

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 6 4 集

2007年3月

日 本 化 学 繊 維 研 究 所

講 演 集

第 6 4 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 64
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 64)

March 2007

2007年3月

財団法人 日本化学繊維研究所講演会（第64回）

〔第64回講演会：平成18年11月15日 京都大学桂キャンパス・桂ホール〕

目 次

1. 濃厚ポリマーブラシ付与シリカ微粒子のコロイド結晶化：……………	(1)
「セミソフト系」コロイド結晶	
京都大学化学研究所	○福田 猛、森 永 隆 志 大野 工 司、辻 井 敬 亘
2. 高分子の延伸配向と緩和 一分子鎖形態の直接観察……………	(11)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○伊 藤 紳三郎、宇 部 達 青 木 裕 之
3. 遷移金属触媒によるリビングラジカル重合：……………	(19)
高分子型配位子触媒の設計	
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○澤 本 光 男、大 内 誠
4. 屈曲性高分子の動的構造因子一次キュムラントに対する排除体積効果……………	(25)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○吉 崎 武 尚、長 昌 史
5. ポリビニルアルコールゲルの二軸伸長挙動……………	(29)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻	○瀧 川 敏 算、浦 山 健 治 堀 中 順 一、小笠原 寛
6. 特別講演 繊維構造制御による機能繊維の開発……………	(33)
東レ(株)三島工場 繊維研究所長	笹 本 太
7. 環状βペプチドを用いたナノチューブの構築……………	(41)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻	藤 村 太、平 田 竜 也 ○木 村 俊 作
8. 疎水化ポリイソプロピルアクリルアミド水溶液の 水和・会合・相分離・ゲル化・流動……………	(47)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 *福井謙一記念研究センター	○田 中 文 彦、古 賀 毅 岡 田 幸 典、印出井 努*
9. メゾ相を経由する結晶化による高分子の高次構造制御……………	(53)
京都大学化学研究所	金 谷 利 治、○西 田 幸 次 松 葉 豪、小 西 隆 士
10. がん光線力学療法のための水溶性高分子修飾フラレンの合成……………	(61)
京都大学再生医科学研究所	○田 畑 泰 彦、劉 健 山 本 雅 哉
11. 脳血管内治療用デバイス……………	(71)
京都大学再生医科学研究所	○岩 田 博 夫、戸 田 満 秋
12. ブロックコポリマーにおけるマイクロ相分離構造の 流動誘起配向と粘弾性……………	(77)
京都工芸繊維大学工芸科学研究科	○高 橋 雅 興、奥 村 浩 士 松 林 潤、西 川 幸 宏
13. バイオベースポリマー・ファイバー……………	(87)
京都工芸繊維大学工芸科学研究科	○木 村 良 晴

濃厚ポリマーブラシ付与シリカ微粒子のコロイド結晶化： 「セミソフト系」コロイド結晶

福田 猛、森永隆志、大野工司、辻井敬亘

Takeshi Fukuda, Takashi Morinaga, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii

京都大学化学研究所

1. 緒言

固体表面に密にグラフトされた高分子鎖は、分子鎖間の立体障害を避けるべく表面から垂直方向に延伸された分子集合系「ポリマーブラシ」を形成する。ポリマーブラシの構造・物性はグラフト密度に強く依存するが、グラフト鎖の表面占有率が約 10 % から数 10 % に及ぶ密度領域（濃厚ポリマーブラシ）は、これより低密度の領域（準希薄ポリマーブラシ）が従来よりよく研究されているのに対して、最近までほとんど未知・未経験の領域であった。われわれは、リビングラジカル重合（LRP）の利用により、長さの揃ったグラフト鎖からなる濃厚ポリマーブラシの合成に成功するとともに、これらが伸び切り鎖長に匹敵するほど大きな膨潤膜厚と、高い圧縮抵抗を示すことを発見した。また、濃厚ブラシ層の大きな浸透圧と高度に延伸された分子鎖形態に由来して、ブラシ層が異物質に対するサイズ排除効果をもつことや同種ブラシ間でも相互貫入を起こし得ないこと、また、その結果、ブラシ間の摩擦係数が極度に低くなることを実証し、これらを総合して濃厚ブラシ効果と呼んでいる¹⁾。

一方、われわれは各種微粒子の表面に、その分散性を損なうことなく、長さの揃った濃厚ポリマーブラシを付与する技術を開発したが²⁾、最近、このようなシリカ系複合微粒子がその分散液中で結晶化（コロイド結晶化）現象を示すことを見出し、既知のいわゆるハード系およびソフト系コロイド結晶と区別して、これを「セミソフト系」コロイド結晶と命名した³⁾。本研究では、この新しい結晶系の構造と物性をポリマーブラシの基礎物性との関連で解明することを試みた。特に、球状微粒子表面のブラシ層においては、その膜厚の増加、したがって半径方向の距離の増大とともにその有効グラフト密度が減少すると考えられ、これがグラフト鎖の形態と結晶構造にどのような効果をもたらすかという点が解明すべき中心課題である。

2. 実験

PMMA-SiP の合成は既報²⁾によった。すなわち、単分散性 SiP（日本触媒）と、LRP 法の 1 つである原子移動ラジカル重合（ATRP）の開始基を有するシランカップリング剤

BHE（図 1）を、アンモニア触媒下、エタノール中で反応させ、SiP 表面に ATRP 開始基を導入した。これより ATRP 法により分子量分布の狭い PMMA を高密度で成長させ、濃厚 PMMA-SiP 複合微粒子を得た。

複合微粒子の希薄アセトン分散液について、大塚電子製 DLS-7000（波長 633 nm、

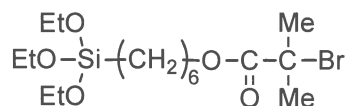


Figure 1. Chemical structure of BHE.

出力 10 mW) を用いて動的光散乱 (DLS) 測定を 30 °C で行い、微粒子の流体力学的直径 D_h を評価した。

複合微粒子の濃厚分散液の調製法を例示すると、PMMA ブラシの数平均および重量平均分子量(M_n および M_w) がそれぞれ 158,000 および 188,000、グラフト密度が 0.73 chains/nm²、SiP の粒径が 130 nm の PMMA-SiP を、この複合微粒子に極めて近い屈折率と比重を持つ混合溶媒 (1,2-dichloroethane/chlorobenzene/*o*-dichlorobenzene = 53/20/27 vol%) 中に分散させることで、重力の影響が小さく透明性の高い分散液を調製した。この PMMA-SiP 分散液を、所定の濃度でセルに注入・封管後に静置して、溶液の結晶化挙動を観察した。

また、結晶の内部構造観察のため、共焦点レーザー走査顕微鏡 CLSM (LSM 5 PASCAL、Carl Zeiss 製) を用いた。なお、Ar レーザー光源 (波長 458nm)、油浸対物レンズ (×63)、反射モードをそれぞれ使用した。

3. 複合微粒子 PMMA-SiP のグラフト膜厚

共通のシリカコア (直径 130 nm) とほぼ一定のグラフト密度 (約 0.7 chains/nm²) をもち、PMMA グラフト鎖長を異にする一連の複合微粒子試料 (P シリーズ) の流体力学的直径 D_h とグラフト鎖の M_w の関係を図 2 に示す。比較のため、グラフト層がバルク密度をもつと仮定する Compact Core-Shell 模型と、グラフト鎖が伸びきり状態にあると仮定する Fully Stretched Core-Shell 模型の径を併せて示す。 D_h は M_w とともに増大し、両模型の中間の値を示している。流体力学

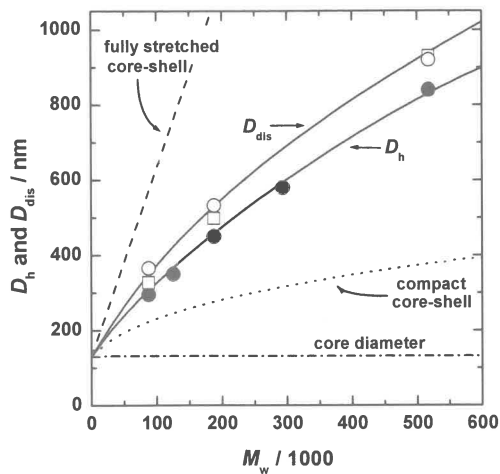


Figure 2. Plot of D_h of PMMA-SiP as M_w of the PMMA grafts. The diameter of SiP core is 130 nm. The broken and dotted lines represent the diameters of the fully stretched and compact core-shell models, respectively (see text). The open circles show the calculated values of nearest-neighbor center-to-center distance D_{dis} between particles at the melting concentration of the crystal, and the open squares show values of $s_c D_h$, where s_c is the space parameter of hard crystals ($s_c = 1.11$; see text).

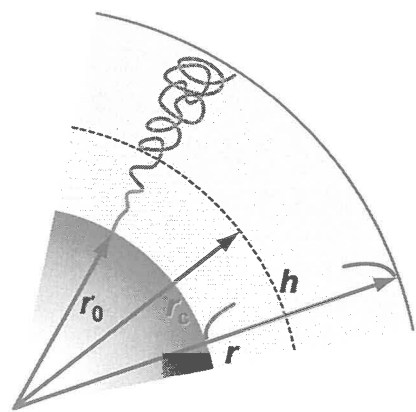


Figure 3. Schematic representation of the radius r_0 of core particle, the radius r of hybrid particle, the thickness h of brush layer, and the concentrated-to-semidilute crossover radius r_c .

的グラフト膜厚 h は、シリカコアの直径を D_0 として、 $h = (D_h - D_0)/2$ より評価しうる。この h の値は、グラフト鎖に等しい分子量の自由鎖のコイルサイズよりはるかに大きく、調べた分子量領域 ($88,000 \leq M_w \leq 518,000$) で $M_w^{0.83}$ に比例した。

これらの大きな h と分子量指数を理解するため、Daoud-Cotton⁴⁾のスケーリング模型を考える。この模型は星形ポリマーを対象とするものであるが、コア-シェル型複合微粒子のブラシ膜厚の問題に容易に拡張しうる⁵⁾。結果を要約すると、ブラシ膜は半径 r_c を境界とし、これより内部を濃厚ブラシ層、外部を準希薄ブラシ層に二分される (図3)。濃厚ブラシ層では排除体積効果が遮蔽され、ブラシ膜厚は非摂動状態の「ブロボ」鎖の半径方向への積層で表現される。準希薄ブラシ層では、膨潤したブロボ鎖がこれに換わる。ここで、

$$r_c = r_0 \sigma_0^{*1/2} v^{*-1} \tag{1}$$

であり、 $v^* = (4\pi)^{1/2} v$ 、 v は排除体積パラメータ⁴⁾である。濃厚ブラシ層の膜厚は ($h \leq r_c - r_0$ に対して)

$$h[1 + (h/2r_0)] = a L_c \sigma_0^{*1/2} \tag{2}$$

ここで a は1のオーダーの比例定数、 L_c は伸びきり鎖長、 σ_0^* は無次元グラフト密度 (表面占有率) である。一方、濃厚-準希薄境界層をもつ系は、 $h \geq (r_c - r_0)$ に対して

$$(h + r_0)^{5/3} = (5/3) a L_c r_0^{2/3} \sigma_0^{*1/3} v^{*1/3} [1 + r_0(5 + \sigma_0^* v^{*-2}) / (10 a L_c \sigma_0^{*1/2})] \tag{3}$$

となる。

図4に $h[1 + (h/2r_0)]$ と $L_c \sigma_0^{*1/2}$ の関係を両対数プロットで示す。実線は式2 ($a = 1.15$) を、破線は式3 ($a = 1.15, v^* = 0.3$) を表す。実験点は低分子量域で濃厚ブラシに対応する勾配1の直線に、高分子量域で準希薄ブラシ層を含む破線の曲線に近い。図より、この系では、中央の実験点に対応する試料 (P3) の分子量 ($M_w = 188,000$) 付近で排除体積効果が顕著に現れ始め、これより大きい分子量域で準希薄ブラシ層に移行すると考えられる。因みに、式2は平面上のブラシ層 ($h/r_0 = 0$) に対しても有効である。図5に、濃厚ブラシ領域に属すると見なしうる既発表の実験データを纏めた。平面 (シリコン基板: 文献^{6),7)} および球面 (球状シリカ: 文献⁸⁾ および本報) のデータは、それぞれ $a = 1.51$ および 1.11 とする勾配1の直線で近似される。平板のデータはいずれも原子間力顕微鏡 (AFM) 測定、球面の

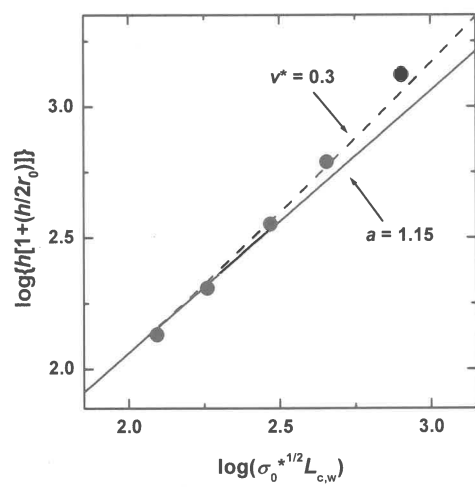


Figure 4. Double logarithmic plot of $h[1 + (h/2r_0)]$ against $L_{c,w} \sigma_0^{*1/2}$, where $L_{c,w}$ is the weight-average contour length (full length) of the graft chain. The solid straight line shows the theory for concentrated brushes (eq 2 with $a = 1.15$), and the dotted curve is the one for brushes with a concentrated-to-semidilute cross-over (eq 3 with $a = 1.15$ and $v^* = 0.3$).

データはいずれも DLS 測定で評価したもので、測定手段、したがって測定対象の物理量の差異が a の差異に現れたものと考えられる。AFM による平衡膨潤膜厚は DLS による流体力学的膜厚より約 30%大きいと言える。

4. コロイド結晶化と結晶化濃度

複合微粒子の前記混合溶媒分散液を静置して数分後、特定の濃度領域において、ブラッグ反射による鮮やかな構造色を呈する微結晶の析出が観測された。結晶化は数 10 分以内に完結すると考えられるが、数日後には、上部の液相（等方相）と下部の結晶相に完全に分離し平衡状態となった（図 6(b)）。これは、複合微粒子が混合溶媒よりも、したがって、結晶相が液相よりも若干比重が大きくなるように調製されていることに起因する。この二相共存領域では、微粒子濃度の増加に伴い、液晶相の体積分率が直線的に増加し、この直線を結晶相の百分率がそれぞれ 0 %および 100 %に外挿することにより、それぞれ結晶化濃度（氷点） ϕ_f および結晶融解濃度（融点） ϕ_m を決定することができ

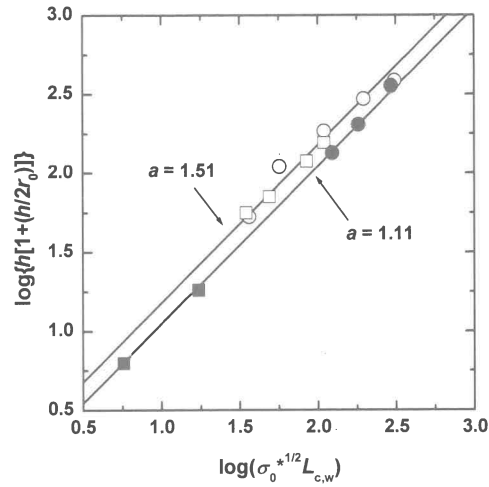


Figure 5. Double logarithmic plot of $h[1 + (h/2r_0)]$ against $L_{c,w}\sigma_0^{1/2}$. The solid straight lines show the theory for concentrated brushes (eq 2 with $a = 1.11$ and 1.51): (●): PMMA-SiP hybrid particles (this work); (■): PS-SiP hybrid particles (ref 8); (○): PMMA concentrated brushes on a flat surface (ref 6); (□): PMMA concentrated brushes on a flat surface (ref 7). Note that $h/r_0 = 0$ for flat surfaces.

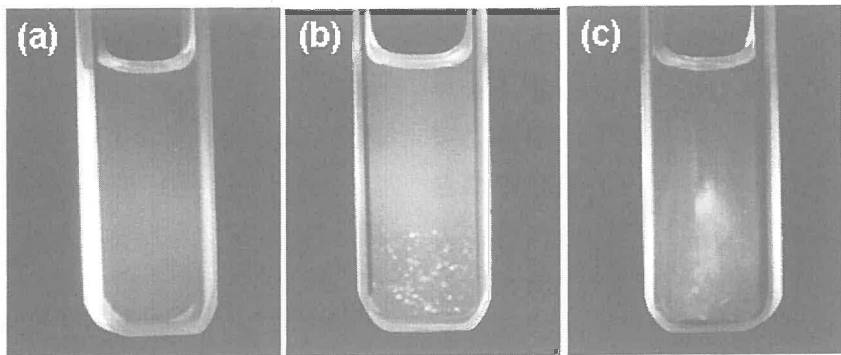


Figure 6. Photographs of suspensions of PMMA-SiP (P5) in the mixed solvent (1,2-dichloroethane/chlorobenzene = 31/69 volume ratio) illuminated from behind by white light; 2 weeks after sample preparation. The PMMA-SiP volume fractions (ϕ) were (a) 0.0375, (b) 0.0405, and (c) 0.0511. In sample (a), the suspension remained slightly turbid without causing particle sedimentation. In sample (b), crystalline and (random) fluid phases coexist. In sample (c), strip-shaped colors gradually developed epitaxially from the top to the bottom of the suspension.

る（図 7）。 ϕ_f よりも低い濃度で、系は完全に等方的な液体であり（図 6(a)）、 ϕ_m より高い濃度で系は、原則的には、微結晶の集合体で等方相を含まない。ただし、 ϕ_m より十分高い濃度の試料を静置する際の結晶化挙動は図 6(c)が示唆するように特異的であり、今後の検討課題である。

図 7 が示すように、氷点または融点は、グラフト鎖長の最も大きい試料（P5）の約 0.04 からグラフト鎖長の最も小さい試料（P1）の約 0.14 まで大きく変化しており、これは、本系の結晶化濃度域が、グラフト鎖長の変化により、静電的ポテンシャルを駆動力とする典型的なソフト系コロイド結晶の約 0.01、および剛体球ポテンシャルを駆動力とするハード系コロイド結晶の約 0.5 の中間領域を広くカバーしていることを示しており、本系をセミソフト系と命名する所以の一つをなす。二相共存領域の広さの尺度となる比($\phi_m - \phi_f$)/ ϕ_f は、平均 0.08 程度であり、ハード系の値である約 0.10 より若干小さい。粒子間ポテンシャルの差異を反映したものであろうか。

後にも議論するように、本系の可能な結晶構造は面心立方 fcc または六方最密充填 hcp または両者の無秩序混合系 rhcp である。いずれの格子でも、結晶の融点における最近接粒子間の中心間距離は、

$$D_{\text{dis}} = 2^{1/6}(V_p/\phi_m)^{1/3} \tag{4}$$

で与えられる。ここで V_p は複合微粒子の分子体積である。図 2 が示すように、 D_{dis} は D_h と強く相関する。数値的には、前者が後者に比べて 10～20%ほど大きい。因みに、剛体球の最密充填濃度（体積分率）0.74 は、ハード系結晶の融点濃度 0.545 より顕著に高く、これらの比（0.74/0.545）の立方根 1.11 は、結晶中の自由空間の一次元的目安となる。 D_h に 1.11 を乗じるとほぼ D_{dis} に等しくなる（図 2 参照）。すなわち、セミソフト系の結晶化濃度は、複合微粒子の D_h と等しい直径をもつ剛体球からなるハード系の結晶化濃度で近似しうる。ただし、この事実は、以下に見るとおり、必ずしも両系の結晶構造が等しいことを意味しない。

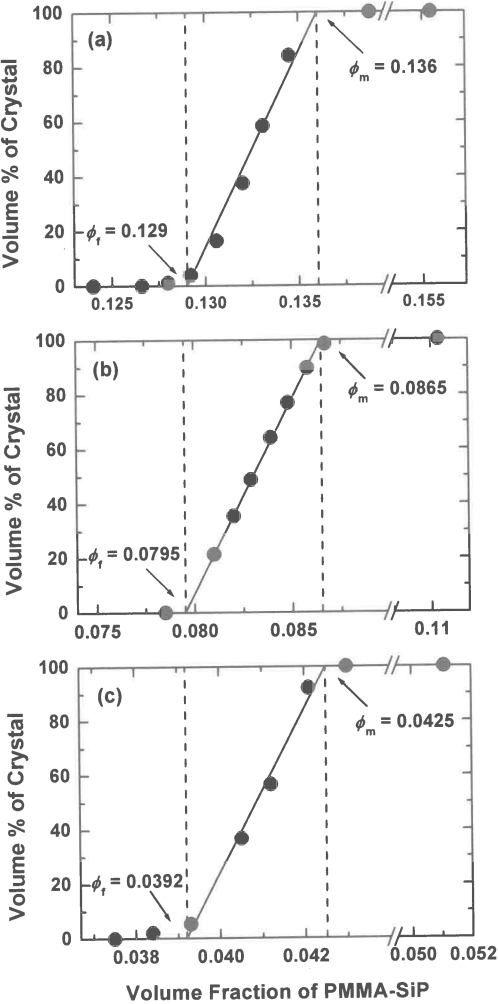


Figure 7. Phase diagrams showing the volume fraction of crystalline phase as a function of the volume fraction of PMMA-SiP hybrid particles (a) P1, (b) P3, and (c) P5.

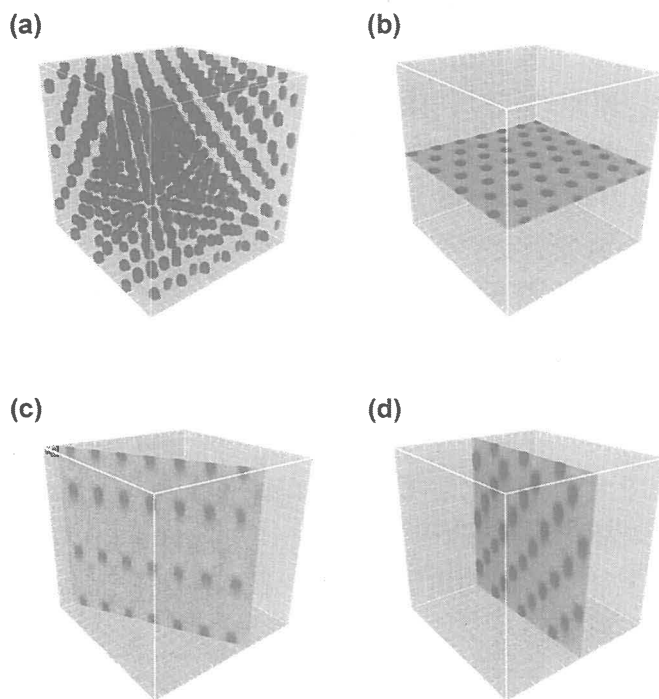


Figure 8. Confocal laser scanning microscopy (CLMS) images of the colloidal crystal formed by PMMA-RhSiP (R4). The diameter of RhSiP core is 590 nm, and the M_w of the PMMA grafts is 620,000. Figure 8a shows a three-dimensional image for a part of a microcrystallite. Figures 8b, c, and d show the images of the (001), (100), and (110) planes, respectively, extracted from Figure 8a by the image analysis software Imaris.

5. コロイド結晶構造

CLSM 法でコロイド結晶の内部構造をその場観察することができる。未標識の複合微粒子についてもある程度の観察が可能であるが、高精度、高能率の測定には蛍光色素による標識化が望ましい。蛍光色素としてローダミン B で標識した粒径 590 nm の SiP を Stöber 法により合成した。これに PMMA 濃厚ブラシを付与した一連の複合微粒子 (PMMA-RhSiP) を測定試料 (R シリーズ) とした。グラフト鎖の M_w は、75,000 (試料 R1) から 1,100,00 (R5) に及び、グラフト密度は、いずれも 0.7 chains/nm^2 前後の高い値である。上記と同様な方法で評価したこの系の融点 ϕ_m は、0.041 (R5) から 0.218 (R1) に及んだ。

図 8 に、蛍光モードによる CLSM 像の例を示す。(a)は RhSiP コアの 3 次元配列図である。未標識の PMMA シェルは全く見えない。この 3 次元図を望ましい結晶面で輪切りにすることによって、結晶構造を容易に同定することができる。例えば、(b)は 2 次元最密充填 (2-D cp) 面 (001 面) を、(c)と(d)はそれぞれ(100)面と(110)面を示している。図 9 は、グラフト鎖の分子量を異にする 3 種の試料の 2-D cp 面を示す。分子量の増加に伴い、最近接粒子間距離 D_{dis} は 1230 nm から 3190 nm まで広がっている。これら直接観察による D_{dis} の値は、式 4 に基づいて ϕ_m から計算した値とよい一致を示し、

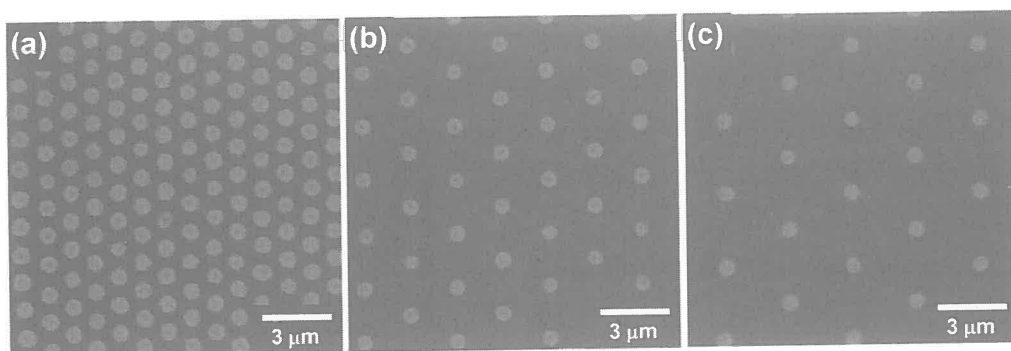


Figure 9. CLMS images of the (001) plane (two-dimensional close-packed plane) of the colloidal crystals formed by PMMA-RhSiP hybrid particles. The M_{ws} of the PMMA grafts are (a) 159,000, (b) 620,000, and (c) 1,099,000.

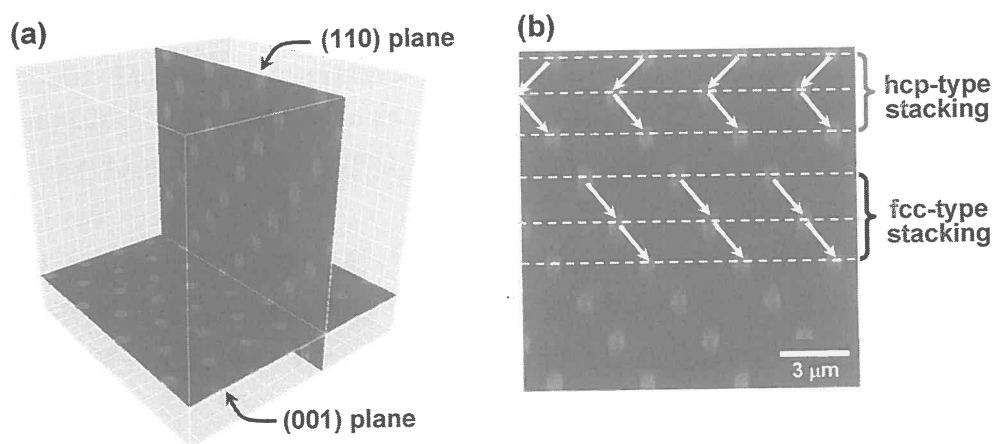


Figure 10. CLSM images of the (001) and (110) crystalline planes of a colloidal crystal (R4). Figure 10a shows the spatial relation between the (001) and (110) planes, and Figure 10b demonstrates the difference of hcp and fcc stackings appearing in the (110) plane.

上記の議論の妥当性を裏付けた。

本系の場合、結晶構造の同定に最も適した面は (110) である。図 10(b)に例示するように、hcp 格子と fcc 格子はこの面における粒子の配列様式により、容易に識別することができる。fcc 型配列の存在分率 α は、この図のようなデータを統計的に十分な数だけ採取することにより、決定することができる。本報では、各系について、結晶相の異なる部分から総計約 1000 の独立な配列データを採取し、 α を評価した。図 11 に、 α をグラフト鎖分子量の関数で示す。このデータを補足する目的で、P シリーズの 2 試料 (P3 および P5) を反射モードの CLSM で測定した結果も併せて示した (図 11 の中抜き丸)。これらの試料のグラフト密度は R シリーズのものとほぼ等しく、その場合、これら複合微粒子の静的・構造学的な性質は、グラフト鎖分子量とコア粒子径の比でスケールされると考えてよい。したがって、分子量 M の P シリーズ試料は、分子量 $(590/130)M$ の R シリーズ試料と等価であると仮定した。ここで 590/130 は両シ

リーズ試料のコア粒子径の比である。ただし、反射モード CLSM 法は、蛍光モードに比べて格段に能率性が低いためデータ数が限られており、R シリーズ試料ほど統計的信頼性が高くない。

図 11 は、 α 対 M_w 平面が 3 つの領域に分けられることを示唆する。第一の比較的低い分子量の領域で、 α は約 0.6 に等しい一定値を与えている。すなわちこの領域では、ハード系の rhcp 構造と同様に、fcc と hcp 構造がほぼ等しい割合で現れている。第二の中間分子量の「転移領域」では、 α は分子量とともに急激に増加している。第三の高分子量領域で、 α は一定で 1 に等しい（完全 fcc）。ここに見る α の分子量依存性は、第 3 項で議論したブラシ膜厚の分子量依存性と符合するよ

うに見える。すなわち、低分子量域では全グラフト層が濃厚ブラシ領域にあり、第 1 項で述べたように、このような濃厚ブラシ層間には非貫入性の、したがって多分に剛体的な相互作用が働くと考えられる。分子量の増加とともにグラフト層の外郭部が準希薄ブラシ領域に入り、グラフト鎖の形態、したがって粒子間ポテンシャルも非剛体的なものになると考えられる。高分子量の極限で、系は準希薄高分子鎖の対称的集合体、すなわち、多数の枝をもつ星形鎖のようにふるまうと考えられ、このようなポテンシャル的にソフトな系では、fcc 構造が一般的であることが知られている⁹⁾⁻¹¹⁾。図 11 はこのような描像に一致する。特に、図 4 において、データ点の中央に位置する試料 (P3) の分子量付近で、グラフト層外郭部が濃厚ブラシ領域から準希薄ブラシ領域に移行することが示唆されたが、この P3 試料は図 11 では中央転移領域の中抜き丸に当たる。グラフト膜厚に現れた比較的小さな変化も (図 4)、粒子間ポテンシャル、したがって結晶構造に大きな変化をもたらさう (図 11)。

6. 結言

単分散性シリカ微粒子のコアと濃厚 PMMA ブラシのシェルからなる複合微粒子の良溶媒分散系におけるブラシ膜厚、コロイド結晶化濃度および結晶構造とグラフト鎖分子量の関係を調べ以下の結論を得た。(1) ブラシ膜厚の分子量依存性は、Daoud-Cotton 型モデルで半定量的に記述することができる。(2) コロイド結晶化濃度は、複合微粒子の流体力学的直径に相当する直径の剛体球からなるハード系の相転移 (Alder 転移) 濃度で近似することができる。(3) コロイド結晶構造は、グラフト鎖の低分子量領域で rhcp 型、高分子量領域で完全 fcc 構造であり、この中間に fcc 分率

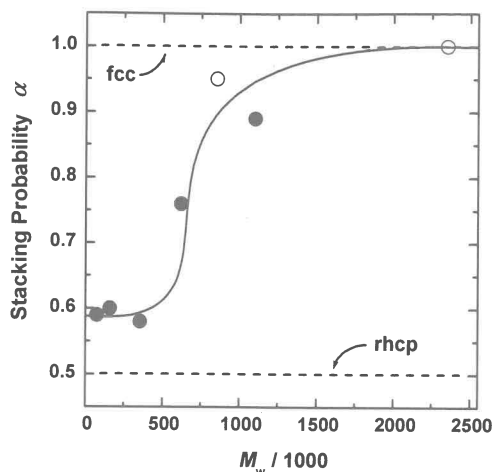


Figure 11. Plot of stacking probability α as a function of M_w of PMMA grafts. (●): observed for R-series of samples by CLMS in fluorescence mode; (○): observed for P-series of samples by CLSM in reflection mode (limited statistics: see text).

が急激に増大する比較的狭い転移領域が存在する。(4) この転移領域は、(濃厚ブラシ層からなる) グラフト層の外郭部に準希薄ブラシ層が現れ始める分子量領域と符号する。(5) 本セミソフト系コロイド結晶は、例えばグラフト鎖分子量のみの変化により、相転移濃度のみならず結晶構造に関しても、ソフト系およびハード系コロイド結晶の中間領域を広くカバーしうる。

謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金「特別推進研究(17002007)」、同「若手研究(A)(17685010)」およびNEDO 技術開発機構平成16年度産業技術研究助成事業費助成金の補助により行った。

文献

- 1) Tsujii, Y.; Ohno, K.; Yamamoto, S.; Goto, A.; Fukuda, T. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1–45.
- 2) Ohno, K.; Morinaga, T.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules*, **2005**, *38*, 2137–2142
- 3) Ohno, K.; Morinaga, T.; Takeno, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1245–1249.
- 4) Daoud, M.; Cotton, J. P. *J. Phys. (Paris)* **1982**, *43*, 531–538.
- 5) Ohno, K. et al., to appear in *Macromolecules* **2007**, *40*.
- 6) Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Matsumoto, M.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5602–5607.
- 7) Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5608–5612.
- 8) Savin, D. A.; Pyun, J.; Patterson, G. D.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 2667–2676.
- 9) Willner, L.; Jucknischke, O.; Richter, D.; Farago, B.; Fetters, L. J.; Huang, J. S. *Europhys. Lett.* **1992**, *19*, 297–303.
- 10) (a) McCornell, G. A.; Gast, A. P.; Huang, J. S.; Smith, S. D. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2102–2105. (b) McCornell, G. A.; Gast, A. P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 435–444.
- 11) Watzlawek, M.; Likos, C. N.; Löwen, H. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 5289–5292

高分子の延伸配向と緩和 — 分子鎖形態の直接観察 —

伊藤 紳三郎・宇部 達・青木 裕之

Shinzaburo ITO, Toru UBE, and Hiroyuki AOKI

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

我々の研究室では、高分子の構造と機能の原点を分光的あるいは光学的手法により探求する基礎研究を行っている。そのなかでも最近、実用レベルにまで発達してきた近接場光学顕微鏡（Scanning Near-field Optical Microscopy: SNOM）は光の回折限界を破り 100 nm 以下の空間分解能を実現することができる光学顕微鏡として注目されている。¹⁻¹⁰⁾ すでにこの講演集でも何度かこの SNOM 取り上げて報告してきたが、昨年は、単一の高分子鎖の分子形態を薄膜中であるがままに直接観測できること、また界面・表面のナノ領域での高分子鎖の並進拡散を観測できることを紹介した。¹¹⁾ 特に前者の分子鎖形態の測定例は、SNOM が高分子科学における基本的な分子特性を明らかにできる有用な手段であることを示している。

本稿ではこの特長をさらに活かして、高分子フィルムの延伸に伴う分子配向を分子鎖の形態変化として直接評価する試みを紹介する。例えば、分子鎖の配向は高分子材料の力学物性や光学特性に大きな影響をもたらすことから産業的にも極めて大きな課題である。しかしながらこれまでの議論は、高分子鎖の一部であるモノマーユニットやセグメントの配向を IR 二色性や複屈折、蛍光偏光度のような光学的手法により解析したり、結晶性高分子では結晶面からの X 線異方性回折を評価することによりなされてきた。つまり延伸や流動により高分子鎖の配向が誘起されることはよく知られているが、分子鎖が形態として延伸され配向することを証明した実験はこれまでにあっただろうか？ また、ゴム弾性理論では、マクロな伸張変形と分子鎖

伸張が一致して起こり、エントロピー弾性が発生するというアフィン変形を仮定した理論と実験が展開されている。しかし、この分子鎖伸張の仮定の正しさが実証されている訳ではな

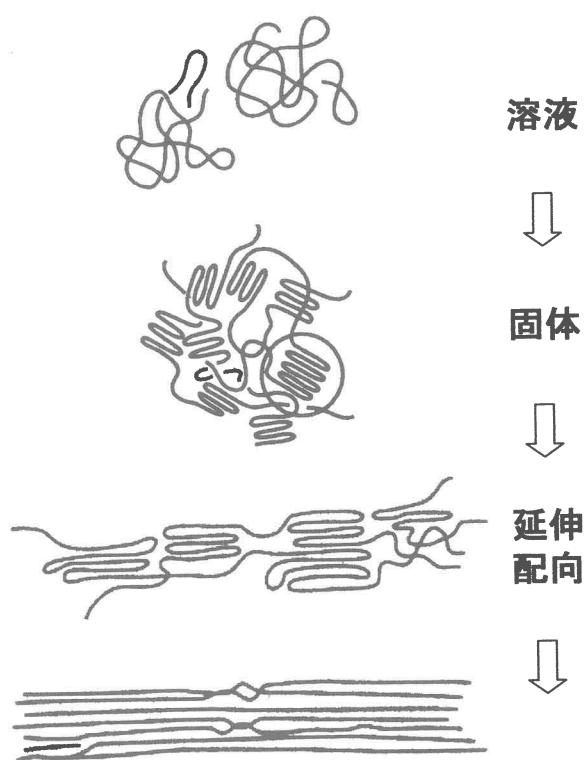


図1 高分子材料における分子鎖形態の概念図

い。

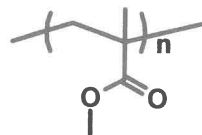
適切な試料を選択して、SNOMの優れた空間分解能と、高分子固体の内部でも一分子鎖を観測できる高感度な顕微能力を利用すれば、分子鎖伸張を実像として定量的に証明し、実験的な根拠を与えることができるはずである。このような発想から本研究を開始するに至った。

2. 実験

SNOMの特長の多くは、他の光学顕微鏡と同じように、生物試料、高分子、有機材料、水中試料など、穏和な環境でその場観察できることにある。しかし単一分子鎖を高感度、高分解能で観測するためには、蛍光色素を目標試料に導入する必要がある。ここでは試料としてPMMAを用いた。PMMAは汎用高分子、光学高分子として広く産業的にも用いられる重要な材料であり、また合成的にも高分子量の試料が得られ、側鎖に容易に蛍光色素を導入できる自由度をもつ。図2には、試料でありかつ高分子固体として媒体となるPMMAの分子構造と分子量を、またこのベース試料の中に微量に混合して観測対象とする蛍光ラベルを施したPMMA-Pe（導入率 $m/n = 0.77\%$ ）の分子特性を示した。蛍光色素としてはPerylene (Pe)を選択し、メタクリルモノマーとしてMMAとの共重合により作製した。

