

ISBN 0368-6280

公益財団法人
日本化学繊維研究所

講 演 集

第70集 特別記念号

2013年3月

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol.70
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol.70)
March 2013

第 70 集講演集（特別記念号）の発刊にあたって

本財団は、昭和 11 年（1936 年）9 月 1 日、伊藤萬助氏の京都帝国大学への寄付金 20 万円を基に、京都帝国大学内に設立された。それ以来、本財団は 76 年の長きにわたりその活動を継続し、本年 4 月新たに公益法人として生まれ変わろうとしている。

その研究成果は本財団主催の講演会で公表され、講演集として刊行されてきた。従って本講演集は、京都大学における工業化学教室、繊維化学教室、高分子化学教室、高分子化学専攻を中心とした高分子科学分野の歴史的歩みを示している。

本財団の設立時における研究活動の主な目的は人造羊毛の開発であった。化学繊維分野における研究成果は輝ける歴史を持ち、桜田一郎先生によるビニロンの発明や堀尾正雄先生の二浴緊張紡糸法の発明も当財団講演会及び講演集を発表の場としていた。昭和 18 年からは戦況が厳しくなり、講演集の刊行が困難となったため、一時期中断されたが、昭和 28 年（1953 年）には再開され、以来順調に刊を重ねて、本号第 70 集が特別記念号として発刊されるに至った。

現在では、本財団は京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻（化学研究所と再生医科学研究所の担当部門を含む）、同材料化学専攻および京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科の講座担当教授十数名を研究メンバーとして、毎年一回研究メンバーによる公開講演会を開催するとともに講演集を刊行することによって、最新の研究成果を一般に公開している。

本特別記念号は、第 70 集という大きな区切りを画すると同時に、本財団が新たな公益法人として歩み始める節目を飾るものであり、これらを記念して増ページして刊行する。なお講演集の刊行形態は、時代の要請に応じて本号から紙媒体を CD 版に変更した。付録とした「講演集目次リスト」は第 1 集から第 69 集までの講演集目次リストであり、通観すると七十有余年にわたる本財団の歴史がうかがえる。

この長い歴史を踏まえて本財団は今後も高分子科学分野における研究活動を支援して行く所存ですので、よろしくご支援を賜りますようお願い申し上げます。

理事長 山本雅英
常務理事 山岡仁史
常務理事 福田 猛

平成 25 年 3 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演会 (第70回)

(第70回講演会：平成24年11月13日 京都大学桂キャンパス・桂ホール)

目次

特別講演 繊維への分離機能付与とその応用 東洋紡績株式会社機能材開発研究所 AC 開発グループ	林 敏昭	… 3
1. 糖応答分解性ハイドロゲル粒子を用いた細胞凝集体の調製 京都大学再生医科学研究所	○田畑 泰彦、稲生 佳菜子、高堂 泰輔、山本 雅哉	… 12
2. 有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合 TERP を用いた共役モノマーと非共役モノマーの制御共重合 京都大学化学研究所	山子 茂	… 17
3. かご型シルセスキオキサン (POSS) を基盤とした新規機能性材料の創製 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○中條 善樹、田中 一生、Jong-Hwan Jeon、石黒 文康	… 25
4. 構造制御されたポリ乳酸コアを有する機能性ポリマーミセルの開発とそのゾルゲル転移挙動 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科	○木村 良晴、徐 于懿、中嶋 (有元) 真帆、田中 知成	… 35
5. ヘリックスペプチドを用いる光電変換分子システムと分子コンダクタンスの考察 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻	○木村 俊作、宇治 広隆、八並 裕治、森藤 亮介	… 45
6. ヘリカルグラファイトの創成 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○赤木 和夫、松下 哲士	… 55
7. 精密ラジカル重合による機能性高分子の合成: 機能化星型ポリマーと連鎖制御高分子 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○澤本 光男、大内 誠、寺島 崇矢	… 63
8. 分光法による高分子薄膜太陽電池の光電変換素過程の解明 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○伊藤 紳三郎、大北 英生、辨天 宏明	… 69
9. ブロック共重合体の perforated layer 構造とその粒界構造 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○長谷川 博一、牧田 泰一、竹井 数典、竹中 幹人、西条 賢次	… 79
10. 半屈曲性環状高分子の第2ビリアル係数. II. 3体相互作用の影響 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○吉崎 武尚、井田 大地	… 88
11. 膵島細胞と免疫抑制効果を持つ細胞との細胞凝集体の移植による糖尿病治療効果 京都大学再生医科学研究所	○岩田 博夫、竹本 直紘、劉 喜宝、北村 成史、Ian, Torao Hoffecker	… 92
12. 高分子電解質ゲルの膨潤と力学挙動 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、藤根 正義	… 99
13. 多糖ナノボールの機能化とバイオ応用 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻	○秋吉 一成、澤田 晋一	… 107
14. ポリアセチレン系高分子のガス透過性と局所運動 京都大学化学研究所 *福井工業大学環境生命化学科	○金谷 利治、井上 倫太郎、西田 幸次 増田 俊夫*	… 116
15. セルロースナノファイバーを基材とした高性能トライボマテリアルの創製 京都大学化学研究所	○辻井 敬亘、前田 圭史、野村 晃敬、榊原 圭太、大野 工司	… 125
16. 高分子ブレンドの3次元構造観察とレオロジー: 相互作用パラメータ χ と界面張力 γ の決定 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科	○高橋 雅興、小島 匠吾、松本 悠吾、西川 幸宏	… 133

繊維への分離機能付与とその応用

林 敏昭

Toshiaki Hayashi

東洋紡(株) 機能材開発研究所 AC 開発グループ

1. はじめに

空気中にはハウスダスト、タバコ煙、ディーゼル排ガス粉塵、花粉、臭気(アンモニア、硫黄化合物、アミン系化合物など)、有害ガス(揮発性有機化合物、窒素酸化物、硫黄酸化物など)など様々な汚染物質が存在する。汚染物質は、大きく分子状と粒子状に分類され、一般に分子状汚染物質は吸着、粒子状汚染物質は濾過により空気中から分離除去される。当社は、1973年に活性炭素繊維「K フィルター[®]」、1983年にエレクトレットフィルター「エリトロン[®]」を開発した。これらは、繊維に吸着機能や濾過機能を付与した分離材料であり、種々の用途に応用されている。本稿では、活性炭素繊維とエレクトレットフィルターの特徴とその応用について紹介する。

2. 活性炭素繊維

2.1 吸着原理

揮発性有機化合物(VOC)などの分子状汚染物質の除去には多孔質の吸着剤が広く使用されている。吸着とは、分子が固体(吸着剤)表面との間に働く van der Waals 力により固体表面に拘束されて濃縮される現象であり、吸着剤が持つ細孔内に進入した分子は毛管凝縮して保持される。すなわち、吸着は、気体から液体への相転移と捉えることができ、液化と類似の現象といえる。

代表的な吸着剤として活性炭がある。活性炭は $500\sim 3500\text{ m}^2/\text{g}$ の非常に大きな比表面積を有し、表面に無数の細孔が開口している。細孔はその直径によりマクロポア(50nm 以上)、メソポア(2~50nm)、ミクロポア(2nm 以下)に分類される。空気中の分子状汚染物質は主にミクロポアに吸着される。

図1に一般的な粒状活性炭のSEM写真を示すが、外表面にマクロポアが開口していることがわかる。図2に粒状活性炭の細孔分布を示すが、1nm 以下から数十 nm の比較的広い範囲にミクロポア、メソポアが分布していること

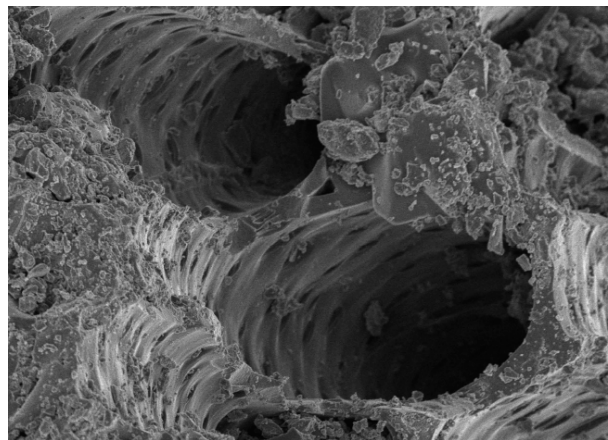


図1 粒状活性炭のSEM写真

がわかる。これらのことから、粒状活性炭は、図3に示すように、外表面にマクロポアが開口し、その奥にメソポア、ミクロポアが開口する細孔構造を有していると考えられている。

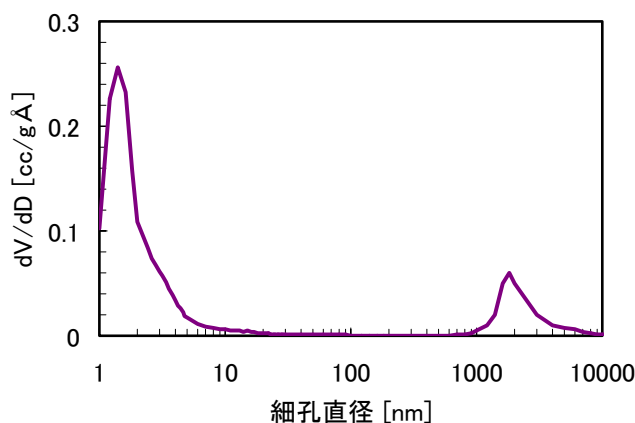


図2 粒状活性炭の細孔分布

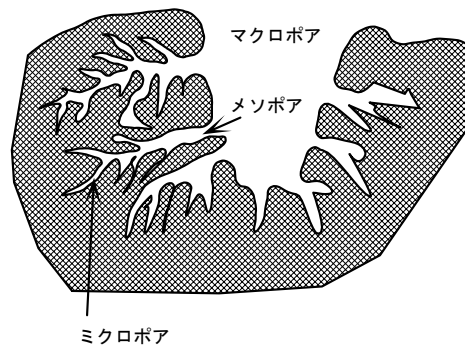


図3 粒状活性炭の細孔構造

2.2 活性炭素繊維の特徴

活性炭素繊維(ACF: Activated Carbon Fiber)は、当社が世界で初めて工業化に成功した粒状、粉末に次ぐ第3の活性炭である。現在、工業化されているACFは、前駆体繊維によってセルロース系¹⁾、ポリアクリロニトリル系²⁾、フェノール樹脂系³⁾、ピッチ系⁴⁾に分けられる。ACFの製造方法は前駆体繊維により多少異なるが、基本的には紡糸した化学合成繊維を耐炭化した後、炭化工程で、不活性雰囲気下で熱処理して炭素化し、その後、賦活工程で、高温雰囲気下で酸化ガスと接触反応させて炭素の一部をガス化することにより細孔を開口させて微細な多孔構造を発現させる。ACFは繊維径10~30 μ m程度の細い繊維であり、粒状活性炭の数百倍の外表面積を有している。図4、5に当社のACF「Kフィルター®」のSEM写真および細孔分布を示す。

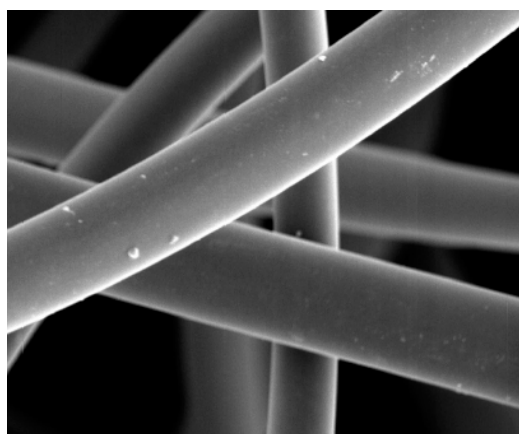


図4 ACFのSEM写真

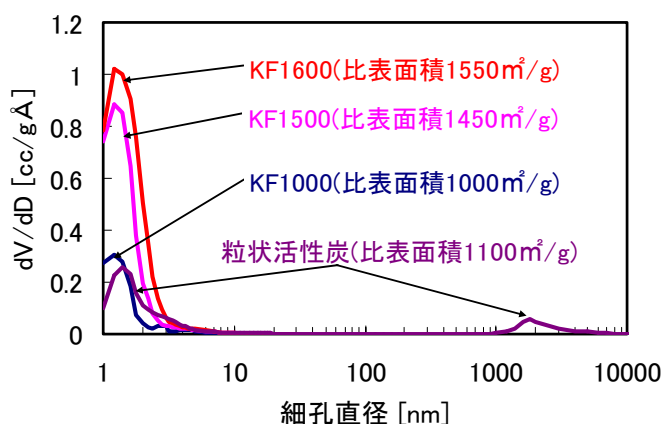


図5 ACFの細孔分布

図4からACFの表面は平滑でマクロポアを持っていないことがわかる。また、図5からACFは1~2nmに鋭いピークを持つ単分散型の細孔分布を有することがわかる。これらのことから、ACFは図6に示すように、ミクロポアを主体的に有し、そして、それが繊維外表面に直接開口した特異な細孔構造を持つと考えられている。

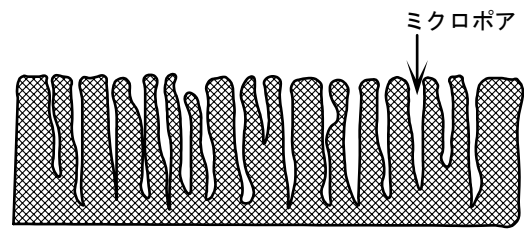


図6 ACFの細孔構造

ACFの特徴は、純度が高いこと、加工の自由度が高いこと、吸着速度が速いことである。純度が高いことは、前駆体繊維に精製した原料を使用していることによる。加工の自由度が高いことは、形態が繊維状であることに由来し、フェルト、紙、織物、編物など多様な形状に成形することが可能である。そして、吸着速度が速いことは、外表面積が大きいことに加えて、分子の吸着サイトとなるミクロポアが繊維外表面に直接開口する特異な細孔構造に起因するもので、分子がミクロポアに吸着されるまでに拡散抵抗を受けながらマクロポア、メソポアを通過しなければならない粒状活性炭との大きな相違点である。

図7に、同じ厚みで充填したACFと粒状活性炭にトルエン含有空気を流し出口濃度の変化を測定して、破過曲線を描いた結果を示す。粒状活性炭は、初期から出口にトルエンが検出され、なだらかな上昇曲線を示すのに対し、ACFでは吸着速度が速いため、初期には出口にトルエンが検出されず、破過後に急激な上昇を示し入口濃度に達する。破過後の急激な濃度の上昇は、吸着帯厚みが薄いことを意味している。吸着操作において、吸着帯厚みが薄い方が吸着剤の吸着能力を有効に利用できることから好ましく、ACFは理想に近い吸着特性を持つ吸着剤であるといえる。

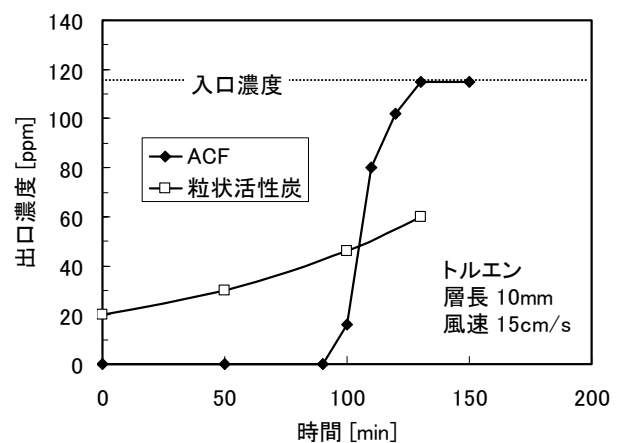


図7 ACFと粒状活性炭の破過曲線

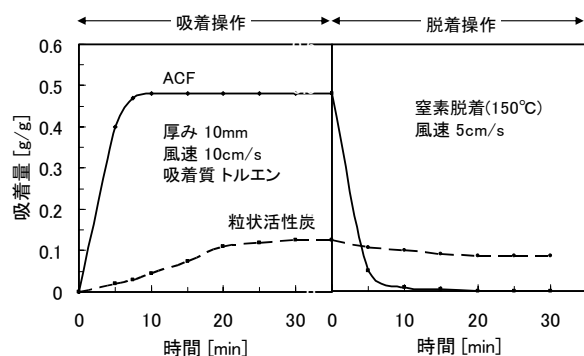


図8 ACFと粒状活性炭の脱着特性

図8に、同じ厚みで充填したACFと粒状活性炭にトルエン含有空気を流して吸着平衡状態にした後に、温度150°Cの窒素を流して脱着操作を

行い、その間の吸着量の変化を測定した結果を示す。ACF は吸着したトルエンを迅速に脱着でき、脱着速度も速いことがわかる。

2.3 活性炭素繊維の応用例

ACF の特徴を生かした応用例として、VOC 吸着回収処理装置があげられる^{5,6)}。VOC 吸着回収処理装置は、複数の吸着槽で吸着操作と水蒸気による脱着操作を交互に繰り返すことにより、連続的に工場などから排出される VOC を含有した空気を浄化して大気中に放出するとともに VOC を液化して回収する環境汚染防止装置である。

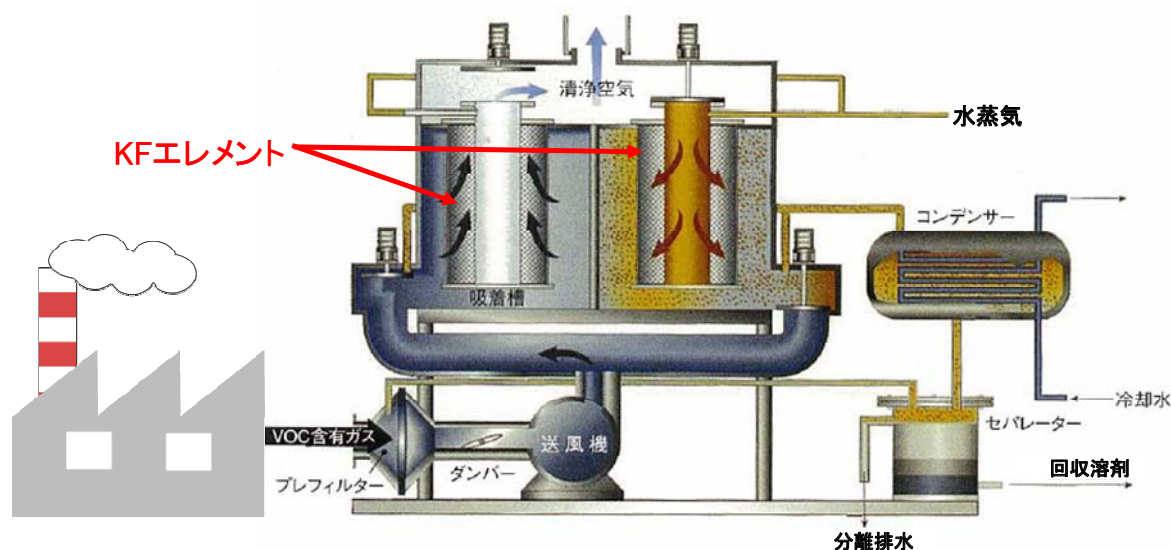


図9 K フィルター®VOC 吸着回収処理装置

図9に当社のVOC吸着回収処理装置の模式図、また表1に当社のVOC吸着回収処理装置と粒状活性炭(g-AC)を使用した従来のVOC吸着回収処理装置の比較を示す。吸・脱着速度の速いACFを吸着剤に使用した当社のVOC吸着回収処理装置は、従来装置に比べて、吸着剤の使用量が少ないこと

と低温・短時間で脱着操作を行なうことに特徴がある。当社のVOC吸着回収処理装置は少ない吸着剤量で十分な性能が確保できるため、従来の装置に比べて軽量・コンパクトとなる。

表2に、塩化メチレン含有排ガスを当社のVOC吸着回収処理装置と従来のg-AC装

表1 当社装置と従来装置の比較

	粒状活性炭装置 (g-AC装置)	Kフィルター®装置
吸着層厚さ [cm]	50~150	3~20
吸着剤量 (粒状活性炭装置を1)	1	0.02~0.1
脱着水蒸気温度 [°C]	120以上	100~105
脱着時間 [min]	30~90	3~8

置で処理した際に発生する塩酸量の比較を示す。塩素系 VOC は分解して塩酸を生成するため、腐食などの問題から従来の VOC 吸着回収処理装置では塩素系 VOC 含有排ガスの処理はほとんど不可能とされてきたが、低温・短時間で脱着操作を行なう当社の装置は、塩酸の発生量が非常に少なく、塩素系 VOC を含んだガスの処理を可能とした。また、従来の装置では、活性炭の細孔内で重合して細孔閉塞を起こすため処理ができなかったスチレンなどの重合性モノマーを含んだガスも、当社の装置では処理が可能である。表 3 に

表 2 塩化メチレン処理時に発生する塩酸量
(単位 mg-HCl/kg-塩化メチレン)

	回収溶剤中	分離排水中	総発生量
Kフィルター® 装置	1.4	6.9	8.3
g-AC装置	3.5	354	357.5

表 3 回収トルエンの品質

項目	新液	回収液	
		Kフィルター® 装置	g-AC装置
酸分(ベンズアルデヒド) [ppm]	5未満	5未満	150
水分 [ppm]	200~450	200~450	200~450
比重	0.835	0.835	0.836

当社装置と g-AC 装置でトルエン含有空気を処理して得た回収トルエンの品質の比較を示す。g-AC 装置の回収トルエン中にはトルエンの酸化物であるベンズアルデヒドが含まれるが、当社装置の回収トルエンでは新液からのベンズアルデヒドの増加は認められない。低温・短時間で脱着操作を行なう当社の VOC 吸着回収処理装置では、ほぼ新液と同じ極めて高品質な状態で VOC を液化して溶剤として回収できるので、回収した溶剤は製造工程で再利用することが可能である。

このように、ACF を使用した当社の VOC 吸着回収処理装置は、環境汚染防止対策のみならず、製造コスト低減につながるということが認知され、自動車、半導体、電子部品、フィルム、医薬品など幅広い業界で多数導入され稼働している。

ACF は VOC 吸着回収処理装置以外に各種空気清浄フィルターとして応用されている。一例として、RI 施設の排気処理などに使用されている放射性ヨウ素除去フィルターがある。従来は、大量の粒状活性炭を充填したフィルターが使用されているが、非常に重く、また、使用後に大量の廃棄物となることが問題としてあった。吸着速度が極めて速い ACF を用いることにより、軽量化と廃棄物量の削減を実現した放射性ヨウ素除去フィルターが開発されている⁷⁾。

3. エレクトレットフィルター

3.1 濾過原理

空気中の塵や埃などの粒子状汚染物質の除去には濾紙や不織布のような繊維層フィ

ルターが広く使用されている。図 10 に繊維層フィルターの SEM 写真を示すが、繊維層フィルターは繊維がランダムに充填されており、粒子状汚染物質を含んだ空気は、この中を通過する間に濾過されて清浄化される。繊維層フィルターによる粒子の捕集は、繊維間の間隙によってふるいのような原理で粒子が分離されていると理解されることがあるが、これは誤解である。その証拠として、繊維層フィルターの粒径別捕集効率の実測結果を図 11 に示す。ふるいのような原理で粒子が分離されているのであれば、小さな粒子ほどフィルターを透過しやすいので、捕集効率は粒径が小さくなるとともに単調に低下するはずである。しかし、実際には図に示すように粒径 $0.15\mu\text{m}$ 付近で最も捕集効率が低くなり、それよりも小さな粒径範囲では粒径が小さくなるにしたがって捕集効率は上昇する。この事実から、繊維層フィルターは、ふるいのような原理で粒子を捕集しているのではないことが理解できる。

繊維層フィルターにおける粒子捕集は、粒子がフィルター内部に充填されている繊維表面へ衝突することにより起きる。衝突した粒子は、van der Waals 力、静電気力、液架橋力などにより繊維表面に付着して保持される。図 12 に室内空気を濾過した後の繊維層フィルターの SEM 写真を示すが、粒子が繊維表面に付着して捕集されている様子が観察される。これからわかるように、繊維層フィ

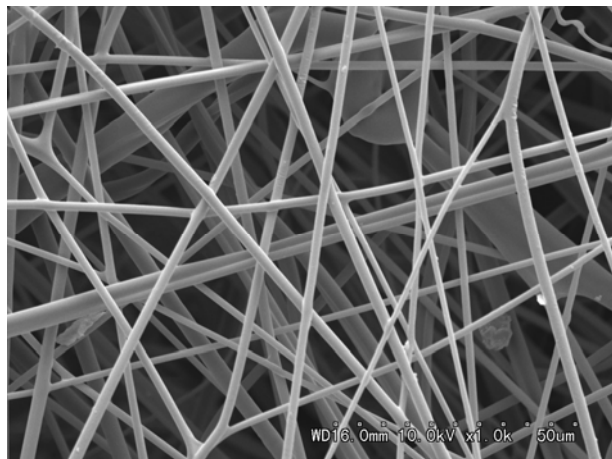


図 10 繊維層フィルターの SEM 写真

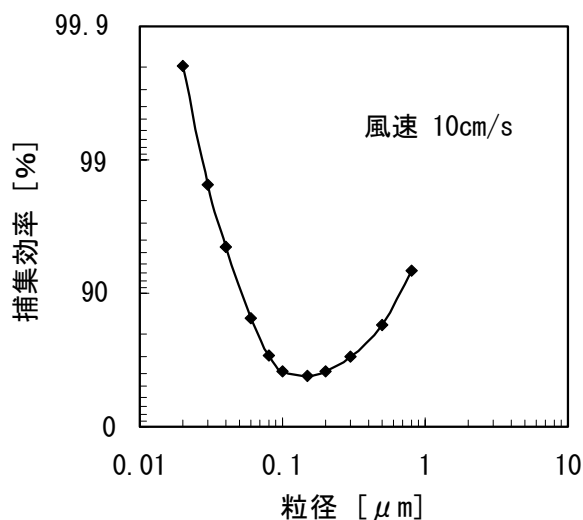


図 11 繊維層フィルターの粒径別捕集効率

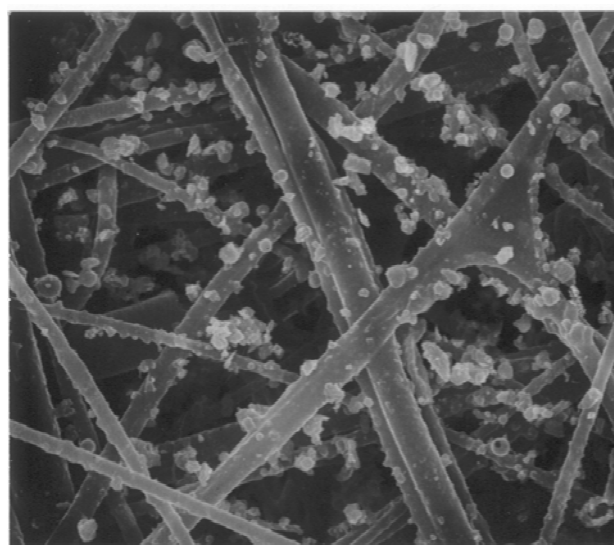


図 12 濾過後の繊維層フィルターの SEM 写真

ルターでは、構成する個々の繊維が独立した粒子捕集体として機能している。

粒子が繊維に衝突する機構としては、ブラウン拡散、慣性、重力沈降、さえぎりの4つがあり、これらは総称して機械的捕集機構と呼ばれる⁸⁾。このうち、慣性と重力沈降は重い粒子で働くもので、生活空間ではこれらの機構が働くような粒子は多く存在しないため、一般にはブラウン拡散とさえぎりで粒子は捕集される。ブラウン拡散は粒径が小さいほど、一方、さえぎりは粒径が大きいほど有効に働く機構であり、図11で $0.15\mu\text{m}$ 付近で捕集効率が最小値を示すのは、これよりも大きな粒径範囲ではさえぎり、これよりも小さな粒径範囲ではブラウン拡散による捕集が有効となるためである。

粒子の捕集効率と並んで圧力損失がフィルターにとって重要な性能であり、高捕集効率・低圧力損失が求められる。繊維層フィルターで変化させることが可能な物性には繊維径、厚み、充填率がある。図13に物性が異なる繊維層フィルターの捕集効率と圧力損失の関係を示す。繊維径を細くすることや厚み、充填率を上げることで捕集効率を高められるが、同時に圧力損失の増大を招く。高捕集効率化と低圧力損失化は背反するもので、機械的捕集機構で粒子を捕集する繊維層フィルターでこれらを両立することは不可能である。

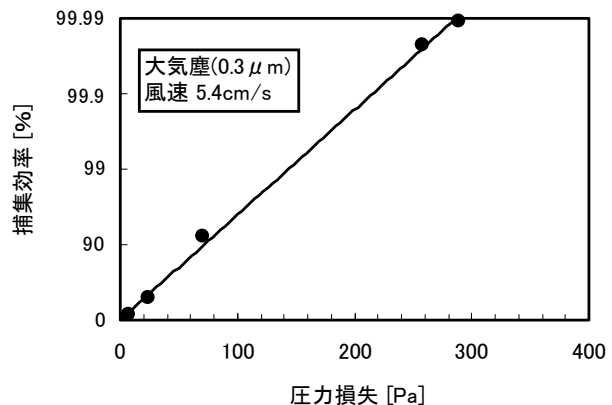


図 13 繊維層フィルターの捕集効率と圧力損失

3.2 エレクトレットフィルターの特徴

圧力損失を増加させることなく、すなわちフィルターの物性を変化させることなく捕集効率を上昇させるには、何らかの外力を空気中に浮遊している粒子に作用させる必要がある。その力として静電気力を利用したのがエレクトレットフィルターである。エレクトレットとは、外部電界の存在しない状態でも半永久的に電気分極を保持し周囲に電界を形成する物質であり、江口元太郎が発見し、永久磁石がN極とS極に磁気分極しているのと同じような様式で正と負に電気分極していることからマグネットに対応してエレクトレットと名付けられた⁹⁾。エレクトレットフィルターは、エレクトレット化された繊維で構成された繊維層フィルターであり、外観は不織布製の繊維層フィルターと何ら変わりはない。しかし、フィルターを構成する個々の繊維は図14に示すように表面に正負の電荷を持ち、それにより周囲に電界を形成しているため、機械的捕集機構に加えて、誘起力およびクーロン力と呼ばれる静電気力を粒子に作用させて捕集することができ、これにより、高捕集効率と低圧力損失の両立が実現され

る。誘起力は粒子の帯電の有無に関わらず作用するもので、粒径が大きいほど有効に働く。一方、クーロン力は帯電粒子のみに作用し、粒径が小さいほど有効に働く。

図 15 に無帯電フィルターとそれをエレクトレット化したフィルターの捕集効率を示す。エレクトレット化することにより、無帯電粒子では誘起力が作用するため大きな粒径領域で、また、帯電粒子ではそれに加えてクーロン力が作用するため小さな粒径領域でも飛躍的に捕集効率が向上することがわかる。

図 16 にエレクトレットフィルターを室温下で保管して任意の経過日数ごとに濾過性能を測定した結果を示す。3 年以上にわたって捕集効率の変化は全く見られず、エレクトレットの電荷は極めて安定に保持されていることがわかる。

このように、エレクトレットフィルターは優れた濾過性能を示すが、濾過が進行して繊維表面に捕捉した粒子が堆積すると静電気力が弱められて捕集効率が低下する現象¹⁰⁾があることには留意する必要がある。

現在、工業化されているエレクトレットフィルターの代表的な製法として、不織布荷電法とフィルム荷電法がある。これらの方法で製造したエレクトレットフィルターの濾過性能を図 17 に示す。不織布荷電法は、スパンボンド法やメルトブローン法などで製造された不織布に電荷を注入するエレクトレット化処理を行うもので、フィルム荷電法は、フィルムの状態でエレクトレット化処理し、

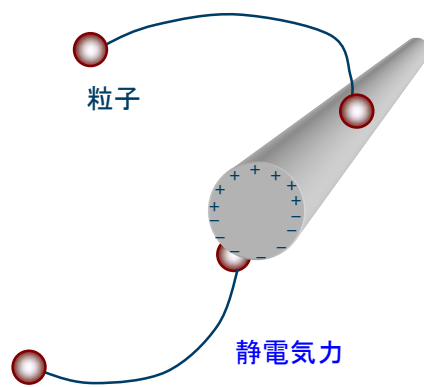


図 14 エレクトレット繊維

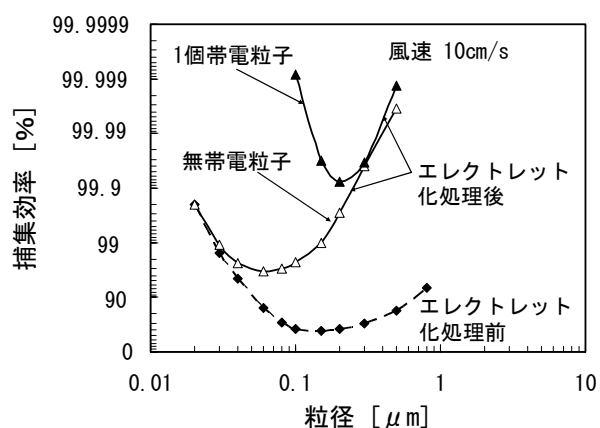


図 15 エレクトレット化の効果

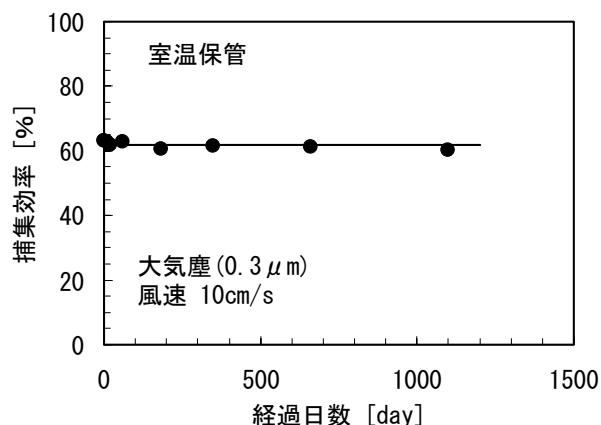


図 16 エレクトレットフィルターの性能安定性

それを割繊繊維化した後に不織布に成形するものである。フィルムの状態でエレクトレット化処理を行うと、高い密度で電荷が注入できるため、より大きな静電気力を粒子に作用させることができ、図からわかるように、フィルム荷電法で製造したエレクトレットフィルターは、不織布荷電法で製造したエレクトレットフィルターよりも低圧力損失・高捕集効率となる。

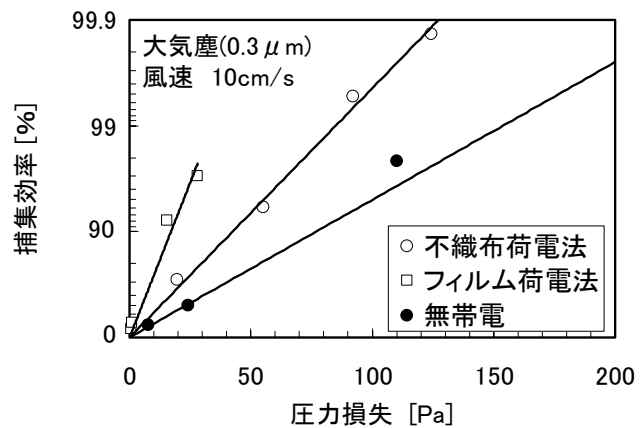


図 17 不織布荷電法とフィルム荷電法エレクトレットフィルターの性能

3.3 エレクトレットフィルターの応用例

低い圧力損失で高い粒子捕集効率を実現したエレクトレットフィルターは、省エネルギー型フィルターとして、ビル空調用フィルター，空気清浄機用フィルター，自動車キャビンフィルター，エアコン用フィルター，事務機器用フィルターなどに広く応用されている。

4. おわりに

濾過，吸着などの空気浄化技術は産業の発展や環境保全に欠かせない技術である。環境規制強化への対応や今後の発展が期待されるナノテクノロジーを支える技術として、空気浄化技術の重要性は一層高まっていくものと思われ、さらなる進歩が望まれている。期待に応えるべく、当社では、「K フィルター®」や「エリトロン®」の一層の高性能化や新たな高機能分離材料の開発に取り組んでいる。

参考文献

- 1) 松尾達樹，石崎信男，福田卓司：繊維学会誌，**33**(6)，204 (1977)
- 2) 永田洋文，吉田正俊：化学経済，**24**(4)，44 (1977)
- 3) 田中栄治：ファインケミカル，**16**(22)，5 (1987)
- 4) 田井和夫，進戸規文：高分子加工，**35**(8)，20 (1986)
- 5) 渡辺久磨雄，松本賢一：燃料及燃焼，**48**(7)，481 (1981)
- 6) 濱松 健：化学装置，**50**(3)，44 (2008)
- 7) 東洋紡社報 2010 年 1-2 月号，p12 (2010)
- 8) 化学工学協会編：”改訂五版 化学工学便覧”，p793，丸善 (1988)
- 9) M. Eguchi: *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.*, **1**, 326 (1919)
- 10) 江見 準，金岡千嘉男，大谷吉生，林 敏昭：第 7 回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集，p63 (1988)

糖応答分解性ハイドロゲル粒子を用いた細胞凝集体の調製

稲生佳菜子、山本雅哉、田畑泰彦

Kanako Inoo, Masaya Yamamoto, Yasuhiko Tabata

京都大学再生医科学研究所 生体材料学分野

1. 緒言

近年、細胞と生体材料とを組み合わせることにより、外傷や疾病により大きく欠損した生体組織を再生誘導させる、再生医療が現実になりつつある。再生医療において、生体材料は、生体組織の再生を促すために必要な細胞の周辺環境を整える重要な役割をもっている [1]。一方、体内では、細胞は、三次元集合体を形成し、細胞間相互作用に基づいて、その生物機能を維持、発揮させている。このため、細胞と組み合わせて用いる生体材料は、細胞間相互作用を妨げず、生体組織の再生とともに消滅する生体吸収性をもつことが望ましい。さらに、生体外で細胞を立体的に配置して、再生組織を三次元構築するためには、細胞のテンプレートとなり、かつ三次元構築後には任意に除去することができる生体材料が必要である。そこで、本研究では、このような生体材料として、細胞傷害性のない糖を添加することによって、糖応答性に水可溶化することができる、糖応答分解性ハイドロゲル粒子について検討した。

本研究では、糖添加により、架橋点の水酸基が置換されることによって、架橋点が解離する、糖応答分解性ハイドロゲル粒子を設計した。すなわち、糖の水酸基と共有結合を形成することができる *m*-アミノフェニルボロン酸 (APBA) を、ゼラチンに化学導入することにより、糖との結合能をもつ APBA 導入ゼラチンを調製した [2]。得られた APBA 導入ゼラチンをポリビニルアルコール (PVA) と混合することによって、PVA により架橋された糖応答分解性ゼラチンハイドロゲル粒子を作製した。APBA の導入率や PVA の濃度を変化させることにより、架橋密度の異なるハイドロゲル粒子を作製し、糖応答分解性を最適化した。一方、これまでに、われわれは、ラットの骨髄から単離した間葉系幹細胞 (MSC) と糖応答分解性をもたないゼラチンハイドロゲル粒子とを細胞非接着性培養基材上で混合することにより、MSC とハイドロゲル粒子とからなる細胞凝集体を作製できることを示している [3]。そこで、本研究では、蛍光標識した糖応答分解性ハイドロゲル粒子を用いて、同様に MSC と粒子とからなる細胞凝集体を作製した。糖添加後、共焦点レーザー顕微鏡を用いて、細胞凝集体を経時的に観察することにより、細胞凝集体内でのハイドロゲル粒子の糖応答分解性について検討した。

2. 実験

2-1. 糖応答分解性ハイドロゲル粒子の作製

ゼラチン（重量平均分子量：100,000、等電点：5.0、新田ゼラチン(株)製）の脱水ジメチルスルホキシド溶液に APBA を溶解した。1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩と *N*-ヒドロキシスクシンイミドを添加し、縮合反応によってゼラチンのカルボキシル基に対して APBA を化学導入した。調製した APBA 導入ゼラチンと PVA(重合度：1,700、けん化度：98-99 %、日本酢ビ・ポパール(株)製)の混合溶液とオリーブオイルとから w/o エマルジョンを形成した。得られた w/o エマルジョンを冷却後、アセトンにより、ハイドロゲル粒子を洗浄、回収した。得られたハイドロゲル粒子に対して、培地あるいはソルビトール含有培地を添加し、経時的に上清中の水可溶化されたゼラチン量を、吸光度計を用いて測定することにより、糖応答によるハイドロゲル粒子の分解性を検討した。

2-2. 糖応答分解性ハイドロゲル粒子を用いた細胞凝集体の調製

細胞として、ウイスターラットの脛骨と大腿骨から単離した骨髄由来間葉系幹細胞 (MSC)を用いた。細胞のプレートへの接着を抑制するためにアガロースゲルをコートした 96 well 平底プレートに、糖応答分解性ハイドロゲル粒子と MSC とを播種し、プレートを水平に回転させながら混合培養した。得られた細胞凝集体に対して、培地あるいはソルビトール含有培地 (10 mg/ml)を添加し、細胞凝集体内のハイドロゲル粒子の溶解の様子を共焦点レーザー顕微鏡によって観察した。共焦点レーザー顕微鏡で観察するために、フルオレセインイソチオシアネート (FITC)で標識したハイドロゲル粒子を用いた。

3. 結果と考察

3-1. 糖応答分解性ハイドロゲル粒子の水可溶化

図 1 は、培地あるいはソルビトール含有培地を添加した後のハイドロゲル粒子の水可溶化率を示す。図より明らかのように、ソルビトールの添加に応答して、ハイドロゲル粒子が水可溶化されることがわかった。これは、PVA のフェニルボロン酸残基に結合した水酸基がソルビトールのジオール基と置換され、ハイドロゲル粒子の架橋点が減少したためであると考えられる。また、添加する PVA の濃度を変化させることによって、溶解時間を変化させることができた。

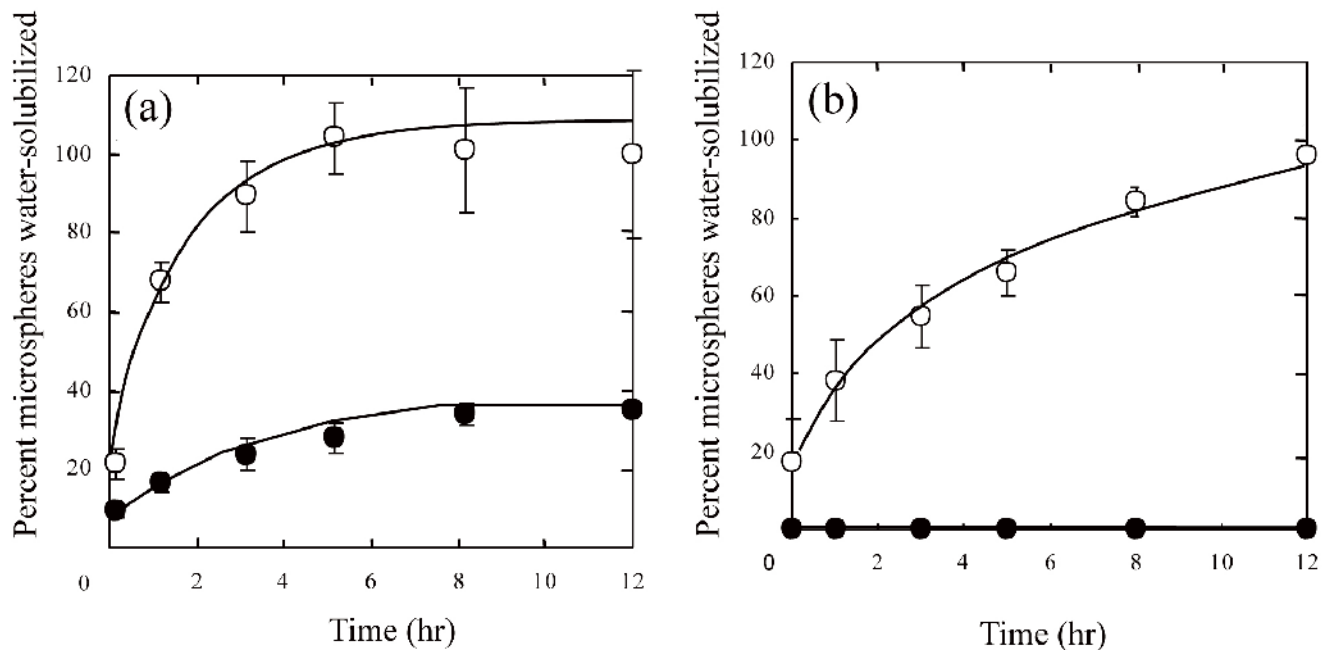


図1 糖応答分解性ハイドロゲル粒子の水可溶可率
PVA 濃度 : 0 mg/ ml (a) 、 0.5 mg/ ml (b) 、
(○) ソルビトール (100 mg/ ml) 添加培地、 (●) 通常培地

3-2. 細胞凝集体内でのハイドロゲル粒子の糖応答分解

図2は、用いたソルビトールのMSCに対する細胞毒性を示す。図から明らかのように、本研究で用いたソルビトール濃度 (10 mg/ ml) では、細胞毒性を認めなかった。

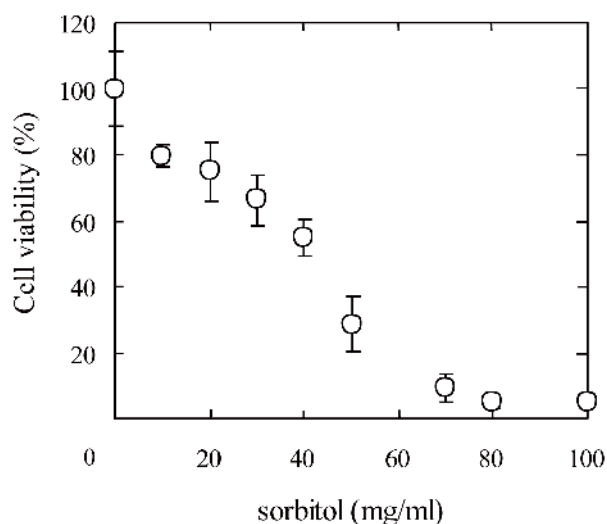


図2 MSCに対するソルビトールの細胞毒性

図3は、ハイドロゲル粒子とMSCとの混合培養3日後の細胞凝集体に対して、培地あるいはソルビトール含有培地を添加した場合の細胞凝集体の様子を示した共焦点レーザー顕微鏡画像である。図から明らかなように、ソルビトール含有培地中では、ハイドロゲル粒子は完全に分解した。また、ハイドロゲル粒子の分解による体積減少にともない、細胞凝集体が収縮した。一方、ソルビトールを含まない培地中では、ハイドロゲル粒子は分解しないため、細胞凝集体の直径は変化しなかった。これらの結果から、本ハイドロゲル粒子は、任意に除去可能な細胞培養基材として機能することがわかった。

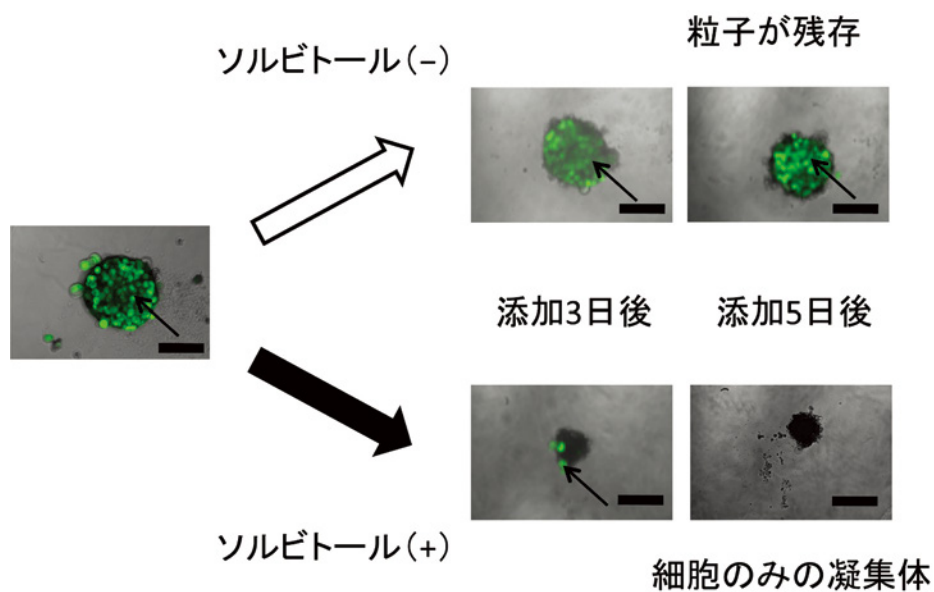


図3 培地、あるいはソルビトール含有培地を添加したときの、細胞凝集体の光学顕微鏡、あるいは共焦点顕微鏡画像
ソルビトール含有培地 10 mg/ml スケールバー 200 μ m

4. 結語

これまでに、われわれは、糖応答分解性をもたないゼラチンハイドロゲル粒子を含有した細胞凝集体を作製した。期待通り、粒子の存在により、細胞凝集体の培養で問題となっていた栄養、酸素の供給不足による凝集体内部の細胞死を改善できることを示した[3]。同様に、糖応答分解性ゼラチンハイドロゲル粒子を用いて細胞凝集体を作製することにより、細胞凝集体内の細胞死の問題を解決することができると考えられる。さらに、細胞凝集体内において細胞間相互作用が確立され、糖応答分解性ゼラチンハイドロゲル粒子が不要になった場合に、糖添加によりハイドロゲル粒子を

除去することができる。これにより、最終的に細胞のみからなる細胞凝集体を作製すること可能となる。一方、われわれは、塩基性線維芽細胞増殖因子や骨形成因子など、細胞の増殖・分化を促進するタンパク質を糖応答分解性ゼラチンハイドロゲル粒子に含浸させることにより、これらのタンパク質を糖応答性に徐放化できることも明らかにしている。このことは、細胞の増殖・分化パターンに応じた適切なタイミングで、糖応答分解性に放出制御されたタンパク質を細胞凝集体の内部から細胞へ作用させ、細胞凝集体内での細胞の生物活性の制御が可能になることを示している。糖応答分解性材料との組み合わせは、細胞凝集体内の細胞状態を制御する技術であり、この技術は細胞凝集体を用いた再生医療や薬物スクリーニング研究など、様々な分野への応用が期待される。

5. 参考文献

1. 田畑泰彦編, ものづくり技術からみる再生医療 -細胞研究・創薬・治療-, シーエムシー出版, 2011.
2. Wu, Q.; Wang, L., Yu, H.; Wang, J.; Chen, Z. Chem. Rev. 2011, 111, 7855.
3. Hayashi K.; Tabata Y. Acta Biomater. 2011, 7, 2797.

有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合 TERP を用いた 共役モノマーと非共役モノマーの制御共重合

山子 茂 (Shigeru Yamago)
京都大学 化学研究所

緒言

リビングラジカル重合 (LRP) はラジカル重合の持つ汎用性と、リビング重合の持つ高分子鎖の分子量の高度制御の両方の特徴を合わせ持つ重合法である。その合成的な有用性から、LRP 法はベンチスケールでの高分子材料創製にとどまらず、近年では産業界での利用も進んできており、ラジカル重合を用いた高分子材料の開発に大きな変革をもたらしている^{1,2}。しかしながら、Georges によるニトロキシルラジカルを用いたラジカル重合の制御に関するエポックメイキングな報告から 20 年が経とうとしているが³、LRP 法は未だに産業界で自由に利用できる技術とはなっていないのも事実である。したがって、この方法が真に有効な高分子材料創製法となるためには、さらに多くの科学的、技術的な進歩が必要である。なかでも、以下に示す五つの技術要素を満たす重合法の開発が重要であると筆者は考えている。

1. 各種の反応性の異なるモノマーの重合を制御できる汎用性 (万能な重合制御剤)
2. 極性官能基に対する高い耐性
3. 共重合体 (ランダム、交互、ブロック) 合成の柔軟性
4. リビング重合末端変換に対する多様性
5. 大スケールでの反応に対する信頼性

なかでも、項目 1 に示した、単一の重合制御剤、あるいは重合条件で様々な反応性のモノマーの重合を制御できる、「万能な重合制御剤」、あるいは「万能な重合条件」の開発が最も重要な技術要素である。これと項目 2 に挙げた官能基耐性とが相まることで、高分子材料創製の現場で求められている項目 3 の技術要素が達成される。さらに、項目 4 はポリマー材料にさらに付加価値 (機能) を付与する技術要素であり、項目 5 も産業界の利用のためには必須の技術要素である。

さらに、分子量と分子量分布を制御する LRP 技術に加え、ラジカル重合法を用いてポリマーの構造を制御する他の技術要素である、モノマー配列の制御や、立体規則性の制御の技術要素を加えることで、新材料創製の可能性がさらに大きく広がっていくと考えられる。これらの技術要素は LRP とは独立した技術要素であることから、これと LRP とのハイブリット化により、酵素に代表される天然高分子に見られる、高度な高分子鎖の構造制御に基づき、単分子で機能を発現するような「超」機能性高分子の開発が視野

に入ってくる。

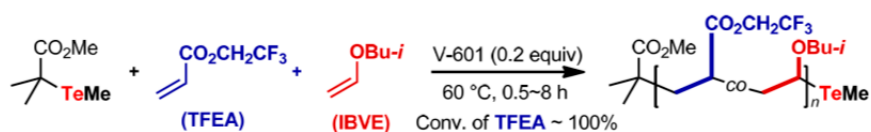
我々の研究室では、有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法 TERP (Organotellurium-mediated living radical polymerization) を中心として、有機アンチモン化合物やビスマス化合物を用いる重合法 SBRP, BIRP を開発し、これらが高い汎用性を持つことから、「モノ作り技術」として極めて優れていることを明らかにしてきている⁴⁹。なかでも、大塚化学株式会社との産学連携共同研究による、粘着剤を始めとするいくつかの高機能性高分子材料の開発は特筆すべき成果であると考えている¹⁰。本重合系の最大の特徴は高いモノマー汎用性であり、同じ重合開始剤を用いて、スチレン、アクリレート、メタクリレート等の共役モノマーと共に、*N*-ビニルピロリドンなどの非共役モノマー等、反応性の大きく異なるモノマーを同一の重合制御剤を用いて重合できる点である。さらに、この特徴は、共役モノマーと非共役モノマーのブロック共重合体合成に発展している。そこで、このようなモノマー汎用性のスコープを明らかにすることを目的として、ランダムおよび交互共重合体の合成について検討を行ったので、その結果について紹介する。これらの共重合においてもブロック共重合と同様に、反応性の異なるモノマーの共重合を高度に制御することは一般に難しいことから、例えば共役モノマーと非共役モノマーとの共重合はハードルの高い技術課題である。非共役モノマーであるビニルエーテルや α -オレフィン単独重合性を持たない一方、アクリレート類と共重合を起こすことはよく知られている。そこで本研究では、ビニルエーテルや α -オレフィンとアクリレート類との共重合の制御の可能性について検討を行ったので、その結果について報告する。

結果と考察

1. ビニルエーテルと（メタ）アクリレートとの共重合^{11,12}

トリフルオロエチルアクリレート (TFEA) とイソブチルビニルエーテル (IBVE) をモノマーとして選び、有機テルル重合制御剤の共存下で共重合を試みた (Scheme 1)。その結果、アゾ開始剤 V-60 と共に 60 °C で加熱することで重合は進行し、モノマー転化率から予想される数平均分子量 (M_n) と狭い分子量分布 (M_w/M_n) を持つ共重合体が得られた。等量の TFEA と IBVE を用いた時にはポリマー中の IBVE のモル分率 (MF_{VE}) は 0.43 であったが、IBVE を TFEA に比べて 5 倍量以上用いると、 MF_{VE} は 0.48~0.49 へと向上した。ビニルエーテルがラジカル重合性を無いことを考えると、交互共重合性が高いポリマーが生成したことが示唆された。実際、MALDI TOF 質量分析や二次元 NMR 解析により、高い共重合性を持つことを支持する結果を得た。さらに、テルル制御剤に対するモノマー量を増やすことで、高分子量体の共重合体の合成にも成功した。なお、過剰のビニルエーテルを加えてもそれ自体はラジカル重合性が無いことから、TFEA がすべて消費された後は IBVE の消費は起こらず、そのまま回収された。

この共重合は種々のモノマーの組み合わせにおいても良好に進行し、高度に分子量と

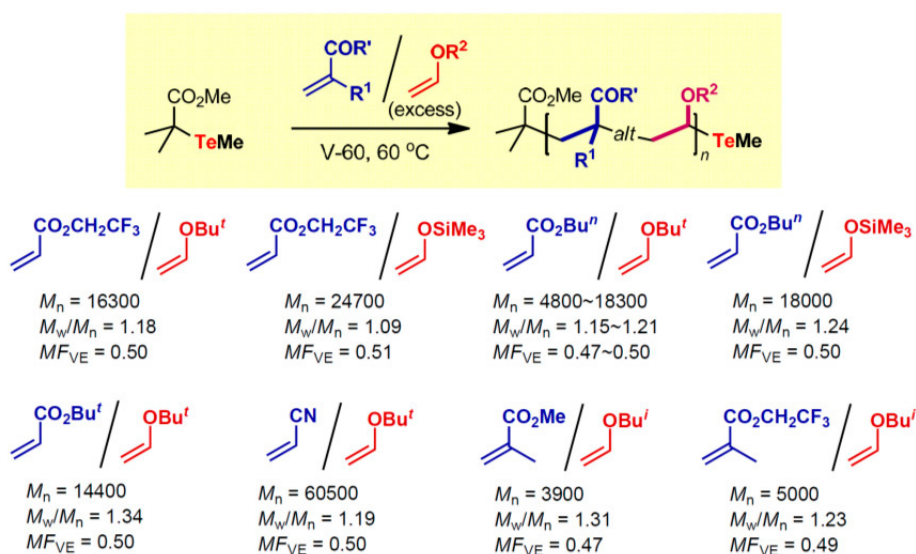


TFEA/IBVE (equiv)	$M_n(\text{theo})$	$M_n(\text{exp})^a$	PDI ^a	MF _{IBVE} ^b
20/20	4600	4900	1.12	57/43
20/100	5000	5700	1.18	51/49
100/1000	25000	17500 (19200) ^c	1.15	51/49
250/2500	61300	36100 (46700) ^c	1.17	52/48
500/5000	123700	54000 (75200) ^c	1.20	52/48

^aDetermined by gel permeation chromatography calibrated with PMMA standards. ^bDetermined by ¹H NMR. ^cCalculated from M_w obtained by MALLS and PDI value.

