

ISBN 0368-6280

公益財団法人
日本化学繊維研究所

講 演 集

第 83 集

2026 年 3 月

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol.83
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol.83)
March 2026

【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) 新高分子材料研究会

現代社会に貢献する高分子材料、活躍が期待できる高分子材料に焦点を当て、専門家によるレビューと討論を行います。産学の研究者・技術者・大学院生から広く参加者を募り、オンラインにより公開しています。これにより、高分子材料がもつ社会的役割や意義、重要性を本財団が積極的に発信し、高分子科学分野の振興と産学間学術交流の促進に資することを目的としています。

(3) 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。

(4) 若手研究集会

高分子科学の先導的研究者の養成と学術振興を目的とし、隔年で開催しています。KIPS の若手メンバーが主体となって企画・運営しており、国内の若手研究者を招いて、最新研究情報の交換と学術交流を行っています。高分子科学の未来を支える若手研究者が最先端の研究に触れ、研究を通じた交流をする場を提供しています。

(5) 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 回の講義で平易に解説します。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。

(6) 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 83 集)

| | | |
|-------------------------------------|--|----|
| 【特別講演】 | CNF の材料押出方式 3D プリンティングへの応用 旭化成株式会社 マテリアル新事業開発センター サステナブルポリマー研究所 技術戦略・企画部 前川 知文 …………… | 4 |
| 1. 環状超分子ポリマーの形成メカニズム | 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 杉安 和憲、野寺 裕貴、渡邊 雄一郎 … | 33 |
| 2. ラジカル共重合と後変換による分解可能な配列制御高分子の合成 | 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 大内 誠、黒田 啓太 …………… | 37 |
| 3. メカノケミカル反応を基盤とした無機元素の新奇リサイクル法の開発 | 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 …… | 42 |
| 4. バイオ機能創出に向けた生体膜ナノ粒子の構築 | 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 佐々木 善浩、水田 涼介 …………… | 46 |
| 5. コンビナトリアル計測による高潤滑ポリマーブラシの摩耗機構の解明 | 京都大学化学研究所 辻井 敬亘、後藤 治輝、黄瀬 雄司* *大阪公立大学 竹内 徹**、大久保 光**、中野 健** …… **横浜国立大学 | 50 |
| 6. ゲルの構造と力学特性に及ぼすネットワーク生成手法の効果 | 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 古賀 毅、古谷 勉 …………… | 54 |
| 7. 高温水中におけるプルランの分解挙動の追跡 | 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 中村 洋、勝矢 真一郎 …………… | 60 |
| 8. 異なる側鎖のポリチオフェン膜における有機電気化学トランジスタ特性 | 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 大北 英生、成田 遼太郎、山本 俊介 …… | 64 |
| 9. TERP で合成される多分岐高分子の構造と物性 | 京都大学化学研究所 山子 茂 …………… | 68 |
| 10. SAXS による高せん断下における溶媒中の高分子鎖の変形の観察 | 京都大学化学研究所 竹中 幹人、青倉 周太、渡辺 幸 柴崎 和樹 …………… | 73 |
| 11. 幹細胞からの四肢および皮膚付属器の再構成 | 京都大学医生物学研究所 永樂 元次 …………… | 78 |
| 12. 液晶エラストマーの液体的力学応答と破壊抑制機構 | 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 浦山 健治 …………… | 82 |
| 13. データベース駆動型高分子設計による新規繊維材料の開発 | 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 沼田 圭司 …………… | 86 |
| 謝辞 …………… | | 90 |

CNF の材料押出方式3D プリンティングへの応用

マテリアル新事業開発センター
サステナブルポリマー研究所
技術戦略・企画部
前川 知文

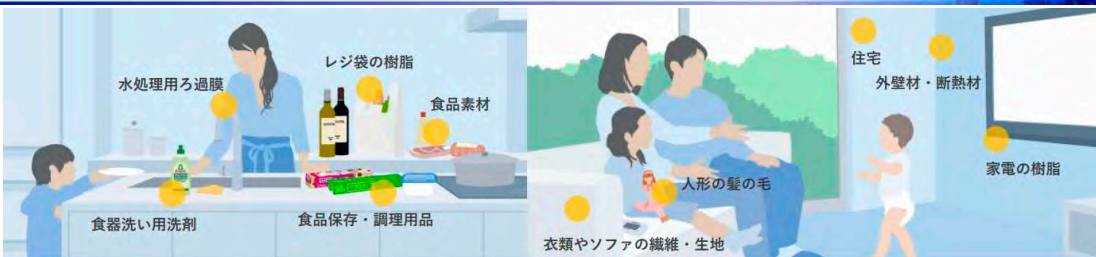


AsahiKASEI

発表内容

AsahiKASEI

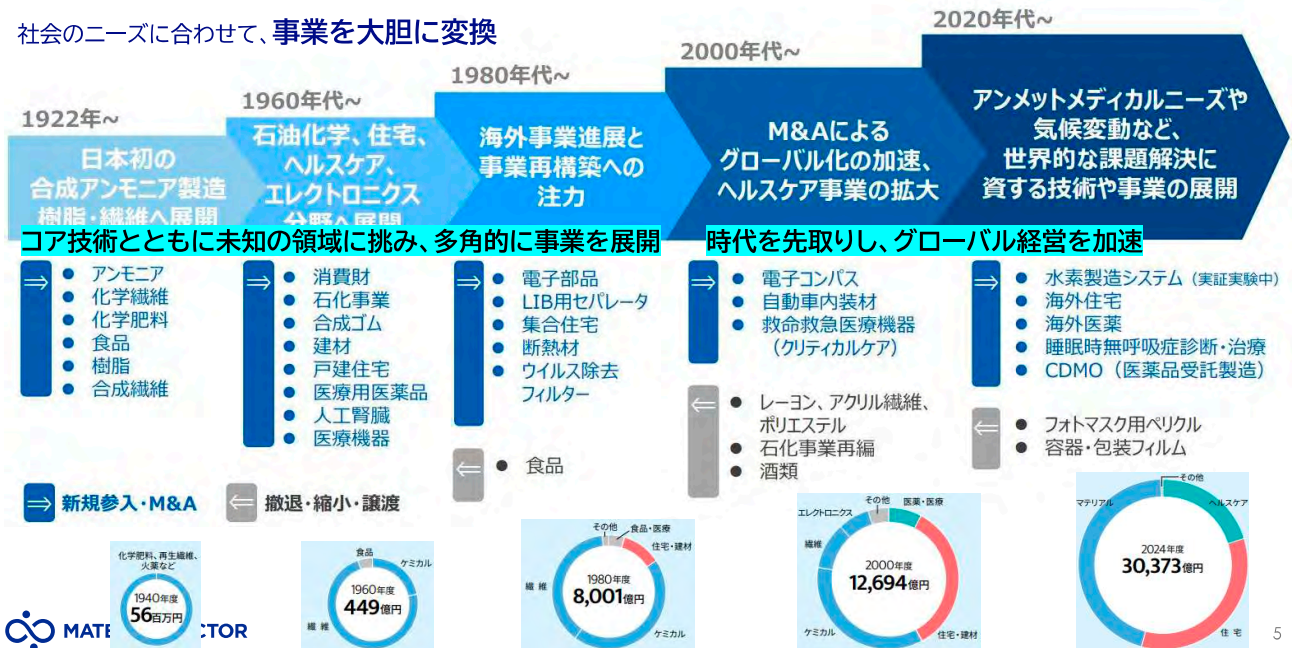
- 旭化成のご紹介
- 旭化成のセルロース関連の事業のご紹介
- CNFコンポジット事業化への取り組み
- CNFの材料押出方式3D プリンティングへの応用



みなさまの身の回りで、多くの当社製品が使われています



社会のニーズに合わせて、事業を大胆に変換



MATI

TOR



MATERIAL SECTOR

旭化成の特長

Diversity × Specialty が生み出す好循環

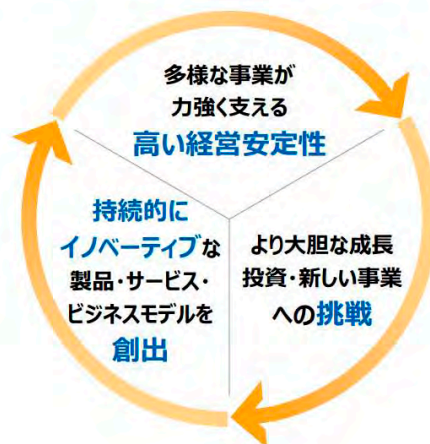
Diversity

成長機会の豊富さ
安定的な収益創出力



Specialty

競合との差別化を重視した
事業アプローチ
高付加価値・高収益



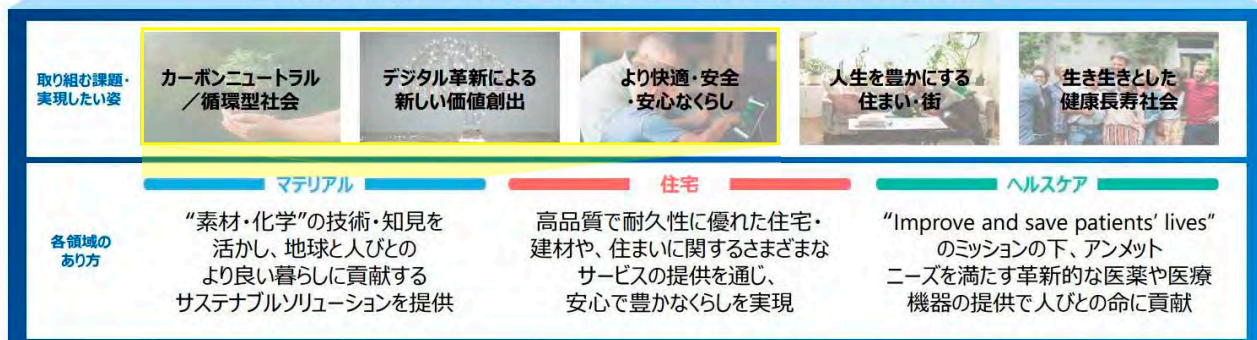
中期経営計画 2027 - Trailblaze Together

「持続可能な社会への貢献」と「持続的な企業価値向上」
の2つのサステナビリティの好循環

持続的利益成長 高い資本効率

営業利益 3,800億円 CAGR 10%以上 (FY24→30) ROIC 8%以上 ROE 12%以上

様々な分野の社会課題に正面から対峙して
“持続的にイノベーティブな製品・サービス・ビジネスモデルを創出”



中期経営計画 2027 - Trailblaze Together

3領域の研究・開発体制と、コーポレート共通部門が経営基盤を相互活用し、“旭化成だからこそ”のシナジーや非連続な価値創出を目指す。マテリアル領域は、従来のモノ売り事業から、データ活用を組み合わせたサステナブルソリューション型事業への転換を目指します。

研究開発の考え方

研究体制



旭化成のR&Dのミッション・ビジョン

| | |
|-------|---|
| ミッション | 人と地球のよりよい未来を描き、科学に根ざした技術力と挑戦心で、そこに至る道を創る。 |
| ビジョン | “いのち”と“暮らし”の未来に、一人ひとりが、もっとわくわくできる世界へ。 |

コーポレートR&Dの機能

- ① コア技術の育成・獲得・深耕
- ② イノベーションによる新事業創出
- ③ 技術基盤機能

研究開発費の推移



コーポレートR&Dが今後創出を目指す事業領域



SDGsに象徴される「持続可能な社会への貢献」と、「持続的な企業価値向上」との好循環を回すことを目指す



<環境貢献製品>

ライフサイクル全体で社会の環境負荷低減に貢献する製品・事業について、各種ガイドラインおよび社外有識者の助言にもとづき「環境貢献製品」として社内認定しています。

製造プロセス

- ・イオン交換膜法食塩電解プロセス
- ・アクリロニトリル製造プロセス
- ・CO2分離回収システム

都市インフラ・住宅

- ・改質アスファルト用エラストマー

モビリティ

- ・リチウムイオン電池用セパレータ
- ・軽量化樹脂「ザイロン」
- ・低燃費タイヤ用合成ゴム S-SBR

住・くらし

- ・ロングライフ住宅
- ・3DP用CNFコンポジット



CO₂センサー



水殺菌用 UV-C (深紫外) LED




低燃費タイヤ用合成ゴム S-SBR

- 旭化成のご紹介
- 旭化成のセルロース関連の事業のご紹介
- CNFコンポジット事業化への取り組み
- CNFの材料押出方式3D プリンティングへの応用

旭化成のセルロース関連の事業のご紹介

□セルロースは、木材や綿花の主成分であり、製品に応じて原材料を使い分ける

木材系原料




質量成分(88%)

| | | |
|------------------|---------------|----------------|
| ヘミセルロース (20~25%) | リグニン (20~35%) | セルロース (40~50%) |
|------------------|---------------|----------------|

α-セルロース

[*]OC(O)[C@H]1O[C@@H](O[C@@H]2[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H]2O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O[*]

コットンリンター系原料



コットンボール コットンシード コットンリンター

□親水性素材だが水素結合により水や溶媒には不溶

| 1834 | 1857 | 1918 | 1931 | 1970~ | 2005~ | 2025 |
|--------------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|-----------|-----------------------------------|----------|
| A. Payen 木材からセルロースを単離 | E. Schweizer 銅アンモニアがセルロースを溶解することを発見 | J. P. Bemberg セルロース繊維の工業生産を開始 | Bemberg™ | Bemliese™ | Planova™(ウイルス除去膜) CPB™(細胞培養機材) | NanoAct™ |
| | | | 旭化成の再生セルロース事業群 (銅アンモニア溶液に溶解) | | 旭化成の天然セルロース事業群 | |
| | | | セルロースII型 | | セルロースI型 | |
| | | | CEOLUS™(添加剤) | | CNF関連製品(開発品) 磯貝先生がTEMPO-CNFを発明 | |

- 旭化成のご紹介
- 旭化成のセルロース関連の事業のご紹介
- CNFコンポジット事業化への取り組み
- CNFの材料押出方式3D プリンティングへの応用

ナノセルロース繊維の分類

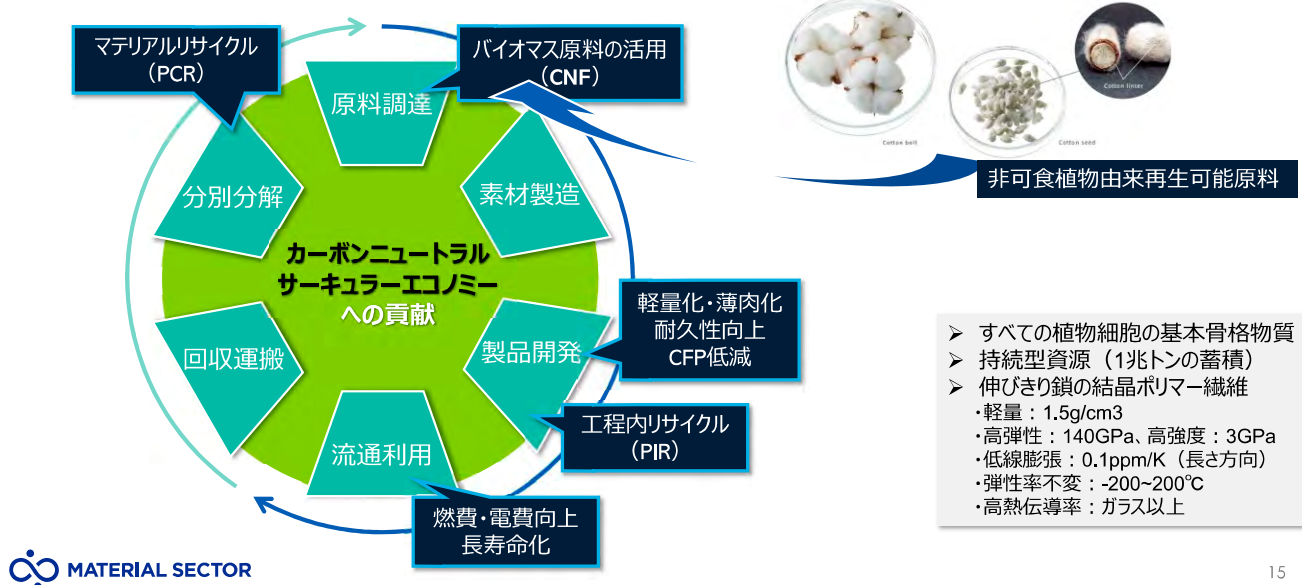
植物(木材・草本類)・・・セルロース分子を主成分とする組織が階層構造を形成(CO₂を固定化した再生可能資源)



セルロースナノファイバー(CNF)への期待 ~環境側面~

AsahiKASEI

CNFは、材料のカーボンフットプリント低減、製品サイクルにおけるGHG削減の観点で期待できる。



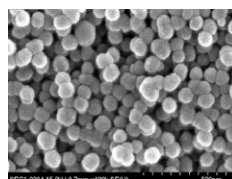
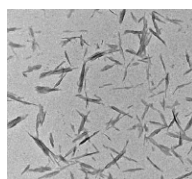
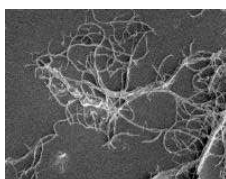
15

セルロースナノファイバー(CNF)への期待 ~機能面~

AsahiKASEI

CNFは、ハンドリング性の良いチキソトロピー性付与剤として、期待できる。

媒体中でのネットワーク構造の形成と破壊



信越シリコーン社HP参照

Merck社HP参照

| | CNF | CNC | ヒュームドシリカ | 有機粘土 (モンモリロナイト等) |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
| チキソトロピー性 | ○ | △ | △ | △ |
| 耐熱性 | △ | × | ◎ | × |
| ハンドリング性 (高密度) | ○ (0.2 g/cm ³) | ○ (0.2 g/cm ³) | × | ○ (0.4 g/cm ³) |

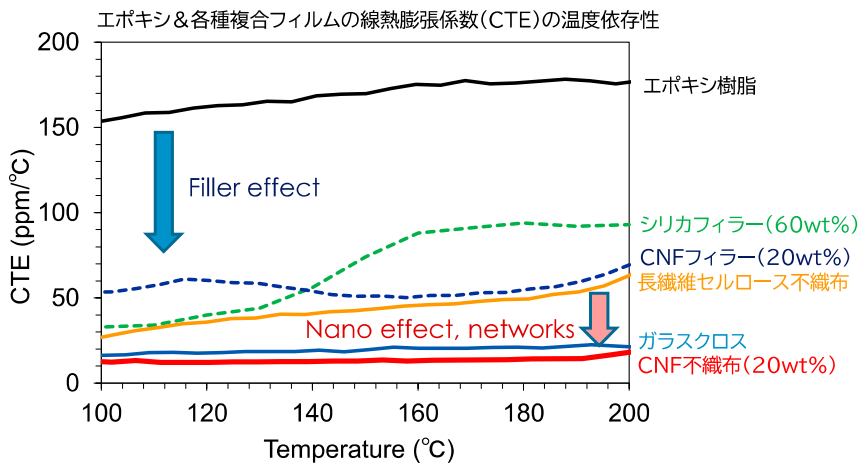
MATERIAL SECTOR

16

CNFのナノネットワーク効果により、材料の寸法精度向上に大きく寄与できる。

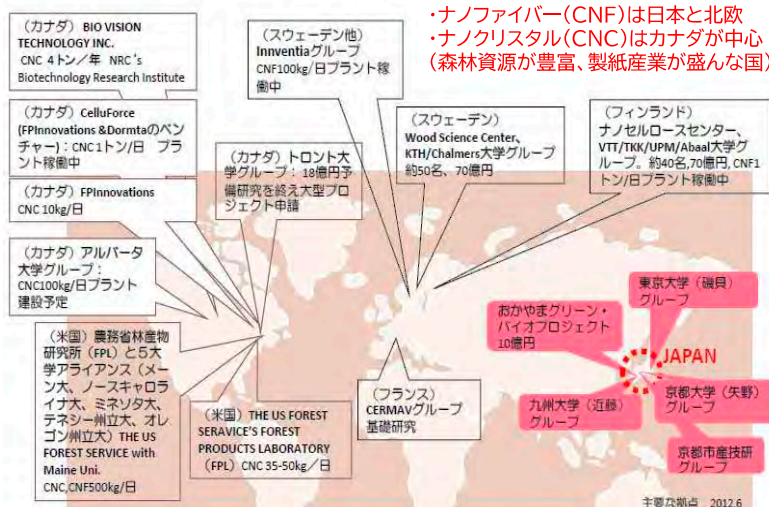


CNF不織布

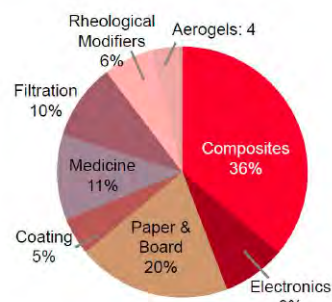


➡ CNFのナノネットワーク形成により、広範な温度域で寸法安定性が発現

- ◆北米北欧のプロジェクト：原料メーカー(製紙産業)リード型。CNCまたはCNF製造(プラント、ベンチャー等)が先行。官が供給体制を整備。
- ◆日本日本のプロジェクト：最終製品志向型。CNF製造から複合材料化に係る基礎・応用研究で世界に先行。



2017年のナノセルロース市場ニーズ予測



Source: Future Markets, Inc

世界のナノセルロース市場規模は2024年に7億970万米ドルと評価され、2025~2033年の予測期間中に21.9%のCAGRで成長し、2033年には42億1,390万米ドルに達すると予想されています。

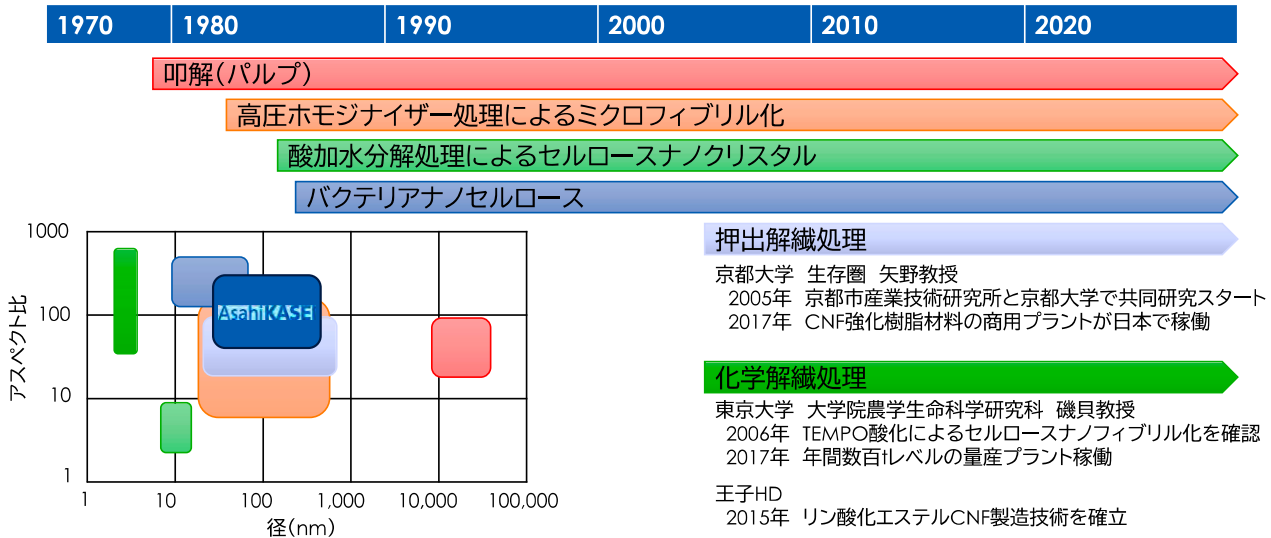
Astute Analytica Co., Ltd.

出典：平成22年度~平成24年度成果報告「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」(平成25年2月/独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)

日本におけるCNFの開発状況

AsahiKASEI

1990年代より、精製パルプ、コットンの酸加水分解によるセルロースナノクリスタルやバクテリアによって製造されるバクテリアナノセルロースが開発
2000年代に入り、日本の大学を中心にセルロースナノファイバー(CNF)の研究開発が本格的に始まり、世界的にCNFの開発競争が激化。



MATERIAL SECTOR

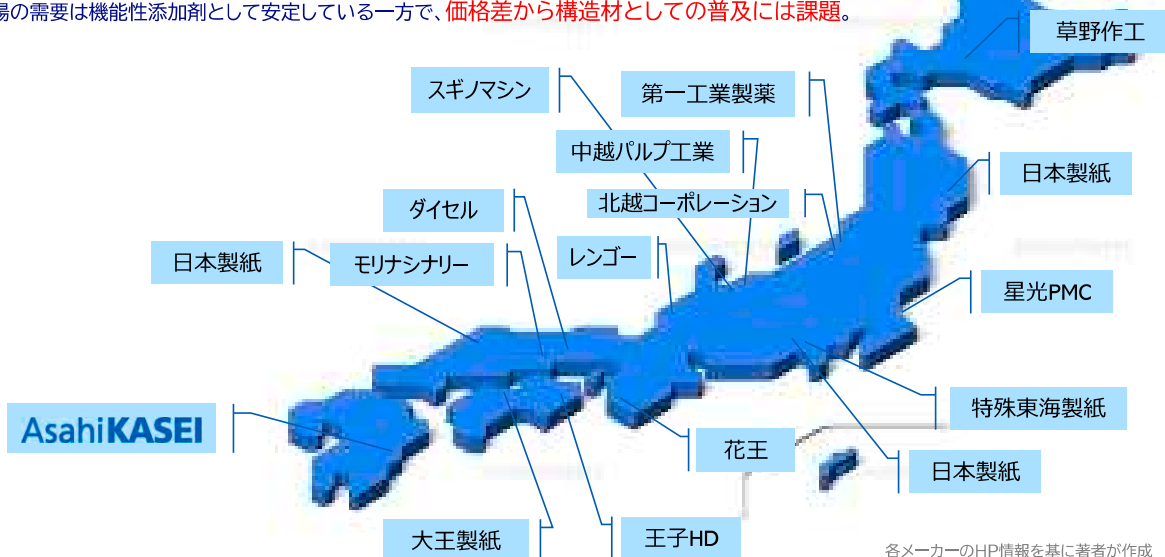
森林科学No.81 Oct. 2017から抜粋

19

国内のCNF関連研究・生産拠点

AsahiKASEI

2024年の日本のCNF製造能力は合計約1,200トン/年で、その時点での実際の生産量は約10%にあたる約130トン/年。
市場の需要は機能性添加剤として安定している一方で、**価格差から構造材としての普及には課題。**



各メーカーのHP情報を基に著者が作成

MATERIAL SECTOR

20

何故旭化成がCNFなのか？

AsahiKASEI

コットンリントーCNFの歴史

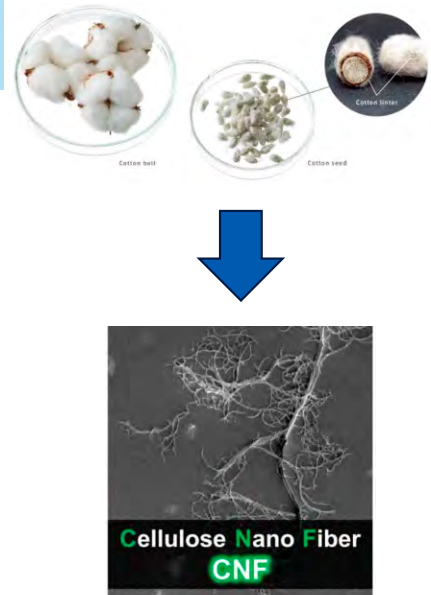
～旭化成のサステナビリティへの取り組み～

1928年にJP-Bemberg社から導入され1931年から生産開始したベンベルグ®系は、原料に綿実油の生産過程で発生する副産物である非可食原料由来のコットンリントーを用いており、生分解性を有する環境に優しい繊維です。

また、技術は、その後、短繊維、不織布(Bemliese™)、ウイルス除去膜(Planova™)へと派生し、私たちの命と暮らしに貢献しています。

そして今、我々はベンベルグ®で培った技術、ノウハウを活かし、新たにコットンリントー由来のセルロースナノファイバー(CNF)を開発しました。

高耐熱なリントーCNFは、各種樹脂、ゴムとの複合化が可能で、さまざまな機能を発現します。CNF複合化樹脂は、部品の小型化や軽量化、更には、マテリアルリサイクル性に優れるため、部品製造～廃棄・再生までのカーボンフットプリントの低減に貢献します。



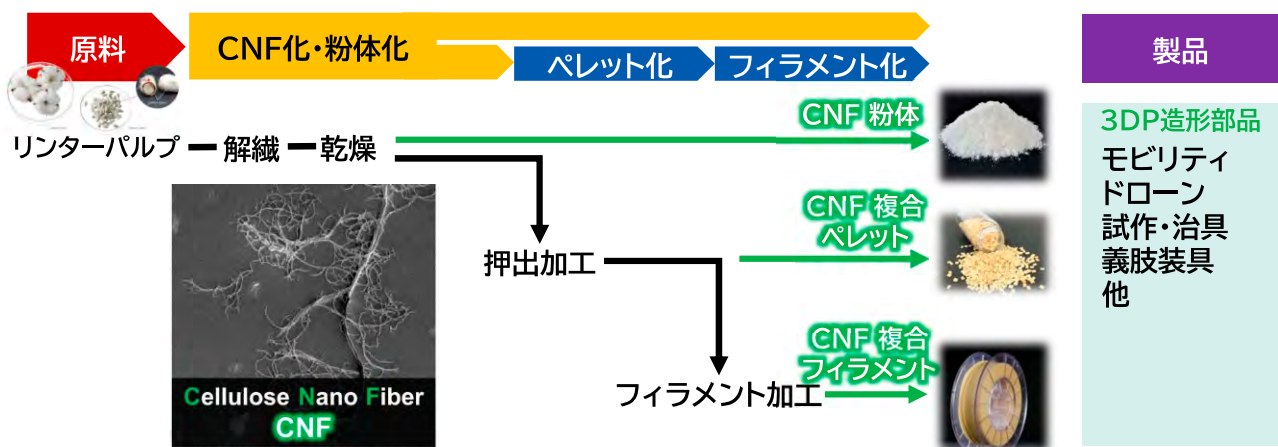
MATERIAL SECTOR

21

旭化成のCNFコンポジットとは？

AsahiKASEI

旭化成のCNFコンポジットは、CNF製造から樹脂と複合化するまでの一貫通貫プロセスより製造される。



MATERIAL SECTOR

22

PA6/CNF材料の理論物性値は？

Kelly Tyson式(応用)から予想されるPA6/CNF10wt%の弾性率(理論値)

CNF配向(射出成型品)による補強係数 (=0.39 by SAXS ; レオラボタンベル)

CNF弾性率(140GPa ; ミクロフィブリルCNF) ※未解繊だと低下

CNF体積分率 (7.6%)

樹脂体積分率(92.4%)

樹脂弾性率 (PA6=2.6GPa)

$$E_{compo} = \eta_{FOD} \eta_{FLD} \eta_{FD} \cdot E_f V_f + E_m (1 - V_f) = \mathbf{6.6 \text{ GPa}} \text{ (理論値)}$$

CNFコンポジット弾性率

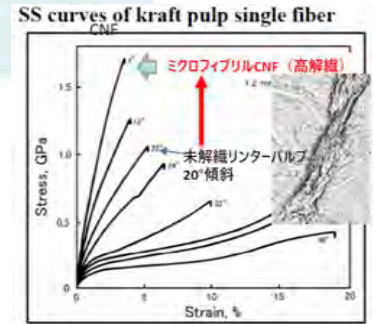
CNFの長さ係数 (MAX=1)

"CNF分散"による補強係数 (MAX=1)

$\eta_{FLD} = 1 - \ell_c / 2\ell$

$\ell_c = \sigma_f d / 2\tau_i$

ℓ_c = 臨界繊維長
 σ_f = 繊維強度
 τ_i = 界面せん断強度
 d = CNF繊維径
 ℓ = CNF繊維長



Page D.H. and El-Hosseiny F., J. of Pulp and Paper Sci. 1983.

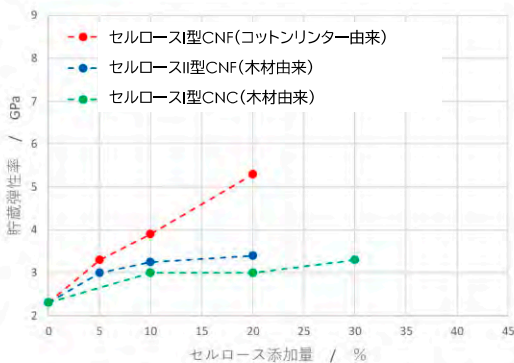
- リントーCNF × CNF分散技術 で物性発現させる！
- ・ナノ解繊させる
 - ・CNFの繊維長を保持し、
 - ・CNFを劣化させず、
 - ・樹脂中にナノ分散させる



セルロースI型とII型の比較

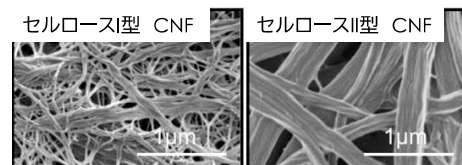
CNF不織布にPA6シートを含浸させて作成した複合シートを用いて貯蔵弾性率を評価、L/Dが長く、セルロースI型のコットンリントー由来CNFを用いた系が最も貯蔵弾性率が高くなった。
 → セルロースI型、且つL/Dの大きいCNFが補強フィラーとしては最適。

PA6/CNF不織布含浸シートの物性比較



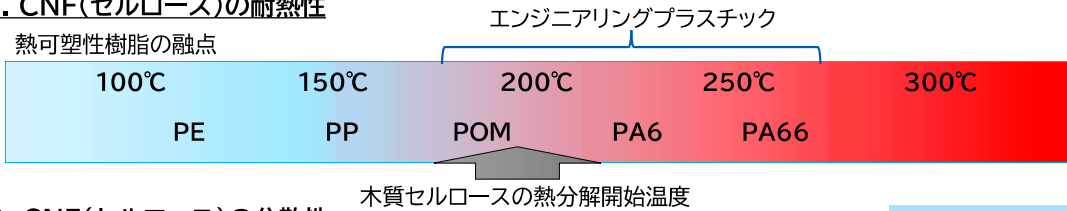
| | E_f GPa |
|----------|--------------|
| セルロース I | 138 |
| セルロース II | 88 |

Journal of the Society of Materials Science, Japan Vol.57 No.1 p97-103 Jan. 2008参照



エンジニアリングプラスチックとCNFの複合化を目指し、研究開発に取り組んだが... CNFの耐熱性と樹脂への分散性に大きな課題

1. CNF(セルロース)の耐熱性

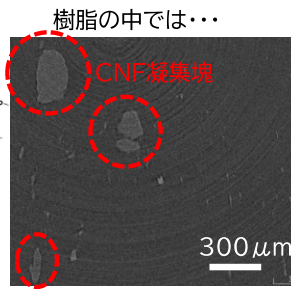
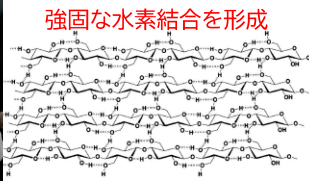


2. CNF(セルロース)の分散性

CNF水分散液を乾固すると...



乾くと元に戻らない(凝集性)



疎水的 ↑ SP値 (cal/cm³)^{0.5}

| | |
|-------|------|
| PP | 8.1 |
| POM | 9.6 |
| PA66 | 13.6 |
| セルロース | 15.6 |

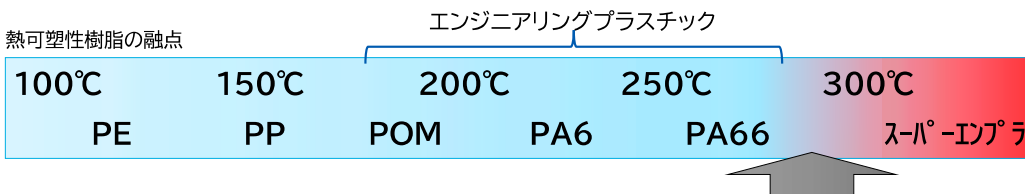
↓ 親水的

Fedors法

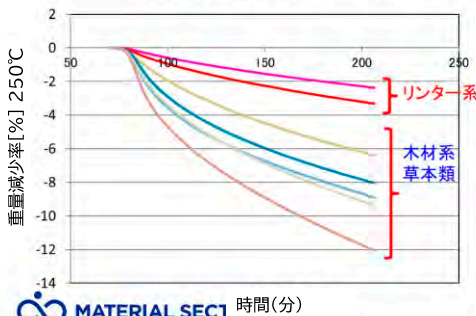
修飾リンターCNFによる耐熱性と分散性の改善

高耐熱なリンターCNFを用いることで、熱溶融時のCNF繊維劣化が抑制され、より高融点樹脂への適合が可能となった。CNFの表面疎水化処理技術により、更なるCNFの高耐熱化とPA6樹脂への分散性向上に成功した。

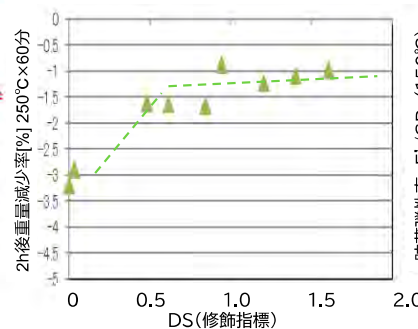
DS : CNF表面OH基の修飾度
α-セルロースの2,3,6位のOH基をすべて化学修飾した場合、DS=3となる。



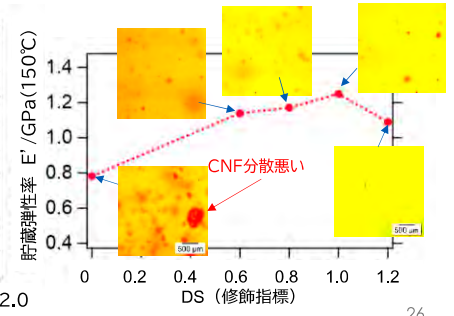
<リンターCNFの熱重量減少(250°C)>



<CNF修飾率と熱重量減少率比較>



<PA6/CNFの貯蔵弾性率とCNF修飾率相関>

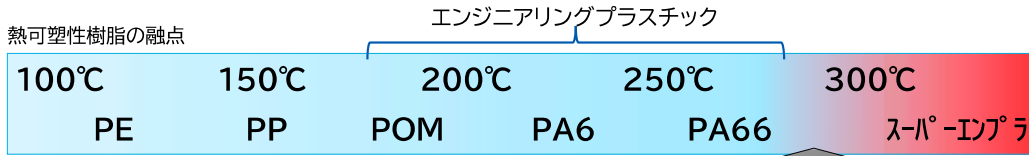


修飾リンター-CNFによる耐熱性と分散性の改善

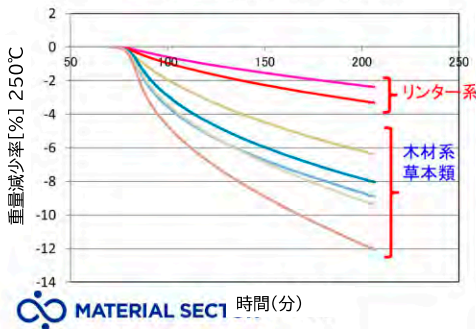
AsahiKASEI

高耐熱なリンター-CNFを用いることで、熱溶解時のCNF繊維劣化が抑制され、より高融点樹脂への適合が可能となった。CNFの表面修飾技術(SP値の調整)により、更なるCNFの高耐熱化とPA6樹脂への分散性向上に成功した。

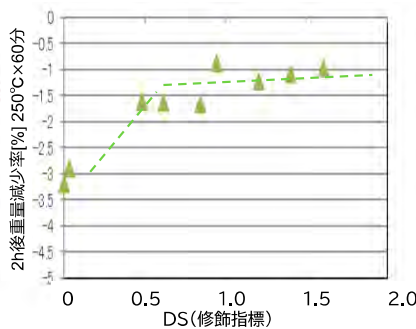
DS : CNF表面OH基の修飾度
α-セルロースの2,3,6位のOH基をすべて化学修飾した場合、DS=3となる。



<リンター-CNFの熱重量減少(250°C)>



<CNF修飾率と熱重量減少率比較>



| 疎水的 | 樹脂種 | SP値 (cal/cm ³) ^{0.5} | 表面修飾CNF |
|-----|-----|--|---------|
| ↑ | PP | 8.1 | DS=3 |
| | | 8.8 | |
| | | 11.0 | DS=2 |
| | | 12.2 | DS=1 |
| ↓ | PA6 | 15.6 | DS=0 |
| | | | Fedors法 |

親水的

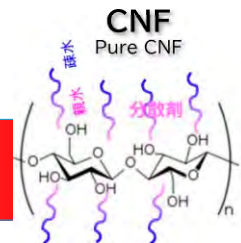
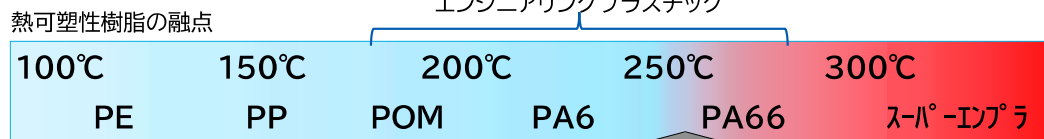
27

リンター-CNFによる耐熱性と分散性の改善

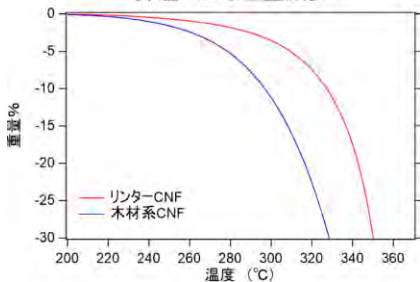
AsahiKASEI

CNF表面疎水化技術は、製造コスト&CFPの観点から検討中止。

一方、疎水化処理が無くとも、リンター-CNFは、熔融温度290°C以下の樹脂であれば、複合化可能と判断。更に、pure-CNFでも各樹脂へ分散可能な処方とコンパウンド条件を確立。



昇温による重量減少



各種セルロースの結晶化度
(高結晶性 ∝ 耐熱性, 弾性率)

| セルロース種 | 結晶化度(%) |
|------------|----------|
| バクテリアセルロース | I型 73 |
| 精製リンター | I型 66 |
| 木材パルプ | I型 44~54 |
| 再生セルロース繊維 | II型 34 |

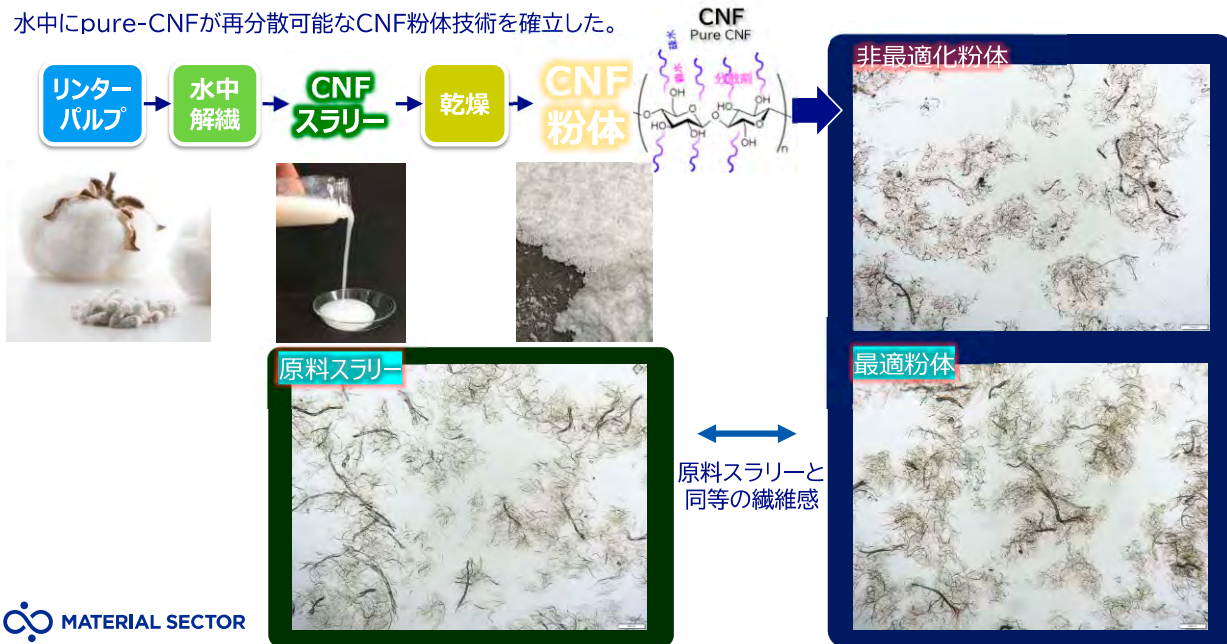
重水によるAccessibility法による評価

| 疎水的 | 樹脂種 | SP値 (cal/cm ³) ^{0.5} | 分散剤 |
|-----|-------------|--|---------|
| ↑ | SBR SEBS | 8.8 | 疎水 |
| | | 11.1 | |
| | | 12.2 | |
| ↓ | セルロース | 15.6 | 親水 |
| | | | Fedors法 |