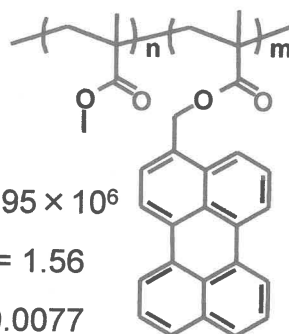
図3に試料作製方法を示した。まず重量分率 $f(\text{PMMA-Pe})$ が0.010% 程度の極微量の蛍光ラベル鎖 PMMA-Pe を含むPMMAの1%トルエン溶液を調整し、スピンキャスト法により、80 nm の薄膜を作製した。この薄膜を、別途キャスト法で作製した膜厚が約300 μm のPMMAフィルムの上に張り合わせたのち、真空オーブン中、130 $^{\circ}\text{C}$ で2時間アニーリング処理を行うことにより接着させたものを試料とした。この試料を 25 mm \times 7 mm の短冊として、定速引張装置(ORIENTEC TENSILON

PMMA



$$M_w = 1.0 \times 10^6$$

PMMA-Pe



$$M_w = 1.95 \times 10^6$$

$$M_w/M_n = 1.56$$

$$m/n = 0.0077$$

図2 PMMA 試料の化学構造と特性値

$$f(\text{PMMA-Pe}) = 0.010 \text{ wt}\%$$

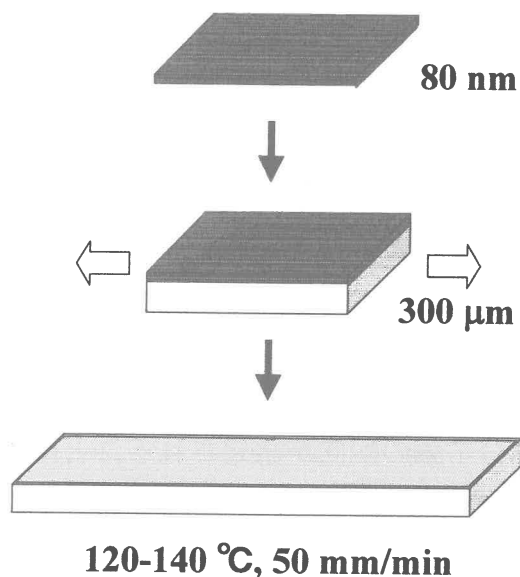


図3 試料フィルムの作製方法

RTM-500)に装着し、120～140℃の恒温にて定速延伸（引張速度50 mm/min）を行い、応力—ひずみ曲線の測定や各種配向試料の作製を行った。SNOMにより分子鎖形態を観測するためには、所定の延伸過程が終了したのち直ちに室温に冷却して形態を固定化し、観測試料とした。

SNOM測定には、開口径が平均60 nmのカンチレバー型SNOMを用い、438 nm 固体レーザーを光源として、454 nm 以上のPe 蛍光像を観測した。この装置の平均的な空間分解能は 80 nm 程度である。

3. 延伸に伴う高分子鎖の形態変化

PMMA フィルムを 140℃で延伸したときの典型的な応力—ひずみ曲線を図4に示す。弾性的な応答をするひずみの初期段階では応力は急激に増加し、やがてひずみが大きくなるにつれてその変化は小さくなり、ひずみ $\epsilon = 100\%$ を超えると降伏領域となることが分かる。

延伸前後の膜の SNOM 像を図5に示した。それぞれの蛍光スポットが、蛍光ラベルされた PMMA-Pe の単一分子鎖に相当する。このことは f (PMMA-Pe)を変化させた試料で観測されるスポットの面密度から判定できる。延伸後の膜では、明らかに分子鎖の形態が変化しており、分子鎖が延伸方向に伸長している様子が見ら

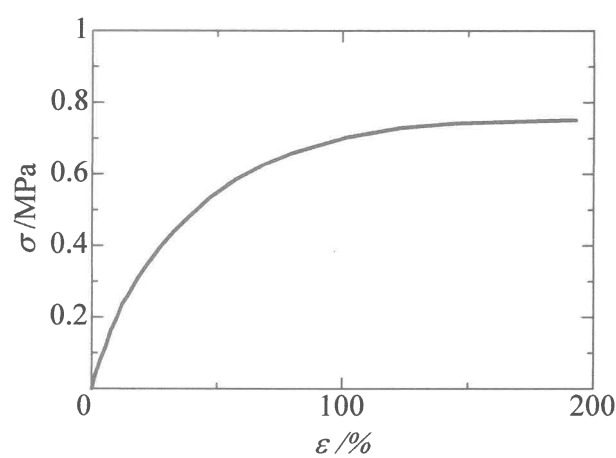


図4 140℃でのPMMAフィルムの応力—ひずみ曲線

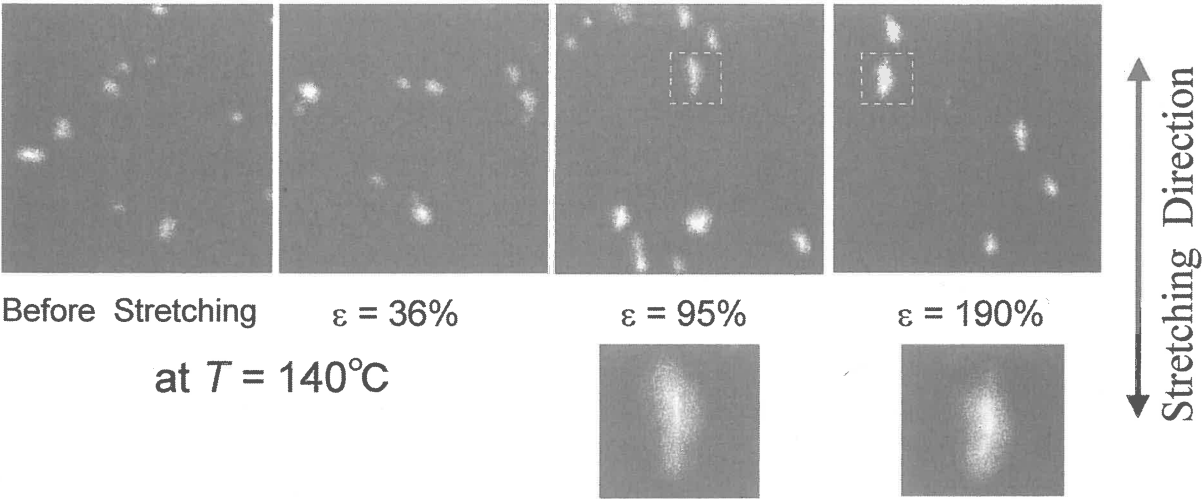


図5 延伸に伴う単一高分子鎖の形態変化。分子鎖全体として配向が進行している様子が分かる。下図は上図の点線枠の拡大図。
れる。

このような観測像から分子鎖の形態を定量的に評価し、配向度を表現する必要がある。そこで、図6に示したように各蛍光スポット内(単一分子鎖)における蛍光強度の空間分布を次のように解析した。ただし、図6では模式的に格子を点線で表しているが、実際の測定ではピクセルのサイズははるかに小さい。

蛍光強度の重心の位置ベクトル \mathbf{r}_0 は、式(1)で表される。

$$\mathbf{r}_0 = \frac{\sum_{i,j} I_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{\sum_{i,j} I_{ij}} \quad (1)$$

ここで、 I_{ij} はピクセル(i, j) における蛍光強度である。延伸方向に x 軸、それと垂直な方向に y 軸をとると、 x, y それぞれの方向についての、蛍光強度の二次モーメントは、式(2, 3)で表される。

$$R_x^2 = \frac{1}{\sum_{i,j} I_{ij}} \sum_{i,j} (x_i - x_0)^2 I_{ij} \quad (2)$$

$$R_y^2 = \frac{1}{\sum_{i,j} I_{ij}} \sum_{i,j} (y_j - y_0)^2 I_{ij} \quad (3)$$

このようにして求めた R_x と R_y は、それぞれの方向への分子鎖の広がりの尺度となる。これらの比 R_x/R_y を算出することにより、一本一本の分子鎖が、延伸方向にどれだけ伸長しているかを評価できる。また、PMMA フィルム全体のマクロな変形と、分子鎖の変形を直接比較するために、膜全体のひずみと同じような形で、分子鎖のひずみ ε_c を、 R_x を用いて式(4)のように定義した。

$$\varepsilon_c = \frac{R_x - R_{x0}}{R_{x0}} \quad (4)$$

今回の実験では、同じ分子鎖を追跡しているわけではないので、個々の分子鎖の R_{x0} は分からず、個々の分子鎖について ε_c を求めることはできない。そのため、平均値 $\bar{\varepsilon}_c$ を求めることにした。また、 R_x は、分子量が大きいほど大きくなるため、 R_x から $\bar{\varepsilon}_c$ を計算すると、観測した分子鎖の分子量が大きいほど、 $\bar{\varepsilon}_c$ の値は大きくなる。このような分子量の影響を受けないようにするため、 $R_x = k R_{x0}$ (k は定数) のとき $R_y = k^{0.5} R_{y0}$ となると仮定し、 $\bar{\varepsilon}_c$ を式(5)で評価した。

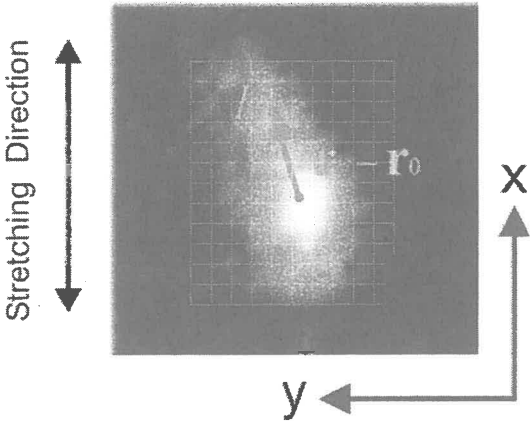
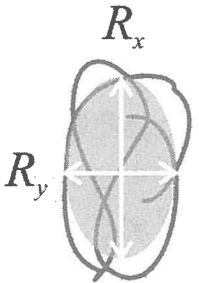


図6 各ピクセルの蛍光強度から高分子鎖のセグメント密度を評価できる。



$$\bar{\varepsilon}_c = \left(\frac{\langle R_x / R_y \rangle}{\langle R_{x0} / R_{y0} \rangle} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \quad (5)$$

ここで、 $\langle \rangle$ は平均値を表している。

それぞれの分子鎖について R_x と R_y の比を計算し、図7にヒストグラムとしてまとめた。延伸前に比 R_x/R_y が1より小さいのは、SNOM 装置の特性である。延伸につれて R_x/R_y の値が大きくなることが分かる。すなわち分子鎖が延伸方向に伸張していくことを示しているが、ひずみが 100%を超えてからは、この分布の変化はほとんど見られなくなった。この結果は図4の応力-ひずみ曲線とよく符号している。

式(5)から計算した分子鎖のひずみの平均値 $\bar{\varepsilon}_c$ を、フィルム全体のひずみ ε に対してプロットしたものを図8に示した。初期ひずみの段階では、マクロひずみ ε と分子鎖ひずみ $\bar{\varepsilon}_c$ には比例関係にあり、マクロ変形がそのまま分子鎖のひずみとして反映され、応力に繋がっていることがわかる。図8に見られるように、ひずみのごく初期段階では傾き 1 の直線に近くなり、 $\bar{\varepsilon}_c$ は マクロなひずみ ε に近い値をとるが、ひずみが大きくなるにつれて $\bar{\varepsilon}_c$ の増加は緩やかになり、分子鎖変形は大きなマクロ変形に比較して漸増する傾向が見られる。つまり分子鎖の伸長にともなって、形態エントロピーが小さくなり、分子鎖の伸長は起こりにくくなる。応力-ひずみ曲線の挙動と SNOM 像との対比は、この領域では分子鎖間でのすべりが起こっていることを明確に示している。

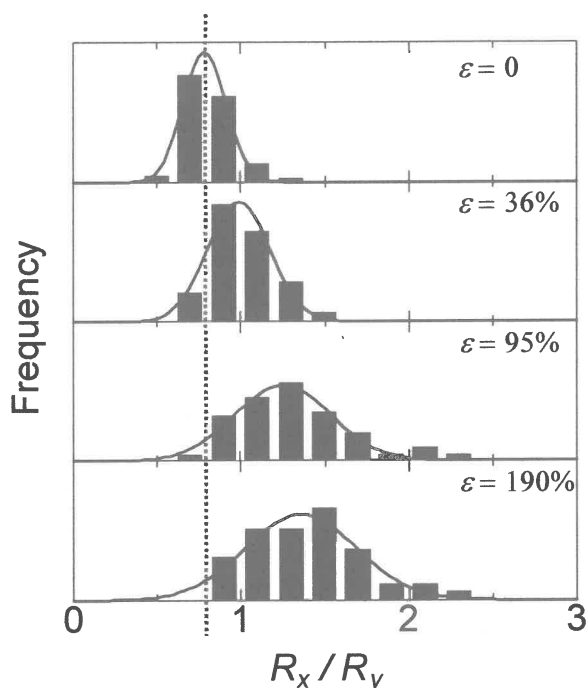


図7 R_x/R_y の分布のマクロひずみ依存性。上より、延伸前、 $\varepsilon = 36, 95, 190\%$ まで延伸。温度は 140°C

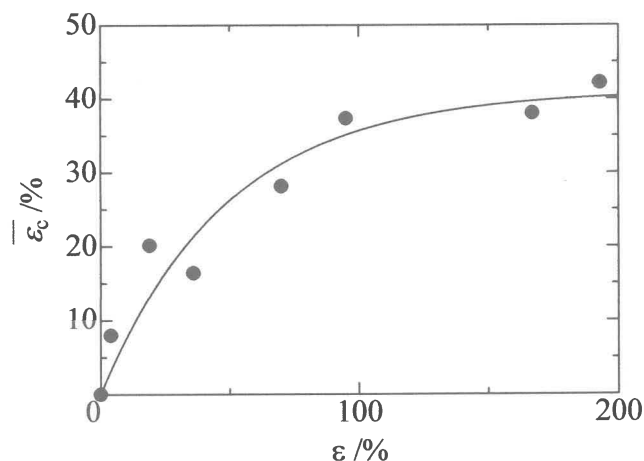


図8 分子鎖のひずみの平均値と PMMA フィルム全体のマクロひずみとの関係

4. 高分子鎖の形態の延伸温度依存性

120、130、140℃の異なる温度で、フィルム全体のひずみが100%になるまで延伸を行った。予想されるように、延伸するときの温度が低いほど応力は大きくなった。しかしながらSNOM測定の際に同時に得られた表面形態像から、120℃、130℃では表面にクラックを生じていることが分かった。それぞれのフィルムにおける分子鎖ひずみ $\bar{\epsilon}_c$ を測定し、表1に示した。

表1 $\epsilon=100\%$ まで延伸した膜における分子鎖のひずみ

T	120℃	130℃	140℃
$\bar{\epsilon}_c$	15%	25%	36%

フィルム全体のマクロひずみが同じであるにも関わらず、低い温度では $\bar{\epsilon}_c$ は小さい値を示した。これらの事実より、低い温度では分子鎖の運動性が低いため、マクロひずみにともなう応力は分子鎖の伸長を引き起こさず、フィルムの局部に集中してクラックを発生させるものと考えられる。

5. 高分子鎖の応力緩和

PMMA フィルムの140℃における応力緩和曲線を図9に示した。ここで σ_0 は延伸を $\epsilon=100\%$ で止めたときの応力を示している。フィルムを恒温に保ちながら保持している間に時間とともに応力が減少していった。短時間領域では応力は急激に減少したが、長時間領域では応力の変化が小さくなり、約1時間後にはほぼ一定になった。

緩和の各段階でフィルム中の分子鎖形態をSNOMで測定し、分子鎖ひずみ $\bar{\epsilon}_c$ を式(5)から計算した。時間に対して $\bar{\epsilon}_c$ をプロットしたものを図10に示す。300秒以下の短時間領域においては、緩和時間が長くな

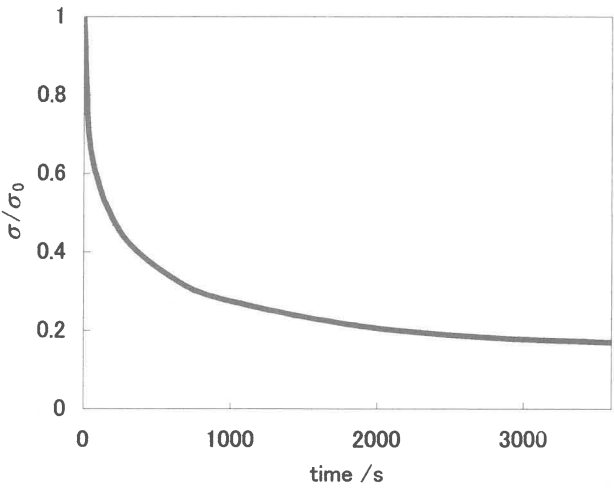


図9 PMMA 膜の応力緩和曲線 (温度 140℃、 $\epsilon=100\%$)

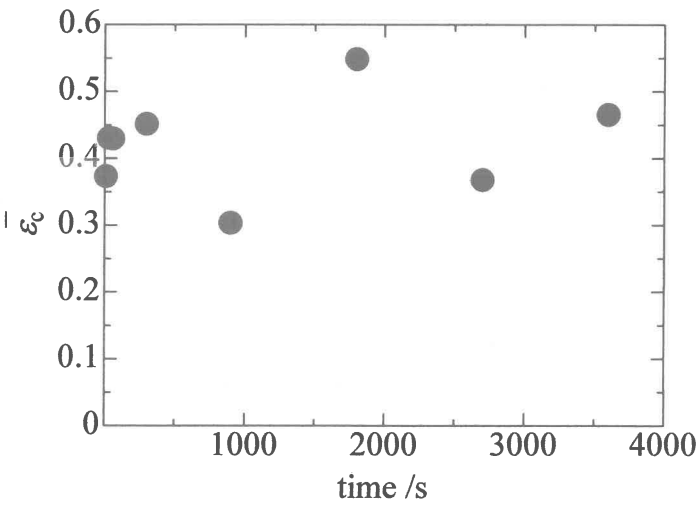


図10 140℃で応力緩和を起こした試料における分子鎖ひずみ $\bar{\epsilon}_c$ の緩和時間依存性

るにつれ、分子鎖のひずみの平均値 $\bar{\epsilon}_c$ がわずかに大きくなる傾向が見られたが、全時間でみると、 $\bar{\epsilon}_c$ には系統的な変化がなく、むしろ緩和時間との相関関係は見出されなかった。図9に示したように、応力は著しく緩和しているにも関わらず、どのフィルムにおいても、分子鎖形態は配向状態を保っており、したがって $\bar{\epsilon}_c$ は延伸前の等方的な状態よりも明らかに大きな値を示した。

第3節で述べたように、延伸時にはマクロなひずみの増大とともに応力が大きくなり、それに相応して分子鎖のひずみも増加した。この結果から考えると、応力緩和のときに分子鎖のひずみが減少しないことは、一見不思議である。この結果はフィルムの応力と、分子鎖の形態配向は必ずしも相関しないことを意味している。この疑問についての答えが、SNOM により観察された単一分子鎖像から示唆された。

図 11 は、約1時間の応力緩和の後に観測された分子鎖形態像である。左図に示されるように分子鎖は明らかに配向状態を維持しており、形態は等方的に緩和することはない。右図には緩和前と緩和後に観測される幾つかの分子鎖の拡大図が示されている。右下図に見られるように、鎖全体の形態としては緩和していないものの、一本の鎖の一部が局所的に凝集したようなセグメント密度の増大が見られる例が多い。この事実より、応力緩和が分子鎖全体としての形態緩和を伴わなくとも、セグメント配向の局所的な緩和によって起こりえるものと考え

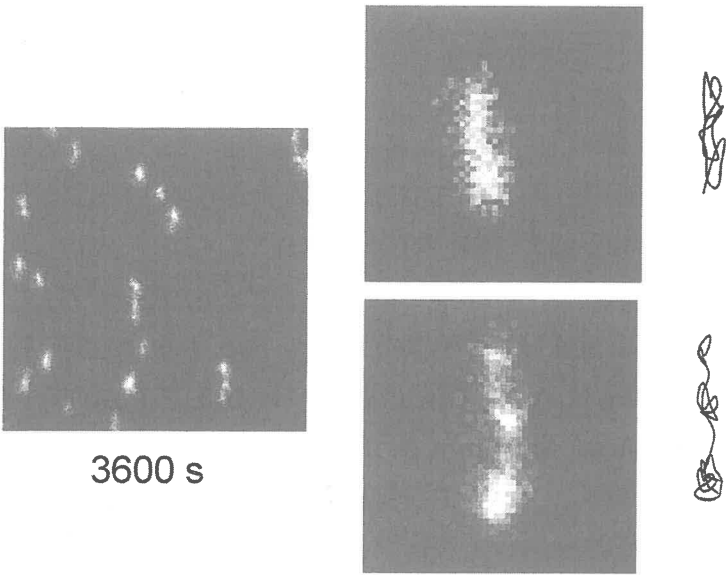


図11 緩和時間 3600 秒後の SNOM 像。左:7 μm x 7 μm の範囲で観測される単一分子鎖。右上:延伸直後の分子鎖形態像、右下:1時間の緩和後によく観察される分子鎖の拡大図。右端には、各形態像から推測される分子鎖の概念図

えられる。高分子鎖一本は、いわゆる絡み合い点間分子量よりもはるかに大きく、分子鎖はいくつもの絡み合い点の間を繋いで伸びている。緩和現象は分子鎖を構成するセグメント単位での配向緩和と絡み合いの解消により十分に起こり、その結果、局所的なセグメントの等方分布が凝集形態として観測されているものと思われる。長い分子鎖は、配向時の絡み合いを全て解消して等方的な形態を回復するまで緩和することはできず、そのためには観測される応力緩和の時間スケールよりも遥かに長い緩和時間を要するものと思われる。

6. おわりに

以上のように今回は、高分子固体を構成する単一の分子鎖が直接観測できるという

SNOM の特長を活かして、高分子化学の重要な課題である、分子鎖の延伸配向と緩和について分子鎖の立場から考察した。このような例は SNOM を用いて可能になった新しい研究の一部に過ぎない。ナノスケールでの集合構造のほか、単一分子レベルで高分子の形態や配向を研究できることは、他の分析評価手段では不可能なことであり、SNOM 研究の大きな利点と言える。高分子化学の分野には、先端機能材料、医用材料、生体材料として魅力的な対象が数多くあり、SNOM の適用範囲は広い。SNOM の優れた解像度と高感度は、高分子が活躍する重要なスケールである 10 nm ~ 100 nm の領域での構造解析や物性研究に大いに貢献するものと思われる。

謝辞

この研究の試料作製や内容について、京都大学工学研究科材料化学専攻の瀧川敏算先生ならびに研究室の皆様にご指導をいただいたことに感謝します。

参考文献

- 1) 伊藤紳三郎、青木裕之、ナノ光工学ハンドブック、大津元一、河田聡、堀裕和 編、pp.429-435, 朝倉書店 (2002).
- 2) 青木裕之、伊藤紳三郎, *レーザー研究*, **29**, 717 (2001).
- 3) S. Ito and H. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1693 (2003).
- 4) S. Ito, H. Aoki, *Adv. Polym. Sci.*, **182**, 131 (2005).
- 5) H. Aoki, M. Anryu, S. Ito, *Polymer*, **46**, 5896 (2005).
- 6) 青木裕之、伊藤紳三郎, *高分子加工*, 15 (2005).
- 7) 伊藤紳三郎、青木裕之, *日本接着学会誌*, **41**, 170 (2005).
- 8) S. Ito, M. Mabuchi, N. Sato, H. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 371 (2005).
- 9) 伊藤紳三郎, *高分子*, **55**, 280 (2006).
- 10) 青木裕之, *高分子*, **55**, 831 (2006).
- 11) 伊藤紳三郎、青木裕之、*日本化学繊維研究所講演集*, **58**, 43 (2001); **61**, 1 (2004); **63**, 69 (2006).

遷移金属触媒によるリビングラジカル重合： 高分子型配位子触媒の設計

澤本 光男・大内 誠

Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi

京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

ハロゲン化アルキル型開始剤と遷移金属錯体触媒を組み合わせた開始剤系を用い、生長ラジカル種を共有結合末端のドーマント種と速い交換平衡におくという基本原理に基づいて、リビングラジカル重合を開発し¹⁾、その展開を図ってきた(図1)。これまでの研究の多くは本講演集²⁾あるいは総説³⁾にも詳しく述べられている。

これらのリビングラジカル重合では、言うまでもなく、遷移金属触媒がきわめて重要な役割を果たし、その意味で、触媒の開発は研究の根幹をなしている。これまでの研究により、ラジカル末端の生成のための一電子酸化還元反応を効率よく起こすことのできる 8- 11族の遷移金属錯体が触媒として有効であることが明らかになってきた。

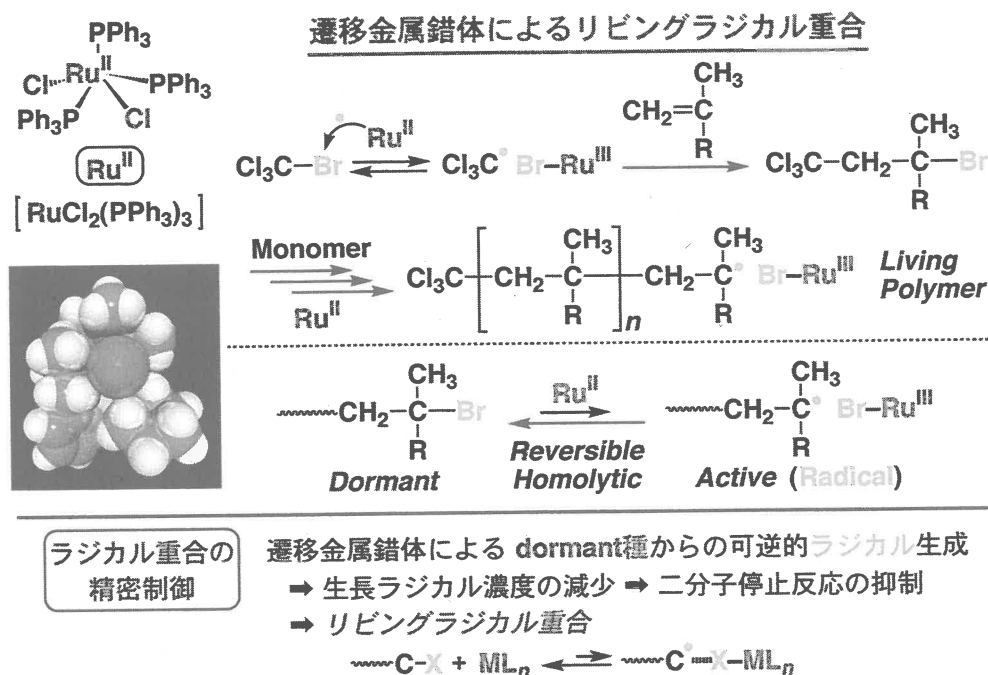


図1. 遷移金属錯体触媒によるリビングラジカル重合

これまでにリビングラジカル重合に用いられた金属触媒は、一般に遷移金属中心と置換基および配位子からなっており、置換基にはハロゲンと共役型アニオン性有機基（インデニル、シクロペンタジエニルなど）が多用されている。一方配位子には、ホスフィンやアミンが有効であり、これらは錯体の有機溶媒への溶解性のみならず、置換基とともに中心金属に電子的および立体化学的な影響を及ぼし、触媒の活性や選択性を変化させる。その意味で、配位子の設計は中心金属や置換基の選択とともに触媒設計において

重要である。

本講演では、これらの観点から、とくに配位子として、これまでにあまり例のない高分子型ホスフィン配位子に着目した最近の結果を要約した。高分子型配位子には、従来の低分子型ホスフィンに比較して、下記の特徴があると予想される。

- (1) 高分子特有の特異な溶解性の変化（感温性や環境応答性）
- (2) 複数のホスフィン配位点の導入による触媒点の集積効果
- (3) 巨大分子としての高分子による金属中心の保護と安定化
- (4) 「情報分子」としての高分子の特性に基づく精密重合制御の可能性

2. ポリエーテル型ホスフィン配位子：感温性に基づく触媒除去

ポリオキシエチレン（PEO）鎖は、多数のエーテル酸素による水素結合により、水への溶解性を温度に応じて変化させること（感温性）が知られている（図2）。すなわち、特定の転移温度（曇点）以下の低温では水溶性であり、曇点以上では疎水性（油溶性）となり、転移温度はPEO鎖の重合度に依存する。

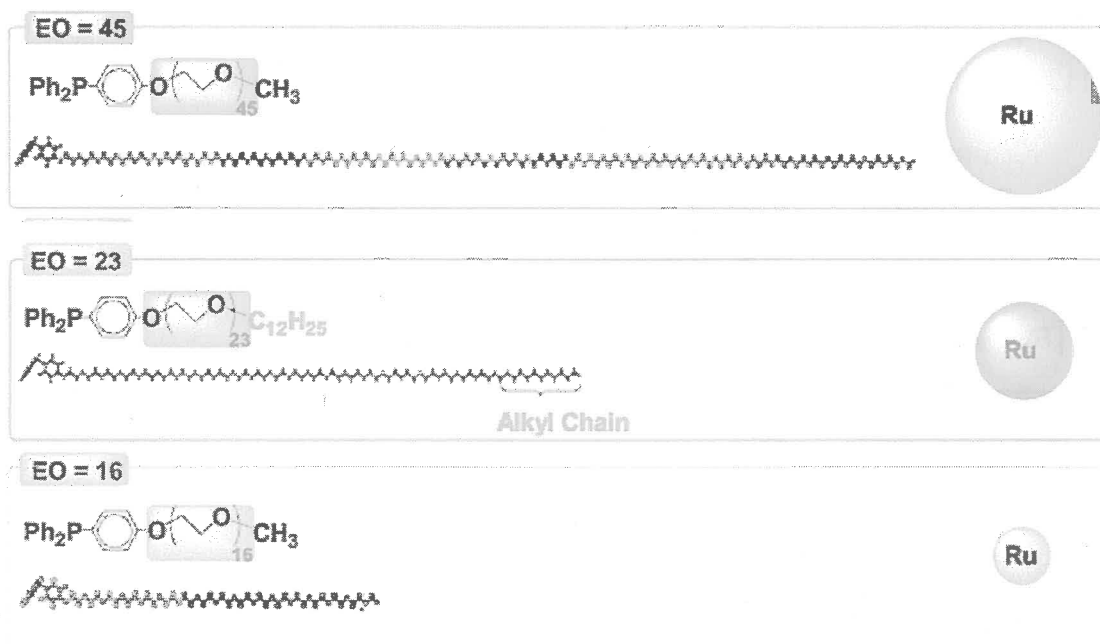


図2. PEG鎖を持つ高分子型ホスフィン配位子とそのルテニウム錯体の相対的な大きさ

我々は、トリフェニルフォスフィンの一つの芳香環にPEO鎖を導入した配位子を設計し、これをルテニウム錯体に組み合わせると、リビングラジカル重合の有効な触媒となることを見出した（図3）⁴⁾。この触媒は、高温での有機溶媒中では、油溶性となって均一系のリビングラジカル重合を進行させるが、水中での分散・懸濁状態で用いると両親媒性触媒として活性を示し、やはりリビング重合を進行させる。水の極性のためか、対応する均一系有機溶媒中での重合より活性は高くなる。

Cooling and Phase Separation

Catalyst	Ligand	Before Cooling Ru ^a	Phase Separation	After Cooling Ru ^b	Catalyst Removal
		1000 ppm		28 ppm	97 %

^a Calcd ^b ICP-AES

Washing with a Dilute Acid Solution

Sample	Catalyst	Before Washing	After Washing ^c
1 ^a			
2 ^b			

図5. 感温性高分子配位子型ルテニウム錯体の高効率除去

固体であった。同様に、高温の有機溶媒中での均一重合の後、重合溶液を室温に冷却し、これを弱酸性の水で洗浄しても、やはり90 % 以上の効率で触媒が容易に除去された。

分離した触媒水溶液を再び上記の重合に用いると、リビング重合が再び可能であることも確認された。

3. ブロック共重合体型ホスフィン配位子：集積効果に基づく高活性触媒

前項の高分子型配位子は、単一のホスフィン部位を持つが、ホスフィンを側鎖とするモノマーを用いると、多数のホスフィン配位子を高分子に導入することができる(図6)。

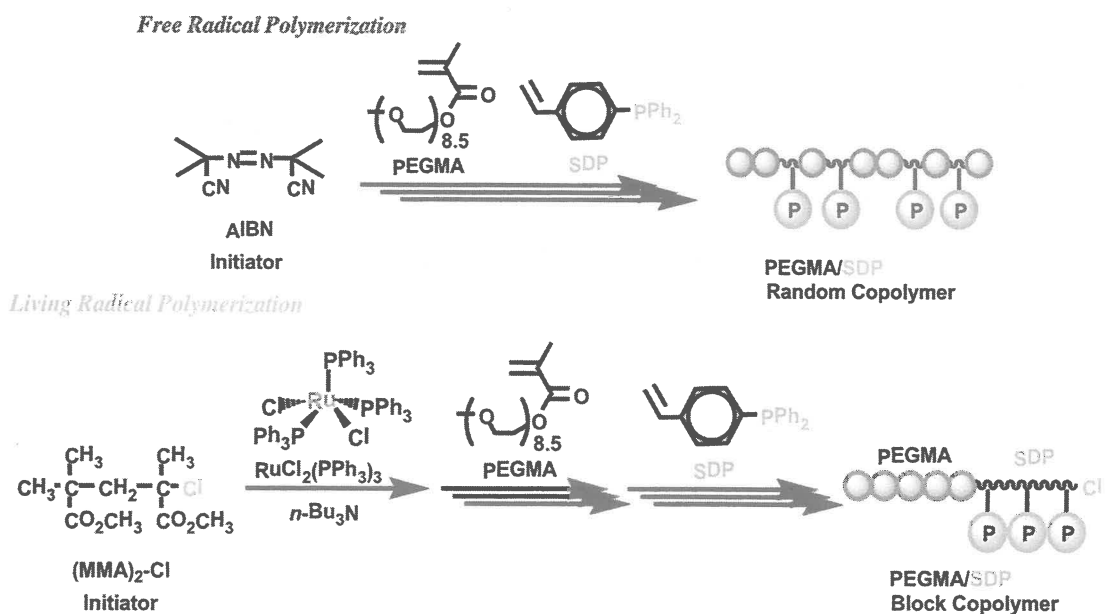


図6. ブロックおよびランダム共重合体型配位子の合成

ここでは、ホスフィンを持つスチレン誘導体（SDP）と感温性・両親媒性のPEG鎖を側鎖とするメタクリル酸エステル（PEGMA）のブロックおよびランダム共重合体をリビングラジカル重合で合成し、これを新たな高分子型配位子としてルテニウム錯体に適用した。

ルテニウム二塩化物錯体を触媒とすると、これらの機能化モノマーはいずれもリビングラジカル重合し、PEGMA→SDP の順の逐次リビング重合でAB-型ブロックポリマーが生成した。一方、両モノマーをアゾ開始剤で共重合させると、ランダム共重合体を得られた。ブロックポリマーでは、PEGMAの両親媒性高分子型配位子の末端付近に複数個のホスフィンが配置されており、一方ランダム共重合体型配位子では、PEGMAの主鎖中にホスフィンが配置されており、一方ランダム共重合体型配位子では、PEGMAの主鎖中にホスフィンはホスフィン配位子が分散して配置されている。

これらの高分子型配位子をペンタメチルシクロペンタジエニル型ルテニウム錯体の四量体に混合すると、配位子交換が起こって単核の高分子型配位子触媒が生成する。これらの錯体を触媒としてメタクリル酸メチルを重合し、対応するトリフェニルホスフィン錯体触媒と比較した（図7）。ルテニウム核が集積されたブロックポリマー配位子を用いるともっとも重合速度が大きくなり、一方ランダム共重合体配位子でも重合後期に加速が見られた。とくにブロックポリマー型配位子による加速は明確であり、触媒点の集積の効果が明らかとなった。

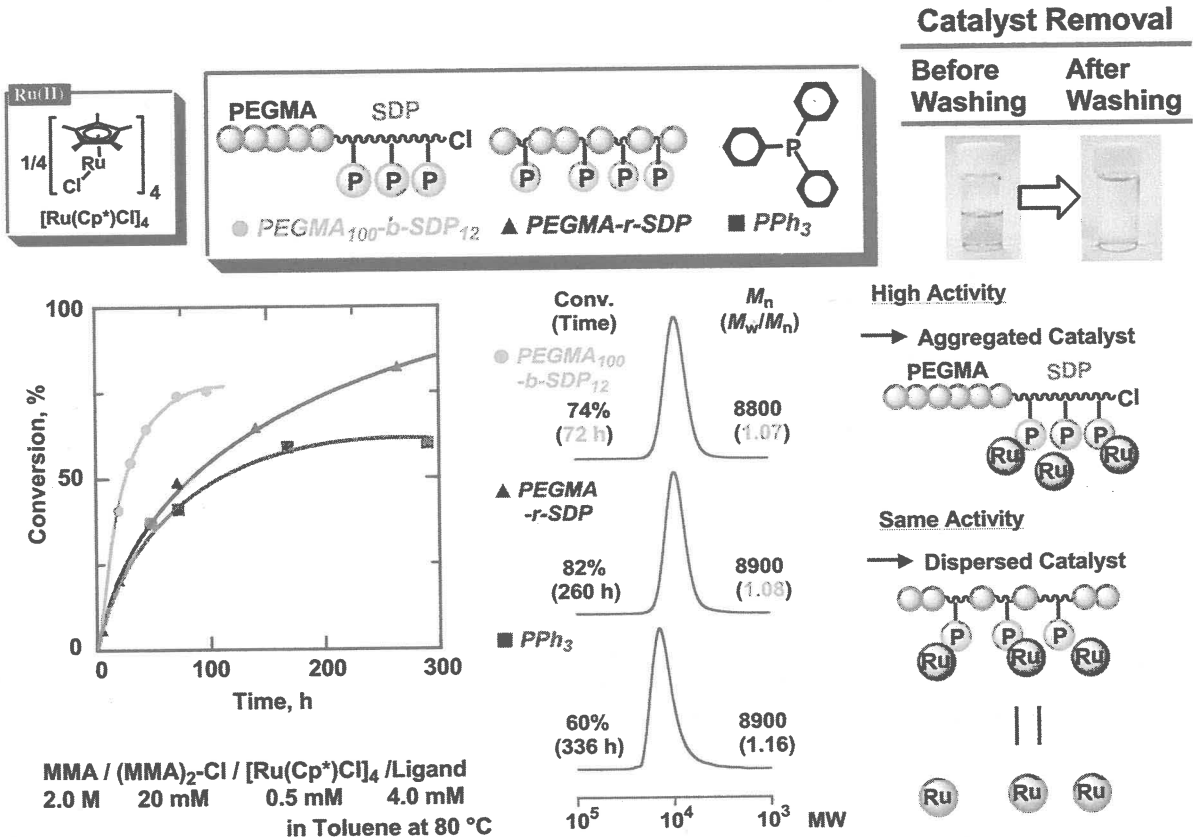


図7. ブロックおよびランダム共重合体型配位子を持つルテニウム錯体によるリビングラジカル重合：集積効果による重合の加速と触媒除去

PEGMA鎖を持つブロックポリマー型配位子触媒は、前項で述べたPEG鎖を持つ単一ホスフィン配位子型触媒と同様に、重合溶液を水で洗浄するだけで容易にポリマー溶液から

分離され、無職のポリマー溶液を与えた（図7）。このように、高分子型配位子は様々な機能を持つ触媒の設計に有効である。

4. 高分子型配位子の設計：高分子の情報集積による新たな触媒へ

これまでに述べた例に加えて、様々な高分子を配位子に導入することが可能であり、これらは新たな触媒の設計に有効であると予想される。図8にそれらの例をまとめた。高分子には種々の連鎖があり、これらに異なる機能団を導入すると新たな機能を持つ高分子型配位子が設計できると考えられる。

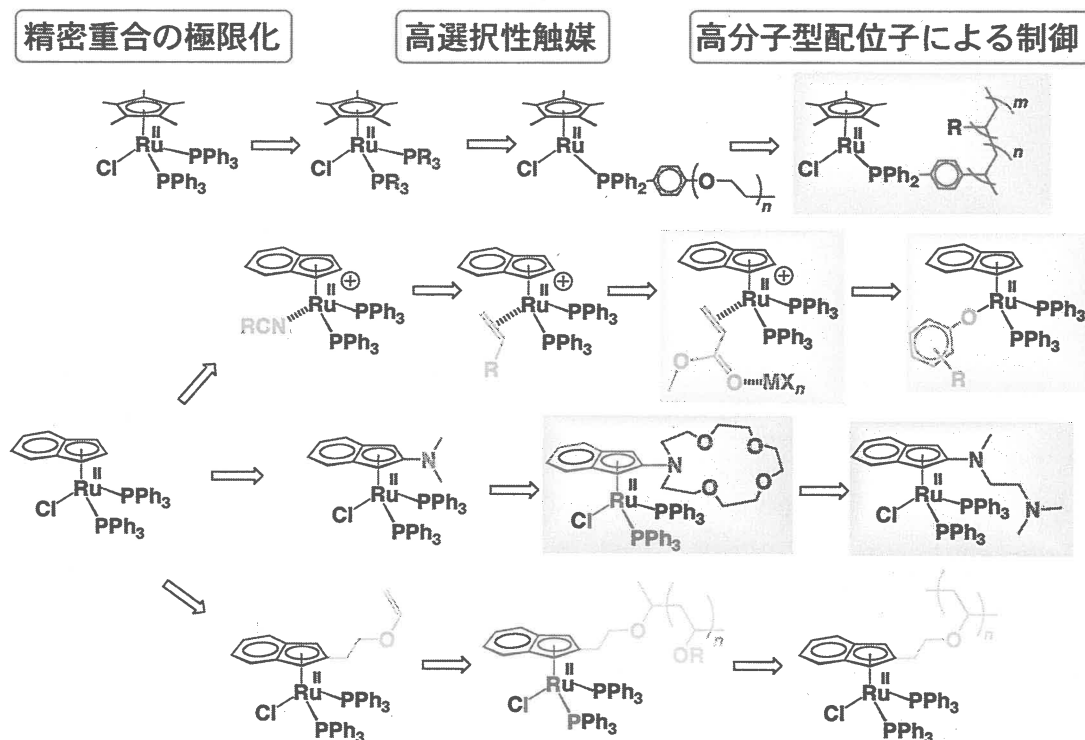


図8. 種々の高分子型配位子を持つ金属触媒の可能性

文 献

- 1) 原報: (a) 加藤充, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延, 高分子学会予稿集, **43**, 1792 (1994). (b) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995). (c) T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996).
- 2) 澤本光男, 上垣外正己, 安藤剛, 化繊研講演集, **56**, 61 (1999); **57**, 9 (2000); **58**, 1 (2001); **59**, 21 (2002); **60**, 9 (2003); **61**, 11 (2004); **62**, 73 (2005); **63**, 1 (2006).
- 3) 総説: (a) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Record*, **4**, 159 (2004). (b) 安藤剛, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子論文集, **59**, 199 (2002). (c) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001). (d) 上垣外正己, 澤本光男, 現代化学, No. 6, 34 (2001).
- 4) T. Yoshitani, Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Living/Controlled Radical Polymerization* (ACS Symp. Ser.), in press (2006).