Scheme 1. Copolymerization of trifluoroethyl acrylate (TFEA) and isobutyl vinyl ether (IBVE) in the presence of organotellurium chain transfer agent **1**

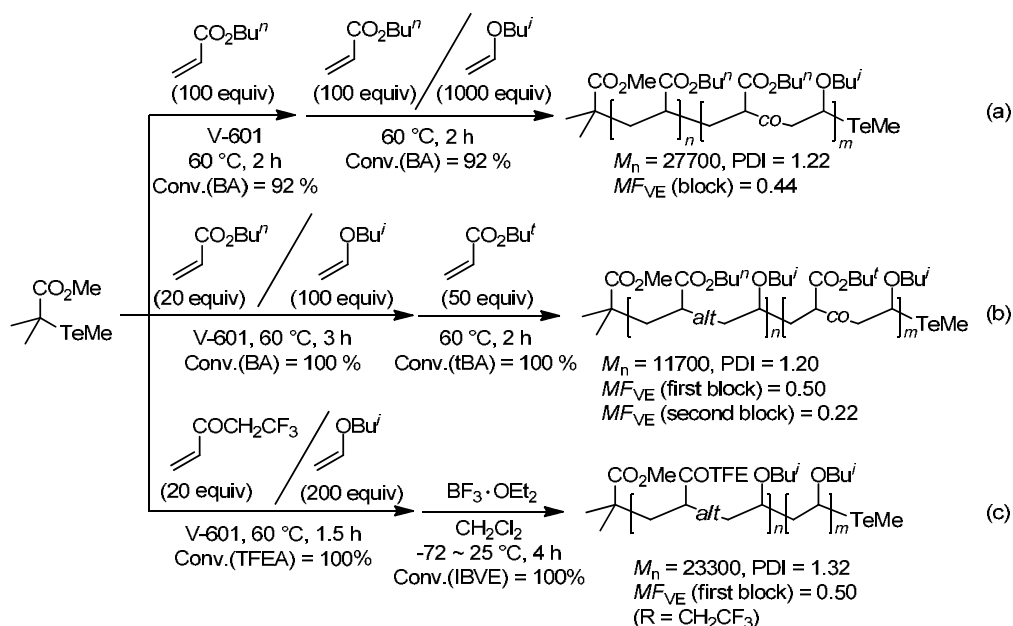
分子量分布との制御された共重合体を得られた (Scheme 2)。TFEA に比べて求電子性の低いブチルアクリレート (BA) を用いた時には、IBVEA と等量で共重合を行った場合には MF_{VE} は 0.32 と低かった。しかし、IBVEA を BA の 10 倍用いることで交互共重合性の高い重合体 (MF_{VE} ~ 0.50) が構造を制御して合成できることがわかった。ビニルエーテルとして、*tert*-ブチルビニルエーテルやトリメチルシリルビニルエーテル (TMSVE) も問題なく用いることができた。アクリロニトリルやメタクリレート類を用いた場合にも、いずれもビニルエーテルを過剰に用いることで、交互共重合性の高い



Scheme 2. Copolymerization of (meth)acrylate and vinyl ether under TERP

重合体の制御合成に成功した。また、この共重合は SBRP, BIRP 条件を用いても同様に良好な結果が得られた。なお、我々とほぼ同時期に、RAFT 法を用いた、同様の共重合反応が報告された¹³。

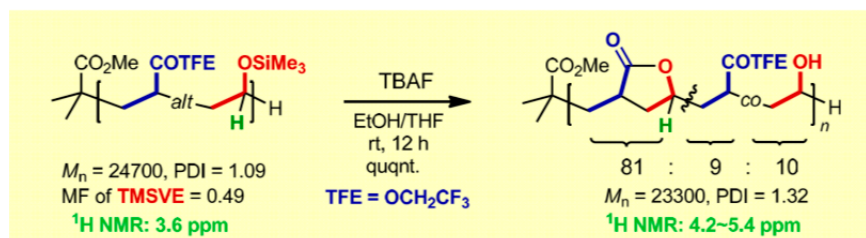
この交互共重合を利用して、様々な新規ブロック共重合体が合成できることがわかった。例えば、BA のホモ重合を行った後、BA と IBVE の交互共重合を行うことで、対応するジブロック共重合体が得られた (Scheme 3a)。また、交互共重合体をマクロ開始剤として用いることもできた。すなわち、BA と IBVE との共重合を IBVE 過剰の条件で行うことで、 $MF_{VE} = 0.50$ の交互共重合体が得られた。重合終了時には過剰に用いた IBVE が残っている。そこで、重合溶液に *tert*-ブチルアクリレート (tBA) を加えたところ、tBA と IBVE との共重合が進行し、tBA と IBVE との共重合体を第二ブロックセグメントとして持つ、ジブロック共重合体が得られた (Scheme 3b)。交互共重合体の成長末端を重水素ラベル実験により調べたところ、ビニルエーテルに由来するモノマーがテルル基と結合している構造のみであった。この構造は、リビングカチオン重合を行うのに適している¹⁴。そこで、交互共重合終了後に $BF_3 \cdot OEt_2$ をルイス酸として重合溶液に加えたところ、カチオン重合が進行し、ポリビニルアルコールを第二ブロックセグメントとして持つジブロック共重合体も得られた (Scheme 3c)。



Scheme 3. Block copolymer synthesis involving alternating copolymerization of acrylate and vinyl ether

交互共重合性の反応性を活かし、ポリマー鎖中の変換反応も行うことができた。すなわち、TFEA と TMSVE との交互共重合体に対し、フッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) を加えて脱シリル化を行ったところ、生成したアルコールが分子内で環化し、

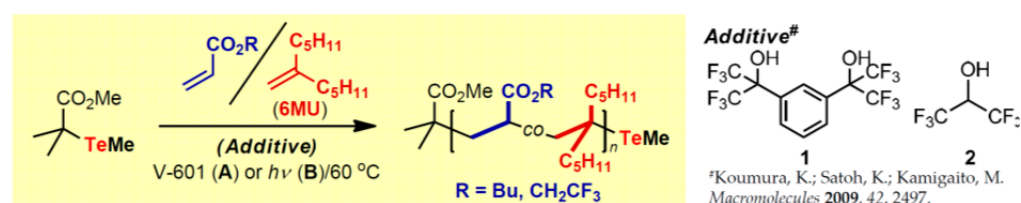
主鎖にラクトン構造を持つ重合体が生成した (Scheme 4)。生成物の構造は、¹H NMR および IR により確認した。なお、未反応のエステル、およびアルコールがそれぞれ約 20% あったが、これはラクトン化が非選択的に起こるためであると考えている。



Scheme 4. Transformation of polymer-pendant groups

2. アクリレート類と α -オレフィンとの共重合^{15,16}

非共役モノマーとして α -オレフィンを用いた場合にも、アクリレート類との共重合が制御して進行した。まず、アクリレートとして BA と TFEA を選び、 α,α -二置換オレフィンである 6-メチレンウンデカン (MU) との共重合について検討した。その結果、V-601 を加えて加熱することで良好に進行し、分子量分布の狭い重合体が生成した (Scheme 4)。等量のモノマーを用いた場合には、MU のモル分率 (MF_{6MU}) は 0.2~0.3 程度であった。そこで既報に従い¹⁷、1,3-(C[CF₃]₂OH)C₆H₄ (**1**) やヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP, **2**) などのフルオロアルコールをLewis酸として添加したところ MF_{6MU} が向上した。さらに、MU をアクリレートに対して過剰量用いることで、MF_{6MU}



Acrylate/6MU (equiv)	Additive (equiv)	Condns.	Time (h)	Conv. of acrylate (%)	M _n (theo)	M _n (exp) ^a	PDI ^a	MF _{6MU} ^b
BA (30/30)	none	A	12	89	3700	3400	1.26	0.22
BA (30/30)	1 (30)	A	8	93	4600	5700	1.14	0.32
BA (30/150)	1 (30)	A	26	100	6200	5500	1.32	0.42
BA (30/30)	2 (30)	B	18	92	4800	4700	1.20	0.34
TFEA (30/30)	none	B	20	92	6300	4600	1.18	0.31
TFEA (30/150)	2 (30)	B	24	94	7900	5300	1.19	0.49
TFEA (100/100)	2 (100)	B	220	80	19800	10100	1.07	0.35
TFEA (200/200)	2 (200)	B	384	81	35300	14200	1.14	0.33

^aDetermined by gel permeation chromatography calibrated with PMMA standards. ^bDetermined by ¹H NMR.

Scheme 4. Copolymerization of acrylate and 6MU under TERP

= 0.4~0.5 の交互共重合性の高い共重合体が得られた。

α -オレフィンとして1-オクテン (Oct) を用いた場合、重合の制御には光照射条件が有効であった (Scheme 6)。すなわち、アクリル酸メチル (MA) と Oct の共重合は、加熱条件下では分子量分布が 1.5~1.6 であった。特に、HFIP (2) を加えてオクテンのモル分率 (MF_{Oct}) が向上した場合には、制御がより困難であった。これは、活性化されにくい Oct に由来する重合末端の割合が増えるためである。一方、同じ重合を光照射下で行うと、分子量分布の狭い共重合体が生成した ($M_w/M_n = 1.2$ -1.4)。これは、Oct に由来する重合末端の活性化が、光照射により促進されたためであると考えている。求電子性の高い TFEA をアクリレートモノマーとして用い、かつ Oct を大過剰用いることで、 $MF_{\text{Oct}} = 0.47$ の交互共重合性の高い共重合体を分子量分布狭く合成できた。



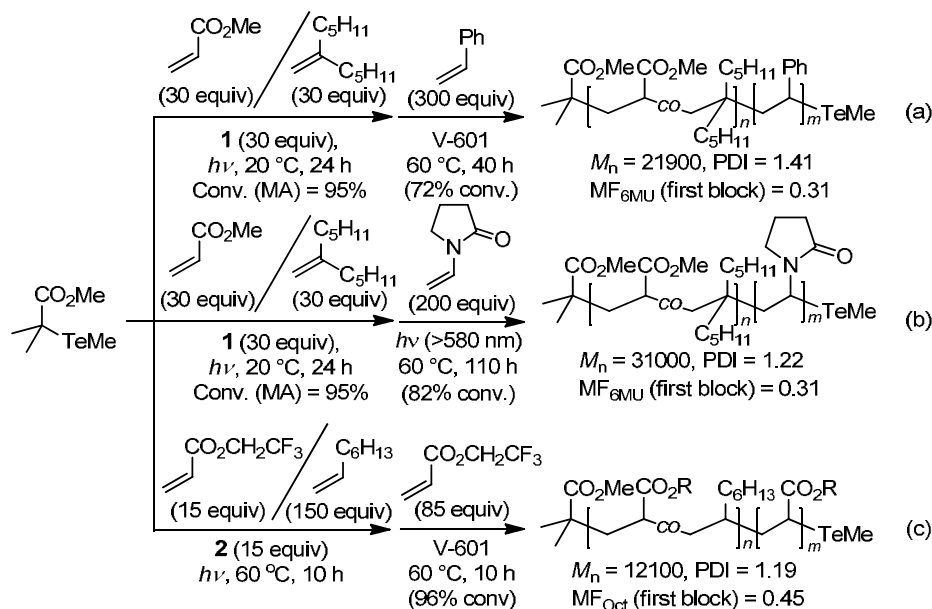
Acrylate/Oct (equiv)	HFIP (equiv)	Condns (°C/h)	Conv. of acrylate (%)	$M_n(\text{theo})$	$M_n(\text{exp})^a$	PDI ^a	MF_{Oct}^b
MA (30/30)	0	A (60/20)	91	3200	3700	1.47	0.19
MA (30/30)	30	A (60/9)	94	3500	4900	1.62	0.26
MA (30/30)	30	B (60/22)	75	2500	2900	1.34	0.24
MA (30/30)	30	C (60/36)	78	3200	3100	1.45	0.24
MA (100/100)	100	B (20/83)	73	8200	9000	1.31	0.19
TFEA (30/30)	0	C (60/24)	81	4600	2700	1.21	0.24
TFEA (30/30)	30	C (60/40)	70	4300	3900	1.22	0.32
TFEA (30/300)	30	C (60/36)	73	5500	2200	1.28	0.47

^aDetermined by gel permeation chromatography calibrated with PMMA standards. ^bDetermined by ¹H NMR.

Scheme 6. Copolymerization of acrylate and 1-octene under TERP

アクリレートと α -オレフィンの共重合体の末端構造を重水素ラベル実験により検討したところ、80~90%は α -オレフィンに由来するモノマー単位を持つことがわかった。このような末端構造の活性化は一般に極めて難しいが、適切な条件を選ぶことで、共重合体をマクロ開始剤として用い、ブロック共重合体の合成にも成功した。例えば MA と MU との共重合体に対し、V-601 を加えた加熱条件や、光照射条件を用いることで、ポリスチレンやポリ (*N*-ビニルピロリドン) を第二ブロックとして持つ分子量分布の狭いブロック共重合体を合成できた (Scheme 7a, b)。さらに、TFEA と Oct の共重合体も、V-601 を加える加熱条件下で、TFEA とのブロック重合に成功した (Scheme 7c)。これまでもアクリレートと α -オレフィンの共重合体の合成は他の LRP 法を用いて行われているが、非常に限られた系でしか成功していない。さらに、合成した共重合体をマ

クロ開始剤として用いた例は皆無である。したがって、このような共重合に対しても TERP の技術的優位性が現れた結果であると考えている。



Scheme 7. Synthesis of block copolymers involving random copolymerization of acrylate and α -olefin

結言

TERP, SBRP, BIRP が共役モノマーと非共役モノマーのランダムおよび交互共重合の制御においても有効であることを明らかにした。さらに、生成した共重合体をマクロ開始剤としたブロック共重合体の合成にも成功した。これらの結果は、TERP らの合成的有用性を一層明確にする結果である。リビング重合体にさらなる価値（機能）を付与する、重合末端の制御法や選択的な変換法などの周辺技術においても、TERP は他の方法に比べて優位性を持つことも明らかになっている¹⁸⁻²⁰。これらの優れた特徴を持つことから、この方法が機能性高分子材料の創製法として今後ますます利用されることを期待している。

参考文献

- (1) *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*; Chatgililoglu, C.; Studer, A., Eds.; Wiley: Chichester, UK, 2012.
- (2) *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K.; Moeller, M., Eds.; Elsevier BV: Amsterdam, 2012; Vol. 3.
- (3) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987.

- (4) Yamago, S. *Synlett* **2004**, 1875.
- (5) Yamago, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051.
- (6) Yamago, S.; Nakamura, Y. In *Patai's Chemistry of Functional Groups, Organic Selenium and Tellurium Compounds*; Rappoport, Z., Marek, I., Liebman, J. F., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2012; Vol. 3, p 585.
- (7) Yamago, S.; Kayahara, E. In *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology & Materials*; Chatgililoglu, C., Studer, A., Eds.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, UK, 2012, p 1931.
- (8) Yamago, S.; Nakamura, Y. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K., Moeller, M., Sawamoto, M., Coates, G., Eds.; Elsevier BV: Amsterdam, 2012; Vol. 3, p 227.
- (9) Yamago, S.; Nakamura, Y. *Polymer* **2013**, in press.
- (10) <http://www.otsukac.co.jp/advanced/living/>.
- (11) Mishima, E.; Yamago, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 893.
- (12) Mishima, E.; Yamago, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2254.
- (13) Kumagai, S.; Nagai, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7523.
- (14) Mishima, E.; Yamada, T.; Watanabe, H.; Yamago, S. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 445.
- (15) Mishima, E.; Tamura, T.; Yamago, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2989.
- (16) Mishima, E.; Tamura, T.; Yamago, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8998.
- (17) Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2497.
- (18) Kayahara, E.; Yamada, H.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5272.
- (19) Kayahara, E.; Yamago, S. In *Progress in Controlled Radical Polymerization Materials*; Matyjaszewski, K., Sumerlin, B. S., Tsarevsky, N. V., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2012, p 99.
- (20) Nakamura, Y.; Arima, T.; Tomita, S.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5536.

かご型シルセスキオキサン(POSS)を基盤とした

新規機能性材料の創製

中條 善樹・田中 一生

Yoshiki Chujo, Kazuo Tanaka

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

シリカ関連化合物の中で、かご型シルセスキオキサン(POSS)は図1のように $(\text{RSiO}_{1.5})_8$ で表され、T8 と呼ばれる一辺が 0.3 ナノメートルのシリカの立方体構造を中心に、各頂点に有機官能基を持つ物質の総称である。剛直な立方体核から放射線状に側鎖が配置されており、ネットワークポリマーや dendrimer など、多分岐型高分子材料構築のビルディングブロックとして有用である。また、官能基 R に修飾を加えることで多種多様な機能の付与が可能である。これらの修飾により、溶媒や他の媒質中において高い分散性を付与することが可能であることから、分子レベルで無機成分と有機高分子をハイブリッド化した材料の作成が容易となる。以上の特性から、POSS は様々な機能性材料構築に応用が図られている。

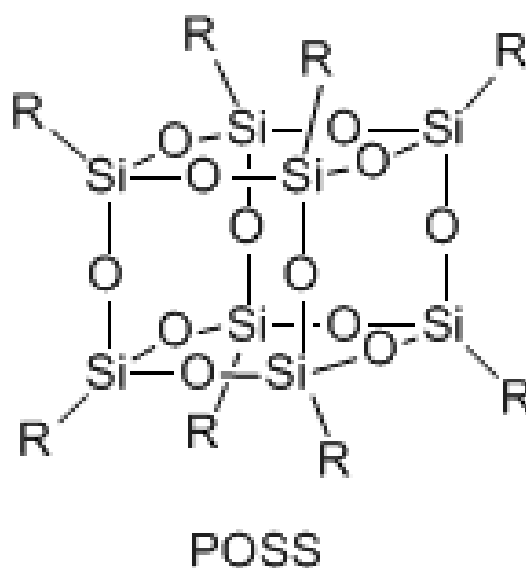


図1 POSS の構造

ここでは、POSS を基盤とした新規機能性材料の例として、POSS 機能性ファイバー、高分子の低屈折率化、複数電荷を有する多官能性の POSS イオン液体、および POSS ガドリニウム錯体を用いた高感度 MRI 造影剤について我々の最近の研究成果を報告する。

2. 機能性フィラーとしての POSS

2. 1. 高分子の耐熱・機械的特性向上

フィラーを用いた材料特性の向上や機能の付与は簡便で有効な戦略である。従来からシリカナノ微粒子や粘土などのシリカ関連化合物は、高分子の熱安定性や機械的特性を向上させるためのフィラーとして汎用的に使用されている。特に、シリカナノ微粒子は分散性が高いことや、異方性がなく均一性の高い製品が得られること、材料の透明性も維持できるなど、フィラーとして様々な優れた性質を併せ持つ有用な素材である。ここで、少量の添加で効果を得るためにはより粒径の小さいシリカナノ微粒子が好ましい。POSS を分子サイズのシリカ微粒子とみなせば、効率のよいフィラーになると期待される。また、POSS のそれぞれの頂点に導入された置換基を変化させることで、材料に合わせて相溶性などの特性を調節することが可能である。実際我々は、POSS をプラスチックにフィラーとして添加することや、高分子中に導入することで、材料の熱的・機械的特性を向上させることが可能であることを報告している。(文献1)より詳細に POSS のフィラーとしての効果を分子レベルから検証するために、置換基が異なる数種類の POSS をフィラーとして添加することで、ポリスチレン (PS)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の熱的・機械的特性の変化について調べた。(文献2)

表1に示す様々な構造を有する八置換 POSS を合成し、汎用高分子の熱・機械特性向上のためのフィラーとしての評価を行った。高分子への混合方法は、高分子と POSS を様々な濃度で混合し、クロロホルムに溶解させて攪拌した。さらに、室温で乾燥させることで POSS 含有薄膜を作成した。これらの試料を用いて示差走査熱量測定 (DSC)、熱重量測定 (TGA)、動的粘弾性測定 (DMA) を行い、構造との相関について調べた。

表1 POSS フィラーの化学構造

R	Chemical structures
Me	
Et	
Vinyl	
isoBu	
Octyl	
Octa	
Cp	
Ph	

DSC により POSS 添加によるガラス転移点 (T_g) の変化を調べた (表 2)。PS の場合、全ての POSS 含有フィルムにおいて PS 単体よりも T_g は上昇した。このことは、POSS が PS マトリックス中でよく分散していることだけでなく、PS 分子鎖と POSS 分子の間で疎水性相互作用による熱的安定化が引き起こされたことを示している。一方、PMMA では POSS の置換基の種類によっては T_g の低下が見られた。このことは、ポリマー分子鎖と POSS 分子間の相互作用が PS ほど強くないためであると考えられる。

表 2 POSS フィラー5wt%を含むポリマーの特性

POSS filler	PS			PMMA		
	ΔT_g (°C)	ΔT_{d20} (°C)	E' (MPa)	ΔT_g (°C)	ΔT_{d20} (°C)	E' (MPa)
none	—	—	1350	—	—	1450
methyl-POSS	+7.8	-5.5	1910	+3.5	+4.2	1500
ethyl-POSS	+5.0	+5.0	1110	-7.5	+5.9	1240
vinyl-POSS	+7.6	+30.1	2720	-2.6	+14.3	1240
isobutyl-POSS	+7.0	+13.3	2190	+2.9	+1.2	1790
octyl-POSS	+10.2	+24.5	2150	+0.3	+24.5	1880
octadecyl-POSS	+12.4	+28.6	1190	+4.9	+12.9	1990
cyclopentyl-POSS	+10.5	-9.6	2180	+1.5	+6.2	1470
phenyl-POSS	+7.2	+20.4	2230	+0.6	+67.4	1940

次に、TGA により薄膜の熱分解温度の測定を行った。表 2 に加熱により 20 wt%の質量損失が起こった温度を示す。その結果、POSS 添加によりほとんどの試料で耐熱性が向上したが、その程度には POSS の置換基によって違いが観られた。まず、octyl 基、octadecyl 基のような嵩高いアルキル鎖の置換基をもつ POSS が耐熱性向上の効果が高いという傾向が観られた。このことは、嵩高い置換基は高い疎水性相互作用を有しており、したがってポリマー鎖との相互作用が増大したためと考えられる。同様の傾向が PS、PMMA に共通して観られた。また、phenyl 基などの不飽和結合を含む置換基を有する POSS も耐熱性向上の効果が高いことがわかった。

DMA の結果から、POSS フィラーは貯蔵弾性率 (E') に大きな影響を与えることが分かった。TGA で耐熱性向上の効果が顕著であった octyl 基、octadecyl 基のような嵩高い置換基、あるいは phenyl 基のような不飽和結合を含む置換基をもつ POSS は、 E' の増加に対しても影響が大きい傾向が観られた。このこと

から、POSS の置換基とポリマー分子鎖との相互作用が大きくなると、POSS フィラーがポリマー鎖の動きを拘束する効果が大きくなり E'が増加すると考えられる。また、vinyl 基を有する POSS における E'の増加は、POSS の置換基と高分子主鎖との相互作用だけでなく、POSS の硬い無機骨格も高分子の剛直性向上に寄与していることを示唆している。以上のことをまとめると、POSS 添加により汎用高分子の熱的安定性と剛直性を増加させることができた。POSS の剛直な立方体構造が効率的に主鎖の分子運動を抑制することで分解を防ぐためと考えられる。

2. 2. 高分子の低屈折率化

有機 EL の光取り出し効率の向上などにおいて、高分子材料を低屈折率化することは重要な要素技術である。特に、効率のよい低屈折率化フィラーを得ることができれば、支持体となる材料の他の性質を変えずに素子作成を行うことが可能となる。ここで、シリカ材料は分極率が低いことから、低屈折率材料として多用されている。特に POSS はシリカの立方体構造を有するが、高い分極率を持つシラノール基を持たないため、低屈折率化に効果が高いと予想される。また、POSS は上記で述べたように、シリカの無機骨格に由来した機械的強度の増加や熱的安定性の向上が可能である。そのため、材料の低屈折率化に伴う熱・機械特性の低下という相反関係の両立が期待できる。以上のように POSS はフィラーとして様々な利点を有している。我々は置換基が異なる数種類の POSS をフィラーとして高分子に添加し、得られた薄膜の屈折率がどのように変化するかについて検討を行ったので、結果について概説する。(文献 3)

混合物の屈折率は Lorentz-Lorenz 式を基にして、成分 1 (高分子) と成分 2 (POSS フィラー) それぞれのモル分率 (α)、モル屈折 (R)、分子体積 (V)、ファンデルワールス体積 (V_{VDW})、パッキング係数 (K_p) を使って式 1 のように表せる。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \alpha_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + \alpha_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} = \alpha_1 \frac{R_1}{V_1} + \alpha_2 \frac{R_2}{V_2} = \alpha_1 \frac{K_{p1} R_1}{V_{VDW,1}} + \alpha_2 \frac{K_{p2} R_2}{V_{VDW,2}} \quad (1)$$

n, n_1, n_2 はそれぞれ材料全体、高分子、フィラーの屈折率を表す。ここで、 R と V_{VDW} は化学式より固有値として計算が可能である。 K_p は式(2)で表される様に、分子の凝集の程度を示すパラメータである。

$$K_p = \frac{V_{VDW}}{V_{int}} \quad (2)$$

V_{int} は分子の見かけ上の実効体積を表し、分子体積と等しいとみなせる。すなわち、物質内部に疎な領域を作り出す物質は、ファンデルワールス体積よりも見かけ上の実効体積が大きく増加することから、従って K_p 値は小さいものになると予想される。ここで、以前の研究より、非晶質系の高分子では K_p 値は 0.68 となることが知られている。実際に我々も PMMA 単体のフィルムを用いて屈折率を測定し、 K_p 値を算出したところ、0.677 と文献値に近い値が得られた。よって、本系では K_{p1} は 0.677 とした。以上の結果より、コンポジットの屈折率を測定することにより、POSS フィラーの高分子内部でのパッキングの程度を表す K_{p2} を算出することができるようになった。

表 1 に示す POSS について、屈折率制御のためのフィラーとしての評価を行った。上記と同様に POSS 含有薄膜を作成した。これらの試料を用いてアッペ屈折率計により屈折率の測定を行い、構造との相関について調べた。特に、POSS のパッキング係数を求めることで、側鎖が材料中に疎な部分を作り出す効果について検証した。

表 3 に POSS をモノマーに対して 1 mol% 含有する薄膜の屈折率と、式(1)を用いて算出した K_{p2} 値を示す。まず、ethyl-POSS と次いで vinyl-POSS が顕著に屈折率の低下を起こすことが分かった。また、それぞれの K_{p2} も小さな値となった。これは、ethyl 基と vinyl 基を有する POSS は、高分子内に疎な部分を作り出す能力が高いことを示している。炭素鎖が短いために高分子主鎖との相互作用が小さく、運動性が確保されているためと考えられる。また、phenyl-POSS を除いて、どの POSS も PMMA のパッキング係数よりも小さな値となった。これは POSS 自体が大きな排除体積を有していることを示している。POSS の立方体構造の内部や各頂点上の側鎖の運動が、高分子鎖を効率的に押しよけることができると考えられる。また、分子鎖の長いものでは K_{p2} はあまり低下しなかった。これは高分子鎖との絡み合いが増大したために、排除体積が失われたことに起因すると考えられる。Phenyl-POSS で屈折率が増大し、 K_{p2} も高い値が算出された。この原因として、ベンゼン環の不飽和結合と高分子鎖との高い相互作用により、凝集状態が形成されたためと考えられる。まとめると、側鎖は剛直で、飽和結合のみで構成されるものが低屈折率化に効果が高いことが分かった。以上、POSS は高分子の屈折率の低下に効果が高い足場材料であることが示された。特に、従来の低屈折率化フィラーは材料の熱安定性や機械的特性の低下を引き起こすことが多いが、POSS を用いるとそれらのトレードオフ関係を両立させることができる可能性を示す結果を得た。現在、これらの知見を活かし、より高機能なフィラーの開発を行っている。

表 3 POSS フィラーを含むポリマーの屈折率と分子パッキング係数

POSS filler	Refractive Index	K_{p2}
none	1.4931	0.677
methyl-POSS	1.4916	0.565
ethyl-POSS	1.4901	0.383
vinyl-POSS	1.4910	0.457
isobutyl-POSS	1.4922	0.572
octyl-POSS	1.4926	0.610
octadecyl-POSS	1.4917	0.550
cyclopentyl-POSS	1.4917	0.461
phenyl-POSS	1.4956	0.764

3. POSS イオン液体

イオン液体は、融点が 100 °C 以下である塩として定義されており、世界中で活発に研究が行われている材料の一つである。イオン液体が注目されている大きな要因として、カチオン種およびアニオン種の多様な組み合わせにより、物理化学的性質を容易に調節できることが挙げられる。特に、アニオンの構造は、得られるイオン液体の物性に多大な影響を及ぼすことが知られている。しかし、現在までに 1 価イオン同士の組み合わせは多数研究されている一方で、1 分子に複数の電荷を有するイオン液体に関する研究はあまり行われていない。これは、複数電荷を有すると、融点が上昇する傾向にあることが知られているためである。ここで、POSS 分子では、官能基が剛直な骨格の各頂点に存在しているため、熱的に安定なイオン液体が得られると考えた。さらに、それぞれの分子鎖は互いに引き離され異なる方向に伸び、その結果、結晶性が低下し、低融点化するのではないかと考えた。そこで我々は、1 分子に 8 つの負電荷を有するアニオンからなる化合物を設計し (図 2a)、POSS 導入によるイオン液体の熱物性の変化について調査を行った。なお、カチオンとしては、イオン液体の中でも広範に研究されているイミダゾリウムカチオンを用いた。(文献 4, 5)

イオン液体の合成は、酸塩基中和反応を用いて行った。まず、ブチルメチルイミダゾリウム塩の臭化物イオンを、イオン交換カラムを用いて水酸化物イオンに交換した。その後、このイミダゾリウム塩を POSS カルボン酸と中和反応させることで、目的とする化合物を合成した (図 2b)。また、POSS 骨格の効果を調べるために、POSS の腕の部分と同一の構造を有する化合物に関しても、

同様の手法により合成した。得られた化合物の含水率は全て 1.5%以下であった。また、元素分析において Br が検出されなかったことから、原料のイミダゾリウム塩の臭化物イオンは、全て水酸化物イオンに交換されたと考えられる。さらに、 ^{29}Si NMR においてシャープな 1 本のピークが確認されたことから、POSS 骨格の解裂は生じていないことが確認された (図 2c)。

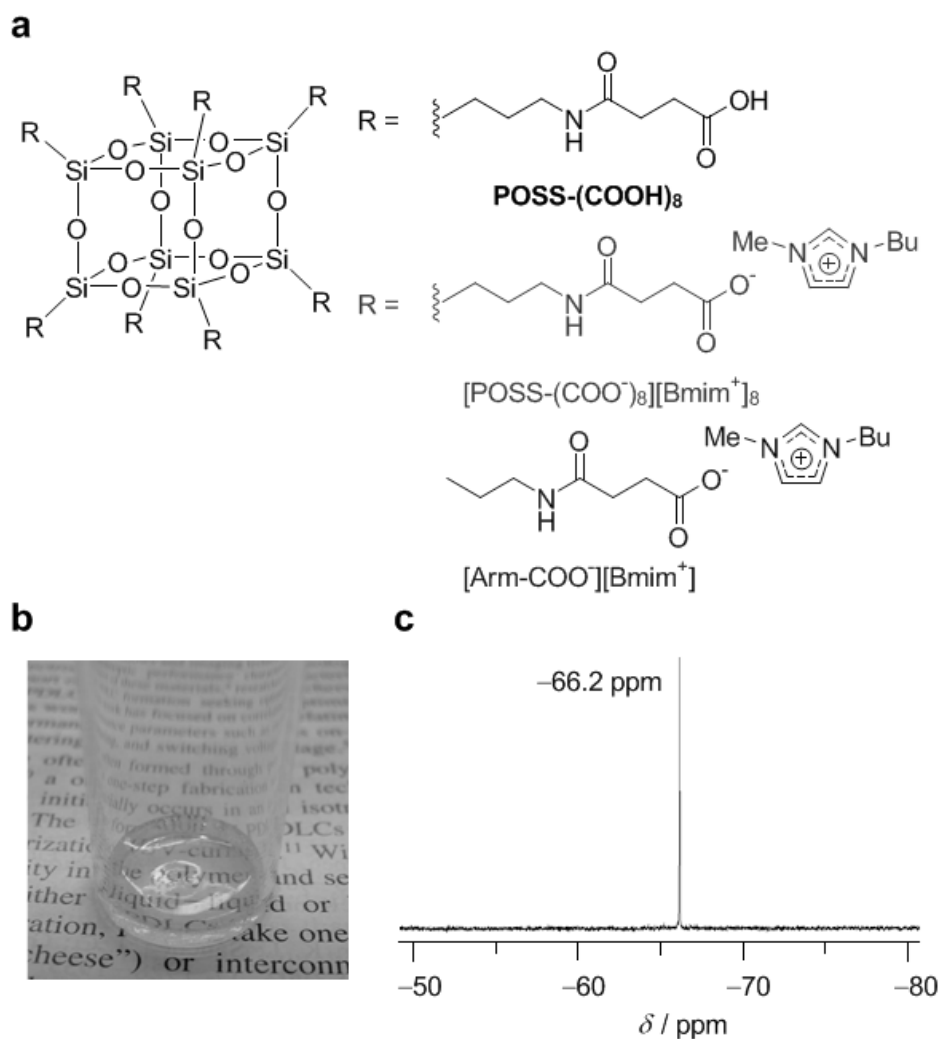


図2 (a) POSS イオン液体 (b) その写真 (c) ^{29}Si NMR

POSS の 8 つ全てのカルボン酸でイミダゾリウムカチオンとイオン対を形成させた化合物と、腕のみの化合物とを比較することで、POSS 骨格の効果について調べた。TGA より、得られた化合物の分解開始温度(T_d)を測定した(表 4)。POSS 骨格につながれることにより、分解開始温度が 32 °C 上昇したことから、耐熱性が向上することが明らかとなった。さらに、DSC より、得られた化合物の融点(T_m)、融解エンタルピー(ΔH_{fus})及び融解エントロピー(ΔS_{fus})を測定した。ここで、融解エンタルピー及び融解エントロピーは、イミダゾリウムユニット

のモルあたりの値として算出した。まず、融点を比較すると、POSS 塩は、腕のみの化合物と比較して 25 °C 低下していることが明らかとなった。その結果、POSS 塩は室温イオン液体であることが明らかとなった。また、融解エンタルピー及び融解エントロピーは、腕のみの化合物と比較して、両方の値とも低下が観られた。これらの結果より、POSS 核の立方体構造に由来して、分子の結晶性の低下が引き起こされ、その寄与がコンフォメーション数の減少による効果を上回ったために、融点の低下が生じたといえる。以上のことから、塩に POSS 骨格を導入することで、耐熱性の向上と融点の低下を同時に達成することができ、得られた物質は室温でもイオン液体として利用できることが分かった。これらの結果は、イオン液体の適用範囲をより広げることにつながる。さらに、分子量増大により融点の上昇が起こり易い高分子材料をイオン液体化するための新しい分子設計指針を示すものである。

表 4 イオン液体の熱力学的パラメータ

Anion	T_m [°C]	T_d [°C]	ΔH_{fus} [kJ·mol ⁻¹]	ΔS_{fus} [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
POSS	23	234	6.8 ± 2	21
Arm	48	202	15 ± 2	47

4. POSS Gd 錯体による超高感度 MRI 陽性造影剤

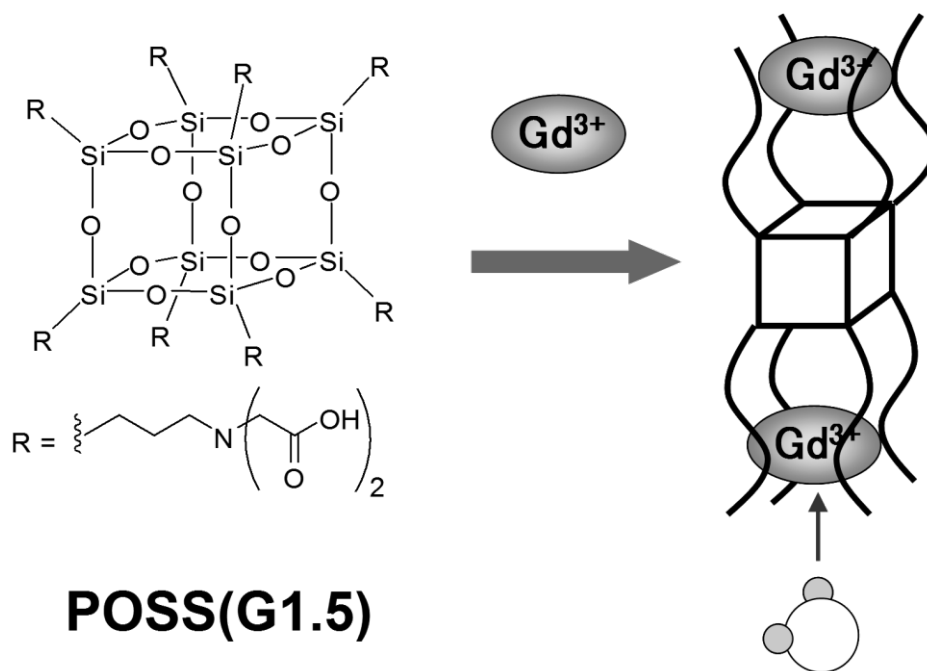


図 3 POSS ガドリニウム錯体

次に、POSS の剛直性に着目した研究について説明する。(文献 6) MRI の撮像において、周囲の水分子の緩和を促進するものは造影剤として利用できる。(文献 7-9) ガドリニウムイオン (Gd^{3+}) は特に縦緩和時間を短縮するため、白い画像として検出される。そのため陽性造影剤と呼ばれている。一方、生体中ではカルシウムイオンと競合するため、強い毒性を示す。これらの毒性を抑制することと、より感度を向上させることで生体への負荷を軽減するためにキレーターが利用される。ここで、剛直な構造を有するキレーター分子は造影剤の感度向上に有利であることが示唆されている。ここで POSS は、上記で述べたように、その剛直性に由来してプラスチックの熱的・機械的特性の向上に効果がある。この POSS が持つ「硬さ」を利用して、MRI 造影の感度を向上させられるのではないかとということで本研究を始めた。

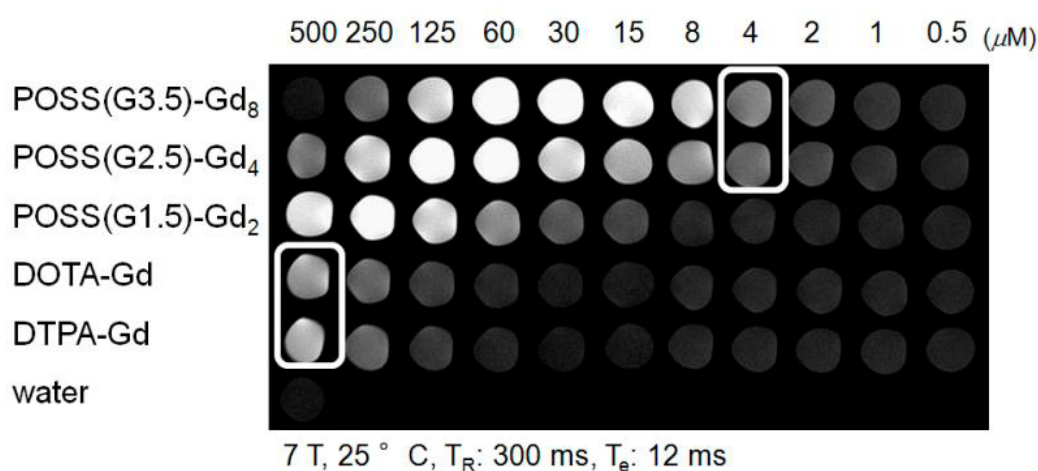


図 4 MRI での T1 強調画像

この項では、 Gd^{3+} と高い親和性を有する新規 POSS 核 dendrimer を合成し、この Gd 錯体が MRI 造影剤として高い造影能を有していることについて述べる。さらに、POSS-Gd 錯体における分子内の剛直性が MRI の造影に及ぼす効果について考察を行ったので説明する。世代数が 1.5 から 3.5 までのポリアミドアミン骨格を dendron として有する POSS 核 dendrimer を合成し、 Gd^{3+} と錯形成を行った (図 3)。それぞれの錯体の溶液を 7 T の MRI で T1 強調画像を撮像したところ、DOTA や DTPA という従来の市販品の錯体よりも 10 から 100 倍低濃度でも明瞭なコントラストを得た (図 4)。また、POSS-Gd 錯体は肝細胞を用いた細胞毒性試験やマウスによる急性毒性の評価より、従来品より低毒性であることが分かった。以上のことから、POSS-Gd 錯体は生体への負荷の低い造影剤として働くことが分かった。また、緩和度や多核 NMR を用いた各種 NMR

パラメータの算出より、POSS の剛直性が緩和能向上に寄与していることが明らかとなった。このように、プラスチックの熱安定性の向上に寄与することが知られていた POSS の剛直性を、MRI 造影剤という全く異なる分野に応用することで、高い機能を発現することができた。MRI の高感度化に対する新しい分子設計指針を提供できたといえる。

5. おわりに

POSS は基本的にはガラスや石と同類であり、そのもの自体は光・電気・磁氣的にほとんど特性を持たない。しかし、上述したように、POSS の剛直な立方体構造や疎水性、運動性や分散性を利用することで、新しい概念に基づく新しい機能性材料の創出が期待できる。(文献 10)

参考文献

- 1) K. M. Kim, Y. Ouchi, Y. Chujo, *Polym. Bull.*, **49**, 341(2003).
- 2) K. Tanaka, S. Adachi, Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 5690 (2009).
- 3) K. Tanaka, S. Adachi, Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 5712 (2010).
- 4) K. Tanaka, F. Ishiguro, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17649 (2010).
- 5) K. Tanaka, F. Ishiguro, Y. Chujo, *Polym. J.*, **43**, 708 (2011).
- 6) K. Tanaka, N. Kitamura, K. Naka, M. Morita, T. Inubushi, M. Chujo, M. Nagao, Y. Chujo, *Polym. J.*, **41**, 287 (2009).
- 7) N. Hirata, K. Tanabe, A. Narita, K. Tanaka, K. Naka, Y. Chujo, S. Nishimoto, *Bioorg. Med. Chem.*, **17**, 3775 (2009).
- 8) K. Tanaka, N. Kitamura, M. Morita, T. Inubushi, Y. Chujo, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **18**, 5463 (2008).
- 9) K. Tanaka, A. Narita, N. Kitamura, W. Uchiyama, M. Morita, T. Inubushi, Y. Chujo, *Langmuir*, **26**, 11759 (2010).
- 10) K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **22**, 1733 (2012).

構造制御されたポリ乳酸コアを有する機能性ポリマーミセルの開発と
そのゾル-ゲル転移挙動

木村良晴、徐于懿、中嶋(有元)真帆、田中知成

Yoshiharu Kimura, Yu-i Hsu, Maho Arimoto Nakajima, Tomonari Tanaka
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科バイオベースマテリアル学専攻

1. はじめに

親水性ブロックと疎水性ブロックで構成される両親媒性分子は、水系において自己組織化しポリマーミセルを形成することが知られている。濃度、温度条件、またはブロック組成などを変化させることで球状、棒状など様々なモルフォロジーを有するミセルの調製が可能であるが、とりわけ疎水性ブロックのコアが親水性のシェルで覆われた球状のミセルはドラッグキャリアーとしての適応性が高く、医療分野での応用研究が盛んである。また、そのようなポリマーミセルのゾル-ゲル転移挙動を利用した注入型の細胞スキャフォールドの開発も注目を集めている。医療分野においては生体適合性が要求されるため、使用可能なポリマー材料に制限が伴うが、親水性ブロックにポリエチレングリコール(PEG)、疎水性ブロックにポリ乳酸(PLA)を用いたブロック共重合体(PEG-PLA)は安全性、機能性に優れており、広範に研究が進められてきた¹⁻³⁾。さらに、親水ブロックに糖(SAC)を用いた糖-ポリ乳酸複合体(SAC-PLA)は、分子認識可能な両親媒性ポリマーとして、今後、ドラッグデリバリーシステムへの応用が期待される。

PLA ブロック共重合体の合成は特殊なプロセスを必要とせず、比較的容易に精密なブロック組成、シーケンス制御が可能で、かつ高収率で合成することができる。特別なプロセスを要求しないのはミセル調製においても同様で、一般的な W/O エマルジョン法によってナノオーダーで均一に分散したミセルを容易に得ることができる。一方、実際にこれらの PLA ポリマーミセルを医療材料として使用するには種々の問題が未解決であり、効果的な用途展開は実現していない。代表的な問題として低いミセル安定性、ゾル-ゲル転移の不十分な制御、ゲルの物理的強度の低さ、低ドラッグローディング率、不十分なターゲティング能力、及びバーストリリースの未制御などがある。我々の研究グループは、以下に記した 3 つのアプローチで、これらの PLA ポリマーミセルの問題解決に取り組んだ。

最初の 2 つは、PEG-PLA のミセル形成制御、及びそのゾル-ゲル転移挙動における取り組みである。我々は、以前よりこのテーマに取り組んでおり、特に、ミセルコア部位での PLA のステレオコンプレックス化プロセスをコントロールすることによって特異なゾル-ゲル転移現象を見出している⁴⁾。PLA のステレオコンプレックス(sc-PLA)とは、二種の光学異性体(ポリ-L-乳酸(PLLA)、ポリ-D-乳酸(PDLA))が水素結合を介して会合することで形成する結晶であり、PLLA および PDLA の単独結晶(hc-PLA)とは異なった性質を示す。特筆すべき sc-PLA の性質は耐熱性の上昇であり、

これを活かした汎用エンブラ素材への応用が進められている。PEG-PLLA と PEG-PDLA の混合ミセルのコア部位に sc-PLA が形成されることはすでに報告されているが^{5,6)}、コア内部での sc-PLA の詳細なモルフォロジー、薬剤ローディングの可能性、その他詳細な特性評価はまだ完全であるとは言えない。これらの経緯を踏まえ、1つ目のアプローチでは、様々な手法で PEG-PLA 混合ミセルのコア内部での sc-PLA の分布状態をナノオーダーで制御しながら、新たな機能発現の可能性を探った。また、2つ目のアプローチでは、PEG-PLLA と PEG-PDLA の両ミセル溶液を混合し、PLLA/PDLA 間のステレオコンプレックス形成によって、ゾル-ゲル転移を引き起こした。その際、PEG-PLA 末端での Diels-Alder 反応により、ゲル内部の架橋度を上げ、物理的強度の向上を図った。3つ目は、ミセルのターゲッティング能力向上へのアプローチとして、糖分子を親水性ブロックとして利用することを目指し、PLA への糖分子の簡便な導入法を開発するとともに、得られた SAC-PLA の会合挙動を調べた。

2. PEG-PLA ブロック共重合体からなるミセルのコア部位での構造制御

PEG-PLA ブロック共重合体およびそのミセルは、高い安全性と機能性を備えているため、医用材料として開発が行われている。より高い機能性を有する医療用材料を開発するには、ナノオーダーでの PLA のモルフォロジー制御に取り組む必要がある。本研究では、ミセルコア部位での PLA の結晶構造の制御、とりわけ sc-PLA の分布状態の制御をナノオーダーで行い、機能性の向上を図った(Figure 1)。具体的には PEG-PLA のジブロック共重合体、PEG-PDLA と PEG-PLLA のジブロック共重合体のブレンド、及び PEG-PDLA-PLLA のトリブロック共重合体を用いてミセルを調製し、コア部位における hc-PLA と sc-PLA の結晶形成の制御を検討した。

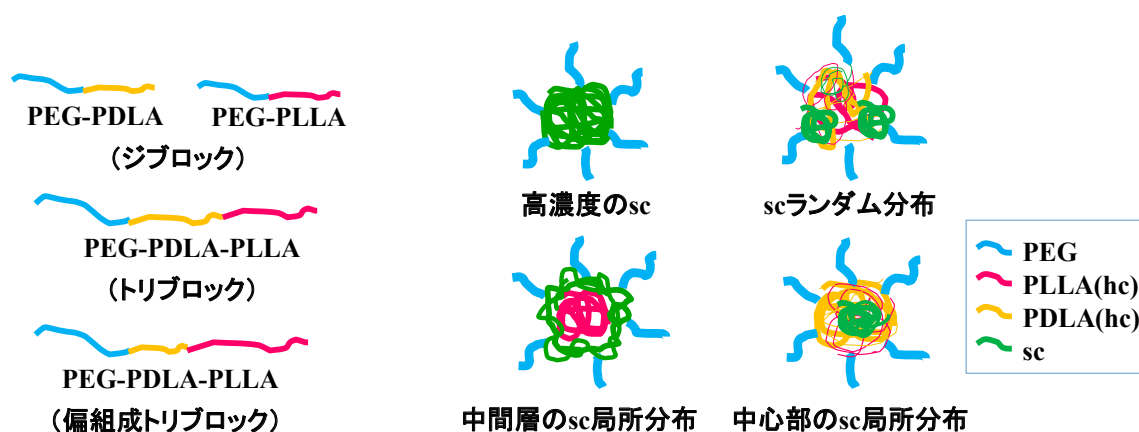
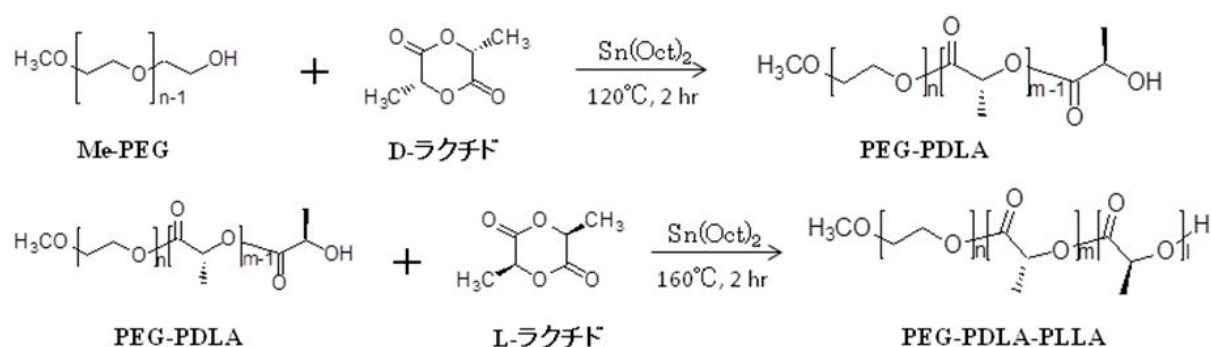


Figure 1. PEG-PLA block copolymers and crystal distribution in the core part of their micelles.

PEG-PDLA、PEG-PLLA、及びPEG-PDLA-PLLAの重合スキームをScheme 1に示す。D-ラクチド、L-ラクチドを一般的な開環重合することで各PEG-PLA共重合体を得た。得られた共重合体の構造と分子量は¹H NMRで、また、熱的性質は示差走査熱量測定

(DSC)によって評価した。これらを 1,3-ジオキソランに溶解させた後、水中に滴下し室温で4日間かけてジオキソランを揮発させて水性ミセルを得た。得られたミセルは動的光散乱(DLS)によって粒径を、広角 X 線回折(WAXD)によって結晶構造を、またシリコン基板上にキャストして原子間力顕微鏡(AFM)によって形状を確認した。得られた共重合体の諸性質を Table 1 に示す。得られた共重合体は仕込み組成に対応した分子量とシーケンスを有することを確認した。PEG-PDLA/PEG-PLLA のブレンドと PEG-PDLA-PLLA の融点は、ジブロック共重合体に比べて高い値を示した。これは、sc-PLA 結晶の形成によるものである。



Scheme 1. Synthesis of PEG-PLAs and PEG-PDLA-PLLA.

Table 1. Properties of PEG-PLAs and PEG-PDLA-PLLA.

仕込み組成	組成		分子量	T _g	T _m	
	(NMR)	(NMR)				(DSC)
di(D)	PEG-PDLA	2k-2k	2.4k-1.9k	4300	47.2	116.3
di(L)	PEG-PLLA	2k-2k	2.4k-1.8k	4200		
tri	PEG-PDLA-PLLA	2k-2k-2k	2.4k-1.9k-1.9k	6200		173.6
blend	di(D)+di(L)				51.0	175.3

次に、得られた共重合体から調製したミセルの DLS 測定を行った。Figure 2 に代表的なミセル(0.4 wt%)の DLS 測定結果を示す。これらの結果より、得られたミセルの粒径は、40.8-81.2 nm といずれもナノサイズであることが確認できた。ジブロック型 PEG-PDLA と PEG-PDLA/PEG-PLLA ブレンドのミセルを比較すると、PEG と PLA の合算分子量が同じであるにもかかわらず、ブレンドの方が粒径が小さくよりコンパクトなミセル粒子が形成されていることが分かる。これは hc-PLA と sc-PLA の凝集状態の違いに由来すると考えられる。一方、トリブロック型の PEG-PDLA-PLLA のミセルは、53.1 nm の粒径のほかに 258.4 nm の粒径の大きな凝集体を形成しているが分かっ

た。これは前者の一次粒子が凝集したものと考えられる。このような現象が生じたのは、PLA の組成が高くなり疎水性が増大したためである。これらの結果から、sc-PLA の形成により、よりコンパクトなミセル粒子が形成することが分かった。

次に、ミセルコア内部での PLA の結晶状態を評価するために、ミセル溶液に対する WAXD 測定を行った。Figure 3 に示すように、PEG-PDLA では $2\theta = 16.5^\circ$ 付近に非常にブロードで弱いピークが確認できる。この反射は hc-PLA 結晶に由来するものと一致しているが、強度が弱く、他にピークも見られないため、ミセルコアは非晶もしくは低度の hc-PLA 結晶化状態となっていることが示唆される。一方、PEG-PDLA と PEG-PLLA のブレンドと PEG-PDLA-PLLA のミセルは、 $2\theta = 13^\circ$ にシャープなピークを示す上、 $2\theta = 21^\circ$ にもブロードな反射を示している。この二つの反射は sc-PLA 結晶に由来するもので、ブレンドとトリブロック体のミセルにおいては、ミセルコア内部で PLLA と PDLA が会合し sc-PLA が形成していることが明らかとなった。加えて、hc-PLA に由来する反射($2\theta = 16.5^\circ$)が両ミセルにおいては確認できないことから、選択的な sc-PLA 形成がミセルコア内部で達成されていることが確認できた。

次に、ミセル溶液をシリコン基板上にキャストし、AFM によってモルフォロジーを観察した。ジブロック型の PEG-PDLA をキャストしたサンプルは、シリコン基板上で球状の形状を維持していないのに対して (Figure 4a)、PEG-PDLA と PEG-PLLA のブレンド及び PEG-PDLA-PLLA トリブロックは全く異なるモルフォロジーを示し、球状ミセルのモルフォロジーをシリコン基板上でも維持していることが確認できた (Figure 4b, c)。

WAXD より、両者ともにミセルコア部位で sc-PLA 結晶を形成することが明らかとなっており、安定な球状のモルフォロジーはこの sc-PLA の結晶形成に由来すると考えられる。また、ブレンドとトリブロック体のミセルの

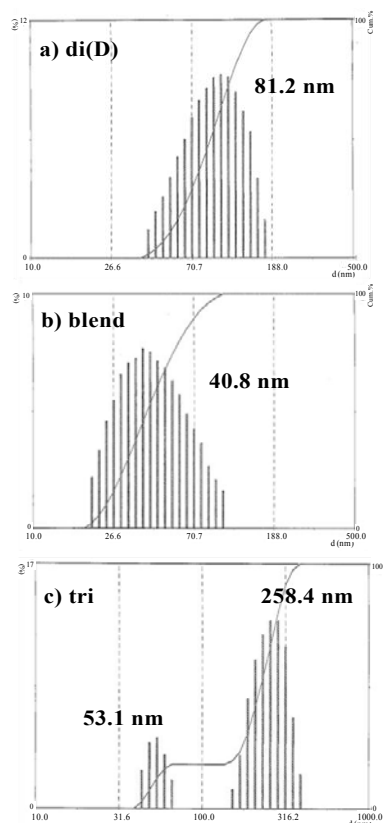


Figure 2. DLS profiles of (a) PEG-PDLA (2.4k-1.9k), (b) blend of PEG-PDLA (2.4k-1.9k) and PEG-PLLA (2.4k-1.8k), and (c) PEG-PDLA-PLLA (2.4k-1.9k-1.9k).

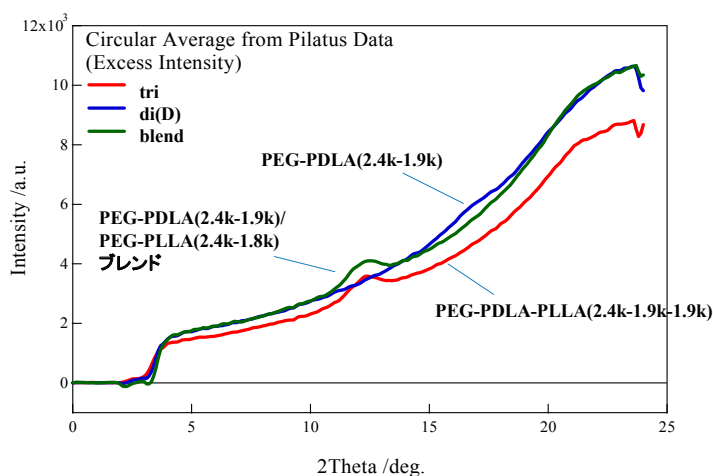


Figure 3. WAXD analysis of micelles.

AFM 画像の拡大図を比較すると、両者の球状ミセルのモルフォロジーに差異があることが確認できた(Figure 4b', c')。

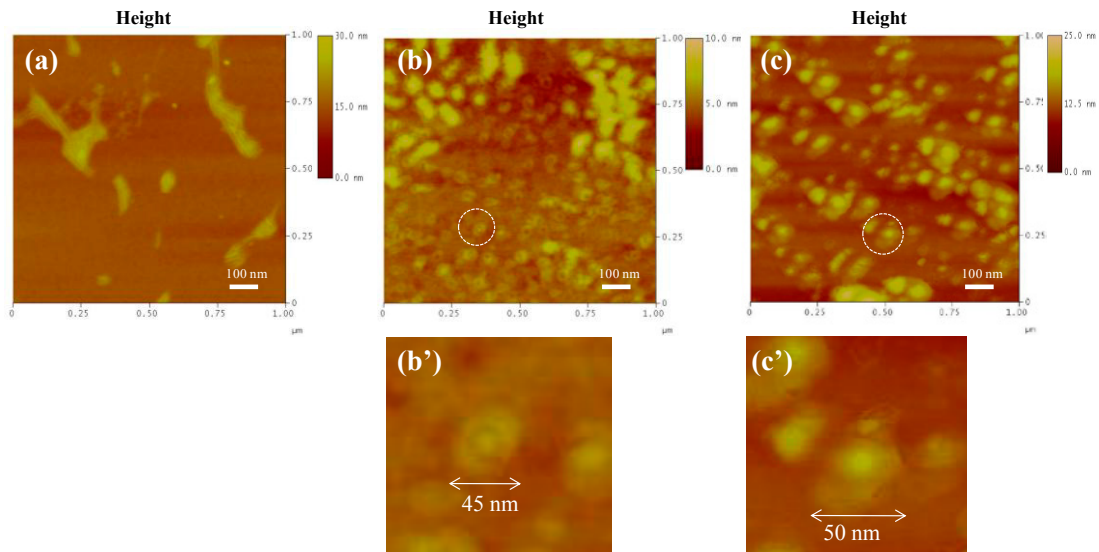


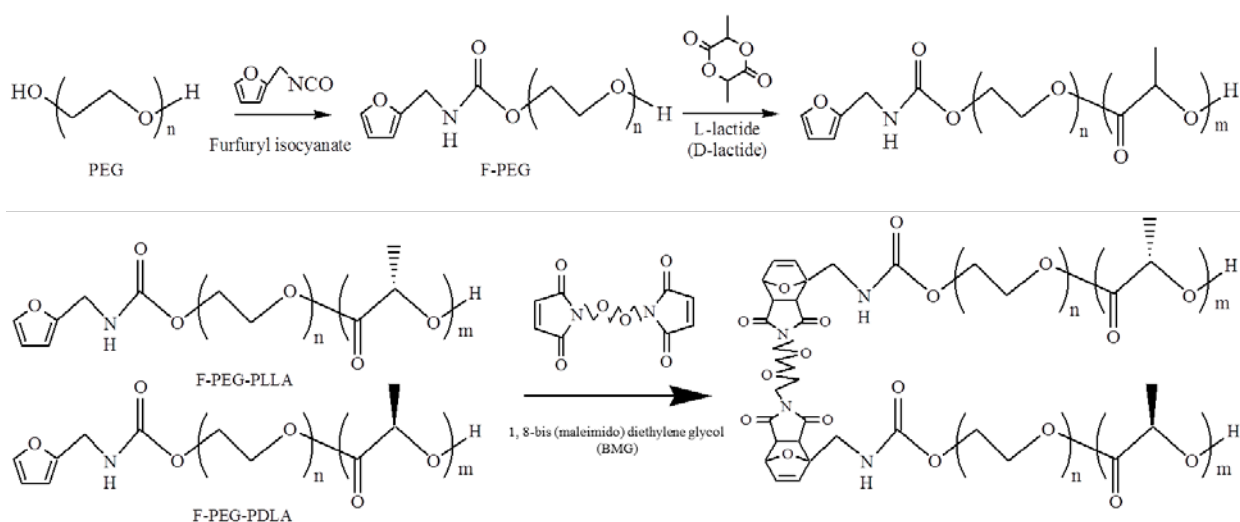
Figure 4. AFM images of micelles on the silicon. (a) PEG-PDLA (2.4k-1.9k), (b) blend of PEG-PDLA (2.4k-1.9k) and PEG-PLLA (2.4k-1.8k), and (c) PEG-PDLA-PLLA(2.4k-1.9k-1.9k).

