

ISBN 0368-6280

公益財団法人  
日本化学繊維研究所

# 講 演 集

第 8 2 集

2025 年 3 月

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu  
Vol.82  
(Annual Report of the Research Institute for  
Chemical Fibers, Japan: Vol.82)  
March 2025

## 公益財団法人 日本化学繊維研究所の概要

### 【沿革・目的・背景】

本財団は、繊維商社社長（当時）伊藤萬助氏による京都帝国大学への寄附金 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ました。それ以来 76 年の長きにわたり、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ました。2008 年の新法人法の施行に伴い、2013 年 4 月 1 日より、京都大学とは独立した新たな公益財団法人として生まれ変わり、現在に至っています。

本財団の目的と事業内容は時代とともに変化しましたが、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、産学間及び国際的学術交流、並びに研究教育の支援に関する諸事業を行っています。具体的には、公開講演会、研究者育成講座、国際研究集会などの開催、学術講演集の刊行、及び公募型研究助成を主事業としています。

前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・材料化学専攻及び協力研究室）との連携が強く、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) と連携・協力関係にあります。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）の拠出を受けています。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ます。

### 【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ました。

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およびその詳録（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ます。

## （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ます。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）隔年での開催を原則としています。

## （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いて 2 年に 1 回、開催しています。

## （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育成講座です。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します。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ます。

## （５）研究助成（公募型）

京都府、滋賀県およ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ます。

## 公益財団法人 日本化学繊維研究所 講演集目次 (第 82 集)

【特別講演】	コンプライアントメカニズムを活用した小型月面探査車部材の改良 三菱ケミカル (株) Science & Innovation Center Functional Design Laboratory 横浜グループ 研究員 小川 直記	… 4
1.	超原子価元素錯体を用いた機能性発光材料開発 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 田中 一生、権 正行、伊藤 峻一郎	… 22
2.	4級化したポリ (2-ビニルピリジン) の分子パラメータの決定 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 中村 洋、山内 桃菜、帖佐 智也、 領木 研之	… 27
3.	ウレア結合をつなぎ目に有するブロック共重合体の精密合成とつなぎ目特異的マイクロ相分離挙動 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 大内 誠、園部 優	… 31
4.	ラジカル共重合反応性比のデータベース化 京都大学化学研究所 山子 茂、登坂 雅聡、高橋 圭一郎、 CTH (株) 馬見塚 拓	… 36
5.	セルロースナノファイバーの界面集積による機能材料創製 京都大学化学研究所 辻井 敬亘、岸田 隆希、石田 紘一郎	… 40
6.	新しい光学系を用いた高性能小角光散乱装置の開発とソフトマターの構造形成過程への応用 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 古賀 毅、西田 幸次、古谷 勉、 小島 広之	… 44
7.	単分子幅で分散可能な超分子ポリマーの設計 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 杉安 和憲、○渡邊 雄一郎、島田 拓馬、 梶谷 孝、竹内 正之、若山 裕	… 50
8.	絶縁性高分子膜中における共役高分子鎖の形態と正孔輸送特性 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 大北 英生、キム ヒョンド、福田 浩平	… 54
9.	ハイドロゲル材料を用いたヒト多能性幹細胞の局所分化制御 京都大学医生物学研究所 永樂 元次、Wang Zhe	… 58
10.	クモ糸の分子機構と分子設計 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 沼田 圭司	… 62
11.	不均一変形が誘起する天然ゴムの結晶化挙動のDIC/サーモグラフィによる相補的解析 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 浦山 健治、野崎 大地、Mai Thanh Tam	… 67
12.	ゴム充填系の階層構造の充填剤粒径依存性について 京都大学化学研究所 竹中 幹人	… 71
	謝辞	… 75

2024年11月8日  
日本化学繊維研究所 第82回講演会

特別講演

## コンプライアントメカニズムを用いた小型月面探査車部材の改良

三菱ケミカル株式会社 Science & Innovation Center  
Functional Design Laboratory 横浜グループ 研究員  
小川 直記

※紙面掲載用 抜粋・編集版

# コンプライアントメカニズム (CM) について

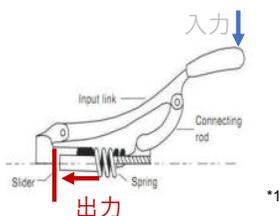
## コンセプト

従来のような剛構造の組み合わせではなく、材料の弾性を用いた一体成型で機能を発現させる概念。

✓ 従来主流の剛要素の組み立て構造にはない様々な利点がある。

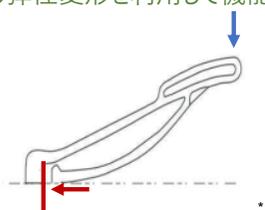
### 従来構造

硬い部品どうしの組み立て  
(剛要素 + 局所的な可動パーツで機能発現)



### CM適用構造

しなやかな一体成型構造  
(素材の弾性変形を利用して機能発現)



## 機能

- ✓ 変形・力・エネルギーの伝達
- ✓ エネルギーの蓄積と放出
- ✓ 応力分散
- ✓ 双安定 (バイステーブル)

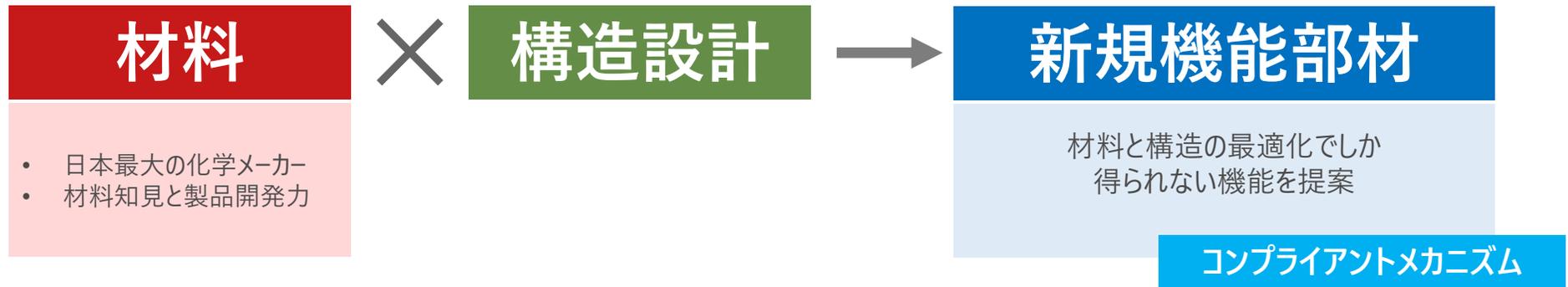
## メリット

- ✓ 噛み合い・遊びの削減
- ✓ モノマテリアル化
- ✓ パフォーマンス向上
- ✓ 長寿命化
- ✓ パーツ数削減

- ⇒ 静音化, 無潤滑化, 異物による機能低下の防止
- ⇒ リサイクル性向上
- ⇒ 動作の正確性、エネルギー伝達効率の改善
- ⇒ 弾性変形のための設計で理論上永久に持つ
- ⇒ メンテフリー, 組み立てコストの節約, 軽量化

\*1: Vijayan & Karthikeyan (2014) *Mechanics and Mechanical Engineering* Vol. 18, No. 2 (2014) 121-134.

# なぜ三菱ケミカルでこのテーマをやるのか？



## 宇宙用途への展開

宇宙産業は目覚ましい規模で拡大しており、民間企業の参入も活発化

- ✓ 日本政府: 2030年代までに国内の宇宙産業を8兆円規模にまで拡大させる方針
- ✓ NASA: 観測機器等の月面輸送について、民間企業への委託を開始 (CLPS)

■ コンプライアントメカニズムは、宇宙用途に対し特にメリットの大きいアプローチのひとつ

- ✗ 軽量化が必須 (輸送コスト1億円/1kg) → ✓ CM適用による軽量化：パーツ数削減や構造簡素化・樹脂代替
- ✗ 宇宙空間到達後のメンテ困難 → ✓ CM適用により信頼性が向上：一体成形による無潤滑化・メンテフリー化



月面探査車をターゲットとして部材設計を実施

## 宇宙用途向け コンプライアントメカニズム適用検討

### ターゲット：無人小型月面探査車「YAOKI」

- ・ 株式会社ダイモンにより開発中の、月面探査用無人ローバー。



形状は改良前のもの

## 月面の探査

現状、月は事実上唯一の人類が直接到達できる星。

→居住性や資源調査など、科学的興味を超えて利活用まで含む検討が各方面で行われている。



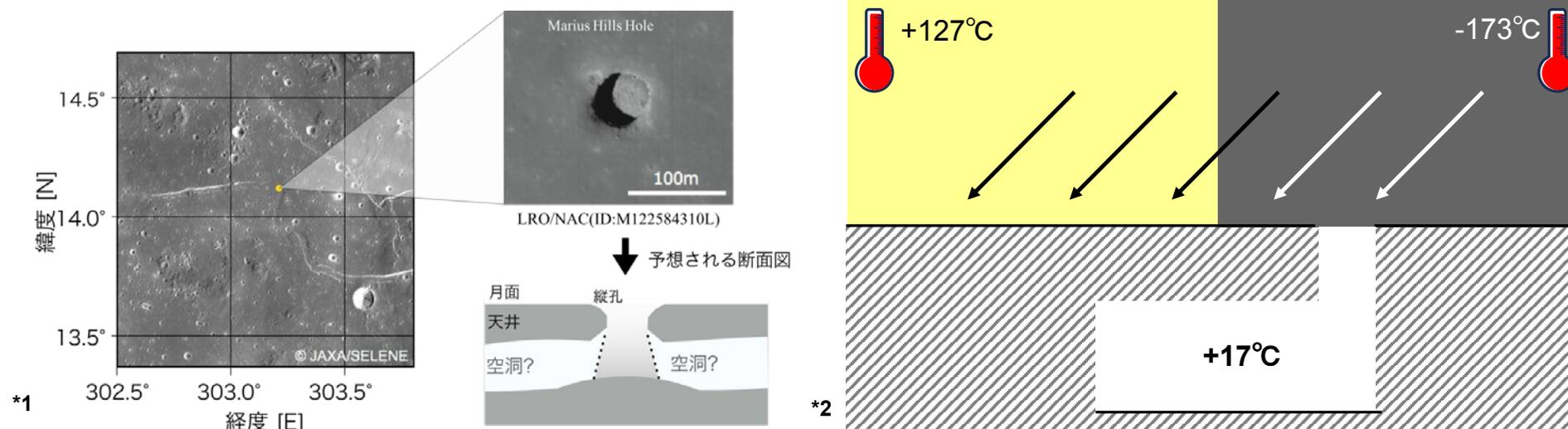
- 地球から近い
- 有害な大気がない
- 実際に人類が到達した実績あり

写真: CameraObscura82/Shutterstock (2495004211)

## 月面の探査

### 月面利用には基地や施設の建設が必要。

- 月面上に作るのが簡単だが、宇宙線・紫外線・太陽光線・隕石と厳しい温度に常にさらされており、対策が必要。
- 月面下数十～数百mの深さに洞窟があることが近年わかってきている。  
→ 宇宙線や紫外線、太陽光線、隕石のリスクが小さく、温度も一定。 ⇒ 基地建設の場として有力視されている。



現状、洞窟内への探査車送り込みは技術上の困難が多い。  
直接洞窟内に投げ込み内部を探査することを目的とし、「YAOKI」が開発されている。

\*1: 引用元: JAXA (<https://www.isas.jaxa.jp/topics/001156.html>)

\*2: 引用元: NASA (<https://www.nasa.gov/solar-system/nasas-lro-finds-lunar-pits-harbor-comfortable-temperatures/>)

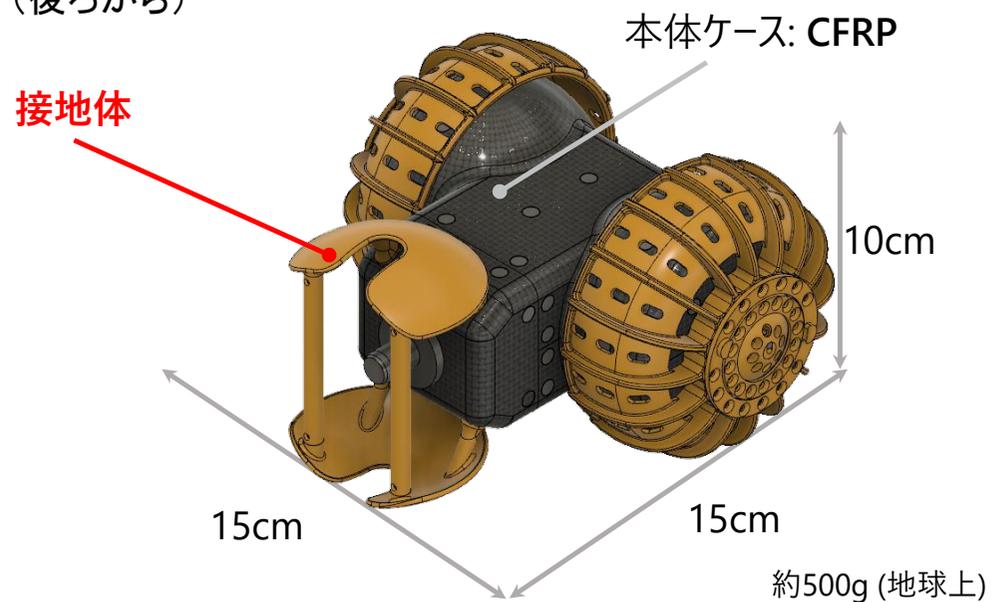
## YAOKI 接地体改良検討

軽量化のため、2輪 + 接地体の構造とし、3点接地で安定性を確保。

(前から)



(後ろから)



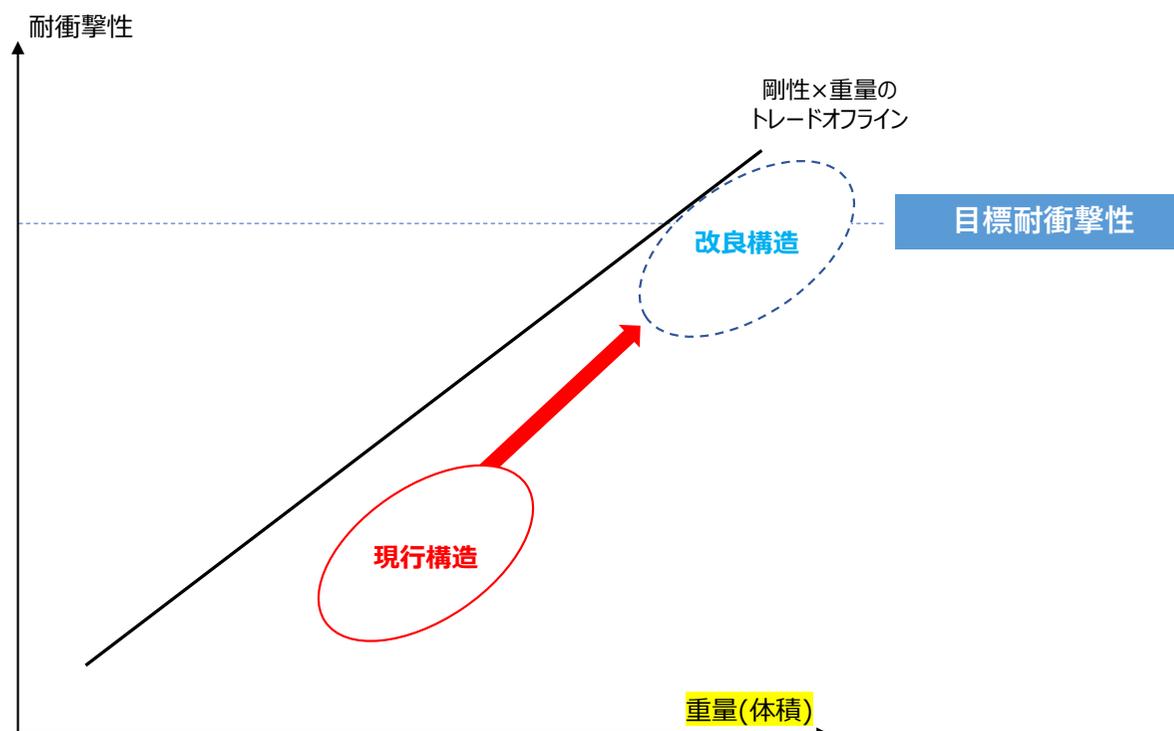
落下の際、接地体が最弱部材となることから、耐衝撃性の向上が必要。

# 耐衝撃性を上げるには？

## 「こらえる」構造：高剛性による耐衝撃性の向上



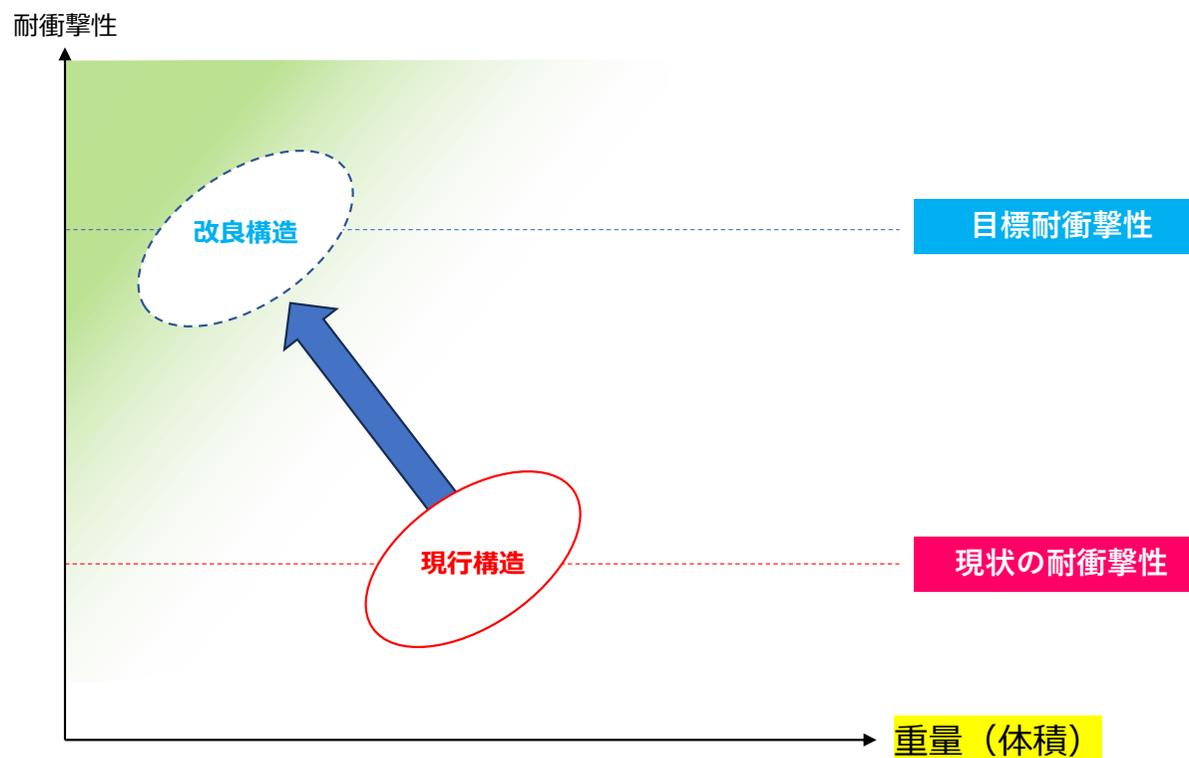
写真: jantima14/Shutterstock (写真素材ID: 1037448952)



→ × 重量増加のトレードオフ。厳しいコスト要求に逆行。

## 耐衝撃性を上げるには？

宇宙用途は重量制約が非常に厳しい ⇒ **左上の領域に向かう設計が必要**

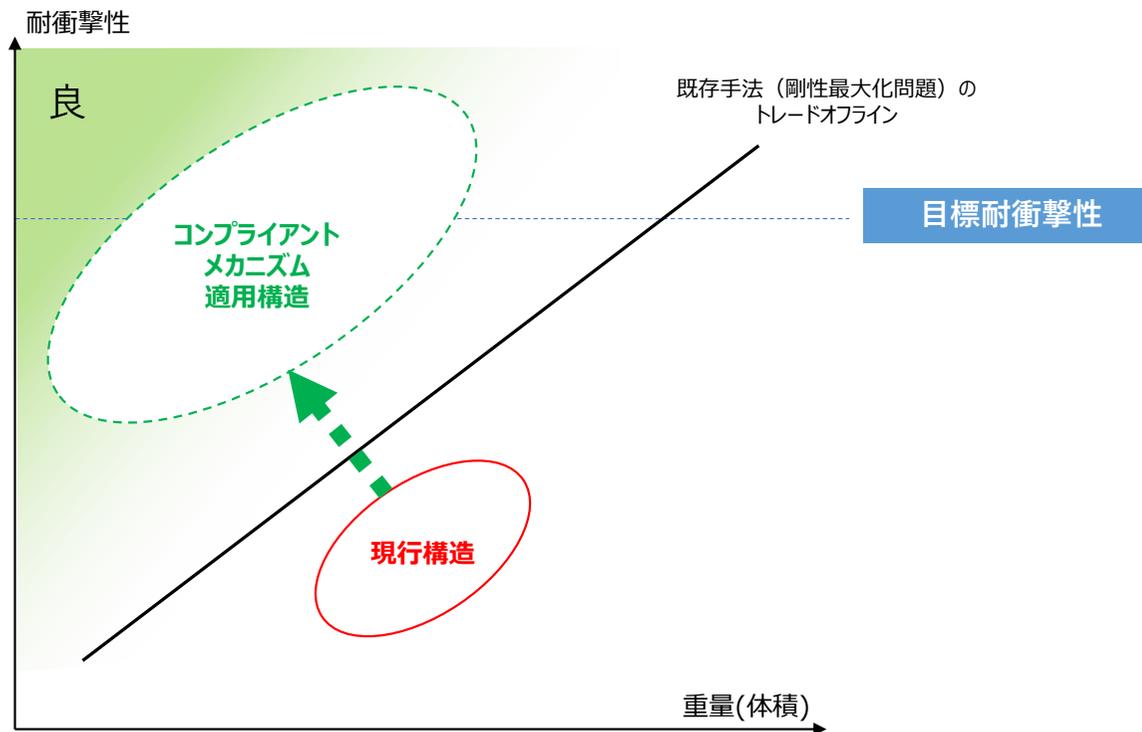


# 耐衝撃性を上げるには？

## 「受け流す」構造：しなやかさによる耐衝撃性の向上



写真: Jr images/Shutterstock (写真素材ID: 2479652971)



→  重量増加に頼らない性能向上が可能

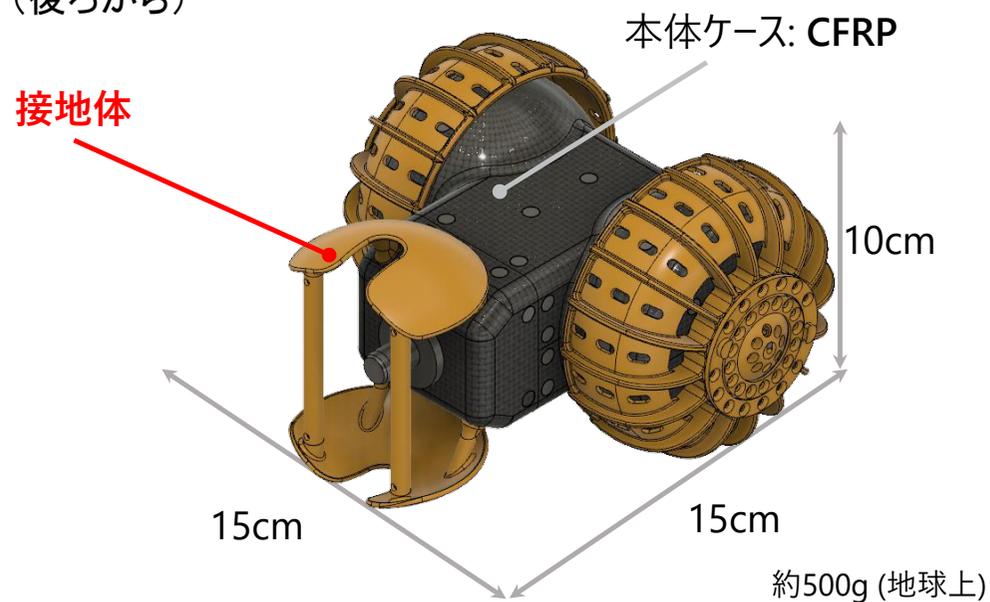
## YAOKI 接地体改良検討

軽量化のため、2輪 + 接地体の構造とし、3点接地で安定性を確保。

(前から)



(後ろから)

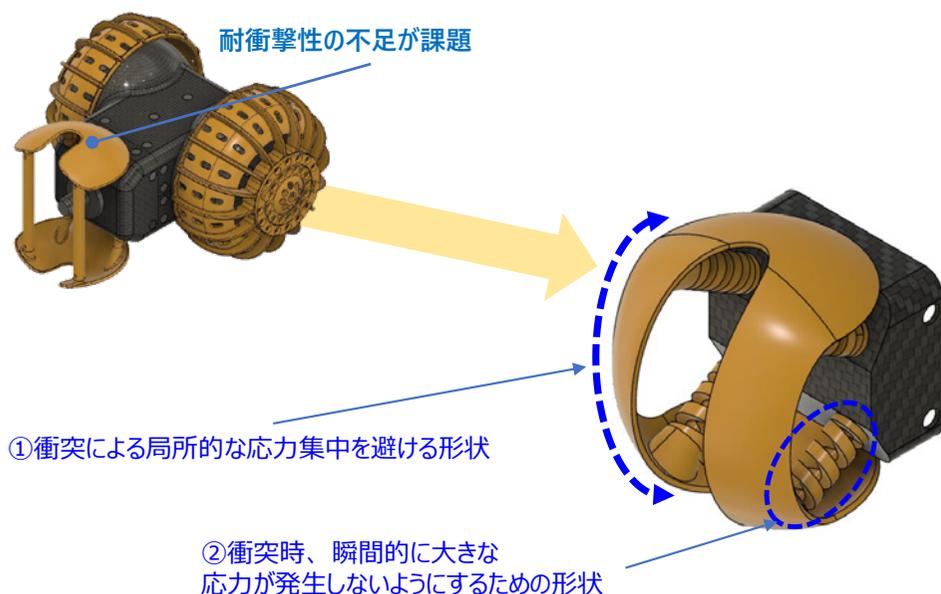


落下の際、接地体が最弱部材となることから、耐衝撃性の向上が必要。

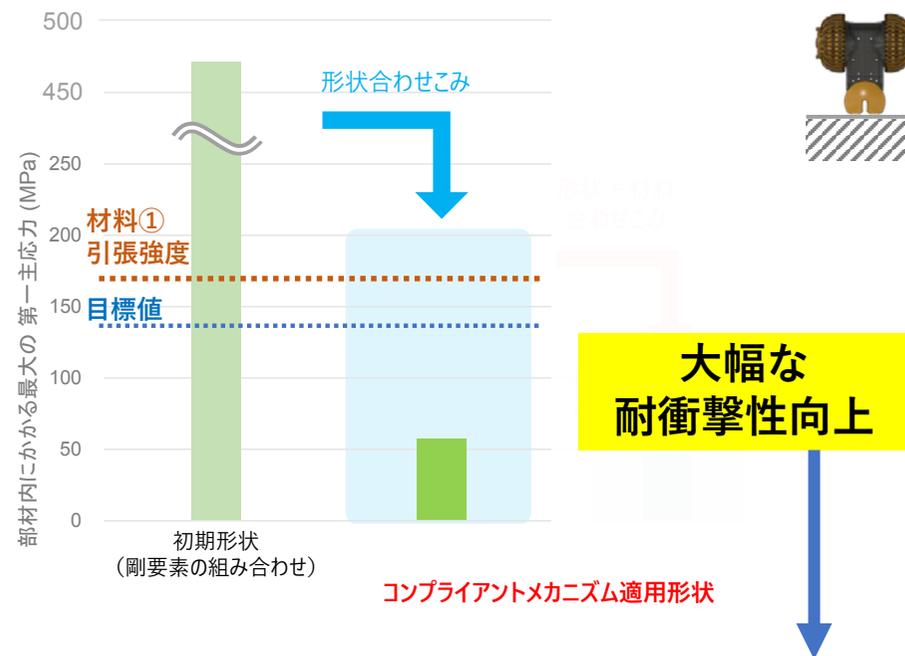
→ 軽量性を維持したまま耐衝撃性を付与するため、コンプライアントメカニズムを使用した改良に着手。

## 耐衝撃設計

耐衝撃性に課題があった接地体に対してコンプライアントメカニズムを適用し、重量増を抑えつつしなやかに衝撃を受け流す耐衝撃構造を新たに設計。



- 応力集中に対し、広範囲・長時間での応力分散をコンセプトとした設計を実施。
- シミュレーション解析で設計を効率化し、高サイクルで構造・素材最適化を実施。



**金型を使った射出成形困難**

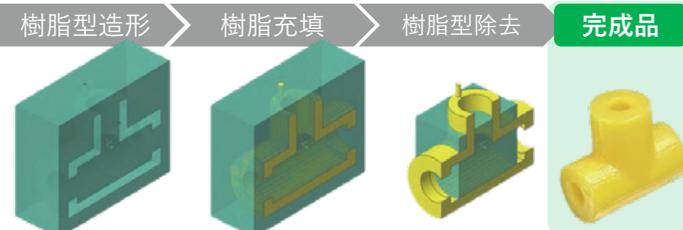
## 3Dプリンターを用いた射出造形

- 要求性能を達成するため、高機能樹脂による射出一体成形が必要
- 設計形状は複雑で、通常の金型を使った射出成形では造形不可能

### 解決策としてFIM法を活用

#### FIM (Freeform Injection Molding)

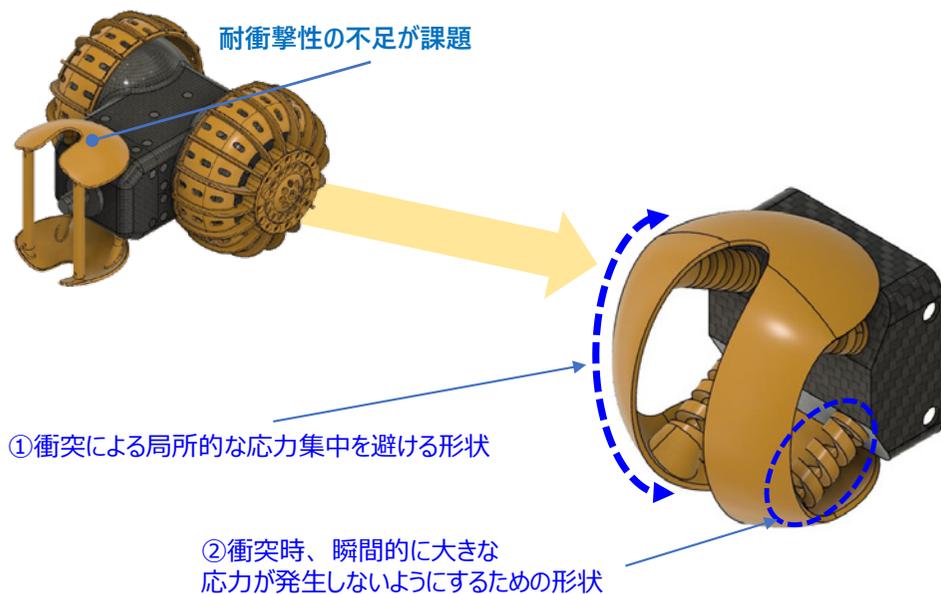
- グループ会社（MCCアドバンスドモールドिंगス）にてノウハウ保有。
- 型を3Dプリントし、その型に樹脂を射出したのち、型をNaOHaqで溶解することで所望の造形品を得る手法。
- 複雑形状の射出成形可能



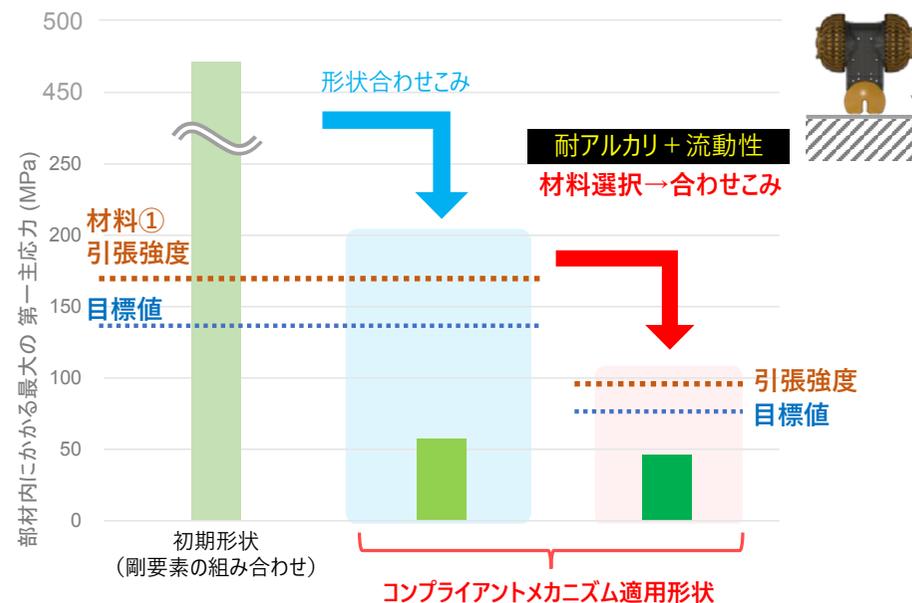
樹脂によってはクラック要因

## 耐衝撃設計

耐衝撃性に課題があった接地体に対してコンプライアントメカニズムを適用し、重量増を抑えつつしなやかに衝撃を受け流す耐衝撃構造を新たに設計。



- 応力集中に対し、広範囲・長時間での応力分散をコンセプトとした設計を実施。
- シミュレーション解析で設計を効率化し、高サイクルで構造・素材最適化を実施。



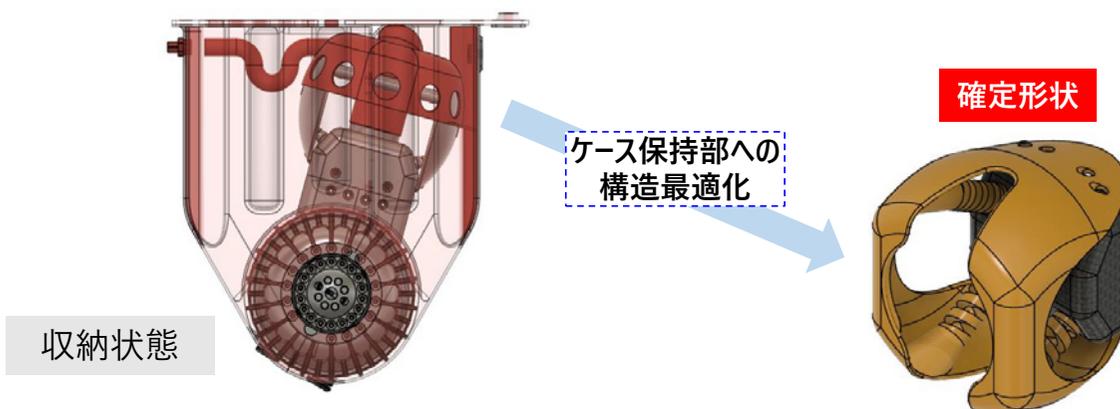
構造の見直しで、造形を見据えた材料設定を行ったうえで目標値を達成。  
 ※重量についても目標値をクリア (目標値の約84%)

当初目標：Mission 2 への採用



打ち上げ遅延により、Mission 1へ繰り上げて採用となった

輸送ケースが確定済みだったため、ケースに合わせた微調整を実施。

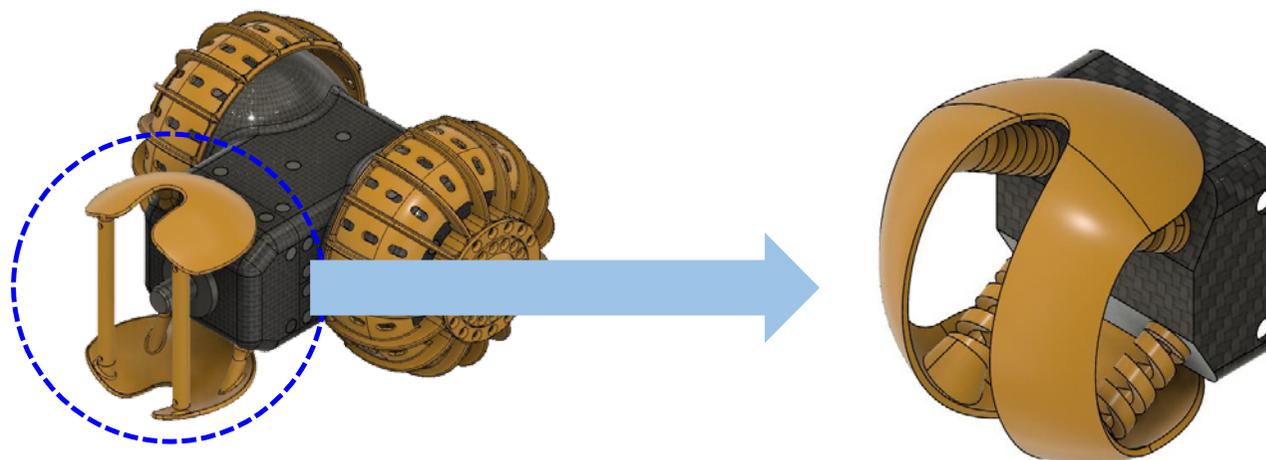


打ち上げ形状確定  
2024年度内 打ち上げ予定

## まとめ

月面探査車部材に対し、コンプライアントメカニズムを適用した設計を実施。

- ✓ しなやかに衝撃を受け流すような設計で、重量制約をクリアしつつ耐衝撃性を向上したモデル設計に成功。
- ✓ FIM方式を活用し、複雑形状でありながらスーパーエンブラを用いた一体射出成型品を実現。
- ✓ 宇宙向け部材の構造設計手法の一つとして期待



## コンプライアントメカニズムを適用した設計部材が月面探査車YAOKIに採用

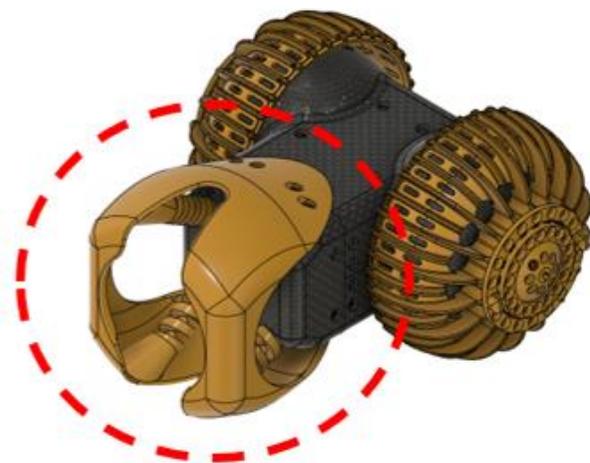


### ～3Dプリンタによる一体成形で宇宙用途に適した性能を実現～(2024年4月12日)

三菱ケミカルグループ（以下「当社グループ」）は、コンプライアントメカニズムを適用して設計を行った樹脂部材が月面探査車YAOKIに採用されることになりましたのでお知らせします。YAOKIは、ロボット・宇宙開発ベンチャーの株式会社ダイモン（本社：東京都大田区、社長：中島紳一郎、以下「ダイモン」）が開発中の月面探査車で、2024年中に民間企業としては世界初となる月面探査の実現を目指しています。

（中略）

当社グループとダイモンは、YAOKIの開発にあたって炭素繊維強化プラスチック部材の提供や技術支援を行う内容のパートナーシップ契約を締結しています。今回設計を行った部材は、走行時に車体を安定させる役目があり、落下時等の耐衝撃性が必要とされながら、輸送コストの面で重量増加につながる高剛性設計ができないという課題がありました。そこで、コンプライアントメカニズムの概念を取り入れた設計を行い、素材から構造を見直すことで、重量増加を抑えつつも従来品と比較して耐衝撃性が著しく向上したモデルの設計に成功しました。さらに、当社グループのMCCアドバンスドモールドィングス社が保有するFIM (Freeform Injection Molding※)技術により、通常の射出成形では造形が不可能な複雑形状を、スーパーエンジニアリングプラスチックを用いた射出一体成形で実現しました。



# 超原子価元素錯体を用いた機能性発光材料開発

## Development of Functional Luminescent Materials Using Hypervalent Element Complexes

田中 一生・権 正行・伊藤 峻一郎

Kazuo TANAKA, Masayuki GON, Shunichiro ITO

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Conjugated molecules are generally highly planar, and in the aggregated state, they cause concentration quenching, in which the luminescence is reduced by intermolecular interactions. Aggregation-induced luminescence (AIE) is known as an emission characteristic opposite to concentration quenching, and research is being conducted on it as a solid-state luminescent material and a bioimaging material. We have reported that by complexing non-luminescent azobenzene and azomethine, we can lower the LUMO energy level and lengthen the emission wavelength, and in addition, we have reported the manifestation of AIE properties due to the flexibility of the complex structure. Furthermore, we have reported narrowing the energy gap by raising the HOMO energy level using three-center four-electron bonds in the hypervalent state, and as one example, we have reported that hypervalent azobenzene tin compounds emit light at longer wavelengths than boron complexes. However, the conjugated surface of hypervalent tin azobenzene compounds is highly planar, which causes concentration quenching. Therefore, in this study, we aimed to create hypervalent tin compounds with AIE properties. In terms of molecular design, we focused on the azomethine skeleton, which allows the introduction of substituents, and we hypothesized that the introduction of a substituent to the C=N bond site would cause distortion of the conjugated plane due to steric hindrance, thereby increasing molecular mobility. We investigated the change in optical properties of this hypervalent tin azomethine compound by imparting excitation drive, which shows large structural relaxation in the excited state. We also attempted to apply it as a stimuli-responsive material for coordinating molecules.

