

学位授与年月 2016年3月

関西大学審査学位論文

アスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとする
光学活性圧電高分子の探索とずり圧電性に関する基礎的検討

理工学研究科 総合理工学専攻

研究領域 機能性材料・デバイス

学籍番号 13D6901

谷本一洋

アスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとする
光学活性圧電高分子の探索とずり圧電性に関する基礎的検討

《概要》

圧電性高分子は古くから基礎研究及び応用研究が行われてきたが、近年の技術進歩に伴い様々な用途が見出されつつある。タッチパネルやスイッチなどのセンサやスピーカーといったアクチュエータとして利用する場合、高い圧電性能が望まれる。また特異な性質を有する物は新たな用途に繋がる可能性がある。本論文では、特徴的な圧電性高分子の探索を目的として、アスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体から合成される光学活性高分子に注目してずり圧電性能の評価を行った。第 3 章では、右巻き、左巻きの螺旋反転を生じることが知られているポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)について初めてずり圧電性を測定し、螺旋反転の際に圧電定数の符号反転現象が起こることを確認した。また、マクロなずり圧電性は測定サンプルのマクロな配向が維持されていなければ測定できないため、固体状態での螺旋反転という特異で大きな変化の中でマクロな配向が維持されるという驚くべき結果を強く支持することが明らかとなった。第 4 章では、L-アスパラギン酸の二段階脱水縮合反応によって合成される光学活性ポリイミドであるポリスクシンイミド(PSI)の合成条件について検討を行った。触媒種や反応条件の検討により得られた複数の PSI において、分子量と比旋光度の絶対値の間には負の相関が見られたことから重合の進行と共に PSI の光学活性が低下していることが示唆された。更に得られた PSI についてずり圧電性の測定を行った結果、圧電定数は最大で 1.56pC/N を示したが、これはポリ乳酸の一軸延伸フィルムと比べると数分の一の値である。しかし光学活性が低下しているにも関わらずこの程度の値が出ていること自体が驚くべきことであり、今後の検討により高分子量と高光学純度を両立した PSI を得ることができれば、非常に高いずり圧電性を発現する可能性がある。このような光学活性ポリイミドのずり圧電性の検討例は本研究が初めてとなる。

《各章の要旨》

第 1 章では、緒論として生体高分子や人工高分子とその様々な構造について触れ、これらの高分子が我々の身の回りに無数に存在し、既に切り離すことができない存在であることを述べた。また、ある種の高分子が発現する特異な機能はその高分子の化学構造に由来しており、機能発現と性能向上のための分子設計及びその最適化が非常に重要であることを示した。またセラミックを含めた圧電材料についてまとめ、圧電性高分子の中でも焦電

性が無く、ポーリング処理を必要としない光学活性圧電高分子の有用性について述べた。

第 2 章では、これまで網羅的に論じられてこなかった光学活性圧電高分子の分子設計についてまとめた。まず初めに、これまでに報告されている光学活性圧電高分子とその構造及び性能を列挙した。また、光学活性高分子がずり圧電性を示すのに必要な要素として、結晶性を示すことと極性基を有することが必要であり、光学純度が重要であることを述べた。また、マクロなずり圧電性発現のために分子鎖を配向させる必要があり、このためにある程度の分子量が必要であることも述べた。また、単位体積当たりの双極子モーメント密度は高い方がずり圧電性には望ましいが、これによって加工性が低下して配向させることが困難になり、マクロなずり圧電性が低下する可能性についても触れた。このような要件をバランス良く全て満たす高分子を合成することは非常に難易度が高く、このためこれまで光学活性圧電高分子の構造的探索は十分に行われてこなかったと推察した。また、様々な候補高分子の中から、アスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとする高分子を本論文での研究対象とすることとした。