以上の結果より、ジブロック、トリブロック型の PEG-PLA 共重合体を合成し、hc-PLA もしくは sc-PLA の結晶構造をコア部位に有するミセルの調製に成功した。調製したミセルを評価した結果、ブロック組成や疎水-親水バランスを変化させることでミセルのサイズやモルフォロジーをナノオーダーで制御することが可能なことを確認した。このような制御は、PLLA 及び PDLA ブロック鎖の sc-PLA 結晶化を利用することでより精密に制御することが可能になる。今後は、コア部位での sc-PLA の分布を詳細に検討し、より精密なナノオーダーでのモルフォロジー制御に取り組む。さらに実用化を視野にいたしたミセル安定性の評価、ターゲッティング能力の付与、さらには高性能なドラッグローディングとリリース挙動の確立にも取り組む。

3. Diels-Alder 反応により鎖延長した PEG-PLA ブロック共重合体の合成とゲル形成

現在、細胞移植による治療が注目を集めている。特に、注射可能な足場材料を用いた細胞注入法は外科的手術を伴わない治療ができるため、細胞移植支援材料として活発な検討がなされている。室温で細胞懸濁液をゾル状態で作製し、体内に注入すると、体温付近で細胞懸濁液がゲル化することにより細胞が固定化され、細胞増殖時の足場とすることができる。例えば、感温性生体吸収性ゲル化材料を用いた細胞移植により、パーキンソン病や急性心筋梗塞などの治療が検討されている。PEG-PLA ブロック共重合体は生体吸収性と生体適合性を有しているため、感温性生体吸収性ゲルの素材として開発が進められている。上述したように、PEG は親水性で軟らかいポリマーであるのに対して、PLA は疎水性で硬い性質を示すため、PEG-PLA 共重合体は親水/疎水

性の両方を示す両親媒性ポリマーとなる。例えば、PEG-PLA ジブロック共重合体は水中に分散させると、コアに PLA、シェルに PEG を配置したコロナ型ミセルを形成する。一方、トリブロック共重合体はフラワー型のミセルを形成する。PEG-PLLA と PEG-PDLA の両ミセル溶液を混合すると、PLLA と PDLA 間でステレオコンプレックスが形成され、ゾル-ゲル転移を引き起こす。特に、体温付近でゲル化する特性を示すため、注射可能な細胞足場材料への応用が期待される⁷⁾。しかしながら、PEG-PLA 共重合体で作製したミセル溶液はゲルの強度が低く、細胞の固定が不十分である。そこで、我々はステレオコンプレックス形成能を高めて、ミセル間の架橋度を増大させることによりゲル強度を向上させるため、ジブロック共重合体間、すなわち PEG-PLLA と PEG-PDLA 間で鎖延長反応をさせることにより、*in situ* でステレオブロック共重合体を形成させ、ゲル化能を向上させる検討を行った。Scheme 2 に示す通り、末端にフラン基を有する PEG-PLA ジブロック共重合体、F-PEG-PLLA と F-PEG-PDLA を混合した分散液に 1,8-bis(maleimido) diethylene glycol (BMG) を添加し、Diels-Alder 反応による鎖延長反応をゲル中で行い、架橋されたゲルの物性を調べた。



Scheme 2. Synthesis of F-PEG-PLLA and F-PEG-PDLA and their Diels-Alder reaction with BMG for strengthening of the mixed hydrogel.

Table 2. Synthesis of F-PEG-PLLA and F-PEG-PLA.

Product	Copolymerization					Furanylation	
	Feed ratio PEG/PLA (w/w)	Conversion (%)	M_n^a PEG-PLA (Da)	M_n^b	M_w/M_n^b	Conversion (%)	Yield (%)
F-PEG-PLLA	55/45	95.7	2000-1800	4722	1.12	56.0	49.8
F-PEG-PDLA	55/45	98.5	2000-1800	4623	1.12	54.3	69.1

^a Determined by ¹H NMR. ^b Determined by GPC.

Table 2 に F-PEG-PLA の合成条件およびその末端フラン修飾の結果を示した。開環重合における転化率は 95%以上に達しており、得られた各ポリマーの分子量分布は狭く、PEG-PLA の分子量が 2000-1800 の共重合体が得られた。Figure 5 に F-PEG-PLLA と F-PEG-PDLA の混合分散液のゲル化に対する濃度依存性を示した。5 wt%以下ではゲルを形成しなかったが、30 wt%以上では高温でもゲルとなった。10-25 wt%では、温度の上昇と共にゲルからゾルへの転移温度が高くなる傾向を示した。Figure 6 に、異なる共重合体の混合分散液の Diels-Alder 反応前後のレオロジー特性の変化を示した。いずれの系においても Diels-Alder 反応後に混合分散液の G' は反応前より上昇することが分かる。特に、F-PEG-PLLA と F-PEG-PDLA の混合ミセルでは Diels-Alder 反応後にゲルの G' が 10,000 Pa に達し、MePEG-PLLA と MePEG-PDLA の混合ミセルより高くなることが示された。これは、F-PEG-PLLA と F-PEG-PDLA の PEG 末端部に導入されたフラン基が BMG と Diels-Alder 反応してステレオブロック共重合体が *in situ* で生成され、より効果的に sc-PLA 形成が進行するとともに、親水性領域での鎖延長反応が効果的に進行し、架橋度を上昇させたためと考えられる。以上の結果より、F-PEG-PLLA と F-PEG-PDLA のジブロック共重合体の混合分散液は温度の上昇に伴いゲル-ゾル転移を生じること、また、BMG と Diels-Alder 反応することにより、親水部での架橋が促進され効果的なゲル強度の向上に寄与することを確認した。

4. 糖-ポリ乳酸複合体の合成とその会合挙動解析

疎水性高分子である PLA への親水性の付与は、PLA の高機能化において重要な課題である。しかし、PLA の側鎖メチル基は反応性に乏しく修飾困難であるため、上述のように、PEG やポリアクリルアミドなどの親水性ポリマーとのブロックポリマーの構築だけでなく、末端への糖分子の導入が数多く報告されている^{8,9)}。特に、糖分子の導入は親水性の付与だけでなく、導入した糖分子による分子認識も期待されている。

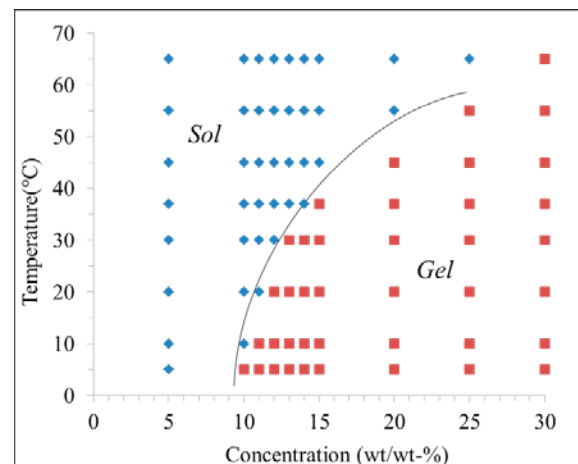


Figure 5. Sol-gel transition profiles of the mixed dispersions (1:1 in ratio) of F-PEG-PLLA and F-PEG-PDLA (2k-2k).

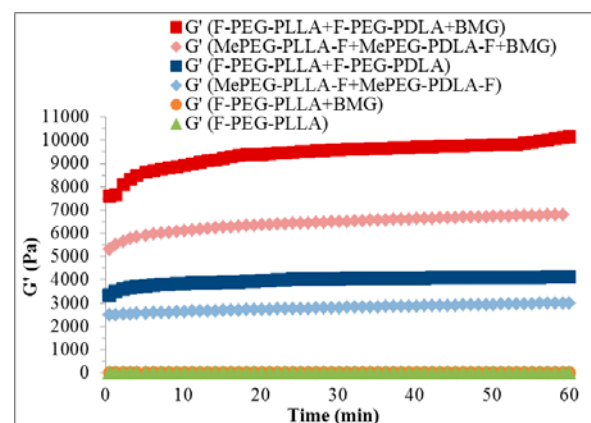
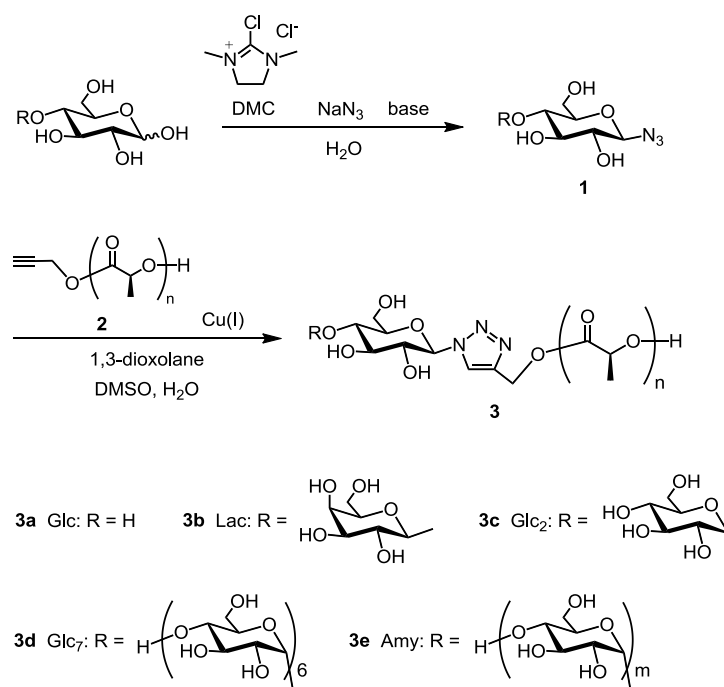


Figure 6. The time-dependent rheological changes for the mixed dispersions containing various copolymers in 20wt/wt% at 37°C.

PLA の末端への糖分子の導入は通常、糖分子内のヒドロキシル基の内、任意のヒドロキシル基以外を全て保護した糖誘導体を開始剤として用いたラクチドの開環重合によって、PLA の末端に糖分子を導入した後、脱保護することにより得られる。このような保護基を使用する従来の合成法は多段階の合成ステップを必要とするため、煩雑である。この問題を解決するために、末端にアミノ基を有する PLA と無保護糖あるいは糖ラクトンとの反応も報告されているが、過剰量の糖が必要であり、収率や糖置換度が低いといった点が問題である¹⁰⁾。本研究においては、脱水縮合剤を用いることで糖のヒドロキシル基を保護することなく一段階で合成できるようになったグリコシルアジドと、アセチレン基を末端に有する PLLA を、アジド-アルキン付加環化反応(クリックケミストリー)により結合することにより、PLLA 末端への糖分子の保護基を使用しない効率的かつ簡便な導入を試みた(Scheme 3)。さらに、得られた糖-ポリ-L-乳酸複合体(SAC-PLLA)は、溶液中で会合体を形成することが明らかとなったため、その会合挙動を解析した。



Scheme 3. Synthesis of SAC-PLLA by direct azidation of unprotected sugar and click chemistry.

無保護糖を原料として、水溶性脱水縮合 2-chloro-1,3-dimethylimidazolium chloride (DMC)およびアジ化ナトリウムを塩基性条件下、水溶液中で作用させると、グリコシルアジド **1** が高収率かつ一段階で得られる¹¹⁾。得られたグリコシルアジド **1** を、アセチレン基を末端に有する PLLA **2** とのクリックケミストリーに供することで、保護基を使用することなく簡便かつ効率的に SAC-PLLA **3a-e** を得た(Table 3)。**2** はプロパルギルアルコールを開始剤、オクチル酸スズを触媒とした L-ラクチドの開環重合により調製した($M_n(\text{NMR}) = 2100$, $M_n(\text{GPC}) = 3850$, $M_w(\text{GPC}) = 4430$, $M_w/M_n = 1.15$)。本クリックケミストリーにおいては、単糖や二糖、七糖までの直鎖上オリゴ糖を効率的に PLLA の末端へと導入することができた。しかし、アミロース(M.W. 2900)においては、高分子鎖の末端同士の反応であることから、導入率が低下した(Table 3, entry 5)。

得られた SAC-PLLA をクロロホルムに溶解して DLS により粒径を測定したところ、100-200 nm 程度の会合体を形成していることが示唆された(Figure 7a)。糖を導入していないポリ乳酸 **2** は、会合体の形成は確認されなかった。さらに AFM による観察を行ったところ、DLS の結果と等しい大きさの球状の会合体が確認された(Figure 8)。ク

ロロホルムなどの無極性有機溶媒中においては、溶解性の低い糖分子同士の相互作用による凝集が進み、糖部分をコア、ポリ乳酸部分をシェルとする会合体が形成したと考察できる。一方、極性溶媒であるジメチルスルホキシド(DMSO)溶液においても、同様のサイズの会合体の形成が DLS の結果から示唆された(Figure 7b)。DMSO は糖の良溶媒であるため、会合体の表面に糖部分が存在すると考えられる。実際に Glc₇-PLLA **3d** の DMSO 溶液を透析して得た懸濁液に PBS 中でコンカナバリン A を添加したところ、速やかに凝集沈殿が生じたことから、会合体表面の糖分子の存在が示唆された。

Table 3. Synthesis of SAC-PLLAs **3** by click chemistry.^a

Entry	SAC-PLLA 3	Azide 1 (equiv.) ^b	Yield (%) ^c	DC (%) ^d
1	Glc-PLLA 3a	Glc-N ₃ (1.5)	85	95
2	Lac-PLLA 3b	Lac-N ₃ (1.5)	85	91
3	Glc ₂ -PLLA 3c	Glc ₂ -N ₃ (1.5)	84	90
4	Glc ₇ -PLLA 3d	Glc ₇ -N ₃ (1.5)	67	93
5	Amy-PLLA 3e	Amy-N ₃ (2.0)	71	59

^a The reactions were conducted with a mole ratio of **2**/CuSO₄/AscA/TBTA = 1.0/0.1/0.2/0.1 for 20-24 h at 50 °C. ^b Equivalence of **1** relative to **2**. ^c Isolated yield. ^d Degree of conjugation determined by ¹H NMR based on the proton signals of the triazole group and terminal methine group of PLLA.

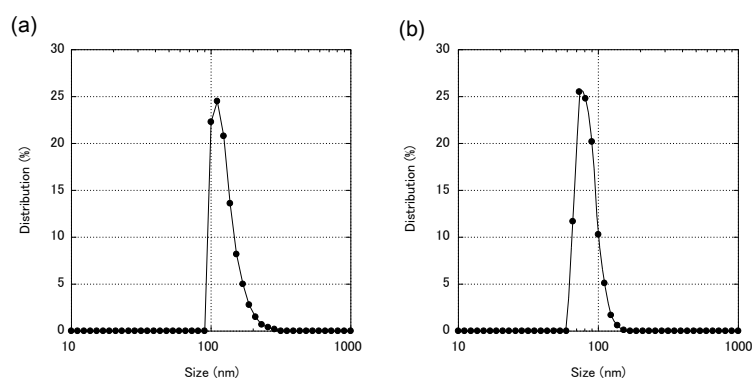


Figure 7. DLS profiles of Lac-PLLA **3b** in (a) CHCl₃ and (b) DMSO.

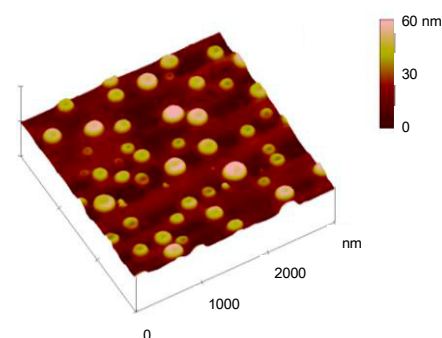


Figure 8. AFM image of Lac-PLLA **3b**.

これらの結果より、グリコシルアジドの一段階合成とクリックケミストリーを利用する本 SAC-PLA 合成法は、単糖から高分子量のオリゴ糖にまで適用可能であること、本合成法を利用することにより様々なオリゴ糖を高分子鎖に簡便かつ効率的に導入できることが示された。さらに、PLA の末端に糖分子を導入することにより、溶媒の極性によって状態の異なる会合体を形成させることが明らかとなった¹²⁾。

5. 結言

PLA をコアとするポリマーミセルは、細胞スキャフォールドやドラッグキャリアーなど医療分野での利用が期待されているが、その実用化には解決すべき課題が山積している。精密に構造制御した PLA ブロックポリマーの合成と、そのモルフォロジー解析による構造-物性相関を足がかりとして、より高機能なポリマーミセルの開発へとつなげたい。

文献

- 1) K. J. Zhu, S. Bihai, Y. Shilin, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **1989**, 27, 2151.
- 2) R. Gref, Y. Minamitani, T. M. Peracchia, V. Trubetskoy, V. Torchilin, R. Langer, *Science*, **1994**, 263, 1600.
- 3) B. Jeong, H. Y. Bae, S. D. Lee, W. S. Kim, *Nature*, **1997**, 388, 860.
- 4) T. Mukose, T. Fujiwara, J. Nakano, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, I. Teraoka, C. W. Lee, *Macromol. Biosci.*, **2004**, 4, 361.
- 5) N. Kang, M.-È. Perron, R. E. Prud'homme, Y. Zhang, G. Gaucher, J.-C. Leroux, *Nano. Lett.*, **2005**, 5, 315.
- 6) F. R. Kersey, G. Zhang, G. M. Palmer, M. W. Dewhirst, C. L. Fester, *ACS Nano*, **2010**, 4, 4989.
- 7) C. Lee, T. Manoshiro, Y. Hsu, Y. Kimura, *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, 213, 1656.
- 8) K. Yasugi, T. Nakamura, Y. Nagasaki, M. Kato, K. Kataoka, *Macromolecules*, **1999**, 32, 8024.
- 9) T. Ouchi, T. Uchida, Y. Ohya, *Macromol. Biosci.*, **2001**, 1, 371.
- 10) T. Ouchi, T. Uchida, H. Arimura, Y. Ohya, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 477.
- 11) T. Tanaka, H. Nagai, M. Noguchi, A. Kobayashi, S. Shoda, *Chem. Commun.*, **2009**, 3378.
- 12) T. Tanaka, H. Fukuhara, S. Shoda, Y. Kimura, *Chem. Lett.*, in press.

ヘリックスペプチドを用いる光電変換分子システムと分子コンダクタンスの考察

木村俊作・宇治広隆・八並裕治・森藤亮介・森田智行

Shunsaku Kimura, Hiroataka Uji, Yuji Yatsunami,

Ryosuke Moritoh, Tomoyuki Morita

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. 緒言

タンパク質の繊細な構造を支えるビルディングブロックとして、 α ヘリックスが多くの特長に見出されている。ヘリックス構造は、タンパク質の立体構造の決定のみならず、酵素活性に必要な官能基や補欠分子の空間配置を組織化する役割を担っている。また、ヘリックス同士が会合してコイルドコイルになると、 α ケラチンに見られるように非常にリジッドな物性を示すようになる。また、静的な構造のみならず、酵素活性部位における基質の取り込み・切断に伴う酵素活性部位の構造変化にみられるように、動的な特性にもヘリックスは大きく貢献している。さらに、ヘリックスは大きなダイポールを軸方向にもっており、周囲のイオン基やダイポールを有するユニットと静電相互作用して、機能発現に役割を演じている。また、ダイポールによって発生する電場は、周囲の分子軌道エネルギーに影響し、HOMO-LUMOギャップが変化する。我々の研究室では、ヘリックスの多様、多彩な特性が、相加的ではなく相乗的にタンパク質機能に貢献していると考え、ヘリックスモデルペプチドの特性解析と機能との関連を研究してきた。本稿では、ヘリックスペプチドの電子伝達機能に着目し、展開してきた研究の概要を述べる。

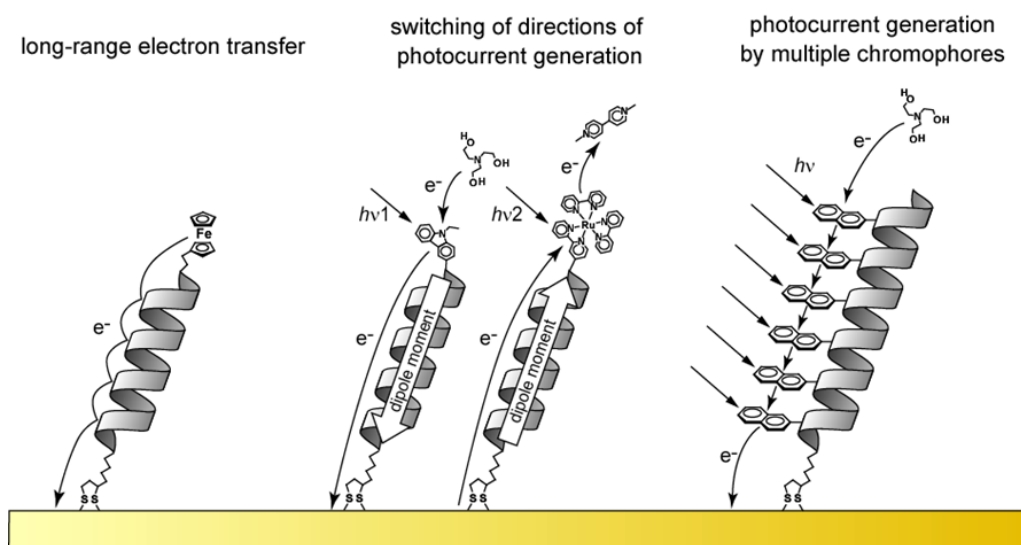


図1 金基板上に固定化したヘリックスペプチドを介する電子移動システムのイラスト。

具体的には、図1左図に示したように、ヘリックスペプチドの末端にフェロセンを結合し、金基板へのヘリックスペプチドを介しての電子移動、¹⁾中図では、ヘリックスペプチドの末端に導入した光官能基を光励起することで誘導される光電流発生、²⁾右図では、ヘリックスペプチドを足場として並べた光官能基を電子ホッピングサイトとする光電流、^{3,4)}について解析している。図1に示したシステムでは、ヘリックスペプチドの自己組織化を利用して、自己組織化単分子膜を金基板上に構築し、電子移動反応を解析している。一方、ヘリックスペプチド単分子についての電子移動反応についても、図2に示すようにブレイクジャンクション法により解析を行っている。⁵⁾

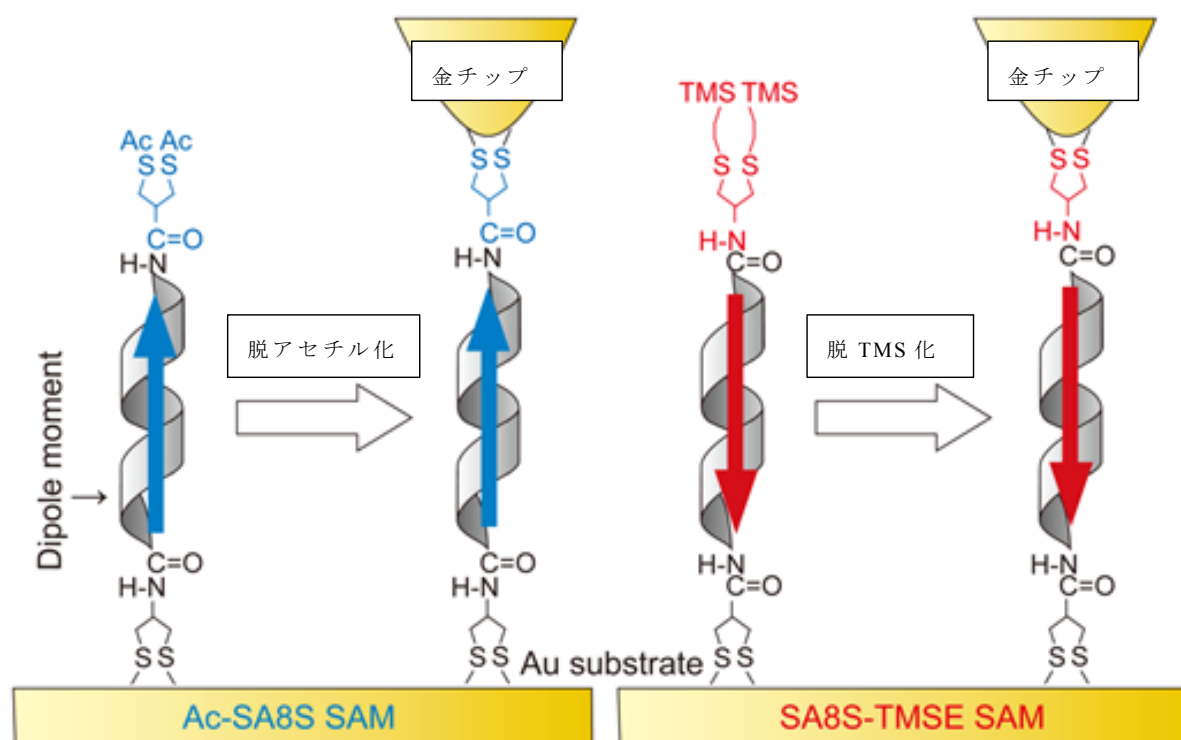


図2 ブレイクジャンクション法によるヘリックスペプチド単分子コンダクタンス測定。⁵⁾

結論を先に述べると、ヘリックスペプチドは 100 \AA を越える電子移動を媒介できることを実験的に示すことができた。この超長距離電子移動は、電子ホッピング機構で説明でき、また、ヘリックスペプチドの動的性質として軸方向での振動モードが、電子移動反応に関与していることを推察している。一方、ヘリックスペプチドのダイポールに基づいて発生する電場は、近接する共役系分子の HOMO-LUMO ギャップを変化させ、また、ヘリックスペプチド自身のペプチド結合の HOMO 準位を傾斜させることで分子コンダクタンスの異方性を誘導している。一方、ヘリックスペプチドの末端に導入した官能基の光励起に伴う光電流は、ペプチド結合をバーチャルに利用した電子トンネリングにより金基板との電子移動反応が起こる。この光電流の向きは、金のフェルミ準位と光官能基の酸化還元準位との関係で決まるが、この関係

について定量的な理解までには至っていない。

2. ヘリックスペプチド自己組織化膜の調製および解析

ヘリックスペプチドの自己組織化膜 (SAM) の基本的な調製方法を図 3 に示す。

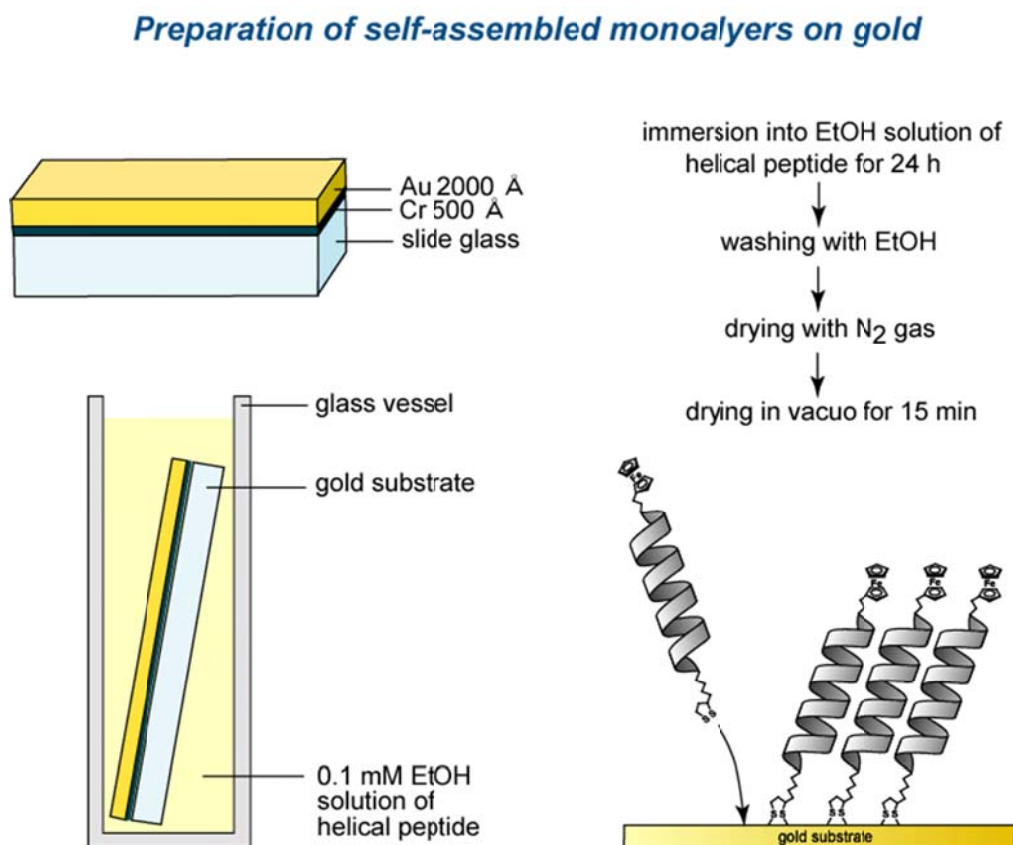


図 3 ヘリックスペプチド自己組織化膜 (SAM) の調製方法。

ヘリックスペプチド単分子膜の解析は、まず、FT-IRRAS 測定を行い、ヘリックス軸の基板法線方向からの傾き角 γ を求めた。続いて、エリプソメトリー測定により、SAM の膜厚を算出し、傾き角と分子長から計算した膜厚とほぼ一致することを確認した。また、フェロシアン化カリウム存在下に CV 測定を行い、ペプチド SAM における構造欠陥の有無を評価した。これらのデータに基づいて、ペプチド SAM において、ヘリックスペプチドが稠密に垂直配向で自己組織化していることを評価した。

3. 超長距離電子移動¹⁾

鎖長の異なる一連のヘリックスペプチドを用いて、電気化学インピーダンス測定 (EIS) により、金基板-フェロセン間の電子移動速度定数を評価した (図 4)。膜厚が 80 Å となる単分子膜でも電子移動の観測できることがわかつ

た。また、電子トンネリングと電子ホッピングのそれぞれの機構に基づいて計算される標準電子移動速度定数と、これらの実測値とを比較したところ、電子ホッピング機構に基づいた計算とよく一致することが判った。この他、電子移動速度定数の温度依存性なども考え合わせると、これらのヘリックスペプチド単分子膜では、電子ホッピング機構に基づく電子移動の起こることが結論できる。

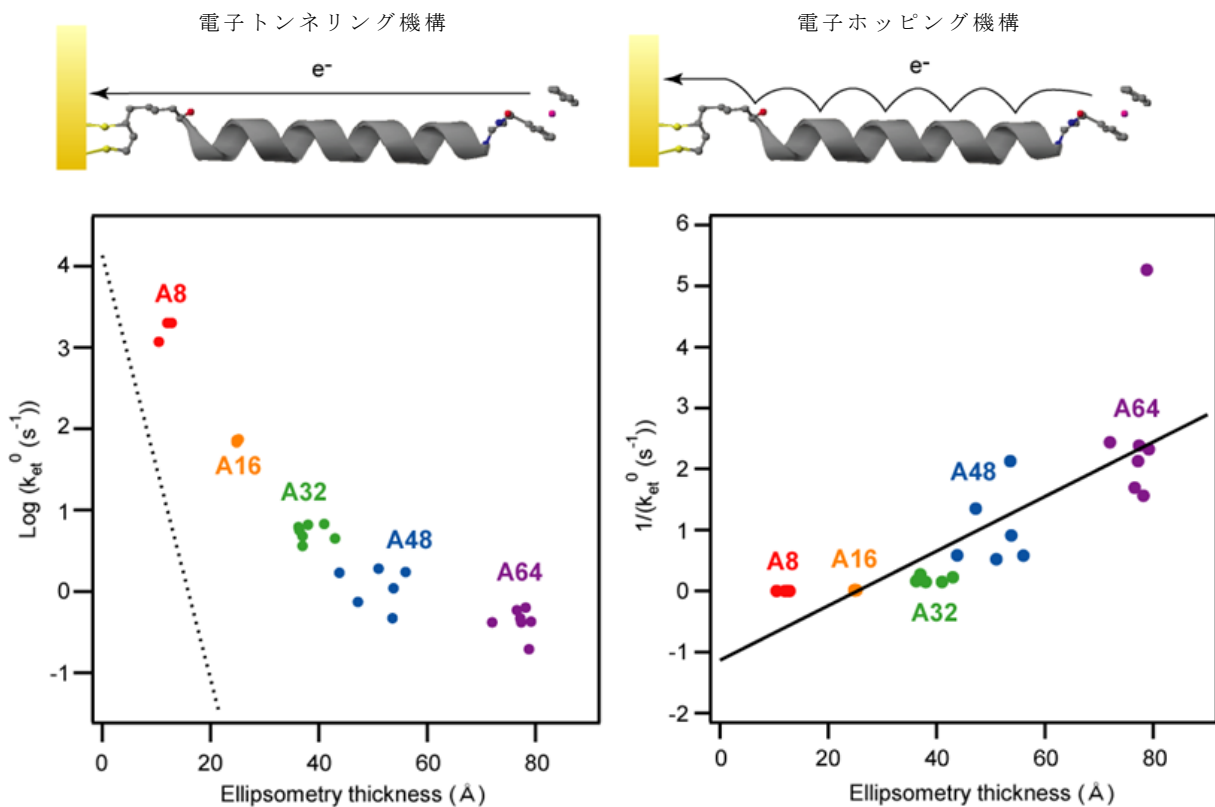


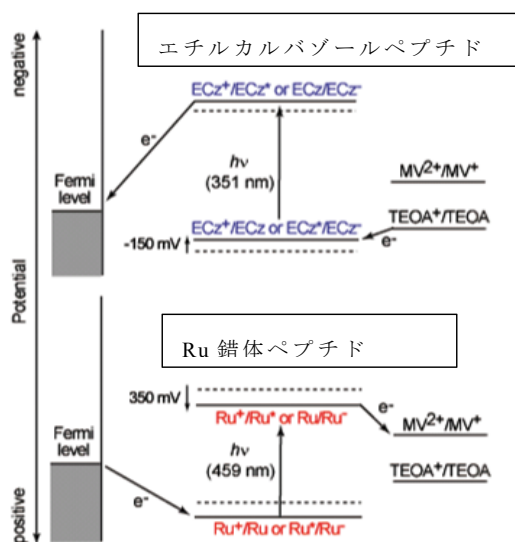
図4 各ヘリックスペプチド SAM での標準電子移動速度定数と膜厚との関係。左図の点線は電子トンネリング機構に基づく計算結果。右図の実線は電子ホッピング機構に基づく計算結果。¹⁾

4. ヘリックス末端に導入した官能基を用いる光電流²⁾

同じ 16 量体のヘリックスペプチドを用いて、ヘリックスペプチドの N 末端あるいは C 末端で金基板に固定化することで、金基板上でのダイポールモーメントの向きを逆転させ、光電流の流れる向きを変えることに成功している。ヘリックス末端に導入した光官能基は、光励起により高いあるいは低いレドックス準位が利用できる。ヘリックスペプチドの C 末端はダイポールの部分負電荷を有していることから、レドックス準位がより高くなり、N 末端で固定化したとき、金基板へのアノード電流を有利にする。一方、N 末端に光官能基を結合した場合、N 末端は部分正電荷を有していることから、レドックス準位をより低くでき、C 末端で金基板に固定化することで、カソード電流を有利にすることができる。これらの考えは、いずれも電子移動が電子

トンネリング機構で起こることを仮定している。前章でフェロセンをヘリックスペプチド末端に導入して、ヘリックスペプチドを介しての電子移動を評価しているが、その場合、フェロセンとフェルミ準位と同じエネルギー準位となる条件での電子移動速度である標準電子移動速度を比較検討している。これに対して、光電流発生では、光励起した状態でのレドックス準位を利用することから、これらのレドックス準位とフェルミ準位との差が、マーカーカス理論のドライビングフォースとなる。前述したように、光励起により2つのレドックス準位を利用できることから、フェルミ準位を外部からの印加電圧により変えることにより、2つのレドックス準位のどちらか一方に対する差を大きくできるなら、これをドライビングフォースとする光電流発生が優先されることになる。

(a)



(b)

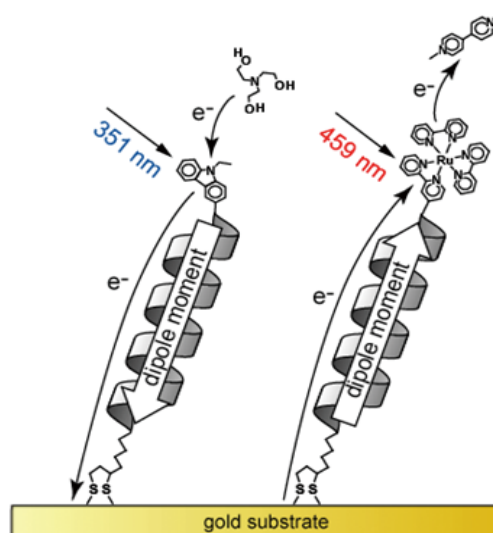


図5 ヘリックスペプチドを介する光電流発生のイラスト。(a)官能基を光励起することで2つのレドックス準位を利用できる。また、これらの準位は、ヘリックスペプチドのダイポールにより上下する。光電流発生の向きは、これら2つのレドックス準位とフェルミ準位との相対的位置関係により、どちらが優先するかにより決まる。(b)光電流発生の向きと、ヘリックスペプチドのダイポールの向きとの関係。²⁾

図5に示した例では、官能基としてN-エチルカルバゾールとルテニウム錯体を用いており、化学的性質も励起波長も大きく異なる。そこで、ポルフィリンを官能基に選び、レドックス準位とフェルミ準位との相対的位置関係が光電流の大きさと向きにどのように影響するかを調べた。ポルフィリンの場合、Zn錯体とすることで、レドックス準位を大きく変えることができる。図6に示したように、C末端にポルフィリンを結合した場合、ヘリックスペプチドのダイポールの部分負電荷により、レドックス準位は高くなる。一方、

N末端にポルフィリンを結合した場合、ダイポールの部分正電荷により、レドックス準位が低下する。両者の光電流発生を比較することで、ダイポールが光電流発生に及ぼす効果を定量的に検討した。その結果、光電流について、アノード電流とカソード電流とがキャンセルアウトし、見かけ上、光電流がゼロとなるバイアス電圧に約 100mV の差が観測され、ヘリックスペプチドのダイポールに基づいて発生する表面電位に相当する差と一致した。また、図7に示すように、ポルフィリンとポルフィリン亜鉛錯体とで、光電流の向きがアノード電流からカソード電流へと逆転することがわかった。これらのことは、すべて、光電流発生がポルフィリンユニットと金電極との電子トンネリングに基づき、ヘリックスペプチドのアミド基の分子軌道をバーチャルに利用している考えを支持する。しかしながら、亜鉛錯体となることでレドックス準位は高くなり、アノード電流が促進されることが、マーカス理論に基づくと予想されるが、必ずしもそのような結果になっていない。この点、現在、解析を進めている。

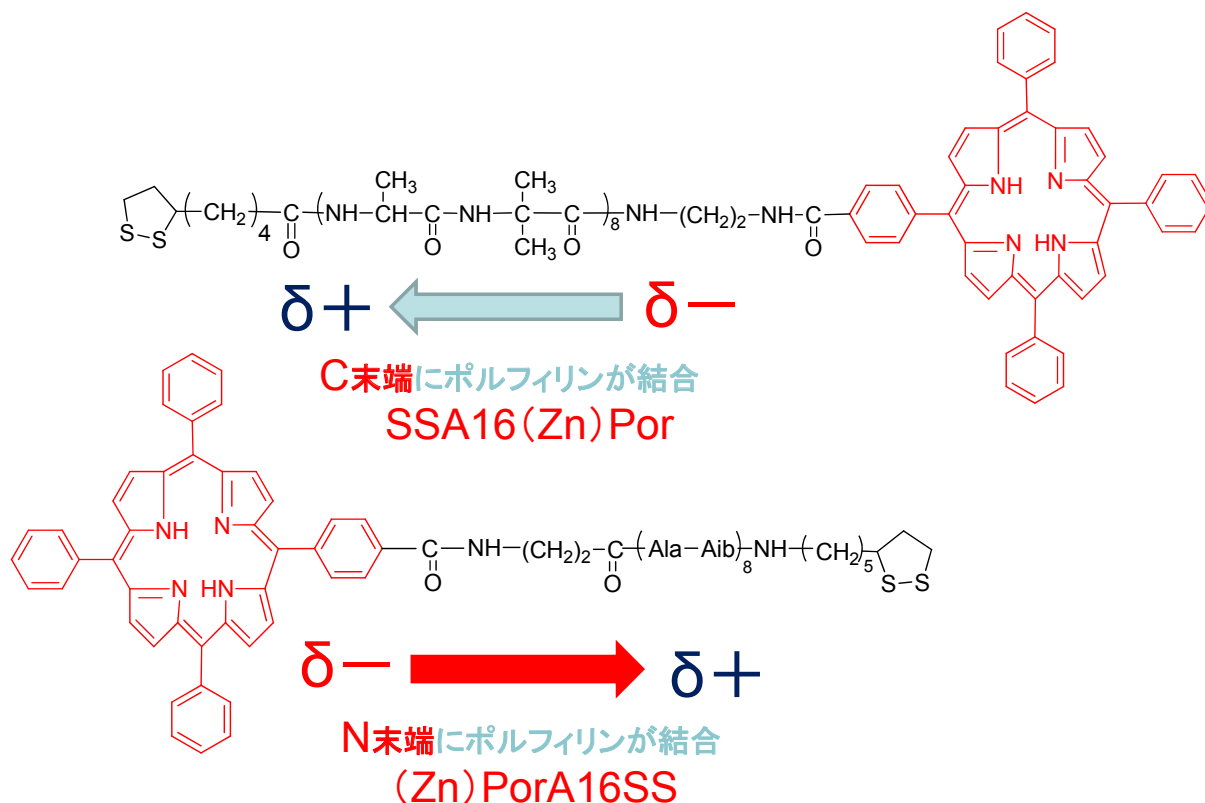


図6 ポルフィリンユニットを末端に導入したヘリックスペプチドの構造式。

電子トンネリング機構に従う場合、電子移動の距離減衰定数は 0.6 \AA^{-1} 程度と見積もられており、飽和炭化水素の $0.8 - 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ よりも有意に小さく、DNA の $0.2 - 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ に匹敵する。しかしながら、電子ホッピング機構に比べると、距離に従う減衰が著しく、長距離電子移動には向いていない面がある。一方、光電流発生の場合、レドックス準位とフェルミ準位との差がドライビ

ングフォースとなるため、この差を大きく設定できるなら、電子トンネリング機構でも、ある程度の距離を隔てての電子移動が可能になると思われる。

電子ホッピング機構に基づく電子移動では、10nm を越える超長距離電子移動が確認できたものの、その標準電子移動速度定数は極めて低いものであった。電子移動速度定数の大きな長距離電子移動を可能にするため、電子ホッピングサイトをヘリックス鎖に沿って並べたペプチドでの光電流発生を調べた。

5. 電子ホッピングサイトを規則正しく並べたヘリックスペプチドでの光電流発生^{3,4)}

図8に示したように、電子ホッピングサイトにナフチル基を選び、 3_{10} ヘリックスペプチドの側鎖に導入することで、ヘリックス軸に沿った電子ホッピングサイトのパスを作製した。 3_{10} ヘリックスでは、3残基で1周するため、一次構造において3残基ごとにナフチルアラニンを導入することで、ヘリックス軸に沿ったパスを作製できるが、立体障害のため、僅かに軸に沿って左回りのパスとなる。このため、このパスに沿った電子移動は、ヘリックス軸方向に印加した磁場変化と相互作用すると考えられるが、これについては現在、研究を進めている。

9量体、18量体、27量体をそれぞれ金基板上に固定化し、光電流発生を調べたところ、27量体が一番大きな光電流を発生した。これはナフチル基が増えたため光子の補足率が増えたことが一因である。そこで、量子収率を求めたところ、それぞれ3.1%、2.5%、2.4%となり、ヘリックスペプチドの鎖長が長くなってもそれ程量子収率は下がらなかった。これらのヘリックスペプチドでの光電流発生について、電子トンネリング機構と電子ホッピング機構とを仮定してそれぞれシミュレーションを行った。その結果、実験結果は電子ホッピング機構を考えた場合に説明できることが示された。また、ペプチド

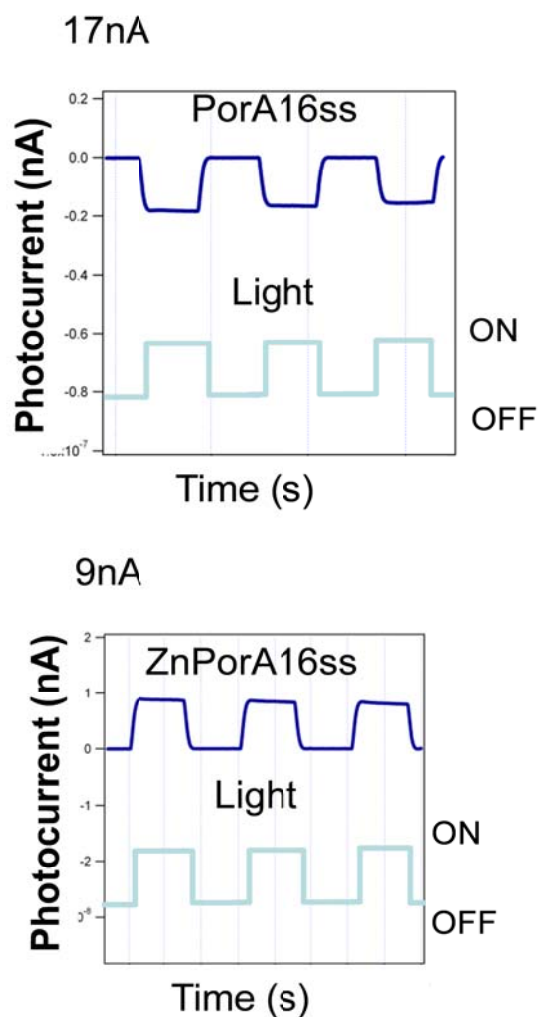


図7 ポルフィリンとポルフィリン亜鉛錯体とをN末端に導入したヘリックスペプチドでの光電流発生。

末端に導入したナフチル基の量子収率は、それぞれ 9.2%、15.0%、21.6%となり、金基板から末端に導入したナフチル基が離れるに従い、金基板による消光が抑制され、末端のナフチル基の量子収率の上昇することもわかった。

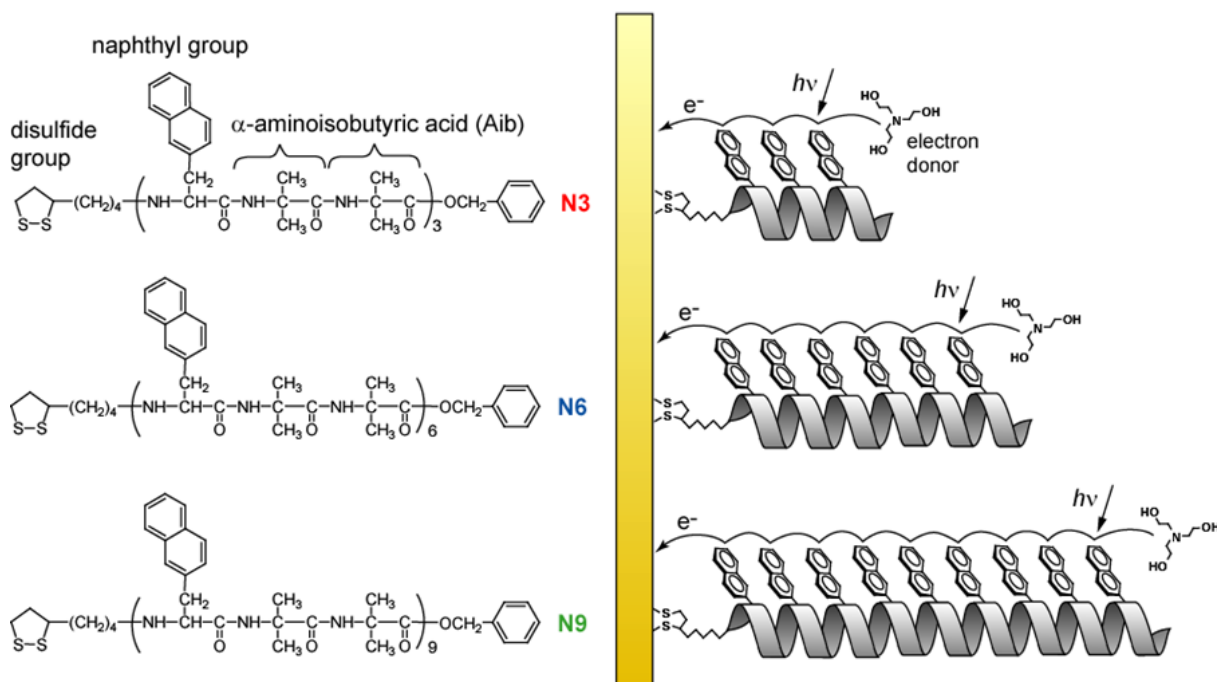


図8 ヘリックス軸に沿って電子ホッピングサイトを規則正しく並べたペプチドでの光電流発生。これらのペプチドは 3_{10} ヘリックスをとる。N9の27量体ペプチドで鎖長は約6 nm。³⁾

ヘリックスペプチドに沿っての電子ホッピングが起こり、長距離電子移動が可能になったが、全体での量子収率は2から3%とそれ程高くなかった。この理由として、ナフチル基に吸収された光エネルギーのマイグレーションに方向性がないことが考えられる。例えば、N9では9個のナフチル基が存在するが、金基板から5番目の位置のナフチル基が光励起された場合、4番目のナフチル基にエネルギーマイグレーションが起こると、水溶液中の電子ドナーとの反応よりも金基板による消光作用を強く受けてしまい、失活してしまう。つまり、ヘリックスペプチドに導入したナフチル基が吸収する光エネルギーは、効率良く金基板から最も離れた位置にあるナフチル基に移動し、水溶液中の電子ドナーから電子を受け取ることが、量子収率の向上に繋がると考えられる。

そこで、ナフチル基が吸収した光エネルギーのアクセプターを、金基板から遠いペプチドの末端に導入することを考えた。図9にそれらのペプチド分子の分子構造を示す。光エネルギーアクセプターとしては、*N*-エチルカルバゾール、アントラセン、ピレンを選んだ。ヘリックスペプチドの鎖長は18量体としている。いずれの場合にも光電流発生が観察されたが、予想に反し

て、参照化合物として合成した、末端にナフチル基を結合したペプチドが一番大きな光電流を発生した。

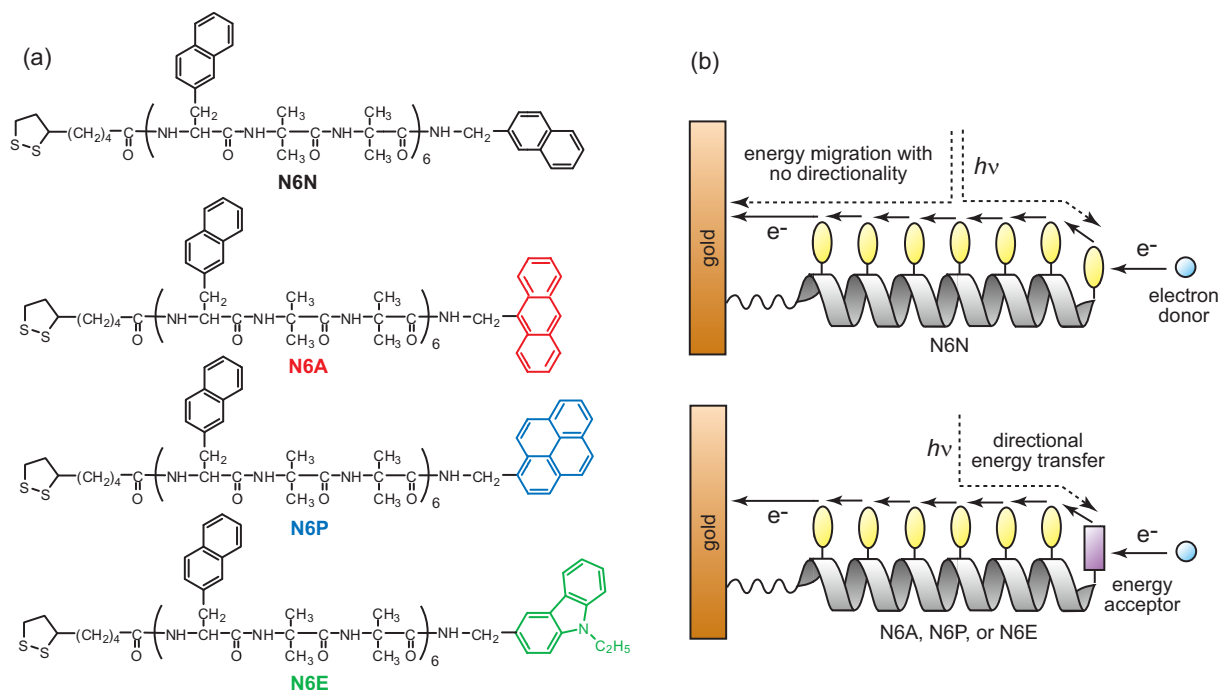


図9 末端に光エネルギーアクセターを結合したヘリックスペプチド。ナフチル基が吸収した光エネルギーが効率良く光アクセターに移動することで、水溶液中の電子ドナーによる還元反応を促進し、量子効率を向上させることを目指した。⁴⁾

ピレンおよびアントラセンの光励起状態のレドックス準位は、ナフチル基の LUMO よりも低くなるのが、光電流が大きくならなかった理由と考えているが、詳細については更なる検討を要する。

6. 分子コンダクタンス⁵⁾

これまでの議論では、電子移動速度定数を求めてヘリックスペプチドの導電性を評価してきたが、単分子に2つの電極を付けて、直接に分子コンダクタンスを測定して分子の導電性を見積もることもプローブ顕微鏡の発展により可能となっている。我々のグループも、図10に示すように、三種類の方法でヘリックスペプチドの分子コンダクタンスを評価してきた。図10の左に示す方式では、金基板上に固定化したヘリックスペプチドをSTMによりイメージし、ペプチド分子の末端に近接してプローブ顕微鏡のチップを固定し、電流-電圧応答曲線(STS)を得る。分子の存在を確認してSTS測定できることが長所であるが、チップ電極は分子に結合しておらず、分子コンダクタンスの絶対値を知ることはできず、また、電極-分子-電極のセッティングが非対称的となる欠点がある。図10の中央の方式では、この欠点を

なくすため、金のナノ粒子を分子の末端に結合している。これにより、分子コンダクタンスを評価でき、また、セッティングを対称的とすることができる。しかしながら、金ナノ粒子に基づく量子化やクーロンブロッケードなど、システムを複雑化する因子が増える。図10の右に示す方式は、近年よく使われるブレイクジャンクション法を示す。セッティングを対称的にでき、また、チップを金基板に近づけ、その後引き離すプロセスを繰り返すことで、電流-距離特性の多くのデータを集積することができ、分子を直接イメージすることはないものの、この電流-距離特性から単分子コンダクタンスを議論できる。

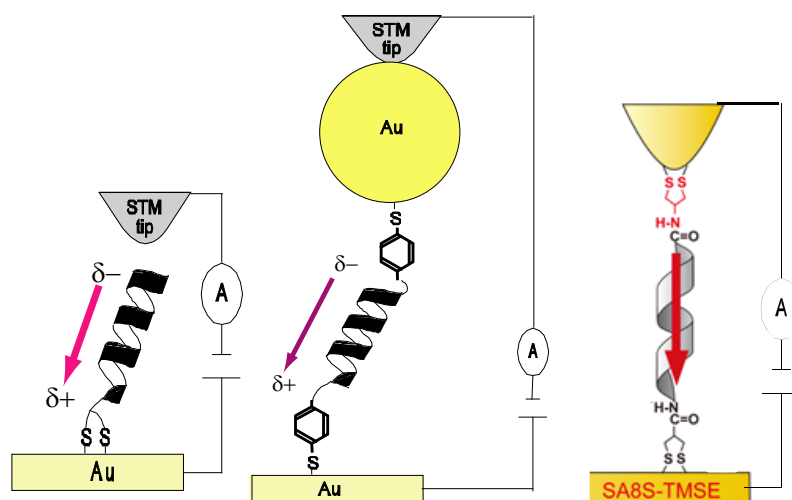


図10 分子コンダクタンスを測定するための三種類の方法。左2つは通常のSTMを用いる方法を示し、右図はブレイクジャンクション法を示す。

このブレイクジャンクション法を用いる場合、電極間の分子の方向性を決めることが難しかったが、我々のグループでは、ヘリックスペプチドのN末端あるいはC末端でまず金基板に固定化し、その後、他端のチオール保護基を外して金チップ電極に固定化することに成功した(図2)。その結果、ヘリックスペプチドダイポールにより、分子コンダクタンスに異方性のあることを確認している。

参考文献

- 1) Y. Arikuma, H. Nakayama, T. Morita, S. Kimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 1800-1804 (2010)
- 2) S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, S. Kimura, *Science*, **304**, 1944-1947 (2004)
- 3) T. Morita, K. Yanagisawa, S. Kimura, *Polymer J.*, **40**, 700-709 (2008)
- 4) R. Moritoh, T. Morita, S. Kimura, *Peptide Science*, DOI:10.1002/bip.22174
- 5) H. Uji, T. Morita, S. Kimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 757-760 (2013)

ヘリカルグラファイトの創成

赤木和夫、松下哲士

Kazuo Akagi, Satoshi Matsushita

京都大学工学研究科高分子化学専攻

はじめに

古来より茶の湯において飾り物として用いられている花炭 (はなすみ、はなずみ) は、木の実、植物の葉や根、果物、野菜、花などが素材そのままの形で炭化した炭の一種であり、飾り炭とも呼ばれ、およそ五百年もの歴史がある。花炭は、燃焼が起こらぬ様、素材を半ば密閉した状態で加熱してつくられる。木材や竹などの炭素化合物を主成分とする素材を、酸素を遮断した状態で加熱を行なうと、最初に内部の水分や気化しやすい物質が系外に出て、次に内部のフェノールやリグニンなどの物質が熱化学反応により気体や細かい粒子となって系外に出る。こうして炭素化合物が分解した後、揮発性の低い固体の炭素分が残る。この炭化という過程により、木炭や竹炭が得られる。素材として花や木の実を用いて炭化を行なうと、素材の造形美を残したままの炭が得られる。これが花炭である (図1)。黒い綺麗な花炭は、酸素の供給を遮断した不完全な燃焼により得られたものである。言い換えれば、花などの造形美を有する炭を得ようとするならば、脆い炭に彫刻の要領で手を加えるよりも、花そのものを素材として炭化すればよいことになる。



図1 花炭

ポリアセチレンからグラファイトへ

炭素の利用価値は飾り物、宝石、顔料、燃料、電気・電子材料に至るまで多岐にわたる。炭素材料は軽量で種々の性能・機能をもつため、ありとあらゆる産業分野で利用されている。なかでも、炭素繊維は日本発の技術であり、世界市場に占める日本企業製品のシェアの高さは特筆すべきことである。また、すべての炭素原子位

置が規定できるフラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンは、次世代のナノテクノロジーや有機分子エレクトロニクスの中核的素材として基礎および応用の双方から研究されている。二次元導電体であるグラファイト（黒鉛、石墨）は、炭素の同素体の一つであり、グラフェンがc軸方向に積層した構造をもち、その六員環ネットワーク上にまんべんなくパイ電子が存在するため、導電性を示す。グラファイトは、空気安定性や力学強度に優れており、熱力学的にも化学的にも安定な炭素材料である。しかしながら、グラファイトは不溶不融であるためナノレベルで構造を制御したり、特異な形態を与えることは難しい。

一方、導電性有機材料の一つである共役ポリマーは、単結合と二重結合ないし三重結合が交互に並んだ主鎖上に比較的動きやすいパイ電子が存在するため、さまざまな電気・電子および光機能を示す。白川らによるポリアセチレンフィルムの合成(1974年)¹⁾と化学ドーピングによる導電性の発現(1977年)²⁾を契機として、今日までに極めて多彩な共役ポリマーが開発されてきた。電子受容体(アクセプター)や電子供与体(ドナー)を用いたドーピングにより、主鎖上の電子を引き抜いたり、余分に与えたりすることによって、正あるいは負の電荷を帯びた電荷担体(正孔あるいは電子: キャリア)が生じ、これが電気を通す役割を演じる。そのため、共役ポリマーは導電性高分子とも呼ばれる。現在、共役ポリマーは、本質的なキャリア輸送材料として広範な分野にわたり適用できるため、帯電防止フィルムやコンデンサーなどの用途に加えて、発光材料や半導体材料に向けた基礎および応用研究が活発に展開されている³⁾。特に、ポリマー発光ダイオードや有機トランジスタ、有機太陽電池の研究動向とその進展状況が注目されている。

ポリアセチレンは、最も単純かつ代表的な脂肪族共役ポリマーであり、その主鎖間に働く強いファンデルワールス力から、フィブリルと呼ばれる結晶性微細ファイバーを形成する⁴⁾。そのファイバーの径はおよそ100 nmであり、ヨウ素ドーピングにより、銅に匹敵する高い導電性を示す。しかし、既存の合成法では無秩序に配向したフィブリルを形成するにとどまり、さらなる高次構造の形成は困難である。

有機化合物でありながら、これまでに金属に特有とされてきた性質や物性をもつ物質を「合成金属」と呼ぶ⁵⁾。これらは、ポリアセチレンやグラファイトに代表される。共役ポリマーはグラファイトと密接に関係しており、その構造をグラファイト単層であるグラフェン上に描くことができる。

