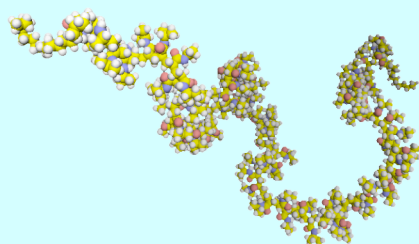


# KIPS 高分子講座 2009

京都高分子科学研究所  
日本化学繊維研究所



2009年5月20日(水)～2010年2月24日(水)  
京都大学桂キャンパス





## KIPS 高分子講座によろこ

平成21(2009)年度運営委員長  
田中文彦

KIPS 高分子講座(第1回)に参加された皆さんへ。

高分子に興味を持って下さっている皆さんを KIPS は心より歓迎いたします。

今日、高分子は化学、物理、生物、医学、薬学、農学などの自然科学の全分野を横断するキーコンセプトであると同時に、新素材の開発、エレクトロニクス、エネルギー、医薬品、食品などへの広範な分野に応用可能な現代産業の基盤物質として、私たちの生活に深くかかわっています。これから高分子に関する知識を習得しようとしている方、高分子の新しい応用を考えている方などに KIPS 高分子講座は広く正確な基礎概念と実験方法を提供します。受講者の皆さんには講座で提供される情報を各人の専門と結びつけ、異分野融合、アナロジーの活用、作業仮説の構築などの作業を通じて新しい着想を得て下さることを希望致します。

さて、次ページ以下にありますように、講座プログラムは高分子の生成(合成と天然)、一次構造の解析、キャラクターゼーション、集合体構造、物性、機能、の全分野をカバーする総合的なものですが、講義の順序は必ずしもこの順序にはなってはいません。むしろ異種テーマをペアにすることにより、また順序に任意性を持たせることにより、異なる発想法を対比的に理解して頂けるように配列してあります。KIPS は基本的には皆さんに月1回2講義を10ヶ月通して受講して頂き、「高分子性」とは何かということを深く考えて頂くことを望んでいます。

高分子科学は、社会からの幅広いニーズに応えられる基礎的な学問分野といえます。その特徴を発揮するためには、最先端の装置や手法を使い、物質や生体を構成する分子の構造や性質を解き明かすことから始まり、優れた特性や機能をもつ物質を理論的に予測し、精密な設計指針に基づいて創成し、開発された新材料を工業的に生産し、実際に利用する技術が必要不可欠です。KIPS 高分子講座では、このような幅広い知識と思考力・技術力を有し、近未来に社会で活躍できる研究者・技術者を養成するために、高分子に関する物理・化学の基礎理論、医学・生物学などとの境界領域にある高分子科学、およびそれと関連する工学の基礎知識を統合的に学習することを目指しています。また、受講者に単に知識の修得や単発の思いつきによる研究ではなく、次々と戦略的に研究を展開できる能力を養っていただくため、受講後も持続的な人材ネットワークの構築を目的としています。皆さんの中から一人でも多くの方が、高分子に関する最新の考え方や実験技法を自社の研究開発に生かし、社会に貢献する高分子研究者として育て下さることを心から願っております。

# KIPS 高分子講座 (2009) のアウトライン

## 高分子機能

電磁気的機能 (9B 赤木)

光学的機能 (10A 伊藤)

医学的機能 (8A 岩田)

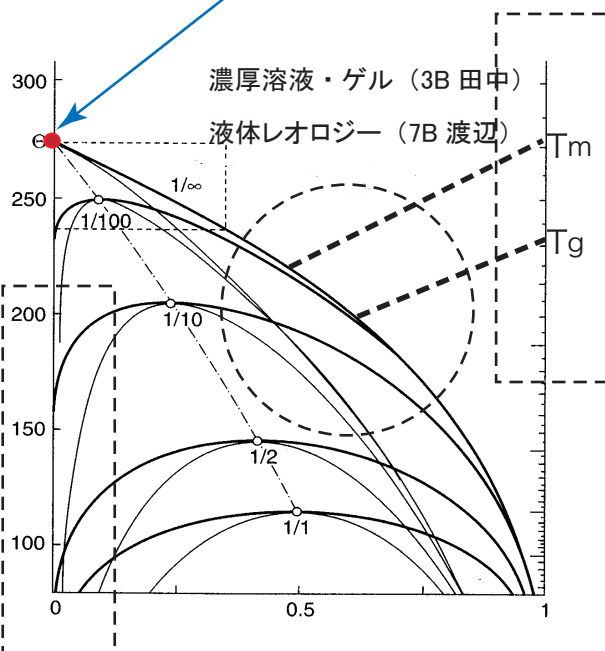
医薬学的機能 (9A 田畑)

高分子化工 (8B 大嶋)

高分子と環境 (10B 木村 (良))

## 高分子物性・解析

### 極限則

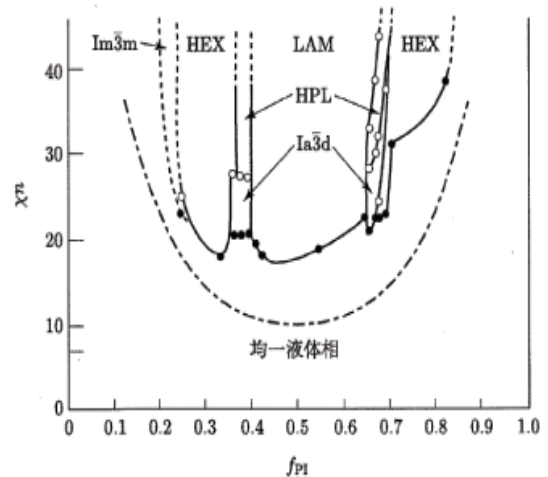


特性解析・単鎖コンホメーション (1B 吉崎)

高分子結晶・ガラス (4B 金谷)

ゴム・固体レオロジー (6A 瀧川)

高分子ブレンド・ブロック共重合体 (5B 長谷川)



化学構造 (2B 梶)

## 高分子合成

イオン重合 (3A 澤本)

リビング重合 (5A 辻井)

ラジカル重合 (2A 山子)

遷移金属重合 (1A 三田)

次世代高分子材料 (4A 中條)

## 天然高分子

タンパク質・核酸 (6B 木村 (俊))

セルロース・多糖 (7A 西尾)

KIPS高分子講座 平成21年度講義日程表

	日時	講師	講義題目	講義内容
1	5月20日(水) 13:30-14:00	田中 文彦	高分子とは? ---序論	講座のアウトライン, 高分子の定義と例, 分子量, 構造と凝集状態, 高分子性
	14:00-15:30	三田 文雄	遷移金属触媒重合---高選択的連鎖重合・逐次重合の開発	1. オレフィン重合 2. アセチレン重合 3. メタセシス重合 4. 遷移金属触媒重合の応用展開 5. 遷移金属触媒重合の今後の展望
	16:00-17:30	吉崎 武尚	稀薄溶液中の高分子の大きさと形---光散乱法を用いた高分子キャラクタリゼーション	1. 孤立高分子鎖の大きさと形 2. 静的光散乱データの解析例 3. 動的光散乱データの解析例 4. 広がりの分子量依存性 5. 機能性高分子の特性解析にむけて
2	6月17日(水) 13:30-15:00	山子 茂	ラジカル重合---特徴と利用法	1. ラジカルおよびその反応の基礎 2. 開始反応 3. 成長反応 4. 停止反応・移動反応 5. リビング重合
	15:30-17:00	梶 弘典	高分子の化学構造---溶液NMRの利用から固体NMRによる解析へ	1. 一次構造とNMR測定 2. 立体規則性 3. 共重合体 4. 非線状高分子など 5. 固体構造
3	7月15日(水) 13:30-15:00	澤本 光男	イオン重合---ラジカル重合・配位重合では合成できないポリマーを目指して	1. イオン重合の基礎(アニオン重合とカチオン重合: 開環重合を含む) 2. イオン重合の特徴(ラジカル重合・配位重合との対比) 3. アニオン重合の基礎 4. カチオン重合の基礎 5. イオン重合による高分子精密合成(リビング重合)
	15:30-17:00	田中 文彦	高分子溶液・ゲル---ポリマーの溶解と架橋	1. 高分子の会合現象 2. 高分子溶液の相分離 3. 高分子溶液のゲル化 4. ソル・ゲル転移とゲルの体積相転移(転移点の移動) 5. 高分子水溶液(研究の現状と展望)
4	8月05日(水) 13:30-15:00	中條 善樹	次世代高分子材料 ---高分子ハイブリッド材料の可能性	1. 新構造高分子 2. 無機元素含有高分子 3. かご状シルセスキオキサン 4. 有機無機ナノハイブリッド材料 5. 金属ナノ粒子と高分子
	15:30-17:00	金谷 利治	高分子固体---高分子結晶とガラスの構造と物性	1. 高分子固体物性 2. 非晶構造とガラス転移 3. 結晶構造と結晶化過程 4. 高次構造 5. 配向構造
5	9月16日(水) 13:30-15:00	辻井 敬亘	リビング重合---反応性の制御と利用	1. 各種重合方法とリビング重合 2. 官能基の導入と化学変換 3. リビング重合による架橋・グラフト 4. 材料設計への応用 5. 最新の重合系から
	15:30-17:00	長谷川 博一	高分子ブレンド・ブロック共重合体---高分子多成分系の構造と物性	1. 高分子多成分系の熱力学 2. 高分子ブレンドの相分離 3. ブロック共重合体の相分離 4. 相分離構造と物性 5. ナノテク材料への応用
6	10月21日(水) 13:30-15:00	瀧川 敏算	力学物性1---固体	1. 物理量の定義 2. 測定法の基礎 3. ゴム弾性 4. 高分子ゲルの物性 5. 力学的生体適合性
	15:30-17:00	木村 俊作	生体関連高分子(タンパク質、核酸)---生理活性と機能材料	1. タンパク質の構造 2. タンパク質の機能 3. 核酸の構造 4. 核酸の機能 5. 材料としてのタンパク質、核酸
7	11月18日(水) 13:30-15:00	西尾 嘉之	天然高分子 ---機能化素材として活かす	1. 主要多糖の分類と特徴 2. セルロースの構造と特性 3. セルロースの反応と改質 4. ポリグルカンおよびリグニンのモダン活用 5. バイオマスと環境・資源
	15:30-17:00	渡辺 宏	力学物性2(高分子液体)---弾性液体	1. 高分子の応力 2. 線形粘弾性の枠組み 3. 温度の効果 4. 絡み合い鎖の線形緩和 5. 絡み合い鎖の非線形緩和

8	A	12月16日(水) 13:30-15:00	岩田 博夫	医用高分子—生体適合性について	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 高分子表面</li> <li>2. 表面の解析手段-特に水界面-</li> <li>3. タンパクとの相互作用</li> <li>4. 細胞との相互作用</li> <li>5. 医療用デバイスへの応用</li> </ol>
	B	15:30-17:00	大嶋 正裕	高分子成形加工—樹脂の流れ	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. ニュートン流体</li> <li>2. 運動量バランス・力のバランスから流れの方程式</li> <li>3. 押出流れと牽引流れ</li> <li>4. パレル内での流れ</li> <li>5. キャビティ内でのさまざま流れ.</li> </ol>
9	A	1月20日(水) 13:30-15:00	田畑 泰彦	生体機能性高分子—からだを治すポリマー(生物医学研究から先端医療までを支える高分子技術)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. くすり作用を高める高分子(ドラッグデリバリーシステム、DDS)</li> <li>2. 病気の治療を助ける高分子(外科。内科医療材料)</li> <li>3. からだの自然治癒力を引き出す高分子技術(再生医療)</li> <li>4. 細胞活性を高める高分子技術(細胞移植治療)</li> <li>5. 細胞の生物機能を高める遺伝子(生物医学研究)</li> </ol>
	B	15:30-17:00	赤木 和夫	高分子の導電性—電気を通すポリマー	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 高分子鎖上の<math>\pi</math>電子の振舞い</li> <li>2. <math>\pi</math>電子共役とバンド構造</li> <li>3. 化学ドーピングと導電性発現</li> <li>4. 配向と電気的異方性</li> <li>5. 導電性と発光性との融合</li> </ol>
10	A	2月24日(水) 13:30-15:00	伊藤 紳三郎	高分子の光物性—光で動く高分子・光を操る高分子	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 光の基本的特性</li> <li>2. 電子励起と分子間相互作用</li> <li>3. 光化学反応による高分子機能</li> <li>4. 光電エネルギー変換と高分子薄膜</li> <li>5. オプティクス分野で動く高分子</li> </ol>
	B	15:30-17:00 特別講義	木村良晴	<高分子と環境問題> バイオベースポリマー—資源・エネルギー・環境制約に適合した材料開発への道	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. バイオベースポリマーの基礎</li> <li>2. バイオベース度と生分解性</li> <li>3. バイオマス由来物質の可能性</li> <li>4. バイオベースポリマーの分類と開発の現状</li> <li>5. 用途と開発例:ポリ乳酸</li> </ol>
		17:00-19:00	修了式		

# 講義内容

## 第 1 回 A

平成 21(2009)年 5 月 20 日 (水) 14:00~15:30

### 遷移金属触媒重合 —— 高選択的連鎖重合・逐次重合の開発 ——

京都大学工学研究科高分子化学専攻 三田文雄

#### 【講義目的】

遷移金属錯体を触媒に用いる重合は、通常のラジカル重合、イオン重合、重縮合、重付加などでは合成困難な構造の高分子を穏和な条件で合成しうる有用な手法である。本講義は、遷移金属触媒を用いる連鎖重合、逐次重合の様式と、分子量、分子量分布、立体規則性の制御ならびに、得られる高分子の基礎物性、高次構造についての知識の習得を目的とする。

#### 【講義内容】

##### 1. オレフィン重合

メタロセン触媒、ポストメタロセン触媒を用いるエチレン、プロピレンの重合

##### 2. アセチレン重合

タングステン、モリブデン、ロジウム触媒を用いる置換アセチレンの重合

##### 3. メタセシス重合

ルテニウム触媒を用いる環状オレフィンの開環重合、非環状ジエンの重縮合

##### 4. 遷移金属触媒重合の応用展開

パラジウム触媒カップリング重合による共役高分子の合成

##### 5. 遷移金属触媒重合の今後の展望

高活性、高選択性遷移金属触媒の研究開発

<キーワード> 遷移金属触媒 (transition metal catalyst), 連鎖重合 (chain polymerization), 逐次重合 (stepwise polymerization), 重縮合 (polycondensation), 重付加 (polyaddition), 立体規則性 (stereoregularity), 高次構造 (higher order structure)

#### 【参考書】

遠藤 剛・三田文雄「高分子合成化学」(化学同人 2001)

#### 【予備知識】

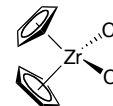
遷移金属化学ならびに高分子合成に関する基礎知識があることが望ましい。



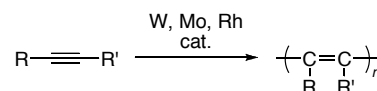
## 【要約】

周期表の第3-11族に属する遷移金属と配位子からなる錯体は有機反応の触媒として広く活用されており、高分子合成の分野においても、ラジカル・イオン重合性に乏しいオレフィンの重合触媒に用いられている。本講義では、遷移金属触媒重合の発展の歴史と現況について解説する。

