lipofectamine 2000, and siVEGF/Lipofectamine 2000 complexes.

5. まとめ

本研究から、アミロースを集積した星型ポリマーは、その多価性によりアミロース単体では示さない低分子包接挙動や協同的な分子包接を示すことが明らかになった。さらに、カチオン化したアミロースポリマーでは、カチオン濃度を局所的に高めることによって、核酸への親和性を増大させ、核酸二重鎖の鎖交換反応を促進すること、また、核酸との安定な粒子を形成し、より優れた核酸キャリアとなりうる事を見いだした。

このように糖鎖を局所的に集積した材料は、糖鎖単体では発現しないような機能の付与も可能となることから、今後の発展が期待できる大きな可能性を秘めた次世代の多糖マテリアルである。今後も、糖鎖の特性を活かした新規糖鎖材料の開発によりバイオ技術の発展に大きく貢献するものと期待される。

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. G. Ziegast and B. Pfannemuller : *Carbohydr. Res.*, **1987**, 160, 185.
4. K. Loos : *Biocatalysis in Polymer Chemistry*, Wiley-VHC, **2011**, 211.
5. K. Akiyoshi, N. Maruichi, M. Kohara, S. Kitamura, *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, 280.
6. K. Akiyoshi, M. Kohara, K. Ito, S. Kitamura, and J. Sunamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 112.
7. N. Morimoto, M. Yamazaki, J. Tamada, K. Akiyoshi, *Langmuir*, **2013**, *29*, 7509.
8. N. Morimoto, N. Ogino, T. Narita, K. Akiyoshi, *J. Biotechnol.*, **2009**, *140*, 246.
9. N. Morimoto, N. Ogino, T. Narita, S. Kitamura, K. Akiyoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 458.
10. T. Nishimura, S. Mukai, S. Sawada, K. Akiyoshi, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 367.
11. T. Nishimura, K. Umezaki, S. Mukai, S. Sawada, K. Akiyoshi, *Biomed. Res. Int.*, **2015**, 962941.

異なる表裏を有する単分子膜で構成されるベシクルの調製と癌のイメージング

木村俊作・上坂晃弘・上田一樹

Shunsaku Kimura, Akihiro Uesaka, Motoki Ueda

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. 緒言

細胞膜は表裏のある非対称性構造を有するが、細胞機能を考えると極めて合目的的である。例えば、細胞膜での情報伝達では、細胞膜の外側で、細胞の置かれている環境にある様々な情報を感度良く受け取ることが求められるのに対し、細胞膜の内側では、受け取った情報を統合して細胞応答へ繋げる必要があり、まさに、情報変換のため非対称構造となっていると言える。細胞膜は、脂質成分とタンパク質成分とで構成されており、細胞膜の非対称性とは、脂質二重層膜での外層と内層での脂質組成が異なり、また、内在性タンパク質が方向性をもって膜に埋め込まれていることを指す。このような細胞膜での非対称性の由来には、主要なポイントが二点ある。一つは、膜脂質の生合成が小胞体の膜で合成され、これら脂質合成酵素が膜に方向性をもって埋め込まれ、この膜が細胞膜に方向性を保って融合することにある。二つ目は、脂質二重層膜での脂質分子の膜両面間での移動プロセスである、フリップフロップが起こりにくく、その位置交換にはフリッパーゼが必要なことである。

一方、表裏のある非対称な膜を有するベシクルやナノチューブを、合成した両親媒性化合物の分子集合体により構築する試みが報告されている。^{1,2)}これらはサイズの異なる親水性基を有する双頭型両親媒性化合物(bolaamphiphilie)を用いており、ベシクルやナノチューブを構成する膜について、曲率が大きいと、外面よりも内面に位置する親水性基が立体的に混み合うことから、立体的に小さな親水性基を内面に位置するように分子集合体が形成されることを利用している。従って、曲率の小さなモルフォロジーを有する分子集合体や、平滑な膜についてはこの方法は適用できず、例えば、非対称平面膜を構築することはできない。

我々は、非対称な平面膜を分子集合体にて構築するには、二種類の両親媒性化合物が規則正しく市松模様状に配置して、単分子膜(interdigitated membrane)となることが一つの方法と考えた。二種類の両親媒性化合物が、interdigitate型に交互に配置すると、それぞれが膜面の片面に局在化する。このためには、二種類のAB型両親媒性化合物が逆平行型で会合する特性が必

要となる。我々は、両親媒性化合物の疎水性ブロックにヘリックス鎖を用いた一連の両親媒性ペプチドを合成し、それらの分子集合体形成について解析を進めてきた。その結果、右巻きのヘリックスと左巻きのヘリックスがステレオコンプレックスを形成してお互いに会合し、また、ヘリックスペプチドのダイポール-ダイポール相互作用により逆平行型が安定であることを見出している（図 1）。

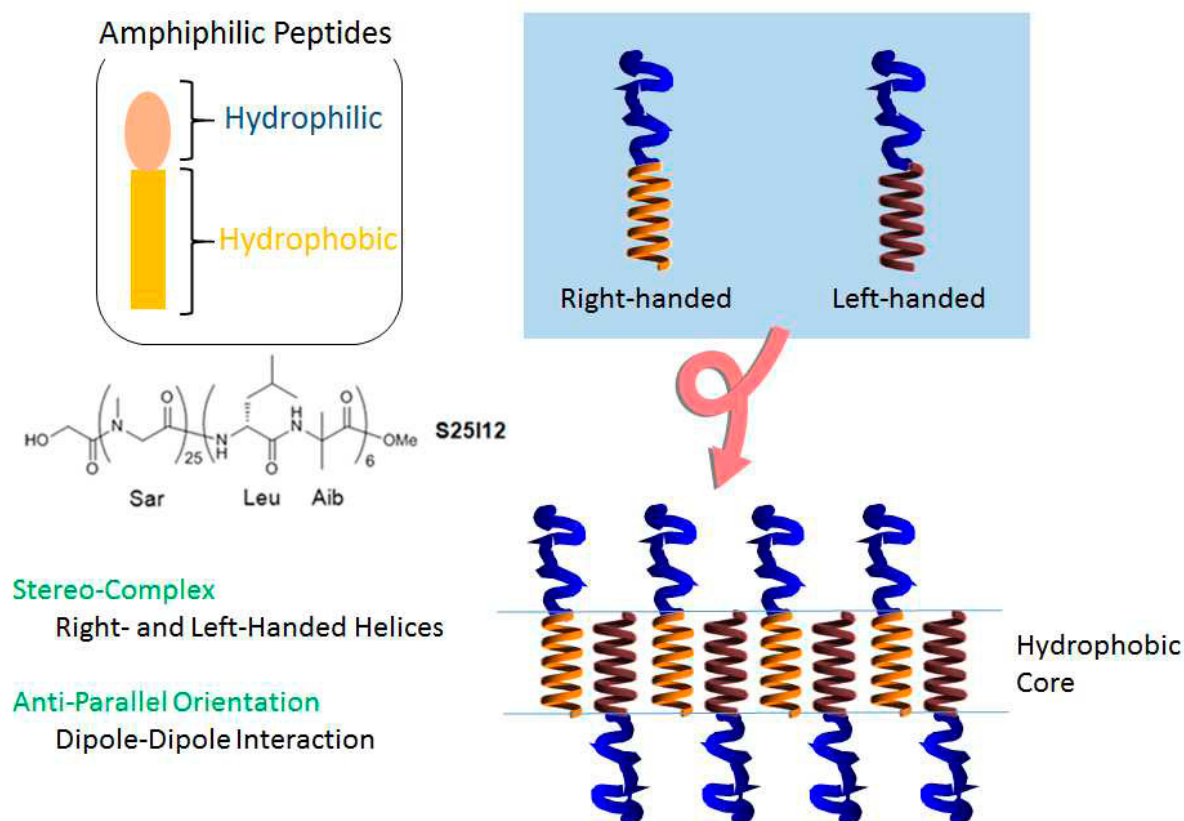


図 1 疎水性ブロックにヘリックス鎖を、親水性ブロックにポリ（サルコシン）を、それぞれ用いた AB 型両親媒性ペプチドの構造式。疎水性ブロックに L 型と D 型アミノ酸を用いることで、それぞれ右巻きと左巻きヘリックスを調製できる。両者は、ステレオコンプレックスを形成し、また、逆平行型が会合状態として安定である。

図 2 には、ステレオコンプレックス形成を利用して作製した平面膜の電子線回折像を示すが、ペプチド分子が規則正しく配置されていることがわかる。平面膜のサイズは、数ミクロンを超える辺をもち、厚みは 15 nm 程度である。AFM 観察より、interdigitated 型の単分子膜に相当する膜厚であり、また、膜の厚みも均質であることが示されている。

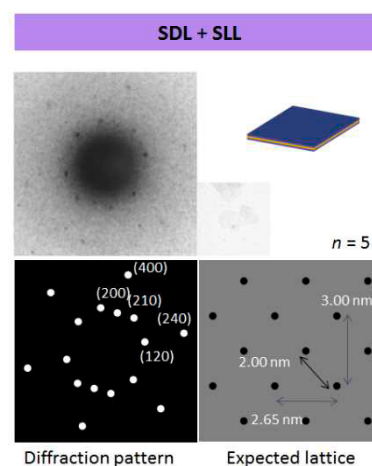
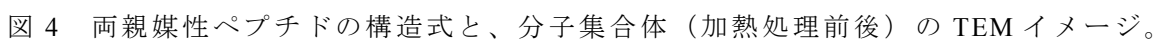


図 2 ステレオコンプレックスを形成した平面膜の電子線回折像。

The diagram illustrates the self-assembly of A₃BL and ABD peptides into an unsymmetric vesicle. The process begins with individual peptides, A₃BL and ABD, each with an N-term and C-term. These peptides assemble into a 'Stereo Complex' held together by 'Dipole Interactions'. The complex then forms an 'Unsymmetric Planar Sheet' and finally an 'Unsymmetric Vesicle' with a 'bulky hydrophilic chain' and a 'small hydrophilic chain'.

2. ベシクルの構築



— 29 —

合エタノール溶液を水中にインジェクションすることで、数 100 nm サイズの平面膜を調製することができる。この水溶液を 90℃で 1 時間処理すると平面膜はベシクルへとモルフォロジーを変化させる。ベシクルの直径は 100 nm であり、DLS にて多分散度指数は 0.1 以下と均質なベシクルができる。

3. 非対称ベシクル³⁾

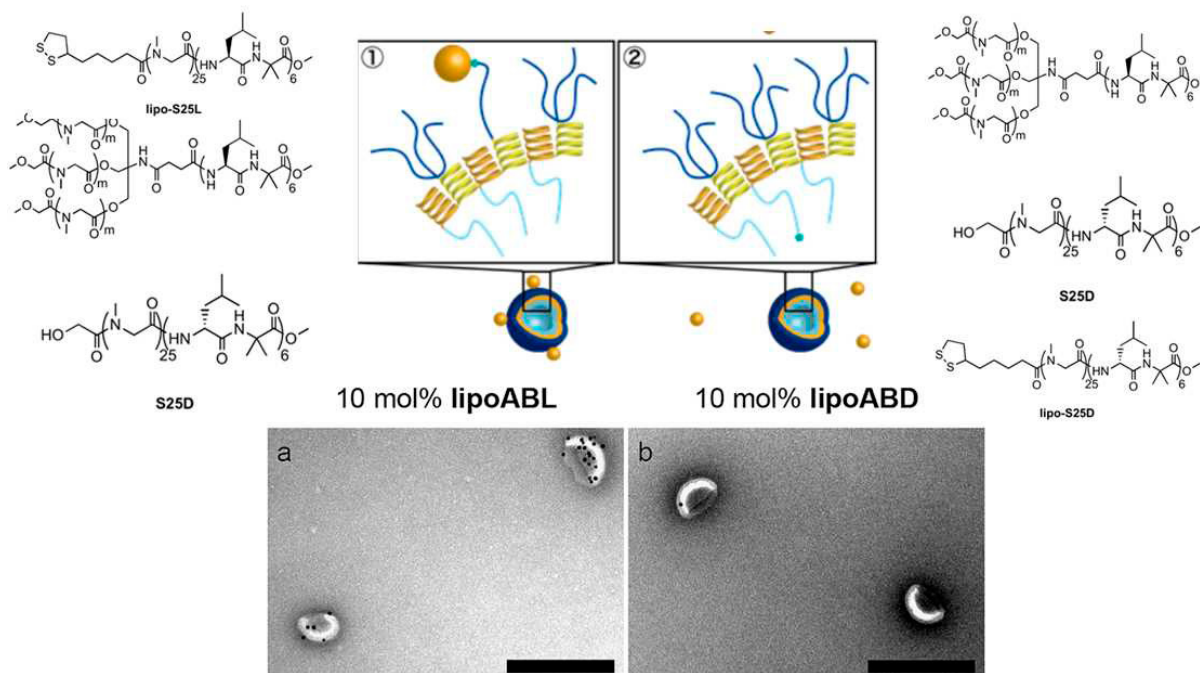


図 4 リポ酸をポリ（サルコシン）ブロックの末端に導入した AB 型両親媒性右巻きおよび左巻きヘリックスの構造式。また、これらのリポ酸誘導体を取り込んだ A3B 型両親媒性右巻きヘリックスと AB 型両親媒性左巻きヘリックスで構成されるベシクルのイラスト。二種類のベシクルへの金ナノ粒子の吸着挙動を示す TEM イメージ。

官能基の分布について表裏のある非対称ベシクルとするため、金ナノ粒子と結合するリポ酸を親水性ブロックの末端に導入した AB 型両親媒性右巻きヘリックスと左巻きヘリックスとを合成し、前項で述べた A3B 型両親媒性右巻きヘリックスと AB 型両親媒性左巻きヘリックスとの混合ベシクルに混合した。条件としては、右巻きヘリックスと左巻きヘリックスのそれぞれのトータルのモル数が、同じになるように設定した。この条件では、リポ酸を結合した AB 型両親媒性右巻きヘリックスは、A3B 型両親媒性右巻きヘリックスと同じ配向で膜に配置され（親水性ブロックがベシクル外側に配向）、一方、リポ酸を結合した AB 型両親媒性左巻きヘリックスは、AB 型両親媒性左巻きヘリックスと同じ配向で（親水性ブロックがベシクル内側に配向）膜を構成すると考えられる。

これら二種類のベシクルを調製して、金ナノ粒子とインキュベートし、ベシクルへの金ナノ粒子の結合を TEM 観察した。その結果、リポ酸を結合した AB 型両親媒性右巻きヘリックスを混合した場合には、金ナノ粒子の結合が観察されたのに対し、リポ酸を結合した AB 型両親媒性左巻きヘリックスを混合したベシクルには殆ど金ナノ粒子の結合が見られなかった。従って、リポ酸を結合した両親媒性ヘリックスは、配向をそれぞれに設計された向きに保ってベシクルに配置されたと考えられる。

4. 表裏のあるベシクルを用いた癌のイメージング⁴⁾

前項では官能基にリポ酸を選んだが、他の官能基として近赤外蛍光プローブである ICG を選び、ICG が外表面に位置するベシクルと内表面に位置するベシクルを調製し、癌のイメージングに用いた。用いた両親媒性ペプチドの構造式をリポ酸の場合を含めて図 5 に示す。

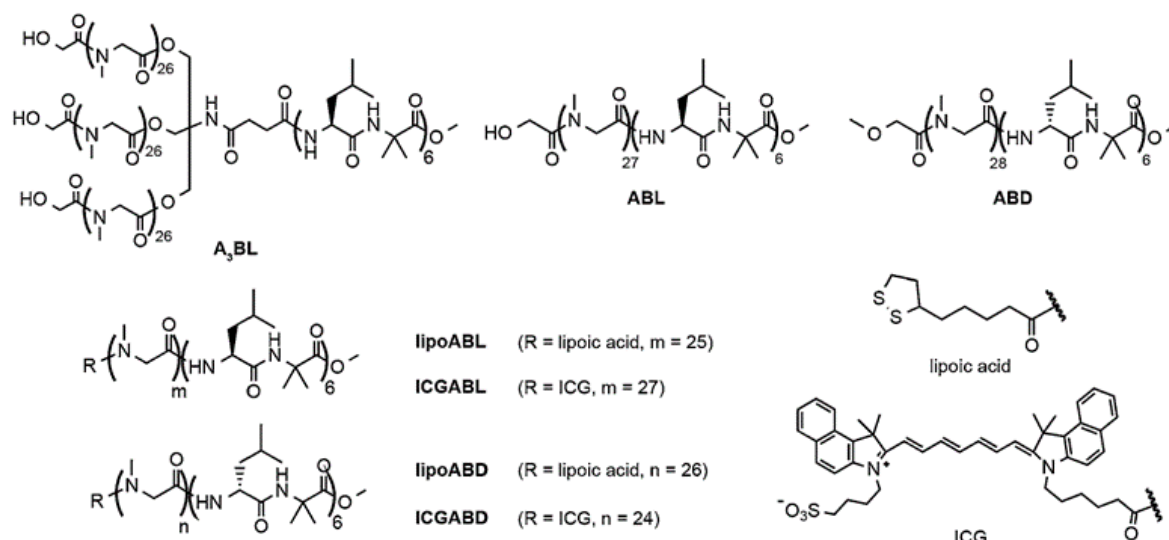


図 5 非対称ベシクルを構成する両親媒性ペプチドと官能基（リポ酸および ICG）を結合した両親媒性ペプチドの構造式。

ICG を結合した両親媒性ペプチドを 2 mol%混合したベシクルを、担癌マウスの尾静脈から投与し、投与後 24 時間までの近赤外蛍光イメージングを行った（図 6）。肝臓への集積も見られるが、右足大腿部に移植した癌部位に、いずれのベシクルも集積していることがわかる。癌部位への集積の程度は、ICG を導入した両親媒性左巻きヘリックス（ベシクル内表面に ICG が位置する）を混合した場合の方が、ICG を導入した両親媒性右巻きヘリックス（ベシクル外表面に ICG が位置する）ベシクルを用いた場合よりも高くなった。さらに、投与直後である 5 分後のイメージングを比較すると、ICG を導入した両親媒性左巻きヘリックス（ベシクル内表面に ICG が位置する）を

混合したベシクルを投与した場合の方が、マウスの身体全体からの近赤外蛍光が認められ、全身の血液中の濃度が高いことがわかった。これらの事から、ICG をベシクル内部に配置し、補体系などの免疫系などから認識されにくくすることで血中滞留性が向上し、EPR 効果により癌部位への集積量が増えることが示された。僅か 2 mol% の ICG の導入であるが、体内動態に影響を及ぼすこともわかった。

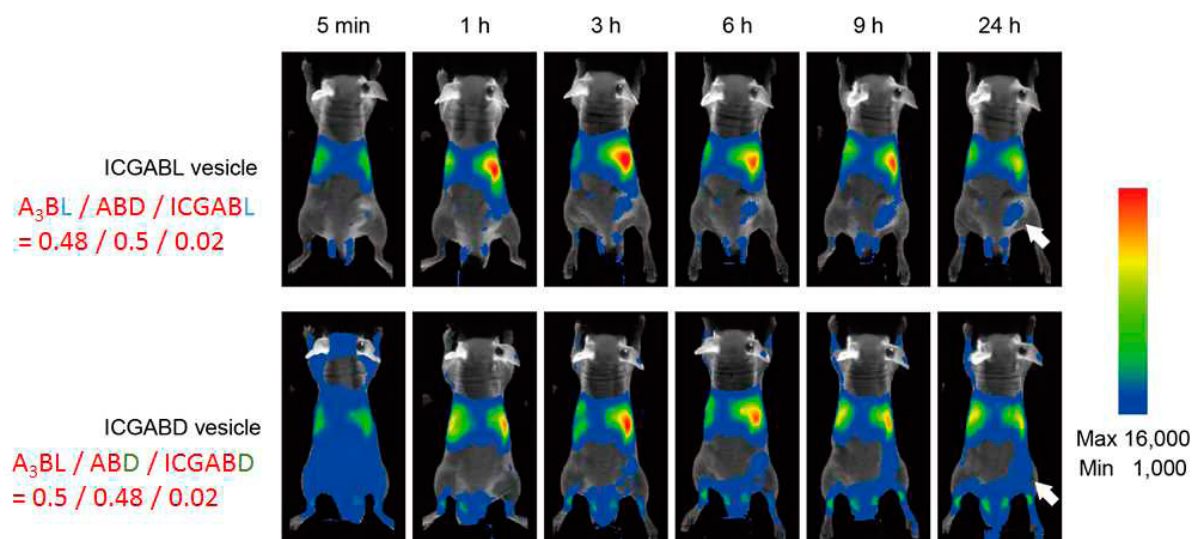


図 6 ICG を外表面に有するベシクル（上段）と内表面に有するベシクル（下段）を用いた担癌マウスの近赤外蛍光イメージング。尾静脈投与後、5 分後から 24 時間後までのイメージングを示している。

5. 結語

A3B 型両親媒性右巻きヘリックスペプチドと AB 型両親媒性左巻きヘリックスペプチドとのステレオコンプレックスを用いて表裏のある非対称ベシクルを調製できることを示した。様々な官能基を結合した AB 型両親媒性ペプチドを混合することで、右巻きヘリックスあるいは左巻きヘリックスを指定すると、それぞれの官能基を外表面あるいは内表面に配置することができる。これら官能基を導入した AB 型両親媒性ヘリックスペプチドは、20 mol% 程度まで表裏を保って混合することが可能である。非対称な細胞膜が情報伝達に適した構造であることを考えると、ペプチドを用いた非対称ベシクルを用いた情報変換系の構築が今後の展開と考えられる。

参照文献

- 1) J. H. Fuhrhop, J. Mathieu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 144-145 (1983)
- 2) M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, **20**, 5969-5977 (2004)
- 3) A. Uesaka, M. Ueda, T. Imai, J. Sugiyama, S. Kimura, *Langmuir*, **30**, 4273-4279 (2014)
- 4) A. Uesaka, I. Hara, T. Imai, J. Sugiyama, S. Kimura, *RSC Adv.*, **5**, 14697-14703 (2015)

ポリイソブチレン溶融体の応力緩和挙動

Stress Relaxation Behavior of Polyisobutylene Melts

瀧川敏算，堀中順一，壁谷拓海，滕飛

Toshikazu Takigawa, Jun-ichi Horinaka, Takumi Kabeya, Fei Teng

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

1. はじめに

分子量の大きい高分子溶融体の粘弾性は，からみ合いの影響を強く受ける．前回，我々はからみ合いの数が多い高密度ポリエチレン（HDPE）の溶融体が見出す特異なダンピング挙動について報告した．そこでも述べたように，高分子液体の時間領域での緩和弾性率（ $G(t, \gamma)$ ）は，多くの場合，以下のように時間（ t ）のみに依存する関数（ $G(t)$ ）とひずみ（ γ ）のみに依存する関数（ $h(\gamma)$ ）との積で書けることが知られている¹⁾．

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

ここで， $G(t)$ は線形緩和弾性率， $h(\gamma)$ はダンピングファンクションとよばれている．式(1)で示した関係はずり変形のものであるが，同じような関係は他の変形様式にも適用できる． $h(\gamma)$ の γ 依存性については，種々の高分子系で詳しく調べられており，からみ合いの数（ n_e ）があまり大きくない直鎖（かつ，分子量分布も比較的狭い）高分子系では，Doi-Edwards 理論²⁾の予想とほぼ一致することが知られている．一方， $n_e > 50$ となるような多数のからみ合いが存在する系では， $h(\gamma)$ は非常に強い γ 依存性を示す¹⁾．昨年報告したHDPE系（ $n_e > 50$ である）では，ずり変形下でのダンピングファンクションには強いひずみ依存性がみられたものの，一軸伸長変形下でのそれには強いひずみ依存性は現れなかった．これは，ずり変形下での強いダンピングの原因が治具と試料との間のスリップに関係していることを示していた．しかしながら，まだ断定すできるだけの実験結果は得られてはいなかった．

本研究の目的はからみ合いの数が多いポリイソブチレン（PIB）を用いてずり変形下でのダンピング挙動を詳細に調べ，強いダンピングとスリップの間の関係を明らかにすることである．

2. 実験

実験には市販の3種類のPIB（PIB-1, PIB-2, PIB-3; Sigma-Aldrich）を用い

た．これらの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；PIB に対しては 8,900 とした)²⁾．粘弾性測定用の円盤状試料は加熱成形法により作製した．成形温度は 50℃である．動的粘弾性と応力緩和実験には ARES (レオメトリックサイエンティフィック) を用いた．治具は直径 8mm の平行円板である．試料を治具に固定する際にシアノアクリレート系接着剤 (商品名：アロンアルファ) を用いた場合と用いない場合について粘弾性挙動の比較を行った．測定温度は 50℃である．また，応力緩和実験の際には，応力印加過程でのひずみと応力のデータも採用し，この過程での応力-ひずみ曲線も作成し，スリップ挙動の検討に用いた．

表 1 PIB 試料の分子特性

Sample	M_n	M_w	M_w/M_n	n_e
PIB-1	2.0×10^5	5.0×10^5	2.5	22
PIB-2	6.0×10^5	1.0×10^6	1.7	67
PIB-3	3.1×10^6	4.7×10^6	1.5	350

3. 結果と考察

図 1 は，PIB-3 試料と治具の固定に接着剤を使わなかったとき (以下では，接着剤を使わなかった試料を "without adhesive" 試料とよぶ) の緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ を時間 t に対してプロットしたものである．ひずみの増加と共に曲線は下方に動いてゆくが，曲線の形状には変化はない．ここでは， $\gamma = 0.1$ の緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ を線形緩和弾性率 $G(t)$ とみなすことにする． $\gamma > 0.1$ での各緩和弾性率曲線を $G(t)$ 曲線に重なるように上下方向に移動させると，その移動量から $h(\gamma)$ が求まる．PIB-3 試料と治具の固定に接着剤を使ったとき (以下では，接着剤を使った試料を "with adhesive" 試料とよぶ) の緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ を時間 t に対してプロットしたものを図 2 に示す．この図では， γ の大きさが違う 3 種類の曲線がほぼ重なっている．図 1 の場合と同様に， $\gamma = 1$ の曲線を $G(t)$ とみなすと，"with adhesive" 試料では，調べたひずみの範囲ではほとんどダンピングがみられないことも了解される．

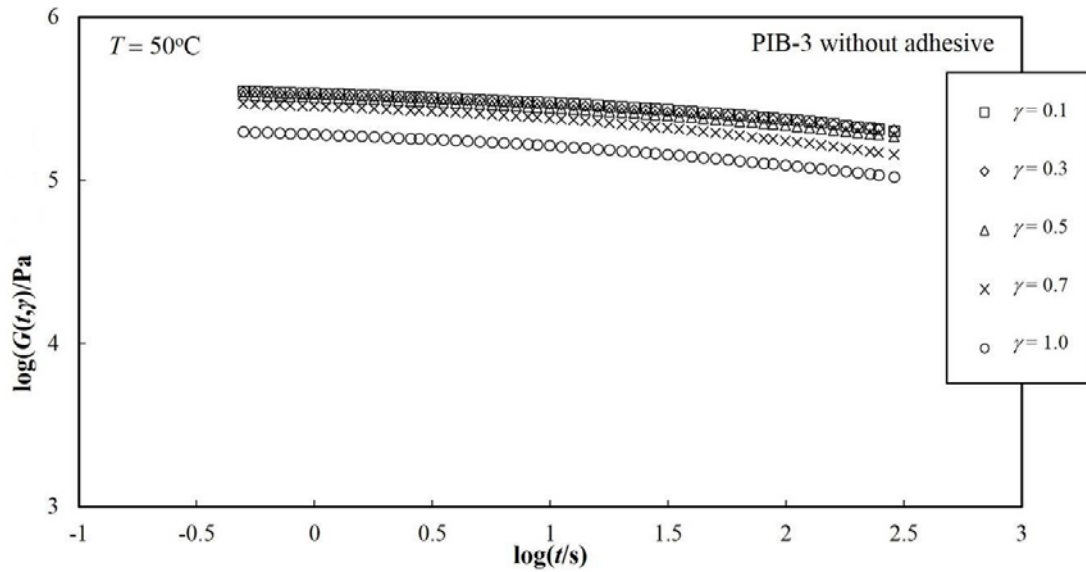


図 1 PIB-3 (without adhesive)の $G(t, \gamma)$ の t 依存性

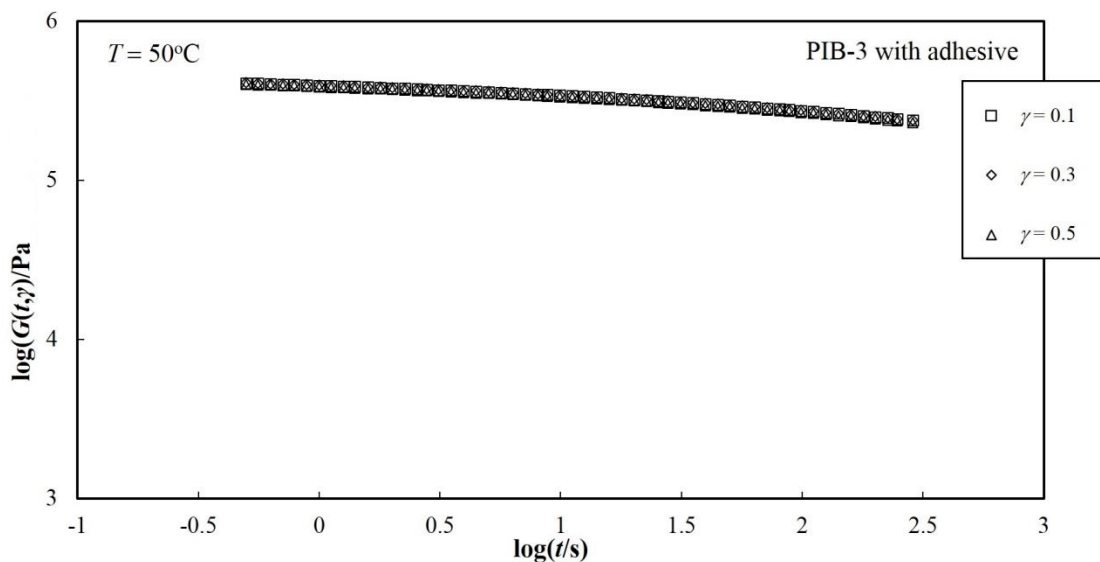


図 2 PIB-3 (with adhesive)の $G(t, \gamma)$ の t 依存性

図 3 はすべての PIB 試料の $h(\gamma)$ vs γ の両対数プロットをまとめたものである．図中の曲線は Doi-Edwards (DE) 理論の予想である³⁾．PIB-2 と PIB-3 の"with adhesive"試料は DE 理論の予想と近いことがわかる．PIB-1 では"with adhesive"の試料を作ることができなかったため，"without adhesive"の試料だけであるが，これは DE 理論の予想に近いことがわかる．一方，PIB-2 と PIB-3 の"without adhesive"の試料は DE 理論の予想よりはるかに強いダンピングを示すことがわかる．これは，"without adhesive"では治具と試料間でスリップが起きていることを示唆している．