第 3 章では、アスパラギン酸誘導体の重合体であるポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)(PPLA)の特異な螺旋反転現象とずり圧電性の変化について検討した。PPLA は固体状態で右巻きから左巻きへの不可逆的な螺旋反転を起こすことが知られている。初めに、ずり圧電現象について簡易的なモデル化を行い、鏡像異性体関係にある右巻き螺旋と左巻き螺旋のずり圧電定数の符号が反対であることを示し、ずり圧電性には螺旋方向の情報も含まれていることを述べた。PPLA のずり圧電定数 d_{14} は室温で -1.5pC/N を示し、ずり圧電性を有することを確認した。また、温度の上昇に伴い、ずり圧電定数は 140°C から 150°C にかけて符号の正負が反転した。この温度は、固体状態で PPLA が螺旋反転する温度と一致した。一方で、圧電性高分子は圧電緩和によって圧電定数の符号反転が生じることが知られている。このような圧電緩和は双極子の何らかの緩和に起因するため、弾性緩和を伴うことになる。PPLA の圧電定数の符号反転についてこの点を検証した結果、 140°C から 150°C 付近に弾性緩和は見られず、また、この圧電定数の符号反転は冷却後も反転したままの不可逆的な変化であったことから、圧電定数の符号反転は圧電緩和によるものではなく、PPLA の螺旋反転に起因することを明らかにした。また螺旋反転後の高温領域でも d_{14} の絶対値が反転前の最大値と同程度であることから、螺旋反転後もマクロな配向度は維持されていると考えられる。PPLA の側鎖は 140°C で激しく運動しており、結晶同士の結びつきは強く無い。このような環境で結晶領域の螺旋反転という大きな変化が起こるにも関わらずマクロな配向の多くが保持されるのは驚くべきことである。本検討は螺旋反転をずり圧電性という側面から捉えた初めての試みであり、ずり圧電性が単に圧電性能だけでなく高分子の立体化学において基礎的な知見を与える可能性を示唆した。

第 4 章では、アスパラギン酸から 2 段階脱水縮合反応によって得られるポリスクシンイミド(PSI)に注目し、光学活性 PSI の合成とずり圧電性の評価を試みた。初めに計算化学的手法によってスクシンイミド環の双極子モーメントを見積もった。この結果、スクシンイ

ミド環の双極子モーメントはポリ乳酸のエステル結合やポリペプチドのアミド結合よりも双極子モーメントは小さいが、双極子が分子鎖の斜め 45° 方向に配列される可能性が示唆されたことから、このような高分子のずり圧電性に興味を持たれた。L-アスパラギン酸を原料とした2段階脱水縮合反応について、触媒種や条件を検討し、5水準のサンプルを得た。これらについて比旋光度を測定した結果、全てのサンプルで比旋光度は 0 よりも大きく、光学活性を有することを確認した。しかし、得られたサンプルの比旋光度と分子量はトレードオフの関係にあり、その光学純度は反応中、重合の進行と共に大きく低下していることが示唆された。DSC 測定では PSI の分解前に水分の蒸発以外の目立ったピークを観察することができず、結晶性や融点、ガラス転移点を見積もることができなかつた。しかし、キャストフィルムのロール圧延によって配向サンプルを得ることができ、ずり圧電性を評価することができた。この結果、光学活性 PSI はずり圧電性を有することを初めて確認した。最も高い d_{41} を示したのは、得られたサンプルの中で比旋光度と重量平均分子量の積が最も高いサンプルであり、第 2 章で述べた通り、光学活性圧電高分子のマクロなずり圧電性に光学純度と分子量の双方が重要であることを示している。光学純度の低下はずり圧電性に大きく悪影響を与え、ポリ乳酸においては L-乳酸単位中に D-乳酸が 15% 存在すると結晶性が完全に失われて圧電性を示さない。今回得られた PSI はこれと同等かそれ以上に光学純度が低下していると推察されるにも関わらず、最大で 1.56pC/N を示したことは特筆すべきであり、今後の更なる検討によって高光学純度と高分子量化を両立することができれば、PSI は非常に高い圧電性を示す可能性を有する。また光学活性ポリイミドという新たな光学活性圧電高分子のカテゴリーを開拓したことには意義があるものと考えている。