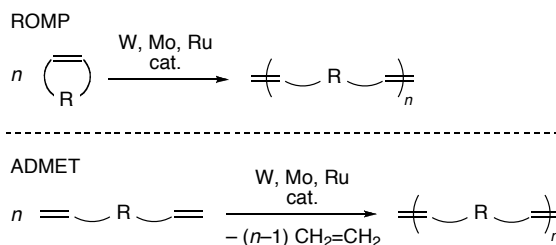
メタロセン触媒は Ziegler-Natta 触媒とは異なり、活性点が均質なシングルサイトのオレフィン重合触媒である。メタロセン触媒の出現により配位子の変換による錯体設計が可能となり、オレフィン重合の触媒活性ならびに生成ポリマーのタクティシティーの制御技術が飛躍的に進歩した。近年では、メタロセン触媒よりもさらに高い活性を示す次世代の高性能シングルサイト触媒、いわゆるポストメタロセン触媒も活発に研究されている。



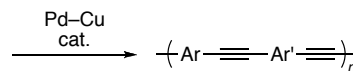
ポリアセチレンは代表的な主鎖共役高分子である。無置換のポリアセチレンは空气中で不安定であるが、側鎖に置換基を導入することにより安定化し、エレクトロルミネッセンス材料、気体透過性材料などへの応用展開が可能となる。1950年代にNattaらがアセチレンをチタン触媒により重合してポリアセチレンを合成して以来、数多くの遷移金属触媒によるアセチレンおよび置換アセチレンの重合が試みられてきた。置換アセチレンの重合系として、タングステン、モリブデンなどの第5, 6族の遷移金属触媒を用いるメタセシス機構によるものと、ロジウム触媒を用いる配位-挿入機構によるものがある。



メタセシス反応はタングステン、モリブデン、ルテニウムなどを触媒に用いる二重結合の組換え反応である。メタセシス反応に基づくオレフィンメタセシス重合には、開環メタセシス重合 (ROMP),  $\alpha, \omega$ -ジエンの逐次的なメタセシス反応により、エチレンの脱離を伴う非環状ジエンメタセシス (ADMET) 重縮合がある。



パラジウム-銅触媒を用いるハロゲン化アリアルとアルキンのカップリング (菌頭カップリング) 反応は、芳香族アセチレン化合物の合成に広く用いられている。カルバゾール,  $\text{X-Ar-X} + \text{---Ar'----}$  フルオレンなどの光・電子機能性官能基を主鎖に有する種々の共役高分子が菌頭カップリング重縮合により合成されている。



21世紀に入り、永遠の右肩上がりの経済拡大はもはやあり得ないことが明白である。今後は持続可能な循環型社会の実現に向けての人類の英知が問われる。高分子科学・工業の世界でも、グリーンサステイナブルケミストリーを念頭に置いた研究開発が求められよう。遷移金属触媒重合においては、より一層の触媒の高活性化、水を溶媒とする有機反応の開発、触媒回収技術の進展が望まれる。

## 第1回B

平成 21 (2009) 年 5 月 20 日 (水) 16:00~17:30

### 稀薄溶液中の高分子の大きさと形

—— 光散乱法を用いた高分子キャラクタリゼーション ——

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 吉崎武尚

#### 【講義目的】

高分子稀薄溶液の光散乱実験から、高分子の重量平均分子量  $M_w$ 、平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle$ 、第2ビリアル係数  $A_2$ 、並進拡散係数  $D$  などが決定できる。さらに、適切な高分子鎖モデルを用いた実験結果の解析から、高分子の固さや局所形態など高分子材料設計の指針を得る上で重要な知見が得られる。孤立高分子鎖を記述するモデル、光散乱実験、ならびに実験結果の解析を概説し、高分子キャラクタリゼーションに関する理解を深めることを目的とする。

#### 【講義内容】

##### 1. 孤立高分子鎖の大きさと形

高分子鎖の平均的広がり, 高分子鎖モデル, 高分子鎖の固さ, 排除体積

##### 2. 静的光散乱データの解析例

Rayleigh 散乱, 静的構造因子, Berry 平方根プロット,  $M_w$ ,  $\langle S^2 \rangle$ ,  $A_2$

##### 3. 動的光散乱データの解析例

準弾性散乱, 動的構造因子, 1次キュムラント,  $D$

##### 4. 広がりの分子量依存性

精微特性解析

##### 5. 機能性高分子の特性解析にむけて

分枝高分子の特性解析, 高分子会合体の特性解析

〈キーワード〉 光散乱(light scattering), 構造因子(structure factor), 重量平均分子量(weight-average molecular weight), 平均二乗回転半径(mean-square radius of gyration), 第2ビリアル係数(second virial coefficient), 並進拡散係数(translational diffusion coefficient), 高分子鎖モデル(polymer chain model), 高分子鎖の固さ(chain stiffness), 排除体積(excluded volume)

#### 【参考書】

高分子学会 編 「基礎高分子科学」 (東京化学同人 2006)

#### 【予備知識】

特に必要としない。

【要約】

低分子化合物の溶液の性質は溶質分子の分布の様態によって決まる。同様に、高分子溶液の性質は高分子を構成する繰返し単位の分布の様態によって決まる。二つの溶液の性質の違いは、後者において、一つの高分子鎖を構成する繰返し単位が鎖に沿って互いに結合しているため、繰返し単位の分布が鎖の重心周りに局在することから生じる。この違いは溶液が稀薄になるほど顕著になる。低分子化合物の均一溶液の場合、溶液中のどの微小部分をとっても溶質分子の濃度は一定である。一方、高分子の稀薄な均一溶液の場合、高分子鎖の重心の分布は一様であるが、ある高分子鎖の重心の近傍と高分子鎖が存在しない領域では繰返し単位の濃度は大きく異なる。高分子鎖の重心周りに繰返し単位が分布する半径に比べ、異なる高分子鎖の重心間の平均距離が十分大きい稀薄な均一溶液の性質は、主に重心周りの繰返し単位の分布によって決まる。そのような溶液を稀薄溶液と呼ぶ。

高分子稀薄溶液に関する物理量として、光散乱法を用いて決定される  $M_w$ ,  $\langle S^2 \rangle$ ,  $A_2$ ,  $D$  などがある。 $M_w$  以外の量は繰返し単位の分布、すなわち高分子鎖の平均的な形態によって決まる。高分子鎖の平均の形態は、高分子鎖を構成している原子について、直接結合している原子の結合距離と結合角、直接結合していない原子の間に働く相互作用が与えられれば決まる。しかし、それらを記述する多数のパラメータと高分子鎖の形態とを直観的に結びつけるのは困難である。そこで、ガウス鎖モデル、みみず鎖モデル、らせんみみず鎖モデル(図 1)などの、実在高分子鎖の構造の詳細を捨象した高分子鎖モデルが用いられる。

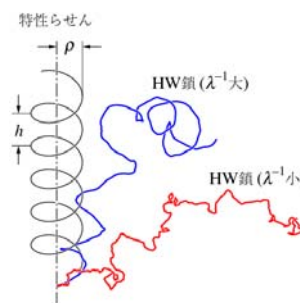


図 1. らせんみみず鎖モデル

そのようなモデルは、主鎖結合に沿って比較的近い位置にある原子の情報を抽象した高分子鎖の局所形態と固さ( $\lambda^{-1}$ )を表す少数のパラメータによって記述される。光散乱実験(図 2)とそれから決定される  $M_w$ ,  $\langle S^2 \rangle$ ,  $A_2$ ,  $D$  の定義、ならびに上に挙げた三つの高分子鎖モデルについて概説する。

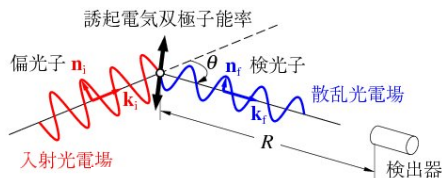


図 2. 光散乱実験系

オリゴマーを含む広い分子量領域にわたる実験結果(図 3)の適切な高分子モデルを用いた解析から、高分子鎖の局所形態と固さに関する情報(図 4)が得られることを概説し、排除体積がある場合の解析例にもふれる。さらに時間があれば、半屈曲性高分子、分枝高分子、紐状ミセルの解析例に言及する。

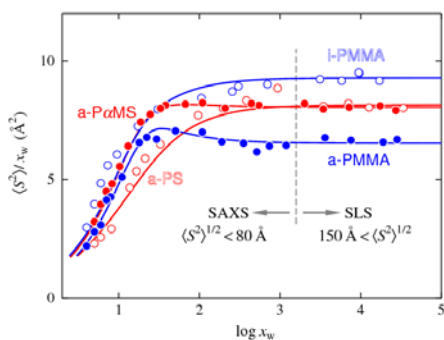


図 3. 光散乱の実験結果

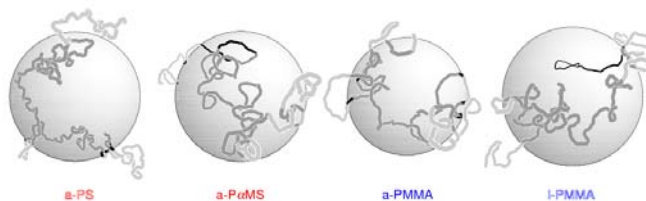


図 4. 高分子鎖の局所形態と固さ

## 第2回 A

平成 21(2009)年 6 月 17 日(水)13:30~15:00

### ラジカル重合 — 特徴と利用法 —

京都大学化学研究所 山子 茂

#### 【講義目的】

高分子合成として最も広範に利用されているラジカル重合について、その機構について基礎的理解を深めると共に、最近のこの分野の進歩を学ぶことを目的とする。すなわち、ひとつはラジカルやモノマーや重合素過程を分子軌道論的な視点から理解することを目的とする。もうひとつは、リビングラジカル重合等の最近の進歩について、基礎科学的見地から理解する。

#### 【講義内容】

##### 1. ラジカルおよびその反応の基礎

炭素ラジカルの構造, 安定性, 反応性

##### 2. 開始反応

##### 3. 成長反応

モノマーの反応性, ホモ重合におけるモノマーの反応性, 共重合におけるモノマーの反応性

##### 4. 停止反応・移動反応

##### 5. リビング重合 (研究の現状と展望)

反応機構, 代表的な方法の特徴

<キーワード> 炭素中心ラジカル(carbon-centered radical), ラジカル重合(radical polymerization), ラジカル付加反応(radical addition reaction), 共重合(copolymerization), リビングラジカル重合(living radical polymerization)

#### 【参考書】

蒲池幹治, 遠藤剛 編 「ラジカル重合ハンドブック」 (エヌ・ティー・エヌ 1999)

#### 【予備知識】

分子軌道の初歩, 有機化学, 高分子合成化学などに関する基礎的知識があることが望ましい。

【要約】

ラジカル重合についてその素反応過程に対する基礎的理解を深めると共に、最近の進歩について解説する。

まず最初に、炭素ラジカルの構造と安定性、反応性に及ぼす因子を有機電子論および分子軌道論的視点から解説する。特に、炭素ラジカル種とオレフィンとの反応性について具体例を挙げて詳細に説明することで、

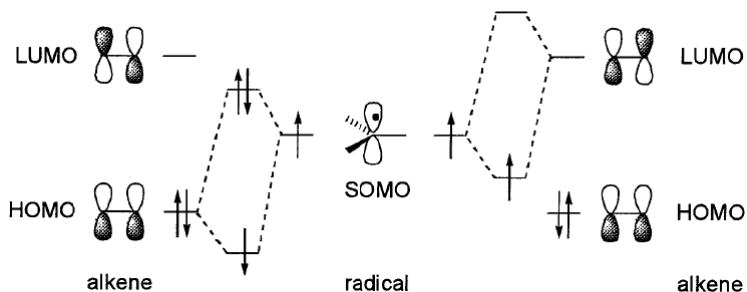


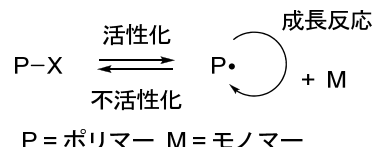
図 1. アンビフィリックラジカルとアルケンとの軌道相互作用

ビニル重合におけるモノマーとの反応性の理解の深化を図る。アクリレートモノマーの重合で生じる重合末端ラジカルはアンビフィリックな性質を持つ(図 1)。その性質がホモ重合や共重合においてモノマーとの反応性にどのように影響するのかについて解説する。

次に、上記の理解を背景として、ラジカル重合における素過程である開始反応、成長反応、停止反応、連鎖移動反応について復習する。

最後に、この分野における最近のホットなトピックである制御リビングラジカル重合について、反応機構などの基礎的事項を中心として解説する。リビング性発現の鍵はドーマント種から重合末端ラジカルが可逆的に生成する機構にある(図 2a)。これにより重合溶液中のラジカル濃度が減少し、停止反応が大きく抑制される。1993 年からこの分野の研究が急速な発展を遂げ、最初の 10 年に NMP, ATRP, RAFT の三つの方法が開発され、これらの方法の応用的利用が世界中で進んでいる。一方、最近 TERP, SBRP(BIRP), RTCP, および CORP といった新しい方法が開発

(a) ドーマント種の可逆的活性化



(b) 代表的なドーマント種の化学構造

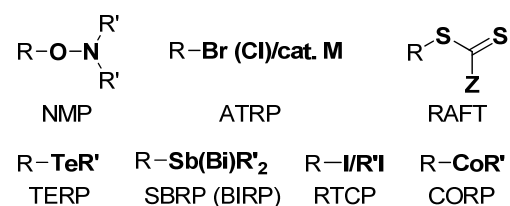


図 2. リビングラジカル重合における (a) 基本的な反応機構と、(b) 代表的なドーマント種と活性化剤の化学構造

されてきており、従来の三つの方法とは違った特徴をもった興味深い重合系であることも明らかになっている。それぞれの重合法の合成的な特長は、それぞれの方法に固有なドーマント種の活性化と重合末端ラジカルの不活性化機構から理解することができる。そこで、反応機構の見地から、それらの方法の違いと特徴について解説する。

## 第 2 回 B

平成 21(2009)年 6 月 17 日(水)15:30~17:00

# 高分子の化学構造—溶液 NMR の利用から固体 NMR による解析へ

京都大学化学研究所 梶弘典

### 【講義目的】

溶液および固体 NMR による高分子の構造・ダイナミクス解析法に関して解説する。NMR の原理を簡単に説明した後、溶液 NMR で得られる高分子の情報について理解するとともに、特に、固体 NMR による精密解析法について理解を深める。

### 【講義内容】

1. NMR の概要  
NMR の原理, 化学シフト, スピン結合, 磁化の運動と緩和
2. 溶液 NMR による高分子の構造解析  
立体規則性, 分岐構造, 末端構造, 共重合連鎖
3. 測定上の注意点  
試料調製と測定条件の設定
4. 二次元 NMR, スペクトルの編集  
COSY, NOESY, DOSY, INADEQUATE, INEPT, DEPT
5. 固体 NMR による高分子の構造解析  
化学シフト異方性, 双極子相互作用, CP/MAS 法, コンホーション解析(例えば、2D DOQSY 法), 量子化学計算の併用, 緩和時間測定とその利用
6. 最近の進展  
クライオプローブ, 溶融 NMR, DNP, MRFM