図 4 は PIB-3 の応力(σ)－ひずみ(γ)曲線である．これは，応力緩和実験で

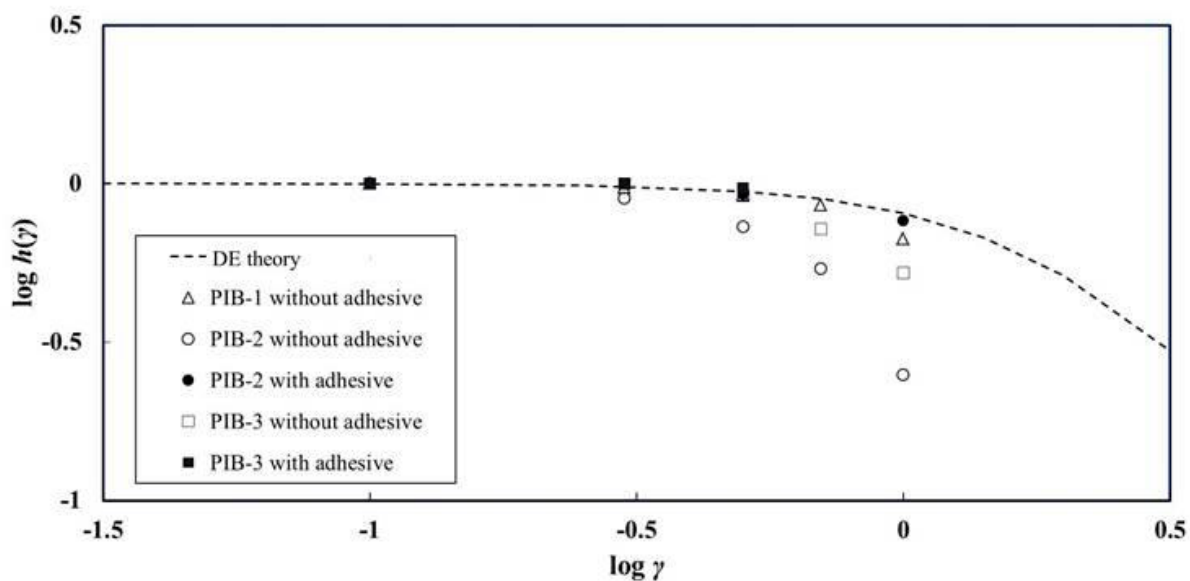


図 3 PIB のダンピングファンクション $h(\gamma)$ の γ 依存性

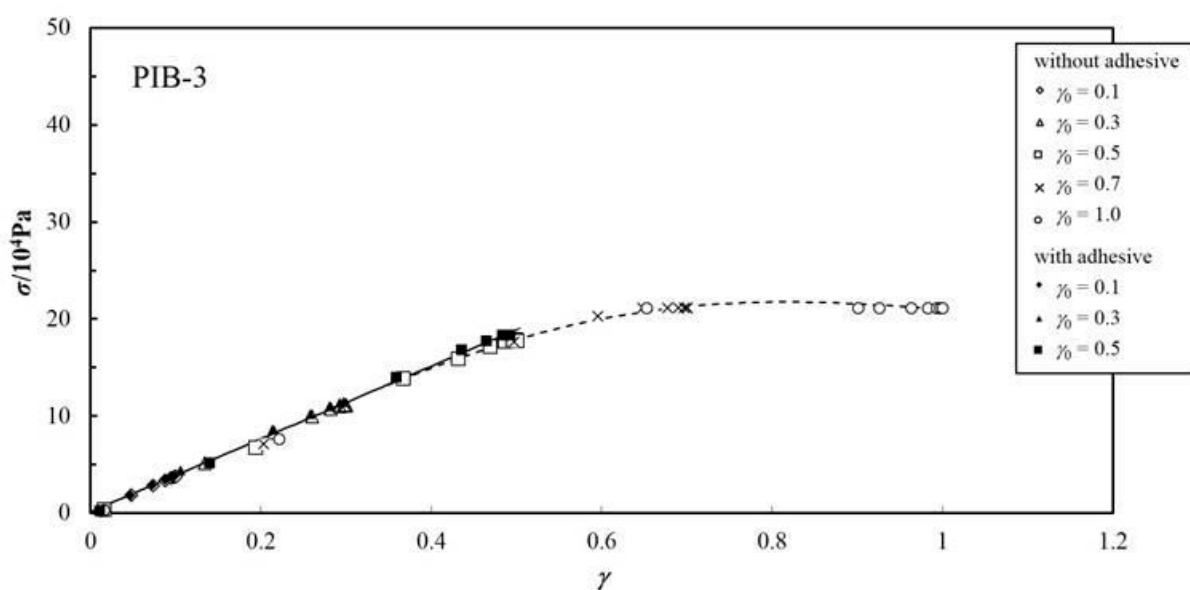


図 4 PIB-3 の応力-ひずみ曲線

の「設定ひずみ」を印加する過程でのひずみと応力のデータを使って構築したものである．"with adhesive"の試料では，3 つの設定ひずみのデータは 1 つに重なっていることがわかる．設定ひずみが 0.5 よりも大きい場合は装置の力検出部でオーバーロードが発生するため測定できなかった．"without adhesive"試料では，ひずみが 1.0 まで測定でき，各データ点は破線でしめし

た 1 つの包絡線を形成しているように見える．ひずみが 0.5 よりも小さいところでは，この包絡線は"with adhesive"の試料が示す直線とほぼ一致している．また，この包絡線の応力値は約 2×10^5 Pa で飽和することもある．この応力の飽和現象は先に述べた試料と治具とのスリップに起因しており，スリップが起こる臨界応力（降伏応力）が約 2×10^5 Pa になっているものと考えられる．

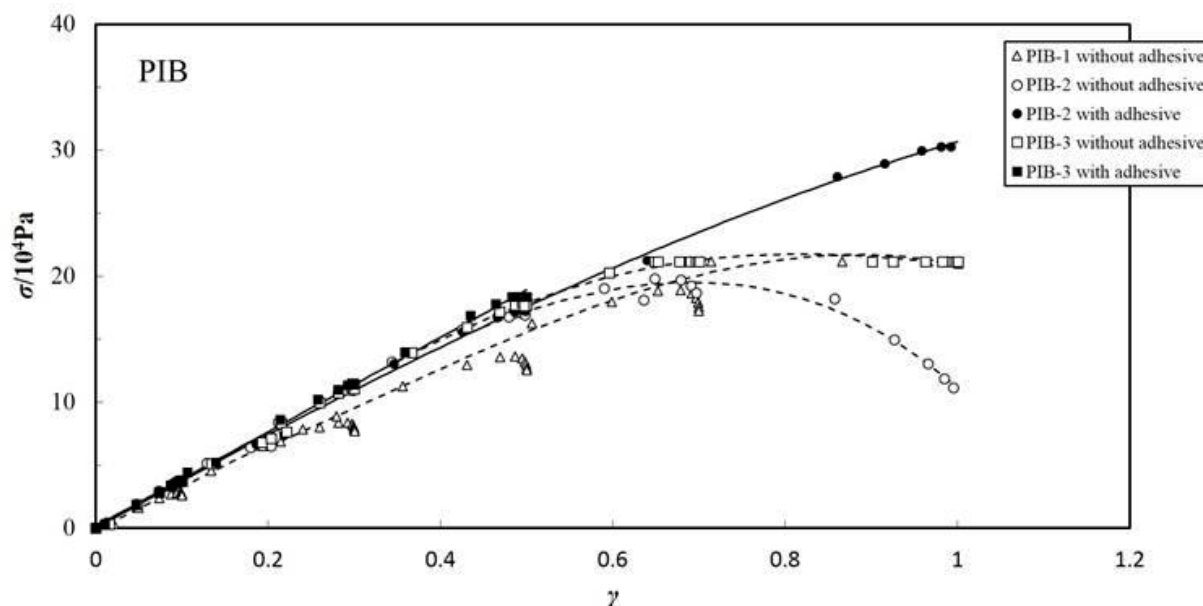


図 5 PIB の応力—ひずみ曲線

図 5 はすべての PIB 試料の応力—ひずみ曲線をまとめたものである．どの PIB でも，"without adhesive"の試料が示す応力—ひずみ曲線は応力の飽和（あるいは降伏のような挙動）がみられる．これはスリップによるものと考えられる．このスリップの臨界値はどの PIB でもほぼ同じで，約 2×10^5 Pa となっている．すなわち，スリップの臨界値には分子量依存性はないことがわかる．

参考文献

- 1) K. Osaki, *Rheologica Acta*, **32**, 429 (1993).
- 2) J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed, Wiley, New York, 1980.
- 3) M. Doi and S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986.

かご型シルセスキオキサン(POSS)を基盤とした 元素ブロック材料の創出

中條善樹・田中一生・角田貴洋・上田和成

Yoshiki Chujo, Kazuo Tanaka, Takahiro Kakuta, Kazunari Ueda,

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

ポリマーとシリカなどの無機成分の混合物で、ドメインサイズがナノオーダー、もしくは分子レベルのものをハイブリッド材料と呼ぶ。これらの材料は無機成分に由来した高い安定性や機械的特性に加え、有機材料の多様な機能や柔軟性などを両立した有用な物性を示す。これまでに様々な高分子を用いてハイブリッド材料が作製されてきており、例えば、光学的に機能を有する高分子に対してハイブリッド化により耐久性を向上させ、光電変換素子の寿命を延長するなど、材料開発における様々な分野で応用されている。¹⁻⁵⁾一方、ハイブリッド材料を作製するための方法としてゾルーゲル法が多用されているが、一般的には極性溶媒を使用することから脂溶性の高分子の凝集を引き起こし易く、したがって、適用可能な高分子の種類が制限されている。さらに、無機成分として利用されているのはシリカやアルミナ、チタニアなど金属酸化物がほとんどであり、周期表上の無機元素が有する多様で優れた機能の一部しか利用できていないのが現状である。そこで本研究では、ゾルーゲル法を用いないハイブリッド化の手法を提案することと、特に、無機成分を精密に分子設計することで新たな機能発現を目的とした。このような背景の元、筆者らはポリマーに混ぜるだけでハイブリッドを作成できる「元素ブロック」を用い、機能性新奇ハイブリッド材料開発について近年まで様々な研究を進めてきた。本稿では、このような「高分子をハイブリッド材料化する元素ブロック」の紹介と、実際の応用例について紹介する。

シルセスキオキサンとは組成式が $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ で表され、シロキサンポリマーに直接有機置換基が結合した構造を有する物質である。単独の材料でもシリカガラスの安定性と有機物の多様な機能を両立させた物性を発現させることができる。シルセスキオキサンはトリアルコキシシランやトリクロロシランを原料とし、重合条件の違いによりランダムネットワークやラダー型ポリマーなど、様々な構造の作り分けが容易に可能である。また、 n が6、8、10など、より厳密に決まった構造を形成させることも可能である。特に、 $(\text{RSiO}_{1.5})_8$ で表され、T8と呼ばれる立方体構造を有するかご型シルセスキオキサン(POSS、図1)は、ゾルーゲル法によるポリマー合成と同様の条件で各頂点上に様々な置換基を有する分子を容易に得ることができる。POSSは一辺が0.3ナノメートルのシリカの立方体構造を中心に各頂点に有機官能基を持つ。POSS骨格は剛直であり、熱的に安

定な材料であり、平面状の分子とは異なる機能が期待できる。⁶⁻⁸⁾したがって、ポリマーに共有結合を介して結合させることや、ポリマー材料に対して添加剤(フィラー)として利用することでも材料の熱安定性や機械的特性の向上に効果がある。ここで、この POSS が高分子中に分散した材料を上記のハイブリッド材料の分類区分に照らしてみると、分子サイズのシリカの立方体核がポリマー中に分散していることからハイブリッド材料と同様であるといえる。すなわち、POSS はポリマー中に混ぜるだけで、その材料をハイブリッド化してしまう便利な「元素ブロック」であるとみなせる。⁹⁾POSS の立方体核は後述のように脂溶性のユニットであることから、この発想にしたがえば、ゾルーゲル法を用いなくても簡便に有機溶媒中で混合することのみでポリマーハイブリッドを得られる。さらに、例えば耐熱性と相殺関係になり易い物性について、それを向上させることに効果のある置換基や機能性ユニットを POSS と連結すれば、混ぜるだけの「ハイブリッド化」によりそれらの相殺関係を高いレベルで両立させることができる可能性がある。本稿では、まずこのような考えで行った研究例について述べる。最初に POSS を用いたポリマーの耐熱性向上・屈折率制御のためのフィラー開発について述べる。次に、POSS イオン液体とイオン液晶の特異な熱物性について説明する。最後に、イオン液体の熱物性改良のためのフィラー開発について述べる。以上、本稿では POSS は機能的にも構造的にも多様な可能性を持つ元素ブロックであることを示していきたい。

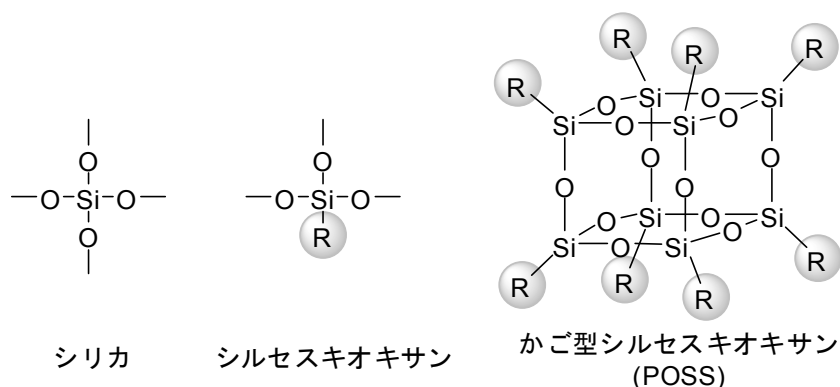


図 1. シリカ化合物の化学構造.

2. POSS イオン液体

イオン液体はその多様な機能から特に環境問題や省エネルギーの分野を中心に世界中で活発に研究が行われている材料である。イオン液体の特徴として、カチオン種およびアニオン種の多様な組み合わせにより、物理化学的性質を容易に調節できることが挙げられる。特に、アニオンの構造は、得られるイオン液体の物性に多大な影響を及ぼすことが知られている。しかし、現在までに 1 価イオン同士での組み合わせは多数研究されている一方で、1 分子に複数の電荷を有するイオン液体に関する研究はあまり行われていない。これは、複数電荷を有

すると、融点が上昇する傾向にあることが知られているためである。ここで、POSS 分子では、官能基が剛直な骨格の各頂点に存在しているため、上記で述べたように剛直性に起因する熱運動抑制効果によりイオン対の熱安定性が向上すると考えた。さらに、それぞれの分子鎖は互いに引き離され異なる方向に伸び、その結果、結晶性が低下し、低融点化するのではないかと考えた。すなわち、POSS をナノ材料のイオン液体化のための元素ブロックとして捉えることで、イオン対の熱物性を調節し、イオン液体を得ることを目指した。この考えのもと、著者らは、1 分子に 8 つの負電荷を有するアニオンからなる化合物を設計し (図 2)、POSS 導入によるイオン液体の熱物性の変化について調査を行った。^{10,11)}なお、カチオンとしては、イオン液体の中でも広範に研究されているイミダゾリウムカチオンを用いた。

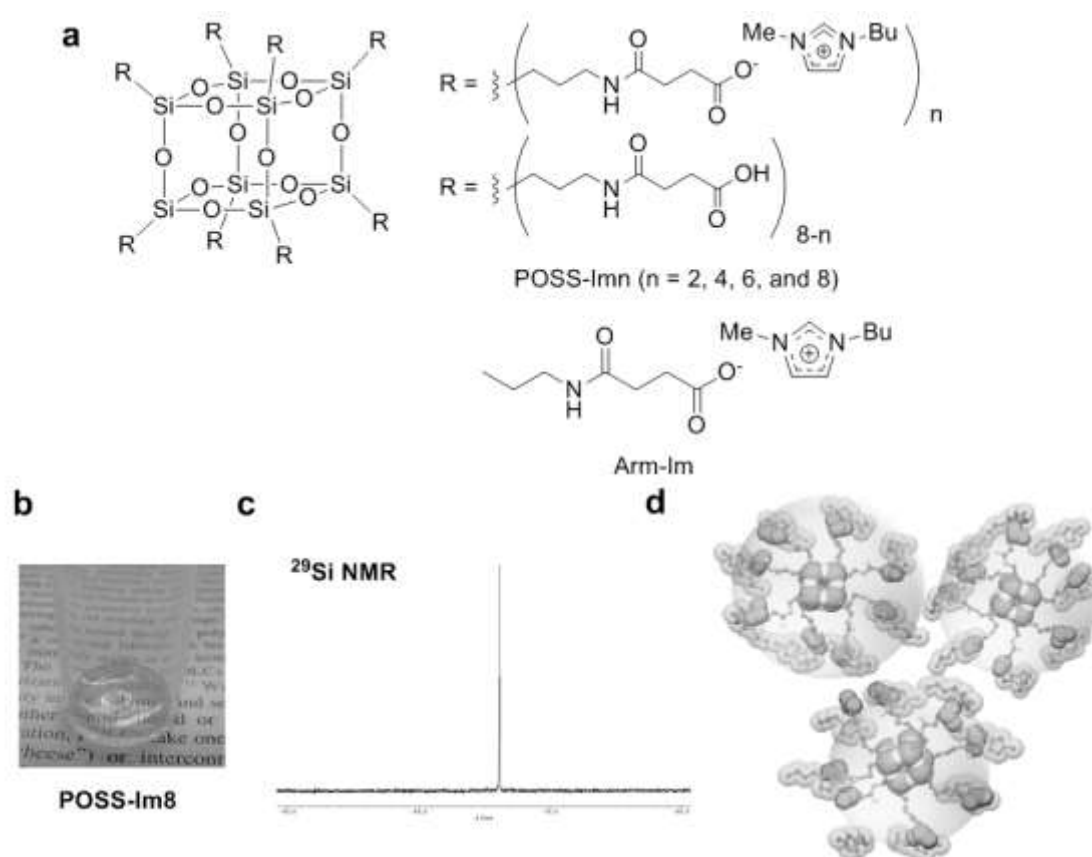


図 2. (a) POSS イオン液体の化学構造. (b) 合成した POSS イオン塩の外観. (c) ケイ素 NMR スペクトル. POSS の立方体構造由来の単一のピークが確認された. (d) 液体状態での POSS イオン塩の分子の模式図.

純度の高い塩を得るために、イオン液体の合成は酸塩基中和反応を経由して脱水することで行った。まず、ブチルメチルイミダゾリウム塩の臭化物イオンを、イオン交換カラムを用いて水酸化物イオンに交換した。その後、このイミダゾリウム塩を POSS カルボン酸と中和反応させることで、目的とする化合物

を合成した。また、POSS 骨格の効果を調べるために、POSS の腕の部分と同一の構造を有する化合物に関しても、同様の手法により合成した。得られた化合物の含水率は全て 1.5%以下であった。また、元素分析において臭素が検出されなかったことから、原料のイミダゾリウム塩の臭化物イオンは、全て水酸化物イオンに交換されたと考えられる。さらに、 ^{29}Si NMR においてシャープな 1 本のピークが確認されたことから、POSS 骨格の解裂は生じていないことが確認された。以上の結果から、種々の物性を評価するのに十分な純度を持った物質が得られたと結論付けた。

POSS の 8 つ全てのカルボン酸でイミダゾリウムカチオンとイオン対を形成させた化合物と、腕のみの化合物とを比較することで、熱物性における POSS 骨格の効果について調べた。TGA より、得られた化合物の分解開始温度(T_d)を測定した(表 1)。POSS 骨格につながれることにより、分解開始温度が 32 °C 上昇したことから、耐熱性が向上することが明らかとなった。これはハイブリッド材料と同様に剛直なシリカ骨格により熱運動が抑制されたためと考えられる。さらに、DSC より、得られた化合物の融点(T_m)、融解エンタルピー(ΔH_{fus})及び融解エントロピー(ΔS_{fus})を測定した。まず、融点を比較すると、POSS 塩は、腕のみの化合物と比較して 25 °C 低下していることが明らかとなった。その結果、POSS 塩は室温イオン液体であることが明らかとなった。また、融解エンタルピー及び融解エントロピーは、腕のみの化合物と比較して、両方の値とも低下がみられた。これらの結果は、分子設計指針で述べたように POSS を核としてイオン対を配置したことによる引き剥がし効果により分子の結晶性の低下が引き起こされ、融点の低下が生じたと考えられる。以上の知見は、分子量増大により融点の上昇が起こり易い高分子材料をイオン液体化するための設計指針として役立つ。

表 1. イオン塩の熱物性

塩	T_d (°C)	T_m (°C)	T_m (°C) ^a	T_g (°C) ^a	ΔH_{fus} (kJmol ⁻¹)	ΔS_{fus} (Jmol ⁻¹ K ⁻¹) ^b
Arm-Im	202	49	48	-40	15	47
POSS-Im8	234	45	23	-52	6.8	21
POSS-Im6	233	44	19	-55	11	35
POSS-Im4	188	59	n.d. ^c	n.d. ^c	39	120
POSS-Im2	165	142	n.d. ^c	n.d. ^c	41	99

^aDetermined from the second heating curves.

^bCalculated from the following relation: $\Delta S_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}}/T_m$.

^cNot determined.

3. 耐熱性 POSS イオン液晶

イオン液晶は高効率イオン輸送媒体として注目が集まっている材料である。次に、POSS イオン液体を用い、イオン液晶の実現を試みた。¹²⁾液体状態では分子はランダムに配向している。ここで、POSS イオン液体分子間に相互作用を発生させることで、規則的な構造を形成させ、液晶状態をとらせることを考えた。イミダゾリウムカチオン上の置換基をブチル基からオクタデシル基に変換することで、分子間の疎水性相互作用を形成させた(図 3 a)。偏光顕微鏡で融解状態

を観測したところ、液晶相形成を示す像が得られた(図 3 b)。また、X 線を用いた秩序構造の解析の結果、POSS イオン液晶は層間距離 4.11 nm のスメクチック相を形成していることが明らかとなった(図 3 c)。次に、得られたイオン液晶の熱物性を検討した(図 3 d)。まず、融点測定を行ったところ、腕のみの化合物では融点が 59 °C に得られた。一方、POSS 液晶分子では融点が 45 °C だった。これは上述と同様に、POSS 核によるイオン塩を隔離したためであると考えられる。さらに液晶から等方相に変化する温度(T_{iso})の測定を行った。その結果、興味深いことに腕のみのものは 83 °C で液晶形成が解消されたことに対し、POSS 液晶分子は熱分解が起こるまで($T_d = 163$ °C)液晶相が維持された。すなわち、腕のみの分子では 23 °C の温度幅でしか液晶相の形成が見られなかったが、POSS 導入により 163 °C の温度幅で液晶状態を形成することができた。このように、POSS 導入によるハイブリッド化で、液晶のようなソフトマテリアルでも熱安定性の付与を実現した。

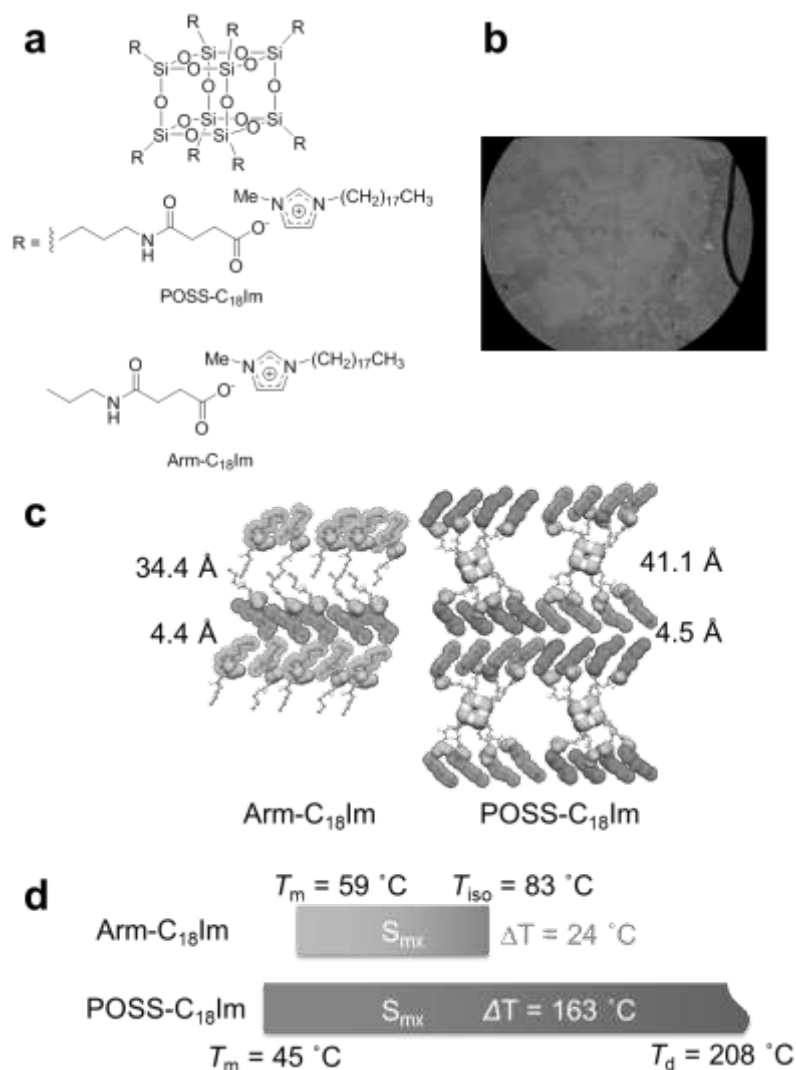


図 3. (a) POSS イオン液晶の化学構造. (b) 偏光顕微鏡図. (c) コンピュータシミュレーションによる液晶相形成の模式図と層間距離. (d) 熱物性.

4. イオン液体の熱物性制御のための POSS フィラー

これまでに POSS を基盤とした種々の類縁体を用い、それらを高分子薄膜中にフィラーとして添加することで、材料の熱的安定性向上が可能であることを述べた。本稿では、これらの知見をふまえて新規の修飾 POSS を設計し、イオン液体の熱物性向上に効果の高いフィラーを得ることを目的とした研究について説明する。

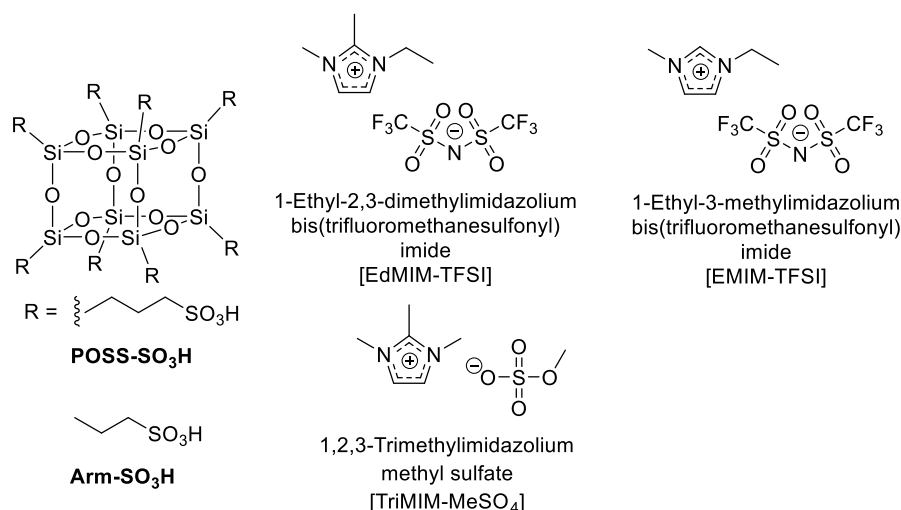


図 4. POSS フィラーと用いたイオン塩の化学構造の一例。

イオン液体は難燃性・難揮発性・高イオン伝導性などの特性を有していることから、リチウム二次電池における電解質として用いた場合、安全性の向上に寄与できると期待されている。また、反応溶媒やセルロースなどの可溶化剤など、エネルギーリサイクルを担う物質として注目を集めている。ここで、新規のイオン液体を開発する場合、低融点化と耐熱性向上は最初に考慮すべき重要な因子である。POSS の剛直で対称性の高い構造に由来して、POSS にイオン性塩を連結することで、それらの融点を引き下げると同時に耐熱性を向上できることを見出した。^{10,11)}これらの POSS 核の熱物性における作用を周囲の分子に伝えることで、POSS に水素結合性基を導入した分子を設計した。^{13,14)}これらの分子をフィラーとしてイオン液体中に添加し、周囲の分子との間で強い相互作用を起こし、それらの分子に POSS の熱物性を伝えることができるのではないかと考えた。

オクタスルホキシ POSS (POSS-[SO₃H]₈、図 4) をフィラーとして種々の塩中に添加し、物性変化を調べた。比較として、腕のみの構造を有する分子(Arm-SO₃H)も合成した。合成した分子をメタノールに溶解させ、市販の有機塩と混合した。懸濁液を室温で 30 分攪拌すると無色透明な溶液となり、溶媒を蒸発乾固することで目的の試料を得た。TGA の結果から、メタノール残存量は検出限界以下であることが分かった。

得られた試料の分解温度の測定を TGA により行った(図 5 a)。20 wt% のオクタ

スルホキシ POSS 添加により、最も分解温度の高い EdMIM-TFSI ($T_{10d} = 445\text{ }^{\circ}\text{C}$) 以外では分解温度の上昇が見られた。一方、POSS を含まない分子の場合、分解温度の上昇値が少ないことや、逆に不安定化を引き起こす場合も観測された。以上のことから、オクタスルホキシ POSS はイオン液体の耐熱性向上に効果が高いことが示された。

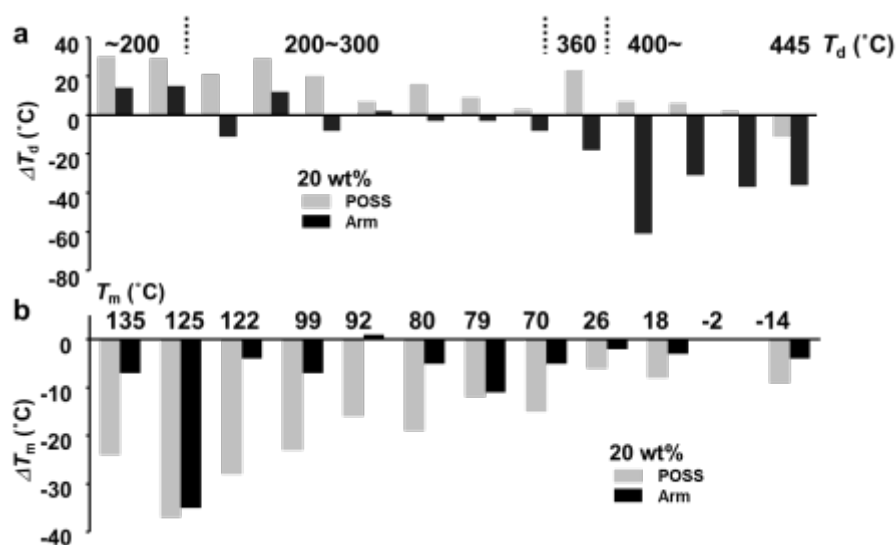


図 5. 様々な (a)熱分解温度と(b)融点を有するイオン液体のフィラー添加による変化. 20 重量%のフィラーを添加し、それぞれの温度を測定.

得られた試料の融点測定を行った(図 5 b)。まず、全ての塩について融点の低下がみられた。例えば、融点が $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ の EMIM-TFSI は 20 wt%のオクタスルホキシ POSS 添加により、さらに $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ も融点低下を引き起こした。特に、融点が $122\text{ }^{\circ}\text{C}$ の TriMIM-MeSO₄ではオクタスルホキシ POSS 添加により、 $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ の融点の変化がみられた。一方、POSS を含まない側鎖のみの化合物では、 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ しか融点の低下はみられなかった。この結果は、オクタスルホキシ POSS 添加により、定義上イオン液体の範疇に入らない塩をイオン液体化できたことを示している。

次に、融解時の熱力学的パラメータの比較を行った。フィラーを含まない塩の融解エンタルピーとエントロピーを比較して、フィラー添加によりどちらの値も低下がみられた。特に POSS を添加した場合、より大きく低下がみられた。上述のように、POSS にイオン対を連結した場合、イオン対の融解時の熱力学的パラメータは減少がみられた。今回の系では POSS と塩を構成する分子間に共有結合は存在しないが、同様の効果を得ることができた。これは POSS の構造の規則性が周囲の塩を構成する分子に伝播したことを示唆している。最後に末端のスルホキシ基の重要性について調査した。オクタスルホキシ POSS の側鎖と同じ長さを有するオクチル基と、電荷の効果を調べるためにアンモニウム基を導入した POSS を用い、同様の実験を行った。その結果、オクタスルホキシ POSS

以外では低融点化がほとんど観られなかった。以上のことから、末端のスルホキシ基がイオン対と相互作用することで POSS の剛直性や対称性が伝わり、材料全体の融点低下・耐熱性向上が引き起こされたと考えられる。

5. おわりに

本稿では、簡便にポリマー材料をハイブリッド化する「元素ブロック」として POSS をみなし、耐熱性を付与しながら他の物性は維持、もしくは、向上させた例について述べた。その結果、POSS の構造的長を活かしてユニークな物性を示す物質を得ることができた。特に、熱物性と相殺関係になりやすい機能を高いレベルで両立する分子設計を確立することができた。今回は紙面の制限より、「POSS によるハイブリッド化」の生体関連材料開発については述べていないが、これまでにあまり POSS が使われていないバイオメディカル分野でも新奇の材料が得られている。POSS 自体は、光学的・磁氣的にあまり特徴的な機能は有していないが、複合化や構造化、共同的相互作用により予想もできないような物性発現につながる可能性が多分にあることが POSS を基盤とした「元素ブロック高分子材料」を開発する上で最も刺激的なことである。

参考文献

- 1) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 4437 (2013).
- 2) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *Polym. J.*, **46**, 195 (2014).
- 3) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, **22**, 3141 (2014).
- 4) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, **22**, 3435 (2014).
- 5) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *Polym. J.*, **46**, 800 (2014).
- 6) K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **22**, 1733 (2012).
- 7) K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. J.*, **45**, 247 (2013).
- 8) K. Tanaka, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **86**, 1231 (2013).
- 9) Y. Chujo, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **88**, 633 (2015).
- 10) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17649 (2010).
- 11) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *Polym. J.*, **43**, 708 (2011).
- 12) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *NPG Asia Mater.*, **7**, e174 (2015).
- 13) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *RSC Adv.*, **3**, 2422 (2013).
- 14) K. Tanaka, Y. Chujo *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 624 (2014).