第 5 章では、今後の展望について触れた。PPLA のようなポリアスパラギン酸エステル類は光学純度の低下が抑制された NCA 法で重合可能なことから、構造的な探索の余地が大いに残されていると考えられる。PPLA と類似した分子構造を持つポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)(PBLG)の磁場配向フィルムでは $d_{41}=26\text{pC/N}$ が報告されていることから、今回得られた PPLA サンプルは配向度が低いことによって高いマクロなずり圧電性が発現していない可能性を有する。加工性の向上によって配向度が向上すれば、さらに性能は向上するものと考えられる。PPLA のエステル部分をより柔軟にしたポリ(L-アスパラギン酸エステル)類はこれらの課題を克服する可能性が有る点について述べた。また PSI は高い耐湿熱性や熱安定性を示す可能性があることについても言及した。このような特徴は産業利用において大変有用であり、これらを全て満たす光学活性圧電高分子はこれまでのところ報告されていない。これらの点についての更なる検証も必要であり、高性能化をも達成することができれば、これまでにない圧電性高分子として様々な用途に適用可能になるであろう。最後に、圧電応答顕微鏡の進歩が光学活性圧電高分子探索において重要になる可能性について述べた。

最後に第 6 章にて本論文の総括を行った。

以上

目次

| | |
|--|----|
| 第 1 章 緒論 | |
| 1.1 背景 | 1 |
| 1.1.1 機能性高分子 | 1 |
| 1.1.2 圧電材料 | 5 |
| 1.1.3 圧電性高分子 | 9 |
| 1.2 本研究の目的 | 19 |
| 1.3 本論文の構成と概要 | 20 |
| 第 2 章 光学活性圧電高分子の分子設計 | |
| 2.1 はじめに | 21 |
| 2.2 光学活性圧電高分子の報告例 | 21 |
| 2.3 結晶性高分子 | 25 |
| 2.4 光学活性と光学純度 | 27 |
| 2.5 分子量と配向度 | 35 |
| 2.6 極性高分子 | 36 |
| 2.7 候補高分子 | 39 |
| 2.8 本章のまとめ | 46 |
| 3 章 ポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)の螺旋反転がマクロな圧電性に与える影響 | |
| 3.1 はじめに | 47 |
| 3.1.1 ポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)の螺旋反転 | 47 |
| 3.1.2 螺旋方向と圧電性 | 51 |
| 3.2 実験・測定 | 56 |
| 3.3 圧電定数符号反転の要因 | 58 |
| 3.4 螺旋反転による構造変化 | 64 |
| 3.5 本章のまとめ | 66 |

| | | |
|-------|--------------------------|-----|
| 第 4 章 | 光学活性ポリスクシンイミドの合成とずり圧電性 | |
| 4.1 | はじめに | 68 |
| 4.2 | 実験・測定 | 70 |
| 4.3 | スクシンイミド環の双極子モーメント計算 | 90 |
| 4.4 | 光学活性ポリスクシンイミドの重合 | 92 |
| 4.4.1 | 重合時のラセミ化について | 92 |
| 4.4.2 | 重合結果及び考察 | 94 |
| 4.4.3 | FT-IR 測定結果 | 99 |
| 4.4.4 | 比旋光度測定結果 | 100 |
| 4.4.5 | DSC 測定結果及び加熱プレス結果 | 100 |
| 4.4.6 | ¹ H-NMR 測定結果 | 101 |
| 4.5 | 光学活性ポリスクシンイミドのずり圧電性測定 | 107 |
| 4.5.1 | サンプル作製 | 107 |
| 4.5.2 | ずり圧電性測定結果 | 110 |
| 4.6 | 本章のまとめ | 116 |
| 第 5 章 | 今後の展望 | |
| 5.1 | はじめに | 118 |
| 5.2 | ポリ(L-アスパラギン酸エステル)類のずり圧電性 | 118 |
| 5.3 | ポリスクシンイミドの産業利用 | 119 |
| 5.4 | ミクロな圧電性の直接測定 | 122 |
| 5.5 | 本章のまとめ | 123 |
| 第 6 章 | 結論 | 124 |
| | 参考文献 | 128 |
| | 謝辞 | 143 |

第1章 緒論

1.1 背景

1.1.1 機能性高分子

あらゆる物質は化学構造によって規定され、その化学構造によって様々な機能を発現する。単量体（モノマー）が無数に連なった巨大分子である高分子（ポリマー）は最も身近な材料であり、見渡す限りと言っても過言では無い程、我々の身の回りに大量に存在する。図 1-1 に示したタンパク質やデオキシリボ核酸（DNA）、セルロース等の多糖類などの生体高分子・天然高分子は、生物の構造体や設計図等、自然界の根幹を構成している[1-1]。

またポリエチレンやポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートやポリカ

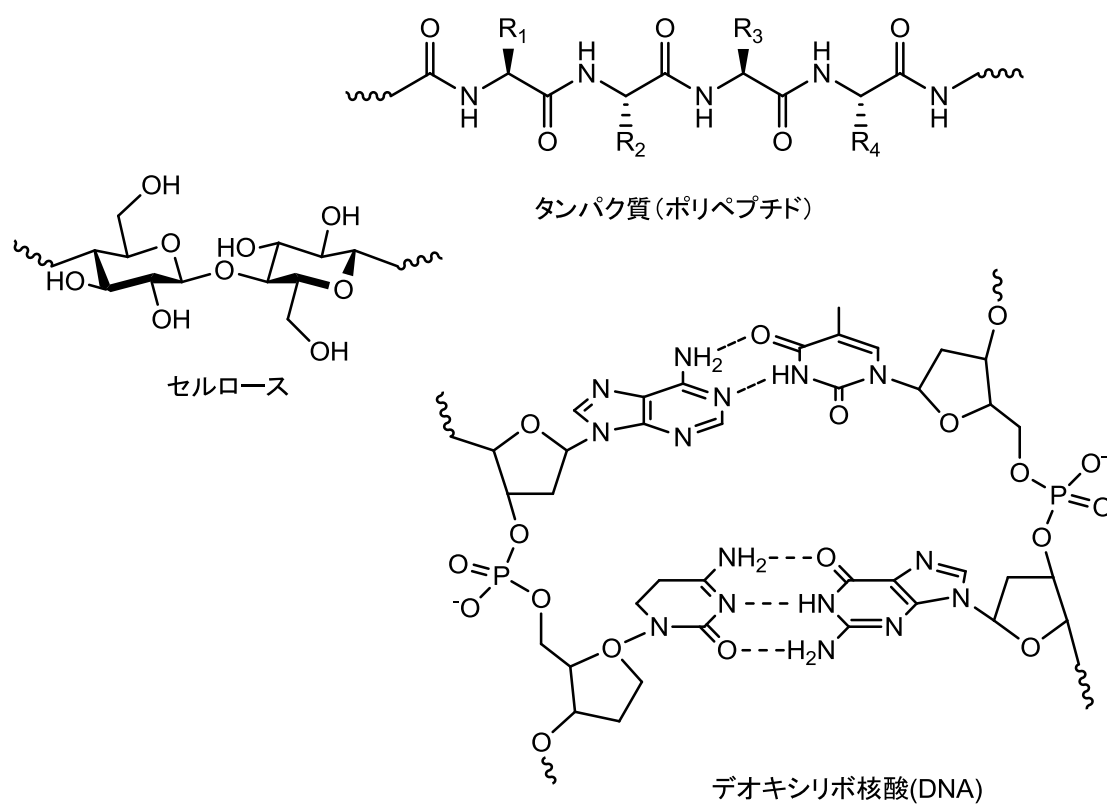


図 1-1. 生体高分子

ーポネート、ポリアミドなどの様々な合成高分子（樹脂）は、産業や人類の生活のあらゆる場所で使用されている（図 1-2）。全世界の樹脂生産量は 2012 年実績で約 2.9 億トンであり、現在では既に年間 3 億トンに到達していると予想さ