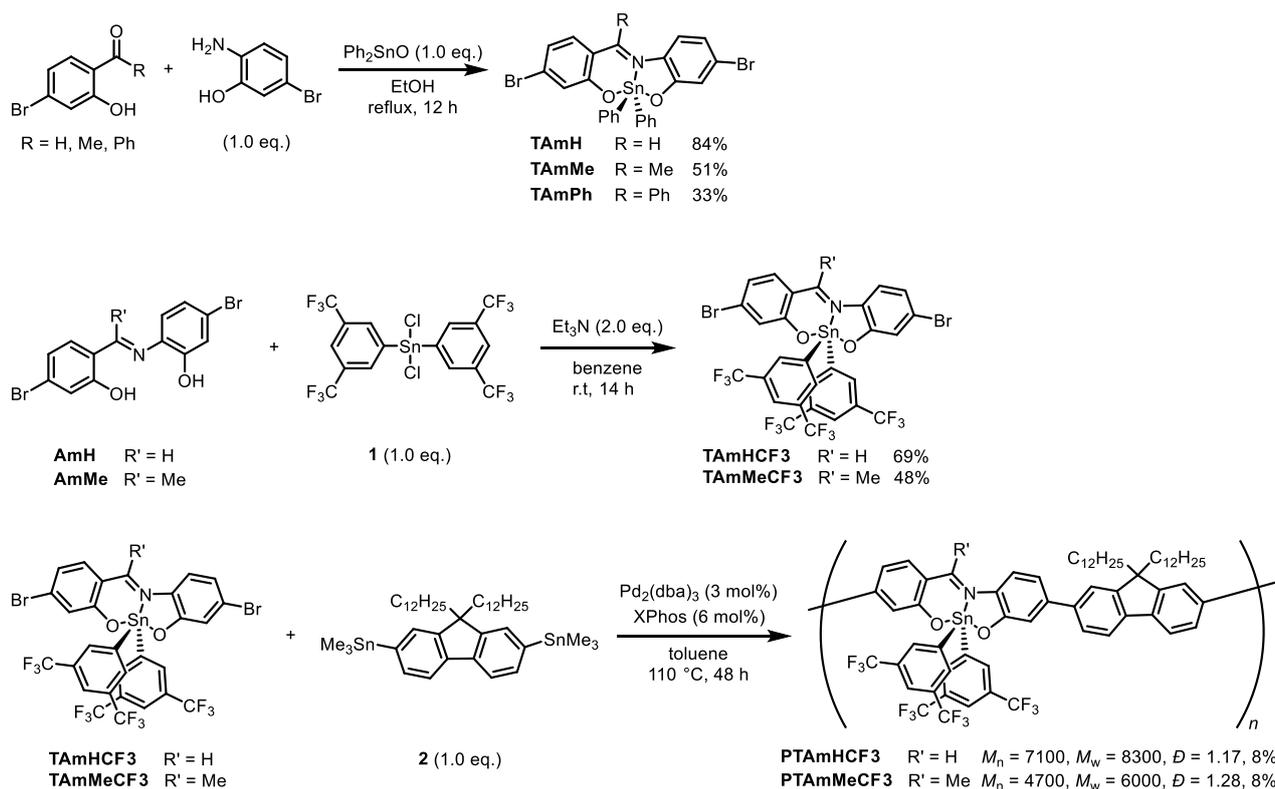
### 1. 序論

一般的な共役系分子は剛直な平面構造を有しているため、分子内運動による失活が起こりにくく溶液状態で高い発光性を示す。また、ポリパラフェニレンビニレンやポリチオフェンなどの共役系高分子は主鎖に沿った $\pi$ 電子の非局在化による発光性や導電性の高さに加え、高分子特有の加工性や柔軟性も兼ね備えていることから有機薄膜太陽電池<sup>1</sup>や誘起発光ダイオード<sup>2</sup>などへの応用がなされている。しかし、このような共役系の分子では凝集状態において発光性が大きく低下する濃度消光(ACQ)と呼ばれる現象が課題となっている。

一方、2001年にTangらによって凝集誘起発光性(AIE)<sup>3</sup>という現象が報告された。この報告における分子は溶液状態では単結合で繋がれたフェニル基によるプロペラのような回転運動によって消光し、凝集状態ではその回転が制限されることにより強い発光性を示す。また、2015年にTangらによって回転する置換基を持たないAIE性分子が報告された<sup>4</sup>。この分子では分子面が歪んでいるため分子の振動によって消光する。AIE分子の消光メカニズムは大きく分けて分子内回転の抑制(RIR)と分子振動の抑制(RIV)の二つに分類される<sup>5</sup>。AIE分子は固体発光性ゆえに大きな注目を集めており、これまで多くのAIE分子が開発され、光学材料<sup>6</sup>や生体イメージング材料<sup>7</sup>などへの応用に向けた研究が進められてきた。しかし、AIE分子は一般に短波長域での発光を示すものが多く、生体透過性の観点から生体応

用には向いていない。また、赤色から近赤外域での発光<sup>8</sup>を示す分子も開発されているが、電荷移動発光を用いたものがほとんどである。この分子設計ではドナー部位とアクセプター部位が必要になり、分子サイズが大きくなるため生体内での応用が制限される。

小さなサイズの分子で長波長発光を実現するための方針の一つとしてヘテロ元素の導入がある。我々の研究グループはこれまでアゾベンゼンやアゾメチン骨格にホウ素を導入することでLUMO準位が引き下げられ、縮環型ホウ素アゾベンゼン<sup>9</sup>及びアゾメチン化合物<sup>10</sup>(BAz及びBAm)において長波長発光が実現されることを報告している。加えて、BAzやBAmは柔軟な構造を持っており、励起状態において大きな構造緩和を起こして折れ曲がった構造になる。我々の研究グループではこのように励起状態で大きな構造緩和を起こすヘテロ元素含有化合物を励起駆動型錯体と呼んでいる<sup>11-13</sup>。BAzやBAmはこの励起駆動性によりAIE性やCIEE性の発光を示す。また、我々の研究グループは超原子価状態のゲルマニウム及びスズを用いたアゾベンゼン化合物についても報告している<sup>14-16</sup>。これらの化合物ではゲルマニウム及びスズ原子は三方両錐型の構造をとっており、このような構造ではアピカル位とエカトリアル位で異なる結合状態をとることが知られている。特にアピカル位では三中心四電子結合という特異な結合によって電子が両端の原子上に分極しています。これは中心に節を持ち、両末端原子上に軌道が存在する非結合成軌道に電子



**Scheme 1** Synthesis of hypervalent tin compounds.

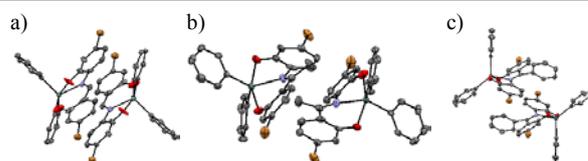
が収容されているためである。そのため、アゾベンゼン化合物においては窒素原子の中心原子への配位と酸素原子から $\pi$ 系への電子供与の効果によりLUMOの引き下げとHOMOの引き上げを同時に行うことができ、狭エネルギーギャップ化が実現される。これにより、GAzとTAzにおいて先ほどのBAzよりも長波長域での発光が実現されている。加えて、この時のゲルマニウム及びスズ原子はわずかに正電荷を帯びているため核剤の配位により配位数変化を起こすことができる。特にスズでは安定な高配位状態をとり、配位数変化に伴う電子状態の変化によって吸収・発光波長が短波長化する。しかし、先行研究の超原子価ゲルマニウム及びスズアゾベンゼン化合物は共役面の平面性が高いため、AIE性を示さず濃度消光を引き起こすという課題がある<sup>16</sup>。

以上の状況において我々は最近、結合数変化により発光色が変わる超原子価錯体という新物質を発見した<sup>17</sup>。昇温により配位分子が脱離する反応を利用すると、温度を色で可視化するセンサーが得られ、特に従来品では適用困難な低温領域での検出や、有機色素ではこれまで実現されていない発光センサーの創出が期待できた。そこで本研究では、超原子価錯体を含む高分子を合成し、そのフィルムを用いて実際に低温でも昇温履歴を記憶できるセンサー材料の開発を行った。

## 2. 材料の合成と構造解析

**Table 1** Optical properties of tin compounds in  $\text{CHCl}_3$  ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) and solid state

	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{PL}}$ (nm)	$\Phi_{\text{solu}}$	$\Phi_{\text{solid}}$
<b>TAmH</b>	459	573	0.345	0.081
<b>TAmMe</b>	423	561	<0.01	0.203
<b>TAmPh</b>	438	640	<0.01	0.211
<b>TAmHCF<sub>3</sub></b>	456	571	0.317	0.083
<b>TAmMeCF<sub>3</sub></b>	418	581	<0.01	0.113



**Fig. 1** Packing structures of a) **TAmH**, b) **TAmMe**, and c) **TAmPh**.

### 2-1. 合成

Scheme 1に従ってTAmを合成した。**TAmH**や**TAmMe**、**TAmPh**の合成についてはそれぞれベンズアルデヒドまたはアセトフェノン、ベンゾフェノンをアニリン及びスズ化合物と反応させることで目的化合物を得た。中間体についてはスズ二塩化物を合成し、これをアゾメチンリガンドと反応させることで目的物を得た。**PTAmMeCF<sub>3</sub>**の合成については**TAmMeCF<sub>3</sub>**とフルオレン誘導体に対して右田・小杉・Stilleクロスカップリングを行うことで目的の**PTAmMeCF<sub>3</sub>**を得た。生成物の数平均分子量と重量平均分

分子量 ( $M_n$ と $M_w$ ) は、クロロホルムを溶出液としてポリスチレン標準物質を使用したゲル浸透クロマトグラフィーによって測定した。すべての生成物は、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{119}\text{Sn}$  NMR スペクトル、高解像度質量分析によって同定した。十分な純度が得られたと判断されたことから、これらの材料を用いて光学特性などの評価を行った。

## 2-2. 光学測定

**TAmH**、**TAmMe**、**TAmPh**のクロロホルム溶液( $1.0 \times 10^{-5}$  M)および固体状態での紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトル、および量子収率を測定した(Table 1)。量子収率では、**TAmH**は溶液で35%を示したが、ACQにより固体では8%となった。一方、**TAmMe**と**TAmPh**は溶液状態では発光を示さなかったが、固体状態(量子収率 $\approx 20\%$ )で強い発光を示した。これは、**TAmMe**と**TAmPh**がAIE特性を有することを示している。また、溶液状態での**TAmMe** (174 nm)と**TAmPh** (202 nm)のストークスシフト ( $\Delta\lambda$ ) は、**TAmH** (114 nm) よりも大きく、イミン位置への置換基の導入が溶液中の**TAmMe**と**TAmPh**の分子内運動を促進することを示唆している。

## 2-3. 構造解析

**TAmH**、**TAmMe**、**TAmPh**のクロロホルム溶液を用いて蒸気拡散法でそれぞれの単結晶を成長させ、各化合物の単結晶を得た。これらに対して単結晶X線構造解析を行った。結晶についての詳細なデータはFig. 1に示した。**TAmH**においてはC(1)-N(1)-C(13)-H(4)が小さく、共役面におけるねじれが小さいため分子の共役面同士の重なりが見られた。一方で、**TAmMe**と**TAmPh**ではC(1)-N(1)-C(13)-C(13)が大きく、分子が大きく捻じれているため分子の共役面の重なりが減少していることが確認された。このことから**TAmMe**と**TAmPh**では固体状態における分子間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が抑制され、固体発光性が向上したと考えられる。また、**TAmMe**と**TAmPh**において複数のCH- $\pi$ 相互作用が確認された。この相互作用による分子運動の抑制も固体発光性に寄与している可能性がある。

## 2-4. 量子化学計算

励起状態での構造緩和についての情報を得るために**TAmH**、**TAmMe**、**TAmPh**に対して汎密度関数(DFT)及び時間依存汎密度関数(TD-DFT)計算を用いて基底状態及び励起状態における構造最適化を行い、C(1)-N(1)-C(13)-H(4)またはC(1)-N(1)-C(13)-C(13)を比較した(Fig. 2)。結果として、**TAmH**では基底状態と励起状態とのC(1)-N(1)-C(13)-H(4)の差は小さかった( $3.0^\circ$ と $5.5^\circ$ )が、**TAmMe**と**TAmPh**に

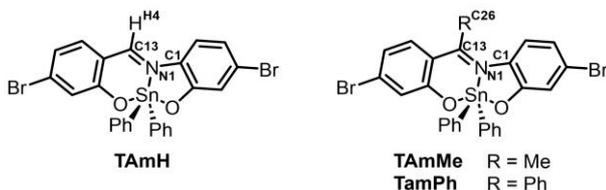


Fig. 2 Structures of **TAmH**, **TAmMe**, and **TAmPh**.

おいては励起状態におけるC(1)-N(1)-C(13)-C(13)が基底状態のもの比べて大きく増大していることが確認された( $13.2^\circ$ から $21.2^\circ$ 及び $8.1^\circ$ から $23.4^\circ$ )。これは**TAmMe**と**TAmPh**が励起状態においてねじれによる大きな構造緩和を起していることを示唆している。この構造緩和により**TAmMe**と**TAmPh**は溶液状態で消光し、AIE性が発現した可能性がある。

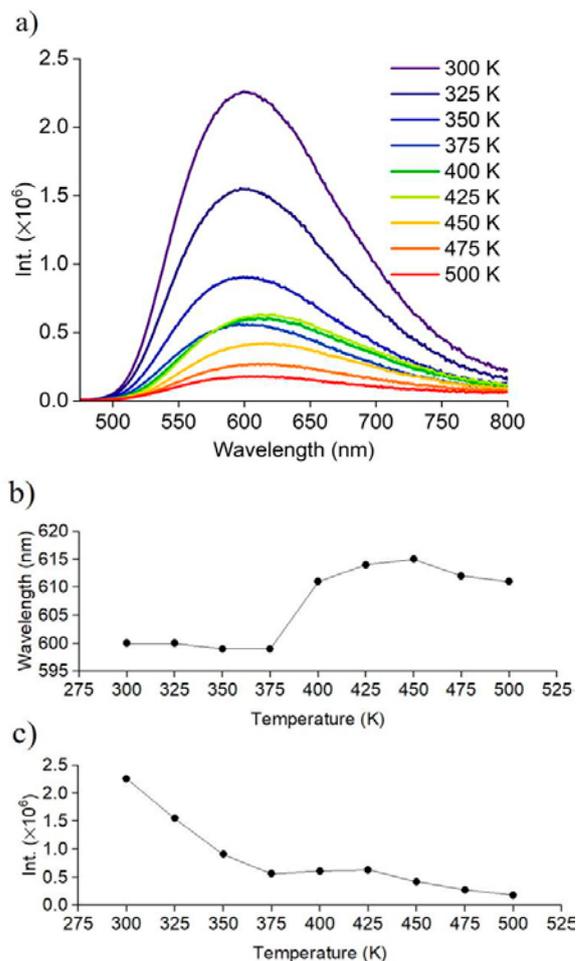


Fig. 3 a) VT-PL spectrum of **PTAmMeCF3** film with **phen** from 300 K to 500 K (excited at absorption maximum). b) Relationship of temperature and the peak wavelength. c) Relationship of temperature and PL intensity.

## 3. 光学測定と機能評価

### 3-1. 温度応答性の評価

スズ化合物の固体発光性と超原子価スズの配位数変化による吸収・発光波長の変化を用いることで温度応答性の発光材料への応用を試みた。ポリマーには、分子の立体障害が高いためフィルム状態において分子鎖同士の空間が大きく求核剤の配位や脱離が起りやすいと考えられることや溶解性が高いことから**PTAmMeCF3**を用いた。**PTAmMeCF3**の溶液に対して求核剤を添加し、求核剤をスズ原子に配位させた状態でフィルムを作製した。その後フ

フィルムを加熱することで求核剤を熱運動によってスズ原子から脱離させ、その際の温度可変発光スペクトルを測定した。この発光スペクトルのピーク波長の変化から求核剤の脱離挙動を調査した。

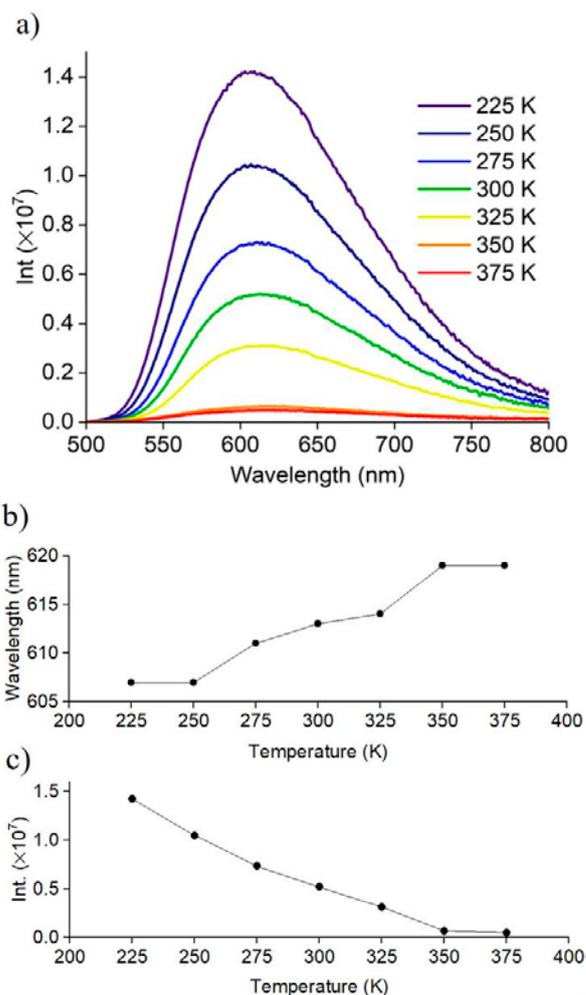
まず、先行研究においてスズとの結合力が最も強かったフェナントロリンを求核剤に用いて温度可変発光スペクトルを測定した。**PTAmMeCF3**とフェナントロリンの混合溶液を石英基盤にスピコートすることでフィルムを作製し、このフィルムを300 Kから500 Kまで加熱した。結果として、375 Kから425 Kにかけてピーク波長の長波長化と発光強度の増大が確認された(Fig. 3)。これは加熱によってフェナントロリンがスズ原子から脱離し、スズ原子の配位数が変化したためであると考えられる。また、500 Kまで加熱したのちに300 Kまで冷却したところ、スペクトルは短波長側にシフトせず、加熱前のスペクトルとは一致しなかった。このことから、冷却してもフェナントロリンのスズへの配位は起こらなかったと考えられる。そのため、**PTAmMeCF3**は温度の上昇が履歴として残る不可逆温度センサーへの応用が可能であるといえる。このようなセンシング材料はワクチンなど温度管理が必要な製品の品質保証などに適用可能であることが期待できる。

### 3-2. 低温での温度応答性の評価

ここで現在使われている不可逆温度センサーの多くが高温領域にセンシング温度を有しており、低温領域、特に氷点下でセンシング可能な不可逆温度センサーは限られている。**PTAmMeCF3**では求核剤のスズへの配位力を調整することで求核剤の脱離に必要な熱エネルギーが調節可能であり、これによりセンシング温度を調節できると考えた。その実証のため、次に低温領域での温度応答を目的としてフェナントロリンよりも配位力の弱い2,2'-ビピリジルを用いた(Fig. 4)。ビピリジルのスズへの配位力は弱く、室温で製膜するスピコート法ではビピリジルを配位させた状態での成膜が困難であった。そのため、**PTAmMeCF3**とビピリジルの混合溶液を測定装置内で225 Kに冷却しながら真空引きすることによってフィルムを作製した。そしてこのフィルムを225 Kから375 Kまで加熱した。結果として、250 Kから350 Kにかけてピーク波長の長波長化が確認された。これはフェナントロリンとの混合系と同様に加熱によってビピリジルがスズから脱離し、スズの配位数が変化したためであると考えられる。このことから、配位力の異なる配位子を用いることでセンシングする温度領域を調整可能であることが示唆された。また、375 Kまで加熱したのちに225 Kまで冷却したところ発光スペクトルの短波長化は確認されず、不可逆的な応答が起こっていることが示唆された。

## 4. 結言

本研究ではまず、イミン部位の置換基が異なる三種類の



**Fig. 4** a) VT-PL spectrum of **PTAmMeCF3** film with **bipy** from 225 K to 375 K (excited at absorption maximum). b) Relationship of temperature and the peak wavelength. c) Relationship of temperature and PL intensity.

化合物 (**TAmH**, **TAmMe**, **TAmPh**) に対して光学測定を行い、**TAmH**では濃度消光が確認されたが、**TAmMe**と**TAmPh**ではAIE性の発光が確認された。各化合物の単結晶の構造を解析したところ、**TAmMe**と**TAmPh**では共役面のねじれによって $\pi$ - $\pi$ 相互作用が抑制されていることが示唆された。また、理論計算の結果から**TAmMe**と**TAmPh**では励起状態において大きな構造緩和を起こしていることが示唆された。これらのことから**TAmMe**と**TAmPh**ではAIE性が発現したと考えられる。また、**PTAmMeCF3**を用いて温度応答性材料への応用を用いたところ、選択する配位子の結合力によってセンシングする温度領域を調節可能な不可逆温度センサーへの応用可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) Q. Wei, Z. Ge and B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.*, 2019, **40**, 1800570.

- 2) D. Meng, R. Zheng, Y. Zhao, E. Zhang, L. Dou and Y. Yang, *Adv. Mater.*, 2022, **34**, 2107330.
- 3) J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu and B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2001, 1740–1741.
- 4) F. Bu, R. Duan, Y. Xie, Y. Yi, Q. Peng, R. Hu, A. Qin, Z. Zhao and B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 14492–14497.
- 5) J. Zhang, H. Zhang, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2021, **37**, 1–15.
- 6) H. Nie, B. Chen, J. Zeng, Y. Xiong, Z. Zhao and B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 3690–3698.
- 7) E. Zhao and S. Chen, *Mater. Chem. Front.*, 2021, **5**, 3322–3343.
- 8) R. Zhang, Y. Duan and B. Liu, *Nanoscale*, 2019, **11**, 19241–19250.
- 9) M. Gon, K. Tanaka and Y. Chujo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 6546–6551.
- 10) S. Ohtani, M. Gon, K. Tanaka and Y. Chujo, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 11827–11833.
- 11) T. Matsumoto, H. Takamine, K. Tanaka and Y. Chujo, *Mater. Chem. Front.*, 2017, **1**, 2368–2375.
- 12) R. Yoshii, A. Hirose, K. Tanaka and Y. Chujo, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 8320–8324.
- 13) H. Naito, K. Nishino, Y. Morisaki, K. Tanaka and Y. Chujo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 254–259.
- 14) M. Gon, M. Yaegashi, K. Tanaka and Y. Chujo, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e202203423.
- 15) M. Gon, M. Yaegashi and K. Tanaka, *bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2023, **96**, 778–784.
- 16) M. Gon, K. Tanaka and Y. Chujo, *Chem. Eur. J.*, 2021, **27**, 7561–7571.
- 17) M. Gon, Y. Morisaki, K. Tanimura, K. Tanaka and Y. Chujo, *Mater. Chem. Front.*, 2023, **7**, 1345–1353.

# 4級化したポリ(2-ビニルピリジン)の分子パラメータの決定

## Determination of Molecular Parameters of Qatarized Poly(2-vinyl pyridine)

山内 桃菜・帖佐 智也・領木 研之・中村 洋

Momona YAMAUCHI, Tomoya CHOSA, Akiyuki RYOKI, Yo NAKAMURA

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Intrinsic viscosities  $[\eta]$  of eight Poly(*N*-methyl-2-vinylpyridinium chloride) (MeP2VPCl) samples with different weight-average molecular weights  $M_w$  ranging from  $4 \times 10^3$  to  $2 \times 10^6$  in aqueous NaCl with the salt concentrations  $C_s = 0.005, 0.01, \text{ and } 0.1 \text{ M}$  at  $25^\circ\text{C}$  were measured. The obtained data were analyzed using the theory for the wormlike chain model to obtain the molecular weight per unit contour length  $M_L$ , the stiffness parameter  $\lambda^{-1}$  and the excluded-volume strength  $B$  as functions of  $C_s$ . The obtained  $M_L$  values were much larger than the calculated value assuming the stretched main chain and depended strongly on  $C_s$ , suggesting the curly conformation of the main chain. Although the values of  $B$  for MeP2VPCl were close to those for sodium poly(styrene sulfonate) (NaPSS), the values of  $\lambda^{-1}$  for MeP2VPCl were much larger than those for NaPSS. This was attributed to the position of the ionizing group of MeP2VPCl much closer to the main chain than that of NaPSS.

### 1. 序

ポリ(2-ビニルピリジン) (P2VP) はリビングアニオン重合により、幅広い分子量域にわたって分子量分布の狭い、構造が制御された試料を得ることができる有用な高分子である。また、アルキル化剤を作用させてピリジン環上の窒素原子にアルキル基を導入することで四級化アンモニウム塩とすることができ、得られた四級化P2VPは高分子電解質となる。この四級化度の制御は比較的容易であり、さらに環状・楕型など線状以外の主鎖形状をもつ分子の溶液物性研究への応用が期待できるなどの点から、四級化P2VPは高分子電解質の実験系として適している。しかしながら線状の四級化P2VPについてすら、限られた研究例しかない。

山口ら<sup>1)</sup>は、重量平均分子量  $M_w = 9.8 \times 10^4 \text{ --- } 2.7 \times 10^6$  のP2VPをメチル化剤により4級化し、高分子電解質とした。これらの試料のNaCl水溶液中の固有粘度  $[\eta]$  を  $C_s$  を変えて測定し、静電的排除体積パラメータの  $C_s$  による変化として実験データを説明した。

また、Beerら<sup>2)</sup>は  $M_w = 1.7 \times 10^5 \text{ --- } 8.8 \times 10^5$  のP2VP試料をエチル化剤、ブチル化剤、オクチル化剤、ベンジル化剤を用いて4級化し、臭素化塩とした。NaBr水溶液中のこれらのサンプルの根平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  の  $M_w$  および  $C_s$  依存性を調べ、実験データの添加塩濃度依存性が排除体積効果の電離基の解離度に伴う変化として説明できるとした。

両グループともに高分子鎖が屈曲性鎖であるとして排除体積効果に関するパラメータのみで実験データを説明しているが、これはこれらのデータが比較的高分子量領域のみに限られるためと考えられる。

則末ら<sup>3-5)</sup>は高分子電解質を半屈曲性鎖とみなし、みみず鎖モデルに対する理論を用いて解析する試みをおこなった。彼らはヒアルロン酸<sup>3)</sup>、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム<sup>4)</sup> (NaPSS)、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパ

ンスルホン酸ナトリウム<sup>5)</sup> (PAMPS)について分子量が数千から百万程度に及ぶ多数の分子量の異なる試料を作成し、各試料のNaCl溶液について  $M_w$  と  $[\eta]$  を測定した。各  $C_s$  における  $[\eta]$  データを解析し、みみず鎖モデルパラメータである鎖の持続長  $q$ 、単位経路長あたりの分子量  $M_L$ 、排除体積強度  $B$  を  $C_s$  の関数として得た。彼らは  $q$  と  $B$  がそれぞれ静電的相互作用による寄与と鎖固有の値との和であると考え、それぞれの寄与を分離評価した。

最近帖佐ら<sup>6)</sup>は、分子量の異なるPoly(*N*-methyl-2-vinylpyridinium chloride) (MeP2VPCl) 試料を多数作成し、それぞれの試料をNaCl水溶液に溶解した溶液について光散乱および小角X線散乱測定をおこない、 $z$ -平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle_z$ 、第2ビリアル係数  $A_2$  および粒子散乱関数  $P(k)$  を塩濃度  $C_s$  の関数として得た。それらのデータをみみず鎖モデルに基づく理論を用いて解析し、分子パラメータを決定した。この解析において帖佐らは単位経路長あたりの分子量  $M_L$  が溶媒の塩濃度  $C_s$  に依らないと仮定した。しかしながら、岩元らはポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) の  $M_L$  が  $C_s$  とともに変化することを報告している<sup>4)</sup>。岩元らは  $[\eta]$  の分子量依存性を解析することでこの結果を得た。従って、MeP2VPClについても同様の実験データを求め、 $M_L$  が  $C_s$  に依るかどうかを調べる必要があると考えられる。

そこで本研究では帖佐らの合成した  $M_w = 9.0 \times 10^3 \text{ --- } 2.0 \times 10^6$  の分子量範囲にわたるMeP2VPClおよび今回合成した  $M_w = 3.3 \times 10^3 \text{ --- } 5.5 \times 10^4$  の分子量範囲の3試料を用いて、異なる塩濃度での固有粘度測定を行い、 $M_L$  を含む分子パラメータを再決定することを試みた。

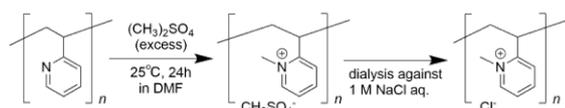
### 2. 実験

#### 2-1. 高分子試料

測定に使う試料として、帖佐ら<sup>6)</sup>により調製された5種類の分子量のMeP2VPCl (MeP2VP-101k, 235k, 324k, 654k,

1940k)に加えて、新たに3つの分子量の異なるP2VP 試料 (P2VP-3k, 11k, 47k) を用いてMeP2VPCIを合成した。P2VP-3kと11kはScientific Polymer Products, Inc.より、P2VP-47kはPolysciences, Inc.より購入した。

合成は山口ら<sup>1)</sup>の手法を参考に、Scheme 1に示す手順で行った。内部をアルゴンガスで置換した二ツロナスフラスコ内でP2VPを*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解させ、これに対し10 倍当量の硫酸ジメチルを加えて25°Cで24 時間攪拌し、ピリジン窒素原子のメチル化を行った。反応後に生成物を過剰のアセトンに滴下すること沈澱させ、減圧ろ過を行ってガラスフィルター上に沈澱を取り出し、アセトンで洗浄した。得られた固体試料を真空乾燥してアセトンを除去したのち、過剰量の1 M NaCl 水溶液に対し5-7日間透析を行うことで試料の対イオンをCl<sup>-</sup>塩型にした。その後純水に対して3-6日間透析を行い、試料中に残存している過剰な塩を取り除いた後、凍結乾燥を行いMeP2VPCI 試料を得た。



Scheme 1. Synthesis scheme of MeP2VPCI.

P2VP中の窒素原子のうちメチル化されたものの割合である4級化度は紫外可視吸光測定と中和滴定により決定した。MeP2VPCIの各試料を重量分率が約0.1 wt% の濃度になるよう純水に溶解させ、陰イオン交換樹脂 (オルガノ社製Amberlite IRA400J Cl) に通じて対イオンを全てOH<sup>-</sup>型にした。イオン交換後の溶液の一部を体積比で3倍になるよう純水で希釈して紫外可視吸光測定を行った。装置は島津製作所製UV-4580型紫外可視吸光光度計を使用し、吸光スペクトルのピークトップの267 nm における純水との吸光度差 $\Delta A$ をとり、帖佐らの作成した $\Delta A$ の高分子質量濃度 $c$ に対する検量線を用いることでイオン交換後の溶液の高分子濃度を定量した。また、溶液40.0 mLを取り、0.010 mol/Lの標準塩酸溶液によりpHメーターを用いて滴定し、滴定曲線の変曲点から中和点を決めた。これにより4級化されたピリジニル基の定量をした。これらの測定により、4級化度 $DQ$ を求めた。

## 2-2. サイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱 (SEC-MALS) 測定

P2VP 試料と MeP2VPCI 試料の重量平均分子量  $M_w$ 、 $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  の比  $M_w/M_n$  を求めるため、以下に示

す測定条件にて SEC-MALS 測定を行った。溶離液として 0.1 M NaCl 水溶液を用い、流速 0.3 mL/min 下で YMC 社製カラム Pack Diol-120 を 1 本使用した。検出器として Wyatt Technology 社製 DAWN HELEOS-II 型多角度光散乱検出器、同社製 Optilab RT 型示差屈折率計を用いた。全ての測定において、測定温度は 25°C とした。また、溶液の試料濃度は約  $6.7 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$  とした。

## 2-3. 固有粘度測定

$C_s = 0.1, 0.01, 0.005 \text{ M}$  の NaCl 水溶液に MeP2VPCI 各試料を溶解させ、25.0°C において固有粘度測定を行った。測定には Ubbelohde 型毛細管粘度計を使用した。

## 3. 結果および考察

### 3-1. 固有粘度データの解析

MeP2VPCI の  $[\eta]$  の  $M_w$  に対する両対数プロットを Figure 1 に示す。 $C_s$  が低くなるにつれ  $[\eta]$  は大きくなるという結果となった。また、 $M_w$  が小さくなるにつれ  $C_s$  による差は縮まり、 $M_w = 3360$  の点では  $C_s$  に依らずほぼ一定となった。図中参照印は山口ら<sup>1)</sup>の結果を示す。本研究のデータは概ね山口らの結果と一致はしているが、 $C_s = 0.01 \text{ M}$  における高分子量の点では山口らよりやや小さい値となっ

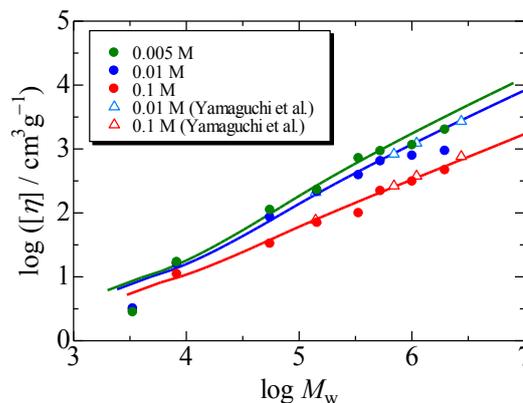
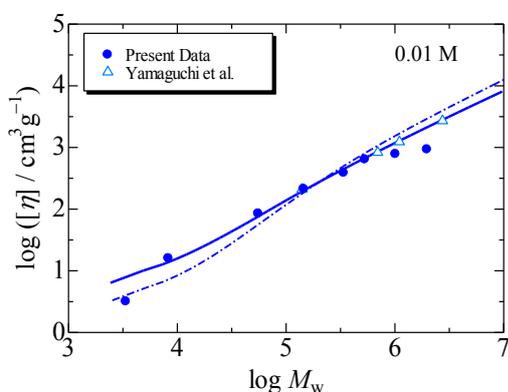


Figure 1. Intrinsic viscosity of MeP2VPCI in NaCl aq. at the indicated  $C_s$  double-logarithmically plotted against  $M_w$ .