<キーワード> 核磁気共鳴(nuclear magnetic resonance), 化学シフト(chemical shift), 化学シフト異方性(chemical shift anisotropy), 双極子相互作用(dipolar interaction), 緩和(relaxation), スピン結合(spin-spin coupling), 核オーバーハウザー効果(nuclear Overhauser effect)

### 【参考書】

T. W. D. Claridge, "High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry" (Pergamon Press, 1999)  
(竹内敬人、西川美希訳「有機化学のための高分解能 NMR テクニック」(講談社サイエンティフィック 2004 年 1 月刊)

K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess "Multidimensional Solid-State NMR and Polymers" (Academic Press, London, 1994)

### 【予備知識】

溶液 NMR に関する基礎的知識があることが望ましい。

## 【要約】

NMR は、構造やダイナミクスを詳細に解析できる優れた測定手段であり、高分子合成のみならず高分子物性の研究においても不可欠となっている。特に現在では、その高分子構造の「乱れ」とも考えることができる、分岐構造、末端構造、共重合連鎖、立体規則性等の解析が、基礎研究の面でも、工業的な面でも極めて重要となっているように思われる。例えば分岐構造を考えると、わずかな分岐でさえ構造欠陥として働き、そのレオロジー挙動、結晶化挙動等を大きく左右する。そのため、その微量分岐の検出・解析を行う必要がある。

本講義では、まず NMR の概要を簡単に説明した後、溶液 NMR による高分子の立体規則性、共重合組成、共重合連鎖、末端構造、分岐構造等の解析について説明する。測定上の注意点に関しても述べる。また、二次元 NMR やスペクトル編集、Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy (DOSY) といった手法にも簡単に触れたい。

講義の後半は、固体 NMR に関して詳述する。まず、固体 NMR において最も標準的な測定法となった Cross Polarization/Magic Angle Spinning (CP/MAS) 法に関して説明し、溶液 NMR 測定との違いについて述べる。時間があれば、量子化学計算を併用した構造解析に関しても述べたい。また、高分子の固体状態におけるコンホメーションを明らかにするための二次元二量子固体 NMR 法(Two-Dimensional Double-Quantum NMR Spectroscopy, 2D DOQSY 法)を紹介する。この手法に関し、大きな構造の乱れのために結晶構造が明確にならなかったアタクチックポリアクリロニトリルと、代表的な高分子系有機 EL 材料であるがその主鎖コンホメーションが明確になっていないポリフルオレン(PFO)を例として説明し、その理解を深める。

NMR は、ソフトウェア・ハードウェアの両面で、現在においてもさらなる進展を見せている。例えば、上述の高分子末端の解析などは、従来の溶液 NMR 測定では極めて長時間の測定が必要であったが、最近、大きなコイル径でも高度にシムがあうようになり、大容量の試料を用いることにより短時間測定が可能となっている。また、クライオプローブを用いて検出コイルやプレアンプを低温にすることにより、S/N 比を向上させることが可能となっている。さらに、溶液状態にするのではなく、試料を熔融状態にし、高出力  $^1\text{H}$  デカップリング(Dipolar Decoupling, DD)と MAS とを併用する DD/MAS 法により溶液と同等の分解能が達成され、主としてフィリングファクターの向上と NOE 効果に基づく飛躍的な S/N 比の向上が見られている。電子スピン偏極を利用した Dynamic Nuclear Polarization (DNP) と呼ばれる方法も、極めて有用である。このような装置開発に伴い新たな展開が可能となりつつある。

時間の関係上、上記すべてを述べることはできないであろうが、時間の許す限り多くの項目に触れたい。

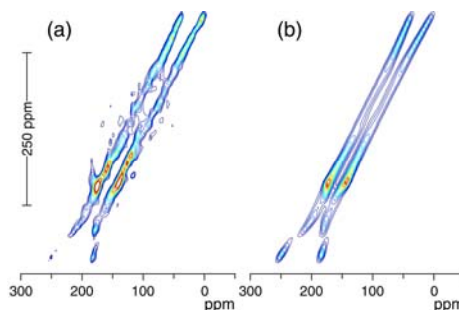


Fig. 1. (a) Experimental and (b) calculated 2D DOQSY spectra of  $^{13}\text{C}$ -labeled PFO cast films. An experimental evidence for the existence of  $2_1$ -helix conformation is obtained. (The amorphous component is subtracted from the experimental spectrum.)

### 第 3 回 A

平成 21(2009)年 7 月 15 日 (水) 13:30~15:00

## イオン重合

—— ラジカル重合・配位重合では合成できないポリマーを目指して ——

京都大学工学研究科高分子化学専攻 澤本光男

#### 【講義目的】

高分子合成法の主要な一つとしてイオン重合（カチオン，アニオン，および開環重合）を概説し，とくにラジカル重合や配位重合と対比して，イオン重合の特徴に基づく高分子合成を解説する。

#### 【講義内容】

1. イオン重合の基礎（カチオン，アニオン，および開環重合）  
イオン重合の素反応，モノマー，開始剤，反応条件
2. イオン重合の特徴（ラジカル重合・配位重合との対比）  
イオン重合のモノマーと開始剤の選択と適合性，反応条件と副反応の対比
3. アニオン重合の基礎  
アニオン重合の素反応，特徴，モノマーと開始剤，反応条件
4. カチオン重合の基礎  
カチオン重合の素反応，特徴，モノマーと開始剤，反応条件
5. イオン重合による高分子精密合成（リビング重合）  
リビング重合の基礎，実例，およびリビング重合による高分子の精密合成と機能化

<キーワード> イオン重合 (ionic polymerization), カチオン重合 (cationic polymerization), アニオン重合 (anionic polymerization), 開環重合 (ring-opening polymerization), リビング重合 (living polymerization), 高分子精密合成 (precision polymer synthesis), 機能性高分子 (functional polymers)

#### 【参考書】

伊勢典夫，今西幸男，川端季雄，砂本順三，東村敏延，山川裕巳，山本雅英，  
「新高分子化学序論」（化学同人 1995）

#### 【予備知識】

高分子化学の初歩，高分子の性質，重合反応などに関する基礎的知識があることが望ましい。



## 【要約】

イオン重合には、重合中間体の性質から、カチオン重合、アニオン重合、および開環重合が知られている。本講義では、これらのイオン重合の基礎を概説する。




**カチオン重合** 酸性開始剤により電子供与性置換基をもつアルケン（ビニル化合物）を重合する反応で、炭素カチオンを中間体とし、有機化学の求電子付加反応と関連する。炭素カチオンは反応性が大きく、100種を超える多数のモノマーが重合可能であるが、連鎖移動（プロトン脱離）が起こりやすく、高分子量ポリマーの合成が容易ではない。工業的には、イソブテンをモノマーとするブチルゴム（気体遮蔽性でタイヤの内層用）が大量に製造される。

**アニオン重合** 塩基性開始剤により電子吸引性置換基をもつビニル化合物を重合する反応で、炭素アニオンを中間体とし、有機化学の求核付加反応と関連する。炭素アニオンは比較的安定であるが、酸性不純物や極性基により停止反応を起こしやすい。工業的には、ブタジエンゴムやスチレンとブタジエンの三元ブロックポリマー（熱可塑性弾性体）などが製造される。

**開環重合** ヘテロ原子をもつ環状化合物（環状エーテル）を開環を伴って重合する反応で、オニウムイオン（オキシニウムイオンなど）を中間体とする。モノマーの環歪みが重要であり、他の連鎖重合では得られない、主鎖にヘテロ原子を含む高分子が生成する点に特徴がある。

**イオン重合の特徴** イオン重合には独自の反応特性があり、開始剤とモノマーの範囲も他の連鎖重合とは異なる。下図には、これらの観点からイオン重合をラジカル重合を比較した。

**イオン重合による高分子精密合成** 触媒と反応条件の設計により、精密制御重合（リビング重合）が多数可能となっている（KIPS 講義5 A参照）。イオン重合の特徴を生かし、分子量、分子量分布、側鎖、末端などに官能基を持つ機能性高分子が広範に開発されている。

ラジカル重合とイオン重合の比較					
重合	生長種 (中間体)	モノマー ( $\text{CH}_2=\text{CH}$   R)	開始剤	主な副反応	特徴
ラジカル	 炭素ラジカル	R: 共役性	ラジカル発生剤 アゾ化合物 過酸化化物	二分子停止 再結合/不均化	開始剤は生長反応に無関係 (フリーラジカル)
イオン重合	アニオン  炭素アニオン カルバニオン	R: 電子吸引性	塩基 アルキルアルカリ 金属(アルカリ)	不純物との停止 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O},$ $\text{ROH}, \text{H}^+$ モノマーの極性基 $\text{C}=\text{O}$	対イオンの存在 (開始剤が生長反応にも影響)  $\text{C}^\ominus \text{Li}^\oplus$  $\text{C}^\oplus \text{X}^\ominus$
	カチオン  炭素カチオン カルボカチオン	R: 電子供与性	酸 プロトン酸 ルイス酸	連鎖移動 モノマー移動 自己移動	

## 第 3 回 B

平成 21(2009)年 7 月 15 日 (水) 15:30~17:00

### 高分子溶液・ゲル —— ポリマーの溶解性と架橋 ——

京都大学工学研究科高分子化学専攻 田中文彦

#### 【講義目的】

高分子溶液における 2 つの重要な相転移（相分離とゲル化）の基本的特性を熱力学的な観点から理解し、外力印加や溶媒混合などの方法で転移温度・濃度を人為的に移動させる可能性を探索することを目的とする。

#### 【講義内容】

1. 高分子の溶解性と溶液の相分離  
溶解度，相分離の熱力学，相互作用パラメータ，臨界現象，上限および下限臨界相溶温度
2. 溶液中の高分子間特異相互作用と会合現象  
水素結合，疎水性相互作用，分子内会合と分子間会合，高分子-溶媒間会合，独立水和と協同水和，ゲル化系と非ゲル化系，会合構造と結合-解離のタイムスケール，
3. 高分子溶液のゲル化  
ゲルの定義と分類，架橋，ゾル-ゲル転移，熱可逆性ゲル，ゲル化点の同定
4. ゲルの体積相転移  
ゲルの膨潤，体積の温度変化，弾性率とポアソン比，混合溶媒
5. 高分子水溶液（研究の現状と展望）  
感熱高分子，温度誘起・外力誘起・溶媒誘起相転移，共貧溶媒性，競合的水素結合

<キーワード> 相分離(phase separation)，分子会合(molecular association)，協同水和(cooperative hydration)，ゲルとゲル化(gel and gelation)，ゾル-ゲル転移(sol-gel transition)，ゲルの膨潤(swelling)と体積相転移(volume phase transition)，下限臨界相溶温度(LCST)，共貧溶媒性(conosolvency)

#### 【参考書】

- 田中文彦 「高分子の物理学」 (裳華房 1994)
- 田中文彦 「ソフトマターのための熱力学」 (裳華房 2009 3 月刊)
- P. J. Flory “Principles of Polymer Chemistry” (Cornell Univ. Press 1953)

#### 【予備知識】

熱力学の初歩，高分子鎖の性質，溶液の物理化学などに関する基礎的知識があることが望ましい。

## 【要約】

溶液中における高分子鎖間の強い相互作用と、それによって引き起こされる相転移現象について、液-液相分離、ゲル化現象を中心に熱力学的な視点から解説する。

まず、高分子の溶解性（相溶性）に関する基本的な考え方を説明する。古典的なフローリー-ハジンスの高分子溶液理論を紹介し、ファンデルワールス分子間力系の**混合自由エネルギー**による低温相分離(UCST)現象や鎖のコイル-グロビュール転移現象の説明をする。これにより高分子は何故溶解性が悪いのか、分子量とともに溶解性がどのように変化するのか、などが理解できる。また、溶液の曇点曲線、共存曲線、スピノダル曲線、臨界相溶点と臨界現象、等の基本概念について説明する。相互作用パラメータの具体的評価法を紹介する。

しかしながら、高分子水溶液などで見られる高温相分離(LCST)やループ型相分離、高温収縮逆転移現象などは、水素結合などのファンデルワールス力以外の特異相互作用を溶液論に取り込まなくては説明できない。そこで次に、

2つの重要な特異相互作用（水素結合、疎水性凝集）の特性と、それによって誘起される会合現象のオーバービューを行う。（静電相互作用については講義の範囲外とする。）これらの中には（1）水素結合による超分子形成、連鎖性会合、LCST現象、水素結合性水和現象、（2）疎水性凝集によるミセル形成、疎水凝集架橋、疎水性水和、などの興味深い現象が含まれる。上記の高分子溶液論に可逆結合（**反応の自由エネルギー**）を取り入れた会合溶液論により、これらの現象を分子論的に考察する。

次に、高分子溶液論に鎖やネットワークの**弾性自由エネルギー**（ゴム弾性）を考慮することにより、コイル-グロビュール転移、ゲルの体積相転移などの現象が理解できることを示す。高分子-溶媒間の混合性とネットワーク弾性のバランスにより、ゲルは連続転移から不連続転移に移行する。不連続転移の条件を分子論的に考察する。このゲルの体積相転移の部分は時間の都合で省略することもある。

最後に、高分子水溶液に関する最近の研究情勢を概観し、今後の展開をする。特に、水素結合の特徴である連鎖性や相関性に注目し、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリイソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)を具体例として、協同水和や鎖の感熱性にふれる。

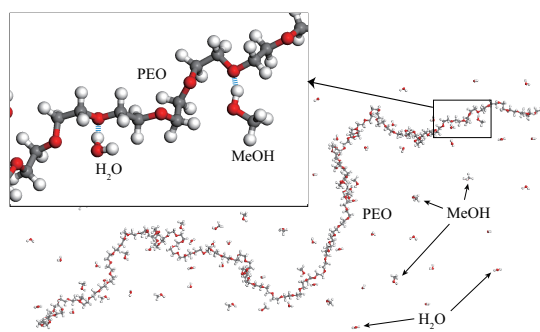


図 1. 水/メタノール混合溶媒中のポリエチレンオキシド鎖への水素結合

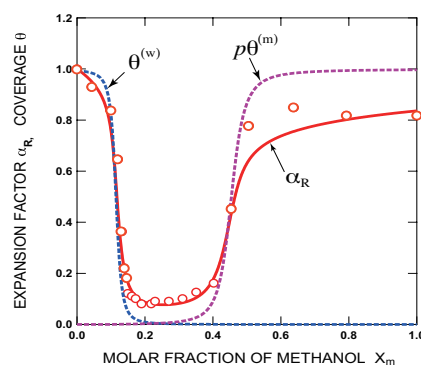


図 2. 水/メタノール混合溶媒中のポリイソプロピルアクリルアミドの再帰コイル-グロビュール-コイル転移

## 第4回 A

平成 21 (2009) 年 8 月 5 日 (水) 13:30~15:00

### 次世代高分子材料 — 高分子ハイブリッド材料の可能性 —

京都大学工学研究科高分子化学専攻 中條 善樹

#### 【講義目的】

次世代の高分子材料として、いわゆるハイブリッド型の高分子ナノ材料について、その合成、特性、工業的利用の可能性を概説する。

#### 【講義内容】

##### 1. 新構造高分子

これまでにない新しい構造の高分子の合成、その特性

##### 2. 無機元素含有高分子

ホウ素やアルミニウム、ヒ素、リン、アンチモン、ケイ素、硫黄、ビスマスなどの無機元素の特性を活かした有機高分子、特に共役系高分子の合成、その特性

##### 3. かご状シルセスキオキサン

最近、ナノビルディングブロックとして注目されているかご状シルセスキオキサンの合成、その特徴、有機高分子とのハイブリッド化、工業的利用の可能性

##### 4. 有機無機ナノハイブリッド材料

有機高分子と無機物をナノレベルでハイブリッドする手法、原理、得られたナノハイブリッド材料の特性、工業的利用の可能性

##### 5. 金属ナノ粒子と高分子

金属ナノ粒子の集合体形成、有機高分子とのハイブリッド化、得られたハイブリッド材料の特性、工業的利用の可能性

<キーワード> 無機高分子(inorganic polymers), ハイブリッド材料(hybrid materials), 共役系高分子(conjugated polymers), シリカゲル(silica gel), ゼル-ゲル法(sol-gel method), かご状シルセスキオキサン(cubic silsesquioxanes), 金属ナノ粒子(metal nanoparticles), ナノ複合材料(nanocomposite materials)