屈曲性高分子の動的構造因子一次キュムラント に対する排除体積効果¹⁾

吉崎 武尚・長 昌史

T. Yoshizaki, M. Osa

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

動的散乱実験では、直接的な測定量である散乱光強度の時間相関関数から、動的構造因子 $S(k, t)$ を、散乱ベクトルの大きさ k (散乱角 θ) と時間 t の関数として決定する。対象が高分子希薄溶液の場合、得られた $S(k, t)$ の初期減衰速度 — 一次キュムラント $\Omega(k) \equiv -[d \ln S(k, t)/dt]_{t=0}$ から導かれる量 $\Omega/k_B T k^2$ は、 k^{-1} 程度の大きさを持つ溶質高分子部分鎖の易動度を表す。ただし、 k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。

代表的な屈曲性高分子であるアタクチックポリスチレン (a-PS) について、 $\Omega/k_B T k^2$ の k 依存性を示したのが図 1 である。縦軸と横軸は、それぞれの量に $\lambda^{-1} \eta_0$ と λ^{-1} を掛けて無次元化した量の対数である。ここで、 λ^{-1} は (静的) 剛直性パラメタ、 η_0 は溶媒の粘性係数であり、a-PS の λ^{-1} 値²⁾ として 20.6 \AA を用いた。○と△はそれぞれ Han ら³⁾ (シクロヘキサン中 $35.0 \text{ }^\circ\text{C}$) と綱島ら⁴⁾ (t -デカリン中 $20.4 \text{ }^\circ\text{C}$) の動的散乱実験値を表す。また、□は Nicholson ら⁵⁾ (重水素化ベンゼン中 $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$) の中性子スピンエコー実験値を表す。図中に、用いられた a-PS 試料の重量平均分子量 M_w を示した。最後のデータは良溶媒中のものであるが、排除体積効果が顕著に現れる程には M_w が大きくないので、何れのデータも非摂動 a-PS 鎖に関するものである。

k が小さく (k^{-1} が大きく) なり、高分子鎖の広がり比べて k^{-1} が大きくなると、 $\Omega/k_B T k^2$ は k に依存しない一定値 — 高分子鎖全体の易動度 $D/k_B T$ となる。 D は高分子鎖の並進摩擦係数である。逆に、 k が大きく (k^{-1} が小さく) なり、高分子鎖を構成する運動単位に比べて k^{-1} が小さくなる場合も、 $\Omega/k_B T k^2$ は k に依存しない一定値 — 運動単位の易動度となる。 M_w が非常に大きい屈曲性高分子の場合 (○, △), 二つの一定値は大きく異なり、その中間に $\Omega/k_B T k^2 \propto k$ ($\Omega \propto k^3$) となる k^3 -領域が存在する。図中の鎖線はその中間領域に対応する傾き 1 の直線である。

k^3 -領域の挙動を見るのに、図 2 に示す $\eta_0 \Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロットが用いられる。 $\langle S^2 \rangle$ は平均二乗回転半径である。 M_w の非常に大きい非摂動屈曲性高分子の場合、高分子の

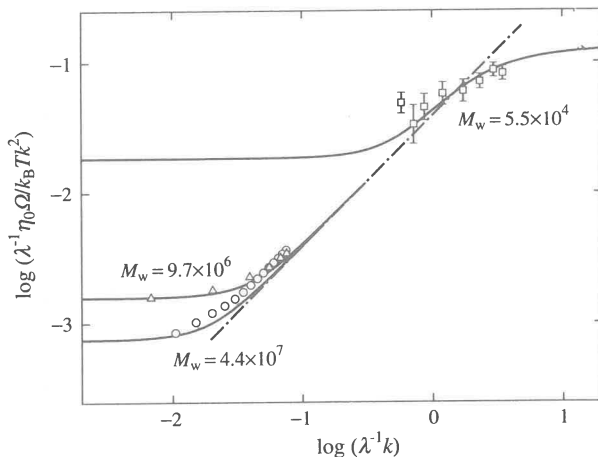


図 1. $\lambda^{-1} \eta_0 \Omega / k_B T k^2$ 対 $\lambda^{-1} k$ 両対数プロット

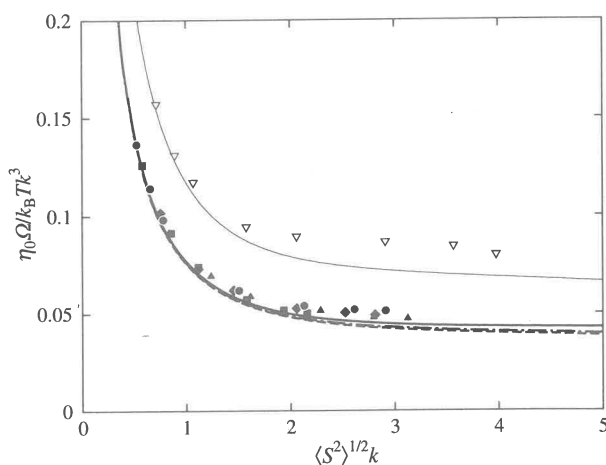


図 2. $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロット

種類によらない普遍プロットとなることが、ガウス鎖理論で示されている。一方、高分子鎖の固さと局所形態を考慮したらせんみみず (HW) 理論^{2,6)}からは、 $M_w \simeq 10^6$ の領域においても普遍プロットとはならないことが予想されている。

これまで我々の研究室では、種々の非摂動屈曲性高分子の Ω に関する実験的研究を行い、屈曲性高分子に対する上の HW 理論予測が妥当性を検証してきた。図 2 中、●, ▲, ■, ◆はそれぞれ a-PS⁷⁾ [$M_w = 8.04 \times 10^6$, シクロヘキサン中 34.5 °C (Θ)], アタクチックポリメタクリル酸メチル⁷⁾ (a-PMMA) [$M_w = 1.31 \times 10^7$, アセトニトリル中 44.0 °C (Θ)], アタクチックポリ (α-メチルスチレン)⁸⁾ (a-PαMS) [$M_w = 5.46 \times 10^6$, シクロヘキサン中 30.5 °C (Θ)], ポリイソブチレン⁸⁾ (PIB) [$M_w = 6.63 \times 10^6$, イソ吉草酸イソアミル中 25.0 °C (Θ)] の実験値である。また、太い実線は a-PS に、破線は a-PMMA と a-PαMS に、鎖線は PIB に対応する HW 理論値である (a-PMMA と a-PαMS に対する HW 理論値はほぼ重なる)。ガウス鎖理論が予想するような普遍プロットとはならず、HW 理論が予想するように高分子の種類に依存している。さらに、▽で示した、典型的な半屈曲性高分子であるポリ (n-ヘキシルイソシアナート)⁹⁾ ($M_w = 7.71 \times 10^5$, n-ヘキサン中 25.0 °C) の挙動の屈曲性高分子との違いも、同理論 (細い実線) で説明できることを明らかにした。

本研究では、これまでの研究に引き続き、 Ω に対する排除体積効果について実験的検討を行う。過去に行われた多くの実験的研究は、そのほとんど全てが、 k^3 -領域の $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ の値に関する Benmouna-Akcasu¹⁰⁾ のブロッツ理論予測の検証を目的としてきた。それに対し、本研究では、これまで検討されなかった、田中-Stockmayer¹¹⁾ の 1 次摂動理論予測について考察する。

2. 結果

図 2 に示した、a-PS と a-PMMA, a-PαMS, PIB 試料について、それぞれの良溶媒であるトルエン (15.0 °C), アセトン (25.0 °C), トルエン (25.0 °C), n-ヘプタン (25.0 °C) 中における動的光散乱測定を行った。また、a-PS と a-PαMS については、Θ 溶媒であるシクロヘキサン中において、それぞれの Θ 温度 (34.5 °C, 30.5 °C) 近傍で温度を変えて測定を行った。

図 3 に良溶媒中における実験結果の $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロットを示す。●, ▲, ■, ◆は、図 2 同様、Θ 温度における実験値であり、それぞれに対応する○, △, □, ◇が良溶媒中での実験値を表す。何れの高分子試料の場合も、平坦部 (k^3 -領域) のデータ点は排除体積効果により右上に移動している。右方向に移動するのは、主に $\langle S^2 \rangle$ に対する排除体積効果によって $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ が大きくなるためである。図 4 に、a-PS と a-PαMS の Θ 温度近傍における実験結果の

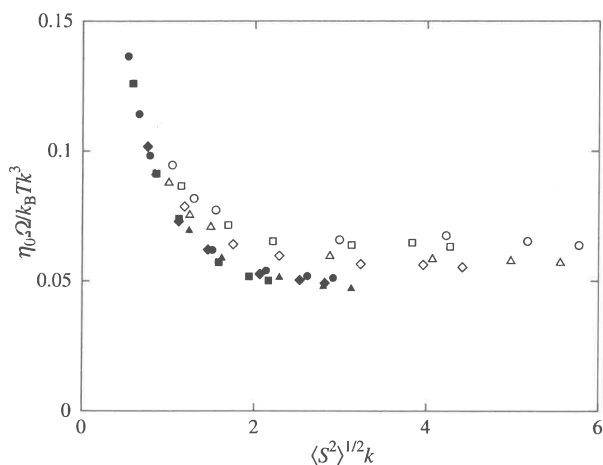


図 3. $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロット

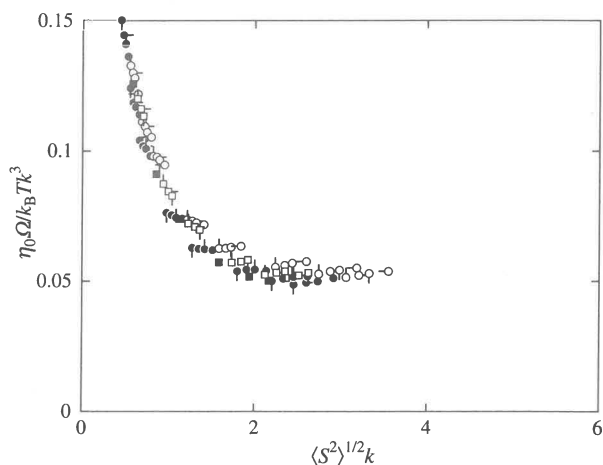


図 4. $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロット

$\eta_0\Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロットを示す. a-PS については, Θ 温度以下 (ピップ付き●) の 31.0, 32.0, 33.0 °C と Θ 温度以上 (ピップ付き○) の 36.0, 38.0, 40.0, 45.0 °C の結果である. また, a-PaMS については, Θ 温度以上 (ピップ付き□) の 35.0, 40.0, 45.0 °C の結果である. 何れの場合も, 平坦部 (k^3 -領域) のデータ点は, Θ 温度から離れるにしたがって, Θ 温度におけるデータ点 (●, ■) から右上あるいは左下方向に移動していく.

3. 考察

k の小さい領域 k が小さいとき, Ω は次のように k^2 の展開形で書くことができる.

$$\Omega = Dk^2[1 + C\langle S^2 \rangle k^2 + \mathcal{O}(k^4)] \quad (1)$$

D と $\langle S^2 \rangle$ への排除体積効果はよく分かっているので, 係数 C への排除体積効果が問題となる. 田中-Stockmayer 理論では, C への排除体積効果が無視できる程小さいことが予測されている. なお, C への排除体積効果がなくても, D あるいは $\langle S^2 \rangle$ を通して Ω への排除体積効果があることを注意しておく. 式 (1) を次のように書き換える.

$$(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2 = C + \mathcal{O}(k^2) \quad (2)$$

これより, 左辺の量を k^2 に対してプロットすると, $k^2 \rightarrow 0$ の切片から C を評価することができる.

図3に示した四つの高分子試料に対する実験結果を用いて作った, $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ 対 k^2 プロットを図5に示す. k^2 が小さくなると $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ の実験誤差が大きくなるので, $k^2 \simeq 0$ のデータ点がばらついているが, 何れの高分子試料の場合も, 良溶媒中の値 (白) は Θ 温度における値 (黒) と実験誤差の範囲内で一致している. 同様に, 図4に示した a-PS と a-PaMS に対する結果から作ったプロットを図6に示す. 図5の場合と同様, それぞれの Θ 温度の近傍で温度を変化させて得られた値 (ピップ付きの印) は Θ 温度における値 (ピップの付いていない黒印) と実験誤差の範囲内で一致している. 以上の結果より, 田中-Stockmayer の1次摂動理論予測が, 排除体積効果の小さい Θ 温度近傍のみならず, その適用限界を超えて, 排除体積効果の大きい良溶媒系に対しても妥当であることが分かる. さらに, 図の切片の値 C のみならず, 実験を行った k^2 の全領域において, $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ に対して排除体積効果が現れないことは, 非常に興味深い.

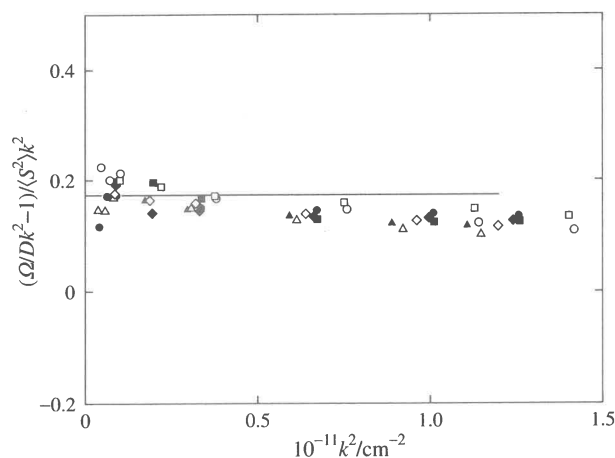


図5. $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ 対 k^2 プロット

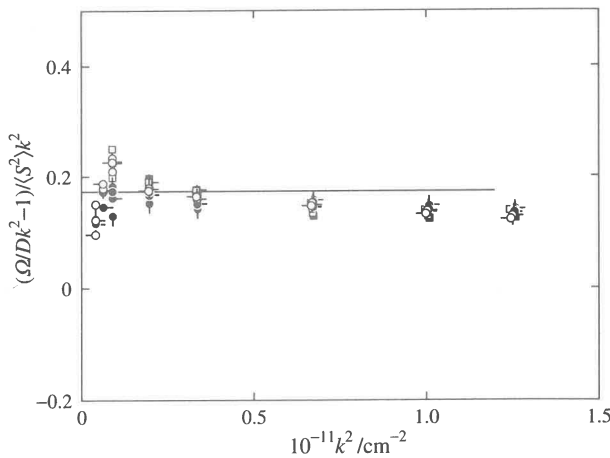


図6. $(\Omega/Dk^2 - 1)/\langle S^2 \rangle k^2$ 対 k^2 プロット

k の大きい領域 k が大きいときは、 k^3 -領域における $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ プロットの平坦部の高さに対する排除体積効果が問題となる．それに対する田中-Stockmayer の 1 次摂動理論の結果は、準二定数理論²⁾ の枠組で書き直すと、次のようになる．

$$(\eta_0\Omega/k_B T)/(\eta_0\Omega/k_B T)_0 = 1 + 2.11 \tilde{z} (\langle S^2 \rangle_0^{1/2} k)^{-1} + \dots \quad (3)$$

添字 0 を付けた量は、排除体積効果のない非摂動状態 (Θ 状態) における値を意味する．準二定数理論の枠組では、ガウス鎖に基づく二定数理論に現れる排除体積パラメタ z の代りに修正排除体積パラメタ \tilde{z} を用いる．分子量があまり大きくない場合、高分子鎖を構成する繰返し単位の衝突頻度は、鎖の固さの影響により、それを考慮していないガウス鎖で評価したものより小さくなるため、二定数理論では排除体積を過大評価する． \tilde{z} にはその影響が考慮されている．分子量が大きくなると、 $\tilde{z} = z$ となり、準二定数理論の結果は二定数理論の結果に一致するが、分子量百万程度までは両者の違いが残ることが知られている²⁾．

図 4 に示した a-PS と a-PaMS に対する各温度の結果の最も k の大きいときの値を用いて作った $(\eta_0\Omega/k_B T)/(\eta_0\Omega/k_B T)_0$ 対 $\tilde{z} (\langle S^2 \rangle_0^{1/2} k)^{-1}$ プロットを図 7 に示す．図中、実線が式 (3) で与えられる 1 次摂動理論値を表す． k が小さい場合には妥当であった 1 次摂動理論が、 k が大きい場合には実験と一致しないことが分かる． k が大きくなると、 Ω はより小さな部分鎖の運動を反映するようになる．そのような運動は高分子鎖の固さや局所形態の影響を受けるが、それを考慮していないガウス鎖では部分鎖の運動を適切に記述できないことが原因であると考えられる．

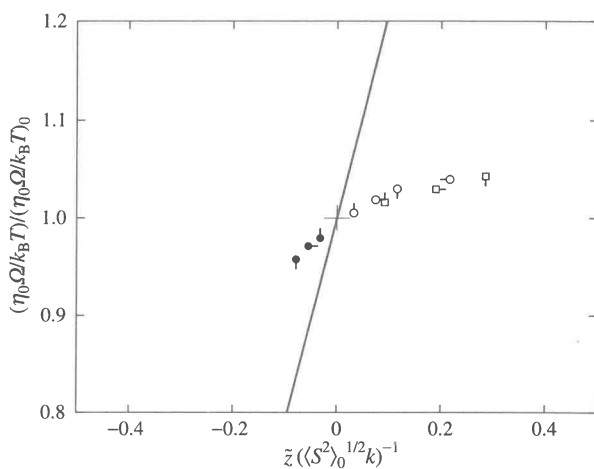


図 7. $(\eta_0\Omega/k_B T)/(\eta_0\Omega/k_B T)_0$ 対 $\tilde{z} (\langle S^2 \rangle_0^{1/2} k)^{-1}$ プロット

文献

- 1) M. Osa, N. Sawatari, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. J.*, **38**, 643 (2006).
- 2) H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer, Berlin, 1997.
- 3) C. C. Han and A. Z. Akcasu, *Macromolecules*, **14**, 1080 (1981).
- 4) Y. Tsunashima, N. Nemoto, and M. Kurata, *Macromolecules*, **16**, 1184 (1983).
- 5) L. K. Nicholson, J. S. Higgins, and J. B. Hayter, *Macromolecules*, **14**, 836 (1981).
- 6) T. Yoshizaki, M. Osa, and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2828 (2006).
- 7) N. Sawatari, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **31**, 4218 (1998).
- 8) M. Osa, H. Ueda, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Polym. J.*, **38**, 153 (2006).
- 9) N. Yoshida, T. Yoshizaki, and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **33**, 3254 (2000).
- 10) M. Benmouna and A. Z. Akcasu, *Macromolecules*, **11**, 1187 (1978); **13**, 409 (1980).
- 11) G. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**, 6401 (1979).

ポリビニルアルコールゲルの二軸伸長挙動

瀧川敏算, 浦山健治, 堀中順一, 小笠原寛

Toshikazu Takigawa, Kenji Urayama, Jun-ichi Horinaka, Satoru Ogasawara

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

1. はじめに

ゴムや高分子ゲルなどの(架橋)高分子網目系の力学特性を調べるため一軸伸長実験がよく行われているが, 一軸伸長試験の結果だけでは網目系の力学特性を完全に把握できない. 網目系の力学特性に関する詳細な知見を得るためには二軸伸長実験が不可欠となる. しかし, ゴムの二軸伸長挙動に関する研究は, 古くから行われているものの, 研究例は極めて少ない.¹⁻³ 高分子ゲルの二軸伸長挙動に関する研究は今まで皆無であった.

高分子網目系の力学物性の解析や予測には, ひずみエネルギー(密度)関数(W)が用いられる(厳密に言えば, 変形挙動の解析や予測に実際に使われるのは W 自身ではなく, その微分量である). W の関数形がわかれば, 任意の変形様式下での応力-ひずみ挙動が予測できることとなるが, W の関数形に関する知見は極めて少なく, 不明確なところが多数あった.

本研究⁴の目的は, 溶媒を多量に含む高分子網目系である高分子ゲル(ポリビニルアルコールゲル)の二軸伸長挙動を調べ, 高分子濃度やゲルの構造が W に及ぼす影響を調べ, 高分子ゲルの W の特徴を明らかにすることにある.

2. 理論的背景

ひずみエネルギー関数 W は剛体回転の影響を除外するため, ひずみテンソルの不変量の関数と見るのがよい. 3次元空間($Ox_1x_2x_3$)で記述される変形では, 3種類の不変量が定義できる. それら3種類の不変量は,

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (1a)$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad (1b)$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \quad (1c)$$

で定義される. ここで, λ_i は i 方向($i=1, 2, 3$)の伸長比である. 多くのゴムや高分子ゲルは非圧縮性とみなしてもよい. この場合, $I_3 = 1$ となるので, W は I_1 と I_2 だけの関数となる. すなわち, $W = W(I_1, I_2)$ である. W の不変量に関する微分は, 応力-ひずみ(伸長比)曲線が得られると,

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = \frac{1}{2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left[\frac{\lambda_1^3 \sigma_1}{\lambda_1^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^{-2}} - \frac{\lambda_2^3 \sigma_2}{\lambda_2^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^{-2}} \right] \quad (2a)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = -\frac{1}{2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left[\frac{\lambda_1 \sigma_1}{\lambda_1^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^{-2}} - \frac{\lambda_2 \sigma_2}{\lambda_2^2 - (\lambda_1 \lambda_2)^{-2}} \right] \quad (2b)$$

で求めることができる。ただし、 σ_i は*i*方向の応力（工学応力）である。

3. 実験

実験には作製方法の異なる2種類のポリビニルアルコール(PVA)ゲルを用いた。1つは、化学架橋でできたPVAゲル(C-GEL)であり、他方は物理架橋でできたPVAゲル(P-GEL)である。化学架橋ゲルは、PVA（ユニチカ製、重合度1700、けん化度99.5 mol%）をHCl水溶液に溶解し、グルタルアルデヒドを用いて架橋することにより作製した。このゲルのPVAの濃度は10wt%である。物理架橋ゲルは化学架橋ゲルの場合と同じPVAをジメチルスルフォキシド(DMSO)と水の混合溶媒(DMSO：水 = 8：2)に溶解した後、-20℃に冷却し、その温度で24時間静置することにより作製した。⁵ このゲルのPVA濃度は15wt%である。

二軸伸長実験には、上記の方法で作製したゲルをそのまま用いた。二軸伸長実験には二軸伸長装置(BISS-0404, 岩本製作所)を用い、空気中で行った。温度は25℃である。1方向および2方向の伸長速度（それぞれ、 v_1 と v_2 とする）は0.1 mms⁻¹から1.2 mms⁻¹の間で変化させた。

4. 結果と考察

Figure 1は物理架橋ゲルの応力－伸長比曲線である。各応力の値は剛性率(*G*)で規格化したものを用いている。伸長速度の比を変えても σ_1 － λ_1 曲線はほぼ一致することがわかる。一方、 σ_2 － λ_1 曲線には差が現れているが、これはこのプロットに固有の問題（すなわち、 λ_1 に対してプロットしていること）に起因している。

Figure 2は*W*の偏微分量をひずみテンソルの第1不変量 I_1 に対してプロットしたものである。

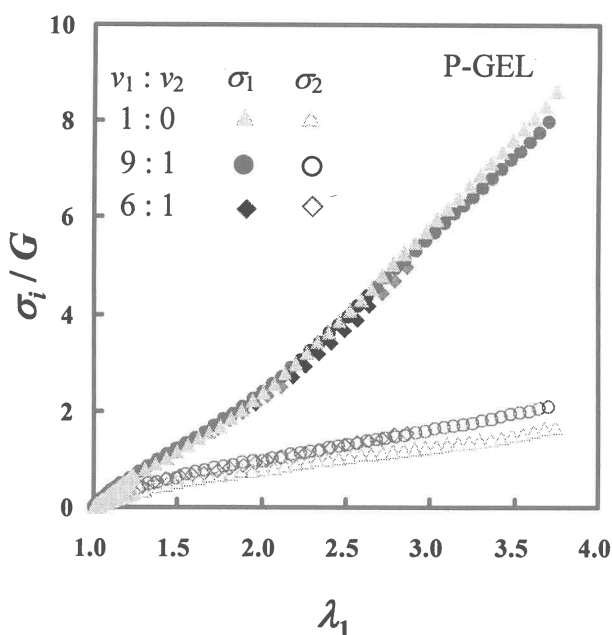


Figure 1 P-GELの応力－伸長比曲線

$\partial W/\partial I_1$ の I_1 依存性曲線はどのゲルも I_1 の小さいところで極小を示した後、 I_1 が増加するとともに $\partial W/\partial I_1$ の値も増加することがわかる。一方、 $\partial W/\partial I_2$ 曲線は P-GEL および C-GEL とともに I_1 の小さいところで値が負から正へと急激な上昇を示した後、平坦になることがわかる。C-GEL では、平坦部の値は正であるのに対し、P-GEL では負になっている。平坦部の値が負になるという現象は、P-GEL に特徴的なものであり、C-GEL や他のエラストマーでは見られない現象である。 $v_1:v_2=1:0$ で決まるような変形（純ずり変形）では、(2b)式で与えられる $\partial W/\partial I_2$ を $\partial W/\partial I_2 = 0$ とおくことにより、

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\lambda_2(\lambda_1^4\lambda_2^2-1)}{\lambda_1(\lambda_1^2\lambda_2^4-1)} \tag{3}$$

が得られる。Figure 3 は $v_1:v_2=1:0$ の条件で測定した PVA ゲルの σ_1/σ_2 の λ_1 依存性曲線である。図中の実線は(3)式より計算した σ_1/σ_2 である。P-GEL の曲線は実線より上に位置している。これは、このゲルでは、全変形領域で $\partial W/\partial I_2 < 0$ であるためである。C-GEL の曲線は（微小変形の領域を除けば）実線よりも下にあるが、これはこのゲルの $\partial W/\partial I_2$ が正であるためである。これらのことから、純ずり変形では応力比 σ_1/σ_2 の値が $\partial W/\partial I_2$ の符号と密接に関係していることがわかる。(3)式で決まる応力比曲線は、 $\partial W/\partial I_2 = 0$ であるどのような系も満足しなければならない関係である。ガウス網目理論も $\partial W/\partial I_2 = 0$ を与えるため、ガウス網目も(3)式を

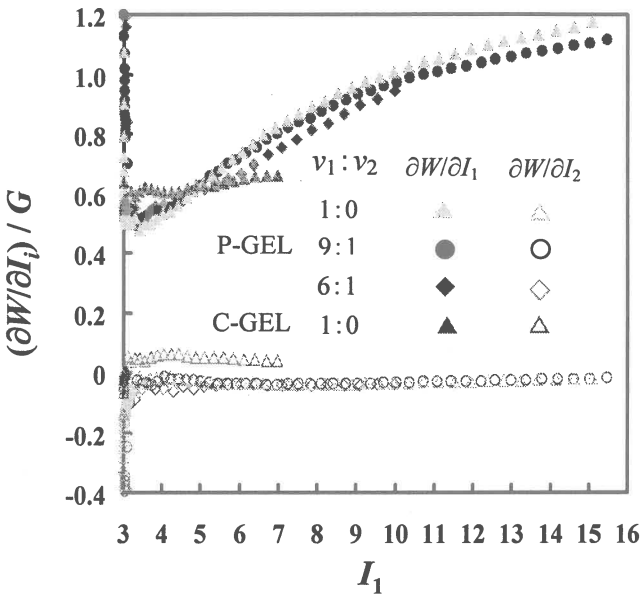


Figure 2 PVAゲルの $\partial W/\partial I_i$ の I_1 依存性曲線

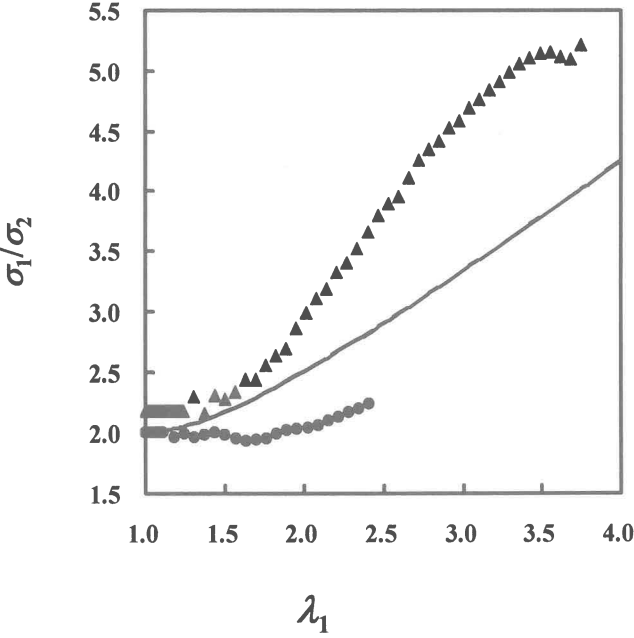


Figure 3 PVAゲルの σ_1/σ_2 の λ_1 依存性曲線 (P-GEL ●:C-GEL ▲)

満足しなければならないことになる。

P-GEL の応力比が(3)式の計算値よりも大きいということは、計算値よりも、 σ_1 が大きくなりすぎているのか、あるいは、 σ_2 が小さくなりすぎているのかのどちらかである。どちらによるのかは現在のところまだはっきりとはわからないが、前者のためと考えた方がいいのかもしれない。この場合には、大きな σ_1 の原因は伸長比が大きくなると現れる鎖の伸びきり効果による。もちろん、C-GEL でも高伸長領域では伸びきりの効果が現れると予想されるが、Figure 3 中の C-GEL にはこの効果は見られない。この P-GEL と C-GEL での伸びきり効果の現れ方の違いは、P-GEL と C-GEL の構造の差異に起因するのであろう。

P-GEL は PVA 濃度の高い溶液を冷却してゲル化させることにより得られる。このためこのゲルは溶液の構造をそのまま凍結したような構造をとるものと考えられる。すなわち、架橋点間分子量はゲル化前の溶液のからみ合い点間分子量にほぼ等しく、架橋点間分子量の分布は比較的均一である。このような構造のゲルでは伸びきり効果が明確に見られるのかもしれない。一方、化学架橋的な架橋を導入することで作製された C-GEL では、架橋点間分子量の分布が広くなると考えられる。化学的な架橋では、架橋がランダムに導入されるからである。このようなゲルでは伸長過程での鎖の伸びきり効果は不明瞭になるのであろう。

参考文献

1. L. G. R. Treloar, “*The Physics of Rubber Elasticity*”, 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.,
2. S. Kawabata, M. Matsuda, K. Tei, H. Kawai, *Macromolecules*, **14**, 154 (1981).
3. Y. Fukahori, W. Seki, *Polymer*, **33**, 502, 1992.
4. K. Urayama, S. Ogasawara, T. Takigawa, *Polymer*, **47**, 6868 (2006).
5. S.-H. Hyon, W.-I. Cha, Y. Ikada, *Polym. Bull.*, **22**, 119 (1989).