ヘリカルポリアセチレンからヘリカルグラファイトへ

近年、筆者らはキラルネマチック液晶を溶媒とする不斉反応場を構築し、そこでアセチレン重合を行ない、ポリアセチレン鎖およびそれらの束であるフィブリルが階層性らせん構造をもつヘリカルポリアセチレンを合成した(図2)^{6,7)}。液晶分子は棒状ないし円盤状をしており、分子の配列によって、スメクチック液晶、ネマチック液晶、キラルネマチック液晶に大別される。

キラルネマチック液晶は、棒状の分子が自発的に一方向を向いたネマチック液晶に、微量の光学活性体をキラルドーパントとして添加することで調製される。最近では、キラルネマチック液晶を溶媒とする電解重合や化学重合により、ポリアセチレンのみならず、

らせん状形態や誘起キラリティをもつ芳香族共役ポリマーも合成されている⁸⁻¹⁰。不斉液晶反応場は汎用性に富み、非共役ポリマーや有機化学反応におけるキラル制御にも応用できると期待される。

不斉液晶反応場で合成したヘリカルポリアセチレン

は、らせん構造と高導電性を有するため、ソレノイド磁性が誘起することも予想され、ナノレベルでの電磁石と呼べるべき分子ソレノイドとして期待されている。しかし、ヘリカルポリアセチレンの空気安定性は初期のポリアセチレンに比べれば格段に向上しているとはいえ、耐熱性ポリマーやグラファイトなどの炭素材料と比べると十分とはいえない。そこで、ヘリカルポリアセチレンのヘリシティがそのまま保持された炭素化物ができれば、そのスパイラル形態やグラファイトの導電性から、新規の電気・磁氣的性質をもつ空気安定な炭素材料、つまりヘリカルグラファイトが構築できると考えた (図 2)。

らせん状炭素材料およびヘリカルグラファイトの調製

ポリアセチレンフィルムは 92.3 % の炭素含有率をもち、分子内水素だけを効率よ

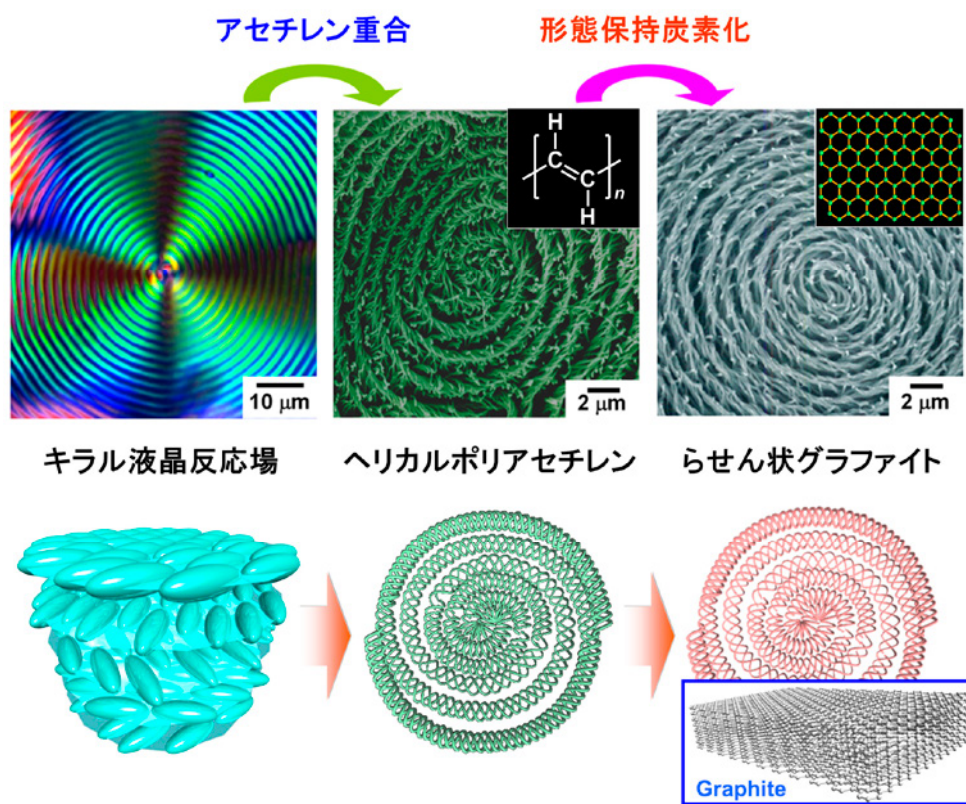


図 2 形態保持炭素化のスキーム：キラルネマチック液晶反応場 (左図、偏光顕微鏡写真) で合成したヘリカルポリアセチレン (中央図、走査型電子顕微鏡写真) を前駆体として、これをヨウ素ドーパした後に加熱炭素化処理を行ない、スパイラル形態を有するらせん状グラファイト (右図、走査型電子顕微鏡写真) を調製する。

く外せばグラファイトフィルムが生成できる。ただし、ポリアセチレンフィルムを単に加熱しただけでは炭素と炭素の単結合が開裂して熱分解してしまう。一般に、熱可塑性の有機ポリマーでは、熔融、熱分解を経てその形状は完全に崩壊してしまうため、熱処理においてポリマーの高次構造を保持するには何らかの不融化処理が必要となる。実際、未ドープのヘリカルポリアセチレンフィルムは、約 450 °C での

熔融、熱分解を経て、分子鎖レベルでその共役主鎖は切断され、ヘリカルポリアセチレンの高次構造は完全に崩れてしまう。800 °C の熱処理において元の形態は留めず、いわゆる無定形の炭素化合物が 30 % 以下の収率で得られるだけである (図 3a)。

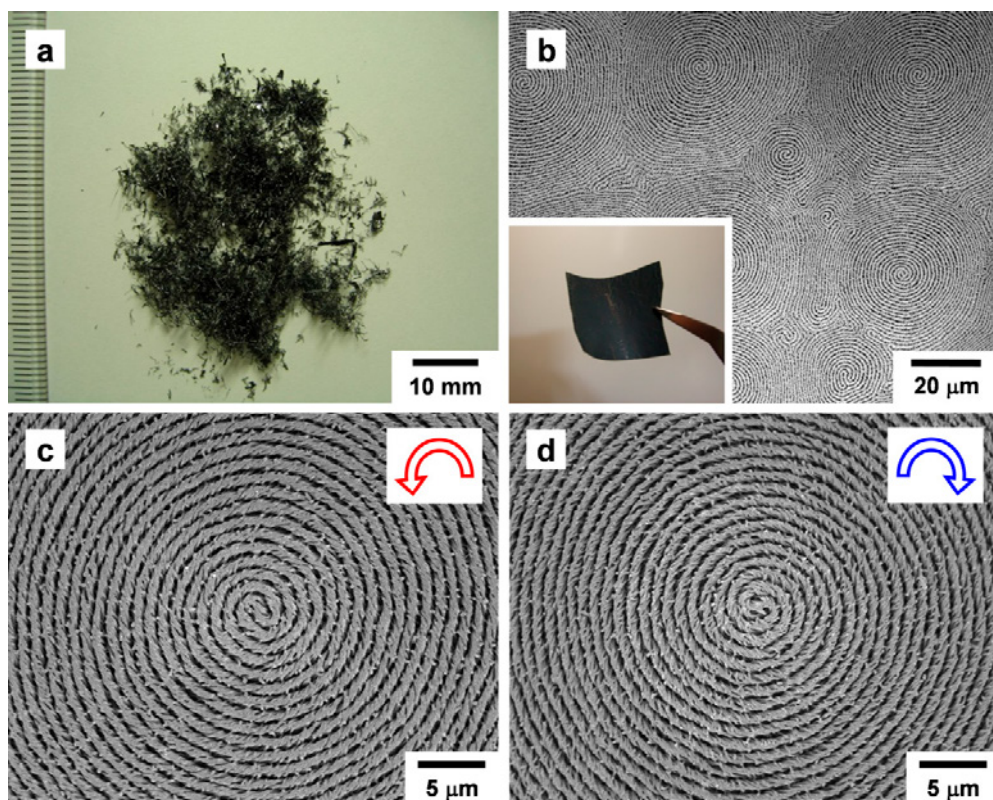


図 3 (a) 未ドープのポリアセチレンフィルムの 800 °C 処理により得られる無定形の炭素化合物 (b) ヨウ素ドープしたヘリカルポリアセチレンフィルムの 800 °C 処理により得られる炭素フィルム (挿入写真) とその走査型電子顕微鏡像 (c) 左巻きのらせん状炭素材料 (d) 右巻きのらせん状炭素材料

一方、ヨウ素でドーピングしたヘリカルポリアセチレンフィルムを 800 °C で処理して得られた炭素化合物は、未ドープのヘリカルポリアセチレンを用いた場合に比べ、飛躍的に高い収率 (70–80 %) で得られた (図 3b 挿入写真)。また、驚くべきことに前駆体であるヘリカルポリアセチレンの特徴的なスパイラル形態と階層性らせん構造が完全に保持されていることが走査型電子顕微鏡観察からわかった (図 3b–d)。さらに、2600 °C での高温熱処理によるグラファイト化においても、スパイラル形態は保持されていることが確認された (図 4a–c)。透過型電子顕微鏡観察により、ねじれたリボン状のグラファイトが生成しており、このグラファイトはフィブリン一本を構成するマイクロフィブリンに沿って成長していることがわかった (図 4d)。

ラマン散乱スペクトルの測定により、800 °C から 2600 °C に熱処理温度が上昇すると、1580 cm^{-1} のグラファイトバンド (G-band) は増大し、1350 cm^{-1} の歪みバンド (D-band) は減少してグラファイト化が進行することを確認した (図 4e)。また、エックス線回折測定により、グラファイト化に伴いフィルムの結晶性は大きく向上することも確認した (図 4f)。興味深いことに、得られたグラファイトフィルムは 100 S/cm の導電性を示した。さらに、フィルムの硝酸処理により、硝酸イオン (NO_3^-) のドーピングが進み、導電性のさらなる向上がみられた。この高導電性とスパイラル形態を活かすことで、熱力学的にも化学的にも安定なナノサイズの電磁石や、ねじれたグラフェン集積体として利用できるものと期待される。

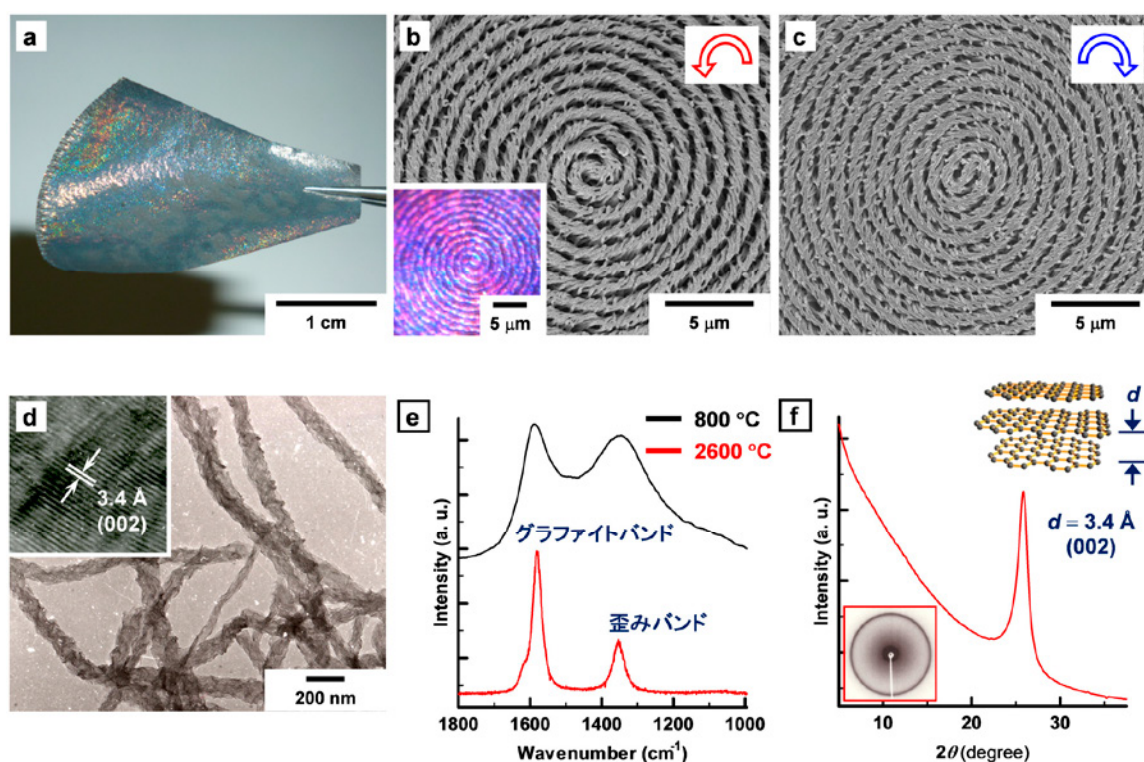


図 4 (a) ヘリカルグラファイトフィルムにみられる構造色 (b) 左巻きのヘリカルグラファイト (c) 右巻きのヘリカルグラファイト (d) ヘリカルグラファイトファイバーの透過型電子顕微鏡像 (e) ラマン散乱スペクトル (f) エックス線回折パターン

ヘリカルグラファイトの展開

ヘリカルポリアセチレンのらせんの向きや強度は、母液晶に添加するキラルドーパントの旋光性と旋光強度により決定される。また、液晶がもつ外部応力 (電場、磁場、せん断など) への配向応答能を利用し、巨視的に一方向に配向したモノドメインのキラルネマチック液晶相を構築し、この不斉異方性液晶反応場でアセチレン重合を行なうと、巨視的に配向したヘリカルポリアセチレンを合成することができる

11,12)。ヘリカルグラファイトにおいても、そのねじれの向きやねじれの度合い、巨視的配向を制御することは、電気・磁気物性の評価の観点から非常に重要である。そこで、ヘリカルグラファイト創成のさらなる展開として、以下の項目を実施した。
 i) 母液晶へ添加するキラルドーパントの旋光性を選択することで、ヘリカルグラファイトのフィブリルの巻きの向きを制御した (図 4b,c)。

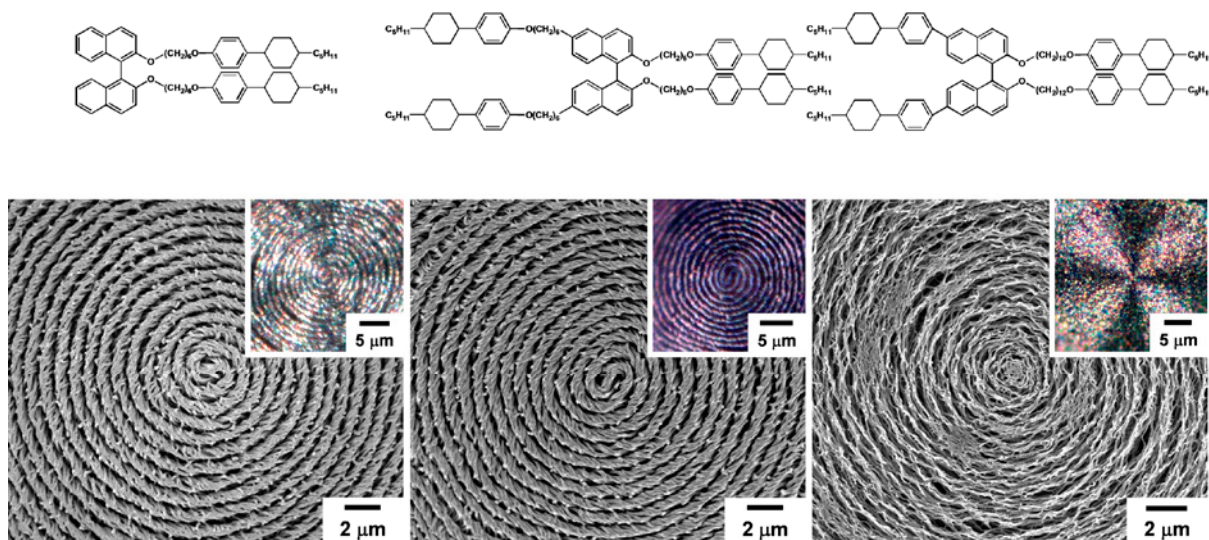


図 5 キラルドーパントの濃度や種類によりねじれの度合いを制御したらせん状炭素材料

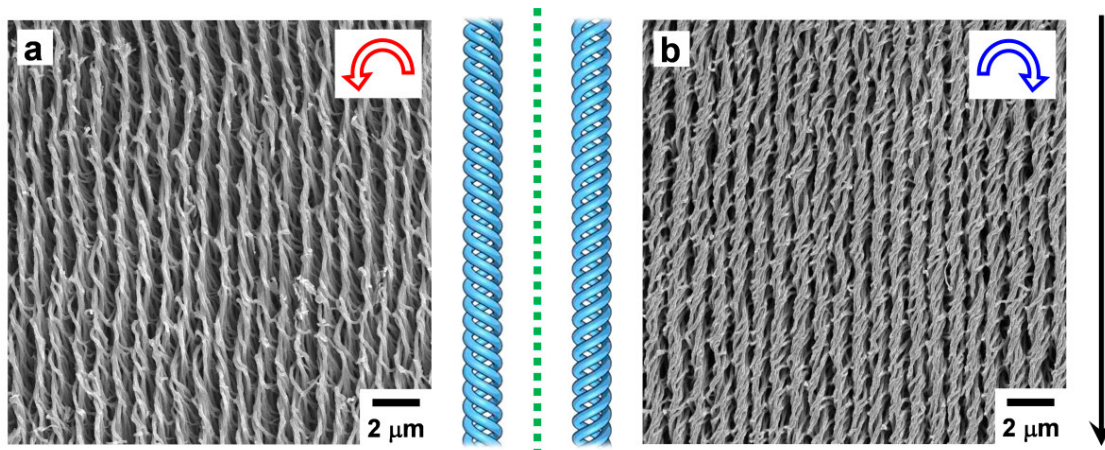


図 6 (a) 左巻きの巨視的配向ヘリカルグラファイト (b) 右巻きの巨視的配向ヘリカルグラファイト

ii) キラルドーパントの添加濃度の調整や、その種類の選択により、らせん状炭素材料のねじれの度合いを制御した (図 5)。さらに、iii) らせん状炭素材料の成長方

向を垂直および水平に制御した (図 6)。特に、巨視的に水平配向したヘリカルグラファイトフィルムにおいて、電氣的異方性の発現を確認した。

炭素化メカニズム

ヨウ素ドーピングしたヘリカルポリアセチレンの炭素化メカニズムを考察した。ポリアセチレンの主鎖からヨウ素へ電子移動が起こり、ポリアセチレンは正電荷を、ヨウ素はアニオン (I_3^- , I_5^-) として負電荷を帯び、両者間の静電引力によりイオン対が生ずる。これに伴ってポリアセチレンの C-H 結合の分極が増大し、水素がプロトンとして遊離しやすい状態となる。そこへ熱エネルギーを加えることで、C-H 伸縮振動は活性化される。脱離したプロトンは、ヨウ素アニオンと結合してヨウ化水素 (HI) となり、気体として系中から出る。プロトンの脱離後、ポリアセチレン鎖上に残ったラジカル電子は、隣接するポリアセチレン鎖上の同様なラジカル電子と結合して架橋構造を形成する。この際、両者のポリアセチレン鎖はほとんど変位することなく架橋反応が起こるため、結果的に前駆体のヘリカルポリアセチレンの形態が保持された炭素化物が生成すると考えられる。

まとめ

事前に構造制御されたヘリカルポリアセチレンの炭素化およびグラファイト化では、その形態を保持するうえで、化学ドーピングが本質的に重要な役割を果たすことが明らかとなった^{13,14)}。共役ポリマーへの化学ドーピングは、その電気伝導度を飛躍的に向上させる手法としてよく知られているが、本研究は、共役ポリマーを前駆体とする炭素化およびグラファイト化において、前駆体の形態を保持することを可能とする、化学ドーピングの新たな側面を導出したものと位置づけられる¹⁵⁾。

民話「姥 (うば) 捨て山」には諸説あるが、灰縄と呼ばれるくだりがある。「灰で縄を緋 (な) え」という難題に、「縄に塩水をかけて焼けばよい」と老人に知恵を借りて灰縄を献上するという一節である。本稿で述べた内容において、「縄」はヘリカルポリアセチレン、「塩水をかける」はヨウ素ドーピングに相当し、「灰縄」がまさにヘリカルグラファイトに相当する。

灰縄の民話と花炭の伝統工芸に込められた先人の智慧が、形態保持炭素化法に活かされているとするならば、同法により創成されたヘリカルグラファイトは、時空の縁 (えにし) が引き寄せた覧古考新 (らんここうしん) の賜物であるといえよう。

文献

- 1) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- 2) H. Shirakawa, F. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
- 3) 赤木和夫、田中一義編集、白川英樹博士と導電性高分子、化学同人 (2001).
- 4) J. C. W. Chien, *Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science*, Academic Press: Orlando, FL, 1984.
- 5) 白川英樹、山邊時雄共編、合成金属-ポリアセチレンからグラファイトまで-, 化学同人 (1980).
- 6) (a) K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Science*, **282**, 1683 (1998). (b) K. Akagi, S. Guo, T. Mori, M. Goh, G. Piao, M. Kyotani, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14647 (2005). (c) M. Goh, M. Kyotani, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8519 (2007).
- 7) (a) K. Akagi, *Chem. Rev.*, **109**, 5354 (2009). (b) M. Goh, S. Matsushita, K. Akagi, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2466 (2010).
- 8) H. Goto, K. Akagi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4322 (2005).
- 9) Y. S. Jeong, K. Akagi, *Macromolecules*, **44**, 2418 (2011).
- 10) S. Matsushita, K. Akagi, *Isr. J. Chem.*, **51**, 1075 (2011).
- 11) M. Goh, T. Matsushita, H. Satake, M. Kyotani, K. Akagi, *Macromolecules*, **43**, 5943 (2010).
- 12) T. Mori, M. Kyotani, K. Akagi, *Chem. Sci.*, **2**, 1389 (2011).
- 13) M. Kyotani, S. Matsushita, T. Nagai, Y. Matsui, M. Shimomura, A. Kaito, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10880 (2008).
- 14) S. Matsushita, M. Kyotani, K. Akagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17977 (2011).
- 15) 松下哲士、赤木和夫、*化学*、**67**, No. 8, 29 (2012).

精密ラジカル重合による機能性高分子の合成 —機能化星型ポリマーと連鎖制御高分子—

澤本 光男・大内 誠・寺島崇矢

Mitsuo Sawamoto, Makoto Ouchi, Takaya Terashima

京都大学 大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

精密ラジカル重合は、その端緒が見え始めて30年、高分子精密合成の手法として汎用される方法が見出されて20年が経とうとしている。¹⁻³⁾ 反応機構の解明、新規触媒の開拓、さらなる一般的戦略の探求、実用化への飛躍など、まだまだ解決すべき課題は少なくないが、いまや高分子化学という分野を大きく超え、材料科学はもとより生物学、医学、物理学などでも、自らの目的に合う思い通りの高分子を設計・合成する一般的な方法として定着しつつある。

本稿では、このような背景を踏まえて、筆者らが開発してきた金属触媒を用いるリビングラジカル重合において、とくに、(a) 機能基の精密配置に向けた精密ラジカル重合、(b) 機能化星型ポリマー、(c) 連鎖制御高分子の合成戦略開発における最近の成果を要約することとする。

2. 精密ラジカル重合と機能基配置

連鎖成長重合を精密に制御し、とくに連鎖移動と停止を抑制すると、特定の分子量と狭い分子量分布に加えて、所定の位置に所定の機能基を精密に配置することが可能となる。ラジカル重合においては、特有の二分子停止を抑制するとリビングラジカル重合が可能となり、末端基や側鎖機能基に始まり、主鎖に沿った機能基の様々な配置と配列を実現することができる。これらの機能基配列制御高分子には、末端官能性高分子、ブロックポリマー、ランダムあるいはグラジエント共重合体、グラフトポリマーなどがあり、さらに最近では、より精緻な連鎖配列への関心が高まっている（後述）（図1）。

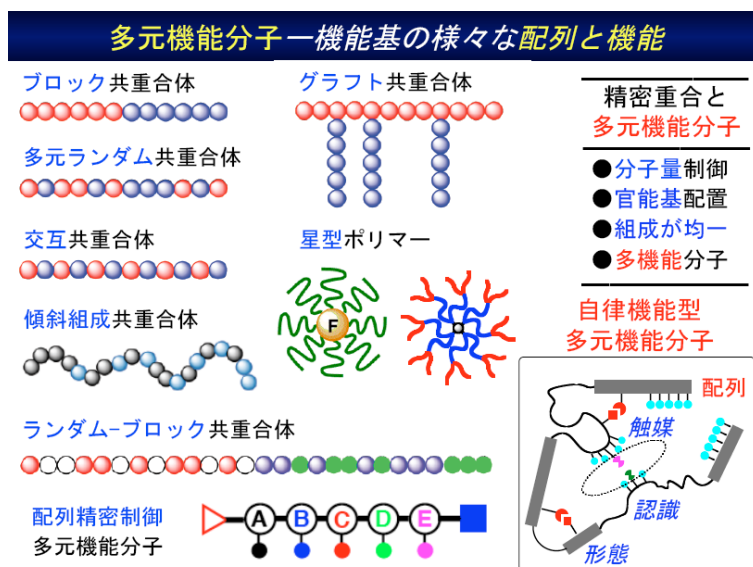


図1. 精密重合による精密制御高分子：機能基の配置と配列

このような精密ラジカル重合において、金属触媒の開発も、とくに配位子の設計を通じて着実に進展しつつある。現在では、高活性と高汎用性に加え、環境負荷が小さく、かつ希少元素をできる限り使用しない、いわゆる持続型で「グリーンな」触媒が求められている（図2）。筆者らは、これらの観点から、とくに均一水溶液で活性を示すルテニウム錯体および豊富で安全かつ除去が容易な鉄触媒の開発を続けている（図3）。^{2f)}

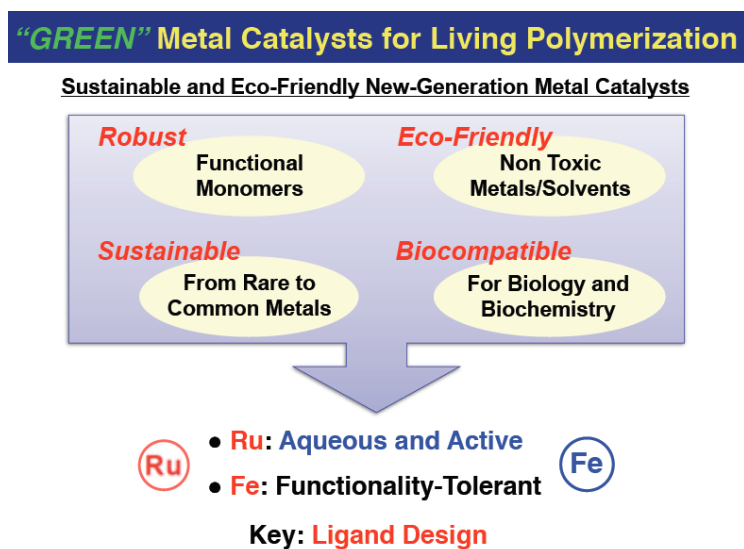


図2. 次世代「グリーン」金属触媒

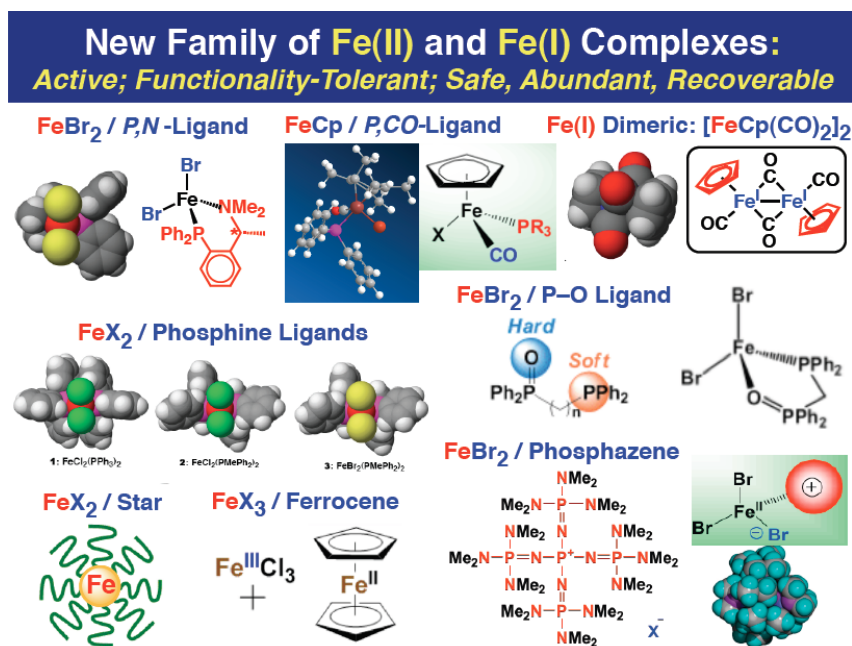


図3. 配位子設計による鉄触媒の開発

3. 機能化星型ポリマーの合成と機能

直鎖状のリビングポリマー（成長種）に少量の二官能性化合物（架橋剤）を加えると、前者を放射状の枝、後者の局所的架橋部（マイクロゲル）を核とする星型ポリマーが生成する。核形成の高分子鎖結合過程で、特定の機能基をもつ一官能性モノマーを共存させると、マイクロゲル核に多数の機能基を導入することができる（図4）。⁴⁾ これらを、核

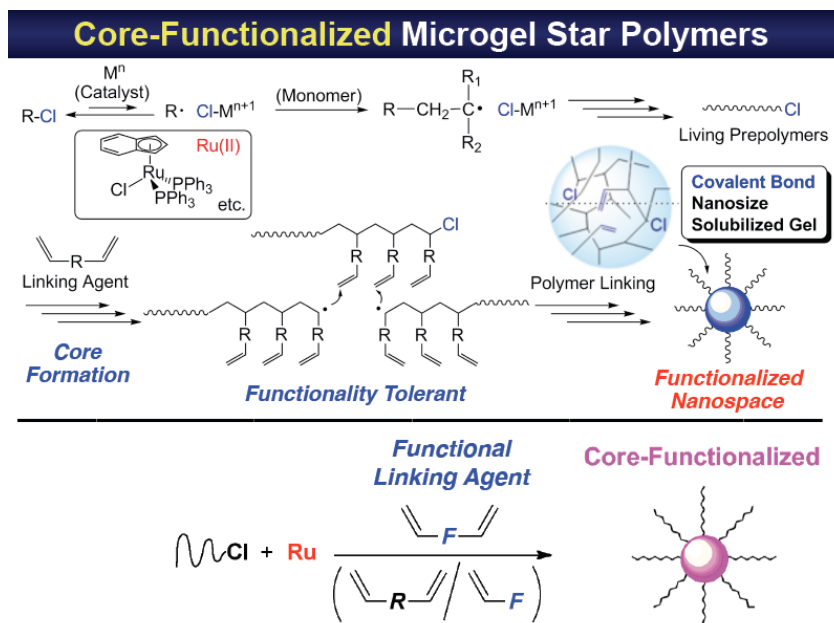


図4. 精密重合による機能化星型ポリマーの合成

機能化星型ポリマーと呼ぶ。この方法によると種々の一官能性機能モノマーにより、様々な機能基を核に多数かつ高密度に導入することができ、興味ある機能が期待されている（図5）。

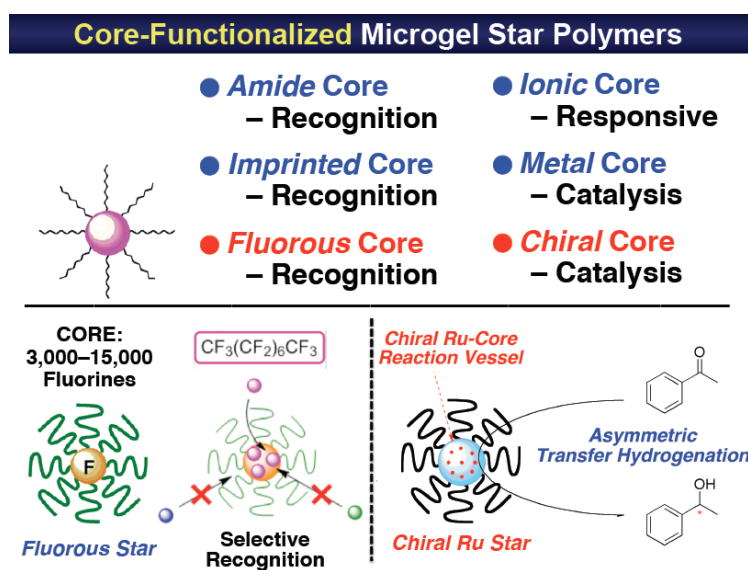


図5. 核機能化星型ポリマーと期待される機能

たとえば、フルオロアルキル基を側鎖とするアクリル系モノマーを核形成時に用いると、直径数十nmの球状ネットワークにフッ素原子が数百から数千個導入された核が生まれる。これらを核とする星型ポリマー（フルオラスポリマー）は、特定の含フッ素化合物をフルオラス性に基づいて選択分子認識し、核内の可逆的に取り込むことがわかった（図6）。一方、キラルな配位子を核に導入し、そこにルテニウム錯体を配位させると、キラル触媒空間が生まれ、たとえばケトンの還元（水素化）が立体特異的に起こる（図

7)。このような星型ポリマー型触媒は、また対応する単核の均一系触媒に比べ長寿命で、空気中でも取り扱える場合がある。星型ポリマー触媒で初めて実現する不斉反応の開拓が望まれる。

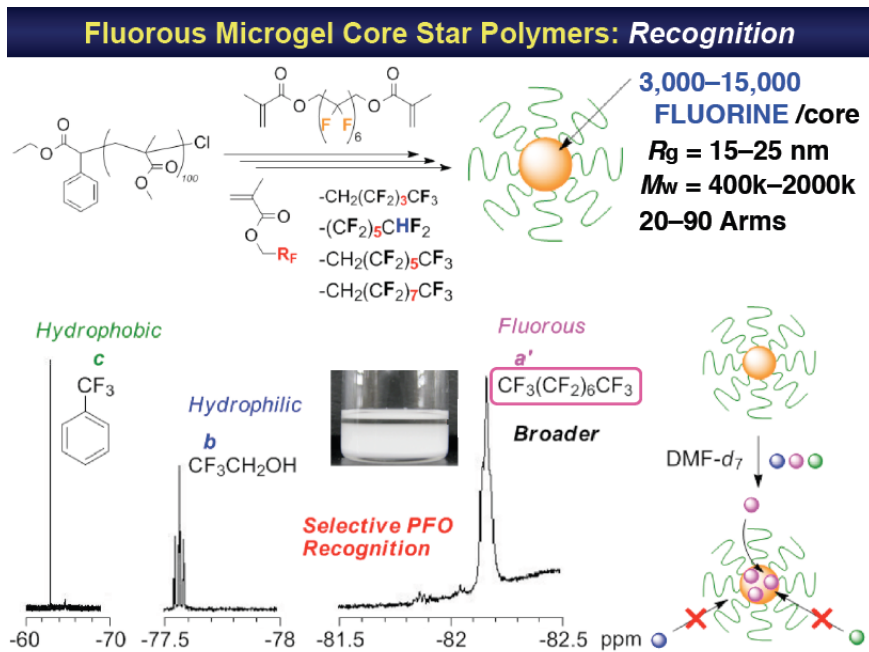


図6. フルオラス核機能化星型ポリマーによる選択的分子認識

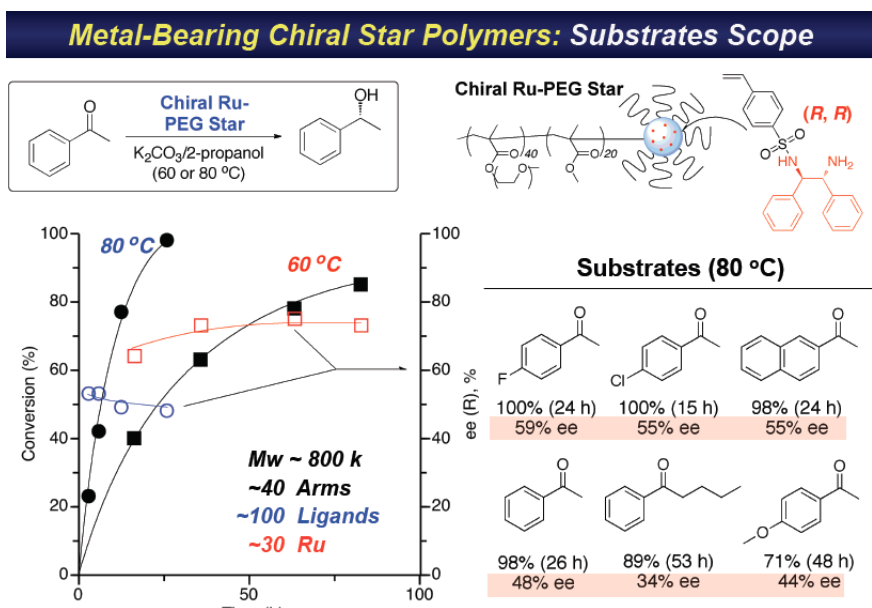


図7. キラル核機能化星型ポリマーによる不斉水素化還元

4. 連鎖制御高分子：合成戦略の策定

すでに本講演集にも記したように、^{3, 5, 6)} 合成高分子の主鎖に沿った繰り返し単位の配置と配列を制御することを連鎖制御といい、新たな高分子合成の未到分野として注目を集めている。⁶⁾ 筆者らは、とくに一分子モノマー付加あるいは鋳型による制御に着目し、精密ラジカル重合を組み合わせて、このような連鎖制御を検討している(図8)。

Sequence Control in Chain-Growth Polymerization

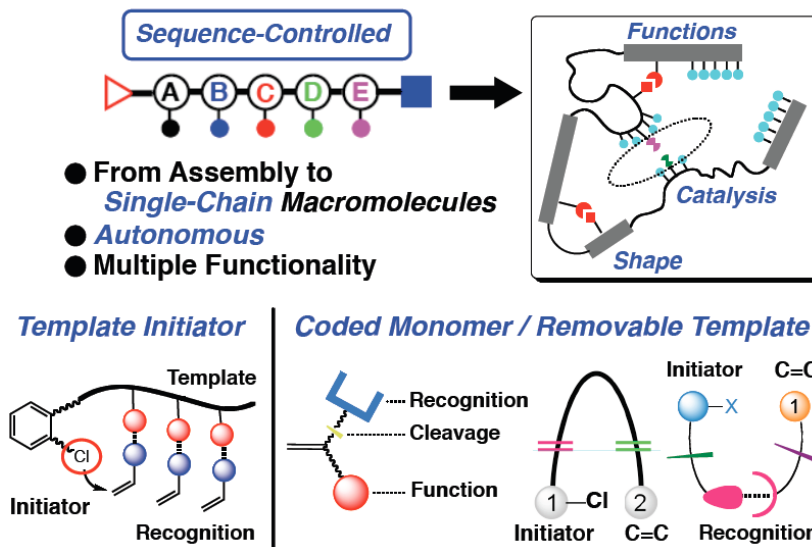


図 8. 連鎖配列制御高分子の合成戦略

これまでに報告した、鋳型開始剤や鋳型モノマーに加え、最近では一分子モノマー付加成長を確実に進行させる新たな戦略として、「二足歩行」という方法を導入している (図 9, 図 10)。これは、いわば池に並んだ飛び石を片足ずつ交互に動かして歩行する過程にたとえられる。すなわち、鋳型スペーサーに互いに干渉することなく結合の生成と階列を行える「直行型結合」を組み込み、その一端にラジカルリビング重合の開始点、他端に重合性モノマー基を配置し、近接して配置された両機能基間で精密ラジカル環化を行わせると、一分子成長が起こる。その後一方の結合基を選択的に切断し、これにさらに新たな成長型モノマー単位を新たに結合して (二足歩行)、さらに分子内ラジカル付加とモノマー単位の導入を繰り返すと、任意の順序の任意の機能基を配列した、二足歩行型連鎖制御高分子が構築される (図 10)。

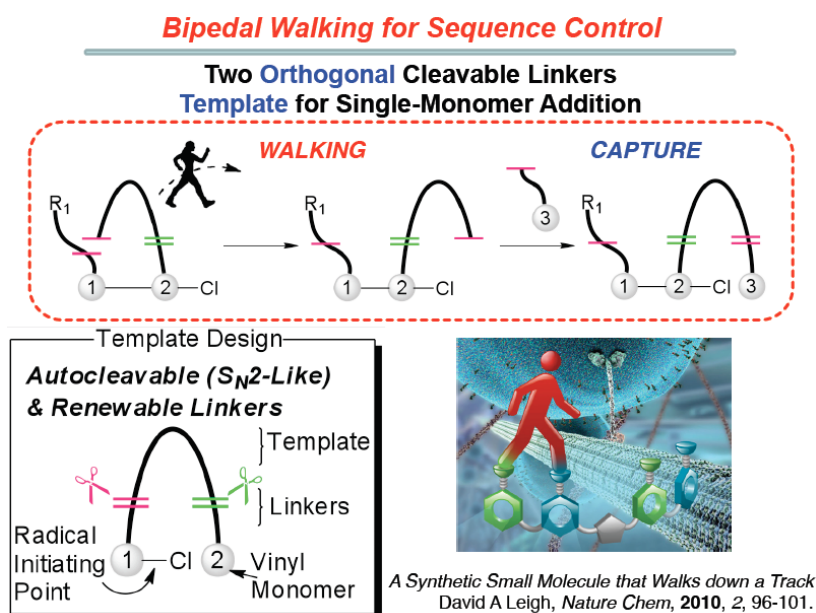


図 9. 二足歩行型の選択的分子内環化による連鎖制御

Sequence Control by Bipedal Walking Template

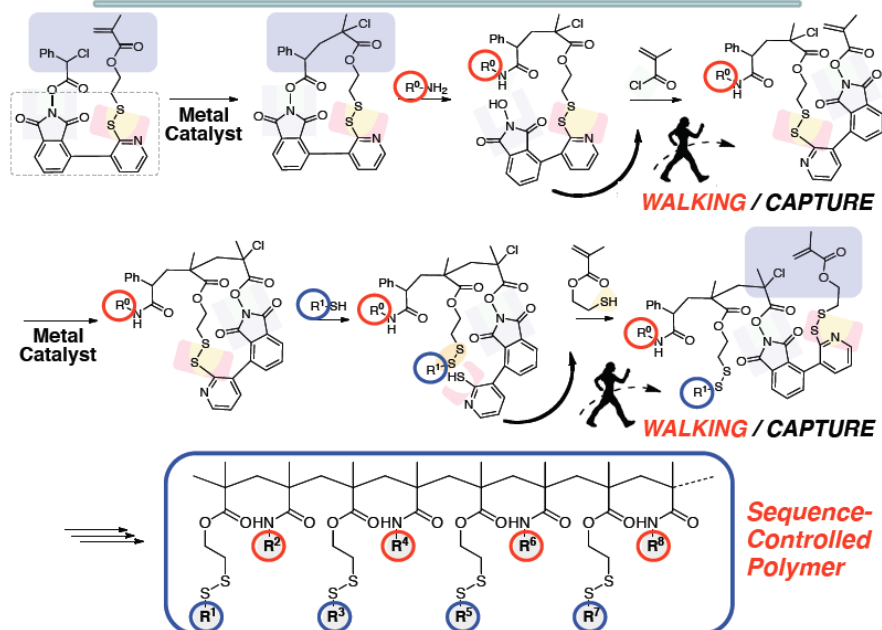


図10. 二足歩行型の選択的分子内環化による連鎖制御の戦略

現在、直行型切断機をもつスペーサー鑄型の構築と選択的分子内環化の可能性を見出しており、今後この新戦略による連鎖制御高分子の実現に向けて研究を進めている。

文 献

- 1) 主要な原報: (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) 主要な総説: (a) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001). (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. Rec.*, **4**, 159 (2004). (d) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1120 (2008). (e) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **109**, 4963 (2009). (f) 大内誠, 澤本光男, *高分子論文集*, **68**, 289 (2011).
- 3) 化学繊維研究所講演会: 澤本光男ら, *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); **64**, 19 (2007); **65**, 1 (2008); **66**, 52 (2009); **67**, 27 (2010); **68**, 30 (2011); **69**, 97 (2012).
- 4) 最近の原報: T. Terashima, A. Nomura, M. Ito, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **50**, 7892 (2011).
- 5) 主要な原報: (a) S. Ida, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10808 (2009). (b) S. Ida, M. Ouchi, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14748 (2010). (c) S. Ida, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **48**, 3375 (2010).
- 6) 最近の総説: M. Ouchi, N. Badi, J. F. Lutz, M. Sawamoto, *Nat. Chem.*, **3**, 917 (2011).

分光法による高分子薄膜太陽電池の光電変換素過程の解明

伊藤 紳三郎・大北 英生・辨天 宏明

Shinzaburo Ito, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

「エネルギー」と「環境」は、我が国のみならず世界が直面する喫緊の課題となっている。これらの社会的な課題を解決する一つの有望な方策は、地球上に無尽蔵ともいえるほど降り注ぐ太陽光エネルギーを利用することであり、そのための科学技術が活発に研究されている。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する太陽電池はその筆頭と目されている。中でも、次世代の太陽電池として高分子薄膜太陽電池が注目されている。最近の有機薄膜系太陽電池の進歩は著しく、この数年間で急速に光電変換効率が向上しており、2012年の段階ですでに10%を超えるような光電変換効率がいくつもの研究グループから報告されている¹⁾。変換効率を指標とするならば、酸化チタンを用いた色素増感太陽電池やアモルファスシリコン太陽電池のレベルに追いつき、やがて追い超す勢いになっている。軽量、柔軟、大面積という有機系固有の利点に加えて、印刷技術やroll-to-roll法を利用した簡便な製造プロセスゆえの大量生産性、その結果として実現できる低いコストという大きな特長があることが、産業界での活発な研究開発の原動力となっている。また、高分子薄膜太陽電池の内部で起こる界面電子移動や電荷分離、電荷輸送、さらにはそれらの反応場となる高分子のナノ構造制御などは、学術的にみても、高分子化学の分野における基礎研究として重要な研究課題を含んでいる。著者らのグループも次世代の太陽電池として有望視される高分子薄膜太陽電池の研究を精力的に進めている²⁻¹⁷⁾。

高分子薄膜太陽電池においては、電子ドナーと電子アクセプターの間での光誘起電子移動・電荷分離が光電変換のキープロセスとなっている。電子ドナー性共役高分子と電子アクセプター性フラレン誘導体を混合したバルクヘテロ接合 (BHJ) 型太陽電池が一般にもっともよく研究されている。Figure 1に示したように、BHJ型は共役高分子とフラレン化合物

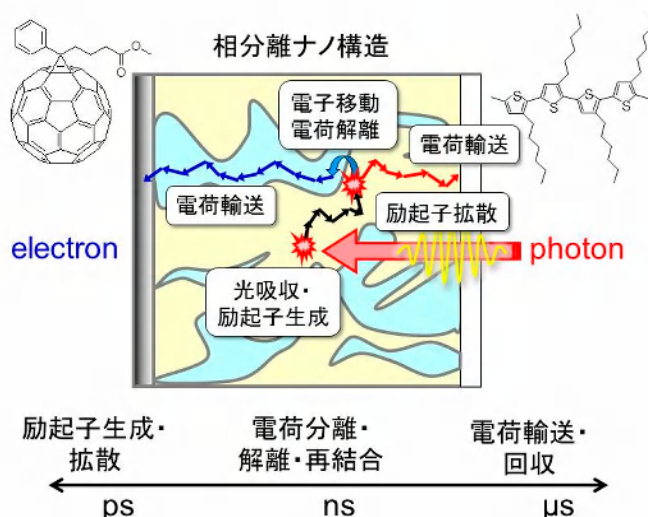


Figure 1 高分子薄膜太陽電池 (BHJ 型素子) における相分離ナノ構造と、その内部で起こる光電変換の素過程

が相分離したヘテロ接合構造であり、ドナー・アクセプター接合の界面が著しく増加し、大きな光捕集能力と高い電荷分離効率を実現できる。その反面、相分離したヘテロ接合構造が不定であり、相分離のドメインサイズや界面構造の制御が難しいという欠点がある。

Figure 1 には、相分離構造とともに光電変換過程の模式図を示した。光の吸収にとともに、分子の電子励起状態（励起子と呼ぶ。分子内の HOMO と LUMO 間で電子対が分離した状態）が生成する。この励起子が薄膜内を拡散移動し、励起寿命中に界面に到達できたものだけが異種分子間のポテンシャル勾配を利用して電荷分離を起こすことができる。拡散移動しても界面に到達できなかった励起子はそのまま失活し、光電変換には寄与できない。電荷解離により生成した正孔と電子は、各々正孔輸送材料、電子輸送材料の中を拡散移動（電荷輸送）して電極に到達し、初めて電流として取り出すことができるようになる。このように、光電変換は、1. 光吸収、2. 励起子生成、3. 励起子拡散、4. 電荷解離、5. 電荷（正孔と電子）輸送、の5段階の素過程から成り立っており、一連のこれらの過程でどれか一つの効率が悪くても全体として機能しない。高い性能を発揮するためには、すべての素過程において効率が 100% に近いことが求められている。また、これらの素過程は、初期の電荷解離に至る過程がサブピコ秒からナノ秒、さらに電荷輸送・回収の過程はマイクロ秒の時間領域で起こる。一つの光子から一つの電子を回収する光電変換過程の全体像を知るためには、このように幅広い時間スケールで、励起子や電荷キャリアを捕え、それらの振る舞いを定量的に解析することが必要である¹⁴⁻¹⁷⁾。

2. 過渡吸収分光法による活性種の観測

最近になって、厚さ 100 nm 程度の薄膜試料で、吸光度変化 ΔOD が 10^{-6} 程度の極めて微弱な過渡吸収を測定できるようになった。これにより高分子薄膜太陽電池の内部において、光励起にともなって発生する一重項励起子、それに続いて電荷分離により生成する正孔（カチオン種）や電子（アニオン種）などの短寿命過渡活性種を観測することが可能になり、どのような活性種がどれくらいの量、いつ生成するか、を知ることができるようになった。これまでと全く光電流や変換効率のように現象の結果のみが議論され、そこに至るまでに起きる素過程については推測するしかなかったが、こ

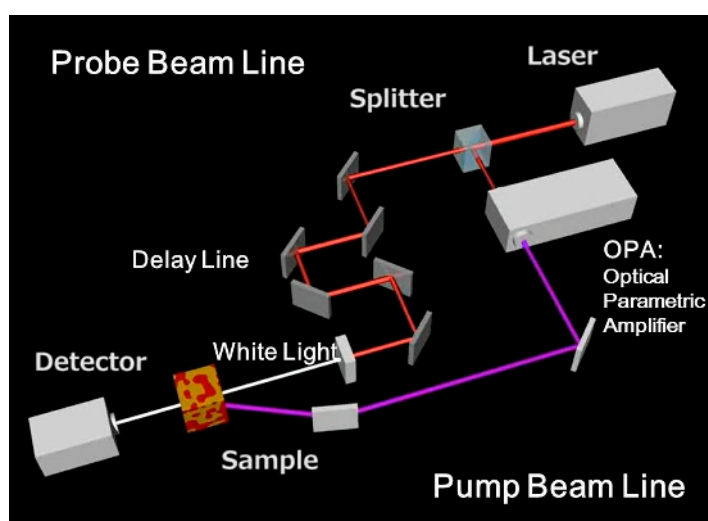


Figure 2 フェムト秒レーザーを光源とする Pump-and-Probe 法による過渡吸収分光装置

の新しい分光技術の発達により、ようやく素過程の実証的な基礎研究が可能になりつつある¹⁴⁻¹⁷⁾。

Figure 2 に Pump-and-Probe 法を用いた過渡吸収分光装置の概略図を示した。フェムト秒レーザーからのパルス光を二つのラインに分割し、一方のパルス光は pump-beam として、OPA により励起光として適当な波長に変換をしてから試料に誘導する。光励起により、試料の内部にさまざまな短寿命活性種が生成する。もう一つのパルス光は、光学的な遅延回路 (Delay Line) を通過することにより、光速 ($3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) にしたがって 0.3 mm 当たり 1 ps の時間スケールで遅れを生じる。この時間遅れは可動ミラーにより最大 8 ns まで延長することができる。このパルス光を広い波長帯をもつ白色光に変換してから、probe-beam として試料に入射させ、試料内に存在する過渡活性種の吸光度を測定する。分光器を介して pump-beam を照射しないときの probe-beam の強度 (I_0)、pump-beam を照射した後のある遅延時間における probe-beam 強度 ($I(t)$) を検出することにより、これらの強度比の波長依存から吸収スペクトルを得る原理は、通常使用される紫外可視分光光度計と同じである。しかしながら過渡吸収分光では、極短パルス光を用いて試料を瞬時に光励起し、生成した短寿命過渡種の吸収スペクトルをサブピコ秒の時間分解能で精度よく観測することができる。

Figure 3 に過渡吸収分光測定の実験原理を図示した。高分子薄膜太陽電池の場合、厚さ 100 nm 程度の薄膜内に生成する共役高分子の励起子、カチオン種としてポーラロン、アニオン種としてフラレーンアニオンラジカル、さらにこれらの過渡種の生成により

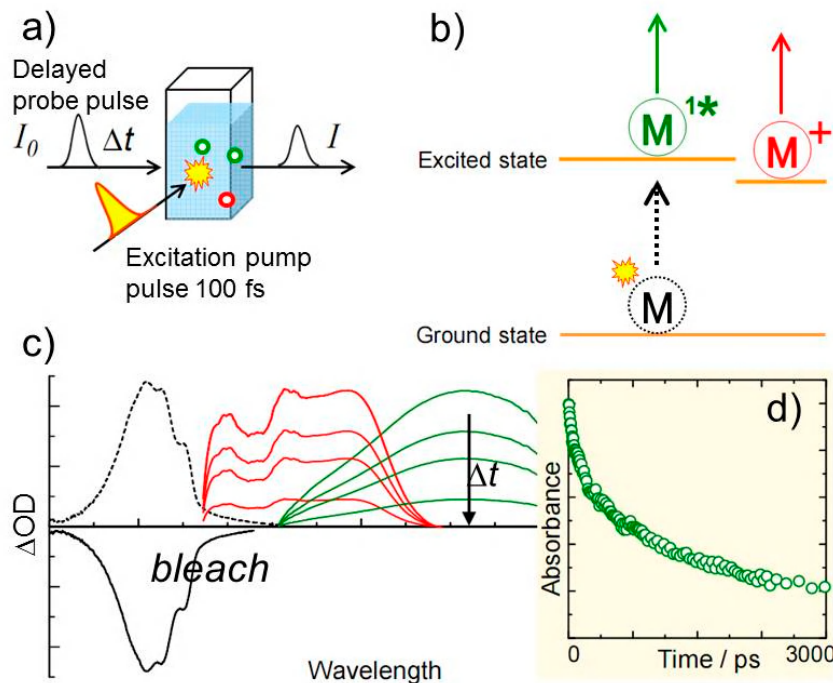


Figure 3 過渡吸収測定の実験原理。 a) Pump 光による試料の光励起と白色 Probe 光による過渡吸収分光、 b) 過渡種の光吸収遷移、 c) さまざまな遅延時間で観測されるスペクトル、 d) ある波長で観測できる吸光度の時間変化

減少した共役高分子の基底状態吸収の減少がブリーチング信号として観測される。Figure 3b には、これらの種の吸収遷移と関与する電子エネルギー準位を示している。これらの種は特定の波長で吸収スペクトルを示すことから分光測定により過渡種の同定ができ、さらにその吸光度変化 (ΔOD) とモル吸光係数(ϵ) から過渡種の生成量が (Figure 3c)、また時間変化から過渡種の生成時間や寿命など (Figure 3d) のダイナミクスを知ることができる。これにより光吸収から電荷回収に至るメカニズムの詳細を解析し、解明することが可能になる¹⁴⁻¹⁷。

3. 共役高分子/フラーレン BHJ 型素子の過渡吸収測定

Figure 1 には、BHJ 型薄膜太陽電池の内部構造の模式図と光電変換の原理を示している。本稿では、電子ドナー性でありかつホール輸送材料となる共役高分子として regioregular poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT)、電子アクセプター性であり電子輸送材料となる C60 フラーレン誘導体 (PCBM) とのブレンド薄膜を活性層とする BHJ 型太陽電池を取り上げた^{12,14-17}。ここでもちいる化合物の化学構造を Figure 4 に示した。RR-P3HT/PCBM 素子は単色光に対する光電変換効率(IPCE: Incident Photon to Current Conversion Efficiency) が 450 – 600 nm の広い波長範囲で 0.7 – 0.8 もある優れた素子であり、高分子薄膜太陽電池のベンチマークとして広く研究されている¹⁸。その対照となる素子として、類似の化学構造でありながら、効率が低いことが知られている regiorandom poly(3-hexylthiophene) (RRa-P3HT)/PCBM 素子を作製し、素過程の違いを比較検討した。

まず、側鎖の位置規則性がランダムであり、アモルファス性共役高分子

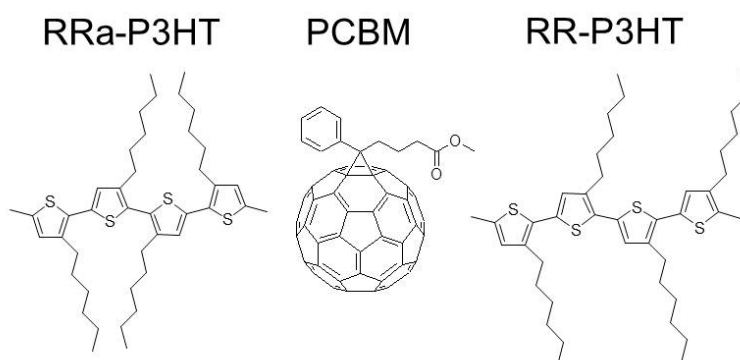


Figure 4 BHJ 型素子の活性層としてもちいた RR-P3HT、RRa-P3HT と PCBM の化学構造

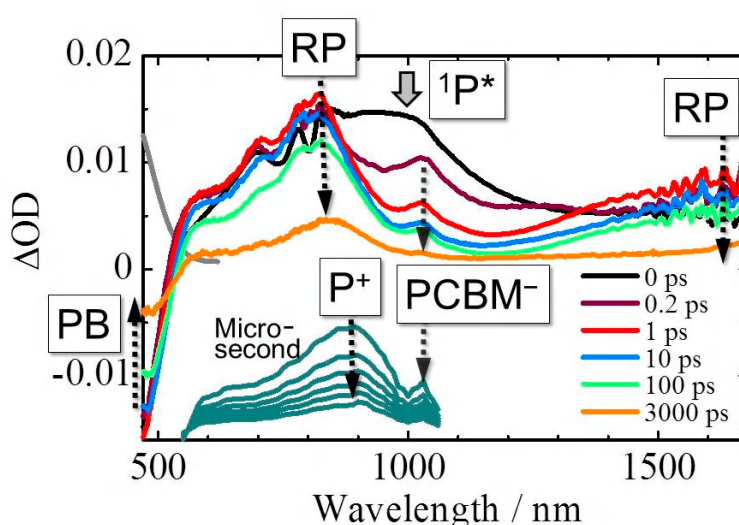


Figure 5 RRa-P3HT/PCBM(50:50 w/w)ブレンド薄膜の過渡吸収スペクトル。図中に記載の時間は励起後の観測時刻

まず、側鎖の位置規則性がランダムであり、アモルファス性共役高分子

である RRa-P3HT/PCBM ブレンド薄膜の過渡吸収スペクトル測定例を Figure 5 に示した。励起直後の時刻 0 ps で観測される 1000 nm 付近のブロードな吸収は RRa-P3HT の一重項励起子 ($^1P^*$)、0.2 – 10 ps の時間帯で顕著に現れる 800 nm 付近と 1600 nm 付近の吸収は電子移動により生成した RRa-P3HT のポーラロン (P^+)、1020 nm 付近にある小さなピークは、PCBM のラジカルアニオン ($PCBM^-$)と帰属される。このピコ秒時間域では、ポーラロン P^+ は $PCBM^-$ とのラジカルイオン対 (RP) の形でクーロンの束縛された状態にあると考えられる。また、さらに時間が経過してマイクロ秒域で観測される過渡吸収スペクトルを図の下部に合わせて記載したが、ここで 900 nm 付近に観測される吸収は、すでに自由に解離して電荷キャリアになったポーラロン (P^+) である。また、500 nm 付近に負の方向に現れる吸収は、P3HT の励起にともなって占有数が低下した RRa-P3HT 基底状態のブリーチング (PB) とその回復過程を示している。励起後 1 ps のスペクトルですでに励起子 $^1P^*$ が消失して、代わりに電荷種である RP のスペクトルに急速に変化している。 $^1P^*$ の減衰速度と RP の生成速度をもとめると、その時定数はいずれも 0.2 ps であった。また、RP の 70% 程度は励起直後の 0.2 ps 以内にすでに生成していることも分かった。このことから、試料内に生成した大半の励起子の拡散距離は短く、PCBM への電子移動は極めて速く起こることが分かる。両成分がブレンド膜中で相分離はするものの、かなり均一に混合されて接触していることを示している。