親水的

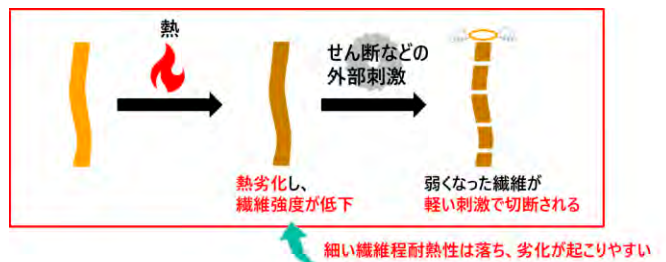
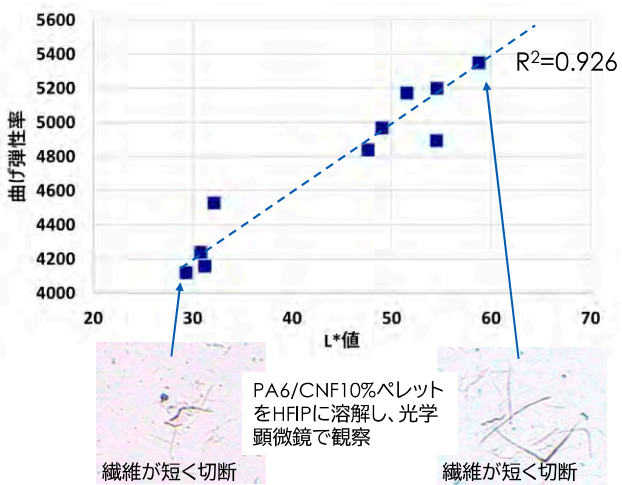
28

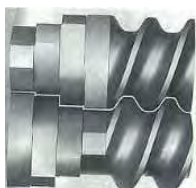
水中にpure-CNFが再分散可能なCNF粉体技術を確立した。



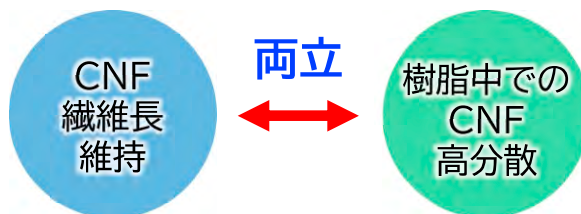
二軸押出時に熱履歴を過剰にかけると、PA6/CNF10%ペレットの色調が悪化、CNFが切断し、物性(曲げ弾性率)も比例して低下。

PA6/CNF10%の混練条件違いと物性の相関





熱可塑性樹脂へのフィラーの混合は、二軸押出機によって行われることが一般的。様々な形状のスクリーを適切に配置することで、混練力等を調整し、CNFを熱劣化させないように、ナノ分散させる技術を確認。



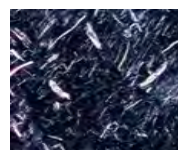
凝集しやすい

熱劣化しやすい



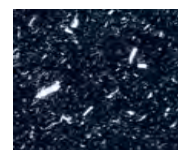
FM : 4.2 GPa

分散: ×
繊維長: ○



FM : 5.1 GPa

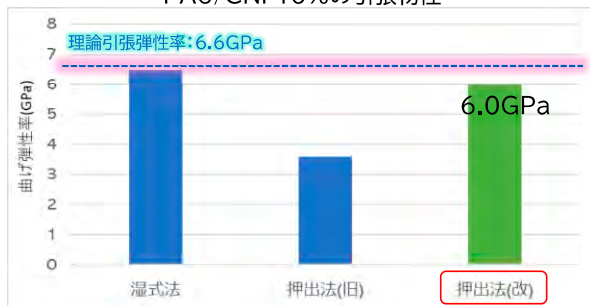
分散: ○
繊維長: ○



FM : 3.3 GPa

分散: ○
繊維長: ×

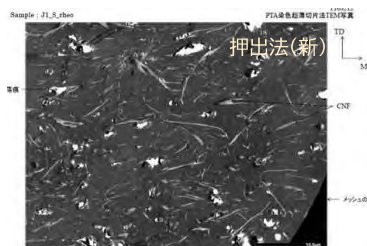
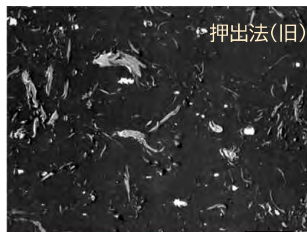
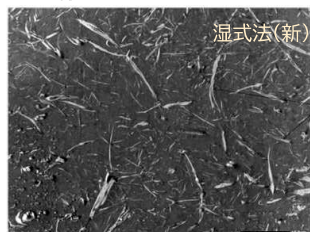
PA6/CNF10%の引張物性

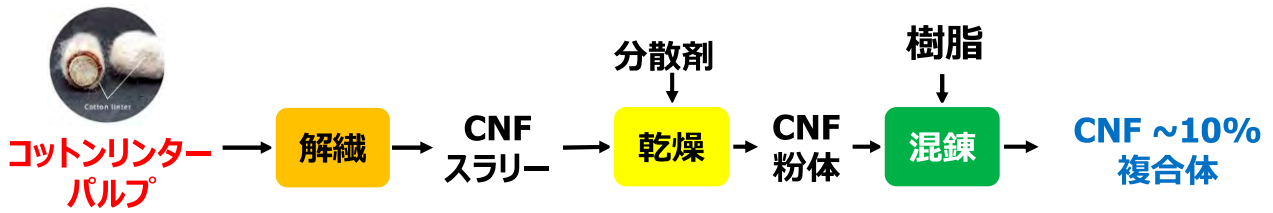


押出混練プロセスでCNFをPA6中に低温でナノ分散させる技術を開発、理想的なCNF分散状態を実現する湿式法PA6/CNF材料に近い機械物性を発現。

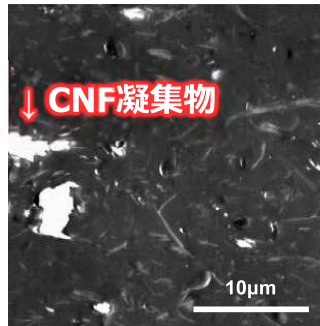
⇒ PA6/CNF10%で、曲げ弾性率6.0GPaを達成

TEM像

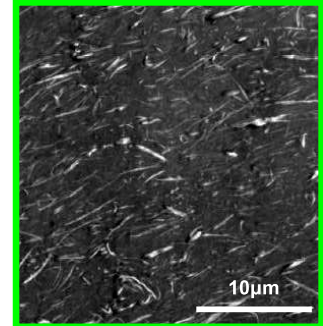




CNFの性能を最大限に引き出すために
 適切なパルプ原料を選択し
 セルロースを適切にナノ化し
 CNFを解れやすい粉体に乾燥し
 樹脂中で劣化させずに混練する



複合体 凝集体有り



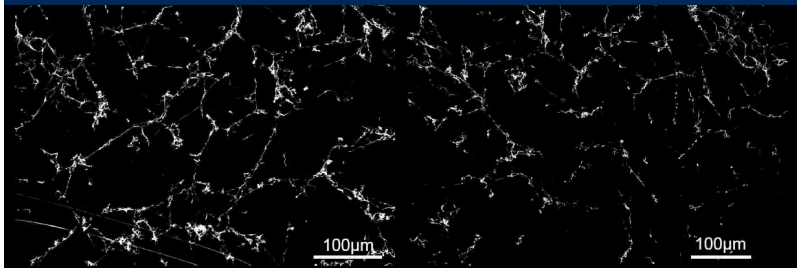
複合体 高分散

- 旭化成のご紹介
- 旭化成のセルロース関連の事業のご紹介
- CNF事業化への取り組み
- CNFの材料押出方式3D プリンティングへの応用

リンターCNFの特長

AsahiKASEI

SEM 画像 リンターCNF水スラリー(0.02wt%)



旭リンターCNFは、水、樹脂、ゴム中にナノ分散・ネットワーク構造を形成する

CNF複合体は、
 高い弾性率、寸法精度（低収縮率、低CTE、低反り）
 チキソトロピー性能（低速歪で高伸長粘度、※せん断粘度は不変）

FDM方式3DP用途に最適な材料

MATERIAL SECTOR

旭リンターCNF 木材CNF① 木材CNF②



枝分かれの多い
絡みやすい形状

枝分かれの少ない
繊維形状

沈降し難い

沈降しやすい

リンターCNF

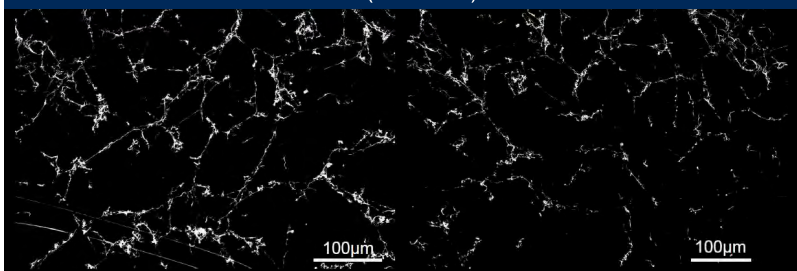
木材CNF

35

リンターCNFの特長

AsahiKASEI

SEM 画像 リンターCNF水スラリー(0.02wt%)

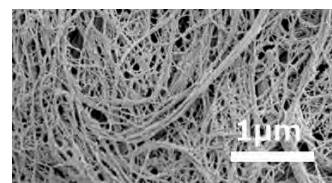


旭リンターCNFは、水、樹脂、ゴム中にナノ分散・ネットワーク構造を形成する

CNF複合体は、
 高い弾性率、寸法精度（低収縮率、低CTE、低反り）
 チキソトロピー性能（低速歪で高伸長粘度、※せん断粘度は不変）

FDM方式3DP用途に最適な材料

MATERIAL SECTOR



Cellulose Nano Fiber
CNF

高強度、高弾性
 軽量、高寸法精度、
チキソトロピー性

成形片を熔融させた状態



樹脂のみ

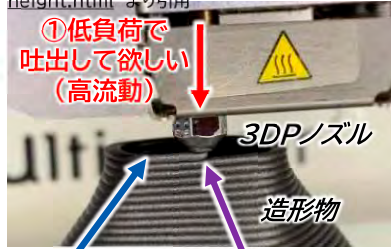
樹脂+CNF

36

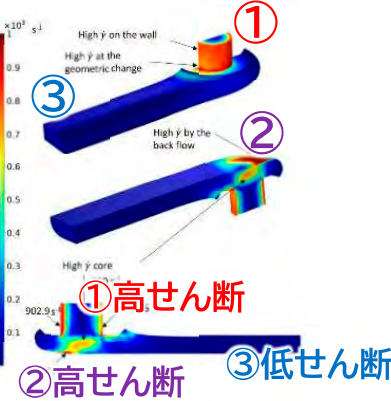
高せん断で高流動性、
低せん断で低流動性を示す

チキトロピー性が
有効に機能する

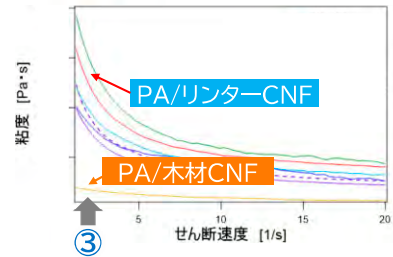
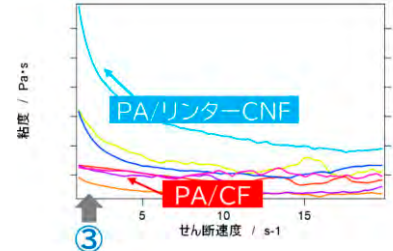
<https://nature3d.net/explanation/layer-height.html> より引用



③速やかに固化して形状を維持して欲しい (低流動)
②積層間を埋めて密着して欲しい (高流動)



PA/リスターCNFは低せん断域での粘度の立ち上がりが顕著



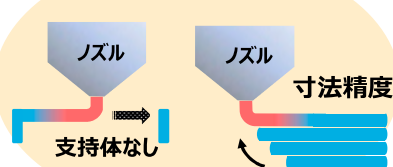
CNFを樹脂中に高度に分散させることによって、CNFネットワークが形成し、コンポジット溶融時に高いチキトロピー性を発現
CNF強化樹脂のチキトロピー性がFDM方式3Dプリンターに好適な特長を示す

高粘度性



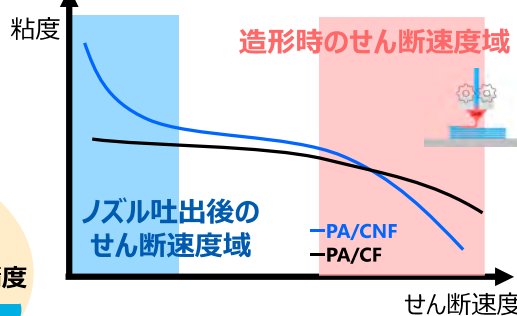
フィラメントの均一性

造形安定性



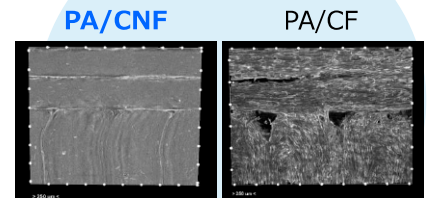
チキトロピー性

=せん断速度によって粘度特性が変わる現象
リスターCNFに特徴的な性能



高流動性

積層密着性



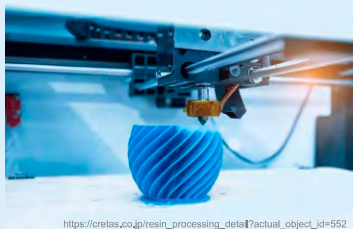


ペレット式



フィラメント式

3Dプリンター



https://cretas.co.jp/resin_processing_detail?actual_object_id=552



<https://www.watchimpress.co.jp/docs/news/1368758.html>



<https://www.interiorhacks.com/archives/10723/>

家具・インテリア



<https://www.unionfab.com/blog/2024/05/3d-printing-automotive-parts>

自動車部品



<https://news.sharelab.jp/cases/apparel/buiki-221005/>

ファッション



<http://www.fujikikai.com/printer.html>

治具・試作

少量多品種、オーダーメイド、カスタマイズ、複雑形状
金型レス、在庫レス、省エネ、地産地消、廃棄物削減



生産革命？
サステナブル社会の切り札？

実際には産業レベルでの普及・活用に向けてまだ多くの課題がある・・・

造形安定性



思った通りのものをつくるのは
思ったより難しい

層間密着



溶融した樹脂を積層していくので、
積層間の密着が不足しがち

部品設計(CAE)

生産性

もともと大量生産には不向きだが
高速造形装置も開発されつつある

表面平滑性

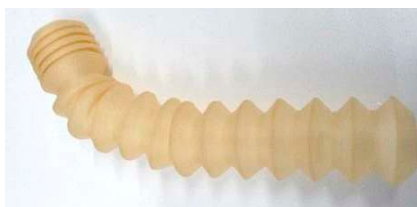
加工精度

品質安定性

材料 × 造形装置 × 造形条件 の改良・最適化が必要で使いこなすハードルがまだまだ高い

各業界で何ができるか、本当に使えるか試行錯誤している段階

造形安定性



層間密着



部品設計(トポロジー解析)

生産性

装置機種を選ばない
高速造形にも対応 (~300mm/s)

表面平滑性

加工精度

品質安定性

部品設計 × 最適材料 × TS(造形条件) ユーザーが3DPを使いこなすハードルを下げる

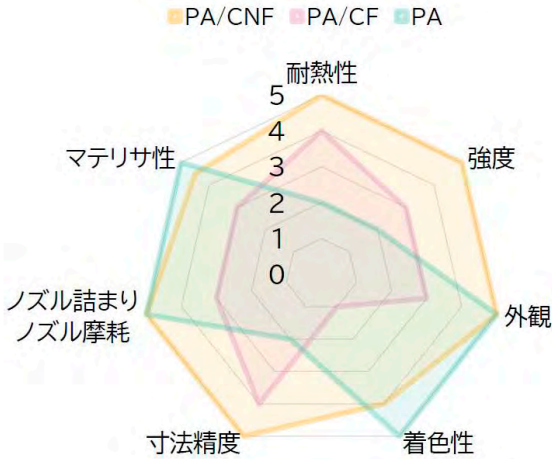
- ・設計通りの形状、物性が得易い、プロセスウィンドウの広い材料の提供
- ・3Dプリンター機種を選ばない、ユニバーサルな材料を開発

PA/CNF_3DPフィラメント材料(開発品)の紹介

PA/CNF材料の特長

AsahiKASEI

- ✓ CNF材は、ベンチマーク材(PA/CF)と比較して、**耐熱性と造形自由度・造形精度に加え、高い相関密着性で、実用物性(特にZ方向強度)に優れ**、且つ汎用の3Dプリンターに好適に用いることができるため、小lotな実用部品に対して幅広く使用いただくことができます。

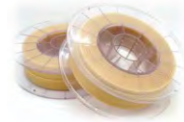


MATERIAL SECTOR

PA/CNF材料

CNF5~10%配合

表面状態◎
造形精度◎
相関密着◎



・0.2mmφ以上ノズル使用可能(精密造形可能)

PA6-CF①

CF20%配合

・表面のザラツキが著しく、
酷い毛羽立ちのような箇所が見られる
・造形時に糸引きが発生
・0.6mmφ以上ノズルが使用可能

PA6-CF②

CF15%配合

・層密着性が悪いためか、上面での
ラインのずれが大きい
・光沢があり、表面は比較的きれい
・0.4mmφ以上ノズルが使用可能

43

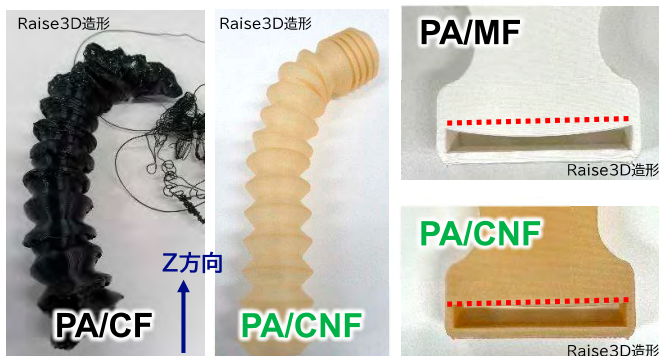
PA/CNFの3DP材料としての特長

AsahiKASEI

CNFのチキソトロピー性

→ノズル吐出後の速やかな固化・形状維持

→高造形安定性



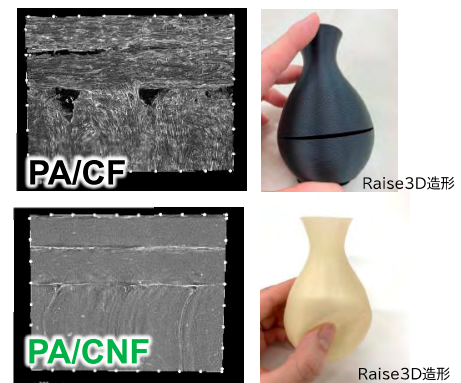
Z積層方向の造形安定性

ブリッジ部の造形安定性

CNFのチキソトロピー性

→ノズル吐出直後の高流動性

→高層間密着



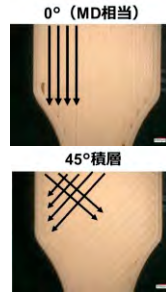
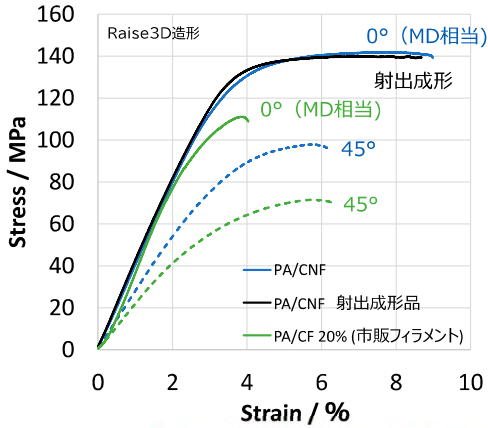
相関密着性と靱性

MATERIAL SECTOR

44

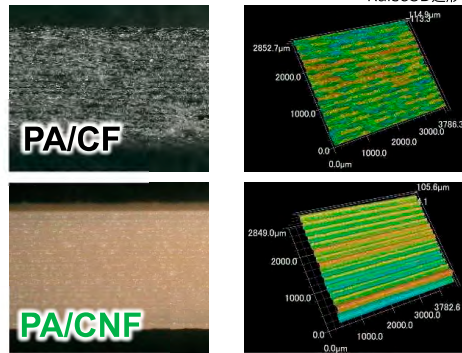
CNFの補強効果 + チキソトロピー性

→ 高密着 → 高強度



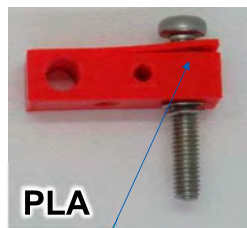
ナノファイバー

→ 高表面平滑性

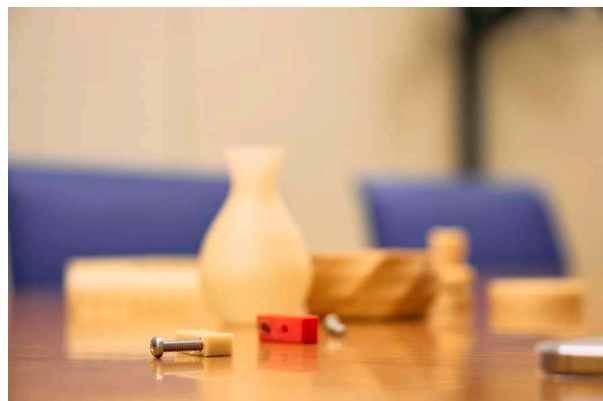


CNFの特性を活かし「思ったような形状が簡単に得られる」材料を提供し、FDM式3DP市場拡大を図る

PA/CNF材は良好にタップが切れ、ヘリサート挿入も問題なし。



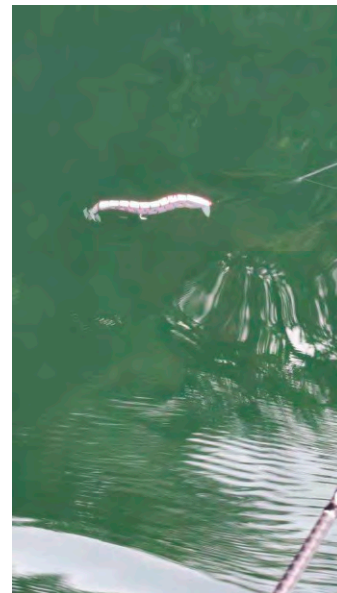
層間剥離



用途例 ルアー用途への展開（ジョイントを有する部品を一発成形）

AsahiKASEI

- ・オーバーハング部位が綺麗で感動。これで耐熱もあるのが嬉しい。
- ・ジョイント部関節部の動きが滑らかで◎
- ・使用時も水の侵入が無く、耐久性◎



MATERIAL SECTOR

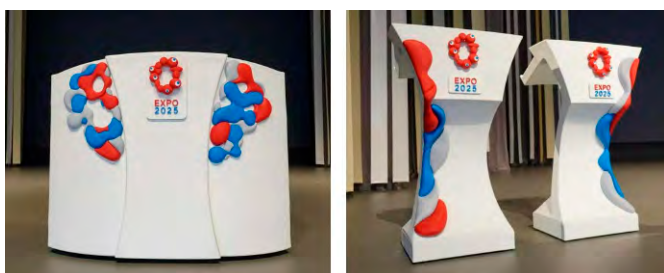
47

大阪・関西万博 演台に使用されました！

AsahiKASEI

万博会期中に使用する演台・司会者台を廃プラスチックで製作 | 有限会社スワニーのプレスリリース
<https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000014.000086650.html>

令和7年4月12日 大阪・関西万博開会式
 | 総理の一日 | 首相官邸ホームページ



材料となるPPバンドは、再び原料に戻すリベレットを株式会社TBM（本社：東京都千代田区）が行い、スワニー保有の大型のペレット押出式3Dプリンターを用いて製作を行いました。リサイクルPPペレットは、演台・司会者台ともそれぞれ50%以上（残りは、強度を向上しつつ形状を安定させる機能を持つフィラー材を含むコンポジット材料）を使用しました。また、大阪・関西万博公式キャラクター「ミヤクミヤク」とそれにインスパイアされたモチーフを取り入れた意匠部については、旭化成株式会社（本社：東京都千代田区）が製作した環境配慮型材料であるセルロースナノファイバーフィラメント材を用いて、3Dプリンターで出力しました。これにより、演台・司会者台全体が環境に配慮した材料で製作されました。

今回製作した演台・司会者台は、3月23日の大阪ヘルスケアパビリオン開館式、3月27日の警察と消防の専門部隊発足式で使用されました。万博開催期間中も様々な式典やイベントで使用される予定です。

写真の着色部は全てPA/CNFの3D造形品
 →塗装・マット仕上げ
 表面が良いので、塗装性も◎

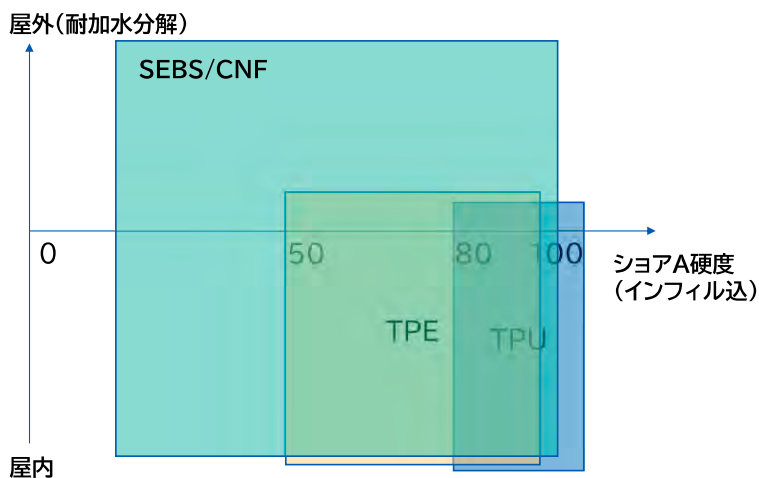
MATERIAL SECTOR

48

SEBS/CNF_3DPフィラメント材料(開発品)の紹介

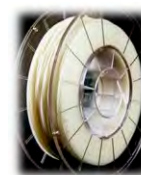
SEBS/CNF材料の特長

- ✓ CNF材は、ベンチマーク材(TPU)と比較して、易造形性を維持したまま低ショア硬度、且つ耐加水分解性(耐候性)に優れるため、屋内外問わず、軟質性が求められる部品に好適に用いることが可能になります。



SEBS-CNF

CNF5%_65A
 想定売値 ¥3万/kg
 低ショア硬度◎
 耐加水分解性◎



TPU

ポリウレタンエラストマー95A

- ・硬質エラストマー領域の主力商品
- ・耐加水分解性に難あり

TPE

ポリエステルエラストマー75A

- ・TPUよりも軟質系までラインナップあり
- ・耐加水分解性に難あり

軟質材フィラメントにおけるCNFの価値

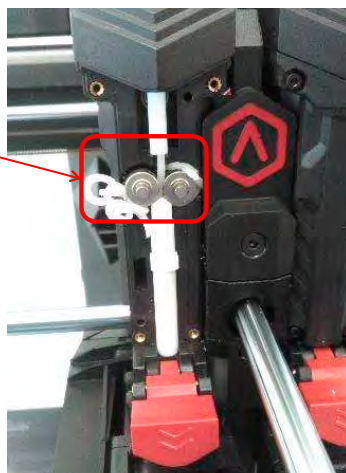
AsahiKASEI

CNFの少量添加が、SEBSフィラメント(軟質材)の3DP造形を可能にした。

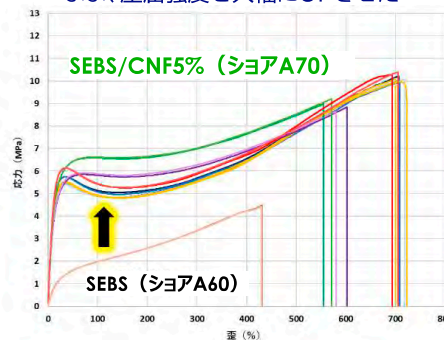
SEBSフィラメントでは繰り出し時に座屈が生じノズルにロードできない問題があった。



SEBS/CNF_1.75mmφフィラメントは、座屈せずに繰り出し、3DP造形に成功！
シヨアA70の軟質材料で初



CNF添加により初期弾性が大幅にUP
→ 材料の軟質性をある程度維持したまま、座屈強度を大幅にUPさせた



造形可能(SEBS/CNF) : (ノズルから樹脂が吐出されるために必要な力) < (フィラメントの座屈荷重)

造形不可(SEBS) : (ノズルから樹脂が吐出されるために必要な力) > (フィラメントの座屈荷重)

MATERIAL SECTOR

51

SEBS/CNFの3DP材料としての特長

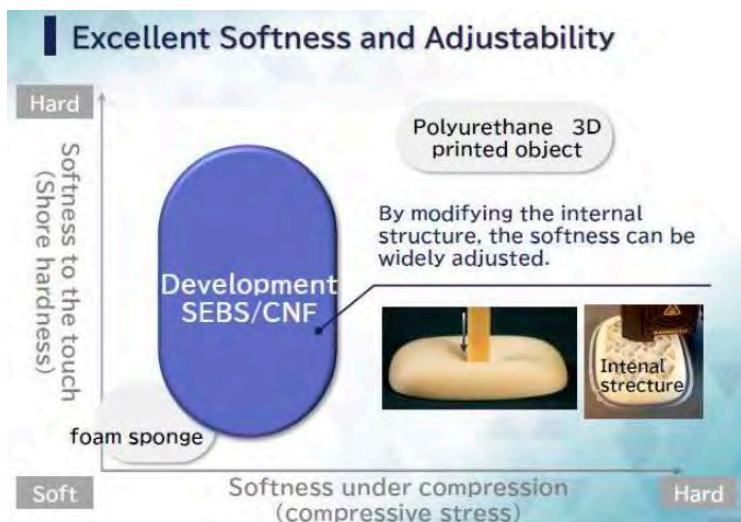
AsahiKASEI

| 特徴 | 試験方法 | SEBS/CNF | 軟質3DP材料(TPU) | 一般軟質材料 |
|--------|---------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|
| 収縮反り | 造形物を測定 | ◎ | × | — |
| 柔らかさ | シヨア硬度 | 20~70 インフィル構造込み | 70~90 インフィル構造込み | — |
| 柔らかさ | 25%圧縮荷重 | 65~650N インフィル構造込み | 1800~25000N インフィル構造込み | 30~200N (ウレタンフォーム) |
| 耐加水分解 | 30日間80℃の温水に浸漬 | ◎ 100%保持 | × | N.A. |
| 耐衝撃特性 | 緩衝材による試験 | 5.5J | N.A. | 0.6J (ぶちぶち) |
| 繰り返し圧縮 | 繰り返し圧縮試験B法での復元率(50%圧縮8万回) | 98% | N.A. | 95~97% (ウレタンフォーム) |

MATERIAL SECTOR

52

SEBS/CNF造形品は、ウレタンフォームに近い質感を有するため、義肢・装具用途に最適に用いることができる。



CNFコンポジット 3DPフィラメント材料(開発品)のサステナビリティについて

ご清聴、ありがとうございました。



環状超分子ポリマーの形成メカニズム

Formation Mechanism of Cyclic Supramolecular Polymers

杉安 和憲・野寺 裕貴・渡邊 雄一郎

Kazunori SUGIYASU, Yuki Nodera, Yuichiro Watanabe

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

Cyclic polymers are attractive synthetic targets in both polymer chemistry and supramolecular polymer chemistry; however, there is a gap between these two research fields in terms of the synthetic strategies involved, and achieving a commonality remains elusive. Herein, we describe the formation of two distinct types of cyclic supramolecular polymers (SPs) from structurally similar rosette-shaped molecules. The first SP (Type I) is characterized by a uniform diameter and circularity, whereas the other (Type II) has properties reminiscent of flexible cyclic covalent polymers. Remarkably, the only difference in the structures of the two monomers that form these completely distinct cyclic SPs is the absence (Type I) or presence (Type II) of hydrogen-bonding moieties. An all-atom molecular-dynamics simulation suggested that the Type II SP can adopt various ‘conformations’ due to the dynamic nature of its hydrogen bonds, thereby behaving like a flexible covalent polymer. Real-time high-speed atomic-force microscopy confirmed the presence of flexibility in the chains of the Type II SP on the observation timescale (several tens of seconds). Our results therefore highlight an example of a similarity between a covalent polymer and a noncovalent SP that should help to bridge the gap between these polymers, leading to new advanced materials.

1. はじめに

高分子の物性は、その一次構造のトポロジー、すなわち末端の数と分岐の数に大きく影響を受ける。環状高分子は末端も分岐も有さないため、高分子鎖末端の効果や、高分子鎖の絡み合いを示さない。その結果、流体力学半径や固有粘度が、線状高分子と比べて小さくなる。このような環状高分子特有の物性を活かして、薬物送達や表面改質などの応用研究も展開されている^{1,2)}。

近年、モノマー分子が水素結合のような非共有結合によって重合した『超分子ポリマー』が、新しいポリマーとして注目を集めている。この10年ほどの間に、超分子ポリマーの精密合成が大きく発展し、超分子ポリマーの長さの制御や、ブロック超分子ポリマーの合成が可能となった^{3,4)}。また、超分子ポリマーのトポロジー制御に関する研究も進展している。矢貝らは、独自に設計したバルビツール酸誘導体がファンデルワールス相互作用をドライブングフォースとして自己集合し、環状超分子ポリマーを形成することを報告している⁵⁻⁷⁾。興味深いことに、この環状超分子ポリマーは大きさと形状が均質で、真円に近い構造を有していた。矢貝らは、モノマー分子が一定の角度でずれながら集積することで内在性の曲率 (“Intrinsic Curvature”) を有するポリマー鎖を形成し、これが最終的に環化すると結論づけている。実際に、モノマーの分子構造を変えた場合に環化には適さない曲率が生じ、環状ではなくコイル状の超分子ポリマーが得られている。矢貝らによる系統的な研究の他にも散発的に環状超分子ポリマーが報告されているものの、超分子ポリマーの環化のメカニズムは未だ完全には解明されていない。

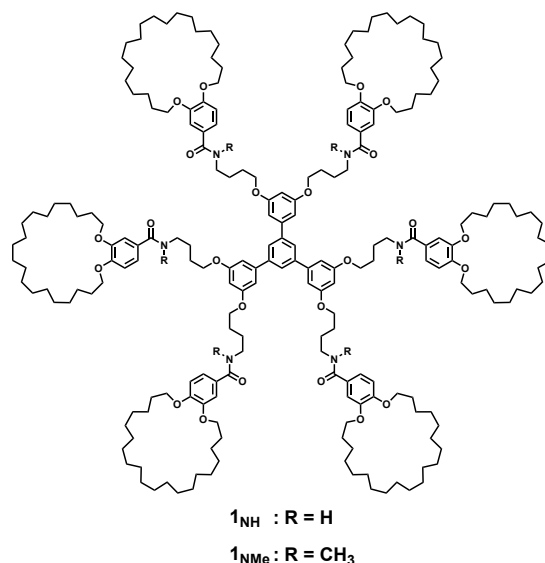


図1. 本研究で用いたモノマー分子の構造：1_{NMe}と1_{NH}

われわれは、新しく設計した2つのモノマー分子(図1)が環状超分子ポリマーを形成することを見出した。興味深いことに、これら2つのモノマー分子の構造は非常に類似しているにもかかわらず、得られる環状超分子ポリマーの構造が大きく異なっていた。多角的な実験(特に高速原子間力顕微鏡観察)と分子動力学シミュレーションから、それぞれの超分子ポリマーの環化メカニズムを明らかにした⁸⁾。

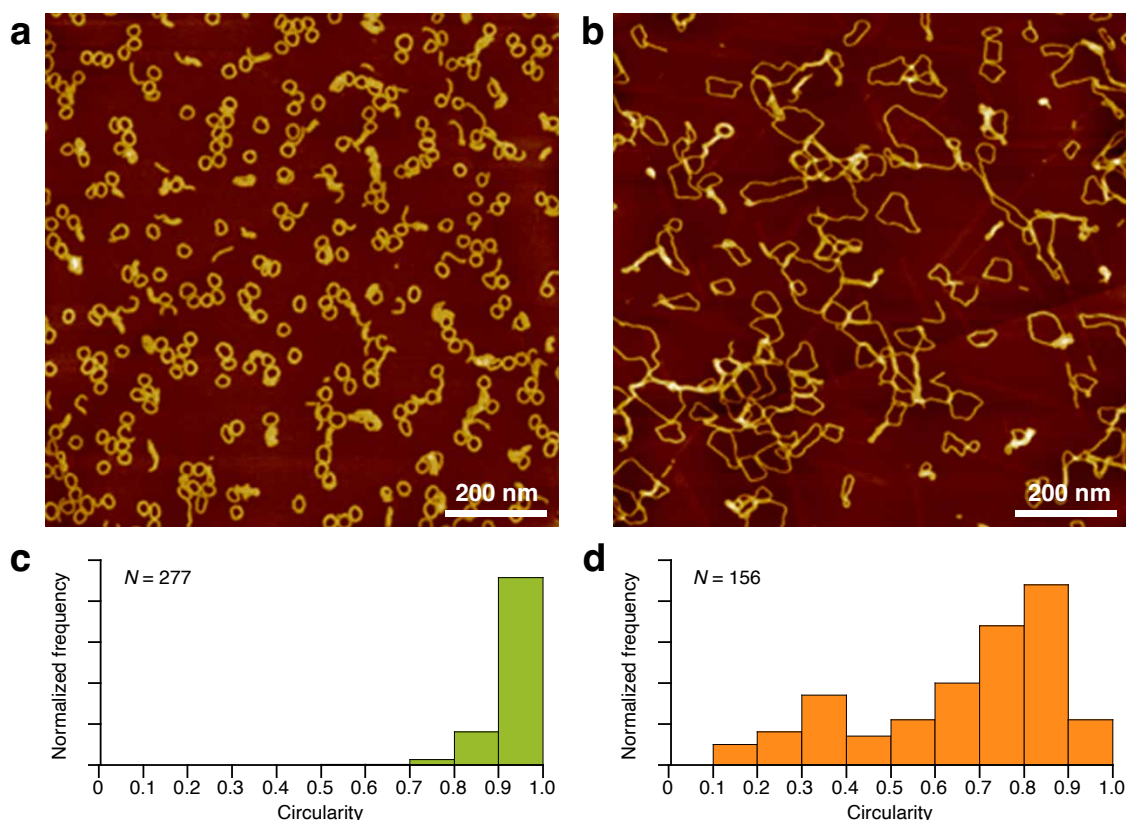


図2. (a,b) 環状超分子ポリマーの原子間力顕微鏡像. (c,d) 環状超分子ポリマーの真円度のヒストグラム: (a,c) と (b,d) はそれぞれ**1NMe**と**1NH**の結果。

2. 結果および考察

本研究で用いたモノマー分子の構造を図1に示す。**1NMe**と**1NH**は、いずれもトリフェニルベンゼンを中心骨格とした円盤状の分子である。トリフェニルベンゼンからアミド結合を介して、溶解性を高めるためのアルキル基が修飾されている。**1NH**のアミド結合は、モノマー分子間で水素結合することが可能であり、超分子重合のドライビングフォースとして働くことを期待した。一方、**1NMe**のアミド結合はメチル化されており、水素結合することができない。したがって、**1NMe**の超分子重合の主なドライビングフォースは、ファンデルワールス相互作用である。

1NMeあるいは**1NH**を脂肪族系の有機溶媒(メチルシクロヘキサン: MCH)に加熱溶解し、その溶液を放冷した後に高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上にスピコートし、原子間力顕微鏡(AFM)によって観察した。その結果、**1NMe**と**1NH**のいずれもが、環状超分子ポリマーを形成することを見出した(図2 a,b)。

非常に興味深いことに、これらのモノマーが形成した環状超分子ポリマーの構造的な特徴が大きく異なっていた。**1NMe**から形成される環状超分子ポリマーは、真円に近く($C = 0.93 \pm 0.05$: C は真円度、図2c)、またその大きさが揃っていた。高分子の分子量分布を評価する指標にならって、

環状超分子ポリマーの重量平均周長と数平均周長の比(P_w/P_n とする: P はPerimeter)を求めたところ、**1NMe**のそれは1.01であり、周長の分布が極めて狭いことが示された。このような特徴は、矢貝らによって報告されている環状超分子ポリマーの特徴と類似している。矢貝らのバルビツール酸誘導体をベースとしたモノマー分子と今回用いた**1NMe**は、いずれも円盤状の形状であり、ファンデルワールス相互作用をドライビングフォースとして自己集合するという点でも共通している。このことから、**1NMe**も矢貝らによって提案されている“*Intrinsic Curvature*”を伴って環化したものと考えられる。

一方、**1NH**が形成した環状超分子ポリマーは、**1NMe**のそれとは明らかに異なっていた: $C = 0.66 \pm 0.21$, $P_w/P_n = 1.32$ (図2d)。AFMで観察された構造は、プラスミドDNAなどの環状の共有結合性高分子の構造と類似して形状が定まっておらず、曲率も多様であった。AFM画像からは、**1NH**の超分子ポリマーの主鎖が柔軟性に富んでいることが見て取れる。そこで、画像解析ソフト(*Easyworm*)を用いて、**1NH**の超分子ポリマーの持続長を算出した⁹⁻¹¹⁾。得られた値は 10.1 ± 0.1 nmであり、一般的な超分子ポリマーの持続長(数 μ m)と比較して著しく小さかった¹²⁾。

1_{NH}の超分子ポリマーの小さな持続長の起源を明らかにするために、分子動力学シミュレーションを行った(図3 a)。非常に興味深いことに、**1_{NH}**の6箇所のアミド結合のうち、平均で4.8個だけが水素結合していることがわかった(図3 b)。また、この水素結合の数は、シミュレーションの時間内において約4.4個から5.1個の範囲で揺らいでいた(図3 c)。すなわち、**1_{NH}**の超分子ポリマーの主鎖に沿って形成されている水素結合は、結合と解離を動的に繰り返している。このような動的挙動によって、主鎖内の変形に伴う応力を緩和することができ、結果として多様な曲率が許容されているものと考えられる。

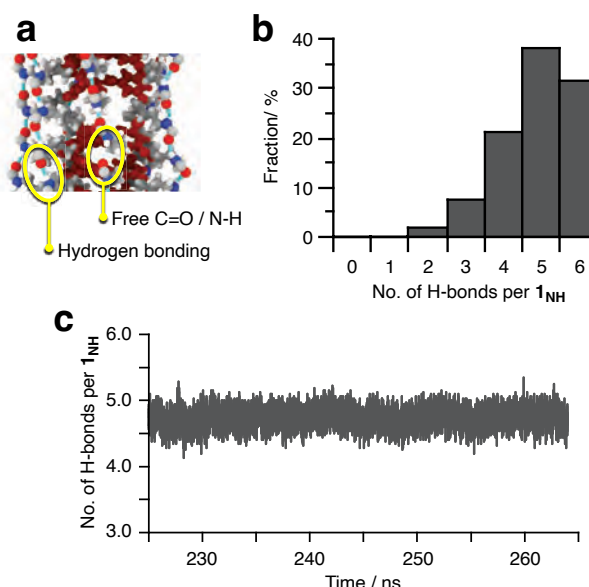


図3. (a) 分子動力学シミュレーション. (b) モノマー1分子あたりの水素結合の数. (c) 水素結合数の時間変化.