環拡大リビング重合による環状ポリマーの精密合成

大内 誠・寺島 崇矢・澤本 光男

Makoto Ouchi, Takaya Terashima, and Mitsuo Sawamoto

京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

リビング重合の発展により，分子量，末端基の制御が可能になり，ブロック共重合や多分岐ポリマーの合成が簡便に行えるようになった。しかし，ほとんどの場合，得られるポリマーは直鎖をベースとする精密高分子に限られる。末端の無い「環状高分子」は，絡み合いが小さく，低粘性であるなど直鎖状高分子と異なる特性を有することから古くから注目されてきたが，その合成は難しく，種類や分子量が限られるという課題があった。近年の精密重合やクリックケミストリーの発展は，環状高分子の合成にも貢献し^{1,2)}，これまで知られてこなかった環状鎖特有の特性が見出されつつある^{3,4)}。また天然高分子においても，環状 DNA や環状ペプチドなど環状形態をベースとする高分子が機能しており，環状高分子の精密合成とその機能創出は今後の高分子科学の重要課題と言えよう。

代表的な環状高分子の合成手法は，両末端に反応性基を有する直鎖ポリマーに対し，希釈条件で末端同士を反応させる方法である（図 1）。しかし，この場合，高希釈条件が求められる上に，定量的に反応させることや高分子量体合成が困難であるという課題がある。一方，「環拡大重合（Ring-Expansion Polymerization）」と呼ばれる手法では，リビング重合で用いられる脱離基を環状構造に組み込み，環構造を可逆的に活性化しながらモノマーが環構造に挿入されていく機構で重合が進行する。リビング重合をベ

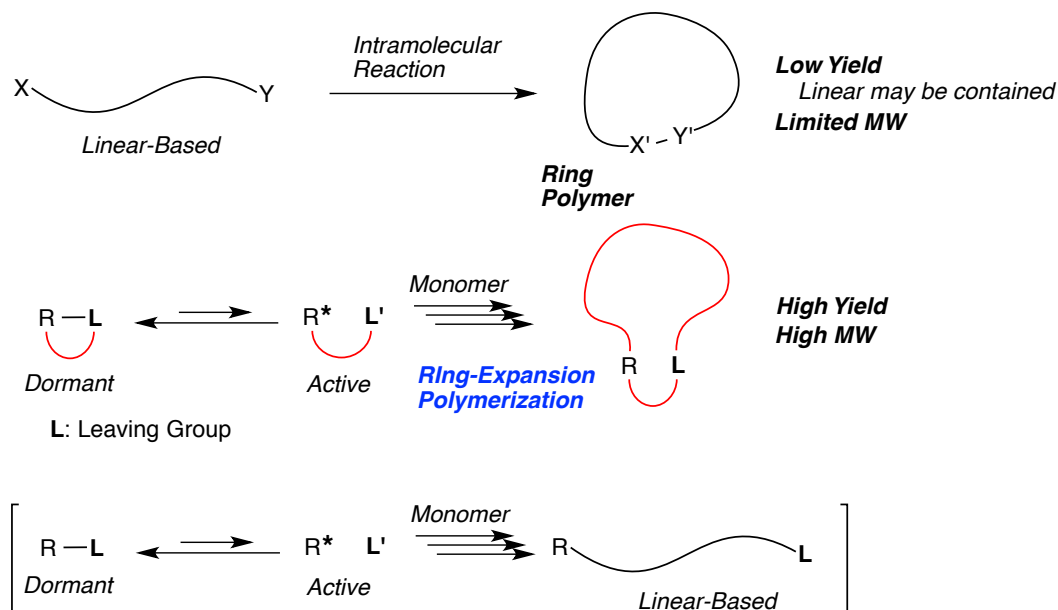


図 1 環状高分子の合成手法

ースとするために、従来のリビング重合で合成してきたブロックコポリマーやグラフトポリマーなどを、環状鎖をベースとして自在かつ精密に構築できる可能性があり、これにより環状鎖特有の新しい集合構造やそれによる新機能が期待される。

環拡大重合の最も有名な例は Grubbs らによる環拡大開環メタセシス重合である⁵⁾。活性部位であるカルベン配位子を別の配位子と結合させることで環状ルテニウムカルベン錯体を合成し、これを用いてシクロオクテンのメタセシス重合を行うと、環拡大重合が進行する。その他に Waymouth, Hedrick らが見出した *N*-ヘテロ環状カルベンを用いた開環重合では、環状双性イオンを経由して環拡大重合が進行し、環状ブロック共重合体が合成できるほど重合がよく制御される⁶⁾。これら2つの例に象徴されるように、ほとんどの場合、従来の環拡大重合は環状モノマーを用いた開環重合に限られ、非環状ビニルモノマーの付加重合で環拡大重合を実現した例はほとんど無い。

我々は、環拡大リビング重合を目指し、ヘミアセタールエステル結合を可逆的に活性化するリビングカチオン重合に着目した(図2)。ハロゲン対アニオンをベースとするリビングカチオン重合と異なり、ヘミアセタールエステル結合を可逆的に活性化する重合では、アセテート対アニオンは成長カチオン種とのイオン結合以外にも結合する「手」を設計できる可能性があるため、ヘミアセタールエステル結合を環状化合物に組み込むことが可能であり、環拡大重合系の構築に適していると考え、環状ヘミアセタールエステル化合物の設計と、これを開始剤とする環拡大リビングカチオン重合について検討した。

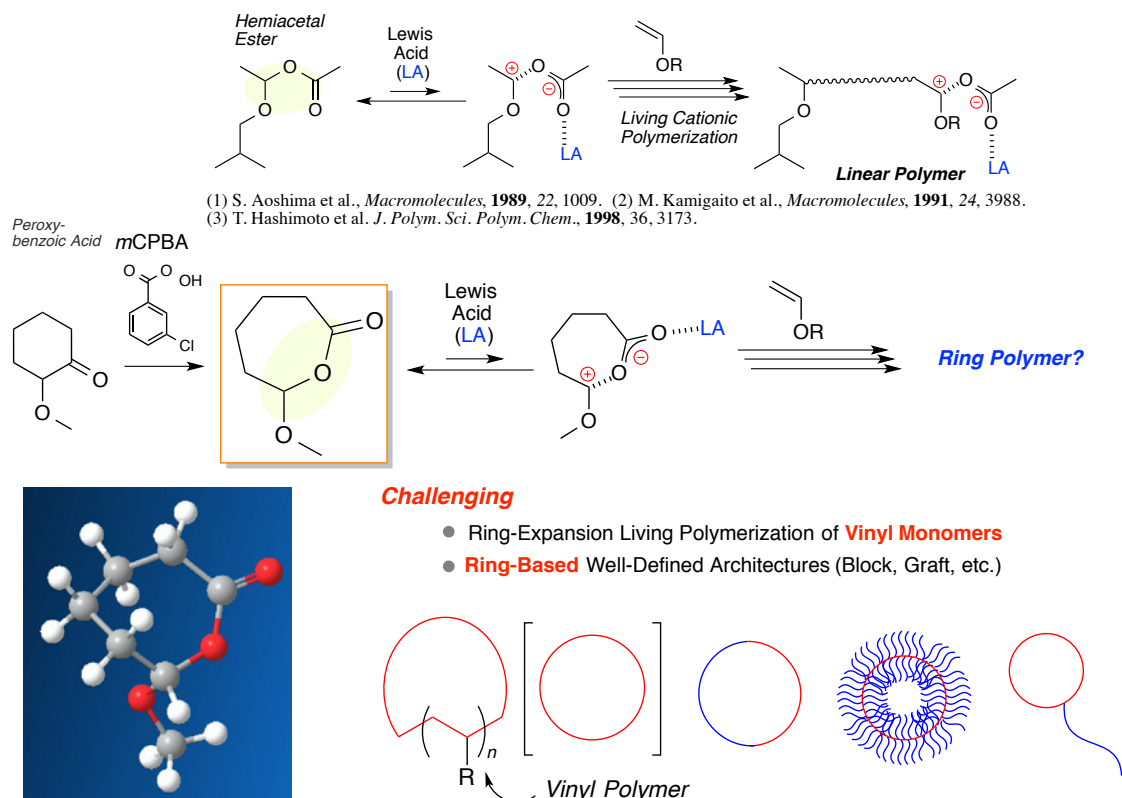


図2 ヘミアセタールエステル結合を用いる環拡大リビングカチオン重合

2. 環拡大リビングカチオン重合

種々の環状ヘミアセタールエステル化合物を検討した結果、七員環ヘミアセタール開始剤 **1** に対し、ルイス酸として四臭化スズ (SnBr_4) を組み合わせ、適当な条件で重合すると、ビニルエーテルの環拡大カチオン重合が進行した。モノマーとしてイソブチルビニルエーテル (IBVE) を用いた結果を図 3 に示す。後述するように、成長中に環同士が融合する「環融合」が起こるために生成ポリマーの SEC 曲線は多峰性になるが、重合の進行とともに高分子量側にシフトした。しかし、酸性条件で加水分解処理をすると、高分子量側のピークがほぼ消失し、メインピークは明確に高分子量側にシフトしたことから環状鎖から直鎖に変換したことが考えられる。特に SnBr_4 を用いた場合、加水分解後のポリマーは分子量分布が 1.1 以下 ($M_w/M_n \sim 1.05$) となり、重合がよく制御されていることが示唆された⁷⁻⁹⁾。

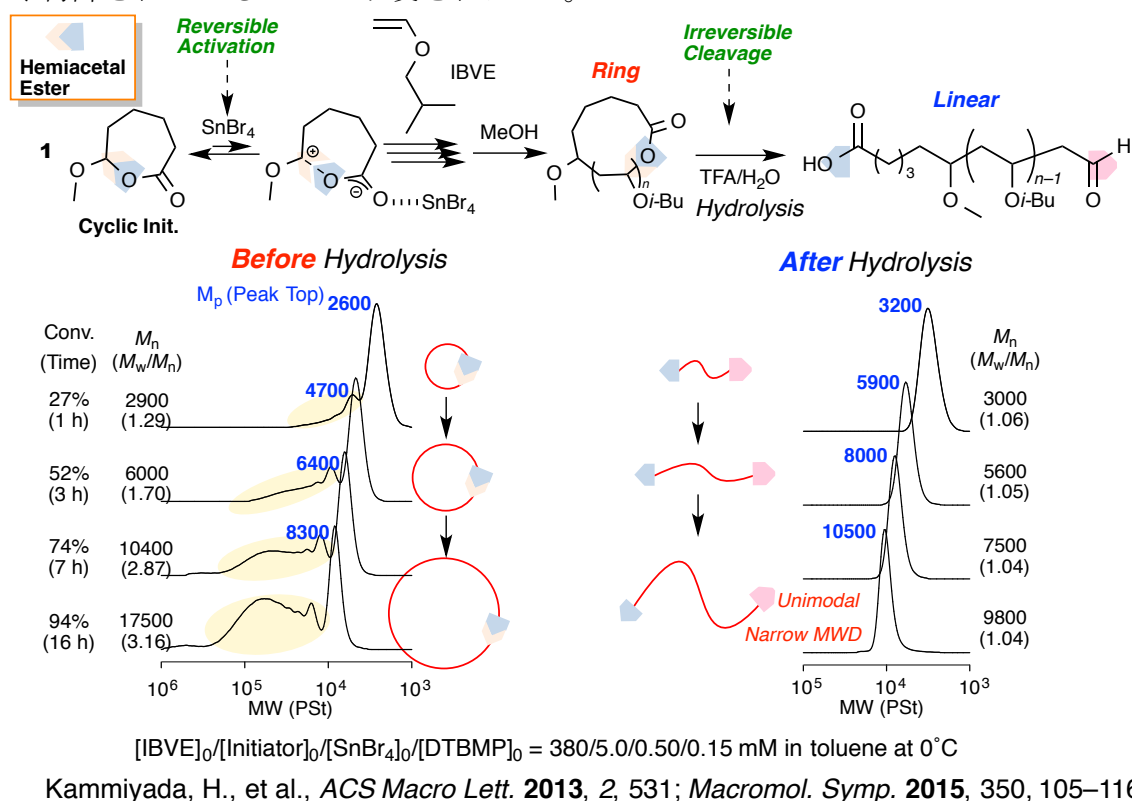


図 3 イソブチルビニルエーテルの環拡大リビングカチオン重合

また、生成ポリマーの構造を ^1H NMR により解析すると、環状鎖に組み込まれたヘミアセタールエステル結合あたりの IBVE ユニットの数平均重合度は、開始剤とモノマーの仕込み比とモノマー消費率から予想される値とほぼ一致した。さらに、酸性加水分解後のスペクトルにはヘミアセタールエステル結合に由来するピークは消失し、分解で生じるアルデヒドのピークが定量的に観測された。さらに、MALDI-TOF-MASS で観測されるピークの分子量値は、狙いとする環状構造のポリマーの生成を示唆していた。

3. 高分子量側のピーク生成機構に対する考察：環融合現象

得られたポリマーはほぼ環状鎖であるものの、生成ポリマーの SEC 曲線には高分子量側に多分散ピークが見られた。しかし、加水分解処理によって得られるポリマーは分子量分布が 1.1 以下の単分散ポリマーであったことから、成長反応はよく制御されていることがわかった。

これらの結果から、高分子量ピークが生じた原因は、一つの鎖に複数のヘミアセタールエステル結合を有した環状鎖によるものであり、ヘミアセタールエステル結合間のセグメント長の分子量分布が狭いと考えると説明できる。つまり、環状鎖同士が反応して環が融合した「環融合」が重合中に起こっていると考えられる。

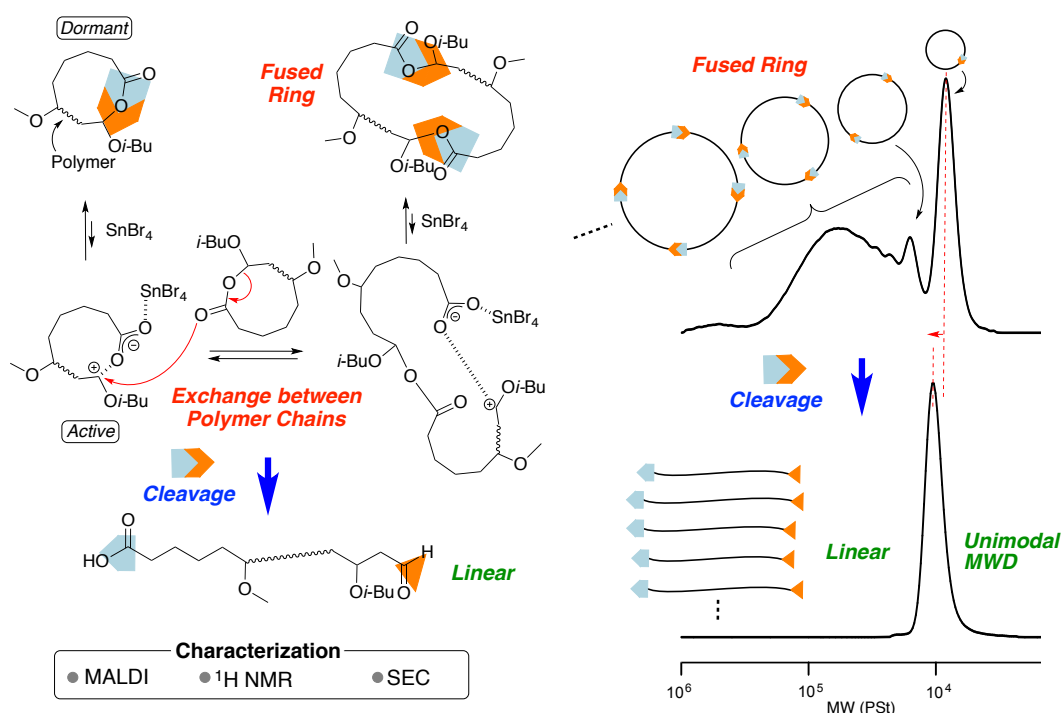


図4 環拡大リビングカチオン重合における環融合

実際に、モノマーと開始剤の比を一定にし、絶対濃度を変化させると、開始剤濃度が増えるにつれて、高分子量側のピークは顕著に多くなり、逆に開始剤濃度を減らすと減少したことから、高分子鎖同士の分子鎖間反応によって、高分子量側ピークが生成していると考えられる。

4. 環拡大ブロック共重合

本重合では環融合は起こるものの、成長反応は不可逆に失活することなく重合が進行していると考えられる。そこで、ブロック共重合を検討した。環拡大ブロック共重合が進行すれば、環状ブロック共重合体が合成できるために、環状形態に由来する相分離挙動などに興味を持たれる。実際に、末端結合法で合成した環状ブロック共重合体の特異な相分離挙動⁴⁾や集合体形成³⁾が報告されている。

ここでは、ハードな高分子鎖を与える環状側鎖ビニルエーテル (TCDVE) とソフトな高分子鎖を与える IBVE を用いて、環拡大ブロック共重合を検討した。TCDVE の消費率が 98% に達した段階で IBVE を添加した。IBVE もスムーズに消費され、高重合率まで重合が進行した。生成ポリマーの SEC 曲線は環融合を示唆する多峰性を示したものの、重合の進行とともにピークトップは高分子量側にシフトし、そのシフトは二段階目の IBVE 重合でも明確に見られた。得られたポリマーの酸性加水分解処理を行うと、第一段階、第二段階いずれでも単峰性の SEC 曲線を示し、極めて狭い分子量分布を与えた。加水分解前後でのピークトップを比較すると、これまで同様に、加水分解後はピークトップが高分子量側にシフトし、排除体積の増加が確認された。すなわち、モノマー添加前後で環状構造を保ったままブロック共重合が進行したことが確認された。さらに、モノマー消費に伴い数平均分子量は各段階で直線的に増加していた。

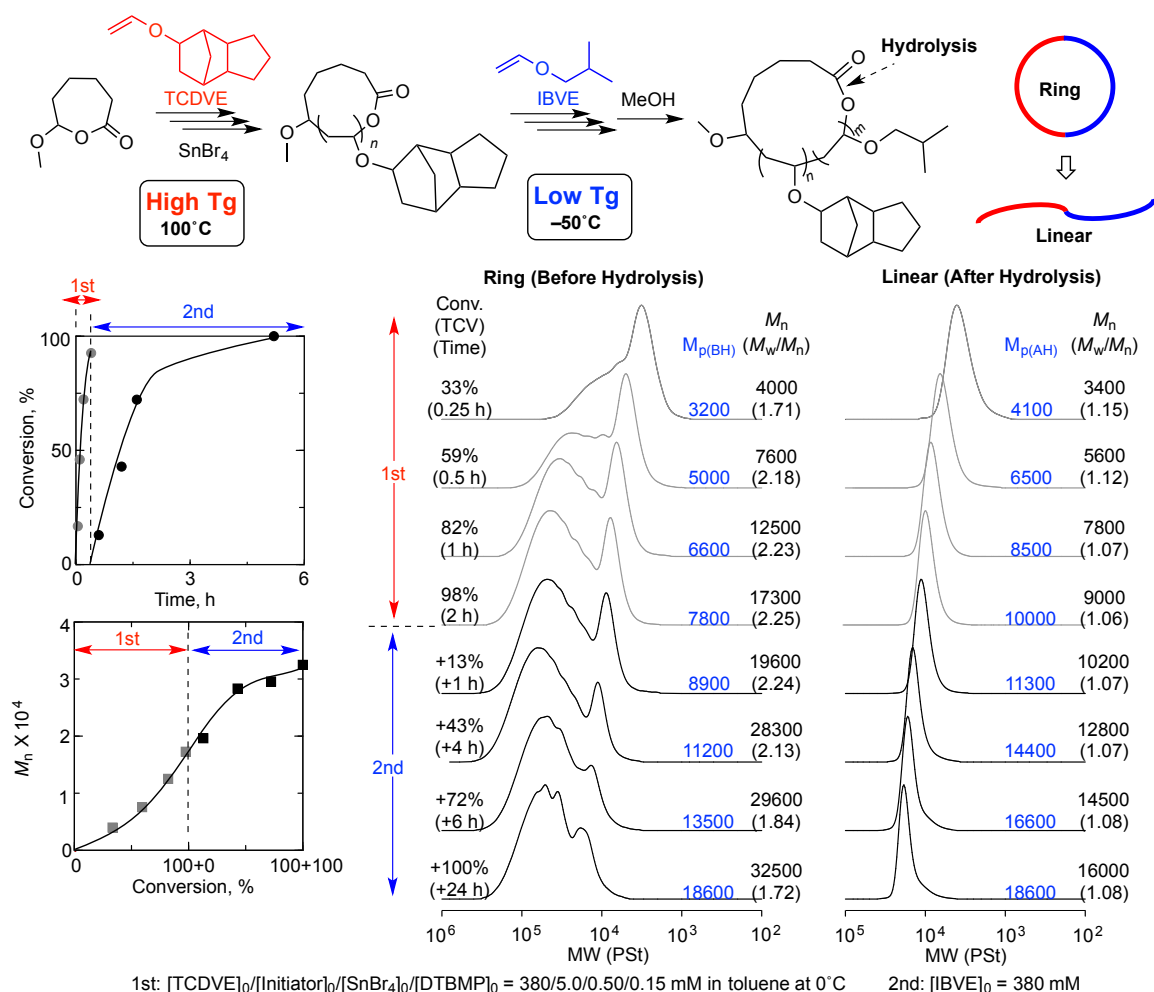


図5 環拡大リビングカチオン重合によるブロック共重合

以上から、環融合が起こるものの、ブロック共重合が可能なほど重合は制御されており、成長種の不可逆な連鎖移動反応や停止反応はほぼ起こっていないことが示された。また、ここで検討したように、性質の異なるポリマーを与えるモノマーであって

も、ブロック共重合が可能であり、このように比較的簡単かつ高選択的に「環状ブロックコポリマー」を合成できる。ここで、環融合が起こるために、生成ポリマーは環状マルチブロックコポリマーになるが、ヘミアセタールエステル結合間のブロック鎖長はよく制御されていると考えられる。

5. 環拡大リビングカチオン重合の展開：環状鎖をベースとする高分子の精密合成

本環拡大リビング重合は、ヘミアセタールエステル結合を維持して重合が進行するために、モノマーとしてはビニルエーテルしか使えないという課題がある。しかし、ビニルエーテルは設計が容易であるために、モノマーの設計を工夫することで、様々な環状鎖をベースとする共重合体の設計に展開できると考えられ、一部は合成が実現している(図6)。これまで直鎖ベースのポリマー鎖で合成されてきたブロック共重合、グラフト共重合、ゲル、などを環状鎖で合成することが可能になると期待される。特にこれまでに環状鎖から直鎖グラフトを生やした共重合体を合成しており、今後の展開が期待される。

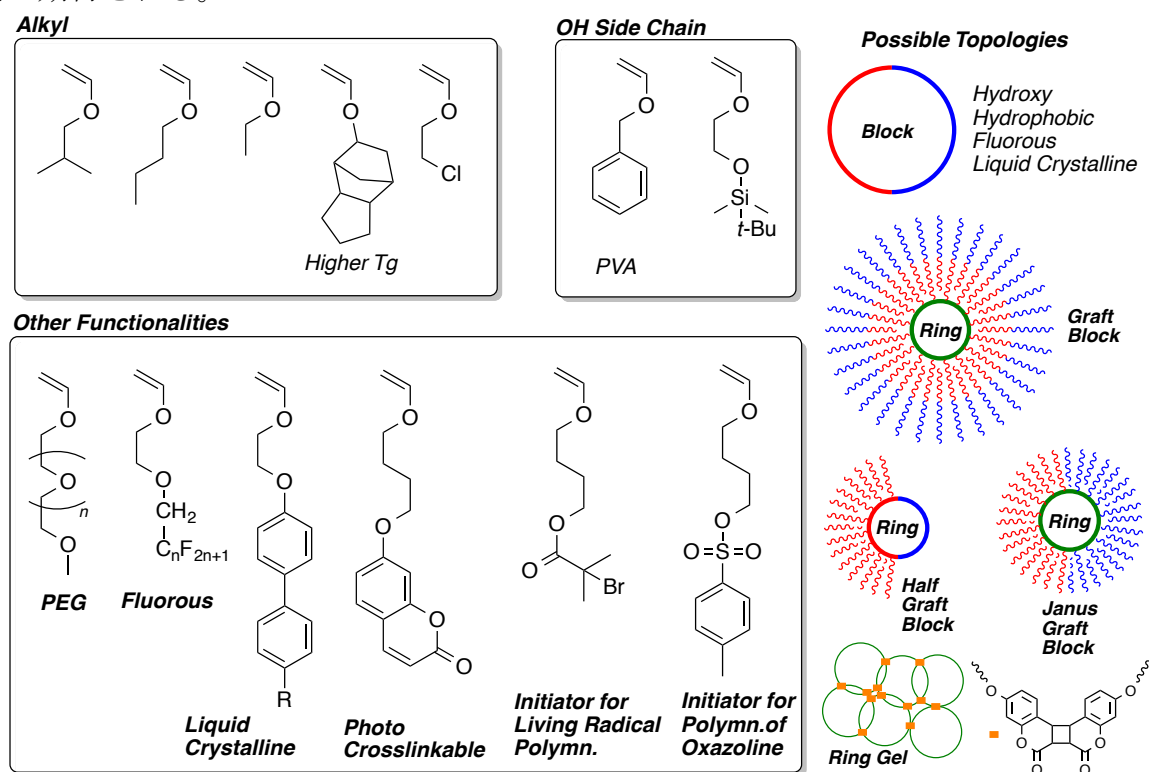


図6 環拡大リビングカチオン重合の展開

6. ヘミアセタールエステル結合の形成による環拡大重合

これまでの重合に用いた環状開始剤 **1** は、環状ケトンの酸化反応を経て合成した。ヘミアセタールエステル結合の別の形成法として、ビニルエーテルとカルボン酸の反応が挙げられる。ここで、両化合物に別の結合形成反応を導入することで環状骨格を形成し、さらに別のリビング重合の開始点を導入できれば、環拡大リビング重合と直

鎖リビング重合の二官能性開始剤へと誘導でき、そこから環状鎖と直鎖からなる「おたまじゃくし型ブロックコポリマー」が合成される。

実際に、メタクリレートに側鎖に有するビニルエーテルと、リビングラジカル重合開始剤を有するカルボン酸を用い、「ヘミアセタールエステル化」と「ラジカル付加反応」を制御することで、環拡大リビング重合と直鎖リビング重合の両開始剤が組み込まれた開始剤 **2** を合成し、そこから両重合を制御することで「おたまじゃくし型ブロックコポリマー」の合成へと展開した。

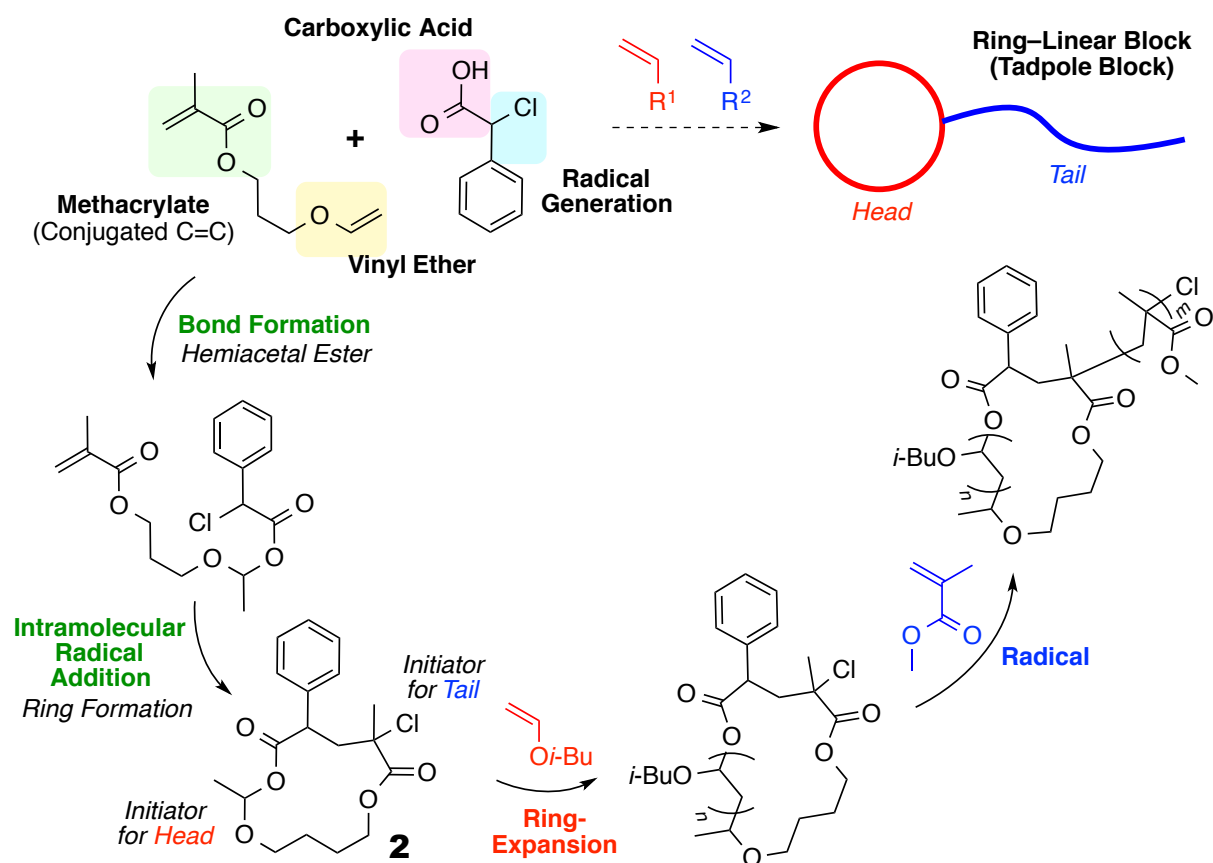


図7 環状鎖と直鎖からなるおたまじゃくし型ブロックコポリマーの合成スキーム

7. まとめと今後の展望

ヘミアセタールエステル結合が組み込まれた環状開始剤を用いて、ビニルエーテルの環拡大リビングカチオン重合を実現した。環状鎖同士が交換連鎖反応することで融合鎖が生じるが、 β 水素脱離などの不可逆な連鎖移動や停止反応はほぼ起こっておらず、直鎖を含まない環状ポリマーの合成が可能であった。ブロック共重合の制御も可能であり、今後は環状ブロック鎖の自己組織化、環状鎖に基づく機能創出の展開が期待される。

参考文献

- 1) B. A. Laurent, S. M. Grayson *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2202 (2009).
- 2) T. Yamamoto, Y. Tezuka *Polym. Chem.*, **2**, 1930 (2011).
- 3) S. Honda, T. Yamamoto, Y. Tezuka *Nat. Commun.*, **4**, 1574 (2013).
- 4) J. E. Poelma, K. Ono, D. Miyajima, T. Aida, K. Satoh, C. J. Hawker *ACS Nano*, **6**, 10845 (2012).
- 5) C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs *Science*, **297**, 2041 (2002).
- 6) D. A. Culkin, W. H. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. R. Balsara, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth *Angew. Chem. Int. Edit.*, **46**, 2627 (2007).
- 7) H. Kammiyada, A. Konishi, M. Ouchi, M. Sawamoto *ACS Macro Lett.*, **2**, 531 (2013).
- 8) H. Kammiyada, M. Ouchi, M. Sawamoto *Macromol. Symp.*, **350 (1)**, 105 (2015).
- 9) 上宮田源, 大内誠, 澤本光男, 高分子論文集, **7**, 468 (2015).