た。この原因としては、山口らは低ずり四球蛇管式粘度計を用いてずり粘度0へ外挿した $[\eta]$ を求めていたが我々は溶液粘度ののずり速度依存性について検討していなかった点が考えられる。

MeP2VPCIの $[\eta]$ の $M_w$ に対する両対数プロットについて、みみず鎖理論<sup>7)</sup>に基づき、接触小球モデルを用いてフィッティングを行った。

まず、帖佐ら<sup>6)</sup>と同様、 $C_s$  に依らず  $M_L = 1150 \text{ nm}^{-1}$ 、鎖の直径  $d = 2.2 \text{ nm}$  としてフィッティングを行った。一例として  $C_s = 0.01 \text{ M}$  のデータに対するフィッティングの結果を Figure 2 の一点鎖線で示す。 $10^4 \leq M_w \leq 10^5$  における理論値がデータ点より小さくなり、剛直性パラメータ  $\lambda^{-1} (= 2q)$ 、 $B$  の値を変化させてもうまくフィッティングすることができなかつた。図中の実線は  $C_s$  によって  $M_L$  が変化するとしてフィッティングをおこなった結果であり、最低分子量のデータを除けば概ね実験データを説明することができた。 $C_s = 0.1 \text{ M}$ 、 $0.005 \text{ M}$  のデータについても同様にフィッティングをおこなった。その結果



**Figure 2.** Intrinsic viscosity of MeP2VPCI in NaCl aq. at  $C_s = 0.01 \text{ M}$  double-logarithmically plotted against  $M_w$ . The solid and dot-dashed lines show the theoretical values for  $M_L = 900$  and  $1150 \text{ nm}^{-1}$ , respectively.

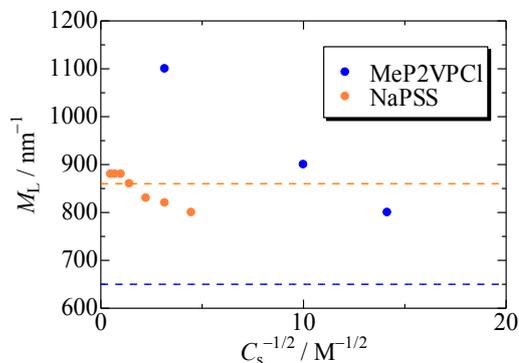
を Figure 1 中の実線で示す。

$[\eta]$  のデータより決めた  $M_L$ 、 $\lambda^{-1}$ 、 $B$  を用いて、帖佐ら<sup>6)</sup> の得た  $\langle S^2 \rangle_z$ 、 $A_2$  および  $P(k)$  のデータについてもフィッティングをおこなった結果、ほぼ全てのデータを矛盾なく説明することができた。

### 3-2. 単位経路長あたりの分子量 $M_L$ の $C_s$ 依存性

MeP2VPCI の  $M_L$  の  $C_s$  依存性について、同様の主鎖構造をもつアニオン性高分子電解質の一つであるポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) のデータ<sup>2)</sup> との比較を行った。Figure 3 に NaCl 水溶液中における MeP2VPCI と NaPSS の  $M_L$  の値を  $C_s^{-1/2}$  に対してプロットしたものを示す。 $C_s$  が低くなるにつれ ( $C_s^{-1/2}$  が大きくなるにつれ)  $M_L$  の値は小さくなっていることがわかるが、この理由としては  $C_s$  の低下とともに Debye 長が大きくなり、電荷間の反発が強まったことにより主鎖が伸びたことが考えられる。また、破線は主鎖を伸び切り鎖と仮定した際の MeP2VPCI と NaPSS の  $M_L$  の値であり、MeP2VPCI では

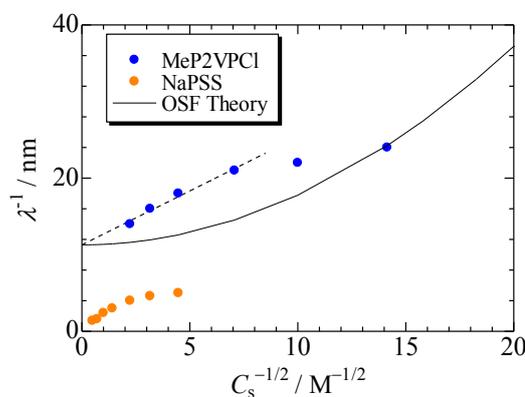
$M_L = 650 \text{ nm}^{-1}$ 、NaPSS では  $M_L = 860 \text{ nm}^{-1}$  である。実験結果から求めた MeP2VPCI の  $M_L$  は伸び切り鎖の  $M_L$  と比べはるかに大きくなっており、鎖が局所的にちぢれた形態をとっていることを示唆する。



**Figure 3.** Molecular weight per unit contour length for the indicated polymers plotted against  $C_s^{-1/2}$ .

### 3-3. 剛直性パラメータ $\lambda^{-1}$ の $C_s$ 依存性

MeP2VPCI の  $\lambda^{-1}$  の  $C_s$  依存性について、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) のデータ<sup>4)</sup> との比較を行った。Figure 4 に NaCl 水溶液中における MeP2VPCI と NaPSS の  $\lambda^{-1}$  の値を  $C_s^{-1/2}$  に対してプロットしたものを示す。NaCl 水溶液中における MeP2VPCI の  $\lambda^{-1}$  は同塩濃度では NaPSS の  $\lambda^{-1}$  よりはるかに大きいことがわかる。これは NaPSS と MeP2VPCI の一次構造の違いによるもの、すなわち、 $p$  位にスルホ基が導入されている NaPSS と比べて、 $o$  位にメチル基が導入された MeP2VPCI では立体障害の影響が強く働いて主鎖の回転が制限されるためだと考えられる。この結果は帖佐ら<sup>6)</sup> の結論と変わらない。



**Figure 4.** Stiffness parameters for MeP2VPCI and NaPSS in NaCl aq. plotted against  $C_s^{-1/2}$ . Dashed line, fitted line to MeP2VPCI data; solid line, calculated values by the OSF theory.

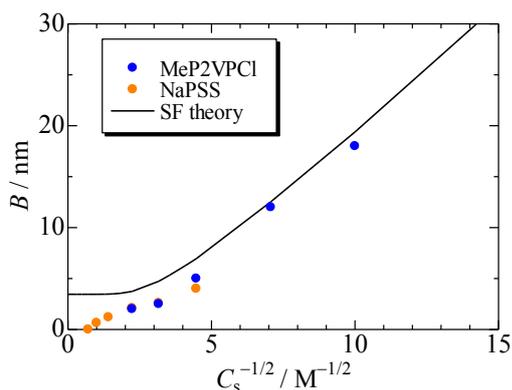
高分子電解質の $\lambda^{-1}$ は $\lambda_0^{-1}$ と電荷間相互作用による寄与 $\lambda_{el}^{-1}$ の和として表されると考えられている<sup>8,9)</sup>。

$$\lambda^{-1} = \lambda_0^{-1} + \lambda_{el}^{-1} \quad (1)$$

Figure 4中の破線はMeP2VPの $C_s^{-1/2} < 8$ におけるデータを直線で近似したもので、 $C_s^{-1/2} \rightarrow 0$ への外挿値より $\lambda_0^{-1}$ を見積もった。図中の実線は求めた $\lambda_0^{-1}$ とOdik-Skolnick-Fixman(OSF)理論<sup>8,9)</sup>により計算した $\lambda_{el}^{-1}$ を用いて計算した値を示す。理論値は下に凸の曲線となっているが、実験点はむしろ上に凸の曲線を描いているように見える。NaPSSのデータについても同様のことがいえるので、理論の改良が求められる<sup>11)</sup>。

### 3-4. 排除体積強度 $B$ の $C_s$ 依存性

MeP2VPの $B$ の $C_s$ 依存性について、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) のデータ<sup>2)</sup>との比較を行った。Figure 5にNaCl水溶液中におけるMeP2VPとNaPSSの $B$ の値を $C_s^{-1/2}$ に対してプロットしたものを示す。NaCl水溶液中におけるMeP2VPの $B$ は同塩濃度ではNaPSSの $B$ と同程度の大きさであることがわかった。この結果は帖佐ら<sup>6)</sup>の結論と変わらない。



**Figure 5.** Excluded-volume strengths for MeP2VP and NaPSS in NaCl aq. plotted against  $C_s^{-1/2}$ . Solid line shows the calculated values by the FS theory.

高分子電解質の $B$ は次式の様にハードコア斥力による寄与 $B_0$ と電荷間相互作用による寄与 $B_{el}$ の和として表されると考えられる<sup>10)</sup>。

$$B = B_0 + B_{el} \quad (2)$$

上で求めた $M_L$ と溶液密度測定から求めたMeP2VPに対する部分比容の値 $0.76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ より鎖のハードコア直径 $d_c$ を $1.4 \text{ nm}$ と見積り、次式より $B_0$ を $2.2 \text{ nm}$ と求めた。

$$B_0 = \frac{\pi}{2} d_c \quad (3)$$

求めた $B_0$ にFixman-Skolnick (FS) の理論<sup>10)</sup>による $B_{el}$ を加えて計算した値を図中の実線で表す。理論値はMeP2VPに対する実験値と近くなっている。

## 4. 結論

塩水溶液中のMeP2VPに対して粘度測定をおこない、 $0.005 \text{ M}$ から $0.1 \text{ M}$ の範囲にある3つの $C_s$ における $[\eta]$ を $M_w$ の関数として求めた。得たデータをみみず鎖モデルに基づく理論を用いて解析し、各 $C_s$ における $M_L$ 、 $\lambda^{-1}$ および $B$ の $C_s$ 依存性を調べた。MeP2VPの $M_L$ は $C_s$ に強く依存し、主鎖が伸びきり構造をしていると仮定した場合の値よりもはるかに大きくなった。これより、MeP2VPは塩水溶液中で局所的にちぢれた形態をとっていることが示唆された。

MeP2VPに対する $\lambda^{-1}$ の $C_s$ 依存性はNaPSS同様、OSF理論による計算結果と異なる傾向を示した。一方で、MeP2VPの $B$ はNaPSSに対する値に近く、FS理論によってほぼ定量的に表すことができた。

## 参考文献

- 1) M. Yamaguchi, Y. Yamaguchi, Y. Matsushita, and I. Noda, *Polym. J.*, **22**, 1077 (1990).
- 2) M. Beer, M. Schmidt, and M. Muthukumar, *Macromolecules*, **30**, 8375 (1997).
- 3) K. Hayashi, K. Tsutsumi, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Polym. J.*, **28**, 922 (1996).
- 4) Y. Iwamoto, E. Hirose, and T. Norisuye, *Polym. J.*, **32**, 428 (2000).
- 5) R. Hagino, J. Yashiro, M. Sakata, T. Norisuye, *Polym. J.*, **38**, 861 (2006).
- 6) 帖佐智也, 中村 洋, 日本化学繊維研究所講演集, **80**, 43 (2023).
- 7) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* 2nd Ed., Springer, Heidelberg, 2016.
- 8) T. Odijk, *Polymer*, **19**, 989 (1978).
- 9) J. Skolnick and M. Fixman, *Macromolecules*, **10**, 944 (1977).
- 10) M. Fixman and J. Skolnick, *Macromolecules*, **11**, 863 (1978).
- 11) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, and D. Ida, *J. Chem. Phys.*, **139**, 204902 (2013).

# ウレア結合をつなぎ目に有するブロック共重合体の精密合成と つなぎ目特異的ミクロ相分離挙動

## Precision Synthesis of Block Copolymers Having Urea Junction and Junction-Specific Micro-Phase Separation

大内 誠・園部 優

Makoto OUCHI, Suguru SONOBE

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

We achieved lamellae formation via phase separation of PS-PMMA block copolymer having relatively low molecular weight [ $M_n \sim 11400$ ,  $DP_n = 42$  (PS),  $69$  (PMMA)] through introduction of discrete bis-urea component at the junction. A library modification for the junction structure while fixing the molecular weights of two segments led to the discovery of the unprecedented behavior. The cyclohexylene spacer between urea bonds is crucial for affording the ordered structure, and the slight change of the spacer structure resulted in disordered structure. FT-IR analyses revealed the hydrogen bond interaction between bis-urea junctions is indispensable for the phase separation. The hydrogen bonding interaction at junction cooperates with the phase separation of block copolymer to stabilize the transient lamellae formation during the thermal annealing at  $150^\circ\text{C}$ . The cooperative self-assembly was further supported by the experiments with blends of junction-matched/mismatched block copolymers.

### 1. ブロック共重合体の相分離とその応用

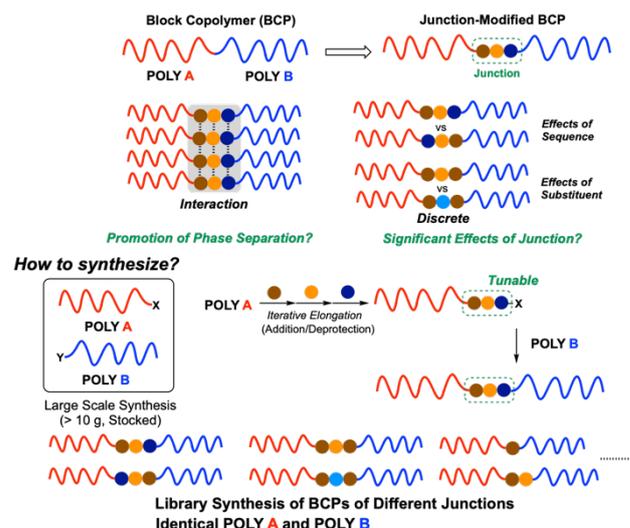
お互い混ざらない二種類のポリマー鎖を繋いだブロック共重合体 (BCP) は、2つのセグメント間の表面エネルギーを低下させるために相分離し、ナノスケールの秩序構造を形成する<sup>1)</sup>。秩序構造のモルフォロジー (ラメラ、シリンダー、ジャイロイド、球状など) とその周期サイズは重合度、体積分率、フローリー-ハギンズ相互作用パラメータ ( $\chi$ パラメーター) の三種のパラメータによって理論的に決定される。こうして得られるナノスケールの周期的パターン構造はセンサー、触媒、光デバイスなどのナノテクノロジーに応用されてきた。特に半導体回路の製造に対し、従来のトップダウンフォトリソグラフィに代わり、ボトムアップ的にBCP相分離構造を利用することが期待されている。しかしBCPリソグラフィにはパターン配向の精密制御 (例えばラメラモルフォロジーの垂直配向制御)、大面積に対して構造欠陥のない形成、パターン構造を小さくするための低分子量BCPによる相分離の実現といった課題がある。

ポリスチレン-ポリメタクリル酸メチルブロック共重合体 (PS-*block*-PMMA) は、適切に処理した基板上で垂直相分離が可能であり、PMMAドメインの選択的エッチングが可能であることからリソグラフィ用途に対して有望なブロック共重合体である。しかし、PS-*block*-PMMAの  $\chi$ パラメーターは小さいため、相分離させるためには分子量を大きくする必要があるので微細化が難しいことが、BCPリソグラフィの微細化に対する課題であった。その課題解決のために、尿素含有スペーサー、オリゴ (メタクリル酸)、トリフルオロメチルペンダントオリゴメタクリレートなど、

短いセグメントをつなぎ目に有するPS-*block*-PMMAの合成が検討されてきたが、相分離に劇的な影響を与えた例は無い<sup>2-4)</sup>。

### 2. つなぎ目を設計したBCPのライブラリー合成戦略

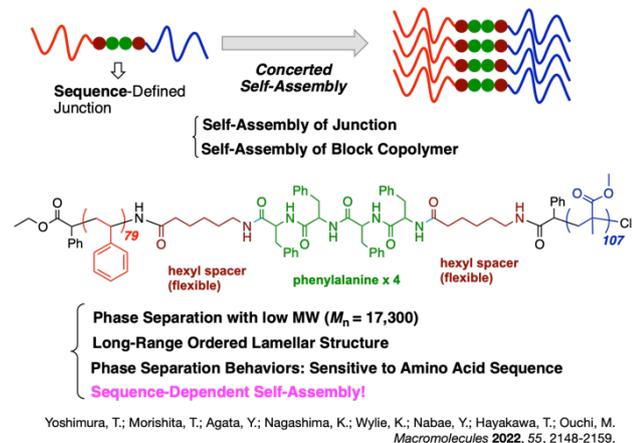
我々はつなぎ目の自己組織化がBCPの相分離と協調すれば、マイナー成分でありながらつなぎ目の構造によってBCPの相分離を制御でき、相分離の下限分子量以下の分子量でも相分離が可能になると考えた。そのために、BCPの両セグメント (POLY A, POLY B) の分子量や分子量分布は



**Figure 1.** Design of junction-modified block copolymers (BCPs) for promotion of phase separation. The synthetic strategy for the library synthesis of BCPs carrying different junction structures.

同一でありながら、つなぎ目の構造を系統的に変えたBCPをライブラリー合成する戦略をたてた(図1)。つまり、POLY Aを大量に合成し、その一部を使って末端基に対して、二官能性低分子化合物の付加/脱保護を繰り返して、逐次的に配列の制御されたDiscrete成分を導入し、次いで別に大量合成したPOLY Bの一部を使ってその末端反応を行い、つなぎ目にDiscrete成分を有するBCPを合成した。

前回の研究では、二官能性低分子化合物としてアミノ酸を用い、つなぎ目に数個のアミノ酸から成り、異なる配列を有する明確なオリゴペプチドを持つPS-*block*-PMMAのライブラリー合成を達成し、つなぎ目のアミノ酸配列のわずかな違いが相分離挙動に影響することを実証した<sup>5)</sup>。具体的には、柔軟なヘキシルアミノ酸、剛直なフェニルアラニン4ユニット、ヘキシルアミノ酸の配列を有するオリゴペプチドをつなぎ目に導入することで、比較的低い数平均重合度 ( $DP_n = 79$  (PS),  $107$  (PMMA),  $M_n = 17300$ ) でありながら、PS-*block*-PMMAが長距離秩序ラメラ構造を形成することを明らかにした(図2)。アミノ酸の種類や配列を少し変えると相分離が起こらなかったことから、つなぎ目の自己組織化が協調して相分離が起こっていると考えられた。しかし、つなぎ目の自己組織化挙動を見るにはブロック共重合体の分子量が依然大きく、つなぎ目の自己組織化と相分離の協調効果は明らかにできなかった。

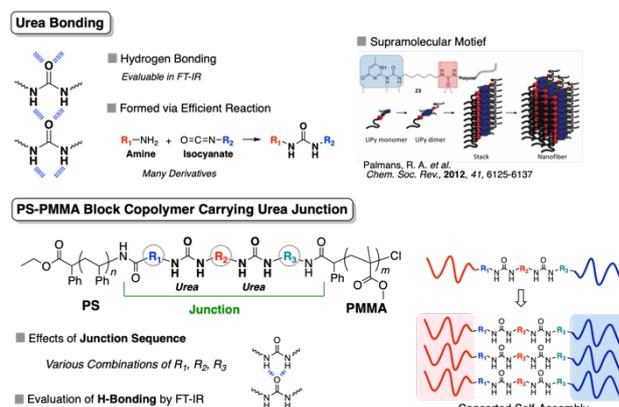


**Figure 2.** Previous work: design of oligopeptide-junction PS-*block*-PMMA.

## 2. ウレアを繋ぎ目に有するPS-*block*-PMMAの設計

分子量がさらに低くても相分離できるほど劇的なつなぎ目自己組織化効果をもたらすつなぎ目を設計できれば、さらなる低分子量化に加えて、つなぎ目の自己組織化挙動を調べることが可能となり、つなぎ目の自己組織化が協調した相分離挙動を明らかにできる可能性がある。そこで我々はつなぎ目に2つのウレア結合と3つのスペーサーから成るDiscrete成分の導入を検討した(図3)。ウレア結合はカルボニル基とアミン基の水素結合によって相互作用可能であり、超分子の自己組織化モチーフとして用い

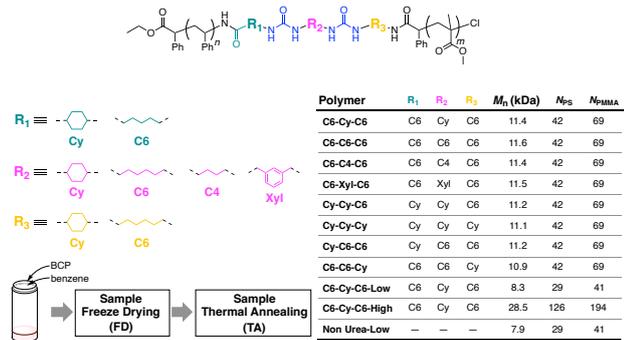
られてきた。また、ウレア結合はアミンとイソシアネートの反応で定量的に形成でき、ジアミン、ジイソシアネートの多くの誘導体が市販されているため、上述した合成戦略によってスペーサー $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ の異なるビスウレアをつなぎ目に自在に導入できる。



**Figure 3.** Characteristic features of urea bond and design of PS-*block*-PMMA carrying urea junction.

具体的には原子移動ラジカル重合で合成した塩素末端PSの末端変換によってアミン末端PSを合成し、アミノ基がBoc基で保護され、スペーサー $R_1$ を有するアミノ酸を反応させた(図4)。その後、 $R_2$ を有するジイソシアネートと片末端がBoc基で保護された $R_3$ を有するジアミンから合成されるイソシアネート、ウレア、Boc保護アミンを有する化合物を反応させた。これによってビスウレアを末端に有するポリスチレンを合成した。このBoc基を脱保護することでアミン末端とし、別に合成した末端に活性化エステル基を有するPMMAを反応させ、ブロック共重合体を合成した。リサイクル分取GPCを用いて、未反応ホモポリマーを除去し、ブロック共重合体を精製した。つなぎ目の影響を調べるために、数平均重合度が小さい42, 69で単分散 ( $M_w/M_n < 1.2$ ) のPS, PMMAを大量に合成し、これらを固定して、スペーサー ( $R_1$ - $R_3$ ) を様々な構造に変えて、これらスペーサーが相分離挙動に与える影響を調べた。同じポリマーを用いることで、つなぎ目のみが異なるBCPをライブラリー合成できる点に特徴がある。スペーサーとしてシクロヘキセン (Cy), テトラメチレン (C4), ペンタメチレン (C5), ヘキサメチレン (C6), キシリレン (Xyl) を導入し、BCPは  $R_1$ - $R_2$ - $R_3$  で表した。得られたつなぎ目修飾BCPの分子量をGPCで測定すると数平均分子量は11,000-12,000であり、PS-*block*-PMMAの相分離に必要な下限分子量(約28,000)に比べて十分に小さく、前回のオリゴペプチド修飾BCPに比べても小さい。C5-Cy-C6については分子量の影響を調べるために、低分子量体 (C5-Cy-C6-Low) と高分子量体 (C5-Cy-C6-High) も合成した。また、ウレア結合の効果を調べるために低分子量体でウレア結合を有さないBCP (Non Urea-Low) も合成した。得られたBCPはベンゼンに

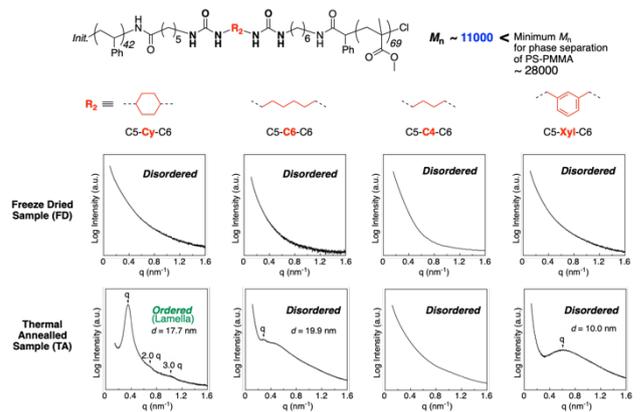
溶かしたものを凍結乾燥して粉末サンプルとした (FD: Freeze Dry)。また、相分離を促進するために、この粉末サンプルを両セグメントのガラス転移温度 ( $T_g$ ) より十分に高い150°Cでアニーリングしたサンプル (TA: Thermal Annealing) も調製した。相分離は小角X線散乱 (SAXS) と透過型顕微鏡 (TEM) で評価し、ウレア結合の水素結合をFT-IR,  $T_g$ やつなぎ目の自己組織化をDSCで評価した。



**Figure 4.** Library synthesis of PS-*block*-PMMA carrying various urea junctions.

### 3. 中央スペーサーが相分離に与える影響

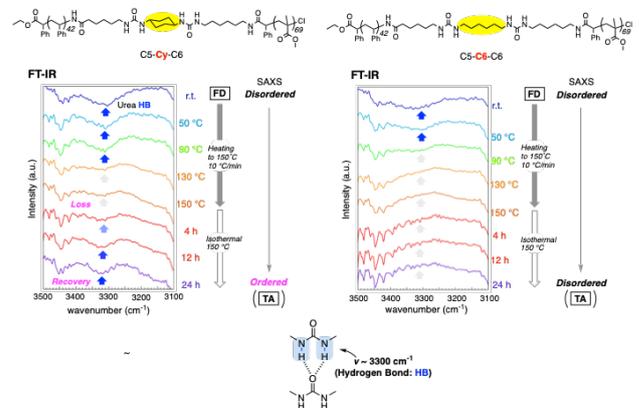
R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>をそれぞれC5とC6に固定し、R<sub>2</sub>の構造が異なる4種類のブロックコポリマー (R<sub>2</sub>: Cy, C6, C4, Xyl) を用い、R<sub>2</sub>の影響を調べた (図5)。ブロックコポリマーはベンゼンに溶かしたものを凍結乾燥して粉末サンプルとした (FD)。このFDサンプルを何も処理せずにSAXSを測定すると、4種類とも明確な一次ピーク、高次ピークは観測されず、長周期秩序構造は形成されていないことがわかった。しかし、粉末サンプルを両セグメントの $T_g$ より十分に高い150°CでアニーリングしたTAサンプルを調製し、SAXSを測定すると、シクロヘキシルスペーサーを有するポリマー (C5-Cy-C6) のみシャープな一次ピークに加えて、二次、三次ピークが観測されたことから、相分離によってラメラ構造を形成していることがわかった。d-spaceは17.7 nmであり、これまでのPS-*block*-PMMAが形成するラメラのドメインサイズより小さい。今回のBCPの分子量は11,000程度であり、下限分子量である28,000に比べて著しく小さく、この分子量で相分離していることはかなり異常な結果と言える。また、R<sub>2</sub>がシクロヘキシルのときのみ、相分離が起こり、ラメラを形成したことも興味深い結果である。ブロック共重合体全体からはマイナー成分であるつなぎ目の中央スペーサーの種類が、高分子の自己組織化挙動を支配していることになる。



**Figure 5.** Effects of the spacer between urea bonds at junction of the C5-R<sub>2</sub>-C6 PS-PMMA block copolymers (R<sub>2</sub>: Cy, C6, C4, and Xyl) on the phase separation behaviors. SAXS profile of the freeze-dried (FD) and thermal annealed (TA) samples.

### 4. ウレア水素結合の評価

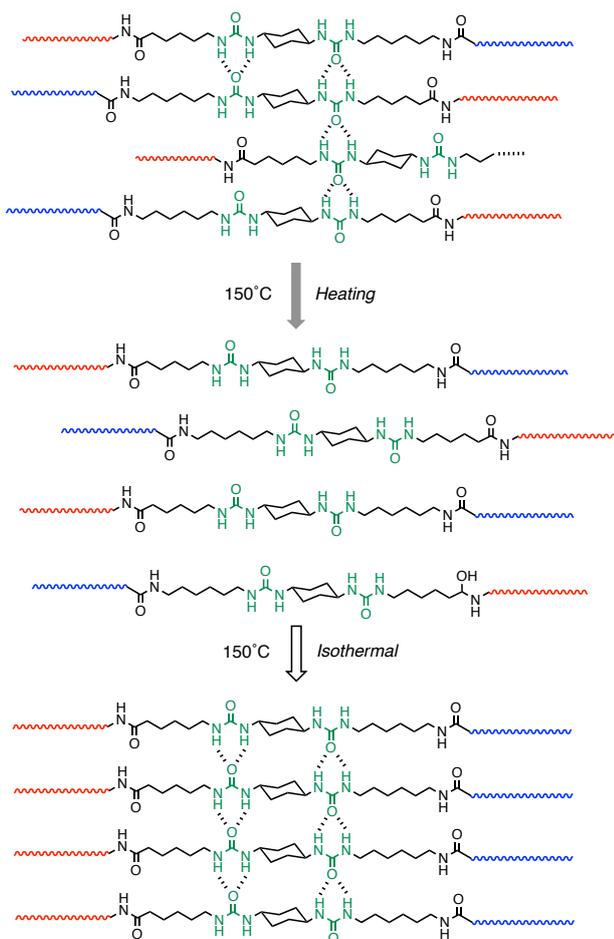
前回のつなぎ目にオリゴペプチドを設計した研究では、M<sub>n</sub>が17,300であり、オリゴペプチド部位の相互作用を評価するには分子量が高かった。今回M<sub>n</sub>が11,000程度であるため、FT-IRでつなぎ目部位の水素結合ウレアのN-H伸縮によるピークを観測することが可能であった。Freeze Dry直後のC5-Cy-C6を室温で測定すると、水素結合ウレアのピークが3300 cm<sup>-1</sup>に観測された (図6)。相分離は起こっていないことから、無極性溶媒のベンゼンから凍結乾燥したため、無秩序に水素結合相互作用はしているものの、PMMA, PSは相分離していないと考えられる。ここから温度をアニール温度である150°Cまで徐々にあげていくと、この水素結合ピークは150°Cで消失した。150°CはPS, PMMAのガラス転移温度よりも高い温度であり、両セグメントが十分に運動し、つなぎ目の水素結合が働かなくなったと考えられる。しかし、150°Cでしばらく保持すると、この水素結合



**Figure 6.** Evaluation of Urea hydrogen bonding at the junction during thermal annealing. Temperature variable FT-IR of the FD samples (a: C5-Cy-C6; b: C5-C6-C6); heating from r.t. to 150 °C at heating rate of 10 °C/min; isothermal standing at 150 °C for 24 hours.

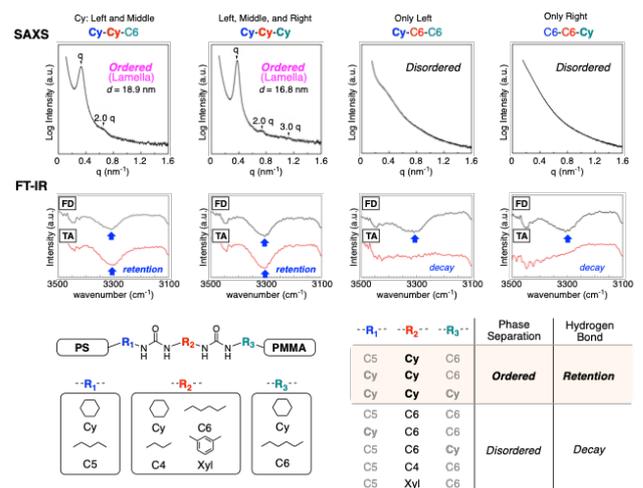
ウレアのピークが再び出現し、24時間後には明確に観測された。一方、同じ実験を相分離しなかったC5-C6-C6で行うと、室温測定におけるフリーズドライによる水素結合形成、150°Cでの両セグメント運動性向上による水素結合の崩壊、までは同じであったが、その後150°Cで保持しても水素結合は回復しなかった。この現象は他のラメラ構造を与えなかったポリマー (C5-C4-C6, C5-Xyl-C6) でも同様であった。

おそらく、ベンゼンからのフリーズドライによってウレア間の水素結合はある程度形成されるが、両セグメントはフリーズドライ後は相分離していない (図7)。ここでガラス転移温度以上に上げると、両セグメントが運動し、相分離が起ころうとする。通常、この分子量では相分離は起こらないが、中央にシクロヘキシルを導入したつなぎ目の水素結合は他に比べて強く、150°Cでもかろうじて働くために、この水素結合と相分離の両自己組織化が協調することで相分離を起こったと考えられる。C5-C6-C6などシクロヘキシル以外のスペーサーの場合、相分離を誘発する150°Cでは水素結合が弱く、相分離をアシストできなかつたと考えられる。



**Figure 7.** Plausible mechanism of hydrogen bond-assisted phase separation of C5-Cy-C6.

中央にシクロヘキシルを導入すると相分離が促進されることがわかったので、このシクロヘキシルの場所を変えたものを検討した (Cy-Cy-C6, Cy-Cy-Cy, Cy-C6-C6, C6-C6-Cy) (図8)。その結果、中央にシクロヘキシルがあるときのみ相分離が誘発され、PS側やPMMA側にのみ導入しても相分離が誘発されないことがわかった。これから2つのウレア結合の間に導入されたシクロヘキシル構造が両ウレア結合のパッキング性や適度な柔軟性の観点で有利に働いたためと考えられる。また、相分離の実現とつなぎ目のウレア間の水素結合には明確な相関があることもわかった。このように繋ぎ目のみが異なるブロック共重合体をライブラリー合成したことで、つなぎ目の僅かな違いがブロック共重合体の相分離挙動に影響を与えることがわかった。また、下限分子量より小さい分子量であっても、相分離を誘発する $T_g$ 以上の温度でつなぎ目の水素結合がはたらくことで、相分離をアシストして協調自己組織化が起こることがわかった。



**Figure 8.** Studies in effects of the position of cyclohexene spacer on phase separation by SAXS and FT-IR with a series of block copolymers carrying cyclohexene spacer at different position in junction: Cy-Cy-C6, Cy-Cy-Cy, Cy-C6-C6, and C5-C6-Cy.

## 6. 最後に

つなぎ目の2つのウレア結合まわりのスペーサー構造のみが異なるPS-PMMAブロック共重合のライブラリー合成を実現し、つなぎ目が相分離に与える影響を明らかにした。ウレア結合の間にシクロヘキシル基を導入すると、特異的に相分離に必要な下限分子量を大きく下回る分子量での相分離を実現した。相分離を促進する温度でウレア結合の水素結合が協調的に自己組織化したことが鍵と考えられる。PS-PMMAブロック共重合体は半導体の微細パターンング材料として注目されており、微細化を実現する材料として期待されるため、本研究は大変意義深い成果といえる。

## 参考文献

- 1) Bates, C. M. & Bates, F. S. 50th Anniversary Perspective: Block Polymers—Pure Potential. *Macromolecules* **50**, 3–22 (2017).
- 2) Lee, K. S., Lee, J., Kwak, J., Moon, H. C. & Kim, J. K. Reduction of Line Edge Roughness of Polystyrene-block-Poly(methyl methacrylate) Copolymer Nanopatterns By Introducing Hydrogen Bonding at the Junction Point of Two Block Chains. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 31245–31251 (2017).
- 3) Woo, S. *et al.* Molecular Tailoring of Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) Block Copolymer Toward Perpendicularly Oriented Nanodomains with Sub-10 nm Features. *ACS Macro Lett.* **6**, 1386–1391 (2017).
- 4) Kevin, W., Yuta, N. & Teruaki, H. Altering the Self-Assembly of Poly(styrene-*block*-methyl methacrylate) by Introduction of Strongly Dissimilar Molecules at the Block Interface. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **32**, 395–400 (2019).
- 5) Yoshimura, T. *et al.* Long-Range Ordered Lamellar Formation with Lower Molecular Weight PS-PMMA Block Copolymers: Significant Effects of Discrete Oligopeptides at the Junction. *Macromolecules* **55**, 2148–2159 (2022).