#### 【参考書】

中條善樹 「高分子化学 -合成-」(丸善 1996), 中條善樹 「実用高分子化学」(丸善 2005)

#### 【予備知識】

高分子合成、有機化学、材料化学などに関する基礎的知識があることが望ましい。

## 【要約】

最近、「ハイブリッド」という言葉をよく見かける。ハイブリッドカーやコンピューターソフトのハイブリッド版などはその例であり、ハイブリッド型ボールペンやハイブリッド携帯電話、ハイブリッド型投資信託などというものまである。「ハイブリッド」という言葉を広辞苑で引くと、「雑種」あるいは「異種のもの混成物」とある。それでは、材料科学でいう「ハイブリッド」とは、いったいどういうものであろうか。文字通り「異種材料を混ぜ合わせたもの」であり、かつ「雑種」と呼ぶべき別の材料に生まれ変わったものである。従って、有機-無機ハイブリッドと言えば、有機材料と無機材料の組み合わせということになる。特に高分子成分が関与した場合を強調して、ポリマーハイブリッドと呼ぶこともある。ただし、従来から知られているコンポジットのような単なる混合物とは区別して、その混ざり合いがナノオーダー、時には分子オーダーのものを、特にハイブリッド材料と呼ぶべきであろう。図1にドメインサイズのスケールを示したが、図中の実線部分が特にハイブリッド材料と呼ばれる領域である。このようなハイブリッド材料には、有機ポリマーあるいは無機物単独では見られない興味深い特性が期待できる。例えば、プラスチックのようにフレキシブルでありながら機械的強度や耐熱性に優れている、などの特長である。

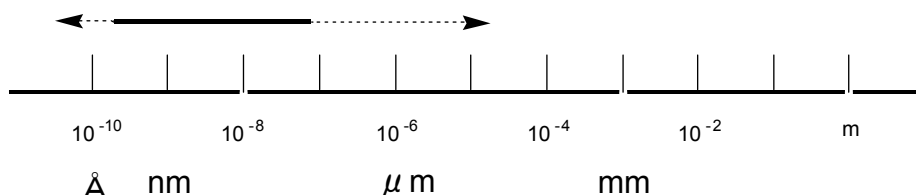


図1. ハイブリッド材料におけるドメインサイズ

このようなハイブリッド材料が注目されてきた背景として次のようなことがあげられよう。(1) ナノメートルでも精密な分子設計（構造制御）ができるようになってきた。(2) ナノメートルあるいはそれ以下のサイズのキャラクタリゼーションが可能な装置が開発されてきた。(3) ナノメートルの領域でのエネルギー移動や光化学など、興味深い特異な現象が次々と見つかってきた。(4) 全く新しい素材を開発するというのではなく、従来の複合材料をもう少し細かい分子レベルで制御することにより、結果としての材料特性が飛躍的に向上する可能性が示されてきた。

本講義では、最近注目されている有機-無機ポリマーハイブリッド材料をはじめ、各種のハイブリッド型次世代高分子材料について、その調製の原理、新しい合成方法、材料として興味深い特性、期待される工業的利用の可能性について述べる。

## 第4回B

平成21(2009)年8月05日(水) 15:30~17:00

### 高分子固体 —— 高分子結晶とガラスの構造と物性 ——

京都大学化学研究所 金谷利治

#### 【講義目的】

高分子融体は多くの場合、結晶化もしくはガラス化により固化し、その物性は結晶構造、非晶構造、およびそれらが作り出す高次構造に大きく依存する。本講義では、高分子結晶と高分子ガラスの基本構造とその高次構造について解説すると主に、その生成機構とそれらを調べる手段についても講義する。

#### 【講義内容】

1. 高分子固体物性  
固体高分子の力学物性、熱物性などの基本的物性と構造の関係について概説
2. 非晶構造とガラス転移  
非晶構造とガラス転移および副転移について述べ、その測定方法と解析について解説
3. 結晶構造と結晶化過程  
結晶構造、結晶化過程について述べ、その測定方法と解析について解説
4. 高次構造  
結晶が生成する高次構造、非晶と結晶が生成する高次構造について述べ、その測定方法と解析および物性との関係について解説
5. 配向構造  
繊維、フィルムなど配向高分子固体の構造と高次構造について述べ、その測定方法と解析および物性との関係について解説

<キーワード> 結晶(crystal), 非晶(non-crystal), アモルファス(amorphous)、ガラス転移(glass transition), 高次構造(higher order structure), 階層構造(hierarchical structure)、結晶化過程(crystallization process)、配向構造(oriented structure)

#### 【参考書】

- 高分子学会編 「基礎高分子科学」 (東京化学同人 2006)  
野瀬、堀江、金谷編 「有機・高分子測定ラボガイド」 (講談社サイエンティフィック 2006)  
L. Mandelkern “Crystallization of Polymers” vols. 1, 2 (Cambridge Univ. Press 2001)

#### 【予備知識】

物理化学、高分子科学などに関する基礎的知識があることが望ましい。

## 【要約】

高分子融体は多くの場合、結晶化もしくはガラス化により固化し、その物性は結晶構造、非晶構造、およびそれらが作り出す高次構造に大きく依存する。本講義では、まず、高分子固体には様々な長さスケールの構造が存在することを示し（図1）、それらの構造がどのように生成し、どのような物性と関連しているかを解説する。

次に、非晶構造についての基本的な考え方を説明する。高分子は、その一次結合様式の多様さのために、絶対に結晶化しない非晶性高分子と言われる一群が存在する。それらは、透明であり光ファイバーなどの光学的用途に用いられることが多い。このような非晶高分子の構造とその測定法および解析法について解説する。さらに、ガラス転移、副転移、エイジング現象について構造とダイナミクスの観点から説明する。

一方、多くの高分子は結晶化することができ、結晶化した状態で材料として利用される場合が多い。しかし、100%結晶化することはほとんどなく、種々の長さスケールで結晶と非晶が混在した高次構造をとる。これらの高次構造は高分子が結晶化する条件に依存し、また物性を大きく支配する。まず、高分子結晶構造について説明し、それらを調べる方法と解析方法について述べる。次に、このような結晶化機構や結晶化過程を理解するための基本的な考え方と測定と解析方法を説明する。さらに、高分子固体物性と大きく関係する高次構造について、その基本的考え方、高次構造の測定と解析方法、高次構造生成の機構と物性との関連について解説する。

高分子はその一次元連結性のために流動や延伸により容易にフィルムや繊維状態で配向構造を生成するが、それらの物性は非配向状態のものとは大きく異なることはよく知られている。本講義では、これら高分子配向構造についての基礎的な概念と調べ方について述べる。特に、最近進展の著しい放射光 X 線や中性子散乱などの新たな手法による研究、およびその相補利用によりもたらされる新たな情報について、実例(図2)を示しながら解説する。

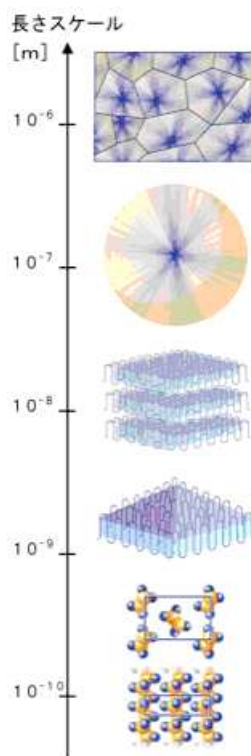


図1. 種々の長さスケールでの高分子結晶高次構造

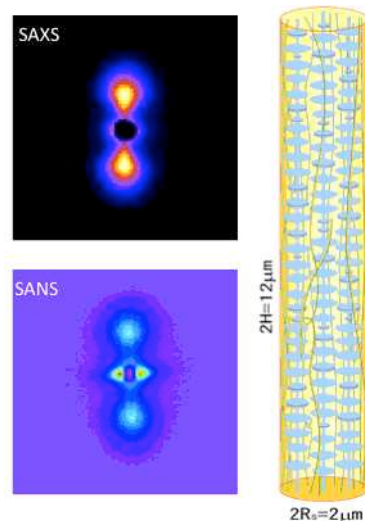


図2. 小角放射光 X 線散乱(SAXS)と小角中性子散乱(SANS)で測定された配向ポリエチレンの散乱像、およびその解析により得られた配向構造の模式図(右)

## 第 5 回 A

平成 21(2009)年 9 月 16 日(水)13:30~15:00

### リビング重合 ――反応性の制御と利用――

京都大学化学研究所 辻井敬亘

#### 【講義目的】

各種リビング重合法の特徴を概説・比較するとともに、高分子鎖の一次構造制御に基づく材料開発を念頭に、主には、近年急速な発展を見せているリビングラジカル重合に関する基礎知識の習得を目的とする。

#### 【講義内容】

1. 各種重合方法とリビング重合  
アニオン重合, カチオン重合, ラジカル重合, 開環重合, 一次構造, 分子量, 分子量分布, 立体規則性, 重合機構, 反応速度論
2. 官能基の導入と化学変換  
官能基耐性, 保護基導入, 末端基制御, 活性種変換, 機能性高分子
3. リビング重合による架橋・グラフト  
各種共重合(ランダム, ブロック, 組成傾斜), グラフト, 分岐, 架橋(ゲル化)
4. 材料設計への応用  
特殊構造高分子(環状, 星型, 櫛形など), トポロジー制御, 表面グラフト(ポリマーブラシ), 高次構造, 自己組織化, ハイブリッド
5. 最新の重合系から  
触媒, 重合機構

<キーワード> リビング重合(living polymerization), 分子量(molecular weight), 分子量分布(molecular weight distribution), モノマー連鎖(monomer sequence), 末端官能基化(end functionality), 分岐(branching), 架橋(crosslink), グラフト(graft), ポリマーブラシ(polymer brush), トポロジー制御(topological control), 機能性高分子(functional polymer), 自己組織化(self-assembly)

#### 【参考書】

「新高分子化学序論」 (化学同人 1995)

蒲池幹治・遠藤剛 監修 「ラジカル重合ハンドブック」 (エヌ・ティ・エス 1999)

#### 【予備知識】

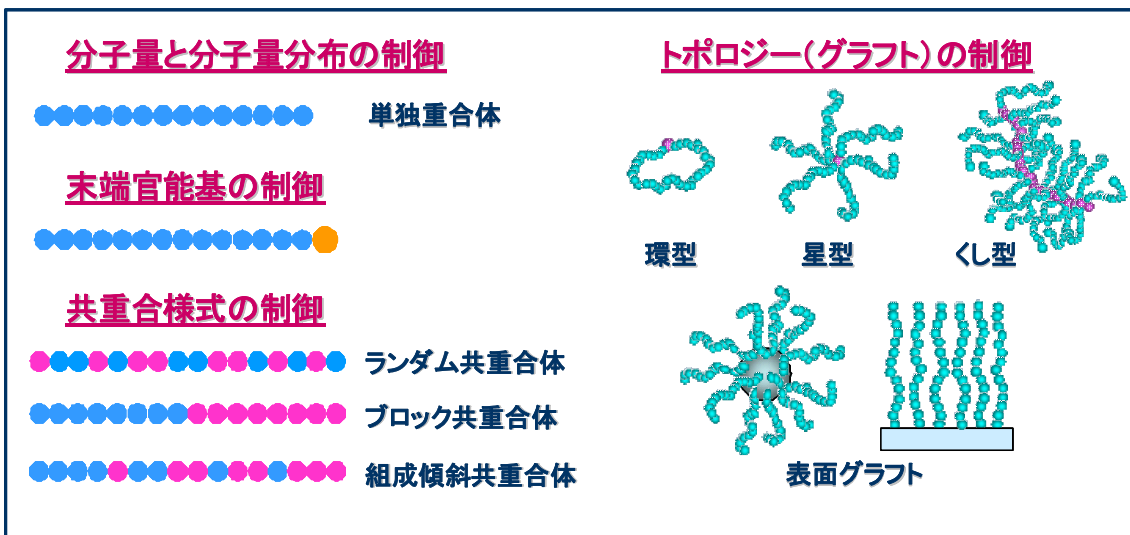
各種重合法, 特にラジカル重合に関する基礎的知識があることが望ましい。



## 【要約】

各種リビング重合法の特徴について、特に、重合機構、反応速度論、分子量、分子量分布、立体規則性、モノマー汎用性の観点から概説する。各重合法各論については、本講義に先立つ講義を参照されたい。本講義では、材料開発への応用には適切な重合法の選択が必要であるとの観点から、各種リビング重合法の特徴を理解し、その比較を行う。

より詳しくは、特に、近年急速な発展を見せているリビングラジカル重合を取りあげる。現在までに多様な手法が考案され、その簡便性と汎用性ゆえに、材料開発での実用に大いなる期待が寄せられている。重合制御機構は、末端官能性成長種（ドーマント種）の可逆的活性化反応を共通原理とし、この可逆反応と通常のラジカル重合素反応の反応速度論的バランスの上で、重合反応ならびに重合体構造の精密制御が達成される。換言すると、適切な重合条件が必須であり、その反応設計基盤を与える反応速度論についても解説する。



次に、高分子材料設計の観点から、リビング重合による各種共重合体（ランダム、ブロック、組成傾斜など）や特殊構造高分子（環状、星形、櫛形、表面グラフトなど）の合成例とその構造・物性について紹介する。このように、高分子鎖の一次構造を精密に制御することにより、高次構造を自在に操り、新しい物性・機能を発現させる。自己組織化によるミセル形成やマイクロ相分離などが良い例である（詳細は、次講義にて解説される予定である）。本講義では特に、新しい表面改質法あるいは有機/無機ハイブリッド作製法として、リビング重合法による精密表面グラフト技術について紹介する。リビング重合により、上記のような構造制御が可能となるのみならず、グラフト密度の飛躍的な向上が達成され、新しい構造に基づく新しい機能の発現も見出されている。