1_{NH}および**1_{NH}**の環状超分子ポリマーの動的な特性を評価するために、高速AFM観察を行った¹³⁾。基盤にはHOPGを用い、MCH液滴中の環状超分子ポリマーを観察した。

高速AFMは、0.5秒ごとに1フレーム撮影し、各フレームでの環状超分子ポリマーの真円度の時間変化をプロットした(図4 b,c)。**1_{NH}**の超分子ポリマーは、観察時間内(数十秒程度)においてほぼ一定の真円度を保っており、その構造が静的であることが明らかとなった。一方、**1_{NH}**の環状超分子ポリマーの真円度は時間経過に伴って大きく揺らいでいることがわかった(図4 c)。この結果は、**1_{NH}**の超分子ポリマーの主鎖が柔軟であることを示しており、先に述べた分子動力学シミュレーションの結果と一致する。

AFM観察では、探針から加えられる力の影響を原理的に無視できない。一方で、この特徴を逆手に取ることで、観察対象の機械的な安定性を評価することができる。**1_{NMe}**の環状超分子ポリマーを高倍率で観察したところ分解した。探針から加わる力が強まったためと考えられる。**1_{NMe}**はファンデルワールス相互作用によって緩く会合しており、機械的な安定性に乏しいことがわかる。一方、**1_{NH}**の環状超分子ポリマーは、高倍率で観察しても分解することがなかった。主鎖に沿って複数の水素結合が働いているために、超分子ポリマーの主鎖が安定化されていると考えられる。

高速AFMの観察中、狙った位置に局所的に力を加えることができる¹⁴⁾。この技術を利用して、**1_{NH}**の環状超分子ポリマーを機械的に分断した。非常に興味深いことに、分断されて生じた超分子ポリマーの末端で解重合は起こらず、線状となった超分子ポリマーがしなるように運動した。非常に興味深いことに、その後、末端同士が再結合し、環状構造が回復した(図5)。この結果より、**1_{NH}**の超分子ポリマーの主鎖はしなやかであり、またその末端は高い“反応性”を有していることがわかる。

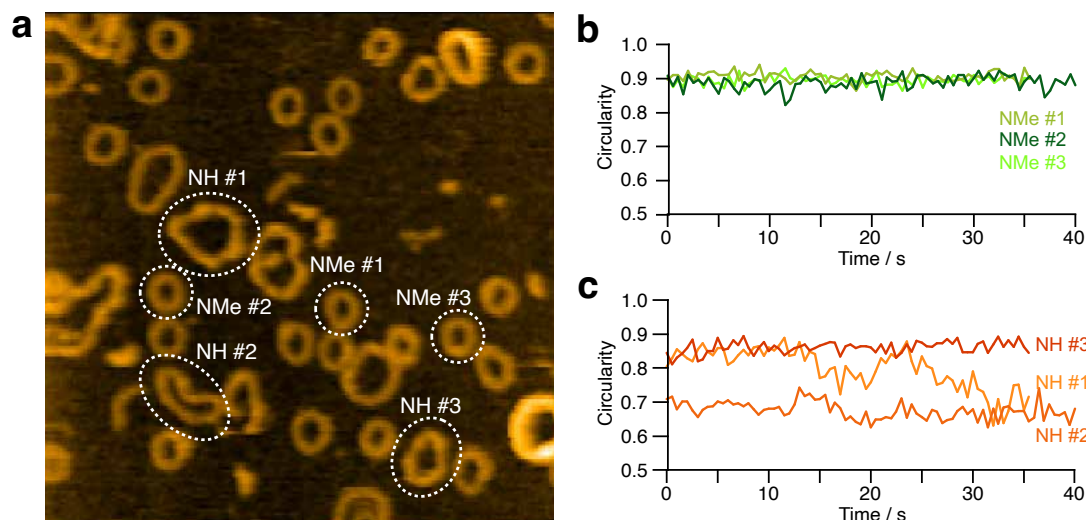


図4. (a) 環状超分子ポリマーの高速AFM像. **1_{NMe}** (b) および**1_{NH}** (c) から形成される環状超分子ポリマーの真円度 (C) の時間変化.

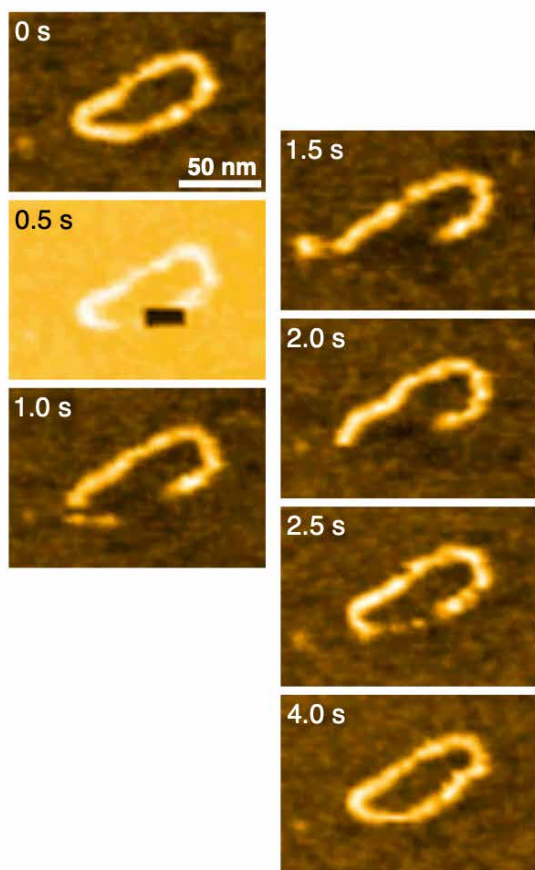


図5. 1_{NH} の環状超分子ポリマーの高速AFM像。環状超分子ポリマーをAFMの探針で分断したところ（0.5秒の画像）、一度は開環した超分子ポリマーが、再び環化した（4.0秒の画像）。

3. 結言

円盤状のモノマー分子から形成される超分子ポリマーが環化することを見出した。興味深いことに、分子構造が似た2種類のモノマー分子が、全く異なる環状超分子ポリマーを形成した。水素結合能を持たない 1_{NMe} は、ファンデルワールス相互作用をドライビングフォースとして緩く自己集合する。矢貝らによって提案されている“*Intrinsic curvature*”を伴って、一定の曲率を維持しながら重合し、最終的に環化していると考えられる。一方、水素結合をドライビングフォースとして重合する 1_{NH} は、曲率やサイズが不定の環状超分子ポリマーを形成した。画像解析から求めた超分子ポリマーの持続長は一般的な超分子ポリマーのそれに比較して著しく小さい値を示し、主鎖の柔軟性の高さが示された。実際に、高速AFM観察では、 1_{NH} の環状超分子ポリマーの形状がダイナミックに揺らいでいる様子が観察された。分子動力学シミュレーションの結果、水素結合が、動的に形成と解離を繰り返していることが明らかとなった。このような動的挙動によって、ポリマー鎖に柔軟性が付与されているものと推察される。

1_{NH} が形成した環状超分子ポリマーは、共有結合で形成される環状高分子と似ており、超分子ポリマーと高分子との類似点を示した好事例であると言える。今後、超分子ポリマーと高分子の類似点や相違点をより明確にすることによって、超分子ポリマーを用いた新材料創出が可能になると期待される。

謝辞

本研究の一部は、CREST『分解と安定化』（JPMJCR23L2）ACT-X『トランススケール』（JPMJAX23DM）、科学研究費補助金（JP22H02134; JP23K17941; JP24H01712; JP23K13809）村田学術振興・教育財団、三菱財団、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) F. M. Haque, S. M. Grayson, *Nat. Chem.* **12**, 433–444 (2020).
- 2) C. Chen, T. Weil, *Nanoscale Horiz.* **7**, 1121–1135 (2022).
- 3) S. Ogi, K. Sugiyasu, S. Manna, S. Samitsu, M. Takeuchi, *Nature Chem.* **6**, 188–195 (2014).
- 4) S.-H. Jung, D. Bochicchio, G. M. Pavan, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 10570–10577 (2018).
- 5) S. Yagai, Y. Kitamoto, S. Datta, B. Adhikari, *Acc. Chem. Res.* **52**, 1325–1335 (2019).
- 6) S. Datta, S. Takahashi, S. Yagai, *Acc. Mater. Res.* **3**, 259–271 (2022).
- 7) S. Yagai, Y. Goto, T. Karatsu, A. Kitamura, Y. Kikkawa, *Chem. Eur. J.* **17**, 13657–13660 (2011).
- 8) G. Lamour, J. B. Kirkegaard, H. Li, T. P. Knowles, J. Gsponer, *Source Code Biol. Med.* **9**, 16 (2014).
- 9) V. S. Talens, J. Davis, C.-H. Wu, Z. Wen, F. Lauria, K. B. S. S. Gupta, R. Rudge, M. Boraghi, A. Hagemeyer, T. T. Trinh, P. Englebienne, I. K. Voets, J. I. Wu, R. E. Kiełtyka, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 19907–19916 (2020).
- 10) T. Christoff-Tempesta, Y. Cho, D.-Y. Kim, M. Geri, G. Lamour, A. J. Lew, X. Zuo, W. R. Lindemann, J. H. Ortony, *Nat. Nanotechnol.* **16**, 447–454 (2021).
- 11) T. Shimada, Y. Watanabe, T. Kajitani, M. Takeuchi, Y. Wakayama, K. Sugiyasu, *Chem. Sci.* **14**, 822–826 (2023).
- 12) T. Ando, T. Uchihashi, S. Scheuring, *Chem. Rev.* **114**, 3120–3188 (2014).
- 13) T. Fukui, T. Uchihashi, N. Sasaki, H. Watanabe, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **57**, 15465–15470 (2018).

ラジカル共重合と後変換による分解可能な配列制御高分子の合成

Synthesis of Degradable Sequence-Controlled Polymers via Radical Copolymerization and Post-Polymerization Modification

大内 誠・黒田 啓太

Makoto OUCHI, Keita Kuroda

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

Using monomers designed to enable post-polymerization functional group transformation, we further controlled alternating chain growth and isomerization reactions during polymerization to synthesize polymers in which ether linkages and ketone carbonyl groups, serving as triggers for degradation, are periodically incorporated into the polymer backbone, and we successfully demonstrated their degradation. In general, polymers obtained via addition polymerization possess backbones composed exclusively of carbon-carbon bonds; however, by integrating the reactions discovered in this study into the polymerization process, we succeeded in the precise introduction of degradable trigger linkages into the polymer backbone.

1. 安定性と分解性を両立する高分子材料に向けた分子設計

炭素-炭素二重結合を有する化合物をモノマーとする付加重合で得られる高分子（ビニルポリマー）は炭素-炭素結合が繋がった構造を有しており。炭素-炭素結合は頑丈な結合であるため、ビニルポリマーは安定性にすぐれているが、難分解性であるために環境に流出すると分解されずに蓄積してしまう。この問題を解決するために、安定性と分解性というトレードオフの関係にある特性を両立するための高分子設計が注目され、研究が活発化している。

我々はラジカル重合に対して、重合後に得られる高分子の官能基が変換できるように設計したモノマーを用い、さらに重合中の共重合選択性・異性化反応を制御し、分解のトリガー（起点）となる官能基を組み込んだ高分子の合成を検討してきた。また、こうして得られた高分子に対して、安定性を損なわずに分解性を付与するための分子設計を検討してきたので、その事例を述べる。

2. 異性化を伴う交互共重合制御によるエーテルを周期的に有するポリマーの合成

ラジカル種がビニル基に反応して生成するラジカル種が側鎖置換基によってそれほど安定化されず、単独重合性が乏しいモノマーに対し、その側鎖の適当な位置により安定なラジカル種を与える置換基があると、ビニル基に付加した後の炭素ラジカル種は側鎖と反応し異性化重合が進行する。例えば、側鎖にシアノ基を有するビニルエーテルのラジカル重合では、ビニルエーテルラジカル種はシアノ基に隣接する炭素から水素を引き抜き、エーテルが主鎖に組み込まれたポリマーを与えることが知られている（図1）¹⁾。このような異性化重合の研究が近年活発化し、これによって分解性を示す高分子の合成へ展開する研究が注目され始めている²⁻³⁾。

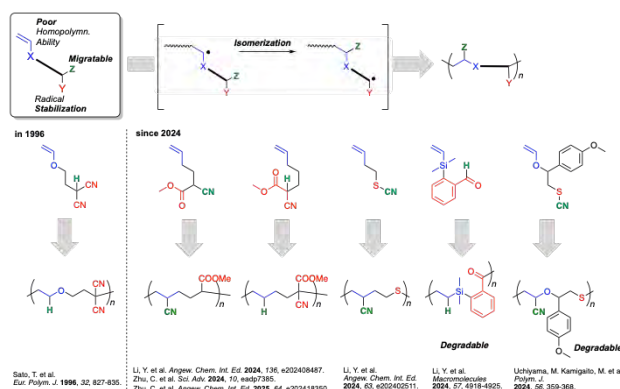


Fig.1. Examples of isomerization radical polymerization.

これまでの異性化重合は一つのモノマーを用い、自身の側鎖に異性化するものが多かった。高分子の機能化には複数の官能基を導入できる共重合が求められる。さらに配列が制御された共重合でこのような異性化が起こると、分解の起点となるトリガーが周期的に導入され、分解が効率良く起こる可能性がある。そこで我々はベンジルビニルエーテルに着目した。ビニルエーテルは単独重合性に乏しいものの、ラジカル重合において電子不足モノマーを組み合わせると交互共重合が起こりポリマーを与える。また、ベンジル側鎖はスチレンの成長種様のラジカル種を与える側鎖であり、異性化が期待できる。そこで、ベンジルビニルエーテル（BnVE）に対し、交互共重合が期待できる電子不足モノマーであり、側鎖を重合後に変換できるペンタフルオロフェニルアクリレート（PFA）を組み合わせたラジカル共重合を検討した（図2）⁴⁾。

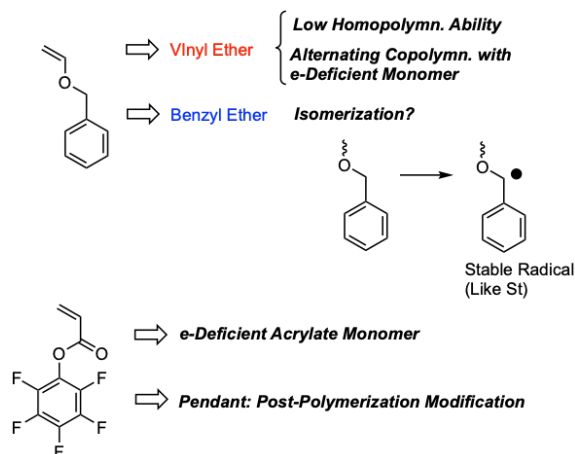


Fig.2. Characters of BnVE and PFA as monomers.

トルエン中、v-70を開始剤として用い、30°CでBnVEとPFAの1:1ラジカル共重合を行った。その共重合挙動を側鎖がアルキル基のビニルエーテル [n-ブチルビニルエーテル (NBVE), iso-ブチルビニルエーテル (IBVE)], あるいは電子吸引性基を有さないメチルメチルアクリレート (MA) らを用いた共重合と比較した。その結果、MAとIBVEと組み合わせると共重合が進行するのに対し、MAにBnVEを組み合わせても共重合はほとんど進行しなかった。しかし、BnVEとPFAの共重合は円滑に進行した。また、モノマーの消費は1:1ではなく、2:1となり、重合中に消費されたBnVEの割合は全体の33%となった。この挙動はNBVEとPFAの組み合わせとは異なり、この場合はNBVEの消費割合は約40%となった (図3)。

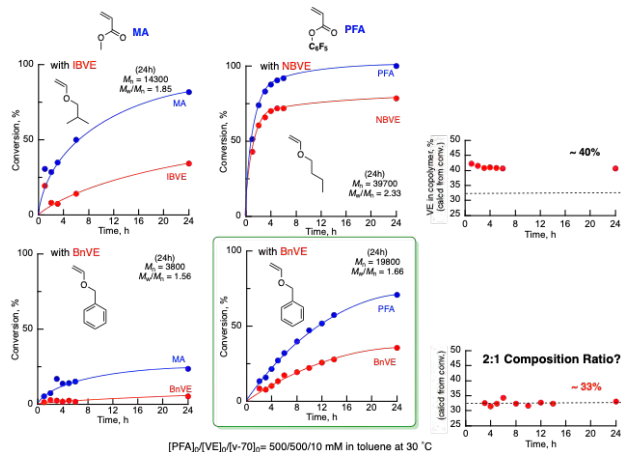


Fig.3. 1:1 Radical copolymerization of PFA with BnVE and comparison with copolymerizations of related monomers.

2:1の比で消費されるということは、AABと周期的にモノマーが消費されている可能性がある。その可能性を調べるために、モノマー反応性比を算出した (図4)。末端モデルで算出すると $r_1 = 0.51$, $r_2 = 0$ (M_1 : PFA, M_2 : BnVE) となり、PFAラジカル種はPFAと反応する可能性があるが、

BnVEラジカル種はBnVEとは反応せず、PFAと選択的に反応することがわかった。次に前末端モデルで計算すると、 $r_{11} = 0.027$, $r_{21} = 65.50$ となった。この値から、PFAラジカル種はPFAと反応するものの、連続して3回は反応せず、また前末端にBnVEがあるPFAラジカル種は次にBnVEと反応せずにPFA選択的に反応することがわかった。すなわち、消費挙動としてはPFA, PFA, BnVEと周期的に導入されていることが明らかになった。

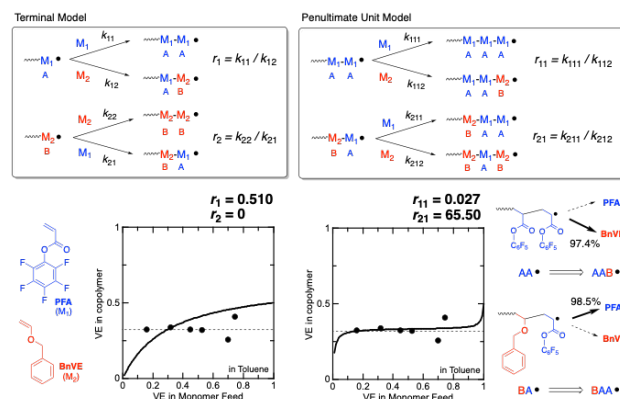


Fig.4. Calculation of reactivity ratios for radical polymerization of PFA (M_1) with BnVE (M_2) with terminal model and penultimate unit model.

PFA (M_1) とNBVE (M_2) の組み合わせで前末端モデルから反応性比を算出すると、 $r_{11} = 390.8$, $r_{21} = 0$ となり、ビニルエーテルの側鎖がベンジル基になることで異常反応性比となっていることがわかった。異性化が起こって、ラジカル種の性質が大きく変わっていることが示唆された。次に得られたポリマーの構造を¹H NMRで解析した (図5)。その結果、ベンゼン環の水素 (a) に由来するピーク7.0-7.6ppmに現れるシグナルとベンジルエーテルの側鎖の酸素に隣接するメチレン水素 (b) に由来する4.3-4.8ppmに現れるシグナルの面積比が5.0:1.1となり、そのまま側鎖に導入されたときのプロトンの数比5:2とは異なった。また、塩基触媒 (DBU) 存在下で過剰のメタノールと反応させることでPFA側鎖をメチルエステルに変換したところ、メチルエステルプロトンに由来するピークが二種類出現した。

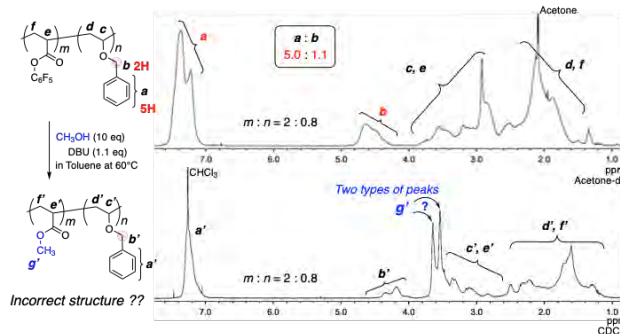


Fig.5. Structural analysis of polymers by ¹H NMR.

ベンジルエーテル側鎖のプロトンの数が減少していることから、共重合中にこのプロトンを引き抜き、スチレン成長種に似たラジカル種が生成していることが示唆される。異性化が起こらずにAAB消費されてできる構造 (Type-I), PFAラジカル種が前末端のBnVE側鎖に異性化し、求電子性のPFAラジカル種から求核性のスチレン成長種様のラジカルに極性変換 (Umpolung) 異性化してできる構造 (Type-II), BnVEラジカル種がユニット分子内で異性化してできる構造 (Type-III) を想定し (図6), 2次元NMRによって構造を解析した。

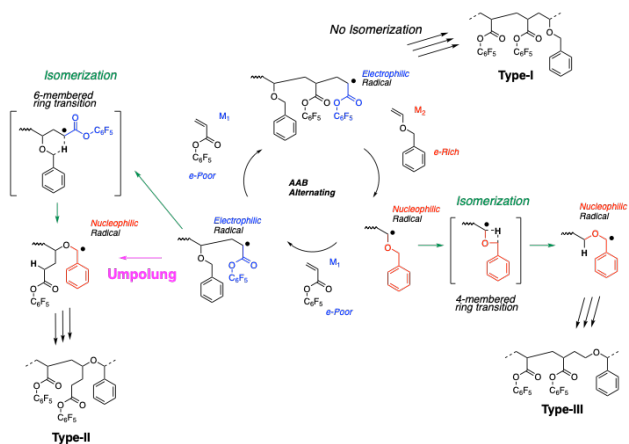


Fig.6. Possible repeating units (Type-I, II, III) via AAB-type radical alternating copolymerization of PFA with BnVE.

その結果、異性化が起こっていないType-Iの構造に由来するピークはメチレン炭素Bに基づく¹³C ピークとそれと相関するメチレン水素bに基づく¹H ピーク, また、Type-IIに特徴的なメチン炭素C, Dとそれと相関するメチレン水素c, dに基づく¹H ピークを同定することができた (図7)。Type-IIIの構造によるピークは観測されず, Type-IとType-IIが混ざっており, 主構造はType-IIであることがわかった。モノマー濃度を250 mMまで薄くすると, これでも重合は進行し, Type-IIの割合が99%以上のポリマーが生成することがわかった。

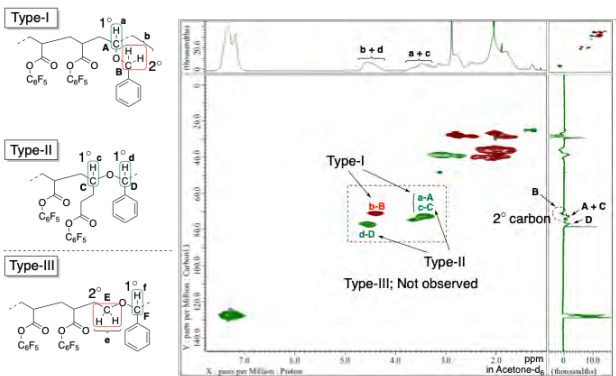
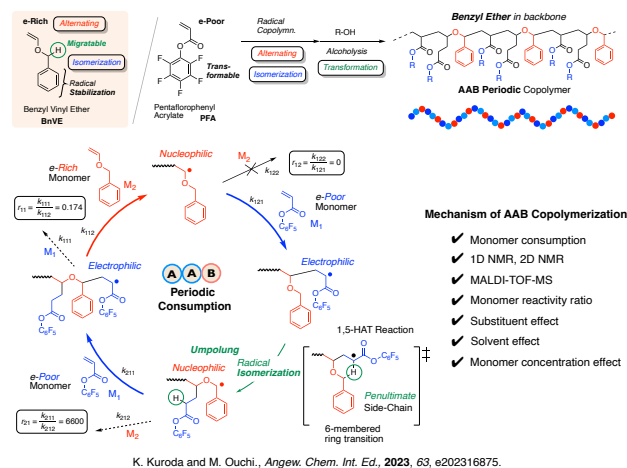


Fig.7. Structural analysis of obtained copolymer by ¹³C-¹H 2D NMR.

PFAとBnVEの異性化共重合をまとめると図8のようになる。求核性のBnVEラジカルはBnVEには付加せず, 電子不足モノマーであるPFAモノマーに付加する。ここで, 一般的なアルキルビニルエーテルを用いると求電子性のPFAラジカルは電子豊富モノマーであるビニルエーテルに付加するが, BnVEを用いた場合はPFAラジカルは前末端のBnVEから水素を引き抜き, 求核性のベンジルラジカル種に異性化する。この全末端基に異性化することで求電子性から求核性に極性変換されるために, 次のモノマーの選択性が変化し, 電子不足モノマーであるPFAモノマーへの付加が優先して起こる。こうして, 前末端異性化によってモノマー消費挙動はAAB周期となり, ベンジルエーテル結合が主鎖に周期的に組み込まれたポリマーが得られる。ペンタフルオロエステルはアルコール (R-OH) によって置換可能であり, R基をポリマーに導入できるために, 物性の調整も可能である



K. Kuroda and M. Ouchi., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 63, e202316875.

Fig.8. AAB-type radical alternating copolymerization of PFA with BnVE and subsequent alcoholysis transformation.

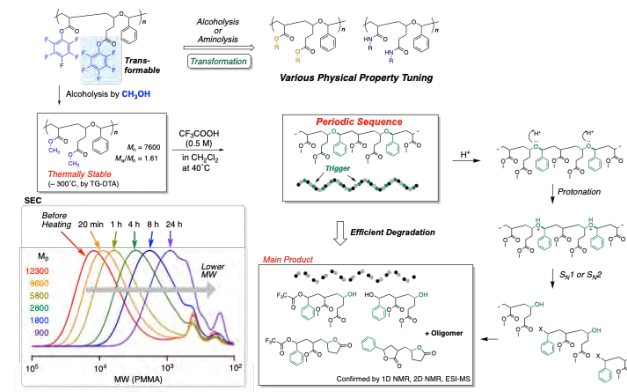


Fig.9. Acid degradation of polymers after transformation with methanol.

メタノールで変換して得られるポリマーの塩化メチレン溶液にトリフルオロ酢酸を加えて放置すると, ポリマー

の分子量は時間とともに減少し、分解することがわかった (図9)。このポリマーはTG-DTA測定から300°Cまで加熱しても分解しないことがわかっており、安定性と分解性のある程度両立できることがわかった。

3. シリルエーテル側鎖を有するジエンを用いた交互共重合と重合後変換によるケトンを経期的に有するポリマーの合成

ケトン化合物に光を当てるとピラジカル中間体を経て結合開裂反応が起こる。このような光反応はノリッシュ反応と呼ばれ、ポリマーにカルボニル基を導入することができれば、光で分解可能な高分子となることが期待される。付加重合で主鎖にケトンを導入するために、ビニルモノマーとシリルエーテルを側鎖に有するブタジエン誘導体を交互共重合させ、ジエンの付加を1,4付加に制御できれば、得られるポリマーのシリルエーテルを脱保護することで、ケトンが周期的に入ったポリマーを合成できる (図10)。そこでシリルエーテルとメトキシ基を側鎖に有するブタジエン (SBD) に着目し、この電子豊富モノマーとの交互共重合、アミンによる側鎖変換、シリル基の脱保護によって、アクリルアミド、ケトン、ビニルエーテルが周期的に導入された共重合体の合成と、その光分解挙動について調べた⁵⁾。

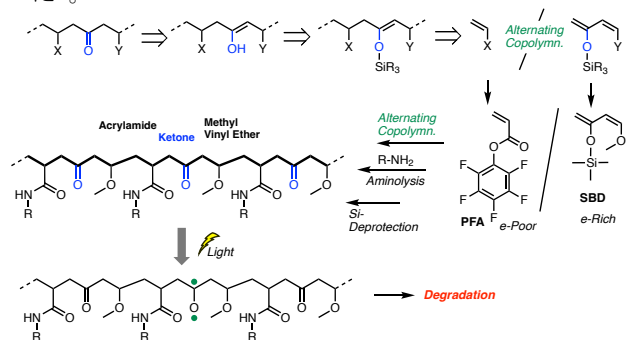


Fig.10. Synthesis of sequence-controlled polymers periodically bearing ketone units via alternating radical copolymerization of PFA with SBD and transformation and the light degradation.

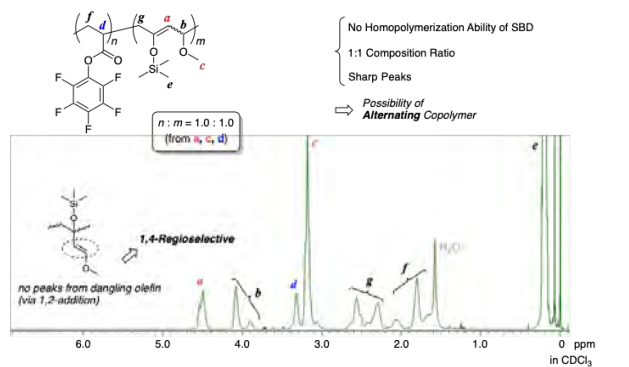


Fig.11. Structural analysis of the copolymer of PFA and SBD by ¹H NMR.

PFAとSBDのラジカル共重合はDiels Alder反応を伴うものの、等速消費で進行し、共重合体を与えた。SBDは単独重合性がないこと、生成ポリマーの構造を解析するとピークの面積比から組成比は1:1であること、ピークがシャープであることから、交互配列が示唆された。また、1,2付加で生成する側鎖にビニル基がぶら下がった構造は見られなかった (図11)。また、2次元NMRやモノマー反応性比からも交互配列を有していることがわかった。

生成ポリマーのPFA側鎖のアミノリシス反応、シリルエーテル側鎖のシリル脱保護反応を検討した。CsFを用いてシリルエーテル側鎖のシリル脱保護反応を先に行うと、生成するエノールエーテルアニオンが隣接するPFAユニットに反応し環化ユニットを生成することがわかった (図12)。また、アミンを添加してアミノリシス反応を先に行うと、シリル脱保護も同時に起こり、先に脱保護で生成したケトンにアルドール反応することがわかった。そこで、求核性の低いアルコールとしてバルキーなtert-ブタノール (TBOH) を添加して、アミノリシス反応を行うと、生成するエノールエーテルアニオンはTBOHと反応してケトンへの変換が制御できることがわかった。

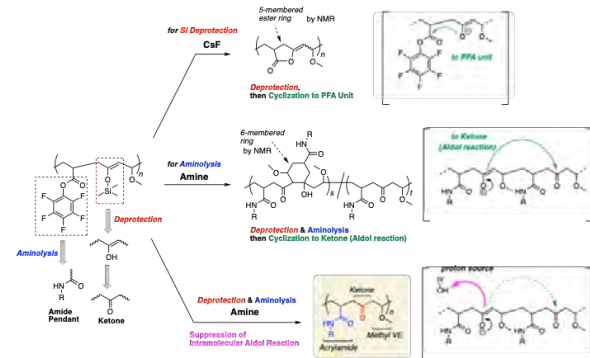


Fig.12. Control of aminolysis transformation for PFA units and deprotection of silyl group.

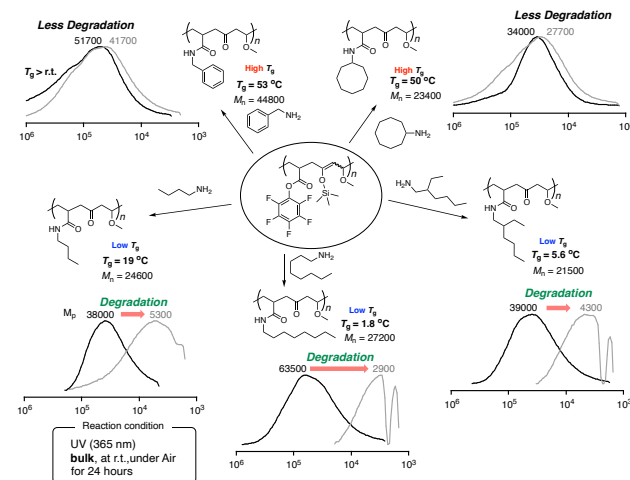


Fig.13. Transformation with amine compounds and light degradation of the resultant copolymers by UV (365 nm).

このTBOHを用いる反応条件により、様々なアミンを反応させて、アクリルアミド、ケトン、ビニルエーテルが周期的に導入された共重合体の合成に成功した（図13）。アミンの置換基によってガラス転移温度が変化し、側鎖置換基によって物性をコントロール可能であった。得られたポリマーのバルクサンプルに対し、室温でUV光（365 nm）の照射すると、ガラス転移温度が室温より低いポリマーは分解し、室温より高いポリマーは分解しなかった。UVの照射でケトンのノリッシュ反応が起こり、高分子鎖が運動できるとラジカル種が主鎖に移動して分解したと考えられる。また分解性に関わらず、これらポリマーは十分な熱安定性を有していた。

4. まとめ

重合後に得られる高分子の官能基変換が可能となるように設計したモノマーを用い、さらに重合過程における交互成長および異性化反応を精密に制御することで、分解のトリガー（起点）となるエーテル結合やケトンカルボニル結合を主鎖中に周期的に組み込んだ高分子の合成、ならびにそれらの分解を達成した。一般に、付加重合によって得られる高分子の主鎖は炭素-炭素結合に限られるが、本研究で見出した反応を重合プロセスに組み込むことで、分解のトリガーとなる結合を主鎖中に精密に導入することに成功した。

参考文献

- 1) Sato, T.; Nakagawa, Y.; Kawachi, T.; Seno, M. Radical polymerization of 3,3-dicyanopropyl vinyl ether via an addition-abstraction mechanism. *Eur. Polym. J.* **1996**, *32* (7), 827-835.
- 2) Chen, Y.; Yue, C.; An, B.; Liu, S.; Zhou, L.; Ji, C.-L.; Li, Y. Six Atom Elongated Radical Polymerization Enabled by 1,5-Hydrogen Atom Transfer. *Macromolecules* **2024**, *57* (10), 4918-4925.
- 3) Uchiyama, M.; Imai, M.; Kamigaito, M. Synthesis of degradable polymers via 1,5-shift radical isomerization polymerization of vinyl ether derivatives with a cleavable bond. *Polym. J.* **2024**, *56* (4), 359-368.
- 4) Kuroda, K.; Ouchi, M. Umpolung Isomerization in Radical Copolymerization of Benzyl Vinyl Ether with Pentafluorophenylacrylate Leading to Degradable AAB Periodic Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63* (1), e202316875.
- 5) Kuroda, K.; Ouchi, M. Introduction of Periodic Ketone Units on Vinyl Polymers via a Radical Alternating Copolymerization and Postpolymerization Modification: Sequence-Oriented Photodegradation in the Bulk State. *J.*

メカノケミカル反応を基盤とした無機元素の新奇リサイクル法の開発

Development of New Recycling Systems for Inorganic Elements Based on Mechanochemical Reactions

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

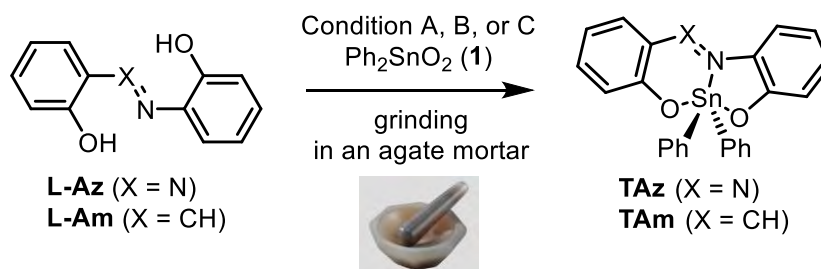
Rare metals are indispensable for high-tech industries, whereas their uneven distribution and limited reserves have led to a serious depletion of the resources. Among rare metals, tin is used in many devices as a transparent conducting film (ITO, indium tin oxide), and the recovery of tin from its waste has been still desired. Conventionally, although various recovery techniques have been proposed, simpler and lower-cost recovery methods are required. From these backgrounds, we focused our attention on solid-state mechanochemical reactions. These reactions are synthetic methods that minimize the use of solvents, and efficient solvent-free reactions are achieved by the strong mechanical stirring of a ball mill. Moreover, mechanochemical synthesis can be classified as a chemical reaction without solvents and has attracted much attention as a powerful tool in green chemistry. Herein, we explain fundamental mechanochemical reactions for preparing the hypervalent tin complex with O,N,O-tricoordinated ligands. We demonstrate solvent- and catalyst-free mechanochemical synthesis of hypervalent tin(IV) compounds with azo/azomethine tridentate ligands and organotin(IV) oxide by manual grinding in an agate mortar. FT-IR spectra indicate that 41~82% of the ligands can be converted to the hypervalent tin compounds depending on the reaction conditions. The resulting products exhibit solid-state emission in the yellow to deep-red region without purification. In this manuscript, systematic studies for evaluating influence of reaction conditions on production yields and optical properties have been examined.

1. 緒言

固体状態でのメカノケミカル反応は、溶液反応に比べて有機溶媒を大幅に削減できる環境に優しい化学反応として大きな注目を集めている^{1,2)}。触媒を用いないメカノケミカル反応では、高い原子効率を持つグリーンケミストリー的手法を確立するための強力なツールとして着目されており、実際に様々な種類の発光性有機色素や金属錯体が合成されている³⁻⁷⁾。メカノケミカル反応は、その独創性から新奇材料の開発において依然として有用性が高い⁸⁻¹²⁾。精製作業を行わずに機能性材料を直接生成するメカノケミカル反応を発見することができれば、コストと消費エネルギーの大幅な削減が可能となることから素反応から反応の一般性の拡張が強く求められている¹³⁻²⁴⁾。

我々は最近、アゾベンゼン共役系に基づくO,N,O-三座配位子を用いて、五配位超原子価スズ(IV)化合物を合成し

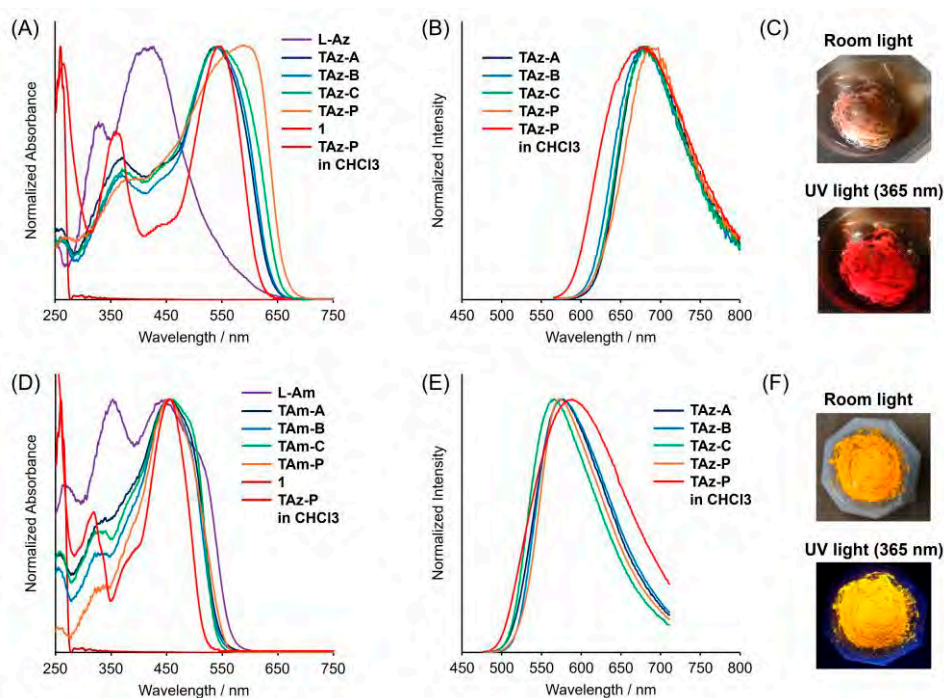
たことを報告した²⁵⁻²⁷⁾。この反応は高い原子効率を持ち、溶液プロセスにおける触媒を用いない脱水縮合によって効率的に進行することが明らかとなっている²⁸⁻³⁰⁾。この化合物では、超原子価スズ中心周囲の三中心四電子(3c-4e)結合とスズ-窒素(Sn-N)結合に起因する深赤色発光や、五配位から六配位への可逆的な配位数変化を伴う刺激応答性など、独自の光学的特性を示すことが見出されており、さらに他の主要族元素でも特有の光学特性が発見されている³¹⁻³³⁾。ここで主要族元素におけるメカノケミカル反応は活発に研究されており、有機スズ化合物も様々な種類の配位子を組み合わせることで合成可能であることが知られているが、固体発光材料としての有用性にもかかわらず、超原子価スズ化合物の合成はこれまで達成されていない。O,N,O-三座配位子は、一般的な有機溶媒に難溶性の有



Scheme 1. Mechanochemical synthesis of TAz and TAm. Condition A: **L-Az**/1 = 1/1 mol/mol, Condition B: **L-Az**/1 = 1/1.8 mol/mol, Condition C: **L-Az**/1 = 1/1.8 mol/mol with 2 drops of acetone (30 μL).

Table 1. Calculated yields of mechanochemical reactions from FT-IR data

| | Abs. at 943 cm ⁻¹ (Standard) ^a | Abs. at 1390 cm ⁻¹ (Target) ^a | yield ^b / % | | Abs. at 1466 cm ⁻¹ (Standard) ^a | Abs. at 837 cm ⁻¹ (Target) ^a | yield ^b / % |
|--------------|--|---|------------------------|--------------|---|--|------------------------|
| TAz-A | 0.038 | 0.071 | 41 | TAm-A | 0.73 | 0.12 | 41 |
| TAz-B | 0.040 | 0.10 | 57 | TAm-B | 0.61 | 0.13 | 51 |
| TAz-C | 0.061 | 0.23 | 82 | TAm-C | 0.52 | 0.15 | 72 |
| TAz-P | 0.030 | 0.14 | – | TAm-P | 0.43 | 0.17 | – |

^a Absorbance (Abs.) = 2 – log(Transmittance/%).^b Based on the ligands.**Figure 1.** (A) Normalized diffuse reflectance UV–vis absorption spectra of **L-Az**, **TAz-A**, **B**, **C** and **P**, and **1** in solid, and normalized UV–vis absorption spectra of **TAz-P** in CHCl₃ solution (1.0×10^{-5} M). (B) Normalized PL spectra of **TAz-A**, **B**, **C** and **P** in solid and **TAz-P** in CHCl₃ solution (1.0×10^{-5} M), excited at λ_{abs} . (C) Photographs of the reacted sample (**TAz**) by manual grinding in the agate mortar. (D) Normalized diffuse reflectance UV–vis absorption spectra of **L-Am**, **TAm-A**, **B**, **C** and **P**, and **1** in solid, and normalized UV–vis absorption spectra of **TAm-P** in CHCl₃ solution (1.0×10^{-5} M). (E) Normalized PL spectra of **TAm-A**, **B**, **C** and **P** in solid and **TAm-P** in CHCl₃ solution (1.0×10^{-5} M), excited at λ_{abs} . (F) Photographs of the reacted sample (**TAm**) by manual grinding in the agate mortar.**Table 2.** Optical data of the products prepared by various conditions and reactants

| | λ_{abs} / nm | λ_{PL}^c / nm | $\Phi_{\text{PL}}^{c,d}$ / % | | λ_{abs} / nm | λ_{PL}^c / nm | $\Phi_{\text{PL}}^{c,d}$ / % |
|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| LAz ^a | 427 | n.d. ^e | n.d. ^e | LAm ^a | 446 | n.d. ^e | n.d. ^e |
| TAz-A ^a | 541 | 683 | 3.2 | TAm-A ^a | 455 | 578 | 8.8 |
| TAz-B ^a | 541 | 675 | 4.0 | TAm-B ^a | 454 | 576 | 11.8 |
| TAz-C ^a | 543 | 682 | 4.2 | TAm-C ^a | 455 | 566 | 18.6 |
| TAz-P ^a | 589 | 685 | 3.7 | TAm-P ^a | 457 | 572 | 26.4 |
| TAz-P ^b | 545 | 680 | 3.5 | TAm-P ^b | 455 | 589 | 20.5 |
| 1 ^a | 260 | n.d. ^e | n.d. ^e | | | | |

^a Solid dispersed in BaSO₄.^b 1.0×10^{-5} M in CHCl₃.^c Excited at λ_{abs} .^d Absolute PL quantum yield excited at absorption maxima.^e Not detected.