# ラジカル共重合反応性比のデータベース化

## A Database for the Reactivity Ratio in Radical Copolymerization

山子 茂<sup>1</sup>・登阪 雅聡<sup>1</sup>・高橋 圭一郎<sup>2</sup>・馬見塚 拓<sup>1</sup>

Shigeru YAMAGO<sup>1</sup>, Masatoshi TOSAKA<sup>1</sup>, Keiichiro Takahashi<sup>2</sup>, Hiroshi Mamitsuka<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University, <sup>2</sup>CTH Corporation

Although a significant amount of knowledge on copolymers and copolymerization has already been accumulated in the literature, no freely available databases with a proper graphical user interface (GUI) for copolymerization currently exist. This study focuses on copolymerization involving only two types of monomers, emphasizing fundamental aspects, and specifically targets radical polymerization, the most widely used polymerization method. Here, we introduce CoPolDB, a database dedicated to copolymerization, equipped with numerous user-friendly GUI features. Key functionalities include: (1) graphical representation of multiple connections (with varying reactivity ratios) between two monomers and their corresponding copolymer, facilitating intuitive understanding; and (2) a list of alternative monomers for each monomer pair, ranked by their similarity to the original monomers. We believe that CoPolDB serves as both a comprehensive resource for understanding the current state of copolymerization and an inspiring tool to advance polymer chemistry research. CoPolDB is freely accessible at <https://www.copoldb.jp/>.

### 1. はじめに

ラジカル重合は、高いモノマー汎用性と官能基耐性から、研究室レベルから工業的規模において、高分子合成に幅広く利用されている。<sup>1-4</sup>特に、2種類以上のモノマーの共重合は、ポリマー材料に極性や反応性基といった多様な機能を付与するために広く用いられており(図1a)、二つのモノマーの反応性比は重要なパラメータである。さらに、著者の一人は最近、従来のモノマーと分岐構造を誘起するモノマーを用いたラジカル共重合により、構造が精密に制御された多分岐高分子の合成法を開発している。この反応でも、分岐構造の制御には共重合性比が重要であることも明らかになっている。<sup>5-9</sup>

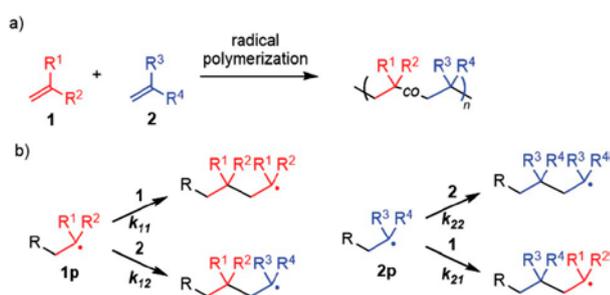


Fig. 1. Copolymerization: (a) the general reaction scheme and (b) the four propagation pathways involving the copolymerization (Reproduced from ref. X with permission from the Royal Society of Chemistry.)

共重合体の構造とそれにより得られるポリマー材料の特性は、各モノマーの反応性によって決定される(図1b)。<sup>1-3</sup>これは、モノマー反応性比 ( $r_1 = k_{11}/k_{12}$  および  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ ) によって定義される。ここで、 $k_{11}$ および $k_{12}$ はモノ

マー1がそれぞれモノマー1およびモノマー2と反応する反応速度定数であり、 $k_{22}$ および $k_{21}$ はモノマー2の対応する反応速度定数である。このため、モノマーの反応性比を理解し予測することは、基礎的かつ重要な研究テーマである。

ラジカル重合の歴史的及び実用的な重要性から、共重合体および共重合に関する膨大なデータが文献に蓄積されている。したがって、このデータを整理して視覚的に理解しやすい形で提供できれば、高分子化学・材料分野の研究に有益であると考えられる。しかし、共重合に関する無料のオンラインデータベースは現在までに構築された例はない。

これまで高分子に関するデータベース(DB)として、PolyInfo10 (<https://polymer.nims.go.jp/>) が知られている。<sup>10</sup>これはデータとしてホモポリマー、コポリマー、ポリマーブレンド、コンポジットなどを含み、各高分子項目について105種類の特性データが収納されている。したがって、各高分子の特性を検索するのに有用であるが、共重合反応速度論やモノマーの反応性に関する情報は含まれていない。また最近、ラジカル重合における反応速度係数に関するオンラインDB (<https://sql.polymatter.net>) が報告された。<sup>11</sup>しかし、このDBはホモ重合の速度定数のみのデータである。そこで、本研究では、モノマー、共重合体、および共重合反応性比の相関を視覚的に確認できるユーザーフレンドリーなグラフィカルユーザーインターフェース(GUI)を備えたCB、CoPolDBを構築したので報告する。

このDBの特徴を以下に示す。

1. 2種類のモノマーを用いた共重合に関するDBであり、具体的なデータはポリマーハンドブック<sup>12</sup>から抽出し

ている。ただし、この点は将来的には変わる可能性がある。

2. モノマーと共重合体に関する分子構造に関する二つのデータセット (テーブル) と、共重合性比に関するデータセット (テーブル) からなり、これらが綿密にリンクされている。

3. モノマー反応性比 $r_1$ および $r_2$ に基づく共重合組成曲線 ( $F_1/f_1$ プロット) を計算し、視覚化ができる。

4. 各共重合データはデジタルオブジェクト識別子 (DOI) を通じて元の文献とリンクされている。

5. DB自体の情報は必要最低限に留める一方、外部リソース、例えばPubChem<sup>13</sup>などとのリンクにより、関連情報を取得可能である。

CoPolDBはGUIを備えたラジカル共重合に関する最初の無料DBであり、この分野にデータ駆動型の視点を付与す

るものと考えている。

## 2. データベースの構造

### 2.1 データベースの構成

CoPolDBはリレーショナルデータベースであり、図2に示されるエンティティリレーション (ER) 図に基づく(1)モノマー、(2)共重合体、(3)共重合反応、の3つのテーブルで構成されている。

(1) **モノマー** : 各エントリにはエントリ ID (Monomer\_ID)、通称名およびIUPAC名、SMILES (簡易分子入力ライン表記システム)、<sup>164</sup> InChI (国際化学識別子)、InChIキー、<sup>175</sup> 分子量 (MW)、分子式 (MF) が含まれる。

モノマー識別子 (SMILESおよびInChIキー) を用いて、外部リソースから情報を取得し表示可能である。

(2) **共重合体** : 各エントリにはエントリ ID (Copolymer\_ID)、2つのモノマーのペア (Monomer\_IDで指定)、および2番目のモノマーを指定する順序 (数値) が含まれる。

(3) **共重合反応** : 各エントリにはエントリ ID、Copolymer\_ID、反応性比 $r_1$ および $r_2$ 、参考情報 (タイトル、著者、およびDOI) が含まれる。

これら3つのテーブルはMonomer\_IDおよびPolymer\_IDを通じてリンクされており、関連情報をこれらのIDを用いて取得できる。例えば、特定のモノマーが与えられた場合、CoPolDBはそのモノマーから合成された共重合体の数を提供することができる。

### 2.2 データの出所

全エントリ (共重合反応) はポリマーハンドブック<sup>12</sup>から取得している。モノマーに関する情報は、RDKitおよびOpenBabelの2つのソフトウェアツールを用いて生成される。以下は各テーブルの情報源である :

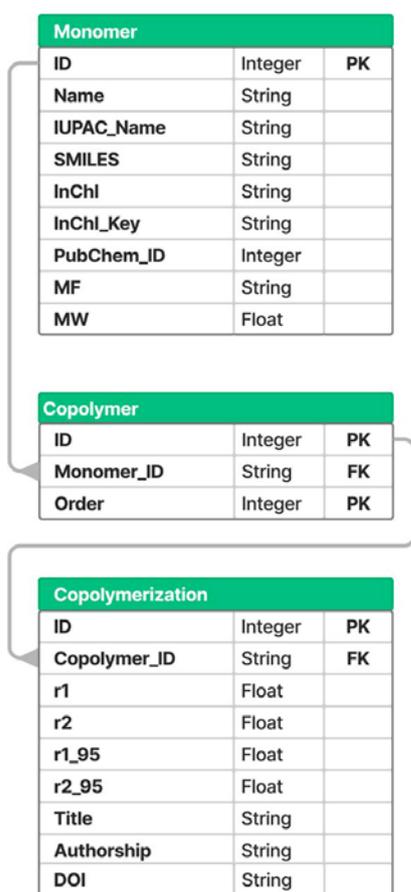
- **モノマー** : SMILESコードは元の出所を参照して生成される。RDKit<sup>16</sup>を使用して分子式および分子量を生成し、OpenBabel<sup>17</sup>を使用してInChIおよびInChIキーを生成する。通称名およびIUPAC名はPubChemから取得される。

- **共重合体および共重合反応** : 情報は文献から手作業で収集を行っており、ソフトウェアによる自動収集ではない。Copolymerテーブルには、対応する文献に記載されている2つのMonomer\_IDが保存される。

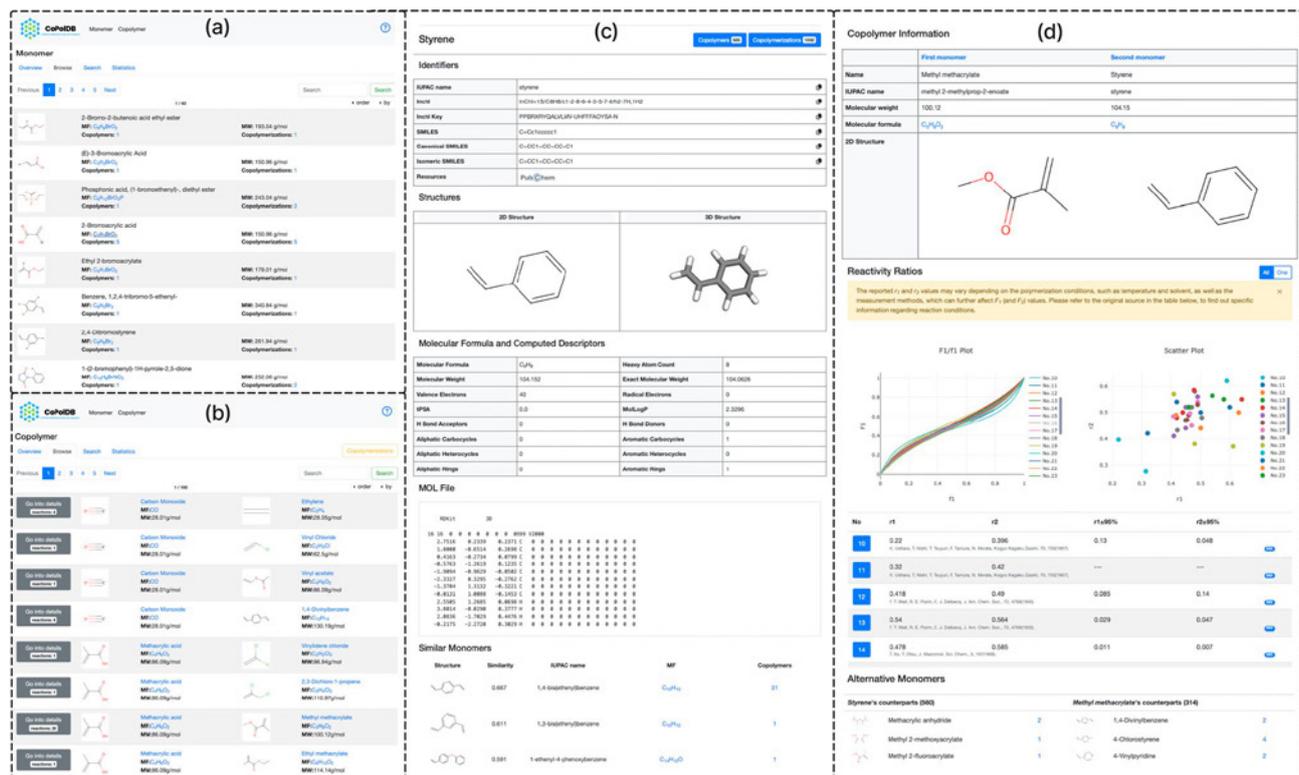
現在のところ、CoPolDBには864種類のモノマー、1954種類の共重合体、および2991件の共重合反応が登録されている。DOIは725個の一意識別子が特定されており、これらは2991件の反応のうち2449件に割り当てられている。

## 3. グラフィカルユーザーインターフェイス (GUI)

CoPolDBのウェブインターフェイスは、モノマーおよび共重合体の2つの主要部分で構成されている。これらはそ



**Fig. 2.** The database structure (entity relationship diagram) of CoPolDB, which consists of three tables: Monomer, Copolymer and Copolymerization. These three tables are connected through the entry IDs of the Monomer and Copolymer tables. That is, the Copolymerization table refers to the Copolymer table through the Copolymer\_ID, i.e. the entry ID of the Copolymer table. Similarly, the Copolymer table refers to the Monomer table through the Monomer\_ID. The Copolymerization table contains Digital Object Identifier (DOI) information, enabling users to access relevant papers of interest. (Reproduced from ref. 18 with permission from the Royal Society of Chemistry.)



**Fig. 3** Interface examples: (a) Monomers “Browse”: for each monomer, the chemical structure, the monomer names, the molecular formula, the molecular weight, how many times used for generating copolymers, and how many times used in copolymerization reactions, are shown. The last two items have hyperlinks to the corresponding entries in the copolymers “Browse” page. (b) Copolymers “Browse”: a list of monomer pairs (each corresponding to a copolymer and linking to the detail page of (d)) is shown. This page can be switched to the corresponding Copolymerizations “Browse” page by clicking ‘copolymerizations’ in the upper right corner. (c) Monomers detail page: for a monomer (styrene), the identifiers, the molecular structure, the computed descriptors, the MOL file, and any similar monomers, are shown. (d) Copolymers detail page: the  $F_1/f_1$  plots, the scatter plots and a reactivity ratio table with DOIs are shown. The alternative monomers usable in copolymerization reactions are suggested. (Reproduced from ref. 18 with permission from the Royal Society of Chemistry.)

れぞれ、モノマーテーブルおよび共重合体テーブル（共重合反応テーブルは共重合体テーブルと切り替え可能）に対応している。それぞれの部分は(i) 概要、(ii) 閲覧、(iii) 検索、(iv) 統計、の4つのサブページを持つ (Fig. 3)。

**モノマー**：この部分では、共重合体の材料であるモノマーに関する情報を提供する。

(i) **概要**：ラジカル重合の基本概念、例えば、ラジカル重合反応やモノマーの種類、および代表的なモノマーの構造について説明している。

(ii) **閲覧**：モノマーに関するリストを、ページ割りおよびソート機能付きで表示する。各モノマーにおいては、(1) PNG画像形式で表示される2次元構造式 (SMILES表記に基づいてRDKitにより生成)、(2) モノマー名 (通称名、または通称名が利用できない場合はIUPAC名)、(3) 分子式 (RDKitによる生成)、(4) 分子量 (RDKitによる計算)、(5) モノマーが生成する共重合体の数、および(6) モノマーが関与する共重合反応の数、の6つの情報が含まれる。

ユーザーは構造式以外の項目で、昇順または降順にソートを行える。たとえば、情報 (5) の共重合体の数について降順でソートすることで、CoPolDB内で最も頻繁に使用

されるモノマーを確認できる。各ページでは、モノマー名や分子量を除くすべての項目にハイパーリンクが付与されている。例えば、分子式をクリックすると、同じ分子式を持つモノマーのリストが表示される。共重合体の数または共重合反応の数をクリックすると、同じモノマーから合成された共重合体または共重合反応のリストが表示される。このように、これらのハイパーリンクにより、ユーザーは共重合反応に関するさまざまな情報にアクセスできる。また、構造式をクリックすると、対応するモノマーの詳細ページが表示される。

(iii) **検索**：ユーザーは(a) 通称名またはIUPAC名、(b) 分子式、(c) SMILESコード、(d) InChIキー、(e) 最小/最大分子量、(f) 共重合体の登録数の最小/最大値、の6つの項目を用いてモノマーを検索できる。(a)~(d)では部分文字列検索が可能であり、例えば入力したテキストが対象文字列に含まれるかどうかを確認できる。また、ユーザーが分子式を入力する際、原子記号の順序を気にする必要はない (例：C8H8とH8C8は同一の分子式として扱われる)。さらに、テキストフィールドに2文字以上入力すると、最大10個の候補文字列が自動補完機能により表示される。

(iv) **統計**：CoPolDBに登録されているモノマーの数、分子量の分布、および共重合体の登録数の分布が表示される。

**共重合体**：この部分では、共重合体および共重合反応に関する情報を提供し、反応性比の比較を可能にする。

(i) **概要**：ラジカル重合における共重合の概要、例えば共重合の原理や共重合体の構造を説明している。

(ii) **閲覧**：モノマーのペア（共重合体）や共重合反応のリストが表示される。前者ではモノマーのペアがリストされ、それぞれの詳細ページへのリンクがある。詳細ページには、反応性比を示すグラフや、該当する文献へのDOIリンクが含まれる。

(iii) **検索**：特定のモノマー情報（例：分子式、SMILESコード、InChIキー）を使用して、共重合反応を検索できる。

(iv) **統計**：CoPolDBに登録されている共重合体や共重合反応の数、DOIを含む参考文献の分布、反応性比 $r_1$ および $r_2$ の分布が表示される。

#### 4. 結論

本研究では、共重合体と共重合反応に関する情報を直感的に理解しやすい形式で提供するDB、CoPolDBを文献データに基づいて構築した。このDBでは、モノマーや共重合体の構造や特性のみならず、その関係も可視化されている、例えば、共重合組成曲線（F1/f1プロット）も得られることから、モノマー選択や共重合体設計のプロセスの効率化が期待できる。さらに、反応条件や文献への直接リンクできることで、データの信頼性を担保している。<sup>18</sup> 将来的には、CoPolDBの機能をさらに拡張し、ユーザーがデータを入力できる機能や、データ解析ツールとの連携を実現することを目指している。CoPolDBがラジカル重合を用いた高分子材料創製研究の加速に寄与し、新たな発見のための基盤を提供することを期待している。

#### 参考文献

- 1) G. Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, Ltd, NJ, USA, 2004.
- 2) G. Moad and D. H. Solomon, The Chemistry of Radical Polymerization, Second Edition, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2005.
- 3) P. Hiemenz and T. Lodge, Polymer Chemistry, Second Edition, Taylor & Francis, 2007.
- 4) P. Nesvadba, in Radical Polymerization in Industry, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- 5) S. Yamago, *Polym. J.*, **2021**, *53*, 1–18.
- 6) Y. Lu, T. Nemoto, M. Tosaka and S. Yamago, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 1863.
- 7) Y. Lu and S. Yamago, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2019**, *58*,

3952–3956.

- 8) Y. Lu and S. Yamago, *Macromolecules*, **2020**, *53*, 3209–3216.
- 9) H. Kojima, Y. Imamura, Y. Lu, S. Yamago and T. Koga, *Macromolecules*, **2022**, *55*, 7932–7944.
- 10) S. Otsuka, I. Kuwajima, J. Hosoya, Y. Xu and M. Yamazaki, *2011 International Conference on Emerging Intelligent Data and Web Technologies*, **2011**, 22–29.
- 11) J. Van Herck, S. Harrisson, R. A. Hutchinson, G. T. Russell and T. Junkers, *Polym. Chem.*, **2021**, *12*, 3688–3692.
- 12) Polymer handbook, ed. J. Brandrup, E. Immergut and E. Grulke, Wiley, New York, 4th edn, 1999.
- 13) Y. Wang, J. Xiao, T. O. Suzek, J. Zhang, J. Wang and S. H. Bryant, *Nucleic Acids Res.*, **2009**, *37*, W623–W633.
- 14) D. Weininger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1988**, *28*, 31–36.
- 15) S. R. Heller, A. McNaught, I. Pletnev, S. Stein and D. Tchekhovskoi, *J. Cheminf.*, **2015**, *7*, 23.
- 16) <https://www.rdkit.org/>.
- 17) N. M. O’Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch and G. R. Hutchison, *J. Cheminf.*, **2011**, *3*, 33.
- 18) K.-i. Takahashi, H. Mamitsuka, M. Tosaka, N. Zhu, S. Yamago, *Polym. Chem.* **2024**, *15*, 965-971.

#### 謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費助成事業（21H05027）の補助を受けたものである。また、データ収集に関してはNanyi Zhu君（当時京都大学大学院学生）の助力を得た。この場を借りて深謝する。

# セルロースナノファイバーの界面集積による機能材料創製

Design of Functional Materials via Interfacial Accumulation of Cellulose Nanofibrils

辻井敬亙・岸田隆希・石田紘一郎

Yoshinobu TSUJII, Takaki, KISHIDA, Koichiro ISHIDA

Institute for Chemical Research, Kyoto University

In nature, ordered structures of cellulose nanofibrils (CNFs) exhibit unique material functions such as structural color, selective mass transfer, and humidity sensing. In artificial system, however, fabrication of such precise structures is restricted by the entanglement of CNFs with high aspect ratio. Herein, we focused on the potential of liquid interfaces as a platform for CNF ordering. Langmuir-Schaefer (air-water interface) technique and Pickering emulsion-templating (oil-water interface) were used to develop aligned monolayers (2D) and porous cell structures (3D) of CNFs, respectively.

## 1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は、樹木細胞壁等を解繊することによって得られるナノサイズの繊維(幅  $\leq 50$  nm かつ軸比  $> 100$ )である。CNF は高い結晶化度由来する優れた強度を有し(ヤング率 2-5 GPa)、樹脂複合材料の補強材等として注目を集めてきた<sup>1,2)</sup>。また、一般に親水的な性質を持つ CNF は、疎水性樹脂中で如何に均一分散させるかが鍵であり、これまでに表面改質等様々な分散法が提案されてきた<sup>3)</sup>。

天然においても CNF は構造材として用いられており、不均一場における生合成、自己組織化等を駆使した高度なプロセスによってナノ繊維の配向や疎密が制御されている。結果として、これらの精緻な規則構造から、構造色、選択的物質輸送、湿度センサー等への応用を可能とする多彩な機能が発現する<sup>4)</sup>。従って、CNF の集合構造制御により、力学物性の向上に加えて様々な機能を材料に付与しうると考えられる。一方、人工的に製造される CNF は、長い繊維同士が絡まり合った水分散体として得られるため、この絡まりが繊維の規則構造化における一つの障壁となっている<sup>5)</sup>。

そこで我々は、CNF を規則的に集積させるためのテンプレートとして液体の界面に

注目した。即ち、CNF を二次元的な界面に集積させることにより、三次元的な絡まりを解消しつつ集合構造を制御を試みた。具体的には、CNF 単層膜(2D)の配向制御<sup>6)</sup>や、セル構造化による多孔質材料(3D)の設計について紹介する(図 1)。

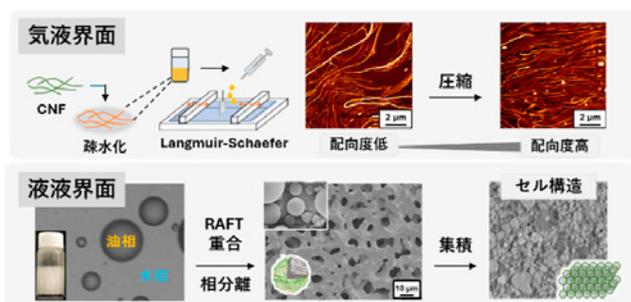


Fig. 1 Schematic illustration of this study.

## 2. 気液界面における CNF の二次元構造

高比表面積を有する CNF は、固体界面活性剤として液体界面に吸着し、液滴や気泡を覆う薄膜を形成する。この界面膜の構造-物性相関の理解は、CNF によるフォーム/エマルジョンの安定化といった応用面のみならず、界面集積を利用した集合構造制御においても重要である。ここでは、単分子膜の作成法である Langmuir-Schaefer (LS) 法<sup>7)</sup>を基に、水面をテンプレートとした CNF の単層膜化及び配向制御を試みた。

## 2-1 LS 膜の調製

水面からの CNF の脱離・沈殿を防ぐため、既報<sup>6)</sup>を参考に、エステル化反応によって炭素数 4, 8 の疎水鎖を CNF 表面に導入した。得られた疎水化 CNF は精製後、ジクロロメタン(DCM)に分散させた。疎水化 CNF の置換度は 0.23-0.34 であり、CNF 表面水酸基の量から表面にのみ疎水基が導入されていると考えられる。

疎水化 CNF の DCM 分散液を表面濃度  $\Gamma = 3.7 \text{ mg m}^{-2}$  (水面占有率 14%)になる様に水面に滴下した。溶媒の揮発後、バリアを動かすことによって水面の面積を変化させ、表面圧( $\Pi$ )-面積等温線( $A$ )を得た(図 2)。圧縮に伴って表面圧が上昇したことから、水面に膜構造が形成されていると推察される。

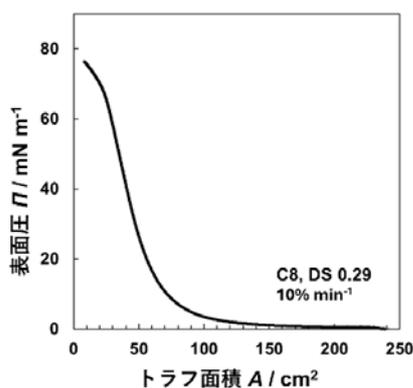


Fig. 2  $\Pi$ - $A$  isotherm of C8-CNF with DS 0.29.

## 2-2 LS 膜中における繊維配向と表面粘弾性

水面上の膜を  $\Pi = 5 \text{ mN m}^{-1}$ にて基板上に写し取り、原子間力顕微鏡(AFM)で観察した結果を図 3(a)に示す。CNF は単層レベルで基板上に密に敷き詰められており、局所的に配向していることが明らかになった。膜の圧縮と配向構造の相関を明らかにすべく、各表面濃度にて CNF-LS 膜を調製し、AFM 像から二次元のオーダーパラメータ(OP)の算出を行った。なお、OP は 0 が等方性、1 が完全な一軸配向を表す。希薄条件においても、CNF 膜は既に OP 0.4 程度の配向

したドメインを形成しており、しばらく一定で推移していることから、既に配向したドメインが圧縮によって寄せ集められているものと考えられる(図 3b)。一方、 $\log \Gamma = 1.15$  程度を境に、OP が上昇に転じており、別の機構で膜構造が変化していると推察される。

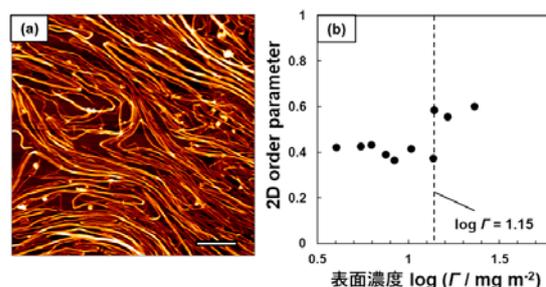


Fig. 3(a) AFM topographical image of CNF-LS film, (b) Surface concentration ( $\Gamma$ ) dependency of 2D order parameter. Scale bar:  $1 \mu\text{m}$ .

より詳細な検討を行うため、水面膜に対して周期的な面積ひずみを与えることによって、表面圧の周期応答を得た。ここから得られた表面貯蔵弾性率( $E'$ )と表面損失弾性率( $E''$ )を表面濃度に対して両対数プロットしたものを図 4 に示す。すべての測定条件において  $E' > E''$  であり、CNF は気液界面上に弾性的な膜を形成していると考えられる。また、より長鎖あるいは高置換度の CNF の方が  $E'$  の値が高く、より丈夫な膜を形成していると考えられる。これは、CNF の疎水化によってより安定なエマルションやフォームが得られることと一致する。

低濃度条件においてはべき数一定の領域が現れており、繊維状物質の粘弾性理論から、この領域では繊維の配向構造が一定であると考えられる<sup>8)</sup>。これは、同領域で OP 一定であったこととも一致する。一方、前述の OP が再上昇する  $\log \Gamma = 1.15$  付近では、側鎖長や置換度に関係なく非線形挙動が現れていた。この濃度域付近から AFM によっ

て面外方向へ膜が折り畳まれたような構造が観察されていることから、不可逆な変形が非線形挙動として表れていたものと考えられる。

以上、水面を利用することにより、高配向なCNF単層膜が調製可能であることを明らかにした。この膜は配向方向に応じた異方的摩擦特性<sup>6)</sup>を發揮する他、ロッド状ナノ粒子のLS膜においては異方的な光学特性<sup>9)</sup>や細胞応答<sup>10)</sup>が発現することが知られている。従って、気液界面におけるCNFの界面集積から、従来の均一分散とは異なる形でCNFの材料展開が広がるものと期待される。

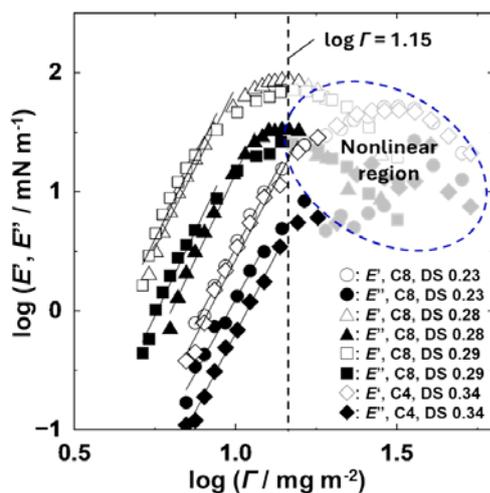


Fig. 4 Surface concentration ( $\Gamma$ ) dependency of the surface storage modulus ( $E'$ ) and surface loss modulus ( $E''$ ).

### 3. CNF 被覆多孔質微粒子の合成/集積化

続いてCNFを用いた多孔質ポリマー微粒子の合成と、粒子連結によるセル構造化への試みについて紹介する。多孔質微粒子は分離・吸着材として広く利用されている<sup>11)</sup>他、表面を適切に修飾することによって多彩な機能を發揮する。ここでは、CNF被覆による表面の高機能化に注目し、コア(多孔質)-シェル(CNF)型のポリマー微粒子の合成を行った。

#### 3-1 CNF 被覆多孔質微粒子の合成

CNFに被覆された多孔質微粒子を得るため、O/Wエマルジョンを鋳型とした重合誘起相分離を企図した。具体的には、V-65(ラジカル開始剤)、2-シアノプロピルドデシルトリチオカルボナート(RAFT剤)、ポリジメチルシロキサン(相分離剤)をトリメチルベンゼン(孔形成剤)に溶解させ、アルミナカラムを通したジビニルベンゼン(骨格ポリマー)と混合した。CNF水分散液(0.1 wt%)を油相と等体積で混合し、Arバブリング後にvortexで2分攪拌することによってエマルジョンを得た。このエマルジョンを55°C、24時間RAFT重合に供し、得られた粒子をテトラヒドロフランによるソックスレー抽出にて精製した。

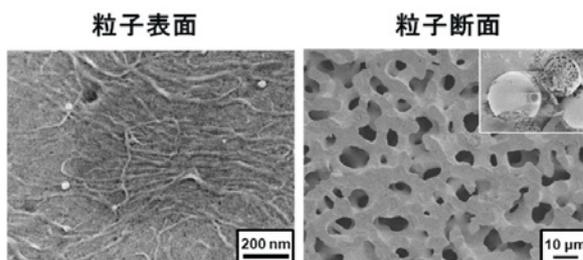


Fig. 5 FE-SEM images of the skin layer of porous microsphere (left) and cross-sectional image of the particles (right).

#### 3-2 CNF 被覆多孔質微粒子の微細構造

得られた微粒子の表面及び断面を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)によって観察した結果を図5に示す。粒子表面はCNFに覆われている一方で、断面には無数の細孔が開いていることが明らかになった。なお、細孔形状はバルクの系<sup>12)</sup>において報告されたスピノーダル分解に由来する共連続構造であり、温度や組成を変えることによって細孔径と粒子径を独立して変化させることが可能であった。

CNFは高い力学強度に加え、特異な触媒機能やキラル認識、生体適合性といった機能が報告されており、これらの機能は、分子

が整然と並んだCNFのナノ構造に起因する<sup>13)</sup>。よって、これらの機能が微粒子表面に対しても付与されるものと期待される。

### 3-3 CNFによる多孔質微粒子のセル構造化

こうして得られた微粒子をCNF分散水と共にろ過・風乾することによって、自立した膜を常温・常圧下にて簡便に得ることが可能であった。粒子膜断面をX線CTとFE-SEMにて観察した結果を図6に示す。CT像からは無数の粒子が約1mm厚の膜を形成しており、SEM像からはCNFは粒子間隙を橋渡しするように配置していることが分かる。これはCNFが繊維間の物理架橋や水素結合によって結着剤として働き、セル状に粒子を連結したためであると推察される。

なお、重合誘起相分離によって多孔質膜を直接得ることも可能であるが、大スケールの重合においては、熱ムラによって不均一な構造を生じやすい。一方、懸濁重合系にて調製された粒子を結着・成形する本手法は、均一な温調が容易な他、CNFを介して異種微粒子を複合膜化するといった膜の設計も可能であると考えられる。

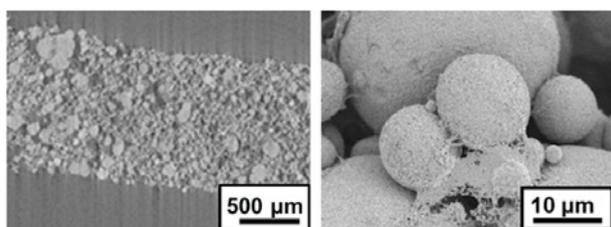


Fig. 6 Cross-sectional images of the porous membrane composed of CNF-covered porous particles. X-ray CT (left), FE-SEM (right).

## 4. 最後に

前半では気液界面に形成するCNF膜の構造と粘弾性の相関について紹介した。OPの推移から、疎水化CNF間には比較的強い引力相互作用(凝集力及び毛管力)がはたらいっていたと考えられ、より精緻な単層/積層膜構造の設計には繊維間相互作用の制御が不

可欠である。具体的には、CNF表面への高分子鎖の高密度導入(立体斥力の付与)や、繊維サイズの制御(繊維1本あたりの毛管引力の低減)等によってより緻密な構造制御が実現されると考えている。

後半ではCNFに被覆された多孔質微粒子の合成と成形について紹介した。現在、単粒子の力学物性に対して相分離構造やCNF被覆が大きく影響を与えることが明らかになってきている。3D構造設計による高強度化と多孔質構造に由来する機能を両立させることにより、分離剤やフローリアクターとしての展開に繋がるものと期待される。

## 参考文献

- 1) Isogai, A., *et al.*, *Nanoscale*, 3, 71 (2011).
- 2) Kondo, T. *et al.*, US Patent, 7, 357, 339 (2008).
- 3) Sakakibara, K., *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 24893 (2016).
- 4) Quan, H., *et al.*, *Acta Biomaterialia*, 128, 370 (2021).
- 5) Salas, C., *et al.*, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 19, 383 (2014).
- 6) Ishida, K., *et al.*, *Biomacromolecules*, 24(7), 3009 (2023).
- 7) Langmuir, I., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1351 (1938).
- 8) Tatsumi, D., *et al.*, *Kobunshi Kako*, 53, 195 (2004).
- 9) Chae, I., *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* 7, 1902169 (2020).
- 10) Song, J., *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 6497 (2020).
- 11) Sakakibara, K., *et al.*, *Polym. Chem.*, 9, 414 (2018).
- 12) Hasegawa, J., *et al.*, *Macromolecules*, 42, 4, 1270 (2009).
- 13) Tamura, Y. *et al.*, *Sci. Rep.*, 8, 5021 (2018).

# 新しい光学系を用いた高性能小角光散乱装置の開発と ソフトマターの構造形成過程への応用

Development of a high-performance small-angle light scattering instrument using a new optical system and its application to the structural formation process of soft matter

古賀 毅・西田 幸次・古谷 勉・小島 広之

Tsuyoshi KOGA, Koji NISHIDA, Tsutomu FURUYA, Hiroyuki KOJIMA  
Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

We have developed a small-angle light scattering (SALS) instrument with wide scattering vector and wide dynamic ranges. The instrument covers ca. 3 digits in scattering vector and ca. 5 digits in dynamic ranges. The wide scattering vector range was achieved by combining a very small beam stopper based on a new concept and a method of indirect imaging of a wide screen. The wide dynamic range was achieved by using an apodizing filter specially designed for the present SALS instrument. We have also developed a correction method for quantitative analysis of the data over such wide scattering vectors and wide dynamic ranges. Finally, examples of the application of this SALS instrument to the structural formation process of soft matter are presented.