理論・シミュレーションによる高強度・高延伸性を有するゲルの特性解析

古賀 毅・棚橋 耕太郎・田中 碩樹・尾崎 弘人

Tsuyoshi Koga, Kotaro Tanahashi, Hiroki Tanaka, Hiroto Ozaki

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1 はじめに

多くの高分子材料では、分子レベルから巨視的なスケールにわたって階層的に高次構造が形成され、これらが系の物性や機能に大きな影響を与えていると考えられている。このような系の物性を制御し、新たな機能を発現させるためには、一次構造を精密に制御するだけでなく高次構造形成機構とそのダイナミックスの分子論的メカニズムを理解し、制御することが重要である。このような観点から、本研究室では、高分子系における構造形成とダイナミックスに関して統計力学理論および計算機シミュレーションにより研究を行ってきた。

近年、高強度や高延伸性を有する高性能ゲル(スライドラリングゲル、ナノコンポジットゲル、ダブルネットワークゲル、テトラ PEG ゲルなど)の開発が盛んに行われ、その分子論的機構が様々な測定手法を使って詳細に研究されている¹⁾。ゲルの弾性と構造の関係は古くから議論されてきた問題だが、このようなゲル研究の新展開を機に再考が迫られていたり、新しいアイデアが必要とされている課題もたくさんある。

会合系のゲルに関しては、疎水性凝集などにより架橋が形成された従来のゲルとは異なり、架橋点の分岐数(架橋多重度)が厳密に制御されたゲルが報告されている。例えば、両末端に、コラーゲンのように3つ集まり三重らせん構造を形成するブロックを有する単分散テレケリック会合性高分子による熱可逆性ゲルが報告されているが、このゲルの架橋多重度は厳密に3に限定されている²⁾。このような架橋多重度を精密に限定したゲルは、理論との精密な比較が可能となるため、その力学物性やレオロジー特性が実験・理論の両面から精力的に研究されている。

高強度・高延伸性を有するゲルの例としては、伊藤らによって報告された環動ゲルが挙げられる³⁾。環動ゲルの架橋点は高分子鎖に沿って移動することが可能であり、与えられた変形に対して応力を緩和する方向に架橋点が動くことにより特徴的な力学物性を示すことが知られている。

本稿では、これら2種類のゲルを対象に行った理論・シミュレーションによる力学特性や溶媒透過性の解析について紹介する。

2 三重らせん形成により架橋多重度が精密に制御された系

高分子(TR_4T)は、両末端に、コラーゲンのように3つ集まり三重らせん構造を形成するブロックを有する単分散テレケリック会合性高分子である²⁾。従って TR_4T による熱可逆性ゲルの架橋多重度は厳密に3に限定されている。この系ではミドル鎖が399アミノ酸残基と短く、多くのループ鎖が形成されると考えられるので、図1に示すような1本の高分子の両末端が同一架橋点に属するような最小ループを考慮したクラスターを取り扱うことのできる統計力学理論⁴⁾を構築し、計算機シミュレーション、実験との比較を行った。

理論

理論では、この系で生じる架橋点を、ループを形成する架橋点 (L 架橋点) と、異なる 3 つの高分子の末端が集まって形成する架橋点 (M 架橋点) の 2 種類に分類し、系中のクラスターをその内部に存在する L, M 架橋点の数 (それぞれ l, m とする) によって特徴づけ (l, m) -クラスターと呼ぶことにする. $(1, 0)$ -クラスターは 1 官能性高分子とみなすことができ、クラスターを構成する最小単位は未反応高分子と 1 官能性高分子であると考えられる (図 1). このとき高分子と溶媒が別々に準備された状態を基準とし、高分子溶液を得るのに必要な自由エネルギー変化は、

$$\begin{aligned} \beta \Delta F = & \sum_{l,m} N_{l,m} \ln \phi_{l,m} + N_0 \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi) \Omega \\ & + \sum_{(l,m) \neq (2,0)} \Delta_{l,m} N_{l,m} + \Delta_1 N_1 + \Delta_2 N_2 + \Delta F^G \end{aligned} \quad (1)$$

で表される. ここで、 $\beta \equiv 1/k_B T$ であり、 $N_{l,m}$, $\phi_{l,m}$ はそれぞれ (l, m) -クラスターの数と体積分率、 N_0 は溶媒分子数、 χ は Flory の相互作用パラメータを表す. また、 Ω は格子の総数、 ϕ は高分子の体積分率である. $\Delta_{l,m}$ は、 (l, m) -クラスターが形成するときの会合による自由エネルギー変化を表す. クラスター中を含め、系中に N_1 個存在する 1 官能性高分子と、 N_2 個存在する $(2, 0)$ -クラスターについては、未反応高分子から形成するときの自由エネルギー変化を独立に考え、それぞれ Δ_1 , Δ_2 とする. 式 (1) の最後の項はゲル部分による自由エネルギー変化への寄与である. これより (l, m) -クラスターの化学ポテンシャルを求め、クラスター形成の多重平衡条件を課すことで、平衡状態における高分子鎖の状態を温度・濃度の関数として求めることができる.

ゲル化領域においては、弾性に寄与する高分子鎖数を理論的に求め、弾性率を計算することができる. ここで、ネットワークを形成している高分子鎖の中で、弾性に寄与する部分鎖のことを弾性的に有効な鎖という. 弾性有効鎖である条件は、ネットワークの母体を形成している骨組みの中にある隣り合う 2 つの架橋点を繋ぐというだけでは不十分で、たとえば、図 2 に示されるようなダングリング部分は除外して考えなければいけない. 理論的には、有効鎖の判定方法として Scanlan–Case の判定条件が用いられる⁵⁾. ここでは、ネットワーク中の架橋点を指数

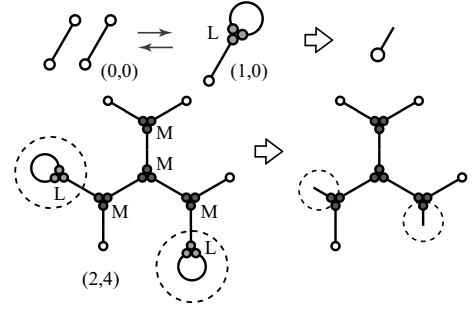


図 1: TR₄T によるクラスターの模式図. 三重らせん構造を形成する末端ブロックを○で表している.

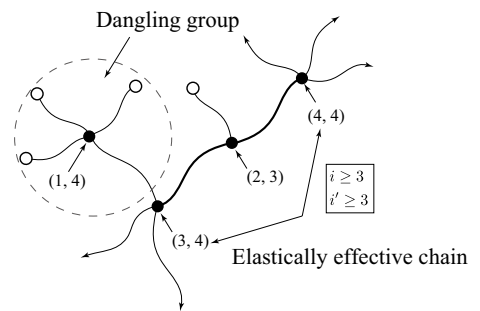


図 2: ネットワーク中のダングリング部分と弾性有効鎖の模式図.

(i, k) で特徴づけることにする．整数 i は架橋点から出ているパスの中でゲルの母体に連結しているものの数を表し，整数 k は架橋点の多重度（結合されている高分子鎖の数）を表す．ネットワーク中のタイプが (i, k) で指定された単位体積当たりの架橋点数を $\mu_{i,k}$ とする．連結パス数 i が 3 以上の架橋点は弾性的に有効な架橋点と呼ばれる．末端が架橋する高分子において，単位体積当たりの弾性的に有効な架橋点の数 μ_{eff} は，

$$\mu_{\text{eff}} = \sum_{k=3}^{\infty} \sum_{i=3}^k \mu_{i,k} \quad (2)$$

と表される．パス数 1 の架橋点は自由端に繋がるものであり，パス数 2 の架橋点は，部分鎖を延長するだけの効果しかないで，これらは有効な架橋点ではない．

Scanlan–Case の判定条件では，任意の部分鎖に注目したとき，その両端の架橋点のパスの数 i と i' がいずれも 3 以上の時に，この部分鎖を弾性的に有効な部分鎖と定義する（図 2）．この条件によると，単位体積当たりの弾性的に有効な鎖の数 ν_{eff} は，

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{k=3}^{\infty} \sum_{i=3}^k i \mu_{i,k} \quad (3)$$

と表すことができる．この弾性有効鎖数濃度 ν_{eff} は，弾性率 G と

$$G = \mathcal{F} \nu_{\text{eff}} k_B T \quad (4)$$

と関係づけられる．ここで， $\mathcal{F}$ はアフィンネットワーク理論を仮定すると 1 で与えられる因子であり，ファントムネットワーク理論を仮定すると，架橋多重度 f の系においては $\mathcal{F} = (1 - 2/f)$ となる^{6,7)}．

シミュレーション

ネットワーク構造を詳細に解析するために，バネ・ビーズモデルを用いたモンテカルロシミュレーションを行った．バネポテンシャルは伸びきりの効果を取り入れた FENE(finitely extensible nonlinear elastic) ポテンシャルを用いた．会合は，3つの末端ビーズがある会合範囲内に存在するとき，系のエネルギーが ε だけ低くなる井戸型ポテンシャルを用いてモデル化した．ここでスケールした温度を $T^* \equiv k_B T / \varepsilon$ と定義する．

シミュレーションにおいて，ゲル化は，シミュレーションボックスの周期境界を 3つの軸全ての方向に越えて繋がるスパンニングクラスターが生じる確率 P_{span} を求めたとき， P_{span} が $1/2$ を超えた状態であると定義した．図 3 は， $\phi = 0.08$ ， $T^* = 0.100$ におけるシミュレーションのスナップショットである．周期境界を越え

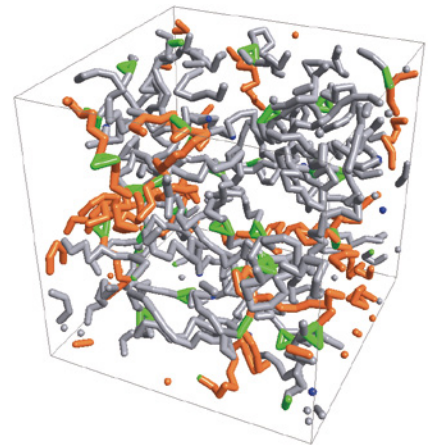


図 3: シミュレーションスナップショット．

て繋がる経路がオレンジ色で示されている。また、この経路を構成する高分子鎖をゲルの母体と定義し、この母体に 3 つの経路で繋がっている架橋点を有効架橋点とすることで、シミュレーションにおいて弾性に寄与する高分子鎖を定義することができる。また、会合ポテンシャルを微分可能なポテンシャルに置き換えて一軸伸長を行うことで、シミュレーションで応力・伸長曲線を計算できる⁸⁾。

結果

理論とシミュレーションで得られた弾性有効鎖数濃度と有効架橋点数濃度の体積分率依存性を図 4 に示す。シンボルはシミュレーション結果を表し、曲線は理論曲線である。これらの結果は良い一致を示し、高濃度側のゲル化が進行する方向に行くに従い、弾性有効鎖数濃度と有効架橋点数濃度の増加がみられた。

シミュレーションで得られた一軸伸長における応力・伸長曲線と Mooney–Rivlin プロットの結果を図 5 と 6 にそれぞれ示す。このときの体積分率と温度は $\phi = 0.08$, $T^* = 0.067$ である。シンボルがシミュレーションによる値であり、点線で表された曲線は、弾性有効鎖数から理論的に計算された値を表している。シミュレーションの結果はアフィンネットワーク理論とファントムネットワーク理論の間にあることが分かる。これは次のように考えることができる。ファントムネットワーク理論では架橋点のゆらぎを考慮することにより弾性率が低下しているが、そこではガウス鎖を仮定しているので、排除体積効果などによるゆらぎの制限がない。しかし、シミュレーションで用いた系では、排除体積効果や鎖の伸びきり効果でゆらぎの効果が抑制されているために、弾性率がファントムネットワーク理論の予測値よりも大きくなっているのである。

また、図 7 に弾性率の実験結果と理論の比較結果を示す。シンボルが実験結果であり、曲線が理論計算で得られた結果である。理論で求めた弾性に寄与する鎖の数と弾性率の関係については、ファントムネットワーク理論の考え方を

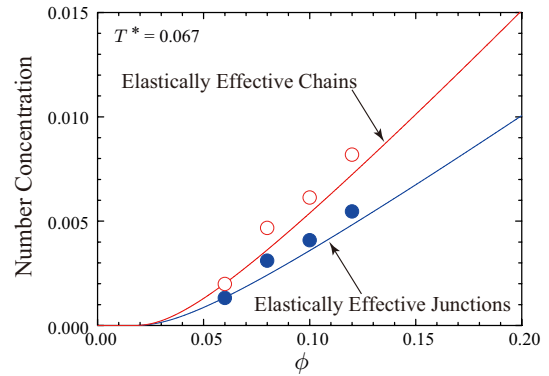


図 4: 理論とシミュレーションで得られた弾性有効鎖数濃度と有効架橋点数濃度の体積分率依存性。

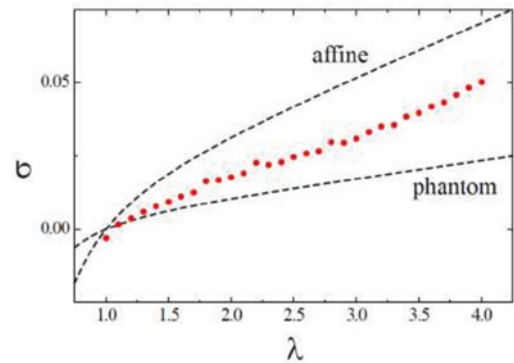


図 5: シミュレーションで得られた一軸伸長下での応力・伸長曲線。

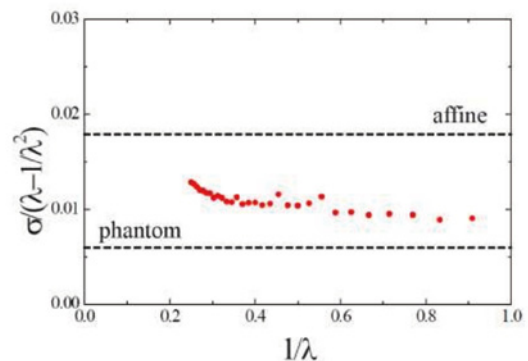


図 6: シミュレーションで得られた一軸伸長下での Mooney–Rivlin プロット。

用いて架橋点の揺らぎの効果を考慮した．理論値と実験結果はよく一致し，ゲル化が進行するに従い弾性率が増加する傾向がみられた．

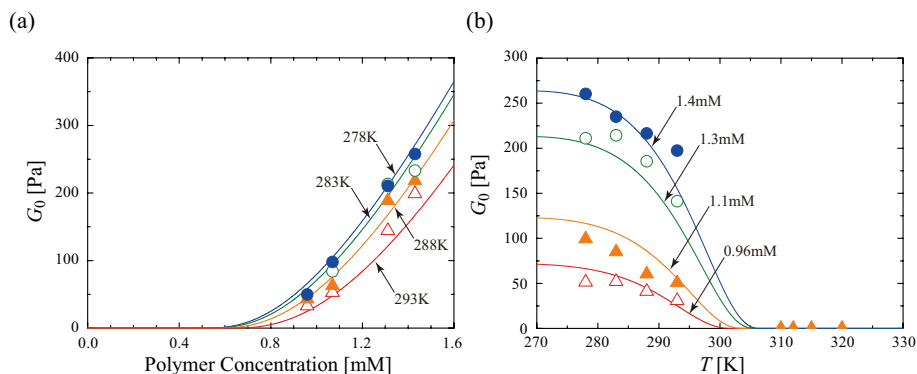


図 7: (a) 弾性率の高分子濃度依存性．異なる温度における実験データと理論計算の結果を重ねてプロットした．(b) 弾性率の温度依存性．

3 環動ゲル

環動ゲルはポリロタキサン中のシクロデキストリン同士を化学結合することで合成され，その架橋点は滑車のように鎖に沿って自由に動くことができる³⁾．このため，環動ゲルは二軸伸張や溶媒透過において環動ゲルは従来の化学ゲルでは見られない物性を示すことが知られている．これらの分子機構を解明するために，分子シミュレーション及び理論を用いて解析を行った^{9,10)}．

二軸伸長

環動ゲルは二軸伸長下で従来のゲルに比べて特徴的な応力・伸長挙動を示すことが実験的に知られている．一般的な化学ゲルによる二段階の二軸伸長の応力・伸長曲線は neo-Hookean モデルから大きく外れるが，環動ゲルの二段階の二軸伸長の応力・伸長曲線は neo-Hookean モデルによって記述することができるということが尾藤らによって報告されている⁹⁾．この傾向が架橋点が主鎖に沿って滑る効果に起因していると考えられるが，それが応力・伸長関係にどのように影響を及ぼすのかを調べるために，架橋点が滑るモデルを用いた分子シミュレーション及び四面体のモデルを用いて解析を行った．

本研究でのシミュレーションモデルの模式図を図 8 に示す．主鎖であるポリエチレングリコール (PEG) 鎖をバネ・ビーズモデルで表し，それをシクロデキストリンを架橋用ビーズで表した．これを非線形バネで主鎖ビーズのプリミティブパスにつなげることで，架橋用ビーズは鎖上を動くことができる．異なるポリマーに属する架橋用ビーズ同士を非線形バネでつなげることで架橋した．このモデルを用いて，BD シミュレーションにより二軸伸長の解析を行った．

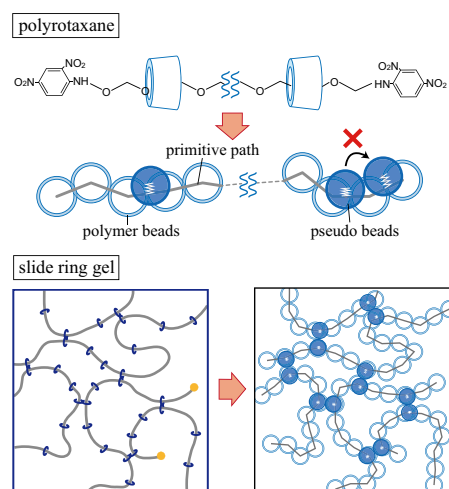


図 8: 仮想ビーズを用いた環動ゲルのモデルの模式図．

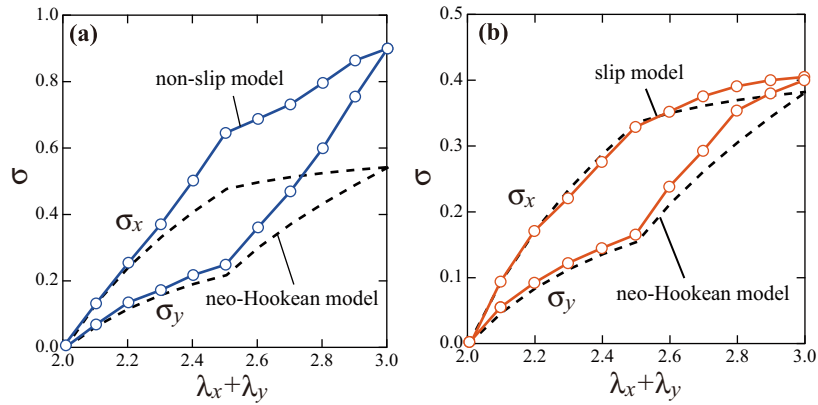


図 9: シミュレーションで得られた二軸伸長下での応力・伸長曲線. (a) は非スリップモデル, (b) はスリップモデルの結果を表す.

図 9 にシミュレーションで得られた二軸伸長下での応力・伸長曲線を示す. (a) は非スリップモデル, (b) はスリップモデルの結果を表す. 非スリップモデルは neo-Hookean モデルから上に外れた形をしており, 一方スリップモデルは neo-Hookean モデルとほぼ同じ形を示した. この傾向は実験の二軸伸長の応力測定の結果とおおよそ一致している.

正四面体の 4 つの頂点にそれぞれの両端が固定されている 2 本の高分子鎖を考える. これら 2 つの高分子鎖の中間点をつなげたモデルを非スリップモデルとする. これら 2 本の鎖を十分に小さい径を持つリングで束ねたモデルをスリップモデルとする. 四面体のモデルにおいて Gauss 鎖と Langevin 鎖を用いた場合の応力をそれぞれ計算した. Gauss 鎖を用いたときは, 非スリップモデル, スリップモデルともに neo-Hookean モデルでよく表せる一方で, Langevin 鎖を用いたときは, 非スリップモデルでは, 鎖のセグメント数 n を小さくすると鎖の伸びきり効果により, 応力の曲線は neo-Hookean モデルから大きく上方向にずれることが分かった (図 10). このとき, スリップモデルでは, n が変化しても応力はほとんど変わらず, 架橋点が滑ることで伸びきりの力が大きくかかる状況を回避していると考えられ, このためスリップモデルでは, neo-Hookean モデルと同じ結果が導かれると考えられる.

溶媒透過性

化学ゲル膜を透過する溶媒の流速 v は加えた圧力勾配 $\Delta p/d$ (試料幅 d における圧力降下 Δp) に比例し, これは Darcy の法則として知られている. しかし近年, 環動ゲル膜に圧力をかけて溶媒透過速度 v

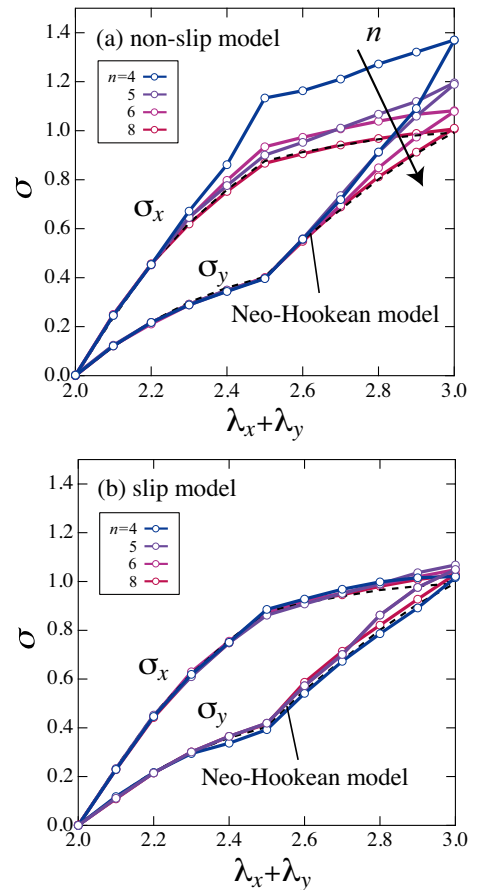


図 10: Langevin 鎖を仮定した四面体モデルから得られた応力・伸長曲線. (a) は非スリップモデル, (b) はスリップモデルの結果を表す.

を測定すると、特定の圧力を境に流速 v の圧力勾配 $\Delta p/d$ に対する傾きが急激に増加し、流速の圧力勾配依存性が転移する挙動が実験で報告されている¹⁰⁾。このような現象を分子論的な観点から考察するために、環動ゲルと溶媒をモデル化して散逸粒子動力学法による分子シミュレーションを行った。

系中のゲルの架橋率 α を変えて、圧力勾配 $\Delta p/d$ に対する流速 v の依存性を計算した (図 11)。なお、架橋率 α は仮想ビーズのうち架橋しているビーズの割合である。図 11 では、圧力勾配の低い領域では流速 v は圧力勾配に比例しているが、ある圧力勾配 $\Delta p_c/d$ よりも圧力勾配が高い領域では流速が急激に増加し、さらに圧力勾配が高い領域では流速は再び圧力勾配に比例しており、実験で見られる流速の圧力依存性の転移を再現することができた。

シミュレーションのスナップショットで鎖の構造を確認すると、転移後には転移前には見られない穴のあいた構造が見られた (図 12)。つまり、スリップモデルでは圧力の増加に従って架橋点が主鎖に沿って滑ることにより、ネットワークの構造を変化させて流路を形成し、溶媒の透過を促進していると考えられる。

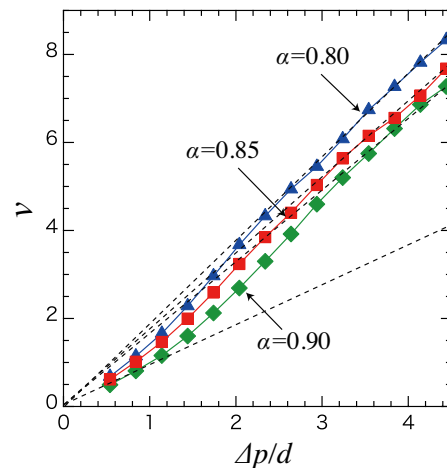
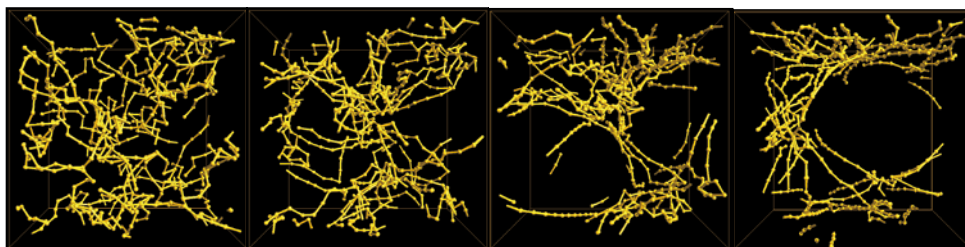


図 11: 圧力勾配 $\Delta p/d$ に対する流速 v の依存性。

chain conformation



solvent velocity

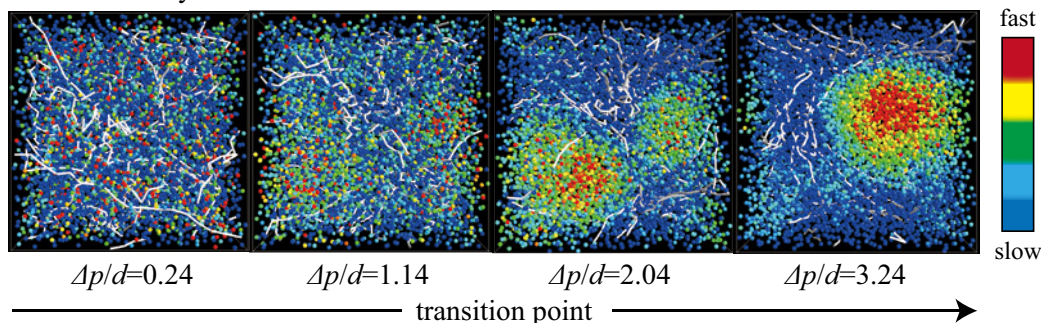


図 12: シミュレーションスナップショット。

4 まとめ

本稿では、架橋多重度が厳密に制御された物理ゲルと環動ゲルについて、統計力学理論と分子シミュレーションによる力学物性や溶媒透過性に関する解析結果を紹介した。特に、分子シミュレーション法を用いることにより、実験的には直接的な測定が困難なネットワークの構造に関する情報（パーコレーション確率、弾性有効鎖数、弾性有効鎖長など）を得ることが可能であり、これによりネットワークの構造と弾性の関係を分子論的に精密に議論できることを示した。

ここで用いた方法論は、モデル化を工夫することで、最近注目されている他の高性能ゲル（ナノコンポジットゲル、テトラ PEG ゲルなど）にも適用可能であるので、今後本研究で用いた方法論を拡張することによって、様々な高性能ゲルの分子論的機構が解明されると期待される。

文献

- 1) ゲルテクノロジーハンドブック, 監修 中野義夫, NTS (2014).
- 2) P. J. Skrzyszewska, F. A. de Wolf, M. W. Werten, A. P. Moers, M. A. C. Stuart, and J. van der Gucht, *Soft Matter*, **5**, 2057 (2009).
- 3) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001).
- 4) F. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Macromolecules*, **27**, 3943 (1994).
- 5) J. Scanlan, *J. Polym. Sci.*, **43**, 501(1960); L. C. Case, *J. Polym. Sci.*, **45**, 397 (1960).
- 6) H. M. James and E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **11**, 455 (1943).
- 7) P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press (1953).
- 8) 古賀 毅, 「化学架橋ゲルのシミュレーション」, ゲルテクノロジーハンドブック, 監修 中野義夫, 327, NTS (2014).
- 9) Y. Bitoh, N. Akuzawa, K. Urayama, T. Takigawa, M. Kidowaki, and K. Ito, *Macromolecules*, **44**, 8661 (2011).
- 10) C. Katsuno, A. Konda, K. Urayama, T. Takigawa, M. Kidowaki, and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2013).