一方、Figure 6 では、ブリーチングシグナル PB の回復と RP の減衰とを規格化して比較している。この図から明らかなように、RP の減衰時間と PB の回復時間はいずれも 1 ns 程度の時定数で一致している。これは、光励起により生成したイオン対が再結合をして、基底状態の分子に戻っていることを意味している。さらに重要なことは、こうして再結合で減衰する分率が 70% もあり、約 30% しか、長寿命の自由電荷ポーラロン P^+ (Figure 6 では、1 ns 以後の減衰しない定常成分として観測されている) として残らないことである。つまり RRa-P3HT/PCBM 系では、約 70% の光エネルギーが電荷解離に使われることなく、再結合により消失するという大きなロス過程を抱えていることになる。

これに対して、側鎖のヘキシル基の置換位置が規則正しく配置された RR-P3HT をもちいた場合、RR-P3HT/PCBM ブレンド薄膜の過渡吸収スペクトルは Figure 7 に示したように、RRa-P3HT/PCBM 系とは大きく異なる結果を与えた。主鎖骨格が同じポリチオフェンであるにも関わらず、RRa-P3HT と RR-P3HT では、光学特性、電気特性などの諸物性が大きく異なる。これは、RRa-P3HT がアモルファスなフィルムを形成する

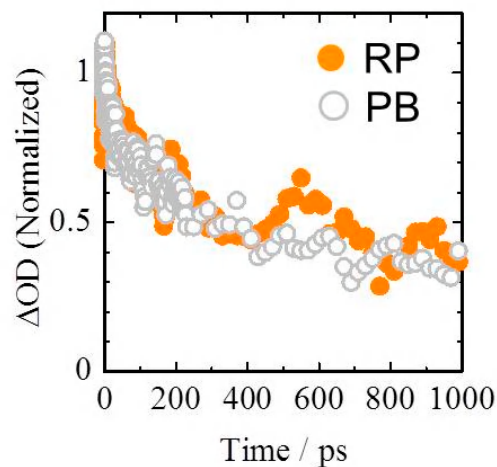


Figure 6 PB の回復(470 nm)と RP の減衰(1600 nm) 挙動の比較。時刻 0 で規格化

のに対して、RR-P3HT は結晶性の高いフィルムを形成し、固体状態での高分子鎖の形態や分子鎖間の集合状態が大きく異なるためと考えられる。実際、高分子薄膜太陽電池の素子特性を測定すると、RR-P3HT/PCBM ブレンド膜は、後述するように極めて優れた光電変換特性を示すことが分かる。

Figure 7 において、励起直後に観測される 1200 nm 付近の吸収帯は、

RR-P3HT の一重項励起子 ($^1P^*$) の吸収である。この一重項励起子の吸収を RRa-P3HT/PCBM ブレンド膜のそれと比較すると、強度が大きく減衰も遅いことが分かる。また、励起直後(0 ps) においてすでに 650 – 1000 nm にポーラロン類 (RP、 P^+ 等) の吸収がすでに観測されていることから、ヘテロ接合界面の近傍に生成した励起子が素早く電荷分離しているものと考えられる。

Figure 8 に、1200 nm の一重項励起子吸収と 720 nm でのポーラロン類電荷種の吸収の時間変化を示している。一重項励起子からポーラロン類が励起直後に生成する成分と、時間の経過とともにやや遅れて生成する成分があることが分かる。やや遅れて生成するポーラロンの時定数は、RRa-P3HT/PCBM ブレンド膜では 0.2 ps であったのに対し、Figure 8 の $^1P^*$ の減衰と RP の立ち上がり成分の時定数は いずれも ~10 ps とやや遅い値を示した。結晶性の RR-P3HT をもちいた RR-P3HT/PCBM ブレンド膜では、RR-P3HT は大きな結晶ドメインを形成しており、その結果、RR-P3HT ドメイン内に生成した励起子がヘテロ接合界面まで拡散し、電荷解離を起こすまでにやや時間がかかるためであると考えられる。

1600 nm 付近の吸収は、生成したイオン対 RP の吸収に帰属されている。この吸収はピコ秒域からナノ秒に至る時間で大きく減少していることから、520 nm 付近に観測されるブリ

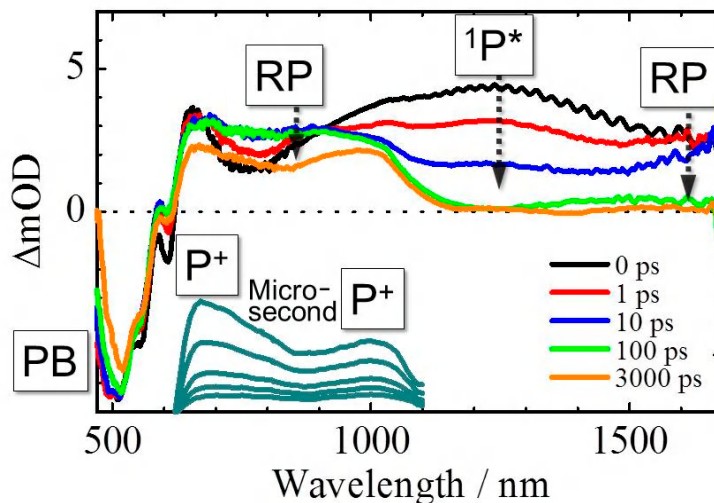


Figure 7 RR-P3HT/PCBM(50:50 w/w)ブレンド薄膜の過渡吸収スペクトル。図中に記載の時間は励起後の観測時刻

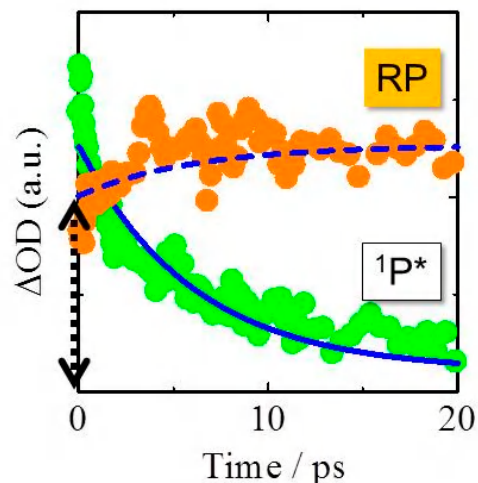


Figure 8 RR-P3HT の一重項励起子 ($^1P^*$) の減衰(720 nm)と RP の生成(1200 nm)。図中の矢印は時刻 0 で電荷種の過半が生成していることを示す

ーキングシグナルの時間変化と比較した。Figure 9 に示すように、RP の 1600 nm の吸収は 0.5 ns の時定数で減衰するのに対して、520 nm の RR-P3HT の基底状態ブリーチングにはほとんど時間変化が見られない。RP の消滅にもかかわらず、基底状態ブリーチングの回復が見られないことは、電荷分離により生成したポーラロンの大部分は、再結合ではなく電荷解離して、寿命の長い自由電荷ポーラロン P^+ となって膜中を拡散しているものと考えられる。すなわち、RR-P3HT/PCBM ブレンド膜では、励起子の接合界面での電荷解離により RR-P3HT ポーラロンおよび PCBM アニオンが素早く形成され、その大部分が自由キャリアとして拡散、輸送されることが分かった。

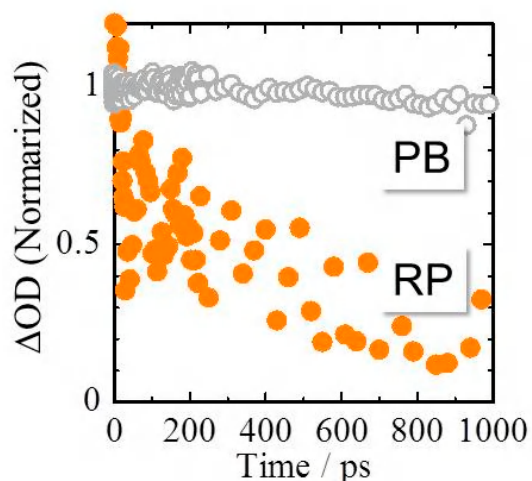


Figure 9 RR-P3HT/PCBM 系のイオン対 (RP) の減衰 (1600 nm) とブリーチング (PB) の時間変化 (520 nm)

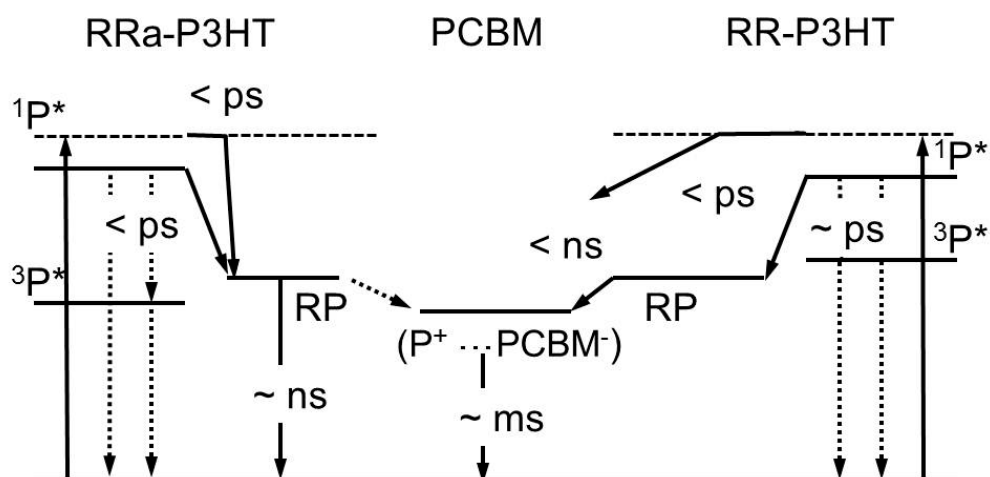


Figure 10 RRa-P3HT/PCBM ブレンド薄膜と RR-P3HT/PCBM ブレンド薄膜において観測された光励起後の反応スキーム

4. 素過程解析による光電変換効率の支配因子

以上に述べた過渡吸収分光測定により判明した、光励起から電荷解離に至る一連の素過程を Figure 10 にまとめて記載している。

Figure 10 を反応スキームとして見ると、両端が反応の出発点であり、中央が生成物である電荷キャリア ($P^+ \dots PCBM^-$) になっている。RRa-P3HT/PCBM ブレンド膜では、自由に拡散できる電荷キャリアに至る前の段階で、イオン対状態 RP から再結合によ

り失活してしまい、電荷解離の効率が大きく低下している。これに対して RR-P3HT/PCBM ブレンド膜では、イオン対状態を経由しようとしまいと、迅速かつ高効率で自由電荷を生成できることが特長である。その理由としては、規則性の良い分子構造をもつ RR-P3HT の結晶性により相分離構造が大きく成長した結果、正孔の移動度が高くなり、ポーラロンやアニオンがイオン対状態から速やかに解離できることや、分子鎖のコンフォメーションや分子鎖間のパッキングにより励起子やポーラロンの非局在化が進行して空間的なサイズが大きくなり、生成するポーラロン・アニオン対の解離が有利になることなどが考えられる。

Table 1 RRa-P3HT/PCBM と RR-P3HT/PCBM との効率比較

Blend Films	励起子拡散 η_{ED}	電子移動 η_{CT}	電荷解離 η_{CD}	電荷回収 η_{CC}	内部量子効率 IQE
RRa-P3HT/PCBM	1	1	0.31	0.15	0.05
RR-P3HT/PCBM (annealing)	0.89	1	0.93	0.91– 1	0.75– 0.83

Table 1 に、各素過程の量子効率をまとめて記載した。この表から分かるように、RR-P3HT/PCBM ブレンド膜では、励起子のヘテロ接合界面への拡散から電荷回収までのすべての素過程で 0.9–1 の非常に高い効率を保っており、それらの積として得られる内部量子効率 (IQE : Internal Quantum Efficiency、素子に吸収された光子が電荷に変換されて、外部に短絡電流として取り出される効率)

$$IQE = \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CD} \eta_{CC}$$

の値としても約 0.8 もの高い量子効率を実現している¹⁹⁾。吸収したフォトンの 80% を電気に変換できる！この意味で RR-P3HT/PCBM ブレンド薄膜太陽電池は、分子エレクトロニクスデバイスとして大成功をした実例となっている。適切な電子特性をもつ有機材料を混ぜて塗布するだけで形成される自発的相分離構造により、優れた変換特性を発揮させることができる。この系は、高分子薄膜太陽電池のベンチマークとしてさまざまな角度から研究されるとともに、より長波長の近赤外光を吸収できる新材料をもちいて高分子薄膜太陽電池の実用化を目指す開発研究者に大きな勇気を与えている。

一方、Table 1 より、RRa-P3HT/PCBM ブレンド膜の明白な欠点は、再結合と競合するために電荷解離効率 η_{CD} が低くなること、また、それに続く電荷回収効率 η_{CC} が低いことにある。この二つの欠点は別々の現象ではなく、互いに相関した共通の原因に基づく可能性もある。まず、電荷解離過程の概念図を Figure 11 に示した。有機物質の誘電率は小さいため、媒体中に生成したイオン対は、自らのクーロンポテンシャル (破

線)により強く束縛されている。この障壁を乗り越えて自由電荷に解離するためには、電荷が逃避する頻度を高め、障壁を下げる状況がなければならない。励起子やポーラロンができるだけ非局在化されること、正孔や電子の移動度が大きく拡散しやすいこと、P3HT や PCBM のドメインが適当なサイズに成長して電荷が拡散する空間とルートが

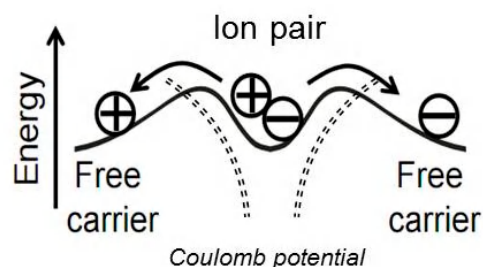


Figure 11 電子移動により形成されるイオン対状態からの電荷解離過程の概念図

確保されていることなど、いくつかの要点を推察することはできる。結晶性の共役高分子である RR-P3HT では満たすことができそうな要点であり、逆に、アモルファス性の高分子である RRa-P3HT では満たすことは困難な要点であろう。しかし、実際の太陽電池素子において、電荷解離過程を左右する要因として何があり、その中のどれが決定的に電荷解離効率を支配しているのかについて、現段階では未だ解明されておらず、今後の重要な研究課題となっている。

5. まとめ

RR-P3HT と PCBM の BHJ 型素子は、光電変換の各段階で高い効率を示す優れた素子である。しかしながら分光的には 650 nm 程度の可視光域までしか光を吸収できないため、全太陽光に対する変換効率はせいぜい 5% に留まっている^{18,19)}。高分子薄膜太陽電池の成功例であるこの RR-P3HT/PCBM 素子を見本として、近赤外領域の光を捕集し、光電変換の波長領域を拡大することができれば、大幅な効率アップが期待できる。そのため、新しい狭バンドギャップ共役高分子(LBP: Low Bandgap Polymer) の合成と新材料をもちいた素子特性の研究が、世界中で活発に行われている^{20,21)}。事実、LBP をドナー性高分子としてもちいた素子の性能は日進月歩であり、すでに 10%を超える光電変換効率がいくつかの研究機関から報告されている¹⁾。しかしながら報告される成功例は、当然のことながら氷山の一角であり、その裏には、開発者の献身的な努力が報われなかった膨大な数の失敗例があるはずである。それらはなぜ所期の性能を発揮できなかったのか、原因も究明されずに葬られている。素子内部での励起子や電荷種の振る舞いを解明し、その知見をもとに新たな材料設計の指針を得て活かすことが必要である。今回報告した研究例に見られるように、過渡吸収分光法が今後の有機薄膜太陽電池の開発に大きな役割を演じるものと期待される。

優れた特性を示す RR-P3HT 薄膜では、規則正しい分子構造が結晶化を促し、結晶・非晶の領域が混在しつつ組織化している^{22,23)}。このことが、電荷解離、電荷輸送過程での高い効率に寄与していると言われている。このように分子の特性に基づいて、自発的に形成される分子組織を実現することが重要であり、自然の論理を理解しながらそれを実現するのは正に化学の力である。高分子薄膜太陽電池には新材料、新構造、新原理の発見による飛躍の余地が多く残されており、高分子化学、光化学、材料化学、

電気化学を始めとして、化学の総合力が高分子薄膜太陽電池の開発に大きな役割を果たすものと期待される。

参考文献

- 1) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **20**, 606 (2012).
- 2) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 3) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Chem. Commun.*, **46**, 6596 (2010).
- 4) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
- 5) S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).
- 6) H. Xu, T. Wada, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Electrochim. Acta*, in press.
- 7) S. Ito, H. Ohkita, H. Benten, S. Honda, *ECS Trans.*, **41**, 27 (2012).
- 8) S. Ito, H. Ohkita, H. Benten, S. Honda, *AMBIO*, **41**, 132 (2012).
- 9) 大北英生, 伊藤紳三郎, *機能材料*, **31**, 48 (2011).
- 10) 大北英生, 本田哲士, 横家星一郎, 辨天宏明, 伊藤紳三郎, *日本写真学会誌*, **74**, 267 (2011).
- 11) J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16869 (2009).
- 12) J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6154 (2010).
- 13) J. Guo, H. Ohkita, S. Yokoya, H. Benten, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9631 (2010).
- 14) 伊藤紳三郎, 大北英生, *光化学*, **41**, 19 (2010).
- 15) 大北英生, 伊藤紳三郎, *未来材料*, **10**, 16 (2010).
- 16) H. Ohkita, S. Ito, *Polymer*, **52**, 4397 (2011).
- 17) H. Ohkita, S. Ito, "Organic Solar Cells", W. C. H. Choy ed., Springer-Verlag, London (2013), pp. 103–137.
- 18) M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.*, **23**, 3597 (2011).
- 19) M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**, 2783 (2008).
- 20) Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1227 (2010).
- 21) G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photon.*, **6**, 153 (2012).
- 22) X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, R. A. J. Janssen, *Nano Lett.*, **5**, 579 (2005).
- 23) S. S. van Bavel, E. Sourty, G. de With, J. Loos, *Nano Lett.*, **9**, 507 (2009).

ブロック共重合体の perforated layer 構造とその粒界構造

長谷川博一、牧田泰一、竹井数典、竹中幹人、西条賢次

Hirokazu Hasegawa, Taichi Makida, Kazunori Takei

Mikihito Takenaka, Kenji Saijo

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

2種の異なる高分子鎖が共有結合で連結された構造をもつジブロック共重合体は異種高分子鎖間の斥力相互作用によりマイクロ相分離し、分子鎖の広がり程度（数 nm～数十 nm）の周期構造（マイクロドメイン構造）を形成することが知られている。マイクロドメインの形態は偏斥力が大きい場合（強偏斥）では共重合組成（ f_A ）のみに依存するが、偏斥力が小さい場合（弱偏斥）では重合度（ N ）や温度に依存するセグメント間の相互作用パラメータの大きさ（ $\chi = A + B/T$ ）により変化する。Figure 1 は実験 1 により得られた弱偏斥におけるスチレン-イソプレンジブロック共重合体（PS-*b*-PI）の相図をポリスチレン（PS）の体積分率（ f_A ）を横軸に、偏斥力（ χN ）を縦軸にとって示したものである。実験では種々の組成を持つ PS-*b*-PI 試料について、温度変化に伴うマイクロドメイン形態の変化を調べている。図の下部に示したモデルのように、マイクロドメイン構造は f_A の増加とともに、PS の球状ドメインがポリイソプレン（PI）マトリックス中で体心立方格子を組んで配列した構造（S）→PS のシリンダー状ドメインが PI マトリックス中で六方格子を組んで配列した構造（C）→二組の入り組んだ PS のネットワーク状ドメインが PI マトリックス中に配置したダブルジャイロイド構造（G）→PS ドメインと PI ドメインとの交互層（ラメラ）状構造（L）→逆組成のダブルジャイロイド構造（G'）→逆組成のシリンダー状構造（C'）→逆組成の球状構造（S'）

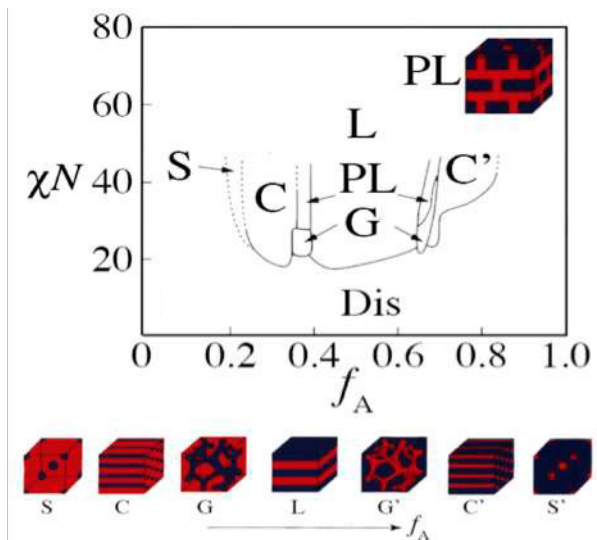


Figure 1 弱偏斥における PS-*b*-PI ジブロック共重合体の相図¹

の順に変化する。図中 Dis は両ブロック鎖がセグメントレベルで混合した無秩序状態（disordered state）を表し、温度の上昇により秩序-無秩序転移（order-disorder transition, ODT）が起こることを示している。組成によっては温度変化に伴う χN の変化によってもマイクロドメイン形態間の転移（秩序-秩序転移, order-order transition, OOT）がみられる場合がある。興味深いのは PL で表示された perforated layer 構造

で、図中上部に模式図が示されているが、二相交互層状構造の一相に穴が空き、他相がこれを貫いたいわゆる「穴空キラメラ」構造と考えられている。振動せん断変形を加えて層を面配向させた試料では、面に垂直方向の小角散乱パターンが六方格子を示唆することから、穴は六方格子状に空いていると考えられ、HPL (hexagonally perforated layer) 構造と呼ばれている。²この構造は昇温するとダブルジャイロイド構造に転移し、初めは平衡構造と考えられていたが、低温でも長時間熱処理するとジャイロイド構造に転移することから現在では非平衡構造と考えられている。³

ラメラ状の構造で、一方の層に穴が空いたマイクロドメイン形態はそれ以前から知られており、その詳細を初めて報告した Hashimoto ら⁴は「Mesh」と名付けた。Mesh 構造はスチレン-ブタジエン-ジブロック共重合体の末端を複数結合した星形のラジアルブロック共重合体 (Phillips Petroleum Co. K-resin KR-03) とポリスチレンホモポリマー (hPS) とのブレンド物のトルエンキャスト膜で観察され (Figure 2a に TEM 写真を示す)、その形状として三次元網目構造と同様の周期的極小曲面に平行な曲面 (双曲面) からなる二次元網目構造 (Figure 2b にモデルを示す) を提唱している。モデルの図は正方格子状の網目を仮定したものであるが、実際に観察された網目の規則性はあまりよくない。

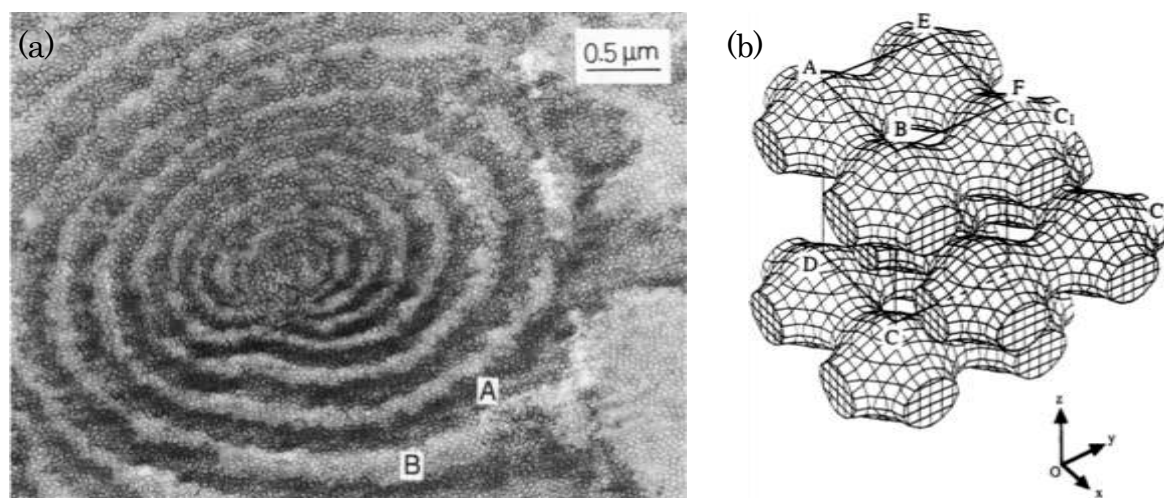


Figure 2 (a) KR-03/hPS 70/30(wt/wt) ブレンドに見られる Mesh 構造の TEM 像 (Mesh 層に平行な切片) (b) 周期的極小曲面に基づく正方格子状の二次元網目

Hashimoto ら⁴はまたこれとよく似たマイクロドメイン構造が、古く Matsuo ら⁵によってスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体 (スチレン/ブタジエンのモル比 80/20) のシクロヘキサンキャスト膜について観察されていることを述べている。

同様な網目構造に関して、興味深い現象が Pochan らによって報告されている。⁶彼らは 2 本のポリイソプレン (PI) 鎖と 1 本の PS 鎖が一点で結合した Y 型のグラフトブロック共重合体 (PS の堆積分率 0.81) を PI の選択溶媒であるシクロヘキサンで

キャストした膜（ラメラ状の構造—非平衡構造—を持つ）について 120°C で 1 週間熱処理したところ、網目構造（彼らは *folded-lace* と呼んでいる）が得られたが、さらに 125°C あるいは 150°C で 20 日間熱処理するとランダム配向したミミズ状の構造（*randomly oriented worm*, ROW 相）に変化した。また、キャスト膜を直接 125°C あるいは 150°C で 20 日間熱処理した場合も ROW 相が得られるため、網目構造は非平衡ラメラ構造から平衡 ROW 相へ転移する際に動力学的にトラップされた中間状態（準安定相）と彼らは結論している。すなわち、ラメラ構造から ROW 相への転移のエネルギー障壁が高く十分な熱エネルギーが得られない場合は、一旦安定相ではないがエネルギー障壁の低い第三の構造（この場合は網目構造）に転移した後 ROW 相に転移したと説明できる。このような準安定相を経た相転移は、0°C 以下の過飽和水蒸気が準安定相である過冷却水滴を経て氷の結晶へと転移する現象でオストワルドの段階則（*Ostwald's step rule*）として知られている。

さて、Förster ら²は HPL 構造のモデルとして Figure 3 に示すような二つの可能性を提唱している。AB 型は六方格子状の穴の位置を順に(100)方向に半周期ずらせた配置で、B 層の穴は A 層の穴の中間に位置し、A 層と B 層の繰り返しからなる。ABC 型は穴の位置を順に(100)方向に 1/3 周期ずつずらせた配置で、3 枚目毎に元の位置に戻る。上下の層の穴を結んだ線の間隔と相関距離が等しいと仮定した場合、この線と層の法線がなす角は AB 型では 30°、ABC 型では 19.47°となる。彼らの場合は ABC 型がより近いと結論している。

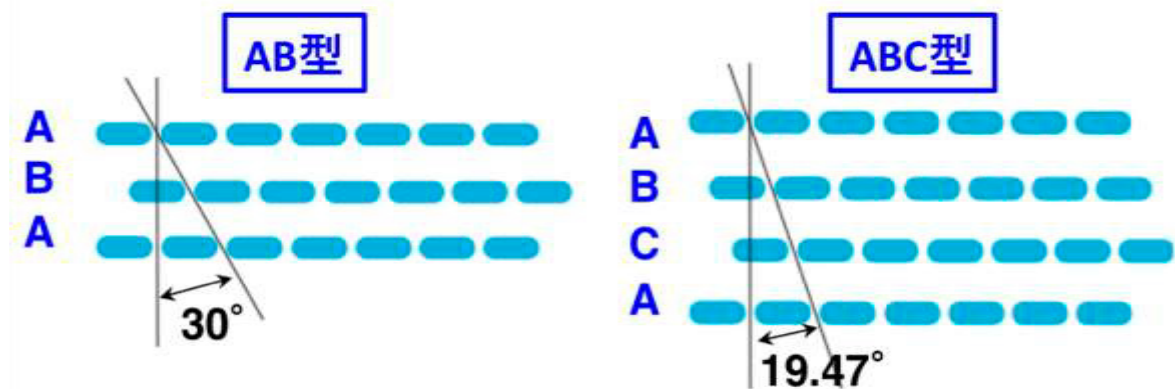


Figure 3 HPL 構造について提唱された二つの層状構造モデル²: AB 型と ABC 型

三次元網目構造であるダブルジャイロイド構造は様々な機能性ナノテク材料のテンプレートとしての利用法の外、フォトリソグラフィ結晶や隔膜あるいは分離膜としてのナノ多孔体膜への応用が有望視されているが、二次元網目構造である PL 構造・Mesh 構造もまた、その特殊な形態から多様な方面への応用が期待される。そこで我々は PL 構造の解明とその構造制御法の確立を目指した基礎研究を行った。また、この研究においては PL 構造の複雑性を考慮し、三次元構造の解明を可能とする新手法、電子線トモグラフィー（三次元電子顕微鏡観察、3D-TEM）法を用いた構造解析を行った。

2. 実験系

我々は実験系としてPS-*b*-PIジブロック共重合体とポリスチレンホモポリマーhPSとのブレンド系およびスチレン-メタクリル酸メチルジブロック共重合体(PS-*b*-PMMA)とポリメタクリル酸メチルホモポリマーhPMMAとのブレンド系を用いた。ジブロック共重合体/ホモポリマーブレンド系はダブルジャイロイド構造同様、PL構造を簡便に作製できる有効な方法と考えられ、「カテナイド-ラメラ相」という名称が用いられているが既に報告例⁷がある。

- ブレンド系 1 : PS-*b*-PI(1) ($M_n=1.0 \times 10^5$, PS の重量分率 $W_{PS}=0.60$) と hPS(1) ($M_n = 5.0 \times 10^4$) の混合系
- ブレンド系 2 : PS-*b*-PI(2) ($M_n=7.9 \times 10^4$, PS の重量分率 $W_{PS}=0.62$) と hPS(2) ($M_n = 4.4 \times 10^4$) の混合系
- ブレンド系 3: PS-*b*-PMMA($M_n=1.04 \times 10^5$, PS の重量分率 $W_{PS}=0.60$) と hPMMA ($M_n = 1.5 \times 10^4$) の混合系

ブレンド系 1 およびブレンド系 2 は hPS 鎖と PS ブロック鎖の重合度比の値がそれぞれ 0.83 および 0.90 とドライブラシ系⁸⁻¹⁰に近いが、ブロック共重合体の組成が非対称で PS リッチであるため hPS の添加によってマイクロドメイン形態の転移が観察され、complex phase window と呼ばれる狭いブレンド組成領域で PL 構造やダブルジャイロイド構造 (G)、不規則な三次元網目のスポンジ (あるいは strut と呼ばれる) 構造 (SP)^{4,11} といった複雑なマイクロドメイン形態が出現する。¹¹

3. 準安定相としての PL 構造

ブレンド系 2 について PS と PI に対して中性良溶媒であるトルエンを用いて溶液キャストした膜のマイクロドメイン構造を調べたところ、PS-*b*-PI(2)の重量分率が 0.63-0.76 のブレンドで PL、G、SP 等の構造がラメラ構造と混在して出現することがわかった。¹¹ 特定のブレンド組成について、キャスト過程 (溶媒の蒸発過程) における構造の変化を調べたところ、PS-*b*-PI(2)/ hPS(2) の重量比が 0.67/0.33 のブレンドについては蒸発過程で Figure 4 に模式的に示すような構造形成が起きていることが分った。すなわち、まず弱

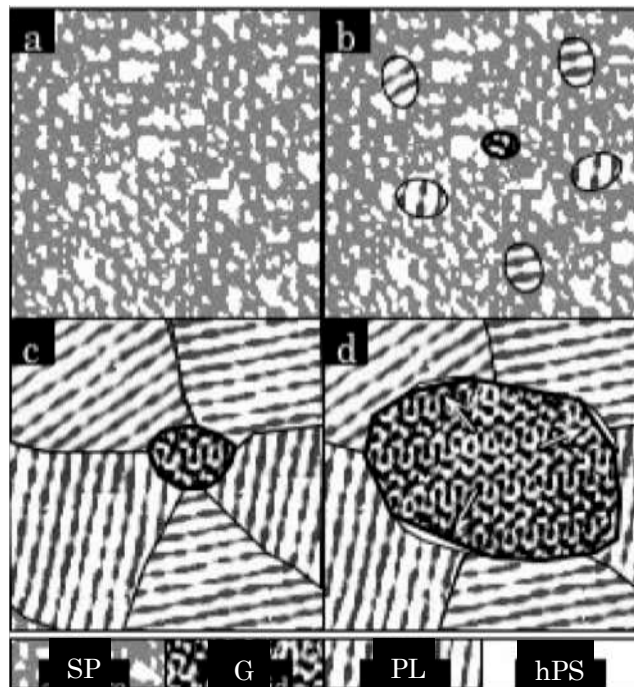


Figure 4 ブレンド系 2 (PS-*b*-PI(2)/hPS(2)=0.67/0.33) のキャストによる構造形成の模式図

偏斥におけるスピノーダルのマイクロ相分離により SP 構造が試料全域に形成され (Figure 4a)、次いで SP 構造中に PL 構造の核が随所に発生し成長する (Figure 4b)。やがて PL 構造が試料全域に SP 構造を消費しながら成長するとともに少数の G 構造の核が発生し (Figure 4c)、PL 構造を消費しながらゆっくりと巨大な単結晶状の G 構造のモノグレインへと成長する (Figure 4d)。この場合 PL 構造は Pochan ら⁶および Förster ら²が観察した準安定相と考えられる。Wang と Lodge¹²は PS-*b*-PI のジブチルフタレート (DBP) 溶液における六方充填したシリンダー (C) 構造から G 構造への転移をレオロジー的手法と X 線小角散乱法 (SAXS) を組み合わせた手法を用いて解析し、せん断流動により配向した C 構造がエピタキシャル的に準安定相である PL 構造を経て G 構造へと変化する転移機構を見出している。すなわち、配向した C 構造の(10)面と PL 構造の(100)面および G 構造の(211)面の配向が一致するように転移する。

ブレンド系 2 の PS-*b*-PI(2)/ hPS(2) の重量比が 0.67/0.33 のブレンドに見られる PL 構造について 3D-TEM 観察を行った結果を Figure 5 に示す。Figure 5a のように積層した PL 層を、Figure 5b ではそれぞれ一層ずつに分けて表示した。穴の大きさは不揃いであるが、六方格子状ではないが規則的に配列していることが分る。Figure 5c には 1 枚目の PL 層の上に 2 枚目、3 枚目および 4 枚目の PL 層を重ねて表示した。2 枚目および 4 枚目の PL 層は 1 枚目の PL 層と穴の位置がずれているが、3 枚目の PL 層の穴の位置はほぼ一致している。このことからこの試料では PL 構造が AB 型の積

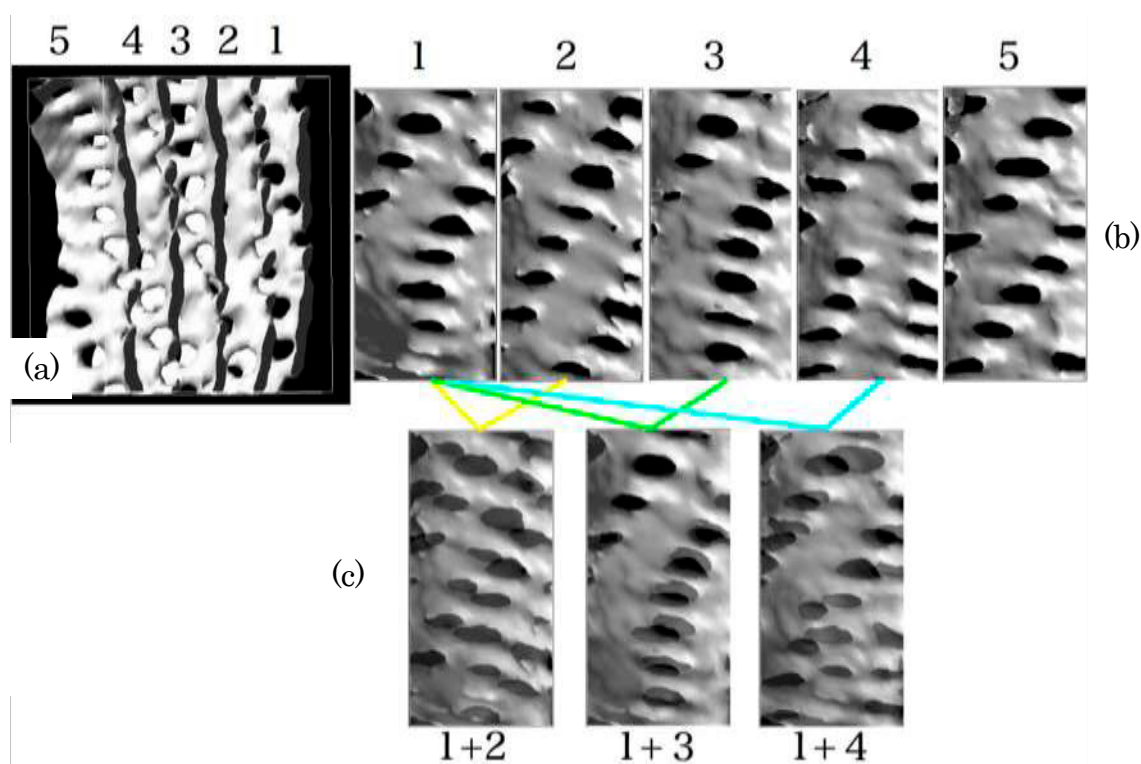


Figure 5 PS-*b*-PI(2)/ hPS(2) 0.67/0.33 ブレンドの 3D-TEM イメージ。(a) 積層した 5 枚の PL 層 (b) 各 PL 層のイメージ (c) 2 枚ずつ重ね合わせたイメージ

層構造をとっていることが分る。

G 構造のグレインは周囲の PL 構造を消費しながら成長するが、周囲の PL 構造のグレイン配向はまちまちであるため、Figure 6a に示すように PL 構造と G 構造のグレインバウンダリーにおける接合に規則性はなく、色分けした 2 種の PL 層のどちらもが 2 種のジャイロイド網目の両方と接合する。グレインバウ

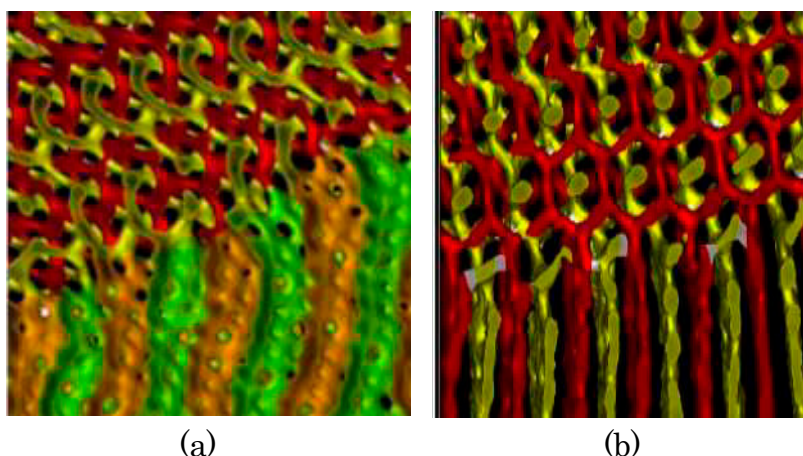


Figure 6 PS-*b*PI(2)/ hPS(2) 0.67/0.33 ブレンドの PL/G グレインバウンダリーの 3D-TEM イメージ。(a) 非エピタキシャル成長 (b) エピタキシャル成長

ンダリー近傍では PL 構造の穴径が広がって三次元網目へと変化する様子が見て取れる。稀に PL 層が G 構造の(111)面と揃う場合が観察されるが、その場合グレインバウンダリーでは Figure 6b に示すように、黄色で示した PL 層は必ず黄色のジャイロイド網目に、赤色で示した PL 層は必ず赤色のジャイロイド網目に接合していることからエピタキシャル成長が示唆される。また PL の積層構造は AB 型であり、黄色と赤色の穴の位置は半周期ずれているため、網目が半周期ずれた 2 組のジャイロイド網目に転移するのに都合が良いことがわかる。

4. 安定相としての PL 構造

ブレンド系 1 について PS-*b*PI(1)と hPS(1)を PS 成分の重量分率 (ϕ_{PS}) が 0.722 となるように混合し、10%のトルエン溶液から 1 ヶ月かけて徐々に溶媒を蒸発させてキャストした膜では安定相として PL 構造が得られた。この PL 構造は Figure 5 と同様な解析から ABC 型の積層構造をとっていることが判明している。この試料では様々な PL 構造のグレイン間のグレインバウンダリーが観察され、その三次元構造を 3D-TEM を用いて解析した。Figure 7 に各 PL 層が鈍角 (130°) で接した場合、Figure 8 に鋭角 (40°) で接した場合の TEM 像および三次元再構成像を示した。三次元再構成像ではそれぞれのグレインにおける 3 種類の PL 層をそれぞれ異なる色で示した。三次元構造解析の長所は各 PL 層を 1 枚ずつ分離して解析できる点である。Figure 7 では上のグレインと下のグレインで、PL 層の平均間隔は 66.8nm と 41.8nm、穴の配置はいずれも平行四辺形状であるが、穴の平均直径は 11.7nm と 15.6nm、穴の数密度は $3.0 \times 10^{14}/m^2$ と $1.5 \times 10^{14}/m^2$ であった。またグレインバウンダリーを跨いで穴の配列は連続しており、穴の欠損等は見られなかった。これらのことから、異なるグレインで穴の配列や穴径、数密度および層間距離は異なってもブレンド組成はほぼ一定

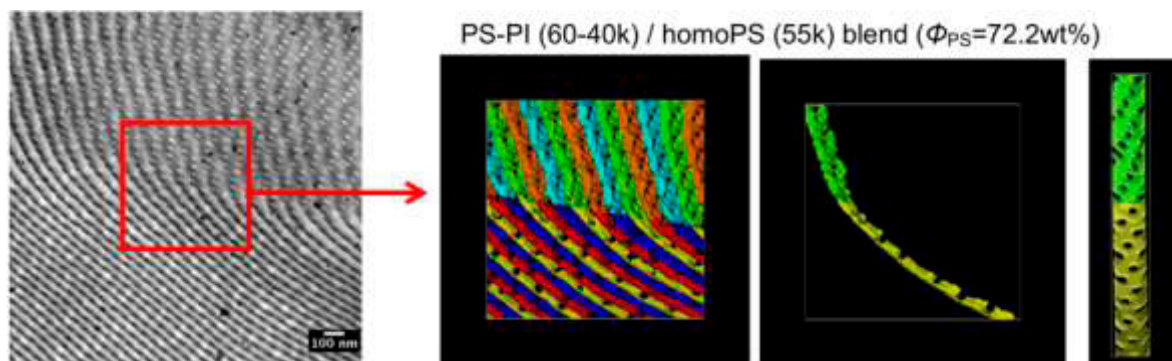


Figure 7 PS-*b*-PI(1)/ hPS(1) $\phi_{PS} = 0.722$ ブレンドの PL/PL 鈍角グレインバウンダリーの 2D-TEM および 3D-TEM イメージ、および 1 枚の PL 層の観察。

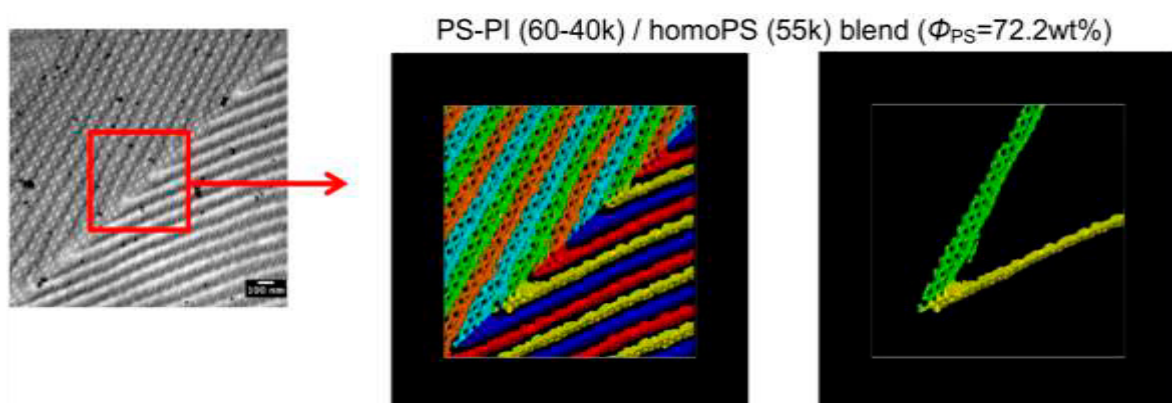


Figure 8 PS-*b*-PI(1)/ hPS(1) $\phi_{PS} = 0.722$ ブレンドの PL/PL 鋭角グレインバウンダリーの 2D-TEM および 3D-TEM イメージ、および 1 枚の PL 層の観察。

で均一に保たれていることが予想される。さらに重要な知見は、上のグレインと下のグレインで、PL 層が一对一の関係で接合し、決して複数の層と接合していないことである。これは PL 層を「穴空きラメラ」あるいは「カテナイド-ラメラ相」⁷と見なした場合の、ラメラグレイン間のバウンダリー構造とは全く異なる結果であり、PL 構造は単にラメラに穴の空いたものではないことを示唆している。因みに PS-*b*-PI(1) 単体のトルエンキャスト膜はラメラ構造を示すが、そのグレインバウンダリーの TEM 像は特異な井げた状のパターンを示す (Figure 9a)。その三次元構造を見れば、Figure 9b に示すように複数のラメラがグレインバウンダリーにおいて接合し、その界面は双曲面となっていることが分る。この双曲面は Sherk's surface と呼ばれる周期的極小曲面モデル¹⁴ (Figure 9c) で再現することができる。Figure 9c のモデルは上下のラメラが直交する場合であるが、Figure 9b のバウンダリーでは上下のラメラが 60°程度の角度で交わっている。界面積を減少し、界面自由エネルギーを低下させるために接合部はこのような双曲面となっている。一方、Figure 7 および Figure 8 に示した PL 構造のグレインバウンダリーはこのような Sherk's surface 構造をとらず、個々の PL 層が単に湾曲したり折れ曲がったりするだけであり、PL 層は一枚の面としてグレインバウンダリーを挟んで連続している。さらに、個々の PL 層の三次元形状を詳細に

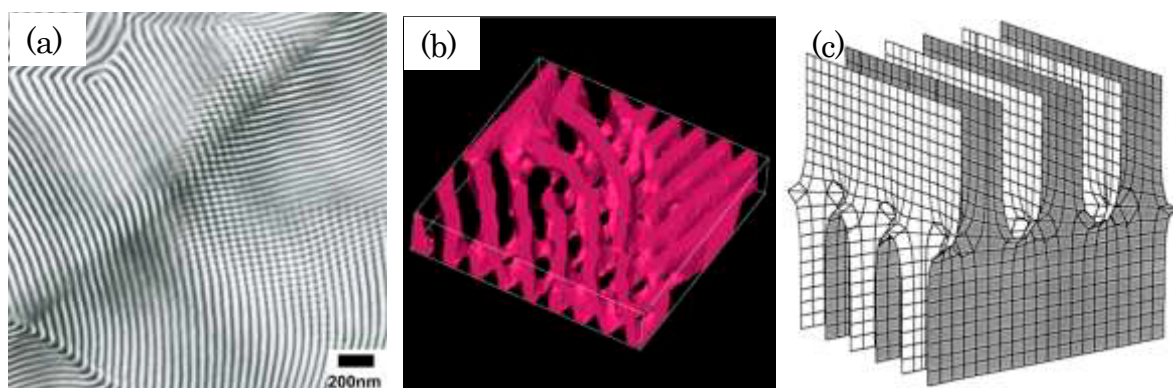


Figure 9 (a) PS-*b*-PI(1)単体に見られるラメラグレインバウンダリーのTEM像 (b) ラメラグレインバウンダリーの3D-TEM像 (c) Sierpinski's surface モデル

観察すると、その表面は平面的ではなく、Figure 2b に示したモデルのように凹凸の激しい双曲面からなっていることがわかる。このことからブレンド系1に見られる安定相としてのPL構造は、カテナイド双曲面状の穴の空いたラメラ構造とするよりも、G構造と同じようにサドル（鞍型面）状の双曲面からなる二次元網目構造と考えた方がよい。PL 二次元網目構造のシートは、その全体像は想像し難いが、各シートが試料空間全体にわたり連続している可能性がある。

5. PS-*b*-PMMA/hPMMA 系のPL構造

ブレンド系3では $\phi_{PS} = 0.34$ のブレンドでPS相がPL層を形成する安定なPL構造が形成される。Figure 10aは5%のTHF溶液からキャストした膜のTEM像であり、Figure 10bはさらに真空中200°Cで24時間熱処理後、液体窒素で急冷した膜のTEM像であり、両方とも典型的なPL構造のイメージを示している。RuO₄染色しているため、PS相が暗く観察される。熱処理により規則性が増すことから、PL構造が安定相であることが分かる。ブレンド系1における観察結果同様、PL構造のグレインバウンダリー

は Sierpinski's surface 構造をとっておらず、各PL層はバウンダリーを跨いで一対一で滑らかに連続している。

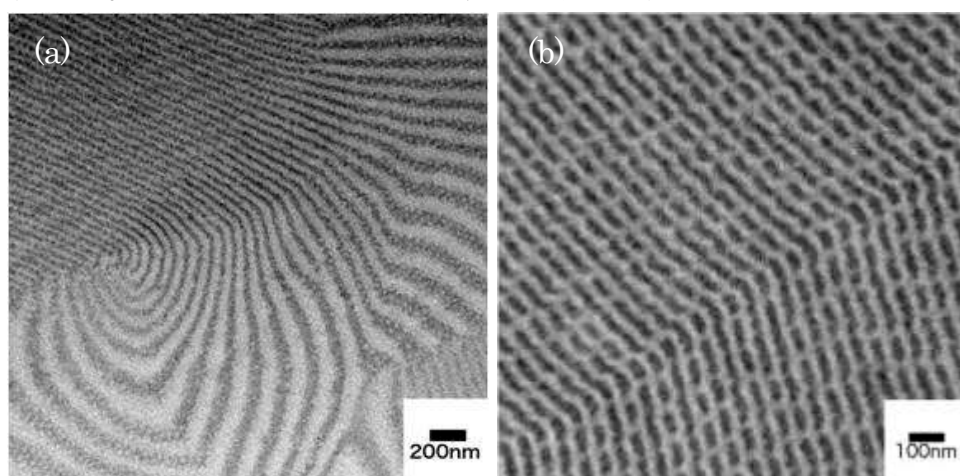


Figure 10 (a) PS-*b*-PMMA/hPMMA $\phi_{PS} = 0.34$ ブレンドの2D-TEM像 (b) 同試料を200°Cで24時間熱処理後液体窒素で急冷した膜の2D-TEM像

6. おわりに

ジブロック共重合体単体では準安定相とされてきた PL 構造が、PS-*b*-PI/hPS 系や PS-*b*-PMMA/hPMMA 系などのジブロック共重合体/ホモポリマーブレンドでは安定相として得られることがわかった。また安定相の PL 構造は単にラメラにカテナイド状の穴が空いた構造ではなく、ダブルジャイロイド共連続網目構造のように鞍型の双曲面を界面とする二次元網目構造である。また、個々の PI 層はグレインバウンダリーを跨いで一対一で連続し、空間全域に広がっていることが予測される。

7. 参考文献

1. Khandpur, A. K.; Forster, S.; Bates, F. S.; Hamely, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796-8806.
2. Förster, S.; Khandpur, A. K.; Zhao, J.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6922-6935.
3. Vigild, M. E.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5702-5716.
4. Hashimoto, T.; Koizumi, S.; Hasegawa, H.; Izumitani, T.; Hyde, S. T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1433-1439.
5. Matsuo, M.; Sagaye, S. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1970**, *11*, 384.
6. Pochan, D. A.; Gido, S. P.; Pispas, S.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5099-5105.
7. Disko, M. M.; Liang, K. S.; Behal, S. K.; Roe, R. J.; Jeon, K. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2983-2986.
8. Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4378-4386.
9. Tanaka, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 240-251.
10. Koizumi, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *62*, 75-91.
11. Mareau, V. H.; Matsushita, T.; Nakamura, E.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6916-6921.
12. Wang, C. Y.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 69976-7006.
13. Mareau, V. H.; Akasaka, S.; Osaka, T.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9032-9039.
14. Nishikawa, Y.; Kawada, H.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Acta Polymer.* **1993**, *44*, 247-255.

半屈曲性環状高分子の第2ビリアル係数. II. 3体相互作用の影響

吉崎 武尚・井田 大地

T. Yoshizaki, D. Ida

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

第68集^{1,2)}において、排除体積のない半屈曲性環状高分子鎖の第2ビリアル係数 A_2 に関する理論結果(第68集図7)と、その結果と実験結果^{3,4)}との比較(第68集図8)を報告した。二つの環状高分子鎖は、鎖を切断、再結合しない限り、絡み合わない状態(図1上)から絡み合った状態(図1下)へ移行できない。鎖を構成する繰返し単位の間には相互作用が働かない理想状態では、二つの線状鎖の間には相互作用は働かないので $A_2 = 0$ となるが、環状鎖の場合は図1のような位相幾何学的な拘束により二つの鎖の間に平均力ポテンシャルの意味で斥力が働き、 $A_2 > 0$ となる⁵⁾。平均力ポテンシャルは環状鎖の固さに依存するので、ガウス環状鎖から円環極限へと鎖が固くなるにつれ A_2 がどのように変化するかを問題とした。理論計算は近似を含まず、排除体積(太さ)のない環状鎖に対する正確な値を与えるが、 Θ 状態(シクロヘキサン中 34.5°C)におけるポリスチレンに対する実験結果^{3,4)}はそれに比べて小さい。理論と実験の不一致の理由として、高分子を構成する繰返し単位の3体相互作用の影響が考えられるので、その寄与を理論的に評価する。

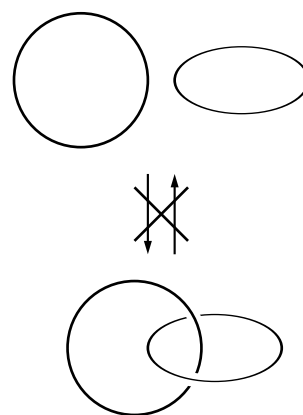


図1. 位相幾何学的な拘束

2. 3体相互作用

孤立鎖の広がりへの膨張因子に対する分子内排除体積効果、二つの高分子鎖間の平均的相互作用を表す A_2 に対する分子間排除体積効果を液体論⁶⁾のダイアグラム展開に倣って取り扱う摂動理論⁷⁾では、繰返し単位の間には働く相互作用は通常2体クラスター積分 β_2 のみで記述される。しかし、より厳密に3体クラスター積分 β_3 までを考慮した理論⁸⁾によれば、ランダムコイル極限においては、従来の摂動理論の β_2 の代わりに次のように定義される有効2体クラスター積分 β を用いればよいことが示されている。

$$\beta = \beta_2 + C\beta_3 \quad (1)$$

ここで、 C は二つおよび三つの繰返し単位が衝突する確率によって決まる正の定数である。排除体積効果が見掛け上なくなるのは $\beta = 0$ のときであり、一般に $\beta_3 > 0$ であることから、そのとき $\beta_2 < 0$ である。言い換えれば、相反する β_2 と β_3 の効果が互いに打ち消し合って $\beta = 0$ となるときの排除体積効果のない Θ 状態が実現される。

分子量の非常に大きい高分子をランダムコイルで記述しても問題はないが、分子量が低くなると鎖の固さが無視できなくなり、二つおよび三つの繰返し単位が衝突する確率の相

*一対の繰返し単位の一方向の存在によって他方が入り込めない空間の有効体積に相当する。

†三つの繰返し単位の相互作用に関するものの中で β_2 では記述できない部分を表す。

対的な大きさはランダムコイルの値から変化し、 β_2 と β_3 の値が一定であっても C の値が変化するため $\beta \neq 0$ となり、 Θ 状態ではなくなる。二つ線状鎖の分子間相互作用を模式的に示したのが図2である。 β_2 は異なる高分子鎖上にある二つの繰返し単位が衝突することによる寄与であるのに対し、 β_3 はどちらか(図では左側)の高分子鎖上の二つの繰返し単位と他の高分子鎖上の繰返し単位の3体衝突の寄与である。高分子鎖が曲り難くなって分子内衝突が起こる確率が低くなると C の値は小さくなるので、 $\beta < 0$ となり二つの高分子鎖は互いに弱く引き合うようになるので $A_2 < 0$ となる。

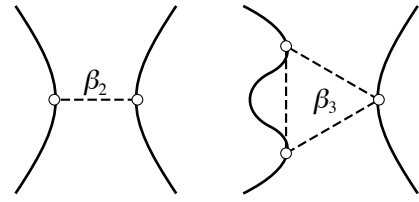


図 2. 線状鎖の A_2 における β_2 と β_3

鎖長 L の線状みみず鎖⁹⁾ の上に間隔 a でビーズを並べたモデルを用い、ビーズ間の β_2 ならびに β_3 を考慮して Θ 状態 ($\beta = 0$) における第2ビリアル係数 A_2^Θ を1次摂動項まで評価した結果は次のように与えられている¹⁰⁾。

$$A_2^\Theta = \frac{N_A L^2}{M^2 a^2} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} (\lambda a)^2 \left(\frac{\beta_3}{a^3} \right) \times [I(\lambda L) - I(\infty)] + \dots \quad (2)$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数であり、 λ^{-1} はみみず鎖の固さ(曲り難さ)を表し、長さの次元を持つ剛直性パラメータである。また、 $I(\lambda L)$ は λ^{-1} を単位とする還元鎖長 λL の関数であり、 $I(\infty)$ は $\lambda L \rightarrow \infty$ の極限における $I(\lambda L)$ の値を表す。簡単のため、 I の具体的な表記は省略するが、図3に $I(\lambda L) - I(\infty)$ の λL に対する片対数プロットを示す。 λL の減少する(鎖が短く、あるいは固くなる)のに伴い、 $I(\lambda L) - I(\infty)$ は0から単調に減少し、分子内衝突の確率がほぼ0である $\lambda L \lesssim 1$ の領域で一定値 $-I(\infty) = -1.465$ となる。また、 $\lambda L \rightarrow \infty$ のとき、 $I(\lambda L) - I(\infty) \propto -(\lambda L)^{-1/2}$ で0に近づく。

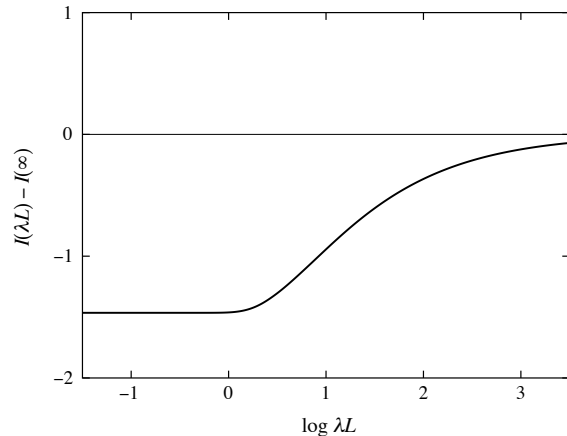


図 3. 線状鎖の $I(\lambda L) - I(\infty)$ 対 $\log \lambda L$ プロット

上に述べた線状鎖の場合と同じ理由から、実在の環状鎖の A_2 が、分子量が小さくなり環状ランダムコイルで記述できなくなると、繰返し単位間にまったく相互作用がなく、位相幾何学的な相互作用のみに起因する A_2 に比べて小さくなることが予想される。

3. モデルと結果

線状鎖の場合と同様、全長 L の環状みみず鎖の上に間隔 a でビーズを並べたものを考え、ビーズ間の2体および3体クラスター積分をそれぞれ β_2 、 β_3 とする。図4に示したように、環状鎖の A_2 で問題となる β_3 は、二つの環状鎖の一方(図では左側)の上にある二つの点 s_1 、 s_2 ($0 \leq s_1, s_2 < L$) にあるビーズと他方の上の一点 s_3 ($0 \leq s_3 < L$) にあるビーズの3体衝突に

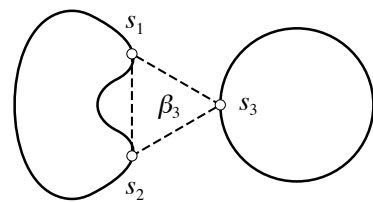


図 4. 環状鎖の A_2 における β_3

よるものである。このようなモデルについて摂動計算を行い、1次摂動項のみを残すと、 A_2 は次のように書ける。

$$A_2 = \frac{N_A L^2}{2M^2 a^2} \left[\beta_2 + 2 \left(\frac{\beta_3}{a^3} \right) \left(\frac{a}{L} \right)^2 \int_0^L ds_1 \int_{s_1}^L ds_2 \int_0^L ds_3 P(\mathbf{0}; s_2 - s_1, L) + \dots \right] \quad (3)$$

ただし、ビーズに関する和を積分で置き換えた。式(3)の形式的表記は線状鎖の場合¹⁰⁾と同じであるが、一つの鎖上にあるの二つの点 s_1, s_2 が衝突する確率 $P(\mathbf{0}; s_2 - s_1, L)$ が線状鎖の場合とは異なる。

線状みみず鎖の閉環確率に対する島田-山川の結果を組み合わせて $P(\mathbf{0}; s_2 - s_1, L)$ の表記を新たに導き、式(3)の積分を行って得られた A_2° の結果は線状鎖の結果(2)と同じように整理することができる。ただし、式(2)の $I(\lambda L)$ は次式で与えられる。なお、簡単のため、次式では λL を L と表記している。

$$\begin{aligned} I(L) &= \exp(-16.33L^{-1} + 6.379 - 0.7778L) && \text{for } L \leq 3.075 \\ &= 1.043 - 2.388L^{-1} + 0.01L^{-1}(19.29\Delta^2 - 4.635\Delta^3 + 0.5329\Delta^4 - 0.02333\Delta^5) && \text{for } 3.075 < L < 7.075 \\ &= 1.465 - 3.902L^{-1} - 5.183L^{-2} + 25.19L^{-3} && \text{for } 7.075 \leq L \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 $\Delta = L - 3.075$ である。 $I(\infty)$ の値は線状鎖と同じ 1.465 であるが、 $\lambda L \rightarrow \infty$ のとき、 $I(\lambda L) - I(\infty) \propto -(\lambda L)^{-1/2}$ ではなく $\propto -(\lambda L)^{-1}$ で 0 に近付くことが分かる。

図5に式(4)を用いて計算した $I(\lambda L) - I(\infty)$ の λL に対する片対数プロットを示す。比較のため、図3に示した線状鎖の結果を破線で再掲した。線状鎖の場合と同様、 $I(\lambda L) - I(\infty)$ は 0 から単調に減少し、 $\lambda L \lesssim 1$ の領域で一定値 $-I(\infty) = -1.465$ となるが、減少の割合は線状鎖に比べてかなり小さく、 $\lambda L \gtrsim 100$ の領域ではほぼ 0 と見做すことができる。両端が閉じた環状鎖は、重心周りにビーズの分布する範囲が線状鎖に比べて狭くなることから3体衝突の確率が線状鎖に比べて大きく、さらに λL の減少に伴うその確率の減少が遅いことが $\lambda L \rightarrow \infty$ における $I(\lambda L) - I(\infty)$ の漸近挙動の違いを生じ、数値的にも図5の差異を生む原因となっている。

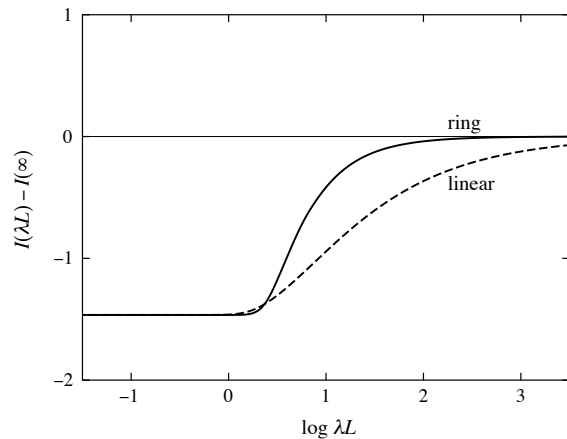


図5. $I(\lambda L) - I(\infty)$ 対 $\log \lambda L$ プロット

環状ポリスチレンに対する適切なみみず鎖モデルパラメータの値¹⁰⁾を用いて評価した A_2 の減少量は実験データ^{3,4)}の存在する分子量領域では 0 に近く、第68集図8に示した A_2 の実験値と理論値の差異は、低分子領域で顕著となる3体相互作用の影響によるものではないことが明らかになった。なお、実験値と理論値の差は $\sim 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$ と小さく、実験の精度限界に近いことを付記しておく。

文献

- 1) 吉崎 武尚, 井田 大地, 中臣 大輔, 日本化学繊維研究所講演集, **68**, 85, (2011).