## 1. 緒言

小角光散乱(Small Angle Light Scattering (SALS))は、物質の $\mu\text{m}$ オーダーの構造を解析する技法として発達してきた。SALSの技法は、高分子や液晶等の近年ソフトマターと呼ばれる物質の構造解析で重宝されている。繊維や延伸されたフィルムのように複屈折性を示すような場合には、試料の前後に偏光版を配置することで、試料内部の配向状態に関する情報も得られる。

初期のSALS装置は、試料にレーザー光を入射させ、散乱光(回折光)を遠方に置かれた写真フィルムで画像として記録するというものであった<sup>1)</sup>。そのため、初期のSALSでは、散乱ベクトル $q$ を横軸に、散乱強度 $I(q)$ を縦軸にしてデータを定量的に示すことが難しかった。

SALS法の発展は、他の種々の測定法と同様に装置の高性能化によって支えられている。SALS装置の高性能化の内訳としては、高分解能化やS/N比の向上や散乱ベクトルレンジを広くとるための光学系の工夫に関するもの、データの記録方式に関するもの、散乱光の検出強度のダイナミックレンジの向上に関するもの等がある。本報告では、ビームストッパーと散乱光強度の検出方法に新しい光学系を導入することで、散乱ベクトルレンジとダイナミックレンジを大幅に拡張したSALS装置を紹介する。

また、これまで見過ごされてきた二次元の散乱画像データから一次元の定量的データに変換する際に必要な補正法についても紹介する。

なお、本稿は先に出版した本装置に関する原著論文<sup>2)</sup>について出版元の繊維学会から許諾を得てその主要部分を再掲載し解説を加えたものであることをおことわりしておく。詳細は原著論文(open access)<sup>2)</sup>を参照されたい。

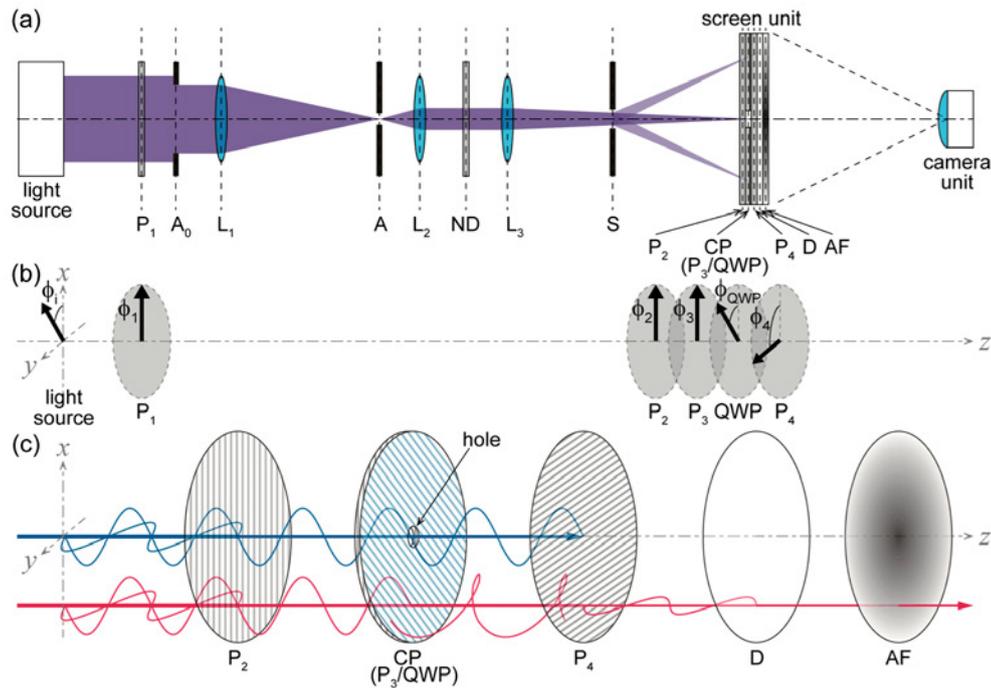
## 2. SALS装置の構成

### 2-1. 光学系の概要

**Fig. 1**に本研究のSALS装置の模式図を示す。ブラッグ角を $\theta$ とすると、散乱ベクトルの絶対値 $q$ は  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ であるので、光源波長を従来広く用いられている赤色レーザー(波長  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ )から短波長化することはSALS装置の高散乱ベクトルレンジへの拡張に寄与する。よって、本装置では、光源として青色レーザー(波長  $\lambda = 450 \text{ nm}$ )を採用した。このことにより低散乱ベクトルレンジ側が犠牲となるが、後述するように新しい光学系を用いてビームストッパーを小型化することで、低散乱ベクトルレンジへの拡張も実現している。

偏光板 $P_1$ は $xy$ 面内で回転可能であり、入射ビームの偏光方向を制御する。レーザーの偏光方向を $x$ 軸に対して $\phi_1 = 45^\circ$ 方向となるように設置することで、偏光板 $P_1$ を回転させれば、偏光軸が $x$ 方向、 $y$ 方向のどちら側の偏光も試料 $S$ に照射可能となる。本装置では試料 $S$ の下流の検光板 $P_2$ は常に $\phi_2 = 0^\circ$ に固定する。すると、 $\phi_1 = 0^\circ$ の場合に測定されるのは散乱後も偏光方向を保持したいわゆる偏光散乱( $V_V$ 散乱)となり、 $\phi_1 = 90^\circ$ の場合には散乱により偏光方向が変化したいわゆる偏光解消散乱( $V_H$ 散乱)となる。光学絞 $A_0$ は直径が1~6 mmで可変であり、ビームを整形するとともに試料 $S$ への光照射範囲を調節する。

二つのアクロマティックレンズ $L_1$ 及び $L_2$ (焦点距離  $F_1 = 200 \text{ mm}$  及び  $F_2 = 50 \text{ mm}$ )とレンズ間に設置されたピンホール $A$ (直径0.2 mm)はビームの迷光を除去する空間フィルターである。下流の減光フィルター $ND$ でビーム強度を実験に必要なレベルに調整した後に、アクロマティックレンズ $L_3$  ( $F_3 = 300 \text{ mm}$ )でスクリーン面に入射ビームが集光す



**Fig. 1** (a) Schematic diagram of the optical geometry of the SALS instrument.  $P_1$ : polarizer;  $A_0$ : aperture (diameter = 1–6 mm);  $L_1$ : lens ( $F_1 = 200$  mm);  $A$ : aperture (diameter = 0.2 mm);  $L_2$ : lens ( $F_2 = 50$  mm);  $ND$ : neutral density filters;  $L_3$ : lens ( $F_3 = 300$  mm);  $S$ : sample;  $P_2$ : analyzer; CP: circular polarizer with a small hole consisting of polarizer  $P_3$  and quarter-wave plate QWP;  $P_4$ : polarizer;  $D$ : screen (detector plane);  $AF$ : apodizing filter. (b) Schematic illustration of the polarization directions of the incident beam and the polarizers for  $V_v$  scattering condition. (c) Schematic diagram of the configuration of the screen unit and the change in the polarization state of light transmitted through the polarizers. The light passing through the hole of the CP and the light passing through the area other than the hole of the CP are shown in blue and red, respectively. Reproduced with permission from ref 2). Copyright 2023 The Society of Fiber Science and Technology, Japan.

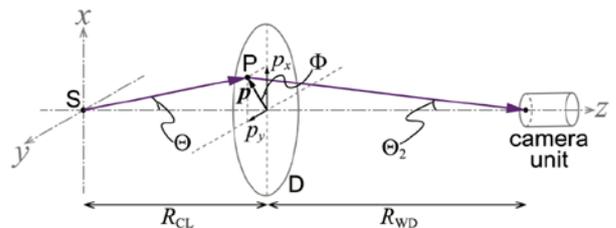
るように設定した。試料 $S$ は、レンズ $L_3$ とスクリーン一式との間で機械的な干渉の発生しない限り、任意の位置に設置することが出来る。Sからスクリーン面までの距離、すなわちカメラ長 $R_{CL}$ は、本SALS装置では $R_{CL,min} = 20\text{mm} \sim R_{CL,max} = 285\text{mm}$  の範囲内で選択可能である。

スクリーンユニットは偏光板 $P_2$ 、円偏光板CP、偏光板 $P_4$ 、スクリーン $D$ 、及びアポダイジングフィルター $AF$ で構成され(直径は全て100 mm)、それらが密着した状態で配置されている。なお、CPは偏光板 $P_3$ に1/4波長板QWPを貼り合わせることで直線偏光を円偏光に変換する作用を有する光学素子である。以下で詳述する様に、この“スクリーンユニット”は散乱光をカメラで撮影するためのスクリーンとして機能するのみではなく、検光子、ビームストッパー、及びダイナミックレンジ拡張のための機能を有する。スクリーンユニットの下流側に間接撮影用のカメラユニットを配置した。スクリーン $D$ とカメラレンズ間の距離、すなわち作業距離 $R_{WD}$ を341 mmとした。

## 2-2. スクリーンユニットの機能

スクリーンユニットは、本装置の心臓部である。Fig. 1(c)を参照しながらその機能を説明する。検光板 $P_2$ は、試料からの透過光(Fig. 1(c)において中心線上の波)ならびに、試料

からの散乱光(Fig. 1(c)において中心線の下側の波)に対して、縦向き( $x$ 方向)の偏光のみを透過させる。次のCPでは、透過光はCPの中心部にあけられた穴を素通りするが、散乱光はCPにより円偏光に変換される。次の $P_4$ は $P_2$ に直交して配置されているので、CPを素通りした透過光は $P_4$ を透過できない(ビームストッパー機能)。CPで円偏光となった“散乱光”は $P_4$ で横向き( $y$ 方向)の偏光に変換され、下流のスクリーン $D$ に入射する。 $D$ は半透過性の散乱体でできており、“散乱光”を下流側に輸送する役割を果たす。この際の輸送効率は、Fig. 2に示すように、 $D$ への入射角 $\Theta$  ( $\Theta = 2\theta$ )と $D$



**Fig. 2** Schematic illustration of the propagation of the scattering light from the sample  $S$  to the camera unit through a point  $P$  on the screen  $D$ . Reproduced with permission from ref 2). Reproduced with permission from ref 2). Copyright 2023 The Society of Fiber Science and Technology, Japan.

からの出射角 $\Theta_2$ の双方に依存する(双方向透過率分布関数BTDF、次節で詳述)。

Dの下流側に輸送された光は、中心部ほど透過率が低くなるようにデザインされたアポダイジングフィルターAF (Fig. 1(c)の最右の光学素子)を透過することで、(検出器のダイナミックレンジを超えるような)非常に強い小角(低散乱ベクトル)領域の散乱光強度を減衰させて、下流のカメラユニットへと光を導くことになる。あらかじめ測定しておいたAFの透過率で割り戻すことで、本来の散乱光強度を知ることができる。近年の一般的な検出器のダイナミックレンジは3桁であるが、適切に透過率をデザインしたAFを用いることで、ダイナミックレンジを2~3桁拡張することが可能となる。

ここで、レンズ $L_3$ は、CPの中心に集光するように配置されているので、CPに開ける穴の直径を小さくすることが可能(本装置では0.8 mm)であり低散乱ベクトルレンジへの拡張を実現する。また、物理的な遮蔽物(散乱体)を用いる従来形のビームストッパーに比べて加工が容易であることに加えて、光の散乱体ではなく光の吸収体によるビームストップ機構であるため新たなノイズを発生させないという大きなメリットもある。

### 2-3. データを定量化するための補正法

カメラユニットで記録された二次元の散乱画像データは、前節で述べた双方向透過率分布関数BTDFやアポダイジングフィルターAFの透過率などの装置関数によって修飾を受けた値となっている。BTDFは、Dに用いた素材を試料として、 $\Theta$ と $\Theta_2$ の双方を走査可能なゴニオメータを用いれば測定可能である。また、AFの同心円方向の位置に依存する透過率は用いたAFの同心円方向の位置を走査して透過率を測定すれば決定できる。これらの補正要素を個別に測定し、それらを掛け合わせることで総合的な補正関数が得られることになる。この個別補正法に関しては原著論文を参照していただくこととし、ここでは、簡易な補正方法に関して説明する。

ランベルト拡散板と呼ばれる理想的な多重散乱体に入射した光の出射側での散乱光強度の角度依存性は、 $\cos \Theta$ に比例(ランベルトの余弦則)することが知られている。

Fig. 3は市販のランベルト拡散板による散乱光強度の $\Theta$ 依存性の測定例である。このランベルト拡散板を標準試料として用い、ブラックボックスとなる装置関数を有する散乱装置で測定を行なって得たデータと $\cos \Theta$ との商から簡便に総合的な補正関数が得られることになる。乱暴な方法に感じられるかもしれないが、我々は各種補正要素を個別に測定しそれらを掛け合わせることで得た総合的な補正関数を用いたデータと上述の簡易な補正方法により得られたデータとが一致することを確認している。

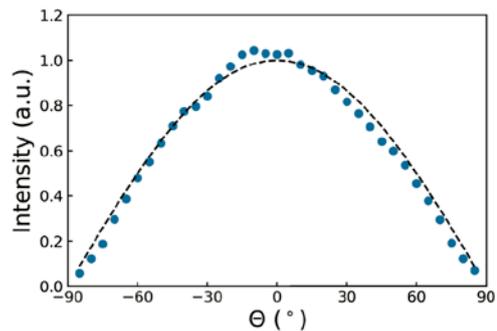


Fig. 3 Scattering light intensity distribution of the diffuser plate. The dashed line indicates  $\cos \Theta$ . Reproduced with permission from ref 2). Copyright 2023 The Society of Fiber Science and Technology, Japan.

## 3. SALS装置の基本性能

### 3-1. リニアリティーとダイナミックレンジ

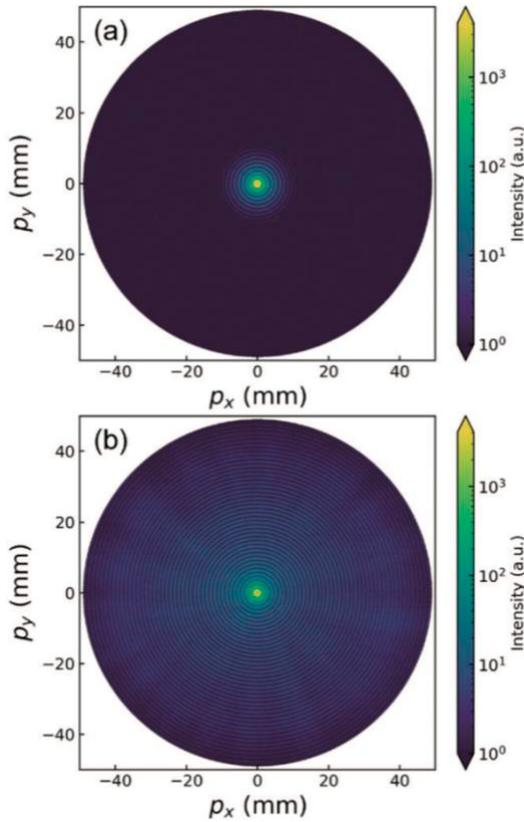
ピンホールからのフラウンホーファー回折は、 $q=0$ を中心とする明るい領域(Airyディスク)と複数の同心円環状の回折ピーク(Airyパターン)から成り、次式で表される<sup>3)</sup>。

$$I(x) = [2J_1(x) / x]^2 \quad (1)$$

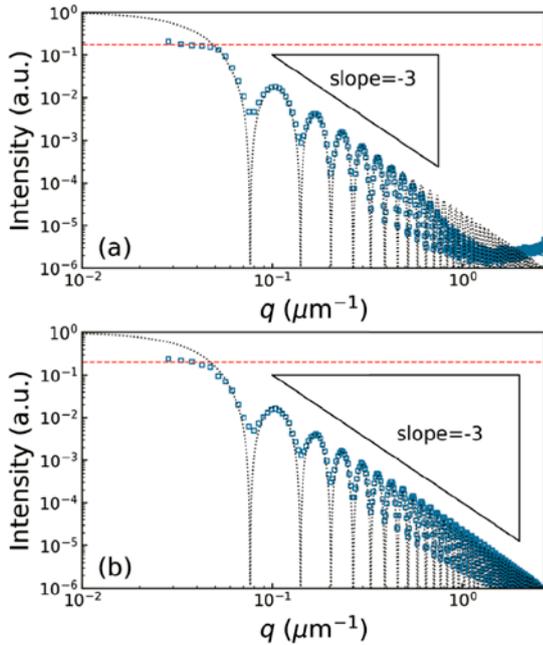
ここで、 $x=qR$ は $q$ とピンホールの半径 $R$ の積であり、 $J_1(x)$ は第一種Bessel関数である。Airyパターンは、広い散乱ベクトルレンジにおよぶ明瞭なピークを示すことと、ピークの包絡線が $q^{-3}$ に比例することから、 $q$ 座標軸と強度軸 $I(q)$ の両方の観点でSALS装置のリニアリティーの定量性の評価に用いられる<sup>4,5)</sup>。

Fig. 4は、2-3節の補正を適用する前の本SALS装置による直径100  $\mu\text{m}$  ( $R = 50 \mu\text{m}$ )のピンホールからの二次元回折パターンの測定結果である。Fig. 4(a)は AFを用いなかった場合の測定結果である。Fig. 4(b)はAFを用いた場合の測定結果であるが、その際、減光フィルターNDを調整することで小角(低散乱ベクトル)領域の散乱光強度がFig. 4(a)の場合と同レベルになるように調整している。AFを用いなかった場合には第9次のAiryパターンまでしか観察されなかったのに対して、AFを用いた場合には第42次のAiryパターンまで明瞭に観察されており、AFの効果が絶大であることが視覚的に確認される。

Fig. 5(a)と(b)は、それぞれ、Fig. 4(a)と(b)に2-3節の補正と円環平均を行なって得られた $q$ 対 $I(q)$ プロットである。ここでは有効なダイナミックレンジを評価するために小角領域( $q < 0.05 \mu\text{m}^{-1}$ )で散乱光強度が飽和するように露光時間を設定した(赤色破線)。AFを用いなかったFig. 5(a)では、赤色破線の下側の約3桁の範囲で(用いた検出器のダイナミックレンジを反映して)包絡線が $q^{-3}$ に比例しているが、それ以下ではデータのリニアリティーが確保されていない。これに対して、AFを用いたFig. 5(b)では、赤色破線の下側の約5桁以上の範囲で包絡線が $q^{-3}$ に比例しており、



**Fig. 4** (a) Two-dimensional scattering light intensity  $I_c(\rho)$  for a pinhole (diameter=100  $\mu\text{m}$ ) without the apodizing filter. (b) The same measurement as (a) with the apodizing filter. Reproduced with permission from ref 2). Copyright 2023 The Society of Fiber Science and Technology, Japan.

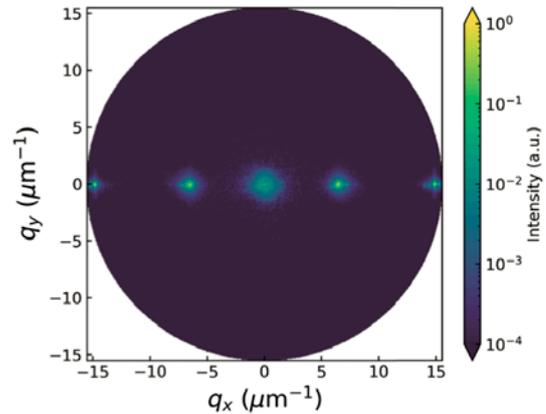


**Fig. 5** (a) One-dimensional scattering intensity  $I(q)$  for a pinhole (diameter=100  $\mu\text{m}$ ) without the apodizing filter. (b) The same measurement as (a) with the apodizing filter. Reproduced with permission from ref 2). Copyright 2023 The Society of Fiber Science and Technology, Japan.

アポダイジングフィルターAFによるダイナミックレンジ拡張効果を含め2-3節の補正法が適切に機能していることがわかる。有効ダイナミックレンジの拡張により、一度の測定で定量的にカバーできる $q$ 範囲の拡張も同時に達成したことになる。

### 3-2. 高散乱ベクトルレンジへの拡張

**Fig. 6**は本SALS装置で測定した周期 $d = 1 \mu\text{m}$ の透過型回折格子からの二次元回折パターンである。 $q = 0 \mu\text{m}^{-1}$ 、 $6.45 \mu\text{m}^{-1}$ 、及び  $14.84 \mu\text{m}^{-1}$ にピークが観察される。測定結果は回折格子に光を垂直に入射した場合の強め合う条件  $d \sin \Theta_m = m\lambda$  ( $m$  は整数)<sup>6</sup>より計算されるピーク位置に一致する。第2次ピーク  $q = 14.84 \mu\text{m}^{-1}$ は  $d = 0.5 \mu\text{m}$ の回折格子からのピークに対応することから、本SALS装置を用いることにより従来のSALS装置では測定が困難であったサブミクロンオーダーの領域まで測定可能であると言える。



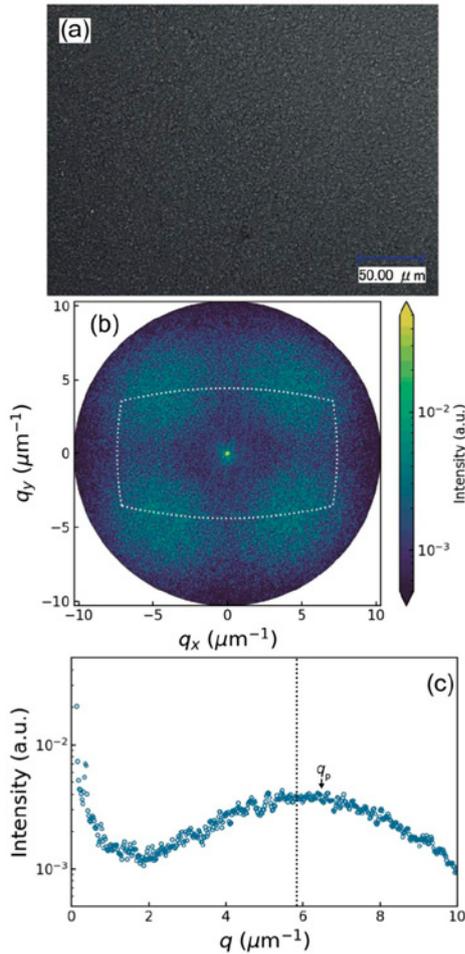
**Fig. 6** Two-dimensional scattering intensity  $I(q)$  for a diffraction grating (period=1  $\mu\text{m}$ ) with the apodizing filter. Reproduced with permission from ref 2). Copyright 2023 The Society of Fiber Science and Technology, Japan.

## 4. 実際の高分子試料を用いた測定例

### 4-1. 偏光顕微鏡の分解能以下の微細球晶

高分子球晶の大きさは、多くの場合、偏光顕微鏡で観察されるマルテゼクロスと呼ばれる十字パターンを内包した球晶の実画像から評価される。しかし、偏光顕微鏡の分解能(理想的な観察条件では1  $\mu\text{m}$ 程度とされるが、多数の結晶粒が重なっているような条件では数 $\mu\text{m}$ 以上が現実的)以下の定量評価は困難である。

**Fig. 7(a)**は、自己核生成法により多数の結晶核を発生させた後に結晶成長させたポリエチレンテレフタレート(PET)の微細結晶の集合体の偏光顕微鏡像である。この画像から球晶の半径に関する情報を得ることはもとより、粒子状に見える物体が球晶であるかどうかの判別すら困難である。**Fig. 7(b)**は、同じ試料に対して行なった本SALS装



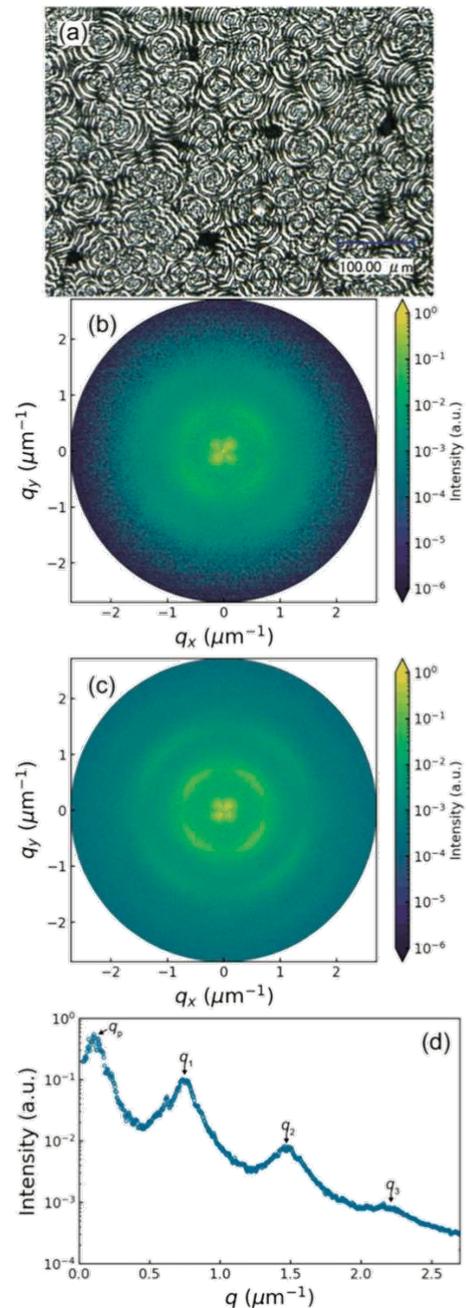
**Fig. 7** (a) Micrograph of fine PET spherulites. (b) Two-dimensional  $V_H$  scattering intensity for fine PET spherulites. (c) One-dimensional intensity profile that is the average of the profiles at  $\Phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ,$  and  $315^\circ$ . The white dotted line in (b) indicates the maximum  $q$  range of the SALS instrument reported in 2008<sup>5)</sup>. Reproduced with permission from ref 2). Copyright 2023 The Society of Fiber Science and Technology, Japan.

置により測定した二次元の散乱パターンである。高分子球晶に特徴的な、いわゆる四つ葉のクローバーパターンが観察される。**Fig. 7(c)**は、2-3節の補正と円環平均を行なって得られた $q$ 対 $I(q)$ プロットであるが、測定された $q$ 領域内に高分子球晶に特徴的なピークが観察される。このピーク位置 $q_p$ から次式により平均球晶半径 $R_{sp}$ が $0.632 \mu\text{m}$ であることを定量的に見積もることが出来る<sup>1,7)</sup>。

$$q_p R_{sp} = 4.09 \quad (2)$$

#### 4-2. 階層構造を有する球晶

ポリ[(R)-3-ヒドロキシ酪酸] (PHB)の球晶はその内部にラメラの周期的な捻れによる同心円状の内部構造を有する。**Fig. 8(a)**は、その偏光顕微鏡像である。同じ試料に対して、アポダイジングフィルターAF無しと、有りの条件で行なった本SALS装置による二次元散乱パターンの測定結



**Fig. 8** (a) Micrograph of PHB band spherulites. (b) Two-dimensional  $V_H$  scattering intensity for PHB band spherulites without the apodizing filter. (c) The same measurement as (b) with the apodizing filter. (d) One-dimensional intensity profile that is the average of the profiles at  $\Phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ,$  and  $315^\circ$  in (c). Reproduced with permission from ref 2). Copyright 2023 The Society of Fiber Science and Technology, Japan.

果をそれぞれ、**Fig. 8(b)**と**Fig. 8(c)**に示した。**Fig. 8(b)**と(c)のどちらにも二次元の散乱パターンの中心付近に、球晶の外形を反映した四つ葉のクローバーパターンが観察される。**Fig. 7**の微細球晶の場合と異なり、PHBの球晶が大きいため、フーリエ空間で観察される四つ葉のクローバーパターンが非常に小さくなっている。従来の大きなビームスト

ッパーを用いたSALS装置ではこの中心付近の小さな四つ葉のクローバーパターンの大半がビームストッパーの影に隠れてしまうことになる。四つ葉のクローバーパターンの外側には球晶の内部構造に起因する同心円状のピークが存在するが、アポダイジングフィルターAF有りのFig. 8(c)の方が散乱強度が微弱な高次のピークまで観察できていることがわかる。Fig. 8(d)は、Fig. 8(c)に対して、2-3節の補正と円環平均を行なって得られた $q$ 対 $I(q)$ プロットであるが、測定された $q$ 領域内に高分子球晶の外形に特徴的なピーク( $q_p$ )の他に内部構造に起因したピーク( $q_1, q_2, q_3$ )が観測され、ラメラの捻れ周期が約8.49  $\mu\text{m}$ であることを定量的に見積もることが出来る。

## 5. 最後に

新しい光学系を用いることで、リニアリティーを保ちつつ散乱ベクトル(横軸)および散乱強度(縦軸)がカバーする領域を大きく拡張した小角光散乱装置を開発した。散乱ベクトル(横軸)の領域の拡張により、偏光顕微鏡や従来の小角光散乱では困難であったサブミクロンスケールの微細な高分子球晶、あるいは逆に数ミクロンスケールの大きな球晶の測定が可能となった。広い散乱ベクトル軸と広い散乱強度軸での定量性に優れた測定が可能となったので、理論散乱関数やシュミレーションモデルに対して得られる関数との詳細な比較により構造推定の信頼度が上がることが期待される。本報告では言及しなかったが、高速で進行する溶液の相分離構造等の強度軸が数桁におよぶ構造の発展過程のその場観察が可能となる。基礎研究のみならず工業的プロセッシングにおいて温度変化直後からの構造形成過程をサブミクロンオーダーから追跡できるので、プロセスの最適化に際して有用な情報が得られることが期待される。なお、本装置の新しい光学系に関する発明は光学装置メーカーと共同で特許申請中であり<sup>8)</sup>、順次、市販装置の性能向上にも寄与するであろう。

## 謝辞

本稿の原著論文<sup>2)</sup>は大塚電子株式会社からの研究費でおこなわれたものである。感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) R. S. Stein and M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873–1884 (1960).
- 2) T. Furuya, H. Kojima, K. Nishida, Y. Fukutani, A. Mutaguchi, T. Koga, *J. Fiber Sci. Technol.* **2023**, 79, 32. [https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiberst/79/2/79\\_2023-0003/\\_article/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiberst/79/2/79_2023-0003/_article/-char/ja)
- 3) H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, John Wiley and Sons (1957).
- 4) F. Ferri, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 2265–2274 (1997).
- 5) K. Nishida, H. Ogawa, G. Matsuba, T. Konishi, and T. Kanaya, *J. Appl. Cryst.*, **41**, 723–728 (2008).
- 6) 鶴田 匡夫, 応用光学 I, 培風館(1990).
- 7) 橋本 竹治, X 線・光・中性子散乱の原理と応用, 講談社 (2017).
- 8) 福谷 義樹, 牟田口 綾夏, 長沢 広也, 村上 典彦, 西田 幸次, 古谷 勉, 小島 広之, 古賀 毅, 光学測定システム, 特願 2022-139055.

# 単分子幅で分散可能な超分子ポリマーの設計

## Design of Individually Separated Supramolecular Polymers

杉安 和憲・渡邊 雄一郎・島田 拓馬・梶谷 孝・竹内 正之・若山 裕  
Kazunori SUGIYASU, Yuichiro WATANABE, Takuma SHIMADA, Takashi KAJITANI,  
Masayuki TAKEUCHI, Yutaka WAKAYAMA  
Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University  
Institute of Science Tokyo  
National Institute for Materials Science

Supramolecular polymers are expected to lead to sustainable recyclable materials due to the reversible nature of non-covalent bonds which hold monomeric units together to form a polymeric chain. However, unlike covalent polymers, solution-processing methods for supramolecular polymers have not been established yet. One of the difficulties to this end is that supramolecular polymers are inherently insoluble in a solvent in which the polymer is formed, and they often precipitate in or gelatinize the solvents. In this study, we propose a monomer design concept which would enable to prepare a homogeneous solution of supramolecular polymers. We succeeded in spinning self-supporting threads from the thus obtained solution of supramolecular polymers.

### 1. はじめに

モノマー分子が弱い分子間相互作用によって連結された分子集合体は『超分子ポリマー』と呼ばれ、新しい機能材料の創出に向けて国内外で活発に研究されている<sup>1,2</sup>。たとえば、分子間相互作用の可逆性を利用した自己修復材料や刺激応答性材料などへの応用が検討されている<sup>3</sup>。超分子ポリマーに特有の興味深い物性や機能が次々と見出されている一方で、共有結合性のポリマー（高分子）のように溶液・溶融プロセスによる材料化の研究は進んでおらず、超分子ポリマーのフィルムや繊維を得る手法は確立されていない。

本研究では、高分子のように溶液プロセスによって成形可能な超分子ポリマーを設計することを目的とした。

溶液プロセスにおいては、溶媒の選択が重要である。超分子ポリマーの良溶媒を見つけることは難しい。超分子ポリマーの良溶媒は、多くの場合で、そのモノマー分子の良溶媒でもある。モノマー分子が溶解しやすいということは、そもそもそのような溶媒中において超分子ポリマーが形成されにくいことを意味する。裏を返せば、超分子重合（モノマー分子の自己集合）に適した溶媒は、モノマー分子に対しての貧溶媒であり、したがって超分子ポリマーの貧溶媒でもある場合が多い。実際に、多くの超分子ポリマーはポリマー状態として溶媒に溶けにくく、高濃度条件下では凝集して沈澱したり、溶媒をゲル化したりする<sup>3</sup>。このようなジレンマが、超分子ポリマーの溶液プロセスを困難にしていると考えられる。

超分子ポリマーのゲル化については1990年ごろから数多くの研究が行われている<sup>4</sup>。しかしながら、ゲル化のメカニズムには明らかになっていない点も多く、あえて“ゲル

化させない”ために、どのような分子設計が必要かも、われわれの知る限り、調べられていない。

本研究ではまず、凝集や沈澱、ゲルを形成しない超分子ポリマーを得るための分子設計指針を模索した。

### 2. 分子設計指針

前述のジレンマを解消するには、モノマー分子間の相互作用（超分子重合のドライビングフォース）と、超分子ポリマー間の相互作用を切り分けてモノマー分子を設計することが肝要である。ポリマー間の相互作用は、超分子ポリマーの界面に注目することで制御できると考えられる。

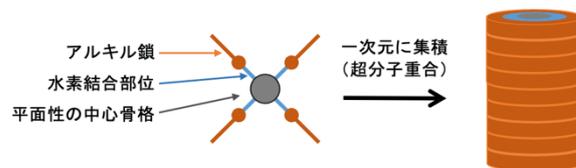


図1 典型的なモノマー設計の指針

これまでの超分子ポリマーの研究を概観すると、典型的なモノマー分子は（1）平面性の高い主骨格、（2）水素結合部位、（3）外周部を覆うアルキル鎖の3つの部分からなることがわかる（図1）。高分子の1次構造に対応づければ、（1）と（2）が超分子ポリマーの主鎖を形成し、（3）のアルキル鎖が側鎖となる。本研究ではこの分子設計指針を踏襲し、主骨格には縮環多環芳香族骨格であるトリフェニレンを採用した。トリフェニレンはディスコチック

クalamナー液晶分子の骨格としてよく用いられており、分子が一次元に積み重なって超分子ポリマーを形成すると期待される。この一次元構造を安定化するために、水素結合部位としてアミド基を6か所導入した。さらにそれぞれのアミド基の外側には、直鎖状のアルキル鎖を修飾した(図2)。

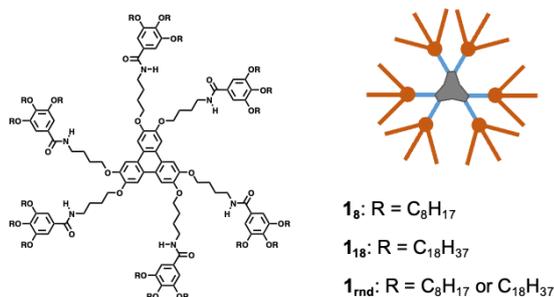


図2 本研究で用いたモノマー分子の構造

超分子ポリマーは、まさにこのアルキル鎖によって覆われており、アルキル鎖の化学的な性質や構造が、超分子ポリマー同士の相互作用や、超分子ポリマーの溶媒和に影響すると考えられる。本研究では、オクチル鎖( $\mathbf{1}_8$ )とオクタデシル鎖( $\mathbf{1}_{18}$ )を用いることとした。すなわち、図2に示すように、モノマーには、一分子あたり18本のオクチル鎖あるいはオクタデシル鎖が修飾されている(図2におけるRの部分)。

本研究ではさらに、オクチル鎖とオクタデシル鎖をランダムに導入したモノマー分子も合成した( $\mathbf{1}_{\text{rnd}}$ )。ここでモノマーに導入する二種類のアルキル鎖の比率は重要なパラメーターとなる。二種類のアルキル鎖を混合させた表面を形成させる研究として、自己組織化単分子膜(SAM)の分野で興味深い研究が報告されている。Whitesidesらは、長さの異なる二種類のアルカンチオールを混合物を用いて金表面にSAMを形成させ、表面改質を行う研究を報告している<sup>5</sup>。その研究によって、表面を覆う二種類のアルキル鎖の数の比率が1:1となるときに、長い方のアルキル鎖のコンフォメーションの乱れが最も大きくなることがわかっている。そこで、本研究においても、二種類のアルキル鎖(オクチル基およびオクタデシル基)を1:1の比率でランダムに導入することにした。

これらの3つの分子を比較することによって、前述の(1)および(2)の構造はそのままに、(3)のみを変えた効果を精査することができる。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. $\mathbf{1}_8$ および $\mathbf{1}_{18}$ の超分子ポリマー

モノマー分子 $\mathbf{1}_8$ あるいは $\mathbf{1}_{18}$ を有機溶媒に加熱溶解し、得られた溶液を放冷した(モノマー濃度: 50  $\mu\text{M}$ )。この溶

液を高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上にスピンドルトし、原子間力顕微鏡(AFM)によって観察した。

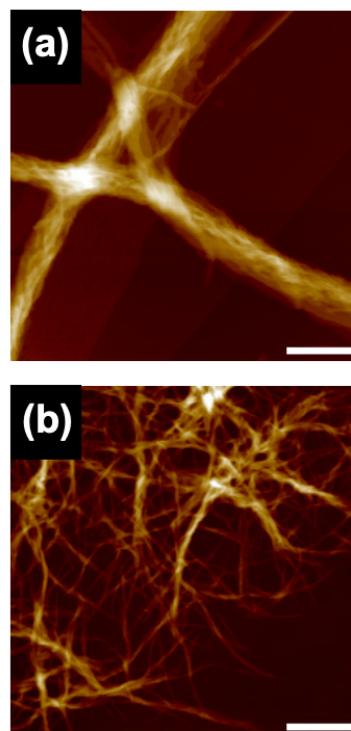


図3 モノマー分子 $\mathbf{1}_8$ (a)および $\mathbf{1}_{18}$ (b)からなる超分子ポリマーの原子間力顕微鏡像(スケールバー: 1.0  $\mu\text{m}$ )