最後に、リビング重合に関する最近の研究情勢を - 特に、新しい重合系や重合触媒の開発について - 紹介する。

## 第5回B

平成21(2009)年9月16日(水) 15:30~17:00

### 高分子ブレンド・ブロック共重合体

— 高分子多成分系の構造と物性 —

京都大学工学研究科高分子化学専攻 長谷川博一

#### 【講義目的】

高分子多成分系の相溶性に関する熱力学を理解するとともに、高分子ブレンドのスピノーダル分解およびブロック共重合体のマイクロ相分離に関する基礎知識を用いた構造制御法、ひいては物性制御法を学ぶことを目的とする。

#### 【講義内容】

1. 高分子多成分系の熱力学  
高分子ブレンドの相溶性, ブロック共重合体の相溶性における結合点の効果, 相図
2. 高分子ブレンドの相分離  
スピノーダル分解と核形成・成長, 相分離のダイナミックス, 相分離構造制御
3. ブロック共重合体のマイクロ相分離  
秩序-無秩序転移, ミクロ相分離構造の制御,
4. 相分離構造と物性  
相分離構造と力学物性, 粘弾性, 熱的性質, 光学的性質
5. ナノテク材料への応用  
ブロック共重合体のナノリソグラフィーへの応用, フォトニッククリスタル

<キーワード> 相溶性(miscibility), スピノーダル分解(spinodal decomposition), ミクロ相分離(microphase separation), 秩序-無秩序転移(order-disorder transition), ナノリソグラフィー(nanolithography)

#### 【参考書】

- 高分子学会編 「ポリマーアロイ 基礎と応用」 (東京化学同人 1981)  
高分子学会編 「高性能ポリマーアロイ」 (東京化学同人 1991)  
T. Hashimoto, in “Materials Science and Technology Vol.12, Structure and Properties of Polymers” R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, Eds. (VCH 1993)  
I. W. Hamley “The Physics of Block Copolymers” (Oxford Univ. Press 1998)

#### 【予備知識】

熱力学の初歩に関する基礎的知識があることが望ましい。

**【要約】**

高分子ブレンドやブロック共重合体はポリマーアロイとも総称され、複数の高分子を混合し、あるいは共有結合で連結することによりその物性や機能の向上を目指した新しい高分子材料である。本講ではそれらの多相構造形成と構造制御による物性制御に関する基礎を易しく解説する。

まず、2成分系高分子ブレンドの熱力学を低分子混合系との比較のもとに解説し、相溶性や相図に関する基礎を理解する。相図の2相領域における相分離は準安定領域においては核生成・生長機構により、また、不安定領域においてはスピノーダル分解機構により進行するため、両者の相分離過程で形成される構造は大きく異なる（図1参照）。それらは共に非平衡構造であるが、相分離のダイ

ナミックスを知り、その課程を制御し、目的の構造を固定化することにより最適の物性を有する高分子ブレンド材料を得ることが可能となる。そのために必要な分析

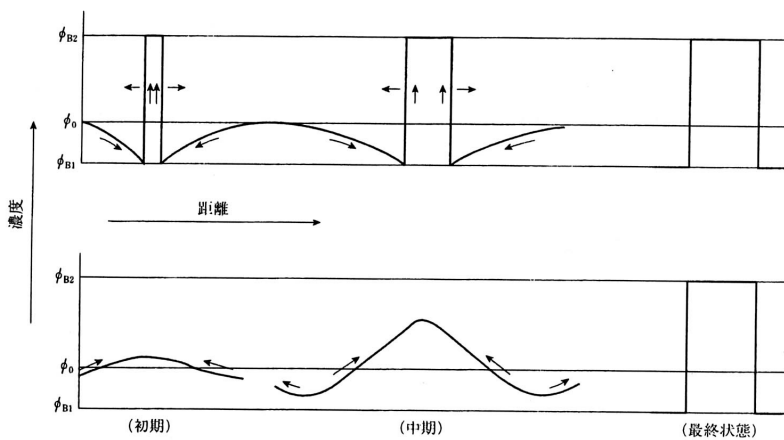


図1 2つの相分離機構：(上)核生成・成長、(下)スピノーダル分解

法および構造制御法を紹介する。

ジブロック共重合体は2種類の高分子を共有結合で連結した構造を持つが、その相溶性や相転移現象は結合点の存在に大きく影響され、マイクロ相分離構造と呼ばれるナノサイズの特異な周期的相分離（ドメイン）構造が平衡構造として出現する。本講ではジブロック共重合体の偏斥力の変化に伴う相転移現象（秩序-無秩序転移）、マイクロ相分離の機構、マイクロドメイン形態（図2）およびサイズと各種分子パラメータとの関係、物性、配向の制御法について説明する。

近年、ブロック共重合体は自己組織化を利用したナノテク材料として注目されている。本講では最近急激な進歩が見られる

ブロック共重合体のナノリソグラフィへの応用展開や、フォトニック結晶、非線形光学材料等そのナノ周期構造をテンプレートとした新材料開発の可能性についても言及する。

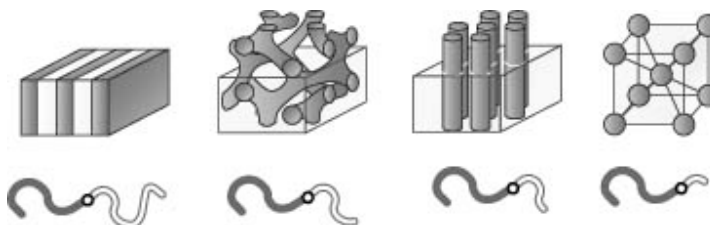


図2 ブロック共重合体の組成とマイクロドメイン構造：(左から)ラメラ、ジャイロイド、シリンダー、球

## 第6回 A

平成 21(2009)年 10 月21日(水)13:30~15:00

### 力学物性1 — 固体 —

京都大学工学研究科材料化学専攻 瀧川敏算

#### 【講義目的】

ゴムや高分子ゲルなどの「柔らかな」高分子固体の力学物性の理解を目的とする。このために必要になる弾性論（現象論的な力学の体系）と熱力学の基礎を概説し、その後ゴムの弾性の特徴であるエントロピー変化に由来する弾性を説明する。

#### 【講義内容】

1. 線形弾性（微小変形）理論  
物理量（応力とひずみ）の定義，測定法の基礎（さまざまな変形様式），フックの法則，組み合わせ応力問題
2. 有限変形（大変形）の取り扱い  
応力と伸長比，ひずみエネルギー（密度）関数，ひずみ不変量
3. レオロジー  
応力緩和，クリープ
4. 変形の熱力学  
張力，外力による仕事，エントロピー，自由エネルギー，
5. 架橋網目系の力学的性質  
1本鎖の張力と伸び，アフィン変形，網目系の応力，応力緩和現象
6. ゴム・ゲルの応用  
力学的生体適合性

<キーワード> 高分子網目系 (polymer network system), ゴム弾性 (rubber elasticity), 線形弾性理論 (linear elasticity theory), 有限変形理論 (finite deformation theory)

#### 【参考書】

齋藤信彦 「高分子物理学」 (裳華房 2002)

#### 【予備知識】

力学および熱力学の初歩，1本の高分子鎖の性質に関する基礎的知識があることが望ましい。

## 【要約】

(前半)

固体の力学的性質を理解するために最初にしなければならないのは、いくつかの物理量の定義である。ある物体に力を加えると変形が起こる。このとき、物体の単位面積に働いている力を応力、相対的な変形量をひずみという。いくつかの基本的な変形様式下での応力とひずみについて説明する。ひずみが比較的小さい場合には、応力とひずみの間には比例関係（線形関係）が成り立つ。この比例定数を弾性係数というが、異なる変形様式下で得られる弾性係数間にはある種の関係が存在する。線形弾性理論に基づき弾性係数間の関係について解説する。

ゴムのような破壊することなく容易に大変形が生じるものの力学物性の解析に不可欠な大変形の力学理論（有限変形理論）の基礎事項について説明する。あわせて変形の熱力学についても簡潔に紹介する。大変形理論での力学物性の解析では、弾性ポテンシャル（ひずみエネルギー関数ともいう）が重要な役割を果たすことになる。本講義では弾性ポテンシャルと構成方程式（応力とひずみを関係づける式）の関係についても述べる。実在ゴムでみられる応力緩和・クリープについてもレオロジーの立場から解説する。

(後半)

後半の部分では、1本の高分子鎖（ガウス鎖）の張力と伸びの間の関係を復習する。1本の鎖にかかる張力の起源が鎖の伸長によるエントロピー変化にあることを示した後、ガウス鎖でできた網目構造体の弾性に関する理論（古典ゴム弾性理論）の解説を行う。さらに、古典ゴム弾性理論から得られるひずみエネルギー関数から構成方程式を導出する。古典ゴム弾性理論の予想と実在のゴムの挙動の差異についても述べる。

溶媒で膨潤した高分子網目（高分子ゲル）の物性について述べる。膨潤による弾性定数の変化を古典ゴム弾性理論を用いて説明する。実際のゲルの場合は、溶媒中での力学試験の結果と空気中での結果に差が生じる場合がある。これは熱力学的な環境の違いに起因するためであるが、この環境の差異についても説明する。

最後に高分子ゲルを人工生体材料に応用する際に重要になる力学的生体適合性という概念について、いくつかの例を挙げて解説する。

## 第 6 回 B

平成 21 (2009) 年 10 月 21 日 (水) 15:30~17:00

# 生体関連高分子 (タンパク質、核酸) ——生理活性と機能材料——

京都大学工学研究科材料化学専攻 木村俊作

### 【講義目的】

生体関連高分子の中で、タンパク質と核酸について、一次構造と高次構造との関係、合成方法、生理活性発現と構造との相関関係、について、分子レベルの観点より理解することを目的とする。さらに、循環型マテリアルとなる環境対応の観点から、材料としての応用についても触れる。

### 【講義内容】

1. タンパク質の構造  
一次、二次、三次、四次の各構造、毛髪・筋肉・絹・軟骨を構成する構造タンパク質
2. タンパク質の機能  
触媒機構、シャペロンの構造修復機構、抗原-抗体反応
3. タンパク質の合成  
液相法、固相法
4. 核酸の構造  
A 型、B 型、Z 型、G-クアルテット、Watson-Crick 型および Hoogsteen 型水素結合
5. 核酸の機能  
siRNA、SELEX
6. 核酸の合成  
ホスホロアミダイト法、PCR
7. 材料としてのタンパク質、核酸  
トピックス

<キーワード> タンパク質 (protein), 核酸 (nucleic acid), 高次構造 (higher-order structure), 生理活性 (biological activity), 固相合成 (solid-phase synthesis), グリーンポリマー (green polymer)

### 【参考書】

Essential 細胞生物学 南江堂

### 【予備知識】

化学の基礎的知識があることが望ましい。

## 【要約】

タンパク質、核酸は、20種類あるいは4種類のモノマーを、順序を決めて結合した単一分子量のポリマーと考えられる。それらのポリマーは、合目的な高次構造を形成したり、機能のために必要な柔軟性を示したりする。非共有結合による会合、解離が、機能発現のスイッチとなる場合もある。従来、タンパク質は機能を担い、核酸は遺伝情報を伝える、と色分けされているが、核酸も触媒機能を発現することが知られている。このように、タンパク質や核酸は、明確な構造（カメレオン配列と呼ばれ、環境に応じて異なる構造をとる場合も含めて）をとって機能する、究極の機能性高分子と言える。明確な構造を形成するために、水素結合、静電相互作用、疎水性相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用などの非共有結合が巧妙に利用されている。従って、タンパク質や核酸の構造モチーフと機能発現に関する分子論的解釈についての知識を深めることは、新たな機能性材料の開発に繋げる近道でもある。

20種類のアミノ酸を組み合わせて作られるタンパク質の機能は、情報伝達系においてキナーゼによりリン酸化されることで、機能のスイッチオン、オフがされる。一方、10種類程度の単糖の組み合わせで作られるオリゴ糖や多糖の生理活性は、糖ユニットの付加や脱離の他に、硫酸基で化学修飾されることで調節される。これに対し、核酸では、塩基対間での Watson-Crick 型水素結合の形成が関与した分子認識の結果、機能発現が決まる。また、これらの生体関連物質について、これに加えて、プロテアーゼ、グリコシダーゼ、ヌクレアーゼ等の分解酵素も機能調節に関与する。このように、多様なカスケードがお互いに相互作用しながら、生体系でのホメオスタシスが保たれている。

一方、生体システムに学んだ材料開発も盛んで、バイオミメティクスとして一つの学問領域となっている。蓮の葉に学んだ超撥水性材料や、ヤモリの足裏に学んだ強力接着シート、モルフオチョウに学んだ発色材料、水素結合を利用した自己修復材料等、実際に応用されている。

生体関連物質を材料として捕らえる際にもう一つ重要な点は、これらの化合物が、地球が誕生し、表面が冷却した後、おそらく35億年以上の年月をかけてリファインされてきた環境に優しい素材であることである。その必然性について、我々はまだ十分には理解、認識してはいない。

また、バイオマテリアルズの開発を考えると、生体系の複雑なシステムを予め理解しておくことは重要である。例えば、毒性やアレルギー反応を起こすものは使えず、生体系に利用できる材料は非常に限られている。また、siRNA や iPS をはじめとして、年々、バイオマテリアルズへの応用が期待される新たな素材が現れる。このような状況下、バイオマテリアルズとしてヒトに適用できないスマート材料ではなく、ヒトへ適用できることを考慮に入れた合理的な分子設計が求められる。

生体系に関する本講義では、個々の生化学的知識を持つことに力点を置くのではなく、生体系に学ぶ材料開発の視点から、生体関連物質が進化してきた必然性について考察を深めることを考えている。

## 第7回A

平成 21(2009)年 11 月 18 日 ( 水 ) 13:30~15:00

### 天然高分子——機能化素材として活かす——

京都大学農学研究科森林科学専攻 西尾嘉之

#### 【講義目的】

バイオマス系天然高分子の代表格であるセルロース及び類縁多糖類とリグニンを主対象に、それらの基本的特質と、高機能化用ポリマー素材（材料ベース）としてモダン活用するための方法論ならびに具体例について解説する。

#### 【講義内容】

1. 主要多糖の分類と特徴 ～プロローグとして～  
主要多糖の産出由来，量的分布，化学構造上の特徴，バイオマス利用のレトロスペクト
2. セルロースの構造と特性  
木質系素材の階層的な構造と特性，セルロース・ヘミセルロース・リグニン，繊維・フィブリル・結晶構造，分子鎖の構造特性とアセンブリー特性
3. セルロースの反応と改質  
溶剤と溶解性，置換反応，酸化還元反応，グラフト反応，置換度パラメーター
4. セルロース・類縁グリカンおよびリグニンのモダン活用  
高機能材料の設計，セルロース系多糖ベースの制御分解型グラフト・相溶ブレンド・液晶光学材料・磁性材料・分離材料など，芳香族分子素材リグニンのポテンシャルティ
5. バイオマスと環境・資源 ～エピローグとして～  
バイオマスリファイナリーの動向，プロスペクトと総括

<キーワード> 天然多糖 (natural polysaccharides), セルロース (cellulose), リグニン (lignin), 分子特性 (molecular characteristics), 分子集合体 (molecular assembly), 機能化 (functionalization), モダン活用 (modern applications), 生物資源 (biomass; bio-resources)