準二定数理論の適用限界に関する一考察¹⁾

吉崎 武尚・井田 大地

T. Yoshizaki, D. Ida

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

稀薄溶液中における屈曲性高分子の平均的な大きさを表す平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ は、Flory の提案²⁾ に則り、分子内排除体積のない非摂動鎖の $\langle S^2 \rangle$ を表す $\langle S^2 \rangle_0$ と、排除体積効果による $\langle S^2 \rangle_0$ からのずれを表す回転半径膨張因子 α_S の平方の積で書かれる。

$$\langle S^2 \rangle = \langle S^2 \rangle_0 \alpha_S^2 \quad (1)$$

また、高分子の分子量 M が十分大きく、 $\sqrt{\langle S^2 \rangle_0}$ (図1の大きな円は $\sqrt{\langle S^2 \rangle_0}$ を半径とする) に比べてそれを構成する繰返し単位の間働く相互作用が及ぶ範囲 (図1の小さい円) が十分小さい場合、 α_S を排除体積パラメタ z のみの関数とする二定数理論³⁾ が成立する。二定数理論は、 M の十分大きい高分子鎖の記述に適したガウス鎖モデルに基づいているため、鎖の固さや局所形態の影響が大きくなる M の小さい高分子には適用できないので、それらの影響を考慮して二定数理論から準二定数理論⁴⁾ に拡張する必要がある。

二定数理論における z は次のように定義される。

$$z = [4\pi \langle S^2 \rangle_0]^{-3/2} n^2 \beta \quad (2)$$

ここで、 n はガウス鎖を構成する統計セグメントの数であり、 β は一つの統計セグメントが存在することによって他の統計セグメントが入り込めない領域の体積の目安となる2体クラスター積分である。したがって、 z は1本の屈曲性高分子鎖内の総排除体積 ($\propto \frac{1}{2} n^2 \beta$) と非摂動鎖が占める体積 ($\propto \frac{4\pi}{3} \langle S^2 \rangle_0^{3/2}$) の比に相当する無次元量である。

屈曲性高分子であっても鎖は局所的には曲がり難く、 M が小さくなると高分子鎖内の二つの繰返し単位が重なり合う確率はガウス鎖モデルで予想されるより小さくなるので、二定数理論は適用できない。そのような鎖の固さの影響は、 z の代りに、みみず鎖あるいはらせんみみず鎖モデルに基づき次のように定義された修正排除体積パラメタ $\tilde{z}$ を用いる準二定数理論で説明できる。

$$\tilde{z} = f(\lambda L) z \quad (3)$$

$\tilde{z}$ は、モデル鎖の長さ L を鎖の固さを表す剛直性パラメタ λ^{-1} で割った還元鎖長 λL の関数 $f(\lambda L)$ を用いて z をスケールした量である。 λL が0から大きくなると $f(\lambda L)$ は0から単調に増大し、 λL が無限大で1に漸近するので、 $\lambda L \rightarrow 0$ の剛直鎖極限では $\tilde{z} = 0$ となり、分子内排除体積効果は消え、一方 $\lambda L \rightarrow \infty$ のガウス鎖 (ランダムコイル) 極限では $\tilde{z} = z$ となり、二定数理論の結果に一致する。



図1. セグメント間相互作用の及ぶ範囲

図2に示したように、多くの典型的屈曲性高分子の α_S^2 は $\tilde{z}$ の普遍関数で表され、その挙動は実線で示した準二定数理論で完全に記述できる。図に示した実験データは、繰返し単位の間 van der Waals 型の短距離相互作用が働くと考えられる、溶質高分子、溶媒ともに極性の余り大きくない系に関するものである。この結果は、漸近則として二定数理論を含む準二定数理論の、繰返し単位の間働く相互作用の及ぶ範囲が小さい場合の妥当性を保証するものであるが、静電相互作用のように遠距離に及ぶ場合の妥当性まで保証するものではない。相互作用が遠距離まで及ぶようになると、何れ準二定数理論が適用できなくなることが予想されるが、この考察ではセグメント間に遮蔽クーロン相互作用が働く離散みみず鎖モデルを用いた Monte Carlo (MC) シミュレーションの結果に基づいて準二定数理論の適用限界を明らかにする。

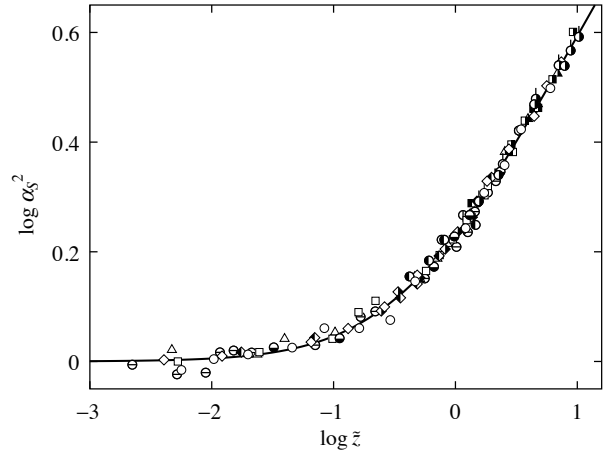


図 2. α_S^2 対 $\tilde{z}$ 両対数プロット

2. モデル

排除体積のない非摂動鎖を記述するモデルとして Frank-Kamenetskii ら⁴⁾ によって提案された離散みみず鎖モデルを用いる。それは一端から順に $0, 1, 2, \dots, n$ と番号付けした $n+1$ 個のビーズを長さ l の結合ベクトルで順次繋いだもので、 $i-1$ 番目のビーズから i 番目のビーズへの結合ベクトルを $\mathbf{l}_i$ とし、 $\mathbf{l}_{i-1}$ と $\mathbf{l}_i$ のなす角を Θ_i とすると、鎖の形態は $\{\Theta_{n-1}\} = (\Theta_2, \Theta_3, \dots, \Theta_n)$ で指定でき、鎖のポテンシャルエネルギー U_0 は $\{\Theta_{n-1}\}$ を用いて次のように与えられる。

$$U_0(\{\Theta_{n-1}\}) = \frac{\alpha}{2} \sum_{i=2}^n \Theta_i^2 \quad (4)$$

ここで、 α は曲げの弾性定数であり、対応する（連続）みみず鎖モデルの剛直性パラメタ λ^{-1} および持続長 $q (= \frac{1}{2}\lambda^{-1})$ と一意的に対応する。

排除体積ポテンシャルエネルギー U_e は、ビーズ間距離 R_{ij} の関数であるペア・ポテンシャル $u(R_{ij})$ の和として次のように書かれる。

$$U_e(\{\mathbf{l}_{n-1}\}) = \sum_{i=0}^{n-2} \sum_{j=i+2}^n u(R_{ij}) \quad (5)$$

$u(R_{ij})$ としては、非イオン性の場合に対応して Lennard-Jones (LJ) 6-12 ポテンシャルと、イオン性の場合に対応して剛体球殻を持つ遮蔽クーロンポテンシャルの二つを考える。LJ ポテンシャル¹⁾ は衝突直径 σ_0 とポテンシャルエネルギーの最小値 ϵ で特定されるが、 $\sigma_0 = l$ とし、 ϵ の代りに還元温度 $T^* = k_B T / \epsilon$ を用いる。ここで、 k_B は Boltzmann 定

数, T は絶対温度である. また, 遮蔽クーロンポテンシャルは次のように与えられる.

$$\begin{aligned} \frac{u(R)}{k_B T} &= \infty & \text{for } 0 \leq R < d_b \\ &= \frac{n_e^2 l_B}{l_D} \frac{e^{-R/l_D}}{R/l_D} & \text{for } d_b \leq R \end{aligned} \quad (6)$$

ここで, d_b は剛体球殻の直径, n_e はビーズ当りの有効素電荷数, l_B は Bjerrum 長, l_D は Debye 長である. 具体的には 25 °C における 1-1 電解質の水溶液系を考えるので, その場合 $l_B = 7.158 \text{ \AA}$ であり l_D は添加塩のモル濃度 c を用いて $l_D = 3.038c^{-1/2} \text{ \AA}$ で与えられる.

3. 結果と考察

非摂動状態の決定 (LJ ポテンシャル) 繰返し単位間の相互作用が遠距離まで及ぶようになると, 高分子鎖の局所的な固さにも影響する. したがって, イオン性高分子溶液の場合, c の変化に伴い l_D が変化すると β のみならず q も同時に変化する. その場合, 非イオン性高分子のように排除体積のない Θ 状態における q を決定し, それを基準として摂動状態における β を評価することはできず, ある c における q と β を同時に評価しなければならない. 実験的には $\langle S^2 \rangle$ あるいは固有粘度いずれかのデータを対応する非摂動みみず鎖理論と準二定数理論を組み合わせる解析して q と β を評価することになるが, 得られる値の誤差が大きいため, 明確な結論を導くのは困難であることが多い. そこで, 次のように定義される結合相関関数 $C(p)$,

$$C(p) = \frac{1}{(n-p)l^2} \sum_{i=1}^{n-p} \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_{i+p} \rangle \quad (7)$$

を決定し, それを次の関係式を用いて解析することで, 先ずは q のみを評価する.

$$\ln C(p) = -\frac{l}{q} p \quad (8)$$

続いて, 得られた q の値を用いて $\langle S^2 \rangle$ のデータから α_S^2 を評価し, 準二定数理論と比較する.

イオン性高分子溶液の系を考える前に, 準二定数理論の妥当性が確認されている非イオン性高分子溶液の系 (図 2) に対して上記の手法を試してみる. 図 3 に $T^* = 3.9$ (●), 3.97 (○), 4.0 (△), 4.5 (▷), 5.0 (▽), 8.0 (◁) の LJ ポテンシャルを持つ $n = 100$ の離散みみず鎖の $\ln C(p)$ 対 p プロットを示す. 図より, T^* に依らず各プロットの初期傾斜が実線に従い, 調べた T^* の範囲で q の値が T^* に依存しないことが確認できる. 実線の傾斜 -0.76 から $q = 1.32l$ が得られる.

$n = 10 \sim 10^3$ の範囲における $\langle S^2 \rangle$ の結果から, $T^* = 3.97$ のとき n が大きくな

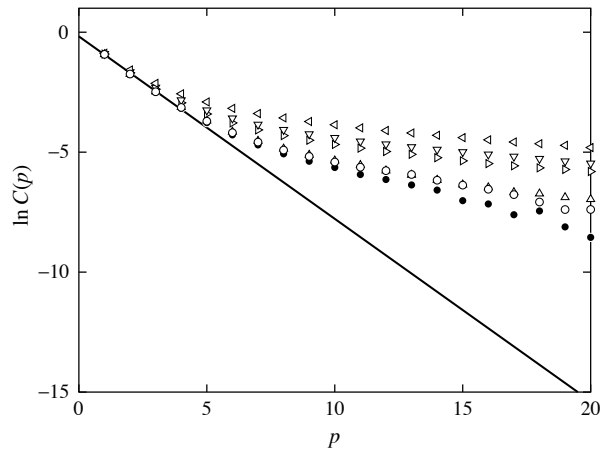


図 3. LJ ポテンシャルの場合の $\ln C(p)$ 対 p プロット

ると $\langle S^2 \rangle/n$ が n に依存しない一定値に漸近することが分かったので、その時の値を $\langle S^2 \rangle_0$ として式 (1) を用いて評価した α_S^2 の n に対する両対数プロットを図 4 に示す。図中、データ点を表す印の意味は図 3 と同じであり、実線は最適な準二定数理論値を表す。各理論値に付けた数字は排除体積強度 $B = \beta/l^2$ と $2q = \lambda^{-1}$ の比 $B/2q$ の値を表す。各 T^* におけるデータ点の挙動は準二定数理論によって完全に説明されており、非イオン性高分子溶液の系に対する準二定数理論の妥当性を示す図 2 の結果を支持する。

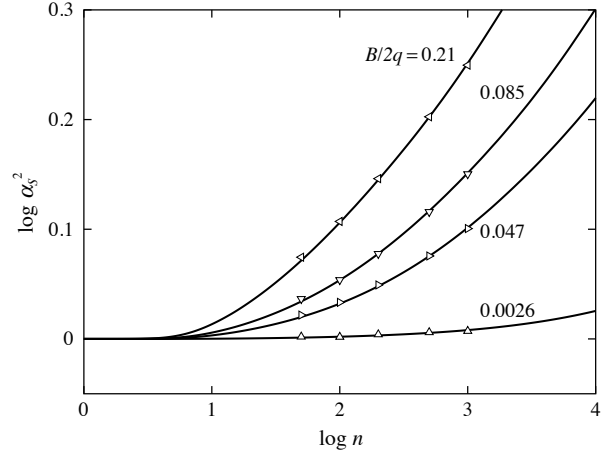


図 4. LJ ポテンシャルの場合の α_S^2 対 n 両対数プロット

イオン性高分子溶液 イオン性高分子水溶液の系として、実際に実験が行われているヒアルロン酸ナトリウムの NaCl を添加塩とする水溶液⁶⁾ とポリスチレンスルホン酸ナトリウムの NaCl を添加塩とする水溶液⁷⁾ に対応する MC シミュレーションを行い、 q と B の l_D (添加塩モル濃度 c) 依存性を調べた。

図 5 にヒアルロン酸ナトリウムに対応する $n = 100$ の離散みみず鎖に関する $l_D/l = 0.304$ ($\circ$), 0.430 ($\diamond$), 0.961 ($\triangle$), 1.36 ($\triangleright$), 2.15 (∇) の時の MC 結果から評価した α_S^2 の n に対する両対数プロットを示す。図中の実線は最適な準二定数理論値を、それらに付けた数字は $B/2q$ の値を表す。 c が大きく $B/2q$ が小さい場合のデータ点の挙動は準二定数理論によって説明できるが、 c が小さくなり $B/2q$ が大きくなると MC 結果が理論で説明できなくなる。非摂動鎖の持続長 q_0 に比べて l_D が大きくなると準二定数理論は破綻し、MC 結果から l_D/q_0 の上限を見積もったところ ~ 0.2 であった。

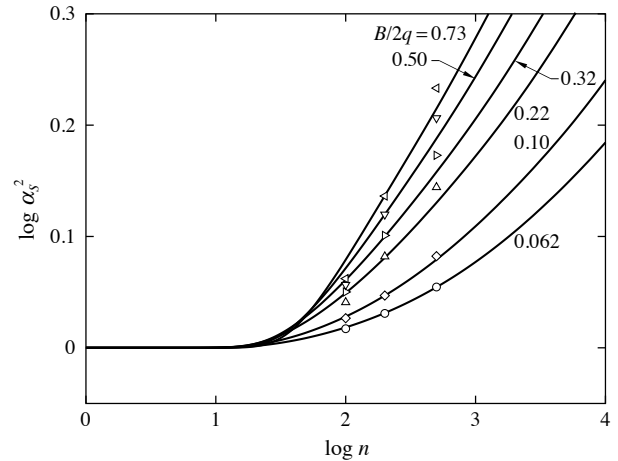


図 5. ヒアルロン酸ナトリウム水溶液に対応する MC シミュレーションの α_S^2 対 n 両対数プロット

文献

- 1) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, and D. Ida, *J. Chem. Phys.*, **139**, 204902 (2013).
- 2) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953; *J. Chem. Phys.*, **17**, 303 (1949).
- 3) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Harper & Row, New York, 1971. Its electronic edition is available on-line at the URL: <http://hdl.handle.net/2433/50527>
- 4) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," 2nd ed., Springer, Berlin, 2016.
- 5) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Likashin, V. V. Anshelevich, and A. V. Vologodskii, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **2**, 1005 (1985).
- 6) K. Hayashi, K. Tsutsumi, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Polym. J.*, **28**, 922 (1996).
- 7) Y. Iwamoto, E. Hirose, and T. Norisuye, *Polym. J.*, **32**, 428 (2000).

免疫細胞マクロファージの一酸化窒素可視化のための高分子ミセルの作製

田畑 泰彦、達富 幹生、城 潤一郎

Yasuhiko TABATA, Mikio TATSUTOMI, Jun-ichiro JO

京都大学再生医科学研究所 生体材料学分野

1. 緒言

炎症は、組織が傷害された時に起こる生体応答である。最近、炎症状態が病態進行や組織再生過程に影響を与えることが明らかとなってきた[1]。そこで、効率的な病気の治療や組織再生誘導を行うためには、炎症状態を生体内で細胞あるいは分子レベルで可視化する技術の開発が必要となる。マクロファージは免疫細胞の1つであり、炎症の促進と抑制に関与する分子を産生、炎症状態を制御している[2]。すなわち、マクロファージが産生するこれらの分子を体内で可視化することで、炎症状態を可視化することができると考えられる。

本研究では、炎症時に産生される一酸化窒素(NO)に着目した。NOは、炎症時に産生されるほか、血管収縮因子や神経伝達物質として働く[3-7]。炎症時に産生されるNO濃度は、他の生理状態で他の細胞から産生されるNO濃度よりも高い。このことから、NOは炎症状態の可視化のための分子として有用であると考えられる。

現在、NO検出には蛍光プローブ(ジアミノロードミン、DAR-4M)などが用いられている[8]。しかしながら、DAR-4Mは難水溶性の低分子化合物であり、その生体内利用において開発の余地が残されている。すなわち、DAR-4Mを体内利用するためには、DAR-4Mを水可溶化するとともに、NOを産生するマクロファージへ効率よく取り込ませる材料設計が必要である。高分子ミセルは、難水溶性低分子化合物を水可溶化し、その体内安定性を向上させることが可能である。加えて、ゼラチンは、生体吸収性高分子の1つであり、その微粒子がマクロファージへ効率よく取り込まれることが示されている[9]。そこで本研究では、ゼラチンへ疎水基を導入することによって、ゼラチンを外殻にもつ高分子ミセルをデザインした[10]。このゼラチンミセルを用いてDAR-4Mを内包、水可溶化した(図1)。得られたDAR-4M内包ゼラチンミセルの物理化学的性質を評価するとともに、培養細胞および実験動物を用いて、そのNO可視化能を検証した。

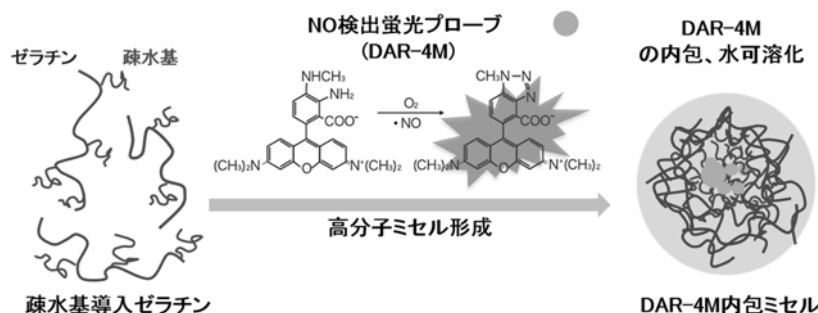


図1. 本研究の概要

2. 実験方法

2.1 疎水基導入ゼラチンの作製

ゼラチン（平均分子量：10,000、等電点 5.0、新田ゼラチン株式会社より供与）1.0 g を脱水ジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解した。このゼラチン溶液へ、活性化エステル基の N-ヒドロキシスクシンイミド（NHS）が修飾されたジステアロイルフォスファチジルエタノールアミン（DSPE-NHS、日油株式会社製）の DMSO 溶液を加えた。この混合溶液を、室温、一晚の条件で攪拌することで、DSPE-NHS とゼラチンのアミノ基とを反応させた。反応溶液を蒸留水に対して 48 時間透析後、遠心分離（8,000 rpm, 10 min, 25 °C）によって水可溶画分を回収、凍結乾燥し、DSPE 導入ゼラチンを得た。DSPE-NHS の添加量を変化させることによって、導入率の異なる DSPE 導入ゼラチンを作製した。

2.2 DAR-4M 内包ミセルの作製

DSPE 導入ゼラチン（20 mg）と DAR-4M（8.4 µg）とを DMSO（5 ml）中で 1 時間、室温で混合した。この混合液を蒸留水に対して 72 時間透析した。遠心分離（8,000 rpm, 10 min, 25 °C）で得た水可溶画分を凍結乾燥することにより、DAR-4M が内包されたゼラチンミセル（DAR-4M 内包ミセル）を得た。

2.3 疎水基導入ゼラチンおよび DAR-4M 内包ミセルの物理化学的性質の評価

ゼラチンへの疎水基の導入率は、導入反応によるゼラチンのアミノ基の減少量をフルオレスカミンで測定することで算出した[11]。疎水基導入ゼラチンの臨界ミセル濃度（CMC）は蛍光物質ピレンを用いた蛍光強度測定にて算出した[12]。

DAR-4M 内包ミセルの見かけのサイズは動的光散乱を用いて測定した。DAR-4M 内包ミセルを DMSO で溶解後、DAR-4M 由来の吸光度を測定することによって、DAR-4M 内包量を算出した。以降の実験では、DAR-4M の内包量が最も高かったミセル（表 1、DSPE-10）を用いた。NO ドナーであるニトロプルシドを DAR-4M 内包ミセルへ添加し、その前後の蛍光強度の変化を測定することで、DAR-4M 内包ミセルの NO 応答性を評価した。

2.4 培養細胞を用いた DAR-4M 内包ミセルの生物機能の評価

培養細胞として、マウスマクロファージ様細胞株 RAW264.7 細胞を用い、ウシ胎児血清（FCS, 10 vol%）を含むダルベッコ改変イーグル培地（DMEM）で培養した。RAW264.7 細胞をガラスボトムディッシュに 1.0×10^5 cells/cm² の濃度で播種した。播種 24 時間後、リポ多糖（LPS, 100 ng/ml）を含む DMEM でさらに 24 時間培養し、NO を産生するマクロファージを得た。コントロールとして、LPS を含まない DMEM で培養したマクロファージを用いた。培養液を FCS の含まない DMEM へ交換後、種々の DAR-4M 濃度をもつ DAR-4M 内包ミセルを培養液に添加した。培養 1 時間後、共焦点レーザー走査型顕微鏡を用いて、観察と蛍光強度の定量を行った。

2.5 実験動物を用いた DAR-4M 内包ミセルの生物機能の評価

BALB/c マウス（オス、9 週齢）へ、アリストロキア酸（5 mg/kg）を腹腔内へ単回投与し、急性腎炎モデルマウスを作製した。コントロールとして、リン酸緩衝生理食塩水（PBS, pH7.4）を腹腔内投与したマウスを用いた。アリストロキア酸の投与 1、4、

7、21、および35日後、4 nmole の DAR-4M あるいは DAR-4M 内包ミセルを尾静脈内へ投与し、1 時間後にマウスを犠牲死させた。マウスから腎臓を単離し、蛍光イメージング装置 (IVIS SPECTRUM、京都大学放射線同位元素総合センター所有) による撮影を行った。また、単離した腎臓を酵素処理して細胞を抽出した。フローサイトメーターを用いて、抽出細胞群中における CD11b 陽性細胞 (マクロファージ) の割合を算出した。

3. 結果と考察

3.1 疎水基導入ゼラチンおよび DAR-4M 内包ミセルの物理化学的性質

表 1 に、疎水基導入ゼラチンおよび DAR-4M 内包ミセルの物理化学的性質を示す。DSPE-NHS の添加量が増加するにつれて、DSPE 導入率は増加した。得られた DSPE 導入ゼラチンは、CMC を示し、それ自身にミセル形成能をもつことがわかった。これは、親水性のゼラチン分子に疎水性の DSPE フラグメントが導入されることによって、界面活性をもつ DSPE 導入ゼラチンが得られたことを示している。高い DSPE 導入率をもつゼラチンを用いることによって、高い DAR-4M 内包率をもつミセルが得られた。これは、ゼラチン鎖へ導入された DSPE との疎水性相互作用により、より多くの難水溶性 DAR-4M がミセル内に担持されたためと考えられる。また、DAR-4M 内包ミセルのサイズは 100 nm 前後であった。以降の実験では、DAR-4M の内包量が最も高かったミセル (DSPE-10) を用いた。

表 1. DSPE導入ゼラチンおよびDAR-4M内包ミセルの物理化学的性質

試料名	DSPE導入ゼラチン			DAR-4M内包ミセル	
	DSPE-NHS 添加量 (mole/mole gelatin)	DSPE導入率 (%mole/mole gelatin)	臨界ミセル濃度 (μ g/ml)	DAR-4M 水可溶化量 (mmole/mole gelatin)	サイズ (nm)
DSPE-1	1	18.5 $\pm$ 1.8 ^{a)}	11.4 $\pm$ 0.2 ^{a)}	21.8 $\pm$ 4.9 ^{a)}	30.4 $\pm$ 9.1 ^{a)}
DSPE-3	3	46.6 $\pm$ 3.6	9.4 $\pm$ 0.2	42.4 $\pm$ 5.0	80.8 $\pm$ 32
DSPE-5	5	75.2 $\pm$ 2.5	4.7 $\pm$ 0.1	48.5 $\pm$ 5.2	124 $\pm$ 44
DSPE-10	10	100 $\pm$ 4.1	3.3 $\pm$ 0.1	65.2 $\pm$ 5.3	105 $\pm$ 35

^{a)} Mean $\pm$ SD

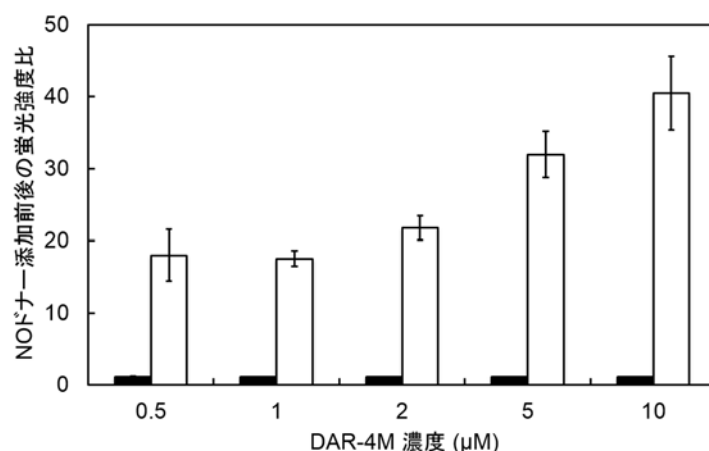


図 2. DAR-4M 水溶液 (■) あるいは内包ミセル (□) の NO 応答性

図2は、種々の DAR-4M 濃度をもつ水溶液あるいは内包ミセルの NO 応答性の結果である。DAR-4M 内包ミセルの NO 応答性は、DAR-4M 水溶液よりも弱かった。これは、内包ミセルにおいては、DAR-4M がミセルの内部へ担持されており、ミセル外殻のゼラチン鎖の立体障害により NO と効率的に反応できなかったためと考えられる。

3.2 DAR-4M 内包ミセルの生物機能

図3に、DAR-4M 水溶液あるいは内包ミセルを添加したマクロファージの蛍光観察像（図3A）および蛍光強度（図3B）を示す。LPS 刺激していないマクロファージに DAR-4M 内包ミセルを添加培養した場合には、DAR-4M の蛍光は見られなかった。これに対して、LPS 刺激したマクロファージに DAR-4M 内包ミセルを添加培養すると、DAR-4M の蛍光が検出された。DAR-4M 水溶液あるいはゼラチンミセルとの混合溶液を添加培養したときにも同様の応答が認められた。DAR-4M 内包ミセルが、培養細胞において高い NO 応答を示した理由は、(1)DAR-4M が外殻にゼラチン鎖をもつミセル内に内包されることによって、NO を産生しているマクロファージに効率的に取り込まれたため、(2)取り込まれた DAR-4M 内包ミセルが細胞内に存在する酵素などによって分解され、放出された DAR-4M が細胞内で産生されている NO と反応したためと考えられる。

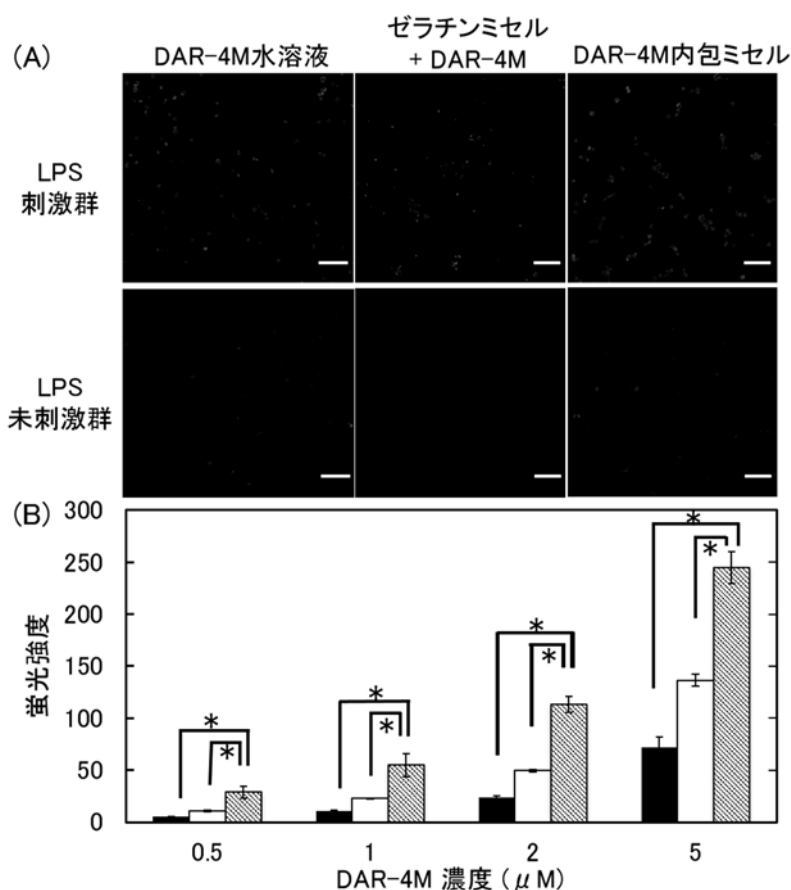


図3. (A)DAR-4M 水溶液、ゼラチンミセルと DAR-4M の混合液、および DAR-4M 内包ミセルをマクロファージへ添加 1 時間後の蛍光観察像。Bar:50 μm 。(B) 種々の濃度の DAR-4M 水溶液 (■)、ゼラチンミセルと DAR-4M の混合液 (□)、および DAR-4M 内包ミセルをマクロファージへ添加 1 時間後の蛍光強度 (▨)。* $p < 0.05$; 他の群に対して有意差あり。

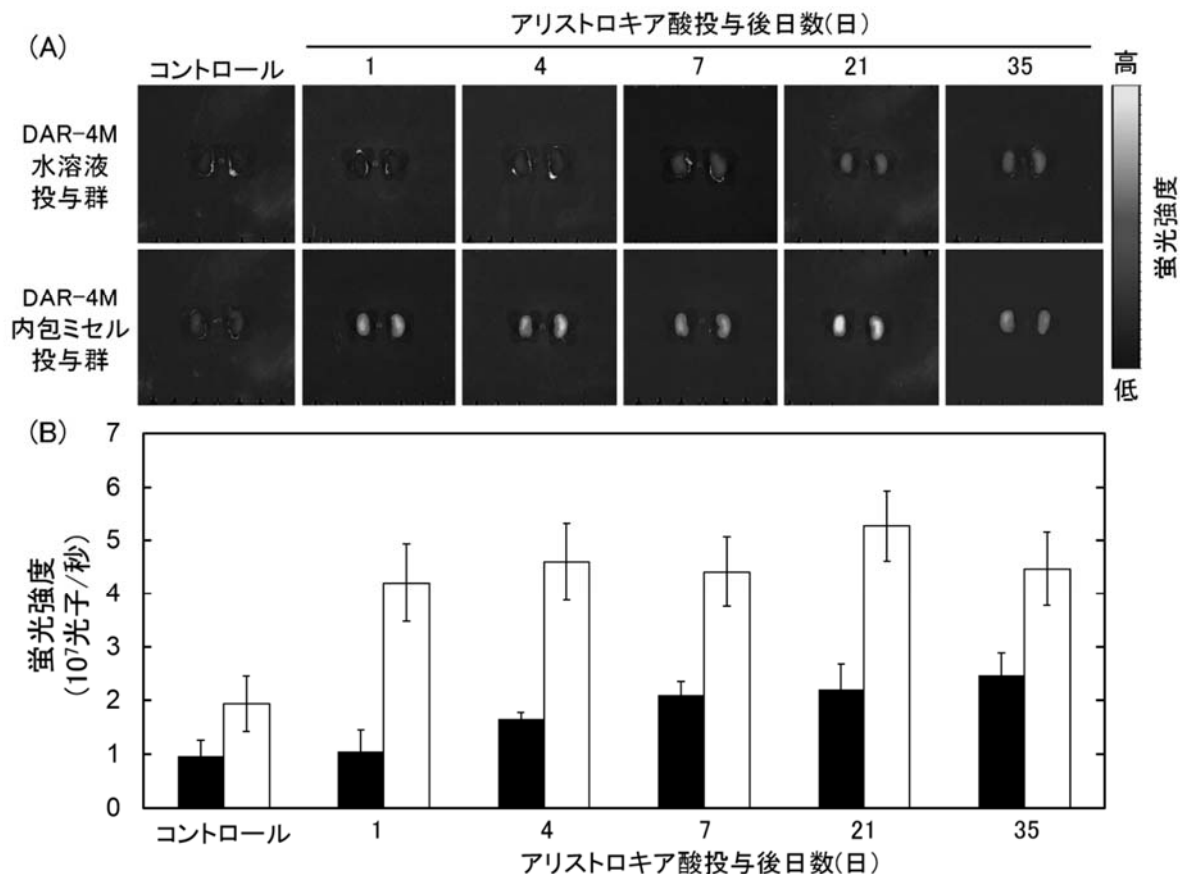


図 4. (A) 急性腎炎マウスへの DAR-4M 水溶液および DAR-4M 内包ミセル投与 1 時間後の炎症腎臓の蛍光イメージング像。急性腎炎マウスは、アリストロキア酸の腹腔内投与にて誘導し、蛍光挙動に与えるアリストロキア酸投与後日数の影響を検討した。(B) 急性腎炎マウスへの DAR-4M 水溶液 (■) および DAR-4M 内包ミセル投与 1 時間後の炎症腎臓の蛍光強度 (□)。

図 4 はアリストロキア酸の腹腔内投与にて誘導した急性腎炎マウスへ経時的に DAR-4M 水溶液あるいは内包ミセルを静脈内投与したときの腎臓の蛍光イメージング像 (図 4A) および蛍光強度 (図 4B) である。DAR-4M 内包ミセル投与群の急性腎炎マウスの腎組織の蛍光強度は、DAR-4M 水溶液投与群と比較して有意に高かった。また、炎症腎臓中のマクロファージの割合を算出したところ、腎臓の炎症誘導に伴いマクロファージの割合が増加していた (図 5)。これらの結果は、ゼラチンミセルによって水可溶化、内包された DAR-4M が効率よく炎症腎組織へ運ばれ、組織内の炎症性マクロファージが産生する十分量の NO と反応し蛍光発光したことを示している。

4. 結論

ドラッグデリバリーシステム (DDS) の 1 つである水可溶化技術によって、これまで困難であった難水溶性低分子の蛍光プローブの体内利用が可能となった。材料技術の進歩によって、機能性の高い低分子ドラッグが創製されている。しかしながら、機能性が高い反面、難水溶性など、生体内利用が困難なものも多いのが現状である。生