図3に示すように繊維状の集合体が確認された。 $\mathbf{1}_8$ および $\mathbf{1}_{18}$ から形成された超分子ポリマーの幅は5 nm程度と考えられるが、観察された繊維の幅は数10 nmもあり、太いものでは1  $\mu\text{m}$ 程度にもおよんだ。この結果より、 $\mathbf{1}_8$ および $\mathbf{1}_{18}$ の超分子ポリマーは、凝集しやすいことがわかる。実際に、より濃い濃度(1 mM)において、これらのモノマーからなる超分子ポリマーは溶媒をゲル化したり、沈殿を生じたりした。

超分子ポリマーの凝集のメカニズムを調べるために、 $\mathbf{1}_8$ の溶液を放冷する過程(上記)で、一定時間ごとにサンプリングし、AFMで観察した。結果を図4に示す。

興味深いことに、超分子ポリマーの長さが短い、重合の初期の段階(15分)からすでに超分子ポリマー同士が凝集している様子が確認された。さらに時間が経過(60、90分)すると、超分子ポリマーは伸長しながら、より激しく凝集した。最終的には肉眼で観察される程度の白い沈殿を生じた。以上の結果より、超分子ポリマーが形成された後でそれらが凝集するのではなく、重合と同時に超分子ポリマーの界面で新たな核形成(2次核形成)が起こり、これが伸長することで太く束なった(バンドル化)超分子ポリマーの凝集体が形成されていると考えられる。

以上のように、**1<sub>s</sub>**の超分子ポリマーが凝集しやすい原因は、超分子ポリマーの界面における2次核形成であると考えられた。

**1<sub>s</sub>**の超分子ポリマーの界面はオクチル基によって覆われている。この界面の構造を乱すことによって、2次核形成を抑制できると考え、**1<sub>rnd</sub>**を設計・合成した(図2)。

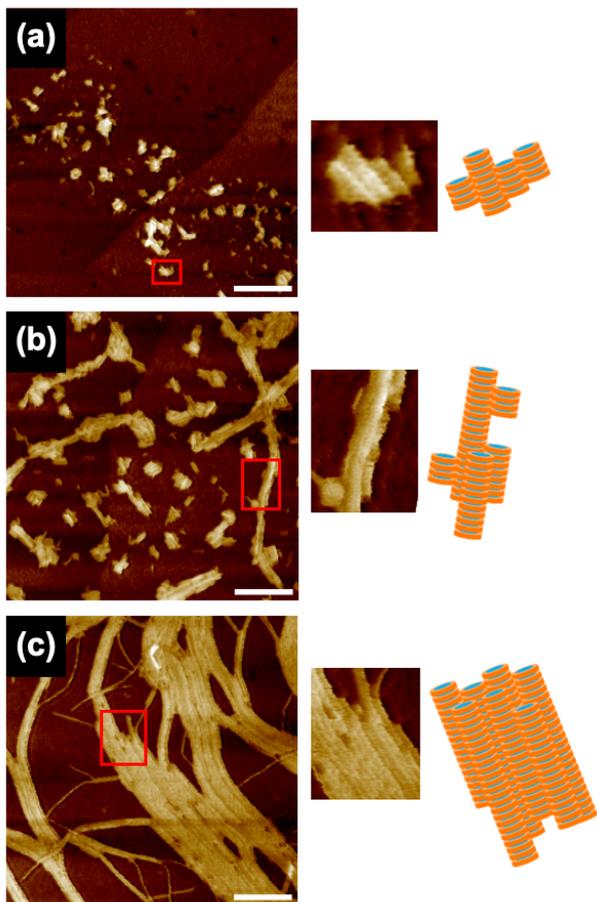


図4 **1<sub>s</sub>**の超分子ポリマーが成長する過程：加熱・放冷の後、30分、60分、90分後の溶液中に形成した超分子ポリマーの原子間力顕微鏡像 (スケールバー：100 nm)

### 3-2. **1<sub>rnd</sub>**の超分子ポリマー

先に述べた通り、**1<sub>rnd</sub>**は18本のアルキル鎖を有する。モノマーを合成する段階でブロモオクタンとブロモオクタデカン<sub>18</sub>を1:1の比で混合した原料を用いた。したがって、**1<sub>rnd</sub>**はオクチル基とオクタデシル基の割合(0:18~18:0)と置換位置が異なる化合物の混合物(その組み合わせは8000通り以上)として得られる。この化合物が自己集合して形成する超分子ポリマーの界面には、オクチル基とオクタデシル基がランダムに存在するため、界面の構造が乱れており、超分子ポリマー同士の凝集や2次核形成が起こりにく

くなると期待した(図5)。実際に**1<sub>rnd</sub>**の超分子ポリマーの溶液を調製し、これをHOPG上にスピコートしてAFMで観察した結果、超分子ポリマーが1本1本に分散した状態で観察された(図6)。

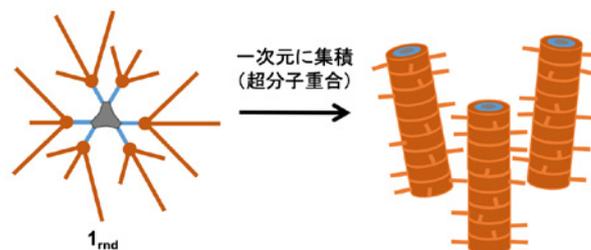


図5 超分子ポリマー同士の相互作用を抑制するためのコンセプト：超分子ポリマーの界面が長さの異なるアルキル基で覆われており、構造的に乱れている。

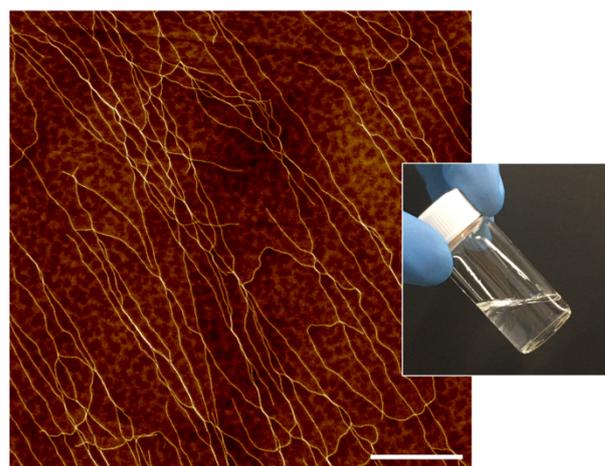


図6 **1<sub>rnd</sub>**の超分子ポリマーの原子間力顕微鏡像

以上のように、単分子幅の超分子ポリマーが分散した溶液を得ることに成功した。この溶液はゲル化や沈澱の生成を伴わないため、溶液プロセスに適している。この溶液を用いて、繊維の作製を試みた(図7)。

**1<sub>rnd</sub>**の超分子ポリマーの溶液をスライドガラス上に滴下し、液滴を形成させた。この溶液は曳糸性を示した。液滴に針を接触させ、ゆっくりと引き上げると長さが10 cmにもおよぶ糸を得ることができた。偏光顕微鏡観察の結果、この糸の内部において超分子ポリマーが配向していることが示唆された(図7 b,c)。この糸は、自立可能な強度を持ちながら、結び目を作ることができるほどに高い柔軟性を示した(図7 d,e)。

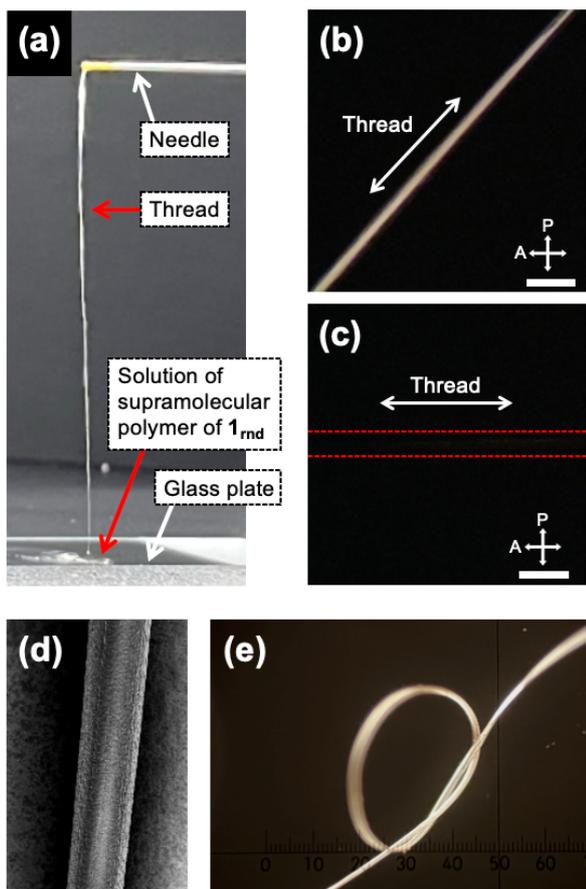


図7  $1_{\text{rnd}}$ の超分子ポリマーから得られた繊維 (a) の光学顕微鏡像 (b,c,e) と走査型電子顕微鏡像 (d)

#### 4. 結論

本研究では、溶液プロセスが可能な超分子ポリマーを得ることを目的として、側鎖に注目した新しいモノマー設計指針を提案した。<sup>6</sup>

$1_8$ や $1_{18}$ のように長さが均一なアルキル鎖を有するモノマーが形成する超分子ポリマーは、その表面が均質であり、超分子ポリマー同士の相互作用が強く働く。結果として溶液をゲル化したり、超分子ポリマーの沈澱を生じたりした。

側鎖にオクチル鎖とオクタデシル基を1:1の比で、その置換位置をランダムに導入したモノマー $1_{\text{rnd}}$ を合成した。 $1_{\text{rnd}}$ が形成する超分子ポリマーは、1分子幅で溶液中に分散し、凝集や沈澱を生じにくいことを確認した。 $1_{\text{rnd}}$ が形成する超分子ポリマーの界面には、長さが異なるアルキル鎖（オクチル基とオクタデシル基）がランダムに存在しており、超分子ポリマー同士の相互作用を阻害したものと考えられる。これは、アルキル鎖のコンフォメーションエントロピーに由来すると考えている。

超分子ポリマーと高分子とを比較しながら研究を進め

ることは、『高分子らしさ』を理解することにも通じる。もちろん、超分子ポリマーの特長を生かして、高分子とは全く異なる材料を目指すことは重要であるが、一方で超分子ポリマーを高分子材料に近づけようとすることによって、超分子ポリマーと高分子の類似点や相違点がより明らかになり、新物質や新材料の創出に貢献できると考えられる。たとえば、超分子ポリマーは高分子というよりはむしろ低分子結晶に近く、したがって、機械的に脆いという弱点がある。高分子材料のようなしなやかさを有する物質・材料を超分子化学的に創出するためのヒントが、このような研究を通じて得られるものと期待している。

#### 謝辞

本研究の一部は、CREST『分解・劣化・安定化の精密材料科学』（JPMJCR23L2）、増屋記念基礎研究振興財団、サムコ科学技術振興財団、藤森科学技術振興財団、積水科学「自然に学ぶものづくり」研究助成プログラムの助成によって行われたものであり、ここに深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **101**, 4071 (2001).
- 2) T. F. A. de Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **109**, 5687 (2009).
- 3) T. Aida, E. W. Meijer, S. I. Stupp, *Science*, **335**, 813 (2012).
- 4) D. K. Smith, *Soft Matter*, **20**, 10 (2024).
- 5) E. Laibinis, R. G. Nuzzo and G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5097 (1992).
- 6) T. Shimada, Y. Watanabe, T. Kajitani, M. Takeuchi, Y. Wakayama, K. Sugiyasu, *Chem. Sci.*, **14**, 822 (2023).

# 絶縁性高分子膜中における共役高分子鎖の形態と正孔輸送特性

## Hole Transport Properties of Conjugated Polymer Chains in Insulating Polymer Films

大北 英生・キム ヒョンド・福田 浩平

Hideo OHKITA, Hyung Do KIM, Kohei FUKUDA

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

We have studied the improvement in charge transport properties of several conjugated polymers blended with an insulating polystyrene (PS). Herein, we employed a crystalline conjugated polymer (J61) and an insulating polymer of an olefin polymer (ZEONEX) in addition to PS. As a result, we found that hole transport properties of J61 were more improved in J61/PS blend than in J61/ZEONEX blend films, both of which remained efficient charge transport even though insulating materials were incorporated. By measuring AFM images of these films, we found that phase-separated structures are much larger in J61/ZEONEX than in J61/PS blend films, suggesting that film formation is relatively slower in the J61/ZEONEX blend. In order to discuss morphological changes of conjugated polymer chains during the film formation, we measured the time evolution of the absorption spectra during the spin-coating. Consequently, we found that J-aggregated structures are dominant in the solution but H-aggregated structures are more likely to be formed with the progress of solidification. In other words, the shorter the solidification time, the less the formation of H-aggregate morphology and amorphous regions, and the more the J-aggregate morphology is maintained, resulting in the better the hole transport properties. We therefore conclude that it is important to use insulating polymers with short solidification times in order to improve hole transport properties.

### 1. はじめに

共役高分子に絶縁性高分子を導入することで電荷輸送特性が向上するという興味深い現象については、高分子太陽電池の研究に端を発している。高分子太陽電池はドナー性共役高分子とアクセプター分子の二元ブレンドで構成されるが、2種類のドナー性共役高分子とアクセプター分子からなる三元ブレンド高分子太陽電池の正孔輸送特性が二元ブレンド高分子太陽電池よりも向上することを見出した<sup>1)</sup>。この系における正孔キャリアを過渡分光法により調べると、第三成分として新たに加えたドナー性共役高分子ではなく、元から存在していたドナー性共役高分子が正孔キャリアを輸送していることがわかった<sup>2)</sup>。つまり、第三成分の導入により元の共役高分子の正孔輸送特性が向上することを示唆している。そこで、第三成分の高分子として電荷を輸送しない絶縁性高分子でも同様の現象が見られるのか検証を行った。その結果、非晶性共役高分子のPTQ1と絶縁性高分子のポリスチレンPSのブレンド膜において、PTQ1ニート膜よりも正孔輸送特性が向上することが明らかとなり、第76回の日本化学繊維研究所講演会にて報告した<sup>3,4)</sup>。その後、結晶性共役高分子であるPBDB-TとPSのブレンド膜でも同様の現象を見出し、第80回日本化学繊維研究所講演会にて報告した<sup>5)</sup>。このように、絶縁性高分子の導入による電荷輸送特性の向上は限定的な組み合わせにとどまらず、多くの組み合わせで起こり得る一般性の高い現象であることがわかった。

本研究では、共役高分子に結晶性共役高分子J61 (図1a)を用い、絶縁性高分子としてはこれまで用いてきたPS (図1b)に加え、極性の低いZEONEX (図1c)も新たに採用し、

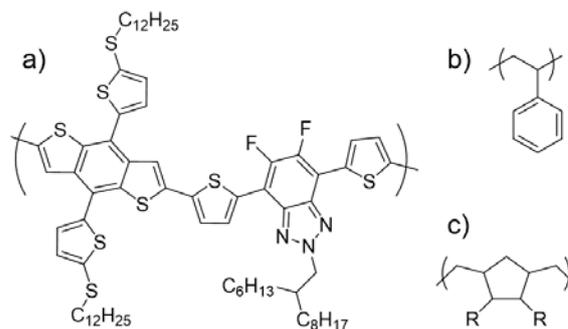
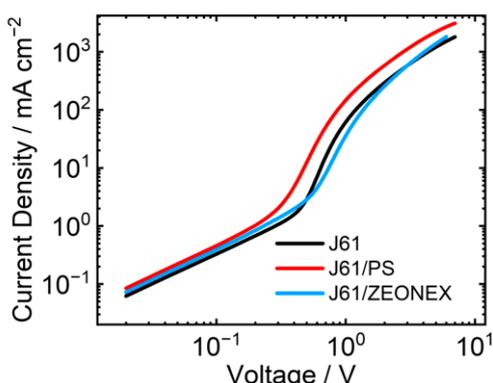


Fig. 1. Chemical structures of materials employed in this study: a) J61, b) PS, and c) ZEONEX.

マトリックスが電荷輸送特性に及ぼす効果を比較検討した。さらに、フィルムの製膜過程における共役高分子鎖の形態変化をin-situ吸収スペクトル測定により実時間で追跡することにより、フィルム中における共役高分子鎖の形態と電荷輸送特性の向上の関係について検討した。

### 2. 正孔輸送特性

正孔輸送特性は、J61ニート膜、J61/PSブレンド膜、およびJ61/ZEONEXブレンド膜に対して評価を行った。これまでの研究から共役高分子と絶縁膜の重量組成比は1:1程度の時に正孔輸送特性が最大となることから、今回のブレンド膜の重量組成比はいずれも1:1とした。透明電極であるITO基板上に、仕事関数の大きな導電性高分子であるPEDOT:PSSをコートした膜の上にこれらの膜を製膜し、同じく仕事関数の大きな金電極を蒸着した素子を作製した。



**Fig. 2.**  $J$ - $V$  characteristics of J61 neat (black), J61/PS blend (red), and J61/ZEONEX blend (light blue) films.

仕事関数の大きな電極を用いることにより電子キャリアの注入を抑制し、正孔キャリアのみの電流を観測することで正孔輸送特性を評価できる。図2に示すように、これらの素子の電流密度-電圧 ( $J$ - $V$ ) 特性を測定し、電流密度が電圧の二乗に比例する空間電荷制限電流 (space-charge limited current: SCLC) の領域に対してMott-Gurney式<sup>6)</sup>を用いて解析することにより正孔移動度 $\mu$ を評価した。

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_r$ は比誘電率であり表1に示す値をそれぞれ解析に用いた。その結果、表1に示すように、J61ニート膜に比べて、J61/PSブレンド膜では移動度がわずかに向上し、一方でJ61/ZEONEXブレンド膜ではやや低下

**Table 1.** Hole mobilities of J61 in neat and blend films.

Samples	$\epsilon_r$	$L / \text{nm}$	$\mu / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
J61	3.0	53	$4.1 \times 10^{-5}$
J61/PS	2.7	57	$7.1 \times 10^{-5}$
J61/ZEONEX	2.6	56	$3.2 \times 10^{-5}$

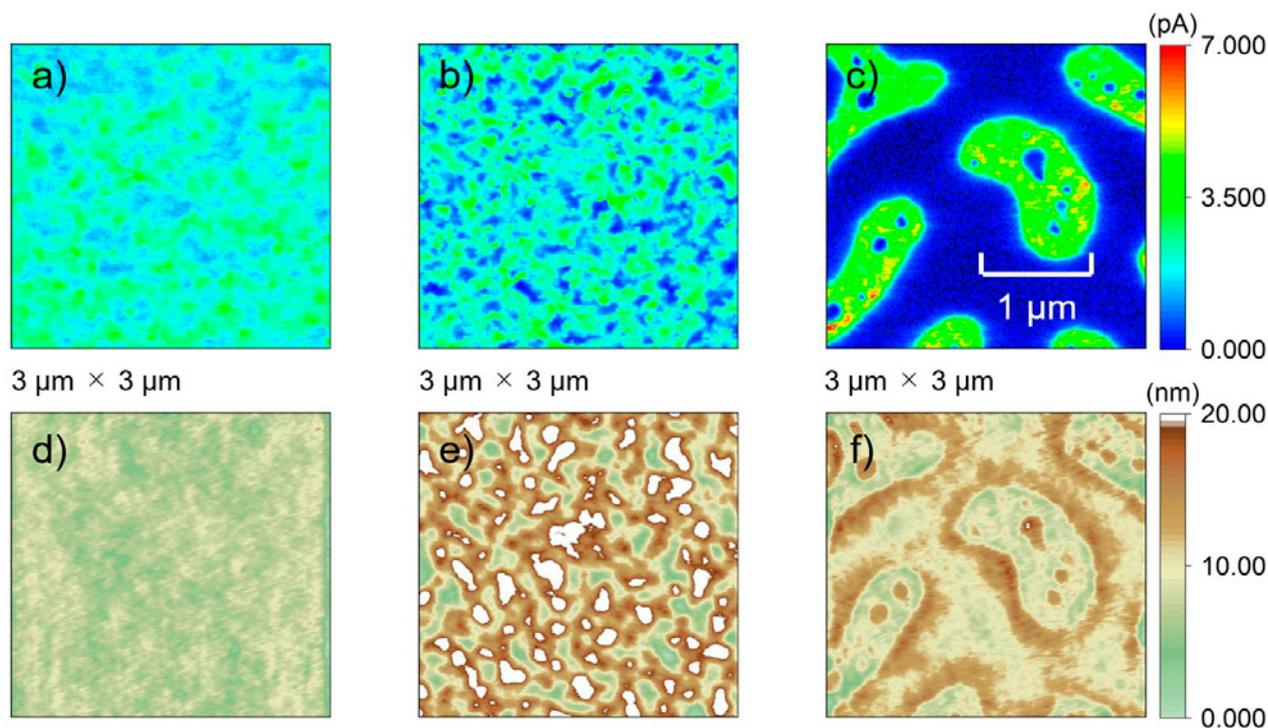
Dielectric constant of J61 was assumed to be 3.0.

Dielectric constants of blend films were estimated on the basis of the weight average of each material: PS (2.5) and ZEONEX (2.2).<sup>7,8)</sup>

することがわかった。ブレンド膜では体積比で5割程度も絶縁性高分子であるPSあるいはZEONEXを含有しているにもかかわらず、ニート膜と同程度の移動度を示すことから、ブレンド膜におけるJ61ドメインでの正孔輸送特性はいずれも向上していると考えられる。また、その向上の程度はJ61/PSブレンド膜の方がJ61/ZEONEXブレンド膜よりも大きいといえる。

### 3. 相分離構造と局所電荷輸送特性

次に、ブレンド膜における正孔輸送特性の向上と相分離構造との関係を明らかにするため電流計測原子間力顕微鏡 (C-AFM) による局所電流像を測定した。その結果、図3に示すように、J61ニート膜では電流分布が膜面内でほぼ均一であるのに対して、ブレンド膜では電流の高い領域と低い領域のコントラストが観測された。電流の高い領域はJ61がリッチなドメインに、電流の低い領域はPSがリッチなドメインに帰属される。J61/PSブレンド膜のドメインサ



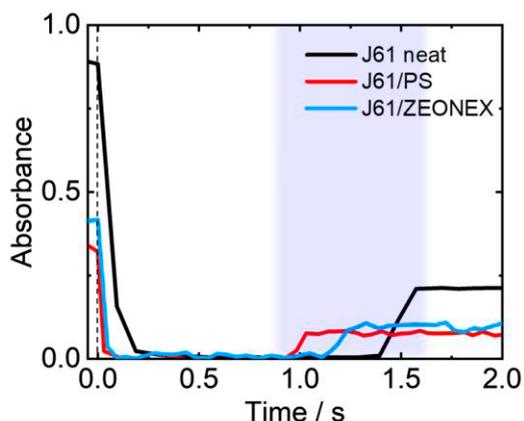
**Fig. 3.** Top) Current AFM images and bottom) AFM height images of a) and d) J61 neat, b) and e) J61/PS blend, and c) and f) J61/ZEONEX blend films.

イズは数十 nm から数百 nm 程度であるのに対して、J61/ZEONEXブレンド膜のドメインサイズは $\mu\text{m}$ にもおよぶ大きなものであり、電流値のコントラストもより明瞭であった。つまり、J61/ZEONEXブレンド膜において相分離がより進行しているといえる。高さ像における高さ変化と電流変化を比較すると、J61/PSブレンド膜では膜厚の厚いドメインで電流値は高い値を示し、J61/ZEONEXブレンド膜では逆に膜厚がやや薄いドメインで電流値は高い値を示した。つまり、J61/PSブレンド膜では膜厚の厚い領域がJ61リッチなドメインであり、J61/ZEONEXブレンド膜では膜厚の薄い領域がJ61リッチなドメインであるといえる。また、断面プロファイルにて高さ変化を見ると、J61/PSブレンド膜ではドメインにより10 nm以上の膜厚変化が見られるのに対して、J61/ZEONEXブレンド膜ではドメイン間の膜厚変化は数nmとわずかであった。

ブレンド膜における相分離構造形成過程では、先に固化したドメインが厚膜となり、遅れて固化したドメインは溶媒の揮発による収縮により薄い膜厚のドメインを一般に形成する。したがって、J61/PSブレンド膜ではJ61ドメインが先に固化し、PSドメインが遅れて固化したと考えられる。一方、J61/ZEONEXブレンド膜ではPSドメインがやや先に固化するものの、ZEONEXドメインもほぼ同時に固化していると予想される。さらに、J61/ZEONEXブレンド膜において相分離構造がより発達していることから、J61/ZEONEXブレンドの固化速度がJ61/PSブレンド膜よりも遅いと推測される。

#### 4. 成膜過程における時間分解吸収スペクトル

各ブレンド膜のAFM像を比較した結果、固化時間の違いにより異なる相分離構造を形成することがわかった。この成膜過程の違いにより共役高分子鎖の形態がどのように変化するかを明らかにするために、成膜時における膜の吸収スペクトル変化を実時間で観測した。具体的には、二分歧光ファイバーを用いて、タングステンランプ光源から

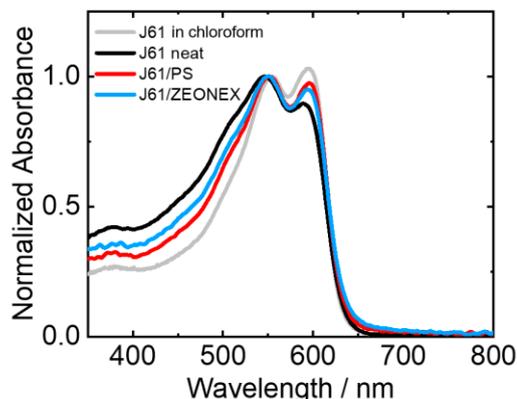


**Fig. 4.** Time evolution of absorbance measured at 650 nm during the spin-coating of J61 neat (black), J61/PS blend (red), and J61/ZEONEX blend (light blue) films.

のプローブ光を照射するとともに、白色基板上に設置したスピコート膜からの反射光をマルチチャンネル小型分光器により検出し、スピコート時の吸収スペクトル変化を測定した。図4に示す吸光度変化はJ61の吸収端の吸収がほぼない波長域での測定結果である。スピコート開始とともに、スピコート溶液が急激に減少し液膜からの反射が低下するためである。その後、吸光度がほぼゼロで一定の領域が観測されるが、この時間域ではJ61の吸収スペクトルは溶液状態とほぼ同じ形状を保っていることから、薄い液膜状態であると帰属できる。その後、1~1.5秒の色表示した領域で再び吸光度が増加するが、これは液膜表面の一部が固化し再び強い反射を示すようになったためである。吸光度が一定となった時点で固化が完了し、薄膜が形成されたと考えられる。実際、この吸光度が増加する時間領域においてJ61の吸収スペクトルは変化し、吸光度が一定となった時間領域では吸収スペクトルの変化はまったく見られなかった。したがって、吸光度がほぼゼロから一定になるまでの時間が固化開始から完了までに要する固化時間であるとみなせる。この定義に基づき各薄膜の固化時間を評価すると、J61ニート膜では180 ms、J61/ZEONEXブレンド膜では125 ms、J61/PSブレンド膜では110 msと見積もられた。J61/ZEONEXブレンド膜の固化時間がJ61/PSブレンド膜よりも長いことから相分離構造がより発達したAFM像と良い一致を示している。

#### 5. 成膜後の吸収スペクトル

成膜後の各薄膜の吸収スペクトルを図5に示す。いずれも明瞭な0-0および0-1振動バンドが観測されているが、その強度比 $A_{0-0}/A_{0-1}$ が異なる。クロロホルム溶液状態において $A_{0-0}/A_{0-1}$ が最も大きく、J61/PSブレンド膜、J61/ZEONEXブレンド膜、J61ニート膜の順に低下している。この順序は、上述の固化時間と相関しており、固化時間が長いものほど $A_{0-0}/A_{0-1}$ が低下することがわかった。 $A_{0-0}/A_{0-1}$ の低下は、共役高分子鎖が分子鎖間で $\pi$ スタックし、H凝集を形成



**Fig. 5.** Absorption spectra of J61 in chloroform (gray), J61 neat (black), J61/PS blend (red), and J61/ZEONEX blend (light blue) films.

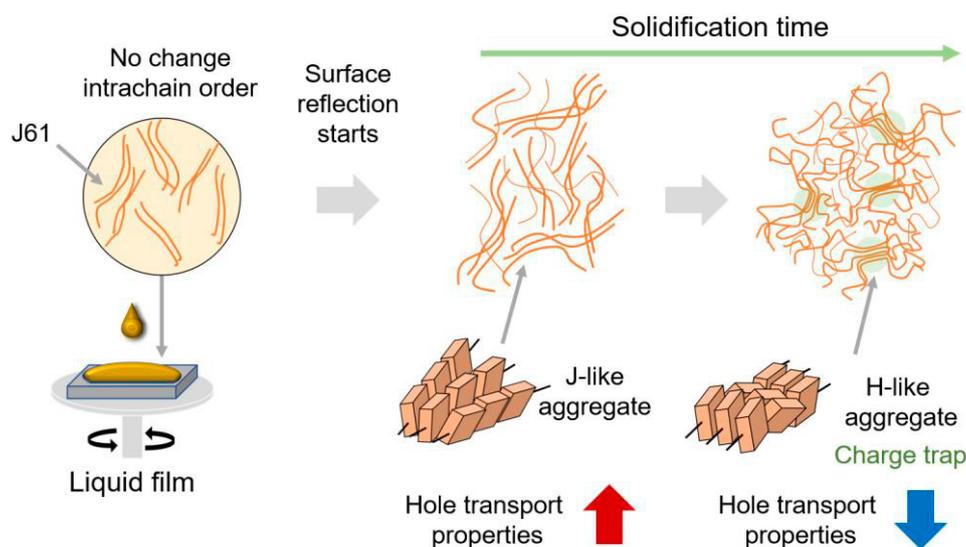


Fig. 6. Schematic illustration of the morphological changes in J61 chains during the spin-coating.

していることを意味する。また、 $A_{0-0}/A_{0-1}$ の低下とともに、400–500 nm付近の吸収が増加することもわかった。この短波長域の吸収帯は有効共役長の短い非晶領域の高分子鎖によるものと考えられ、結晶性が低下していることを示唆している。

以上のことからスピコートによる製膜段階でのJ61分子鎖の形態変化の様子を図6の模式図のようにまとめた。J61のクロロホルム溶液状態の吸収スペクトルは $A_{0-0}/A_{0-1}$ の値が最も大きく、分子鎖内の共役平面が揃ったJ凝集的な形態をとっていると考えられる。製膜時においても液膜状態ではほぼ形態を保持するものの、溶媒の揮発にともない固化が始まると、分子鎖間で $\pi$ スタックを形成するようになりH凝集的な形態が増加する。このような $\pi$ スタック構造は電荷キャリアのトラップとして作用するので電荷輸送を阻害すると考えられる。また、固化時間が長いほどH凝集的な形態はより増加し、これにより結晶化が妨げられ非晶領域が増加することによっても電荷輸送が阻害されると考えられる。したがって、正孔輸送特性を向上するには、H凝集的な形態や非晶領域が形成される前に素早く固化することが重要であるといえる。

## 6. おわりに

導電性高分子である共役高分子と絶縁性高分子をブレンドすることにより電荷輸送特性が向上するという現象について、本研究では共役高分子としてJ61を絶縁性高分子としてこれまでのPSに加えて、オレフィン系高分子のZEONEXも用いて比較検討を行った。その結果、いずれのブレンド膜においても絶縁材料の導入による正孔輸送特性の低下は限定的であり、共役高分子鎖の電荷輸送特性は向上していることがわかった。成膜時における吸収スペクトル変化の時間発展を測定したところ、溶液状態ではJ凝

集的な形態であったものが固化の進行とともにH凝集的な形態へと変化することがわかった。つまり、固化時間が短い膜ほどH凝集形態ならびに非晶領域の形成が抑制され、J凝集形態が保持されるため正孔輸送特性が向上すると考えられる。したがって、正孔輸送特性を向上させるには、固化時間が短くなるような絶縁性高分子を用いることが重要であるといえる。

## 参考文献

- 1) H. D. Kim, R. Shimizu, and H. Ohkita, *Chem. Lett.*, **47**, 1059 (2018).
- 2) K. Midori, T. Fukuhara, Y. Tamai, H. D. Kim, and H. Ohkita, *ChemPhysChem*, **20**, 2683 (2019).
- 3) 大北英生, 入口亮, 日本化学繊維研究所第76回講演集, **76**, 59 (2019).
- 4) H. D. Kim, R. Iriguchi, T. Fukuhara, H. Bente, and H. Ohkita, *Chem. Asian J.*, **15**, 796 (2020).
- 5) 大北英生, キムヒヨンド, 堀内宥也, 日本化学繊維研究所第80回講演集, **80**, 47 (2023).
- 6) M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, New York, 1999), 2nd Ed., p. 381.
- 7) I. Furuta, S. I. Kimura, M. Iwama, D. Schrader, *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, Eds., (Wiley-Interscience Publication, New York, 1998), 4th Ed., pp.5 and 92.
- 8) 日本ゼオン株式会社, シクロオレフィンポリマー ZEONEX®製品カタログ, p. 9.

# ハイドロゲル材料を用いたヒト多能生幹細胞の局所分化制御 Local Differentiation of Human Pluripotent Stem Cells Using Hydrogel Materials

王 哲、永樂 元次

Wang Zhe<sup>1,2</sup>, Mototsugu EIRAKU<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Life and Medical Sciences, Kyoto University

<sup>2</sup> Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Human pluripotent stem cells (hPSCs) dynamically respond to their chemical and physical microenvironment, dictating their behavior. However, conventional *in vitro* studies predominantly employ plastic culture wares, which offer a simplified representation of the *in vivo* microenvironment. Emerging evidence underscores the pivotal role of mechanical and topological cues in hPSC differentiation and maintenance. In this study, we cultured hPSCs on hydrogel substrates with spatially controlled stiffness. The use of culture substrates that enable precise manipulation of spatial mechanical properties holds promise for better mimicking *in vivo* conditions and advancing tissue engineering techniques. We designed a photocurable polyethylene glycol-polyvinyl alcohol (PVA-PEG) hydrogel, allowing the spatial control of surface stiffness and geometry at a micrometer scale. This versatile hydrogel can be functionalized with various extracellular matrix proteins. Laminin 511-functionalized PVA-PEG gel effectively supports the growth and differentiation of hPSCs. Moreover, by spatially modulating the stiffness of the patterned gel, we achieved spatially selective cell differentiation, resulting in the generation of intricate patterned structures.