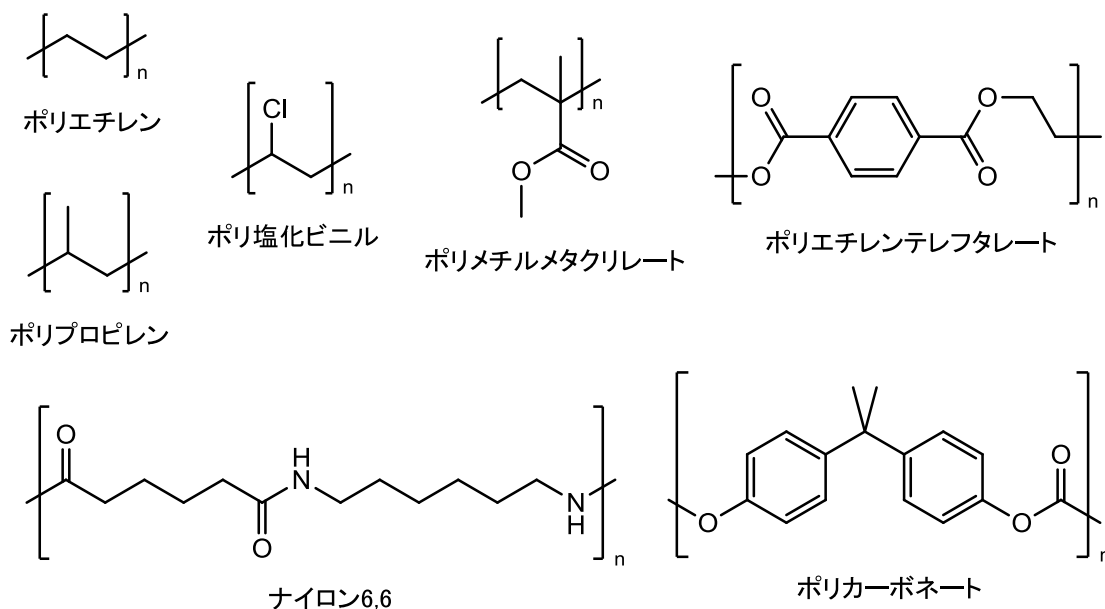


図 1-2. 合成高分子

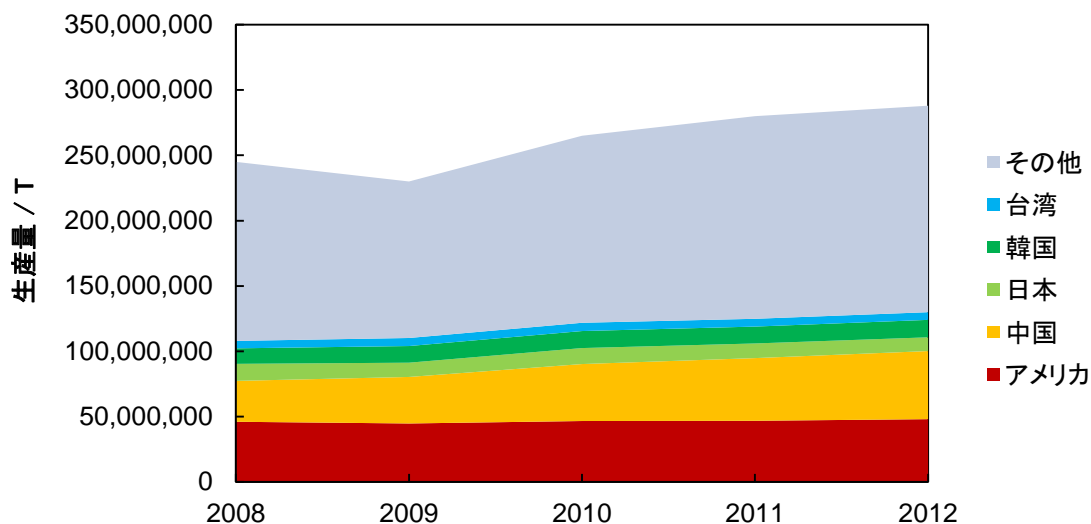


図 1-3. 世界の樹脂生産量実績[1-2]

