分子がつくるナノの不思議

組織委員会挨拶・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		2
文部省挨拶		3
A セッション ナノ分子をつくる		
高分子がつくるナノの世界 - ミクロ相分離 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	精一	8
らせんの形をした高分子	, 栄次	18
ナノヘアをはやしたミクロ粒子 川口ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の特徴 / 感温性ハイドロゲル粒子の特性 PNIPAM 粒子の電気泳動移動度の温度制御 / 微粒子表面の温度応答性 タンパク質の吸着・脱着の温度制御 / 架橋構造化による温度応答性粒子 架橋構造化からナノヘア微粒子へ / ナノヘア微粒子の作製法 グラフト重合によるナノヘアの作製 / 架橋 PNIPAM シェル粒子の特性 溶媒組成変化による体積相転移の誘因 / 結論	春馬	27
シリコンでポリマーをつくる 川上 はじめに / ケイ素化合物の特徴と用途 / ケイ素の発見と単離法 有機ケイ素ポリマーの特性 / 有機ケイ素ポリマーの立体規則性制御 ポリジエン骨格を有する側鎖型液晶ポリマーの設計 / 気体透過膜の設計 / 光学異性体と光学活性ポリカルボシランの合成 / 水からポリマーをつくる / まとめ		38
B セッション 基調講演		
ナノ化学の世界・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	; 豊喜	50
C セッション ナノ分子の働き		
光を集めるナノ粒子 - デンドリマーの世界相田デンドリマーとは / デンドリマーの構造と特徴 光合成における光捕集とエネルギー伝達 / デンドリマーの光捕集アンテナ機能 青色光を発するデンドリマーの開発 / デンドリマーの空間形態と光捕集アンテナ機能 次世代の物質科学をリードするデンドリマー	卓三	60
不思議な分子ナノチューブ 原田 さまざまなチューブ / 分子チューブの合成方法 / シクロデキストリンの種類と構造 分子ネックレスの合成 / 分子ネックレスの構造 / 分子チューブの合成 分子チューブの性質 / チューブ状分子の特異的な分子とりこみ 疎水性分子チューブの合成 / 基板上での分子チューブの合成 / まとめ	明	68

金属ナノ粒子の働き・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	成	80
原子・分子操作で電子素子を創る	恭雄	94
D セッション 分子を集める		
分子のつくるメゾスコピックの世界 君塚 溶液中での二分子膜形成 / メゾスコピック領域とは メゾスコピック領域における超分子組織の開発 / 水中における水素結合の形成 超分子化学への両親媒性概念の導入 / 相補的サブユニットの合成 / 超分子膜の形成 水中再構成による超分子膜の形成 / 超分子膜の形成と会合定数 / 超分子膜と二分子膜の違 有機溶媒中における超分子膜の形成 / 非二分子膜系超分子組織の設計 / まとめ		108
電気を通す液晶分子 - 光りもする液晶分子	和夫	121
タンパク質を並べたら 相澤 タンパク質の機能の発現にはコンフォメーションがたいせつ 自己組織化でタンパク質超分子系のコンフォメーション変化を誘導する カルモジュリンのコンフォメーション変化で酵素を活性化する タンパク質超分子系でインテリジェント材料を実現 / 部位特異的にタンパク質を脂質で修作 単鎖抗体の末端に脂質をつける / 遺伝子工学によるユニークな脂質修飾法を開発 抗原認識部位を表面にディスプレイしたイムノリポソームの作製に成功 脂質修飾抗体結合タンパク質の自己組織化膜に抗体分子を並べる RecA タンパク質で単一分子レベルの DNA シーケンシングを可視化	飾する	135
切って集めたタンパク質		145
E セッション 分子を動かす		
分子を回転させてメモる 松重 さまざまな分子の形 / 分子を移動・回転させる装置の出現 / SPM の原理 STM による超高密度分子メモリの開発 / STM による分子記憶 / 強誘電性有機分子の回転 局所分極領域の検知 / AFM デテクターの原理 / 半導体から分子素子へ / 新しい展開に向け		158

分子電線、分子スイッチはつくれるか・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	168
環境でかわる分子の形 長崎 幸夫 はじめに / 望まれる高分子材料とは / 高分子のコイル - グロビュール転移 ソフト&ウエット材料への力学強度付加 / ロッド - グロビュール転移ポリマーの創出 ポリサイラミン強度の温度特性 / ロッド - グロビュール転移を利用したハイドロゲルロッド - グロビュール転移利用 - ハイドロゲルの特徴 - / 安定スキン層の形成ポリサイラミンゲルの爆発 / カメレオンの舌	178
F セッション パネル討論・分子がつくるナノの不思議	
情報電子材料分野の機能材料と商品化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	188
ナノ科学、ナノ技術はどのような可能性をもつか	190
演者紹介	202