ヒト多能性幹細胞 (hPSCs) は再生医療や発生生物学の研究に盛んに用いられている。これまでに、多様な細胞種や組織をhPSCsから誘導する例が報告されている。hPSCsの分化法は大きく分けて、2次元 (2D) または3次元 (3D) の条件下で培養する。2D培養は、シンプルで再現性が高く、頑強な培養条件を提供し、多くの細胞分化プロトコルが2Dで開発されてきた。一方、3D培養では、細胞は培地に浮遊する凝集体を形成するか、ECMに埋め込まれる。どちらの培養システムでも、培地組成を調整することで幹細胞を分化させる。2D培養システムでは、細胞を硬い培養皿上で培養するため、組織形状に機械的な制約が生じる。一方、3D培養システムでは、誘導された組織は機械的な制約が少なく、より自由に形状を変化させることができる。発生過程において、幹細胞は、異なる組織間の相互作用によって媒介される化学的および機械的シグナルの組み合わせにより、比較的穏やかな機械的制約のもとで器官へと組織化される。したがって、適切な形状の機能的な組織を試験管内で誘導するには、組織の変形を弱い機械的制約のもとで可能にする理想的な環境が必要である。我々は機械的特性を空間的に調整可能なhPSC培養に適した培養基材の開発を目指した。hPSCsはインテグリン-ECMタンパク質相互作用を介して基質に接着する。したがって、ハイドロゲルへのECMタンパク質の導入が必要である。以前は、ECMタンパク質で修飾した

PVAがhPSCsの培養に使用されていた。ポリビニルアルコール (PVA) は、単純な構造を持つポリマーであり、架橋により安定した生体適合性ハイドロゲルを形成することができる。我々はPVAを骨格として用い、さらに光硬化性とhPSCsの接着を促進するためのECMタンパク質をPVAに機能化させた。ここでは、硬さと形状を調整できる複合光硬化性PVAとPEGハイドロゲルを実証した。我々のハイドロゲルはhPSCの成長と分化をサポートし、プラスチック製ディッシュで培養した細胞と比較した。最も重要なことは、基質の局所的な機械的特性を制御することで、幹細胞の運命をマイクロメートルレベルで空間的に操作できることを実証したことである。

## 1.光硬化性PVA-メタクリレートハイドロゲルの合成と特性評価

タンパク質結合能を有する光硬化性ハイドロゲルを開発するために、出発物質として、ランダムに結合したカルボキシル基を含む変性ポリビニルアルコール (PVA-COOH) を使用した。PVA主鎖のカルボキシル基は、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド/N-ヒドロキシスクシンイミド (NHS/EDC) により活性化され、さらにECMタンパク質のN末端とアミド結合を形成して細胞接着を可能にした (図1A)。光硬化性を得るために、メタクリレート

官能基がPVA骨格に導入され、光硬化性PVA-MAが得られた。リチウムフェニル-2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフェート (LAP) (0.5%) が光開始剤として使用された。図2Cに示すように、PDMSを用いて中央に丸い穴の開いたスパーサーを作製した。このスパーサーをガラス底ディッシュ上に置き、穴にハイドロゲル前駆体溶液を入れ、カバースリップで覆った。その後、直接露光型フォトリソグラフィー装置を用いて、ゲル化を開始させるための照射パターンを空間的に制御した。この方法により、マイクロメートルレベルでさまざまな形状のゲルを作成することができた (図1C, D)。4-arm PEGを導入して複合ハイドロゲルを作成し、UV照射量を調整することで、~700 Paから~6 kPaまで、硬さを調整できる光硬化性ハイドロゲル基材を開発した。架橋密度はハイドロゲルの硬さだけでなく、ハイドロゲルネットワークのメッシュサイズにも影響し、培養液中のタンパク質の拡散に影響を与えることで、細胞に影響を与える可能性がある。そのため、硬さの異なるゲルにおいて、分子量の異なる蛍光分子の拡散性を調査した。図1Fおよび1Hに示されているように、分子量4kDa以上の分子は、硬質および軟質のハイドロゲル両方において拡散しないが、分子量1.4kDaの分子を使用した場合、硬質および軟質のゲル両方に拡散することができ、軟質ゲルの方がより高い拡散性を示した。PVA-MAのタンパク質結合能力を評価するため

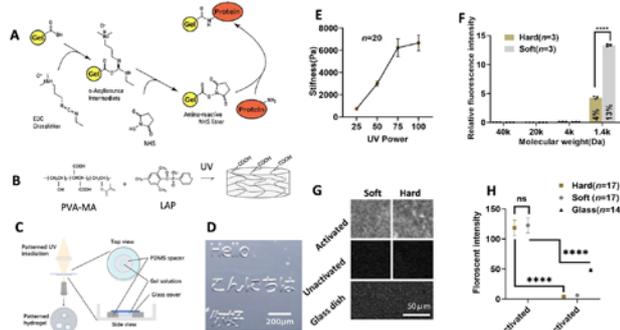


図 1

に、活性化および非活性化PVA-MAの両方を蛍光タンパク質とともにインキュベートし、ハイドロゲルへのタンパク質結合能力を定量化するために蛍光強度を測定した。活性化ゲルは、非活性化ハイドロゲルの約20倍、ガラス表面への従来のコーティング法による約2.2倍という、有意に高い蛍光シグナルを示しました (図1H)。この結果は、ハイド

ロゲルへのタンパク質の結合が成功したことを示す。

## 2. PVA-PEGゲルは、多能性を維持しながらhPSCの生存と伸展をサポートする

次に、作成したゲルがhPSCの増殖をサポートするかどうかを検証した。硬さが約6 kPa (硬い) と約700 Pa (柔らかい) の2種類のゲルを作製し、hPSC培養用のECMタンパク質としてラミニン511でコーティングした。細胞増殖を分析するために、細胞の動きを追跡し、H2B-mCherryで標識した細胞を培養皿またはハイドロゲル上に播種し、細胞核分裂を観察するためのライブイメージングを行った。ゲル上で培養した細胞は、ガラス底ディッシュで培養した細胞とほぼ同等の増殖率を示した。また、ゲル上で6日目に培養した細胞における多能性マーカー (SOX2、OCT4、NANOG) の発現は維持されていた。これらの結果は、少なくとも観察された時間枠 (6日間) 内では、hPSCsの多能性と増殖はハイドロゲル上で維持できることを示唆している。

## 3. hPS細胞は、PVA-PEGゲル上で全ての胚葉に分化可能

次に、3つの胚葉への分化に利用できるかどうかを評価しました。PSディッシュで継代した細胞を回収し、硬いPVA-PEGゲル上に播種し、その後、以前に報告されたプロトコールに従って3胚葉への分化を行いました。神経外胚葉 (NE) については、以前に報告されたデュアルSMAD阻害法を用いてhPS細胞を分化させた。分化6日後、ポリスチレン (PS) ディッシュおよびハイドロゲル上の細胞は、いずれもNEマーカーであるPAX6およびOTX2を主に発現しており、NE分化が成功したことが示唆された。

内胚葉 (DE) については、まず細胞を24時間前原始線維 (APS) に分化させ、その後DEへと分化させた。図4Cが示すように、ほとんどの細胞でNEマーカーSOX17の発現が確認され、培養皿およびゲル上の細胞は正常に分化した。

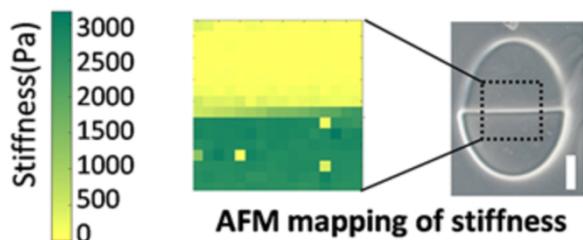
中胚葉の分化については、体軸中胚葉 (PM) と側板中

胚葉 (LPM) の運命は分化の初期段階で分かれるため、両方を試験しました。LPMについては、hES細胞を以前に報告されたプロトコールに従って、24時間原始中間帯 (MPS) へ分化誘導し、その後24時間LPMへ分化誘導した。免疫染色の結果、ゲル上および培養皿上での分化がいずれも成功していることが示唆された。PMについては、hPSCsをAPSへ24時間分化誘導し、その後APSをPMへ24時間分化誘導した。軟質基材が中胚葉の運命を促進することが以前に示されているが、我々の実験では免疫蛍光およびqPCRにより、LPMマーカーの同様の発現が反映された。これらの結果は、ヒドロゲル上のhPS細胞は、PS基材上と同様に、NE、DE、LPM、PMに正常に分化できることを示している。

#### 4. パターン化ゲル上でhPSCsの細胞運命を操作する

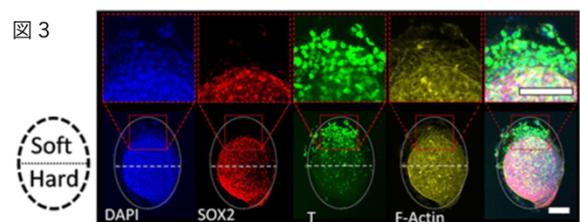
初期中胚葉 (原始溝) への分化における硬さの影響を調べるため、まず、ソフトおよびハードのパターン化ゲルを作製し、分化培地に10 ng/mlのBMP4およびbFGF (Evseenko et al., 2010; Przybyla et al., 2016) を添加して、ゲル上でhPSCsを中胚葉へ分化させた。分化24時間後、ソフトゲル上の細胞は中胚葉マーカーTの発現により示される中胚葉運命へと分化した。硬いゲル上のほとんどの細胞はTを発現しないが、端の少数の細胞は発現する。これはおそらく、細胞間結合が弱く、張力が高いことが原因である。これらの結果は、ヒドロゲルの硬さを調整することで幹細胞の運命を操作できる可能性があることを示している。ゲルの硬さはUV照射量で簡単に制御できるため、次に、局所的に硬さが異なるヒドロゲルを作製し、幹細胞の運命を空間的に制御できる可

図 2



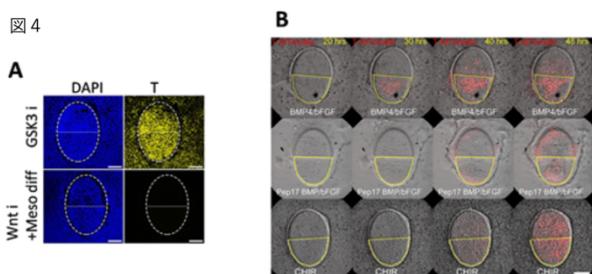
能性を調べた。局所的に硬さが異なるヒドロゲルを作製し、ゲルパターンの硬さ分布を確認したところ、柔らかい部分と硬い部分の境界がはっきりと分かれていることを確認した (図2)。我々は、パターン化ヒドロゲル上にhPS細胞を播種し、その半分は硬く、もう半分は柔らかいものとした。初期中胚葉への分化を24時間行ったところ、硬い部分の細胞は、SOX2陽性かつT陰性であることから、多能性を維持していることが示された。一方、柔らかい部分の細胞は、T陽性かつSOX2陰性であることから、中胚葉の運命を示した。免疫蛍光画像に基づいて、各領域あたりのT+細胞の数を計算したところ、柔らかいゲルパターン上の細胞では、T+細胞の割合が有意に高い (約200倍) ことが分かった。分化24時間後のT+細胞数に大きな違いが見られるにもかかわらず、BMP4とbFGFの存在下では、48時間後の分化で硬い領域と柔らかい領域の両方で細胞がT+になることが分かった。そこで次に、モルフォゲン刺激をパルス投与することで、パターン化分化を維持できるかどうかを検証した。hPSCsをヒドロゲルパターン上に播種し、多能性維持培地で培養し、BMP4とbFGF (各10 ng/ml) を直接、維持培地に添加し、24時間培養した後、培地交換により除去した。その後、細胞をさらに48時間、維持培地で培養した。図3に示すように、ソフトゲル上の細胞は主にTマーカーを発現しているが、ハード

図 3



ゲル上ではT+細胞はほとんど観察されなかった。注目すべきことに、パターン化ゲル上では、T+細胞は主にソフトエリアに局在しており、これらの細胞はSOX2の発現を失っていた。これらのデータは、ヒドロゲルの硬さを空間的に制御することで、細胞分化を特異的に制御できる可能性を示唆している。逆

に、GSK3阻害剤CHIR99201を用いて $\beta$ -カテニンの分解を阻害すると、硬・軟の両領域で分化が起こった。この分化は、BMPで分化させた場合とは異なり、軟・硬領域で有意な時間差なく起こった(図4A, B)。これらの結果は、BMP4とFGF2によって硬さの異なるハイドロゲル上で観察された異なる幹細胞の運命に、Wnt/ $\beta$ -カテニンシグナルの下流が密接に関与していることを示唆している。



## 5. 結言

我々は、hPSCs培養用の光硬化性ハイドロゲルを開発した。また、デジタルミラーデバイスを使用してUV光を空間的にパターン化して照射することで、パターン化ハイドロゲルの形状と局所的な硬さを制御できることも示した。ラミニン511E8フラグメントを機能させたハイドロゲルは、hPSCsの増殖と多能性を維持した。我々が開発したハイドロゲル上で、hPSCsは3胚葉すべてに分化でき、ゲル上で培養すると、PSディッシュと比較して、NODAL関連遺伝子がアップレギュレーションされることも実証した。最も重要なことは、局所的に柔らかいゲルを生成することで、hPSCsを中胚葉系へと選択的に分化させ、幹細胞の運命を空間的に操作できることである。局所的な硬さを調整することで、hPSCsを中胚葉細胞に選択的に分化させることができました。これにより、より複雑な組織構造を試験管内で生成する新たな方法を提供することができたと考えられる。

## 5. 参考文献

[1] Wang Z, et al. Development, 2024, 151, 6

# クモ糸の分子機構と分子設計

## Molecular design and mechanism of spider silk proteins

○沼田 圭司

Keiji NUMATA

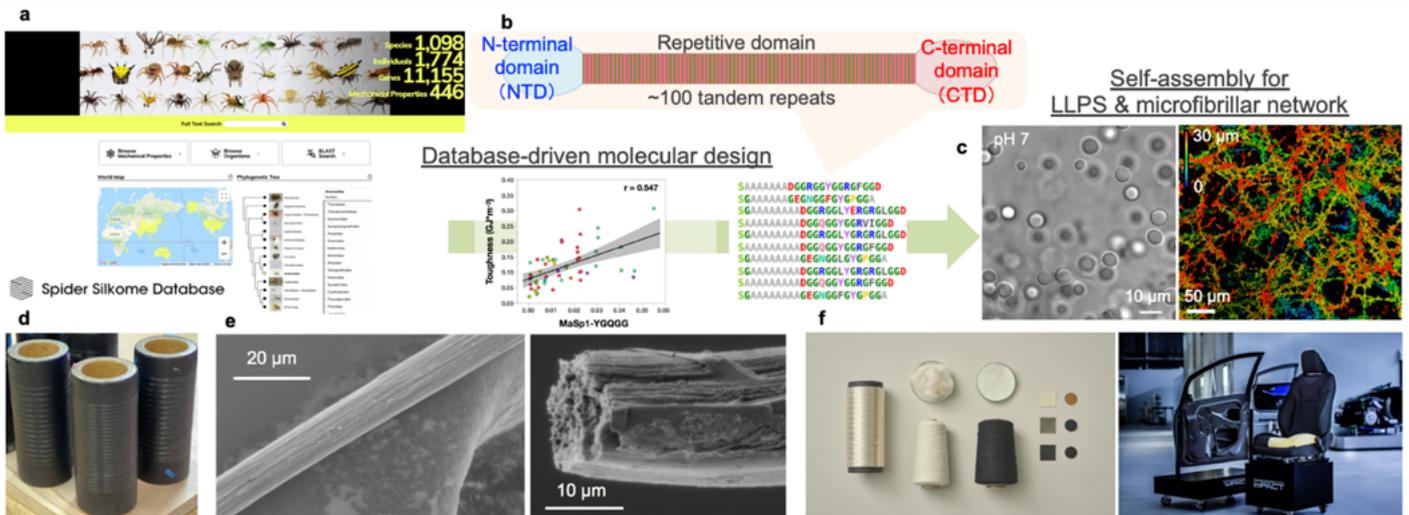
Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Spider dragline silk's exceptional mechanical properties, coupled with its benign production pathway, have inspired the design of future smart materials. Numata lab explores the biomimetic potential of major ampullate spidroin (MaSp1), the main component of dragline silk, via a recombinant platform for expressing a full-domain construct with six repetitive elements. Parameters governing MaSp1 phase separation and self-assembly were probed in the context of biologically relevant physicochemical gradients. MaSp1 solubility was strongly tied to NaCl concentration, and readily underwent liquid-liquid phase separation (LLPS) in response to multivalent anions following the Hofmeister series. The rapid, spontaneous self-assembly of MaSp1 into hierarchically ordered fibrillar mesoscale structures was triggered by modulating LLPS and pH gradients, with early events analyzed using real-time fluorescence microscopy. Significantly, the biomimetic condensate structures of MaSp1 could efficiently be converted into insoluble silk-like fibers through mechanical deformation that induced the emergence of  $\beta$ -sheet structures responsible for the crystalline content of silk fiber.

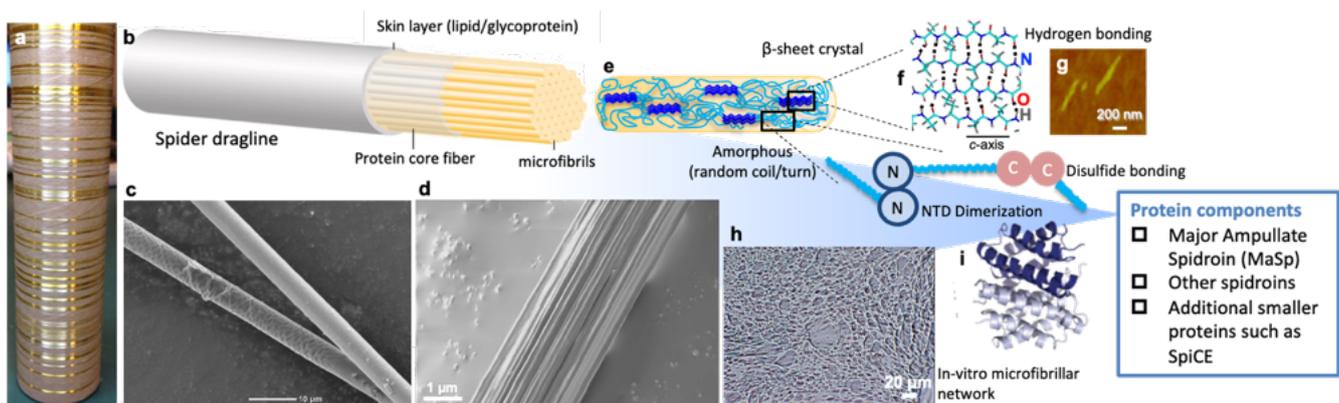
### 1. はじめに

クモが生成する糸は、自然界で見つかる驚異的な材料の一つである。生分解性でありながら、強く弾力性があり、最も丈夫で強い人工材料と比較してもその力学特性は傑出している (Figure 1)。そのため、多くの科学者が人工のクモ糸を開発し、さまざまな用途を模索してきたが、その試みの多くは天然のクモ糸と比較して、劣った結果もしくはクモ糸とは異なる物性を示してきた。これは、クモの糸

のユニークな力学特性が、ナノスケールからマクロスケールにわたる複雑な繊維の階層構造によって生み出されているためである。自然のクモの糸の複雑な階層構造は、自己集合・自己組織化という過程を通じて形成され、そこでは成分となるクモ糸タンパク質 (スピドロイン) が環境の微妙な変化に応じてその環境と相互に作用し、秩序のある階層構造を有する繊維を素早く形成する (Figure 2)。スピドロインの自己集合を駆動する分子メカニズムを理解し、



**Figure 1.** Spider silk big database-driven molecular design for inducing unique self-assembly including liquid-liquid phase separation (LLPS) and microfibrillar network formation. a) The top page of “Spider Silkome Database” (Silkome).<sup>1</sup> This is available in <https://spider-silkome.org/>. Copyright 2022 AAAS. b) Domain structure of the major ampullate spidroin (MaSp), mostly composed of N-terminal, C-terminal, and repetitive domains. c) Spinning mechanism of spider silk proteins from the secondary structures, liquid droplets (optical image), microfibrillar networks (confocal laser scanning microscopy image) to spider dragline.<sup>2</sup> Copyright 2024 Wiley-VCH GmbH. d) Artificial spider silk fibers produced through LLPS process without organic solvent. e) SEM images of artificial spider spidroin fibers produced via LLPS. There are bundle structures of microfibrils.<sup>4</sup> Copyright 2020 AAAS. f) Various products generated from artificial spider silks or spider silk-like structural proteins (left) and spider silk-like structural proteins-based car doors developed in JST-IMPACT project, Japan. The figure is originally from the previous report.<sup>6</sup> Copyright 2024 Wiley-VCH GmbH.



**Figure 2.** Hierarchical Structures of spider dragline. a) Golden dragline of *Trichonephila clavata*. b) Schematic illustration of spider dragline.<sup>3</sup> c) SEM image of the dragline from *T. clavata*<sup>5</sup> where the skin layer around the protein core fiber has contracted. d) Field emission scanning electron microscopy image of the dragline after the protease treatment.<sup>7</sup> Copyright 2020 Frontiers. The bundle structures of microfibrils are exposed by removal of the skin layer. e) Schematic illustration of beta-sheet crystals embedded in the amorphous phase in the silk fiber.<sup>8,9</sup> f) The typical crystal structure of the antiparallel beta-sheet structure of polyalanine sequence. The broken lines indicate the hydrogen bond formation. g) Atomic force microscopy image of beta-sheet crystals generated from *B. mori* silkworm silk.<sup>10</sup> Copyright 2010 Elsevier. h) *In-vitro* microfibrillar network formation via LLPS and NTD dimerization. i) Typical 3D structures of NTD dimer from *Trichonephila clavipes*.<sup>11</sup> Copyright 2023 American Chemical Society. The dimerization of NTD leads to microfibrillar formation, while the CTD and the repetitive domain induce LLPS.<sup>4</sup> Spider dragline is composed of various proteins including MaSp, other spidroins, and additional smaller proteins such as Spider-silk Constituting Element (SpiCE).<sup>12,13</sup> The figure is originally from the previous report.<sup>6</sup> Copyright 2024 Wiley-VCH GmbH.

制御および利用できれば、理論的には、極めて高い力学特性を持つ人工のクモの糸繊維を生産できる。本研究では、MaSp1というスピドロインの最も一般的な成分を生産するためのプラットフォームを作成し、その自己集合の挙動を明らかにした。

## 2. MaSp1の生合成と自己組織化

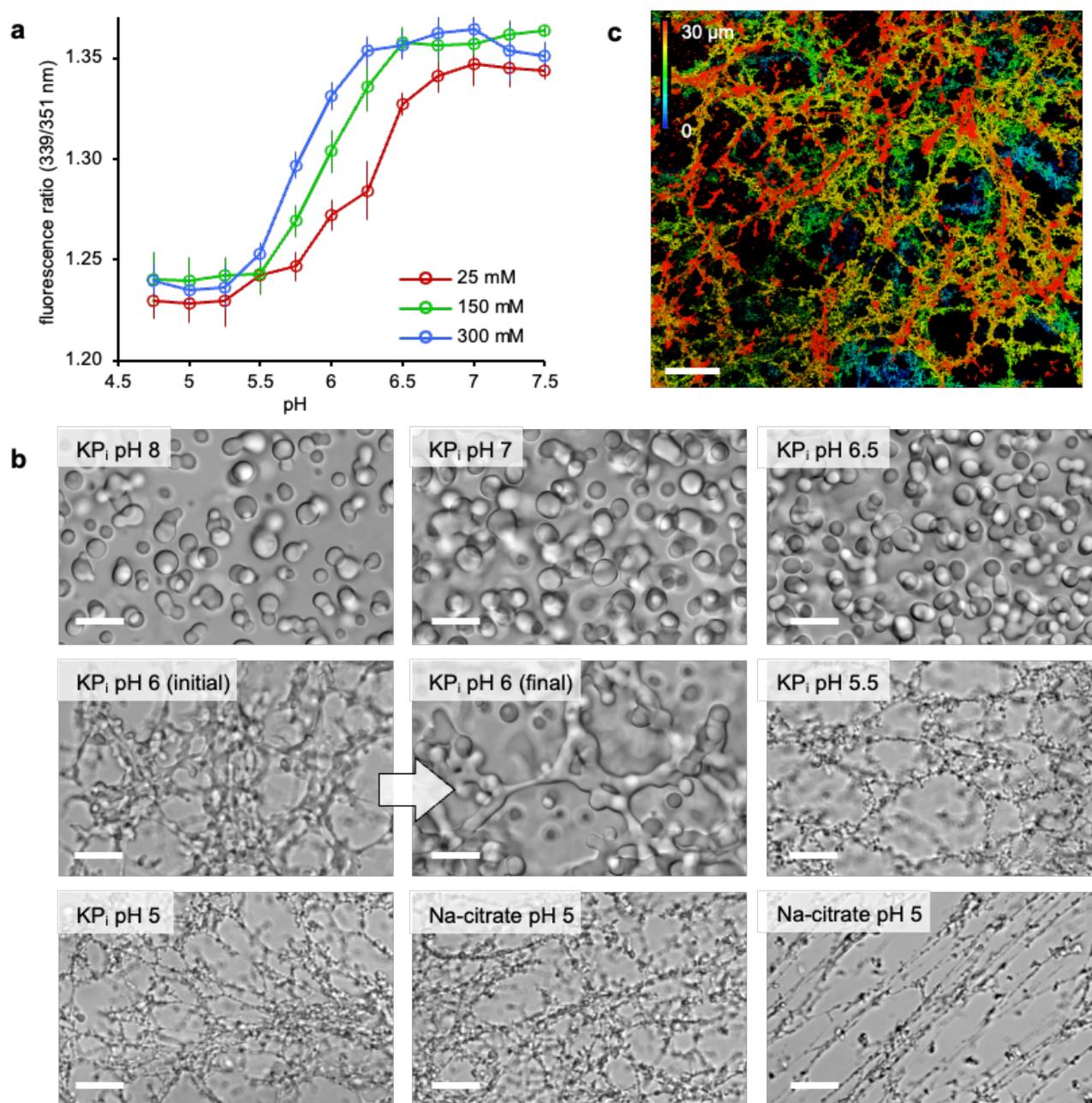
本研究では、クモ牽引糸の主要な成分であり、その50～80%を占めることもあるMaSp1に注目した。MaSp1は、高度な繰り返し配列と、両末端にN末端ドメイン、C末端ドメインと呼ばれる領域を持つスピドロインの一つである。この配列の異なるドメイン構造は、クモの糸の形成においてそれぞれ異なる重要な役割を果たすことが知られている。そのため、最初の課題は、自然のMaSp1スピドロインの本質的な機能を保ちながらも、簡略化された配列で人工的なMaSp1を設計および合成する点である。特に、繰り返し配列は凝集しやすいため、繊維形成の前にMaSp1の可溶性を保持しながらも、繊維化可能な分子設計を実現することが課題であった。また、MaSp1の異なるドメイン領域、特に両末端のドメインが正しい3次元構造を維持し、その機能を確保できるかを確認する必要があった。このように、N末端ドメイン、C末端ドメイン、さらに6回の繰り返し配列からなるMaSp1 N-R6-C構造体を設計・合成した。タンパク質は、大腸菌を利用した遺伝子組み換え技術により調製したが、ここでは詳細は割愛する。得られたMaSp1 N-R6-Cタンパク質は、分子量82 kDaの二量体として溶液中で安定的

に得られた。<sup>2</sup>

次に、クモの体内で糸形成の際に見られる化学的および物理的環境の変化に対するMaSp1の挙動を調べた。クモ糸の大瓶状腺（MaSpなどのクモ糸タンパク質をためる分泌腺の一つ）で見られるイオンの濃度勾配に応じて、MaSp1が、液-液相分離（Liquid-Liquid Phase Separation: LLPS）を容易に生じることが明らかとなった。興味深いことに、MaSp1のLLPSの傾向は、過去に報告されている他のスピドロインであるMaSp2と比較しても強いことがわかった。<sup>4</sup>この研究から得られる一つの結論は、異なるスピドロイン成分が同様の環境変化に対して全く異なる相分離挙動を示すことである。今後の研究では、異なるスピドロイン（アミノ酸配列の異なるMaSp）が化学的および物理的環境変化に対して独立に反応し、別々の構造に自己集合するのか、それともすべての場合において相乗的に作用するのかといった重要な問題を解決する必要がある。

さらに重要な発見として、わずかに酸性の条件（pH5.0～5.5）でLLPSが誘導されると、MaSp1が微細なマイクロ繊維ネットワーク構造を形成した（Figure 3）。これらのマイクロフィブリルネットワーク構造の形成は迅速に行われ、繊維形成の重要な過程であることが示された。

さらに、MaSp1の自己集合をモニタリングする方法を開発した。<sup>2</sup>蛍光標識されたMaSp1を特定の条件にて共焦点レーザー顕微鏡観察により評価した。バイオミメティック（生物模倣）な化学的勾配の形成を誘導し、形態の微細な変化をリアルタイムで観察することに成功した。リン酸塩



**Figure 3.** Acidification drives self-assembly of MaSp1 into submicron fibrils. (a) Monitoring pH-directed dimerization of MaSp1 N-R6-C via the NTD via fluorescence emission shift assays. Curves at three different NaCl ambient concentrations (25, 150, 300 mM NaCl) are shown. (b) Confocal light micrographs showing mesoscale condensate structures of MaSp1 that formed spontaneously upon mixing equal volumes of 20 mg mL<sup>-1</sup> of N-R6-C solution and 600 mM of KP<sub>i</sub> at the indicated pH values (with a background of 500 mM NaCl). The morphology of the MaSp1 condensates is highly sensitive to the pH conditions, with acidification leading to self-assembly of submicron fibril networks. Also shown are structures obtained using sodium citrate buffer (pH 5.0), which produces identical results to KP<sub>i</sub> pH 5.0. Scale bars = 10 μm. (c) 3D reconstruction of self-assembled MaSp1 fibrils showing propagation of the network across three spatial dimensions. The image is colored by z-depth with a range of 0–30 μm. Scale bar = 50 μm. The figure is originally from the previous report.<sup>2</sup> Copyright 2024 Wiley-VCH GmbH.

イオン水溶液の界面に応じて、MaSp1はLLPSを経て、タンパク質液滴の成長と融合が徐々に進行した (Figure 3)。対照的に、酸性条件下でのイオン水溶液の界面においては、MaSp1のタンパク質液滴がわずかに数秒で微細なマイクロ繊維ネットワークに変換された (Figure 3)。

以上の実験結果から、二つの知見が得られた。一つは、このような迅速な高次構造の形成が人工スピドロインシステムでは初めて観察された点である。もう一つは、LLPS状態と階層的な繊維構造の形成との明確な関係が確立されたことで、これはMaSp1から成るマクロスケールのクモの糸の組織の基礎となる知見が得られた。

### 3. 最後に

本研究は、クモの糸の主要な成分であるMaSp1という、これまで報告のあるクモ糸タンパク質とは疎水性やLLPSの挙動が異なるタンパク質に着目し、MaSp1の自己組織化挙動を明らかにすることに成功した。MaSp1の自己集合から複雑な階層構造を持つ繊維への組み立て (自己組織化) を決定するパラメータを特徴付けることで、自然のクモ糸の構造と力学特性を模倣した人工クモ糸の生成という目標に一歩近づいた。従来の繊維製造方法は、環境負荷が高く、天然クモ糸の特異的な力学物性を再現できないため、新たな紡糸技術が求められている現状に鑑みると、本研究は重要な成果を含んでいる。

また、本研究から得られる知見は、他の自己集合型のバイオ素材や生体模倣材料の設計にも応用できる可能性がある。将来的には、MaSp1と他のスピドロインおよび関連タンパク質との相互作用に関する研究や、タンパク質の修飾反応に関する研究、人工クモ糸のスピンニング方法のスケールアップ技術の開発などが必要になることが予測されるため、今後もこれらの研究を継続する予定である。

### 謝辞

本研究は、革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) 「超高機能構造タンパク質による素材産業革命 (プログラム・マネージャー: 鈴木隆領、研究課題責任者: 沼田圭司)」、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業ERATO 「沼田オルガネラ反応クラスタープロジェクト (研究総括: 沼田圭司)」、日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費助成事業学術変革領域研究 (B) 「高分子材料と高分子鎖の精密分解科学 (領域代表者: 沼田圭司)」、文部科学省データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクトFSおよび本格型拠点 (研究代表者: 沼田圭司)、JST COI-NEXT共創の場 ゼロカーボンバイオ産業創出による資源循環共創拠点 (プロジェクトリーダー: 沼田圭司)、京都大学創立125周年記念ファンド【くすのき・125】による支援を受けて行われました。この場を借りて御礼申し上げます。

### 参考文献

- (1) Arakawa, K.; Kono, N.; Malay, A. D.; Tateishi, A.; Ifuku, N.; Masunaga, H.; Sato, R.; Tsuchiya, K.; Ohtoshi, R.; Pedrazzoli, D.; et al. 1000 spider silkomes: Linking sequences to silk physical properties. *Sci Adv* **2022**, *8* (41), eabo6043. DOI: 10.1126/sciadv.abo6043.
- (2) Malay, A. D.; Oktaviani, N. A.; Chen, J.; Numata, K. Spider Silk: Rapid, Bottom-Up Self-Assembly of MaSp1 into Hierarchically Structured Fibers Through Biomimetic Processing. *Advanced Functional Materials* **2024**. DOI: 10.1002/adfm.202408175.
- (3) Malay, A. D.; Craig, H. C.; Chen, J.; Oktaviani, N. A.; Numata, K. Complexity of Spider Dragline Silk. *Biomacromolecules* **2022**, *23* (5), 1827-1840. DOI: 10.1021/acs.biomac.1c01682.
- (4) Malay, A. D.; Suzuki, T.; Katashima, T.; Kono, N.; Arakawa, K.; Numata, K. Spider silk self-assembly via modular liquid-liquid phase separation and nanofibrillation. *Sci Adv* **2020**, *6* (45). DOI: 10.1126/sciadv.abb6030.
- (5) Yazawa, K.; Malay, A. D.; Masunaga, H.; Numata, K. Role of Skin Layers on Mechanical Properties and Supercontraction of Spider Dragline Silk Fiber. *Macromol Biosci* **2019**, *19* (3). DOI: ARTN 1800220  
10.1002/mabi.201800220.
- (6) Numata, K.; Kaplan, D. L. Silk Proteins: Designs from Nature with Multipurpose Utility and Infinite Future Possibilities. *Advanced Materials* **2024**. DOI: 10.1002/adma.202411256.
- (7) Sogawa, H.; Nakano, K.; Tateishi, A.; Tajima, K.; Numata, K. Surface Analysis of Native Spider Draglines by FE-SEM and XPS. *Front Bioeng Biotech* **2020**, *8*. DOI: ARTN 231  
10.3389/fbioe.2020.00231.
- (8) Numata, K.; Masunaga, H.; Hikima, T.; Sasaki, S.; Sekiyama, K.; Takata, M. Use of extension-deformation-based crystallisation of silk fibres to differentiate their functions in nature. *Soft Matter* **2015**, *11* (31), 6335-6342. DOI: 10.1039/c5sm00757g.
- (9) Yazawa, K.; Malay, A. D.; Masunaga, H.; Norma-Rashid, Y.; Numata, K. Simultaneous effect of strain rate and humidity on the structure and mechanical behavior of spider silk. *Commun Mater* **2020**, *1* (1). DOI: ARTN 10  
10.1038/s43246-020-0011-8.
- (10) Numata, K.; Cebe, P.; Kaplan, D. L. Mechanism of enzymatic degradation of beta-sheet crystals. *Biomaterials* **2010**, *31* (10), 2926-2933. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.12.026.
- (11) Oktaviani, N. A.; Malay, A. D.; Matsugami, A.; Hayashi, F.; Numata, K. Unusual pK(a) Values Mediate the Self-Assembly of Spider Dragline Silk Proteins. *Biomacromolecules* **2023**, *24* (4), 1604-1616. DOI: 10.1021/acs.biomac.2c01344.
- (12) Kono, N.; Nakamura, H.; Mori, M.; Yoshida, Y.; Ohtoshi, R.; Malay, A. D.; Pedrazzoli Moran, D. A.; Tomita, M.; Numata, K.; Arakawa, K. Multicomponent nature underlies the extraordinary mechanical properties of spider dragline silk. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2021**, *118* (31). DOI: 10.1073/pnas.2107065118.

(13) Sonavane, S.; Hassan, S.; Chatterjee, U.; Soler, L.; Holm, L.; Mollbrink, A.; Greco, G.; Fereydouni, N.; Pettersson, O. V.; Bunikis, I.; et al. Origin, structure, and composition of the spider major ampullate silk fiber revealed by genomics, proteomics, and single-cell and spatial transcriptomics. *Science Advances* **2024**, *10* (33). DOI: ARTN eadn0597  
10.1126/sciadv.adn0597.

# 不均一変形が誘起する天然ゴムの結晶化挙動の DIC/サーモグラフィによる相補的解析

浦山 健治・野崎 大地・マイ タン タム

Kenji URAYAMA, Daichi NOZAKI, Thanh-Tam MAI

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Natural rubber (NR) exhibits strain-induced crystallization (SIC) which improves fracture toughness. Most of previous studies on SIC of NR have employed uniaxial elongation as a trigger, while rubber products are usually subjected to complex deformation in service. SIC under non-uniform strain has not been investigated fully, despite its significance. We have characterized SIC in NR induced by a non-uniform deformation during the uniaxial stretching of a wide sheet along the short axis. Digital image correlation (DIC) techniques reveal that the resulting non-uniform deformation includes a range of deformation ranging from uniaxial to planar stretching. Simultaneous fast-speed thermographic analysis uncovers a non-uniform distribution of heat generation via crystallization, reflecting the non-uniform strain distribution. These independent methodologies unravel a crucial role of strain biaxiality in SIC.