機スズ(IV)酸化物に対しても高い反応性を示すため、原子効率の高い反応が固体状態でも進行することが期待され

る。

本研究では、アゾ/アゾメチンπ共役三座配位子とジフェ

ニルスズ(IV)酸化物との固体状態メカノケミカル反応について報告する³⁴⁾。この反応はまず、めのう乳鉢での手動粉碎によって効率的に進行することが分かった。生成物の収率は赤外分光スペクトルによって推定でき、ジフェニルスズ(IV)酸化物の量を増やすことや、液体補助粉碎(LAG)条件を用いることで改善された。また、この反応の副生成物は水だけであり、機械的に混合された生成物は精製することなく発光材料として使用できるから、親環境性の反応であることが示された。

2. 結果と考察

2-1. 合成

超原子価スズ(IV)含有アゾベンゼン (TAz) およびアゾメチン (TAm) は、それぞれ対応する配位子である2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン (L-Az, 100 mg) およびo-サリチリデンアミノフェノール (L-Am, 100 mg) とジフェニルスズ(IV)オキシド (**1**) をめのう乳鉢中で手動で粉碎することにより合成した(Scheme 1)。興味深いことに、L-Azと**1**の混合物に弱い機械的力を加えるだけで反応が進行することが明らかとなった。初期段階で、超原子価スズ(IV)化合物の生成を示す発光色の変化(赤色への変化)がすでに確認された。したがって、これらの化合物の混合物はメカノケミカル処理において高い反応性を示すことがわかった。系統的な情報を得るために、反応は3つの異なる条件下で実施した(Table 1)。A: 1/1 mol/mol混合(等量条件、TAz-AおよびTAm-A)、B: 1/1.8 mol/mol混合(配位子過剰条件、TAz-BおよびTAm-B)、C: アセトン2滴(30 μ L)を添加した1/1.8 mol/mol混合(LAG条件、TAz-CおよびTAm-C)。純粋なTAzおよびTAm (TAz-PおよびTAm-P) は、従来の溶液法によっても調製した²⁵⁾。メカノケミカル合成生成物のすべての特性評価データは、溶媒に部分的に溶解した場合でも化学反応が進行するため、追加の精製を行わずに固体状態で測定した。

2-2. 生成物の構造解析

まず、固相直接分析リアルタイム質量分析法(DART-MS)を用いて、超原子価スズ化合物を生成するメカノケミカル反応の進行状況を確認した。条件A(等量条件)においても、生成物に由来するシグナルがTAz[M]⁻で486.0399、TAm[M+H]⁺で486.0516に検出された。さらに、得られたシグナルパターンはシミュレーションパターンと一致した。これらの結果は、各リガンドと**1**との間の脱水縮合反応が、単純な手動粉碎によって進行することを示している。条件Aにおける生成物に関するさらなる情報を得るため、固相¹¹⁹Sn CP/MAS NMRスペクトル測定を行った。生成物から、**1**とTAzおよびTAmの混合物に由来するシグナルが検出された。これは、条件AにおいてTAzとTAmが生成される一方で、未反応のリガンドと**1**が残存していることを意味す

る。反応の進行状況は、粉末X線回折(PXRD)分析によっても確認された。その結果、生成物には、反応物である**1**、L-Az、L-Amに由来するシグナルに加えて、TAzとTAmに由来するシグナルが検出された。粉碎された試料は結晶性を失い、非晶質状態になる可能性が考えられるが、条件A、B、CのすべてにおいてTAzとTAmに由来する新たなピークが観察されたことから、規則的な構造が形成されていることが示唆された。この事実は、手動粉碎による反応物間の接触が、分子に十分な運動性を与え、規則的な構造、ひいては結晶状態を形成させるのに十分であることを示唆している。

2-3. 光学特性評価

メカノケミカル合成した生成物の光学特性を評価するために、固体サンプルの拡散反射紫外可視吸収(UV-vis)およびフォトルミネッセンス(PL)スペクトル測定を行い、TAz-PおよびTAm-Pのスペクトルと比較した。その結果、すべての生成物は黄色から深紅色の領域にわたる発光を観測した(Figure 1, Table 2)。特に、反応条件に関わらず、生成物は同様のUV-vis吸収およびPLバンドが得られた。UV-vis吸収スペクトルでは、固体サンプルの吸収帯は溶液中のものよりも広がっていた。これは、発色団間の分子間相互作用によるものと考えられる。対照的に、PLスペクトルでは、固体サンプルの発光帯は溶液中のものよりもシャープであった。これは、励起状態での自己吸収と構造緩和の抑制の影響によるものと考えられる。TAz-PとTAm-Pの最も広い吸収帯は、その高い結晶性による強い分子間相互作用に起因すると考えられる。

TAzでは、すべての生成物の絶対PL量子収率(Φ_{PL})の値は同様であった(Table 2)。しかし、TAmでは、メカノケミカル合成した生成物でより低い Φ_{PL} 値が観測された。これは、おそらく、発光しない未反応リガンド(L-Am)による発光の自己吸収によるものである。L-Azの吸収帯は生成物(TAz)の吸収帯とほとんど重ならないため、固体サンプルでは自己吸収はほとんど起こらない。一方、L-Amの吸収帯と生成物(TAm)の吸収帯が重なると、 Φ_{PL} 値の臨界的な低下が引き起こされると予想される。TAz-BとTAz-Cではわずかに高い Φ_{PL} 値が観測されたが、これらの増強は励起光をほとんど吸収しない**1**に蛍光体TAz-BとTAz-Cを分散させることにより、凝集による消光が抑制されたことから生じたものと考えられる。まとめると、上記の光学測定データは、機械化学反応から直接固体発光材料が得られることを明確に示している。

6. 最後に

我々は、固体状態で弱い力で手作業で粉碎することにより超原子価スズ化合物を生成できること、そして生成物は精製することなく直接発光材料として使用できることを

実証した。この反応は有機溶媒を必要とせず脱水縮合反応によって進行し、生成物はエネルギーを消費する精製プロセスなしに得られるため、我々の合成法は環境負荷が低く、高い原子効率を有する材料製造のためのグリーンケミカルアプローチである。さらに、メカノケミカル反応は、溶液中で急速に分解する不安定な錯体の合成にしばしば適用可能であることから、我々の研究成果は、超原子価スズ錯体を含む新規 π 共役系の構築に広く応用できる可能性があるといえる。

参考文献

- 1) S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413–447.
- 2) D. Tan, F. García, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2274–2292.
- 3) G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7668–7700.
- 4) J. L. Howard, Q. Cao, D. L. Browne, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3080–3094.
- 5) N. Dey, A. Mandal, R. Jana, A. Bera, S. A. Azad, S. Giri, M. Iqbal, S. Samanta, *New J. Chem.* **2023**, *47*, 13035–13079.
- 6) D. Margetić, *Pure Appl. Chem.* **2023**, *95*, 315–328.
- 7) F. Cuccu, L. De Luca, F. Delogu, E. Colacino, N. Solin, R. Mocchi, A. Porcheddu, *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202200362.
- 8) S. Ishikawa, D. Sakamaki, M. Gon, K. Tanaka, H. Fujiwara, *Chem. Commun.* **2024**, Early Access. doi:10.1039/D4CC00977K
- 9) Y. Gao, K. Kubota, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217723.
- 10) T. Seo, N. Toyoshima, K. Kubota, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6165–6175.
- 11) P. Gao, J. Jiang, S. Maeda, K. Kubota, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207118.
- 12) S. Saha, A. A. Bhosle, A. Chatterjee, M. Banerjee, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 10002–10013.
- 13) B. R. Naidu, T. Sruthi, R. Mitty, K. Venkateswarlu, *Green Chem.* **2023**, *25*, 6120–6148.
- 14) M. Banerjee, A. A. Bhosle, A. Chatterjee, S. Saha, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 13911–13923.
- 15) A. A. Bhosle, S. D. Hiremath, A. C. Bhasikuttan, M. Banerjee, A. Chatterjee, *J. Photochem. Photobiol., A* **2021**, *413*, 113265.
- 16) A. Mahata, P. Bhaumick, A. K. Panday, R. Yadav, T. Parvin, L. H. Choudhury, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 4798–4811.
- 17) Q. Cao, D. E. Crawford, C. Shi, S. L. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4478–4483.
- 18) A. A. Bhosle, M. Banerjee, S. D. Hiremath, A. C. Bhasikuttan, A. Chatterjee, *Chem. Asian J.* **2023**, *18*, e202300048.
- 19) C. Zeng, N. Wang, T. Peng, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1616–1625.
- 20) A. Kobayashi, T. Hasegawa, M. Yoshida, M. Kato, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1978–1985.
- 21) P. Liang, A. Kobayashi, T. Hasegawa, M. Yoshida, M. Kato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 5134–5142.
- 22) D. Yang, Z. Li, L. He, Y. Deng, Y. Wang, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 14314–14320.
- 23) A. Deák, C. Jobbágy, A. Demeter, L. Čelko, J. Cihlár, P. T. Szabó, P. Ábrányi-Balogh, D. E. Crawford, D. Virieux, E. Colacino, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 13337–13344.
- 24) G. Kaupp, Reza Naimi-Jamal, J. Schmeyers, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3753–3760.
- 25) M. Gon, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7561–7571.
- 26) M. Gon, K. Tanimura, M. Yaegashi, K. Tanaka, Y. Chujo, *Polym. J.* **2021**, *53*, 1241–1249.
- 27) M. Gon, Y. Morisaki, K. Tanimura, K. Tanaka, Y. Chujo, *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7*, 1345–1353.
- 28) K. E. Bessler, J. A. dos Santos, V. M. Deflon, S. de Souza Lemos, E. Niquet, *Z. anorg. allg. Chem.* **2004**, *630*, 742–745.
- 29) H. Reyes, C. García, N. Farfán, R. Santillan, P. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2303–2310.
- 30) M. Nath, N. Chaudhary, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1998**, *28*, 121–133.
- 31) M. Gon, M. Yaegashi, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203423.
- 32) M. Gon, M. Yaegashi, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 778–784.
- 33) K. Tanimura, M. Gon, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 4590–4597.
- 34) M. Gon, T. Kato, K. Tanimura, C. Hotta, K. Tanaka, *RSC Mechanochem.* **2024**, *1(4)*, 322–327.

バイオ機能創出に向けた生体膜ナノ粒子の構築

Construction of Biomembrane Nanoparticles for the Creation of Biofunctions

佐々木 善浩・水田 涼介

Yoshihiro SASAKI, Ryosuke MIZUTA

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

Biomembrane-coated nanoparticles have emerged as a central concept in bioinspired nanomaterials, drawing inspiration from extracellular vesicles and enveloped viruses. By integrating the physicochemical functions of inorganic nanoparticle cores with the dynamic and biocompatible nature of lipid bilayer membranes, these hybrid systems provide a versatile platform for drug delivery, bioimaging, and vaccine development. This paper comprehensively summarizes recent advances in the construction of biomembrane nanoparticles, with particular emphasis on lipid bilayer coating strategies and their structural and functional consequences. Special focus is placed on a lipid-layer penetration method based on density-gradient centrifugation, which enables efficient formation of uniform single lipid bilayers over a wide range of particle sizes and lipid compositions. Furthermore, functionalization through incorporation of membrane proteins using cell-free protein expression systems is discussed, establishing a rational design framework for artificial biomembrane nanoparticles with defined composition and emergent biofunctions.

1. はじめに

細胞外小胞 (extracellular vesicles, EVs) やエンベロープウイルスは、生体内において情報伝達、物質輸送、免疫応答制御などを担うナノサイズのカプセル (小胞) 状粒子である[1-3]。これらの天然粒子は脂質二分子膜を基本骨格とし、その膜表面および膜内部に多様なタンパク質、核酸、低分子化合物を選択的かつ秩序立てて配置することで、高度に統合された生体機能を発現している。特に、標的指向性、膜融合能、細胞内侵入能といった特性は、単なる物質輸送体を超え、細胞間コミュニケーションや感染現象の本質を理解する上で極めて重要な機能要素である。

このような生体膜ナノ構造体の設計原理に着想を得て、人工的に脂質膜を備えたナノ粒子を構築し、生体機能を再構成しようとする研究が近年活発に進められている。中でもコアとなるナノ粒子に生体膜を被覆した生体膜ナノ粒子に注目が集まっている[4,5]。この生体膜ナノ粒子は、従

来の高分子被覆ナノ粒子や表面官能化ナノ粒子とは異なり、動的で可塑的な膜界面を有する点に本質的特徴がある。この膜界面は、周囲環境などに応じて構造や物性を変化させ得るため、従来材料では実現が困難であった高度な細胞応答制御や機能発現が可能となる。

一方、コアとなるナノ粒子としては、高分子などの有機物のみならず無機物が用いられることが多い。無機ナノ粒子は、量子サイズ効果に由来する光学特性、磁性、電気伝導性、触媒活性など、有機材料にはない卓越した物性を示すが、生体環境中では凝集、非特異的タンパク質吸着、細胞毒性といった課題を伴うことが知られている。これらの問題を克服するため、無機ナノ粒子表面を脂質二分子膜で被覆し、生体膜様の界面を付与するアプローチが、有力なアプローチとして検討されてきた [6,7] (Fig. 1)。

以上の背景を踏まえ、本稿ではこれらの生体膜ナノ粒子を「生体模倣材料」としてではなく、「設計可能な人工生

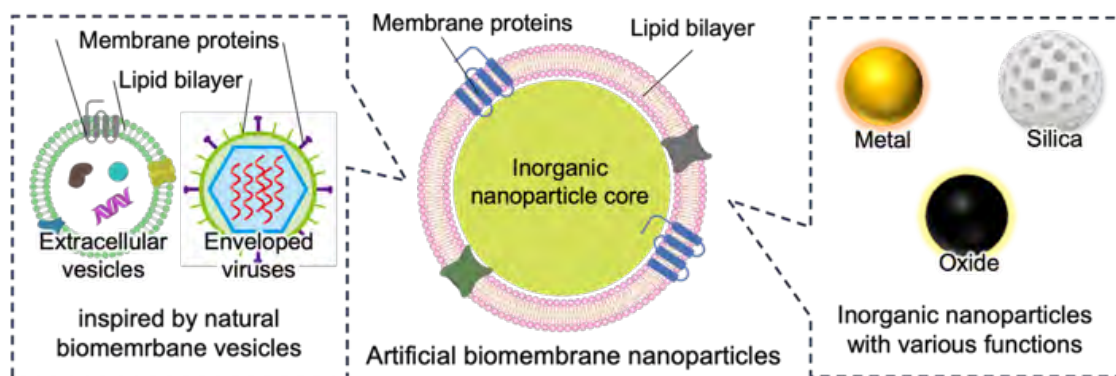


Fig. 1 Conceptual illustration of artificial biomembrane nanoparticles inspired by extracellular vesicles and enveloped viruses. An inorganic nanoparticle core is uniformly coated with a lipid bilayer, providing a biomimetic and dynamic interface for functionalization.

体膜システム」として捉え、その構築原理、評価手法、ならびに生体機能創出への展開について述べたい。

2. 生体膜ナノ粒子の設計原理と構築戦略

2.1 生体膜ナノ粒子の基本構造と設計思想

脂質二分子膜はリン脂質分子の自己組織化によって形成され、水中において熱力学的に安定な構造をとる[8,9]。この二分子膜は高い生体適合性と低免疫原性を示し、生体との親和性が高い。具体的には、脂質二分子膜をナノ粒子表面に形成することで、ナノ粒子は生体膜様の界面特性を獲得し、生体適合性のみならず、血中安定性、免疫回避性、細胞膜との相互作用制御といった性質が付与される。

生体膜ナノ粒子は、①無機材料あるいは有機材料からなるコア、②その表面に担持される脂質二分子膜、③膜中または膜表面に配置された膜タンパク質や機能分子、という階層的構造を基本単位とする (Fig. 1)。この三要素の組み合わせにより、単独材料では得られない相乗的機能が創出される点が最大の特徴である[4,5]。特に、膜タンパク質の配向制御や密度制御は、生体膜ナノ粒子を単なる表面被覆材料から、機能発現を伴うナノバイオシステムへと発展させる鍵となる。

2.2 従来の脂質膜被覆法とその限界

脂質膜被覆法としては、脂質ベシクルの吸着および破裂を利用する手法が広く用いられてきた [10-13]。これらの手法は操作が比較的容易である一方、粒子径、表面電荷、脂質組成、溶液条件に強く依存し、再現性に乏しい場合が多い。特に、100 nm以下のナノ粒子では曲率差が小さいため、脂質ベシクルの破裂が起こりにくく、不完全被覆や多層膜形成が生じやすいことが知られている。また、電荷相互作用を利用した被覆法では、膜形成効率は向上するもの

の、脂質膜の流動性低下や膜タンパク質導入の阻害といった問題が指摘されている。これらの背景から、粒径や脂質組成に依存せず、完全被覆を高効率かつ再現性良く実現できる新規手法の確立が求められてきた。

2.3 濃縮脂質層貫通法による脂質二分子膜形成

密度勾配遠心により形成した濃縮脂質層をナノ粒子が通過する過程で膜被覆を行う濃縮脂質層貫通法は、Fig. 2に示すように、従来法の課題を根本的に解決する新しいアプローチである[14]。本手法では、ナノ粒子が脂質層を貫通する際に脂質分子を伴って移動し、その結果として粒子表面に脂質二分子膜が形成される。

動的光散乱測定では粒径が約10-20 nm程度増加し、これは脂質二分子膜の厚さと整合する。また、ゼータ電位測定により、被覆後の表面電位が対応する脂質ベシクルと一致することが示されている。さらに、示差走査熱量測定から、被覆脂質膜が相転移挙動を保持していることが明らかとなっており、膜流動性が支持された状態で維持されていることが確認されている。

本手法は中性脂質、カチオン性脂質、アニオン性脂質、さらには相転移温度の異なる脂質に対しても適用可能であり、高い汎用性を示す。この点は、生体膜ナノ粒子を多様な応用へ展開する上で重要な基盤となる。

さらに、用いるナノ粒子としては、シリカナノ粒子のみならず、多孔質のシリカナノ粒子にも本手法が適用可能であることが予備的に明らかにされている。この系では、その連通孔内に薬物を効率的に導入することが可能である。このような薬物搭載が可能なナノ粒子は薬物キャリアとして有用であることが期待される。また金属ナノ粒子（銀ナノ粒子）にも本手法は適用可能である。通常、銀ナノ粒子は生体環境における安定性が極めて低いが、このような

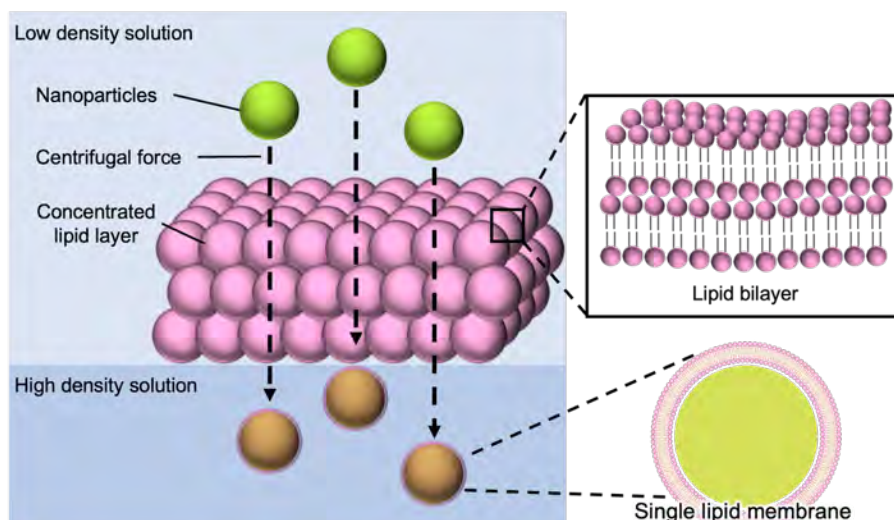


Fig. 2 Schematic representation of the lipid-layer penetration method using density-gradient centrifugation. Nanoparticles penetrate a concentrated lipid layer to form a uniform single lipid bilayer coating.

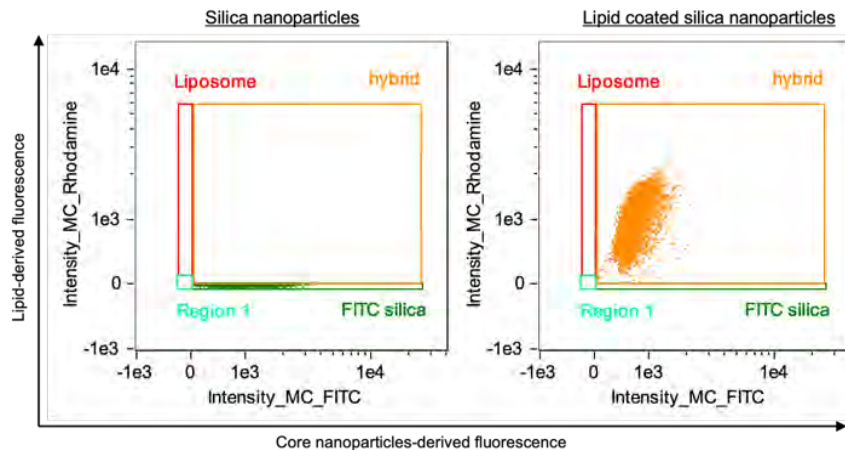


Fig. 3 Single-particle analysis of biomembrane-coated nanoparticles using imaging flow cytometry, demonstrating colocalization of core- and lipid-derived fluorescence.

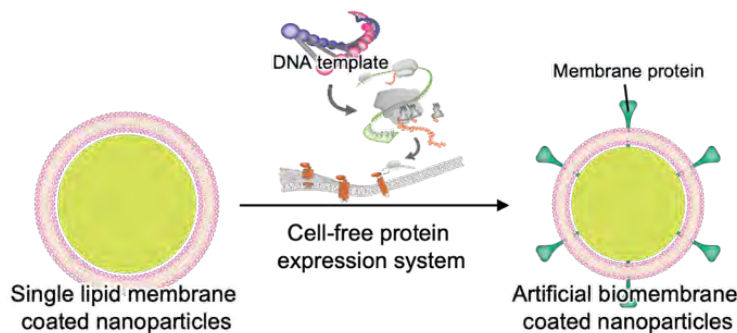


Fig. 4 Biomembrane nanoparticles functionalized with membrane proteins using a cell-free protein expression system.

脂質被覆によりその安定性の大幅な向上が期待される。

2. 4 単粒子解析などによる膜被覆の評価

生体膜ナノ粒子の機能発現を議論する上で、粒子集団全体が均一に被覆されているか否かは本質的な問題である。従来の平均値に基づく評価では、未被覆粒子の存在を見逃す可能性がある。この点において、イメージングフローサイトメトリーは、サブミクロン粒子を単粒子レベルで解析可能な強力な手法である。

無機コア由来蛍光と脂質膜由来蛍光の共局在解析により、高密度脂質層貫通法ではほぼすべての粒子が脂質膜で被覆されていることが示されている (Fig. 3)。この結果は、本手法が従来法と比較して高い被覆効率と再現性を有することを明確に示すものである。

3. 生体膜ナノ粒子による生体機能創出

3. 1 細胞応答制御と生体機能発現

脂質膜被覆は、ナノ粒子の細胞取り込み挙動および細胞内動態を大きく変化させる。特にカチオン性脂質を含む膜で被覆した場合、細胞膜との静電相互作用により細胞への

取り込みが顕著に促進される。一方、中性脂質膜では非特異的相互作用が抑制され、生体適合性の高い応答が得られることが期待される。

さらに、カチオン性脂質膜被覆粒子では、細胞内取り込み後に脂質膜が部分的に解離し、無機コアが細胞内へ効率的に送達される興味深い挙動が観察されている。この現象は、膜融合、脂質移動、pH変化など複数の要因が関与していると考えられるが、今後のそのメカニズムの詳細について解明が期待される。

3. 2 無細胞合成を用いた膜タンパク質の再構成

脂質膜が流動性を保持した生体膜ナノ粒子は、膜タンパク質導入のための理想的な足場となる。無細胞タンパク質合成系を用いることで、膜タンパク質を合成と同時に脂質膜中へ自己組織的に組み込むことが可能である (Fig. 4) [15,16]。

SARS-CoV-2スパイクタンパク質[17,18]を例とした研究では、膜タンパク質が正しい配向で粒子表面に提示され、ウイルス様構造を有する人工粒子が構築できることが示されている[14.]。このような粒子は、ワクチン材料として

のみならず、膜タンパク質の構造・機能解析を行うための人工モデル系としても高い価値を有する。

さらに、細胞間接着たんぱく質を担持したナノ粒子の作製が可能であることも予備的に明らかにされている。具体的には、Claudinなどの膜タンパク質が安定に脂質膜に固定化されることが示されている。このような系は、膜タンパク質の機能解析や、細胞接着能を利用した新しい薬物キャリアへの応用などの展開が期待される点で興味深い。

4. おわりに

本稿では、生体膜ナノ粒子の設計原理と構築戦略、ならびにそれに基づく生体機能創出について、近年の研究動向を踏まえて体系的に整理した。特に、脂質層貫通法は、粒径や脂質組成に依存せず脂質二分子膜を高効率に形成できる点で、従来の脂質膜被覆法が抱えていた根本的課題を克服する基盤技術として位置づけられる。

また、単粒子解析の導入により、被覆完全性や粒子集団の均一性が直接検証可能となった点は、生体膜ナノ粒子研究における評価手法の信頼性を大きく向上させるものである。これらの技術的進展により、生体膜ナノ粒子は単なる表面修飾ナノ粒子ではなく、構造・物性・機能を一体として設計・制御可能な「システム」として扱われる段階に到達しつつあるといえる。

5. 展望

今後の生体膜ナノ粒子研究においては、脂質二分子膜を単なる被覆層として扱うのではなく、脂質組成、相挙動、局所的不均一性といった膜そのものが担う情報を積極的に設計へと組み込む視点が重要になると考えられる。近年、ウイルスや細胞外小胞において、表面タンパク質のみならず脂質組成自体が膜融合、細胞内輸送、免疫応答制御に寄与することが示されており、これは生体膜に含まれる脂質やタンパク質が示す指紋、すなわち「生体膜コード」と捉えることができる。

生体膜ナノ粒子においても、この生体膜コードの概念は重要であり、従来の単一の分子修飾では達成困難であった機能制御が可能になると期待される。例えば、特定の脂質組成や膜相状態を選択的に導入することで、細胞膜との相互作用様式や細胞内動態を精密に制御できる可能性がある。

さらに、無細胞タンパク質合成系と組み合わせた膜タンパク質導入技術は、膜タンパク質の配向や密度を制御可能な人工モデル系を提供する点で極めて有用である。これにより、創薬研究やワクチン設計、膜タンパク質機能解析のための新しい実験基盤が構築されるものと考えられる。

このように、生体膜ナノ粒子は生体模倣材料の枠を超え、設計・評価・機能創出を一体化したナノバイオシステムとして発展していくことが期待される。

参考文献

1. Kalluri, R.; LeBleu, V. S. *Science* **2020**, *367*, eaau6977
2. Rilla, K. J. *Extracell. Vesicles* **2021**, *10*, e12148
3. Herrmann, I. K.; Wood, M. J. A.; Fuhrmann, G. *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16*, 748–759
4. Fang, R. H.; Kroll, A. V.; Gao, W.; Zhang, L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706759
5. Luchini, A.; Vitiello, G. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 343
6. Nel, A. E.; Mei, K. C.; Liao, Y. P.; Liu, X. S. *ACS Nano* **2022**, *16*, 5184–5203
7. Pavel, I.-A.; Girardon, M.; El Hajj, S.; Parant, S.; Amadei, F.; Kaufmann, S.; Tanaka, M.; Fierro, V.; Celzard, A.; Canilho, N.; Pasc, A. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 5633–5647
8. Tenchov, R.; Bird, R.; Curtze, A. E.; Zhou, Q. *ACS Nano* **2021**, *15*, 16982–17015
9. Cheng, X.; Gao, J.; Ding, Y.; Lu, Y.; Wei, Q.; Cui, D.; Fan, J.; Li, X.; Zhu, E.; Lu, Y.; Wu, Q.; Li, L.; Huang, W. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2100876
10. Angelatos, A. S.; Katagiri, K.; Caruso, F. *Soft Matter* **2006**, *2*, 18–23.
11. Durfee, P. N.; Lin, Y.-S.; Dunphy, D. R.; Muñiz, A. J.; Butler, K. S.; Humphrey, K. R.; Lokke, A. J.; Agola, J. O.; Chou, S. S.; Chen, I. M.; Wharton, W.; Townson, J. L.; Willman, C. L.; Brinker, C. J. *ACS Nano* **2016**, *10*, 8325–8345
12. Mendozza, M.; Caselli, L.; Salvatore, A.; Montis, C.; Berti, D. *Soft Matter* **2019**, *15*, 8951–8962.
13. Ma, G. J.; Yoon, B. K.; Sut, T. N.; Yoo, K. Y.; Lee, S. H.; Jeon, W. Y.; Jackman, J. A.; Ariga, K.; Cho, N. J. *View* **2022**, *3*, 20200078
14. Mizuta, R.; Inoue, F.; Sasaki, Y.; Sawada, S.-i.; Akiyoshi, K. *Small* **2023**, *19*, 2206153
15. Kuruma, Y.; Ueda, T. *Nat. Protoc.* **2015**, *10*, 1328–1344
16. Ando, M.; Sasaki, Y.; Akiyoshi, K. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 28741–28748
17. Turoňová, B.; Sikora, M.; Schürmann, C.; Hagen, W. J. H.; Welsch, S.; Blanc, F. E. C.; Bülow, S. v.; Gecht, M.; Bagola, K.; Hörner, C.; Zandbergen, G. v.; Landry, J.; Azevedo, N. T. D. d.; Mosalaganti, S.; Schwarz, A.; Covino, R.; Mühlebach, M. D.; Hummer, G.; Locker, J. K.; Beck, M. *Science* **2020**, *370*, 203–208
18. Ke, Z.; Oton, J.; Qu, K.; Cortese, M.; Zila, V.; McKeane, L.; Nakane, T.; Zivanov, J.; Neufeldt, C. J.; Cerikan, B.; Lu, J. M.; Peukes, J.; Xiong, X.; Kräusslich, H.-G.; Scheres, S. H. W.; Bartenschlager, R.; Briggs, J. A. G. *Nature* **2020**, *588*, 498–502

コンビナトリアル計測による高潤滑ポリマーブラシの摩耗機構の解明

Elucidation of Wear Mechanism of Highly Lubricated Polymer Brushes Using Combinatorial Measurements

辻井 敬亘・後藤 治輝・黄瀬 雄司*・竹内 徹[#]・大久保 光[#]・中野 健[#]

京都大学 化学研究所
*大阪公立大学 大学院工学研究科
[#]横浜国立大学 大学院環境システム学専攻

Yoshinobu TSUJII, Haruki GOTO, Yuji KINOSE*,
Toru TAKEUCHI[#], Hikaru OKUBO[#], Ken NAKANO[#]

Institute for Chemical Research, Kyoto University
*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University,
[#]Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

The “Concentrated Polymer Brush (CPB)” is characterized by high fluid retention and compression resistance, excelling in reducing boundary lubrication and stably forming elastic fluid lubrication films. In this study, the wear mechanism of CPB was analyzed using original combinatorial methodology and friction/wear-testing machines. Analysis using fluorescence methods revealed that wear progresses through a hierarchical process involving: (1) random polymer-chain scission, (2) sequential wear progression, and (3) destructive abrasive wear. Furthermore, it was clarified that each mode has an initiation threshold and is closely related to the lubrication state (hydrodynamic or boundary lubrication). These findings are expected to accelerate the integration of soft materials into energy-saving technologies.

1. はじめに

機械システムの摩擦・摩耗を低減する材料技術は、燃費、製品寿命、システム安定性を向上させ、省エネ・低環境負荷に貢献する。現在、高性能機械システムの摺動部には、金属やセラミックスなど、ハード系材料が研磨されて多用されている。対照的に、軟質（＝ソフト）材料のトライボロジー応用は限定的であったが、高摩擦であることを解決できれば、軟質材料ゆへのポテンシャルを引き出すことが可能となる。この観点から当共同研究グループでは、潤滑液を高度に包含、高潤滑・低摩擦を実現しうるソフト系先進材料として、「濃厚ポリマーブラシ（CPB）」に関する研究を展開し、ソフト&レジリエント・トライボロジー（SRT）コンセプトを提唱してきた（Fig.1）。本稿では、

SRT特性としてCPB系の潤滑・摩耗現象とその機構について概説するとともに、その制御を通じたSRT技術・材料の社会実装に向けた取り組みを紹介する。

2. ソフト&レジリエント・トライボロジー特性

膨潤CPBが示す魅力ある物性—高保液性/高圧縮抵抗、明確なサイズ排除効果、超低摩擦特性など—は、良溶媒中「濃厚」系ゆへの異常に大きな浸透圧とこれと釣り合う伸張応力に由来し、「エントロピー駆動によるCPB共通物性」と理解される¹⁾。これを反映して、CPB/良溶媒潤滑系において、粘度・せん断速度・荷重によらず、ストライバック線図のマスターカーブとして整理されることを見出した。すなわち、膨潤CPBは、特にマイクロメートルオーダーの厚膜化により、(i)境界潤滑摩擦の大幅低減と流体潤滑域の拡大、(ii)弾性流体潤滑（EHL）膜の効果的形成と安定摺動動作範囲の拡大、(iii)外部振動に対するバッファ効果（母材同士の焼き付き等を回避）を実現しうることを明らかにした。

SRT特性の起源は、凝着力を究極に抑制し、相手面に「ならう」特性である。これは、ハード材料で有効な「なじみ」ではなく、ソフト材料の特徴である。通常、これによる真実接触面積の増大は境界摩擦を増大させるが、これを抑制できたことが鍵であった^{2,3)}。これにより、面圧が減少、ソフト材料でありながら優れた耐久性・強靱性を発現することを明らかにした。

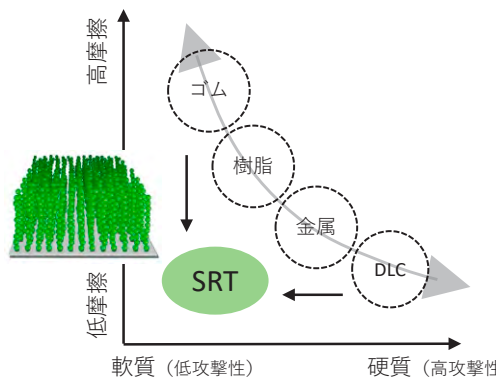


Fig. 1 Concept of CPB and SRT Materials.

3. コンビナトリアル計測による階層的摩擦解析

トライボロジー応用において、対象とする材料・技術の耐久性すなわち摩擦限界・摩擦機構を把握することは必要不可欠となる。一般的には突発事象である摩擦現象の解析は難しいが、本系は厚膜化に加えて、(a) 摩擦起点としてのCPB欠損部の導入および (b) 定点摺動による異物混入等の外的要因摩擦の抑制により、CPB系に本質的な摩擦モードを蛍光法を用いて再現性高く捉えることに成功した。典型的には、poly(methyl methacrylate) (PMMA) のCPBを付与したシリコン基板に対して、イオン液体中（良溶媒潤滑系）、ガラスレンズあるいは硬球を対向プローブとして各種条件下で摩擦・摩擦試験を実施し、溶媒洗浄後に蛍光顕微鏡観察を行った（コンビナトリアル計測）。

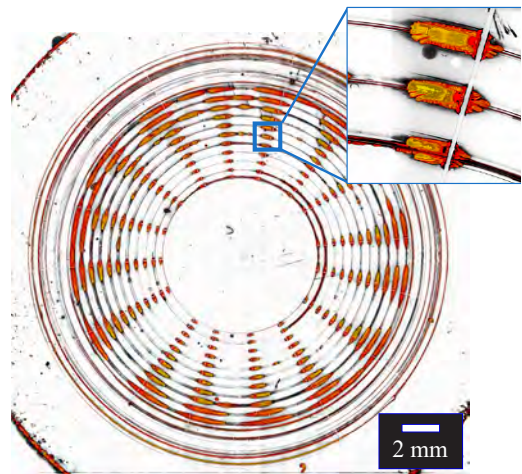


Fig. 3 Fluorescence image after linear sliding (mechanoradical-trapping method).

3-1. 無染色CPB層の滑り摺動摩擦の蛍光捕捉検出

アルゴン雰囲気下、蛍光性モノマーを含むイオン液体中で摩擦・摩擦試験を実施した (Fig.2)。溶媒洗浄後に蛍光顕微鏡観察を行ったところ、(グラフト鎖切断メカノラジカルに捕捉された) 特徴的な蛍光像が観察された。特に、点状欠陥から樹状に進展した摩擦に着目し、白色干渉レーザー顕微鏡観察による高さ像と比較検討した結果、ランダムに発生する分子鎖切断が一定量蓄積すると、周辺部への連鎖的な摩擦につながり、初期には樹状に進展、さらに進行すると一様な摩擦に発展したことが示唆された。これは、当初想定したCPB系の摩擦機構（ナノ領域の分子鎖切断→メソ領域での摩擦連鎖→マクロ領域での破壊的摩擦）に合致する機構であった。

摩擦基点を制御すべく、16等分の放射線状剥離部（幅およそ30 μm）を有するPMMA-CPB付与基板（CPB乾燥膜厚；約1 μm）に対して、荷重10 N、速度419 mm/sで摺動した後の蛍光画像を示す (Fig.3)。線状欠陥部より蛍光強度の高い領域（連鎖的摩擦）が摺動方向前後に進展し、かつ、その間には蛍光強度の低い領域（ランダム切断部）が存在することが確認できる。荷重あるいは速度を、摺動トラック毎に、あるいは、スパイラルトラック摺動で連続的に変化させることで、コンビナトリアル計測が可能となった。

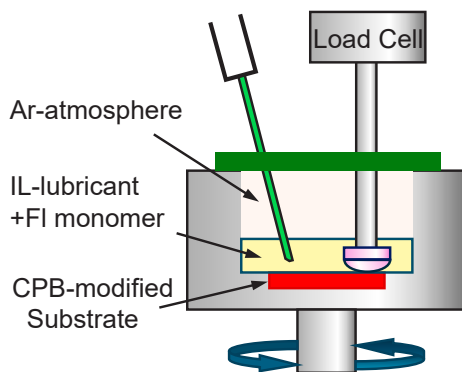


Fig. 2 Experimental setup for mechanoradical-trapping method.

【ランダム切断モード】 Fig.4に、各摺動条件で、連鎖的摩擦の存在しない領域（ランダム切断部）の蛍光強度の摺動速度依存性（荷重；10 N）を示す。いずれの周回数においても、摺動速度約400 mm/sを境として、蛍光強度が顕著に増大しており、「ランダム切断」発生に閾値が存在することが判明した。炭素-炭素結合の切断ゆえと考えられるが、その要因として、(i) 摺動により誘起されたCPB内部の潤滑液流れ、または、(ii) 摺動後部に発生するキャビテーション (in-situ光干渉法により発生を確認) が想定される。

【連鎖的摩擦モード】 Fig.5に、Fig.3における線状剥離部から進展する摩擦部の長さを周回数に対してプロットした。摺動順方向のみならず逆方向にも摩擦が進展し、いずれも周回数に比例して増大した。そのデータのばらつきは小さく、再現性よく定量解析が可能であることは特筆に値する。この連鎖的摩擦の進展が1摺動回数あたり1 μm程度

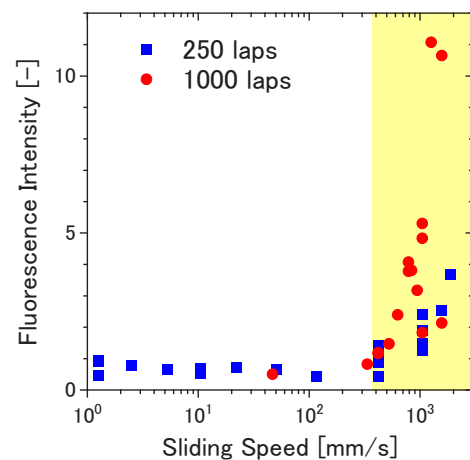


Fig. 4 Sliding-speed dependence of fluorescence intensity via random chain-scission (load = 10 N).

と、ガラスレンズ（対向面）接触長さ（100 μm オーダー）ではなく膜厚と同程度であることから、摩耗進展フロンティア部に存在する分子鎖の形態が重要な因子であると考察した。なお、in-situ 光干渉計測の結果、線状欠陥部において、ヘルツ接触部ニュートンリングの変形が観測され、レンズの変形とそれによる異方的流体流れの発生を示唆する。また、摩擦係数変化を詳細に解析した結果、線状欠陥部でのスパイク状変動、それに続く、連鎖的摩耗部での増減を観測した。ただし、連鎖的摩耗部での増減は限定的であった（ ± 0.001 程度）。さらに、低凝着対向面（フルオロアルキルシラン修飾ガラスレンズ）を用いても摩耗進展距離は10%程度しか減少せず、鎖と対向面の凝着は摩耗の主要因ではなく、上記摩耗モデルを支持する結果となった。

3-2. 蛍光染色CPB層の定点摺動摩耗の蛍光減衰検出

横国大・中野らにより設計・製作されたコンビナトリアル摩擦摩耗試験機の模式図を示す (Fig.6)。この装置は、イオン液体（潤滑液）中、定位置で回転するプローブ球に対し、CPB付与基板の相対位置はXYZステージにより制御され、CPBの任意の位置での定点摺動試験を実現する。摺動試験中、CPBに働く垂直荷重、およびプローブ球に働くトルクを計測し、摩擦特性を評価した。なお本試験では、蛍光性モノマーを共重合して得られる蛍光染色CPBを採用し、摺動試験後の蛍光強度（減衰量）を摩耗量として定量した。摺動速度 v を固定し、荷重 F 、摺動時間 t の関数として位置を変えて定点摺動を行った後のCPBの蛍光顕微鏡画像が、Fig.7である。ヘルツ接触サイズ（直径数百 μm ）にほぼ対応する摩耗痕がマトリクス状に観察され、効率的な

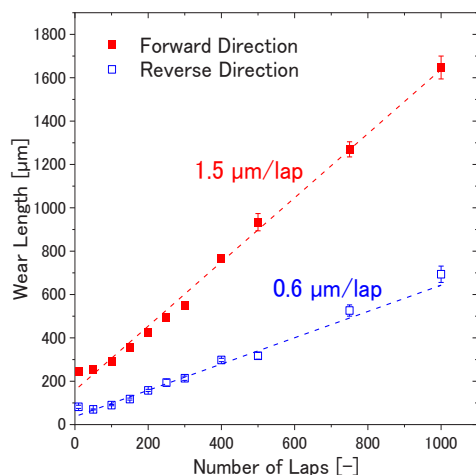


Fig. 5 Sliding-number dependence of wear-progression distance.

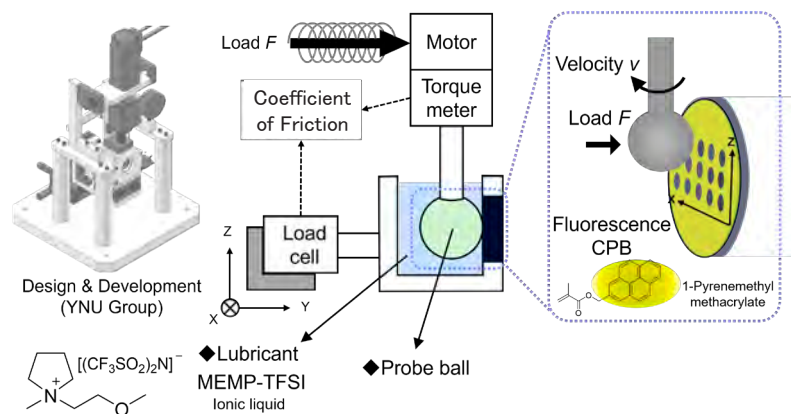


Fig. 6 Schematic image of test machine by point-contact ball rotation.

コンビナトリアル計測（ステージの可動範囲内でおよそ最大 $10 \times 10 = 100$ 点）が可能であることを確認した。

定点摺動試験で得られた摩擦係数の特性数（粘度 η ・摺動速度 v /面圧 P ）依存性（ストライベック線図）を、前項3-1で示した滑り摺動試験の結果も併せてFig.8に示す。特性数の高い領域では、定点摺動試験および滑り摺動試験が同等の摩擦係数を示したことから、同様の流体潤滑機構による統一的な議論が可能であることが示唆された。一方、特性数の低い領域では両測定で摩擦係数に差が生じた。これは、滑り摺動試験では常に潤滑液が摺動面に流入し、弾性流体膜により効果的に流体潤滑領域が維持されたのに対し、定点摺動試験では摺動面から潤滑液が排出され、流体力学的効果による対向面の浮上が起きづらく、混合潤滑領域に遷移したためであると考えられる。

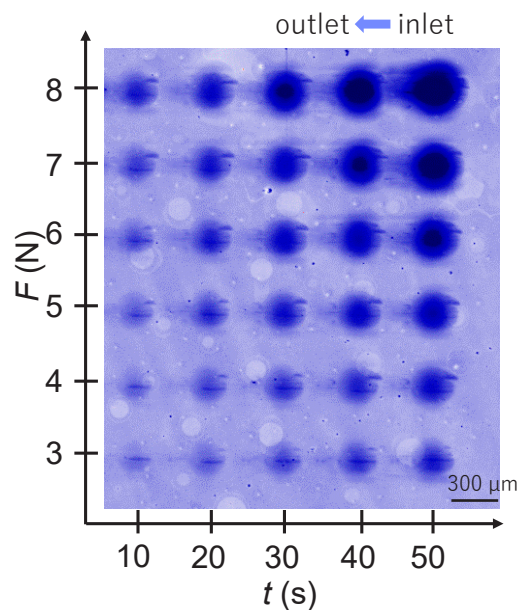


Fig. 7 Fluorescence image after point-contact ball rotation (pre-fluorescent staining method).