繊維構造制御による機能繊維の開発

笹本 太

Tai Sasamoto

東レ株式会社 繊維研究所

1. はじめに

製造業では保有する基礎技術・要素技術をベースにして、出口となる用途（製品）で求められる「機能」を具現化し、世の中で役に立つ製品を創出するための研究開発を推進している。機能素材・部材を核とする企業活動を展開する東レにおいても、有機合成化学、高分子化学、バイオケミストリーをコア技術とし、これら技術を深化・発展させるとともに、各事業領域で必要な要素技術を付加して、種々の機能製品群を創出し事業展開を進めている。

東レの基盤事業である繊維の研究開発においても、上述した有機合成、高分子化学のコア技術をベースに、繊維化、繊維構造制御、機能付与などの繊維固有の要素技術を深化させるとともに、近年注目されているナノテクノロジーなどの新たな要素技術を加え、高機能繊維材料(繊維先端材料)の創出を図っている。

本稿では、かかる研究開発の中から、東レが新たな基幹技術として注力しているナノテクノロジーに対する最近の取り組みの一部を紹介するとともに、繊維の研究開発のトピックスとして、衣料テキスタイル用途で求められる機能を具現化した繊維先端材料の開発について2つの例を紹介する。

2. 東レの研究開発ーナノテクノロジーに対する取り組みー

東レでのナノテクノロジーの研究開発は、上述のコア技術にナノ構造制御等のナノテクを融合し、物性等の飛躍的な向上に代表される「ナノ効果」を発現させ、それにより繊維・フィルム等の「基幹素材の革新」や情報・通信、環境・安全、ライフサイエンスの成長3領域の「先端材料の創出」などを実現していくという考え方で進めている。

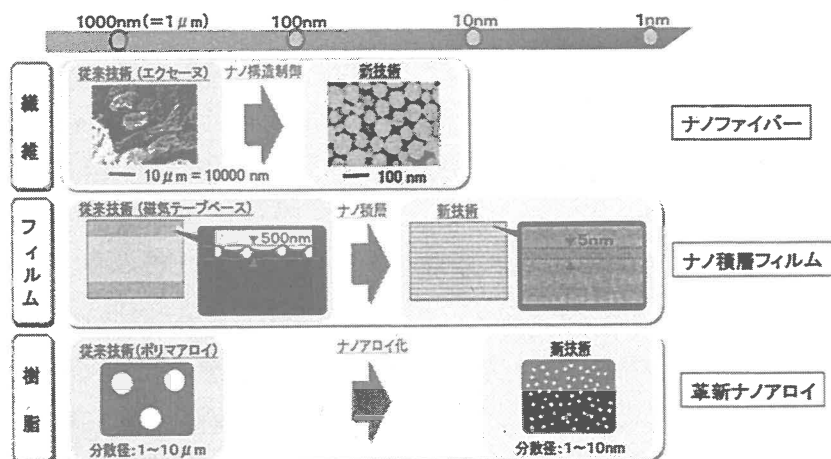


図1. 東レのナノテクノロジーに対する取り組み例（基幹素材分野）

図1には、基盤事業である繊維、フィルム、樹脂でのナノテクノロジーの研究成果の一端を示す。

繊維では、従来の熔融紡糸法で製造される細い繊維の限界は、人工皮革で製品化されている直径数ミクロンレベルのマイクロファイバーであったが、最近では直径100ナノメートル以下のレベルのナノファイバーの領域に製糸技術が進化している。

フィルムでは、従来の熔融製膜で行なわれているサブミクロンレベルの厚さの薄膜を積層する複合フィルムの技術から、1層が5ナノメートルレベルの厚さで異種ポリマーの複合構造を形成するナノ積層フィルムが熔融製膜で直接形成できるレベルにまで進化している。

更に樹脂においては、従来の広く用いられているポリマーアロイの技術を大きくジャンプさせ、分散径が1～10ナノメートルレベルのナノアロイ技術を創出している。いずれの領域においても、これらナノファイバー、ナノ積層フィルム、ナノアロイ樹脂などのナノテクノロジーにより、特性の飛躍的な向上(不連続なジャンプ)を具現化し、一部既に商品化して上市するとともに、引き続き商品開発を進めている。

東レのナノファイバーは熔融紡糸のプロセスで製造できる技術であり、既存の設備を使用し、汎用ポリマーでの製造が可能である。図2に東レのナノファイバーの側面写真及び糸直径と比表面積の関係を示すが、ナノファイバーの領域に入ることによって飛躍的に比表面積が増大し、それに伴い柔らかさ、吸着性、徐放性等の種々の特性の大幅な向上が実現する。これらの特徴を生かし、現在テキスタイル、ワイピング、フィルター、美容等の用途での製品開発を進めている。

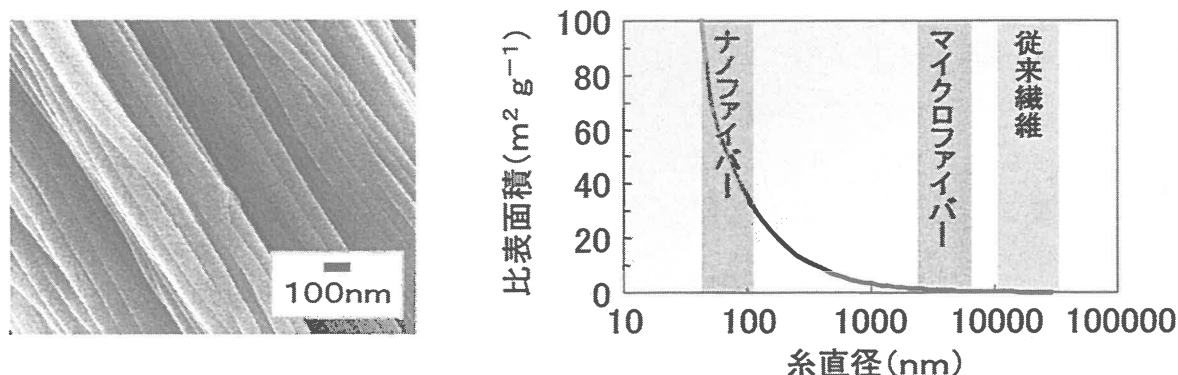


図2. ナノファイバー：繊維側面写真とその特徴（比表面積）

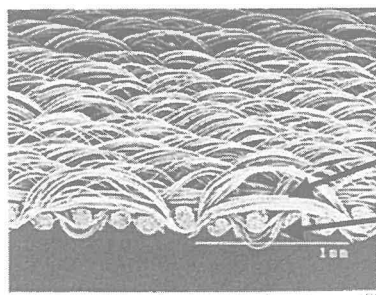
3. 繊維構造制御による機能繊維の開発

繊維の研究開発においては、上述のナノテクを活かしたナノファイバーなど極限性能を追求する研究に加え、種々の機能繊維の研究開発を進めている。その中から衣料用テキスタイル製品としての価値がある高機能性繊維の研究例について以下に述べる。繊維構造形成制御の基礎技術・要素技術や新ポリマー材料の機能特性をベースにして、テキスタイル製品として求められる機能を具現化し製品に繋げた研究開発の中から、

2つの研究例を紹介する。

3-1 シルキー頂点素材 “シルックデュエット”¹⁾

衣料用ポリエステル繊維の高機能化研究の歴史は、シルキーポリエステル繊維の研究開発に代表されると言っても過言でないくらい、シルキーポリエステルの開発は合繊研究の重要なアイテムであった。合繊織物の風合い制御の技術は、織度ミックスによる張り・腰と表面ソフト感の付与や強撚による表面感の制御など多々あるが、収縮率の異なる繊維成分を混織し、高次加工工程で受ける熱による各成分の収縮率差から発現する糸長差により、布帛の膨らみ感を現出する技術（収縮率差混織技術）は、古くから研究がなされているキー技術である(図3)。



低収縮糸(鞘糸)
高収縮糸(芯糸)

図3. 収縮率差混織糸織物

平成15年に上市し、現在も順調に拡大している当社シルキー頂点素材 “シルックデュエット” (図4)は、繊維構造制御の基礎技術を活かし、収縮率差混織による膨らみ感を飛躍的に向上させた革新的シルキーポリエステル繊維である。

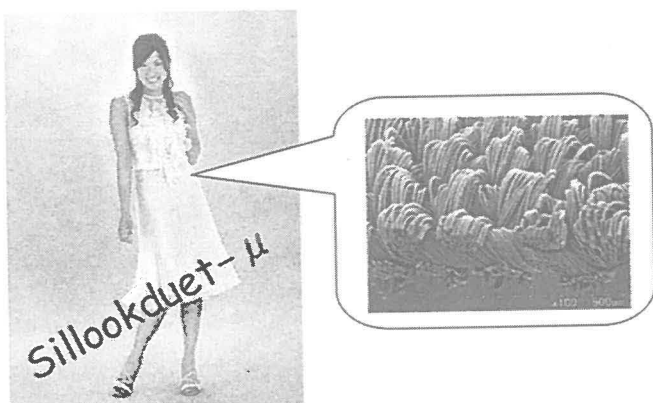


図4. “シルックデュエット”

収縮率差混織技術で膨らみ感を高めるには、芯糸となる高収縮糸成分と鞘糸となる低収縮糸成分それぞれの収縮特性の制御が重要であるが、本研究では、鞘糸(低収縮糸)の更なる低収縮率化を追及した。

鞘糸を低収縮率化するためには、繊維の分子配向を抑制すればよいが、この手段として紡糸した繊維（未延伸糸）の分子配向を抑制することが重要である。熔融紡糸の際の分子配向は細化終了点での紡糸応力と相関があることが知られており²⁾、これによれば細化時の伸長粘度を制御し、紡糸線上での細化過程をコントロールし細化終了点の応力を小さくできれば、紡糸繊維の分子配向を抑制できることになる。

これを具現化する具体的手段として、紡糸線上でポリエステルより上流側で細化する

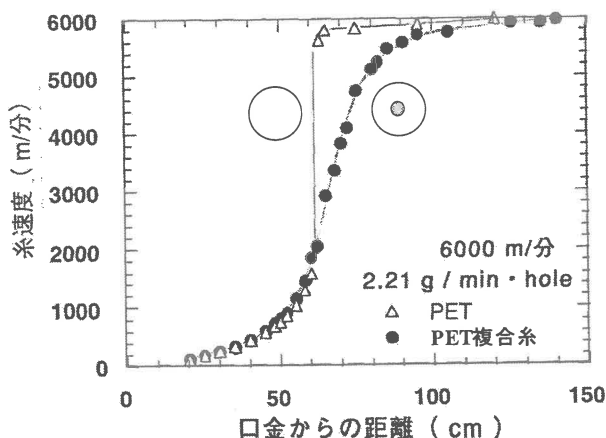


図5. 芯鞘複合糸による細化制御

ポリマーをポリエステルに少量複合させることが考えられた。紡糸線上で、細化挙動が異なるポリマー(ポリスチレン)をPETと複合する基礎研究例はある³⁾が、実用上、ポリエステル繊維が本来持つ、耐熱性、染色性などを損なわないよう、かかる複合ポリマーを芯鞘複合繊維の芯に少量閉じこめる設計とし、実際にこの紡糸を行ったところ、紡糸時の細化曲線が変化し(急激な細化が抑制され)、顕著な分子配向抑制効果が認められた(図5)。更に、この知見を異収縮混繊維の低収縮率成分の紡糸に適用したところ、得られた延伸糸は狙いどおり当社従来品に比べ鞘糸の収縮率が大きく低減し、芯糸と鞘糸との収縮率差(糸長差)を従来技術の約1.5倍まで拡大させることに成功した(図6)。

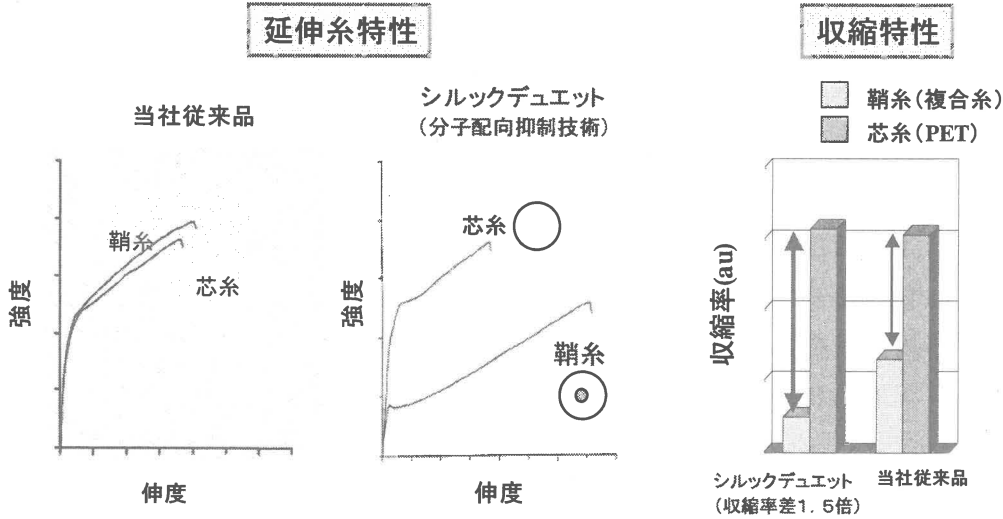


図6. 紡糸時分子配向抑制による収縮特性制御

“シルックデュエット”では、従来の収縮率差混繊維と比較して、嵩高性、ソフトタッチ、しなやかさなどに優れた高感性の商品を具現化でき、上市以来順調に拡大を続けている。

3-2 新規ストレッチ素材“フィッティ”⁴⁾

デュポン社のポリウレタン弾性糸“Lycra”が誕生してから40年余り、ストレッチ性は衣服の「デザイン性」と「着用快適性」を両立するために欠かせない機能として重要性が増している。従来は、要求されるストレッチ性に応じて弾性糸や仮撚加工糸を使い分けたり、両者の混合率を変えること等で対応してきたが、近年、両者の中間的なストレッチ性の需要(ソフトストレッチ&マイルドフィットの需要)が急激に伸びていることに対し、ポリウレタン弾性糸や仮撚加工糸では不十分であった。

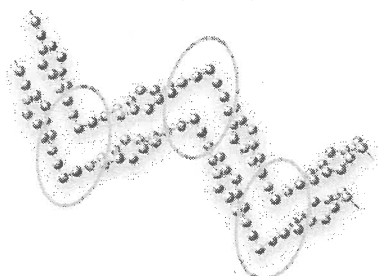
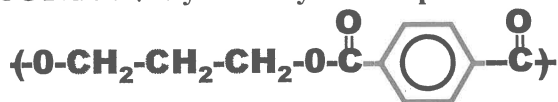
このような市場要求に対し、図7に示すポリマー新素材であるポリトリメチレンテレフタレート(PTT又は3GT)固有の特徴を踏まえ、PETとのサイドバイサイド型複合糸とする構造制御技術により、その特徴を製品として最大限に発揮させること

3GTは図7の分子モデルに示すように、メチレン鎖が屈曲した構造をもち、メチレン基の回転により分子鎖が容易に伸縮する。

3GT繊維は上記分子構造に由来し、高い伸縮性を発現する。すなわち10%程度の伸長では容易に変形し、ほぼ100%伸長回復する高いストレッチバック性が特徴となる(図8)。

一方、3GT繊維の引張り弾性率はポリウレタン弾性糸の数百倍と高いため、小さい力ではストレッチ性が発現せず、そのままではストレッチ素材として利用することはできない。

3GT複合糸のストレッチ性を極限的に高めるためには、3GT側を高収縮性かつ



T_m:228°C
T_g: 47°C

(出典: NF New Fibres)

図 7. ポリトリメチレンテレフタレート(3 GT)

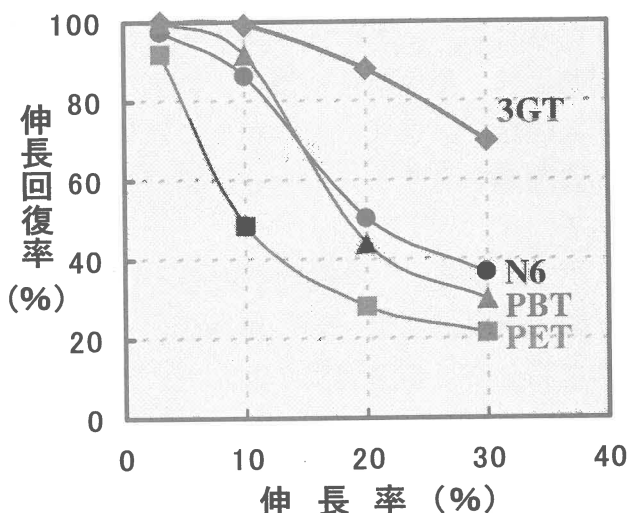


図 8. 主要素材の伸長回復率

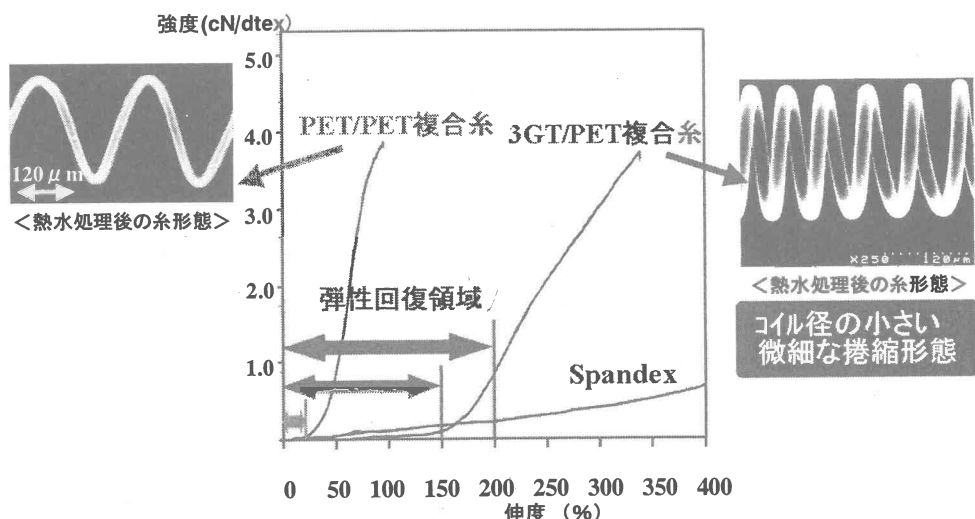


図9. 3GT複合糸の優れた伸長特性

高収縮応力に、他方成分を低収縮性にする必要がある。そのためには、紡糸時は3GT側の分子配向を極力抑制し、延伸工程により高倍率で延伸することが必要である。この課題に対し詳細な繊維構造解析と紡糸・延伸検討を重ねた結果、3GTの分子量を高分子量化するとともに、他方成分に特殊PETを配することで、従来素材にない、脅威的に微細なスパイラルクリンプを発現させることに成功した(図9)。

この3GT/PET複合糸(図10)からなるテキスタイル“フィッティ”は、均一性に優れた繊維のスパイラル捲縮により、ソフトストレッチ性に優れ、さらに独特のドレープ感とスベリ性を兼ね備える従来の合成繊維布帛では達成できなかった新規なストレッチ素材である(図11)。更にスパンデックスと比べ、柔軟性や高染色性、耐薬品性、耐塩素性に優れ、従来の合成繊維では達成できなかった新規な表面感を有するストレッチ素材である。

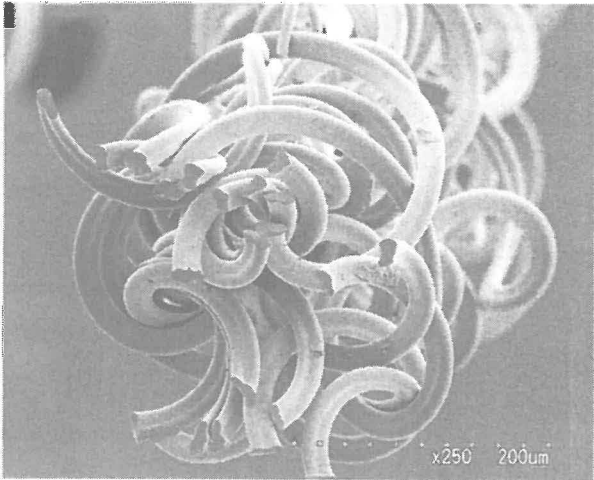


図10. 3GT複合糸の繊維形態

“フィッティ”は織物を中心とした婦人衣料、スポーツ、裏地など幅広い分野に商品展開が進んでいる。さらに新しい用途へ展開すべく、開発を加速させている。

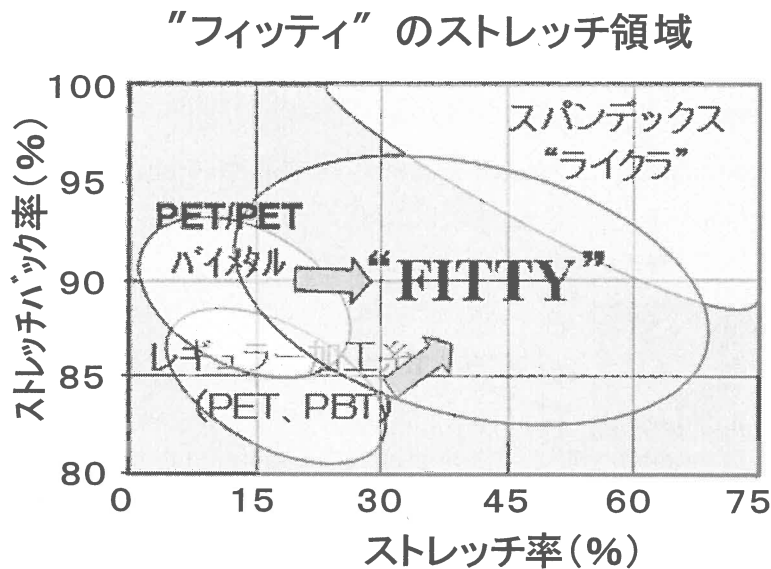


図11. “フィッティ”の特徴(位置付け)

4. 終わりに

本稿では、企業における機能繊維の研究開発の一部を紹介させて頂いた。基盤技術・要素技術の極限追求による機能材料の創出、ポリマー基本特性や繊維構造制御等の基礎研究を活かした製品化の研究開発の例を示したが、基礎研究とその製品化への応用技術の融合に関する研究開発活動の一端をご理解頂ければ幸甚である。

引用文献

- 1) 越智隆志 他、繊維学会誌、61、P-316 (2005)
- 2) 安田浩 他、繊維学会誌、34、P-20 (1978)
- 3) 鞠谷雄士 他、繊維学会誌、51、408 (1995)
- 4) 望月克彦 他、繊維学会年次大会予稿集 (2006)

環状 β ペプチドを用いたナノチューブの構築

藤村 太・平田 竜也・木村 俊作

Futoshi Fujimura, Tatsuya Hirata, Shunsaku Kimura

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. 緒言

ナノテクノロジーを用いた新規材料の開発が、現代の情報化社会の大きなニーズとなっている。その中でも、有機エレクトロニクスおよびその後に続くと思われる分子エレクトロニクスの分野は、今世紀の産業を支えるであろうと期待されている。しかし、有機分子をエレクトロニクスの分野に応用するには大きな課題が山積しており、「どのような分子を用いて、どのように分子を組織化し、入出力をどのようにするのか」といった本質的な課題が未解決のままである。これらに対して、優れた自己組織化能を有する生体関連物質を用いた、分子レベルでの組織化、機能制御に関する研究が精力的に展開されている。本稿では、規則正しいチューブ状の分子集合体を形成し得るビルディングブロックとして環状 β ペプチドを取り上げ¹⁾、コンホメーション、分子集合体形成、さらに新規機能性材料として応用の可能性について検討した結果を報告する。

アミノ基とカルボキシル基の間に二個の炭素原子を有する β アミノ酸が縮合した β ペプチドでは、平面構造の環状体になると、アミド基の配向が環状 α ペプチドとは異なり、部分正電荷を有するアミド水素あるいは部分負電荷を有するカルボニル酸素のそれぞれが、ペプチド鎖に対して同一方向に配向する。その結果、環状骨格の垂直方向に大きなダイポールモーメントが発生する。このような環状化合物が、アミド結合間の分子間水素結合を介してスタッキングすると、アミド結合の向きが一方向に揃ったチューブ状の分子集合体が形成されるため、このアミド結合の指向性により、得られるチューブ状の分子集合体は大きなダイポールモーメントを有すると予想される(図1)。このような分子集合体は、ダイポールによる機能制御が可能な新規分子デバイスに繋がると期待される。

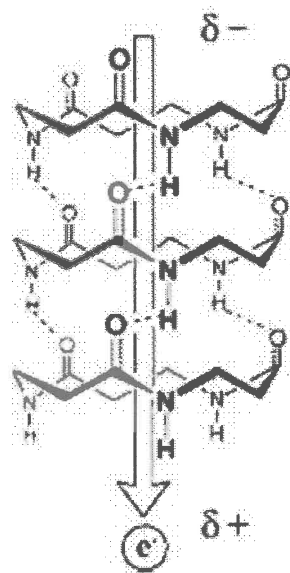


図1 Schematic illustration of a peptide nanotube having a macrodipole moment and a vectorial electron transfer through the tube.

2. 六員環を側鎖に有する環状 β ペプチド

図2に、本研究で用いた環状 β ペプチドの構造式を示す。化合物1の側鎖にはシクロヘキサン環を、化合物1-5にはピラノース環を導入した。側鎖の六員環は環状 β ペプチドの平面性を高め、分子スタッキングが起こりやすい効果があると期待される。

半経験的軌道法 AM1 の計算結果から、合成した環状 β ペプチド化合物1-3はそれぞれ、一分子あたり 8.56、12.4、12.1 デバイという大きなダイポールモーメントを有していることがわかった。^{2),3)}

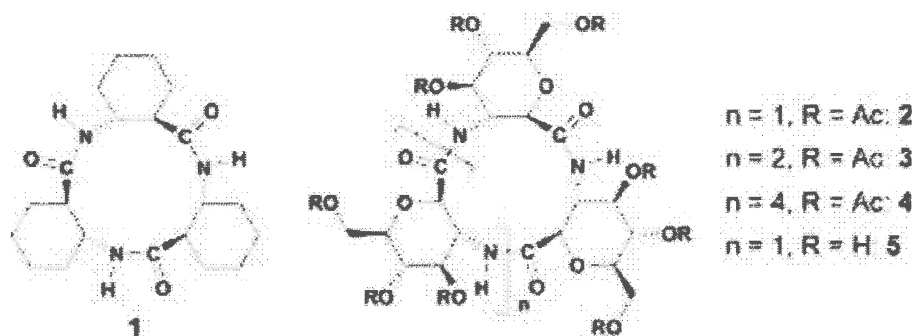


図2 Chemical structures of cyclic β -peptides having six-membered-rings at the side chains.

3. 環状 β ペプチドからなる分子集合体

化合物1をトリフルオロ酢酸(TFA)-メタノールの混合溶媒で再結晶すると針状の結晶が得られた。この結晶の偏光顕微鏡像を図3に示す。結晶の観察は顕微鏡に鋭敏色検板を挿入し、直交ニコル下で行った。鋭敏色検板を用いることで、針状結晶の長軸方向と短軸方向の屈折率の大小を評価することができる。図2中の双頭矢印で示される鋭敏検色板の z' 軸に対し、結晶の長軸が平行であるものは青色を呈し(図3中、(a))、結晶の長軸が垂直であるものは黄色を呈し、正の複屈折を示した(図3中、(b))。つまり、顕微鏡観察の結果は、結晶の長軸方向の屈折率が短軸方向の屈折率よりも大きいことを示している。化合物1の構造中には屈折率に大きく寄与する発色基がアミド基しかないため、

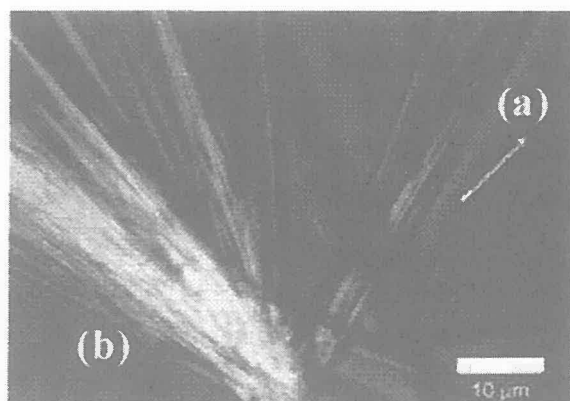


図3 Optical microscopic observation in the cross-nicol configuration of crystals of 1. The double-headed arrow shows the orientation of z' axis of a sensitive tint plate. Bar = 10 μm .

二つの軸方向の屈折率の違いはこのアミド基の配向の異方性によるものであると考えられる。従って、この結晶は環状 β ペプチドがアミド結合間の分子間水素結合を介してスタッキングして形成されたチューブ状の分子集合体が、さらにバンドル状になったものであると予想される。図4は化合物1をTFA-水の混合溶媒に分散させた後に酢酸ウラニルを用いてネガティブ染色したサンプルの透過型電子顕微鏡(TEM)像である。化合物1は規則正しいナノオーダーのカラム状分子集合体を形成することがわかった。このカラム状分子集合体のカラム軸方向に対して垂直な方向から電子線を照射し、得られた回折パターンを解析すると、観察された分子集合体中では化合物1が4.8 Åの層間距離でスタッキングしていることが明らかとなった(図5)。この距離は環状 β ペプチドがアミド結合間の分子間水素結合を介して、チューブ構造を形成していることを強く支持する値である。

さらに、図5の回折パターンでは子午線と第1層線の交差点にスポットが見られなかったことから、調製した分子集合体の結晶構造には、カラム軸方向に二回螺旋軸が存在していることがわかった。これが意味するところは、分子集合体中では全てのアミド結合が全て同一方向を向いているということである。一般的に、大きなダイポールモーメントを有するチューブ状分子集合体がバンドル状になる場合には、隣り合うチューブがお互いのダイポールモーメントを打ち消すようにアンチパラレル型に並んで安定化されるが^{1a)}、本システムではダイポールモーメントが強められるようにチューブが並ぶ、非常にユニークな集合体形式をとる。単純な計算では、例えば、長さ500nm、直径50nmのカラム状集合体の総ダイポールモーメントはおおよそ600万デバイ以上と計算され、整流性を有する分子ワイヤーへの応用が期待される²⁾。実際には、脱分極等により小さな値になると思われ、実測する必要がある。

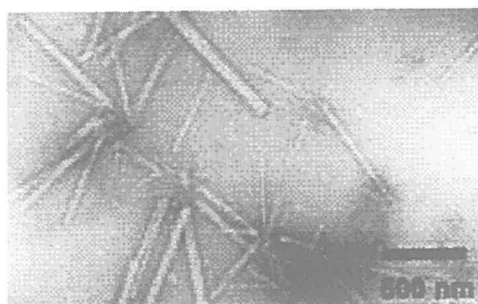


図4 TEM image of molecular assemblies of 1 with negative staining (2% uranyl acetate).

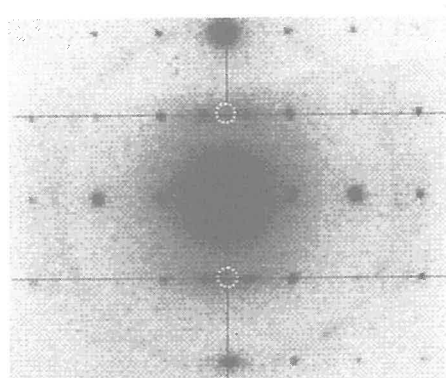


図5 Electron diffraction pattern obtained from the projection perpendicular to the peptide nanorod axis.

4. 糖ユニットを有する環状 β ペプチド分子集合体

側鎖に糖ユニットを有する環状グルコサミノ酸誘導体 **2-4** は、従来の環状 β ペプチドの有機溶媒に対する低い溶解性を克服し、分光学的解析を行い、機能化を目的に分子設計した^{3),4)}。予想通り、**2-4** は種々の有機溶媒に対して高い溶解性を示した。この溶解性の向上によって環状 β ペプチドの分子集合体形成過程を分光学的に追跡することが可能となり、円偏光二色性スペクトルあるいは NMR スペクトルを用いて、集合体形成に有利な溶媒系、温度を特定することができた。図 6、図 7 には化合物 **2-4** からなる棒状分子集合体の TEM 像（酢酸ウラニルによるネガティブ染色）と、集合体のカラム軸方向に対して垂直な方向からの電子線照射で得られた回折パターンを示した。図 7 の層間距離が示すように合成した環状糖ペプチドは化合物 **1** と同様に、アミド結合間の分子間水素結合を介して、規則正しい棒状集合体を形成することがわかった。

環骨格が大きい環状六量体は、60℃で分子集合体を作製することで棒状の分子集合を得ることができたが、その他に板状の分子集合体も見られた。これは平面性の低い C_3 対称分子が集合したものと考えられる。

上記の通り、これらの分子は種々の有機溶媒に可溶であり、また、基板上で再結晶することも可能で、分子集合体を様々な環境下で解析することが可能である。

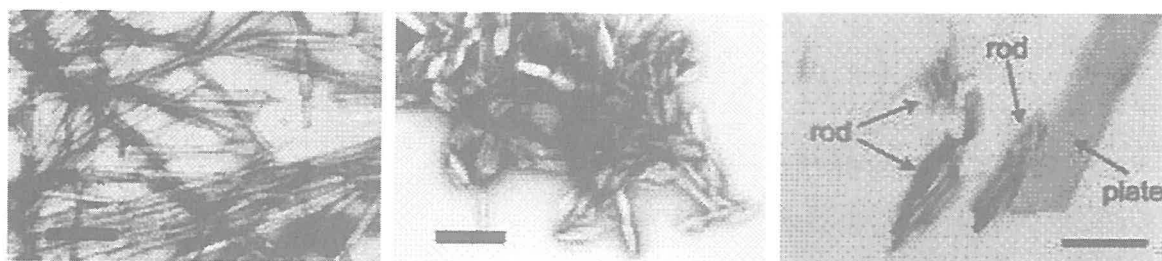


図6 TEM images of molecular assemblies of **2** (left, Bar = 500 nm), **3** (center, Bar = 500 nm) and **4** (right, Bar = 1 μ m) with negative staining (2% uranyl acetate).

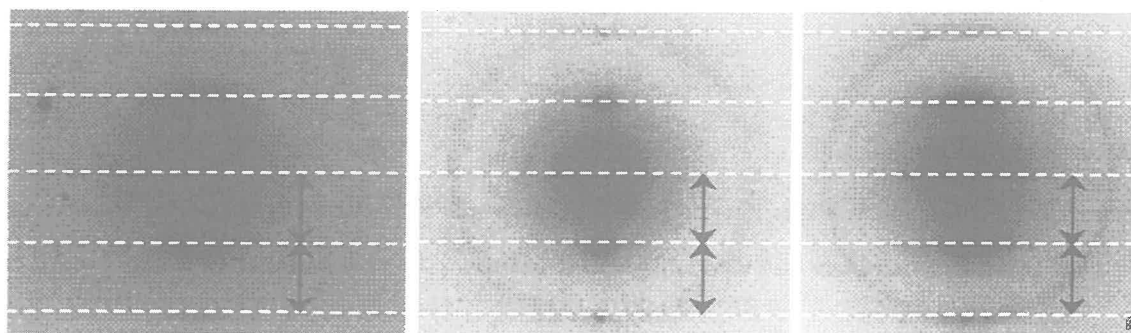


図7 Electron diffraction patterns obtained with an incident electron beam perpendicular to the long axis of the molecular columns of **2** (left), **3** (center) and **4** (right).

5. 環状 β ペプチドを用いた超分子システムの構築

合成した環状 β ペプチドを用いた超分子システムの構築を検討した。環状 β ペプチド **5** は糖ユニットの水酸基が全て脱保護されており、糖ユニットでコートされたチューブ状集合体を構築できる。この化合物 **5** が自己集合した分子カラムと糖認識タンパク質（レクチン）をインキュベートすることにより、「ダブルアッセンブリー」の構築を試みた⁵⁾。図 8 に示すように、化合物 **5** からなるカラム状分子集合体に蛍光標識した *N*-アセチルグルコサミン認識レクチン、WGA の溶液をインキュベートしたものを蛍光顕

微鏡で観察すると、レクチンが集合体の外表面に結合することがわかった。ここで見られた結合は *N,N'*-ジアセチルキトビオースの添加によって阻害され(図 9, a)、ガラクトース認識レクチンである

RCA120 を用いた場合には、結合が観察されなかったことから(図 9, b)、非特異的なものではないことが証明された。カラム状分子集合体の外表面には多数の糖ユニットが存在するため、クラスター効果によってレクチンが強く結合したと考えられる。

さらに、ダブルアッセンブリーを形成した状態で、表面のレクチンをグルタルアルデヒドで架橋し、その後、内側にある **5** からなるカラム状分子集合体を水で洗浄除去するという手法により、内孔を有するレクチンのチューブ構造を構築した。得られたチューブ構造を鋭敏検色板を挿入した状態で観察すると、分子配向の異方性に基づくレターゲーション変化が見られなかったことから、化合物 **5** が完全に除去されていることがわかる (図 10, a)。この集合体を蛍光顕微鏡で観察すると、外表面に FITC-WGA が存在しているが確認され、調製したチューブ構造は WGA のみから成っていることが明ら

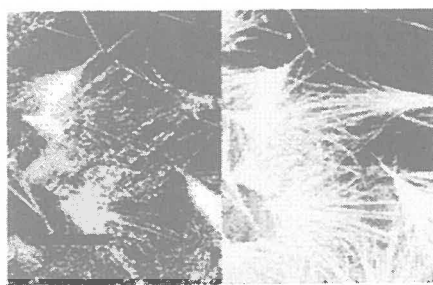


図 8 Association of FITC-labeled WGA with **5** : optical microscope image under cross nicol (left) and fluorescence image (right). Scale Bar = 100 μm .

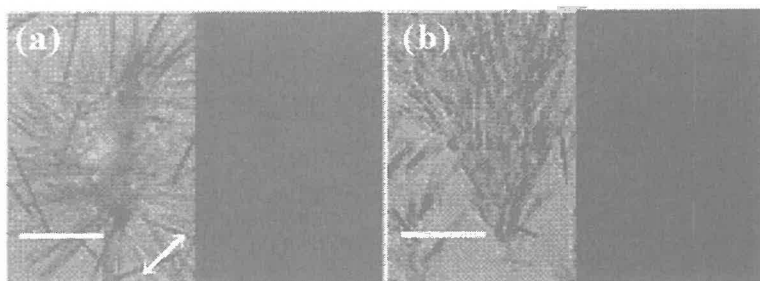


図 9 Cross-polarized optical (left) and fluorescence (right) microscopic images of **1'** + FITC-WGA + *N,N'*-diacetylchitobiose (a) and **5** + FITC-RCA 120 (b). The double-headed arrow shows the orientation of z' axis of a sensitive tint plate. Scale bar = 100 μm .

かとなった。このように糖ユニットを有する環状ペプチド分子集合体はタンパク質を高次組織化できるテンプレートとして利用できる可能性が示された。

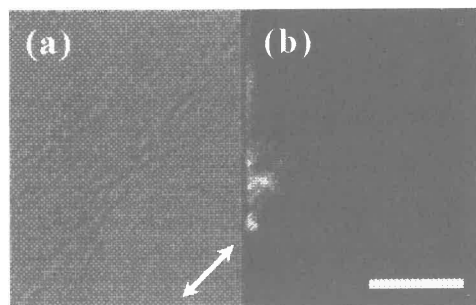


図 10 Observations of the FITC-WGA assemblies after the treatments of the double-assembly system with the crosslinking reagent and buffer washing by (a) optical microscopy under cross nicol with a tint plate and (b) fluorescence microscopy. Scale bar = 50 μm .

6. おわりに

環状ペプチドからなるペプチドナノチューブに関する研究は 1990 年代から行われており、既に十数年の歴史が刻まれているが、本研究のように集合体構造を分光学的に、また、TEM 回折等により明確にした研究例は数少ない。有機分子からなる分子集合体で、大きなダイポールモーメントを有する分子集合体は環状 β ペプチドからなるナノチューブ以外では実現が難しく、本稿で示した分子集合体が分子エレクトロニクス分野で応用されることが期待される。

文献

- 1) Seebach, D.; Matthews, J. L.; Meden, A.; Wessels, T.; Baerlocher, C.; McCusker, L. B. *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 173. (b) Gademann, K.; Ernst, M.; Seebach, D.; Hoyer, D. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 16.
- 2) Fujimura, F.; Fukuda, M.; Sugiyama, J.; Morita, T. and Kimura, S. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1896.
- 3) Fujimura, F.; Hirata, T.; Horikawa, Y.; Sugiyama, J.; Morita, T. and Kimura, S. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2394.
- 4) Hirata, T.; Fujimura, F.; Horikawa, Y.; Sugiyama, J.; Morita, T. and Kimura, S. submitted.
- 5) Fujimura, F.; Horikawa, Y.; Sugiyama, J.; Morita, T. and Kimura, S. *Biomacromolecules* in press.