#### 【参考書】

- セルロース学会編 「セルロースの事典」(朝倉書店 2000)
- 磯貝明監修 「セルロース利用技術の最先端」(シーエムシー 2008)
- 西尾嘉之・寺本好邦 「森林の再発見」(『21 世紀の農学～生物資源から考える～』第4巻, 太田誠一編), 第10章 “バイオマスの新たな機能探求” (京大学術出版会 2007)

#### 【予備知識】

初歩的ないし標準的な有機化学・物理化学・高分子化学の基礎知識で対応可。



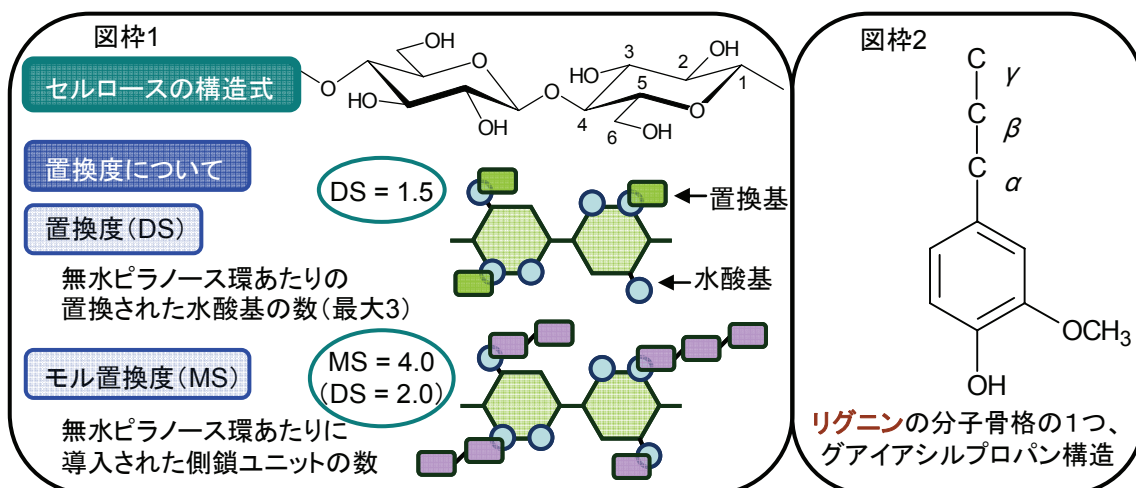
## 【要約】

バイオマス系高分子をベースとした材料利用の新規開拓とは、それらが有する天賦の構造と特性を相加相乗的に活かして（または克服して）機能材料へと変換することに他ならない。アプローチとしては、主に物理的な手法によってプリシチン形体での顕在特性を活かした材料利用と、主に化学的な手法によって潜在特性を活かした改質形体での利用とがある。いずれにせよ、そのためには、生物由来素材としての構造ならびに特性のヒエラルキーを広域のディメンションスケールにおいて正確に究めていくことが必要である。木質系セルロースの場合には、木細胞集積体としての木材バルクのレベル ( $10^0 \sim 10^{-2}$  m) から、繊維集合体レベル ( $10^{-2} \sim 10^{-5}$  m)、単繊維・フィブリルレベル ( $10^{-4} \sim 10^{-7}$  m)、マイクロフィブリル・分子集合体レベル ( $10^{-7} \sim 10^{-9}$  m)、そして単分子レベル ( $10^{-9} \sim 10^{-10}$  m) に至る各階層構造に応じた種々の特性を有している。

セルロース系多糖（図枠1）は、量的に豊富でリニアブルなエコ素材であるという利点に加えて、側鎖反応性（置換度パラメータを持つ）、相互作用能（水素結合）、キラリティー、半剛直性などの分子特性と、ゲル・錯形成、マイクロフィブリル（ナノクリスタル）形成、液晶形成などの分子集合体特性を有しており、機能化用のポリマー分子素材として魅力に富む。ただし、石油系の純合成ポリマーに比較して構造設計上の多様性・tailor-made性が概して乏しい点や溶解性・成形加工性にも劣るといふハンデを克服していく必要がある。

本論では、セルロース系多糖類を出発に、環境・生体適合性の高い異種素材との複合化手法を適宜利用しつつ、生分解性グラフト、諸物性可変の相溶ブレンド、熔融紡糸繊維、液晶（電気）光学材料、（超常）磁性材料、分離材料、形状記憶・回復材料などへの高機能化を図った最近の進展研究について紹介する。

セルロースに次ぐ樹木中の主要成分であるリグニン（図枠2）は、フェニルプロパン単位を基本骨格とした芳香族高分子であるが、繰り返し単位を明確に定義できるような規則構造には乏しい。現在の工業的な供給源はパルプ製造におけるbi-productであり、素材としては未だ貧利用である。将来的なバイオナスリファイナリーとのリンクで、リグニン有効利用の伏線となるシーズを各種整えておくことには意義がある。この点に関する最近の動向についても述べる。



## 第7回B

平成21(2009)年11月18日(水) 15:30~17:00

# 力学物性2 (高分子液体) — 弾む液体 —

京都大学化学研究所分子レオロジー研究領域 渡辺宏

### 【講義目的】

高分子液体の動的な性質は、高分子鎖の運動を反映する。いかにして鎖の運動が性質に反映されているかを理解し、高分子液体の粘弾性をはじめとする動的性質の概略をつかむことを目的とする。

### 【講義内容】

1. 高分子液体の応力表式  
熱運動, エントロピー弾性, 鎖の配向異方性
2. 高分子液体の線形粘弾性  
粘弾性, 絡み合い, バネ-ビード・モデル, 管モデル
3. A型高分子の分極表式  
Cole 表式, A型双極子
4. A型高分子の誘電緩和  
A型高分子, 誘電緩和, 絡み合い, 修正管モデル

### 【参考書】

M. Doi and S. F. Edwards 「The Theory of Polymer Dynamics」 (Oxford, 1986)

### 【予備知識】

高分子鎖の形態に関する基礎的知識があることが望ましい。

【要約】

屈曲性高分子鎖は、ガラス点移転以上の温度では鎖全体にわたる熱運動（ブラウン運動）を行っている。この運動のため、鎖中の各粗視化セグメント（部分鎖）には、熱的な張力  $\mathbf{f} = -3kT\mathbf{u}$  が働いている。ここで、 $k$  = ボルツマン定数、 $T$  = 絶対温度、 $\mathbf{u}$  = セグメントのボンドベクトル（末端間ベクトル）である。Fig.1 に模式的に示すように、このような鎖の集団である高分子液体に外部から階段状の変形を与えると、セグメントの配向分布が異方的になり、従って、 $\mathbf{f}$  の分布も異方的になる。この時、セグメントが優先配向する方向の張力が、系の巨視的応力として外部から観察される。定量的には、時刻  $t$  におけるずり応力  $\sigma$  を、 $\mathbf{u}$  の成分を用いて、下式のように表現できる。

$$\sigma(t) = \frac{3\nu kT}{a^2} \sum_{n=1}^N \langle u_x(n,t)u_y(n,t) \rangle \quad (\text{エントロピー弾性に基づく表現}) \quad (1)$$

ここで、 $x, y$  はずり方向、ずり勾配方向を表し、 $\nu$  = 鎖の数密度、 $a^2 = \langle \mathbf{u}^2 \rangle_{\text{平衡}}$  である。 $N$  は鎖 1 本あたりのセグメント数、 $n$  はセグメント番号であり、 $\langle \rangle$  は鎖全体にわたる平均を表す。 $t > 0$  で系全体の変形を維持しても、Fig.1 に示すように系内の鎖の熱運動によってセグメントの配向分布は等方的し、巨視的  $\sigma$  は緩和する。

このように、高分子液体の動的な力学応答は、鎖の配向異方性の消失に対応する。他種の動的応答も、 $\sigma$  と同様に鎖の熱運動に由来するが、しばしば、セグメントの配向異方性  $\langle u_x(n,t)u_y(n,t) \rangle$  以外の量を直接反映する。例えば、主鎖骨格に沿った A 型双極子を有する直鎖に一定電場を印加する場合の巨視的電気分極  $P(t)$  の時間変化は、下式のように表現できる。

$$P(t) = \Delta\epsilon \{1 - \Phi(t)\} + P(\infty), \quad \Phi(t) = \frac{1}{Na^2} \sum_{n,n'=1}^N \langle \mathbf{u}(n,t) \cdot \mathbf{u}(n',0) \rangle \quad (2)$$

$\Delta\epsilon$  は誘電緩和強度であり、 $\Phi(t)$  は規格化誘電緩和関数である。

式 (1), (2) のような巨視的量の微視的表式に基づいて、高分子液体の粘弾性やその他の動的性質についての理解が得られる。例えば、Fig.2 は、A 型双極子を有するシス-ポリイソプレン (分子量 30 万) の 30°C における損失剛性率  $G''(\omega)$  (= 式 (1) の  $\sigma(t)$  のフーリエ変換に対応) と誘電損失  $\epsilon''(\omega)$  (= 式 (2) の  $\Phi(t)$  のフーリエ変換に対応) を、それぞれの緩和強度  $G_N, \Delta\epsilon$  で規格化し、角周波数  $\omega$  に対してプロットした結果である。このような高分子量の鎖の長時間緩和は絡み合いに支配されるが、実在鎖の運動は 2 種の損失量  $G''(\omega), \epsilon''(\omega)$  の  $\omega$  依存性に差をもたらすような運動である。すなわち、これらの量の  $\omega$  依存性が同一であることを予言する古典的管モデルは成立しない。この点も含めて、本講では、実験データから読み取られる鎖の運動について解説したい。

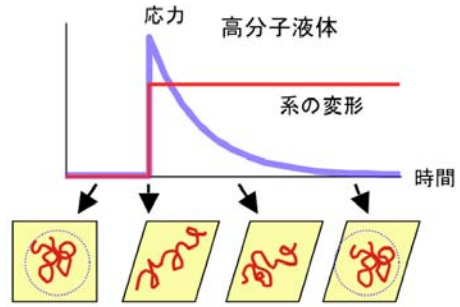


Fig.1 応力緩和の模式図。系の形が変わらなくても、時間とともに、個々の高分子鎖の形は変化（等方化）する。これが、応力緩和をもたらす。

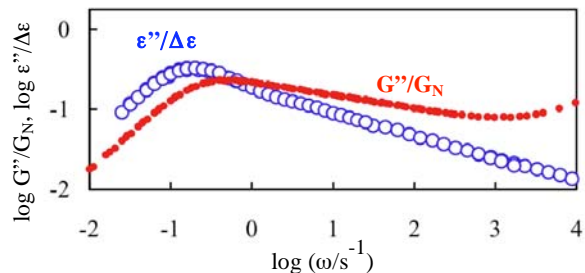


Fig.2 ポリイソプレン (M = 30 万) の力学損失と誘電損失の比較

## 第 8 回 A

平成 21(2009)年 12 月 16 日 (水) 13:30-15:00

### 医用高分子-生体適合性について-

京都大学再生医科学研究所 岩田博夫

#### 【講義目的】

前半で医療を取り巻く現状を概観し、医工連携研究の必要性を知ってもらう。後半では医療デバイス作製に用いる高分子材料、その材料と生体との相互作用、さらに、再生医療を含む医工研究の先端を知ってもらう。

#### 【講義内容】

##### 1. 医療を取り巻く環境

わが国の人口構成、医療費、医療デバイスの貿易収支

##### 2. 高分子表面

界面張力、表面電気現象、表面処理

##### 3. 表面の解析手段-特に水界面-

各種表面解析機器、それらを用いて得ることができる情報

##### 4. タンパクとの相互作用

タンパク吸着、血液凝固、補体の活性化

##### 5. 細胞との相互作用

細胞接着挙動、細胞増殖、細胞分化

##### 6. 医療用デバイスへの応用

人工臓器、低侵襲医療用デバイス、再生医療用材料

<キーワード> 生体適合性(biocompatibility), 界面化学(Surface chemistry), タンパク(protein), 吸着(adsorption), 細胞(cell), 人工臓器(Artificial organ), 低侵襲医療デバイス(minimum invasive device), 再生医療(regenerative medicine)

#### 【参考書】

岩田博夫 「生体組織工学」 (産業図書株式会社 1995)

岩田博夫 「バイオマテリアル」(高分子先端材料 One Point 3) (共立出版 2005)

“Biomaterials Science” Ed. by B. Ratner et al. (Elsevier Academic Press 2004)

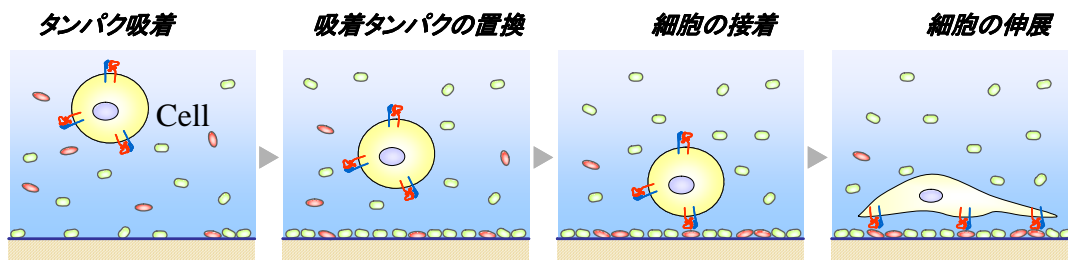
#### 【予備知識】

特に必要としない。人工臓器や再生医工学など医療と工学の接点に興味があればいい。

## 【要約】

人工臓器や低侵襲医療デバイスは血液や組織と直接接触する。機能の優れたデバイスを開発するための基礎として、材料と生体との界面で起きていることを良く理解することが必要である。

体の中に人工材料が持ち込まれたときの生体の反応を図に示した。①体液中のタンパクが材料表面に吸着し、②吸着タンパクの交換が起き、③吸着タンパクに細胞が接着し、さらに、④伸展する。ここで重要なことは細胞や組織は吸着タンパク層を介して材料に接着し、細胞が直接材料と相互作用していないことである。すなわち、材料はこの吸着タンパク層を介して細胞と相互作用し、ひいては生体の反応を引き起こす。



○ : 血清アルブミン等、● : 細胞接着糖タンパク(フィブロネクチン等)、↓ : インテグリン

図1. 材料と生体との相互作用

細胞と吸着タンパク層との相互作用をもう少し詳しく見る。細胞膜のインテグリンが吸着タンパク層中のフィブロネクチンなどの細胞接着性糖タンパクと結合する。インテグリンの細胞内ドメインを通じて細胞骨格制御タンパクや非レセプター型チロシンキナーゼを含むシグナル分子と結合することで、細胞外の情報を細胞の増殖、分化、生存などのシグナルに変換して細胞内へと伝える。よほど人為的に設定した状況下でない限り、材料が直接細胞の応答をコントロールすることはなく、必ず吸着タンパク層を介して細胞と相互作用している。