Fig.9に示すように、一定摺動速度 v で荷重 F を変化させた摩擦試験 (Fig.8の混合潤滑領域に相当) において、残存膜厚 L を荷重 $F \times$ 摺動距離 vt に対してプロットしたところ、マスターカーブを構成した。特筆すべき点は、(i) $L > 0.3 \mu\text{m}$ まで膜厚減少率(傾き)がほぼ一定であったこと、(ii) $L < 0.3 \mu\text{m}$ では膜厚が急激に減少したことである。(i)は、境界(混合)潤滑領域におけるCPBの初期摩擦現象がArchardの凝着摩擦モデル(ただし、摩擦体積を摩擦痕中心部の膜厚減少量で代替)で説明できることを意味する。一方、(ii)は異なる摩擦モードの存在を示唆し、前項3-1の滑り摺動試験における破壊的摩擦に対応するものと考えている。具体的には、CPBの残存膜厚 L (\propto ブラシ密度 \times ポリマー分子量)が閾値を下回るとCPBはもはや対抗面(プローブ球)を支え切れず、母材基板と対抗面上の凹凸が接触し、アブレシブ摩擦が発生することを示唆する。よって、

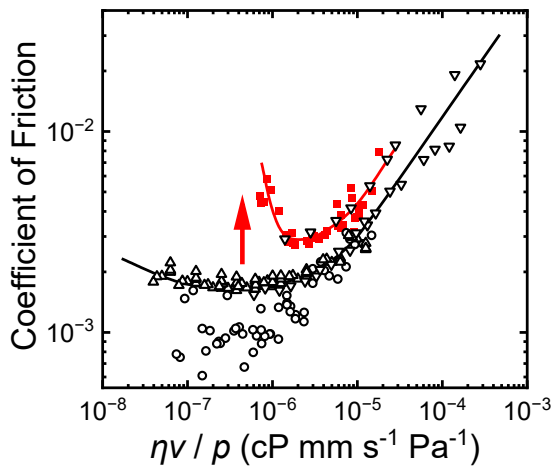


Fig. 8 Stribeck curves obtained by linear sliding (open symbols) and point-contact ball rotation (closed symbols).

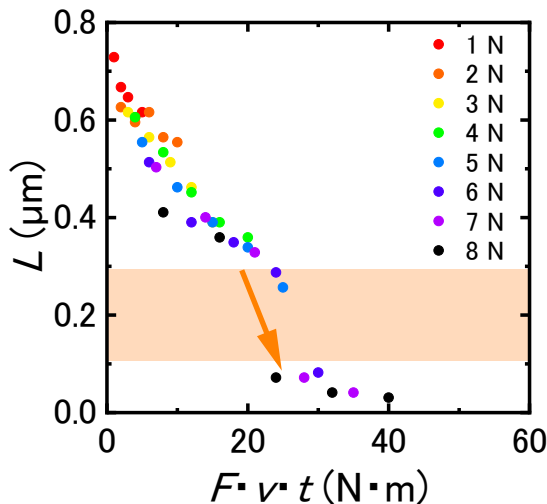


Fig. 9 The dependency of residual CPB film on $F \cdot D$.

定点摺動試験は滑り摺動条件における摩擦の加速試験と位置づけることができる。

以上のコンビナトリアル計測を通じて、(i) 初期事象としての分子鎖ランダム切断、(ii) 連鎖的事象としての摩擦進展、(iii) 破壊的なアブレシブ摩擦が起こることを見出すとともに、各摩擦モードが潤滑モード(流体/弾性流体/境界潤滑など)を関係すること、各モードが起きうる閾値があること、凝着摩擦理論による評価が可能であること、定点摺動が滑り摺動における加速試験と見なしうることなどを明らかにした。

4. おわりに

マイクロとマクロを横断する包括的な研究戦略のもと、分子動力学シミュレーション(東北大・大谷ら)⁴⁾、ファンデーション理論解析(横国大・中野ら)、マルチモーダル解析(横国大・大久保ら)⁵⁾、多色染色摩擦解析(鶴岡高専・荒船ら)、高耐久化CPB設計(大工大・大野ら)などを総合して、膨潤CPB系の階層的潤滑・摩擦機構の全容解明に取り組んできたを検討してきた。これらの知見をもとに、すべり軸受けやメカニカルシールなどの機械要素への適用に加え、着雪氷霜防止^{6,7)}といった広義のトライボロジー領域への応用も含め、SRT産学連携コンソーシアム⁸⁾での「SRT技術・材料の社会実装」を加速していきたいと考えている。

なお、本内容は、科学技術振興機構のCREST研究助成事業等の支援を受けて実施したものであり、共同研究者、連携企業、グループメンバーに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, *Polym. Sci.*, **197**, 1 (2006).
- 2) K. Sakakibara et al., *Routledge Resources Online, Polymers, Materials, and Technology* (M.K. Mishra, I. Tomita, & K. Takagi, Eds.), <https://doi.org/10.1201/9780367694265-EPPMPT121-1>.
- 3) 辻井, 中野, *トライボロジスト*, **69**, 187 (2024).
- 4) Z. Liu, Y. Ootani, S. Uehara, J. Zhang, Q. Chen, Y. Wang, N. Ozawa, M. Kubo, *Chem. Lett.*, **53**, 035 (2024).
- 5) H. Okubo, D. Kagiwata, R. Nakamura, T. Takeuchi, K. Nakano, Y. Tsujii, *Tribology Lett.*, **73**, 79 (2025).
- 6) K. Tamamoto, Y. Kinose, H. Okubo, K. Nakano, Y. Tsujii, *Comm. Mater.*, **6**, 20 (2025).
- 7) H. Okubo, K. Hase, K. Tamamoto, Y. Tsujii, K. Nakano, *Tribology Lett.*, **72**, 96 (2024).
- 8) 辻井, 松川, *潤滑経済*, **661**, 34 (2020).

ゲルの構造と力学特性に及ぼすネットワーク生成手法の効果

Effects of network generation method on the structure and mechanical properties of gels

古賀 毅・古谷 勉

Tsuyoshi KOGA, Tsutomu FURUYA

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

The effects of network generation method on the structure and mechanical properties of gels were studied by coarse-grained molecular dynamics simulations. The gels formed by end-linking of two types of tetra-arm star polymers, cross-linking of telechelic reactive polymers and tetrafunctional cross-linkers, cross-linking of multifunctional reactive polymers and bifunctional cross-linkers, and radical copolymerization of monomers and cross-linkers were compared. The results showed that the degree of freedom during network formation significantly affects the structure and mechanical properties, and that the lower the degree of freedom, the more uniform the structure and the better the mechanical properties. When the polymerization mechanism of radical copolymerization was changed from conventional free radical polymerization to reversible deactivation radical polymerization, the structure and mechanical properties changed, but the effects were not drastic because there was no significant change in the degree of freedom during network formation.

1. 緒言

高分子ゲルは三次元的に架橋されたネットワークポリマーが多量の溶媒を保持した固体的性質と液体的性質を兼備した材料であり、その性質を活かして食品、衛生用品、及び医療用材料等の幅広い分野で利用されている¹⁾。また、ゲルを構成する高分子を適切に修飾することで様々な機能を付与することも出来ることから、分子機械や光学素子等の機能性材料としての研究も盛んに行われている¹⁾。ゲルの物性はネットワークポリマーの構造と密接に関連しているため、所望の性質のゲルを得るにはネットワーク構造の理解と制御が重要となる。工業的な高分子ゲルの合成方法としてはモノマーと架橋剤のラジカル共重合が広く用いられている^{1,2)}。しかしながら、汎用的なラジカル共重合では、高分子の生長と同時に架橋剤が確率的に導入されることにより、部分鎖長の分布、自由末端鎖やループ鎖等の結合状態の欠陥、絡み合い、密度揺らぎ等の多様な構造欠陥が生じるため^{1,3)}、構造の制御が一般的に難しい。

ネットワーク構造を制御するために、一次構造の制御された反応性高分子を予め合成し、これらの反応性高分子の官能基間を選択的に架橋することでゲルを合成する方法が盛んに研究されている。例えば、酒井らは予め異なる官能基を有する二種類の四分岐星型高分子を合成した後に、異種末端間を架橋することで構造が均一なゲル (Tetra-PEGゲル) の合成に成功し、機械強度の向上を報告している⁴⁾。両末端に官能基を有する両末端反応性高分子と多官能性架橋剤との反応による均一なゲルについても報告されている⁵⁾。また、伊田らは複数の活性化エステル基を有する線状反応性高分子をジアミンで架橋することで構造が均一化することを報告している⁶⁾。

可逆的不活性化ラジカル重合 (以下ではリビングラジカ

ル重合と呼ぶ) を利用することで、ラジカル共重合ゲルの構造を制御する研究も報告されている。リビングラジカル重合の適用により、系内で高分子が均一に成長することで、ゲル内部の密度揺らぎが低下し、ゲルの透明性が向上することが報告されている^{7,8)}。

このような様々なゲルの合成方法を比較し、ネットワークポリマーの生成方法と構造の関係及び構造と力学特性の関係を分子レベルから明らかにすることはゲルの構造と物性を制御するための重要な知見を与えると考えられる。我々はこれまで様々な方法で生成したネットワークポリマーの構造と力学特性について分子シミュレーションを用いて研究してきた⁹⁻¹³⁾。ここでは、それらの研究成果をまとめて比較することでゲルの構造と力学特性に及ぼすネットワーク生成手法の効果について報告する。

2. シミュレーションモデル

ネットワークポリマーの生成はバネ・ビーズモデルで表された分子の運動を粗視化分子動力学 (CGMD) 法¹⁴⁾により計算しながら、反応に寄与するビーズ対が接触した際にビーズ間の結合情報を変化させることで行なった。

CGMDシミュレーションではバネ・ビーズモデルの非結合ポテンシャルにはWeeks-Chandler-Andersen (WCA)ポテンシャル¹⁵⁾を使用した: $U_{nb}(r_{ij}) = 4\epsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 + 14]$, $r_{ij} \leq 2^{1/6}\sigma$. ここで、 r_{ij} はビーズ*i*と*j*間の距離、 ϵ はシミュレーション中のエネルギー単位であるポテンシャル強度、 σ はシミュレーション中の長さ単位である衝突直径である。これより、シミュレーション中の温度と時間の単位はそれぞれ ϵ/k_B と $\tau = \sqrt{m\epsilon}$ となる。なお、 k_B はボルツマン定数であり、 m はシミュレーション中の質量単位であるビーズ1個の質量である。結合ポテンシャルには有限伸び切

り非線形弾性 (FENE) ポテンシャル¹⁶⁾を使用した: $U_b(r_{ij}) = -(1/2)k_b r_0^2 \ln[1 - (r_{ij}/r_0)^2]$. 結合の交差を禁止するためにバネ定数 k_b を $30\epsilon/\sigma^2$ とし、最大結合長 r_0 を 1.5σ とした。これらのポテンシャルを用いてビーズの運動を Langevin 方程式に従って計算した: $m\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t) - m\zeta\dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{W}_i(t)$. ここで、 $\mathbf{r}_i(t)$, $\dot{\mathbf{r}}_i(t)$, $\mathbf{F}_i(t)$, $\mathbf{W}_i(t)$ は時間 t におけるビーズ i の速度ベクトル、加速度ベクトル、受けるポテンシャルによる力、及び受けるランダム力であり、 ζ は摩擦係数で 0.5τ に設定した。ランダム力 $\mathbf{W}_i(t)$ は $\langle \mathbf{W}_i(t) \rangle = 0$ と $\langle \mathbf{W}_i(t) \cdot \mathbf{W}_j(t') \rangle = 6mk_B T \zeta \delta_{ij} \delta(t - t')$ を満足する。ここで、 T は温度であり ϵ/k_B に設定した。

2-1. 反応性高分子間の架橋モデル

予め合成された反応性高分子の一次構造と架橋方法がゲルの構造と力学特性に及ぼす影響を調べるため、図1に示した三種類の方法でネットワークポリマーを生成した。

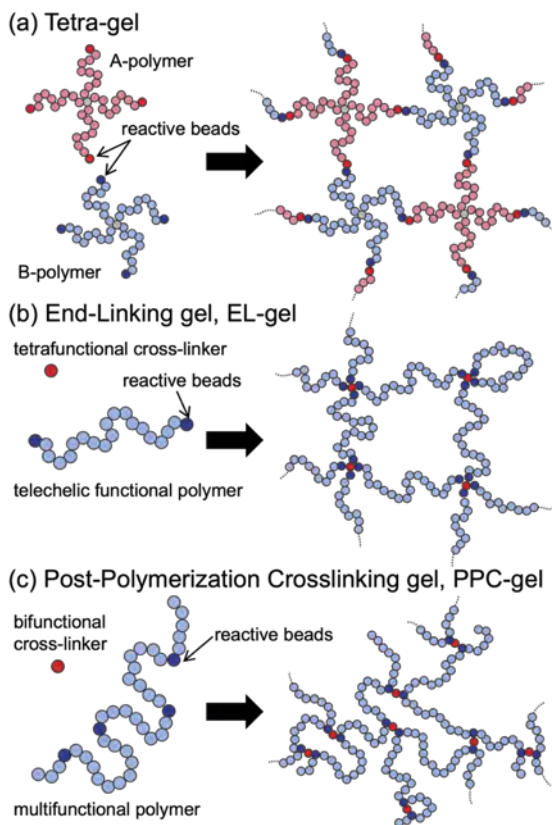


Fig. 1 Schematic model for the network formation of reactive polymers and the cross-linking process.

図1(a)は末端の官能基が異なる二種類の四分岐星型高分子の末端架橋によりネットワークポリマーが生成されるモデルであり、酒井らの報告しているTetra-PEGゲル⁴⁾に対応するモデルである (以下ではTetraゲルと呼ぶ)。本研究では、1本の分岐高分子が10個のビーズで構成される四分岐星型高分子を用いた。よって、ネットワークを構成する部分鎖は20個のビーズで構成される。

図1(b)は両末端反応性高分子と四官能性架橋剤間の架橋によりネットワークポリマーが生成されるモデルであり、

均一な構造が得られると報告されているゲル⁵⁾のモデルである (以下では末端架橋ゲル、ELゲルと呼ぶ)。反応性高分子は20個のビーズで構成され、化学量論的個数の架橋剤と反応させることでネットワークポリマーを生成した。

図1(c)は多官能性反応性高分子と二官能性架橋剤間の架橋によってネットワークポリマーが生成されるモデルであり、伊田らが報告している後架橋ゲル⁶⁾のモデルである (以下ではPPCゲルと呼ぶ)。反応性高分子は160個のビーズで構成され、反応性高分子ビーズの5%を反応性ビーズに設定し、化学量論的個数の架橋剤と反応させることでネットワークポリマーを生成した。また、反応性高分子には、高分子上の官能基の配置がランダムなものと同様の2種類を用いた。

いずれのモデルにおいても反応可能なビーズ対が接触した時にビーズ間に新たな結合を形成することでネットワークポリマーを生成した。また、上述の設定により、Tetraゲル、ELゲル、及びPPCゲルのいずれにおいても、理想的なネットワークが形成された時の総ビーズ数に対する架橋点数の比 f_x は1/41となる。よって、ゲル間の構造及び力学特性の違いは反応性高分子の一次構造と架橋方法の違いによるものとなる。

2-2. ラジカル共重合モデル

従来型のフリーラジカル共重合 (FRP) ゲルの生成は初期にビーズ1個で表したモノマー 1×10^5 個、ビーズ3個で表した架橋剤2650個、ビーズ2個で表した開始剤350個をシミュレーションボックス内にランダムに配置し、図2(a-c)に示した素反応モデル (開始反応、生長反応、及び停止反応) を確率的に進行させることで行なった。なお、生長反応と停止反応は反応可能なビーズ間が接触した際に確率的に進行する。また、本研究ではポリアクリルアミドの実験結果¹⁷⁾を参考にして停止反応は主に不均化機構で進行するとした。

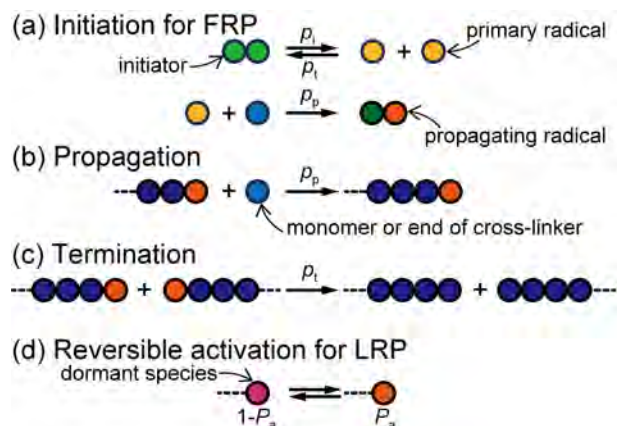


Fig. 2 Elemental reaction models in the radical polymerization simulation.

リビングラジカル共重合 (LRP) ゲルはFRPゲルの開始剤の代わりにビーズ1個で表した初期ドーマント種100個

をシミュレーションボックス内に配置し、あるドーマント種が確率 p_a でラジカルとなる可逆的活性化反応(図2(d))を導入することで生成した。通常、可逆的活性化反応はドーマント種側に大きく偏っているため、 p_a が小さいほどLRP的性質が向上する。また、これまでの検討結果より主鎖(架橋剤を切断した際に得られる高分子鎖)の数平均重合度がゲルの構造と力学特性に無視出来ない影響を及ぼすことが分かっているため¹⁰⁾、初期ドーマント種の個数を調整することで、FRPゲルとLRPゲルの主鎖の数平均重合度はほぼ等しくなるようにした。

素反応モデルの開始剤開裂確率 p_i 、生長反応進行確率 p_p 、そして停止反応進行確率 p_t はラジカル重合の反応速度論のいくつかの特徴が再現されるように調整した^{11,12)}: $p_i = 1 \times 10^{-7}$, $p_p = 0.5$, $p_t = 1$. FRPゲルでは比 f_x はTetraゲル等と同じ1/41となる。一方、LRPゲルの比 f_x は約0.5%大きい。これは比較するFRPゲルを基準に主鎖の数平均重合度を揃えたためである。ただし、差は小さいため、LRPゲルも他の方法で生成されたゲルと比較することは可能だと考える。

3. 結果と考察

3-1. ネットワーク生成手法の効果

図3にTetraゲル、ELゲル、PPCゲル、及びFRPゲルの架橋による弾性有効鎖数密度 ν_x 、絡み合いにより生じた架橋鎖数密度 ν_{en} 、及び剪断弾性率 G をゲル生成時の総体積分率 ϕ に対して示した。ここで、 ν_x は両末端の架橋点と共にネットワーク母体に3個以上の経路で繋がっている経路数^{18,19)}の密度として計測した。 ν_{en} はEveraersらの方法²⁰⁾により絡み合いを解析し、絡み合い点を新たな架橋点とみなした時に増加する架橋鎖数密度である。 G は系に微小変形($0.6 \leq \lambda \leq 1.4$, λ は一次元変形比)を与えた際の平衡応力をneo-Hookeanモデルにフィッティングすることで評価した。

架橋による弾性有効鎖数密度 ν_x と剪断弾性率 G はほぼ同じ傾向を示し、Tetraゲル、ELゲル、周期的な官能基配置を有するPPCゲル、FRPゲル、官能基配置がランダムなPPCゲルの順に低下する。ただし、低 ϕ 領域では周期的なPPCゲルはELゲルと同等以上の値を示す。また、高 ϕ 領域以外ではFRPゲルとランダムなPPCゲルの差は小さい。

ν_x と G の結果は主にネットワーク形成時の自由度で説明出来ると考える。Tetraゲルでは予め長さの揃った四分岐高分子間の結合で架橋が進行するため、部分鎖長の自由度が制限されている。また、得られたネットワークの架橋点は分岐高分子の中心であるため、架橋点には必ず4本の部分鎖が結合しており、架橋点の分岐数にも自由度は無い。ELゲルでは部分鎖長の自由度は無いものの、架橋点の分岐数は1~4の値を取り得る。ランダムなPPCゲルやFRPゲルでは、構造上分岐数は基本的には2~4であり、ELゲルよりも自由度が小さいが、部分鎖長に大きな自由度がある。この

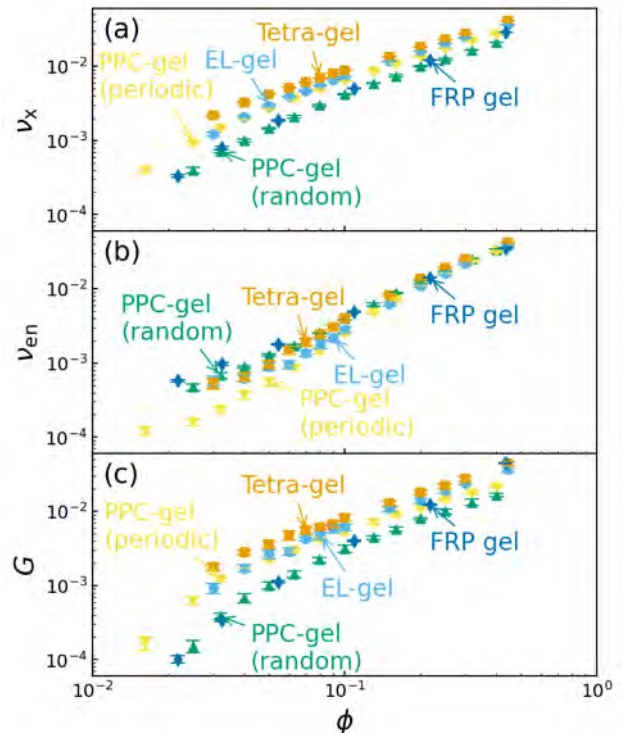


Fig. 3 (a) Number density ν_x of elastically effective chains due to cross-linking, (b) number density ν_{en} of bridge chains generated by entanglements, and (c) shear modulus G of gels formed by various methods shown as functions of total volume fraction ϕ .

大きな自由度はPPCゲルの官能基配置を周期的にすることで制限される。なお、自由度の小さい周期的なPPCゲルが高 ϕ 領域でELゲルより低い ν_x と G を示すのは、PPCゲルでは高分子末端が自由末端鎖として残るためである。ここでの議論は部分鎖長と架橋点の分岐数の自由度に着目した単純化したものではあるが、ネットワークポリマーを生成する前段階で分子構造を制御し、ネットワーク形成時の自由度を低下させることが架橋効率を向上させるのに重要であると言える。

絡み合いの影響 ν_{en} は概ねFRPゲル、ランダムなPPCゲル、Tetraゲル、ELゲル、そして周期的なPPCゲルの順に低下する。これまでの研究結果より密度揺らぎの大きい時に、密度揺らぎによって生じた高濃度領域で絡み合いが促進されることで ν_{en} が増加することが分かっている^{10,12)}。FRPゲルでは遅い不均一な開始反応と速い生長反応によって生じる大きな密度揺らぎによって ν_{en} が増加する(3-2節参照)。ランダムなPPCゲルでは短い部分鎖がループ構造(分子内架橋)を形成することで密度揺らぎが増加する。官能基配置を周期的に配置することで、ループ形成による密度揺らぎの増加を抑えることが出来るため、大幅に ν_{en} が低下する¹⁰⁾。TetraゲルとELゲルの周期的PPCゲルよりも大きい ν_{en} は、PPCゲルと比較して反応性高分子の広がり小さいため、ゲル化過程で密度揺らぎが増加しやすいと考える。なお、Tetraゲルでは単純なループ構造は形成され

ないが、一對の四分岐高分子間を複数の部分鎖で結合した多重結合（2本の部分鎖で形成されるループ構造）は低 ϕ 領域で多く発生する⁹⁾。

3-2. 重合機構の効果

次に、ラジカル共重合ゲルにリビングラジカル重合を適用した場合の効果について説明する。図4にはモノマー体積分率 $\phi_m = 0.1$ で生成されたFRPゲルとLRPゲルの架橋による弾性有効鎖数密度 ν_x 、絡み合いにより生じた架橋鎖数密度 ν_{en} 、剪断弾性率 G 、及び架橋点間を繋ぐ部分鎖の結合状態を示した。

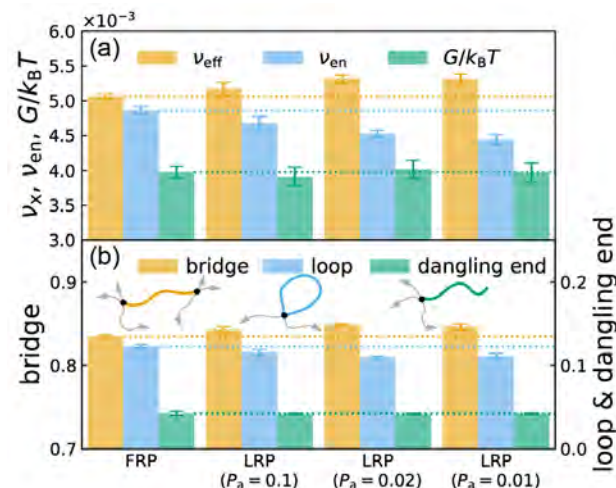


Fig. 4 (a) Number density ν_x of elastically effective chains due to cross-linking, number density ν_{en} of bridge chains generated by entanglements, and shear modulus G of the FRP and LRP gels. (b) Relative populations of bridges, loops, and dangling ends in gels. Dotted lines indicate the average values of the FRP gel.

図4(a)より、重合機構をFRPからLRPに変更することで、 ν_x が増加し、 ν_{en} が減少することが分かる。また、可逆的活性化反応における活性化確率 P_a の減少、すなわち、LRP的性質の増加でFRPゲルとLRPゲルの差が拡大する。一方、 G はこの重合組成の下では有意差は見られなかった。これは ν_x の増加と ν_{en} の減少により重合機構の違いの影響が相殺されたためである。

図4(a)の変化は重合機構変更による部分鎖の結合状態の変化によって説明出来る。重合機構のFRPからLRPへの変更及びLRP的性質の増加で架橋鎖が増加し、ループ鎖が減少する（図4(b)）。これは主にFRPとLRPの反応速度の違いによるものである^{11,12)}。生長反応が速いFRPでは、生長末端は近傍の未反応分子と反応する確率が高くなる。よって、ある生長末端は架橋剤の片末端と反応した後と同じ架橋剤のもう一方の末端官能基と反応してループ構造を形成する確率が高くなる。一方、生長反応の遅いLRPでは、生長末端はFRPより広い範囲に存在する未反応分子と反応することが可能であり、ループ形成確率が低下する。

絡み合いもループ鎖も最初に説明したネットワーク構造中の欠陥の一種であるため、それらが減少するLRPゲル

はFRPゲルと比較して構造欠陥が少なく、架橋効率が良いと言える。

重合機構のネットワーク構造に及ぼす影響をより詳細に解析するため、図5にはFRP系と $P_a = 0.01$ のLRP系におけるゾル中のクラスターの数密度 ν_{cls} 、クラスターの架橋構造、及び分子間架橋と分子内架橋の割合 $\xi_{inter} = \mu_{inter}/\mu_{total}$ と $\xi_{intra} = \mu_{intra}/\mu_{total}$ をゲル化点からの距離 $\epsilon = \alpha - \alpha^*$ に対して示した。ここで、 μ_{inter} 、 μ_{intra} 、及び μ_{total} はそれぞれ異なる主鎖間を架橋している架橋剤数、同じ主鎖内を架橋している架橋剤数、そして少なくとも片末端が反応済みの架橋剤数であり、 α と α^* はそれぞれモノマー反応率とゲル化点におけるモノマー反応率である。

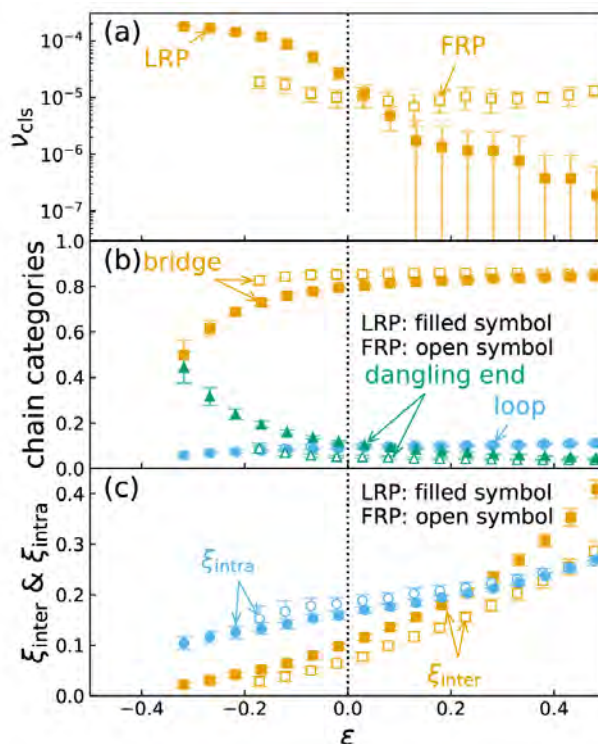


Fig. 5 Structural changes of clusters during the gelation process by the FRP and the LRP with $P_a = 0.01$. (a) Number density ν_{cls} of clusters in the sol fraction. (b) Relative populations of bridges, loops, and dangling ends in clusters. (c) Proportions ξ_{inter} and ξ_{intra} of the intermolecular cross-links and the intramolecular cross-links.

図5(a, b)より、FRPとLRPではゲル化機構が異なることが分かる。FRPではゲル化点 ($\epsilon = 0$) 前後で ν_{cls} と架橋構造が殆ど変化しない。これはFRPの不均一で遅い開始反応と速い生長反応によって、少数の密に架橋された大きい高分子（以下ではマイクロゲルと呼ぶ）がゲル化過程初期から形成され、少数のマイクロゲル間の架橋でマクロなゲル化が発生するためである（図6(a)）。一方、LRPではゲル化点前後で ν_{cls} と自由末端鎖が減少し、架橋鎖が増加する。LRPでは、均一で速い開始反応と遅い生長反応により、ゲル化過程初期に多数の疎に架橋された高分子、いわば分岐高分子が形成され、それらの分岐高分子間の架橋によりマクロな

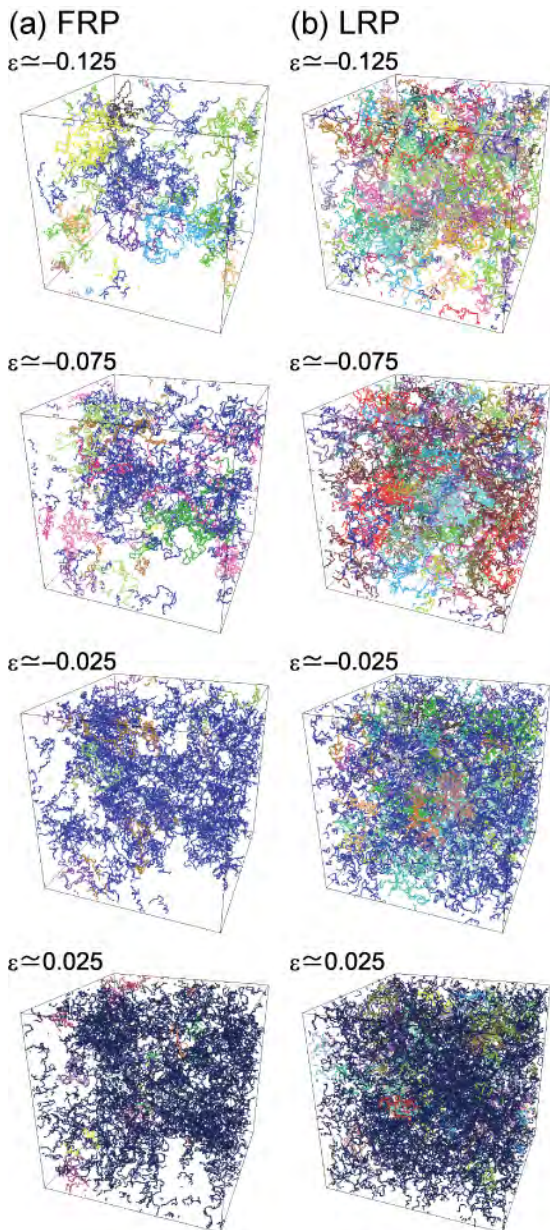


Fig. 6 Structures of clusters formed by (a) the FRP and (b) the LRP with $P_a = 0.01$ at each distance ε from the gelation conversion. Different clusters are shown in different colors.

ゲル化が発生する (図6(b))。また、図6に示したように、FRPではゲル化点前後で大きな密度揺らぎが生じるのに対して、LRPでは密度揺らぎが小さい¹²⁾。このようなLRPにおける密度揺らぎの減少によって、LRPゲルの絡み合い ν_{en} が減少する。

図5(c)より、プリゲル領域において、LRPゲルの方がFRPゲルよりも分子間架橋の割合 ξ_{inter} が大きく、分子内架橋の割合 ξ_{intra} が小さいこと、及びポストゲル領域においてLRPゲルの方がFRPゲルよりも急激に ξ_{inter} が増加することが分かる。プリゲル領域における挙動の違いは、ゲル化機構の違いによるものである。多数の分岐高分子が存在するLRPでは容易に分子間架橋が進行するのに対して、少数のマイクロゲル間で架橋が進むFRPでは分子間架橋が難し

い。ポストゲル領域の結果は停止反応の違いによるものと考えられる。LRPでは停止反応が抑制されているため、多くの生長末端がゲル内に存在することとなり、ポストゲル領域においても架橋構造の発達が可能となる。

以上の結果より、LRPゲルのFRPゲルより比較的欠陥の少ない構造には、LRPの特徴である速い開始反応、遅い生長反応、及び抑制された停止反応が重要であることが分かる。すなわち、速い開始反応による均一な高分子生長による分子間架橋の促進と密度揺らぎの抑制、遅い生長反応による分子内架橋と密度揺らぎの抑制、抑制された停止反応によるポストゲル領域における架橋構造の発達である。加えて、これらのLRPの特徴の一つもしくは二つを導入したモデル系では十分な効果は得られないことを確認している¹²⁾。これより、LRPゲルの比較的均一な構造はLRPの特徴が協同的に作用した結果であると言える。

以上の議論ではFRPとLRPの詳細な違いを調べるためにゲル生成時の濃度を $\phi_m = 0.1$ に固定していた。以下では ϕ_m を変化させた際の結果について説明する。図7にはFRPゲルの結果に対するLRPゲルの結果の比を ϕ_m に対して示した。図7中の記号の上付き添え字(F)と(L)はそれぞれFRPゲルとLRPゲルの結果であることを意味している。

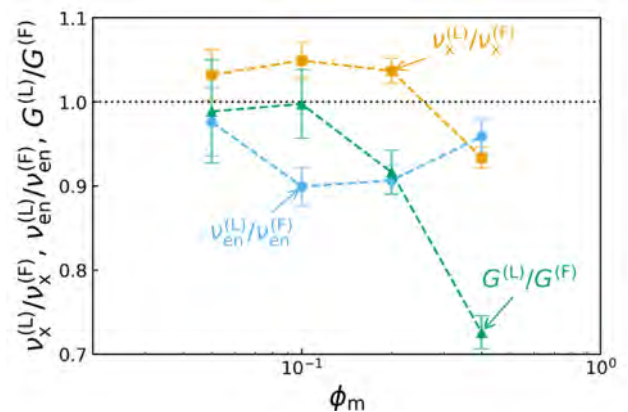


Fig. 7 Changes in the number of elastically effective chains due to cross-linking $\nu_x^{(L)}/\nu_x^{(F)}$, number of bridge chains generated by entanglements $\nu_{en}^{(L)}/\nu_{en}^{(F)}$, and shear modulus $G^{(L)}/G^{(F)}$ when changing the polymerization mechanism from FRP to LRP shown as functions of the monomer volume fraction ϕ_m .

図7より、広い範囲 ($\phi_m \leq 0.2$) で重合機構をFRPからLRPに変化させることで架橋による弾性有効鎖数 ν_x が増加し、絡み合い ν_{en} が減少することが分かる。これらの変化は先に説明したLRPの特徴の協同的な作用による構造欠陥の減少によるものである¹³⁾。なお、 $\phi_m \leq 0.1$ では剪断弾性率 G に有意差はないが、 $\phi_m = 0.2$ ではLRPゲルの方がFRPゲルよりも有意に小さくなる。これは、 ν_x の増加率よりも ν_{en} の減少率が大きいため、 G に及ぼす ν_{en} 減少の影響が ν_x 増加の効果を上回るためである。

一方、高濃度 ($\phi_m = 0.4$) でゲルを合成した時にはLRPゲルの架橋効率FRPゲルよりも低下する。これは高濃度領

域ではFRPの速い生長反応がループ形成を抑制するように作用するためである。 $\phi_m = 0.4$ のFRPでは、生長末端の近傍に多数の反応可能な分子が存在するため、生長末端は反応を介して非常に速くその位置を変化させる¹³⁾。よって、架橋剤の片末端と反応した生長末端は素早くその架橋剤から遠ざかることが可能となり、ループ形成確率が減少する。生長反応の遅いLRPでは生長末端は反応後の架橋剤近傍にとどまるため、架橋剤と反応してループ構造を形成する確率が高くなる。また、高濃度領域においてもLRPの特徴によって v_{en} は減少するため、 v_x と v_{en} が共に減少することとなる。よって、LRPのGはFRPより大きく低下する。高濃度領域におけるFRPからLRPへの重合機構の変更によるゲルの架橋効率と弾性率の低下は実験的にも報告されており²¹⁾、本研究結果と定性的に一致する。

図7よりラジカル共重合ゲルの重合機構をFRPからLRPへと変更した際の変化率は大きくても30%未満であるため、図3にLRPゲルの結果をプロットした場合には、LRPゲルとFRPゲルの結果はほぼ重なる。これはFRPとLRPで、反応速度論的違いはあるものの、ネットワーク形成時の自由度に殆ど違いはないためである。よって、重合機構の変更では構造の制御された反応性高分子を使用した時ほどの大きな構造と力学特性の変化は起こらないと考える。ただし、重合機構の変更は、原料を大きく変えることなく、ネットワーク構造を調整可能であるというメリットがある。

4. 結論

本研究ではゲルの構造と力学特性に及ぼすネットワーク生成手法の影響を分子シミュレーションにより明らかにした。反応性高分子間の架橋によるネットワーク生成では、反応性高分子の一次構造制御によるネットワーク生成段階での構造形成の自由度の減少が、架橋効率と力学特性の向上を導くことを示した。これらの結果は食品・衛生用品・医療用材料等の広い応用分野に利用されているネットワークポリマーの構造と力学特性を制御するための知見を提供するものであり、ネットワークポリマーを利用した新規材料開発に貢献するものと考えられる。

ラジカル共重合によるネットワーク生成では、重合機構のフリーラジカル重合からリビングラジカル重合への変更によって、広い濃度範囲において架橋効率が向上することを明らかにした。また、ゲル化過程での構造解析から、リビングラジカル重合の速い開始反応、遅い生長反応、抑制された停止反応の協同的な作用により架橋効率が向上することを明らかにした。ただし、非常に濃度が高い時には、フリーラジカル重合の速い生長反応を介した生長末端の速い変位により、フリーラジカル共重合ゲルの方がリビングラジカル共重合よりも高い架橋効率を示すことを明らかにした。フリーラジカル重合とリビングラジカル重合の比較結果は、従来あまり注目されてこなかった反応速度

がゲルの構造と力学特性に影響を及ぼすことを示すものであり、産業的にも学術的にも意義は大きいと考える。

謝辞

本研究の一部はJSPS 科研費 JP20K14429, JP25K17358の助成を受けたものです。また、反応性高分子間の架橋に関する研究は公益財団法人 日本化学繊維研究所の令和元年度および令和3年度の研究助成を受けたものです。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 長田義仁、K. デュセック、柴山充弘、浦山健治、「ゲルの科学」、講談社（東京）（2020）。
- 2) P. Nesvadba, "Radical Polymerization in Industry", John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken (2012).
- 3) M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1 (1998).
- 4) T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, U.-I. Chung, *Macromolecules*, **41**, 5379 (2008).
- 5) K. W. Li, L. Cen, C. Zhou, A. K. Zhang, F. Yao, L. H. Tan, L. Q. Xu, G. D. Fu, *Macromol. Mater. Eng.*, **301**, 1374 (2016).
- 6) S. Ida, A. Katsurada, R. Yoshida, Y. Hirokawa, *React. Funct. Polym.*, **115**, 73 (2017).
- 7) C. Norioka, A. Kawamura, T. Miyata, *Polym. Chem.*, **8**, 6050 (2017).
- 8) C. Norioka, A. Kawamura, T. Miyata, *Soft Matter*, **14**, 2505 (2018).
- 9) T. Furuya, T. Koga, *Polymer*, **189**, 122195 (2020).
- 10) T. Furuya, T. Koga, *Macromol. Theory. Simul.*, **31**, 2200044, (2022).
- 11) T. Furuya, T. Koga, *Polymer*, **279**, 126012 (2023).
- 12) T. Furuya, T. Koga, *Soft Matter*, **20**, 1164 (2024).
- 13) T. Furuya, T. Koga, *Macromol. Rapid. Commun.*, e00701 (2025).
- 14) K. Kremer, G. S. Grest, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 566 (1988).
- 15) J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971).
- 16) M. Kröger, *Phys. Rep.*, **390**, 453 (2004).
- 17) E. A. S. Cavell, *Makromol. Chem.*, **54**, 70 (1960).
- 18) J. Scanlan, *J. Polym. Sci.*, **43**, 501 (1960).
- 19) L. C. Case, *J. Polym. Sci.*, **45**, 397 (1960).
- 20) R. Everaers, S. K. Sukumaran, G. S. Grest, C. Svaneborg, A. Sivasubramanian, K. Kremer, *Science*, **303**, 823 (2004).
- 21) A. Z. Dookhith, Z. Zhang, V. Ganesan, G. E. Sanoja, *Macromolecules*, **57**, 8698 (2024).

高温水中におけるプルランの分解挙動の追跡

Observation of Degradation Behavior of Pullulan in Hot Water

勝矢真一郎・中村 洋

Sinichiro KATSUYA, Yo NAKAMURA

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

The degradation behavior of three pullulan samples with different molecular weights was observed by small-angle X-ray scattering. The degradation reaction rate (r) at each temperature was determined from the change in molecular weight over time, and it was confirmed that the $1/T$ dependence of $\log r$ was expressed as a single straight line, almost independent of molecular weight. A log-log plot of r per unit monomer concentration versus the ionic product of water was expressed as a straight line with a slope of approximately 5, suggesting that five H_2O molecules are involved in one polymer chain scission reaction. Based on these results, the reaction rate constant was calculated, and an Arrhenius plot was created. The reaction activation energy was calculated to be approximately 10 kJ/mol. This is approximately one-tenth the value known for the thermal decomposition of starch.

1. 序

現在はほとんど廃棄物として処理されている植物系バイオマスの資源化は排出二酸化炭素の抑制に有効であり、重要な課題である。植物系バイオマスの多くの成分は糖類として存在しており、工業的に原材料として使用する際には加水分解によって単糖やオリゴ糖にする必要がある。強酸や強アルカリを使えば可能であるが、廃液の処理に費用が掛かるため、有効ではない。高压熱水はイオン積が常温常圧水と比較し約 100 - 1000 倍に増大するために、優れた加水分解能を持つことが知られており、その分解能により触媒の要らないケミカルリサイクルシステムでの利用が期待されている。高压熱水処理による多糖類の加水分解についてはいくつか報告例^{1,2)}があるが、反応容器内で高压熱水処理を行い、冷却後に還元糖濃度を測定するという手法が一般的である。しかし、この手法は冷却が完了するまでに反応が進行し、還元糖濃度の測定開始までに時間がかかることから、正確な反応速度が掃かれているか疑問である。そのため、高压熱水中で反応が進行している最中を観測する手法が望まれる。そこで、本研究では高压に耐えうる溶液セルを用いた放射光小角X線散乱 (SAXS) 測定による多糖の分解挙動の追跡を試みた。測定試料には分子量分布が狭く、標準試料が利用可能なプルランを用いた。常温常圧下における同高分子の水溶液に対するSAXS測定結果は報告例³⁾があり、基準データとして利用可能である。本研究では同方法を用いることで、高压熱水中でのプルランの分解挙動を観測することを目的とした。

2. 実験

2-1. 高分子試料

レブナック (株) 社製プルラン P10, P20 およびP50 を試料として用いた。添付のデータシートによる分子量値はそれぞれ、 0.98×10^4 , 2.19×10^4 , 4.94×10^4 である。溶液

調整前にそれぞれの試料を真空オーブン中90°Cで一晩真空乾燥した。

2-2. 小角X線散乱 (SAXS) 測定

SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の BL10C ビームラインにておこなった。入射 X 線波長は 1 Å, カメラ長は約 3 m とした。検出器には Dectris 社製 PILATUS 3S 2M を用いた。溶液の測定に先立ち、カメラ長および検出器上でのビーム中心位置をベヘン酸銀結晶の回折像より決定した。ビーム中心からの等距離にあるピクセルの散乱強度を円環平均することにより、各試料に対する散乱 X 線強度 $I(q)$ を、散乱ベクトルの大きさ q の関数として得た。透過 X 線強度をセルの下流側に設置したイオンチャンバーにより測定し、測定強度の補正に用いた。

特注の高温高压用溶液セルを用いて測定を行った。セル素材にはハステロイが用いられ、ウインドウには厚さ 2 mm の人工ダイヤモンド、光路長は 1 mm, セル内容積は約 0.5 mL である。

セル周囲の概略図を Figure 1 に示す。セルの上部と下部に埋め込み型のヒーターを配置し、均一に加熱した。セル内の温度は熱電対により測定し、アズワン社製デジタル温度調節器 TC-1000A を用いて温度調節をした。圧媒には水を用い、サンプルを圧媒分離器中のチューブに入れることにより、圧媒から分離した。

プルラン水溶液の濃度はいずれのサンプルについても約 7.0 mg/mL とし、散乱光強度への濃度効果については無視した。セル内の溶液を交換する際には、純水を注入して洗浄し、次にメタノール、アセトンの順に置換し、ダイヤフラムポンプを用いて 40 分ほど減圧してセル内を乾燥し、その後、測定する溶液を圧媒分離器を用いてセル内に導入した。

いずれの溶液についてもまず25°C, 1気圧で測定し、つ

ぎに圧力を10 MPaまで上げて測定した後、所定の温度まで上昇させた。温度上昇とともに圧力が上昇するので、逐次ハンドポンプにより調節し、都度10 MPaまで低下させた。P10およびP20の溶液については各温度で照射時間300 sの測定を12回ずつおこなった。P50の溶液については各温度で30 sの測定を10回ずつおこなった。

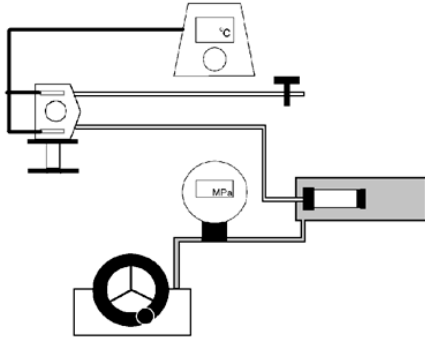


Figure 1. Schematic diagram of the high-pressure apparatus; A, Hand pump; B, Pressure gauge; C, Solution pressure-medium separator; D, Safety valve; E, High-pressure cell; F, Temperature controller.