高分子がつくるナノの世界 ミクロ相分離

中浜精一

東京工業大学大学院理工学研究科教授

高分子がつくるミクロ相分離構造は10~100nmレベルの構造で、ブロック共重合体が形成する高分子に特有の世界です。まず、新分野を開拓するブロック共重合体としてついてきるかという点に口相分離構造について述べます。このミクロ相分離構造についても起こりますが、物質を発することについても説明します。最後に、つか子の片末端や両末端にのみ官能基をもつたりックポリマーと、そのような小さで大きな分子量をもつけるだけで大きな分子量をもつします。には自己集合する力があることを紹介します。

ブロック共重合体の構造と特徴

高分子は小さな分子が連なった鎖状の構造をもっています。そのなかで、A、B 2 種の繰り返し単位からなる共重合体では、それらがランダムにつながるランダム共重合体、ABAB ……と交互に繰り返してつながる交互共重合体、およびブロック状につながるブロック共重合体があります(図1A)。このブロック共重合体においては、それぞれのセグメント鎖長

と体積比に対応して、ミクロ相分離を起こし(図1B)、ナノメートル規模の球、シリンダー、ラメラなど種々の構造体を形成します(図1C)。

これらのミクロ相分離構造は、合成高分子の典型的なナノメートル規模の高次構造のひとつであり、重合反応における構造制御が進歩すれば、さらに多様なナノ構造体の形成が可能になると考えられています。

ちなみに、2種類の異なるセグメントでできているのが従来のブロック共重合体ですが、最近、3種類のセグメントからなるブロック共重合体も設計通りにできることが明らかになりました。2種類あるいは3種類の異なる部分がつながったとき、互いに混合することを避けるために、ある構造を形成することになります。

つまり、前述のように、A、Bの両体積がほぼ同じ分量である場合は、ラメラ状構造つまりサンドイッチのような相構造に分離します。それに対して、一方が体積的に少ないと、シリンダー状になり、さらには球状に分離します。そして、その中間には複雑な共連続構造を形成することもわかっています。

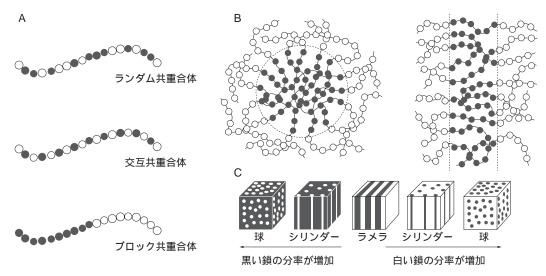


図1 ブロック共重合体が形成するミクロ相分離構造。

A:共重合体の鎖構造、B:ミクロ相分離構造の発現、C:ミクロ相分離構造の形態

ポリスチレン - ポリイソプレン - ポリスチレントリプロック共重合体の 構造と特性

よく知られているものにポリスチレン(S)ポリイソプレン(I)ポリスチレン(S)からなるトリブロック共重合体があります。それは、S-I-Sのブロックシーケンスをもち、かつポリスチレンが球状構造をとるもので(図1C)熱可塑性エラストマーとして工業的に大量に生産されており、現在その需要はさらに増大しつあります。そのミクロ相分離構造は、軟らかなポリイソプレンがマトリックスとして全体に海をつくり、その海に硬いポリスチレンの島が浮かんで物理的な架橋点となり、エラストマーが形成されます。

しかし、イソプレンとスチレンを逆につないだ I-S-I では、このようなネットワーク構造は形成されず機械的強度が十分ではなく、実用的な価値は失われます。このように、S-I-Sでも体積比が異なるため、ほかのナノ構造を有したものや、球状ナノ構造でも S-I ジブロッ

ク共重合体や I-S-I トリブロック共重合体は力学的性質が劣るため、実用的ではありません。このように、熱可塑性エラストマーは、高分子の 1 次構造とナノ構造およびバルク物性の関係が解明されているよい例となっています。

ブロック共重合体の合成

最近、各種のリビング重合系が開発され、従来のアニオンリビング重合に加えてラジカル、カチオン、配位、GTP、ROMPなどのリビング重合反応を利用して、新しい組合わせの多種多様なブロック共重合体が合成できるようになってきました。また、1種類のリビング重合反応では合成できないブロックポリマーも重合活性種を変換することによって合成できるケースがたくさん見出されています。さらに、これらのブロック共重合反応のなかには分子量や分子量分布、ブロックシーケンスを厳密に制御できるだけでなく、立体構造もあわせて制御できる重合反応系も見出されてきています。

その結果、繰り返し単位の化学構造は同じ