疎水化ポリイソプロピルアクリルアミド水溶液の 水和・会合・相分離・ゲル化・流動

(京大院工) ○田中文彦, 古賀 毅, 岡田幸典
(京大福井センター) 印出井 努

1. はじめに

水溶性の感熱高分子であるポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は、転移点が生理温度に近いため医学や薬学に広く応用されている。PNIPAM の感熱性の物理的原因は永く謎であったが、我々は最近水和の協同性 (水分子の高分子への水素結合が連鎖状に形成される現象) に由来する鎖のシャープなコイル・グロビュール転移によることを指摘し、高分子の協同水和の理論モデル化を行って特異な LCST 現象を説明するのに成功した(1)。一方、Montreal 大学の F.M. Winnik 教授と協力して、PNIPAM の両末端をアルキル鎖で疎水化したテレケリック PNIPAM の会合構造の研究を行ってきた(2)(3)。これらには、希薄溶液中での花型ミセルの形成、曇点曲線、高温で現れるメソグロビュール (100 nm 程度の巨大会合体) の光散乱実験、凝縮温度の DSC 測定、蛍光測定の解析(2)と理論モデルの構築(3)を含んでいる。また、準濃厚領域では末端鎖の疎水凝集によるミセルで架橋されたネットワーク構造が形成され、ゾル・ゲル転移現象と高温相分離 (LCST) 型のマクロ相分離現象が観測される。ネットワークのミセル架橋点では末端鎖が熱運動や外力により分離・再結合を繰り返すことができるため、溶液全体としては高分子で連結されている (パーコレートしている) にも拘わらず、特異な運動様式で流動することができる。我々は最近「組換え網目理論」を感熱性高分子に適用するに当たり、架橋運動の非アフィン性を考慮した新たな理論モデルを構築した(4)。これにより、架橋ミセルの揺動・拡散現象や主鎖のコンホメーション変化が溶液の粘弾性に及ぼす効果がレオロジー測定により解明出来るようになり、可逆ゲルの研究に大きな進展が期待される。本研究では主鎖に感熱性高分子 PNIPAM を用い、末端疎水基としてアルキル鎖、コレステロール、ピレンの 3 種を有する新規テレケリック鎖の高次会合構造と分子運動を、温度変化による主鎖のコンホメーション転移と末端基の個性に注目しながら統合的に研究することにより水溶性高分子の新展開を試みるものである。

2. 感熱性の起源と特異相分離現象

非感熱性のポリエチレンオキシド (PEO) は水溶液中で緩いヘリックスのコンホメーション (11/2 構造) をとることが MD シミュレーションで示されている。ヘリックスの各ターンは水分子 1 個を水素結合で収容できるサイズのポケットになっていて、水分子は互いに相関をもたずにランダムに水和するものと推測される。我々はシミュレーションに先立ち、ランダムな水和を仮定して PEO 水溶液にみられるループ型の相分離領域を簡単な理論的考察で導出した。

一方、感熱性高分子で知られる PNIPAM 水溶液は、31℃付近で 20 wt%程度まで平らな LCST 型のスピノダル線や曇点曲線を持つことが実験的に検証されていて、それらは (ある程度の分子量以上であれば) 分子量にほとんど依存しない。このように、狭い温度領域で相分離が急激に進行するのは高分子のシャープなコンホメーション転移 (コイル・グロビュール転移) が起こることと結びついていて、PNIPAM の感熱性の発現機構となっている。コイル・グロビュール転移に関しては光散乱、マイクロカロリーメトリなどにより分子論的なメカニズムが解明されて来ているが、相分離のようなマク

ロな転移現象に関しては分子機構の研究は少ない．最近我々は PNIPAM の場合，水和がコイル・グロビュール転移と同期して協同的に起こるという仮説のもとに理論的に相図を導出し，実験結果と比較検討した(1)（図 1）．

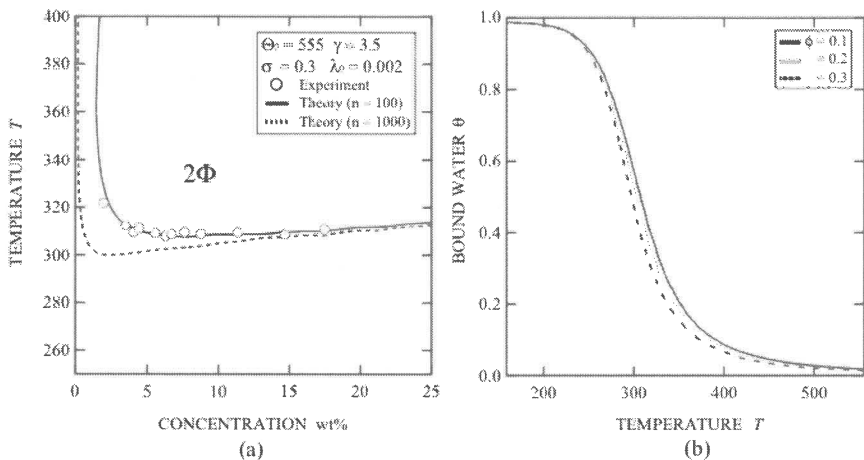
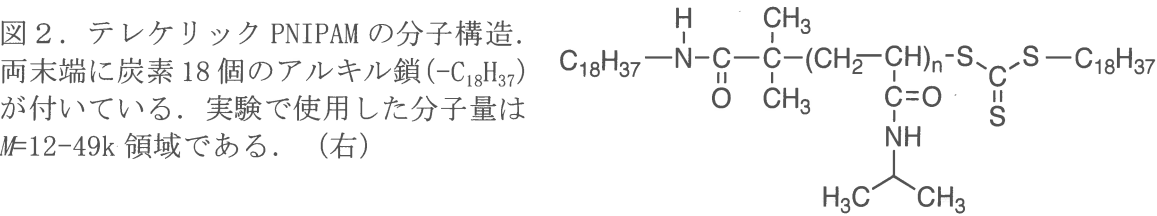


図 1．（右）PNIPAM 水溶液の平坦な LCST 型相分離曲線に関する実験結果と理論計算との比較．（左）PNIPAM の水和曲線（固定濃度での温度変化）の理論計算．

PNIPAM は側鎖に大きな疎水性のプロピル基を有するので，水分子が側鎖の根元付近にあるアミド基に水素結合する時に協同性が現れる．すなわち，1 個の水分子が水和すれば，その場所の疎水基が移動し隣接するアミド基に 2 個目の水が結合し易く，水素結合連鎖が形成される傾向が生じる．逆に，脱水和する場合には水分子がランダムに 1 個ずつ脱離するのではなく，一団となって脱水和するため露出したプロピル基の疎水凝集が急激に進行する（ドミノ効果）．このような連鎖性の水和を表すために，水素結合により隣接した 2 つの水分子間の相互作用のエネルギーを導入し，ランダムコイルを基準に測った水素結合連鎖一つ当たりの統計重率を Zimm-Bragg 型でモデル化し，協同性のパラメータ σ を導入した．隣接分子間に相互作用のない場合 $\sigma=1$ で PEO にみられるランダムな水和に対応し， σ の値が小さくなるほど協同性が増す．

3．協同水和と末端会合の共存

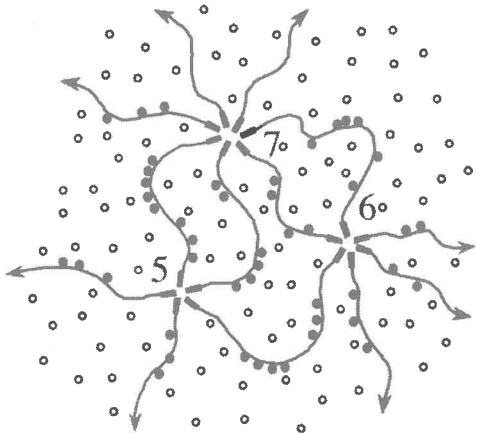
PEO や PNIPAM の両末端を疎水基（アルキル鎖）で修飾した水溶性高分子（テレケリック会合高分子）では，主鎖部分への水和と，末端疎水基の凝集によるミセル形成とが共存もしくは競合する．ミセルは高分子の架橋点となるので疎水凝集によりネットワークが形成される．水和が疎水基の凝集を妨げる場合には，疎水凝集のためには脱水和が必要なので高温でゲル化する．水和と疎水凝集が干渉しない場合には低温



でゲル化する．いずれの場合も高温で相分離する LCST 型相分離現象が見られる．我々は，レオロジー測定，光散乱，中性子散乱等の測定結果を参考にして，テレケリック鎖水溶液の凝集構造や相分離現象，ゾル・ゲル転移について統計力学的理論・シミュ

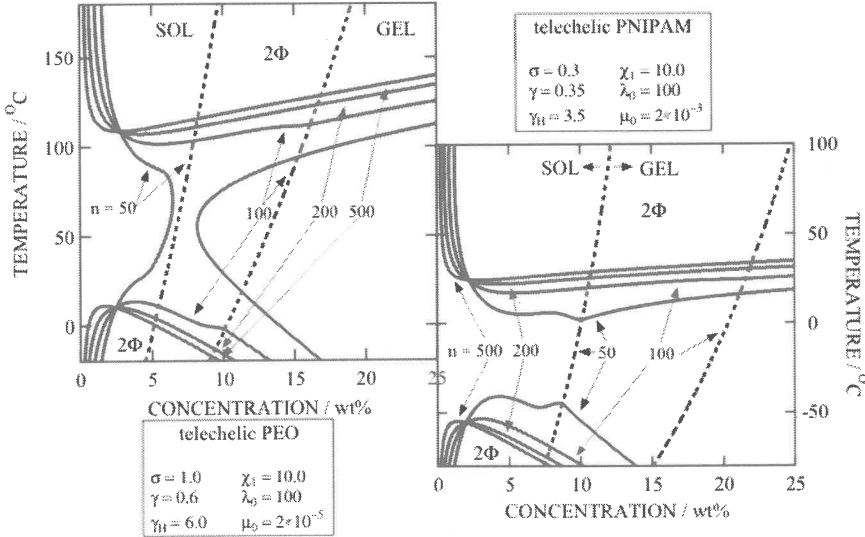
レーションの方法で調べた。その結果、極低濃度で自己ループが凝集した花型のミセル（フラワーミセル）が出現し、濃度増加とともにミセル間を結合するブリッジ鎖が増加し、ある臨界濃度で成長したネットワークが系全体にパーコレートしたゲル構造に至るゾル・ゲル転移点が存在する事が分かった。図2は水和と末端会合（疎水凝集）が共存するテレケリックPNIPAM水溶液の理論モデルである。水和には協同性があり、束縛水の連鎖が形成される。

図3. 水和と末端疎水凝集の共存系. 協同水和による連鎖状の束縛水ならびに末端凝集によるミセル架橋が共存する. ミセルの傍の数字はその会合数を表し、架橋としての多重度に当たる. 実際はミセルを修飾するループ鎖が存在するが、相図の計算にはループの効果は無視した。



昇温により束縛水は一団となって脱水和するので31℃で主鎖のシャープなグロビュール転移が起こる。末端疎水基（ $-C_nH_{2n+1}$ ）は疎水性凝集によりミセルを形成する。ミセルの会合度 k は末端鎖長 n に依存し、 $n=18$ では室温で34程度に見積られている。実際には架橋ミセルはいくつかの単鎖ループにより修飾されているが、本ゲル化理論では単鎖ループの効果は考慮しなかった。この理論モデルにより水和度 θ や連鎖長 ζ 、分子量分布、ゲル化点、スピノダル線等を計算し、実験結果と比較した。図4は高分子の分子量によりLCST相図がどのように変化するか調べた結果で、ランダム水和（左図）と協同水和（右図）の違いが著しい。疎水性の末端会合により平均分子量が増加するため、相分離領域が拡大する（会合誘起相分離）。主鎖がPEOの場合（左図）の曇点曲線の低温側へのシフトについては一挙に100℃程度下がることが観測されている。これに連動して低温側のUCSTスピノダル線が上昇してくるので、両者がちょうど接触するような分子量が存在することが予測される。これは分子量の増加とともに見られたホモポリマーの2重臨界点に対応するものである。また、同一長の末端鎖 $n=12$ に関して異なる分子量の主鎖に対して曇点のシフトを観測すると、低分子量ほど

図4. スピノダル線（実線）とゾル・ゲル転移線（点線）
（左）テレケリックPEO水溶液の相図。低分子量のものは砂時計型相分離領域を示す。（右）テレケリックPNIPAM水溶液の相図。分子量依存性が弱く、平坦な相分離曲線となる。



低温シフト量が大きい、つまり相分離し易いことが知られている．このような分子量に関する逆転現象は、同一の高分子濃度下では低分子量の主鎖ほど末端鎖の数濃度は大きくなるので平均的に大きな会合体を形成するという事で説明できそうである．一方、PNIPAM 水溶液（右図）に関しては、末端疎水化による LCST の低下は 5-10℃程度に留まる(2)． DSC 吸熱ピークの位置は 31℃でホモポリマーと同一なので、コイル・グロビュール転移温度は疎水化により変化しない、即ち末端会合現象により感熱

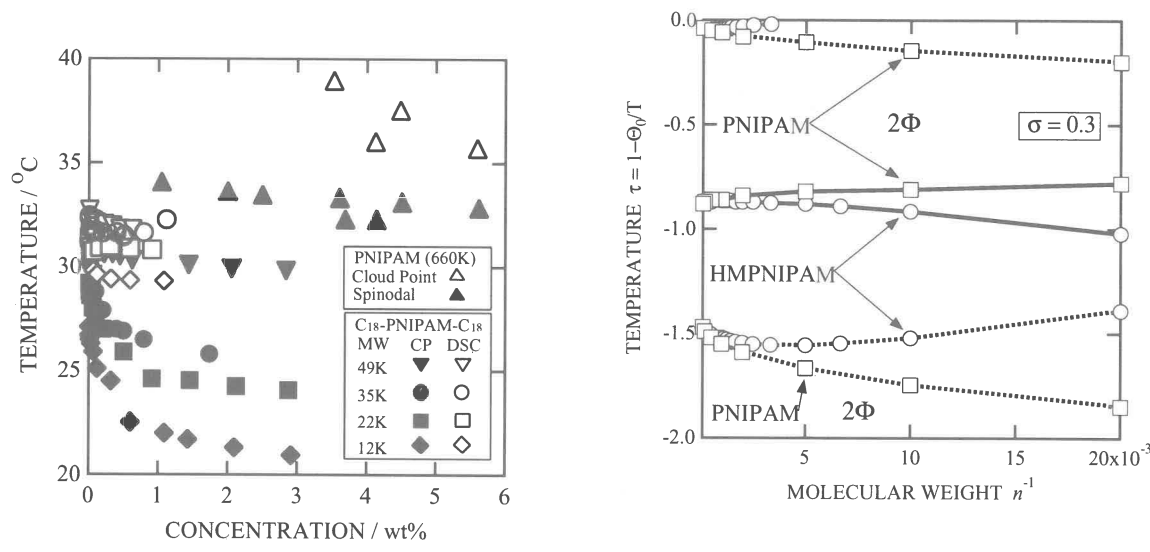


図 5．（左）テレケリック PNIPAM 水溶液の曇点曲線データ．白抜記号は対応する分子量の DSC ピーク温度．曇点の低下は低分子量鎖の方が大きい．（右）LCST（実線）と UCST（破線）の分子量依存性に関する理論計算．PEO とは異なり、二重臨界点は出現しない．

性は影響を受けないことがわかる．この事実は、協同的な脱水和が基本的には単一鎖の分子内現象であることを示している．曇点曲線は数度低下するが、高濃度領域まで平坦であることには変わりない．曇点温度は相分離が開始する温度であるが、実際には種々の要因で直ちに相分離するとは限らない．PNIPAM の場合には昇温による巨視的な相分離は観測されず、花卉部分の凝縮した花型ミセルがさらに会合し、安定な微粒子（メソグロビュール）を形成することが観測されている．メソグロビュールは自由エネルギーの安定な局所極小に対応する準平衡状態であると考えられている．

4．希薄溶液中の会合構造

最近、小泉と元川（原研）はテレケリック PNIPAM 水溶液の（超）小角中性子散乱測定を行って 1 %wt 及び 5 %wt 溶液の 20℃から 40℃に至る温度領域での詳細な散乱プロファイルのデータを得た．我々は、まず希薄領域におけるミセルの形状因子とミセル間の相関を取り入れたモデリングを行い、散乱プロファイルの再現を試みた．脱水和による花型ミセルの花卉部分に対応するコロナの密度変化を考慮すると、30℃以下の低温領域では実験結果を正確に再現することが分かった．現在、準濃厚領域のデータの解析が進行している．

5．準濃厚溶液中のネットワークの流動と単鎖運動モード

疎水性ミセルにより架橋された熱可逆性ゲルでは、架橋点の生成消滅が可能なので体系が巨視的に連結していても内部の鎖の組み替えにより流動性を示す。すなわち、パーコレーション閾値を超えても粘弾性的にはゲルというより緩和時間の長い液体に近いものである。このような架橋の生成・消滅の起こるネットワークについて、我々は組替え模型により理論解析を行ってきた。この理論では体系中にある高分子をブリッジ鎖、ループ鎖、自由末端鎖の3つのカテゴリーに分類し、応力はブリッジ鎖が担うと考える。ネットワークのレオロジー的な性質は架橋点の平均寿命 τ によって特徴づけられる。平均寿命は熱運動による活性化により末端鎖がミセルから離れる過程の他に、ブリッジ鎖の主鎖にそって発生した張力により強制的に引き抜かれる過程がある。同一の張力であってもミセルのサイズや凝集構造によって引き抜きの頻度が異なるので、末端鎖の結合離散過程は末端鎖長と主鎖の性質とのバランスで決まるものと考えられる。そこで、主鎖の非線型伸長（伸長による伸びきり効果）を考慮した末端間距離 r の関数として張力を $f(r)/kT=3r\{1+Ar^2/(1-r^2)\}$ の形で表し、末端鎖の解離確率を $\beta(r)=\beta_0\{1+gf(r)^2\}$ の形に仮定する。 A は非線型性を表す振幅、 β_0 は熱運動による解離確率、 g は鎖の張力と解離確率との結合定数である。

5.1 非アフィン組替えネットワーク

これまでの理論では架橋点の変位はマクロな変形テンソルに比例するというアフィン変形の仮定を用いてきた。しかし、架橋多重度が小さい場合には末端鎖の解離により、架橋点は大きな反跳を受ける。また、主鎖がコンホメーション変化を引き起こす感熱性高分子の場合には、グロビュール転移とともに架橋点の揺動が大きくなる。このような興味深い組替え網目を解析するため、我々は最近架橋ミセルのランダムな運動に注目したランジバン方程式をもとに、アフィン変形の仮定を取り除いた非アフィン組替えネットワークに理論を一般化した。この理論により、架橋点の平均揺動範囲と長時間拡散運動の解析ができるようになった。架橋点の拡散現象は主鎖の運動様式からみると、ネットワークの母体に連結しながら架橋点に末端鎖の結合解離を繰り返して運動するテレケリック鎖特有の新しい運動モード（尺取り運動 Looper Mode）に対応する（図5）。尺取り運動は線形粘弾性は勿論、非線形定常粘度のシックニング現象、スタートアップ流における応力オーバーシュート現象等に影響を及ぼす。例えば図5に示すように複素弾性率のCole-Coleプロットは低振動数領域で半円形から

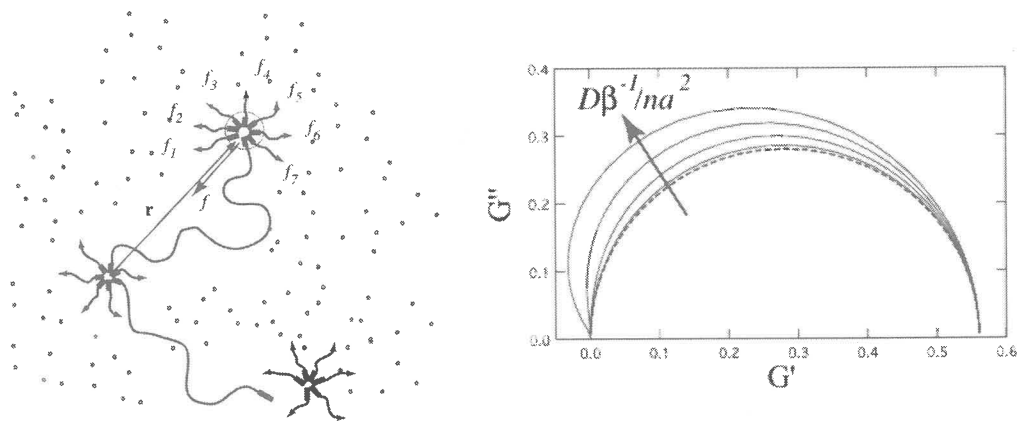


図5. （左）架橋ミセルの拡散と鎖の尺取り運動モード。引抜かれたブリッジ鎖が他のミセルに結合する運動が反復され、ミセルも鎖も拡散する。（右）揺動効果を取り入れた非アフィンネットワークの複素弾性率の Cole-Cole プロット。

はずれ、レムニスケードに近くなる。揺動効果が大きいほどずれは大きいので、測定結果から架橋点の揺動範囲や拡散定数が推測でき、架橋ミセルの多重度に関する情報が得られる。

5.2 鎖伸長の非線型性とシックニング

テレケリック PEO 水溶液では剪断流による粘性の増大現象（シックニング）が観測される。では、感熱性のテレケリック PNIPAM 水溶液ではどうなるだろうか？ この疑問に答えるため、シックニングの判定には非線型粘度の展開式 $\eta(\gamma) = \eta_0 + \{\eta\} \gamma^2 + \dots$ の第一係数 $\{\eta\}$ を組替え網目理論により計算し、その符号を調べる方法を用いた。すなわち、 $\{\eta\} > 0$ の場合にはシックニング、 $\{\eta\} < 0$ の場合にはシニングと判定した。濃度展開のアナロジーからこの係数を非線型固有粘性率とよぶことにする。図 6 にはこの粘度係数を張力の非線型振幅 A の関数としてプロットしてある。結合定数 $g=0$ の場合には張力の強さに関係なく熱運動による崩壊確率のみで決まるので、非線型性ととも $\{\eta\}$ が単調に増大し常にシックニングが起こる。しかし、有限の g 、例えば $g=0.2$ の場合をみると、非線型性の弱い、すなわちガウス鎖に近い主鎖の場合には $\{\eta\}$ は負から正に符号を変えている。これは末端鎖の解離確率 $\beta(r)$ が主鎖の張力と結合している場合、柔らかい鎖ではシニングが起こり、鎖が固くなるとともに末端が抜け易くなりシニングに変わることを意味している。粘度は単位体積中で単位時間に発生する熱量に比例するので、散逸熱量が大きくなるためには剪断流によって十分に鎖が非線型領域まで引き延ばされる必要があり、このためには振幅 A が大きい方が有利である。また、末端鎖が大きな張力に耐えうるだけの持続力がなければならぬので、結合定数 g が大きな値の場合にはシックニングは起こらない。

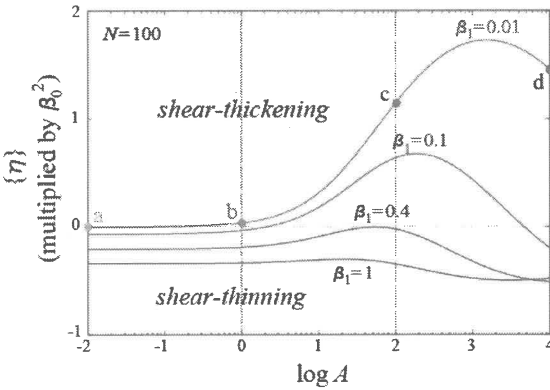


図 6. 粘度の第一係数

6. 結論

水溶性高分子の水和にはランダム水和と（連鎖性）協同水和があり、高分子の感熱性は協同水和に起因する。末端疎水基の会合により相分離が誘起され LCST 型曇点曲線が低温シフトする（水和と会合の競合・共存）。熱可逆性ゾル・ゲル転移はボーズ・アインシュタイン凝縮に類似の 3 次相転移である(5)。組替えネットワーク中では架橋ミセルの揺動が大きく、末端基が解離時間より長時間スケールでは架橋点は拡散する。鎖はマトリックスに結合したまま尺取り運動（ルーパーモード）を行う。剪断によるシックニングは主鎖伸長の非線型性と末端架橋の強度プロファイルの適切な組み合わせにより起こる。

【参考文献】

- (1) Y. Okada and F. Tanaka, *Macromolecules* **38** (2005) 4465.
- (2) P. Kujawa, F. Tanaka and F. M. Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 3048; P. Kujawa, Y. Okada, F. Tanaka and F. M. Winnik, *Macromolecules* **39** (2006) 341.
- (3) Y. Okada, F. Tanaka, P. Kujawa and F. M. Winnik, *J. Chem. Phys.*, to appear (2006)
- (4) F. Tanaka and T. Koga, *Macromolecules* **39** (2006) 5913.
- (5) F. Tanaka, *Phys. Rev. E* **73** (2006) 061405, 1-6.

メゾ相を経由する結晶化による高分子の高次構造制御

金谷利治・西田幸次・松葉豪・小西隆士

Toshiji Kanaya, Koji Nishida, Go Matsuba, Takashi Konishi

京都大学化学研究所 高分子物質科学領域

1. はじめに

溶融体や溶液中でランダムコイル状態にある高分子鎖が何らの過渡的状态も経ずにいきなり秩序立った結晶格子を組むとは考えにくい。そのような過渡的状态は、非晶と結晶との間の何らかの中間状態として存在すると考えられる。実際、我々も梶先生の指導のもと、幾つかの結晶性高分子に対してその結晶化誘導期において溶融状態とは異なる中間構造が走査可能な時間および空間スケールで観測されることを示してきた[1]。

近年、結晶化誘導期としての中間状態の問題にとどまらず、「メゾ相」や「中間状態」そのものを対象とした研究にも興味がそそがれるようになってきた。溶融状態よりも、若干、揺らぎが大きいといった程度の非晶状態に非常に近いものから、欠陥はあるものの事実上、結晶と言ったものまで、完全な非晶と完全な結晶との間にあるものが広義の意味でメゾ相や中間状態として扱われている。

ここで取り上げるメゾ相は両極端に近いものではなく、まさしく中間的な構造を持ち、また、結晶化の過程に過渡的にのみ存在するタイプのものではなく、常温に戻してもメゾ相のまま取り出し得るものである。特に、そういったメゾ相を経由した後に結晶化させることにより、直接溶融状態から結晶化させた場合とは異なる高次構造や物性が得られるものが興味の対象となる。本研究では、メゾ化する高分子として知られているアイソタクチックポリプロピレンを用いて行ったメゾ化機構とメゾ相を経由する結晶化に関する研究結果を報告する。

2. アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相形成機構

2.1 メゾ化機構解明の糸口

アイソタクチックポリプロピレン (iPP) のメゾ相は、溶融状態から結晶化速度が速い温度領域 (80~90℃) を素早く急冷通過させることで得られ、個々の高分子鎖のコンホメーションは結晶中と同じく 3/1 螺旋構造を持ちながら、分子鎖間の縦および横方向の相対的な充填の仕方に関しては結晶とアモルファスとの中間的な構造を持ち広角 X 線回折により 2 つの幅広のピークが観察されることを特徴とする。このような中間的な構造に対して、大別して、液晶 (スメクチック) 的構造であるとする説と不完全な結晶であるとする

る説との二通りの考え方があるが、決着するに至っていなかった。

我々は上述の3/1螺旋構造の形成に直接関係するアイソタクチックポリプロピレン (iPP) の立体規則性を変化させてメゾ相の形成能を調べればメゾ相の構造と形成機構に関する重要な手がかりが得られると、考えた。すなわち、仮に、iPP のメゾ相が結晶の不完全性に関係するならば、立体規則性の低下はメゾ相の形成を促進するものと考えられる。一方、iPP のメゾ相を液晶的なものと仮定するならば、その形成には棒状のメソゲンとして機能する構造が不可欠となる。規則正しい螺旋構造はメソゲンとしての機能を持ち得るが、それには高分子鎖が高い立体規則性を有することが前提となる。そこで、タクチシチーの異なるポリプロピレンに対して、通常、メゾ相が得られる熔融状態から 0 °C への急冷を行い、得られた試料に対してメゾ相の分率を広角 X 線回折により評価し、タクチシチーの違いによるメゾ相形成能の比較を行った。また、液晶化を仮定した際に必要となる規則的な螺旋構造の長さを理論的に計算し、そこから iPP のメゾ化に要するタクチシチーに関する必要条件を予測した。メゾ相の関与する材料設計への指針になれば幸いである。

2.2 試料と試料に与えた熱履歴

タクチシチーの異なる 2 種類のアイソタクチックポリプロピレンおよびアタクチックポリプロピレンを用いた。タクチシチーの高い方の試料としては、三井化学から提供されたメソペンタッド値 (*mmmm*) が 0.982、重量平均分子量 $M_w = 208,000$ 、分子量分布 $M_w / M_n = 5.47$ のアイソタクチックポリプロピレン (以下 iPP-HT と呼ぶ) を用いた。タクチシチーの低い方の試料としては、出光興産から提供されたメソペンタッド値 (*mmmm*) が 0.482、重量平均分子量 $M_w = 222,000$ 、分子量分布 $M_w / M_n = 1.86$ のアイソタクチックポリプロピレン (以下 iPP-LT と呼ぶ) を用いた。アタクチックポリプロピレンとしては、H. W. Spiess らから提供されたメソテトラッド値 (*mmm*) が 0.125、重量平均分子量 $M_w = 118,000$ 、分子量分布 $M_w / M_n = 1.27$ のポリプロピレン (以下 aPP と呼ぶ) を用いた。

比較対照用の結晶化試料として、iPP-HT を 220 °C で 5 分間熔融した後、130 °C で 1 時間結晶化させ、室温にもどしたものをサンプル A とした。また、同一の熱履歴による各試料のメゾ化率を比較するために iPP-HT、iPP-LT、aPP の各試料を 220 °C で 5 分間熔融した後、0 °C の氷水で急冷したものをそれぞれ、サンプル B、サンプル C、サンプル D とした。なお、急冷は、通常アイソタクチックポリプロピレンがメゾ化するとされる秒速 80 °C 以上の冷却速度でおこなった。

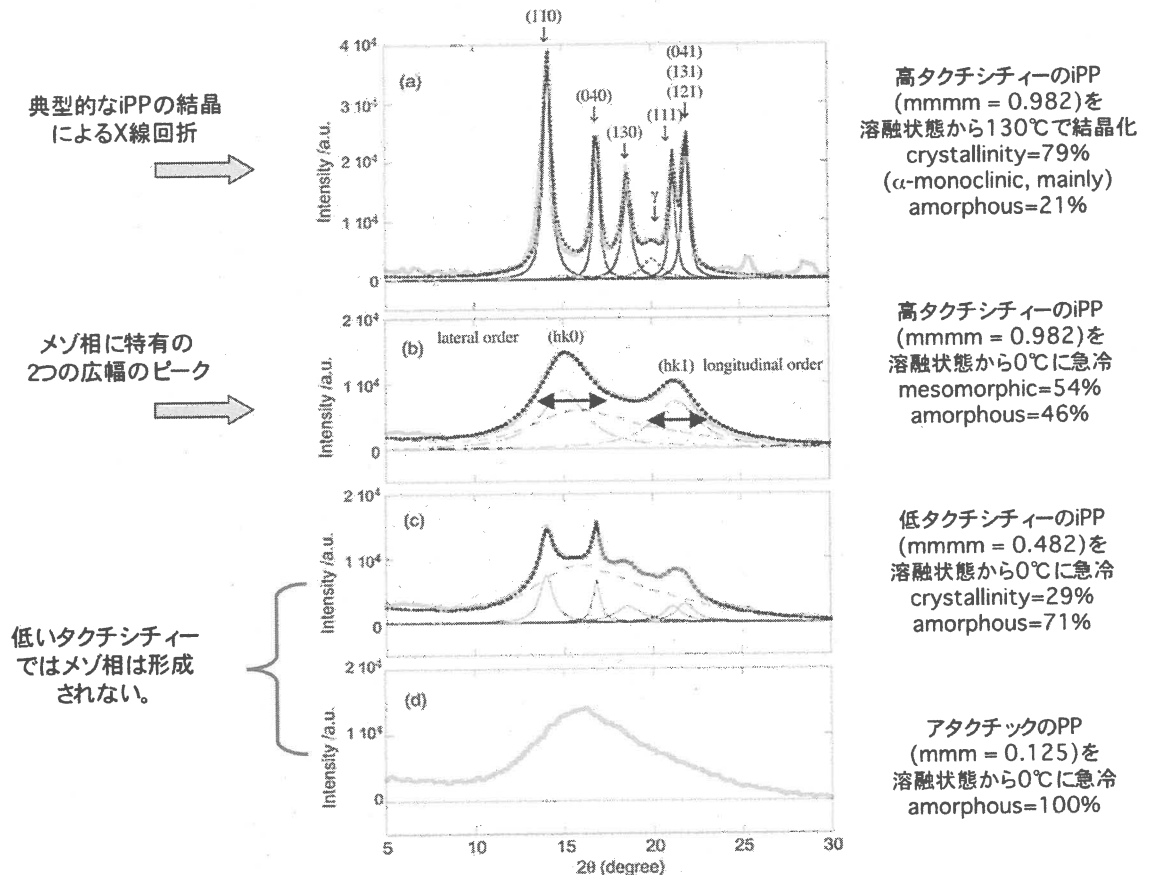


図 1. 広角 X 線回折により得られたタクチシティーの異なるポリプロピレンに対するメゾ相形成能の比較

2.3 広角 X 線回折 (WAXD)

図 1 の (a) ~ (d) には、それぞれ、サンプル A ~ サンプル D による実測の広角 X 線回折を太い灰色線で示す。サンプル A では、 α 型の結晶による鋭いブラッグピークが散乱角 $2\theta = 14.1$ 、 16.9 、 18.6 、 21.6 、および、 21.9° 付近に観察されることがわかる。なお、 γ 型の結晶によるブラッグピークのほとんどが α 型の結晶によるブラッグピークと非常に類似した位置に現れることが知られているが、 γ 型のみに特異的に現れる $2\theta = 20^\circ$ 付近のピークも観察されることがからサンプル A には α 型の結晶とともに γ 型の結晶も混在していることがわかる。サンプル B では、ポリプロピレンのメゾ相の周知の特徴である二つのブロードなピークが $2\theta = 15$ 、および、 21° 付近に観察される。サンプル C では、アモルファス成分のベース上に、 α 型の結晶と微量の γ 型の結晶によるブラッグピークが観察されるが、メゾ相は含まれていない。サンプル D では、 $2\theta = 16^\circ$ 付近にアモルファス成分由来のブロードなハローが観察されるのみである。

図 1 には太い灰色線で示した実測の広角 X 線回折とともに、全回折強度を

α 型結晶、 γ 型結晶、メゾ相、アモルファスの各成分へ分離したものを細線（ α 型は実線、 γ 型は点線、メゾ相は一点鎖線、アモルファスは破線）で示している。分離した各成分を足し合わせたものを太い点線で示してあるが、実測値（太い灰色線）を良く再現しており、成分分離は妥当なものと考えられる。成分分離した結果から、サンプル A の結晶化度は 79 %であり、うち 54 %が α 型であり 26 %が γ 型であった。残りの 21 %がアモルファスである。サンプル B のメゾ相分率は 54 %であり、残りの 46 %はアモルファスであった。サンプル C の結晶化度は 29 %であり、残りの 71 %がアモルファスである。サンプル D はアモルファスが 100 %であった。

注目すべき点は、iPP-HT を素材としたサンプル B では急冷により結晶化は起こさずメゾ化した、iPP-LT を素材としたサンプル C では同じ急冷によりメゾ化はせずむしろ結晶化したことである。通常、結晶性高分子の結晶化度は同じ熱処理を行った場合にタクチシティーが高い方が高い結晶化度を示す。しかし、今回の急冷条件では、結晶化に関しては逆の結果になっている。一方、メゾ化に関してはタクチシティーが高い方が有利という結果である。iPP のメゾ相を「不完全な結晶」とする説では、この結果を合理的に説明することができない。すなわち、メゾ化には結晶化に求められるよりもより高いタクチシティーが必要ということになる。メゾ化に必要なタクチシティーの敷居値に関しては、次節で理論的に考察する。

2.4 メゾ相形成に必要なタクチシティーの敷居値

途切れのない 3/1 螺旋セグメントを棒状のメソゲンと仮定し、そういった 3/1 螺旋セグメントの集合が液晶化するのに必要な最小限の長さ（臨界長）を土井らの液晶化理論をもとに導く。この液晶化理論によると、直径が b で長さが L の棒状粒子の集合が式(1)で示す臨界濃度 ν^* に達したときに排除体積効果によりアイソトロピック-ネマチック (I - N) 転移を起こす。

$$\nu^* = 4.19 / (bL^2) \quad (1)$$

梶らは、高分子中の螺旋セグメント濃度 ν を式(2)のように置くことにより、液晶化理論を高分子の結晶化誘導期における平行配向化に応用した[1]。

$$\nu = \rho N_A / [(L / l_0) M_0] \quad (2)$$

ここで、 ρ 、 N_A 、 L 、 l_0 、および、 M_0 は、高分子の密度、アボガドロ数、平均の螺旋セグメント長、1 モノマー分の長さを螺旋軸に投影した長さ、および、モノマー分子量を表す。式(1)、および、(2)から (I - N) 転移を起こす臨

界の螺旋セグメント長 L_c が式(3)のように導かれる。

$$L_c = 4.19M_0 / (bl_0\rho N_A) \quad (3)$$

アイソタクチックポリプロピレンの場合、 M_0 、 b 、 l_0 、および、 ρ に対する具体的数値は、42 g/mol、6.65 Å、2.17 Å、および、0.85 g/cm³ となる。これらの値を式(3)に代入することにより、臨界の螺旋セグメント長 L_c の値として、23.8 Å を得る。この螺旋セグメント長を構成するモノマーの数は、10.96、すなわち、約 11 個であり、これが途切れのないアイソタクチック連鎖を構成するモノマー数 $\langle n \rangle_{iso}$ として最小限必要な値である。

また、途切れのないアイソタクチック連鎖に含まれるモノマー数の平均値 $\langle n \rangle_{iso}$ とアイソタクチック結合の確率 p には、式(4)のような単純な関係がある[2]。

$$\langle n \rangle_{iso} = (1 - p)^{-1} \quad (4)$$

式(4)に $\langle n \rangle_{iso}$ として 10.96 個を代入すると p の値として 0.908 が得られるが、これがメゾ相形成に必要なポリプロピレンのアイソタクチック結合の臨界値 p^* である。メソペンタッドとしての臨界値 ($mmmm^*$) としては、0.680 となる。少なくともこのような化学的一次構造の条件を満たした iPP を熔融状態から結晶化速度が速い温度領域を素早く急冷通過することによりメゾ化させることが可能となる[2]。

3. アイソタクチックポリプロピレンのメゾ相からの結晶化

3.1 メゾ相の高い(準)安定性

我々は、2.4で述べたように、メゾ相は冷却によって発生頻度を増す棒状の3/1螺旋構造がもたらす排除体積効果を平行配向化により回避するような機構で形成するものと考えている。iPPのメゾ化が結晶化誘導期の場合と大きく異なる点は、結晶化誘導期では平行配向化が次のステップである結晶化をアシストしていたのに対して、iPPのメゾ相では平行配向化がむしろ(少なくとも常温では)結晶化を阻害していることである。iPPの場合であっても、融点以下の温度において最安定構造は何であるかという問に対しては、やはり「結晶」であるというのが答えであると考えられるので、配向構造を取りながらなぜ結晶に至らないのかという疑問が生じる。iPPの結晶のパッキングには、3/1螺旋が寄り集まるだけではなく、隣り合った螺旋の相対的な並進配置に加えて、螺旋の上下の向きの相対関係までもが満たされなければ結晶化に至らない。より秩序の高い構造形成にはメチル基の突き出し方まで

もが問題となる。その点、液晶的な構造の形成までだけならば、棒状と見なせるセグメントの中身の詳細（螺旋の向きやメチル基の突き出し方）を無視して、螺旋の長さや密度だけが条件を満たせば良いことになる。螺旋形成には、低温への冷却が必要であり、その冷却過程で液晶化の条件は満たされるが、上述の螺旋の相対的秩序に関してはランダムであり、むしろ結晶化しづらい状態で固化してしまうことになる。すなわち、iPP のメゾ相は、螺旋形成に対して都合の良い急冷と、その温度域での結晶成長速度の低さにより偶然に窓を明けたカイネティックパスにより形成したものであると考えられる。