## 1. 緒言

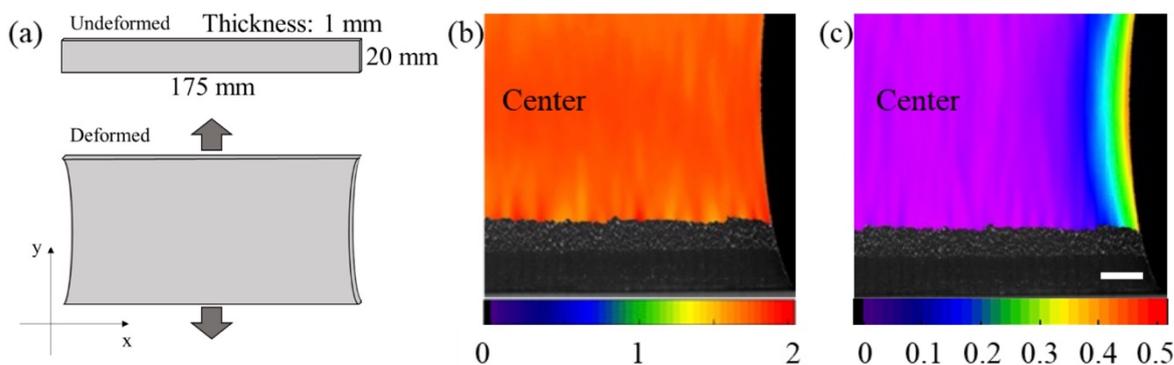
天然ゴム (NR) は、大型車両や航空機のタイヤなどの高い信頼性が求められる用途に広く使用されている。その主な理由の一つは、NRが「ひずみ誘起結晶化 (Strain Induced Crystallization; SIC)」<sup>1)</sup>由来の自己補強メカニズムを有しており、SICによって力学強度や破壊靱性が大幅に向上することである。最近、NRは天然資源由来という特徴でも持続性の観点から注目を集めているが、SIC由来の自己補強効果も他のゴム材料と差別化される重要な因子である。これまでにSICに関する多くの研究が行われており、特にSICとそれによる硬化挙動の相関関係の解明に焦点が当てられてきた<sup>2-5)</sup>。これらの既往研究の多くは、SICを誘起する変形として単純で均一な一軸伸長を用いている。しかし、実際のゴム製品は複雑で不均一な変形下で使用されることが一般的である。不均一変形によって引き起こされるSIC挙動<sup>6)</sup>は重要であるにもかかわらず、十分に解明され

ていない。

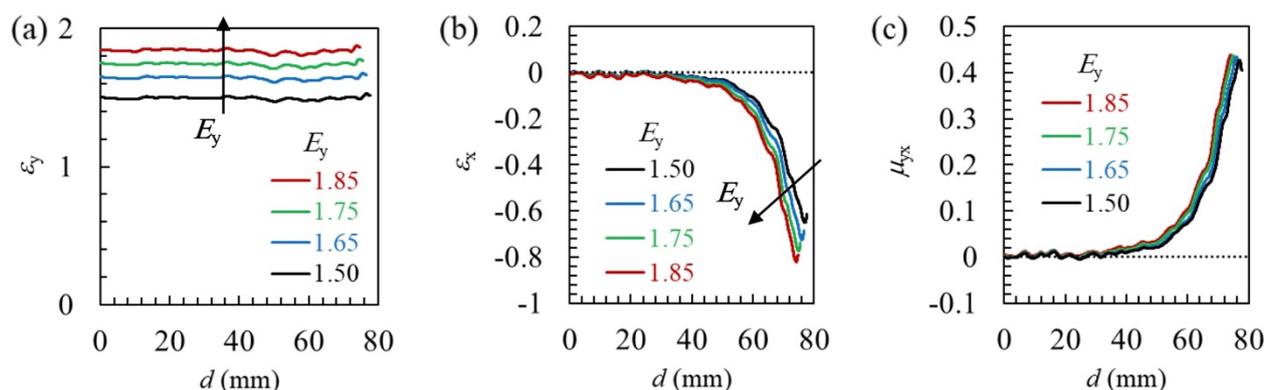
本研究は、NRシートにおける不均一なひずみ場とそれによって生じるSICの不均一性の相関関係を明確化することを目的とした。幅広いNRシートの短軸方向に一軸伸長を加え、SICのトリガーとして「擬平面伸長」とよばれる変形を用いた。この擬平面伸長では、シート中央では平面伸長、自由端付近では擬一軸伸長が生じ、ひずみ状態が試料中の位置に依存して連続的に変化する。デジタル画像相関法 (DIC) を用いて不均一なひずみ場を定量化し、それによって生じる不均一なSICを結晶化由来の発熱分布から評価した。得られたデータをもとに、局所的なひずみと局所結晶化度の関係を導き、ひずみの二軸性がSIC挙動に与える影響について検討した。

## 2. 実験

試料として、硫黄で架橋された天然ゴム (NR: RSS#3、



**Fig. 1** (a) Illustration of “pseudo-planar elongation” of wide NR sheet specimen, (b)-(c) 2D distributions of (b)  $\epsilon_y$ , (c)  $\mu_{yx}$  at a macroscopic true strain of  $E_y = 1.79$  evaluated with DIC technique. Scale bar indicates 15 mm.



**Fig. 2** 1D distributions of (a)  $\varepsilon_y$ , (b)  $\varepsilon_x$ , (c)  $\mu_{yx}$  on the position at each macroscopic true strain ( $E_y$ ).

硫黄濃度: 1.12 phr) の幅広シート試料 ( $x \times y \times z = 175 \times 20 \times 1$  mm) を用いた。この幅広シート試料を短軸方向 (y軸方向、図1a) に沿って一軸伸長し、クロスヘッド速度を15 mm/sとした。このジオメトリでは、試料全体に有限のひずみ不均一性が生じる「擬平面伸長」とよばれる変形が生じた。擬平面伸長では、試料の中央領域では幅の変化が幾何学的な拘束によって抑制されるため、幅(y方向)の縮小が起こらず厚さ方向(z方向)のみの縮小が生じる平面伸長が生じた。一方で、自由端近傍の領域では、ほぼ一軸伸長に近い変形が発生した。このジオメトリの重要な特徴は、局所変形が中央部では平面伸長である一方、x軸方向に沿って自由端に向かうにつれてひずみ二軸性が連続的に変化し、一軸伸長に近づくことである。この伸長ジオメトリにより、単一の実験でひずみの二軸性がSICに与える影響を解析することができる。

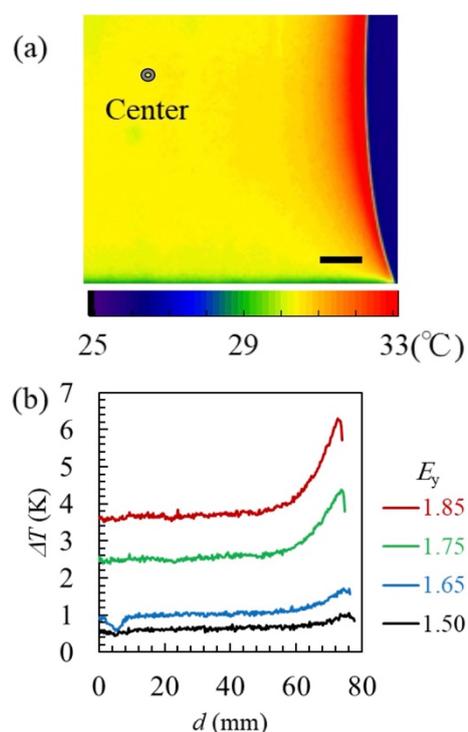
擬平面伸長下の不均一なひずみ分布は、試料表面に塗布されたランダムなスペckル模様の変位を高速カメラ (FASTCAM Mini AX10, Photron、フレームレート: 500 Hz) で撮影し、DIC法を用いて評価した。同時に、擬平面伸長変形中の試料表面温度の変化を、高速赤外線カメラ (Telops: SPARK M150、フレームレート: 200 Hz) を用いて追跡した。周囲温度は25 °Cであった。

### 3. 結果

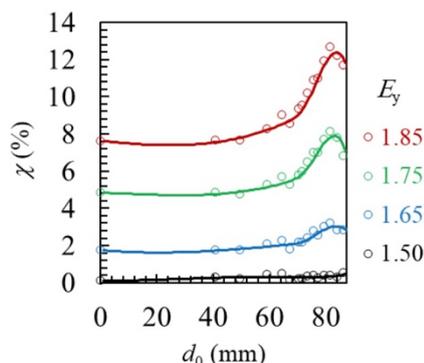
#### 3-1. ひずみ分布の定量

擬平面伸長におけるy方向およびx方向の真ひずみ分布 ( $\varepsilon_y$ および $\varepsilon_x$ ) をDIC法によって評価した。図1bは、試料に印加した巨視的な真ひずみ  $E_y = 1.79$  の状態での  $\varepsilon_y$  の分布を示している。データは対称性があるため、図では試料の1/4部分が示されている。図1cは、同じ状態でのひずみ比 ( $\mu_{yx}$ :  $\mu_{yx} = -\varepsilon_x/\varepsilon_y$ ) の分布を示している。図2a~cは、それぞれ異なる  $E_y$  値において、サンプルの中心 ( $d=0$ ) から端部までの距離 ( $d$ ) に対する  $\varepsilon_y$ 、 $\varepsilon_x$ 、および  $\mu_{yx}$  の1次元プロットを示している。

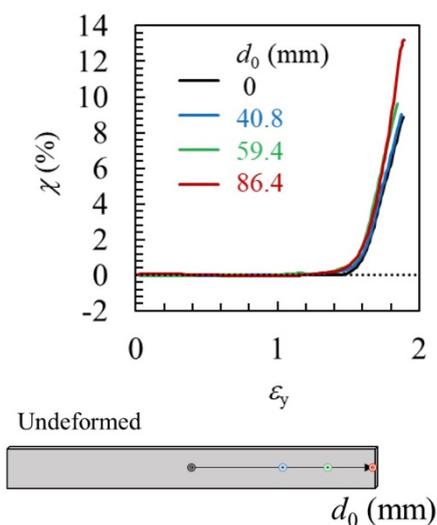
図2aでは、各  $E_y$  において  $\varepsilon_y$  は全領域にわたって  $d$  に依存せ



**Fig. 3** (a) 2D distributions of  $T$  at a given macroscopic true strain of  $E_y = 1.79$  observed by infrared camera. Scale bar indicates 15 mm. (b) 1D distributions of  $\Delta T$  on the position at each macroscopic true strain ( $E_y$ ).



**Fig. 4** 1D distributions of  $\Delta T$  on the position at each macroscopic true strain ( $E_y$ ).



**Fig. 5** Tracking crystallinity variations at 4 points in the undeformed state.

ず、 $E_y$ とほぼ等しいことがわかる。一方、図2bでは、各 $E_y$ において $\varepsilon_x$ が $d$ に強く依存していることがわかる。中央付近の広い領域では $\varepsilon_x=0$ であり、平面伸長が生じている。一方、 $d \geq 40$  mmの領域では、自由端に近づくにつれて $\varepsilon_x$ の負値が大きくなり、幅の縮小が連続的に増大している。

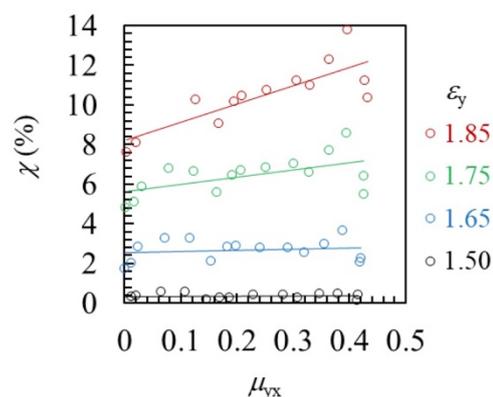
図2cでは、 $\mu_{yx}$ が中央部では0であり、端部付近では約0.5まで変化しており、この挙動は $E_y$ に依存していない。これらの $\mu_{yx}-d$ 曲線の特徴は、擬平面伸長でのひずみ場が中央部の平面伸長から端部付近の擬一軸伸長まで連続的に変化していることを示している。

### 3-2. 表面温度分布の評価

擬平面伸長で $E_y$ が十分に大きいとき、SICが生じて表面温度が上昇する。図3aは、 $E_y = 1.95$ の状態での表面温度の2次元分布を示している。伸長状態では、すべての位置で初期状態 ( $T_i \approx 25^\circ\text{C}$ ) から表面温度が上昇しているが、温度上昇の大きさ ( $\Delta T = T - T_i$ ) は位置に強く依存し、 $\Delta T$ は端部に近づくにつれて増加している。図3bは、異なる $E_y$ における $\Delta T$ のx軸方向の1次元分布を示している。各 $E_y$ において、 $d < 40$  mmの範囲では $\Delta T$ はほぼ一定であるが、端部に近づくにつれて増加している。

### 3-3. 結晶化度分布の評価

図3aの表面温度変化 ( $\Delta T$ ) の分布は、ひずみ場の変化に起因する結晶化度 ( $\chi$ ) の不均一性を示している。各位置における $\chi$ の値は、Le Camの方法<sup>7)</sup>を適用し、各位置での $\Delta T$ を $\varepsilon_y$ の関数として解析することで評価した。この方法では、観察された発熱量を、SIC、エントロピー弾性 (Gough-Joule効果)、熱拡散の各因子から成ると考えて、断熱条件でのSIC由来の熱量を評価し $\chi$ を算出する。本研究



**Fig. 6** The  $\mu_{yx}$  dependence of  $\chi$  compared at the same  $\varepsilon_y$ .

では、この手法を試料中の変形状態が異なる15の位置に適用し、各位置での $\chi$ のひずみ依存性を評価した。

図4は、各位置における様々な $E_y$ での $\chi$ 値を示している。 $d=0$ の位置は試料中央に対応し、 $d$ は未変形状態での位置である。各 $E_y$ で $\chi$ には分布があり、中央領域 ( $0 < d < 40$  mm) では $\chi$ は位置にほとんど依存しないが、自由端に近づく領域 ( $d > 40$  mm) では $\chi$ が増加する。この $\chi$ の分布は、平面伸長から一軸伸長へのひずみ場の連続的な変化に由来している。

## 4. 考察

図5は、図2aの $\varepsilon_y-E_y$ データと図4の $\chi-E_y$ データを統合し、特定の4つの位置における $\chi$ と $\varepsilon_y$ の関係をプロットしたものである。興味深いことに、SICの発現を示す臨界ひずみ ( $\varepsilon_y^*$ ) は約1.5であり、試料の観測位置にほとんど依存していない。この結果は、SICが生じる臨界ひずみが、調べた範囲内ではひずみの二軸性 $\mu_{yx}$ に対してほとんど依存しないことを示している。 $\varepsilon_y^*$ を超えると、 $\varepsilon_y^*$ とともに $\chi$ も増加する。ただし、この増加の仕方は一様ではなく、位置、すなわち $\mu_{yx}$ に依存している。

この挙動をさらに詳細に検討するために、調べた15点における様々な $\varepsilon_y$ 値に対して、 $\chi$ と $\mu_{yx}$ の関係のプロットを図6に示す。各 $\varepsilon_y$ において $\chi$ は $\mu_{yx}$ とともに増加しており、同じ $\varepsilon_y$ で比べると平面伸長から一軸伸長に移行するに従って $\chi$ は増加すること、すなわちひずみの二軸性が $\chi$ に顕著な影響をもつことを明確に示している。

SICの古典理論<sup>8)</sup>とその派生モデルは、変形による網目の形態エントロピーの減少 $|\Delta S_{\text{conf}}|$ によって生じる結晶融点の低下によってSICを説明している。この考え方は一軸伸長でひずみが大きくなるほど結晶化度が増加する既往研究の観察結果を説明するため受け入れられてきた。しかし、この従来の考え方では、同じ $\varepsilon_y$ で比べると平面伸長から一軸伸長に移行するに従って $\chi$ は減少することになり、本研究の実験結果と逆の傾向になる。本研究の結果は、

SICの支配因子は $|\Delta S_{\text{conf}}|$ だけではないことを明確に示しており、SICの理論の再考の必要性を促している。

#### 4. 結論

擬平面伸長によって生じる不均一なひずみをトリガーとし、それによって生じる不均一なSIC挙動を解析し、SICに及ぼす変形モード依存性を明確化した。擬平面伸長では試料中央部では平面伸長が生じる一方で、自由端に近づくにつれて平面伸長から一軸伸長へひずみ状態が連続的に変化した。局所的なひずみ状態と結晶化度の相関関係を解析し、伸長方向の局所ひずみの大きさが同じであっても、伸長と垂直方向の局所収縮ひずみが増加するほど結晶化度は大きくなることがわかった。この結果は、トリガー変形の伸長方向のひずみの大きさだけでなく、ひずみ二軸性もSIC挙動の支配因子であることを明確化するとともに、SICの従来理論の再考の必要性を促している。

#### 謝辞

本研究は、JST—CREST (JPMJCR2091) の支援を受けて行われたものです。

#### 参考文献

- 1) J. R. Katz, *Die Naturwissenschaften*, **13**, 410 (1925).
- 2) S. Trabelsi, P. Albouy, J. Rault, *Macromolecules*, **36**, 7624 (2003).
- 3) M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **39**, 5100 (2006).
- 4) K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth, G. Heinrich, *Macromolecules*, **45**, 7914 (2012).
- 5) N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, E. Munch, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 3472 (2016).
- 6) T.-T. Mai, Y. Yasui, R. Tanaka, H. Masunaga, T. Kabe, K. Tsunoda, S. Sakurai, K. Urayama, *Adv. Sci.*, 2307741 (2024).
- 7) J.-B. Le Cam, *Strain*, **54**, e12256 (2018).
- 8) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **15**, 397 (1947).

# ゴム充填系の階層構造の充填剤粒径依存性について

## Effects of Particle Size on Hierarchical Structures of Rubber-Filler Systems

竹中 幹人

Mikihito TAKENAKA

Institute for Chemical Research, Kyoto University

We investigated the hierarchical structures of poly(styrene-*ran*-butadiene) (SBR) rubber/carbon black (CB) systems vulcanized with sulfur and ZnO. In order to eliminate the effects of Zn on the scattering intensity we employed anomalous small-angle X-ray scattering (ASAXS) near the Zn absorption edge and obtained the structure factors of CB in the SBR/CB systems. By analysing the structure factors of CB, we clarified the hierarchical structures of CB.

### 1. 緒言

シリカやカーボンブラック (CB) などの充填剤で強化されたゴムは、日常生活で広く使用されている。ゴム-充填剤系の機械的特性は、充填剤によって形成される構造に依存する。従って、その構造を解析することは、機械的特性を制御する上で最も重要な課題の一つである。近年、散乱法を用いてゴム-充填剤系における構造を観測されており<sup>1)</sup>、Koga *et al.*, 2008, 2005; McGlasson *et al.*, 2020; Noda *et al.*, 2016; Rishi *et al.*, 2018; Shinohara *et al.*, 2007; Takenaka *et al.*, 2009; Yamaguchi *et al.*, 2017)、その結果、充填剤が図1に示すような階層構造をゴム中に形成することが明らかになっている。Kogaらは、CBの一次粒子が10nmオーダーの凝集体を形成し、凝集体がSBR/CB系において質量フラクタル次元で連結して凝集体を形成することを見出した。しかし、ゴム-充填材系の散乱実験の多くは、硫黄と酸化亜鉛 (ZnO) による加硫ではなく、過酸化剤で加硫したサンプルを使用している。これはZnOがX線散乱に対して強いコントラストを持っているからです。ZnOのゴムフィラー系への配合量は通常5体積%以下であるが、ゴムフィラー系におけるZnOの散乱強度は、通常のX線散乱の散乱強度に影響を与えるほど強いので、散乱強度に対するZnOの影響は、充填剤の階層構造の定量分析を困難にしている。さらに、ゴム-充填剤系に含まれるZnOの粒子径は通常100~1000 nmであり、充填剤の凝集体のサイズに近いため、ゴム-フィラー系の階層構造を定量的に解析するためには、ZnOの影響を取り除く必要がある。そこで、異常小角X線散乱 (ASAXS) を用いて、ZnOの影

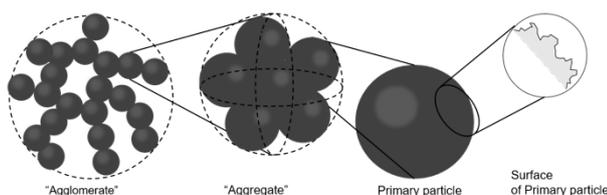


Fig. 1 Schematic image for hierarchical structures of filler in rubber.

響を除いた構造関数を求めることを試みた。ASAXSは、多成分系の各成分の構造因子を推定できるコントラスト変化散乱法である。X線の散乱長やコントラストファクターが吸収端付近で急激に変化することはよく知られている。ASAXS実験では、後述するように、多成分系の1成分の吸収端近傍の散乱強度の入射X線エネルギー依存性を測定し、散乱強度の入射X線エネルギー依存性を解析することにより、系の各構造因子を得た。ZnOを含むゴムフィラー系の場合、ASAXSにはZnのK吸収端を用いて達成する。

本研究では、ASAXS法を用いて、ZnOで加硫したSBR/CB系において、CBの凝集構造について明らかにすることを目的とする。

### 2. 実験

#### 2-1. サンプル

ゴムとしては、Poly(styrene-*ran*-butadiene) (SBR; Nipol 1502, 日本ゼオン(株))を使用した。CB (HAFグレード) は東海カーボン株式会社から入手した。表1に示すように、CB組成の異なる9種類のSBR/CBサンプルを調製した。CB、ステアリン酸 (StAc)、ZnOをバンバリーミキサーで280秒かけてSBRにコンパウンドし、オープンロールミルを用いてコンパウンドしたSBRに硫黄と促進剤を混合した。その後、160°Cで30分間加硫成形した。

#### 2-2. ASAXS測定

SPring-8でBL03XUのASAXS測定を行った。入射X線のエネルギーはZnのK吸収端より9.634, 9.639, 9.644, 9.647, 9.650, 9.652, 9.655, 9.657keVに設定した。二次元検出器にはPILATUS-1Mを用いた。試料から検出器までの距離は2.5 mと7.8 mであり、散乱ベクトルの大きさは0.012 nm<sup>-1</sup>から1.8 nm<sup>-1</sup>であった。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (1)$$

ここで、 $\lambda$ と $\theta$ はそれぞれ入射ビームの波長と散乱角である。得られた2次元データは、試料の吸収を補正し、空気散乱を差し引いた後、円形平均によって1次元SAXSデータに

Table 1 Composition of samples (phr) used in this study

Code	SBR	CB	Stearic Acid <sup>a</sup>	Sulfur	Accelerator <sup>b</sup>	Antioxidant	ZnO
SBRCB05	100	5	2.0	2.0	2.5	1.0	3.0
SBRCB10	100	10	2.0	2.0	2.5	1.0	3.0
SBRCB15	100	15	2.0	2.0	2.5	1.0	3.0
SBRCB20	100	20	2.0	2.0	2.5	1.0	3.0
SBRCB35	100	35	2.0	2.0	2.5	1.0	3.0
SBRCB50	100	50	2.0	2.0	2.5	1.0	3.0
SBRCB65	100	65	2.0	2.0	2.5	1.0	3.0
SBRCB80	100	80	2.0	2.0	2.5	1.0	3.0

<sup>a</sup>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH, <sup>b</sup>TBBS:N-tert-Butyl-2-benzothiazyl sulfeneamide

変換した。得られた曲線はルポレン標準からの散乱と比較することにより、絶対散乱強度に変換した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. SAXS散乱曲線

Fig.2に(a)SBRCB80、(b)SBRCB20、(c)SBRCB05の入射X線エネルギーによるSAXSプロファイルの変化を示す。

Kogaらによると、CB/SBR系の散乱プロファイルは以下のいくつかの領域に分けられる(Koga *et al.*, 2005) : (i)高q領域、すなわち $0.3 \text{ nm}^{-1} < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ では、散乱プロファイル $I(q)$ は指数-3.3のべき乗則を示し、CB表面の表面フラクタルが反映されている。(ii)中間のq領域( $0.04 \text{ nm}^{-1} < q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ )では、一次粒子からなる凝集体サイズを特徴づけるショルダーが観察された。(iii)より低q領域、すなわち $q < 0.04 \text{ nm}^{-1}$ では、散乱強度は、質量フラクタル構造を持つ凝集体のネットワーク構造に由来するべき乗則の振る舞いを示す。

Fig.2に示すように、我々の系でも同様の挙動が見られた。上述した3つの特徴に加え、すべての試料で $q > 1.0 \text{ nm}^{-1}$ 領域にブロードなピークを発見した。このピークの起源は、ステアリン酸亜鉛のようなZn化合物である(Salguero *et al.*)各試料のプロファイルは、 $q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$ と $q > 0.8 \text{ nm}^{-1}$ でX線エネルギーによって変化する。 $q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$ では、サブミクロンスケールのZnOの構造や凝集が散乱強度に影響している。したがって、Znの寄与がCBの体積分率とともに減少するため、ショルダーはCBの体積分率とともに明瞭になる。上述したように、 $1.5 \text{ nm}^{-1}$ のピークはZn化合物に由来しており、 $q=1.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近のプロファイルがX線エネルギーによって変化することに一致している。

散乱プロファイルをコントラストバリエーション(CV)法を用いて解析した。系はSBR、CB、Znの3成分として扱われると仮定し、非圧縮性の条件下で散乱プロファイルは以下のように記述できる：

$$I(q, E) = \left[ (\rho_{0,Z} + \rho'_Z(E) - \rho_{0,SBR})^2 + \rho''_Z(E)^2 \right] P_{ZZ}(q) +$$

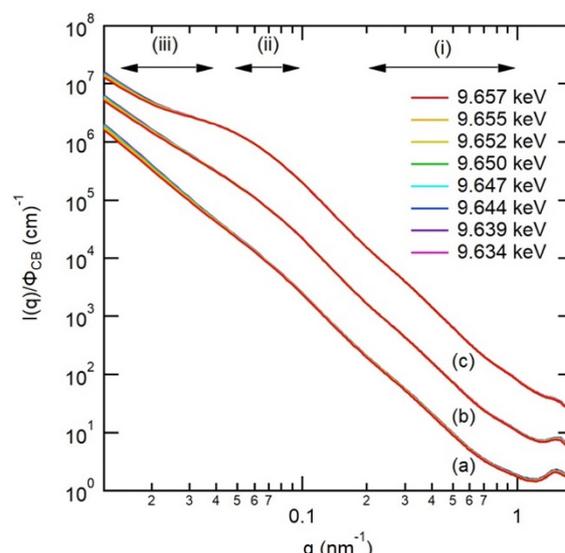


Fig. 2 X-ray energy dependencies of scattered intensity for (a) SBRCB20, (b) SBRCB50 and (c) SBRCB80. Scattered intensity SBRCB50 and SBRCB80 are shifted vertically by factors of 10 and 100, respectively.

$$2(\rho_{0,Z} + \rho'_Z(E) - \rho_{0,SBR})(\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR})P_{ZC}(q) + (\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR})^2 P_{CC}(q). \quad (2)$$

ここで、 $P_{ij}(q)$ は次式で定義される部分散乱関数である。

$$P_{ij}(q) = \frac{1}{V} \iint (\delta\phi_i(\vec{r}) \delta\phi_j(\vec{r}')) \exp[i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3)$$

ここで、 $V$ は入射ビームによって放射される散乱体積であり、 $\delta\phi_i(\vec{r})$ は位置 $\vec{r}$ における $i$ 番目の体積分率の変動である。ここで、 $i$ または $j$ は $c$ (CB)、 $z$ (Zn)または $SBR$ (SBR)である。 $\rho_{0,i}$ は $i$ 番目の成分の散乱長密度である。

Znの吸収K吸収端近傍でSAXS実験を行ったので、Znの散乱長密度 $\rho_Z$ は入射X線のエネルギー $E$ によって変化する、次式で表される。

$$\rho_Z = \rho'_Z + \rho''_Z = \frac{f_0 + f'(E)}{A} \mu + \frac{if''(E)}{A} \mu, \quad (4)$$

ここで、 $f'(E)$ と $f''(E)$ は、それぞれ異常分散の実部と虚部

である。Znの割合がSBRやCBよりはるかに小さい条件では、 $P_{ZC}(q)$ の寄与を無視することができるので、式(2)は以下のように簡略化できる：

$$I(q, E) = \left[ (\rho_{0,Z} + \rho'_Z(Z) - \rho_{0,SBR})^2 + \rho''_Z(E)^2 \right] P_{ZZ}(q) + (\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR})^2 P_{CC}(q) \quad (5)$$

各エネルギーにおけるSAXS実験の一定の $q$ における散乱強度エネルギー依存性のベクトル  $\vec{I} = [I(q, E_1), I(q, E_2), I(q, E_3),$

$I(q, E_4), I(q, E_5), I(q, E_6), I(q, E_7), I(q, E_8)]$  は次式で表される。

$$\vec{I} = \mathbf{M} \cdot \vec{S}, \quad (6)$$

ここで、 $\mathbf{M}$  は散乱長密度の差の行列であり、 $\vec{S}$  は部分散乱関数のベクトルである。 $[P_{ZZ}(q), P_{CC}(q)]\mathbf{M}$  は次式で表される。

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \left[ (\rho_{0,Z} + \rho'_Z(E_1) - \rho_{0,SBR})^2 + \rho''_Z(E_1)^2 \right] & (\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR})^2 \\ \vdots & \vdots \\ \left[ (\rho_{0,Z} + \rho'_Z(E_8) - \rho_{0,SBR})^2 + \rho''_Z(E_8)^2 \right] & (\rho_{0,C} - \rho_{0,SBR})^2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

散乱強度を部分散乱関数に分解するには、特異値分解によって  $\mathbf{M}^T \cdot \mathbf{M} = \mathbf{E}$  を満たす転置行列  $\mathbf{M}^T$  を計算する必要がある。 $\mathbf{M}^T \vec{I}$  に当てはめると、 $\vec{S}$  得られる：

$$\vec{S} = \mathbf{M}^T \cdot \vec{I}. \quad (8)$$

Fig.3はCBの部分散乱関数  $P_{CC}(q)/\phi_{CB}$ 。 $q=0.05 \text{ nm}^{-1}$  付近の  $P_{CC}(q)$  の肩は、図1に示したものよりも明瞭になり、より低い $q$ 領域がZnOの散乱の影響を受けていることを示している。 $P_{CC}(q)$ 凝集体の状態を特徴づける肩の位置は、CBの体積分率が高くなるにつれて $q$ が高くなる方向にシフトしており、 $\phi_{CB}$  (McGlasson *et al.*, 2020, 2019; Rishi *et al.*, 2018) に対する凝集体間の粒子間相関の影響が増大することを示している。一方、 $0.1 \text{ nm}^{-1} < q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ における  $P_{CC}(q)$  の $q$ 依存性はCBの体積分率によって変化しなかったことから、CBの凝集状態はCBの体積分率に依存しないことが示唆された。 $q=1.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが観測された。このピーク位置は、加硫中に形成されるステアリン酸亜鉛 (ZnSt) の二層結晶構造の長周期と一致する。ZnStのピークが  $P_{CC}(q)$ でも観察されるのは、Zn中のSt部分の結晶状態の電子密度がマトリクスSBRのそれよりも高いからである。StとSBRの電子密度の差は、CBが少量であるため、 $P_{CC}(q)$ にピークが現れると考えることができる。

3-2. 全サンプルのCBの部分散乱関数  $P_{CC}(q)/\phi_{CB}$ 。

$P_{CC}(q)$ これは、粒子間相関がCBの体積分率とともに増加することを示唆している。CB凝集の粒子散乱を見積もるために、以下のビリアル展開を用いてゼロに外挿した：

$$\frac{\phi_{CB}}{P_{CC}(q, \phi_{CB})} = \frac{1}{P_{CC}(q, \phi_{CB}=0)} + A_2 \phi_{CB} + A_3 \phi_{CB}^2, \quad (9)$$

ここで、 $A_2$ と $A_3$ は第2、第3のビリアル係数である。式(10)を用いてデータを外挿することにより、 $P_{CC}(q, \phi_{CB} = 0)$ 求めた。得られた  $P_{CC}(q, \phi_{CB} = 0)$ がFig.4である。

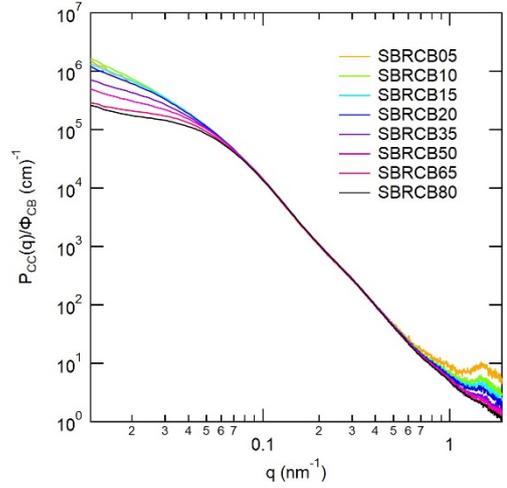


Fig. 3 Partial scattering function  $P_{CC}(q)/\phi_{CB}$  of CB for all samples.

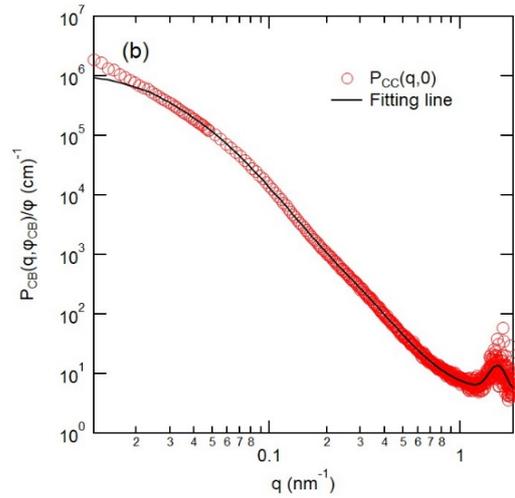


Fig. 4  $P_{CC}(q, 0)$  is plotted as a function of  $q$  in a double logarithmic plot. The solid line corresponds to the fitting results with Eq.(11).

低 $q$ 領域で見られる上昇は、Rishi *et al.* (Rishi *et al.*, 2018)が言及したように、サイズが $1 \mu\text{m}$ を超える大きなCB粒子に由来する。以下のUnified Guinier/Power-law式を用いて、SBR/CB系におけるCB凝集体の構造  $P_{CC}(q, 0)$  定量的に解析した

$$P_{CC}(q) = A_{CC} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + B_{CC} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \left[\text{erf}\left(\frac{q R_g}{\sqrt{6}}\right)\right]^{3p} q^{-p} + C_{CC} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + D_{CC} \left[\text{erf}\left(\frac{q R_g}{\sqrt{6}}\right)\right]^{3D_s} q^{-D_s} + E_{CC} \exp\left(-\frac{(q-x_0)^2}{w_{CC}^2}\right) + F_{cons}, \quad (11)$$

Table 2 Fitting parameter for  $P_{CC}(q, 0)$  from Eq.(11)

Acc	B <sub>CC</sub>	C <sub>CC</sub>	D <sub>CC</sub>	E <sub>CC</sub>
1.15×10 <sup>6</sup>	12.3	7.19×10 <sup>3</sup>	2.79	8.32
± 4.25×10 <sup>5</sup>	± 14.3	± 5.99×10 <sup>3</sup>	± 0.74	± 0.46
R <sub>g</sub> (nm)	D <sub>m</sub>	R <sub>s</sub> (nm)	D <sub>s</sub>	
67.7	3.17	14.0	3.86	
± 18	± 0.43	± 3.42	± 0.18	
x <sub>0</sub> (nm <sup>-1</sup> )	W <sub>CC</sub>	F <sub>cons</sub>		
1.57	1.99×10 <sup>-1</sup>	4.92		
± 0.01	± 1.3×10 <sup>-2</sup>	± 0.40		

ここで、 $R_g$ ,  $R_s$ ,  $p$ ,  $D_s$ はそれぞれ凝集体の回転半径、一次粒子の回転半径、凝集体の表面フラクタル次元、一次粒子の表面フラクタル次元である。また $P_{CC}(q)$ はZnStの結晶構造の散乱を含んでいるため、ZnStのピークを表すガウス関数を加えた。ここで、 $A_{CC}$ ,  $B_{CC}$ ,  $C_{CC}$ ,  $D_{CC}$ は次式で表される。

$$A_{CC} = n_{agg} V_{agg}^2, \quad (12)$$

$$B_{CC} = \left( \frac{d_{poly} A_{CC}}{R_g^{D_m}} \right) \left[ \Gamma \left( \frac{D_m}{2} \right) \right], \quad (13)$$

$$C_{CC} = n_{CB} V_{CB}^2, \quad (14)$$

$$D_{CC} = \frac{2\pi C_{CC} S_{CB}}{V_{CB}^2}, \quad (15)$$

$n_{agg}$ ,  $V_{agg}$ ,  $n_{CB}$ ,  $V_{CB}$ ,  $S_{CB}$ ,  $d_{poly}$  はそれぞれ、単位体積あたりの凝集数、凝集あたりの体積、単位体積あたりのCB粒子数、CB粒子あたりの体積、CB粒子あたりの表面積、CB凝集のフラクタル次元である。 $F_{cons}$  は熱拡散散乱の寄与を示す。式(11)を用いてデータをフィットし、Table 2に示す特性パラメータを得ることができた。

#### 4. 結論

硫黄とZnOで加硫したSBR/CB系にASAXS法を適用し、SBR/CB系の階層構造を調べた。ASAXS法を用いることで、散乱強度に対するZnの影響を除去し、SBR/CB系におけるCBの構造因子を得ることに成功した。構造因子のCB体積分率依存性を測定し、CBの体積分率がゼロの場合に外挿することで、CB凝集体の粒子構造因子を。CB凝集体は密に詰まったCB一次粒子から構成されていることがわかった。

#### 謝辞

試料作製にご協力いただいた横浜ゴム株式会社 網野直也博士、三原聡博士に厚く御礼申し上げます。放射光USAXS/SAXS/WAXD実験は、高輝度光科学研究センター

(JASRI) の承認を得て、SPRing-8のBL03XU (課題番号2019A7215、2019B7264、2020A7213、2021A7213)で行った。BL03XUビームラインでの実験にご協力いただいた加部泰三博士、増永裕康博士 (JASRI/SPRing-8) に感謝します。

#### 参考文献

- 1) T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi, *Macromolecules* 41(2) (2008) 453-464.
- 2) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Amenya, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, *Rubber Chem Technol* 81(4) (2008) 541-551.
- 3) M. Takenaka, S. Nishitsuji, N. Amino, Y. Ishikawa, D. Yamaguchi, S. Koizumi, *Macromolecules* 42(1) (2009) 308-311.
- 4) M. Takenaka, S. Nishitsuji, N. Amino, Y. Ishikawa, D. Yamaguchi, S. Koizumi, *Rubber Chem Technol* 85(2) (2012) 157-164.
- 5) M. Takenaka, *Polymer Journal* 45(1) (2013) 10-19.
- 6) Y. Watanabe, S. Nishitsuji, M. Takenaka, *J Appl Crystallogr* 56 (2023) 461-467.

## 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 伊藤 紳三郎

## 維持会員

旭化成（株）

帝人（株）

東洋紡（株）

東レ（株）

松本油脂製薬（株）

三菱ケミカル（株）

ユニチカ（株）

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu  
Vol.82  
(Annual Report of the Research Institute for  
Chemical Fibers, Japan: Vol.82, 2025)

Published by  
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho  
Kyoto, Japan

---

日本化学繊維研究所 第82回講演集  
2025年3月1日 発行  
発行所 公益財団法人 日本化学繊維研究所  
〒606-8305 京都市左京区吉田河原町 14

---