このような反応が実際にデバイスの機能に及ぼす影響を実例を挙げて解説する。

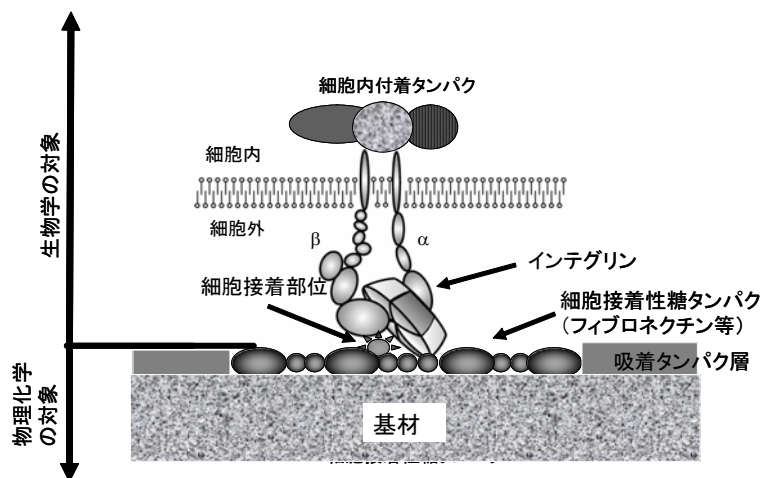


図2. 吸着タンパク層と細胞との相互作用

## 第 8 回 B

平成 21(2009)年 12 月 16 日 (水) 15:30~17:00

### 高分子成形加工 — 樹脂の流れ —

京都大学工学研究科化学工学専攻 大嶋正裕

#### 【講義目的】

高分子の成形加工とは「溶融・溶解などによって流動性を与えたプラスチック材料に、所望の形状を賦与し、固体化して取り出す材料加工法である」。この定義にも表現されるように、成形加工法の基本は、「流す」「形にする」「固める」である。本講義では、時間の限りもあることから「流す」に焦点をあてて、牽引流れ・圧力流れという 2 つの基本流れを説明し、その流れに温度勾配がついた場合や結晶化が起こった場合などどのような流れになるかを直感的に把握できるようにした後、押出機や射出機の中の流れの可視化映像を見せ、現実にもそれらの流れが成形加工のプロセスで生じていることを紹介する。

#### 【講義内容】

##### 1. 高分子成形加工の基本

「流す」「形にする」「固める」とは

##### 2. 液体の流れと熱の流れと物質の流れをきめる原理とその相似性

ニュートン則、フーリエ則、フィック則とバランス式

##### 3. 牽引ながれと圧力流れ

ニュートン流体、粘弾性流体、パワー則、円管内ながれ、平板流れ、温度と流れの共存、潤滑近似

##### 4. 射出成形機のなかの流れ

バレル内の樹脂流れ、金型内の樹脂流れ、せん断発熱と流れ、可視化映像

<キーワード> 高分子成形加工 (Polymer processing)、押出 (Extrusion)、射出成形 (Injection molding)、牽引流れ (Drag flow)、圧力流れ (Pressure flow)、シェルバランス (Shell Balance) 可視化 (Visual observation)、ニュートン則 (Newton's law)、

#### 【参考書】

プラスチック成形加工学会編 プラスチック成形加工学 I (シグマ出版 1995)

Transport phenomena

#### 【予備知識】

高分子の粘弾性、レオロジーの初歩的な知識

【要約】

高分子成形加工の基本は、「流す」、「形にする」、「固める」である。この3つの要素を支える自然現象は、流動、伝熱、相変化(溶融化、結晶化、固化)、さらに物質拡散の機構が加わったものである。この現象を司る法則は、次のニュートン則、フーリエ則、フィック則である。

$$\text{(Newton's law)} \quad \tau_{yx} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y}, \quad \text{(Fourier's law)} \quad q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \text{(Fick's Law)} \quad J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

これらの法則と物質や熱の収支式を連立することにより、図1, 2に示すような流速・圧力分布が厳密に導かれる。講義では、成形過程での流れが牽引流れ①と圧力流れ②が基本となって構成されていることを解説し、最終的には難しい式を解かずとも定性的に流速分布を予測することが出来るようにする。(例えば、図3のような段差がある平板の下板を一定速度でスライドさせた場合、①と②の速度分布の和③として、段の右側と左側の分布が予測できる。)

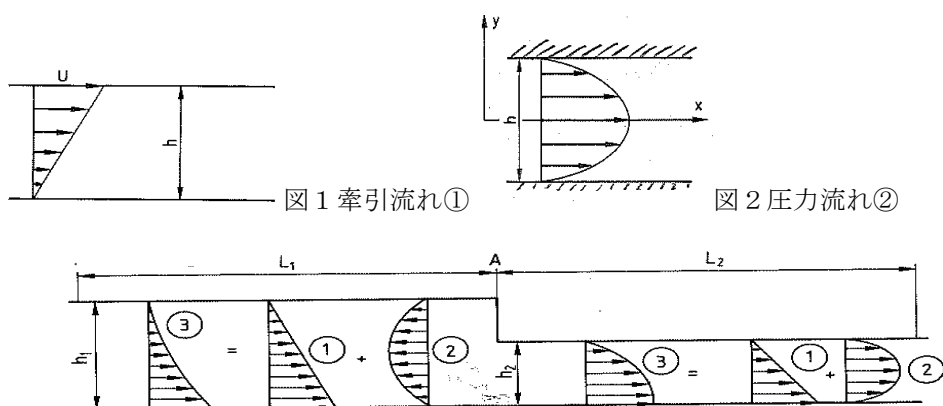


図3 ダイ内の樹脂の速度分布 (樹脂は左から右へ流れている。段になっている右と左で速度分布の形③が異なる。)

左右対称なキャビティ形状をもつ図4のような金型に樹脂を射出すると、射出速度の大小によって、左側のキャビティに多くの樹脂が流れ込んだり、右のキャビティに多くの樹脂が流れ込んだりする。流れの基本は、圧力流れ②であるが、樹脂のせん断発熱によって起こる温度上昇・粘性低下によってこのような現象が起こる。このことも流れと伝熱の基本を学べば定性的に予測できる。このように現実には、一見複雑であるが、基本に戻れば納得できる、様々に面白い現象を示すことを紹介する。

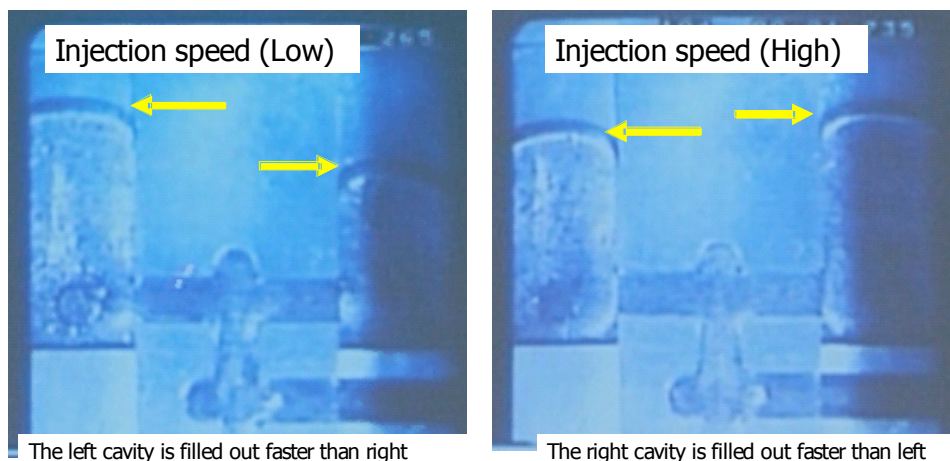


図4 ランナーバランスと樹脂の流れ (横井著、Vシリーズ、金型内成形現象 I、東大出版より) 矢印のところに金型に充填されている樹脂の先端がある。

## 第9回A

平成22(2010)年1月20日(水) 13:30~15:00

生体機能性高分子 —からだを治すポリマー—  
生物医学研究から先端医療までを支える高分子技術  
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 田畑泰彦

### 【講義目的】

本講義では、薬物・遺伝子治療、再生医療（再生誘導治療）、細胞移植治療における高分子材料の役割を実例をあげて解説する。これらを通して、先端医療およびそれを支える基礎生物医学研究に対する高分子化学の大きな可能性を知ることを目的とする。

### 【講義内容】

1. くすり作用を高める高分子（ドラッグデリバリーシステム、DDS）  
DDSとは何か、DDSの4つの目的（くすりを徐々に放出（徐放）、くすりの安定化・水可溶化、くすりの吸収促進、くすりのターゲティング）、DDSのための高分子材料
2. 病気の治療を助ける高分子（外科、内科医療材料）  
抗血栓性材料、細胞親和性材料、医用材料・人工臓器のための高分子材料
3. からだの自然治癒力を引き出す高分子技術（再生誘導治療（=再生医療））  
細胞の増殖を促す足場材料、細胞増殖因子・遺伝子のためのDDS技術
4. 細胞活性を高める高分子技術（細胞移植治療）  
移植細胞の調製のための材料技術、細胞の増殖・分化の制御技術
5. 細胞の生物機能を高める高分子技術（生物医学研究）  
細胞内への物質導入材料技術、遺伝子を利用した細胞活性の改変制御技術

### 【参考書】

- 田畑泰彦「再生医療のためのバイオマテリアル」（コロナ出版 2006）  
田畑泰彦「絵で見てわかるナノDDS」（メディカルドゥ社 2007）  
原島秀吉、田畑泰彦「ウイルスを用いない遺伝子導入法」（メディカルドゥ社 2008）

### 【予備知識】

生体吸収性の天然高分子・合成高分子と初歩的な生物医学的な基礎知識があることが望しい。

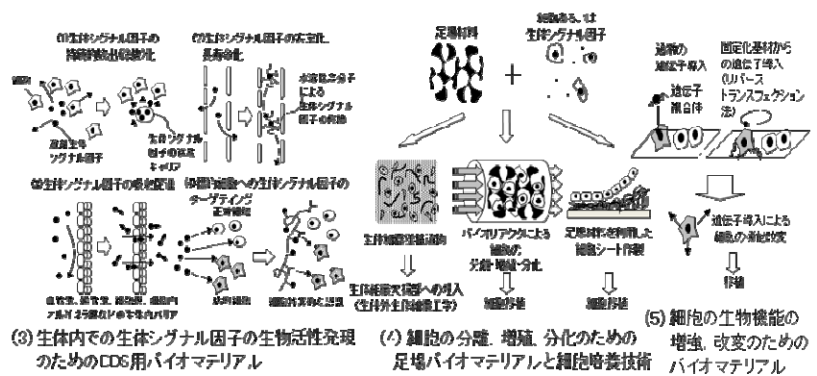
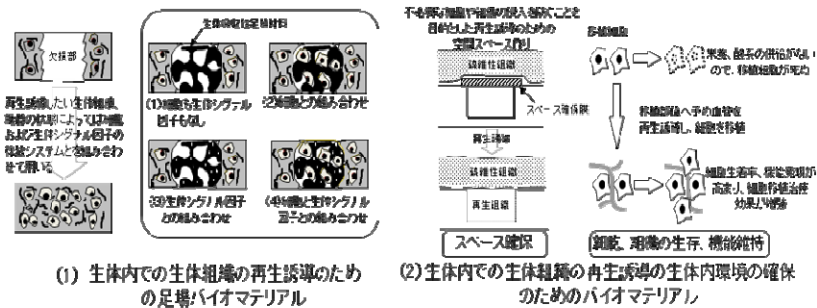


**【要約】**

ゲノム配列の解明、遺伝子組み換え技術の目覚ましい進歩によって、現在、様々な薬物の利用が可能となっている。そこで、それらの薬物の生物作用を効果よく、高い選択性をもって発揮させるための工夫、ドラッグデリバリーシステム（DDS）の重要性が高まっている。DDSは、これまでの基礎、応用研究の発展の歴史から、その対象となる薬物はほとんどが治療薬であり、薬物治療効果を増強させるための技術であった。しかし、薬物を「生物効果を与える物質の総称」と考えると考えれば、DDSとは、物質の効果を高める広く自然科学一般に応用できる基盤技術であると定義することができる。つまり、材料と組み合わせることによって、物質の効果を最大限に高めることを目的とした物質の送達に関する概念である。このDDSには、高分子材料・技術が広く活用されている。

再生医療とは、細胞の増殖、分化（成熟して生物機能をもつこと）を促し、自然治癒力を高めることで生体組織の再生修復を行う治療である。この実現には、細胞がうまく働く周辺環境が必要である。そこで、バイオマテリアル（生体材料）・DDS技術を利用して細胞の周辺環境を創成し、細胞の生物活性を高め、生体組織の再生修復を誘導する。このバイオマテリアルの中心的役割を担っているのが高分子材料・技術である。

再生医療では高分子（生体）材料が多くの重要な役割を果たしている。例えば、細胞を立体的に配置させ、細胞の増殖・分化を促すための足場である。高分子材料・技術のみでも細胞による組織再生を誘導できる場合もある。しかしながら、周辺の生体組織の再生誘導能力が乏しい時には、足場材料だけでは組織の再生修復は難しく、細胞あるいは生体因子を利用しなければならない。再生誘導のためのKEY細胞あるいは生体シグナル因子（タンパク質や遺伝子）を組み合わせ、生体組織の再生を誘導していく。例えば、細胞増殖因子を高分子材料と組み合わせ、必要な量、必要な期間にわたって、再生の場で因子を徐々に放出（徐放）させ、その組織再生誘導効果を最大限に発揮させる。生体内で不安定な細胞増殖因子や遺伝子などを利用するためにはDDS的な工夫が必要である。徐放化以外のDDS技術、方法論も再生医療では必要となる。



本講義では、細胞の増殖分化のための足場材料技術あるいは細胞増殖因子や遺伝子のDDS技術の先端医療、および先端医療を支える基礎生物医学研究などへの応用例を具体的に紹介する。今後の先端医療を具現化する高分子・DDS技術の重要性を強調したい。

## 第 9 回 B

平成 22(2010)年 1 月 20 日 (水) 15:30~17:00

### 高分子の導電性——電気を通すポリマー——

京都大学工学研究科高分子化学専攻 赤木和夫

#### 【講義目的】

導電性ポリマーの全体像、代表的機能である導電性や発光性の特徴と到達点、および高機能化を図る上での配向制御とその手法に関する知識を習得することを目的とする。

#### 【講義内容】

1. 高分子鎖上の  $\pi$  電子の振舞い  
共役ポリマーの種類、シソイド構造、トランソイド構造、一次元性、結合交替、非局在性、結合次数、格子歪み
2.  $\pi$  電子共役とバンド構造  
電子軌道、縮退、パイエルス転移、バンド (帯) 構造、価電子帯、伝導帯、バンドギャップ、状態密度、フェルミ準位、周期関数、第一ブリルアンゾーン、波数ベクトル
3. 化学ドーピングと導電性発現  
電子供与体、電子受容体、ソリトン (孤立波)、ポーラロン、バイポーラロン、電荷担体、ホール (正孔)、電子、電気伝導度
4. 配向と電氣的異方性  
モルホロジー (形態)、フィブリアル構造、配向制御、延伸、異方性反応場、直接配向、赤外二色比、オーダーパラメーター (秩序度)、ホッピング伝導、温度依存性
5. 導電性と発光性との融合  
芳香族共役ポリマー、蛍光性、電界発光性 (E L)、ポリマー発光ダイオード (P L E D)、デバイス、ホール移動層、電子移動層、直線偏光蛍光、円偏光蛍光

<キーワード>  $\pi$  共役 ( $\pi$ -conjugation)、化学ドーピング (chemical doping)、導電性 (electrical conductivity)、電荷担体 (charged carrier)、異方性 (anisotropy)、発光性 (luminescence)