各温度、圧力における水からの散乱強度を測定し、下記の式で計算した絶対散乱強度を用いて、それぞれの温度、圧力における装置定数を求めた。

$$I(0) = k_B T \kappa_T (\rho^\circ)^2 \quad (1)$$

k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 κ_T は等温圧縮率であり、文献値⁴⁾を用いた。 ρ° は水に対するX線散乱長密度である。

溶液からの散乱強度と溶媒からの散乱強度の差、過剰散乱X線強度 $\Delta I(q)$ は、次式で表される。

$$\left(\frac{Kc}{\Delta I(q)} \right)^{1/2} = \frac{1}{M_w^{1/2}} \left[1 + \frac{\langle S^2 \rangle}{6} q^2 + o(q^4) \right] \quad (2)$$

式中 K は散乱定数であり、以下の式によって与えられる。

$$K = N_A a_e^2 (Z_1 - \bar{v} \rho_e^\circ)^2 \quad (3)$$

式中、 $\langle S^2 \rangle$ は溶質の平均二乗回転半径を、 N_A はアボガドロ定数、 a_e は電子の古典半径、 Z_1 は溶質の単位質量当たりのモル電子量、 \bar{v} は溶質の部分比容、 ρ_e° は溶媒のモル電子密度を表す。式(2)に従い、各温度、時間における $[Kc/\Delta I(q)]^{1/2}$ 対 q^2 のプロット (Berryプロット) の低角におけるデータを直線で近似し、直線の $q^2=0$ における切片と傾きよりそれぞれ M_w と $\langle S^2 \rangle$ を求めた。また、粒子散乱関数 $P(q)$ を次式より求めた。

$$P(q) = [Kc / \Delta I(0)] / [Kc / \Delta I(q)] \quad (4)$$

3. 結果および考察

3-1. 散乱データの解析

P10 溶液に対する Berry プロットを Figure 2 に示す。各データを直線で近似し、 $q^2=0$ における切片と傾きからそれぞれの温度における初期の M_w と $\langle S^2 \rangle$ を求めた。低角での値が跳ね上がっているのは、低角で顕著なビームストッパー周りのX線ビームの漏れに起因するものと考えられる。図中の直線は低角におけるデータを無視して引いている。

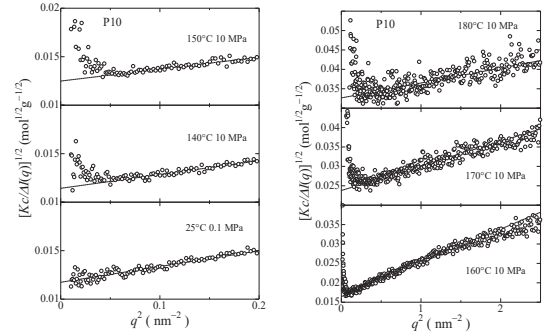


Figure 2. Berry plots for P10 in H₂O at different temperatures.

Figure 3に25°C、0.1 MPaにおける各試料の $P(q)$ を還元Kratkyプロットの形で表す。図中の実線は接触ビードのみみず鎖理論による計算値を表している。同理論には単位分子量当たりの経路長 M_L 、剛直性パラメータ λ^{-1} 、ビード直径 d がパラメータとして含まれる。図中の実線は理論値が実験値をよく表すように、 $M_L = 470 \text{ nm}^{-1}$ として、P10、P20、P50に対する λ^{-1} をそれぞれ5.0、4.0、5.5 nm、 d をそれぞれ5.0、4.0、5.5 nmとして計算した結果を示す。これ

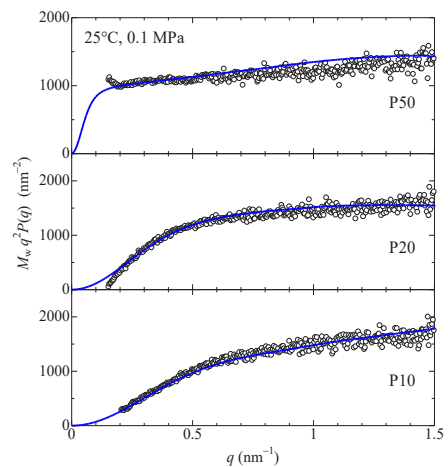


Figure 3. Kratky plots for pullulan samples in H₂O at 25°C and 0.1 MPa.

らのパラメータ値はLi³⁺がH₂O中のプルランに対して求めた $\lambda^{-1} = 3.0 \text{ nm}$, $d = 5.0$ と大きく変わらない。

3-2. 各温度におけるプルランの分解速度

Figure 4 に一例として P10 の M_w の時間変化を示す。異なる記号の色はそれぞれの温度での値を示す。時間とともに M_w が減少していき、ポリマーが分解している様子がわかる。

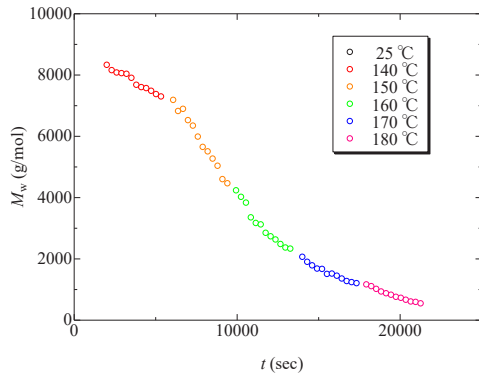


Figure 4. Change in M_w of P10 in H₂O against time.

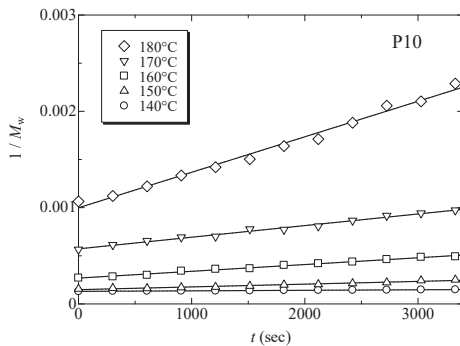


Figure 5. Change in $1/M_w$ of P10 in H₂O at the indicated temperatures against time.

ポリマー鎖が一箇所切断されると分子数が2倍になると考え、溶質モル濃度 C' の増大速度を分解反応速度 r とする。溶質質量濃度 c と C' は分子量 M を用いて $C' = c/M$ の関係にあるので、 r は次式で表される。

$$r = \frac{dC'}{dt} = \frac{d(c/M)}{dt} \quad (5)$$

c は反応中一定であるので、 $1/M_w$ の時間変化から r を求めることができる。Figure 5 に一例として各温度における

$1/M_w$ の時間変化を示す。各温度でのデータは直線で表すことができ、その傾きから r を求めた。

分解反応が1次反応であるとする、反応速度式より次式を得る。

$$\frac{1}{M(t)} - \frac{1}{M(0)} = \frac{k_1 t}{m_0} \quad (6)$$

式中、 k_1 は反応速度定数、 m_0 はモノマー（グルコース）の分子量である。式(6)に基づき、 $1/M_w$ 対 t のプロットより k_1 を求め、Arrhenius プロットで表したのが Figure 6 である。異なる分子量を持つ試料に対するデータはほぼ1本の直線で表され、その傾きより、反応活性化エネルギー E_a を求めたところ約 160 kJ mol^{-1} となった。これは酸素存在下における多糖の熱分解に対して知られる値、約 $60 \sim 170 \text{ kJ mol}^{-1}$ の範囲⁴⁾ に収まった。

一方、Ueno ら¹⁾ はデンプンが高温水で分解する際に1

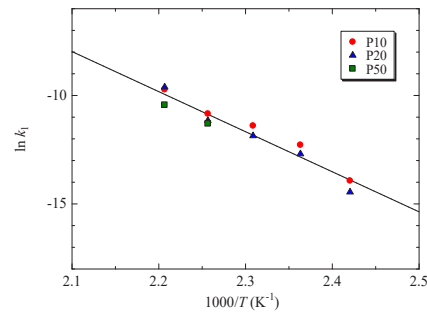
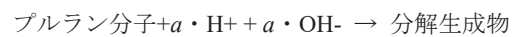


Figure 6. Arrhenius plots for the reaction rate constant k_1 .

回の反応に a 分子が関与すると考えた。彼らの考えをプルランの分解にも適用すると、プルランの分解反応式は次のように書ける。



この時、 r は次の様子に書ける。

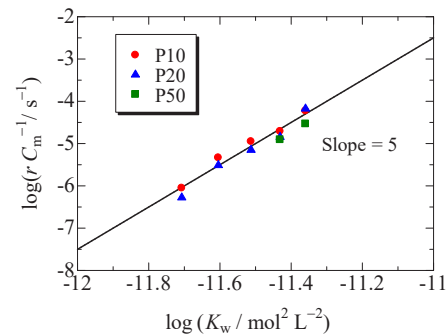


Figure 7. Double-logarithmic plots of r/C_m against K_w .

$$r = kC_m[H^+]^a[OH^-]^a = kC_mK_w^a \quad (7)$$

式中、 k は反応速度定数、 C_m はプルランモノマーのモル濃度を示す。Figure 7に $\log(r/C_m)$ 対 $\log K_w$ のプロットを示す。すべての試料に対するデータ点は傾き5の直線で表すことができる。従って、式(7)中の a を5と見積もることができた。

$a = 5$ として求めた r をArrheniusプロットの形でFigure 8に示す。すべてのデータをほぼ直線で表すことができ、この直線の傾きより、反応の E_a を約10 kJ/molと求めた。この値は上で求めた値にくらべおよそ1/10となった。

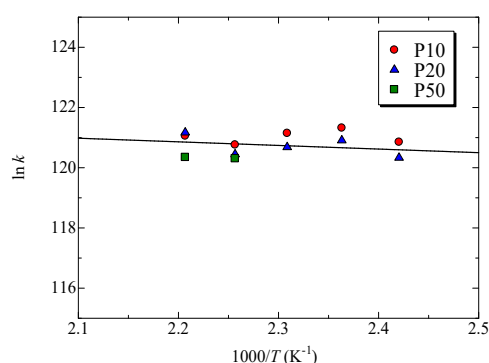


Figure 8. Arrhenius plots for the reaction rate constant k .

4. 結論

分子量の異なる3つのプルラン試料の分解挙動を小角X線散乱により観測した。分子量の時間変化より各温度における分解反応速度 r を決定し、 $\log r$ の $1/T$ 依存性がほぼ分子量に依らず一本の直線で表されることを確認した。プルランの分解反応に1次反応を仮定し、反応速度を求めた。Arrheniusプロットより反応の活性化エネルギーを求めると約160 kJ mol⁻¹となり、多糖の熱分解に知られる値と近くなった。一方で、単位モノマー濃度当たりの r の水のイオン積に対する両対数プロットはほぼ傾き5の直線で表され、1回の高分子鎖の切断反応に5分子のH₂O分子が関与していることが示唆された。この結果を基に反応速度定数を算出し、Arrheniusプロットを作成し、反応活性化エネルギーを求めたところ約10 kJ/molとなった。これは、デンプンの熱分解反応に対して知られる値よりも約1/10となった。

謝辞

本研究におけるSAXS測定は高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題（課題番号2024G118）により行われた。

参考文献

- 1) Ueno, S., Anzai, M., Shigematsu, T., Fujii, T. *Jpn. J. Food Eng.*, **9**, 143 (2008).
- 2) Buendia-Kandia, F. et al., *Energy Fuels*, **32**, 4127 (2018).
- 3) Yang, J., Sato, T. *Polymers.*, **12**, 1266 (2020).
- 4) Rana, A. F., Frank, J. M. *J. Chem. Phys.*, **59**, 5529 (1973).
- 5) Soldi, V., *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility 2nd Ed.*, Chap. 14, S. Dumitriu, S. ed., Marcel Dekker, New York, 2005.

異なる側鎖のポリチオフェン膜における有機電気化学トランジスタ特性 Organic Electrochemical Transistor Characteristics in Polythiophenes with Different Side Chains

大北 英生・成田 遼太郎・山本 俊介

Hideo OHKITA, Ryotaro NARITA, Shunsuke YAMAMOTO

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

Thin films of polythiophenes (P3HT and P3MEEMT) with either hydrophobic or hydrophilic side chains, and their structures, electrochemical properties, and transistor characteristics were evaluated. The results showed that P3HT with hydrophobic side chains exhibits high crystallinity, thereby suppressing the injection of electrolyte ions. In contrast, P3MEEMT with hydrophilic side chains was shown to promote ion injection. The analysis of film thickness dependence confirmed that the transistor characteristics of P3HT are independent of film thickness. This suggests that ion injections are primarily confined near the film surface, indicating the operation of an electrolyte-gated organic field-effect transistor (EG-OFET). In contrast, P3MEEMT exhibits the operation of an organic electrochemical transistor (OECT): the transistor characteristics are proportional to the film thickness, suggesting that ion injection penetrates into the film interior and the entire channel contributes to switching. This study demonstrates that the transistor operating mode can be selectively controlled by regulating ion-injection behavior based on side-chain polarity.

1. 緒言

共役高分子等の有機半導体は、有機エレクトロニクスの発展において大きな役割を担ってきた。これらの材料は電子（もしくは正孔）輸送性を示し、電気伝導のみならず光吸収、発光等の機能を活かした有機デバイスが発展してきた。一方、電子/正孔とイオンの両方を輸送する混合伝導性を持つ有機材料、すなわち「有機電子・イオン混合伝導体」(Organic Ion–Electron Mixed Conductors: OMIECs) は近年注目が集まっている材料群である。OMIECの重要性は、単に①電子/正孔と②イオンの二種の電荷キャリアをあわせもつ点にとどまらず、これらの相互作用を介して、電子信号とイオン信号の変換を実現できる点にある。この特長を背景として、OMIECは生体センシングにおける信号変換電極や、有機電気化学トランジスタ (Organic Electrochemical Transistors: OECTs) の活性層として用いられている¹⁻⁵⁾。

OECTは従来の有機薄膜トランジスタと同様に、ソース、ドレイン、ゲートの三つの電極を有する。一方で、従来型トランジスタで用いられる固体の誘電体とは異なり、電解液を介してチャネルとゲート電極が結合する点を特徴とする(図1a)。典型的には、NaCl水溶液や生理食塩水等の電解液を介して、ゲート電極(例: Ag/AgCl電極)とOMIECからなるチャネル層が電気化学的に結合する。ゲート電圧の印加により、電解液中のイオンがチャネル層へ注入され、チャネルのドーピング・脱ドーピングが進行する点が本素子の要点である。とりわけOECTでは、同様の素子構造を有する電解液ゲート型有機トランジスタ (EG-OFET) とは異なり、固液界面で形成される電気二重層に起因するイオン蓄積が界面近傍に限定されない。すなわち、注入されたイオンが膜内部へ浸透し、チャネル全体の導電状態が体積的に変調される。このため、OECTのデバイス特性は、チャネル体積に依存する特徴を示す。

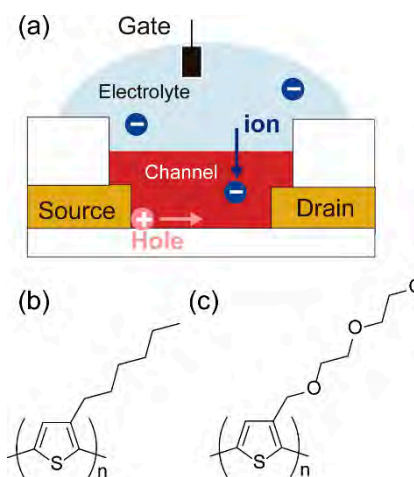


Fig. 1. (a) Schematic illustration of an OECT device. Chemical structures of materials used in this study: (b) P3HT and (c) P3MEEMT.

本研究では、疎水性側鎖および親水性側鎖を有するポリチオフェンを対象に、側鎖構造に依存したイオン注入効率とOECT特性の相関を検討した。とりわけ、側鎖極性がトランジスタ素子運転条件下での電気化学ドーピング挙動に及ぼす影響について、膜厚依存性の解析に基づき評価し、イオン注入過程を詳細に議論した。

2. 実験

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) と poly(3-{[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]methyl}thiophene-2,5-diyl) (P3MEEMT) (図1b,c) について、種々の濃度のクロロベンゼン溶液から、スピコート法によって厚さの異なる膜(膜厚: 10–130 nm)を基板上に製膜し、熱アニールと純水への浸漬処理を行って測定試料とした。作製した試料につ

いて、紫外可視分光 (UV-vis) 測定、赤外p偏光多角入射分解分光法 (pMAIRS)⁶⁾、微小角入射X線回折法 (GIXD) による構造評価、電気化学インピーダンス (EIS) 測定による電気化学特性評価、およびOECT素子特性評価を行った。

3. 結果と考察

3-1. 薄膜の構造評価

石英基板上に製膜したそれぞれの膜のUV-vis吸収スペクトルを図2に示す。これらのスペクトルを比較すると、P3HTでは600 nm付近に結晶化にともなう振動構造が見られた。このスペクトルについて、H凝集モデルを用いた振動バンド解析⁷⁾を行ったところ、結晶化度は膜厚に依存せず40%程度で一定であることがわかった。一方、P3MEEMTではいずれの膜厚であっても振動構造のない非晶由来の吸収のみが見られた。以上のことから、この膜厚範囲においては、P3HTは結晶性膜、P3MEEMTは非晶性膜であることがわかった。

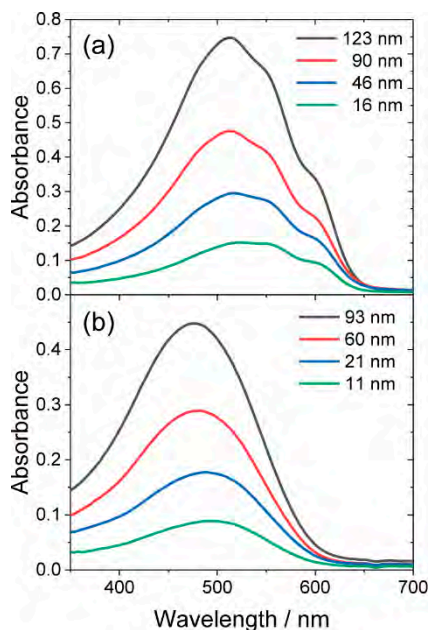


Fig. 2. UV-vis spectra of (a) P3HT and (b) P3MEEMT spincoated films with various thicknesses shown in each panel.

次にSi基板上に製膜したそれぞれの膜の赤外pMAIRSスペクトルを図3に示す。pMAIRS法では、p偏光入射に対して複数の入射角でシングルビームスペクトルを取得し、得られた結果を多変量解析で分解することで面内 (IP) および面外 (OP) 成分を回帰法で求める。これらのスペクトルは面内・面外方向に成分分離した情報を与えるため、ピーク帰属に基づいて分子配向を議論することができる。例えば、得られたIP/OPスペクトルから、配向秩序パラメータ $\langle S \rangle$ を以下の式により見積もることができる。

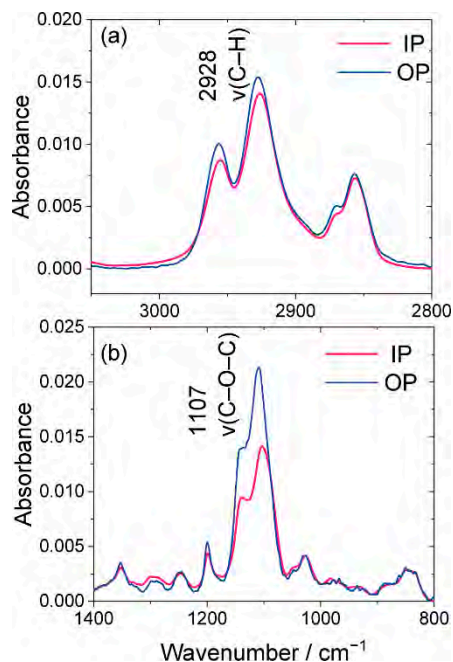


Fig. 3. IR pMAIRS spectra of (a) P3HT and (b) P3MEEMT spincoated films. These spectra show the wavenumber regions corresponding to the side-chain vibration bands.

$$\langle S \rangle = \frac{A_{OP} - A_{IP}}{A_{OP} + 2A_{IP}} \quad (1)$$

ここで、 A_{IP} および A_{OP} はそれぞれ面内・面外振動スペクトルの吸光度であり、完全面外配向で $\langle S \rangle = 1$ 、完全面内配向で $\langle S \rangle = -0.5$ をとる⁸⁾。P3HTについてはアルキルCH伸縮振動 (2928 cm^{-1}) のIP/OP強度比に大きな差はなく、 $\langle S \rangle = 0.03$ と、ほぼランダム配向であることがわかった。一方P3MEEMTについてはエーテルC-O-C振動 (1107 cm^{-1}) のOPスペクトルが強く、 $\langle S \rangle = 0.15$ と、グリコール側鎖は面外方向に強く配向していることがわかった。一方、主鎖のパッキングを議論するために別途実施したGIXD測定の結果では、P3HTでは結晶相由来の回折が見られ、主鎖はedge-on配向していることが明らかになった一方、P3MEEMTでは弱い回折のみが見られた。以上を総合すると、P3HTでは主鎖配向に関する秩序が相対的に高く、一方でP3MEEMTでは側鎖 (グリコール鎖) の配向秩序が相対的に高いことがわかった。

3-2. 電気化学特性評価

次にITO基板上に製膜したそれぞれの膜について、EIS測定から電気容量 C を見積もった。測定は直流電圧 $V_{DC} = 500 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ を重畳させた交流電圧 (振幅 10 mV) を印加しながらインピーダンスを測定し、等価回路に基づく解析によって C を求めた。その結果、図4に示すようにP3HTでは膜厚に依存せずほぼ一定の電気容量 $C \sim 10 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ が得られた。この値は用いた電解液 (100 mM NaCl 水溶液)

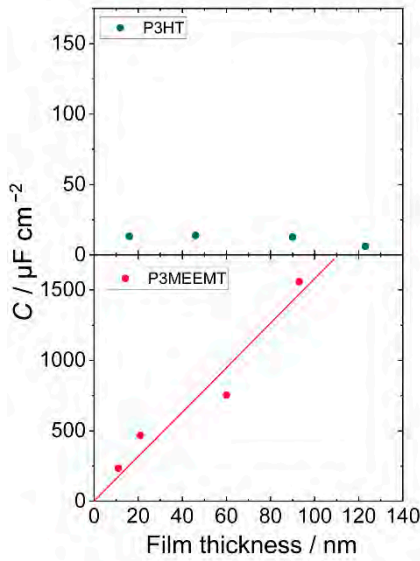


Fig. 4. Capacitance of P3HT and P3MEEMT films estimated by electrochemical impedance method.

における電気二重層容量と同等の値であった。このことは、NaCl水溶液中のP3HT膜ではイオンは膜内には浸透せず、固液界面のみに蓄積されていることを示している。このような体積容量挙動は他のOMIEC薄膜においても広く観測されており、P3MEEMT薄膜においても、イオンが膜内部へ浸透してチャンネル全体の導電状態が体積的に変調されることを示す。

3-3. トランジスタ特性評価

楯形電極基板（チャンネル長10 μm）上のそれぞれの膜について、100 mM NaCl水溶液中におけるOEFT素子性能評価を行った結果を図5に示す。出力曲線では、どちらの素子においてもゲート電圧 V_G を印加しない場合にはドレイン電流 I_D が流れないoff状態であるが、負の V_G の印加にともなって I_D が流れるon状態へスイッチングする、p型エンハンスメントモードでの動作が確認できた。このことは電解液からの塩化物イオンがチャンネル層を電気化学的にドーピングし、正孔が生じていることに対応する。両デバイスにおいて、同等の膜厚（90 nm程度）におけるon状態のドレイン電流は、P3MEEMTのほうがP3HTよりも10倍程度大きいことがわかった。また伝達曲線から求められるトランスコンダクタンス $g_m (= \partial I_D / \partial V_G)$ は、最大値においてP3MEEMTの方がP3HTよりも大きく、いずれの結果もP3MEEMTではアニオンの注入と電気化学ドーピングが効果的に行われていることを示している。

次に g_m 最大値の膜厚依存性を検討した。P3HTでは膜厚によらずほぼ一定値（~30 mS）を示した。一方で、P3MEEMTでは膜厚に比例して増加した。このことは、P3MEEMTでは膜内部へもイオン注入が行われた結果、電気化学ドーピングが効率的に実現し、高い正孔キャリア濃度を実現したことを示している。また、P3HTにおいては膜厚に対する g_m

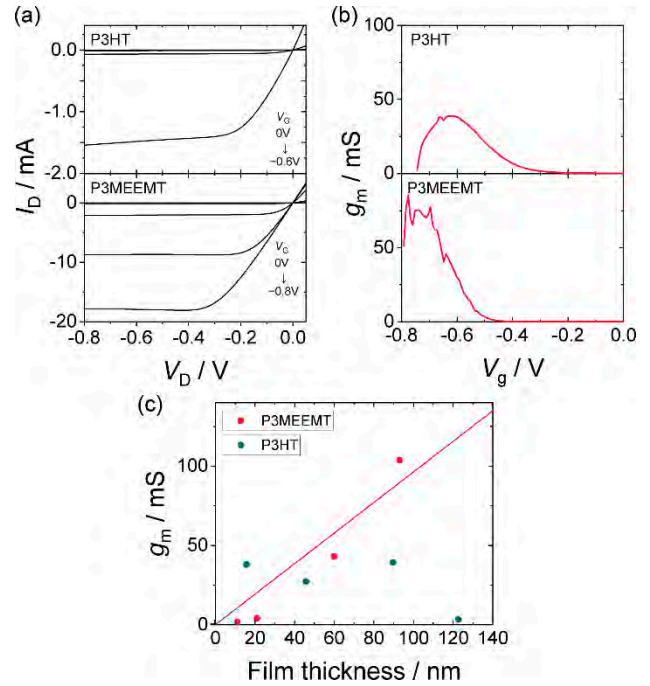


Fig. 5. (a) Output and (b) transfer curves ($V_D = -0.6$ V) of organic transistors based on P3HT (93 nm in thickness) and P3MEEMT (90 nm in thickness) films. (c) Maximum value of transconductance of each device plotted against film thickness.

の増加は見られず、トランジスタ素子はOEFTよりもむしろ表面ドーピングに基づくEG-OFET素子として動作していることが明らかになった。

最後に、得られた素子特性を用いて運転条件における実効的な正孔移動度 μ を見積もった。OEFTでは g_m が以下のように表され、 g_m と C から実効的な移動度を求めることができる⁹⁾。

$$g_m = \frac{Wd}{L} \mu C (V_{th} - V_G) \quad (2)$$

ここで、 W, d, L はデバイスのチャンネル幅、膜厚、チャンネル長を、 V_{th} は閾値電圧を示す。また、OFETではドレイン電流は下記の式で表される¹⁰⁾。

$$\sqrt{I_D} = \sqrt{\frac{\mu WC}{2L}} (V_G - V_{th}) \quad (3)$$

これらの関係を用いて μ を求めたところ、P3HT、P3MEEMTともに膜厚には大きく依存せず、 $\mu \sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で同等の値を示すことがわかった。一方、構造評価からは、P3HTが比較的高い結晶化度を示すのに対し、P3MEEMTは非晶質であることが確認された。したがって、両者が同等の移動度を示すという結果は、一見すると結晶性と輸送特性の一般的な関係に反するよう見える。しかし、OEFTとEG-

OFETにおけるドーピング様式の違いを考慮すれば、本結果は少なくとも定性的には説明できると考えられる。すなわち、OECTではイオンが膜内部へ浸透し、チャンネル全体が三次元的に電気化学ドーピングされるのに対し、EG-OFETでは固液界面近傍に形成される電気二重層により、主として二次元的にキャリアが誘起される。後者ではキャリアが固液界面近傍の領域に集中するため、表面トラップ、吸着対イオン等、界面の影響を受けやすい。このため、両素子では有効な伝導経路の形態が異なり、結晶化度の差が移動度に与える寄与も同一にはならない可能性を示唆している。

4. 結言

疎水性側鎖または親水性側鎖を有するポリチオフェン類について、膜厚の異なる薄膜を作製し、構造、電気化学物性、およびトランジスタ素子特性を評価した。その結果、P3HTは疎水性側鎖を有し高い結晶性を示すとともに、電解質イオンの膜内への注入が起こらない傾向が認められた。一方、P3MEEMTは親水性側鎖を有し結晶性が低く、イオン注入が体積的に進行することが示された。

さらに膜厚依存性の解析から、P3HTではトランジスタ特性が膜厚にほとんど依存しないことが確認された。これは、イオン蓄積が固液界面近傍に限定され、界面二重層近傍のみがスイッチングに寄与する電解液ゲート有機トランジスタ (EG-OFET) 動作が支配的であることを示す。これに対してP3MEEMTでは、特性が膜厚に依存して変化し、膜内部までのイオン注入によりチャンネル全体がスイッチングに寄与する有機電気化学トランジスタ (OECT) 動作が成立していることが示された。

以上より、側鎖の極性に基づくイオン注入挙動の制御を通じて、トランジスタ動作モードを選択的に制御し得る可能性が示された。本知見は、近年のOMIEC研究において見過ごされがちな「膜厚依存性」を系統的に検討した結果としてはじめて得られたものであり、動作機構の理解・解明における膜厚依存性解析の意義が明確化された。

謝辞

本研究はJSPS科研費 JP24K01542の助成を受けたものである。また、この実験の一部は、SPring-8のBL19B2（課題番号2025A1714）にて実施されたものである。

参考文献

- 1) J. Rivnay, S. Inal, B. A. Collins, M. Sessolo, E. Stavrinidou, X. Strakosas, C. Tassone, D. M. DeLongchamp, G. G. Malliaras, *Nat. Commun.*, **7**, 11287 (2016).
- 2) J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R. M. Owens, M. Berggren, G. G. Malliaras, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 17086 (2018).

- 3) B. D. Paulsen, K. Tybrandt, E. Stavrinidou, J. Rivnay, *Nat. Mater.*, **19**, 13–26 (2019).
- 4) S. Yamamoto, A. G. Polyravas, S. Han, G. G. Malliaras, *Adv. Electron. Mater.*, **8**, 2101186 (2022).
- 5) S. Yamamoto, S. Kindaichi, R. Matsubara, A. Kubono, R. Giridharagopal, D. S. Ginger, M. Mitsuishi, *Small*, **2025**, e2501927 (2025).
- 6) T. Hasegawa, N. Shioya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, 1127 (2020).
- 7) F. C. Spano, *J. Chem. Phys.*, **122**, 234701 (2005).
- 8) R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, 1700370 (2018).
- 9) S. Inal, G. G. Malliaras, J. Rivnay, *Nat. Commun.*, **8**, 1767 (2017).
- 10) L. Huetter, A. Kyndiah, G. Gomila, *Adv. Theory Simul.*, **6**, 2200696 (2023).

TERPで合成される多分岐高分子の構造と物性

Structures and Properties of Highly Branched Polymers Synthesized by TERP

山子 茂

Shigeru YAMAGO

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Rheological analysis and single-molecule visualization were performed for hyperbranched polymers (HBPs) synthesized by organotellurium-mediated radical polymerization in the presence of branch-inducing monomer **2**, termed an evolmer. HB(polymethyl acrylate)s with systematically varied dendritic generations and branch molecular weights between branch points (M_{BL}) were synthesized and examined by dynamic viscoelastic measurements. When the M_{BL} is shorter than the entanglement molecular weight (M_e) of PMA, all samples exhibited non-entangled rheological behavior. In contrast, entanglement emerged with increasing M_{BL} , and self-similar relaxation behavior based on a branch-retraction mechanism was clearly observed. The results strongly support the presence of dendritic architecture with controlled branch structures in the present HBPs. Furthermore, atomic force microscopy (AFM) enabled direct visualization of HB(polydodecyl acrylate) molecule with a dendritic generation of four, confirming the presence of the predicted number of branches. These complementary results provide compelling experimental evidence that the synthesized HBPs possess dendritic, hierarchically branched structures. The present findings establish TERP-derived HBPs as a new class of polymers that combine dendrimer-like structural precision with the synthetic simplicity and scalability of HBPs.

1. 緒言

多分岐高分子 (highly branched polymer) は線状高分子に比べて一般に流体力学半径が小さい、粘度が低い、末端置換基の数が多い等の特徴を持つことから、粘度調節剤、潤滑剤、触媒、薬品輸送システムなど、多くの分野で興味を持たれている。¹⁾ その一方で、多分岐高分子の特性を活かすためには、分岐構造が制御されていることが必要である。さらに、実用的に合成できることも重要である。しかし、これまで多分岐高分子を実用的に、かつ構造を制御して合成することは困難であった。実際、IUPACにおける多分岐高分子の定義は、構造が完全に制御された、すなわち分子量分布 = 1.0、分岐効率 = 1.0 であるデンドリマー・デンドロン (dendrimer・dendron) と、構造が制御されていない (多くの場合分子量分布 > 4、分岐効率 < 1.0) 超分岐ポリマー (hyperbranched polymer [HBP]) の二つに分けられると定義されているのみである。²⁾ 一方、これらの合成においては、HBPは単段階で容易に合成できるのに対し、デンドリマー・デンドロンは有機合成的な段階的合成が必要であるため、サンプル量の供給に大きな制約があった。すなわち、これまで構造制御と実用性とを両立できる多分岐高分子の合成法はなかった。

我々のグループではこの問題に取り組み、有機テルル連鎖移動剤、例えば**1**を用いる制御ラジカル重合法TERPにおいて、³⁾ 新たにEvolmerと名付けた分岐誘起モノマー**2**を開発することで、多分岐ポリアクリレート**3**や多分岐ポリスチレンを、分子量分布 = 1.5~2.0、かつ分岐効率 = 1.0 で

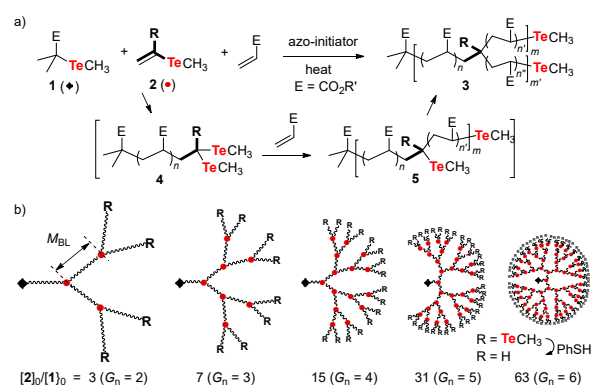


Fig. 1. a) Synthetic method of dendritic HBP by TERP, and b) schematic ideal structure of the obtained HBPs

合成する方法を開発した (図1a)。^{4,5,6)} 従来のHBP合成に比べて格段に分子量とその分布の制御が向上しているとともに、単段階、かつほぼ定量的なモノマー消費で進行する、実用性をも併せ持つ方法である。

なお、制御のカギは**2**の反応性にある。**2**のC-Te結合はラジカル生成に不適である (生成するビニルラジカルが不安定であるため)。一方、モノマーとして共重合して**4**へ変換されることで、C-Te結合がラジカル生成に活性となる。このため、**4**のC-Te結合が順次活性化され、**5**を経て**3**が得られると考えている。この機構により、理想的にはデンドリマー構造が生じ (図1b)、**1**と**2**の仕込み比により階層構造の「世代 (G_n)」を制御できると考えている。実際に、仕込み比により**3**の固有粘度が系統的に変化することや、⁵⁾

この機構に基づいたHBP形成過程のシミュレーションからも、⁷⁾ 望みの分岐数を持つ構造が重量分率として主に生成することが示唆されている。しかし、分岐構造の制御に関するさらなる実験的証拠、特に、分岐点間分子量 (M_{BL}) の制御や、分岐構造に関する直接的な証拠はなかった。そこで、**3** の分岐構造に関する情報を実験的に得るため、**3** のレオロジー測定⁸⁾ と直接観察⁹⁾ について検討を行った。その結果、**3** が dendritic 階層構造を持つ HBP であることを解明できたので、その結果について紹介する。

2. HBP3 のレオロジー特性⁸⁾

2-1. 先行研究

Dorganらは平均世代数 = 4.5~5.6 で分岐点間分子量が短い ($M_{BL} = 0.08M_{c(PS)} \sim 0.64M_{c(PS)}$, $M_{c(PS)}$ はポリスチレンの絡み合い分子量) を有する擬 dendritic 構造の HB ポリスチレンを合成し、溶融状態の動的粘弾性の測定を行っている。¹⁰⁾ その結果、例えば重量平均分子量が90万程度の高分子量体においても、高角周波数 ω で観測されるガラス状領域を除き、貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' を超えないことを明らかにした。すなわち、超高分子量体においても、分子鎖の絡み合いが実質的に無い高分子が合成できることを明らかにしている。

一方、van Ruymbekeらは、 M_{BL} が長い多分岐ポリイソプレン ($M_{BL} = 0.8 \sim 6M_{c(PiP)}$, $M_{c(PiP)}$ はポリイソプレンの絡み合い分子量) の第3世代 dendritic 構造を合成し、同様な測定を行った。¹¹⁾ その結果、 G' が G'' を超える領域が幅広い周波数で観測される、すなわち絡み合いが存在することを明らかにした。さらに、高周波数から低周波数領域にかけて

損失正接 ($\tan \delta = G''/G'$) が三つの最小値を示し、これが dendritic 構造のポリイソプレン鎖の、最外層から内層へと向かう階層的緩和に相当していることを提唱した。なお、これらはアニオン重合とカップリング反応を組み合わせることで段階的に合成している。このため、分岐点数に分布がないことが我々の HBP と異なる点は留意すべきである。

2-2. HBP 3 の合成

本研究では共重合モノマーとしてアクリル酸メチル (MA) を使い、**1**、**2**、MA の仕込み比 ($[1]_0/[2]_0/[MA]_0$) を変えることで、世代 G_n と M_{BL} の異なる 10 種類の HBPMA サンプルを合成した (Table 1)。いずれの合成においてもランダム共重合により、**2** と MA とがほぼ同じ速度で消費されると共に、最終的には両方のモノマーがほぼ定量的に消費された。重合後には末端の TeCH_3 基を PhSH で還元した後、得られた粗生成物の THF 溶液をヘキサンへ加え、再沈殿を行うことで精製した。MALLS 検出器を備えた SEC 解析により、ピークが単峰性を示すと共に、SEC 校正分子量は理論値より小さい一方、SEC-MALLS による絶対分子量は理論値と良好に一致した。これは、以前の報告と同様に、⁹⁾ 流体力学的体積の小さな構造を持つ、構造の制御された HBP が合成できたことを示している。なお、Table 1 に示した分子量と分子量分布のデータは、再沈殿の後のデータである。また、サンプル名は仕込み比から予想される理想的な世代 X (G_nX , $X = 3, 4, 5$) と PMA の絡み合い分子量 $M_{c(PMA)}$ の Y 倍の分岐転換分子量 ($M_{BL} = YM_{c(PMA)}$, $0.25 \leq Y \leq 2$) を用いて現わしている。

2-3. HBP 3 の動的粘弾性

得られた **3** を直径 8 mm のフィルムへと成型し、レオメータを用いて G' および G'' を測定した。測定は 30 °C から 150 °C までの複数の温度で行い、各温度でのデータを時間-温度換算測によりマスターカーブへと変換した。Fig. 3 には基準温度 T_r における G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ のマスターカーブを示した (Fig. 3)。

その結果、 $M_{BL} = 0.25 M_c$ のサンプルでは、分子量が M_c よりも十分に大きいにもかかわらず、全てのサンプルにおいて、 G' は G'' を上回らなかった (Fig. 3a)。これは、絡み合いのない高分子に特徴的な挙動であり、分岐鎖の分子量が制御されていることを示す結果である。

一方、 $M_{BL} \geq M_c$ の試料では明確な絡み合い挙動が現れ、 G' が G'' を上回る周波数領域が明確に確認された。さらに、その領域は M_{BL} が高くなるにつれて広がった。しかし、van Ruymbeke らが観測したような、世代に由来する複数の $\tan \delta$ の最小値は観測されなかった。これは、先行研究では分岐数の数に分布がないのに対し、本研究の合成法では分岐数にも分布があるためであるため、異なる階層構造にお

Table 1. Synthetic data of HBPMAs.

| Sample ID | $[1]_0/[2]_0/[MA]_0$ | $M_n(\text{theo}) \times 10^4$ | $M_n(\text{MALLS}) \times 10^4$ a,b | D^a |
|-----------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------|
| $G_n3(0.25M_c)$ | 1/7/500 | 4.01 | 4.38 | 1.67 |
| $G_n3(0.50M_c)$ | 1/7/960 | 7.78 | 8.29 | 1.88 |
| $G_n3(1.0M_c)$ | 1/7/1920 | 15.6 | 16.9 | 1.79 |
| $G_n3(2.0M_c)$ | 1/7/3840 | 30.1 | 29.6 | 1.66 |
| $G_n4(0.25M_c)$ | 1/15/1023 | 8.55 | 9.48 | 1.68 |
| $G_n4(0.50M_c)$ | 1/15/1984 | 16.0 | 15.5 | 1.97 |
| $G_n4(1.0M_c)$ | 1/15/3968 | 30.0 | 28.8 | 1.85 |
| $G_n4(2.0M_c)$ | 1/15/7936 | 60.4 | 59.1 | 1.82 |
| $G_n5(0.50M_c)$ | 1/31/4032 | 30.5 | 37.8 | 2.09 |
| $G_n5(1.0M_c)$ | 1/31/8064 | 59.9 | 50.0 | 2.03 |

^aData obtained after purification. ^bCalculated from $M_w(\text{MALLS})$, determined by SEC equipped with a MALLS detector, and dispersity obtained by a RI detector.