- 2) D. Ida, D. Nakatomi, and T. Yoshizaki, *Polym. J.*, **42**, 735 (2010).
- 3) J. Roovers and P. M. Toporowski, *Macromolecules*, **16**, 843 (1983).
- 4) A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Matsuoka, and Y. Matsushita, *Polymer*, **50**, 1300 (2009).
- 5) M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin, and A. V. Vologodskii, *Nature*, **258**, 398 (1975).
- 6) See for example, J.-P. Hansen and I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids," 3rd ed., Academic Press, London, 2006.
- 7) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Haper & Row, New York, 1971, its electronic edition is available on-line at the URL: <http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archieves/redbook.pdf>.
- 8) H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2606 (1966).
- 9) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1977.
- 10) H. Yamakawa and T. Yoshizaki, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1257 (2003).
- 11) J. Shimada and H. Yamakawa, *Macromolecules*, **17**, 689 (1984).
- 12) J. Shimada and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **85**, 591 (1986).

膵島細胞と免疫抑制効果を持つ細胞との細胞凝集体の移植による糖尿病治療効果 —(I) セルトリ細胞—

岩田 博夫, 竹本 直紘, 刘 喜宝, 滝井 健人

Hiroo Iwata, Naohiro Takemoto, Xibao Liu and Kento Takii

京都大学 再生医科学研究所

1. はじめに

I型糖尿病の根本的治療法として、インスリン分泌組織“ランゲルハンス氏島(膵島)”の移植が試みられている¹⁾。糖尿病患者への膵島移植が年間200例あまり行われているが、ドナーの不足、移植直後の膵島の消失、拒絶反応、移植膵島の短寿命等、未だ解決しなければならない問題が残されている。上記問題のうち、“拒絶反応”を制御する目的で、種々の免疫抑制効果を有する細胞と膵島の共移植の研究が行われている。今回、セルトリ細胞との共移植を試みた結果を報告する。

2. 実験

2.1 セルトリ細胞と膵島分離

BALB/c マウス(7日齢, ♂)の精巣から、既報²⁾の方法に従いセルトリ細胞を分離した。精巣より分離した細胞を3日間培養した後、セルトリ細胞のマーカーとして用いられるGATA-4³⁾の免疫染色により、セルトリ細胞を同定した。

BALB/c マウス(8週齢, ♂)の膵臓より、既報⁴⁾の方法に従い膵島を分離した。分離の際に傷害を受けた細胞を除去するため、分離後2日間培養したものを実験に用いた。

2.2 セルトリ細胞と膵島の複合化

膵島をトリプシン処理(37°C, 2 min)により単個細胞にし、同数のセルトリ細胞と混合した後、ハンギングドロップ培養により、複合細胞凝集体を作製した。複合細胞凝集体の形成過程の観察には、C57BL/6-Tg(CAG-EGFP)マウス(8週齢, ♂)より分離した膵島と、あらかじめCellTracker™ Orange CMRAにより染色したセルトリ細胞を用いた。複合細胞凝集体の形成過程は共焦点レーザー顕微鏡を用いて観察した。

in vitro 機能評価においては、膵島1個分の膵島由来細胞+6000個のセルトリ細胞/drop、移植実験においては、膵島1/2個分の膵島由来細胞+3000個のセルトリ細胞/dropで形成させた再凝集体を用いた。

2.3 複合細胞凝集体の *in vitro* 機能評価

複合細胞凝集体中のセルトリ細胞及び膵島細胞が有するそれぞれ固有の機能を調べた。セルトリ細胞はアクチビンを分泌していることから⁵⁾、複合細胞凝集体を無血清培地で24時間培養した後、当該上清中のアクチビン量をELISAにより定量した。ま

た、複合細胞凝集体にグルコース負荷試験を行い、溶液中に分泌されたインスリン量を ELISA により定量することで膵島細胞の機能評価を行った。

2.4 複合細胞凝集体の移植

ドナーとして BALB/c マウス、レシピエントとして C57BL/6 マウス(8 週齢, ♂)を用いる同種異系移植モデルを用いた。レシピエントの C57BL/6 マウスは、ストレプトゾトシンにより糖尿病を誘発させた。血糖値 400 mg/dL 以上が連続 2 日以上継続したものを糖尿病とした。4 日間ハンギングドロップ培養により作製した複合細胞凝集体 800 個を経門脈的に肝臓へ移植し、移植後の血糖値変化を観察した。血漿インスリン濃度は ELISA により決定した。腹腔内ブドウ糖負荷試験も行った。

2.5 組織評価

移植後所定期間経過したマウスを犠牲死させ、移植部位である肝臓を採取し、ホルマリン固定後、パラフィン包埋切片を作製し、インスリンの免疫染色により移植片の生存を調べた。

3. 結果

3.1 セルトリ細胞と膵島細胞の複合細胞凝集体の形成

BALB/c マウスの精巣より分離した細胞における GATA-4 の免疫染色より、その約 90%はセルトリ細胞であると思われる (Figure 1)。トリプシン処理により単個細胞にした膵島をインスリンで免疫染色すると、その多くはインスリン陽性であった(Figure 1)。これらを混合し、ハンギングドロップ培養することで複合細胞凝集体を作製した。4 日間ハンギングドロップ培養すると、膵島同様の球形の再凝集体が得られた。C57BL/6-Tg(CAG-EGFP)マウスより分離した膵島、また、あらかじめ CellTracker™ Orange CMRA により染色したセルトリ細胞を用い、共焦点レーザー顕微鏡により、その形成過程を調べたところ、セルトリ細胞が中心、膵島細胞がその周囲に配している様子が観察された(Figure 2)。セルトリ細胞同士が膵島細胞同士より細胞間接着力が強いことを反映しているのであろう。

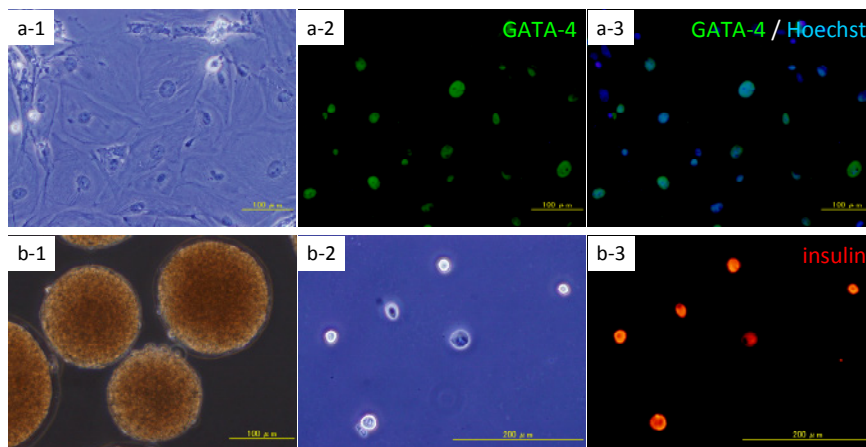


Figure 1. セルトリ細胞と膵島。(a-1) 精巣より分離した細胞。(a-2) セルトリ細胞マーカーの GATA-4 による免疫染色像。(a-3) GATA-4 および Hoechst(核)による共免疫染色像。(b-1) 膵島。(b-2) トリプシン処理によりバラバラにした膵島細胞。(b-3) インスリンによる免疫染色像。

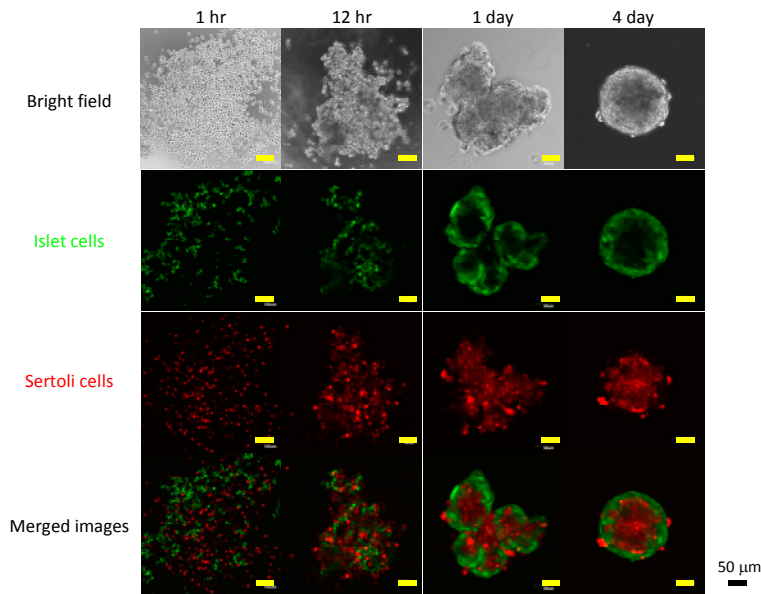


Figure 2. セルトリ細胞と膵島細胞の複合細胞凝集体の形成過程。セルトリ細胞は CellTracker™ Orange CMRA により赤色蛍光に染色。膵島は C57BL/6-Tg(CAG-EGFP)マウスより分離したものをを用いているため緑色蛍光で観察できる。共焦点レーザー顕微鏡により水平断面を観察した。培養日数の経過とともに、複合細胞凝集体においては、中心にセルトリ細胞、周囲に膵島細胞が配する様子が明確に観察される。スケールバー: 50 μ m

3.2 複合細胞凝集体の *in vitro* 機能

複合細胞凝集体について、アクチビンの定量よりセルトリ細胞の活性を、グルコース応答試験より膵島細胞機能を調べた。複合細胞凝集体からはアクチビンの分泌が認められ、一方、比較として調べた膵島からはアクチビンはほとんど分泌されていない。これらのことは、複合細胞凝集体内にセルトリ細胞が存在していることを示している (Figure 3)。また、複合細胞凝集体は膵島同様、グルコース濃度変化に応じたインスリン

分泌能を有していた (Figure 3)。以上より、セルトリ細胞と膵島細胞の複合細胞凝集体は、セルトリ細胞と膵島細胞の両機能を維持していることが分かった。

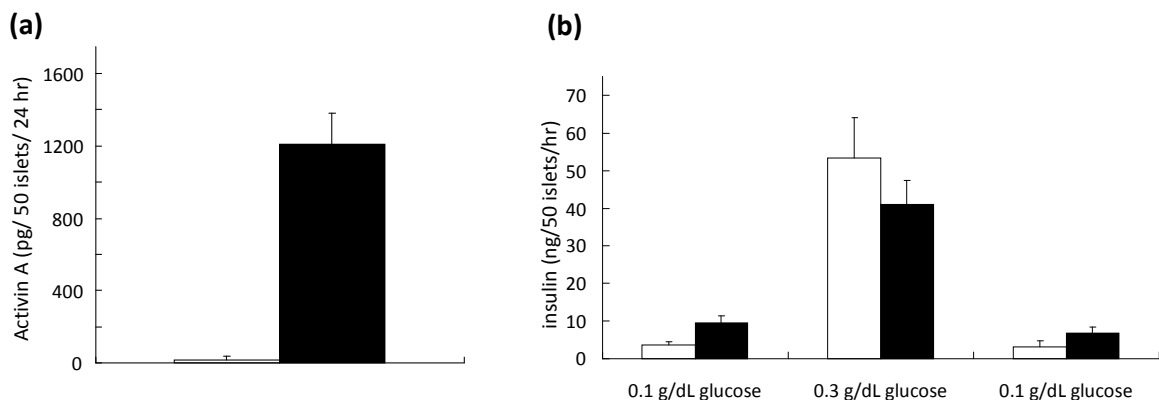


Figure 3. 複合細胞凝集体の *in vitro* 機能評価。(a) 培養液中に分泌されたアクチビンの定量結果。白抜きバーは膵島、黒塗りつぶしバーは複合細胞凝集体。(b) グルコース負荷により分泌されたインスリン量の定量結果。白抜きバーは膵島、黒塗りつぶしバーは複合細胞凝集体。

3.3 複合細胞凝集体による薬物誘導糖尿病マウスの血糖値制御

C57BL/6 マウスをストレプトゾトシンの投与により糖尿病を誘発させた。BALB/c マウス由来の細胞より作製した複合細胞凝集体を、経門脈的にこの糖尿病 C57BL/6 マウスの肝臓に移植した。比較としては、BALB/c マウスの膵島のみを同様に移植した。移植前後の血糖値の変動を Figure 4 に示す。膵島のみを移植したマウスにおいては、

移植後いったん正常血糖値を示すが、1週間前後すると血糖値は再び元の高値へ戻った。これは、拒絶反応により移植膵島が消失してしまったためである。一方、複合細胞凝集体を移植したマウスは、1匹を除き、長期に亘り正常に近い血糖値を示した(Figure 4)。日数の経過に伴い、やや血糖値の不安定さが認められるものの、術前の高値までには至っていない。また、レシピエントマウスより血液を採取し、血漿中のインスリン濃度をELISAにより測定したところ、膵島のみを移植した場合には、移植後14日以降においては血漿インスリンレベルは極めて低値になってしまったが、複合細胞凝集体を移植した場合は、長期間に亘り明瞭に血漿にインスリンを認めた(Figure 5)。さらに、移植後30日に行った腹腔内ブドウ糖負荷試験において、複合細胞凝集体を移植したマウスは、腹腔内ブドウ糖負荷後正常マウスと同程度の血糖値の減少パターンを示した(Figure 6)。

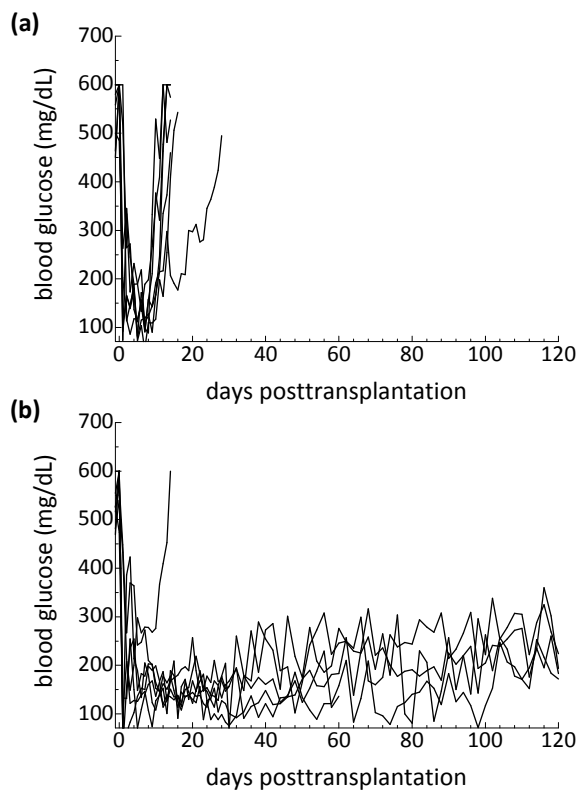


Figure 4. 膵島または複合細胞凝集体を移植した薬物誘導糖尿病マウスの血糖値の推移。(a) 400個の膵島を糖尿病マウスの肝臓へ移植。(b) 800個の複合細胞凝集体(膵島400個分の膵島由来細胞+ 1.2×10^6 個のセルトリ細胞から作製)を糖尿病マウスの肝臓へ移植。

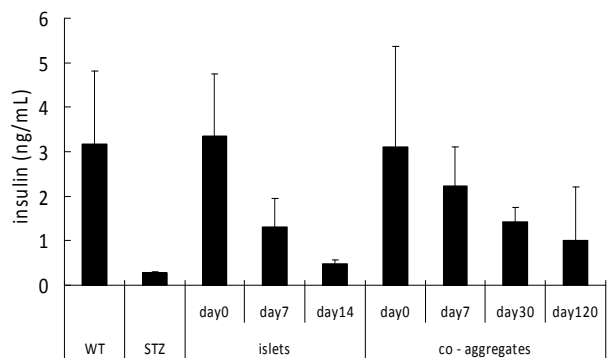


Figure 5. 膵島または複合細胞凝集体を移植した薬物誘導糖尿病マウスの血漿インスリン濃度の推移。

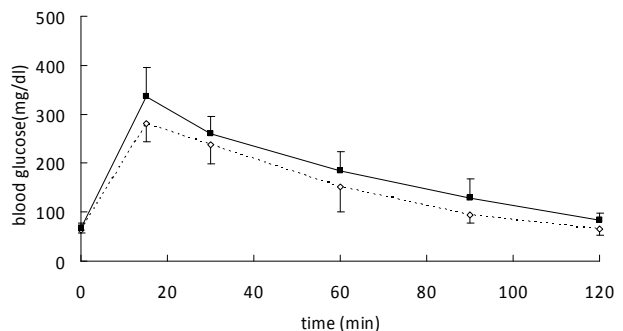


Figure 6. 複合細胞凝集体移植マウスの腹腔内ブドウ糖負荷試験。グルコース負荷後の血糖値の推移。実線は複合細胞凝集体移植マウス、破線は正常マウス。

3.4 移植複合細胞凝集体の組織像

複合細胞凝集体を移植したマウスを犠牲死させ、移植部位である肝臓のパラフィン包埋切片を作製し、インスリンの免疫染色を行った。膵島のみを移植したマウスについても同様に調べ、比較した。膵島のみを移植したマウスの肝臓においては、移植直後は肝臓の血管内に移植膵島と思われるインスリン陽性細胞の集塊が認められるが、

移植後 1 週間程度経過するとインスリン産生細胞数の明らかな減少がみられ、細胞集塊の形状も崩れてきた(Figure 7)。移植後 14 日経過すると、インスリン産生細胞はほとんど見当たらなくなった。一方、複合細胞凝集体を移植したマウスの肝臓では、移植直後から 100 日を超える長期に亘り、インスリン産生細胞が相当数認められた(Figure 7)。

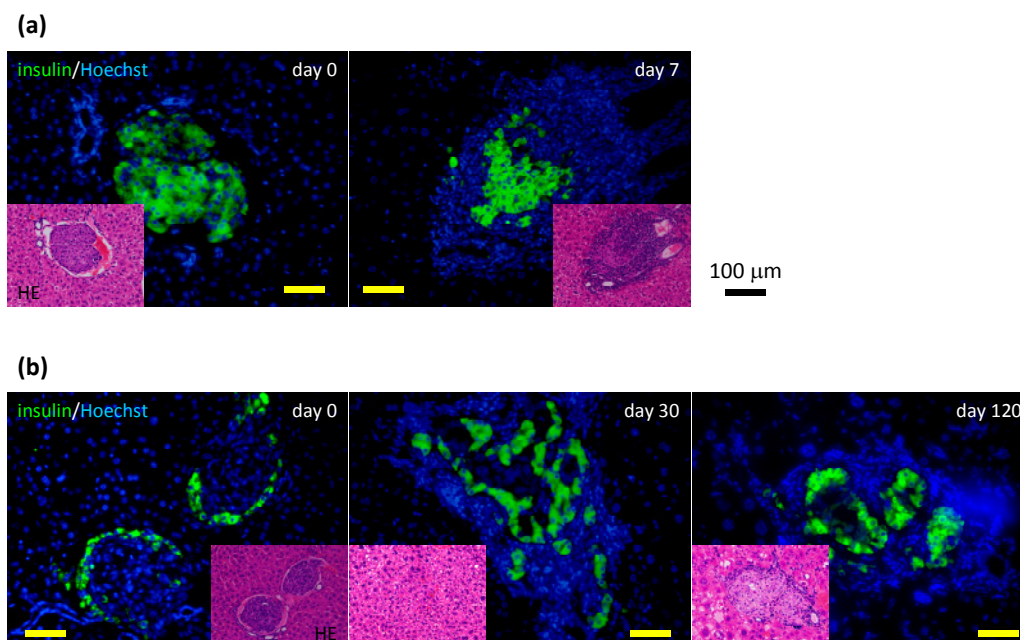


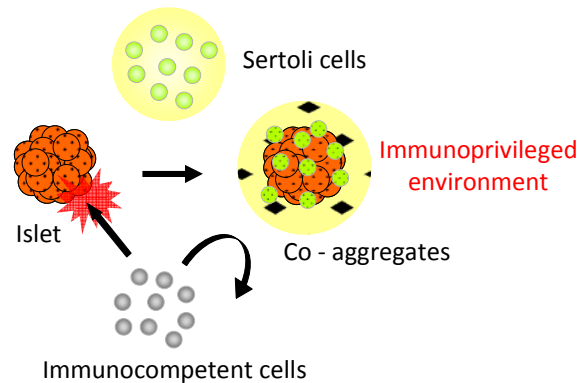
Figure 7. 膵島または複合細胞凝集体を移植したマウスの肝臓における移植片の様子。移植後所定の日数後に、肝臓を取り出し、その切片のインスリン免疫染色とヘマトキシリン・エオジン(HE)染色を行った。(a) 400 個の膵島を糖尿病マウスの肝臓へ移植。(b) 800 個の複合細胞凝集体(膵島 400 個分の膵島由来細胞+ 1.2×10^6 個のセルトリ細胞から作製)を糖尿病マウスの肝臓へ移植。スケールバー: 100 μm

4. 考察

膵島移植の臨床では、通常、拒絶反応を防止するために免疫抑制剤の投与が行われている。この免疫抑制剤の投与により、免疫系の機能が低下し、患者は感染しやすくなり、また、悪性腫瘍の芽を摘むことが困難であるとも言われている。さらに、移植膵島の機能さえ免疫抑制剤の影響で低下するとも報告されている⁶⁾。加えて、免疫抑制剤が高価であり費用の負担が大きいことも問題である。免疫抑制剤を用いない膵島移植法の開発が望まれている。

免疫系の監視から逃れる免疫特権部位の1つである精巣において、その特異な環境の形成に重要な役割を果たしていると考えられる細胞にセルトリ細胞がある⁷⁾。このセルトリ細胞には、免疫反応を抑制する作用があるとされ⁸⁾、ラットの腎被膜下に膵島とセルトリ細胞を共移植することで、免疫抑制剤を使用することなしに長期に亘り血糖値の正常化に成功したとの報告がある²⁾。腎被膜下移植においては、移植膵島近傍にセルトリ細胞が留まり、その免疫抑制活性の十分な発揮が期待される。しかし、現在の膵島移植の臨床では、カテーテルを用いて経門脈的に膵島のサスペンションが肝臓

内へ注入される。このような方法では、約3千個の細胞からなる膵島は比較的径の大きな血管に捕捉され、一方、単個細胞であるセルトリ細胞は末梢血管へと運ばれていく⁹⁾。セルトリ細胞が移植膵島近傍に存在することができず、このためその免疫抑制活性も期待できない(Scheme 1)。本研究では、膵島細胞とセルトリ細胞の複合細胞凝集体を作製し、経門脈的に肝臓に移植した時も、必ず膵島細胞近傍にセルトリ細胞



Scheme 1. 膵島移植におけるセルトリ細胞の利用概要。セルトリ細胞の免疫反応の抑制活性を用いるには、移植膵島近傍にセルトリ細胞を維持しておく必要がある。

が存在するようにした。結果の部で示したように、複合細胞凝集体を移植することで、なんら免疫抑制剤を使用しなくとも、長期に亘り移植膵島細胞が生着し、糖尿病マウスの血糖値の制御を行うことができた。臨床で主流である経門脈的な膵島移植においても、セルトリ細胞の有用性を示すものである。現在、ハンギングドロップ法で複合細胞凝集体を作製している。人患者へ適用するためには多量の複合凝集体を作製する必要があり、今後、より簡便な複合細胞凝集体作製法を開発していく必要がある。

iPS細胞¹⁰⁾はI型糖尿病の新たな細胞源として注目を浴びている。現状まだ臨床には程遠いにせよ、インスリン産生細胞への確かな分化誘導法が確立されれば、ドナー不足解消への期待は確かに膨らむ。同時に、iPS細胞は患者由来であるため、拒絶反応さえも心配ないと思われる。しかし、I型糖尿病の発病の原因は膵島に対する自己免疫反応である。患者自身のiPS細胞から分化誘導した膵島を移植すると、自己免疫反応により移植膵島が傷害されてしまうであろう。やはり何らかの方法により免疫反応を制御してやる必要がある。

5. おわりに

膵島移植において拒絶反応の制御は必須である。精巣に存在し、免疫抑制能を有するとされるセルトリ細胞を用い、臨床の膵島移植に近い肝臓への移植にも耐え得る膵島とセルトリ細胞の共移植法を提案し、長期に亘る血糖値の正常化等、その効果を実証した。拒絶反応の制御という膵島移植が抱える根本的な問題を解決する糸口になればと期待している。

参考文献

- 1) T. Froud, C. Ricordi, D. A. Baidal, M. M. Hafiz, G. Ponte, P. Cure, A. Pileggi, R. Poggioli, H. Ichii, A. Khan, J. V. Ferreira, A. Pugliese, V. V. Esquenazi, N. S. Kenyon and R. Alejandro, *Am. J. Transplant.*, 2005, **5**, 2037-2046.
- 2) G. S. Korbutt, J. F. Elliott and R. V. Rajotte, *Diabetes*, 1997, **46**, 317-322.

- 3) S. A. McCoard, D. D. Lunstra, T. H. Wise and J. J. Ford, *Biol. Reprod.*, 2001, **64**, 689-695.
- 4) P. E. Lacy and M. Kostianovky, *Diabetes*, 1967, **16**, 35-39.
- 5) J. P. de Winter, H. M. Vanderstichele, M. A. Timmerman, L. J. Blok, A. P. Themmen and F. H. de Jong, *Endocrinology*, 1993, **132**, 975-982.
- 6) L. Luzi, *J. Mol. Med.*, 1999, **77**, 49-56.
- 7) J. W. Streilein, *Science*, 1995, **270**, 1158-1159.
- 8) D. Bellgrau, D. Gold, H. Selawry, J. Moore, A. Franzusoff and R. C. Duke, *Nature*, 1995, **377**, 630-632.
- 9) N. Takemoto, Y. Teramura and H. Iwata, *Biomater. Sci.*, in press
- 10) K. Takahashi, K. Tanabe, M. Ohnuki, M. Narita, T. Ichisaka, K. Tomoda and S. Yamanaka, *Cell*, 2007, **131**, 861-872.

高分子電解質ゲルの膨潤と力学挙動

瀧川敏算・浦山健治，堀中順一，藤根正義

Toshikazu Takigawa, Kenji Urayama, Jun-ichi Horinaka, Masayoshi Fujine

京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

1. はじめに

溶媒中にある高分子ゲルに力学的な刺激を加えると，興味深い応答がみられる．溶媒中で高分子ゲルをある伸長比のところまで伸長し，その後はその伸長比を保持し続けると，ゲルはゆっくりと周りにある溶媒を吸収することにより体積を増加させる．もし，加える変形が圧縮変形なら，ゲルの体積は減少する．これは stress-diffusion coupling とよばれる現象の 1 つであり，ゲルが熱力学的な半開放系になっていなければ起らない．¹⁾

我々は今まで高分子ゲルで見られる stress-diffusion coupling について広範に調べてきた．²⁾ しかし，今まで研究の対象にしてきたのは電氣的に中性のゲルだけであり，イオン性基（カチオン性基あるいはアニオン性基）を含む高分子鎖でできたゲル（以降，高分子電解質ゲル）についてはほとんど調べたことはなかった．さらに，高分子電解質ゲルを対象とした stress-diffusion coupling 現象の研究は他の研究グループでもほとんど行われていなかった．

ここでは，溶媒（水）中にある高分子電解質ゲルを一定の伸長比（ひずみ）まで伸長し，その後その伸長比を保持し続けたときに見られるゲルの体積変化（再膨潤）と応力の緩和挙動について調べた結果について述べる．

2. 理論的背景³⁾

溶媒中で高分子ゲルに力学刺激を与えたときの応答を定量的に解析する際に最初に必要になるのは自由エネルギーの表式である．溶媒中にある高分子電解質ゲルの自由エネルギー F は，高分子網目と溶媒の混合の自由エネルギー，高分子鎖中に存在するイオン基の対イオンの並進エントロピーからの寄与および鎖の弾性エネルギーからの寄与からなる．具体的には，

$$F = F_0 + \frac{k_B T V}{v_s} [(1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)] - n_{\text{ion}} k_B T V_0 \ln \frac{V}{V_0} + \frac{n_c k_B T V_0}{2} (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (1)$$

の表式がよく用いられている．ここで， F_0 は定数， k_B はボルツマン定数， T は絶対温度， v_s は溶媒分子の体積， ϕ は高分子網目の体積分率， ϕ_0 は基準状態での ϕ ， n_{ion} は基準状態での対イオンの数密度， n_c は基準状態での部分鎖の数密度である．また， V は体積， V_0 は基準状態での体積である．(1)式の中

a_i ($i = x, y, z$)は i 方向の伸長比である．体積と体積分率，伸長比と体積の間には

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\phi_0}{\phi}, \quad \alpha_x \alpha_y \alpha_z = \frac{V}{V_0}$$

という関係が成り立っている．ここでは，簡単のため $V_0 = 1$ とする． i 方向の応力 σ_i は

$$\sigma_i \equiv \frac{1}{\alpha_j \alpha_k} \frac{\partial F}{\partial \alpha_i} \quad (i, j, k = x, y, z) \quad (2)$$

で定義されるので， σ_i の具体的な表式は(1)式を用いると

$$\frac{\sigma_i}{k_B T} = \frac{1}{v_s} \left[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2 \right] - n_{\text{ion}} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) + n_c \frac{\alpha_i}{\alpha_j \alpha_k} \quad (3)$$

となる．

溶媒中で電解質ゲルを x 方向に一軸伸長した場合は $\alpha_y = \alpha_z$ なので x 方向の応力 σ_x は

$$\frac{\sigma_x}{k_B T} = \frac{1}{v_s} \left[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2 \right] - n_{\text{ion}} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) + n_c \frac{\alpha_x}{\alpha_y^2} \quad (4)$$

で与えられる．このとき， y 方向（及び z 方向）に応力がかかっていないとすると

$$\frac{\sigma_y}{k_B T} \left(= \frac{\sigma_z}{k_B T} \right) = \frac{1}{v_s} \left[\ln(1-\phi) + \phi + \chi \phi^2 \right] - n_{\text{ion}} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) + n_c \frac{1}{\alpha_x} = 0 \quad (5)$$

でなければならない．さらに，基準状態 ($\phi = \phi_0: \alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = 1$) ではどの方向にも応力がかかっていないので，

$$\frac{1}{v_s} \left[\ln(1-\phi_0) + \phi_0 + \chi \phi_0^2 \right] - n_{\text{ion}} + n_c = 0 \quad (6)$$

であり， $\phi_0 \ll 1$ として $\ln(1-\phi_0) \approx -\phi_0 - (1/2)\phi_0^2$ とすると

$$\phi_0^2 = \frac{v_s (n_{\text{ion}} - n_c)}{\frac{1}{2} - \chi} \quad (7)$$

が得られる．

(5)式についても $\ln(1-\phi) \approx -\phi - (1/2)\phi^2$ を適用し，(7)式の関係を用いて計算し，計算の途中で現れる ϕ/ϕ_0 ($= 1/\alpha_x \alpha_y^2$) の項については

$$\alpha_i = 1 + \varepsilon_i \quad (\text{伸長比とひずみの一般的な関係としては, } i = x, y, z)$$

を用いて伸長比 (α_i) をひずみ (ε_i) に書き直した後，線形化して2次以上の項を無視すると

$$(1-f)\varepsilon_x + 2(2-f)\varepsilon_y = 0 \quad (8)$$

が得られる．ここで， $f = n_{\text{ion}}/n_c$ は部分鎖中に存在するイオン性基の数である．この式から以下の式で定義される平衡ポアソン比(μ_∞)を求めるときには少し注意が必要である． $2-f \neq 0$ なら

$$\begin{aligned} \mu_\infty &\equiv -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \\ &= \frac{1-f}{2(2-f)} \end{aligned} \quad (9)$$

となる． $f=0$ は中性ゲルに対応しているが，このときは $\mu_\infty = 1/4$ となる． $f \rightarrow \infty$ ($f \gg 1$ と表した方がより適切かもしれないが) はイオン性のモノマーだけでできたゲルに対応するが，このときは $\mu_\infty \rightarrow 1/2$ となる．もし $2-f=0$ なら μ_∞ は発散する．これはこの条件のときには $\sigma_y (= \sigma_z) \neq 0$ ，すなわち， F が極値をとることができないため，変形下のゲルが安定に存在できないことに対応している．しかし，このようなことが実際に見られるかどうかはまだわかってはいない．

(4)式についても同様の計算を行うと，

$$\frac{\sigma_x}{k_B T} = \frac{(5-3f)}{2-f} n_c \varepsilon_x \quad (10)$$

が得られ，平衡ヤング率(E_∞)は

$$E_\infty = \frac{(5-3f)}{2-f} n_c k_B T \quad (11)$$

となる．これと平衡ポアソン比の表式 ((9)式) から，剛性率 G は

$$G = \frac{E_\infty}{2(1+\mu_\infty)} = n_c k_B T \quad (12)$$

となり，線形化しているので当然かもしれないが， G には変形印加による体積変化の影響が現れないことがわかる．

上述の物理量を組み合わせると，伸長誘起による膨潤に伴う応力の変化を見積もることができる．例えば，膨潤に伴う伸長方向の応力の変化量は，時間 t での応力を $\sigma_x(t)$ とすると

$$\frac{\Delta\sigma_x}{\sigma_{x,0}} \equiv \frac{\sigma_x(0) - \sigma_x(\infty)}{\sigma_x(0)} \quad (13)$$

で定義できるが，伸長直後のヤング率 (初期ヤング率 : E_0) は $E_0 = 3G$ となると仮定すれば，この量は

$$\frac{\Delta\sigma_x}{\sigma_{x,0}} = \frac{1}{3(2-f)} \quad (14)$$

となる．

3. 実験

実験に用いた高分子電解質ゲルは、アクリルアミドとメタクリル酸ナトリウム、 N, N' -メチレンビスアクリルアミドを共重合することによりすることにより作製した。全モノマー濃度は 5wt%とし、溶媒には純水、反応開始剤、反応促進剤には各々、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ピロ亜硫酸ナトリウムを用いた。プレゲル溶液を所定のアクリル製の型枠に流し込み、25°Cで 24h 静置することで短冊状の高分子電解質ゲル試料を作製し、引張試験に供した。

Sample	$f_c / 10^{-2}$	$f_e / 10^{-3}$	f	$c_{ion} / 10^{-4}$
PAG-0-125	1.25	0	0	0
PAG-48-125		4.8	0.38	6.7
PAG-0-250	2.50	0	0	0
PAG-100-250		10.0	0.40	11

表 1 高分子電解質ゲルを構成する網目の中にある架橋剤のモル分率 (f_c)、イオン性基のモル分率 (f_e)、部分鎖 1 本中に存在するイオン性基の数 (f) およびゲル中にある対イオンの濃度 (c_{ion})

表 1 は電解質ゲルを構成する高分子網目中に存在する架橋剤のモル分率 (f_c)、イオン性モノマーのモル分率 (f_e)、部分鎖 1 本中にあるイオン性基の数 (f) およびゲル中にある対イオンの濃度 (c_{ion}) をまとめたものである。

伸長および伸長停止後のゲルの体積および応力変化の観察には、引張試験は水槽を装着した引張試験機 (Orientec RTM-250) を用いて、25°Cの純水中で行った。ゲルの体積の時間変化は CCD カメラと DVD レコーダーを組み合わせ測定した。伸長方向を x 方向とし、その方向の伸長比を α_x 、伸長に対して垂直な y および z 方向の伸長比を α_y および α_z とした。一軸伸長では $\alpha_y = \alpha_z$ であるので、伸長に対して垂直な方向の伸長比は α_y のみで表すことにした。ポアソン比 (μ) は微小変形領域だけでなく大変形の場合も適用可能な

$$\mu = -\frac{\log \alpha_y}{\log \alpha_x}$$

を用いて計算した。伸長停止後与えた伸長比を保持し続けると、ゲルの体積が変化し α_y が時間 (t) とともに変化した。これを明示的に示すため、 $\mu(t)$ と表すことにすると、 $\mu(0)$ は初期ポアソン比 μ_0 、 $\mu(\infty)$ は平衡ポアソン比 μ_∞ になる。伸長方向の応力 σ_x も伸長停止後の再膨潤過程では t とともに変化した。 $t = 0$ と $t = \infty$ での応力差を $\Delta\sigma_x$ とすると、 $\Delta\sigma_x$ は $\Delta\sigma_x(t) = \sigma_x(t) - \sigma_x(\infty)$ であり、この $\Delta\sigma_x$ を応力の初期値 ($\sigma_{x,0}$) で除した $\Delta\sigma_x / \sigma_{x,0}$ で応力の相対減少量を定義した。

4. 結果と考察 図1はPAG-100-250を純水中で $\alpha_x = 1.4$ まで伸長した後、その伸長比で長時間保持したときの試料の幅（伸長に垂直な方向（y方向）の試料サイズ： w ）の時間変化である。 $t = 0$ に2つのデータ点があるが、値の大きい方の点は伸長前（ $t = -0$ ）の w を、小さい方のそれは伸長直後（ $t = +0$ ）の w を表している。ここで与えた伸長比は比較的大きいので、力学挙動が線形から逸脱しているかもしれない。しかし、変形量が小さいと w の変化が不明瞭であるので、ここではあえて大きな伸長比を与えている。 y 方向の伸長比（時間とともに変化するので $\alpha_y(t)$ と書く）は $\alpha_y(t) = w(t)/w(-0)$ となるので、 w のデータと $\alpha_x (= 1.4)$ から μ を求めることができる。得られた結果を図2に示す。 μ の初期値（初期ポアソン比： μ_0 ）は約0.5で、

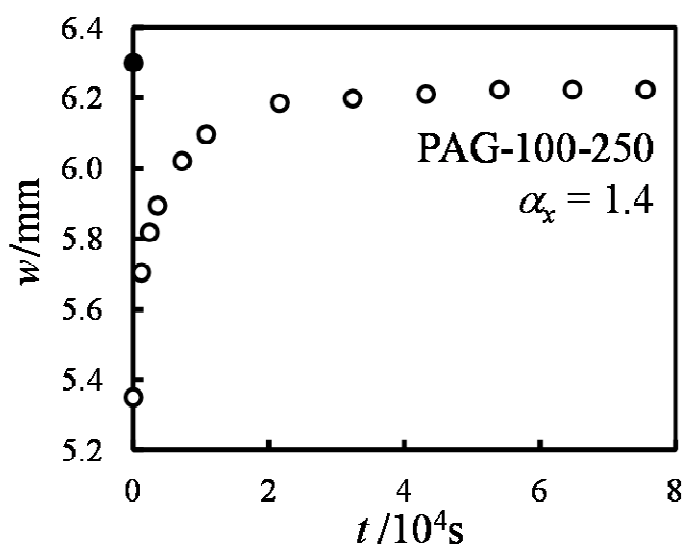


図1 高分子電解質ゲルの幅（ w ）の時間（ t ）

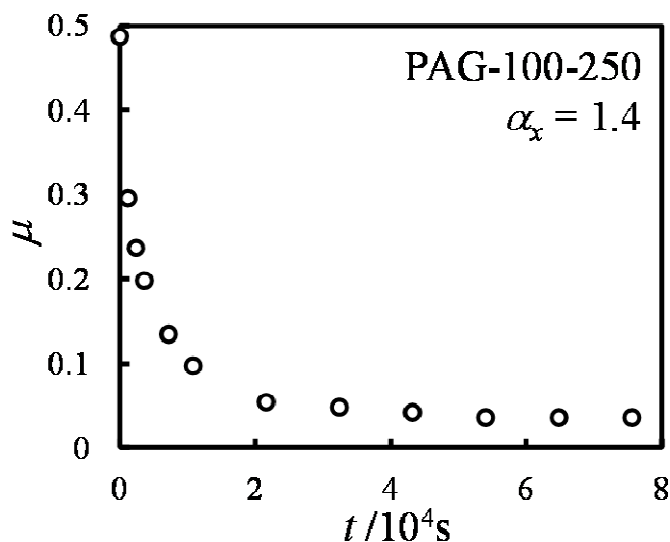


図2 高分子電解質ゲルのポアソン比（ μ ）の時間（ t ）

伸長に際しては体積変化はないことがわかる。しかし、 μ は時間の経過とともにゆっくりと減少し、やがて一定値に漸近するようになる。この値が平衡ポアソン比 μ_∞ であるが、このゲルでは μ_∞ が約0.05になっている。図には示さないが、伸長比を変化させても、 μ_0 および μ_∞ の値はほぼ同じであった。表1に示したように、このゲルの f の値は $f = 0.4$ である。これを使って、(9)式から μ_∞ を計算すると、 $\mu_\infty = 0.19$ になる。この値は実験から得られた値よりもかなり大き

く、 $\mu_\infty = 0.19$ になる。この値は実験から得られた値よりもかなり大き

い.

図3は図1（および図2）に示したゲルの再膨潤過程での応力 σ_x の時間変化である。伸長方向の応力 σ_x は伸長直後の状態からゆっくりと減少し始め、

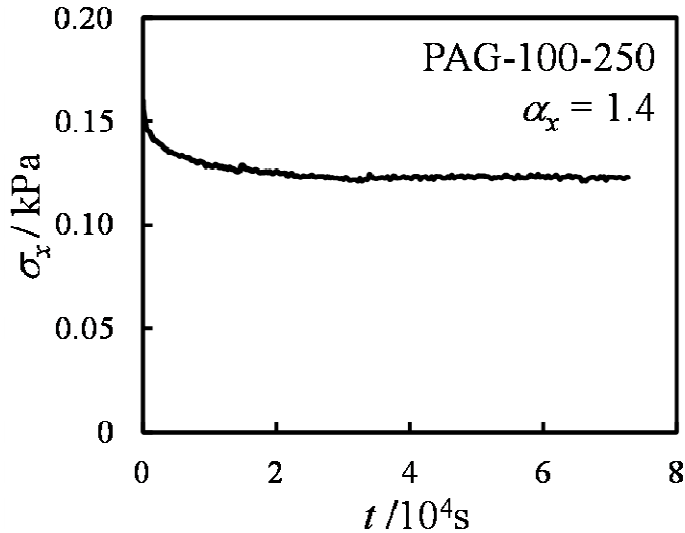


図3 高分子電解質ゲルの応力 (σ_x) の時間 (t) 変化

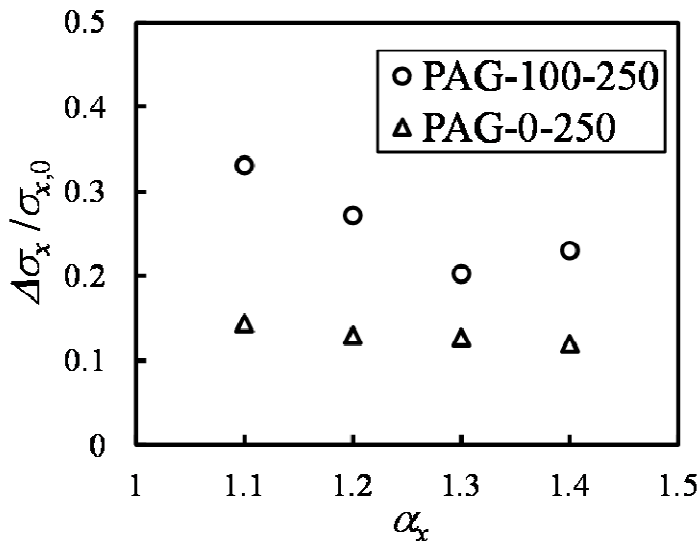


図4 高分子電解質ゲルおよび電気的に中性の高分子ゲルの応力の相対減少量 ($\Delta\sigma_x/\sigma_{x,0}$) の伸長比 (α_x) 依存性

やがて一定値を示すようになることがわかる。この応力の平衡化にはおおよそ 4×10^4 s の時間がかかっている。この時間は図1に示したゲルの幅の平衡化に要する時間とほぼ一致している。これは、再膨潤に誘起される応力緩和が高分子電解質ゲルでも起こることを示している。

図4は高分子電解質ゲル (PAG-100-250) と電気的に中性の高分子ゲル (PAG-0-250) に対する応力の相対減少量 $\Delta\sigma_x/\sigma_{x,0}$ を加えた伸長比 (α_x) に対してプロットしたものである。中性ゲルでは応力の相対減少量は α_x にほとんど依存せずほぼ一定の値 (≈ 0.13) を示しているのに対して、電解質ゲルでは α_x が大きくなるにつれて応力の相対減少量は小さくなる。(14)式を用いて $\Delta\sigma_x/\sigma_{x,0}$ を理論から計算すると、 $f=0$ なら $\Delta\sigma_x/\sigma_{x,0} = 0.17$ 、 $f=0.40$ では $\Delta\sigma_x/\sigma_{x,0} = 0.21$ となる。この予測値は線形理論に基づいて

いるため、大きな伸長比のところでは適用できないかもしれないが、中性ゲル ($f=0$) では実験値にほぼ合っていると見える。電解質ゲルの場合、 $\Delta\sigma_x/\sigma_{x,0}$ には α_x 依存性があるので、変形が線形領域にあると思われる $\alpha_x = 1.1$ の

結果との比較だけにここでは限定するが，実験値 (≈ 0.33) は理論の予測とは大きくずれている．

先に述べたように電解質ゲルの平衡ポアソン比は伸長比には依存しなかった．電氣的に中性の高分子ゲルでも同様の結果が得られている．他方，応力の相対減少量については，中性ゲルでは伸長比に依存しなかったが，電解質ゲルでは，伸長比が大きくなるにつれて相対減少量が低下するという現象が見られた．中性ゲルの場合，応力の減少の主たる原因はゲルの再膨潤（ポアソン比の減少）であることはよく知られている．今回の実験で見られたポアソン比と応力の相対減少量が伸長比に対して同じ依存性（依存しないという依存性）を示したことも，応力緩和の主たる要因が膨潤であるということを示唆しているのであろう．電解質ゲルでは，ポアソン比については伸長比依存性が見られないにもかかわらず，応力の相対減少量には伸長比依存性が現れた．これは現段階では説明がつかない現象である．我々は以前，ポリビニルアルコール（PVA）ハイドロゲルの応力—ひずみ挙動とポアソン比を詳細に調べ，応力—ひずみ曲線が線形領域から非線形領域に移行しても，ポアソン比には明確な差異が現れず，物理量によって線形・非線形の現れ方がことなることを報告した．このようなことが今回の電解質ゲルのポアソン比と応力に現れたのかもしれない．

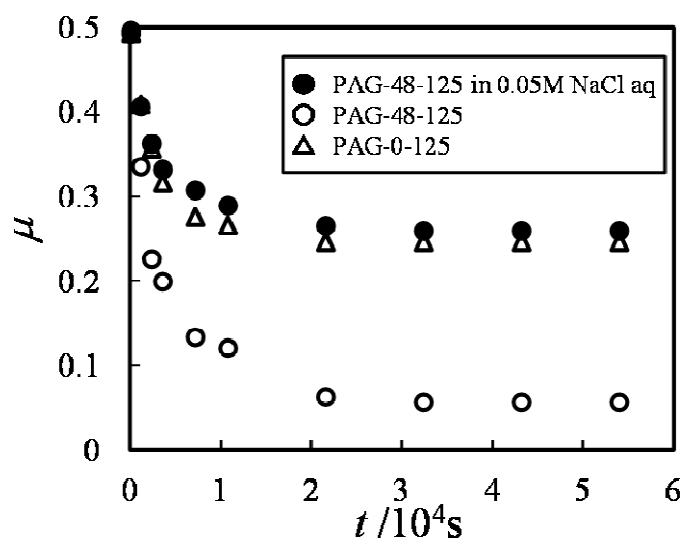


図5 高分子電解質ゲルと中性ゲルのポアソン比 (μ) の時間 (t)．黒丸は溶媒に0.05 M NaCl溶液を用いた場合で，白丸は溶媒に純水を用いた場合．

図5は今までのゲルのは架橋剤の量が異なる，電解質ゲルと中性ゲルの μ の時間変化を示したものである．図中の黒丸と白丸のシンボルはいずれも電解質ゲルを表しているが，黒丸はゲルを純水の代わりに，0.05 NaCl水溶液を用いて実験して得られたデータである．白丸は今までと同様に，溶媒として純水を使ったときの結果である．黒丸も白丸どちらもほぼ同じ時間（約 3×10^4 s）あたりで平衡になっているが，平衡値の大き

さに大きな差異がある。黒丸の平衡値は電氣的に中性のゲルが示す平衡ポアソン比の値にほぼ一致している。表 1 に示したように、この実験で用いた電解質ゲル内部での対イオン (Na^+) 濃度は $6.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ である。これは外部の溶液中のそれよりも格段に低いため、ゲルを NaCl 溶液に浸漬した後、平衡膨潤状態に至る間に Na^+ はゲルの内部に拡散する。外部の塩溶液はゲルに比べて大過剰に存在するため、平衡膨潤状態ではゲルの内部の Na^+ 濃度も外部のそれ (0.05M) と同じになっていると考えられる。

高分子電解質ゲルでは、静電相互作用が膨潤度に及ぼす影響は、ドナン膜型のポテンシャルが界面・ゲル中に形成され対イオンがゲル中に閉じ込められることから現れると考えられている (これは鎖上にあるイオンの反発などより定量的な取り扱いが容易だからである)。このような効果は外部溶媒が純水の場合には起るが塩濃度の高い溶液が外部にある場合には現れない。黒丸で示したデータのように、外部溶媒の塩濃度が十分高ければ、対イオンの閉じ込め効果が消失するため、静電相互作用がない電氣的に中性ゲルのゲルと同じ結果が得られたのであろう。

参考文献

- 1) T. Takigawa, K. Urayama, Y. Morino, T. Masuda, *Polym. J.*, **25**(9), 929 (1993).
- 2) K. Urayama, T. Takigawa, *Soft Matter*, **8**(31), 8017 (2012).
- 3) A. Onuki, *Adv Polym Sci.*, **109**, 62 (1993).