#### 【参考書】

赤木和夫、田中一義 (編著) 「別冊化学 白川英樹博士と導電性高分子」 (化学同人 2001)

赤木和夫 (監修) 「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」 (シーエムシー出版 2009)

#### 【予備知識】

高分子化学、有機化学、液晶化学、分子分光学に関する基礎的知識があることが望ましい。

## 【要約】

$\pi$  電子が共役したポリマーは、導電性や発光性などの機能を有するため、次代のプラスチックエレクトロニクス材料として注目を浴びている。本講義では、共役ポリマーの基礎から応用まで、構造と形態および機能に焦点を当てながら解説する。

まず、ポリマーの種類、高分子構造、幾何異性体、一次元性、および結合次数と  $\pi$  電子の非局在性との関係について説明する。これにより、 $\pi$  共役ポリマーに関する基本的な特徴と全体像を理解する。

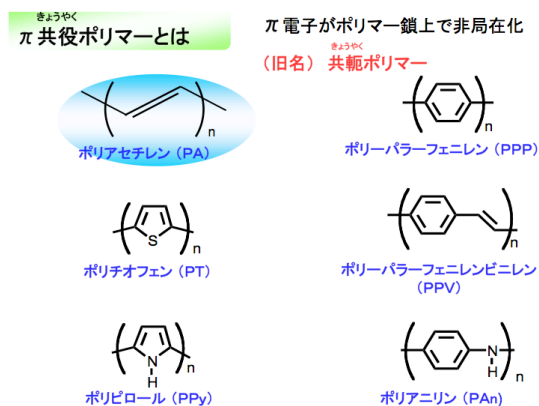
次に、ポリエンを例にとり、 $\pi$  共役鎖の増加とともに電子軌道が縮退し、ついにはバンド構造が形成されること、また、パイエルス転移によりバンドギャップが生じることを

説明する。これにより、分子と高分子の電子状態の連続性を理解する。併せて、固体物理や電子工学分野で多用される用語（状態密度、ブリルアン領域、波数ベクトルなど）を化学的に解説する。

次に、 $\pi$  共役ポリマーに電子供与性あるいは電子受容性化合物を微量添加する（ドーピング）ことで、導電性が発現する化学ドーピングについて解説する。ポリマー鎖上の過剰電子あるいはホール（正孔）が、如何にして鎖上を移動していくかを説明する。また、ドーピング濃度と電気伝導度との関係、電気伝導度を支配する電荷担体の濃度と移動度についても説明する。

次に、ポリマーフィルムについて、電気伝導度の測定方法を解説する。マクロ物性としての電気伝導度を左右する因子として、ポリマーの形態や配向度を説明する。また、導電性の向上と異方性の付与を意図した、延伸や重合時での直接配向の手法について述べる。電気伝導度の温度依存性を調べることで、半導体的あるいは金属的伝導性が判別できることを説明する。

最後に、芳香族共役ポリマーを対象として、ポリマー電界発光材料としての性質を解説する。ポリマーの繰り返し単位を調節ことで RGB 色や白色発光が発現するのみならず、配向したポリマーでは直線偏光蛍光、らせん状ポリマーでは円偏光蛍光が生ずることを示す。これにより、従来にない偏光発光性を有するポリマー材料やデバイスが開発されることを展望する。



## 第 10 回 A

平成 22(2010)年 2 月 24 日 (水) 13:30 ~ 15:00

# 高分子の光物性 - 光で働く高分子・光を操る高分子 -

京都大学工学研究科高分子化学専攻 伊藤紳三郎

### 【講義目的】

光はエネルギーと情報を運ぶキャリアーであり，現代社会を支える重要な役割を担っている。光を受けて働き，光を制御する多くの高分子材料が先端分野で活躍しているが，本講ではこのような光機能性高分子の概要を具体例により紹介しながら，その基本原理の理解を目的とする。

### 【講義内容】

#### 1. 光の基本的特性

光の 3 要素 ( 波長，時間，エネルギー )，光源，量子的機能と波動的機能，分子と光の相互作用，光機能性高分子の展開分野

#### 2. 電子励起と分子間相互作用

電子励起状態，分子内・分子間相互作用，電子・エネルギー移動，高分子系での緩和現象

#### 3. 光化学反応による高分子機能

高分子固体系，反応基と反応タイプ，高分子の光化学反応，レジスト，感光性記録材料

#### 4. 光 - 電気エネルギー変換と高分子薄膜素子

高分子の電気的特性，電子供与性と受容性，光電導性材料，有機 EL 素子，有機太陽電池

#### 5. オプティクス分野で働く高分子

屈折率の制御，高屈折高分子，低屈折高分子，高分子の配向と複屈折

<キーワード> 光励起(photoexcitation)，光化学(photochemistry)，レジスト(resist)，光記録(photorecording)，光電導性(photoconductivity)，薄膜太陽電池(thin film solar cell)，屈折率(refractive index)，光学フィルム(optical film)

### 【参考書】

日本化学会編 「第 5 版 実験化学講座 26 高分子化学」4.7 節 光学的特性(丸善 2005)

日本化学会編 「実用高分子化学」5 章 高分子の光機能 (丸善 2005)

高分子学会編 「基礎高分子科学」5.4 節 高分子の光学的性質 (東京化学同人 2006)

徳丸克己 「光化学の世界」 (大日本図書 1993)

### 【予備知識】

高分子化学 (本講座を受講されれば十分)，物理化学・光化学の基礎知識があることが望ましい。

【要約】

高分子材料が活躍する場として、光に関連する分野がますます重要になっている。高分子は、その本性として、透明性、製膜性、成形性、柔軟性、軽量などの優れた物理的性質をもつほか、光反応基や感光性基、さらに電子機能基を包含して機能を付与できる幅広い応用性があることから、光機能材料として重要な地位を占めている。講義では光の基本的性質を述べて、光機能を考察する原点を明確にするとともに、光の特性に対応する光機能性高分子の展開分野を概観する。

まず、光のもつ基本的な特性を取り上げ、エネルギーと情報を扱うという観点から、光機能性高分子を 1) 光反応性高分子、2) 感光性高分子、3) 光電子機能性高分子、4) 光学材料高分子に大別する。講義の前半では、光エネルギーを吸収して生成する電子励起状態の緩和プロセス、特に凝縮系で

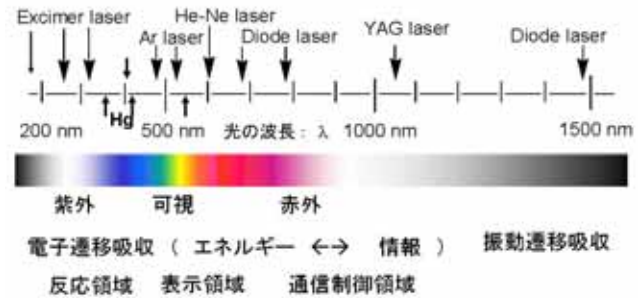


図1. 主な光源とその波長。媒体の吸収帯と波長に依存して異なる光の特性と機能

ある高分子固体での光プロセスの特徴について述べる。続いて、光化学反応を利用したレジストや感光性高分子において多用される光反応基、化学反応の種類、高分子反応のタイプに基づいて、その特性と具体的な用途の流れを追って紹介する。

次に、光と電気の間エネルギー変換を司る高分子材料という視点から、光電子機能高分子について考察する。絶縁材料と考えられてきた高分子は、電子的な HOMO - LUMO ポテンシャルと電荷輸送性に基づいて適切な材料選択を行い、かつナノスケールの薄膜構造の設計を合理的に行うことにより、光電子機能を獲得することができる。光電導性高分子や、最近注目されている有機 EL 材料、有機薄膜太陽電池など、光機能が発現するメカニズムについて考察する。

後半では、光学材料としての高分子を取り扱う。情報を運ぶ電磁波としての光は、高分子媒体の屈折率により制御される。屈折率を決定する分極率と高分子鎖の分子構造との関係を述べるとともに、高屈折率あるいは低屈折率をもつ高分子材料の構成要素と用途についてふれる。また、高分子鎖のセグメント配向により生じる複屈折を利用して、光の偏光状態を制御する原理について解説するとともに、複屈折フィルムを用いた表示素子への応用についても紹介する。

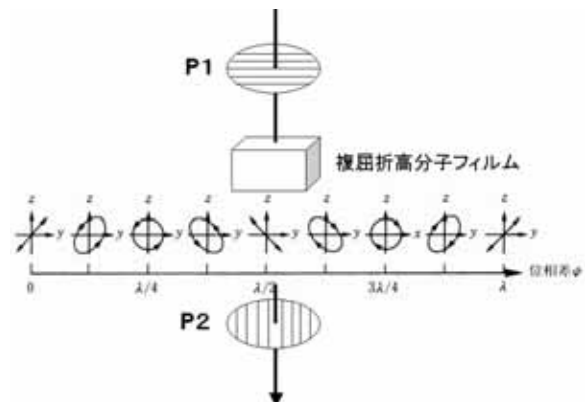


図2. 複屈折高分子フィルムを用いた表示素子における偏光制御の原理

## 第 10 回 B (特別講義)

平成 22(2010)年 2 月 24 日 (水) 15:30~17:00

### 高分子と環境問題

バイオベースポリマー：資源・エネルギー・環境制約に適した材料開発への道

京都工芸繊維大学 工芸科学研究科・生体分子工学専攻 木村良晴

#### 【講義目的】

地球環境の保全と化石資源の維持を達成するには、再生可能なバイオマス資源をエネルギーや素材の原料とする新しい産業形態へのシフトが不可欠と考えられるようになった。バイオマスを出発原料に用いて生産される新しいポリマー類をバイオベースポリマー (bio-based polymers) とよんでいる。ここでは、その開発コンセプトと現在の開発動向について述べ、最も開発の進んでいるポリ乳酸を中心にその可能性について考えてみたい。

#### 【講義内容】

1. バイオベースポリマーの基礎： 生分解性ポリマーとバイオベースポリマーの開発の歴史とコンセプト
2. バイオベース度と生分解性： グリーン・サステナブル・ケミストリー、標準化
3. バイオマス由来物質の可能性： バイオマスリファイナリーによる 12 種の基幹物質
4. バイオベースポリマーの分類と開発の現状： 天然系、バイオ合成系、ケモ・バイオ系
5. 用途と開発例： ポリ-L-乳酸 (PLLA)、ステレオコンプレックス型ポリ乳酸 (sc-PLA)、ステレオブロック型ポリ乳酸 (sb-PLA)

〈キーワード〉 バイオベースポリマー (bio-based polymer), 生分解性高分子 (biodegradable polymer), バイオマスリファイナリー (biomass refinery), バイオベース度 (bio-based content), 基幹化合物 (platform chemicals), 生合成 (bio-synthesis), ポリ乳酸 (polylactide)、ステレオコンプレックス (stereocomplex), ステレオブロック (stereoblock), ポリコハク酸ブチレン (polybutylene succinate), バイオポリエステル (bio-polyester)

#### 【参考書】

木村良晴 「高分子先端材料 One Point5 天然素材プラスチック」 (共立出版 2006)

木村良晴、小原仁実 編著 「ホワイトバイオテクノロジー; エネルギー・材料の最前線」 (シーエムシー出版 2008 12 月)、「バイオベースマテリアルの新展開」、(シーエムシー出版 2006)

#### 【予備知識】

高分子合成、高分子材料の性質、環境科学などに関する基礎的知識があることが望ましい。

## 【要約】

生分解性ポリマーとして開発されてきた高分子材料は、生体内吸収性の医用材料や生分解性プラスチックとして利用されてきたが、今世紀に入ると、その多くが再生可能なバイオ資源から合成されていることが注目されるようになり、「バイオベースポリマー」としての役割が加えられた。一般に、バイオベースポリマーは、その由来によりバイオマス系、バイオテクノロジー系、ケモ・バイオ系に分類される。バイオマス系は、バイオマスを高分子素材としてそのまま活用するものと化学修飾を施して利用するものとに分けられる。バイオテクノロジー系は微生物発酵や植物への遺伝子導入(transgenic plant)などバイオテクノロジーの手法を駆使して合成されてくるポリマーであり、微生物ポリエステルなどがこれに分類される。それに対して、ケモ・バイオ系はバイオマスのブレイクダウンによって得られてくるモノマーを化学的に重合して合成されるポリマーであり、ポリ乳酸やナイロン4などの原料となる新しいバイオ由来モノマーだけでなく、最近では石油系モノマーをバイオ由来原料から合成して重合する検討も行われている。現在用いられている石油系ポリマーのすべてをバイオベース化することはできないが、一部のポリマーの代替は進むであろう。下図に示したように、これまでに開発されたバイオベースポリマーは生分解性ポリマーとして開発されたものが多いため、高性能のものは少ない（下図を参照）。バイオベースポリマーの新しいプラットフォームを形成するには、今後、高性能・高機能素材に対応したものを開発する必要がある。

ポリ-L-乳酸 (PLLA)は、これまでに開発されたバイオベースポリマーの中で、従来の石油由来ポリマーに匹敵する性能を示すものの一つであり、その生産体制は世界的に整えられつつある。しかしながら、PLLA はガラス転移点が低くて結晶化速度も遅いため、高耐熱性材料を成形しにくい。そのため、PLLA とその光学異性体であるポリ-D-乳酸 (PDLA) から形成されるステレオコンプレックス型ポリ乳酸(sc-PLA)の利用が進められている。Sc-PLA は、230℃という高い融点を有し、比較的速い結晶化速度を示すことから、高性能材料となる。しかしながら、高分子量の PLLA と PDLA のポリマーブレンドでは、sc 結晶よりも単独結晶の方が形成されやすい。

そのため、PLLA 鎖と PDLA 鎖がブロック状につながったステレオブロック型 PLA (sb-PLA) の合成により sc 結晶をより効率的に誘導することが検討されている。特に、PLLA と PDLA の組成と鎖長の異なる偏組成 sb-PLA には広範な構造物性相関が報告されている。

性能	Oil-based polymers	Bio-based polymers
スーパー	Aramide, PI, PEEK, PES PEI	
高性能	Ny6, PC, PBT, POM PTT	sc-PLA
汎用	PET PE, PS, PVC	↑ PLLA, PHA
一時使用	PE	PBS, PBAT

従来のポリマーとバイオベースポリマーの性能比較

## KIPS 高分子講座 2009

京都高分子科学研究所・日本化学繊維研究所

京都大学桂キャンパス A2 棟講義室 307

A 13:30-15:00; B 15:30-17:00

- 2009.05.20 (水) (田中文彦), 三田文雄, 吉崎武尚  
2009.06.17 (水) 山子 茂, 梶 弘典  
2009.07.15 (水) 澤本光男, 田中文彦  
2009.08.05 (水) 中條善樹, 金谷利治  
2009.09.16 (水) 辻井敬亘, 長谷川博一  
2009.10.21 (水) 瀧川敏算, 木村俊作  
2009.11.18 (水) 西尾嘉之, 渡辺 宏  
2009.12.16 (水) 岩田博夫, 大嶋正裕  
2010.01.20 (水) 田畑泰彦, 赤木和夫  
2010.02.24 (水) 伊藤紳三郎, 木村良晴, (修了式)