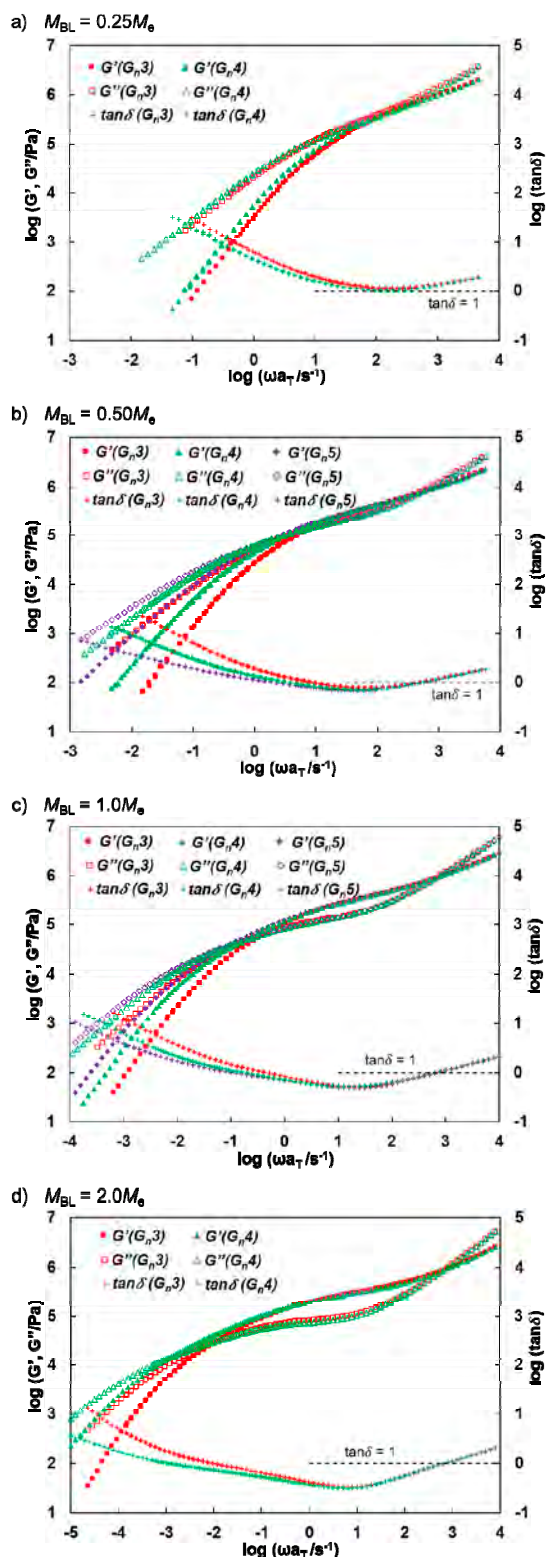


Fig. 3. Master curves of G' (filled symbols), G'' (unfilled symbols), and $\tan\delta$ (plus symbols) obtained for HBPMAs samples, $G_nX(YM_e)$ with $X = 3, 4,$ and 5 and $Y = 0.25, 0.5, 1,$ and 2 . The black dotted line represents $\tan\delta = 1$. (Reproduced from ref. 8. Copyright © 2025, American Chemical Society)

ける緩和が同時に起きているためと考えている。そこで、チューブモデルに基づく階層的自己相似緩和の概念を導入し、低世代、例えば G_n3 、のHBPの緩和スペクトルから高世代、例えば G_n4 、 G_n5 、の粘弾性応答を予測した。その結果、低世代のデータから予測された高世代の G' および G'' は、実験データと良好に一致した。これはこのHBPが外層から内層へと順次緩和する自己相似的な階層構造を有すること、すなわち、デンドリマー状構造を持つことを強く支持する結果である。一方、 $M_{BL} = 0.25 M_e$ の絡み合いのないサンプルでは、異なる世代間の粘弾性データはRouse型の非階層的な自己相似則に従うことが示された。

3. HBPの一分子観察⁹⁾

HBP3の分岐構造に関する直接的な証拠を得るため、一分子観察を行うことを計画した。従来の一分子観察では、いわゆるボトルブラシポリマーの使用が必要であり、側鎖によって主鎖の見かけの体積の増大と剛直性の向上により、可視化が可能となっていた。側鎖の導入法として、grafting through法、grafting from法、grafting to法がこれまで知られている。しかし、モノマーの反応性を変えずにかつ、定量的に側鎖を導入する必要がある今回の場合には、いずれの方法も適していない。そこで本研究では、重合反応性への影響を最小限に抑えつつも、得られたHBPにおける体積増大と剛直性向上を期待し、共重合モノマーとしてオクタデシルアクリレート (ODA) を選択した。

Fig. 1aに示した方法に基づき、CTA 1、evolmer 2とODAを1:15:500の比で混合して共重合させることで、対応するHBPサンプルを合成した。理論的には、世代数 $G_n = 4$ 、すなわち、CTAに由来する分岐鎖も含めると、分岐鎖を17本持つHBPの合成を行った。この重合も、MAをアクリレートモノマーとして用いた時と同様に進行し、2とODAとがほぼ同じ速度でランダム共重合を起こし、高いモノマー転嫁率で3を与えた。このことから、オクタデシル基程度であれば、アルキル基のかさ高さは重合に影響を与えないことが示された。さらに、SEC-MALLS解析から、先のHBPMaと同様に、構造が制御されると共に、分岐高分子特有のコンパクトな形態を持つことが示された。

得られたHBPは TeCH_3 末端を還元、さらに精製後、HOPG基板上にスピコートした。溶媒を真空下で留去した後、窒素雰囲気化において、304KでAFM観察を行った。広視野での観察では、個々のHBP分子に対応する多数の球状物体の存在が示され、これは以前のAFM測定結果と一致している。⁹⁾ さらに、観察された物体が比較的均一なサイズをしていることから、重合が制御されていることが示唆された。

測定条件を調節することで、これらの物体のうちの一つについて高分解能分子レベルの画像の取得に成功した。高さ画像では (Fig. 4a)、分子の中央部が比較的高くなっており、台形状をしていることが示された。一方、位相画像では分岐構造が明瞭に確認でき (Fig. 4b)、16本の分岐鎖

があると推定した (Fig. 4c)。この分岐の数は理論上の分岐数17とほぼ一致している。高さ画像で観測された比較的高い高さが示すように、一つの分岐鎖は物体中心に位置している可能性があり、そうだとすると理論値と完全に一致することになる。さらに、ODAの量を増やして重合したHBPODAにおいても、16本の分岐鎖を確認することができた。この結果は、レオロジー等の物性測定で推定されてきた階層構造を、実空間像として実証したものであり、構造制御型HBPODAの材料応用に向けた重要な基盤を与えるものである。

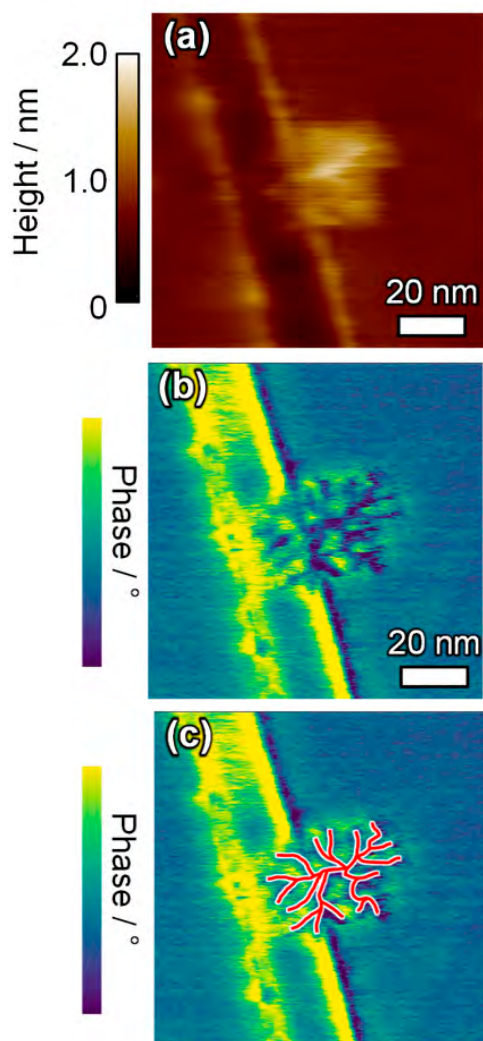


Fig. 4. AFM (a) height, (b) phase, and (c) phase image with guides of branches for HBPODA (Reproduced from ref. 9. Copyright © 2025, John Wiley & Sons)

4. 結言

我々が開発した方法により、単段階で合成できる多分岐高分子について、レオロジーによる解析と一分子観察を行うことで、その分岐構造に関する情報を得た。レオロジー

測定からは、分岐点間分子量が制御されていると共に、デンドリマー状の階層構造を持つことが示された。さらに、一分子観察においても、所望の分岐構造が実際に形成していることが示された。これらの結果は、この多分岐高分子が構造制御の点ではデンドリマーと類似し、合成の容易さでは超分岐ポリマーと同じであり、デンドリマー状超分岐ポリマーと呼んでよい、新しい領域の高分子であることを明らかにした。今後はこの特徴を活かした高分子材料開発が期待される。

本研究は、実験においてはTong Tianxiang君 (博士後期課程2年) と木船雅人君 (2022年度修士修了)、レオロジー測定と結果の解釈については渡辺宏先生 (京大・長春応用科学研究所)、松宮由美先生 (京大・阪大)、一分子観察については田中啓二先生 (九大)、盛光佑真先生 (九大)、実験結果の議論については登阪雅聡先生 (京大・福井大) との共同研究により行われた。研究費は科研費 (21H05027) により行われた。この場を借りて深謝する。

参考文献

- 1) a) Tomalia, D. A.; Fréchet, J. M. J. *Dendrimers and Other Dendritic Polymer*; Wiley: New York, **2001**. b) Voit, B. I.; Lederer, A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5924. c) Yan, D.; Gao, C.; Frey, H. *Hyperbranched Polymers Synthesis, Properties, and Applications*; A John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, **2011**. d) Tomalia, D. A.; Christensen, J. B.; Boas, U. *Dendrimers, Dendrons, and Dendritic Polymers. Discovery, Applications, and the Future*; Cambridge University Press: Cambridge, **2012**. e) Zheng, Y.; Li, S.; Weng, Z.; Gao, C. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4091.
- 2) Fradet, A.; Chen, J.; Hellwich, K.; Horie, K.; Kahovec, J.; Mormann, W.; Stepro, R. F. T.; Vohlidal, J.; Wilks, E. *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 523.
- 3) Yamago, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051.
- 4) Yamago, S. *Polym. J.* **2021**, *53*, 847.
- 5) Lu, Y.; Nemoto, T.; Tosaka, M.; Yamago, S. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1863.
- 6) Lu, Y.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3952.
- 7) Tosaka, M.; Takeuchi, H.; Kibune, M.; Tong, T.; Zhu, N.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e20230512.
- 8) Tong, T.; Kibune, M.; Tosaka, M.; Matsumiya, Y.; Watanabe, H.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 25652.
- 9) Yamago, S.; Tong, T.; Tosaka, M.; Morimitsu, Y.; Tanaka, K. *Small* **2025**, e08975.
- 10) Dorgan, J. R.; Knuass, D. M.; Al-Muallem, H. A.; Huang, T.; Vlassopoulos, D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 380.

- 11) Ruymbeke, E. V.; Orfanou, K.; Kapnistos, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Lohse, D. J.; Vlassopoulos, D. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5941.

SAXS による高せん断下における溶媒中の高分子鎖の変形の観察

Observation of Polymer Chain Deformation in Solvent under High Shear Using SAXS

竹中 幹人・青倉 周太・渡辺 幸・柴崎 和樹

Mikihito TAKENAKA, Syuta AOKURA, Yuki Watanabe, Kazuki Shibasaki

Institute for Chemical Research, Kyoto University

We developed a cell capable of small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements under high shear ($\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$) and attempted to observe the morphological changes in polymers added as additives in lubricants under high shear by using a powerful X-ray source of synchrotron radiation. In this paper, we first outlined the physics of the change in viscosity of the lubricant due to the addition of polymers and the principles of small-angle X-ray scattering. Then, experimental results under high shear are discussed. It was found that in PMA systems, polymer chains are stretched to parallel to the shear direction by shear, and that the higher the molecular weight, the more the polymer is stretched. In comb-shaped PMA, it was found that monomolecular micelles were formed and that under high shear, only the corona portion was deformed.

1. はじめに

エンジンの潤滑油には、温度変化による粘度変化を軽減するために粘度指数向上剤と呼ばれる高分子が添加されている。この添加剤は省燃費性の向上・低温始動性の向上も図ることができる¹⁻³⁾。

希薄な高分子溶液の粘度は、高分子鎖中の溶媒の流れが高分子鎖の内部まで侵入しない領域を剛体球とみなすことによってアインシュタインの式

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (1)$$

によって表される⁴⁾。ここで、 η は高分子溶液の粘度、 η_0 は溶媒の粘度、 ϕ は剛体球とみなされた高分子鎖の体積分率である(高分子の体積分率そのものではないことに注意)。剛体球の半径を R_H 、高分子の重量濃度を c 、高分子の分子量を M 、アボガドロ数を N_A とすると、(1)式は

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2.5 \frac{c}{M} N_A \left(\frac{4}{3} \pi R_H^3 \right) \right] \quad (2)$$

となる。 R_H は、流体力学的半径とよばれ、高分子鎖の広がりを表す慣性半径 R_g に比例する。高分子鎖がガウス鎖とす

ると $R_g \sim M^{0.5}$ であるため、単純に考えると分子量が大きい方が添加量が少なくて粘度増加の効果が出るということになる。また、高分子が潤滑油とUpper Critical Solution Temperature (UCST)型の相図を持つ場合、温度の上昇に伴い高分子と潤滑油との相溶性がよくなり、高分子鎖が潤滑油によって膨潤し R_g が大きくなる。その結果、剛体球とみなせる体積が増加し、結果的に図1に示す様に高温において粘度の低下を防ぐことになる。使われる高分子としては、エチレン-プロピレン共重合体やポリメタクリル酸エステル(Polymethacrylate, PMA)などが使われている。最近では、添加剤としてポリメタクリル酸エステルに長鎖アルキル基を含んだ楕形の高分子も使われている。この場合は長鎖アルキル基がコロナとなる様な単分子ミセル構造を形成すると考えられ、ミセルの R_H に依存したものとなる。添加剤の諸性能は、用いられる高分子の種類や構造等にも強く依存しているが、その物性と構造の相関を明らかにするためには、潤滑油が使われる高剪断における高分子の形

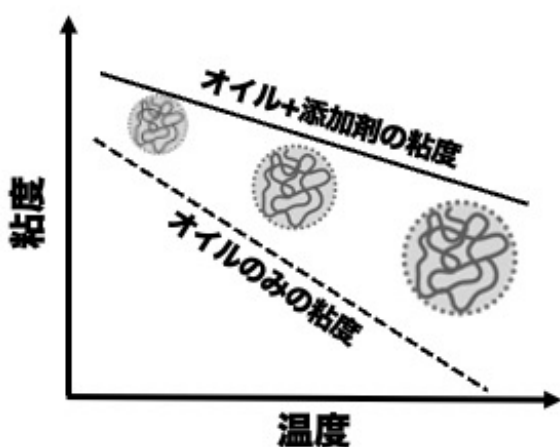


Fig. 1 Increase in viscosity with temperature

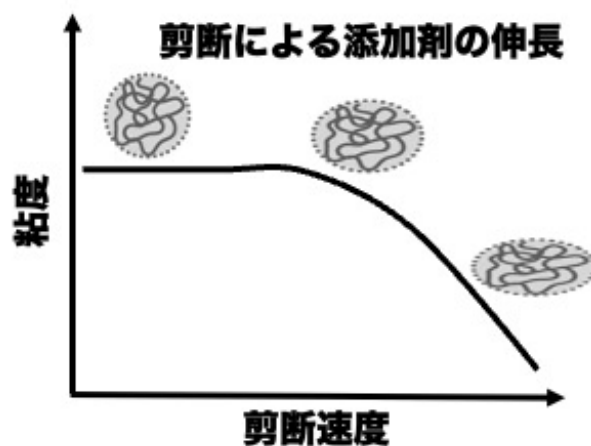


Fig. 2 Deformation under shear flow

Table 1 Characterisation of samples

| Test Polymer(in Oil) | | PMA(230,000) | PMA(190,000) | PMA(40,000) | PMA(Comb) |
|----------------------|-------------------------------|--------------|--------------|-------------|-----------|
| Molecular weight(Mw) | | 230,000 | 190,000 | 40,000 | 600,000 |
| Test oil properties | KV(20℃) (mm ² /s) | 20.8 | 19.7 | 20.1 | 20.0 |
| | KV(40℃) (mm ² /s) | 11.3 | 10.7 | 10.5 | 14.2 |
| | KV(100℃) (mm ² /s) | 3.4 | 3.3 | 3.1 | 6.6 |

態を観察する必要がある。その理由は、高剪断側においては、図2に示す様な剪断による高分子鎖の変形に伴う粘度変化も起こる可能性があるからである。そこで、高剪断 ($\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$)の下で小角X線散乱(Small Angle X-ray Scattering、SAXS)測定をすることができるセルを開発し、シンクロトロン放射光の強力なX線源を用いて高剪断下の高分子の形態を観察すること試みた。

2. 小角X線散乱による高剪断下における添加剤の挙動

2.1 小角X線散乱用高剪断印加セル

高剪断を印加した状態でSAXS測定を行うために、図3に示す様な幅80 μm のスリットを有するポリエーテルイミド製のセルを作成した⁵⁾。このスリットに対して液体クロマトグラフィー用ポンプを用いて溶液を送ることによって $2.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ を達成することができる。このセルに対してX線を矢印の方向から入射して、散乱像を得ることによって、剪断に並行方向と垂直方向の構造の違いを明らかにすることができる。

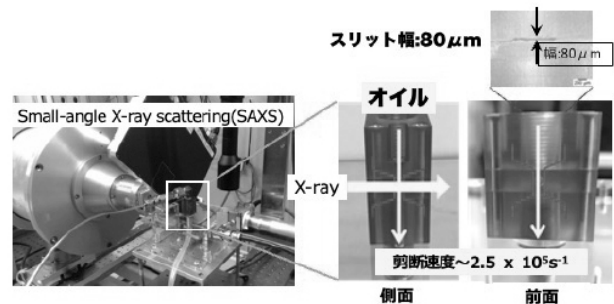


Fig. 3 Schematic picture of High-shear cell

2.2 サンプル・SAXS実験

潤滑油としては、PAOを用いた。添加(溶解)した高分子はポリメタクリル酸エステル共重合体(PMA)および楕形PMAである。使われた高分子のキャラクタリゼーションを表1に示す。濃度は2.0wt%である。SAXS測定は SPring-8、BL45XUおよびBL03XUにて実施した^{6,7)}。カメラ長はBL45XUにおいては3.0m、BL03XUにおいては4.0mを用いた。入射X線の波長は0.1nmである。測定は室温で行なった。

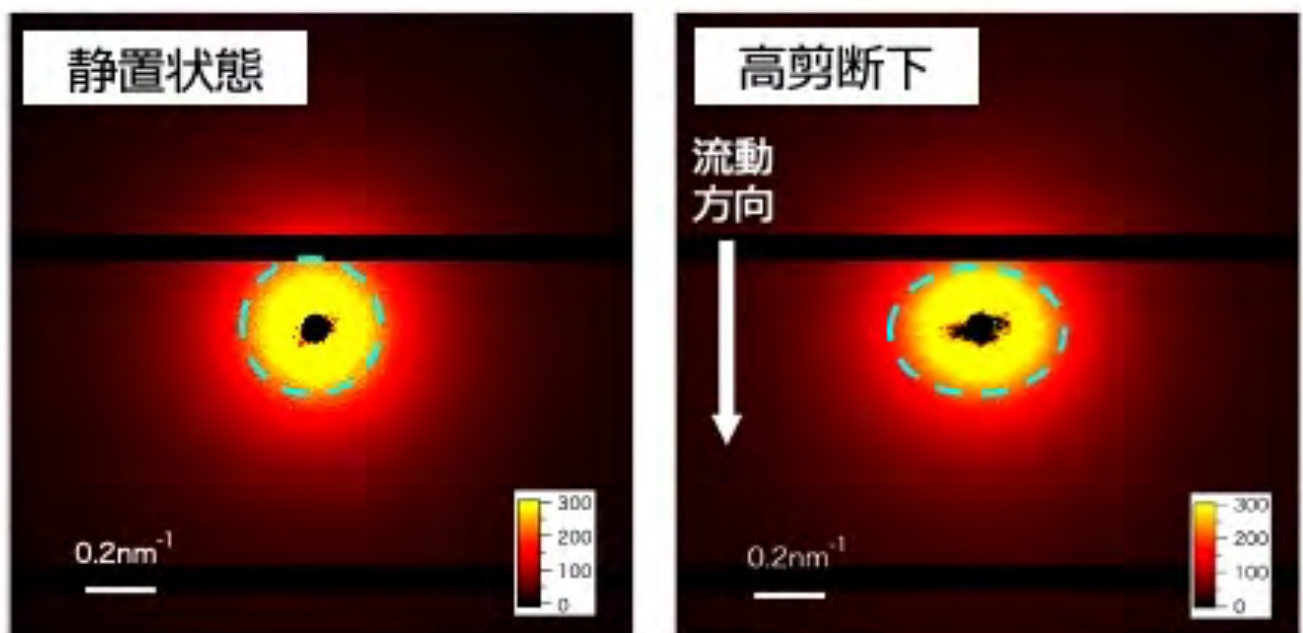


Fig. 4 2DSAXS patterns of PMA(Mw=230,000)

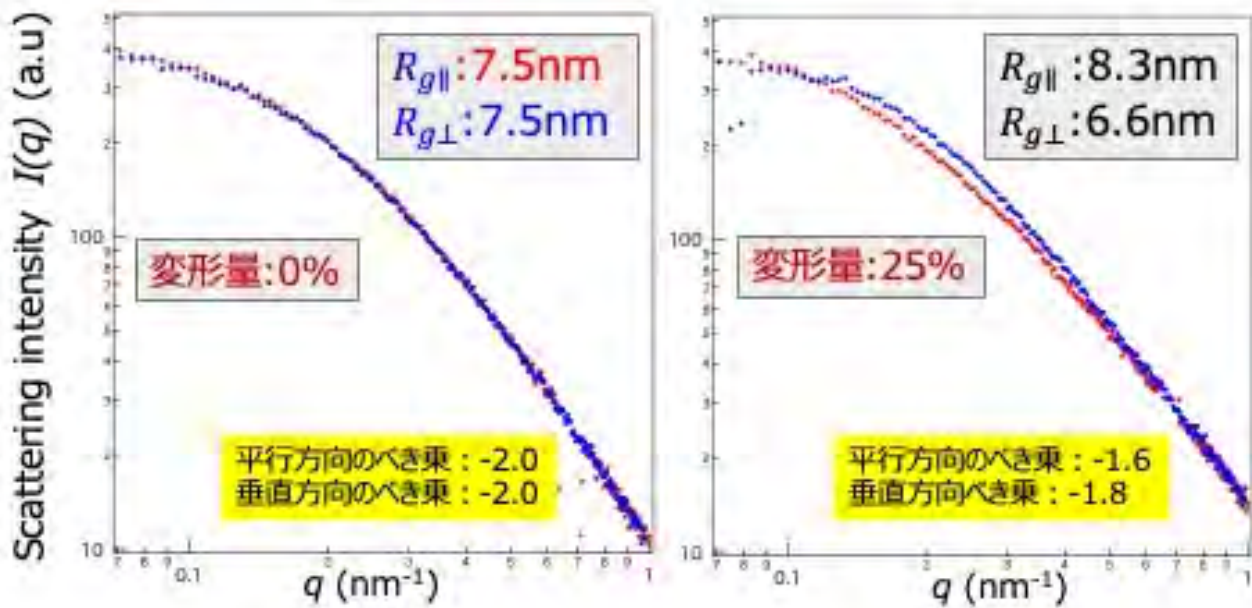


Fig. 5 Scattering profiles of PMA(Mw=230,000)

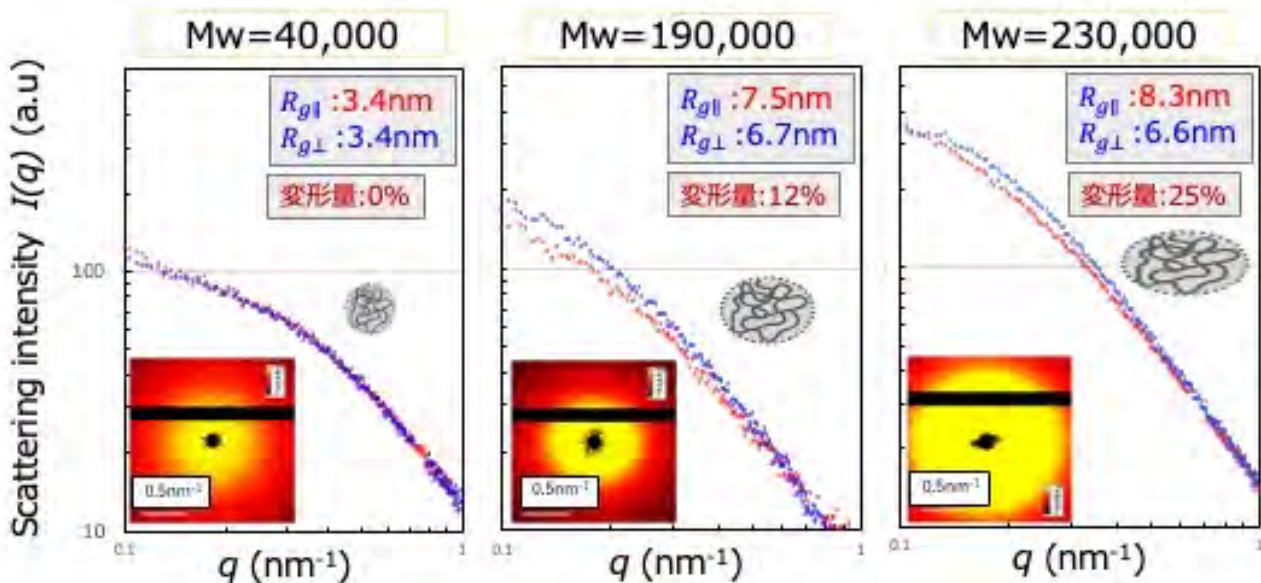


Fig. 6 Mw-dependence of Scattering profiles of PMA

2.3 高剪断下における添加剤の挙動の解析結果

図4に分子量が 2.3×10^5 のPMAの溶液の2次元SAXS像を示す。(a)の静止状態においては、散乱像は等方的になっているのに対して、剪断下においては、散乱像が流動方向に対して垂直方向に伸びた異方性を持った散乱像へと変化している。これは、剪断により高分子鎖が引き伸ばされていることに由来していると考えられた。そこで、延伸に伴う変形（異方性）を定量的に調べるために、流動方向に平行方向 $\pm 5^\circ$ と垂直方向 $\pm 5^\circ$ で2次元SAXS像のセクター平均をとった。その散乱光強度 $I(q)$ の q 依存性を図5に示す。どの

$I(q)$ においても、 q の小さい領域にGuinier領域が、大きい q へと行くに従って、高分子鎖のmass fractal挙動に従うべき乗則が観測される。しかし、高剪断側においては、流動に平行な方向の散乱光強度が波数の小さい側にシフトしており、高分子の鎖が流動により引き伸ばされていることがわかる。それぞれの $I(q)$ に対してGuinierプロットを用いて流動に平行方向の回転半径 $R_{g\parallel}$ と流動に垂直方向の回転半径 $R_{g\perp}$ を求めた。その結果、剪断下においては流動に平行方向に25%ほど引き伸ばされた結果が得られた。この変形が分子量によってどのように異なるかを調べた結果を図

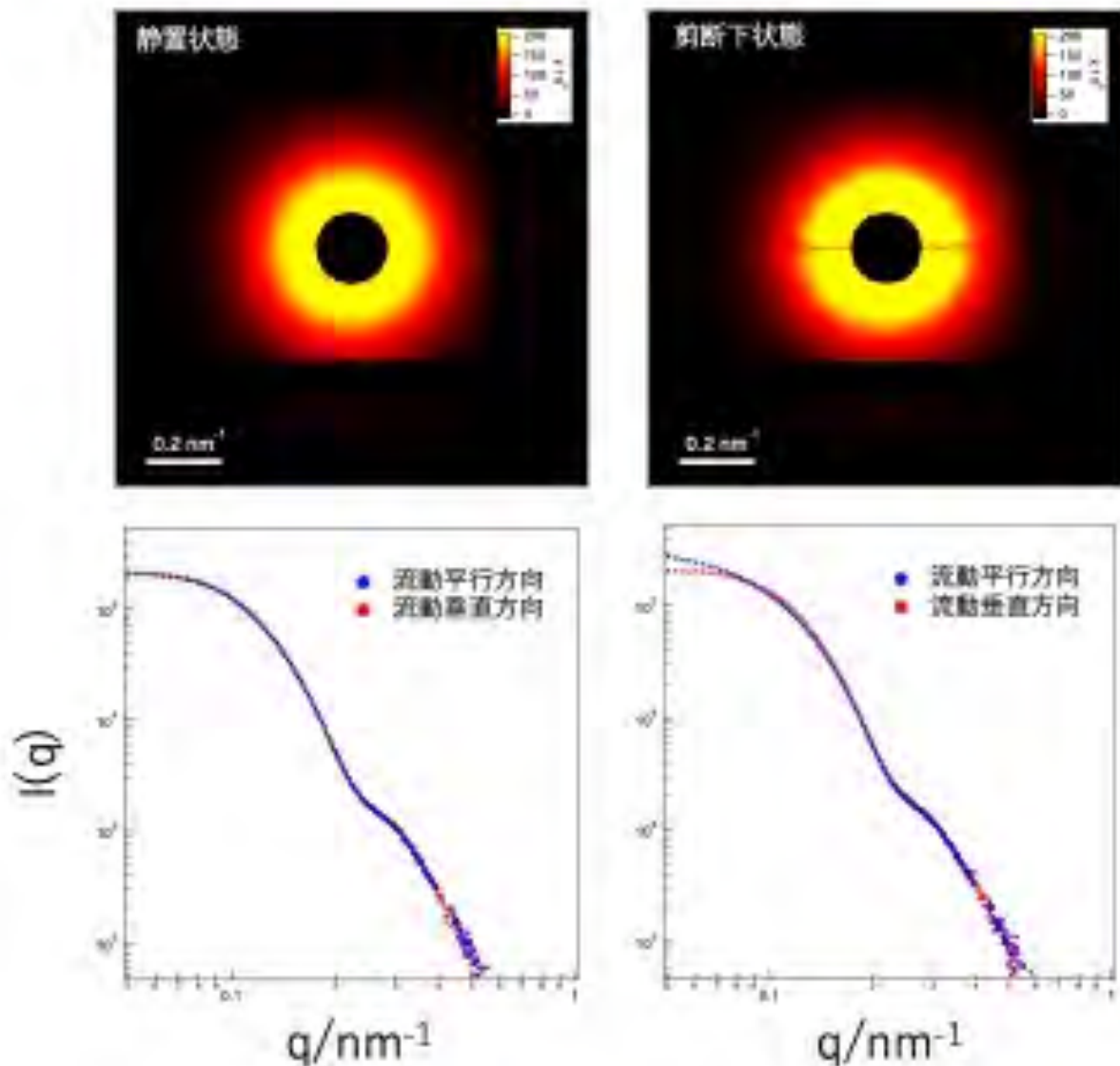


Fig. 7 2DSAXS patterns of comb-PMA

9に示す。分子量が小さくなるほど変形量が小さくなっていることがわかる。これは、高分子鎖の最長緩和時間が分子量が大きくなるほど長くなり、剪断による変形が起りやすくなるためと考えられる。

また、楕形PMAの溶液の2次元SAXS像および平行方向と垂直方向の散乱光強度 $I(q)$ の q 依存性を図7に示す。散乱光強度 $I(q)$ の q 依存性は、PMA系と異なりショルダーが観測され q の大きい領域における冪乗も明確な界面の形成を意味するPorod則 q^{-4} を示した。これらの結果から、楕形PMAが単分子でミセルを形成していると考えられる。ミセルのコアの部分がエステル結合を含む主鎖で構成され、コロナの部分が長いアルキル鎖で構成されていると考えられる。2次元SAXS像において静止状態と剪断下状態においてはあまり変化がない様に見えるが、剪断下状態においては、中心から剪断に垂直方向に散乱光強度の弱い部分が観測さ

れるのがわかる。 $I(q)$ においても剪断方向の垂直方向の小さい波数側で強度が減少しているのが見られる。これは、剪断下においては、ミセルがアフィン変形をするのではなく、コロナのみが変形していることを示していることがわかった。

3. おわりに

高剪断($\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$)の下で小角X線散乱(SAXS)測定をすることができるセルを開発し、シンクロトロン放射光の強力なX線源を用いて、潤滑油の添加剤である高分子の形態を高剪断下において観察することを試みた。その結果、PMA系においては、剪断により高分子鎖が引き伸ばされていること、分子量が高くなるほど引き伸ばされるということがわかった。楕形PMAにおいては、単分子ミセルを形成し、高剪断の下では、コロナの部分のみが変形することが見出し

れた。今後は散乱からより多くの特徴的パラメータを見出し、添加剤の効果との相関を明らかにしていく予定である。

謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金（研究費）21H05027および23H05468の助成を受けた。SAXS実験は、SPring-8のBL45XU、BL03XU、およびBL28XUで実施された（採択番号：2021B7702、2022A7702、2022B7702、2023A7702、2023A7621、2023A7702）。また量子ビーム分析アライアンス（QBAA）の支援に感謝する。

参考文献

- 1) Covitch, M.J., Trickett, K.J. How polymers behave as viscosity index improvers in lubricating oils. *Advances in Chemical Engineering and Science* 5:134-151 (2015).
- 2) Cusseau, P., Bouscharain, N., Martinie, L., Philippon, D., Vergne, P., Briand, F. Rheological Considerations on Polymer-Based Engine Lubricants: Viscosity Index Improvers versus Thickeners Generalized Newtonian Models. *Tribol T* 61:437-447 (2018).
- 3) Eisenberg, B., Müller, M. A new generation of high performance viscosity modifiers based on comb polymers. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 1 (2008).
- 4) Einstein, A. A new determination of the molecular dimensions (vol 19, pg 289, 1906). *Ann Phys-Berlin* 34:591-592 (1911).
- 5) Kusumoto, T., Kasai, M., Takenaka, M. Visualization of Structural Deformation of Polymer Additives in Oil Under High Shear Flow. *Tribol Lett* 72 (2024).
- 6) Fujisawa, T., Inoue, K., Oka, T., Iwamoto, H., Uruga, T., Kumasaka, T., et al. Small-angle X-ray scattering station at the SPring-8 RIKEN beamline. *J Appl Crystallogr* 33:797-800 (2000).
- 7) Masunaga, H., Ogawa, H., Takano, T., Sasaki, S., Goto, S., Tanaka, T., et al. Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8. *Polymer Journal* 43:471-477 (2011).

幹細胞からの四肢および皮膚付属器の再構成

Reconstruction of Limbs and Skin Appendages from Pluripotent Stem Cells

永樂 元次

Mototsugu EIRAKU^{1,2}

¹Institute for Life and Medical Sciences, Kyoto University

² Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Inducing complex appendages like limbs and skin derivatives from pluripotent stem cells remains a major challenge in developmental biology and regenerative medicine due to the intricate epithelial-mesenchymal interactions required. Here, I report recent breakthroughs in generating self-organized limb bud and sweat gland tissues from mouse embryonic stem cells by recapitulating in vivo developmental principles. For limb bud induction, a critical step involved the physical removal of the pseudo-amniotic membrane (AR method) to maintain lateral plate mesoderm potential. Furthermore, forelimb/hindlimb identity was precisely controlled via retinoic acid signaling gradients. In parallel, sweat gland induction was achieved by first identifying *Sox10* as a specific placode marker distinguishing them from hair follicles. Crucially, epidermal growth factor (EGF) signaling was found to act as a fate switch, diverting development toward sweat gland placodes and resulting in mature, bilayered tubular structures. These findings demonstrate that recapitulating stepwise lineage constraints and precise signal manipulation enables the in vitro creation of complex composite tissues.

1. はじめに：再生医療の新たな地平と「付属器」誘導の挑戦

多能性幹細胞 (PSCs) を用いた再生医療研究は、この十数年で劇的な進歩を遂げた。特に胚性幹細胞 (ESCs) や人工多能性幹細胞 (iPSCs) から、特定の臓器を模した三次元的な構造体である「オルガノイド」を誘導する技術は、発生生物学や創薬研究のあり方を根本から変えつつある。これまで、脳、網膜、腸、腎臓、肝臓など、多くの主要な内部器官において、自己組織化プロセスを利用した誘導法が報告されてきた。これらの成功は、適切な分化誘導因子と培養環境を与えることで、細胞が自律的に複雑な組織構造を構築する能力 (自己組織化能) を有していることを証明している。

しかし、発生学的な観点から見て、いまだ大きな障壁として残されているのが「付属器 (Appendages)」の誘導である。四肢 (肢芽) や皮膚付属器 (毛包、汗腺、皮脂腺など) は、単一の胚葉から形成される多くの内部臓器とは異なり、中胚葉由来の間葉組織と外胚葉由来の上皮組織という、異なる胚葉に由来する組織が極めて早い段階から密接に相互作用し合うことで形作られる。この「間葉・上皮相互作用」は、組織の伸長、極性の決定、そして複雑な三次元パターンニングを司る根幹のメカニズムである。

例えば、四肢の発生においては、側板中胚葉が突き出すと同時に、その先端を覆う表皮が「形成中心」として機能し、相互にシグナルを送り合うことで指の数や関節の配置が決定される。また、皮膚付属器においては、表皮の一部が「プラコード」と呼ばれる肥厚構造を作り、それが真皮側の間葉系細胞とシグナルを交換しながら内部へ陥入していくことで、毛包や汗腺といった特化した機能組織へと分化する。

これらの複雑な相互作用を試験管内で、かつ多能性幹細胞から一貫して再現することは、技術的に極めて困難とされてきた。しかし、近年、マウスES細胞を用いた研究によって、肢芽の自律的な伸長や、毛包と汗腺の運命分岐を制御する因子の特定が進み、付属器誘導の道が拓かれつつある。本稿では、我々が開発した中胚葉と外胚葉の複合組織である「肢芽」の誘導および、皮膚の体温調節を担う「汗腺」の誘導について、その詳細なプロセスと制御メカニズムを概説する。

2. 四肢 (肢芽) 様組織の誘導プロセス

四肢の発生は、胎齢早期における「肢芽 (Limb Bud)」の形成から始まる。マウスES細胞からこの構造を再現するためには、組織の物理的な成形と、遺伝子発現の空間的制御が不可欠である。

2.1 側板中胚葉 (LPM) の分化と「AR法」の確立

枝芽の間葉組織は側板中胚葉 (LPM) に由来する。mESCをSFEBq法 (無血清浮遊凝集培養) に供し、低濃度のBMP4と細胞外マトリックス (マトリゲル) を添加することで、分化を開始させる。

初期段階 (Day 0-4) : 培養開始後、凝集体内部でWntシグナルが極性を持って活性化し、後方原始線条 (PPS) 様の組織が形成される。このPPSから、適切なBMPシグナル強度の制御下で、*Hand2*陽性のLPM細胞が分化する。

偽羊膜の物理的除去 (AR法) : 分化Day 5において、凝集体の最外層に「偽羊膜」と呼ばれる風船状の膜構造が形成される。この膜は内部に液体を溜めて膨張し、内部の枝芽原基を圧迫してしまう。これを解決するため、膜を物理的に除去する「AR (Amniotic membrane removal) 法」が開発された。これにより、内部のLPM細胞塊と上皮層の健全な接触が維持され、枝芽としての発達が可能となる。

2.2 前肢 (FLB) と後肢 (HLB) の運命決定シグナル

枝芽が形成される際、それが「前肢 (腕)」になるか「後肢 (脚)」になるかは、胚の頭尾軸方向に沿ったレチノイン酸 (RA) の濃度勾配によって制御される。

後肢型 (ES-HLB) の誘導: RA受容体拮抗薬 (RAA) を添加した条件では、後肢特異的のマーカである *Tbx4*, *Pitx1*, および *Hoxc9-11* を発現する後肢型枝芽が誘導される。

前肢型 (ES-FLB) への転換: 分化Day 5からDay 6の特定の時期にRA (10-100 nM) を添加すると、細胞の運命が劇的にシフトし、前肢特異的のマーカである *Tbx5*や *Hoxc4-5* を発現するようになる。これは、外部からの化学的シグナル操作により、試験管内で四肢のアイデンティティを自在に制御できることを示している。

2.3 形成中心「AER」の誘導と機能的成熟

枝芽の遠位方向 (指先方向) への伸長には、先端表皮の肥厚構造である「外胚葉性頂堤 (AER)」が不可欠である。

AER様構造の構築: 分化Day 7において、BMPシグナル阻害剤 (Dorsomorphin) を局所的に作用させる、あるいはBMP拮抗因子を導入することで、*Fgf8*や *CD44* を発現するAER様構造を上皮層に誘導することに成功した。これにより、

内部の間葉組織と先端の上皮組織の間の相互作用が強化される。

組織のポテンシャル: 誘導された枝芽様組織 (ES-LBs) は、長期培養によって *Sox9*陽性の軟骨細胞へと自発的に分化するだけでなく、マウス胚への移植実験において、宿主の枝芽組織 (軟骨、腱、真皮など) へ統合される高い発生能を有していることが確認された。

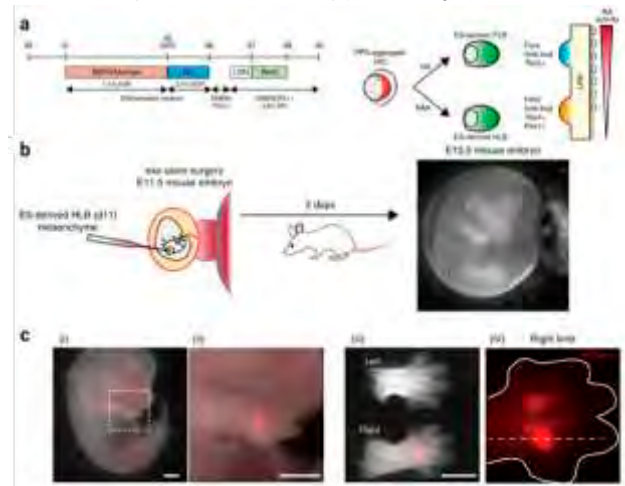


図1、a) mES細胞から枝芽組織への誘導プロトコル。b) E13.5マウス胚への移植実験。c) 移植されたmESC由来の枝芽組織が生着し軟骨組織へと分化することが示された。

3. 皮膚付属器: 汗腺への運命転換と組織再構築

皮膚は人体最大の器官であり、毛包や汗腺などの付属器を通じて体温調節や感覚受容などの重要な機能を果たしている。特に汗腺は、ヒトが過酷な熱環境下で活動するために必須の組織であるが、その再生は困難を極めてきた。

3.1 毛包と汗腺の共通起源「プラコード」

発生学的に、汗腺と毛包は「プラコード」と呼ばれる表皮の肥厚構造を共通の起源としている。胎生12.5日頃から17.5日頃にかけて、表皮と真皮の間で交わされるシグナル (Wnt, EDA, BMPなど) によりプラコードが形成され、その後の追加的なシグナル入力によって、一方は毛包へ、他方は汗腺へと運命が分かれる。

3.2 汗腺特異的のマーカ Sox10 の同定

これまで、汗腺と毛包の初期段階を明確に区別する指標が乏しかったことが、誘導研究の障壁となっていた。一細胞RNA-seq (scrRNA-seq) 解析により、汗腺プラコードにおいて特異的に発現し、毛包プラコードでは発現しない転写因子としてSox10が特定された。生体マウスを用いた検証でも、Sox10はEdar陽性の汗腺プラコード細胞で明瞭に発現しており、これが汗腺誘導の信頼性の高いマーカーであることが証明された。

3.3 EGFシグナルによる運命転換のスイッチング

本研究の核となるのは、毛包誘導プロトコルを基盤としつつ、EGF (上皮成長因子) を添加することで、細胞の運命を毛包から汗腺へと転換させた点である。

誘導のタイミング: 分化Day 0からDay 8にかけて、SB431542 (TGF-β 阻害剤)、BMP4、bFGF、LDN (BMP阻害剤) などを含む培地で培養し、まず共通のプラコード様組織を誘導する。

EGFの効果: Day 8以降の成熟培地にEGFを加えることで、毛包マーカーの抑制と同時に、Sox10陽性の汗腺プラコード形成が劇的に促進された。EGFを添加した凝集体では、約77%という高い割合で汗腺プラコードが誘導されることが明らかになった。

3.4 汗腺特有の二層構造と管腔の形成

誘導された汗腺様組織は、単なる細胞の集まりではなく、高度に組織化された三次元構造を形成する。

陥入と伸長: 分化Day 16以降、表面の Sox10陽性細胞は凝集体内部へと陥入し、管状の構造を形成し始める。

細胞構成の再現: Day 26の組織を詳細に解析した結果、内側には *Krt18* (ケラチン18) 陽性の管腔細胞、外側には *SMA* (平滑筋アクチン) 陽性の筋上皮細胞が配置されていることが確認された。この「収縮能を持つ筋上皮細胞が管腔細胞を包む」という二層構造は、生体の汗腺の分泌部そのものであり、機能的な汗腺の形成に向けた決定的なステップと言える。

4. 考察: 付属器誘導に共通する発生学的原理

枝芽と汗腺という、一見異なる組織の誘導研究を比較すると、多能性幹細胞から複雑な付属器を創り出すための共通の原理が浮かび上がってくる。

第一に、「段階的な制約 (Lineage Restriction)」の再現である。多能性状態から直接最終組織を目指すのではなく、まず原始線条を通し、次にLPMや上皮プラコードといった中間段階のアイデンティティを確立させること、そしてその各段階で適切なシグナル (BMP, RA, Wnt, EGF など) を「適切なタイミング」で与えることが、自己組織化を成功させる鍵となる。

第二に、「シグナルの異方性と物理的環境」の重要性である。枝芽におけるAR法 (偽羊膜除去) や、汗腺における陥入プロセスの観察が示す通り、細胞は化学的シグナルだけでなく、物理的な圧力や空間的な余裕に反応して形態を変化させる。試験管内での誘導において、いかにして生体内の物理的コンテクストを模倣するかが、今後のオルガノイド研究の重要課題となるであろう。

第三に、「微調整による運命の分岐」である。RAの濃度によって前肢が後肢に、EGFの有無によって毛包が汗腺に変わるという事実は、付属器の多様性が、発生過程におけるわずかなシグナルの差異によって生み出されていることを物語っている。

5. 将来の展望と臨床的意義

本研究で確立されたマウスES細胞からの付属器誘導技術は、今後以下のような多方面への応用が期待される。

1. ヒトiPS細胞への応用と個別化医療:

現在マウス細胞で得られた知見をヒトiPS細胞へと応用する研究が進んでいる。これにより、先天性の四肢欠損症のメカニズム解明や、患者自身の細胞を用いた移植用組織の創出が現実味を帯びてくる。

2. 重症熱傷に対する次世代皮膚再生:

現在の皮膚移植技術では困難な「発汗機能」の再生が可能となる。ES/iPS細胞由来の汗腺組織を統合した人工皮膚が実現すれば、広範囲熱傷患者の体温調節機能を劇的に改善できる可能性がある。

3. 血管・神経系の統合による完全な器管再生:

今後の課題は、誘導された組織への血管系および神経系の導入である。枝芽のさらなる伸長や、汗腺の分泌制御には、これら他系統の組織との共培養が不可欠である。

三次元バイオプリンティング技術などとの融合により、より生体に近い付属器の構築が目指されるであろう。

6. 結論

多能性幹細胞からの四肢および皮膚付属器の誘導は、再生医療における最も難解な課題の一つであった。しかし、本稿で紹介した研究成果は、適切な物理的・化学的支援があれば、細胞が自律的に複雑な構造を再構築できることを示した。「偽羊膜の除去」という物理的な工夫から、「EGFによる運命転換」という分子レベルの発見まで、これらのアプローチは、我々が生命の形態形成プログラムを理解し、それを再構成する段階に達したことを象徴している。多能性幹細胞から誘導された肢芽や汗腺は、将来、失われた身体の一部を取り戻すための希望となるだけでなく、生命がいかにして自らを形作るかという根源的な問いに対する有力な回答となるであろう。

参考文献

1: Tsutsumi R, Eiraku M. How might we build limbs in vitro informed by the modular aspects and tissue-dependency in limb development?