多糖ナノボールの機能化とバイオ応用

秋吉一成・澤田晋一

Kazunari Akiyoshi, Shin-ichi Sawada

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

酵素合成グリコーゲン (Enzymatically Synthesized Glycogen: ESG) (図1) は、短鎖のアミロースから2種類の酵素 (branching enzyme, amyloamylase) により合成した単分散な分岐性球状ナノ粒子、多糖ナノボールである^{1,2)}。生体内では、天然のグリコーゲンは肝臓や骨格筋に糖の貯蔵体として存在している。本研究で用いた酵素合成グリコーゲンは、完全に人工的に合成されたものであり、その性質はほぼ天然のグリコーゲンと同様であるが、内部構造に若干違いがあり、天然のグリコーゲンは比較的小さな α -マクロデキストリンが内部に複数存在しているが、ESGは内部に巨大な α -マクロデキストリンを有する。この α -マクロデキストリンを中心として、比較的短い糖鎖が多数分岐しているため、天然のグリコーゲンに比べ α -アミロースの分解を受けにくいことが知られている^{3,4)}。ESGの経口摂取の安全性は確認されており⁵⁾、マウスへの経口投与による抗腫瘍効果⁶⁾や、マクロファージへの免疫刺激活性等が報告されているが、現在のところドラッグデリバリーシステム等への利用を目的とした、生体材料としての応用例は報告されていない新規な多糖である。

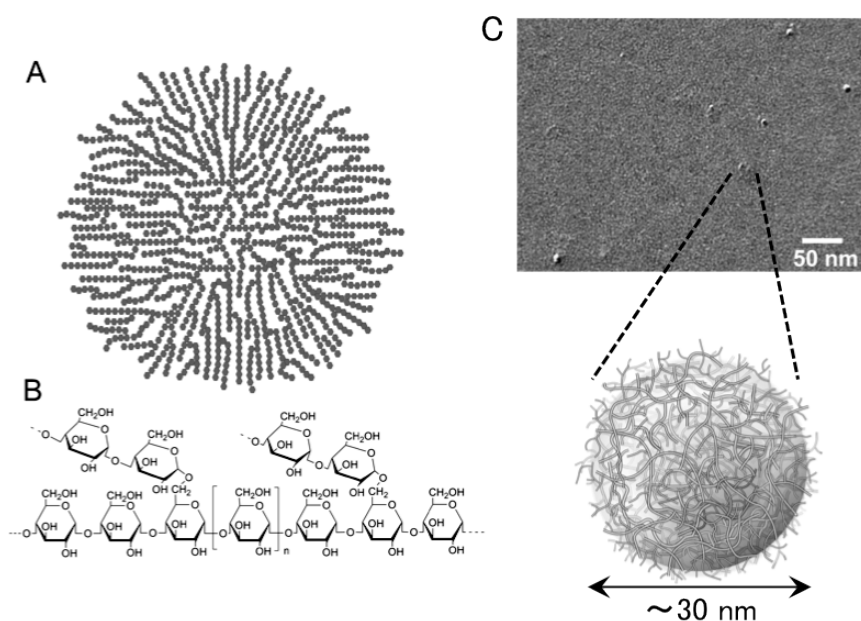


図1. 酵素合成グリコーゲン (ESG)
(A) ESGの模式図 (B) ESGの化学構造 (C) ESGのTEM像

我々は、両親媒性の ESG 多糖ナノボールの合成と、物理化学的性質の評価を行った。多糖は医療材料への応用が期待される材料の 1 つである。また、近年ドラッグデリバリーシステムのキャリアとしてナノゲルが注目されている。我々のグループでも、これまでに疎水化多糖が水中で自己組織的に会合し、数十 nm のヒドロゲル（ナノゲル）を形成することを見出し⁷⁾、タンパク質を保持する複合化能や、変性タンパク質を天然状態へ巻き戻し、熱変性に対して安定化させる人工分子シャペロン機能を有することを報告してきた⁸⁻¹¹⁾。これらのナノゲルの機能は、タンパク質を細胞内へ伝達させる際に非常に有効な機能であり、タンパク質デリバリーのキャリアへの応用も展開している¹²⁻¹⁵⁾。本研究では、両親媒性酵素合成グリコーゲンを用いたナノゲル医療工学のための新規ビルディングブロックの設計と、人工分子シャペロン機能およびタンパク質デリバリーキャリアとしての機能に焦点を当て、新たな多糖由来の生体材料の開発を行った¹⁶⁾。

2. 両親媒性酵素合成グリコーゲンの設計と特性評価

酵素合成グリコーゲン（ESG）に疎水性基としてコレステリル基を置換し、導入率の異なるコレステリル基置換酵素合成グリコーゲン（CHESG）を合成した。合成した CHESG の溶液特性として、動的光散乱（DLS）による流体力学半径の測定、サイズ排除クロマトグラフィー/多角度光散乱検出器（SEC-MALS）による分子量測定、ピレンを用いた蛍光プローブ法による疎水性基の会合数測定等の物理化学的評価、透過型電子顕微鏡（TEM）による形態観察を行った。

原料の酵素合成グリコーゲンは、 α -1,6 分岐率 8.8%、糖の平均鎖長 9.3、約 1400 の非還元末端を有する、分子量 2.2×10^6 、 $M_w/M_n = 1.41$ 、流体力学半径 13.5 ± 0.1 nm の多糖である（表 1）。分散性を示す多分散度（PDI）値は 0.100 であり、単分散である

表 1. 両親媒性酵素合成グリコーゲンの溶液特性

	CH group ^{*1,2} / ESG	R_H (nm)	PDI	M_w ($\times 10^6$)	M_w/M_n	N_{CHESG}	Φ_H (g/mL)	N_{ch} ^{*3}	N_{domain} ^{*4}
ESG	—	13.5 ± 0.1	0.100	2.2	1.41	—	0.370	—	—
CHESG80	80	16.1 ± 0.1	0.114	3.1	1.36	1.4	0.297	28.1 ± 1.5	4.3
CHESG120	120	16.5 ± 0.3	0.079	4.7	1.11	2.2	0.392	31.4 ± 1.6	8.1
CHESG140	140	18.1 ± 0.2	0.081	6.0	1.11	2.7	0.354	22.2 ± 1.2	15.9

^{*1} Cholesterol group

^{*2} Determines by ¹H-NMR (DMSO-d₆/D₂O=9/1, v/v)

^{*3} Aggregation number of cholesterol group

^{*4} Number of hydrophobic domain per CHESG nanogel

こと、TEM 観察により、球状構造を持っていることが確認された。この酵素合成グリコーゲンにコレステリル基を置換し、1 分子の ESG にコレステリル基を 80, 120, 140 導入した 3 種のコレステリル基置換酵素合成グリコーゲン (CHESG80, CHESG120, CHESG140) を合成した (表 1)。CHESG は流体力学半径 16.1-18.1 nm の単分散なナノ微粒子を形成した。分子量を測定したところ、分子量は 3.1×10^6 - 6.0×10^6 であり、ESG 分子が 1.4-2.7 個会合していることが分かった。TEM 観察からも数分子の CHESG 分子が会合している様子が観察された (図 2)。ピレンを用いた蛍光プローブ法により CHESG 粒子内の疎水性基の会合数測定したところ、1 つの粒子内に 20-30 個のコレステリル基が会合した疎水性ナノドメインを 4-16 個有していた。このコレステリル基の会合数は、過去に報告された疎水化多糖ナノゲルの結果(10 前後)に比べて大きい。多糖ナノボールは分子量が大きく、1 分子に導入されたコレステリル基の数が大きいため、大きな疎水性ナノドメインを形成したと考えられる。分子量から CHESG の平均糖鎖密度を算出すると、0.30-0.40 となり約 35% の糖鎖と、約 65% の水で構成されていることが分かった。この糖鎖密度も既報告の疎水化多糖ナノゲル (10-20%) に比べて非常に高く、酵素合成グリコーゲンの多分岐性の糖鎖構造により、糖鎖密度が高いことが示された。これらの結果から、CHESG は水中で疎水性相互作用により自己組織的に会合し、コレステリル基が物理的に会合した架橋点を持つクラスターナノゲルを形成することが明らかとなった。

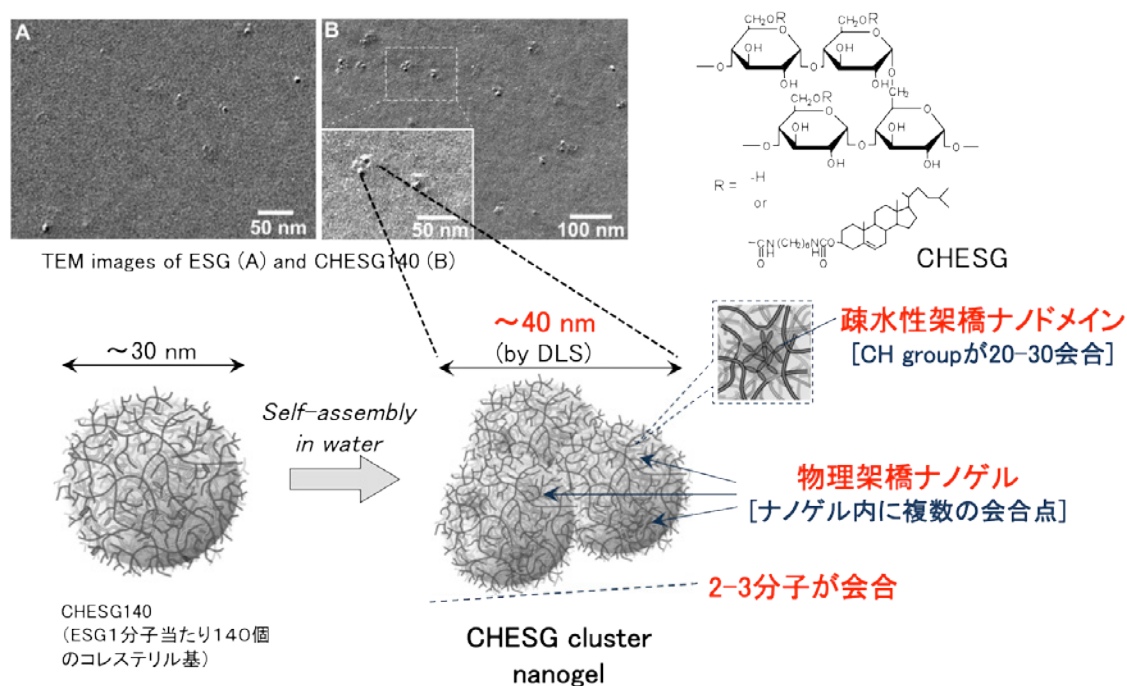


図 2. 両親媒性酵素合成グリコーゲンの自己組織化

また、CHESG 溶液にコレステリル基の包接機能を持つメチル-β-シクロデキストリン(M-β-CD)を添加すると、流体力学半径 13.4-14.2 nm に有意に減少した。この粒径は原料の ESG の粒径 (13.5 nm) とほぼ同じ大きさであり、CHESG-CD 複合体を形成することで、CHESG 同士の疎水性相互作用が失われ、会合が分離したものと考えられる。

3. 両親媒性酵素合成グリコーゲン的人工分子シャペロン機能

CHESG ナノゲルとタンパク質との相互作用について検討を行った。モデルタンパク質としてインスリン (Insulin)、ウシ血清アルブミン (BSA) を用い、これらのタンパク質と CHESG ナノゲルとの複合化能を蛍光相関分光法(FCS)やゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により評価した。複合化させたタンパク質の二次構造について、円偏光二色性 (c.d.) を用いて検討した。また、熱変性させたウシ炭酸脱水酵素 (CAB) の活性回復効果からタンパク質の熱安定化効果 (人工分子シャペロン機能) を検討した。この時、CHESG に変性 CAB を複合化させた後、シクロデキストリン (CD) を添加して複合化 CAB を放出させリフォールディングを促す Two-step システムと、予め CHESG にシクロデキストリン (CD) を反応させた CHESG-CD 複合体を用いる One-step システムの 2 つのシステムを検討した (図 3)。

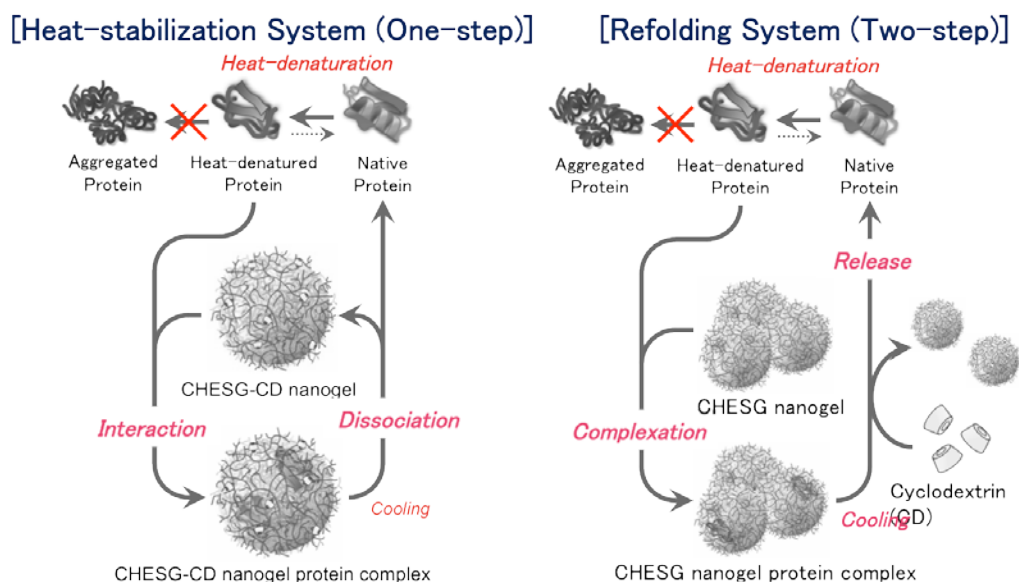


図 3. 両親媒性酵素合成グリコーゲン人工分子シャペロンシステムの模式図

CHESG ナノゲルとタンパク質との相互作用について検討したところ、CHESG は BSA と $2.5-5.1 \times 10^7$ という強い結合定数 (K) を示した。1 つの CHESG ナノゲルに対し、最大で約 4 個の BSA や約 18 個の Insulin が自発的に複合化し、安定な複合体を形成

した (図 4A)。この最大複合化量は、既報告の CHP ナノゲルの約 4 倍である。c.d. を用いて複合化したタンパク質の二次構造を測定すると、複合化された BSA は複合化していない BSA と全く同じ構造をとっていることが明らかとなった。一方、Insulin は、複合化により二次構造が大きく変化した (図 4B)。分子量の小さい Insulin (5.8 kDa) は CHESG の疎水性ナノドメイン内部まで入り、疎水性変性を受けたが、比較的分子量の大きい BSA (66 kDa) は、CHESG ナノゲル表面で相互作用することにより、大きな構造変化を起こさなかったと考えられる。

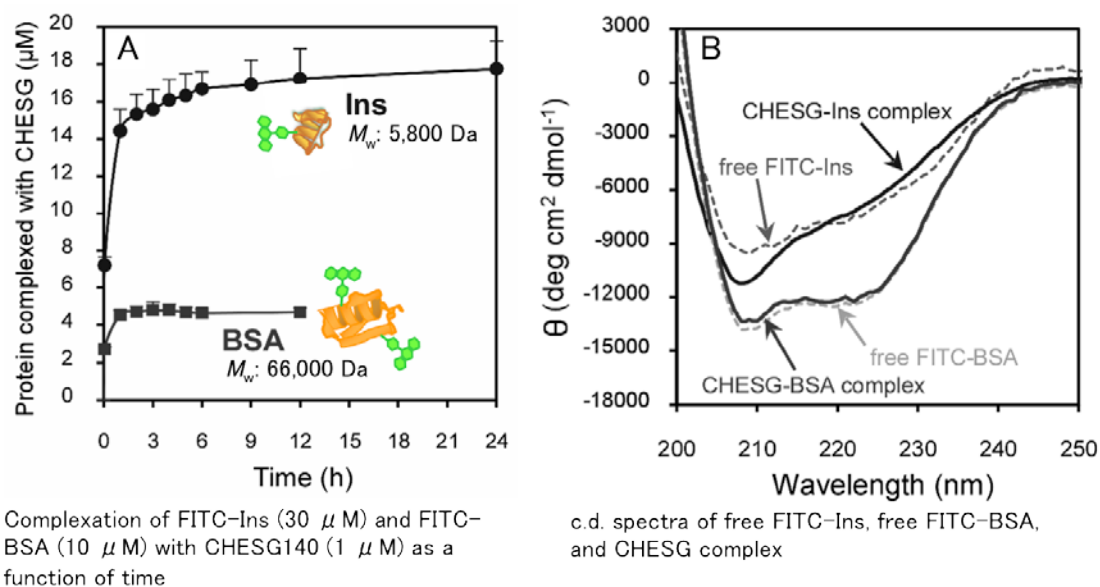


図 4. CHESG ナノゲルとタンパク質との相互作用
 (A) CHESG ナノゲルとインスリン、BSA との複合化量評価
 (B) 複合化タンパク質の二次構造

CHESG に CAB を加え、熱処理 (70°C, 10 min) すると、CAB は熱変性を起こし自発的に CHESG との複合体を形成した。この CHESG-CAB 複合体に、シクロデキストリン (CD) を添加すると、CHESG-CD 複合体の形成に伴い疎水性相互作用が失われ、複合化した CAB は放出された。この時、放出された CAB の酵素活性を測定すると、β-シクロデキストリン (β-CD) の添加で約 75%、メチル-β-シクロデキストリン (M-β-CD) の添加では 95% 以上活性を回復した (Two-step システム) (図 5 左)。また、予め CHESG-CD 複合体を形成させ、CHESG-CD 複合体との共存下で CAB を熱処理 (70°C, 10 min) したところ、M-β-CD との複合体ではほとんど活性が見られなかったが、β-CD との複合体で約 60% の CAB が活性を維持した (One-step システム) (図 5 右)。以上の結果より、CHESG はタンパク質のリフォールディングを促し、熱安定性を向上させる有効な分子シャペロン機能を有することが明らかとなった。CHESG-CD 複合体は、タンパク質に熱ストレスがかかった際に疎水性の部位が表出

し凝集を起こすのを抑制する疎水性バッファの役割を果たしている。疎水性が弱すぎると凝集抑制効果がなくなってしまうが、逆に疎水性が強すぎる場合はタンパク質との相互作用が強くなり、天然状態へのリフォールディングを阻害してしまう。このため、タンパク質の熱安定化効果には、親水性-疎水性のバランスを微妙に調節する必要がある。タンパク質の疎水性度は種類によって異なるため、シャペロンは様々なタンパク質の性質に合わせて調節する機能が求められる。CHESG-CD 複合体は、CDの種類や添加濃度によって親水性-疎水性のバランスを調節することが可能であるため、汎用的な人工分子シャペロンとしての利用が期待できる。

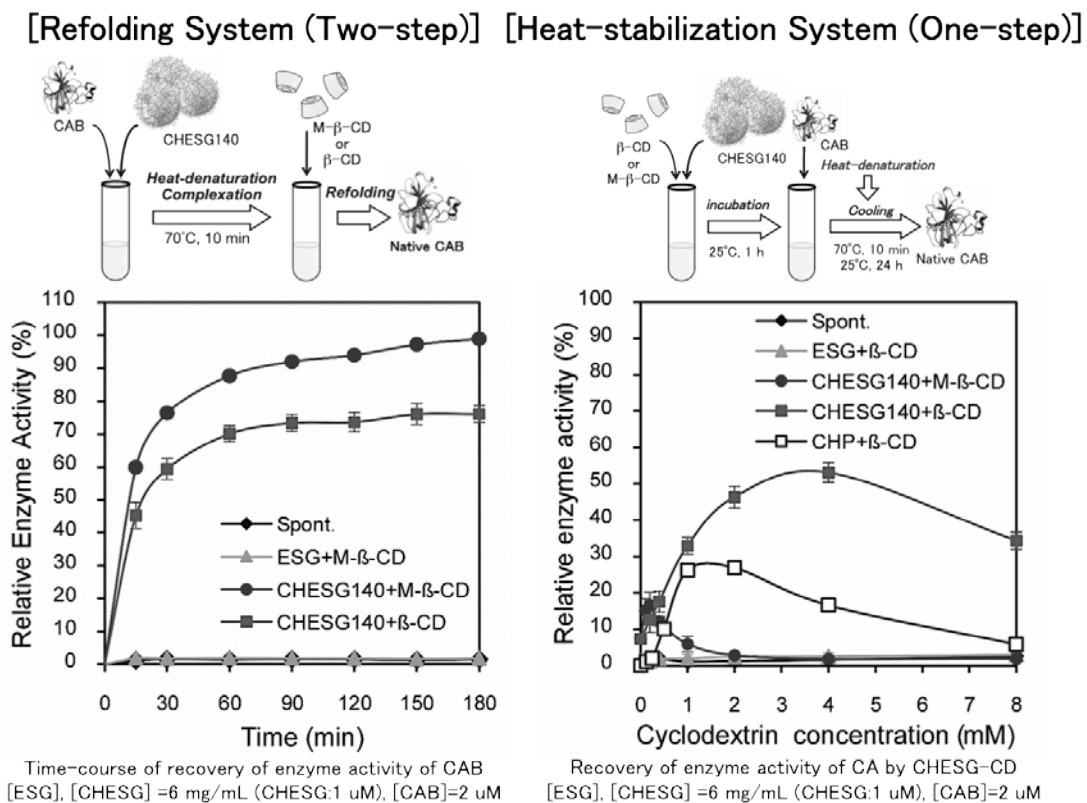


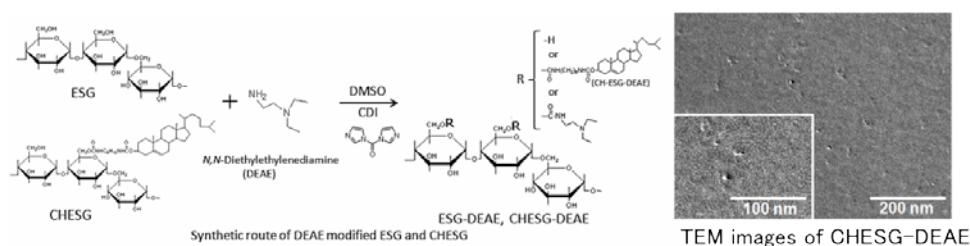
図 5. 両親媒性酵素合成グリコーゲン人工分子シャペロンシステムの機能評価

4. カチオン性両親媒性酵素合成グリコーゲンの設計とタンパク質キャリアへの応用

これまでに CHESG ナノゲルがタンパク質との複合化能および人工分子シャペロンとしての機能を持つことを報告してきた。この CHESG に、細胞との親和性の向上させるためにカチオン性基を導入したカチオン化 CHESG を設計、合成し、細胞へのタンパク質キャリアとしての機能を検討した。カチオン性基としてジエチルエチレンジアミン (DEAE) を修飾したカチオン化 CHESG を合成した。合成したカチオン化 CHESG について、BSA との複合化能を蛍光相関分光法 (FCS) により測定した。ま

た、複合化した BSA の構造を円偏光二色性 (c.d.) により評価した。次に、モデルタンパク質として蛍光標識 BSA を用い、フローサイトメトリーや共焦点レーザー顕微鏡により、カチオン化 CHESG によるヒト子宮頸部癌細胞 (HeLa 細胞) 内へのタンパク質キャリア機能を検討した。

ESG および CHESG にカチオン性基である DEAE を修飾した誘導体は PBS 中で正電荷を持つ単分散なナノ粒子 (直径約 30 nm) を形成した (図 6)。カチオン化



Solution Properties of Cationic ESG Derivatives

	CH group / ESG	modified DEAE / ESG	R_{H1} (nm)	PdI	ζ -potential*1 (mV)
ESG	—	—	13.5 ± 0.1	0.100	-0.9 ± 0.3
ESG-DEAE	—	2500	13.9 ± 0.1	0.115	$+8.0 \pm 0.8$
CHESG	140	—	18.1 ± 0.2	0.081	-0.9 ± 0.7
CHESG-DEAE	140	2400	15.4 ± 0.1	0.091	$+7.8 \pm 0.5$

*1 Measured in PBS (pH 7.4) solution

図 6. カチオン化 ESG 誘導体の合成

CHESG ナノゲルと BSA を混合すると、BSA が自発的に相互作用し、安定な複合体を形成した。また、FCS 測定より BSA との結合定数は、CHESG ナノゲル ($K=2.5(\pm 0.6) \times 10^7$) と比べてカチオン化 CHESG ナノゲルはさらに高い値 ($K=1.2(\pm 0.6) \times 10^9$) となった。これは、疎水性相互作用に加え、静電的相互作用によって結合したためだと考えられる。c.d.測定により複合化した BSA の二次構造を調べたところ、複合化していない BSA ほぼ変わらないことが明らかとなった (図 7 左)。さらに温度変化による立体構造の変化もほとんど見られず、熱変性が顕著に抑制されることがわかった (図 7 右)。これらの結果からカチオン化 CHESG ナノゲルはタンパク質を安定化し、その構造を維持したまま複合体を形成し得ることが明らかとなった。次に、ESG 誘導体を用いて BSA の HeLa 細胞内へ導入効率を測定したところ、カチオン化 CHESG ナノゲルを用いることにより細胞内への BSA の導入効率が著しく促進された。そのタンパク質導入効率は、市販のカチオン性リポソーム系タンパク質導入試薬 (BioPorter) よりも高く、共焦点レーザー顕微鏡による局在観察においては、全ての細胞内へタン

パク質が送達されていることが確認された。

これらの結果から、カチオン性 CHESG ナノゲルは、タンパク質と強く相互作用し、熱に対して安定な複合体を形成し、効率的に細胞内へデリバリーする有効な DDS キャリアとなり得ることが明らかとなった。

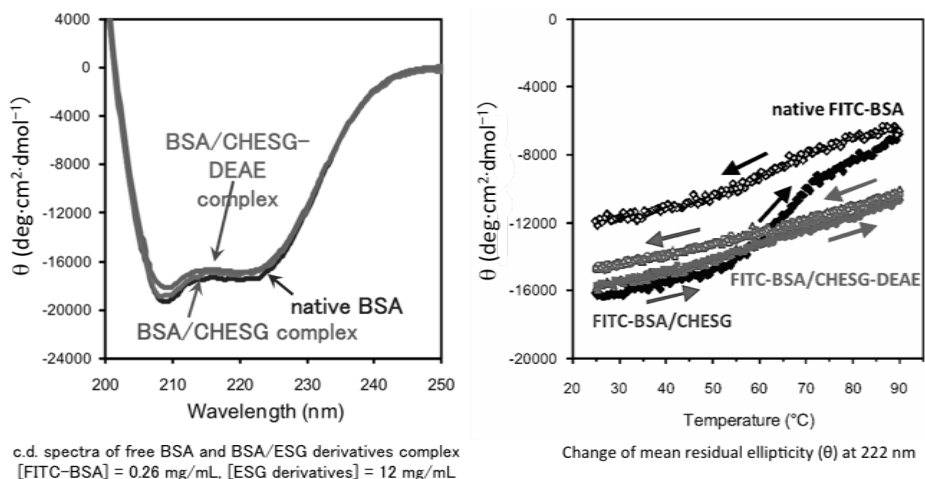


図 7. カチオン化 CHESG ナノゲルと複合化した BSA の二次構造評価

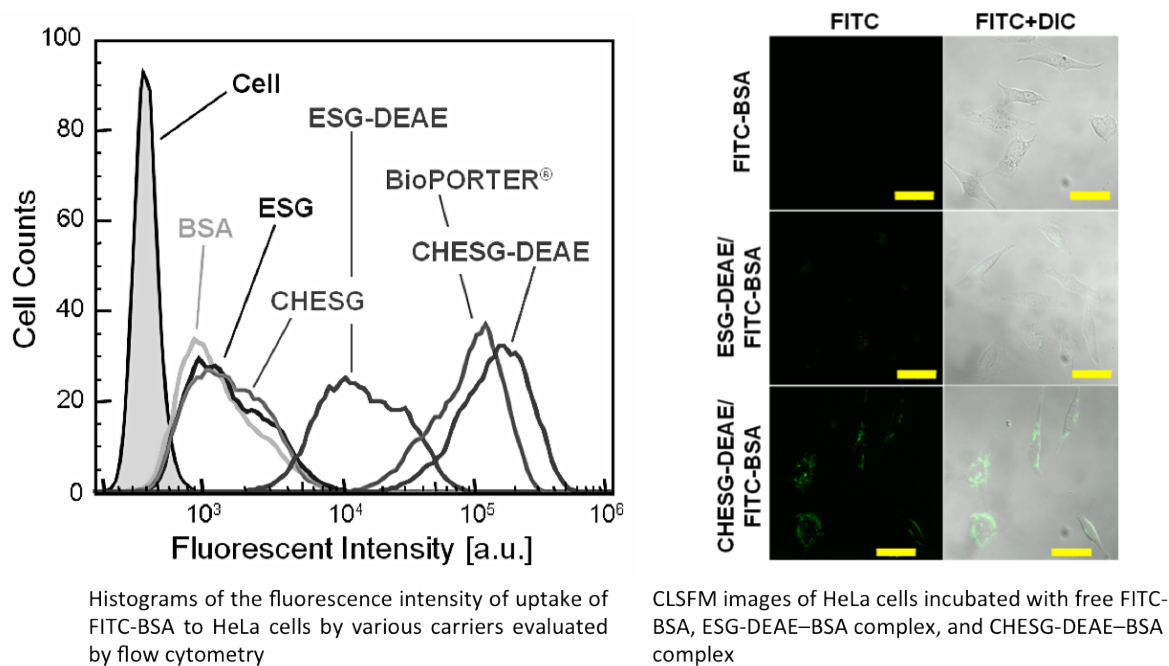


図 8. カチオン化 CHESG ナノゲルによるタンパク質の細胞内導入評価

5. おわりに

コレステリル基置換酵素合成グリコーゲン (CHESG) は、水中で自己組織的に会合し、直径約 35 nm のクラスターナノゲルを形成した。このナノゲルは多量のタンパク質と強く相互作用し、安定な複合体を形成する機能を有していた。CHESG-CD 複

合体は高い人工分子シャペロン機能を示した。これらの機能は、ナノゲル医療工学のビルディングブロックとしてタンパク質工学やタンパク質デリバリーシステムへの応用に非常に有用な機能であり、今後医療材料としての利用が期待される。

参考文献

1. H. Kajiura, R. Kakutani, T. Akiyama, H. Takata and T. Kuriki, *Biocatal. Biotransform.*, 2008, **26**, 133.
2. H. Kajiura, H. Takata, T. Akiyama, R. Kakutani, T. Furuyashiki, I. Kojima, T. Harui and T. Kuriki, *Biologia.*, 2011, **66**, 387.
3. H. Takata, H. Kajiura, T. Furuyashiki, R. Kakutani and T. Kuriki, *Carbohydr. Res.*, 2009, **344**, 654.
4. H. Kajiura, H. Takata, T. Kuriki and S. Kitamura, *Carbohydr. Res.*, 2010, **345**, 817.
5. S. Tafazoli, A. W. Wong, H. Kajiura, R. Kakutani, T. Furuyashiki, H. Takata and T. Kuriki, *Regul. Toxicol. Pharm.*, 2010, **57**, 210.
6. K. Ryoyama, Y. Kidachi, H. Yamaguchi, H. Kajiura and H. Takata, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2004, **68**, 2332.
7. K. Akiyoshi, S. Deguchi, N. Moriguchi, S. Yamaguchi and J. Sunamoto, *Macromolecules*, 1993, **26**, 3062.
8. T. Nishikawa, K. Akiyoshi and J. Sunamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 6110.
9. K. Akiyoshi, S. Kobayashi, S. Shichibe, D. Mix, M. Baudys, S. W. Kim and J. Sunamoto, *J. Control. Release*, 1998, **54**, 313.
10. K. Akiyoshi, Y. Sasaki and J. Sunamoto, *Bioconjugate Chem.*, 1999, **10**, 321.
11. Y. Nomura, M. Ikeda, N. Yamaguchi, Y. Aoyama and K. Akiyoshi, *FEBS Lett.*, 2003, **553**, 271.
12. H. Ayame, N. Morimoto and K. Akiyoshi, *Bioconjugate Chem.*, 2008, **19**, 882.
13. K. Tsuji, T. Hamada, A. Uenaka, H. Wada, E. Sato, M. Isobe, K. Asagoe, O. Yamasaki, H. Shiku, G. Ritter, R. Murphy, E. W. Hoffman, L. J. Old, E. Nakayama and E. Iwatsuki, *Cancer Immunol. Immunother.*, 2008, **57**, 1429.
14. T. Nochi, Y. Yuki, H. Takahashi, S. Sawada, M. Mejima, T. Kohda, N. Harada, H. G. Kong, A. Sato, N. Kataoka, D. Tokuhara, S. Kurokawa, Y. Takahashi, H. Tsukada, S. Kozaki, K. Akiyoshi and H. Kiyono, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 572.
15. A. Shimoda, S. Sawada and K. Akiyoshi, *Macromol. Biosci.*, 2011, **11**, 882.
16. H. Takahashi, S. Sawada and K. Akiyoshi, *ACS nano*, 2011, **5**, 337.

ポリアセチレン系高分子のガス透過性と局所運動

金谷利治^a・井上倫太郎^a・西田幸次^a・増田俊夫^b・山室修^c

Toshiji Kanaya, Rintaro Inoue, Koji Nishida, Toshio Masuda, Osamu Yamamuro

^a京都大学化学研究所、^b福井工業大学、^c東大物性研究所

1. はじめに

かさ高い置換基を有するポリアセチレンは合成高分子のなかで極めて高いガス透過性を示す事が知られている¹。例えば poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] [poly(TMSP)] (Chart 1 (a) 参照) は現存する高分子の中で一番高いガス透過性を示すと知られている poly(dimethylsiloxane) [PDMS] と比較して更に一桁程度も高いガス透過性を示す²。他にも poly[1-phenyl-2-(*p*-trimethyl)phenylacetylene] (PTMSDPA)³ (Chart 1 (b) 参照) や 1, 1, 3, 3-tetramethylindan を含む系 (Chart 1 (c), (d) 参照) なども極めて高いガス透過性を有することが報告されている⁴。これらの極めて高いガス透過を示すポリアセチレンは剛直な主鎖を持つ、かさ高い球形の置換基を有する、200°C以上の高いガラス転移温度 (T_g) を有する、溶媒キャスト法により比較的容易に成膜できるなどの幾つかの共通項が見られる。

一般的にゴム状態の高分子のガス透過は気体の溶解度と拡散定数の積により記述出来ることが知られているが、ガラス状態の高分子のガス透過はヘンリー則に従う溶解とラングミュア型の吸着の二つの機構に従うことが経験的に知られている。特に高いガス透過性を示すポリアセチレンは分子レベルでの空隙或いは過剰な自由体積の存在のため見かけ上低い密度を有し、結果として高いガス透過を示すとこれまで考えられてきた。しかしながら、ガラス状態の置換ポリアセチレンにおいても近似的にガス透過率は気体の溶解度と拡散定数の積により記述できるため必ずしもガス透過率は分子レベルでの空隙にのみ支配される訳ではなく、マトリックスとなる高分子自身の局所的な運動によっても大きな影響を受けることが予想される。そこで、我々は局所的な運動がガス透過に与える影響を調べるために幾つかの置換ポリアセチレンに対して準弾性中性子散乱 (QENS) 測定を行った^{5,6}。その結果、置換ポリアセチレンの局所運動とガス透過の間に正の相関が観測され、置換ポリアセチレンの運動性がガラス状態におけるガス透過の支配因子の一つであることが示唆された。

最近、我々は Chart 2 に示すように poly(1-chloro-2-phenylacetylenes) (PCPA) を

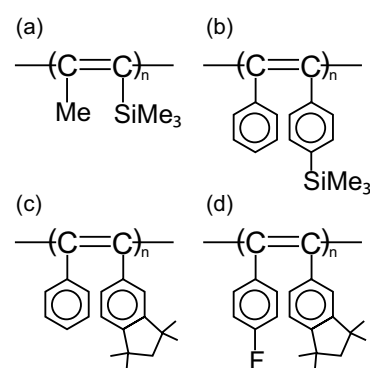


Chart 1 (a) Poly(TMSP), (b) PTMSDPA, (c) 1,1,3,3-Tetramethylindan と phenyl 基を有するポリアセチレン, (d) 1,1,3,3-Tetramethylindan と *p*-Fluorophenyl 基を有するポリアセチレンの化学構造式。

合成した⁷。PCPA 自身は置換ポリアセチレンにしては低いガス透過性しか示さないが、様々な有機溶媒に対して溶解性が高いためより簡便に成膜できるメリットを有する。そこで、PCPA のガス透過性を向上させるため PCPA のパラ位に様々な置換基を導入した PCPA 誘導体を作成し PCPA 誘導体とガス透過性の相関を調べたところ、全ての PCPA 誘導体は PCPA よりも高いガス透過性を示した⁸。また、興味深いことに部分自由体積 (FFV) とガス透過率の間には正の相関は観測されず、特に $\text{Si}(n\text{-Pr})_3$ や SiEt_3 基を有する PCPA 誘導体は非常に低い FFV 値しか有さないにも関わらず PCPA と比較して一桁程度も高いガス透過率を示すことが明らかとなった。この結果は PCPA 誘導体のガス透過は必ずしも FFV によってのみ支配されるわけではなく、パラ位の置換基の局所運動によっても支配される可能性を示唆している。そこで、本研究では PCPA 誘導体の局所運動を QENS により調べガス透過性との関係を調べた。

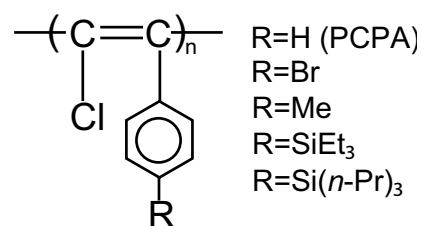


Chart 2 PCPA 誘導体の化学構造式。

2. 実験

2.1 PCPA 誘導体

本研究で使用した PCPA 誘導体の化学構造式は Chart 2 に示してある。なお、モノマー及び高分子合成の詳細は既報の論文を参照されたい⁸。溶媒キャスト法により膜厚約 100 μm の膜を作成した。全ての PCPA 誘導体の T_g は化学分解により正確に決定できなかったが、室温よりも遙かに高い値を有する。

2.2 PCPA 誘導体の部分自由体積

使用した PCPA 誘導体の FFV は以下の式を利用して算出した。

$$\text{FFV} = \frac{v_{sp} - v_0}{v_{sp}} \approx \frac{v_{sp} - 1.3v_w}{v_{sp}} \quad (1)$$

v_{sp} , v_0 , v_w はそれぞれ比容、占有体積、高分子のファンデルワールス体積である。

2.3 PCPA 誘導体膜のガス透過率及び拡散定数

ガス透過係数は Fick の法則が成立する条件下での定常状態における圧力—時間曲線の傾きから算出した。また、拡散定数 (D) は以下の式を使って求めた。

$$D = \frac{d^2}{6\theta} \quad (2)$$

d は膜厚、 θ はタイムラグである。

2.4 QENS 測定

QENS 測定は東海村にある原子力研究開発機構の研究用原子炉 JRR-3 の冷中性子導管 C-3-1-1 に設置されている飛行時間型の分光器である AGNES⁹を用いて行った。入射中性子の波長及びエネルギー分解能はそれぞれ 4.22 Å, 0.12 meV であった。全ての測定は室温で行ったため、PCPA 誘導体はガラス状態であった。また、水素原子からの非干渉性散乱が他の原子の干渉性或いは非干渉性散乱と比較して遙かに大きいため、観測された部分微分散乱断面積は非干渉性散乱により支配されている。

3. 結果及び考察

5つの PCPA 誘導体から観測された動的散乱則 ($S(Q, \omega)$) を図 1 に示す。十分な統計精度を得るため九つの異なる Q から得られたスペクトルを足し合わせ、更に各々のスペクトルは弾性散乱強度のピーク強度で規格化を行った。上述したように全ての PCPA 誘導体は室温ではガラス状態であるにも関わらず、観測された $S(Q, \omega)$ からは準弾性散乱が観測された。このことはガラス状態であっても PCPA 誘導体のある部位が確率論的に動いていることを示している。より詳細に得られた $S(Q, \omega)$ の結果を調べるために弾性散乱強度 ($I_{el}(Q)$) の Q 依存性を図 2 にプロットし、平均二乗変位 ($\langle u^2 \rangle$) をガウス近似 ($I_{el}(Q) = \exp[-\langle u^2 \rangle Q^2]$) のもとで評価した。評価された $\langle u^2 \rangle$ の値はそれぞれ 0.158 Å² (R = H), 0.158 Å² (R = Br), 0.196 Å² (R = Me), 0.220 Å² (R = SiEt₃), 0.235 Å² (R = Si(*n*-Pr)₃) であった。パラ位の置換基がかさ高くなるにつれ $\langle u^2 \rangle$ の値が大きくなる傾向が見られた、つまり PCPA 誘導体の局所運動はパラ位の置換基により大きく影響を受けていることを示している。

FFV と二酸化炭素及びメタンのガス透過係数 (P_{CO_2} , P_{CH_4}) との関係性を調べるために図 3 (a) に FFV に対して P_{CO_2} , P_{CH_4} をプロットしたが "はじめに" で記したように

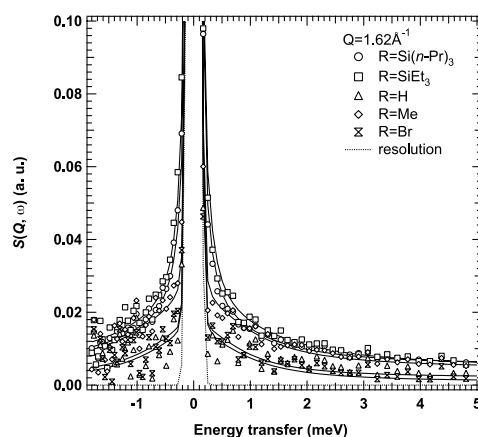


図 1 ガラス状態の PCPA 誘導体から観測された $S(Q, \omega)$ 。

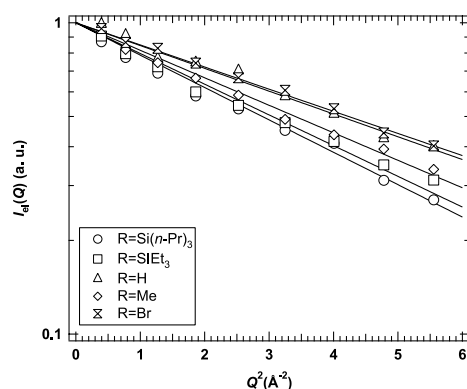


図 2 五つの PCPA 誘導体から得られた弾性散乱強度の Q^2 依存性及びガウス近似による fit の結果。

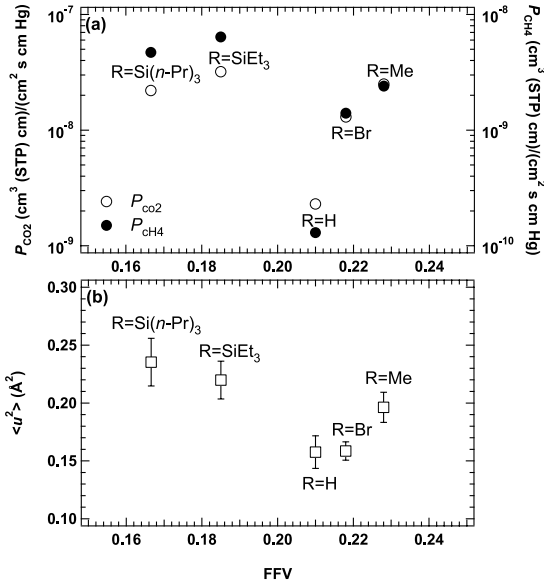


図3 (a) FFV と P_{CO_2} 及び P_{CH_4} との関係。(b) FFV と $\langle u^2 \rangle$ との関係。

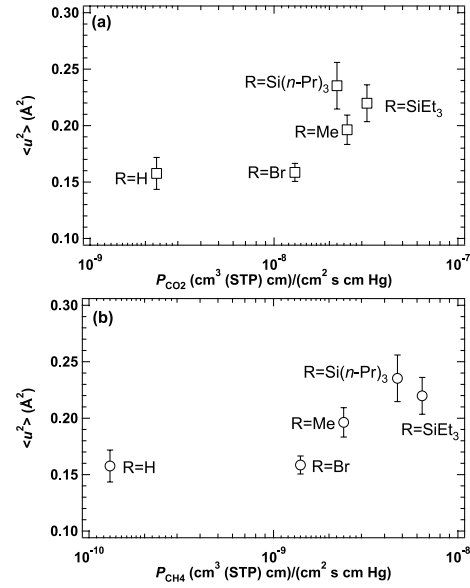


図4 (a) $\langle u^2 \rangle$ と P_{CO_2} との関係。(b) $\langle u^2 \rangle$ と P_{CH_4} との関係。

明確な相関は観測されなかった。次に FFV と QENS より見積もられた $\langle u^2 \rangle$ との相関を調べたがやはり明確な相関は観測されず寧ろ負の相関すら観測された (図 3 (b))。ことから FFV は PCPA 誘導体の局所運動と全く相関していないことを示している。興味深いことに P_{CO_2} , P_{CH_4} の FFV 依存性と $\langle u^2 \rangle$ の FFV 依存性を比較するとガス透過係数と $\langle u^2 \rangle$ の間によく似た傾向が見られた。そこで、図 4 に P_{CO_2} , P_{CH_4} と $\langle u^2 \rangle$ の関係をプロットしたところ若干のデータ点の荒れがみえたものの正の相関が観測された。この正の相関はまさしく QENS により観測された局所運動が PCPA 誘導体のガス透過のイベントに対して影響を及ぼしていることを示しており、同様の傾向は過去に調べられた置換ポリアセチレンに対しても報告されている^{5,6}。

より詳細にガス透過と局所運動との相関を調べるために観測された $S(Q, \omega)$ のプロファイルに対して curve fit を行った。以前に我々は置換ポリアセチレンに対して観測された $S(Q, \omega)$ は単一のローレンツ関数では表現できずに二つのローレンツ関数の足し合わせにより表現できると報告している⁵。そこで、本研究においても以下のモデル関数を用いて観測された $S(Q, \omega)$ のプロファイルの表現を試みた。

$$S(Q, \omega) = [1 - A_n(Q) - A_b(Q)]\delta(\omega) + A_n(Q)L(\Gamma_n, Q, \omega) + A_b(Q)L(\Gamma_b, Q, \omega) + B_{in}(Q) \quad (3)$$

$$L(\Gamma_i, Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^2 + \omega^2} \quad (4)$$

ここで $\delta(\omega)$ は装置のエネルギー分解能内における分子の動かない部分を表現する δ 関

数を表し、 L_i 及び A_i ($i=n, b$ はそれぞれ narrow component, broad component を表す。)はそれぞれローレンツ関数、 $S(Q, \omega)$ におけるそれぞれの緩和成分の割合を表す。また、ローレンツ関数の半値半幅である Γ_n 及び Γ_b はそれぞれローレンツ関数の narrow component (遅い成分) 及び broad component (速い成分) に対応し、 $B_{in}(Q)$ は非弾性散乱に由来する background を表す。R = Si(*n*-Pr)₃ 及び SiEt₃を置換基として持つ PCPA 誘導体に対して上記のモデル関数を用いて fit した結果を図 5(a) 及び (b) に対してプロットしたが、いずれの PCPA 誘導体に対しても系統的なずれは観測されなかったことから今回用いたモデル関数が観測された $S(Q, \omega)$ を表現するのに適切であったことを示している。

curve fit の結果より二つの緩和成分が存在することが明らかになったので両成分から得られた Γ 及び A の値を用いてガス透過と局所運動との関係を調べた。 P_{CO_2} , P_{CH_4} と速い成分及び遅い成分から得られた Γ との相関を図 6 (a), (b) にそれぞれプロットした。 P_{CO_2} , P_{CH_4} ともに Γ_b 依存性は観測されなかったが、 Γ_n に対しては正の相関が観測された。この結果より遅い運動成分がガス透過に対して影響を及ぼしていることが分かる。次に図 7に P_{CO_2} , P_{CH_4} と A の関係をプロットしたが遅い成分、速い成分ともにガス透過と明確な相関は観測されなかった。金谷らは A 及び緩和速度がともにガス透過に対して寄与するとの仮定の下で A と Γ との積により定義される local flux (F) を用いてガス透過と局所運動との関係を調べた⁵。そこで、我々も同様に P_{CO_2} ,

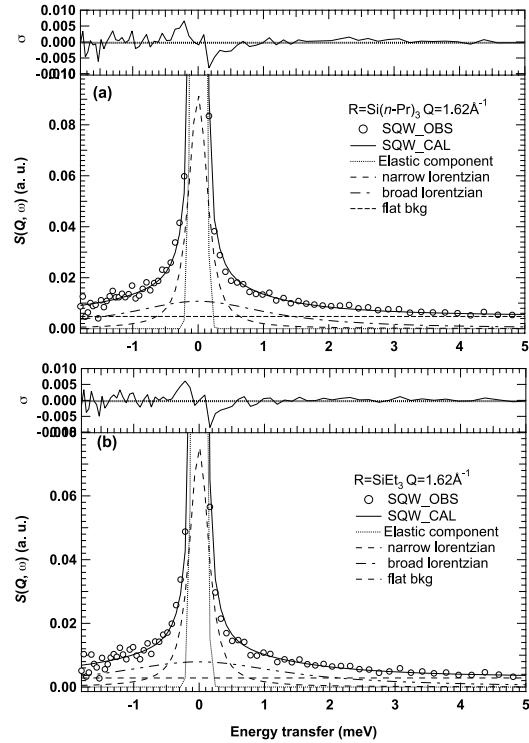


図 5 (a) p -Si(*n*-Pr)₃を有する PCPA 誘導体から得られた $S(Q, \omega)$ への eq. (3) を用いた fit の結果。(b) p -SiEt₃を有する PCPA 誘導体から得られた $S(Q, \omega)$ への eq. (3) を用いた fit の結果。

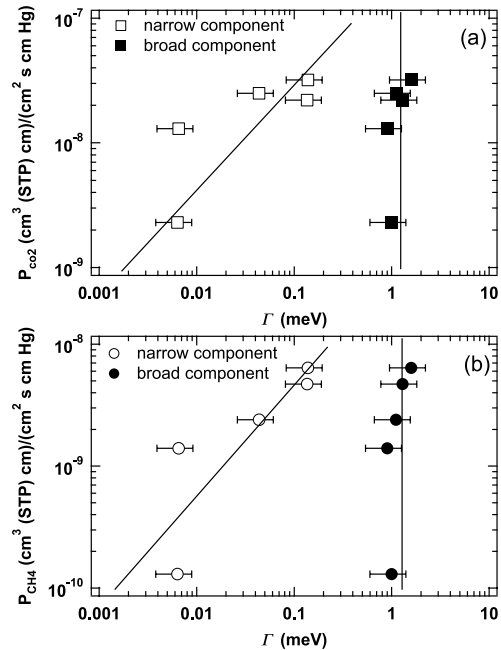


図 6 (a) P_{CO_2} と Γ との相関。(b) P_{CH_4} と Γ との相関。

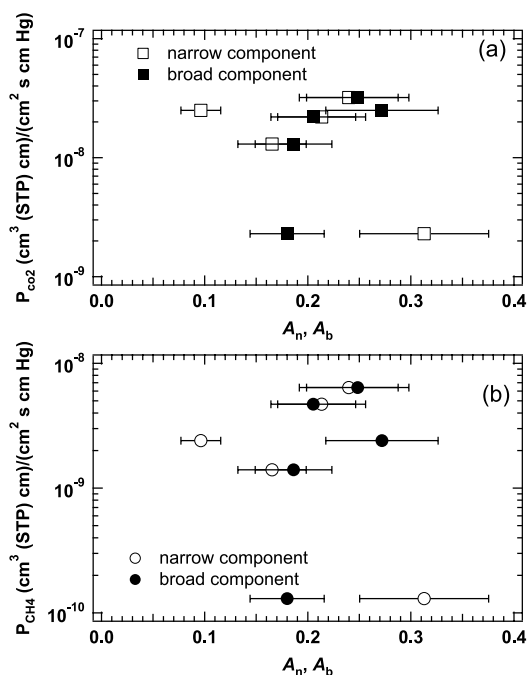


図 7 (a) P_{CO_2} と A_n, A_b との相関。(b) P_{CH_4} と A_n, A_b との相関。

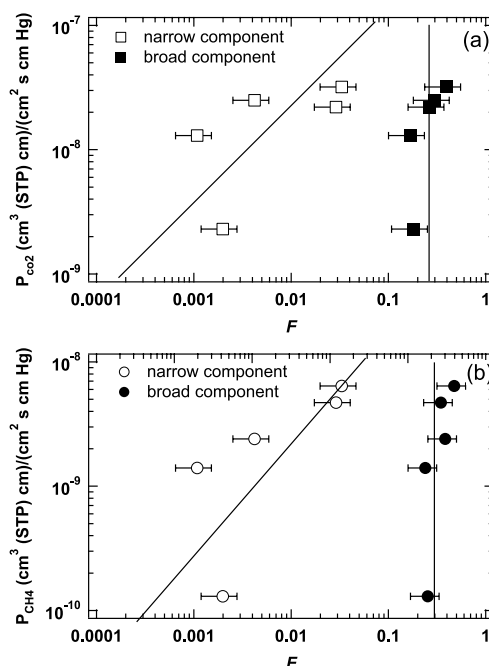


図 8 (a) P_{CO_2} と A_n, A_b との相関。(b) P_{CH_4} と A_n, A_b との相関。

P_{CH_4} と F との関係を図 8 にプロットした。 F と P_{CO_2}, P_{CH_4} との関係は Γ と P_{CO_2}, P_{CH_4} との関係と非常によく似ていた。この結果は緩和速度が F に対して leading term であり、一方 A は PCPA 誘導体の F に対してほとんど影響を及ぼしていないことを示している。そこで、以降では主にガス透過と Γ との相関に注目して議論を行う。図 6 のデータをより詳しく見ると幾つかの点は明らかに線形関係から外れているのが見られ、ガス透過係数は局所運動のみにより支配されるわけでは無く他の支配因子例えば化学的な親和性、分子構造或いは自由体積などにより影響を受けていることを如実に表している。そこで、我々は近似的にガラス状態の高分子に対しても P は S と D との積により表現できると仮定して P を動的な成分とそれ以外の成分に分離した。図 9 に S 及び D と Γ_n との相関をプロットした。 S と Γ_n との間には明確な相関は観測されなかったが、その一方で D と Γ_n との間に線形の関係が確認されとことから QENS によりプローブされた局所運動は直接気体の拡散定数に相関していることを示している。つまり、今回の研究から局所運動は気体の拡散定数を通じてガス透過係数に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

PCPA 誘導体の局所運動と気体の拡散定数との相関をより詳細に調べるために random gate model が金谷らにより提唱された⁵。そこで、実際にこのモデルが PCPA 誘導体に対しても適用できるか否かを調べた。random gate model に従うと巨視的な拡散定数は以下の式により表現できる¹⁰。

$$D = \frac{\frac{1}{6}(\langle l^2 \rangle + 6 \langle r^2 \rangle)}{\tau_0 + \tau_1} \quad (5)$$

ここで $\langle l^2 \rangle$, $\langle r^2 \rangle$, τ_0 , τ_1 はそれぞれ空隙中でのランダム運動の平均二乗変位、空隙から逃れる運動の平均二乗変位、空隙中での滞在時間、ある空隙から別の空隙への移動時間に対応する。もし気体分子が QENS によりプローブされた遅い運動の時間スケール程度の周波数で空隙から逃れたと仮定すれば、空隙中での滞在時間 (τ_0) は少なくとも 0.10 meV 即ち 40 ps 程度となる。移動時間 (τ_1) は $\tau_1 = \langle r^2 \rangle^{0.5} / v$ (v は気体分子の速度) により見積もることができ、例えば $\langle r^2 \rangle^{0.5}$ に対して 10 Å を仮定すると τ_1 は 2.5 ps 程度に見積もられる。これらの見積もりに基づくと τ_0 は τ_1 よりも遙かに大きくほとんどのガス分子は空隙中に滞在していることを示している。そのため、式 (5) は近似的に式 (6) となる。

$$D = \frac{\langle l^2 \rangle}{6\tau_0} \quad (6)$$

また、もし $\tau_0 \sim \tau_n / \alpha$ が成立すると仮定すると最終的に以下のような式が得られる。

$$D = \alpha \frac{\langle l^2 \rangle}{6\tau_n} = \alpha \frac{\langle l^2 \rangle}{6} \Gamma_n \quad (7)$$

ここで α は定数である。式(7)は正に D と Γ_n との間の線形関係を示しているものであり、確かに図 9 c, d に線形関係が観測された。このように random gate model は PCPA 誘導体のガス透過に対しても成立することが明らかとなった。

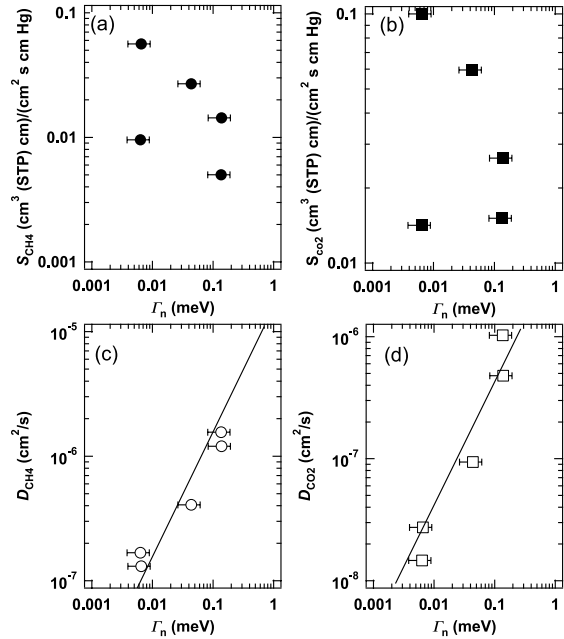


図 9 (a) S_{CH_4} と Γ_n との相関。(b) S_{CO_2} と Γ_n との相関。(c) D_{CH_4} と Γ_n との相関。(d) D_{CO_2} と Γ_n との相関。

最後に PCPA 誘導体に対して観測されたダイナミクスの物理的な起源に関して議論を行いたいが、理解を深めるために過去にアモルファス高分子に対して報告された例を適宜引用する¹¹⁻¹⁶。高分子を含めた非晶性物質に普遍的にボソンピークと呼ばれる低エネルギー励起が T_g より遙かに低温で観測された。一般的にボソンピークの強度は Bose-Einstein 占有因子に従って温度の上昇に伴い増加する。しかしながら、更に温度が上昇すると速い過程と呼ばれる非調和的な運動が T_g 以下で発現する事が知られている。一般的にポリブタジエン (PB)¹² 或いはポリクロロプレン (PCP)¹³ のような側鎖が無い或いはかさ高くない側鎖しか有さない場合には T_g よりも 20~50 K 低温で発現する事が知られているが、かさ高い側鎖を有する場合には T_g よりも遙かに低温で発現することが知られている^{14,15}。例えば、ポリスチレン (PS) の場合には T_g よりも 170K 低い 200K 付近で速い過程が発現し、その理由として側鎖の内部自由度に起因すると考えられている。一方、PCPA 誘導体に関しては準弾性散乱のみしか観測できずに T_g よりも遙かに低温である室温であってもボソンピークは観測できなかった。この結果は、PCPA 誘導体の側鎖が T_g よりも遙かに低温であっても側鎖の内部自由度が極めて高いことを示している。また、 Γ_b の値は PS に報告された速い過程の半値半幅の値とほぼ等しいことから PCPA 誘導に観測された速い運動或いは broad component は速い過程に由来すると考えられる。それでは、遅い過程はどうであろうか?これまでこれほど遅い時間スケールの運動は PS や PB のような比較的単純な高分子の場合には T_g 以上でのみしか観測されておらず更に PS, PB に関しては主鎖の conformation 転移に関連した運動と考えられている¹⁶。しかしながら、PCPA 誘導体に関しては主鎖が二重結合であるため T_g 以下で conformation 転移が起きるとは到底考えられない。PCPA 誘導体の置換基の内部自由度が T_g 以下の温度でガス透過に関連した運動の発現を可能とし、結果としてガラス状態の高分子中における気体分子の拡散を引き起こしたと予想される。即ち、数十 ps 程度の時間スケールの遅い運動がガラス状態のガス透過に対して必要不可欠であると言える。

4. 参考文献

- (1) (a) Masuda, T.; Sanda, F.; Shiotsuki, M. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Crabtree, R., Mingos, M., Eds.; Elsevier: Oxford, UK, 2007; Vol. 11, Chapter 16, pp 557-593. (b) Masuda, T.; nagai, K. In *Materials Science of Membranes*; Yampolskii, Yu., Pinnau, I., Freeman, B. D., Eds.; Wiley: Chichester, UK, 2006; Chapter 8.
- (2) (a) Masuda, T.; Isobe, E.; Higashimura, T.; Takada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7473-7474. (b) Masuda, T.; Isobe, E.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1985**, *18*, 841-845.
- (3) (a) Tsuchihara, K.; Masuda, T.; Higashimura, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8548-8549. (b) Tsuchihara, K.; Masuda, T.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1992**,

25, 5816-5820.

- (4) (a) Hu. Y.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. *Chem. Commun.* **2007**, 4269-4270. (b) Hu. Y.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Freeman, B. D.; Masuda, T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8525-8532.
- (5) Kanaya, T.; Tsukushi, I.; Kaji, K.; Sakaguchi, T.; Kwak, G.; Masuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5559-5564.
- (6) Kanaya, T.; Teraguchi, M.; Maduda, T.; Kaji, K. *Polymer* **1999**, *40*, 7157-7161.
- (7) Masuda, T.; Iguchi, Y.; Tang, B.-Z.; Higashimura, T. *Polymer* **1988**, *29*, 2041-2049.
- (8) Taniguchi, Y.; Sakaguchi, T.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T.; *Macromolecules* **2006**, *39*, 243-248.
- (9) Yamamuro, O.; Inamura, Y.; Kawamura, Y.; Watanabe, S.; Asami, T.; Yoshizawa, H. *Annual Report of Neutron Science Laboratory*, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 2005; Vol. *12*, pp 12-13.
- (10) Sungwi, K. S.; Sjolander, A. *Phys. Rev.* **1960**, *119*, 863-871.
- (11) Kanaya, T.; Kaji, K. *Adv. Polym. Sci.* **2001**, *154*, 87-141.
- (12) Kanaya, T.; Kawaguchi, T.; Kaji, K. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8262-8270.
- (13) Kanaya, T.; Kawaguchi, T.; Kaji, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4342-4349.
- (14) Buchenau, U.; Schönfeld, C.; Richter, D.; Kanaya, T.; Kaji, K.; Wehrmann, R. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2344-2347.
- (15) Kanaya, T.; Kawaguchi, T.; Kaji, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 3841-3850.
- (16) Kanaya, T.; Kawaguchi, T.; Kaji, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1672-1678.

セルロースナノファイバーを基材とした 高性能トライボマテリアルの創製

辻井 敬亘、前田 圭史、野村 晃敬、榊原 圭太、大野 工司

Yoshinobu Tsujii, Keishi Maeda, Akihiro Nomura, Keita Sakakibara, Kohji Ohno

京都大学 化学研究所

1. 緒言

材料表面の摩擦、摩耗、潤滑性を高度に制御した材料（トライボマテリアル）は、製品寿命や燃費の向上に繋がるなど、省エネルギー・低環境負荷を担う次世代材料として注目を集めている。特に潤滑特性は重要な制御因子であるが、実際上必要とされる力学特性（高強度）との両立は必ずしも容易でない。一方、生体関節においては、荷重や速度が大きく変動する過酷な条件下においても、高潤滑・高強度・生体適合性が達成されている¹⁾。これは、ボトルブラシ状会合体（プロテオグリカン集合体）が有する解離基の静電相互作用により高潤滑性を、骨格を成すコラーゲンファイバーがフィラー効果として強度を担っているためである（機能分担：図1参照）。

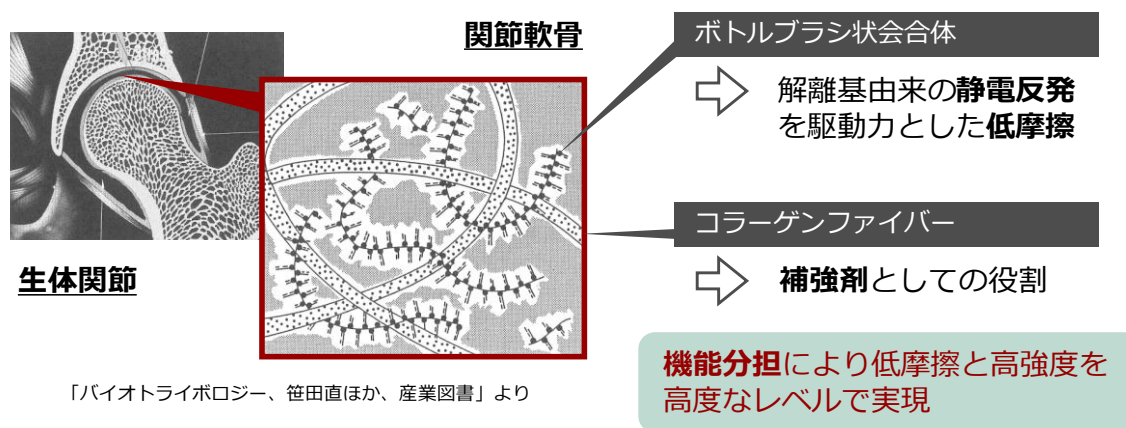


Figure 1 Illustrated hierarchical structure of articular cartilage and its function arrangement.