体適合性の高いバイオマテリアルを用いた水可溶化 DDS 技術は、これらの高機能性ドラッグの生体内利用を推進する上で重要な技術となると考えられる。

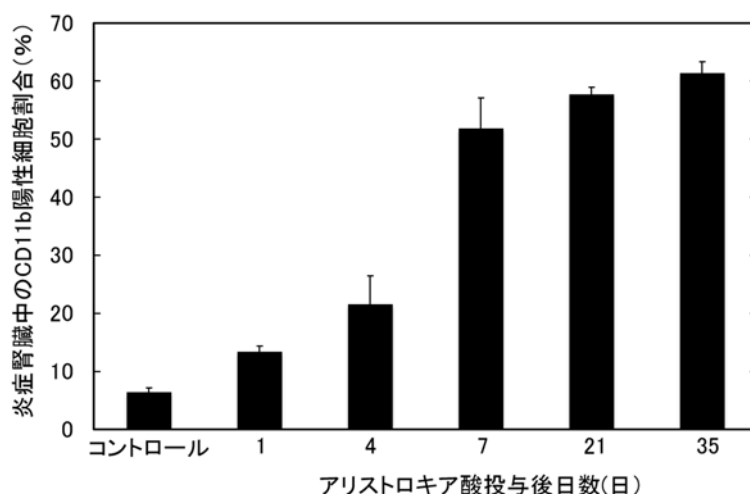


図 5. 急性腎炎マウスより抽出した炎症腎臓中に占める CD11 陽性細胞の割合。急性腎炎マウスは、アリストロキア酸の腹腔内投与にて誘導し、蛍光挙動に与えるアリストロキア酸投与後日数の影響を検討した。

5. 参考文献

1. Crupi A, Costa A, Tarnok A, et al. Inflammation in tissue engineering: The Janus between engraftment and rejection. *European journal of immunology* 2015;45:3222-36
2. Mosser DM, Edwards JP. Exploring the full spectrum of macrophage activation. *Nature reviews Immunology* 2008;8:958-69
3. Palmer RM, Ferrige AG, Moncada S. Nitric oxide release accounts for the biological activity of endothelium-derived relaxing factor. *Nature* 1987;327:524-6
4. Furchgott RF. Endothelium-derived relaxing factor: Discovery, early studies, and identification as nitric oxide (Nobel lecture). *Angew Chem Int Edit* 1999;38:1870-80
5. Murad F. Discovery of some of the biological effects of nitric oxide and its role in cell signaling (Nobel lecture). *Angew Chem Int Edit* 1999;38:1857-68
6. Napoli C, Ignarro LJ. Nitric oxide and atherosclerosis. *Nitric oxide : biology and chemistry / official journal of the Nitric Oxide Society* 2001;5:88-97
7. Coleman JW. Nitric oxide in immunity and inflammation. *International immunopharmacology* 2001;1:1397-406

8. Kojima H, Hirotani M, Nakatsubo N, et al. Bioimaging of nitric oxide with fluorescent indicators based on the rhodamine chromophore. *Analytical chemistry* 2001;73:1967-73
9. Tabata Y, Ikada Y. Protein Precoating of Polylactide Microspheres Containing a Lipophilic Immunopotentiator for Enhancement of Macrophage Phagocytosis and Activation. *Pharmaceut Res* 1989;6:296-301
10. Tanigo T, Takaoka R, Tabata Y. Sustained release of water-insoluble simvastatin from biodegradable hydrogel augments bone regeneration. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* 2010;143:201-6
11. Lai CY. Detection of peptides by fluorescence methods. *Methods in enzymology* 1977;47:236-43
12. Lee ES, Oh KT, Kim D, et al. Tumor pH-responsive flower-like micelles of poly(L-lactic acid)-b-poly(ethylene glycol)-b-poly(L-histidine). *J Control Release* 2007;123:19-26

共役ポリマーの円偏光発光における極限的非対称性因子の実現

赤木和夫、Benedict A. San Jose、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

1. はじめに

有機化合物やポリマーの円偏光発光 (CPL) は、発光ダイオード、光学増感剤、光学情報貯蔵システムへの応用など、大きな関心が持たれている (1,2)。共役ポリマーの CPL は、キラル側鎖をもつポリチオフェンで最初に報告され、その発光非対称性因子 (g_{em} ファクター) は 5.0×10^{-3} (3) であった。次に、キラル側鎖をもつポリパラフェニレンビニレンを発光層とする EL デバイスにおいて、円偏光電界発光 (CPEL) が観測され、その g_{em} 値は -1.7×10^{-3} であった (2)。ここで、 g_{em} ファクターは次式で定義される。 $g_{em} = (I_L/I_R)/[(I_L+I_R)/2] = \Delta I/I$ 、 $|g_{em}| < 2$ 。 I_L および I_R はそれぞれ左円偏光および右円偏光の発光強度である。

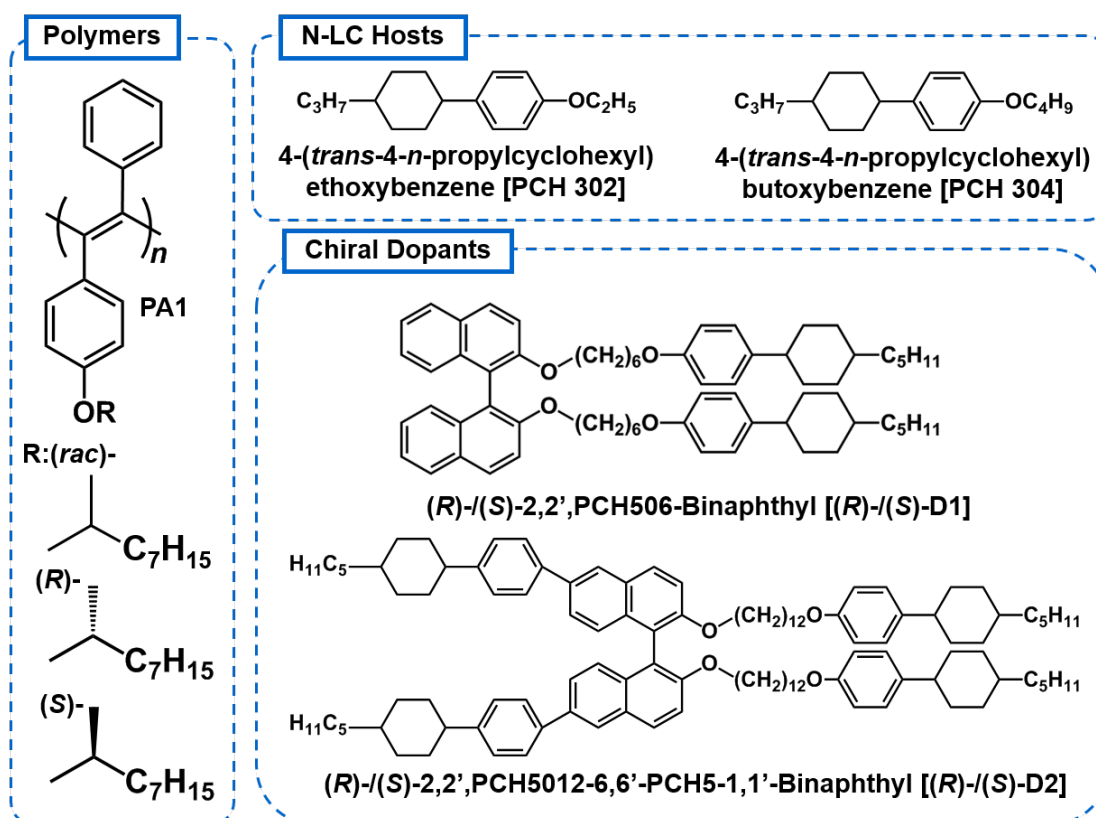
キラル側鎖をもつ共役ポリマーでは、キラル光学特性はポリマー鎖内あるいは鎖間のねじれ構造から生ずる。キラル液晶性ポリフルオレン(PF)のデバイスでは、 g_{em} 値は -2.5×10^{-1} であると報告されている (4)。PFのヘリカルパッキング構造と、キラルポリマー鎖間の相互作用を組み合わせることで、 g_{em} 値は増大する。また他の芳香族共役ポリマーのCPLも報告されている (5-7)。

一方、キラルネマチック液晶 (N*-LC) からCPLを発生させる研究が行われている。N*-LCは光学的に活性であり、円偏光二色性 (CD) を示すばかりか、円偏光の特定の波長に対して選択反射を示すことが知られている (8)。高い g_{em} 値をもつCPLを最初に発現させた例は、N*-LCに蛍光性色素を加えた系であった (9)。この手法はN*-LCの選択反射内でのCPLの発現 (10) や、波長可変のCPLを発現させるために用いられている (8)。さらに、N*-LCを低閾値のレージング (11,12) やCPLレージングを発生させるための基盤として使用されている。これらの研究により、N*-LC相の超分子的らせん構造は高い g_{em} 値のCPLを発生されるために有用であるとされている。他方、N*-LCの選択反射能は、高度のCPLを有するガラス状N*-LCフィルム (10)、低閾値のホトニック結晶 (12,13)、さらに光化学的に制御可能なCPL特性をもつN*-LC混合物 (8,14) など、さまざまな系に応用されている。

本稿では、二置換液晶性ポリアセチレン (diLCPA) の発光性と、N*-LC の選択反射の性質を用いて、CPL の発現とその高い g_{em} ファクターを達成するアプローチについて最近の進展を概説する。

2. 二置換ポリアセチレン、ネマチック液晶およびキラルドーパントの合成

スキーム 1 に、合成した二置換ポリアセチレン (diLCPA)、ネマチック液晶および軸不斉キラルドーパントを示す。diLCPA の合成は、 WCl_6 を触媒と Ph_4Sn を助触媒とするメタセシス重合により行った。重合温度 $80^\circ C$ 、溶媒はトルエンを用いて、アルゴン雰囲気下で行った。重合時間は12時間、重合後、ポリマーはメタノール中で24時間攪拌しながら洗浄した。diLCPA は主鎖型液晶性を示す。ここで、メソゲンコアは主鎖部位を含むスチルベン構造からなる。側鎖にラセミック、(R) および(S)配置の4-ノイルオキシフェニル基を有し、ポリマーは、緑色の蛍光性とライオトロピックな主鎖型液晶性を呈する。diLCPA の重合長と分散度を最適化することは、主鎖型液晶性の発現にとって重要である。また、メタセシス触媒である WCl_6 は重合度と分散度を制御する上で有用である。重合度は22,000~25,000、分散度は2.1~2.4であった (15)。



スキーム 1 二置換液晶性ポリアセチレン: (rac)-/(R)-/(S)-PA1; ネマチック液晶: PCH 302, PCH 304; キラルドーパント: (R)-/(S)-D1, (R)-/(S)-D2.

次に、室温でネマチック相を示す液晶、**PCH302**と**PCH304**を合成した。これらは、メソゲンコアとしてフェニルシクロヘキシル基、フレキシブル末端部位としてエチルオキシあるいはブチルオキシ部位をもつ。軸不斉キラル化合物として、ビナフチル環の2,2'位にPCH液晶部位を導入した二置換ビナフチル誘導体、(R)-/(S)-2,2'-PCH506-binaphthylを合成した。これらは(R)-/(S)-**D1**と略す。四置換ビナフチル誘導体、(R)-/(S)-2,2'-PCH5012-6,6'-PCH5-1,1'-binaphthyl [(R)-/(S)-**D2**]は、大きならせん誘起力を持ち、可視領域に選択反射バンドをもつN*-LCを調製するために、(R)-/(S)-**D2**をキラルドーパントとして使用した (16)。

3. キラルdiLCPAのCPLと高い秩序をもつライオトロピックN*-LC相の形成

3. 1 液晶性

N*-LC相を示すキラルdiLCPAを調製するため、次の二つの手法を用いた。第一の方法では、側鎖にキラル部位をもつdiLCPAを用いて、ポリマー主鎖にキラリティを誘起する。第二の方法では、ラセミ体のdiLCPAにキラル化合物をドーパントとして添加することでキラリティを誘起する。diLCPAはライオトロピックのネマチック液晶性を示すことが明らかにされている (17)。この液晶性は、主鎖と側鎖の一部からなるスチルベン骨格に基づくものであり、ファンデルワールス相互作用を介した側鎖間 π 電子の重なりをもたらす。

(S)-PA1のライオトロピック液晶相において、主鎖はLCメソゲンコアとして振る舞い、自発的に配向する。これにより、N*相においてはらせん状ねじれた構造を形成する。偏光顕微鏡 (POM) 観察により、トルエン溶媒を用いた10wt%ポリマー溶液ではライオトロピックなN*相を示す(図 1 a)。図 1 aは、N*相に特有なダブルスパイラル光学模様である (18)。図 1 aのインセットは、N*相でのキラルピッチの半分に相当する筋と筋の距離1.5 μ mを有する指紋状模様を示している。図 1 bは、(S)-PA1のN*-LCのスキマティックな図である。

図 1 c と 1 d では、(rac)-PA1において、N*-LCをもたらすキラル誘起の様子を示している。10wt%のトルエン溶液から調製した(rac)-PA1のPOM像は、ライオトロピックN-LCに特徴的なシュリーレン模様を示している (図 1 c、12)。10wt%濃度のキラルドーパント (S)-**D1**を添加すると、(rac)-PA1のN相はN*相に転移した。POM像より、2.0 μ mのヘリカル半ピッチをもつ指紋状模様が確認できる (図 1 d)。上述したとおり、側鎖へのキラル部位の導入あるいはキラルドーパントの添加による、diLCPAへのキラル誘起が可能となる。二置換PA構造を主鎖に用いると、ライオトロピックなN*-LCが形成することが明らかになった。

3. 2 円偏光発光 (CPL)

(*R*)-/(*S*)-PA1 の N*-LC フィルムは発光 (PL) 領域に、バイシグネートな CPL バンドを呈す (図 2 a)。(*R*)-PA1 は 530nm より長波長および短波長側にそれぞれ負および正のコットン効果を示す。(*S*)-PA1 では(*R*)-PA1 の場合と逆符号のコットン効果を示す。これらのポリマーの発光 g_{em} 値は 10^{-1} オーダーと大きな非対称性因子であった (表 1) 。高い g_{em} 値は、当該ポリマーの N*相において、高度な秩序をもったヘリカル積層構造の形成を示唆している。我々の知る限り、 10^{-1} オーダーの g_{em} 値は脂肪族共役ポリマーでは最高値である (15) 。

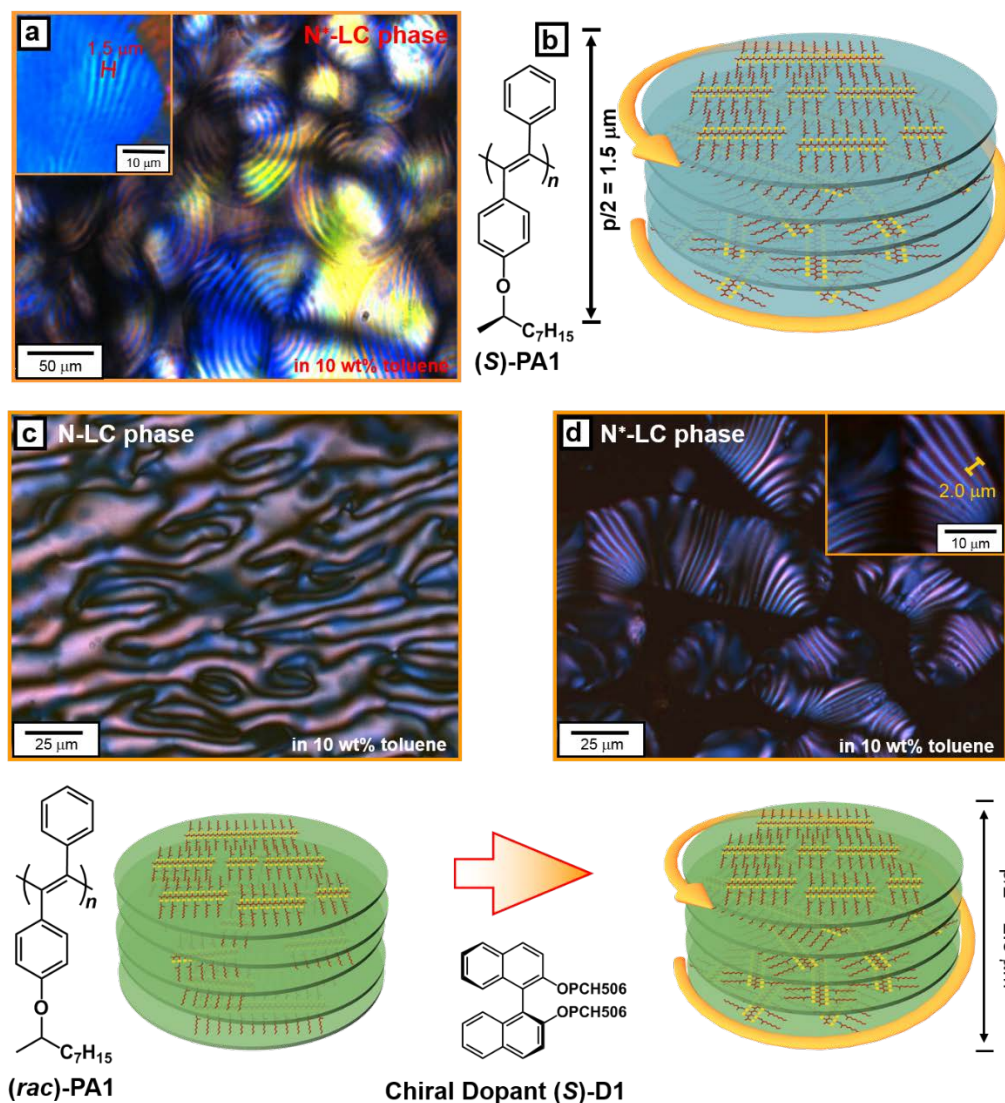


図 1 (a) (*S*)-PA1 のキラルネマチック液晶 (N*-LC) 相の指紋状模様。インセット：ヘリカル半ピッチ 1.5 μm。(b) (*S*)-PA1 の N*-LC 相の図。(c) N-LC 相の(*rac*)-PA1 のシュリーレン模様。(d) (*S*)-D1/(*rac*)-PA1 の N*-LC 相を示す指紋状模様。インセット：ヘリカル半ピッチ 2.0 μm。(下段) N-LC 相の(*rac*)-PA1 にキラルドーパント(*S*)-D1 を添加することにより、N*-LC 相を誘起する。

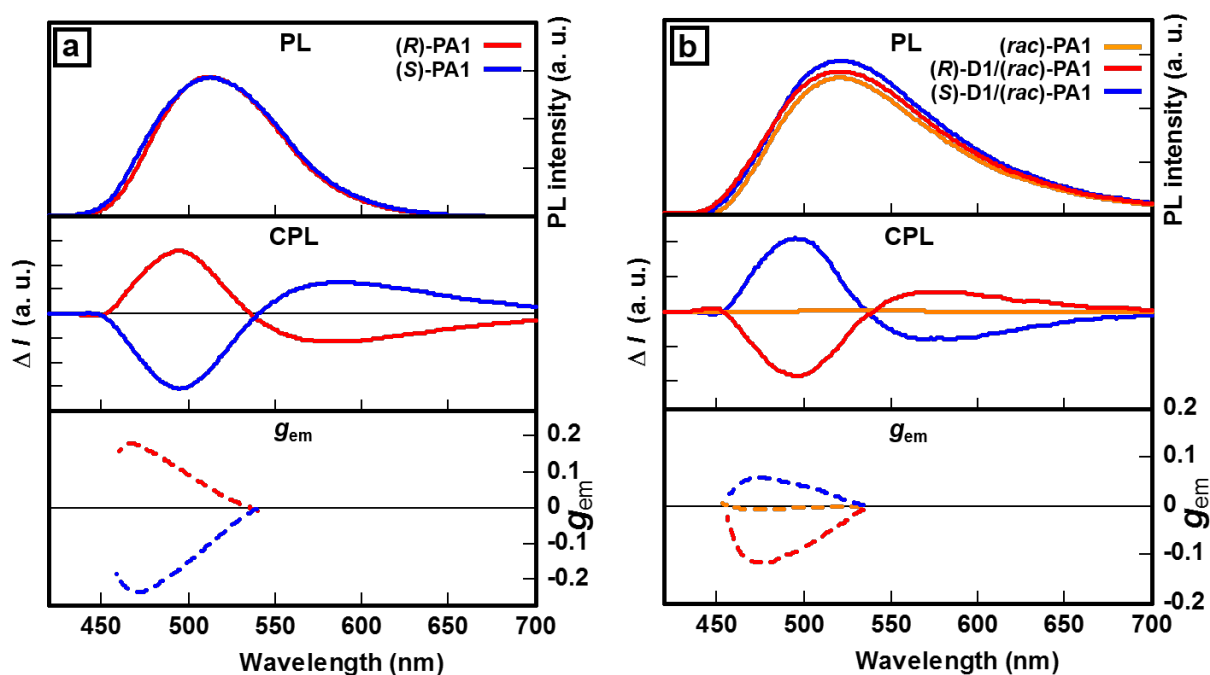


図2 (a)N*-相を示す(R)-/(S)-PA1 フィルム、および (b) N*-LC 相を示す (R)-/(S)-D1 doped (rac)-PA1 (10 wt%) フィルムの PL (上図)、CPL (中央図) および g_{em} (下図) スペクトル。367 nm の励起光を使用。

表1 N*-LC 相における PA1 フィルムの発光非対称性因子 (g_{em})

$g_{em}(\lambda[\text{nm}])^a$	
(R)-PA1	$+1.8 \times 10^{-1}$ (466)
(S)-PA1	-2.3×10^{-1} (471)
(R)-D1/(rac)-PA1	-1.2×10^{-1} (478)
(S)-D1/(rac)-PA1	$+5.9 \times 10^{-2}$ (473)

^a wavelength (λ) at which g_{em} value was determined.

一方、ラセミ体ポリマーにキラルドーパントを添加した系、D1-doped (rac)-PA1 のN*-LCフィルムも、(R)-/(S)-PA1フィルムと同様なCPLスペクトルを示した (図2 b)。当然のことながら、(rac)-PA1は蛍光を示すがCPLは示さない。それ故、

(*rac*)-PA1のCPLは、(*rac*)-PA1のキラル誘起から生じたものであると示唆される。以上の結果から、二置換PAの主鎖型ライオトロピック液晶性は、N*相を通じた高次のらせん構造の形成を可能にし、この高次らせん構造が高い非対称性因子の発現をもたらすと結論づけられる。

4. サーモトロピックN*-LCの選択反射を利用したCPLの動的スイッチング

ここでは、CPL発光性diLCPAと、サーモトロピックN*-LCとを組み合わせることで、CPLのヘリカルセンスをスイッチングする手法を述べる。N*-LCの入ったセルは、キラルドーパント添加物の量を最適化することで、N*-LCの選択反射領域がdiLCPAフィルムのカPL波長と一致させることができる。異なる温度でN*-LCの相を変えることで、CPLの動的スイッチングを可能とした。さらに、N*-LCに対するCPLの選択透過により、diLCPAからの発するCPLの強度を増大させることができ、結果として高い g_{em} 値を達成した (19)。

4. 1 N*-LCセルの調製

PCH302、PCH304、および(*S*)-D2 (モル比100:100:2.2)を含むN*-LCを調製し、二枚の石英板を35 μ mのポリイミドスペーサーを用いて挟んだサンドイッチ型セルに注入した。(R)-PA1を1wt%の濃度でトルエンに溶解し、ライオトロピック液晶を調製した後、これを石英スライドにキャストし、CPL発光層を調製した。(R)-PA1のCPL発光層と左巻き(*S*)-N*-LCセルを合わせて、CPL制御型セルを構築した (図 3 a)。(S)-N*-LCセルは室温でN*相に特有のグランジャン模様を示し、基板に対してらせん軸は垂直に配向していることがわかった (18) (図 3 b)。36°Cまで

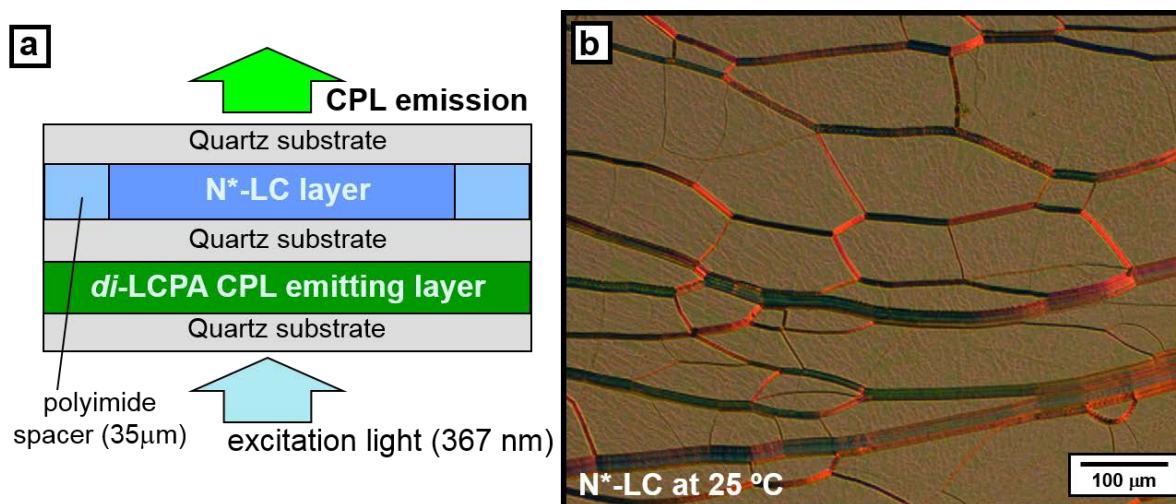


図 3 (a) CPL 可変セルの模式図。(b) グランジャン模様を示す(*S*)-N*-LC の偏光兼美挙写真 (25°C)。

昇温すると、N*相は等方相に転移した。比較のため、(S)-PA1の発光層と(R)-N*-LCセルからなる、逆巻きのCPLセルを構築した。

4. 2 CPLの動的スイッチング

(R)-PA1/(S)-N*-LCからなるセルのCPLスペクトルを測定した。図4に、CPLスイッチングのメカニズムを示す。367nmの励起光で照射すると、(R)-PA1 フィルムは左右の巻きのCPLを発するものの、左巻きのCPLの強度がはるかに大きかった。(i) 室温では、(S)-N*-LC セルは左巻きのCPLを選択的に反射し、(ii)右巻きCPLのみを通過させる(図4 a)。その結果、右巻きCPLのスペクトルが観測される(図4 c)。一方、40℃では、(S)-N*相は等方相に相転移する。(iv) 等方相では、右巻きあるいは左巻きにかかわらず、CPLは選択反射されることはない。(v) そのため、(R)-PA1フィルムの左巻きCPLはそのまま通過し、結果的に左巻きのCPLがスペクトルに観測される(図4 c)。

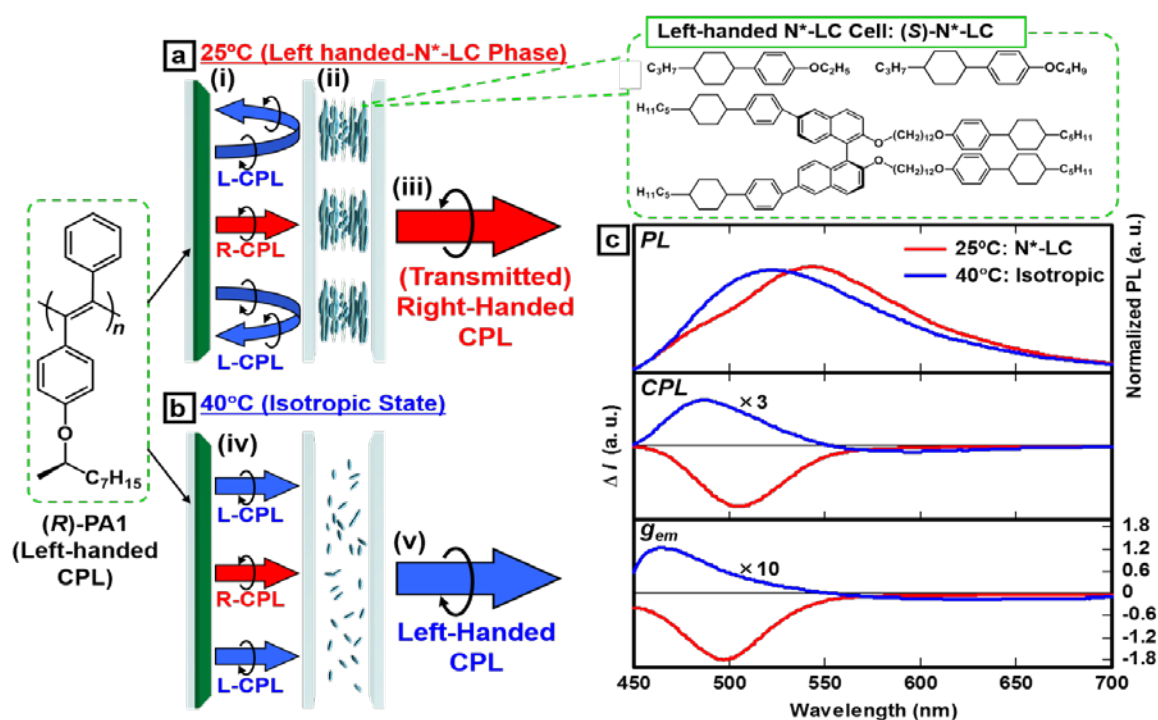


図4 (R)-PA1/(S)-N*-LCからなるCPLセルの構造。(a)25℃ ; (i) 左回りのCPLを発する(R)-PA1フィルム、 (ii) 左回りのCPLを選択的に反射する(S)-N*-LCセル、 (iii) 右回りのCPLのみが選択的に透過して、かつその強度は増幅される。(b) 40℃ ; (iv) (S)-N*-LCセルないは等方相となり、CPLの選択反射能は消失する。(v) 結果として、透過後は左巻きCPLが主たる成分となる。(c) (R)-PA/(S)-N*-LCからなるセルのPL(上図)、CPL (中央図) および g_{em} スペクトル(下図)。赤および青の線はそれぞれ25℃と40℃のスペクトルである。

興味深いことに、室温では、(R)-PA1フィルムから発した右巻きのCPLは、(S)-N*-LC 相による右巻きCPLの選択透過により、ひと桁以上、強度が増加した。これにより、右巻きCPLはほとんど純粋のCPLに匹敵するほどの高い g_{em} 値 (-1.79) を示した。他方、40°Cでは、左巻きCPLは 1.25×10^{-1} の g_{em} 値を示した。これは室温で得られた値に比べて一桁小さい値であった。

一方、(S)-PA1の発光層と(R)-N*-LC からなるセルのCPLスペクトルを測定した結果、同様の結果を得た。すなわち、(S)-PA1/(R)-N*-LCセルのCPLスペクトルは、(R)-PA1/(S)-N*-LCセルのそれと逆符号のCPLを示した。室温では、増幅された左巻きのCPLは+1.77の g_{em} 値を示した。また、高温（40°C）では、(S)-PA1由来の右巻きのCPLが -1.46×10^{-1} の g_{em} 値を示した。CPLの g_{em} 値、波長、巻き方向の結果を表2にまとめた。以上、サーモトロピックなN*-LCは、キラル二置換液晶性PAフィルムから発するCPLのスイッチングおよび強度の増幅を可能とした。

表2 可変セルにおける CPL の発光非対称性因子 (g_{em})、波長、偏光の巻き方向

Polymer/N*-LC	$T[^\circ\text{C}]$	$g_{em}(\lambda[\text{nm}])^a$	Handedness (CPL)
(R)-PA1/(S)-N*-LC	25°C	- 1.79 (497)	right
	40°C	$+1.25 \times 10^{-1}$ (464)	left
(S)-PA1/(R)-N*-LC	25°C	+ 1.77(510)	left
	40°C	-1.46×10^{-1} (460)	right

^a 非対称性因子を評価した波長

5. まとめ

本稿では、二置換液晶性ポリアセチレンの CPL において高い非対称性因子を他達成した研究成果を述べた。まず、高度な秩序をもつライオトロピック N*-LC 相を有するキラル二置換 PA は、高い非対称性因子の円偏光を示すことを明らかにした。キラル二置換 PA の主鎖は、キラル側鎖あるいはキラルドーパントの添加によって誘起されるキラリティのため、高秩序の N*-LC 相を形成すること、この高秩序の N*-LC 相は、高非対称性因子の CP を発現する上で必須であることを示

した。次に、N*-LC の CPL 選択反射能を利用して、キラル二置換 PA の CPL の巻き方向を動的にスイッチングし、かつ CPL 強度を増幅させることを可能とした。CPL の動的スイッチングは、選択反射を示す他の液晶系（例えば、強誘電液晶やブルー液晶相など）にも適用でき、CPL のスイッチングの高速化や、CPL の三次元選択反射も可能となる。さらに、CPL 材料としての発光性キラル共役系ポリマーと、液晶のスイッチング機能とのシナジー的組み合わせにより、次世代のスイッチング性低閾値レーザーや多重光学記憶デバイスにも応用できると期待される。

文献

- (1) (a) Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 895–905. (b) Schadt, M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 305–379. (c) Emeis, C. A.; Oosterhoff, L. J. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, 1(4), 129–132. (d) Dyreklev, P.; Berggren, M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R.; Wennerström, O.; Hjertberg, T. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 43–45. (e) Liu, J.; Su, H.; Meng, L.; Zhao, Y.; Deng, C.; Ng, J. C. Y.; Lu, P.; Faisal, M.; Lam, J. W. Y.; Huang, X.; Wu, H.; Wong, K. S.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2737–2747.
- (2) Peeters, E.; Christiaans, M. P. T.; Janssen, R. A. J.; Schoo, H. F. M.; Dekkers, H. P. J. M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119(41), 9909–9910.
- (3) Langeveld-Voss, B. M. W.; Janssen, R. A. J.; Christiaans, M. P. T.; Meskers, S. C. J.; Dekkers, H. P. J. M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4908–4909.
- (4) Oda, M.; Nothofer, H. G.; Lieser, Scherf, U.; Meskers, S. C. J.; Neher, D. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 362–365.
- (5) (a) Chen, S. H.; Conger, B. M.; Mastrangelo, J. C.; Kende, A. S.; Kim, D. U. *Macromolecules* **1998**, 31, 8051–8057. (b) Wilson, J.; Steffen, W.; McKenzie, T. G.; Lieser, G.; Oda, M.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6830–6831. (c) Oda, M.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Sunjic, V.; Richter, D.; Regenstein, W.; Neher, D. *Macromolecules* **2002**, 35, 6792–6798. (d) Satrijo, A.; Meskers, S. C. J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9030–9031. (e) Watanabe, K.; Osaka, I.; Yorozya, S.; Akagi, K. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1011–1024. (f) Watanabe, K.; Iida, H.; Akagi, K. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 6451–6456.
- (6) (a) Goto, H. *Macromolecules* **2007**, 40, 1377–1385. (b) Haraguchi, S.; Numata, M.; Li, C.; Nakano, Y.; Fujiki, M.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **2009**, 38, 254–255.