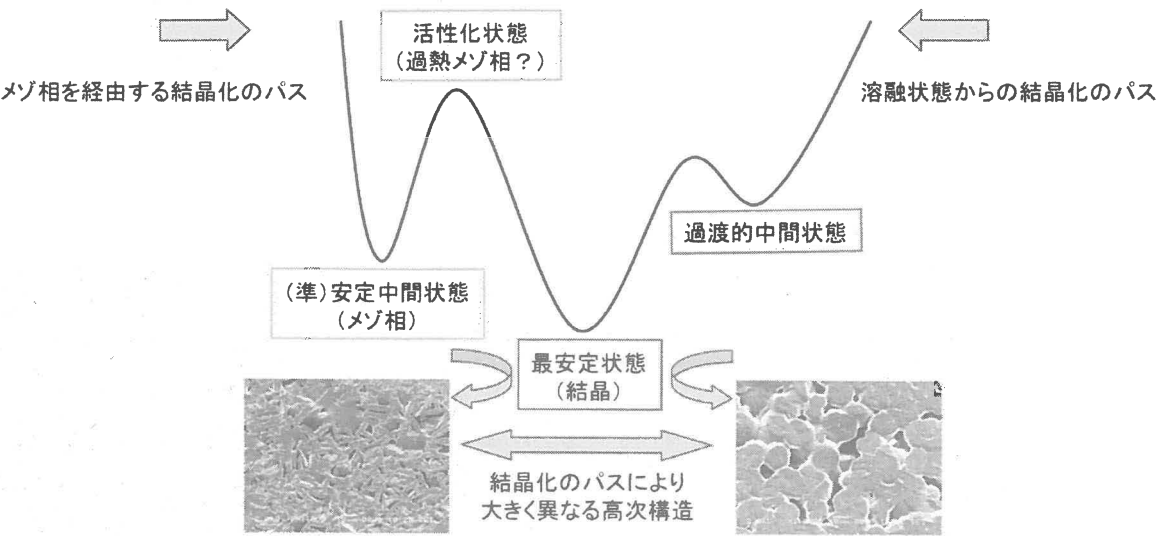


図 2. メゾ相を経由する結晶化の模式図

こうして、一旦出来上がったメゾ相から結晶化するには、螺旋の上下反転、巻き直し、あるいは、並進移動等が必須となる。いずれの場合にせよ大きなポテンシャル障壁となる活性化状態（図 2 参照）を超えなければならないと考えられる。これが、iPP のメゾ相の高い（準）安定性の理由と考えられる。実際、iPP を直接熔融状態から結晶化速度が速い温度領域（80～90℃）で結晶化させる様子を光学顕微鏡で観察すると 1 秒程度で試料全体が球晶でうめつくされるのに対して、前もってメゾ化させた iPP フィルムを同じ温度域にさらしても球晶成長などの変化を観察することができない。そこで、本節では、前もってメゾ化させた iPP を室温から徐々に加熱する過程でメゾ相からどのように結晶化するのか、また、メゾ相が何度で融解するのかを広角 X 線回折で調べた。なお、試料には 2.2 に記載したものと同一メソペンタッド値 (mmmm) が 0.982 のアイソタクチックポリプロピレン (iPP-HT) を用いた。

3.2 加熱にともなうメゾ相と結晶相の変化

図3は、溶融状態からの急冷により前もってメゾ化させておいた iPP を室温から順次、各測定温度で 10 分間ずつ X 線の広角回折を行いながら階段状に昇温した際に得られた非晶相、結晶相、メゾ相の各分率を示したものである[3]。

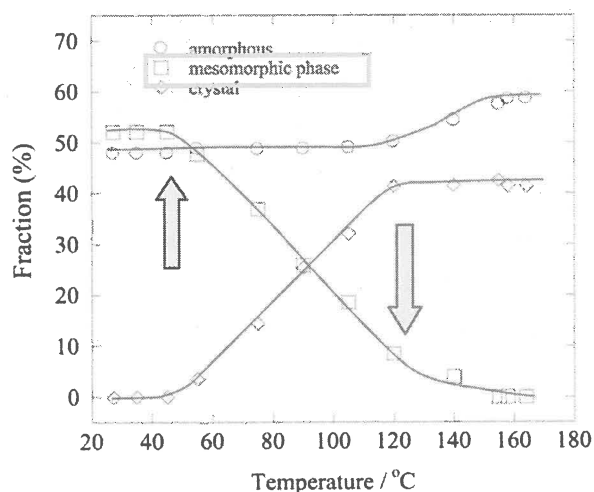


図3. メゾ相を徐々に（約 1°C/min）加熱した際のメゾ相と結晶相の分率の変化

この昇温条件において、メゾ相が減り始め、結晶相が増加し始める温度が約 45 °Cであることが分かる。この結晶化が可能となる温度がメゾ相の融解温度であるのか、ガラス転移温度であるのかは議論の別れるところである。その後、結晶相は増え続けるがその増加は 120 °C 付近でレベルオフすることが分かる。一方、メゾ相の大半は、120 °C 付近までに消費されて、その分は結晶相へ移ったと考えられるが、120 °C を超えても若干の減少傾向を示しており、メゾ相がほぼ無くなったと言える温度は 160 °C 付近である。120 °C 以上でのメゾ相の減少分は非晶相へ移っていることから、このあたりが事実上のメゾ相の融点と言えそうである。なお、溶融状態から直接結晶化させた場合には、図 1 (a) で示したように α 型に加えて γ 型が混入し易いが、このようなメゾ相からの昇温過程で得られた結晶は、 γ 型を含まない純度の高い α 型であった[3]。このことは、メゾ相を経由する結晶化により何らかの高次構造の変化が起こりえることを示唆している。

3.3 メゾ相を経由するアイソタクチックポリプロピレンの結晶化

ここに示した階段状の緩慢な昇温でさえ 120 °C を超えても若干のメゾ相が残っている事実からもメゾ相の（準）安定性の高さをうかがい知ることができる。そこで、120 °C を超える温度まで結晶化が起るよりも速く昇温すれ

ば、高温でありながらよりメゾ相分率の高い状態を短時間なら実現できるのではなかろうか。図4における $T_{m\alpha}$ は、結晶化が可能となる温度（約 45℃）である。また、 T_{sh} は、事実上のメゾ相の融点と考えられる温度以上の仮想的な過熱温度を示している。もちろん、そのような過熱状態の寿命は長くなく、容易に溶融すると考えられる。そこで、「過熱メゾ相」を経由した効果が消えないうちに結晶化を促進させる温度 T_x へ冷却するというのが、メゾ相を経由する結晶化のシナリオである。図2左側からのような過程を経て結晶化させることにより、純度の高い α 型の結晶分率で、モルホロジー的にも球晶とは、全く異なる針状ないしは笹の葉状の結晶粒[4]が得られている（図2下の電顕写真参照）ということからも「過熱メゾ相」の存在に希望を持ちたくなる。ある種のメルトメモリー効果とも言えるかもしれないが、一般にメルトメモリー効果と言われるものは、元がメゾではなく結晶であり、見かけ上融解した元の結晶の痕跡から再結晶化するものであり、区別して考えたい。

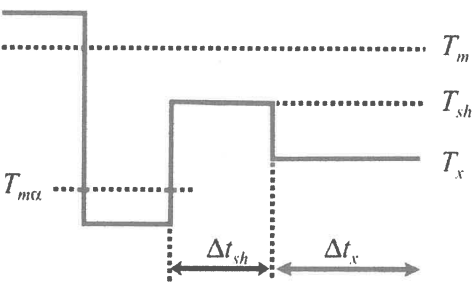


図4. メゾ相の過熱状態（ T_{sh} ）を経由する結晶化の温度履歴

文 献

[1] Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Matsuba G, Konishi T, Imai M, Spinodal Crystallization of Polymers: Crystallization from the Unstable Melt, *Adv. Polym. Sci.* **191**, 187-240 (2005).

[2] Konishi T, Nishida K, Kanaya T, Kaji K, Effect of Isotacticity on Formation of Mesomorphic Phase of Isotactic Polypropylene, *Macromolecules* **38**, 8749-8754 (2005).

[3] Konishi T, Nishida K, Kanaya T, Crystallization of Isotactic Polypropylene from Prequenched Mesomorphic Phase, *Macromolecules* **39**, 8035-8040 (2006).

[4] Nishida K, Konishi T, Kanaya T, Kaji K, Novel Morphology of Isotactic Polypropylene Crystal Generated by a Rapid Temperature Jump Method, *Polymer* **45**, 1433-1437 (2004).

がん光線力学療法のための水溶性高分子修飾フラーレンの合成

田畑泰彦 劉 健 山本雅哉

Yasuhiko Tabata, Jian Liu, and Masaya Yamamoto

京都大学再生医科学研究所 生体材料分野

1. はじめに

近年、抗がん剤がもつ重篤な副作用の問題を解決する新しいがん治療法の一つとして、光増感剤の生物作用を利用したがんの光線力学療法 (Photodynamic therapy: PDT) についての研究開発が行われている^{1, 2)}。PDT は、生体に投与した光増感剤をがん組織へ集積させた後、光を照射することによって、選択的にがん組織のみを破壊する治療法である。すなわち、がん組織において局所的に光増感剤を励起することによって、生体内の溶存酸素 ($^3\text{O}_2$) から一重項酸素 ($^1\text{O}_2^*$) などの活性酸素が産生され、がん組織を破壊する。このように、PDT はがん組織に対する局所治療であり、外科治療、放射線治療、ならびに抗がん剤治療などと比べると、副作用も少なく、かつ低侵襲の治療法である。

これまでに臨床応用されている PDT 光増感剤は、主として、ヘマトポルフィリンなどのポリフィリン誘導体である。しかしながら、これらの薬剤は、活性酸素産生能が低く、正常組織に対してダメージを与える可能性がある高エネルギーのエキシマー・ダイ・レーザー照射が必要である³⁾。さらに、これらの薬剤は、がん組織へのターゲティング能も低く、皮膚の光過敏症などの副作用が問題である⁴⁾。また、現状の PDT は光が到達することのできる体表面のがん治療に限られていることも問題の一つである。これらの問題を解決し、PDT の治療効果を向上させるためには、高い活性酸素産生能ならびにがん組織へターゲティング能をもつ光増感剤の研究開発が急務である。加えて、体の深部にまで到達することができる、光増感剤に対する新しい励起法の開発も必要となる。

本研究では、高い活性酸素産生能をもつ光増感剤として、可視光照射によりほぼ定量的な量子収率で光励起され、かつ生理条件下で活性酸素を発生することが知られているフラーレンを用いた^{5, 6)}。フラーレンとは炭素クラスターの総称であり、その代表的なものに C_{60} が知られている⁷⁾。しかしながら、フラーレンは水不溶性であり、フラーレンを生体に投与する場合、その水可溶化が必要不可欠である。これまでに、ポリビニルピロリドンなどの界面活性剤を用いた水に安定なフラーレン分散系⁸⁾、あるいは親水性の官能基を導入したフラーレン誘導体などの水可溶化フラーレンを用

いて、さまざまな生物作用が報告されている⁹⁻¹⁴⁾。しかしながら、がん組織へのターゲティングは、薬物の分子サイズが重要であることが報告され^{15, 16)}、フラーレンを単に低分子化合物で水可溶化するだけでは、がん組織への効率のよいターゲティングは望めない。そこで本研究では、種々の水溶性高分子を修飾することによりがん組織ならびに特定臓器へのターゲティング能をもつ水可溶化 C₆₀ を作製した。また、体の深部まで到達できる新しい励起法として、超音波照射による発光(ソノルミネッセンス)を利用した PDT について検討した。一方、光増感剤の体内動態は経時的に変化するため、光増感剤ががん組織に集積している最適な治療タイミングで光照射を行う必要がある。本研究では、治療タイミングを最適化するために、リアルタイムイメージング技術として、Magnetic Resonance Imaging (MRI)による可視化が可能な C₆₀ 誘導体を用いた新しい PDT の方法論についても検討した。

2. ポリエチレングリコール修飾 C₆₀ の抗がん活性

水不溶性である C₆₀ を水可溶化するために、両親媒性高分子であるポリエチレングリコール (PEG) を用いて、C₆₀ の水可溶化とその PDT 効果について検討した。

Table 1. Characterization of C₆₀-PEG conjugates prepared by different types of PEG

Agent	Chemical structure	Weight-average molecular weight of PEG	Weight-average molecular weight of C ₆₀ -PEG ^a	Apparent molecular diameter (nm) ^b
C ₆₀ -MEPA20	C ₆₀ -NH-(CH ₂ CH ₂ O) _n -CH ₃	2,000	11,000	16.3 ± 2.6
C ₆₀ -MEPA50	C ₆₀ -NH-(CH ₂ CH ₂ O) _n -CH ₃	5,000	24,000	30.4 ± 4.2
C ₆₀ -MEPA120	C ₆₀ -NH-(CH ₂ CH ₂ O) _n -CH ₃	12,000	53,000	38.7 ± 3.2
C ₆₀ -AMPA50	C ₆₀ -NH-(CH ₂ CH ₂ O) _n -NH ₂	5,000	23,000	28.3 ± 4.9
C ₆₀ -HOPA50	C ₆₀ -NH-(CH ₂ CH ₂ O) _n -OH	5,000	22,000	29.8 ± 4.5
C ₆₀ -CAPA50	C ₆₀ -NH-(CH ₂ CH ₂ O) _n -COOH	5,000	22,000	31.2 ± 5.3

a) Measured by HPLC based on the calibration curve of standard PEG samples.
b) Measured by DLS.

異なる末端基と分子量とをもつ PEG と C₆₀ とをベンゼン溶液中にて、室温、光照射下 (白色光、60W) で反応させた (Table 1)。反応終了後、ベンゼン溶液に蒸留水を加えて、水可溶化した C₆₀-PEG を水相へ抽出し、種々の水可溶化フラーレン (C₆₀-PEG) を作製した。得られた C₆₀-PEG の PEG 鎖導入率およびその分子サイズをサイズ排除

クロマトグラフィーならびに動的光散乱測定により算出し、それらの性質に与える PEG 導入反応の条件および PEG の分子量ならびに末端官能基の影響について検討した (Table 1)。その結果、C₆₀ への PEG の導入反応は光照射した場合にのみ進行し、各反応時間における C₆₀ の水可溶化率は、用いた PEG の種類には依存せず、仕込み濃度のみに依存した (Figure 1)。

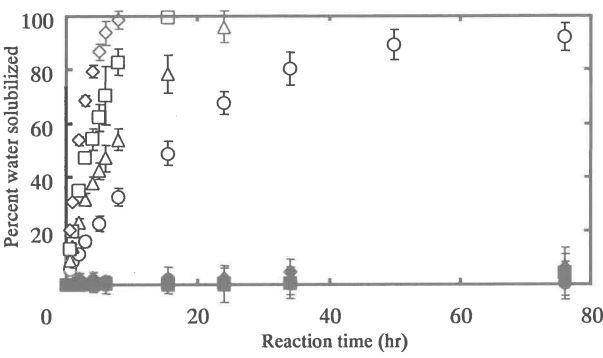


Figure 1. Time course of MEPA50 coupling reaction to C₆₀ under the light (white marks) and dark conditions (closed marks). The concentration of C₆₀ is 1 mM and the concentration of MEPA50 is 5 (○ and ●), 10 (△ and ▲), 20 (□ and ■), and 50 mM (◇ and ◆), respectively.

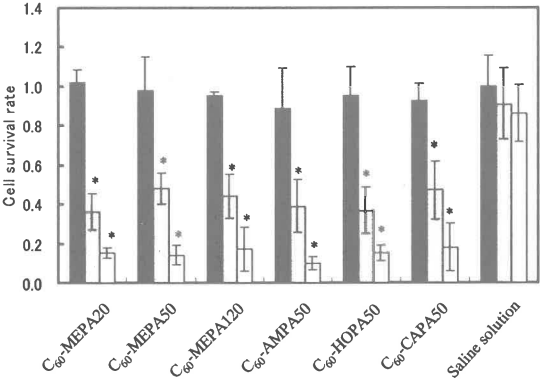


Figure 2. The cell survival rate 3 days after culturing in the presence of different C₆₀-PEG conjugates in dark (black bars), or with light irradiation for 20 (gray bars), and 40 min (white bars). The C₆₀ concentration is 3.44 μg/ml. *, p<0.05: significance against the number ratio of cells cultured in dark at the same conjugate.

得られた C₆₀-PEG の in vitro 殺細胞効果を、Meth AR1 細胞に与える増殖抑制から評価した。C₆₀-PEG を含む培地中に Meth AR1 細胞を懸濁させ、光照射後、3 日間培養することにより、細胞増殖抑制率を算出した。いずれの C₆₀-PEG においても、光照射による in vitro 殺細胞効果が見られたが、そのレベルについてはサンプル間での有意差は認められなかった (Figure 2)。

次に、皮下に Meth AR1 を接種することにより作製した担がんマウスの尾静脈から C₆₀-PEG 水溶液を投与した。投与 6 時間後、がん組織に対して体外から光照射 (波長: 400~505nm、出力: 72.5mW/cm²) した。光照射後、がん組織のサイズを経時的に測定することによって、C₆₀-PEG の抗がん活性を評価した。また、放射ラベル化した C₆₀-PEG を担がんマウスへ尾静脈投与することによって、C₆₀-PEG のがん組織へのターゲティング能を調べた。その結果、PEG の分子量と末端構造が C₆₀-PEG のがん組織への集積率に大きく影響を与えた (Figure 3)。さらに、Figure 4 に示すように、C₆₀-PEG のがん組織への集積と同様に、PDT による抗がん活性に対しても PEG の分子量と末端構造が影響をおよぼすことがわかった。すなわち、末端基がメトキシ基である C₆₀-PEG を用いた場合、分子量の最も大きい C₆₀-MEPA120 が最も高い抗がん効果を示した。一方、同じ分子量の PEG を用いた場合には、末端基がアミノ基の C₆₀-AMPA50 の抗がん効果は、他の末端基の C₆₀-PEG と比較して低下した。以上のように、C₆₀-PEG の in vitro 殺細胞効果は PEG の種類に依存しないこと、しかしながら、in vivo 抗がん

効果は PEG の種類に大きく影響され、がん組織への集積率の高い C₆₀-PEG ほど高い抗がん効果を示すことがわかった。すなわち、末端基が同じメトキシ基である場合、分子量のより大きい C₆₀-PEG は血中の安定性が高く、また、EPR 効果（Enhanced Permeability and Retention Effect）¹⁷⁾によって、よりがん組織へ集積しやすいと考えられる。一方、分子量が同じ PEG の場合、アミノ基末端の C₆₀-AMPA50 は血中のタンパク質と相互作用することによって分子サイズが変化し（データ省略）、がん組織に到達しにくくなると考えられる。このことは、がん組織へのターゲティング能が C₆₀-PEG の in vivo における PDT 効果の増強に必要不可欠であることを示している。

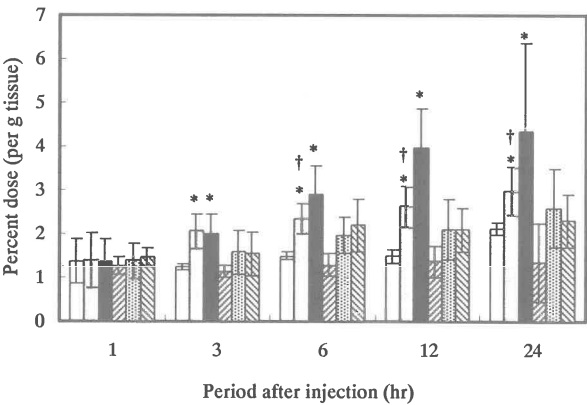


Figure 3. Time course of radioactivity accumulation in the tumor tissue of tumor-bearing mice after intravenous injection of ¹²⁵I-labeled C₆₀-PEG conjugates: C₆₀-MEPA20 (□), C₆₀-MEPA50 (◻), C₆₀-MEPA120 (■), C₆₀-AMPA50 (▨), C₆₀-HOPA50 (▩), and C₆₀-CAPA50 conjugates (▤). *, p<0.05: significance against the percent dose of mice injected with C₆₀-MEPA20 at the corresponding time period. †, p<0.05: significance against the percent dose mice injected with C₆₀-AMPA50 at the corresponding time period.

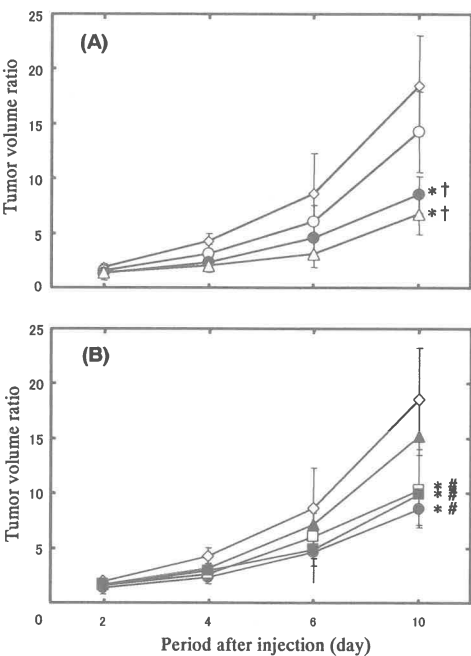


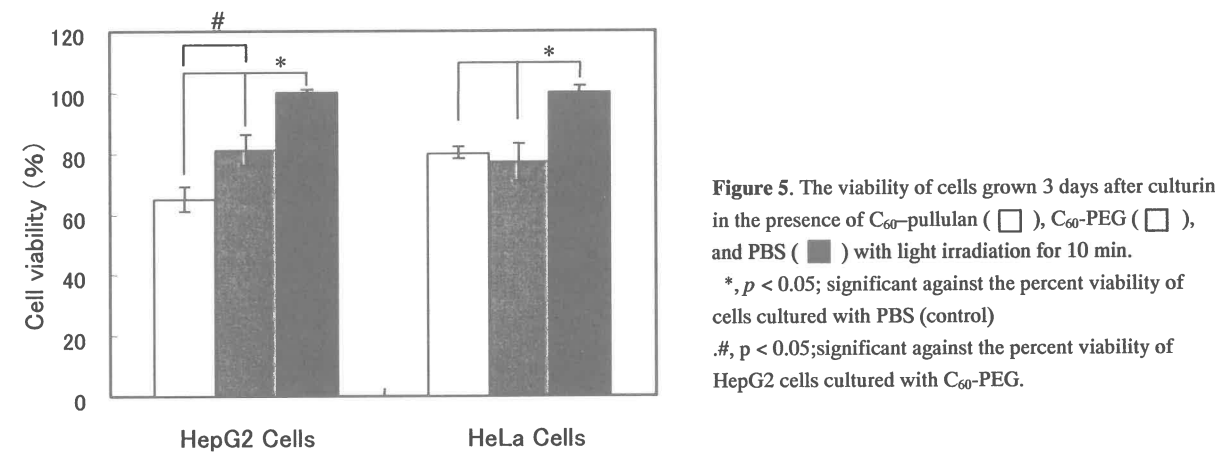
Figure 4. Photodynamic effect on the Meth AR1 tumor-bearing mice after intravenous injection of different C₆₀-PEG conjugates: C₆₀-MEPA20 (○), C₆₀-MEPA50 (●), C₆₀-MEPA120 (△), C₆₀-AMPA50 (▲), C₆₀-HOPA50 (◻), and C₆₀-CAPA50 conjugates (■) or absence of every conjugate (◇). *, p<0.05: significance against the tumor size ratio of mice injected with saline at the corresponding time period. †, p<0.05: significance against the tumor size ratio of mice injected with C₆₀-MEPA20 at the corresponding time period. ‡, p<0.05: significance against the tumor size ratio of mice injected with C₆₀-AMPA50 at the corresponding time period.

3. 水溶性多糖修飾フラーレン

がんの PDT 効果を高めるためには、量子収率の高い光増感剤を開発することに加えて、光増感剤のがん組織へのターゲティング技術が必要不可欠である。PEG の化学修飾により水可溶化した C₆₀ は、その分子サイズに依存した EPR 効果によって、受動的にがん組織へターゲティングされた。しかしながら、より効率よく、特異的にがん組織へ集積させるためには、能動的なターゲティング技術が必要である。そこで、C₆₀ を能動的にターゲティングさせるための技術の一つとして、肝臓へのターゲティング

能をもつ C₆₀ 誘導体についての効果を以下に述べる。本実験では、C₆₀ を修飾する高分子として、肝実質細胞表面に存在するアシアロ糖タンパク質レセプターを介して、特異的に肝臓へターゲティングが可能な水溶性多糖であるプルランを用いた。プルランを化学導入した多糖修飾 C₆₀ 誘導体を作製し、肝がん細胞を用いたプルラン修飾 C₆₀ 誘導体の抗がん活性を評価した。加えて、体の深部の臓器に対する光照射法として、超音波を利用したソノルミネッセンスを利用した PDT について検討した。

重量平均分子量が約 6,000 のプルランを 0.1M 炭酸緩衝液 (pH 9.7) 中で、シアノ水素化ホウ素ナトリウムの存在下、過剰量のエチレンジアミンと 3 日間、室温で反応させることによって、多糖の還元末端にアミノ基を導入した。得られた反応液を蒸留水に対して透析後、凍結乾燥することにより、アミノ基導入プルランを得た。得られたアミノ基導入プルランと C₆₀ とをベンゼン中、室温で 24 時間反応後、水可溶性の C₆₀ 誘導体を蒸留水で抽出することによって、プルラン修飾 C₆₀ 誘導体を得た。得られたプルラン修飾 C₆₀ 誘導体は水可溶性であり、水溶性多糖を化学導入することによって、C₆₀ を水可溶化することができた。



次に、得られたプルラン修飾 C₆₀ 誘導体の超音波照射による in vitro 殺細胞効果を評価した。用いた細胞は、プルランを特異的に認識するアシアロ糖タンパク質レセプターをもつヒト肝がん由来の肝細胞株 (HepG2 細胞) である。また、培養液にアシアロ糖タンパク質レセプターの阻害剤の一つであるアシアロフェツインを添加することにより、プルラン修飾 C₆₀ の殺細胞効果に与える HepG2 細胞の糖認識の影響について検討した。コントロールとして、レセプター認識能をもっていない C₆₀-PEG を用いて、同様の実験を行った。アシアロ糖タンパク質レセプターをもたないヒト子宮頸部がん細胞 (HeLa 細胞) に対しては、プルラン修飾 C₆₀ 誘導体は、C₆₀-PEG と同程度の殺細胞効果を示した (Figure 5)。ところが、プルラン修飾 C₆₀ 誘導体の HepG2 細胞に対する殺細胞効果は、C₆₀-PEG に比較して、有意に高いことがわかった (Figure 5)。また、この殺細胞効果は、アシアロフェツインの添加により低下した (Figure 6)。これらの結果は、レセプターを介して、肝細胞特異的に C₆₀ 誘導体が認識されることによって、

C₆₀ 誘導体の殺細胞効果が肝細胞特異的に増強されたことを示している。また、光照射以外の励起方法として超音波を用いた場合にも、光照射と同様に、他の C₆₀ 誘導体に比べて、プルラン修飾 C₆₀ 誘導体の HepG2 細胞に対する有意に高い殺細胞効果を示すことがわかった。(Figure 7)。これは超音波照射にともなうソノルミネッセンスによって C₆₀ 誘導体が励起され、活性酸素が産生したことを示している。これらの結果は、特定臓器へのターゲティング技術と超音波による物理刺激とを組み合わせることにより、肝がんなどの深部がんに対しても、PDT が有効であることを示唆している。

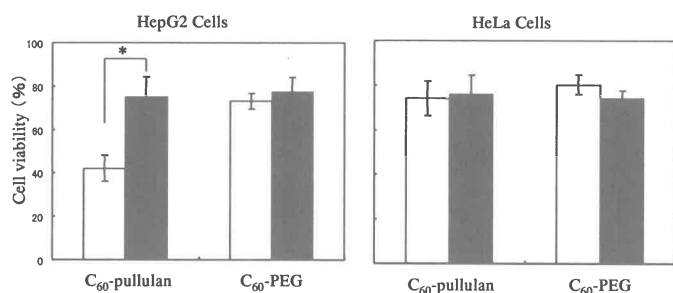


Figure 6. The viability of HepG2 and HeLa cells cultured in the presence of different C₆₀ conjugates 3 days after light irradiation for 20 min. (white bar: with the treatment of asialofetuin; black bar: without the treatment of asialofetuin) *, $p < 0.05$; significant against the percent viability of cells treated with asialofetuin.

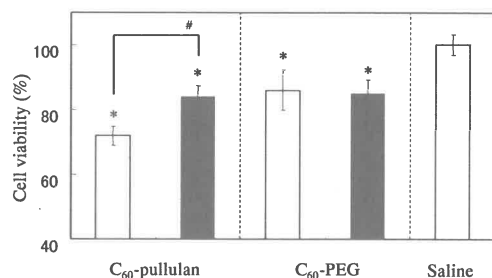


Figure 7. The viability of HepG2 cells cultured in the presence of different C₆₀ conjugates 3 days after ultrasound exposure in the presence (black bar) and the absence (white bar) of asialofetuin. *, $p < 0.05$; significant against the cell survival ratio of HepG2 cells treated with saline. #, $p < 0.05$; significant against the cell survival ratio of HepG2 cells in the absence of the inhibitor.

4. 診断と治療とを組み合わせた新たな光増感剤の開発

これまでに、光増感剤をがん組織へターゲティング後、光照射することにより、光増感剤が集積したがん組織に対する PDT 効果が増強できることを示してきた。これらの結果は、がん組織における光増感剤の濃度がより高いほど、その PDT 効果が高いことを示している。そこで、PDT 効果を高めるために、がん組織における光増感剤の濃度が最も高い治療タイミングで、がん組織に対して光照射することが必要不可欠である。この観点から、PDT 光増感剤と可視化診断技術との組み合わせを試みた。光増感剤の濃度を可視化できる新しい光増感剤を設計し、それを臨床ですでに使用されている診断技術と組み合わせることにより、治療タイミングの最適化を図る方法論について検討した。本実験では、診断技術として、高い空間分解能をもち、かつリアルタイムでのイメージングが可能である磁気共鳴画像法 (MRI) を利用した。可視化のできる PDT 光増感剤として、MRI 造影能をもつガドリニウムイオン (Gd³⁺) を導入した C₆₀ 誘導体をデザインした。

両末端に水酸基とアミノ基とをもつ PEG (重量平均分子量: 5000) と C₆₀ とを脱水ベンゼン溶液中にて、室温、光照射下 (白色光、60W)、24 時間、反応させた。水相

へ抽出した C₆₀-PEG をゲルろ過クロマトグラフィー（GFC）で精製後、過剰量の diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)無水物と脱水 dimethyl sulfoxide 中、40℃、12 時間の条件で DTPA の導入反応を行った。得られた DTPA 導入 C₆₀-PEG を GFC 精製した後、酢酸ガドリニウムと水溶液中で、6 時間、攪拌、混合した。限外ろ過法により遊離の Gd³⁺を除去することで、Gd-DTPA 導入 C₆₀-PEG（C₆₀-PEG-Gd）を得た。市販 MRI 造影剤の Magnevist®をコントロールとして、Gd³⁺濃度を合わせた状態で、MRI 装置（7T、VARIAN, Inc.）による R1 緩和係数を測定した。原子吸光法により、DTPA 導入 C₆₀-PEG にキレートした Gd³⁺を定量したところ、DTPA 導入 C₆₀-PEG と Gd³⁺とは 1：3 のモル比で結合していることがわかった。また、C₆₀-PEG-Gd と Magnevist®とは同程度の R1 緩和係数を示し、臨床でも使用可能な程度の MRI 造影能をもつことがわかった。

次に、Meth A fibrosarcoma の皮下担がんマウスに対して、C₆₀-PEG-Gd を尾静脈投与した後、腫瘍部における T1 強調 MRI 画像を撮影、C₆₀-PEG-Gd の MRI 造影効果を評価した。さらに、MRI 撮影後、がん組織に対して体外から光照射（波長：400~505nm、出力：72.5mW/cm²）することにより、C₆₀-PEG-Gd の抗がん活性を調べた。C₆₀-PEG-Gd を担がんマウスへ投与したところ、Magnevist®と比較して、がん組織における造影効果は、より高くかつ長時間持続した（Figure 8）。さらに、がん組織で高い MRI 信号を検出したとき光照射が行うときのみ、C₆₀-PEG-Gd は高い抗がん活性を示した（Figure 9）。MRI で C₆₀-PEG-Gd のがん組織への集積状況をリアルタイムで追跡し、光照射を行う最適なタイミングを見つけることが可能であることを示した。以上のことから、光増感剤に MRI 造影能を付与することで、MRI を利用した、がん組織に対するターゲティングのリアルタイムのイメージングと PDT による抗がん治療とが同時に実現できることがわかった。

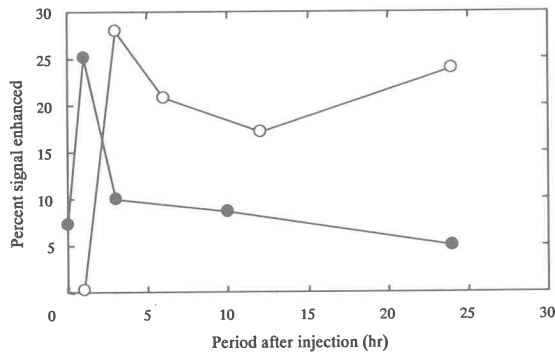


Figure 8. The MRI signal intensity in the tumor tissue against muscle tissue after the intravenous injection of contrast medium: (●) C₆₀-PEG-Gd, (○) Magnevist®

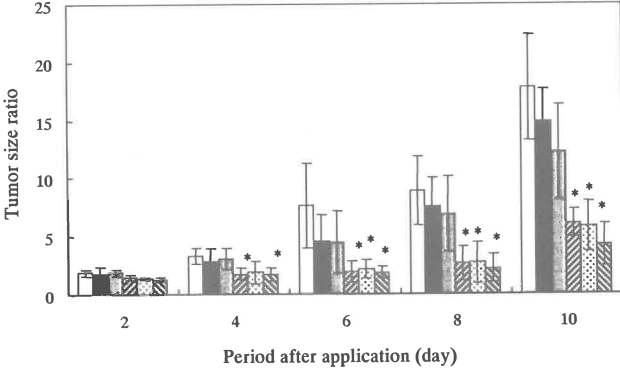


Figure 9. The photodynamic effect of C₆₀-PEG-Gd on the in vivo tumor growth after intravenous injection plus light exposure at different time points: (□) saline, (■) C₆₀-PEG-Gd without light exposure, or (▨, ▩, ▪, and ▫), C₆₀-PEG-Gd plus light exposure 1, 3, 6, and 12 hr after injection, respectively. * p<0.05: significant against the tumor size ratio of saline-injected group at the corresponding time point.

5. おわりに

がん組織に対する PDT は、他のがん治療法にともなう副作用や患者への侵襲を低減することができる新しいがん治療法として注目されている。本研究では、PDT の治療の効果を高めるために、量子収率の高い新しい光増感剤である C₆₀ を異なる水溶性高分子を用いて水可溶化することにより、がん組織へのターゲティング能をもつ光増感剤を分子設計した。さらに、超音波を用いた光励起法や、MRI を用いた光増感剤のリアルタイムイメージング技術など、PDT の治療効果を高めるための新しいドラッグデリバリーシステム (DDS) 技術の重要性について述べた。今後、より高い選択性をもつターゲティング技術と新しい物理刺激、あるいはイメージング技術などを組み合わせた DDS 技術が開発され、がん組織に対する PDT がより臨床に応用可能な技術となることを期待している。

参考文献

- 1) V.F. Dima, M.D. Ionescu, C. Balotescu, S.F. Dima, Photodynamic therapy and some clinical applications in oncology. *Roum Arch Microbiol Immunol* 61(3) (2002) 159-205.
- 2) Z. Huang, A review of progress in clinical photodynamic therapy. *Technol Cancer Res Treat* 4(3) (2005) 283-293.
- 3) J. H. Li, Y. P. Chen, S. D. Zhao, L. T. Zhang and S. Z. Song, *Laser in Surg. Med.*, 4(1), 31,(1984)
- 4) N. Razum, O.J. Balchum, A.E. Profio, F. Carstens, Skin photosensitivity: duration and intensity following intravenous hematoporphyrin derivates, HpD and DHE. *Photochem Photobiol* 46(5) (1987) 925-928.
- 5) J. W. Arbagast, A. P. Darmany, C. S. Foote, Y. Rubin, F. N. Diedrich, M. Alvarez, S. J. Anz, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, 95, 11, (1991)
- 6) Y. Yamakoshi, S. Sueyoshi, K. Fukuhara, N. Miyata, T. Masumizu, and M. Kohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 12363, (1998)
- 7) 篠原久典、斉藤弥八、フラーレンの化学と物理、名古屋大学出版会 (1997)
- 8) A. W. Jensen, S. R. Wilson, and D. I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.*, 4, 767, (1996)
- 9) Y. Tabata, Y. Murakami, and Y. Ikada *Jpn. J. Cancer Res.* 88, 1108, (1997)

- 10) F. Kaserman, and C. Kempf. *Antiviral Res.*, 34, 65 (1997)
- 11) K. Okuda, T. Mashino, and M. Hirobe. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 6, 539, (1996)
- 12) S. H. Friedman, D. J. De Camp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, and G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6506, (1993)
- 13) T. Tsuchiya, Y. Yamakoshi, and N. Miyata, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 206, 885, (1995)
- 14) E. Nakamura, H. Isobe, N. Tomita, M. Sawamura, S. Jinno, and H. Okayama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 4254, (2000)
- 15) Y. Matsumura and Y. Maeda., *Cancer Res.*, 46, 6387,(1986)
- 16) Y. Tabata, Y. Murakami, Y. Ikada, *J Control Release* 50(1-3):123-33. (1998)
- 17) V.P. Torchilin, Drug targeting. *Eur J Pharm Sci* 11 Suppl 2 (2000) S81-91.