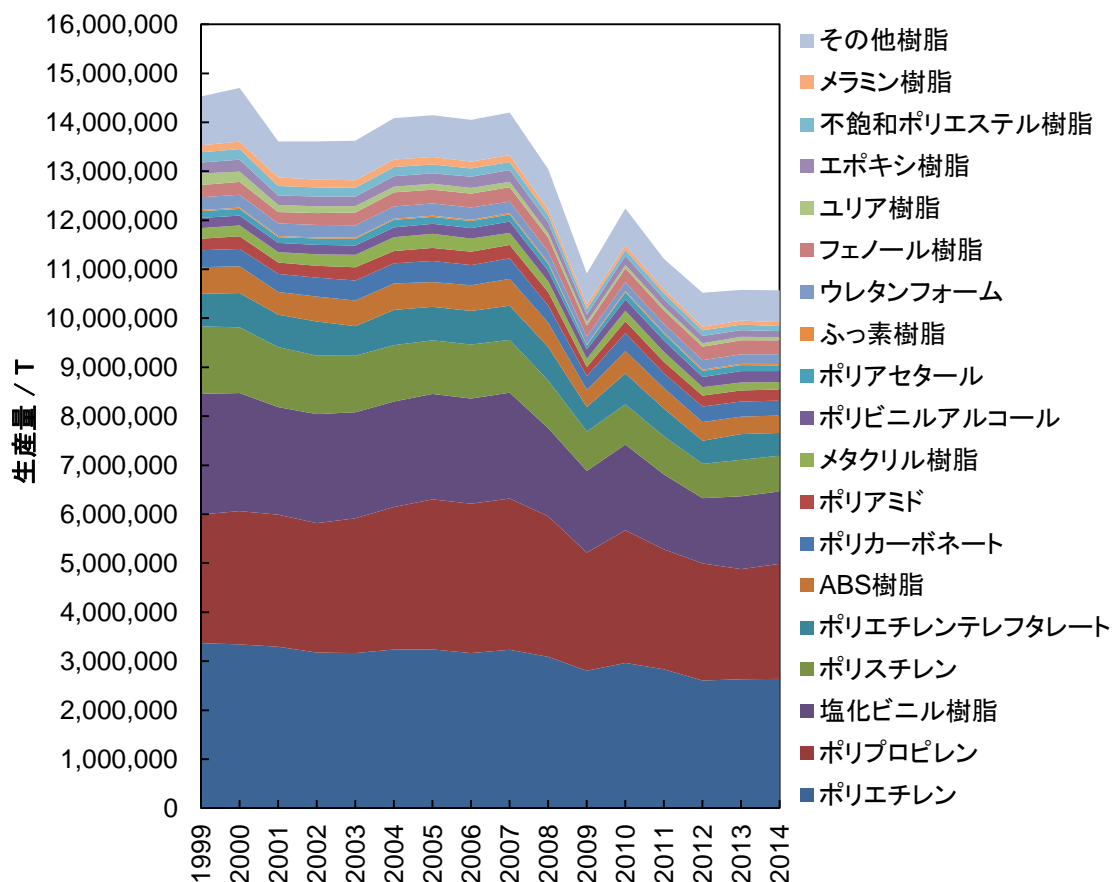


図 1-4. 日本国内における樹脂別生産量[1-3]

れている（図 1-3, 図 1-4）。

これらの高分子の中でもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンは四大プラスチックと呼ばれ、世界及び日本での生産量の 60%以上を占めている。このような汎用高分子が広く利用される一般的な理由は、その用途で求められる範囲で以下のような利点を有するからである。

- ・ 軽量
- ・ 加工が容易
- ・ 機械的強度に優れる
- ・ 耐薬品性に優れる
- ・ 安価

一方、高分子の中でも、他の高分子には見られない特殊な機能を有するものは機能性高分子と呼ばれる。例えば、形状記憶高分子[1-4~1-6]、感光性高分子[1-7, 1-8]、導電性高分子[1-9~1-13]などが挙げられる。このような機能はそれぞれの高分子に固有の化学構造に由来し、より性能を向上させるために分子構造が設計、最適化されている。