- (7) a) Hayasaka, H.; Miyashita, T.; Tamura, K.; Akagi, K. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1243–1250; b) Hayasaka, H.; Miyashita, T.; Nakayama, M.; Kuwada, K.; Akagi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3758–3765.
- (8) Bobrovsky, A. Y.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Wendorff, J. H. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 282–287.
- (9) Pollmann, P.; Mainusch, K. J.; Stegemeyer, H. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1976**, 103, 295309.
- (10) (a) Chen, S. H.; Katsis, D.; Schmid, A. W.; Mastrangelo, J. C.; Tsutsui, T.; Blanton, T. N. *Nature* **1999**, 397, 506508. (b) Grell, M.; Oda, M.; Whitehead, K. S.; Asimakis, A.; Neher, D.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 577580.
- (11) Il'chishin, I. P.; Tikhonov, E. A.; Tishchenko, V. G.; Shpak, M. T. *JETP Lett.* **1981**, 32, 2427.
- (12) Furumi, S. *Chem. Rec.* **2010**, 10, 394408.
- (13) Coles, H.; Morris, S. *Nat. Photonics* **2010**, 4, 676–685.
- (14) Vijayaraghavan, R. K.; Abraham, S.; Akiyama, H.; Furumi, S.; Tamaoki, N.; Das, S. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2510–2517.
- (15) San Jose, B. A.; Matsushita, S.; Akagi, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 19795–19807.
- (16) a) Akagi, K.; Guo, S.; Mori, T.; Goh, M.; Piao, G.; Kyotani, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14647–14654; b) Goh, M.; Kyotani, M.; Akagi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8519–8527.
- (17) San Jose, B. A.; Matsushita, S.; Moroishi, Y.; Akagi, K. *Macromolecules*, **2011**, 44, 6288–6302.
- (18) Dierking, I. “Textures of Liquid Crystals”, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- (19) San Jose, B. A.; Yan, J.; Akagi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 10641–10644; *Angewandte Chemie* **2014**, 126, 10817–10820.

立体規則的ラジカル重合の開発

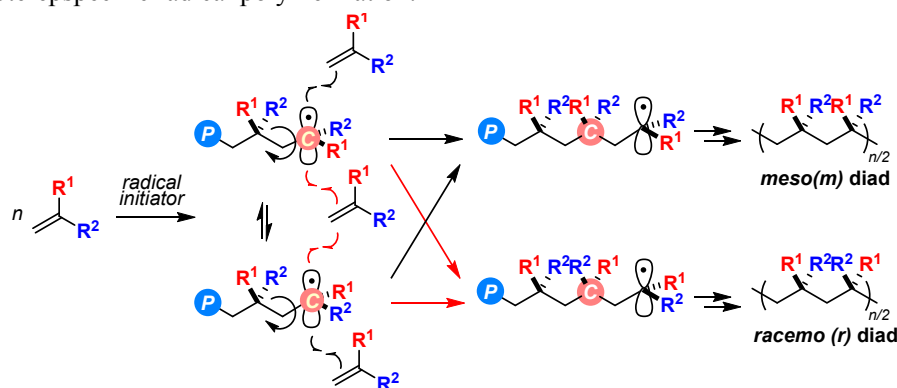
山子 茂, 藤田 健弘 (Shigeru Yamago and Takehiro Fujita)

京都大学 化学研究所

緒言

高分子主鎖の立体規則性は鎖の配座を決める重要な要因であり、高分子の結晶性や融点、ガラス転移温度等の諸物性、さらには高分子材料の物性に影響を及ぼす。このことから、その制御法の開発は高分子合成における重要な課題である¹。アニオン重合や配位重合では、対カチオンや金属触媒のモノマーやポリマーへの配位を利用することで、高い立体規則性が発現する例が多く報告されている。しかし、汎用性の最も高い重合法であるラジカル重合においては、立体規則性を制御する因子が少ないことから、その例は極めて限られている²。

Scheme 1. Stereospecific radical polymerization.



ラジカル重合において立体規則性を制御するためには、1) 重合末端ラジカルの配座の制御と、2) ラジカルの π 平面に対するモノマーの反応方向の制御、の二つの制御が必要である (Scheme 1a)。これを達成するため、前末端基効果を利用した方法が岡本らにより報告されている (Scheme 1b)。例えば、極めて嵩高いトリアリールメチル基を置換基として持つメタクリレートやメタクリルアミドをモノマーとして用いることで、三連子のメソ選択性 (*mm*) が 98%に達することを報告している³。また、汎用モノマーである酢酸ビニルやアクリルアミドの重合において、ブレンステッド酸やルイス酸を加えることでも立体規則性が向上することを報告しているが⁴、その選択性は必ずしも高くない。もう一つの方法は、不斉補助基などの補助基を用いる方法であり、Porter らはアミノ酸由来の不斉基を持つアクリルアミドを用いることで、二連子メソ選択性 (*m*) が最高 92%に達することを報告している (Scheme 1c)⁵。なお、前末端基効果を利用する方法と補助基を利用する方法では、選択性が 100%で無い限り、同じ選択性が発現していた場合においても、前者ではステレオブロック共重合体が生成するのに対し、後者では主鎖の一部の立体規則性が異なるホモ重合体が生成する、すなわち異なる重合体が得られることから、注意が必要である。

我々は、光学活性なオキサゾリジノン置換基を不斉補助基として持つアクリルイミド **1** に着目した。Sibi と Porter らは、すでに **1** を適切なルイス酸共存下でラジカル付加・捕捉反応に用いる

と、高い立体選択性が発現することを報告している⁶。さらに、Porter らはベンジル置換基を持つ **1a** を Sc(OTf)₃ をルイス酸として用いてイソブチレンと共重合すると、95%以上の *m* 選択性が発現することも報告している⁷。しかし、Porter は同時に、**1** のホモ重合性が極めて悪いとも述べており、**1** を用いたホモ重合の結果は報告されていない。我々は重合条件をうまく設定することで **1** のホモ重合が進行することを期待し、検討を始めた。

結果と考察

(*S*)体の **1a** と AIBN (3 mol%) の CH₂Cl₂/THF (= 1/1) 溶液に対し、-50 °C で 500W 高圧水銀灯を用いて光照射を行った。その結果、ゆっくりと重合は進行し、35 時間後にはモノマーはほぼ全量消費され、数平均分子量 (*M_n*) 3 万、分子量分布 (*M_w*/*M_n*) 2.28 の重合体が得られた (Table 1, run 1)。さらに、¹H NMR より、二連子においてメソ体とラセモ体 (*r*) の比 (*m/r*) が 20/80 であることが求まった (Figure 1a)。次にルイス酸の添加効果について検討した。まず、Porter らの結果を参考

Table 1. Stereospecific radical polymerization of acrylamide **1**^a

a: R = Bn, b: R = ^tBu, c: R = Ph, d: R = H

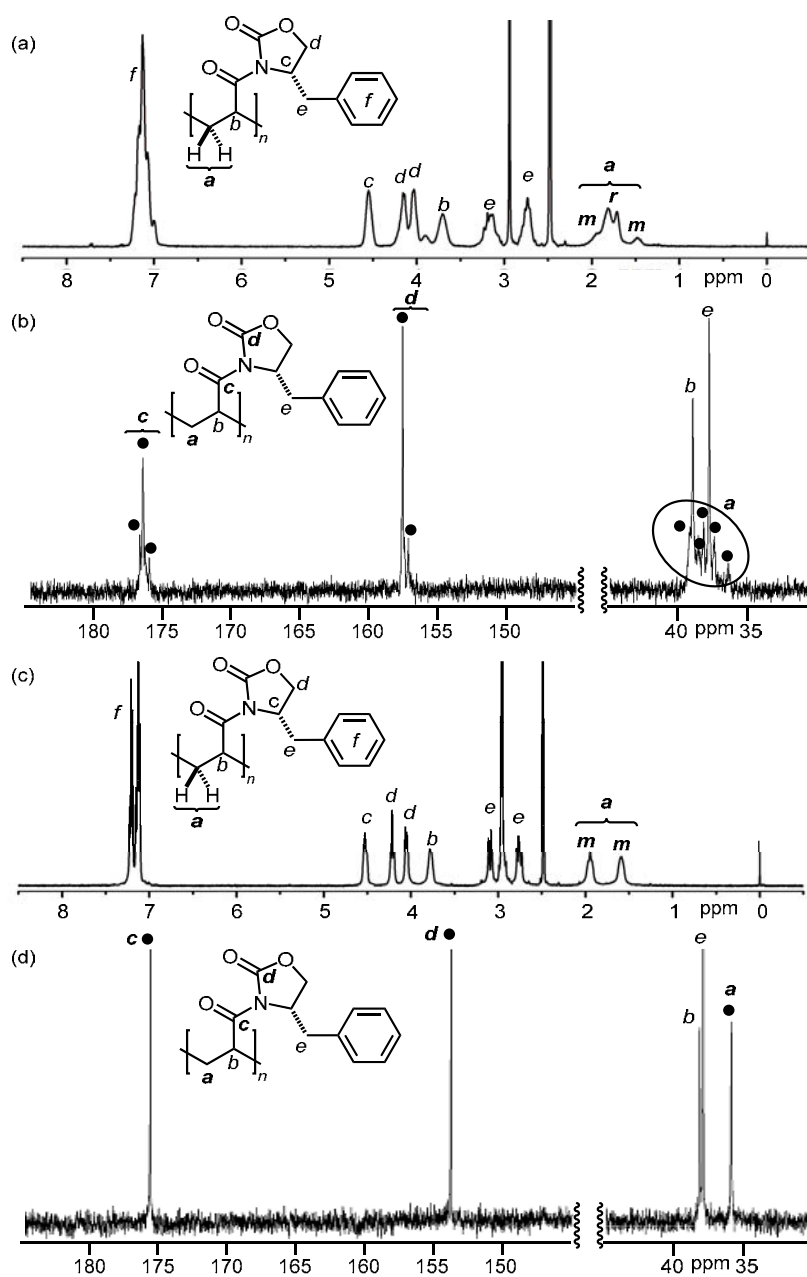
run	Monomer	Lewis acid (equiv)	temp (°C)	time (h)	conv. (%) ^b	<i>M_n</i> (× 10 ⁴) ^c	<i>M_w</i> / <i>M_n</i> ^c	<i>m/r</i> ^b (<i>mmm</i> ^e) (%)
1 ^[f]	(<i>S</i>)- 1a	none	-50	35	98	3.0	2.28	20/80(<1)
2		Sc(OTf) ₃ (1.0)	-50	12	96	2.0	3.02	39/61(<1)
3		MgBr ₂ (1.0)	-50	2	>99	10.2	2.02	>99/1(>99)
4		MgBr ₂ (0.2)	-50	2	97	7.3	2.19	>99/1(>99)
5		MgBr ₂ (0.1)	-50	2	98	7.1	2.52	91/9 (80)
6		MgBr ₂ (0.05)	-50	9	78	2.8	2.22	61/39 (35)
7		MgBr ₂ (1.0)	-20	2	99	6.2	2.92	98/2 (91)
8		MgBr ₂ (1.0)	0	2	>99	2.9	2.28	95/5 (87)
9		MgBr ₂ (1.0)	25	2	94	0.7	1.97	82/18(64)
10	(<i>R</i>)- 1a	MgBr ₂ (1.0)	-50	2	>99	13.3	1.96	>99/1 (>99)
11	(<i>S</i>)- 1b	MgBr ₂ (1.0)	-50	12	>99	5.5	2.31	>99/1 (>99)
12	(<i>S</i>)- 1c	MgBr ₂ (1.0)	-50	12	>99	4.1	2.16	84/16 (n.d.)
13	1d	MgBr ₂ (1.0)	-50	12	>99	1.0	1.73	60/40 (n.d.)

^aConditions: **1**, Lewis Acid (1 equiv), and AIBN (3 mol%) in CH₂Cl₂/THF (1/1, 0.25 M of **1**) was irradiated by 500 W Hg lamp. ^bDetermined by ¹H NMR. ^cDetermined by gel permeation chromatography against poly(methyl methacrylate) standards. ^dRatio of racemo (*r*) and meso (*m*) diad determined by ¹H NMR. ^eSelectivity of *mmm* tetrad determined by ¹³C NMR.

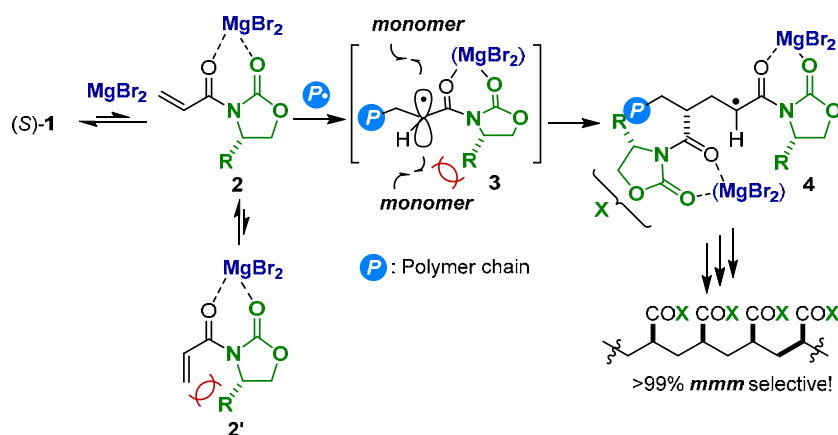
にし、モノマーに対して 1 当量の $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ を加えたところ、重合速度が向上したが、立体規則性に大きな変化はなかった (run 2)。種々ルイス酸を検討したところ、 MgBr_2 が極めて優れており、99%以上の *m* 選択性でアイソタクチック重合体が定量的に得られることがわかった (run 3, Figure 1c)。さらに、得られた重合体を ^{13}C NMR で解析したところ、四連子選択性 (*mmm*) においても 99%以上の極めて高い選択性が発現していることがわかった (Figure 1b vs. 1d)。

興味深いことに、触媒量、例えば 0.2 当量の MgBr_2 を用いても高い選択性が発現した (run 4)。しかし、それ以上にルイス酸の量を減らすと、選択性は低下した (runs 5 and 6)。また、温度も 0°C 程度までは、十分に高い選択性が発現した (runs 7~9)。また、溶媒も重要であり、 CH_2Cl_2 、ある

Figure 1. (a, c) ^1H NMR spectrum of **2a** in $\text{DMSO}-d_6$ at 373K and (b, d) ^{13}C NMR spectrum of **2a** in CDCl_3 at 323K, prepared in the absence or presence of Lewis acid, respectively



Scheme 2. Proposed mechanism



いは THF のみの重合では選択性は低下した。CH₂Cl₂ 中ではルイス酸が溶解しないためである一方、THF 中ではルイス酸のモノマーへの配位が弱くなりすぎてしまったためではないかと考えている。

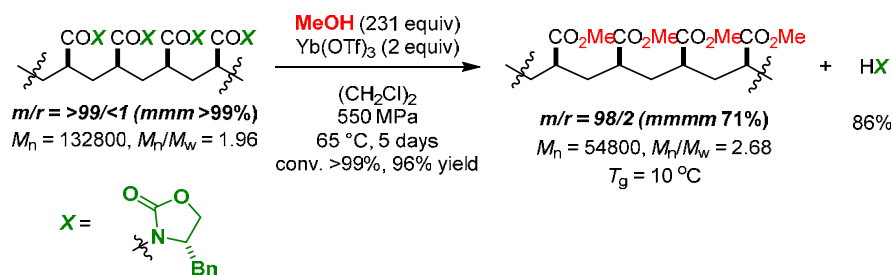
(*R*)体の **1a** を用いたところ、対応する鏡像体の重合体が >99% の *mmm* 選択性で得られた (run 10)。さらに、*t*-Bu 基を持つ (*S*)-**1b** を用いても >99% の *mmm* を持つアイソタクチック重合体が得られた (run 11)。しかし、Ph 基体 (*S*)-**1c** や無置換体 **1d** では選択性が低下した (runs 12 and 13)。このことからオキサゾリジノン置換基 R の重要性が示唆された。

立体規則性発現機構の解明をめざし、モノマーとルイス酸との相互作用について滴定実験を行った。その結果、CD₂Cl₂/THF-*d*₈ (= 1/1) 溶媒中で **1a** と MgBr₂ とが 1:1 の量比で錯形成をすると共に、その結合定数 *K*_a が 0.4 L mol⁻¹ であることがわかった。結合定数が予想以上に小さかったが、これはルイス酸が触媒量で機能する結果と一致している。

これらの結果から推定される重合機構を Scheme 2 に示した。モノマー (*S*)-**1** がルイス酸と二座配位することでモノマーの配座が固定される (**2** vs. **2'**) と共に、反応性が向上する。そこに重合末端ラジカルが付加して生成した **3** において、モノマーがオキサゾリジノンの置換基 R を避けるように選択的に R の反対側で反応することで、主鎖の立体化学が決まる、という機構である。これが繰り返されることで、アイソタクチック重合体生成する。モノマーとルイス酸との錯形成は原型側に片寄っているが、ルイス酸が配位することでモノマーの反応性が極めて高くなることから、**2** のみが反応に関与したものと考えている。

得られたアイソタクティックポリアクリルイミドを高圧下、Yb(OTf)₃ を添加して加メタノール

Scheme 3. Methanolysis of the isotactic polyacrylimide



分解を行うことで、定量的に対応するポリメチルアクリレート (PMA) へと変換できた (Scheme 3)。エピメリ化の進行により *m* 選択性が 98% へと低下したが、これまで知られている中で最も高い *m* 選択性を持つ PMA である。

結言

アクリルイミドモノマーを Mg Br₂ 共存下でラジカル重合することで、極めて高い選択性でアイソタクチック重合体を得られた⁸。触媒量のルイス酸で十分であることから、触媒的なラジカル不斉重合の開発へとつながる結果である。さらに、本重合系は原則的にリビングラジカル重合法と共存可能であることから、そのハイブリッド化により分子量と分子量分布も制御された立体規則的重合反応の開発も可能であり、高分子の精密合成と物性制御に新しい可能性を示す結果であると考えている。

リファレンス

1. a) D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*; Elsevier: Oxford, 2009.
2. a) S. Hbaue, Y. Okamoto, *Chem. Rec.* **2001**, *1*, 46; b) M. Kamigaito, K. Satoh, *Macromolecules* **2008**, *41*, 269; c) K. Satoh, M. Kamigaito, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5120.
3. a) T. Nakano, M. Mori, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1993**, *26*, 868; b) N. Hoshikawa, Y. Hotta, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12380.
4. a) K. Yamada, T. Nakano, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7598; b) Y. Isobe, K. Yamada, T. Nakano, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5979; T. Nakano, Y. Okamoto, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1463.
5. N. A. Porter, T. R. Allen, R. A. Breyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7676.
6. M. P. Sibi, N. A. Porter, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 163.
7. C. L. Mero, N. A. Porter, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 775.
8. T. Fujita, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18547.

濃厚ポリマーブラシのレジリエンシー強化とトライボロジー応用

辻井 敬亘、許書堯、榊原 圭太、大野 工司

Yoshinobu Tsujii, Shu-Yao Hsu, Keita Sakakibara, Kohji Ohno

京都大学 化学研究所

1. 緒言

濃厚ポリマーブラシ(以下、濃厚ブラシ)は、リビングラジカル重合法を表面グラフト重合に適用することにより、表面に鎖長および鎖長分布の制御されたポリマーが高密度にグラフトされた系である。濃厚ブラシには、従来の準希薄ブラシとは異なる独自で斬新な性質の発現が期待され、これまでに、濃厚ブラシが、(i) 伸び切り鎖長に匹敵するほど大きな膨潤膜厚(伸張配向)と高い圧縮抵抗を与えること、

(ii) 熔融状態でも溶媒中でも明確なサイズ排除効果を示し、これがタンパクなど生体関連物質の吸着を抑制しうること、(iii) 同種ブラシ間でも相互貫入が起こらず、その結果、膨潤ブラシ間の摩擦係数が極度に低くなることなどが実証されている¹⁾。しかしながら、濃厚ブラシの膜厚は、常法ではせいぜい 100nm オーダーであり、例えば、硬質微粒子混入によるアブレイブ磨耗が起こりうる場合などではナノ薄膜ゆへの機能制限が存在する。

最近、当研究室ではリビングラジカル重合を高圧下で実施し、成長反応速度定数 k_p を増大させ、停止反応速度定数 k_t を減少させることにより、狭い分子量分布を維持しながら成長ポリマーの分子量を大幅に増大することに成功している²⁾。本研究では、この高圧重合法を利用し、濃厚ブラシの厚膜化を図るとともに、ミクロ接触(原子間力顕微鏡(AFM)コロイドプローブ法)ならびにマクロ接触(ボールオンディスク摩擦試験機)により、良溶媒中における厚膜濃厚ブラシの摩擦特性を評価し、その実用性の検証を目的とした。

2. 高圧重合による厚膜 PMMA ブラシの合成

開始剤(2-bromoisobutyryloxy)hexyltriethoxysilane (BHE)を固定化した基板、フリー開始剤として ethyl 2-bromoisobutyrate (EBIB)、遷移金属触媒に Cu(I)Br 、 Cu(II)Br_2 、配位子に 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl (dN-bipy)を用い、500 MPa 下において methyl methacrylate (MMA)の原子移動ラジカル重合(ATRP)を行った。分子量においてグラフトポリマーの指標となるフリーポリマー(重要溶液に添加したフリー開始剤より成長)は、比較的狭い分子量分布を保持しつつ、その数平均分子量 M_n は重合率に比例して増大した。加えて、グラフト層の乾燥膜厚がこの M_n に比例して増

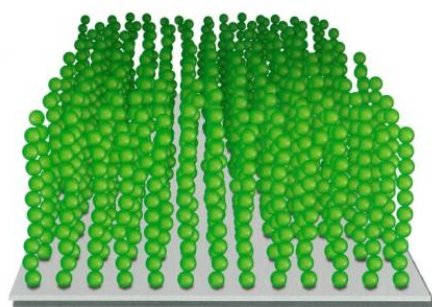


Figure 1 Schematic illustration of concentrated polymer brush.

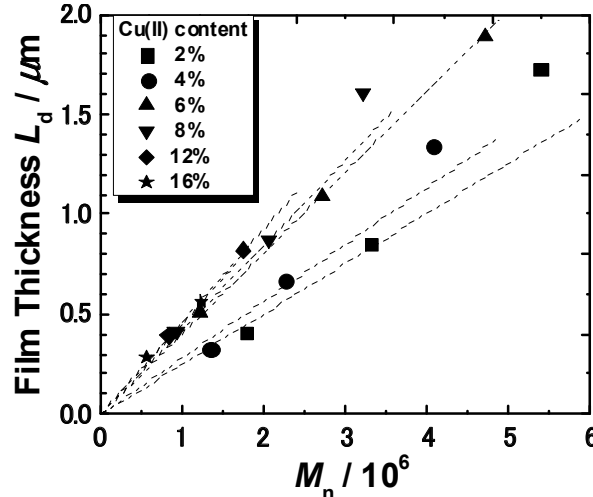


Figure 2 Plot of film thickness vs M_n for the ATRP of MMA at 60°C and 500 MPa; $[EBIB]_0=0.047\text{mM}$, $[\text{Cu(I)Br}]_0+[\text{Cu(II)Br}_2]_0=16.85\text{mM}$, $[\text{Cu(II)Br}_2]_0/([\text{Cu(I)Br}]_0+[\text{Cu(II)Br}_2]_0) = 0.02$ (■); 0.04 (●); 0.06 (▲); 0.08 (▼); 0.12 (◆); 0.16 (★)

大したことから(Figure 2)、グラフト重合の制御を確認した。その膜厚はミクロンオーダーに達し、また、 Cu(II)Br_2 の添加量を増大させると、直線の傾きすなわちグラフト密度 σ が増大することを見出した。また、フッ酸処理により、PMMA グラフトポリマーを基板表面から切り出して定量した結果、期待どおり、グラフトポリマーとフリーポリマーの分子量はほぼ等しかった。本実験条件において、グラフト密度は最大約 0.35 chains/nm² (表面占有率 $\sigma^* \sim 0.2$) となり、濃厚ブラシの密度領域($\sigma^* > 0.1$) に到達していることを確認した。

3. ミクロトライボロジー特性評価

合成した厚膜濃厚 PMMA ブラシ($M_n=2.2 \times 10^6$, 乾燥膜厚 $L_d=950\text{nm}$, グラフト密度 $\sigma:0.31\text{ chains/nm}^2$)を対象として、コロイドプローブ AFM 法(コロイドプローブ直

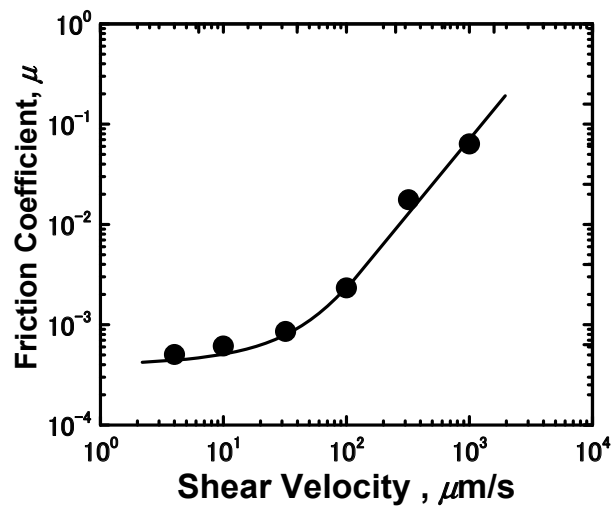


Figure 3 Plot of friction coefficient μ vs shear speed v measured at a normal force $F_n = 20\text{ nN}$ for the thick, concentrated PMMA brush in toluene.

径：10 μm)により、toluene 中での膨潤膜厚 L_e を評価した結果、 $L_e = 2.5\mu\text{m}$ と膨潤伸張していることを確認した。また、同サンプルを薄膜濃厚 PMMA ブラシ ($M_n=4.9\times 10^4$ 、 $M_w/M_n=1.2$) を付与したコロイドプローブと対向させ、摩擦係数の荷重依存性を評価した。厚膜ブラシは従来の薄膜ブラシと同じ傾向³⁾、すなわち高荷重下でも低摩擦性($\mu\sim 7\times 10^{-4}$)を示した。その摩擦係数は薄膜ブラシより多少高い値を示したが、これはブラシ膜の最表面の不均一性によるものと考えられる。しかしながら、その摩擦係数が依然として 10^{-4} オーダーを示したことは特筆に値する。Figure 3 に、荷重 20 nN 時の摩擦係数のずり速度依存性を示す。薄膜濃厚ブラシと同様に、低ずり速度の境界潤滑領域では 10^{-4} オーダーという極めて低い値を示し、高ずり速度領域 ($v > 30 \mu\text{m/s}$) では摩擦係数がずり速度に依存するという流体潤滑の特徴を示した。興味深い点は、流体潤滑の摩擦係数が厚膜と薄膜でほぼ等しいことである。流体潤滑領域では、溶媒粘性が摩擦を支配し、摩擦係数が溶媒粘度あるいは膨潤度に依存することがわかっており、上記の結果は、濃厚ブラシ層内での溶媒流れの影響がごく表面層に限られることを示唆する。詳細については、現在、検討中である。

4. マクロトライボロジー特性評価

曲率半径 7.79 mm のガラスボールとガラス基板に厚膜ブラシ ($M_n = 1.9\times 10^6$ 、 $L_d = 950\text{nm}$ 、 $\sigma = 0.36 \text{ chains/nm}^2$) を付与し、疎水性四級アンモニウム塩型イオン液体 (DEME-TFSI : PMMA に対して良溶媒) 中、荷重 0.1~4N、回転速度 10~2000rpm (回転半径 6mm) にて、ボールオンディスク試験を行った。Figure 4 に、ストライベック曲線 (ここでは、横軸は、速度と荷重の比) を示す⁴⁾。ブラシなし (薄膜濃厚ブラシでもほぼ同等) では、速度低下あるいは荷重増加とともに大きく摩擦係数が増大したのに対して、厚膜ブラシを付与することにより、より低速度、より高荷重でも安定した潤滑特性を発現し、ミクロ計測時と同様、流体潤滑と境界潤滑領域が観測さ

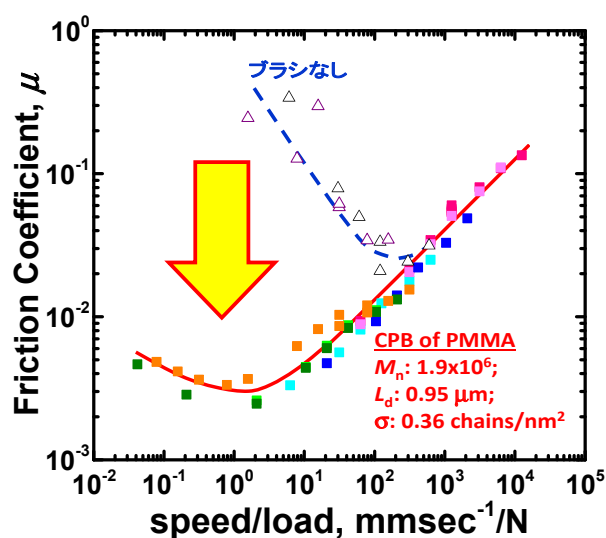


Figure 4 Streibek curve of the thick, concentrated PMMA brushes in an ionic liquid.

れた。母材の表面ラフネスは数十～数百 nm 程度であり、従来の薄膜（膜厚 100nm 程度）では実現しなかった「マクロ接触での優れた潤滑特性」が確認され、低摩擦性発現機構に関する、これまでの考察の妥当性を支持する。また、Figure 5 に示すように、繰り返し摺動試験を行った結果、1 万回後でも摩擦係数はほぼ変化せず、優れた耐久性を確認した。この時、Hertz モデルによれば、面圧は数百 MPa と見積もられる。

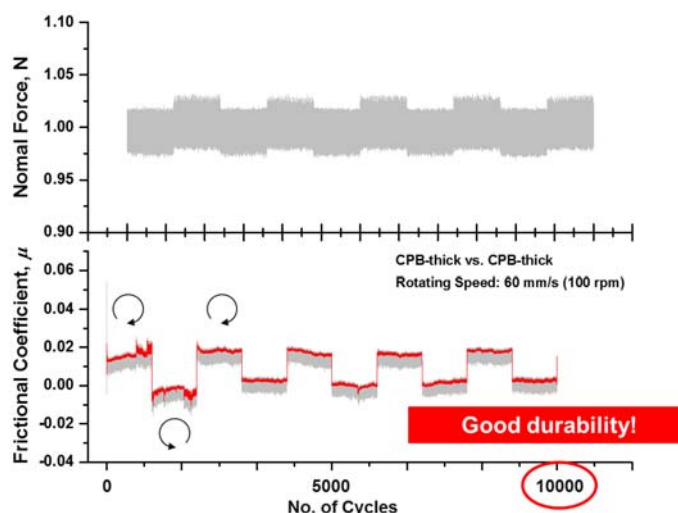


Figure 5 Durability of the thick, concentrated PMMA brushes in an ionic liquid.