脳血管内治療用デバイス

京都大学再生医科学研究所 岩田博夫、戸田満秋

1. はじめに

高度な工学的技術を用いて作成された医療用デバイスを用いて、より小さな侵襲で自然な回復を実現する低侵襲医療に対する国民の期待は大きい。心血管系に対するカテーテルを用いた血管内治療法は既に日常的な医療としてほぼ確立された。一方、脳は外的侵襲に対して極めて脆弱な器官であり、もっとも低侵襲医療の開発が望まれる領域であるが、未だそのデバイスも治療法も発展途上にある。脳血管内治療の対象になる疾患は、脳動脈瘤、脳動静脈奇形、内頸動脈海綿静脈洞瘻などである。その治療は、手または足の動脈からカテーテルを挿入し、その先端部を頭蓋内血管の病変部近傍に誘導し、血管内に各種人工物質を留置することで、患部への血流を遮断することで行う。われわれは、1980年代初頭から脳血管領域の治療用デバイスの開発に着手し、さまざまな治療デバイスを試作し、臨床で用いられてきたものも多い。ここでは血管内治療用デバイス特に塞栓材料について重点的に述べる。

2. 治療法の実例 - 動脈瘤の治療 -

脳血管内治療の大体の様子を知っていただくため、脳動脈瘤の治療法について述べる。脳血管内手術による脳動脈瘤の治療法を図1に示した。太ももの動脈からカテーテルを挿入し、大動脈、さらに頸動脈を経て、カテーテルの先端を1 m余りの先にある脳動脈瘤の開口部に持っていく。このカテーテルの先端から白金製極細コイルを動脈瘤内に留置することで血管内から治療する。動脈瘤内に留置された白金コイルにより、血液の瘤内への流入量が小さくなり、また白金コイル上で血液が固まりさらに瘤内への血流が小さくなる。その後、瘤内に出来た血栓内に繊維芽細胞が侵入し結合組織へと変化していく。動脈瘤の入り口では、周囲の血管から内皮細胞が伸展してきて入り口が内皮細胞で覆われて動脈瘤の治療が終了する。これが脳動脈瘤の血管内治療を行ったときの理想的な治癒過程である。

以下に、われわれが開発してきた血管障害の治療に用いる治療用のデバイスについて述べる。

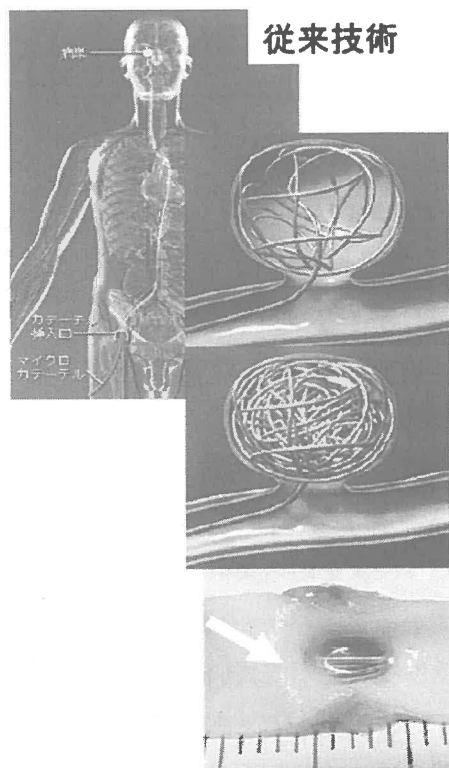


図1：脳動脈瘤治療の概要。

(左上)カテーテル挿入時の全身像
(右上)コイル充填時の模式図
(右中)コイル充填終了時の模式図
(右下)動物モデルによる瘤の入口
内皮細胞の被覆が不完全。

3. バルーンカテーテル

脳血管内治療で用いられるバルーンカテーテルとは、カテーテルの先端に直径約 1 mm 長さ数 mm 程度のゴム風船をつけたカテーテルである。カテーテル先端のバルーンを病変部へ誘導し、バルーンを膨らませ、さらに固めることで病変部内腔をふさぎ、その後バルーンをカテーテルから切り離して病変部に硬化させたバルーンを留置する。バルーンカテーテルに要求される特性は、

1. 元のバルーンは小さく、大きく膨らますことが出来る。
2. 病変部への誘導中に決してバルーンがカテーテルからはずれ落ちることがない。
3. 切り離したいときに、確実に短時間で切り離すことが出来る。
4. 病変部に留置後、バルーンの大きさの変化がない。

さらに、カテーテルから膨らませたバルーンを切り離すまえに、バルーンを固める必要がある。

バルーンの素材は、天然ゴムかシリコンゴムである。天然ゴムは、長さで元の千倍以上に伸ばすことができ、1.の要求をもっとも満たす。一方、シリコンゴムは伸びの点では天然ゴムに比べ劣るものの、生体内埋め込み用の材料として最も実績のある材料である。バルーンを切り離したい時まではしっかりカテーテルに固定され、切り離し時には瞬時に確実に切り離せるバルーンカテーテルを開発した¹⁾。バルーンとカテーテルの接続部の構造を図2に示した。バルーンは

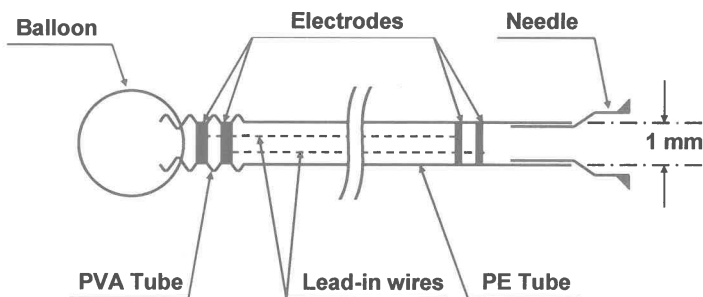


図2：バルーンカテーテルにおけるバルーンとカテーテルの接合部の構造概略。

長さ数ミリのポリビニルアルコール(PVA)製中空管を介してカテーテルに接続されている。PVA 中空管上に2つの微小電極を配し、それらからカテーテルの手元までリード線を延ばしている。結晶性高分子である PVA は冷水には膨潤するが溶解しない。しかし、

60℃以上の温水には結晶が融け溶解する。バルーンを病変部位に誘導した後、リード線を高周波電源に接続し通電すると電極部が加熱され、PVA 中空管が血液中に溶解しバルーンをカテーテルから切り離すことができる。

PVA 中空管を溶解して、バルーンとカテーテルを切り離すので切断端が開いている。このままでは、バルーンを膨らませるのに用いた内容物がバルーンから漏れ出てしまう。内容物を硬化させる必要がある。バルーン内注入硬化物質に要求される性能は、

1. 低粘度で細くて長いカテーテルを通じてバルーンに注入できる。
2. X - 線で透視可能である。
3. 固化時の体積収縮が小さい。
4. 生体に害を与えない。

などが求められる。さらに、実際の使用時の操作とも関連するが、バルーン内容積とカテーテル内死腔容積が同程度なので、

5. カテーテル死腔内溶液を硬化溶液で容易に置換できる。
- ことなどが要求される。

われわれが注入硬化物質として選んだモノマーは、コンタクトレンズの素材である 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)である。HEMA は粘度が低く、その水溶液を用いるので実質上の重合収縮が小さく、これに水溶性造影剤を加えて X - 線下での視認性を高めることができる等上記の要求性能をほぼ満たすことができる。最大の問題は、直径が約 1 mm また長さは数ミリである小さいバルーン内でラジカル重合を行うが、血液からバルーンを通過して酸素が供給され、ラジカル重合が酸素により禁止されてしまうことである。このような環境でもラジカル重合を効率よく行えるよう重合開始剤に工夫を加えた²⁾。その重合機構を図 3 (A) に示した。グルコースを重合液に存在する酸素を用いてグルコースオキシダーゼで酸化する。このときに過酸化水素が生成する。この過酸化水素と 2 価鉄イオンとの反応でヒドロキシラジカルを生成させ、ラジカル重合を開始させる。図中(B)にこの開始剤を用いたときの HEMA の重合を示した。モノマー溶液を脱気せずに重合を開始すると時間と共に重合が進行していく。一方、十分脱気行った場合には重合が進行しない。所定時間後に反応系に酸素を吹き込むと重合が開始される。通常のラジカル重合と逆の結果になっている。この様に開始剤に工夫を凝らすことで、血流下でバルーン内の HEMA の重合を行っても確実に硬化させることが可能になった。

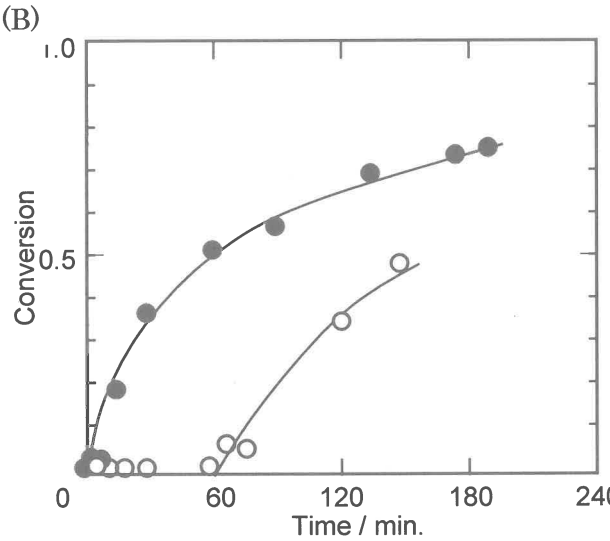
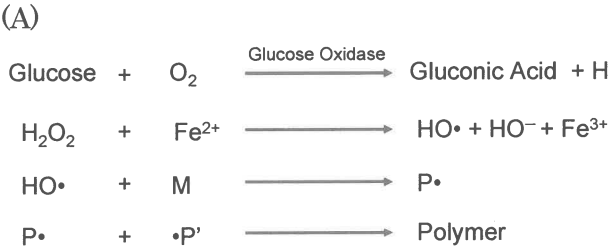


図 3 : 開始反応に工夫を加えた HEMA の重合機構 (A) とその重合率(B)。

● : 脱気せず重合、○ : 脱気後重合、60 分で酸素

4. 液体塞栓材料

高分子物質溶液タイプとモノマータイプの二つを開発した。まずここでは広く用いられるようになった前者の高分子物質溶液タイプについて述べる。

液体塞栓材料に要求される性質は、

1. カテーテルから血管内へ注入されるとほぼ瞬時に固化物を形成できる。
2. 血管内に注入された容量とほぼ同じ体積の固化物が形成できる。
3. 粘度が低く、細くて長いカテーテルを通じて注入できる。
4. X - 線で透視可能である。
5. 生体内で分解されない。
6. 生体に害を与えない。

である。エチレンビニルアルコール(EVAL)のジメチルスルフォオキシド(DMSO)の溶液を液体塞

栓材料として検討した³⁾。水に溶けない高分子材料 EVAL を水と混合可能な有機溶媒である DMSO に溶かしたものである。これが血管内に注入されて血液と接触すると、DMSO と血液とが混ざり EVAL は沈殿する。多くの高分子物質は沈殿するときに、綿状に沈殿して、また、有機溶媒がうまく抜けないと綿状の沈殿物が再度有機溶媒で溶かされて柔らかい流動性のあるペースト状になってしまう。EVAL は、スポンジ状の沈殿を形成し、これが再びペースト状になることはない。また、スポンジ状になるため、スポンジの孔の部分に血液が入り込むが、スポンジ全体が占める体積は、注入した EVAL 溶液の体積とほとんどが変わない利点がある。また、溶媒として DMSO を用いたのは、抗炎症作用などの性質があることからかつて 20%程度の DMSO 溶液の静脈内投与が行われていたことがあり、また、10%DMSO が細胞の凍結保存にも用いられてきたからである。それと関連して生体に与える影響が詳しく調べられてきた⁴⁾。EVAL-DMSO を投与した局所では、細胞が高濃度の DMSO にさらされ細胞死が見られるが、全身的な影響はほとんどない。われわれの手元から配布した EVAL-DMSO を用いて百人を超える患者が治療されたと思う。最近では、米国の会社により市販され、欧米で臨床使用されている。

図 4 に EVAL-DMSO を用いて治療された脳動静脈奇形の例を示す。脳動静脈奇形とは、動脈が毛細血管網を介さずに直接静脈に短絡している奇形で、青年になったころに血管が破れ脳内出血を起こし症状が出る。図 4 (A)に示したのは治療前の血管撮影像である。図中黒い塊の部分が脳動静脈奇形である。カテーテル先端を流入動脈に導き、EVAL-DMSO を注入する。図中 (B) には治療後に行った血管撮影像を示してある。黒い塊の部分が消失し、脳動静脈奇形部分への血液の流入が効果的に阻止され治療されている。

モノマータイプの液体塞栓材料は全てシアノアクリレート系の化合物である。シアノアクリレート系のモノマーは、瞬間接着剤やスパークグルーとして用いられるように、水やタンパクと接触

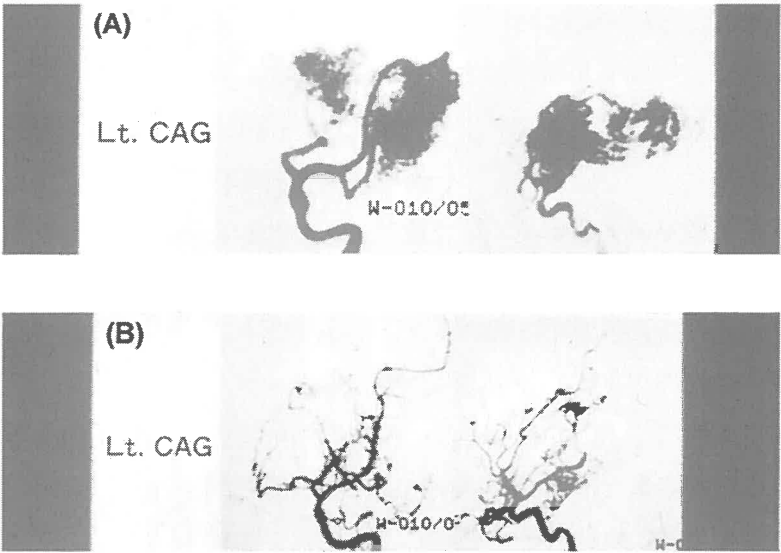


図 4：脳動脈静脈奇形の血管撮影像(A)と EVAL-DMSO による治療後の血管撮影像(B)
すると瞬時に重合して高分子量体の固体が形成される。欧米の医師により n-ブチルシアノアクリレート(NBCA)が良く用いられてきた。シアノアクリレートを血管内手術に用いるときの問題は、

非常に早い硬化速度と強い接着力を有することである。カテーテルから血管内へ注入すると即硬化し、血管を塞栓する。シアノアクリレートを注入しすぎカテーテル先端部へシアノアクリレートが逆流してくると、カテーテルと血管が接着してしまい、カテーテルが抜去できなくなる。また、カテーテル先端内部でも硬化が進むため、塞栓効果を見ながらゆっくりと注入できない欠点がある。このため、接着力が弱く、カテーテル内で硬化しないシアノアクリレートが望まれていた。

シアノアクリレート側鎖を水になじまない長いアルキル鎖のイソステアリル基にすることで、硬化速度を遅くし、また、接着力を低下させた⁵⁾。イソステアリルシアノアクリレート(ISCA)単独では、血漿と接触したときの硬化時間が 8.3 秒と脳動静脈奇形の治療に用いるには長すぎるため、NBCA と混合することで硬化時間を調節した。接着力試験は、ウサギの頸動脈片にカテーテル片を挿入し、これへシアノアクリレートを注入し、5 分間放置後の動脈片とカテーテル片間の接着力を測定した。NBCA 単独では引き離すのに 135g の力が必要であるが、一方 ISCA-NBCA の 1:1 混合物の場合には 6.4g で引き離すことができ、その接着力は 1/20 に低下した。また、注入操作を中断したときの再注入の検討では、30 秒注入 3 分中断し再び注入の操作を行ったところ、NBCA - リピオドール（油性造影剤）(1:1)混合物の場合には再注入が困難であったが、ISCA - NBCA - リピオドール(1:1:1)混合物では再注入が可能であった。また、誘起する組織反応は、マウス皮下への注入実験により NBCA と ISCA 硬化物への組織反応を見た。ISCA への組織反応のほうが軽微であった。以上のような結果を受けて ISCA-NBCA - リピオドール(1:1:1)混合物の臨床応用が行われた。

5. 白金コイル

本稿の最初で述べたように、動脈瘤の治療では白金コイルが多用されている。カテーテル先端を動脈瘤の開孔部に持っていき、ワイヤーの先端につけた白金コイルをカテーテルから動脈瘤内に押し出す。その後、白金コイルとワイヤーを切り離して動脈瘤内に白金コイルを留置する。コイルに求められる特性は、

1. 白金コイルは十分柔らかく瘤内への充填率を高くできる。
2. 誘導時に決してコイルがカテーテルからはずれ落ちることがない。
3. 切り離したいときに、確実に短時間で切り離すことが出来る。
4. 病変部に留置後、コイルの周囲に組織が進入し器質化される。

などである。3 の切り離したいときに、確実に短時間で切り離す操作はバルーンカテーテルの場合と同じ方法で行う。すなわち、白金コイルとワイヤーを PVA 片で接続し、切断時に高周波電流を流して加熱することで PVA を溶かして切断する。次の問題点は、要求事項 4.の白金コイル留置後の瘤内の器質化である。臨床使用が開始された当初は、時間とともに器質化が進むものと予想されていた。すなわち、白金コイル周囲に血栓が形成され、次にこれに繊維芽細胞が侵入して血栓が結合組織に置き換えられ、また、瘤の開孔部は周囲の血管から血管内皮細胞が成長し、これをふさぐと予想されていた。しかし、動物実験の結果も、また、治療後長期間経過後亡くなった患者の剖検例の結果からも、瘤内の器質化はさほど進んでおらず、特に開孔部は白金コイル

が血流にさらされた状態のままであることが明らかになってきた。このため、瘤内の器質化を促進するコイルの開発が望まれている。

コイル表面に繊維芽細胞増殖因子(bFGF)や血管内皮細胞増殖因子(VEGF)を担持させ、動脈瘤内でこれらをコントロールドリリースすることで、瘤内の器質化と開孔部の血管内皮細胞での被覆を促進することを試みた⁶⁾。コイル表面にシランカップリング剤または長鎖アルカンチオールを用いてアニオン性の解離基を導入する。この表面へポリカチオンであるポリエチレンジアミン、さらにヘパリンを順次コーティングする。bFGF や VEGF はヘパリンと親和性が高いので容易にこの表面を固定化できる。bFGF が固定化されていないコイルを留置した場合は、コイル周囲の大部分は血栓で占められているが、bFGF 固定化コイルを留置した場合は、結合組織が新生し、明らかに器質化が促進されていた。未だ、臨床応用は進んでいないが楽しみなデバイスである。

6. 終わりに

塞栓材料は単に血管を詰めるだけなのに、いろいろなものが導入されてきた。これは、新しい治療法が導入された後、症例数が増えるとその限界が明らかになり、再び他の方法が導入されることが繰り返されてきたことを表している。このことをポジティブに考えると、まだまだ新たな方法の開発の余地があるということであろう。脳血管内治療用デバイスの開発には、医師と工学系の研究者との共同研究が必要である。20 年以上にわたって脳血管内手術用具の開発に携わりそれなりの成果が得られたのは、20 年来の共同研究者の滝教授(三重大学脳神経外科)をはじめとする多くの医師の熱意があったからである。改めて感謝の意を表したい。

文献

- 1)Taki W, Handa H, Yamagata S, Yonekawa Y, Ikada Y, Iwata H: The releasable balloon technique with activated high frequency electrical current, Surg-Neurol, 13: 405-408, 1980
- 2)Iwata H, Hata Y, Matsuda T, Taki W, Yonekawa Y, Ikada Y: Solidifying liquid with novel initiation system for detachable balloon catheters, Biomaterials 13: 891-896, 1992
- 3)Taki W, Yonekawa Y, Iwata H, Uno A, Yamashita K, Amemiya H: A new liquid material for embolization of arteriovenous malformations, AINR Am J Neuroradiol 11: 163-168,1990
- 4)Dimethyl Sulfoxide ed. By Jacob-SW, Rosenbaum-EE and Wood-DC, Marcel Dekker, Inc, New York, NewYork, 1971
- 5)Oowaki H, Matsuda S, Sakai N, Ohta T, Iwata H, Sadato A, Taki W, Hashimoto N, Ikada Y: Non-adhesive cyanoacrylate as an embolic material for endovascular neurosurgery, Biomaterials 21: 1039-1046, 2000
- 6) Ohyama T, Nishide T, Iwata H, Sato H, Toda M, Toma N, Taki W. Immobilization of basic fibroblast growth factor on a platinum microcoil to enhance tissue organization in intracranial aneurysms. J Neurosurg. 2005 Jan;102(1):109-15.

ブロックコポリマーにおけるミクロ相分離構造の流動誘起配向と粘弾性

高橋雅興・奥村浩士・松林 潤・西川幸宏

Masaaki Takahashi, Hiroshi Okumura, Jun Matsubayashi, Yukihiro Nishikawa
京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 高分子機能工学部門

1. はじめに

最近、電子デバイス、光通信・光記録デバイスのためのナノテンプレートとして、ブロックコポリマーのミクロ相分離構造を利用する試みが多数行われている¹⁾⁵⁾。ブロックコポリマーをナノテクノロジー用のテンプレートとして用いるためには、ミクロ相分離構造を望む方向に可能な限り広範囲に配向させる必要がある。そのために、電場⁶⁾⁸⁾や磁場で相分離構造を配向させることが行われているが、一般的な方法とは言いがたい。本研究においては、大振幅の振動や定常流動によってミクロ相分離構造の配向を試みる。大変形・流動による配向は高分子種を問わず最も適用範囲が広く効果も高いため、すでに多くの研究があるが⁹⁾¹³⁾、構造と力学(粘弾性)の両面にわたって系統的に研究した例は少ない。そのため、配向形式とそれを実現するための条件もいまだ十分には明らかになっていない。本研究においては、スチレン・ブタジエンのトリブロックおよび星型ブロックコポリマーを用いて、ラメラおよびシリンダー構造の流動誘起配向と粘弾性の相関を明らかにすることを目的とする。配向形式と具体的な配向条件を明らかにすることによって、ナノテクノロジー用のテンプレートとしてのコポリマーの適用性を明らかにする。

2. 実験

2.1 試料

本研究で用いたスチレン(S)・ブタジエン(B)の星型ブロックコポリマー試料を表1にまとめる。アニオン重合で合成したSBジブロックコポリマーを親ポリマーとして、枝数 n が2, 3, 4となるようにそれぞれカップリン

表1 星型ブロックコポリマー(SB) n の特性

Code	n	Mn(PS)	Mn(PB)	f_{PB}	Morphol.
2SB10	2	9.31K	11.6K	0.56	Lamellar
3SB10	3	9.53K	11.4K	0.55	Lamellar
4SB10	4	9.51K	11.4K	0.55	Lamellar
2SB20	2	20.0K	10.5K	0.34	Cylinder
3SB20	3	19.9K	10.8K	0.35	Cylinder
4SB20	4	19.9K	10.2K	0.34	Cylinder

グ剤を用いて星型ブロックコポリマー (SB) n を合成した。ポリブタジエン(PB)が星型コポリマーのコアになるようにカップリングしている。PBの数平均分子量Mnを約10Kと固定し、ポリスチレン(PS)のMnを約10Kと20Kとした。PSのMnと対応させて、試料名をnSB10とnSB20とした。ブタジエンがコアになるようカップリングしているので、 $n=2$ の試料はSB-BSすなわちトリブロックコポリマーSBSに相当する。nSB10とnSB20におけるブタジエンの体積分率 f_{PB} は約0.55と0.34であり、ミクロ相分離する温度領域でそれぞれラメラおよびシリンダー形態をとる。従

来の熱可塑性エラストマー SBS の場合は、 f_{PB} が大きく PS が球のミクロ相分離形態であるが、本研究の SB ブロックコポリマーでは、秩序－無秩序転移温度 T_{ODT} が高く力学的強度も高くなるように PS の分率を大きくしている。

酸化防止剤の添加量が 1 wt% のときは 190°C 近辺で、2・3 wt% では 220°C 近辺で PB の架橋が起こった。2・3 wt% の酸化防止剤をコポリマー試料に加えて、170°C 以下の温度でニーダーを用いて 15 分間、20 rpm の速度で熔融ブレンドした。ラメラを形成する nSB10 シリーズの試料の場合は T_{ODT} 以上の温度で熔融ブレンドした。シリンドラーを形成する nSB20 シリーズの試料の場合、220°C までの範囲で T_{ODT} は見出せなかったため、170°C で熔融ブレンドした。熔融ブレンド後、nSB10 シリーズの試料の場合は T_{ODT} 以下の温度で、nSB20 シリーズの試料の場合は 170°C で、いずれも 2 MPa の加圧で 12 分間熱プレスし、以後徐冷して測定用試料を得た。

2.2 測定

窒素雰囲気下、各温度で貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の時間およびひずみ依存性を測定し、定常状態および線形粘弾性範囲を確定した。時間依存性については 5・6 時間観測したが、多くの試料について 1 時間程度で定常状態に達した。全ての試料についてひずみ振幅が 0.01 以下であれば線形粘弾性範囲であることを確認し、各温度で角周波数 ω 依存性を測定した。

粘弾性測定後のディスク状試料は液体窒素で急冷し、エッジから 2 mm の位置を切り出した。切り出した切片は 4 wt% のオスmium酸溶液に 30°C で 24 時間浸した。PB 相が染色されてから、元のディスクのラジアル方向、流動方向および厚み方向から見た edge, end, through ビューがとれるように、マイクロトームで 70 nm の超薄切片を作製した。TEM 観察は JEOL 社製 JEM-200CX を用いて 200 kV で行った。

3. 結果と考察

3.1 ラメラ構造を形成する SB コポリマーの粘弾性

線形粘弾性測定後の急冷試料の TEM 観察により、いずれの試料もラメラ・ドメインが特定の配向方向をもたない（ランダム配向している）ことを確認した。枝数 n が 3 と 4 の試料では、界面の曲がったラメラを多く観測した。130°C で 12 時間アニールしたトルエンキャスト・フィルムにおいてもラメラの曲がりは観測され、その曲率はさらに大きかった。この原因として図 1 に示す星型鎖のパッキング効果が考えられる。図 1 の左側に示す 2 つの場合は、界面

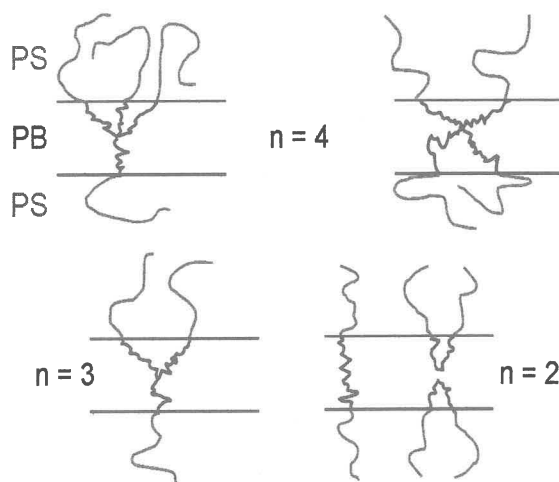


図 1 星型 SB ブロックコポリマーにおけるパッキング効果

における PS 鎖の濃度が高くなるので PS 側に凸の界面となる。

図 2 に、4SB10 の貯蔵弾性率 G' の角周波数 ω 依存性曲線を示す。温度 185°C 以上では系は均一相となり、通常的时间・温度換算側が適用できる。基準温度を 190°C とし、マスターカーブを得た。高周波数側 ($\omega \geq \omega_c$) でこのマスターカーブに重なるように、各温度で得られた G' の周波数依存性のデータを周波数軸に沿って移動して重ね合わせた。温度が 120°C – 160°C で系はラメラ構造を示し、 G' の重ね合わせが可能であった。ラメラ構造を反映する低周波数側で G' と損失弾性率 G'' がほぼ同じ値を示し、指数が 1/2 の指数則を示した。

$$G'(\omega) \cong G''(\omega) \sim \omega^{1/2} \quad (\omega < \omega_c) \quad (1)$$

ここで ω_c は、ラメラ・ドメインの運動が支配的な低周波数領域と成分鎖の運動が支配的な高周波数領域との境を示す特性角周波数である。 ω_c の温度依存性は、シフトファクター a_T の温度依存性に対応し、次に示す WLF 型の式で表せた。

$$\log a_T = \log \frac{\omega_c(T_r)}{\omega_c(T)} = - \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (2)$$

$$C_1 = 4.14, \quad C_2 = 199.8 \text{ K}, \quad T_r = 190^\circ\text{C}$$

温度が 165°C – 180°C では、ラメラ構造は壊れているが強い濃度ゆらぎのため、 $\omega < \omega_c$ の G' に肩が現れる。

4SB10 の T_{ODT} は図 2 より、約 165°C となる。同様にして 3SB10 および 2SB10 の T_{ODT} は、それぞれ約 155°C と 145°C となった。すなわち、枝の重合度と組成が同じとき枝数 n の増加と共に T_{ODT} が高くなることになる。この結果は平均場理論に基づく計算結果¹⁴⁾と一致する。TEM で観察されたラメラの曲がり $\omega < \omega_c$ における G' と G'' の ω 依存性には影響せず、3SB10、2SB10 についても式(1)と全く同じ指数則が得られた。

3.2 ラメラの流動誘起配向と粘弾性

次ページ図 3 に、4SB10 について 160°C における大振幅振動せん断 (LAOS: Large Amplitude Oscillatory Shear) 前後の G' の ω 依存性を示す。LAOS の振幅 γ は 0.5 で 1500s の間、図に示した角周波数 ω_{LAOS} の振動を与えた。

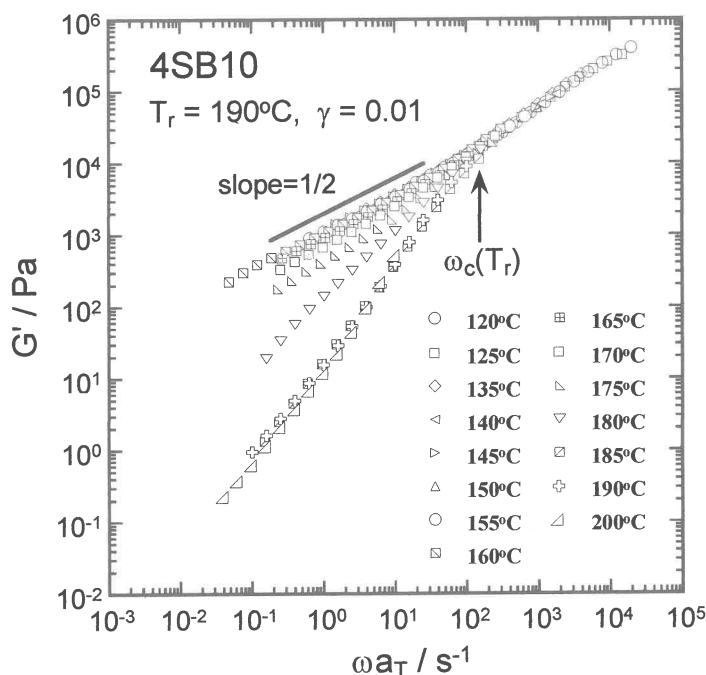


図 2 4SB10 の貯蔵弾性率 G' の角周波数 ω 依存性：190°C を基準温度とする換算曲線

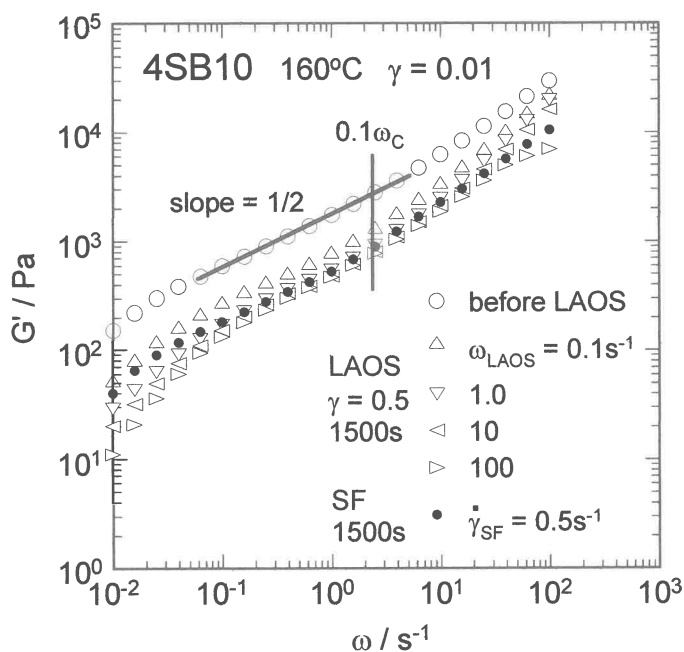


図3 大振幅振動 (LAOS) 前後および定常流動 (SF) 後の貯蔵弾性率の角周波数依存性

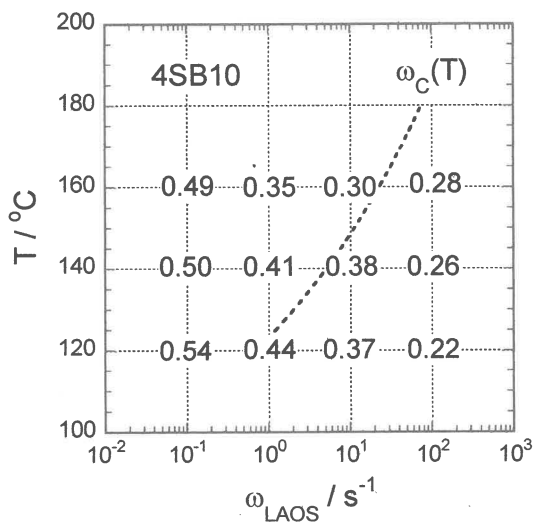


図4 大振幅振動による貯蔵弾性率の低下でみた配向地図：温度・角周波数ダイアグラム

比較のため定常せん断流動 (SF) 後の G' の ω 依存性も示した。与えた定常流のせん断速度 $\dot{\gamma}_{SF} = 0.5\text{s}^{-1}$ は試料がエッジからこぼれない範囲で最大のせん断速度である。LAOS 後の G' は、測定した全 ω の範囲で ω_{LAOS} の増加と共に低下する。 G' が指数則に従う範囲では、 $\dot{\gamma}_{SF} = 0.5\text{s}^{-1}$ の SF 後の G' は $\omega_{LAOS} = 1.0\text{s}^{-1}$ の LAOS 後の G' の値にほぼ等しかった。ひずみ速度が等しいとき ($\dot{\gamma}_{SF} = \gamma \omega_{LAOS}$)、 G' の低下量が等しくなるというこの結果は、比較的低い角周波数の LAOS によるラメラの配向状態が $\gamma \omega_{LAOS}$ で整理できるとする Zhang らの結果¹⁵⁾と対応するものと思われる。

LAOS による G' の低下を定量化するために、 $0.1\omega_c$ における G' の低下量 (LAOS 前後の比 $G'_{\text{after}}/G'_{\text{before}}$) を図4に $T \cdot \omega_{LAOS}$ ダイアグラムとして示した。これは G' の低下量でみたラメラの配向地図ともいえる。いずれの温度でも ω_{LAOS} の増加と共に G' は低下する。一方温度の影響は、ほぼ $\omega_c(T)$ を境として逆転した。すなわち、 $\omega_{LAOS} < \omega_c(T)$ では高温ほど G' が低下し、 $\omega_{LAOS} > \omega_c(T)$ では低温ほど G' が低下する。

図5にラメラの配向の3の形式を示す。Parallel, perpendicular, transverse 配向の場合、ラメラ面に対する法線がそれぞれ、速度勾配 (厚み) 方向、ラジアル方向、流動方向となる。これら3つの配向のうち transverse は、コポリマー鎖の伸びやラメラ面間距離の広がりによりエネルギーが増

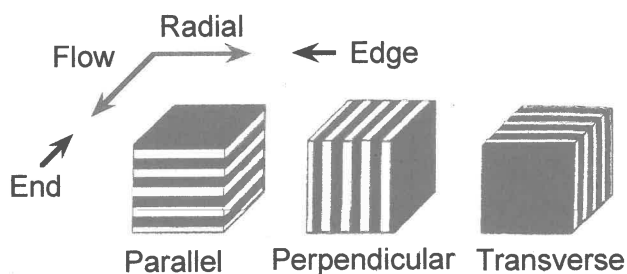


図5 ラメラの配向の3形式

加する配向であるので、普通生じない⁹⁾⁻¹¹⁾。ラメラの配向状態は、TEM により edge および end ビュー（必要なら厚み方向からの through ビューも）を観察した。

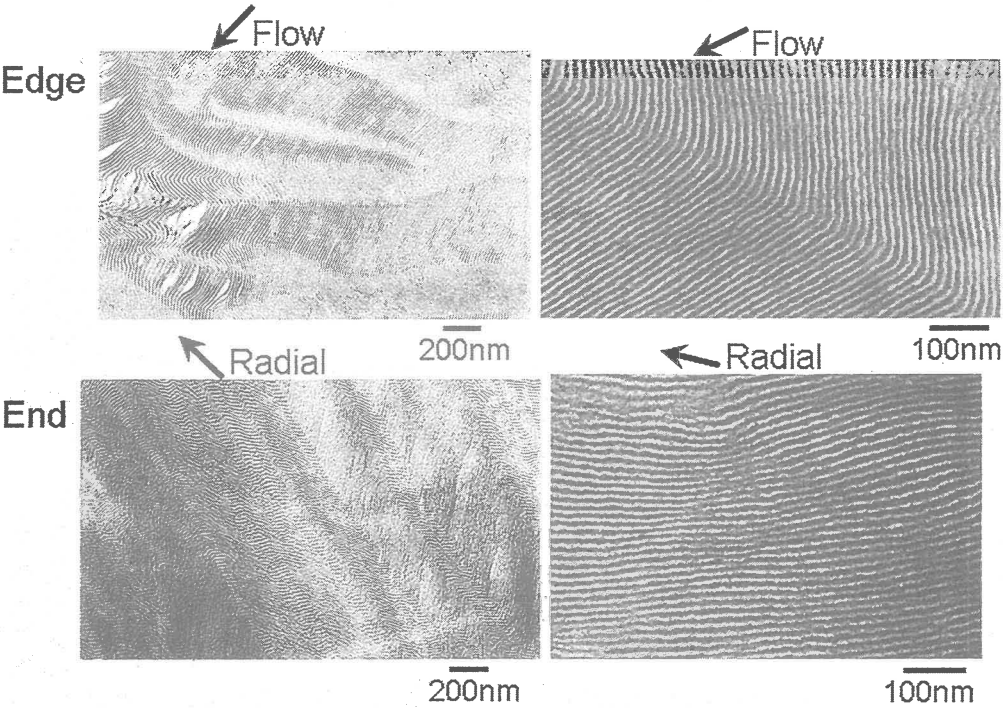


図 6 大振幅振動（160°C, $\omega_{\text{LAOS}} = 0.1\text{s}^{-1}$ ）後の 4SB10 の TEM 写真

図 6 と図 7 に大振幅振動後の 4SB10 の TEM 写真を示す。温度は 160°C で ω_{LAOS} は図 6 が 0.1s^{-1} 、図 7 が 10s^{-1} の場合を示す。オスミウム酸で染色しているので、黒く見えるのが PB 相である。図 6 では流動方向にもラジアル方向にも平行なドメインが多いが、ラジアル方向に垂直なドメインも見られる。すなわち、parallel 配向が多く、perpendicular 配向も存在する。右上の edge ビューの写真には流動方向に垂直な transverse 配向も見られ、parallel 配向との境界にキンクが存在する。また、左上の写真にはメインの parallel 配向の中に配向の異なるキンク・バンドも観察される。キンク・バンドは perpendicular 配向したラメラがねじれて transverse 配向するとき生じると考えられている¹⁶⁾。図 7 では Parallel 配向が支配的になってきており、G' の低下と対応していることが明らかになった。