本研究では、これに倣う材料設計に加えて、静電相互作用に代わる機構として、非極性溶媒中や高塩濃度など静電相互作用が遮蔽される条件でも潤滑性を維持できる「濃厚ポリマーブラシ効果」を取り入れ、生体系を上回るような潤滑特性を有する新規ソフトマテリアルの創製を目指した。当研究室ではこれまでに、表面開始リビングラジカル重合法により、鎖長の揃ったポリマー鎖を各種材料表面に極めて高い密度でグラフトした濃厚ポリマーブラシ（CPB）の合成に成功し、高弾性、極低摩擦特性、明確なサイズ排除特性などの独自で優れた物性を明らかにしている³⁾。加えて最近、

線形ポリマーをグラフト基材としたボトルブラシ（多分岐ポリマー）についても、側鎖密度と側鎖長の制御により濃厚ポリマーブラシと同等の低摩擦特性を発現しうることを明らかにした。これらの結果を踏まえ、高潤滑性を発現する濃厚ポリマーブラシ³⁻⁵⁾と強度に優れるセルロースナノファイバー（CNF）の複合化、具体的には、**図 2**に示すように、（1）ボトルブラシ／CNF 複合化と（2）CNF 不織布への濃厚ポリマーブラシ付与により、高性能トライボマテリアルの創製を企図した。

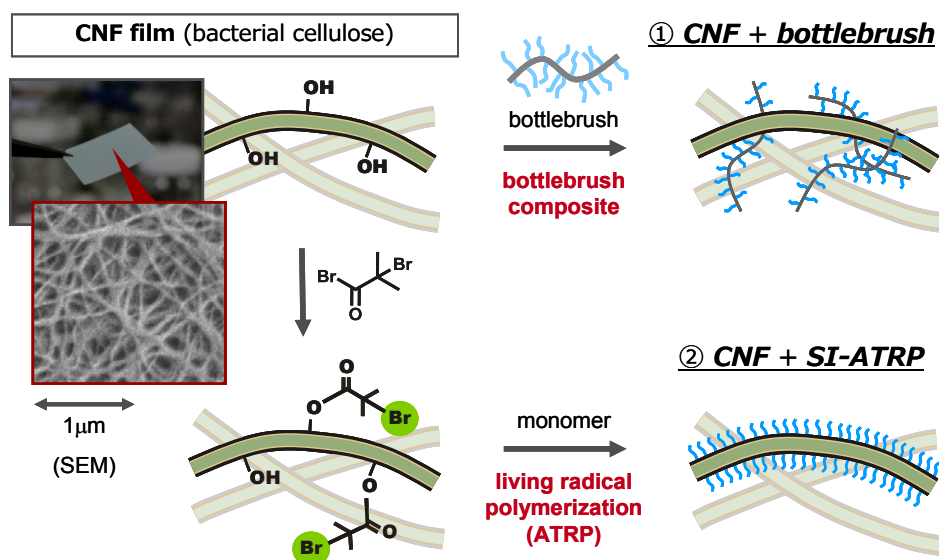


Figure 2 Strategy for precision modification of CNF non-woven sheets by incorporating well-designed bottle brushes and by grafting high-density, concentrated polymer brushes.

2. ボトルブラシ／CNF 複合膜の合成

繰り返しユニットごとに重合開始基を有する poly(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl methacrylate) (PBIEM)をマクロ開始剤とし、原子移動ラジカル重合（ATRP）法により poly(ethylene glycol)methyl ether methacrylate (PEGMA, 数平均分子量 $M_n \sim 475$) のグラフト重合を行った。**図 3**に、重合溶液を GPC 測定に供した結果の一例を示す。重合時に少量添加した遊離開始剤から生成するフリーポリマー（分子量に関してグラフト鎖の指標となる）に加えて、高分子成分として、ボトルブラシの生成を確認した。光散乱検出器を用いた絶対分子量測定等により、重合制御を確認するとともに、グラフト効率（重合開始効率）は約 50%と見積もられた。これは、PEGMA モノマーの嵩だかさに鑑みると妥当な（十分に高い）グラフト効率であると考察した。得られた分子量および開始効率を基に、伸びきり側鎖からなる円柱モデルを仮定すると、その表面占有率は 13%と算出された。既報の研究結果⁶⁾（ボトルブラシ側鎖長の制御により表面占有率 10%で、濃厚ポリマーブラシ効果を発現）に鑑み、目的に見合うボトルブラシが合成できたと結論した。

次いで、CNF 母材として、厚さ約 1 cm のバクテリア産生 CNF を圧縮、乾燥させて不織布を作製し、これに、上記のボトルブラシ（側鎖長： $M_n = 9,200$, $M_w/M_n = 1.21$ ）を含浸（溶媒キャスト）、tetrakis(dimethylamino)ethylene (TDAE) を触媒に Ar 雰囲気下での熱処理（架橋反応）を施した。ボトルブラシ良溶媒での洗浄にも安定な複合膜を形成し、メタクリレート型側鎖にもかかわらず十分な架橋密度が達成されることが明らかとなった（モデル実験でも架橋反応の進行を確認）。**図 4** に、得られた複合膜の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した結果を示す。CNF 不織布の緻密な構造を維持したままボトルブラシが固定化されていることが示唆された。

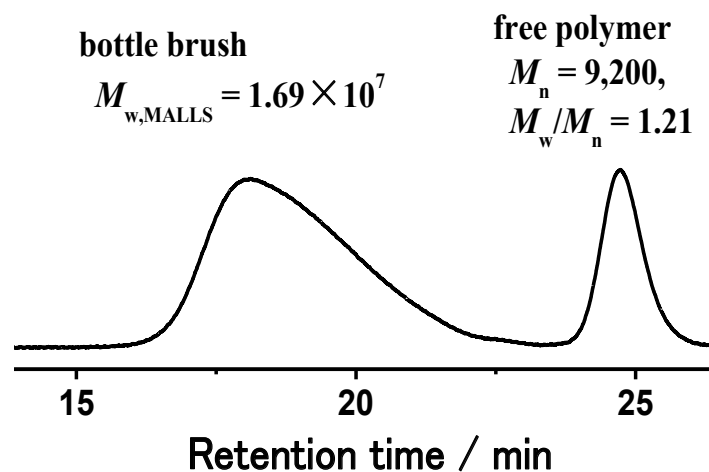


Figure 3 GPC chart after the ATRP of PEGMA using macroinitiator, PBIEM, in the presence of free initiator.

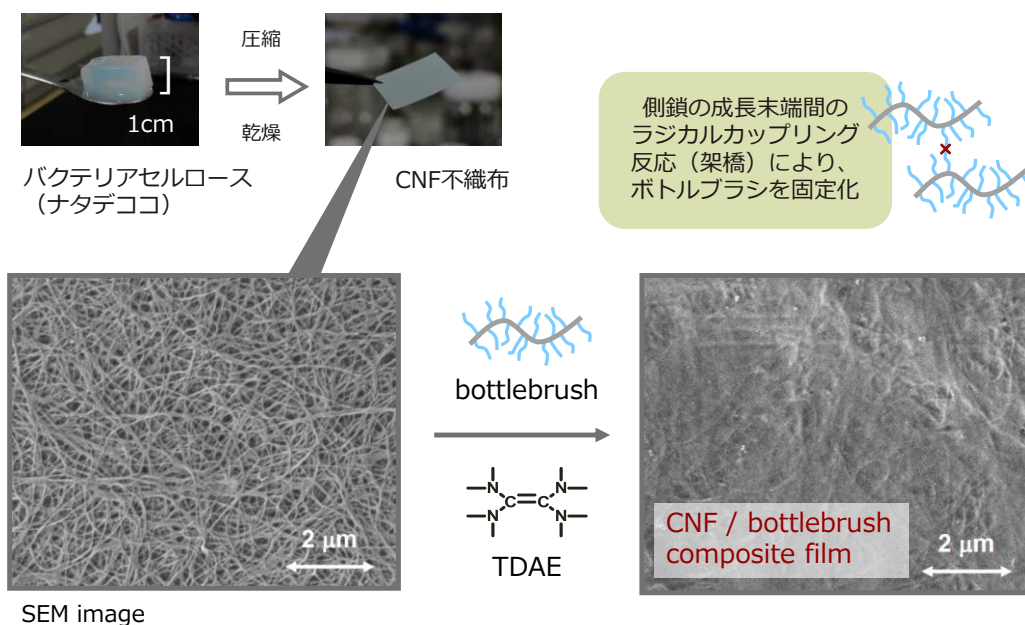


Figure 4 Fabrication of composite film of hydrophilic bottle brushes and CNF non-woven sheet by solvent-casting and cross-linking.

3. 濃厚ポリマーブラシ付与 CNF 複合膜の合成

上記の CNF 不織布を 2-bromoisobutyryl bromide で処理し、CNF 表面の水酸基に重合開始基を導入した。赤外分光法により、エステル基由来の吸収ピーク (1735 cm^{-1}) が検出され、反応の進行が示唆された。元素分析の結果より、その表面密度が 2.9 site/nm^2 と算出され、濃厚ポリマーブラシを成長させるのに十分な開始基密度であることを確認した。

続いて、このフィルムを重合溶液に浸し、ATRP 法により PEGMA のグラフト重合を行った。グラフト鎖の指標であるフリーポリマーの M_n は重合率に比例して増大し、

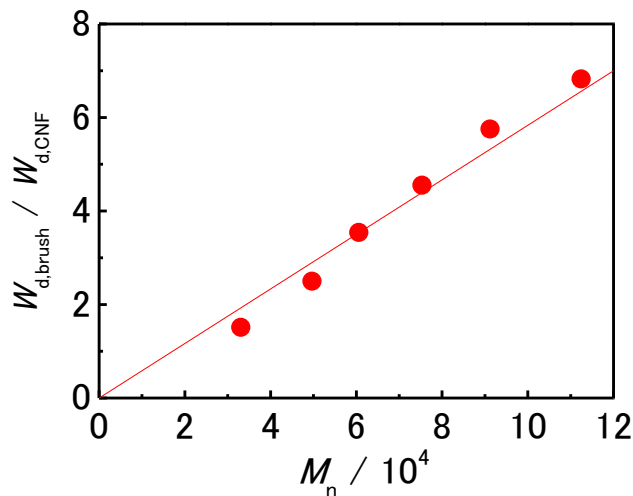


Figure 5 Plot of grafted amount $W_{d,brush}$ (normalized by CNF weight $W_{d,CNF}$) as a function of M_n .

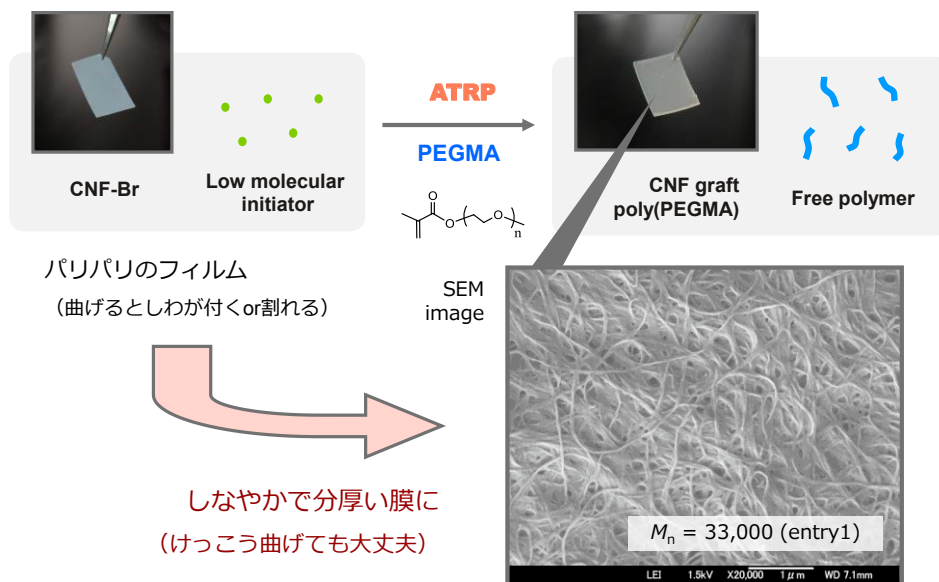


Figure 6 Fabrication of CNF non-woven sheet with concentrated brushes of hydrophilic polymers by surface-initiated ATRP.

分子量分布も狭い値を示したことから、長さの揃ったポリマー鎖が付与されたと判断した。また、SEM 観察においてファイバー径の増大を確認 (図 6 参照) するとともに、図 5 に示すように、グラフト量 (精製後の複合膜の乾燥重量) がフリーポリマー (グラフト鎖の指標) の M_n に比例して増大することが確認され、直線の傾きより、表面グラフト密度が 0.18 chains/nm^2 (表面占有率にして約 50%) と算出された (セルリースナノファイバーは幅 50nm、厚さ 7.5nm のリボン状結晶と仮定)。この値は、シリコンウエハなどのモデル表面で達成されているグラフト密度に匹敵し、CNF 表面への濃厚ポリマーブラシ付与に成功したと結論した。図 5 の相関関係は、不織布シートのまま、その内部まで (均一に) CNF 表面に、濃厚ポリマーブラシを付与できたこと、見方を変えれば、ナノファイバーを基材として、濃厚ポリマーブラシの 3 次元積層化を実現できたことを示唆する。

4. 複合材料の特性評価

得られた 2 種類の複合膜について、良溶媒で十分洗浄した後、濃厚ポリマーブラシを付与したシリカ粒子 (直径 $10\mu\text{m}$) をプローブとする原子間力顕微鏡コロイドプローブ法により、純水中 (膨潤状態) にて、表面摩擦特性の評価を行った。リトラクト時のフォースカーブを図 7 に示す。未処理 CNF 不織布では 2.5 nN 程度あった吸着力が複合化により抑制されたことが明らかとなった。図 8 に、摩擦係数 μ のずり速度依存性 v を示す。未処理 CNF の摩擦係数はずり速度に依存しない境界潤滑機構を示す一方、CNF 複合膜はいずれも、高速度領域において流体潤滑機構の発現が示唆されるとともに、低速度領域では μ 値が 10^{-3} オーダーに達した。これは濃厚ポリマーブラシによって吸着力が抑制されたことに起因しており、結果として境界潤滑における μ 値

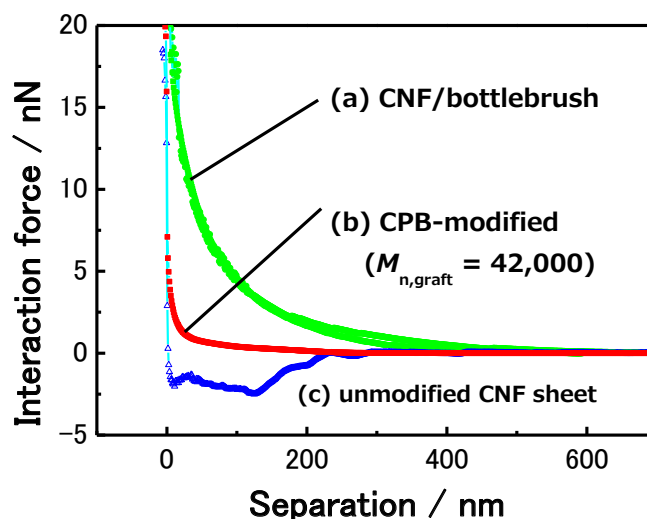


Figure 7 Plot of interaction force between sample surfaces and brush-modified colloidal probe as a function of separation (in water); (a) CNF/bottle brush composite, (b) CPB-modified CNF composite and original CNF non-woven sheet.

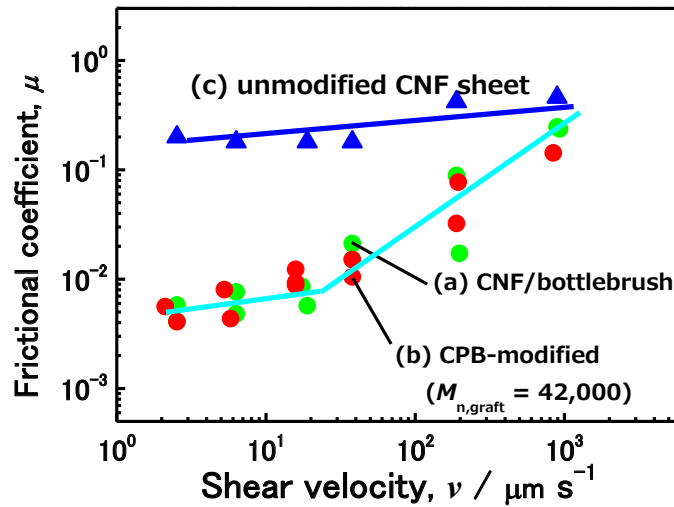


Figure 8. Plot of frictional coefficient, μ , vs. shear velocity, v ; normal force $F_n=20\text{nN}$, (a) CNF/bottle brush composite, (b) CPB-modified CNF composite and original CNF non-woven sheet.

Table 1. Results of tensile test.

sample	thickness (mm)	Modulus (GPa)	Strength (MPa)
(a) CNF	160	1.0	32
(b) CNF/btl	178	1.3	39
(c) CNF-graft	512	0.3	9

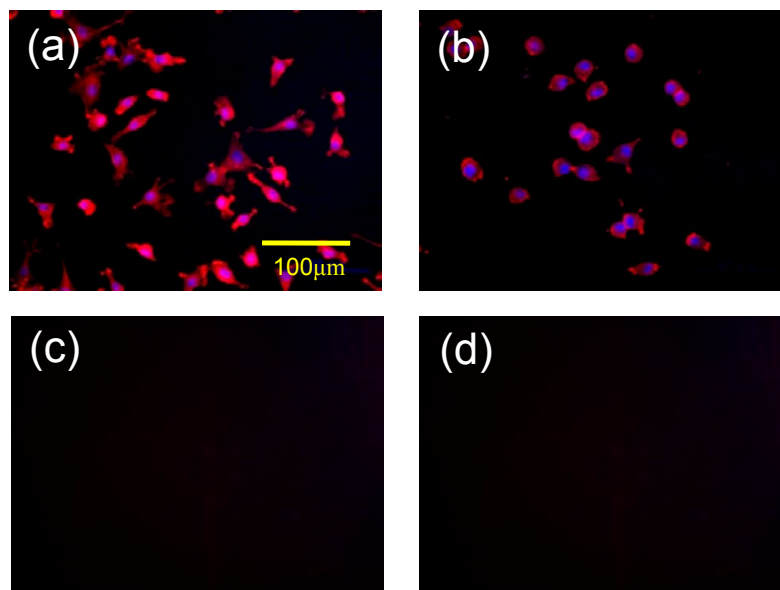
が2桁低減し、それに伴って液膜形成が助長され流体潤滑を達成したものと考察できる。

また、複合膜を湿潤させた状態で引張り試験に供し、その力学特性を評価した。測定結果を**表 1**に示す。(b)ボトルブラシ含浸複合膜[CNF/btl]は(a)未処理 CNF と類似した強度を示しており、含浸による影響がほとんどないことが判明した。一方、(c)表面グラフト複合膜[CNF-graft]においては強度の低下が見られたものの、膨潤膜としては極めて高い強度を維持していた。いずれの膜においても、CNF の結晶構造は保持されていることが確認された。

5. おわりに

CNF の本来持つ優れた力学特性を維持しながら、濃厚ポリマーブラシ効果による高潤滑性（低摩擦特性）を発現させることに成功した。また、本複合材料は、濃厚ポリ

マーブラシ効果の観点から、表面への細胞接着が抑制されることや^{7,8)}、イオン液体を溶媒とした系においては疑似固体膜として高いイオン伝導度⁹⁾を示すことなどが期待される。予備実験結果ではあるが、上記2種類の複合膜に対する細胞接着試験の結果を**図9**に示す。濃厚ポリマーブラシ効果としての生体適合性（タンパクの非特異的吸着の抑制）が発現し、細胞接着がほぼ完全に抑制されていることがわかる。リビングラジカル重合は、目的や用途に合わせて幅広い材料設計を可能とし、濃厚ポリマーブラシ効果を活用した複合材料には、さらなる可能性が期待される。



[細胞]₀ = 1×10⁴ cells/cm², 培養時間 24h
測定: (NIMS) 吉川千晶博士

Figure 9 Fluorescence-microscopic images after cell adhesion test on (a) tissue culture polystyrene (TCPS), (b) original CNF non-woven sheet, (c) CNF/bottle brush composite, and (d) CPB-modified CNF; incubation time = 24 h. [L929]₀ = 1.0×10⁴ cells/cm².

謝辞

セルロースナノファイバーにつきましては、京大生存圏研究所の矢野浩之先生、中坪文明先生、元 京都大学化学研究所の平井諒子先生より多くのご助言を頂きました。生体適合性に関する評価は、物質・材料研究機構の小林尚俊先生、吉川千晶先生にご協力いただきました。また、これらの共同研究は、科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業（CREST）、文部科学省大学発グリーンイノベーション創出事業「グリーン・ネットワーク・オブ・エクセレンス」（GRENE）などの援助を受けて実施したものです。ここに深く感謝します。

参考文献

- 1) 笹田, 塚本, 馬淵, バイオトライロロジー, 産業図書, 1988.
- 2) (a) Tsujii Y, Ohno K, Yamamoto S, Goto A, Fukuda T, *Adv. Polymer Sci.* **197**, 1 (2006);
(b) Fukuda T, Tsujii Y, Ohno K, *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis Materials Properties Applications*, ed Matjaszewski K, Gnanou Y, Leibler L, Wiley-VCH, Chapter 11, 2007.
- 3) A. Nomura, K. Okayasu, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, *Macromolecules*, **44**, 5013-5019 (2011).
- 4) A. Nomura, A. Goto, K. Ohno, E. Kayahara, S. Yamago, Y. Tsujii, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 5284-5292 (2011).
- 5) A. Nomura, K. Ohno, T. Fukuda, T. Sato, Y. Tsujii, *Polym. Chem.*, **3**, 148-153, (2012).
- 6) A. Nomura, et al., to be submitted.
- 7) C. Yoshikawa, Y. Hashimoto, S. Hattori, T. Honda, K. Zhang, D. Terada, A. Kishida, Y. Tsujii, H. Kobayashi, *Chem. Letters*, **39**, 142-143 (2010).
- 8) C. Yoshikawa, S. Hattori, T. Honda, C.-F. Huang and H. Kobayashi, *Materials Letters*, **83**, 140-143 (2012).
- 9) T. Sato, T. Morinaga, S. Marukane, T. Narutomi, T. Igarashi, Y. Kawano, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, *Adv. Mater.*, **23**, 4868–4872 (2011).

高分子ブレンドの3次元構造観察とレオロジー： 相互作用パラメータ χ と界面張力 γ の決定

高橋雅興・小島匠吾・松本悠吾・西川幸宏

Masaoki Takahashi, Shogo Kojima, Yugo Matsumoto, 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

Flory-Huggins 理論は単純な格子モデルを採用し、近似の物理的意味があいまいであるにもかかわらず、高分子溶液や高分子ブレンドの相溶性の分子量依存性などの定性的な特徴を説明できることが知られている¹⁾⁴⁾。特に Flory-Huggins 理論で導入された相互作用パラメータ χ は、高分子溶液や高分子ブレンドの研究において重要な役割を担ってきた。 χ は元々モノマーと溶媒の間の接触エネルギーのみに起因する。しかし実験上の解析において、特に高分子ブレンドでは、 χ はエントロピー以外の相溶性に影響する要因を全て含んだ現象論的パラメータとして取り扱われることが多い¹⁾³⁾。高分子ブレンドにおいて χ が正確に求められている系はそんなに多くない。 χ は、曇点測定や中性子散乱などにより求められるが¹⁾⁴⁾、測定条件が厳しいために試料の改質（ブロック化、オリゴマー化、重水素化など）を必要とすることが多く、測定値の信頼性が高いとは言い難い。

西川らは高コントラストの X 線 CT を開発し⁵⁾⁶⁾、それを用いて高分子ブレンドや高分子コンポジットの3次元構造の研究を行っている⁵⁾⁹⁾。X 線 CT では、3次元画像から高分子ブレンドの相分離後の体積分率を求めることが可能である。後述する lever rule plot を適用すれば、体積分率の測定から共存組成を求めることができ、直ちに χ が決定できる。この方法は測定の自由度が高く、試料の改質が不要であるという大きな利点がある。この方法を用いれば、曇点測定ができないような高分子ブレンドに対して、相図の決定が可能となる。

一方、高分子ブレンドの界面張力 γ については種々の評価方法があり¹⁰⁾¹⁵⁾、多くのブレンドについて文献値がある¹⁴⁾¹⁵⁾。Helfand-Tagami は、界面領域における高分子鎖の形態の取り扱いに自己無撞着場法を用い、界面厚み λ と界面張力 γ を計算し、相互作用パラメータ χ と関連づけた¹⁶⁾。その後、彼らは高分子鎖の形態がガウス統計に従うとして、モノマーサイズや密度が異なる非対称ブレンドへの拡張を行った¹⁷⁾。 χ の評価を溶解度パラメータ δ から簡便に行うと、 γ の予測値は実験結果とかなりよく一致するとしている。しかし、 χ の評価が十分でなく、 χ と γ の関係はまだ明らかではない。本研究の目的は、高分子ブレンドにおいて、(1)相互作用パラメータ χ の評価法を確立すること、(2) χ と界面張力 γ を求め、それらの関係を明らかにすることである。

非相溶性高分子ブレンドとして、いずれも単分散のポリスチレン(PS)/ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いて、以下 3. で述べる研究を行う。 χ の温度依存性を評価し

相図を得る。また、 χ や相図に及ぼす重合度の影響を検討する。さらに部分相溶性高分子ブレンドとして、ポリカーボネート(PC)/スチレン-アクリロニトリル・ランダム共重合体(SAN)を用いて以下 4. の χ と γ に関する研究を行う。SAN はアクリロニトリル AN の分率が 25wt% の標準的なものである。PC/SAN 系は分子量分布のある系なのでその検討も行う。分子量分布のある系については、さらに非相溶性高分子ブレンドの PS/PC と PS/PMMA を用いて χ と γ の関係を検討する。

2. 理論的背景

相分離前の初期組成を ϕ_0 、相分離後の体積分率を V_1, V_2 、共存組成を ϕ_1, ϕ_2 とすると lever rule より次式が成り立つ。

$$\phi_1 V_1 + \phi_2 V_2 = \phi_0 \quad (1)$$

ここで $V_1 + V_2 = 1$ であるので、式(1)と組み合わせて、

$$\phi_0 = (\phi_1 - \phi_2)V_1 + \phi_2 \quad (2)$$

と表すことができる。これは、初期組成を変えて相分離後の体積分率 V_1 をプロットすると直線が得られることを意味している（相平衡の条件）。我々はこのプロットを lever rule plot と呼んでいる。X線CT画像より V_1 を求め、 ϕ_0 対 V_1 の lever rule plot を行い、 $V_1 = 0$ への外挿（切片）から ϕ_2 が求まり（ $\phi_0 = \phi_2$ ）、 $V_1 = 1$ への外挿から ϕ_1 が求まる（ $\phi_0 = \phi_1$ ）。各温度で以上の操作を繰り返して、 ϕ_1, ϕ_2 の温度依存性を求める。

Flory-Huggins 理論に基づく Gibbs の混合自由エネルギー ΔG_{mix} は次式で表される。

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{k_B T} = \frac{1}{N_1 v_1} \phi \ln \phi + \frac{1}{N_2 v_2} (1 - \phi) \ln (1 - \phi) + \frac{\phi(1 - \phi)}{v} \chi \quad (3)$$

比容 (v_1, v_2, v) を含まない original の ΔG_{mix} の表式はすでによく知られているので¹⁾⁴⁾、省略する。式(3)で、 χ は Flory-Huggins の相互作用パラメータ、 N_1, N_2 は重合度、 v_1, v_2 はモノマーの比容、 v は相乗平均の比容 $v = \sqrt{v_1 v_2}$ 、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。共存組成 (binodal 条件) では相分離した二相の化学ポテンシャルが等しく、次式が成立する。

$$\left. \frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right|_{\phi = \phi_1} = \left. \frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right|_{\phi = \phi_2} \quad (4)$$

式(4)より共存点における χ が次のように求まる。

$$\chi = \frac{v}{2(\phi_1 - \phi_2)} \left\{ \frac{1}{N_1 v_1} \ln \frac{\phi_1}{\phi_2} - \frac{1}{N_2 v_2} \ln \frac{1 - \phi_1}{1 - \phi_2} \right\} \quad (5)$$

実験条件における共存組成 ϕ_1, ϕ_2 の温度依存性がすでに得られているので、 χ の温度依存性が評価できる。その評価に基づいて任意の温度における χ を求め、式(4)を利用して T 対 (ϕ_1, ϕ_2) の曲線、すなわち binodal line (共存曲線) が得られる。具体

的には $\partial\Delta G_{\text{mix}}/\partial\phi$ の式の値が等しくなるような2つの組成 (ϕ_1, ϕ_2) を Newton 法などの数値計算で求める。

Spinodal の条件は次式で与えられる。

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^2} = 0 = \frac{1}{N_1 v_1 \phi} + \frac{1}{N_2 v_2 (1-\phi)} - \frac{2\chi}{v} \quad (6)$$

式(6)より spinodal 点における χ が次のように求まる。

$$\chi = \frac{v}{2} \left(\frac{1}{N_1 v_1 \phi} + \frac{1}{N_2 v_2 (1-\phi)} \right) \quad (7)$$

χ の温度依存性はすでにわかっているので、T 対 ϕ の spinodal line は式(7)より直接求めることができる。さらに臨界組成 ϕ_c は、条件

$$\frac{\partial^3 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^3} = 0 \quad (8)$$

から求められ、次のようになる。

$$\phi_c = \left(1 + \sqrt{\frac{N_1 v_1}{N_2 v_2}} \right)^{-1} \quad (9)$$

実験的には χ の温度依存性は次の形で整理される。

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (10)$$

χ の $1/T$ の依存性は、エンタルピー項として元々期待されるものであるが、定数項 A の存在は、 χ がエントロピーの寄与も含んでいることを示している。すなわち、式(3)の χ は、エントロピーの寄与として与えられている第1、第2項以外の寄与を全て含んでいる。

3. 単分散 PS/ PMMA ブレンドの相図と相互作用パラメータ χ

3.1 実験

試料として 24 時間真空乾燥させた PS [Mw=183k, Mw/Mn=1.06], [Mw=50.8k, Mw/Mn=1.06], [Mw=10.2k, Mw/Mn=1.02] のいずれかと、同様に乾燥させた PMMA [Mw=48.6k, Mw/Mn=1.08] をそれぞれブレンドした3種の試料を用いた。重合度でいうと、 $N_{\text{PS}} > N_{\text{PMMA}}$, $N_{\text{PS}} = N_{\text{PMMA}}$, $N_{\text{PS}} < N_{\text{PMMA}}$ となる3種である。さらに、分子量が約半分の PMMA [Mw=26.1k, Mw/Mn=1.09] を用意し、次の PS のいずれか [Mw=50.8k, Mw/Mn=1.06], [Mw=26k, Mw/Mn=1.06], [Mw=10.2k, Mw/Mn=1.02] とそれぞれブレンドした。この場合も、重合度が $N_{\text{PS}} > N_{\text{PMMA}}$, $N_{\text{PS}} \approx N_{\text{PMMA}}$, $N_{\text{PS}} < N_{\text{PMMA}}$ となっている。

試料をベンゼンに 3wt% となるよう溶解させた後、凍結乾燥により均一に混合させたブレンド試料を作製した。相分離実験の精密化では、単分散ポリマーを用いることに加え、均一な初期構造及び急激な温度ジャンプが必要となる。完全非相溶系である

PS/PMMA では、初期状態として凍結乾燥を用いるが、凍結乾燥状態からの熱処理では試料に空気が含まれやすく、またメルトプレスにおいて温度ジャンプを実現するのは困難であった。本研究では、小型の真空熱処理機を開発することで、これらの解決を図った。そして、十分に乾燥させたブレンド試料を小型の熱処理機を用いて真空下で anneal を行い、X 線 CT (BEAMSENSE 社製 FLEX-M543-CT), FE-SEM (JEOL 社製 JSM-7001F), SEM (KEYENCE 社製 VE-7800) を用いて構造観察を行った。

3.2 X 線 CT 画像

図 1 に、PS183k/PMMA48.6k について、200°C, 3h anneal 後に観察した X 線 CT 画像を示す。初期組成は (a)43/57, (b)33/67, (c)23/77, (d)13/87 である。明瞭な相分離構造が観察され、相分離後の体積分率を求めることができる。

X 線 CT では PS 相は暗く、O 原子を含む PMMA の相は明るく観察される。相分離後の体積分率は、[(a)78/22, (b)55/45, (c)31/69, (d)9/91] となった。

図 2 には PS50.8k/PMMA48.6k について、200°C, 2h anneal 後に観察した X 線 CT 画像を示す。初期組成は (a)43/57, (b)53/47, (c)63/37, (d)72/28 であり、相分離後の体積分率は、(a)32/68, (b)50/50, (c)68/32, (d)92/8 である。

図 3 には PS10.2k/PMMA48.6k ブレンドの 200°C, 1h anneal 後の X 線 CT 画像を示す。初期組成は (a)53/47, (b)63/37, (c)72/28, (d)82/18 であり、相分離後の体積分率は、(a)18/82, (b)38/62, (c)56/44, (d)76/24 となった。

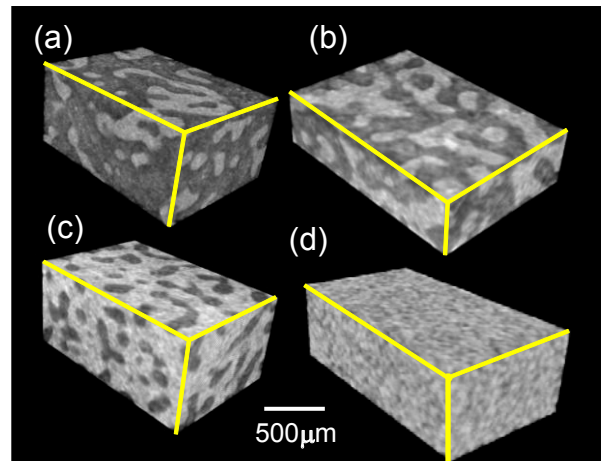


図 1 PS183k/PMMA48.6k ブレンドの X 線 CT 画像：相分離後の体積分率は (a)78/22, (b)55/45, (c)31/69, (d)9/91

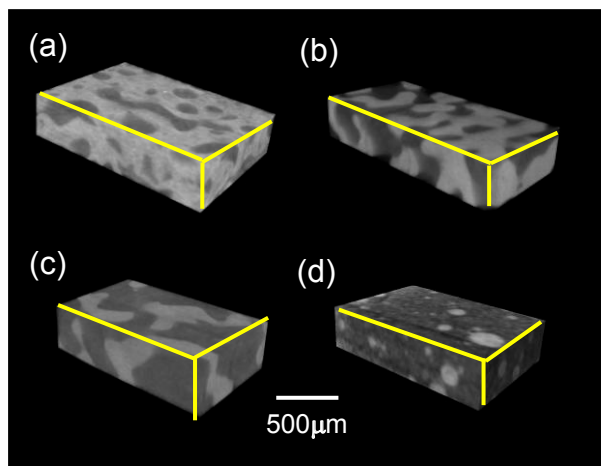


図 2 PS50.8k/PMMA48.6k ブレンドの X 線 CT 画像：相分離後の体積分率は (a)32/68, (b)50/50, (c)68/32, (d)92/8

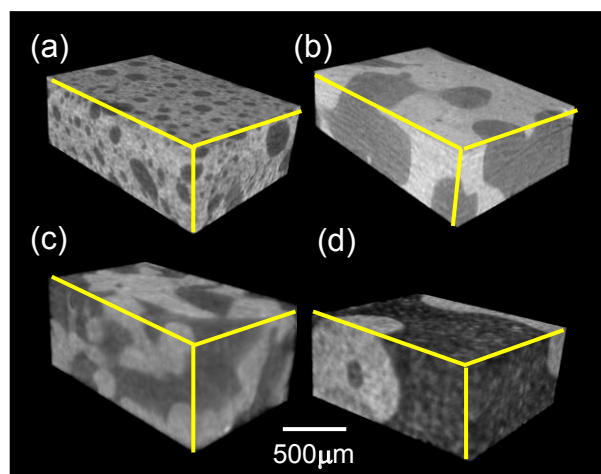


図 3 PS10.2k/PMMA48.6k ブレンドの X 線 CT 画像：相分離後の体積分率は (a)18/82, (b)38/62, (c)56/44, (d)76/24

3.3 Lever rule plot と共存組成

図4に、図1～3から求めた200°Cにおけるlever rule plotを示す。 V_1 はPSリッチ相の体積分率としている。3種のブレンドのプロットがいずれも直線に乗っており、両端の切片から共存組成 ϕ_1, ϕ_2 を求めることができる。温度を変えて同様の解析を行い、各温度における ϕ_1, ϕ_2 を得た。図5に、3種のブレンドに対しこのようにして得られた各温度における共存組成(T対 ϕ_1, ϕ_2)を図示する。

Flory-Huggins理論に基づく混合自由エネルギーの式から臨界組成 ϕ_C を求めると[式(9)]、3種のブレンドの重合度がそれぞれ($N_{PS}=1760, N_{PMMA}=486$), ($N_{PS}=488, N_{PMMA}=486$), ($N_{PS}=98, N_{PMMA}=486$)より $\phi_C=0.344, 0.499$ および 0.690 となり、図5の各ブレンドの ϕ_C として矛盾のない値であることがわかる。

3.4 相互作用パラメータの温度依存性

図6に各温度における ϕ_1, ϕ_2 から求めた相互作用パラメータ χ の温度依存性のグラフを示す。 χ は温度の逆数に対して直線を示し、その関係は

PS10.2k/PMMA48.6k (赤線) では

$$\chi = -0.00143 + 6.75/T \quad (11)$$

PS50.8k/PMMA48.6k (緑線) では

$$\chi = 0.00357 + 0.395/T \quad (12)$$

PS183k/PMMA48.6k (青線) では

$$\chi = 0.00108 + 0.705/T \quad (13)$$

となった。

PSの分子量の違いにより、異なる χ が得られた要因としては、Flory-Huggins理論の格子モデルにおける平均場近似の影響や末端基の効果などが考えられる。異なる χ が得られるという結果は、PMMA ($M_w=26.1k$) を用いたブレンドについても得られている。

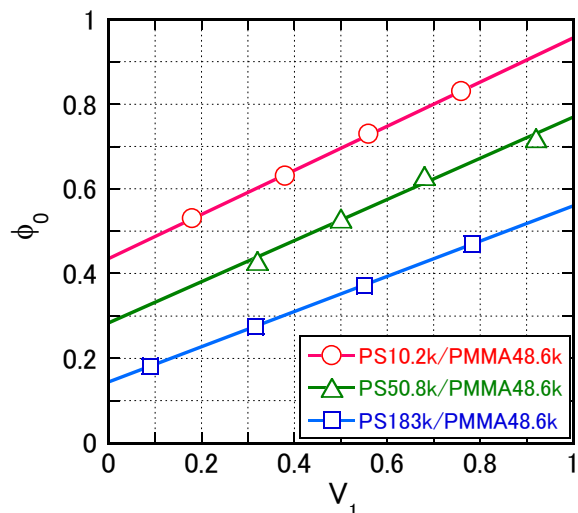


図4 Lever rule plot

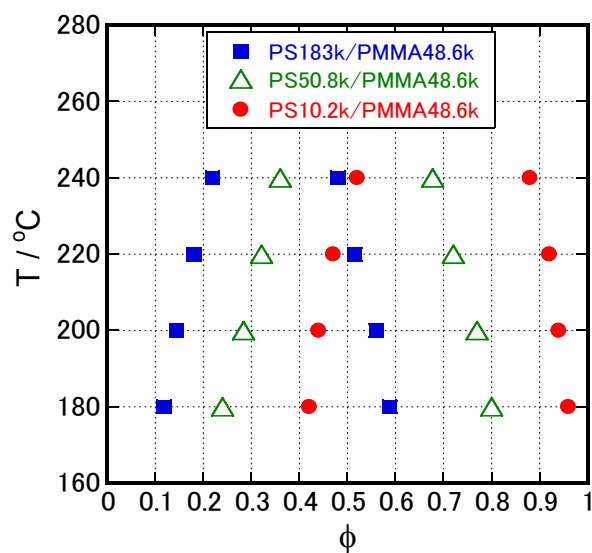


図5 各温度における共存組成

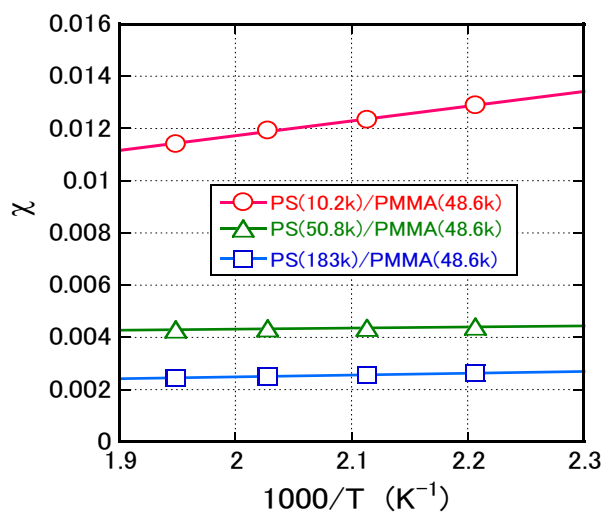


図6 χ の温度依存性

3.5 Binodal line と Spinodal line

3.4 で χ の温度依存性が得られたので、160°C から臨界温度 T_c までの温度範囲の χ に対し、式(4) を満たすような共存組成 ϕ_1, ϕ_2 を求めた。具体的には $\partial\Delta G_{\text{mix}}/\partial\phi$ の式の値が等しくなるような2つの組成 (ϕ_1, ϕ_2) を数値計算で求めた。一方、spinodal line は、spinodal 点に対する式(7) に上述の χ と同じ値を与えて、 ϕ に関する2次方程式を解くことによって得た。

図7と図8にそれぞれ、PS183k/PMMA48.6k と PS10.2k/PMMA48.6k について、図5の実験データに binodal line と spinodal line を書き加えた図を示す。対称に近い PS/PMMA ブレンドでは、binodal line も ϕ_c に対して対称に近い。以上のようにして、二相領域が非常に広いと思われていた PS/PMMA の相図が得られたのであるが、図7と8の高温側の一相領域がどうなっているのかについては、今後実験的な検討が必要である。X線CTの解像力は3 μm 程度であるが^{5),6)}、十分相構造が粗大化してから測定しているため、解像力の問題が大きな誤差を生んでいるとは考えにくい。しかし、図7と8の高温側

の一相領域で、十分長時間アニールした試料をFE-SEMで観察すると、ごく少量(初期組成と比較して)の島相が見られる。X線CT観察・画像解析から得られる図7、8のような明確な相図が何を表しているのかについては、将来の研究が必要である。

χ の分子量依存性については現在検討中であるが、今回検討した6種のブレンド試料全てについて、 χ は次の形で非常によく整理できることを見出している。

$$\chi = c(T)N^{-1} \quad \text{with } N = \sqrt{N_{\text{PS}}N_{\text{PMMA}}} \quad (14)$$

ここで N は PS, PMMA の重合度の相乗平均であり、 c は重合度によらない温度の減少関数であり、 $c(T) = a + b/T$ の形をしている。すなわち、 χ の温度依存性と分子量依存性は分離形をしている。 χ および c のこの整然とした形についても、将来解き明かすべき大きな意味をもっていると考えられる。

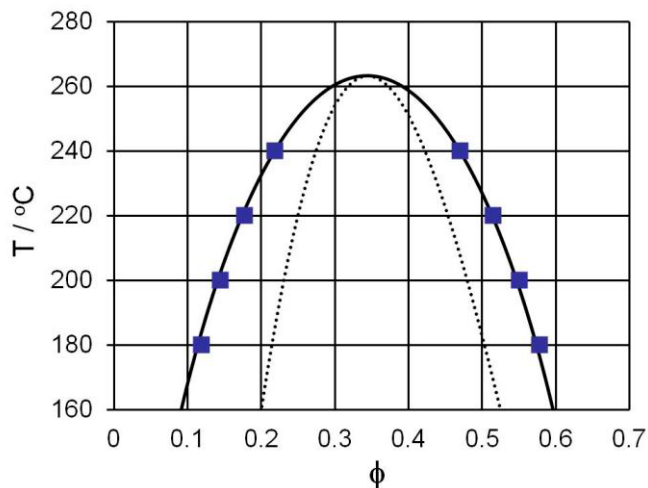


図7 PS183k/PMMA48.6k の相図：
—— binodal line, spinodal line

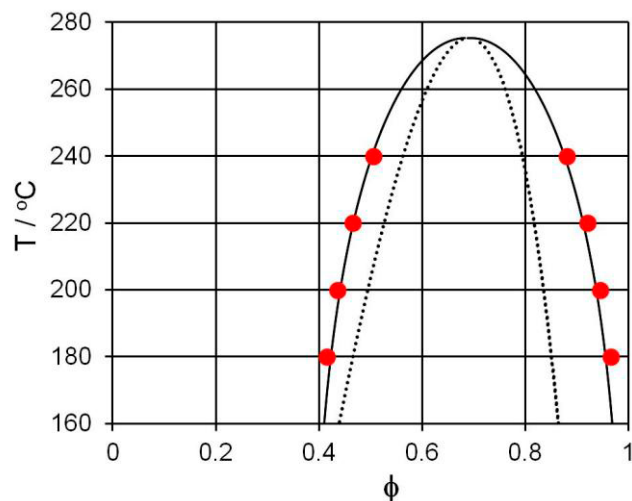


図8 PS10.2k/PMMA48.6k の相図：
—— binodal line, spinodal line

4. 多分散ブレンドの χ と γ の関係

4.1 実験

試料として、PC [Mw=19.5k, Mw/Mn=1.71], SAN [Mw=15.6k, Mw/Mn=2.42, AN 25wt%], PS [Mw=220k, Mw/Mn=2.56], PMMA [Mw=98k, Mw/Mn=2.03] を用い、24 時間真空乾燥させた。PC/SAN, PS/PC, PS/PMMA を、二軸混練押出機を用いてそれぞれ 240°C, 230°C および 200°C で熔融混練し、ペレットを作製した。その後十分に乾燥したペレットを混練時と同じ温度、5MPa で熱プレスし測定用試料（厚さ: 1mm, 直径: 25mm）を作製した。3次元構造観察は X 線 CT (BEAMSENSE 社製 FLEX-M543-CT)、断面観察は SEM (KEYENCE 社製 VE-7800)、動的粘弾性測定はレオメーター (Malvern 社製 Bohlin Gemini HR nano) を用いた。

4.2 X 線 CT 画像

図 9 に PC/SAN ブレンドについて、240°C, 1h anneal における初期組成 (a)45/55, (b)50/50, (c)55/45, (d)60/40 の X 線 CT 画像を示す。図の明るい相が PC 相である。相分離後の体積分率は (a)29/71, (b)43/57, (c)52/48, (d)72/28 となり、初期組成とは大きく異なる体積分率を持つ相分離構造が観察された。これらの画像から、PC/SAN 系が部分相溶していることが分かる。

図 10 に PS/PC ブレンドについて、230°C, 1h anneal における初期組成 (a)40/60 (b)45/55 (c)50/50 (d)55/45 の X 線 CT 画像を示す。PS/PC ブレンドについても、初期組成とは大きく異なる体積分率を持つ相分離構造が観察された。

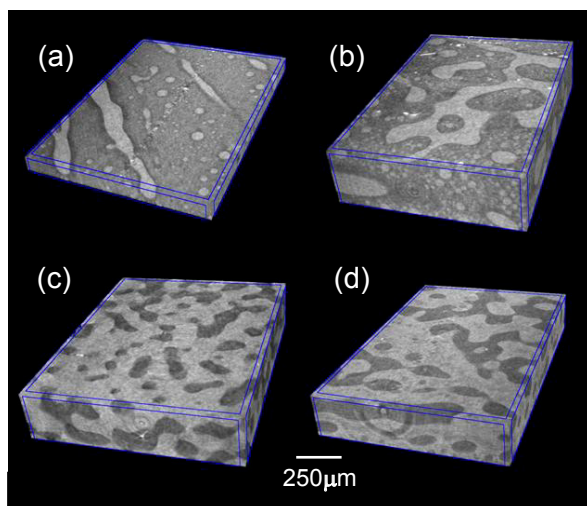


図 9 PC/SAN ブレンドの X 線 CT 画像

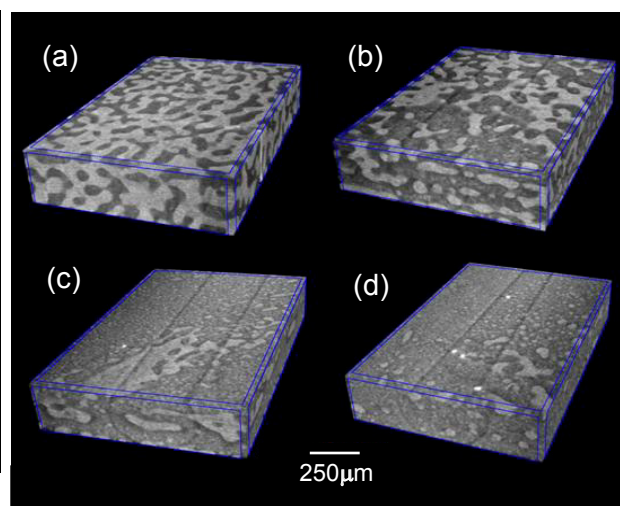


図 10 PS/PC ブレンドの X 線 CT 画像

4.3 Lever rule plot と共存組成および χ

図 11 に PC/SAN ブレンドについて、240°C における lever rule plot を示す。 V_{PC} が 0.2~0.8 付近まで直線が得られる。Lever rule plot の直線性は共存組成が初期組成に依存しないことを意味している。また、直線の外挿からその際の共存組成が $\phi_1=0.72$, $\phi_2=0.36$ となり、これら共存組成の値から $\chi=1.69 \times 10^{-2}$ と決定できる。一方、 $V_{PC} < 0.2$ ではプロットが下側に外れている。これは、分子量分布に由来する共存組成の初期組

成依存性であると考えられる。言いかえると、分子量分布の影響は binodal ライン付近で顕在化することが分かる。一般的な曇天測定では binodal ラインを直接決定することになるが、そこで得られる binodal ラインは、lever rule plot の直線部から得られる共存組成よりも偏ったものになると思われる。

図 12 に PS/PC ブレンドについて、230°C における lever rule plot を示す。図 12 の lever rule plot の直線性から、共存組成が $\phi_1 = 0.76$, $\phi_2 = 0.38$ となり、これより $\chi = 8.47 \times 10^{-3}$ と決定できる。

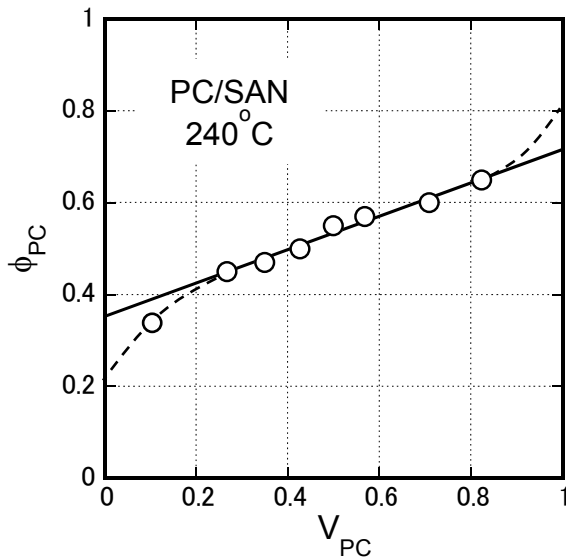


図 11 PC/SAN の lever rule plot

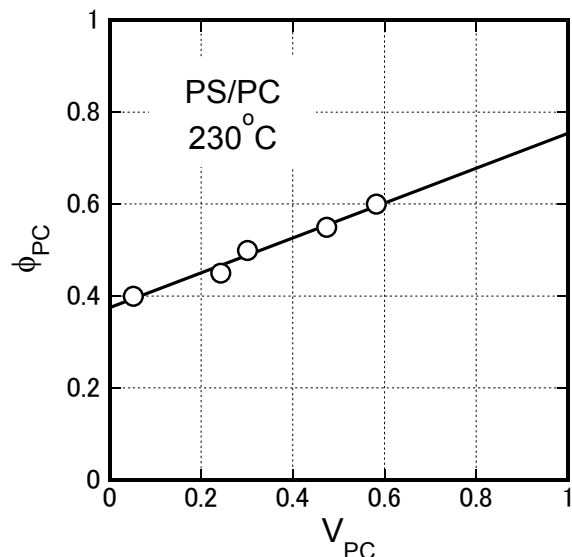


図 12 PS/PC の lever rule plot

図は省略するが、多分散 PS/PMMA ブレンドについても同様の解析を行った。200°C における lever rule plot の直線性から、共存組成が $\phi_1 = 0.77$, $\phi_2 = 0.29$ となり、 $\chi = 1.72 \times 10^{-3}$ と決定できた。この χ の値は式(14)で N の値を重量平均の N_{PS} , N_{PMMA} の相乗平均とした値に近い。

4.4 χ から γ の評価

χ と γ の関係は、次に示す Helfand-Tagami の式^{16),17)}によって 結ばれていることが知られている。

$$\gamma = (\chi/6)^{0.5} \rho_0 b k_B T \quad (15)$$

ρ_0 はモノマー密度、 b はクーン長である。非対称ブレンドの場合、簡単な近似では ρ_0 と b を、成分の値の相乗平均の値とする¹⁶⁾。4.3 で得られた χ の値は、PC/SAN (240°C), PS/PC (230°C), PS/PMMA (200°C) に対し、それぞれ $\chi = 1.69 \times 10^{-2}$, 8.47×10^{-3} , 1.72×10^{-3} であった。式(15)から γ を求めると、それぞれ $\gamma = 2.40, 1.36, 0.977$ mN/m となる。 χ がこの順番に小さくなるので、 γ もこの順番に減少するが、部分相溶性の PC/SAN の方が PS/PMMA よりも γ の値が大きくなるのは疑問である。ただし、200°C における PS/PMMA の γ の文献値は 1.3 – 1.6 mN/m であるので^{12),14),15)}、約 1 mN/m という結果が大きく文献値と異なっているわけではない。いずれにしても文献にあるような γ の直接測定法は非相溶性高分子を対象としており、1 mN/m 程度以下の測定は難しい。

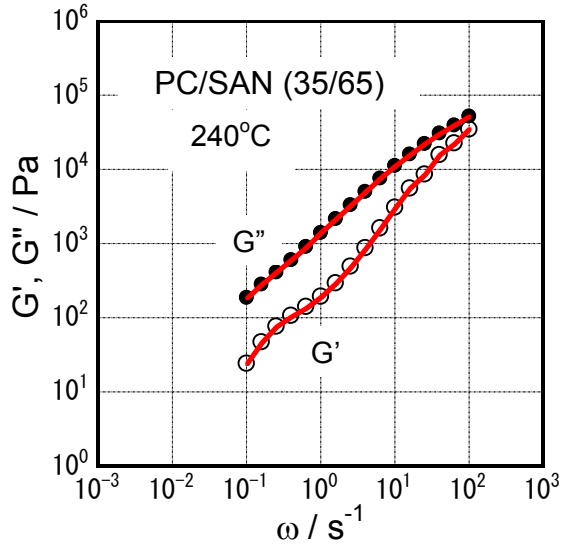


図 13 PC/SAN の動的粘弾性関数と Palierne 理論の予測値

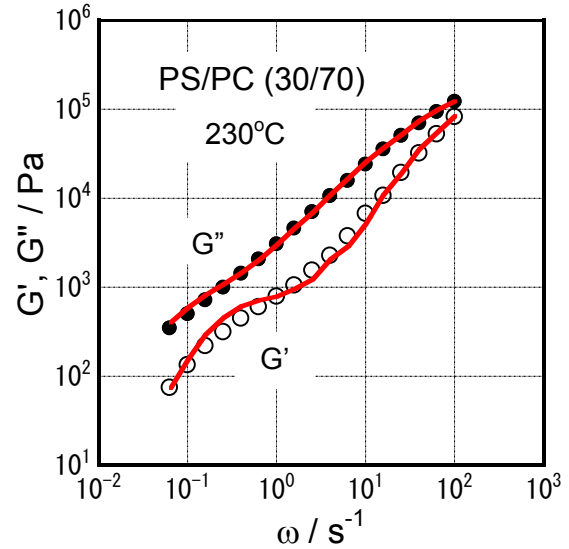


図 14 PS/PC の動的粘弾性関数と Palierne 理論の予測値

4.5 動的粘弾性測定から γ の評価

溶融状態における高分子ブレンドの動的粘弾性関数 G' , G'' は、低角周波数側に界面の寄与が現れる。海島構造では貯蔵弾性率 G' に肩が出現し、共連続構造では G' が角周波数 ω の n 乗 ($0.5 < n < 1$) に比例する指数則を示す。特に海島構造に対しては、島相の体積平均半径を r_v として、 G' の肩部の弾性率が γ/r_v に比例する。Palierne 理論では、海島構造をもつ高分子ブレンドの G' , G'' が、2成分の G' , G'' と γ/r_v の関数として表される¹⁸⁾。この理論の予測値は γ/r_v をパラメータとすると実験結果とかなりよく一致することが知られている¹¹⁾。 r_v を各種顕微鏡で実測し、 γ をパラメータとするフィッティングから、 γ を評価することがよく行われる。ここでもその方法を用いた。図13と図14に、それぞれPC/SAN (240°C), PS/PC (230°C) の G' , G'' の ω 依存性の実験結果と、Palierne 理論の予測値を比較する。予測値と実験結果の一致が良いことから、このようなフィッティングで γ を評価した。PC/SAN (240°C), PS/PC (230°C), PS/PMMA (200°C) 対し、それぞれ $\gamma = 3.2, 5.3, 1.8$ mN/m の値を得た。4.4 で得た結果と比較すると、粘弾性から評価した γ はいずれも高い値となっている。Okamoto らは、単分散 PS/PMMA を用いた詳細な実験から、改良した imbedded fiber retraction 法や breaking thread 法などの直接測定法で得た値 $\gamma = 1.4$ mN/m と比較して、粘弾性から評価した γ は少し高い値が得られることを示している¹²⁾。しかし、多分散 PS/PMMA に対する今回の結果は、 $\gamma = 1.8$ mN/m であり、この直接法の値に非常に近かった。

5. 結論

西川らの開発した高コントラスト X線CTを用いて単分散 PS/PMMA ブレンドの相分離構造の3次元観察を行った。相分離後の体積分率に対する初期組成のプロット (lever rule plot) より、共存組成を求めた。共存組成の温度依存性から相互作用パラメ

ータ χ の温度依存性を評価した。これより単分散 PS/PMMA ブレンドの相図が得られた。 χ の重合度依存性を見出したが、この点についてはまだ研究が必要である。

多分散の PC/SAN, PS/PC, PS/PMMA ブレンドを用いて、 χ と界面張力 γ の関係を調べた。Helfand-Tagami の $\chi-\gamma$ 式から評価した γ は、粘弾性の実験結果に Palierne 理論を適用して得られた γ より小さかった。 γ の直接測定による絶対値の検証がまだ必要である。以上の結果が、高分子ブレンドの相分離構造やレオロジーの研究の発展に寄与することを望むものである。

文 献

- 1) S. Sakurai, in “Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials” T. Araki, Q. Tran-Cong, M. Shibayama eds., Chap. 3, Marcel Dekker (1998).
- 2) D. Schwahn, *Adv. Polym. Sci.*, **183**, 1-61 (2005).
- 3) K. F. Freed and J. Dudowicz, *Adv. Polym. Sci.*, **183**, 63-126 (2005).
- 4) G. Strobl, “The Physics of Polymers”, 3rd ed., Chap. 4, Springer (2007).
- 5) Y. Nishikawa, Y. Hatanaka, S. Iizuka, and M. Takahashi, *Polymer*, **53**, 4287-4292 (2012).
- 6) Y. Nishikawa, Baba, and M. Takahashi, *Int. J. Polym. Mater.*, in press.
- 7) 西川幸宏, 太田直秀, 小升雄一朗, 高橋雅興, *材料*, **60**, 29-34 (2011).
- 8) 高橋雅興, 西川幸宏, *日本接着学会誌*, **47**, 453-459 (2011).
- 9) 西川幸宏, 高橋雅興, *ネットワークポリマー*, **33**, 221-228 (2012).
- 10) L. A. Utracki, “Polymer Alloys and Blends”, Chap. 2, Hanser (1990).
- 11) R. G. Larson, “The Structure and Rheology of Complex Fluids”, Chap. 9, Oxford Univ. Press (1999).
- 12) K. Okamoto, M. Takahashi, H. Yamane, H. Watashiba, Y. Tsukahara, and T. Masuda, *J. Soc. Rheol., Japan*, **27**, 109-115 (1999).
- 13) R. Hayashi, M. Takahashi, and H. Yamane, *J. Soc. Rheology, Japan*, **28**, 137-142 (2000).
- 14) S. Wu, in “Polymer Handbook”, 4th ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke eds., Vo. 2, Chap VI, pp.521-541, John Wiley (1999).
- 15) D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, “Properties of Polymers”, 4th ed., Chap. 8, Elsevier (2009).
- 16) E. Helfand and Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592-3601 (1972).
- 17) E. Helfand and A. M. Sapse, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1327-1331 (1975).
- 18) D. Graebing, R. Muller and J. F. Palierne, *Macromolecules*, **26**, 320 (1993).

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol.70
(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Japan: Vol.70, 2013)

Published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto, Japan

日本化学繊維研究所 第70回講演集
2013年3月1日 発行
発行所 公益財団法人 日本化学繊維研究所
〒606-8305 京都市左京区吉田河原町14