5. おわりに

濃厚ブラシは、マクロ接触においても、数百 MPa の耐久性を有する優れた潤滑膜となりうる事が確認された。厚膜化に加えて、架橋等によるレジリエンシー（強靱性）のさらなる強化が可能であり、柔軟性を有するトライボシステムとして実用的にも大きなポテンシャルを有する。現在、実用機械摺動システムを念頭に、濃厚ブラシのポテンシャルを最大限に引き出しうる機械設計およびアプリケーションについて検討を進めている。

【謝辞】 ボールオンディスク試験では、東北大学の栗原和枝教授、田邊匡生准教授、吉田沙恵研究員に大変お世話になりました。また、本研究は、文部科学省 GRENE「グリーントライボ・イノベーション・ネットワーク」事業により実施しました。ここに感謝申し上げます。

【参考】 1) Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Adv. Polym. Sci.*, **197**, 1 (2006). 2) Arita T, Kayama Y, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T. *Polymer*, **49**, 2426 (2008). 3) Tsujii Y, Nomura A, Okayasu K, Gao W, Ohno K, Fukuda T. *J. Phys., Conf. Ser.*, **184**, 012031 (2009). 4) S.Y. Hsu et al., to be submitted.

電流計測原子間力顕微鏡でみる共役高分子薄膜のナノ電子構造

辨天 宏明・尾坂 美樹・大北 英生・伊藤 紳三郎

Hiroaki Benten, Miki Osaka, Hideo Ohkita, Shinzaburo Ito

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

近年盛んに開発が進んでいる π 共役系高分子（共役高分子）は、光吸収、発光、電子ドナー/アクセプター性、電荷輸送能を合わせ持つ有機半導体である。共役高分子の薄膜は、印刷技術や roll-to-roll 法を用いて高速かつ大量に製造可能であることから次世代エレクトロニクス of 基幹材料としてトランジスタや太陽電池などへの応用が期待されている。共役高分子の半導体特性は高分子主鎖に沿った π 電子の非局在化、主鎖間での π 電子雲の広がり起因し、数~数十ナノメートルのサイズで起る高分子鎖の凝集や結晶化、相分離が材料のマクロ電子物性・機能と密接につながっている。このような背景から、X 線回折・散乱や電子顕微鏡測定により共役高分子薄膜のナノ構造解析が行われてきた。一方で、これらの構造解析から得る“ナノスケールの構造”と、デバイスの特性評価から得る“マクロスケールの物性・機能”は本来、空間的にも質的にも違う次元の情報であり、両者の比較により機能発現の根源を理解するには限界がある。ナノ構造からマクロ機能に至る道筋を明らかにし、材料の高機能化・高性能化のための指針を得るには、バルク測定からは平均化されて“みる”ことのできない、高分子薄膜のナノ構造に固有の電子的特性を解明する必要がある(Figure 1)。

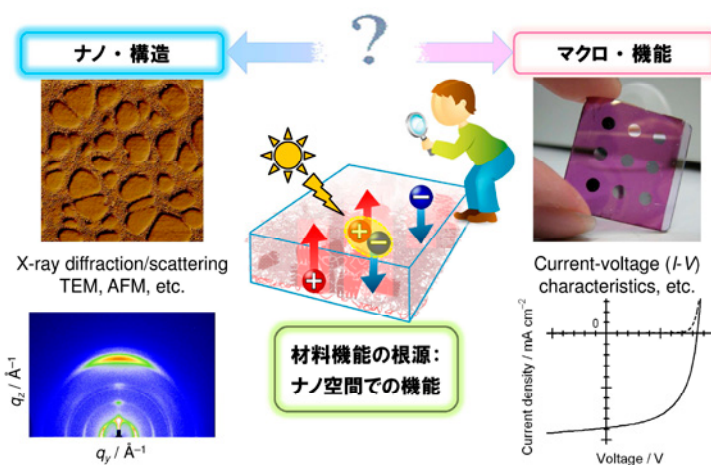


Figure 1. 材料のナノ構造とマクロ機能を結びつけるには、ナノ空間における電子的特性を直接みる必要がある。

2. 電流計測原子間力顕微鏡(C-AFM)

電流計測原子間力顕微鏡(C-AFM)は、金属コートした AFM 探針をナノサイズの電極として用い、探針直下の試料形状と電流の同時計測を可能にする技術である。Figure 2 に示すように、電極基板上に試料を作製し、印加する電圧を変化させながら基板垂直方向に流れる電流を AFM 探針で検出する。得られる電流-電圧(I - V)特性から、導電率

や電荷移動度など、材料の電子物性を 20 nm に迫る空間分解能で解析できる。また、試料表面を走査しながら電流計測を行うことで、試料が有するナノスケールでの電子物性の空間分布像を得ることが可能となる^{1,2)}。さらに、光照射下で C-AFM 測定を行えば、光電流や光起電力といった光電変換機能をナノ空間で評価することができる。我々は C-AFM が有するこのような潜在能力に着目し、これまで平均値や混合値から推察するしかなかった、高分子ナノ構造に固有の電子的特性を直接みることで、マクロ電子機能の根源に迫るべく研究を展開してきた³⁻⁶⁾。

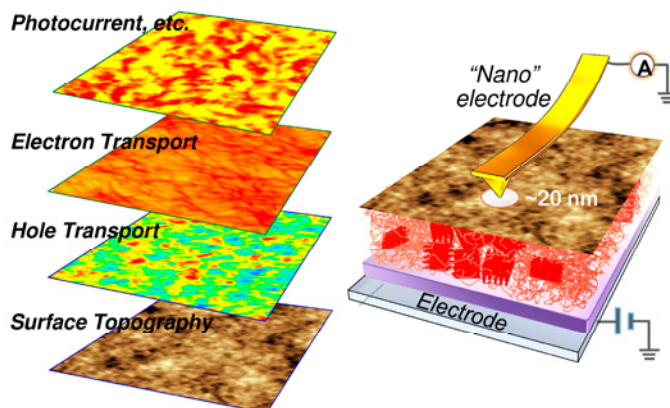


Figure 2. C-AFM を用いれば薄膜のナノ構造が有する様々な電子的特性や機能を可視化できる。

3. 正孔輸送性共役高分子薄膜のナノ電子構造

Poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Figure 3a) は代表的な正孔輸送性共役高分子であり、分子量や側鎖位置規則性(regioregularity)、溶媒や熱アニールなどの製膜条件を最適化することで、優れた正孔輸送特性を発現できる。P3HT は主鎖間での強い π - π 相互作用により結晶化し、膜内には結晶相と非晶相が混在することが X 線回折・散乱測定からわかっている⁷⁻⁹。薄膜の正孔輸送能の違いを、結晶/非晶領域の割合、結晶サイズや配向と結びつけた議論がこれまでに数多くなされてきたが、その実態は十分に明らかになっていない。そこで我々は、C-AFM を用いて高効率正孔輸送を担う P3HT 薄膜のナノ電子構造を評価した^{4,5)}。

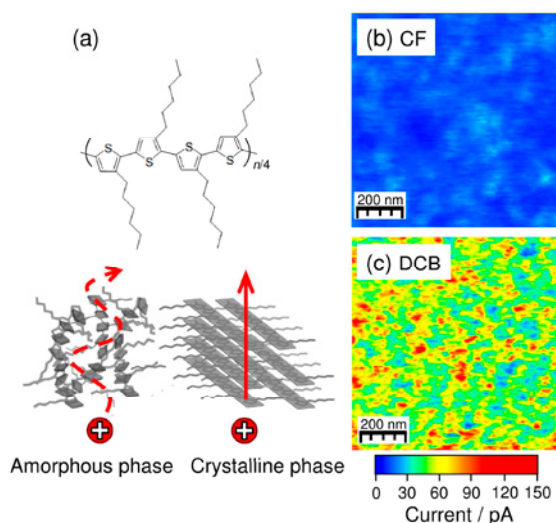


Figure 3. (a) P3HT の構造式と非晶、結晶構造の模式図。(b) Chloroform, (c) dichlorobenzene 溶液から製膜した P3HT の C-AFM 正孔電流像。

Figure 3b,c は沸点の異なる二種類の溶媒、chloroform (CF, b.p. = 61 °C) と dichlorobenzene (DCB, b.p. = 181 °C) からスピコートで製膜した P3HT の C-AFM 電流像である。両方の膜で膜厚が等しいにもかかわらず(~60 nm)、DCB から作製した膜を流れる電流量が CF の膜に比べ約 4 倍に増加しており、正孔輸送特性の向上が一目瞭然となっている。また、DCB の膜にはサイズ 100 nm 程度の高導電性ドメイン (黄～

赤色領域)の成長が確認できる。電流像の解析から、高導電性ドメインを流れる電流量は観測領域全体を流れる電流量の66%に達しており、高効率正孔輸送を担う鍵となる構造であることが示唆された。そこで、製膜条件の異なるP3HT薄膜に対し、C-AFM電流像の範囲($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)を流れるミクロな電流値の総和を縦軸に、直径3 mmの蒸着電極を用いたバルクのI-V測定から得られるマクロな電流値を横軸にプロットした結果をFigure 4に示す。両電流値が比例関係にあることから、C-AFM電流像の変化は、マクロな正孔輸送性の変化を反映した結果であるといえる。このように、C-AFMを用いてナノ空間での正孔輸送構造を可視化した結果、高導電性ドメインの存在を明らかにできた⁴⁾。

次に、P3HT薄膜の高効率正孔輸送を担うナノ電子構造をより詳細に検討するため、ピエゾスキャナと試料ステージの間に加熱用プレートを入れた測定系を新たに構築し(Figure 5a)、熱アニール前後で試料の同一場所を測定した⁵⁾。試料にはCFからスピコートしたP3HT薄膜を用い、表面形態像と電流像を同時に測定した後、100℃で10分間熱アニールした。薄膜が室温まで冷却した後に、熱アニール前と同一の場所で再びC-AFM測定を行った。続けて、140℃、180℃で10分間熱アニールを行ない、冷却後、同様に測定を行った。Figure 5bに表面形態像と正孔電流像の結果を示す。表面形態像からは、一連の熱アニールに伴う変化は明確には確認できなかった。一方、電流像では、熱アニールにより正孔輸送特性が次第に向上する様子が明らかになっている。さらに、熱アニール温度が高くなるに従い、高導電性ドメイン(黄～赤色領域)の成長が確認できた。P3HT薄膜の正孔輸送特性が熱

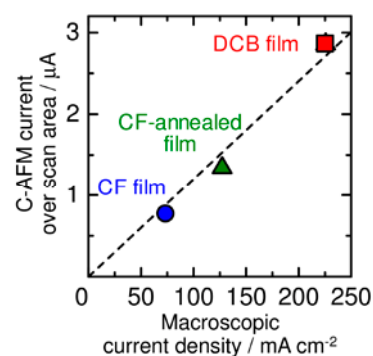


Figure 4. 製膜条件の異なるP3HT薄膜から得られた、マクロ電流量とC-AFM電流量。

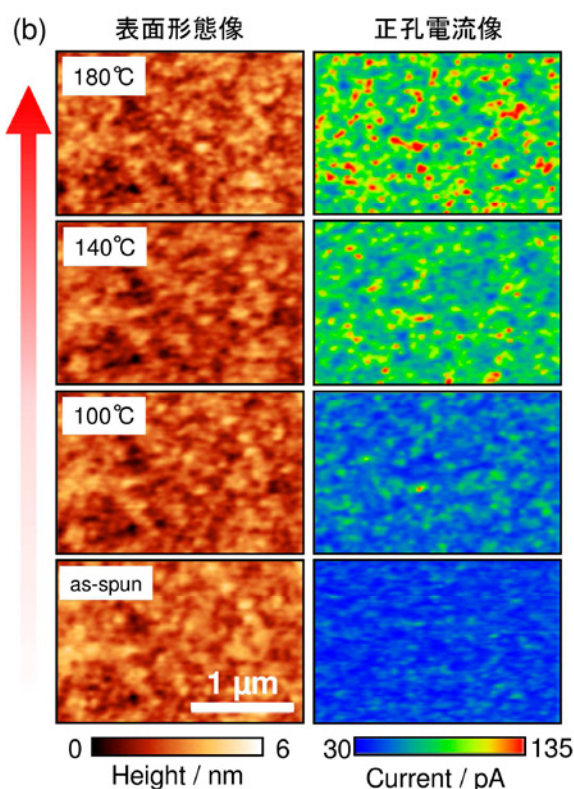
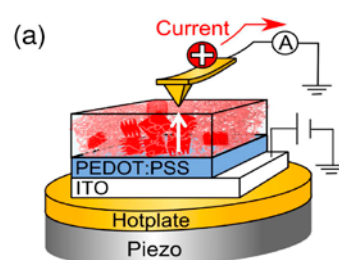


Figure 5. (a) C-AFM 定点測定に用いる試料ステージの構造。(b) 熱アニールによるP3HT薄膜の表面形態像と正孔電流像の変化。

アニールによって向上する場合も、高沸点溶媒 DCB を用いた場合と同様に、高導電性のドメイン成長が重要な役割を担っていることがわかる。

Figure 6a,b には、熱アニール前(as-spun)と 180 °C で 10 分間熱アニールした後の電流像を拡大して比較してある。ここでは、周囲より電流量の多い領域が黄~赤色で、少ない領域が水~青色で表示されるように、両画像のカラースケールを別々に調整した。また、電流像内の黒色と白色の描線は、導電性が高い領域と低い領域に対応し、両画像内の同じ位置に書き加えてある。両画像を比較すると、高導電性と低導電性領域の空間分布が、熱アニール前後でほぼ同じであることがわかった。

Figure 6c に示すように、電流像の断面プロファイルからも、100–200 nm 程度の高導電性領域が熱アニール前後で位置を変えずに成長していることがわかる。すなわち、熱アニール後に観測される高導電性ドメインの位置はスピンコート製膜時にほぼ決定されているといえる。そこで、Figure 6a の高導電性と低導電性に対応する領域を流れる電流量が熱アニールでどのように向上するかを追跡した。その結果、Figure 7 に示すように、高導電性領域(○)では、低導電性領域(□)に比べ、熱アニールによる電流量の増加が著しいことがわかった。

C-AFM 電流像から明らかになったナノスケールでの正孔輸送構造と P3HT の結晶化とのつながりを明らかにするため、熱アニール前後の P3HT 薄膜に対して微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)測定を行った。二次元散乱プロファイル(Figure 8a)から膜内の P3HT 結晶は基板に対して face-on 配向(Figure 8b)していることがわかった。また、基板面内(q_y)、面外(q_z)方向の散乱プロファイルを Scherrer の式で解析し、P3HT 結晶サイズを見積もった結果、熱アニールによって(100), (010)方向にそれぞれ、10 nm, 数 nm 程度成長することがわかった(Figure 8c)。しかしながら、180 °C でアニールした後の膜であっても、P3HT 結晶のサイズは

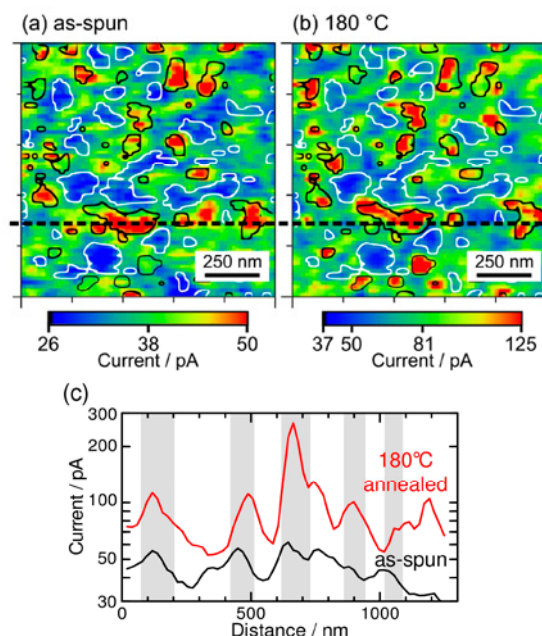


Figure 6. (a) 熱アニール前と(b) 180 °C で 10 min 熱アニールした後の正孔電流像 (同一箇所)。(c) 電流像の破線部分の断面プロファイル。

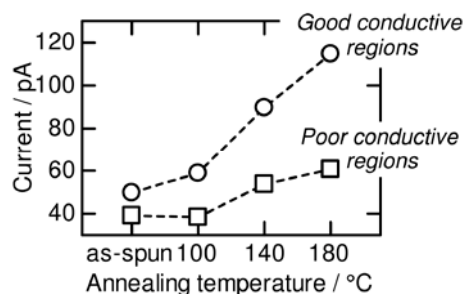


Figure 7. 熱アニールによる電流量の変化。○は Figure 6a の高導電性領域、□は低導電性領域を流れる電流量の平均値をプロットしたもの。

高々20 nm であり、C-AFM で観測された高導電性ドメインのサイズと比較して 5 から 10 分の 1 程度しかない。この結果は、高導電性ドメインが単独の P3HT 結晶ではなく、結晶の集まりで形成されていることを意味している。すなわち、C-AFM では、P3HT 結晶が周囲よりも密に分布している場所が高導電性領域として観測されており、電流像でみる正孔輸送特性の空間不均一構造は、膜内に分布する P3HT 結晶の粗密を反映していることがわかった。Figure 9 に示すように、P3HT 結晶が密な領域では、熱アニールにより個々の結晶サイズが数 nm 成長するだけでも、結晶間の電氣的つながりが良くなり、導電性が効率よく向上できると考えられる。逆に結晶が疎な領域では、P3HT 非晶構造が電荷輸送のボトルネックとなり、導電性の向上が僅かであったと考えられる。また、P3HT 結晶の融点は 220 °C であり⁸⁾、熱アニール中に結晶が完全に溶解することはない。導電性の空間不均一構造が熱アニール前後でほぼ同じであったのは、as-spun 膜内の粗密構造を維持したまま、個々の結晶が成長したためであると考えられる。

以上、C-AFM を用いて P3HT 薄膜のナノ電子構造を評価した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 高沸点溶媒からの製膜や熱アニールにより、正孔輸送性が向上した P3HT 薄膜では、100–200 nm の高導電性ドメインが高効率正孔輸送を担っている。
- (2) 高導電性ドメインは単独の P3HT 結晶ではなく、いくつかの結晶が集まり電氣的なネットワークを作ることによって形成されている。
- (3) P3HT 薄膜の正孔輸送性はナノスケールで見ると不均一である。この空間不均一構造は膜内に分散した P3HT 結晶の粗密を反映したものである。
- (4) P3HT 結晶が密な領域では、個々の結晶サイズが数 nm 成長するだけでも、電氣的なネットワークが形成されやすい。このような領域で

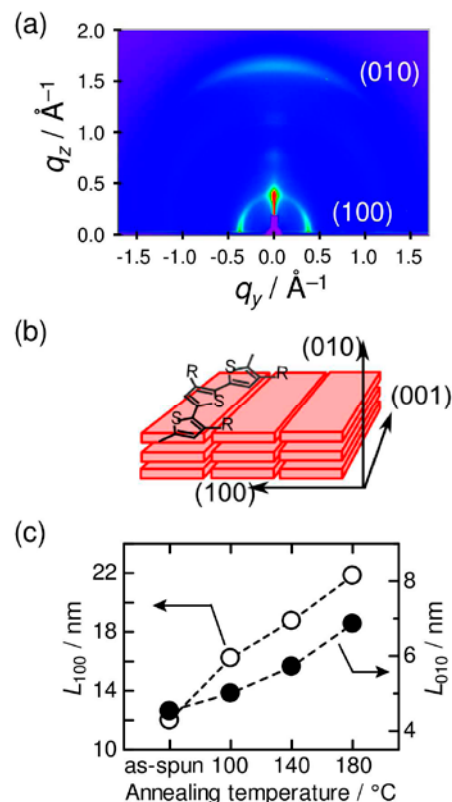


Figure 8. (a) GIWAXS 二次元散乱プロファイル。(b) P3HT の結晶配向。(c) P3HT 結晶サイズの熱アニール依存性。

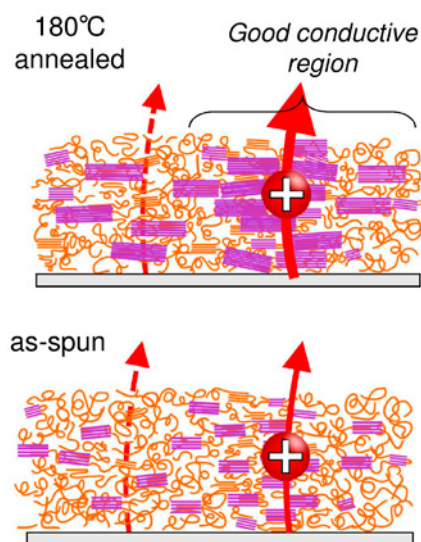


Figure 9. 熱アニールによる P3HT 高導電性ドメインの成長メカニズム。

は、熱アニールによって効率よく正孔輸送性が向上する。一方、疎な領域では非晶構造が電荷輸送のボトルネックとなり、正孔輸送性の向上が限定的である。

(5) その結果、P3HT 薄膜のマクロな正孔輸送特性は、ナノスケールでの不均一性を保持しながら向上する。

4. 電子輸送性共役高分子薄膜のナノ電子構造

電子輸送性共役高分子の種類は未だ限定的ではあるが、最近になり優れた電子輸送能を示す共役高分子がいくつか合成されるようになってきた¹⁰⁾。このような共役高分子に対し C-AFM を用いたナノスケールでの電子物性評価が可能になれば、高効率電子輸送を担う薄膜構造を電子的な視点から解明し、新しい電子輸送性共役高分子の開発につなげることができる。電子電流を測定するには仕事関数の小さな金属を電子注入電極として用いる必要があるが、大気中で安定に使用できる電極の作製が困難であり、これまで実現できていなかった。我々は、高分子電解質 ethoxylated polyethylenimine (PEIE) を ITO 透明電極上にコートすることで、大気中においても安定な電子注入電極 (PEIE 電極) を作製し¹¹⁾、この問題を解決した⁶⁾。電子輸送性共役高分子には N2200 を用いた (Figure 10a)。Figure 10b に示すように、PEIE 電極から N2200 の LUMO へ電子を注入し、膜内を流れた電子電流を Au コートした AFM 探針で検出する。さらに比較のため、ITO 透明電極上に PEDOT:PSS をコートした基板を正孔注入電極 (PEDOT:PSS 電極) として用いた。Figure 10c に、PEIE および PEDOT:PSS 電極上で測定した N2200 と P3HT ニート膜の C-AFM ミクロ I - V 特性を示す。N2200 に対しては、PEIE 電極を用いた場合にのみ電子電流が検出された。これは、PEDOT:PSS 電極では N2200 の LUMO への電子注入がエネルギー障壁により起らないためだと考えられる。一方、

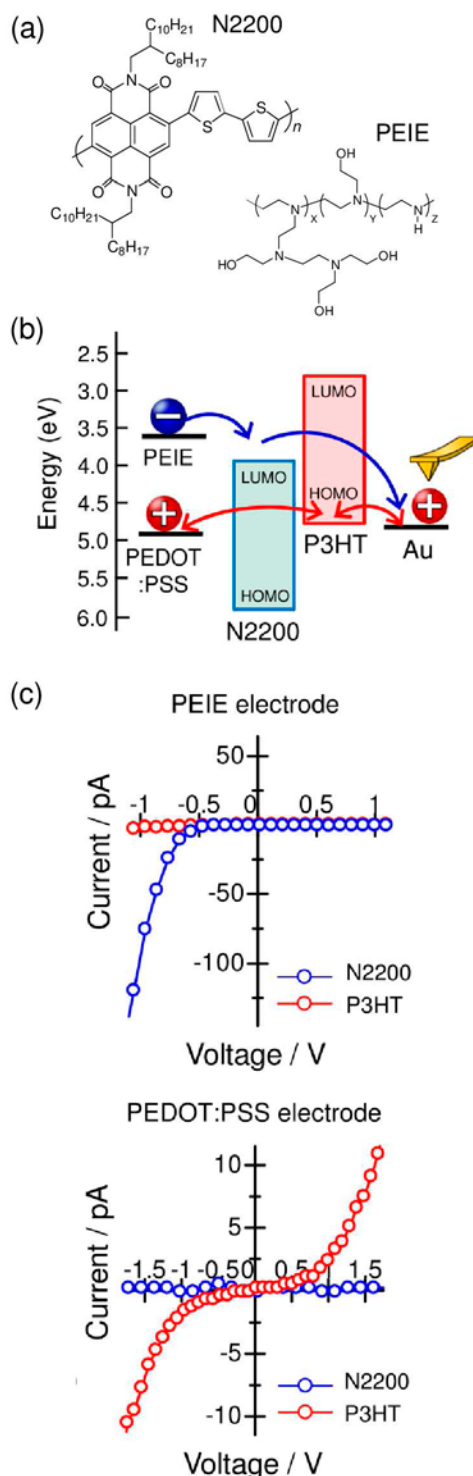


Figure 10. (a) PEIE, N2200 の構造式。 (b) PEIE, PEDOT:PSS 電極と N2200, P3HT のエネルギーダイアグラム。 (c) N2200, P3HT ニート膜のミクロ I - V 特性。

P3HT に対しては、PEDOT:PSS 電極を用いた場合にのみ正孔電流が検出された。これは、PEDOT:PSS 電極と Au 探針のいずれからも P3HT の HOMO へ正孔が注入できることで、電流が検出されたと考えられる。このように、PEIE 電極を用いることで N2200 を流れる電子電流を評価できるようになった。また、電極を使い分けることで、PEIE 電極では N2200 に由来する電子電流のみを、PEDOT:PSS 電極では P3HT に由来する正孔電流のみを選択的に検出できることがわかった。

PEIE 電極を用いることで、電子電流を選択的に検出できることが実証できたので、これを利用して、相分離薄膜が有するナノスケールでの電子輸送構造の解明に挑んだ。Figure 11a には、PEIE 電極上に P3HT/N2200 ブレンド薄膜を作製し、C-AFM 測定を行

なった結果を示す。赤色の領域が電子電流を検出した部分であり、相分離膜内の電子輸送構造が明瞭に評価できている。対応する表面形態像では数百ナノメートルの大きさの相分離構造が観察されており、両画像の断面プロファイルを比較すると、山の部分から選択的に電子電流が検出されることがわかった。すなわち、山の部分には主に N2200 が存在し、電子の輸送経路を形成していると考えられる。一方、PEDOT:PSS 電極上で測定した結果を Figure 11b に示す。今度は、赤色の領域が正孔電流を検出した部分であり、PEIE 電極の場合とは逆に相分離膜内の正孔輸送構造が明瞭に評価できている。対応する表面形態像との断面プロファイルを比較すると、谷の部分を選択的に正孔電流を流していることがわかる。すなわち、谷の部分には主に P3HT が存在し、正孔の輸送経路を形成していることがわかった。

このように、PEIE 電極と C-AFM を用いることで、これまで困難であった共役高分子薄膜の電子輸送特性をナノメートルの空間スケールで評価することを可能にした。さらに、この手法を共役高分子のブレンド薄膜に適用し、電子と正孔の両輸送ネットワーク構造を区別して可視化することに成功した⁶⁾。

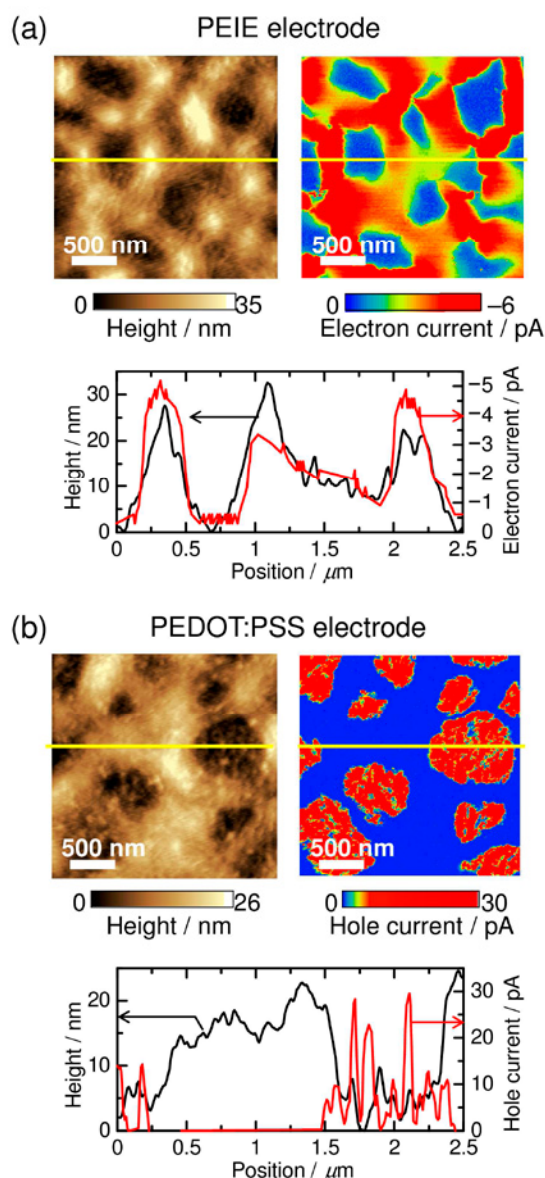


Figure 11. P3HT/N2200 ブレンド薄膜の表面形態像と電流像、黄色線部分の断面プロファイル。(a) PEIE 電極 (b) PEDOT:PSS 電極を用いて測定した結果。

5. おわりに

C-AFM を用いれば以下のことが可能になることを実証した

- (1) 正孔輸送、電子輸送といった半導体特性の違い、材料の種別を認識できる。
 - (2) 正孔輸送、電子輸送を担うナノ構造を高いコントラストと数十 nm の分解能で可視化できる。
 - (3) 局所の I - V 特性から導電率や電荷移動度など、高分子鎖の結晶化、相分離構造が持つ固有の電子物性をナノスケールで評価できる。
 - (4) 表面形態ではなく、電子的特性を反映した薄膜内部のナノ構造が可視化できる。
- このように C-AFM が明らかにするナノスケールでの電子的特性とその空間分布情報から、薄膜材料の電子機能を支配する高分子ナノ構造そのものを“みる”ことができるようになった。

謝辞

GIWAXS 測定をご指導下さいました京都大学化学研究所の金谷利治先生、小川紘樹先生に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H.-N. Lin, H.-L. Lin, S.-S. Wang, L.-S. Yu, G.-Y. Perng, S.-A. Chen, S.-H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2572 (2002).
- 2) A. Alexeev, J. Loos, M. M. Koetse, *Ultramicroscopy*, **106**, 191 (2006).
- 3) L.-T. Lee, S. Ito, H. Benten, H. Ohkita, D. Mori, *Ambio*, **41**, 135 (2012).
- 4) M. Osaka, H. Benten, L.-T. Lee, H. Ohkita, S. Ito, *Polymer*, **54**, 3443 (2013).
- 5) M. Osaka, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, H. Ogawa, T. Kanaya, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24307 (2015).
- 6) Y. Kondo, M. Osaka, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, *ACS Macro Lett.*, **4**, 879 (2015).
- 7) R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.*, **5**, 222 (2006).
- 8) S. Joshi, P. Pingel, S. Grigorian, T. Panzner, U. Pietsch, D. Neher, M. Forster, U. Scherf, *Macromolecules*, **42**, 4651 (2009).
- 9) S. Joshi, S. Grigorian, U. Pietsch, *Phys. Status Solidi A*, **205**, 488 (2008).
- 10) H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, A. Facchetti, *Nature*, **457** 679, (2009).
- 11) Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen, *Science*, **336**, 327 (2012).

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）