図は省略するが、同一条件（ $T/T_{\text{ODT}} \cong 0.94$,

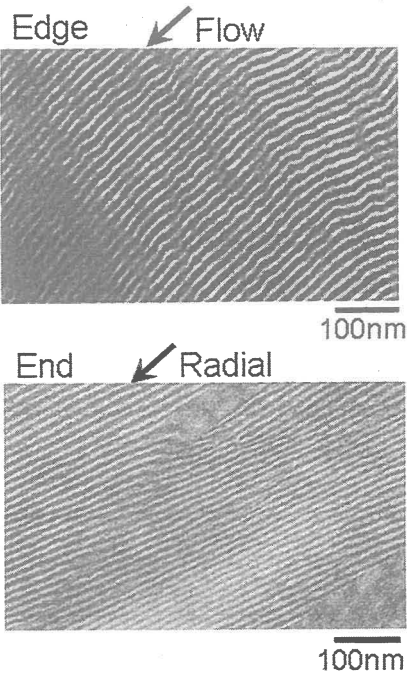


図 7 大振幅振動（160°C, $\omega_{\text{LAOS}} = 10\text{s}^{-1}$ ）後の 4SB10 の TEM 写真

$\omega_{LAOS}/\omega_C \cong 1$ and 0.1) の大振幅振動における 4SB10 と 2SB10 の G' (at $0.1\omega_C$) の低下量は 4SB10 の方が大きかった。

3.3 シリンダー構造を形成する SB コポリマーの粘弾性

線形粘弾性測定後の急冷試料の TEM 観察により、いずれの試料もシリンダー・ドメインが特定の配向方向をもたないポリドメイン状態であることを確認した。枝数 n が 3 と 4 の試料では、界面の曲がったシリンダーを多く観測した。130°C で 12 時間アニールしたトルエンキャスト・フィルムにおいてもシリンダーの曲がりは観測され、その曲率はさらに大きかった。この原因としては、ラメラの場合と同様に、図 1 に示す星型鎖のパッキング効果が考えられる。

図 8 に 2SB20 (上), 3SB20 (中), 4SB20 (下) の G' , G'' の ω 依存性をまとめる。120°C—190°C までの G' および G'' のデータは、基準温度 $Tr = 160^\circ\text{C}$ として時間・温度換算則を適用できた。シリンダー構造を反映する低周波数側で G' は指数則を示した。その指数 α は枝数 n と

$$\alpha = 1/(n+1) \tag{3}$$

の関係にあることを見出した。 n の増加と共にシリンダーの曲がりが大きくなることと、指数 α が小さくなることは相関があるものと思われる。実際、共連続構造 (Gyroid 構造) の G' が示す指数則の指数 $\alpha = 0$ であり ¹⁷⁾、 $n = 4$ の 4SB20 の 2 次元の TEM 写真は一見 Gyroid 構造と見間違えるほどシリンダーの曲がりは大きかった。一方、 G'' も指数則に従うように見えるが、 n との関連などの規則性は見出せなかった。

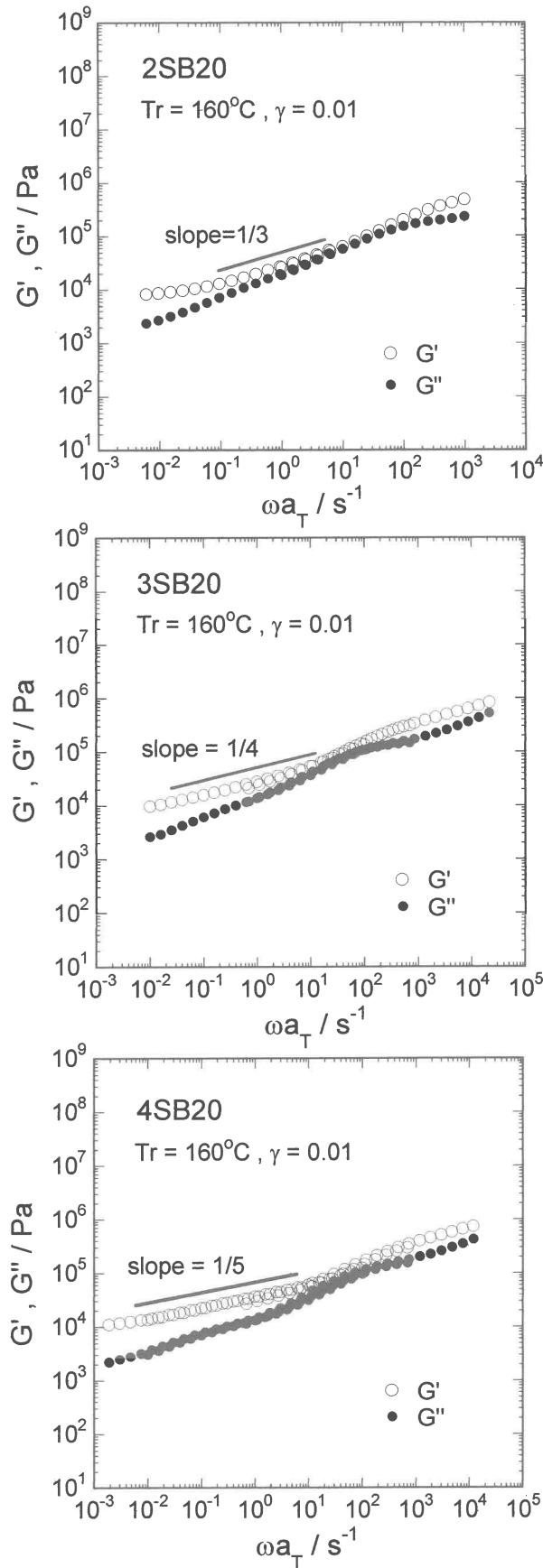


図 8 シリンダー構造を示す n SB20 試料の G' , G'' の角周波数依存性

3.4 シリンダーの流動誘起配向と粘弾性

図 9 に、4SB20 について 160°C における大振幅振動後の G' の角周波数依存性を示す。シリンダーが配向する場合はラメラの配向の場合と全く異なり、 $0.1\omega_c$ における G' は、 $\omega_{LAOS} < \omega_c$ の特定の ω_{LAOS} (160°C では $0.5s^{-1}$) で最も低下し、 ω_{LAOS} がそれより大きくても小さくても低下量は小さかった。比較のために、せん断速度が $0.5s^{-1}$ の定常流を印加後 G' の角周波数依存性を測定したところ、 G' は $\omega_{LAOS} = 0.5s^{-1}$ の大振幅振動の場合よりもさらに低下した。

図 9 の $\omega_{LAOS} = 0.5s^{-1}$ の大振幅振動後および $\dot{\gamma}_{SF} = 0.5s^{-1}$ の定常流動後の試料の TEM 写真を、図 10 の上と下に示す。図は End ビューを示すが、Edge ビューと合わせて、シリンダーは流動方向に良く配向していることがわかった。シリンダーの流動方向への配向には 2 種類あり、parallel 配向では 100 面がラジアル方向に平行になり perpendicular 配向では 110 面がラジアル方向に平行になる。図 10 では 100 面を太い実線で、110 面を破線で表している。LAOS 後も SF 後も 100 面がラジアル方向に平行になっており、いずれの場合も parallel 配向であることがわかる。しかし、灰色で示した六方格子は明らかに SF 後のほうが整っており、LAOS 後の六方格子は歪んでいる。

図 9 の $\omega_{LAOS} = 100s^{-1}$ の大振幅振動後の試料の TEM 写真を、図 11 の左 (Edge ビュー) と右 (End ビュー) に示す。少ない G' の低下量から予想されるように、配向は乱れているものの、シリンダーは流動方向にも垂直、ラジアル方向にも垂直、すなわちディスク試料の

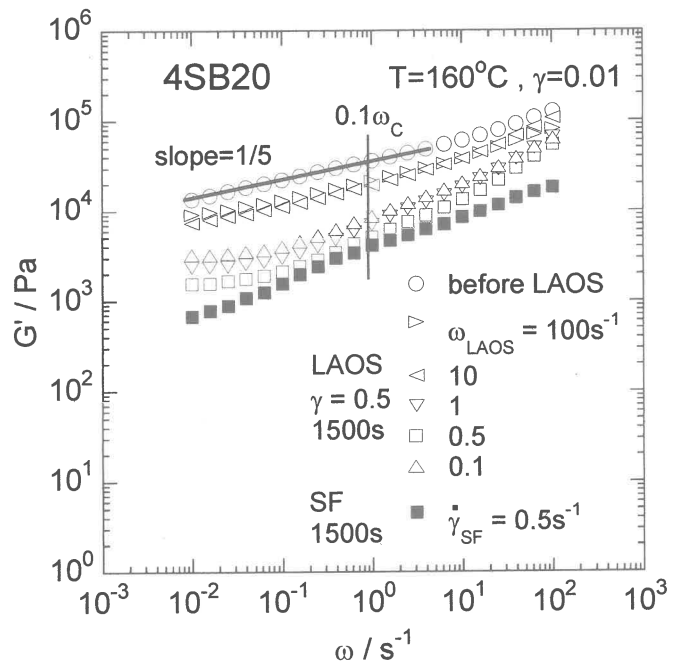


図 9 大振幅振動 (LAOS) 前後および定常流動 (SF) 後の貯蔵弾性率の角周波数依存性

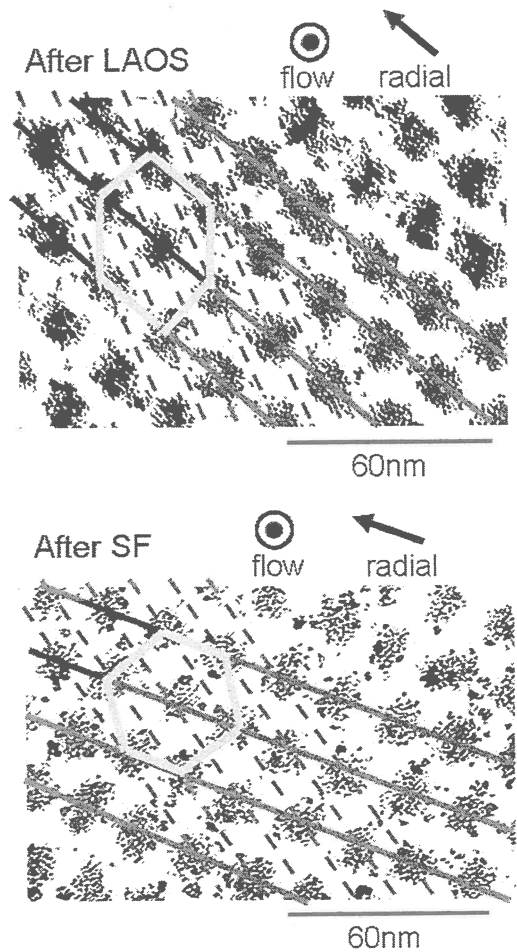


図 10 LAOS 後と SF 後の TEM 写真 (160°C, $\omega_{LAOS} = \dot{\gamma}_{SF} = 0.5s^{-1}$)

厚み方向に配向という特殊な配向をしている。

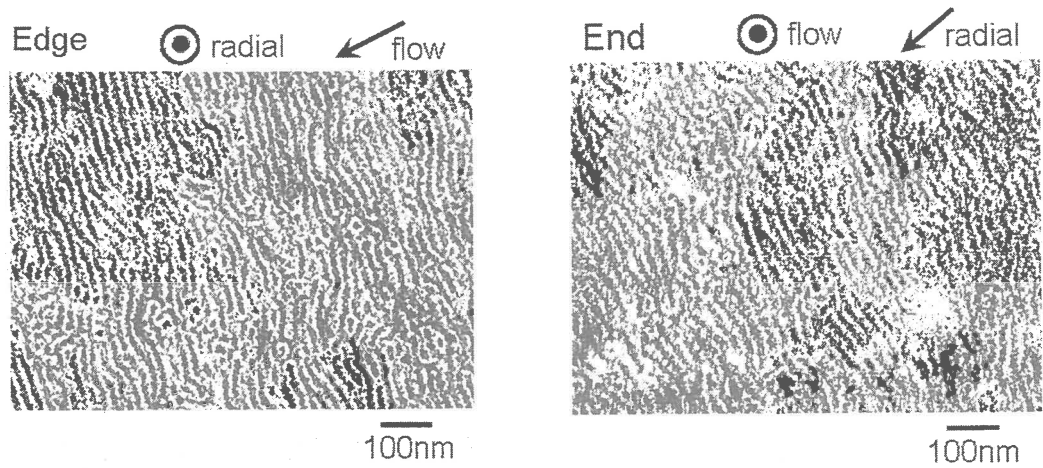


図 11 4SB20 の LAOS 後の TEM 写真 (160°C , $\omega_{\text{LAOS}} = 100\text{s}^{-1}$)

2SB20 も、 $\omega_{\text{LAOS}} < \omega_{\text{C}}$ の LAOS でシリンダーは流動方向に配向した。しかし、 160°C で $\omega_{\text{LAOS}} = 0.5\text{s}^{-1}$ の LAOS 後の試料は、図 12 の上に示すように、110 面がラジアル方向に平行となり、シリンダーは perpendicular 配向を示した。一方、 160°C で $\dot{\gamma}_{\text{SF}} = 0.5\text{s}^{-1}$ の SF 後の試料は、図 12 の下に示すように、100 面がラジアル方向に平行となり、4SB20 と同様 parallel 配向を示した。2SB20 の場合も LAOS 後では歪んだ六方格子、SF 後では整った六方格子が観測された。さらに、 G' の低下量は SF 後の方が大きかった。

4. おわりに

枝数 n が 2 – 4 のスチレン・ブタジエン星型ブロックコポリマーのミクロ相分離構造と粘弾性の相関を調べ以下の結論を得た。

ラメラ構造と粘弾性の相関

- 1) n が 3 や 4 ではパッキング効果のため曲がったラメラが多く出現した。
- 2) ラメラの曲がりや低周波数側 ($\omega < \omega_{\text{C}}$) で観測される弾性率の指数則 ($G' \cong G'' \sim \omega^{\alpha}$) には影響を及ぼさず、その指数 α は 1/2 となった。

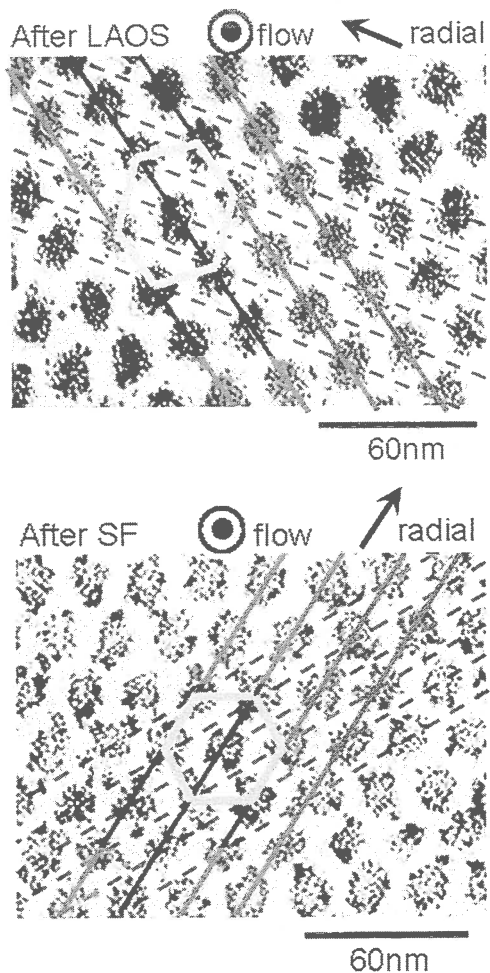


図 12 2SB20 の LAOS 後と SF 後の TEM 写真 (160°C , $\omega_{\text{LAOS}} = \dot{\gamma}_{\text{SF}} = 0.5\text{s}^{-1}$)

3) 枝の重合度と組成が同じとき、 n の増加と共に T_{ODT} は高くなった。

大振幅せん断振動 (LAOS) および定常せん断流動 (SF) によるラメラの配向

- 1) 同じ温度で比較すると、LAOS の角周波数 ω_{LAOS} が高いほど LAOS 後の G' は低下した。
- 2) ラメラの **parallel** 配向が支配的になるほど LAOS 後の G' は低下した。
- 3) 低周波数 ($\omega_{LAOS} < \omega_C$) の LAOS では温度が高いほど LAOS 後の G' は低下し、高周波数 ($\omega_{LAOS} > \omega_C$) の LAOS では温度が低いほど G' は低下した。
- 4) 低周波数の LAOS ではラメラの **perpendicular** 配向も見られた。また、一部 **transverse** 配向が現れ、**parallel** 配向のドメインとの境界にキンクが見られた。
- 5) 低いせん断速度 $\dot{\gamma}_{SF}$ の定常流後の G' の低下は、同じひずみ速度 ($\dot{\gamma}_{SF} = \gamma \omega_{LAOS}$) の LAOS 後の G' の低下にほぼ等しかった。
- 6) 調べた範囲では、 n が大きいほどよく **parallel** 配向した。

シリンダー構造と粘弾性の相関

- 1) n が 3 や 4 ではパッキング効果のため曲がったシリンダーが多く出現した。
- 2) シリンダーの曲がりとは低周波数側で観測される G' の指数則 ($G' \sim \omega^\alpha$) に強く影響し、その指数は $\alpha = 1/(n+1)$ となった。
- 3) 220°C までの範囲で T_{ODT} は見出せなかった。

LAOS および SF によるシリンダーの配向

- 1) G' は、特定の $\omega_{LAOS} (< \omega_C)$ における LAOS 後、最小値となった。
- 2) LAOS 後最小の G' をとるとき、シリンダーは流動方向に平行で、**parallel** 配向または **perpendicular** 配向であるが、六方格子は歪んでいた。
- 3) 高周波数の LAOS 後、シリンダーがディスク試料の厚み方向に配向する現象を見出した。
- 4) LAOS 後 G' が最小となる ω_{LAOS} と同じ値のせん断速度 $\dot{\gamma}_{SF}$ で定常流動を印加すると G' はさらに低下した。定常流動後のシリンダーは **parallel** 配向で六方格子も整っていた。

文献

- 1) C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
- 2) N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. A. Floudas, "Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications", John Wiley (2003) Chapter 21.
- 3) C. Harrison, J. Dagata, D. H. Adamson, in "Developments in Block Copolymer Science and Technology", I. W. Hamley, ed., John Wiley (2004) Chapter 9.
- 4) M. A. Hillmyer, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 137 (2005).
- 5) M. Li, C. A. Coenjarts, C. K. Ober, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 183 (2005).
- 6) K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, S. D. Smith, *Macromolecules*, **26**, 2698

- (1993).
- 7) K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, S. D. Hudson, S. D. Smith, *Macromolecules*, **27**, 6559 (1994).
 - 8) T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T. P. Russell, H. M. Jaeger, *Macromolecules*, **33**, 3250 (2000).
 - 9) H. Watanabe, in “Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials”, T. Araki, Q. Tran-Cong, M. Shibayama, eds., Marcel Dekker (1998) Chapter 9.
 - 10) R. G. Larson, “The Structure and Rheology of Complex Fluids”, Oxford University Press (1999) Chapter 13.
 - 11) I. W. Hamley, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, R643 (2001)
 - 12) Reference 2), Chapters 15 and 16.
 - 13) K. Kamata, T. Iyoda, in “Nanomaterials: From Research to Applications”, H. Hosono, Y. Mishita, H. Takezoe, K. J. D. Mackenzie, eds., Elsevier (2006) Chapter 5.
 - 14) O. M. de la Cruz, I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **19**, 2501 (1986).
 - 15) Y. Zhang, U. Wiesner, H. Spiess, *Macromolecules*, **28**, 778 (1995).
 - 16) D. L. Polis, K. I. Winey, *Macromolecules*, **29**, 8180 (1996).
 - 17) M. B. Kossuth, D. C. Morse, F. S. Bates, *J. Rheology*, **43**, 167 (1999).

木村 良晴

Yoshiharu Kimura

京都工芸繊維大学 大学院 工芸科学研究科

繊維科学センター

1. はじめに

今世紀になって人間の生産活動の持続性 (sustainability) がクローズアップされてくるとともに、あらゆる面で新思考に基づく持続性社会への移行が検討されるようになった。特に、エネルギー・資源における極度の石油依存から脱却するために、再生可能資源 (renewable resource) への転換が図られようとしている。もともと植物が光合成により大気中の二酸化炭素を同化して作りあげたバイオマス (biomass) を利用するならば、大気に新たな二酸化炭素の負荷を与えないで生産・消費を継続できることが認識されるようになり、バイオマスをエネルギーや素材原料とした新しい産業体系の構築が可能となる。この環境中の二酸化炭素を増やさない性格に対して「カーボンニュートラル」もしくは「high-carbo diet」というキャッチコピーが当てられるようになった。

このような動きに呼応して、(1) 未利用のバイオマス資源の開拓、(2) バイオマスリファイナリー (biomass refinery) による新基礎化学原料の開発、(3) 新しいバイオマスプラスチック、複合材料の開発等が重要な開発課題となってきた。しかしながら、現在の技術ではバイオマスの効率的利用は困難であり、その利用を進めるには新技術の開拓、すなわち、21 世紀の中心になるであろうバイオ技術を利用した大規模バイオインダストリー (bio-industry) あるいはバイオマスベース産業 (biomass-based industry) とも言うべき産業の確立が重要となってくる。この流れは種々の材料分野に大きな変革をもたらすこととなるであろう。

最近、バイオマスリファイナリーによって合成が期待できる 12 種の基礎化学物質 (platform chemicals) が米国で報告された¹⁾。12 種のうち 8 種はカルボン酸誘導体であるが、現在のところ、どのようなバイオ変換プロセスを経てこのような物質が誘導されるのかは確定していない。今後研究が進むにつれて、これらの基礎化学物質を用いた材料化もしくは高分子化が行われるようになり実用に供されてくるものと思われる。特に、レブリン酸 (levulinic acid)、グルカリン酸 (glucaric acid)、フランジカルボン酸 (2, 5-furandicarboxylic acid) などに対する予測生産量が多い。いずれも樹脂原料としての期待値である。

一方、バイオマスリファイナリーで有望視される基礎化学物質に入らなかった乳酸やトリメチレングリコールなどの C 3 化合物の合成も糖代謝過程の制御により可能であり、実際に、それらは発酵による工業生産が現在行われている。このような、代

謝生成物の効率的なバイオ生産と化学的利用技術の開発によってより多くのバイオベースマテリアルが入手可能となろう。

2. バイオベースポリマーの分類

バイオマスを出発原料に用いて生産されるポリマー類をバイオベースポリマー (biobased polymers) とよび ²⁾、それを用いたプラスチックをバイオベースプラスチック (biobased plastics)、もしくは「バイオマスプラスチック」、「バイオプラスチック」とよんでいる。バイオマスプラスチックはバイオベースプラスチックとほとんど同義語であるが、例えば石油や天然ガス由来のメタノールを原料に用いて微生物合成されるポリマーはバイオベースプラスチックの中に入るのに対してバイオマスプラスチックの範疇で捉えることはできない。したがって、バイオベースポリマーの方が、より広い範囲をカバーする ³⁾。

バイオベースポリマーはその製造過程の違いにより、表1のように分類される。

表1. バイオベースポリマーの分類

種類	ポリマー	例	原料
天然系 (高分子)	多糖	アミロース セルロース、デキストラン	デンプン パルプ、綿、麻
	タンパク	フィブロイン、ケラチン、 コラーゲン	絹、羊毛、羽毛、牛皮
	核酸		白子
	天然ゴム	ポリイソプレノイド	ゴムの木
	リグニン		
	シェラック		
(低分子)	脂質	油脂	植物油、動物油
	多糖由来物質	ポリフェノール	
	うるし		樹液
バイオ合成系	ポリエステル	PHA	糖、油脂
	セルロース	微生物セルロース	糖
	ペプチド	ポリ-γ-グルタミン酸	グルタミン酸
ケモ・バイオ系	ポリエステル	ポリ乳酸、PBS	乳酸、コハク酸、
	ビニルポリマー	PTT	トリメチレングリコール
	ポリアミド	PMBL	チューリパリン
		ナイロン4	GABA
化学変換系	酢酸セルロース		セルロース
	エポキシ化油脂		油脂

PBS：ポリコハク酸ブチレン； PTT：ポリテレフタル酸トリメチレン； PMBL：ポリ（α -メチレン - γ - ブチロラクトン）； GABA：γ - アミノ酪酸

このうち天然系素材は、バイオマスから得られる高分子素材をそのまま活用するものと天然から得られる低分子物質を直接樹脂化して利用するものとに分けることができる。バイオ合成系素材は微生物発酵や植物への遺伝子導入(transgenic plant)

などバイオテクノロジーの手法を駆使して合成されてくるポリマーである。それに対して、ケモ・バイオ系(chemo-bio-synthetic)の素材は、バイオマスをブレイクダウンした素材を原料に用いて化学的に重合される高分子素材であり、今世紀の開発の中心となると思われる。化学変換系は天然系素材を化学的に改変して利用するものであり、バイオマスのブレイクダウンを経由するものではない。一方、プランテーションによって大規模生産されてくるバイオマスはバイオマスエネルギーとして利用することが中心となるが、繊維状のバイオマスそのものをパルプや補強用の繊維素材としても利用される。

ここでは、現在開発中のバイオベースポリマーのうち、最も開発の進んでいるポリ乳酸を中心にその可能性について考えてみたい。

3. ポリ乳酸

ポリ乳酸 (PLA) はバイオマス (主としてデンプン) を出発原料としたケモ・バイオプロセスで合成される代表的なバイオベースポリマーである。PLA にはD-乳酸、L-乳酸を単位とするものがあり、それぞれポリ-D-乳酸[poly(D-lactic acid) ; PDLA]、ポリ-L-乳酸[poly(L-lactic acid) ; PLLA]とよぶ。その他、乳酸単位の DL 比 (光学純度) の異なるポリ-DL-乳酸 (poly(DL-lactic acid) ; PDLLA) 、PLLA と PDLA を混合して得られるステレオコンプレックス型ポリ乳酸(sc-PLA)、乳酸の D、L 連鎖をブロック状に配置したステレオブロック型ポリ乳酸 (sb-PLA) があり、いずれも異なった性質を示す。表 2 に各種ポリ乳酸の特性を示してある。比較のためにポリグリコール酸及びポリグラクチン (乳酸—グリコール酸共重合体) の特性も併記している。

表 2. ポリ乳酸関連ポリマーの繊維物性

		Tm (℃)	Tg (℃)	Td (℃)	△Hm (J/g)	d (g/cm ³)	σ (GPa)	E (GPa)	ε (%)
PGA	結晶性	230	36	260	207	1.69	1.0	14	30
PGLA ^{a)}	結晶性	220	40	250	—	—	0.8	8.6	30
PLLA	結晶性	179	56	250	93, 203	1.29	0.8	10	25
PDLLA	非晶性	—	57		—	1.27	0.05	0.2	5
sc-PLA	結晶性	230	57	250	142		0.6	10	30

Tm : 融点、Tg : ガラス転移点、Td : 熱分解点、△Hm : 融解熱量、d : 密度、
σ : 繊維強度、E : 引張弾性率、ε : 破断伸度

^{a)} polyglactin (グリコリド/ラクチド=9/1、組成によって異なる)

PLLA は 170-180℃の融解温度をもつ結晶性高分子であるが、やや耐熱性が低く、繊

維強度も予想される強度(2.0 GPa)の半分以下であり、改良の余地が残されている。それに対して、sc-PLA の結晶融解温度は 230-240℃であり、PLLA や PDLA の単独ポリマーの融点よりも 50℃も高い。従って、sc-PLA は耐熱性の高い素材となる可能性がある。これまで、PLLA と PDLA の溶融混合成形の検討が行われてきたが、その結果、PLLA と PDLA の分子量が高い場合 ($M_w > 100,000$)、それぞれのポリマーの単独結晶化が生じやすく、完全な sc-PLA が得られにくいことが明らかとなった。最近、山根らは、溶融紡糸で得られた PLLA/PDLA 混合繊維を 2 段延伸して高温で緊張熱処理することにより、ステレオコンプレックス化率の高い繊維を得ることに成功した⁴⁾。その繊維強度は 300-500 MPa であり、通常のポリエステル繊維と同様に 120℃での高圧染色(分散染料による)、180℃でのアイロンがけにも耐えることが確認された。sc-PLA のフィルムについても、その強度が PLLA フィルムに比べて約 70%も向上するとも報告されている⁵⁾。今後、混合法の検討、結晶核剤の利用などにより単独結晶化を防いでステレオコンプレックス化を上昇させて、さらなる高強度化が図られるであろう。また、sc-PLA の繊維分野以外での応用も進められよう。

4. 直接重合による sc-PLA の合成

sc-PLA を工業生産するには D-乳酸の大量合成が不可欠であるが、筆者らは古米をでんぷん源に用いて高効率に D-乳酸合成ができることを初めて見出し、トウモロコシからの L-乳酸の収率と比較して遜色のないことを確認した^{6,7)}。また、筆者らは、高分子量の PLLA と PDLA を混合すると、単独結晶が多く形成されステレオコンプレックスが形成されにくいという問題の改善を図るために、PLLA と PDLA のマルチブロックポリマーである

ステレオブロック型ポリ乳酸(sb-PLA)を合成することを検討した。そして、固相重合を介した直接重縮合法を用いてその合成が可能であることを示した(図1)⁸⁾。

すなわち、L-乳酸、D-乳酸の溶融重縮合に

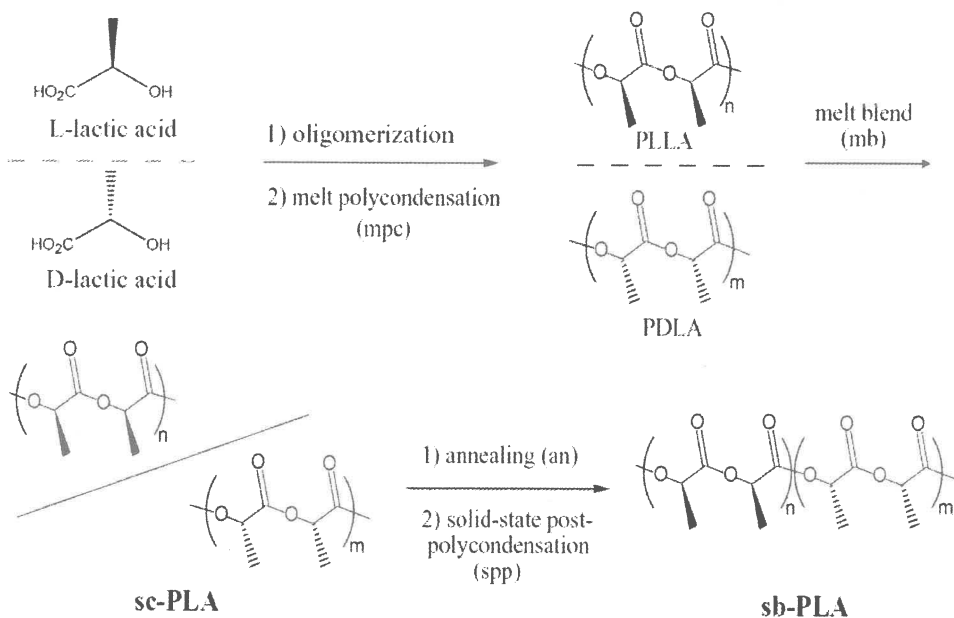


図1. sb-PLA の合成経路

よって得られる中分子量 (10,000-50,000) の PLLA、PDLA を溶融混練させてステレオ

コンプレックス化し、さらに固相重合により鎖延長を図るものである。図2に熔融重縮合および固相系後重合における分子量変化を後重合の温度別に比較した。混合前の PLLA、PDLA の分子量は触媒量や重合時間に依存しており、 $M_w=2.0-5.0 \times 10^4$ に制御してある。熔融混合によってエステル交換反応、加水分解が生じて分子量低下が認められた。10 h 時の分子量の低下は、このことによるものである。固相後重合では徐々に分子量が増大していき、反応温度が 170℃ のとき、最大の分子量となる ($M_w=1.0 \times 10^5$)。PLLA を同様に固相重合すると、飛躍的に分子量が増大 ($M_w=6.0 \times 10^5$) するが、ステレオブロック共重合体においては、そのような分子量の飛躍的増大には至らなかった。このことから、sb-PLA の固相後重合では、(1) 混合前の PLLA・PDLA の光学純度により sb-PLA のラメラ厚が決定されるため、非晶部ではエステル交換と鎖延長が競争する、(2) 熔融混合時に生成するラクチドは後重合前のアニーリング処理によって再重合するが、末端付近のシーケンスをランダム化させる、(3) ランダム鎖末端は鎖延長後も結晶化しないため、エステル交換および解重合が優先して進行する、(4) その結果として分子量増加が緩慢となると考えられる。

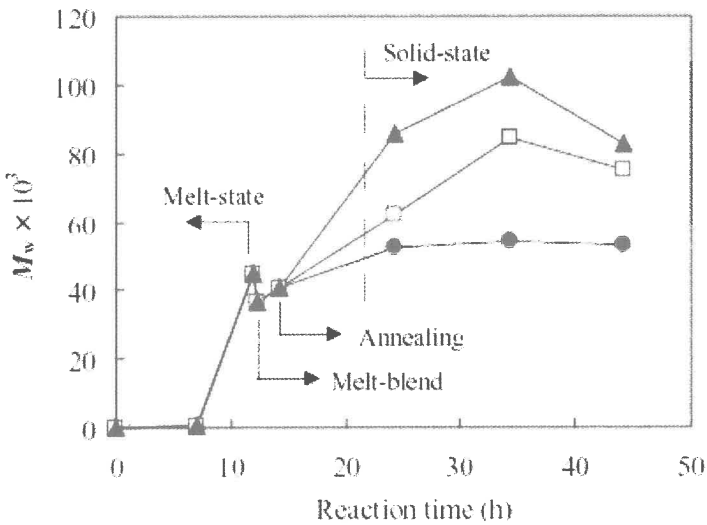


図2. 固相重合における sb-PLA の分子量増加：
120 ° C (●), 150 ° C (□), 170 ° C (▲)

これまでの sb-PLA は D-および L-ラクチドの多段階重合⁹⁾、ならびに DL-ラクチドの立体特異重合により合成されており¹⁰⁾、将来の工業生産にはラクチド法も採用されるであろう。

5. マンデル酸ポリマー

ポリ乳酸のガラス転移点は 60℃ であり、sc-PLA においてもその値は変化することはない。従って、通常の射出成形条件で得られる透明な成形体の耐熱温度は 60℃ 以下であり、その改良が望まれている。これまでにポリ乳酸系ポリマーのガラス転移温度を上昇させる試みはいくつか報告されているが、ガラス転移温度の高いポリマーを開発することが究極の目標となろう。筆者らは、マンデル酸(mandelic acid)を導入したポリマーが高いガラス転移温度を有することを確認し、これを開発することを提案している。

マンデル酸は乳酸のメチル基がフェニル基に置換した構造を持つ α -ヒドロキシ酸である。マンデル酸の環状 2 量体であるマンデライド(mandelide)は開環重合をしな

いので、図3に示すように、マンデル酸と乳酸との混合環状エステルを合成し、その開環重合によりマンデル酸単位を含むポリマーを合成した¹¹⁾。また、ラクチドとの共重合を行うことにより、マンデル酸単位の導入率を変えることも可能である。マンデル酸単位を導入したポリ乳酸は、フェニル基による回転障壁のため分子運動が制約されガラス転移温度が上昇する。

原料モノマーとなるマンデル酸は、アーモンドやヘーゼルナッツから直接得られるだけでなく、植物の産生するアミグダリンやマンデロニトリル配糖体からマンデロニトリルを抽出して、加水分解することによって合成される。したがって、植物由来のモノマーである。また、酵素を用いたケモバイオ合成により得ることも可能である。

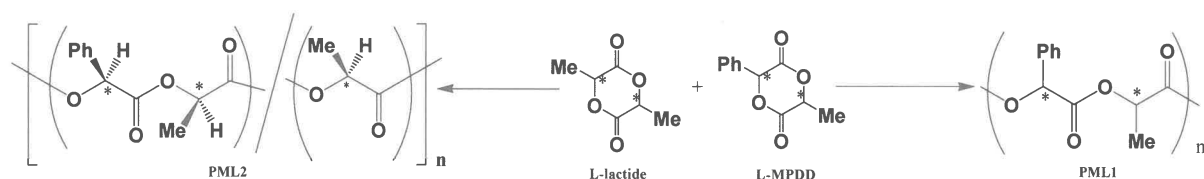


図3 マンデル酸ポリマーの合成

L-MPDD: 3-(R)-methyl-6-(S)-phenyl-1,4-dioxane-2,5-dione

PML: poly(mandelic/lactic acids)

6. おわりに

現在、資源問題、地球温暖化等、種々の観点から、石油原料ではなくバイオマス原料へシフトすることが考えられるようになった。何よりも、昨今の原油価格の高騰がその動きを加速している側面が強い。しかしながら、現在の技術ではバイオマスの利用には限界があり、その効率利用を進めるには、上述したように新技術の開拓、すなわち、21世紀の中核となるバイオ技術を利用した大規模バイオインダストリーの確立が重要となってくる。詳細については筆者の近著を参考にしていきたい¹²⁾。

参考文献

- 1) T. Werpy and G. Petersen, "Top Value Added Chemicals from Biomass", The National Renewable Energy Laboratory & DOE National Laboratory, (2004).
- 2) S. S. Im, Y. H. Kim, J. S. Yoon, I.-J. Chin, Ed., "Bio-Based Polymers: Recent Progress" Macromol. Symp., 227, Wiley VCH (Weinheim), (2005).
- 3) 日本有機資源協会、「平成15年度バイオ生分解性素材開発・利用評価事業報告書」、(2004).
- 4) Y. Furuhashi, H. Yamane, Y. Kimura, N. Yoshie, Fiber Prepr. Jpn, 60(1), 51 (2005).
- 5) K. Shiraki, H. Tsuji, Y. Ikada: Polym. Prep. Jpn. 39, 584 (1990).
- 6) K. Fukushima, K. Sogo, S. Miura, Y. Kimura, Macromol. Biosci., 4, 1021, (2004).

- 7) 川島信之：包装技術、**34**(7), 654-664 (1996).
- 8) K. Fukushima, Y. Furuhashi, K. Sogo, S. Miura, Y. Kimura, *Macromol. Biosci.*, **5**, 21 (2005)
- 9) N. Yui, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Makromol. Chem.*, **191**, 481 (1990).
- 10) T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(7), 1316 (2002).
- 11) 大継聡、谷崇博、竹本優吾、宮本真敏、木村良晴、*Polym. Prep., Jpn.*, **54**(2), 5364 (2005).
- 12) 木村良晴、「高分子先端材料 5、天然素材プラスチック」、共立出版 (2006).

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 64
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol. 64, 2007)
Published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto, Japan

日本化学繊維研究所 第64回講演集

2007年2月20日 印刷
2007年3月1日 発行

財団法人日本化学繊維研究所
編集兼発行者 尾池和夫
発行所 財団法人 日本化学繊維研究所
京都市左京区吉田河原町14
(財)近畿地方発明センター内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 64
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 64)

March 2007