Front Cell Dev Biol. 2023 May 22;11:1135784.

2: Mori S, Sakakura E, Tsunekawa Y, Hagiwara M, Suzuki T, Eiraku M. Self-organized formation of developing appendages from murine pluripotent stem cells.

Nat Commun. 2019 Aug 23;10(1):3802.

液晶エラストマーの液体的力学応答と破壊抑制機構

Flaw-Tolerant Fracture and Liquid-Like Elasticity of Liquid Crystal Elastomers

浦山 健治

Kenji URAYAMA

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

Liquid crystal elastomers (LCEs) exhibit in-plane liquid-like elasticity due to the combination of LC director and rubber elasticity. This unique combination yields characteristic response, including marked viscoelasticity, true-stress equalization in unequal biaxial stretching, and homogenization of stress and strain fields in vicinity of crack tips. These properties collectively contribute to a "clack-neutralizing" mechanism that suppresses the effects of inherent cracks as strain concentrators. This crack-neutralizing nature offers a compelling strategy for enhancing the mechanical performance of elastomers, in contrast to more familiar "crack-blocking" approaches.

1. 緒言

エラストマーやゲルなどの高分子系ソフトマテリアルの力学的強靱化の研究が盛んに行われている。一般的な工業製品の多くは空孔、溝、角部、切り欠きなどの構造的な不連続部を有する。これらの構造的な不連続部は材料が変形をうけると、ひずみや応力の集中源となり、それらの近傍では不均一なひずみや応力分布が生じる。材料の破壊は歪みや応力の集中部が起点となるため、破壊力学では強靱性の指標としてき裂の進展に対する耐性が用いられる。き裂進展耐性を向上させる機構としては天然ゴムのひずみ誘起結晶化がよく知られている。き裂先端でのひずみ集中が結晶化を生じ、結晶化領域がき裂の進展に対する障壁として機能することによりき裂進展が抑制される¹⁾。

最近、我々は液晶エラストマー (Liquid Crystal Elastomer; LCE) がき裂を起点としたひずみ集中を分散し、ひずみ分布を完全に均一化させる機構をもつことを見出した。このLCEの機能は上述のひずみ誘起結晶化などのき裂部位を強化する機能とは全く異なっている。LCEはゴム網目の主鎖もしくは側鎖にメソゲン基を有する液晶性をもつゴムである。LCEは液晶の分子配向とマクロ変形が常に結びついているため、ソフト弾性とよばれる特異的な力学物性を示すことが知られている²⁾。例えば、局所配向した液晶ドメインが巨視的にランダム配向したポリドメインネマチックエラストマー (PNE) を一方向に伸長すると、液晶ダイレクタが伸長方向に一樣配向したモノドメイン状態に転移するが、このポリドメイン-モノドメイン (PM) 転移に要する力学的仕事は著しく小さく、応力-ひずみ曲線では非常に低い平坦応力部として観察される。これは液晶ダイレクタが再配向する方向にゴムのマクロな伸長が誘起されるため、伸長にほとんど張力を要しないためである。また、P-LCE膜を異方的に二軸伸長すると、ひずみ比に関係なく二方向の真応力が常に均等化されてしまうという特異な挙動を示す (Fig. 1b)³⁾。この真応力の大きさは

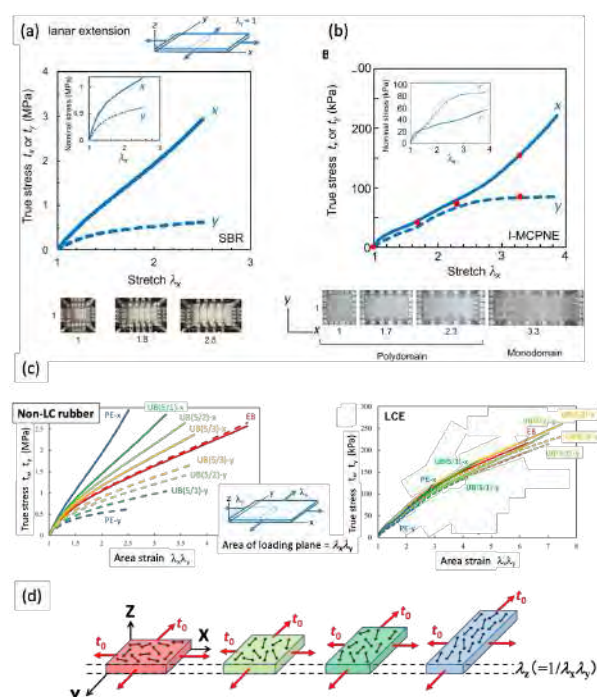


Fig. 1. Quasi-equilibrium true stresses (t_i ; $i = x, y$) plotted against stretch along the x-axis (l_x) under planar stretching for (a) styrene-butadiene rubber (SBR) and (b) I-PNE. Insets show the corresponding plots using nominal stresses. While SBR exhibits conventional anisotropic responses, I-PNE displays a unique stress equalization ($t_x \approx t_y$) during the PM transition, even under highly anisotropic deformation. (c) True stresses as a function of area strain ($l_x l_y$). In I-PNE, the data during the PM transition region depends collapse onto a single line regardless of the stretch anisotropy, indicating that true stress depends only on the in-plane area change. (d) Schematic illustration showing that, under constant in-plane area ($l_x l_y = \text{const.}$), the director can freely rotate with the xy-plane, allowing shape change without mechanical work, highlighting the liquid-like deformability of I-PNE in-plane.

荷重面の面積のみに依存し、各主軸方向のひずみの大きさには依存しない(Fig. 1c)。この特徴は、荷重面の表面積が同じならば、異なる形状間の力学エネルギーの差がない、と言い換えることができ、PNEが二軸荷重下で液体のように挙動することを意味している(Fig. 1d)。当然ながら、一般的なゴムの二軸伸長では高伸長側の真応力の方が大きく、その大きさは両軸方向のひずみに依存する(Fig. 1a, 1c)。このようなLCEの大変形下の液体的な力学特性は、き裂近傍の不均一なひずみ場形成においても特異な挙動を生むことが予想される。本研究は、初期き裂をもつPNE膜の力学挙動の特異性とその機構を明確化した⁴⁾。

2. 結果と考察

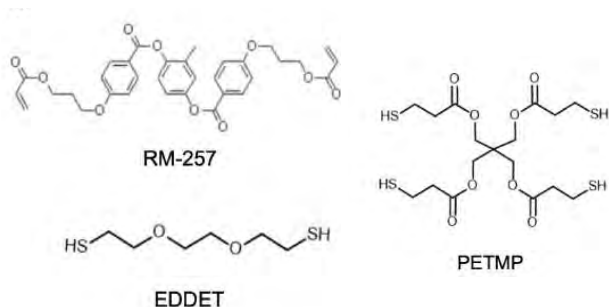


Fig. 2. Chemical compounds used in preparation of PNE.

主鎖型ポリドメインネマチックエラストマー (PNE) は Fig.2に示す化合物を用いて、チオールエン反応により作製した。架橋反応は等方相の温度において行い、生成した試料は室温ではネマチック状態である。PNEは局所的な配向ドメインが多数存在するポリドメイン配向であり、巨視的には等方的な挙動を示す。

PNEの短冊試料を一軸方向に伸長すると、ダイレクタが徐々に伸長方向に揃い、最終的には系全体がモノドメイン化する(Fig. 3)。この変化は外観にも反映され、ポリドメイン状態の光散乱による白濁から、伸長に伴って透明なモノドメイン状態へと遷移する。このポリドメイン-モノドメイン (PM) 転移に対応するひずみ領域では、応力がほぼ一定となる「応力平坦領域($0 < E_y < 0.7$)」が観察され、モノドメイン化が完了すると、通常のゴムと同様に応力はひずみとともに増加する。図中には比較のため、一般的なゴム材料である加硫スチレンブタジエンゴム (SBR) のデータも示している。

Fig.4に予き裂を入れた短冊試料を予き裂の方向と垂直方向に伸長する引き裂き試験における主(真)ひずみ ϵ_1 の最大成分の空間分布の変化を示す。ひずみ分布はDIC測定によって得た。一般的なゴムであるSBRでは、き裂先端付近に顕著なひずみ集中が生じ、それが伸長とともに成長し、き裂の進展につながりマクロな破壊となる。一方、PNEで

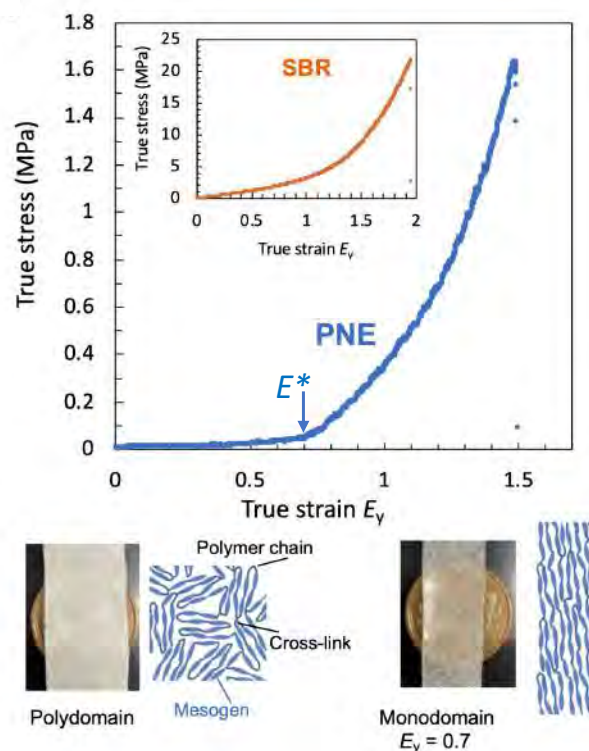


Fig. 3. Tensile true stress-true strain curve for I-PNE under quasi-equilibrium uniaxial stretching. The plateau-like region up to the threshold strain E^* corresponds to the PM transition. The inset shows the corresponding curve for a conventional elastomer (SBR).

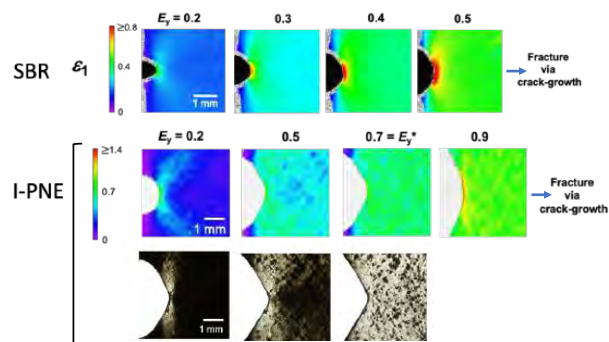


Fig. 4. Spatial distributions of local principal major strain (ϵ_1) during tensile tearing at various levels of applied macroscopic true strain (E_y) for styrene-butadiene rubber (SBR) and I-PNE. In SBR, strain concentrates progressively at the crack tip with increasing E_y , ultimately leading to catastrophic fracture. In contrast, I-PNE exhibits an initial strain concentration that saturates at the threshold strain for PM transition (E_y^*), beyond which further deformation results in strain redistribution into the far field. Conventional strain concentration and the subsequent crack propagation are observed only after the strain across the entire sample reaches E_y^* .

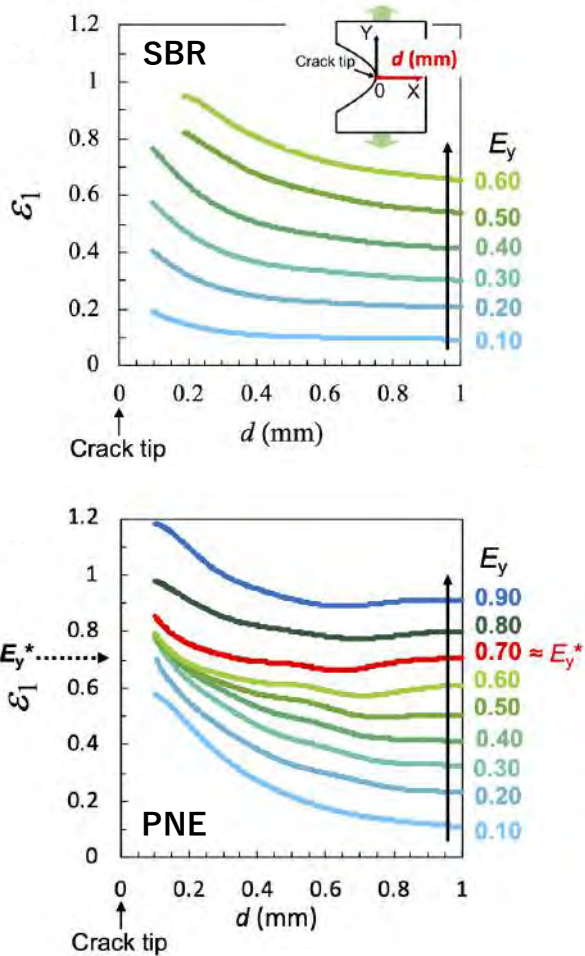


Fig. 5. One-dimensional profiles of ϵ_1 along the centerline in the x-direction at different E_y values for (b) SBR and (c) I-PNE, confirming the distinct evolution of strain fields and the strain-homogenizing behavior of I-PNE.

は伸長初期にき裂先端にひずみ集中が生じるが、その局所ひずみはある大きさ ($E_y^* \approx 0.7$) 以上には増加せず飽和し、その代わりにき裂遠方のひずみが増大していき、試料全体のひずみが E_y^* となり均一なひずみ状態となる。この状態からさらに伸長すると、き裂先端でのひずみ集中が再開し、SBRと同様の過程でマクロな破壊に至る。

Fig. 5は、Fig. 4のひずみの二次元分布をき裂先端を原点としたX方向への一次元分布として表したものである。SBRではマクロな伸長ひずみ (E_y) の増加とともに、き裂先端近傍でのひずみ集中が単調に成長している。一方、PNEでは伸長初期にき裂先端で $E_y^* \approx 0.7$ 程度までのひずみ集中が進行するが、それ以上のひずみ増加は起こらず、代わりに遠方のひずみが増加していくことがわかる。マクロなひずみが E_y^* に達すると、試料全体のひずみも均一化され、その大きさは E_y^* に等しくなる。 E_y が E_y^* を超えると、き裂先端でのひずみ集中が再び起こる。

このひずみの閾値 E_y^* はPM転移完了のひずみである

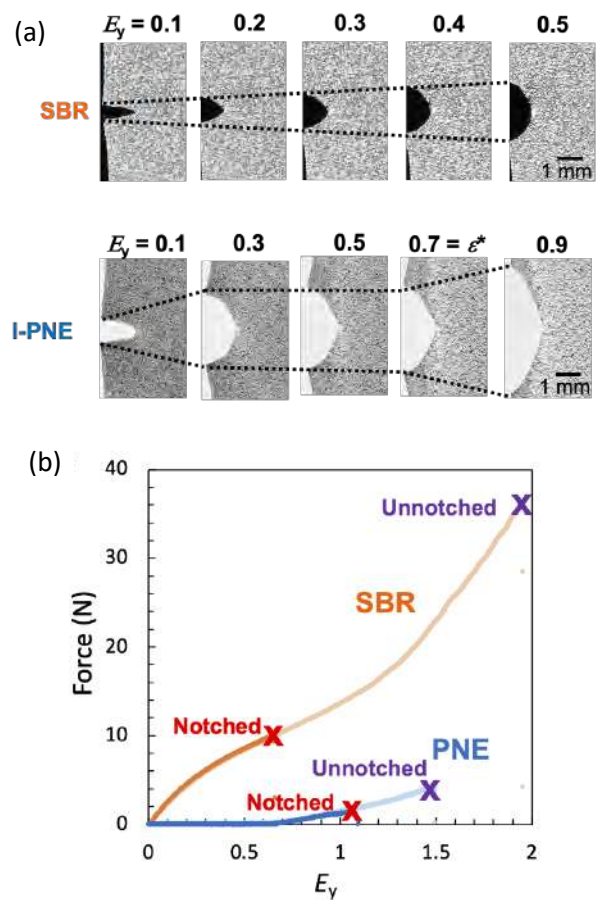


Fig. 6. (a) Evolution of crack-tip opening displacement (CTOD) during tensile tearing tests at various levels of applied macroscopic true strain (E_y). In SBR, CTOD increases continuously with E_y . In contrast, in I-PNE, CTOD initially increases but plateaus until the strain across the specimen reaches E_y^* . Further crack opening resumes only after the entire specimen exceeds E_y^* . (b) Force-true strain curves for SBR and I-PNE with and without an initial notch. While SBR shows a marked reduction in fracture strain due to the presence of a notch, I-PNE exhibits minimal notch sensitivity. Notably, although unnotched SBR fractures at a higher strain than unnotched I-PNE, the notched I-PNE fractures at a higher strain than the notched SBR, indicating enhanced flaw tolerance in I-PNE.

(Fig. 3)。すなわち、 $0 < E_y < E_y^*$ のPM転移領域ではPNEはソフト弾性域にあり、極めて小さい力学的仕事で E_y^* まで変形できる。しかし、PM転移が完了しモノドメイン化した $E_y > E_y^*$ の領域では、PNEは硬化しており (Fig. 3) 通常のゴム弾性体として挙動する。 E_y^* を境としてPNEは変形に対する抵抗が極端に異なるため、き裂先端で E_y^* までひずみ集中が進行すると、ひずみが E_y^* までまだ達していないき裂

遠方のソフト領域が変形を請け負うことになる。この過程は試料全体でソフト領域が消失するまで、すなわち試料全体のひずみが E_y^* に達するまで進む。この特異的なひずみ均質化過程は、Crackのようなひずみ集中源があっても、あたかもそれがなかったようにする作用となる。

このような特異なひずみの集中と解消の過程は、き裂開口変位 (CTOD; Crack Tip Opening Displacement) の時間発展にも反映される (Fig. 6a)。伸長初期にCTODは増加するが、ある閾値で一時的に停止し、その後系全体のモノドメイン化が完了すると再び開口が進行する。このCTODの変化は、き裂先端近傍の e_1 の時間発展とよく対応しており、ひずみ集中→停止→再集中という挙動と対応している。

一般的なエラストマー (SBR) では、切り欠きの存在によりひずみ集中は避けられず、破断ひずみは大きく低下する (破断真ひずみ $2.0 \rightarrow 0.66$; Fig. 6b)。一方、I-PNEでは、切り欠きがあっても、材料全体がPM転移を経て均一ひずみに達してから切り欠き先端での集中が進行する。このため、破断ひずみは切り欠きの有無にほとんど影響をうけない ($1.5 \rightarrow 1.1$)。この効果は、破断ひずみが、切り欠きのない場合はSBRの方が大きいのに対し、切り欠きのある場合はI-PNEの方が逆に大きくなっていることからわかるだろう。これらの観察結果は、擬平衡条件を満たす非常に遅いひずみ速度下 ($1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) で得られたものである。しかし、これよりおよそ1000倍速いひずみ速度で試験を行った場合でも、平坦応力の値は高くなるものの、ひずみ均一化機構は維持され、破壊ひずみの低下 ($2.0 \rightarrow 1.6$) も同様に抑制されていた。

このようなPNEの破壊挙動は、面内での液体的な力学特性を基づけば定性的に理解しやすい。理想的な液体ではずり弾性率がゼロであり、ひずみ集中が生じることなく変形が瞬時に拡散して均一化される。これに対して、一般的な固体材料は有限のずり弾性率をもつため、欠陥によるひずみ集中は避けられない。PNEはその液体的性質により、欠陥を受け流し、ひずみ集中を解消するという“flaw-tolerant”な応答を実現している。

7. おわりに

液晶配向とゴム弾性のカップリングが生み出すLCEの特異な力学応答は、その黎明期よりソフト弾性という概念を軸に、実験・理論の両面から精力的に研究されてきた。本講演では既存の知見を整理しつつ、特に異方的な二軸変形やき裂近傍の不均一な変形場において、LCEに内在する“液体的な”力学特性が顕著に現れることを紹介した。なかでも、I-PNEにみられる、二軸変形下での真応力の均等化や、き裂先端でのひずみ集中の解消といった挙動は、従来の固体材料では見られない極めてユニークなものである。

近年、ソフトマテリアルの分野では、構造制御や複合化を通じて欠陥の発生や進展を抑制する「crack-blocking」

な材料設計が注目されている。これに対して、本稿で示したPNEの液体的特性は、欠陥の存在そのものを許容しながら、破壊に至るプロセスを緩和・遅延させる「crack-neutralizing」な破壊抑制機構として位置づけることができる。可逆的に脱着する物理架橋によって、入力エネルギーの一部を粘弾性的に熱として散逸させる手法も同様のアプローチといえるが、PNEにおいてはこのメカニズムが最大化されている。このような視点は、ソフトマテリアルにおける破壊耐性設計の新たな可能性を拓くものであり、今後のLCEの機能設計や応用展開に向けた重要な基盤となるだろう。

謝辞

本研究はJSPS科研費 (課題番号23K23411) の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) T.-T. Mai, T. Yasui, R. Tanaka, H. Masunaga, T. Kabe, K. Tsunoda, S. Sakurai, K. Urayama, *Adv. Sci.*, 2307741 (2024).
- 2) 浦山健治、*液晶*、**29**、237 (2025).
- 3) H. Tokumoto, Z. Hao, A. Takebe, K. Kamitani, K. Kojio, A. Takahara, K. Bhattacharya, K. Urayama, K., *Sci. Adv.*, **7**, eabe9495 (2021).
- 4) S. Imai, Y. Tokudome, T.-T. Mai, K. Urayama, *ACS Materials Letters*, **7**, 2805 (2025).

データベース駆動型バイオ高分子設計による新規繊維材料の開発

Database-driven biopolymer design and fiber materials developments

○沼田 圭司

Keiji NUMATA

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

Structural protein such as silk, collagen, and keratin, is one of the key molecules to realize the unique properties and functions of natural tissues and organisms. Spider silks are among the toughest known materials and thus provide models for renewable, biodegradable, and sustainable biopolymers. However, the entirety of their diversity still remains elusive, and silks that exceed the performance limits of industrial fibers are constantly being found. The author and his group sampled over 1000 spider species and developed a spider silk database, SILKome. The global sampling, comprehensive testing, integrated analysis, and open data will provide a solid starting point for future biomaterial designs. The database-driven study also reported the new finding in spider silk spinning, which is essential to clear the hierarchical structure of spider silk. The scalable and sustainable synthesis method along the clarified structure-function relationship of natural proteins provides a new insight for structural and functional material design of amino acids-based polymers. Furthermore, by compiling a database of chemical structures and structural properties of over 1,000 types of spider silk threads, the high sensitivity to water, called hyper-shrinkage, exhibited by spider traction threads, and the amino acid sequences correlated with it have been identified, enabling the development of artificial spider silk with excellent water resistance and degradation properties. The author proposed to utilize SILKome, a comprehensive database of standardized measurement methods and material forms, for material informatics (MI)-driven polymer material design and development. This approach is a highly effective research strategy that addresses existing challenges with polymer databases. My goal is to design and study three types of biopolymers through facilitating MI-driven material design of polymeric materials including fibers.

1. 研究背景

高分子材料が抱える社会課題として、脱石油かつ二酸化炭素排出を削減した生産系の構築と、廃プラスチックによる環境汚染の解消があげられる。この問題を解決する手段として、合成生物学を利用した物質生産が知られているが、重合反応を伴う高分子の生産例はポリヒドロキシアルカン酸 (PHA) などに限定される。また、現状の発酵生産では、炭素源として植物油や糖などを加える必要があり、環境低負荷な材料循環とは言い難い。さらに、巨視的に観ると石油資源がバイオマスに代わったものの、日本では大量生産できないバイオマス原料が必要となる。日本の資源環境を考慮すると、海洋国家である日本が無尽蔵に利用できる海水、二酸化炭素、窒素、もしくは未利用バイオマスなどから、バイオ高分子材料を合成する基盤技術が強く求められている¹⁾。環境低負荷な合成基盤に付随して、バイオ高分子の分子・材料設計、階層構造制御、および添加物も含めた成形加工プロセスも、並行して研究開発する必要があり、バイオ高分子の体系的な学術研究が強く求められている。

2. 人工クモ糸

このような背景のもと、クモ糸に代表される構造タンパク質繊維は、1800年代からその構造と物性が研究されてきたが、いまだにその階層構造や紡糸機構は明らかにされていない。近年のマルチオミクスの進展により、タンパク質組成が報告され始めたが²⁻⁴⁾、天然の紡糸機構に基づいた人

工クモ糸の開発は業界の期待とは裏腹に進展しなかった。このような研究背景のもと、筆者は、蜘蛛糸の紡糸機構の理解と、その紡糸機構に基づいたシルクタンパク質の分子設計を可能にすることを目指してきた。近年では特に、天然の紡糸機構と同様のタンパク質の液-液相分離を利用した環境低負荷な水系紡糸を達成するとともに、染料を使わずにカラーリング可能な完全循環型バイオ繊維として、人工蜘蛛糸を開発することを目標としてきた。クモ糸は既存の構造材料では達成できない力学物性を示すと同時に、環境分解性を有し、様々な産業分野から注目されてきた。現在では、申請者の成果を基に社会実装が始まっている。筆者の研究グループは、クモ牽引糸の形成機構を分子レベルで明らかにし、シルクタンパク質が液-液相分離を生じ、そこから3次元的なマイクロフィブリル状の網目構造を形成することを世界で初めて報告し、その知見を活かした人工紡糸の開発に応用してきた (Fig. 1)^{5, 6)}。クモの牽引糸をモチーフとすることで、環境低負荷なバイオ高分子材料、特に、繊維材料の創出に成功している。また、クモ糸の化学構造と構造物性をデータベース化し、データ駆動型の分子設計により耐水性に優れた人工クモ糸の開発を可能にした^{7, 8)}。この耐水性人工シルク (人工クモ糸) は既に上市されている。さらに、クモ糸を構成するシルクタンパク質を、従来型の発酵法で生産するためには多大な炭素源と窒素源が必要であり、環境低負荷とは言い難かった。そこで、申請者はシルクをはじめとした構造タンパク質を、光合成生物、特に海洋性紅色光合成細菌を利活用して生合

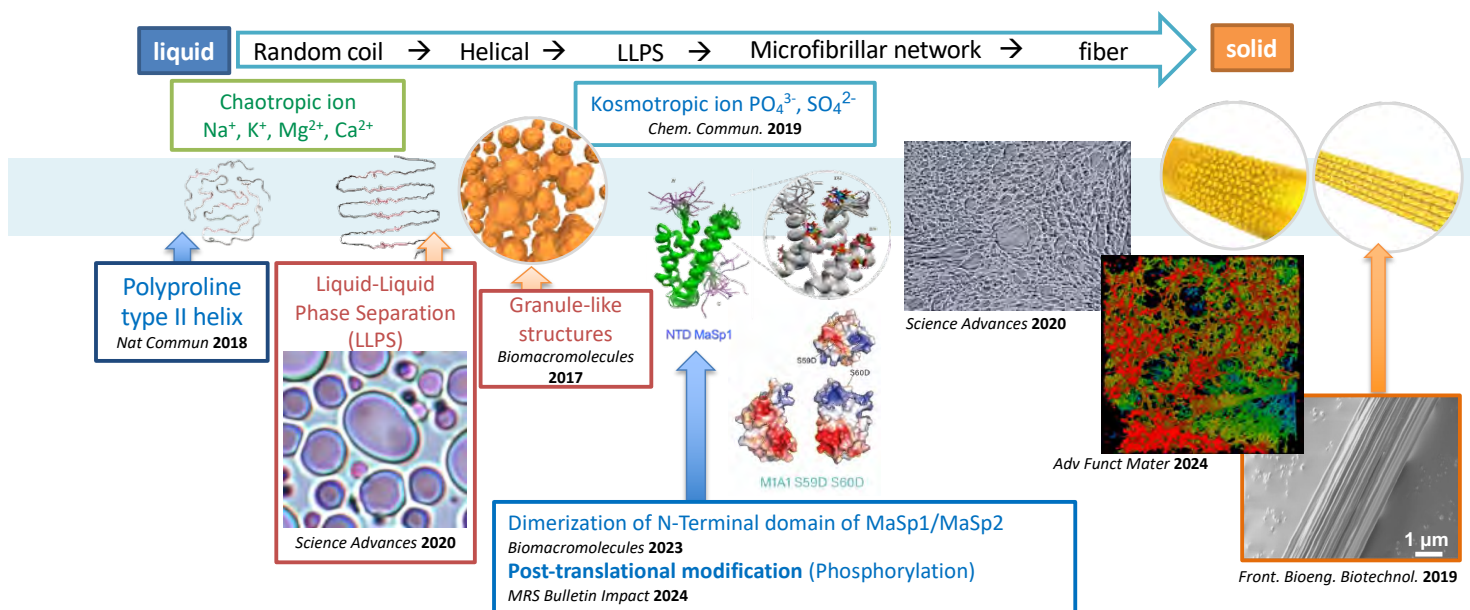


Fig. 1 Schematic illustration of the spinning process of spider silk protein.

成する基盤技術を研究し、世界で初めて紅色光合成細菌の大規模培養に成功した^{9, 10}。以上のように、クモ糸ビッグデータを利用した高分子設計と光合成生物を利用した生産技術の方向性を示すことで、二酸化炭素からの生合成と二酸化炭素への環境分解が可能で、完全な環境循環型バイオ高分子材料を創出する科学基盤を徐々に構築している。

3. 人工クモ糸の分子設計と成形加工

申請者は、クモ牽引糸の主成分であるシルクタンパク質として、Major Ampullate Spidroin (MaSp) 1, MaSp2, MaSp3 など複数種の構造タンパク質が含まれることを明らかにしてきた^{3, 7, 11}。これらのアミノ酸配列から、MaSp1は糸の強度、MaSp2は伸びに寄与することが推測され、MaSp2の伸びは、水分子との相互作用も必要であることを明らかにしてきた。申請者が構築したタンパク質データベース“Spider Silkome” (<https://spider-silkome.org/>)に登録されているクモ糸タンパク質のアミノ酸配列と超収縮の相関を見ると、MaSp2に含まれるジグルタミンとグリシン-プロリンモチーフが有意に正の相関を示し、MaSp2が伸びに寄与するという物性も考慮すると、これらのモチーフが水への感受性の主たる要因になっていることが示された^{8, 12}。耐水性を高めたい場合には、これらのモチーフを疎水性アミノ酸に代替することで、耐水性の人工シルクを開発することが可能となった。

また、高温や蒸気、有機溶剤や強い酸塩基を使わずに、常温水系の環境低負荷な加工プロセスを実現するため、天然のクモ糸の形成過程を分子レベルで明らかにしてきた^{5, 13}。その結果、クモ糸を構成するタンパク質であるMaSpは紡糸過程の環境変化であるpHの低下とコスモトロピックイオンの増加に伴い、液-液相分離を形成し、その液滴が小

さくなると同時に網目状のマイクロフィブリルを形成することが明らかとなった^{5, 6, 14-16}。これは、MaSpのN末端構造がpHの低下により二量化し分子間ネットワーク構造が形成されると共に、C末端構造を中心とした配列が液-液相分離を誘起する分子機構であることが明らかとなった。これらの知見を活かして、100%水系の紡糸手法を構築した。

4. データベース駆動分子設計

クモ糸は優れた力学物性から、次世代型の高分子素材として注目されている。しかしながら、クモ糸の階層構造と力学物性の相関は、1800年代からの研究対象であるにも関わらず、その詳細な分子論は推測の域を出ていなかった。申請者は、クモ糸を構成するシルクタンパク質が階層構造を形成する分子メカニズムを示すと共に、超収縮という水に反応して糸が収縮する現象の原因アミノ酸配列を特定し、耐水性に優れたシルクを開発することに成功した^{8, 12}。これは、クモ糸の基礎研究に基づき、人工的なクモ糸を作製するために必要な分子構造、階層構造、および結晶配向に関する指針を示すとともに、様々なシルクタンパク質の基礎データから、必要な要素を取り出し材料設計するという、高分子材料におけるマテリアルインフォマティクスの稀有な成功例でもある (Fig. 2)。

クモ糸に対する科学のおよび産業的関心は、濡れによって引き起こされる活性化効果である超収縮をはじめとする特殊な物性に起因している。近年、著者を含む共同研究グループは、高分子物理学に基づく機械学習と科学的解釈を効果的に統合することで得られた重要な物理的洞察により、既存の微細構造に着想を得たモデルの予測力が向上する仕組みを示した¹⁷。進化多項式回帰 (EPR) と呼ばれるモデリング手法を用い、回帰分析機能と遺伝的プログラミ

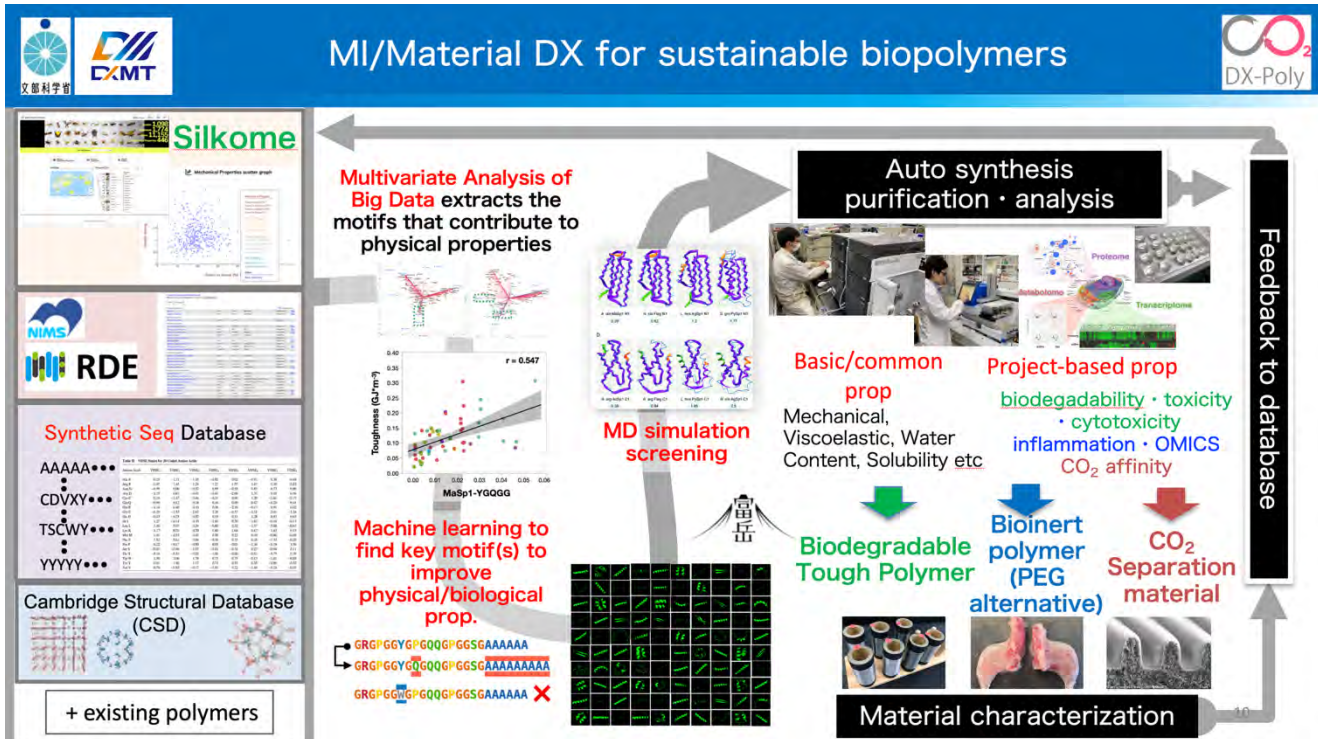


Fig. 2 Schematic illustration of material dx project on biopolymer at Kyoto University.

ングパラダイムを統合することで、異なるスケールに現れる構造と機能の関係を推定するための明確な解析式を導出し、タンパク質の一次構造が超収縮に与える影響を調査した。具体的には、超収縮とMaSp2タンパク質の反復長、およびMaSp1タンパク質のポリアラニン領域との相関関係を明らかにした。特に、MaSp2の繰り返し長さは、乾燥条件下で非晶質鎖を安定化させる架橋を規定し、水和することで、これらの架橋が破壊され、エントロピーコイル化と収縮が生じることが示された。さらに、MaSp1のポリアラニン領域の長さは、軟質領域の短縮に対応するために必要な結晶のずれの範囲を制限することで、超収縮に重要な役割を果たしていることが示唆された。モデルの検証は、SILKomeデータベースの実験データと、機械学習および提案モデルの両方から得られた理論予測を比較することで達成された。

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) Numata, K. (2025) The Biology of Natural Polymers Accelerates and Expands the Science of Biomacromolecules: A Focus on Structural Proteins. *Biomacromolecules* **26**, 1393-1403.
- 2) Babb, P.L., Lahens, N.F., Correa-Garhwal, S.M., Nicholson, D.N., Kim, E.J., Hogenesch, J.B., Kuntner, M., Higgins, L., Hayashi, C.Y., Agnarsson, I. and Voight, B.F. (2017) The genome highlights the diversity of spider silk genes and their complex expression. *Nat Genet* **49**, 895-+.
- 3) Kono, N., Nakamura, H., Mori, M., Yoshida, Y., Ohtoshi, R., Malay, A.D., Pedrazzoli Moran, D.A., Tomita, M., Numata, K. and Arakawa, K. (2021) Multicomponent nature underlies the extraordinary mechanical properties of spider dragline silk. *Proc Natl Acad Sci U S A* **118**.
- 4) Sonavane, S., Hassan, S., Chatterjee, U., Soler, L., Holm, L., Mollbrink, A., Greco, G., Fereydouni, N., Pettersson, O.V., Bunikis, I., Churcher, A., Lantz, H., Johansson, J., Reimegård, J. and Rising, A. (2024) Origin, structure, and composition of the spider major ampullate silk fiber revealed by genomics, proteomics, and single-cell and spatial transcriptomics. *Science Advances* **10**.
- 5) Malay, A.D., Oktaviani, N.A., Chen, J.M. and

- Numata, K. (2024) Spider Silk: Rapid, Bottom-Up Self-Assembly of MaSp1 into Hierarchically Structured Fibers Through Biomimetic Processing. *Adv Funct Mater*.
- 6) Malay, A.D., Suzuki, T., Katashima, T., Kono, N., Arakawa, K. and Numata, K. (2020) Spider silk self-assembly via modular liquid-liquid phase separation and nanofibrillation. *Sci Adv* **6**.
- 7) Arakawa, K., Kono, N., Malay, A.D., Tateishi, A., Ifuku, N., Masunaga, H., Sato, R., Tsuchiya, K., Ohtoshi, R., Pedrazzoli, D., Shinohara, A., Ito, Y., Nakamura, H., Tanikawa, A., Suzuki, Y., Ichikawa, T., Fujita, S., Fujiwara, M., Tomita, M., Blamires, S.J., Chuah, J.A., Craig, H., Foong, C.P., Greco, G., Guan, J., Holland, C., Kaplan, D.L., Sudesh, K., Mandal, B.B., Norma-Rashid, Y., Oktaviani, N.A., Preda, R.C., Pugno, N.M., Rajkhowa, R., Wang, X., Yazawa, K., Zheng, Z. and Numata, K. (2022) 1000 spider silks: Linking sequences to silk physical properties. *Sci Adv* **8**, eabo6043.
- 8) Numata, K. and Kaplan, D.L. (2024) Silk Proteins: Designs from Nature with Multipurpose Utility and Infinite Future Possibilities. *Adv Mater*.
- 9) Foong, C.P., Higuchi-Takeuchi, M., Malay, A.D., Oktaviani, N.A., Thagun, C. and Numata, K. (2020) A marine photosynthetic microbial cell factory as a platform for spider silk production. *Communications Biology* **3**.
- 10) Foong, C.P., Higuchi-Takeuchi, M., Ohtawa, K., Asai, T., Liu, H.Q., Ozeki, Y. and Numata, K. (2022) Engineered Mutants of a Marine Photosynthetic Purple Nonsulfur Bacterium with Increased Volumetric Productivity of Polyhydroxyalkanoate Bioplastics. *Acs Synth Biol* **11**, 909-920.
- 11) Kono, N., Ohtoshi, R., Malay, A.D., Mori, M., Masunaga, H., Yoshida, Y., Nakamura, H., Numata, K. and Arakawa, K. (2021) Darwin's bark spider shares a spidroin repertoire with *Caerostris extrusa* but achieves extraordinary silk toughness through gene expression. *Open Biol* **11**, 210242.
- 12) Malay, A.D., Arakawa, K. and Numata, K. (2017) Analysis of repetitive amino acid motifs reveals the essential features of spider dragline silk proteins. *PLoS One* **12**, e0183397.
- 13) Chen, J.M., Tsuchida, A., Malay, A.D., Tsuchiya, K., Masunaga, H., Tsuji, Y., Kuzumoto, M., Urayama, K., Shintaku, H. and Numata, K. (2024) Replicating shear-mediated self-assembly of spider silk through microfluidics. *Nature Communications* **15**.
- 14) Oktaviani, N.A., Malay, A.D., Matsugami, A., Hayashi, F. and Numata, K. (2023) Unusual pK(a) Values Mediate the Self-Assembly of Spider Dragline Silk Proteins. *Biomacromolecules* **24**, 1604-1616.
- 15) Oktaviani, N.A., Matsugami, A., Hayashi, F. and Numata, K. (2019) Ion effects on the conformation and dynamics of repetitive domains of a spider silk protein: implications for solubility and beta-sheet formation. *Chem Commun (Camb)* **55**, 9761-9764.
- 16) Oktaviani, N.A., Matsugami, A., Malay, A.D., Hayashi, F., Kaplan, D.L. and Numata, K. (2018) Conformation and dynamics of soluble repetitive domain elucidates the initial beta-sheet formation of spider silk. *Nat Commun* **9**, 2121.
- 17) Fazio, V., Malay, A.D., Numata, K., Pugno, N.M. and Puglisi, G. (2025) A Physically-Based Machine Learning Approach Inspires an Analytical Model for Spider Silk Supercontraction. *Adv Funct Mater* **35**.

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.83
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol.83, 2026)

Published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto, Japan

日本化学繊維研究所 第 83 回講演集
2026 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