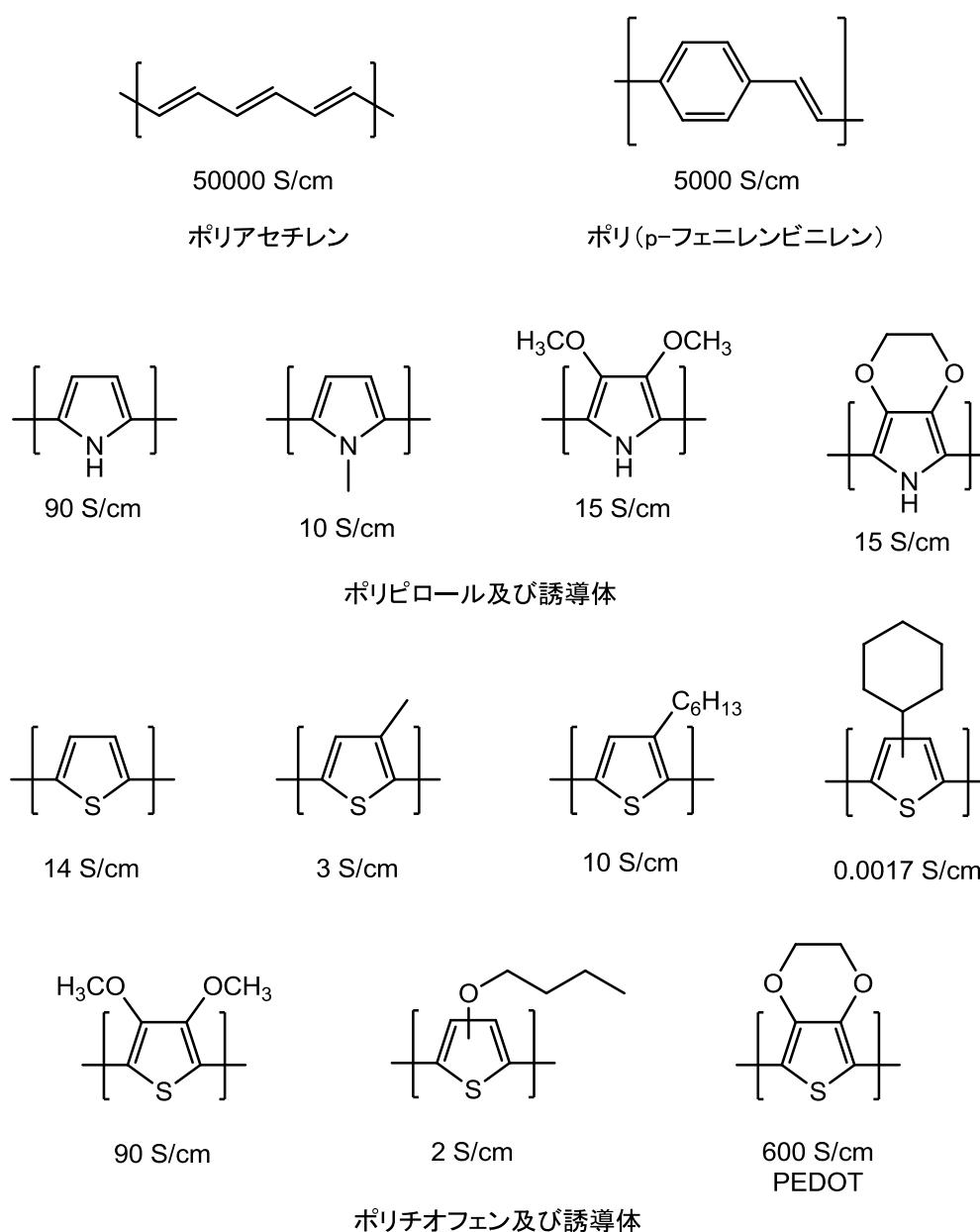


図 1-5. 導電性高分子の構造と導電率

例えば導電性高分子としては 1970 年代に白川によって発見されたポリアセチレンをはじめとして、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリピロール、ポリチオフェンなどが挙げられる (図 1-5)。これらはドーパントの添加により高分子鎖上を自由に動けるキャリアを生じる。ポリアセチレンはドーパントの最適化により、金属と同等の巨大な導電率を発現するが、空気中での安定性が低く、実用には至っていない。ポリピロールやポリチオフェンは誘導体の合成が容易であり、これまで多数の誘導体が合成され、その性能が比較されてきた。様々な仮説に基づき導電率の向上が試みられたが、最終的には安定性、透明性、成膜性など総合的な観点からポリチオフェン系の PEDOT が実用化に成功している。

このように高分子の化学構造はその機能発現及び性能に劇的な影響を与える。このため目的とする機能の発現メカニズム解明と、分子設計へのフィードバック、また実際に目的化合物を合成する手法及び技術が非常に重要である。

1.1.2 圧電材料

圧電性は電氣的なエネルギーと機械的なエネルギーを相互に変換する性質である。圧電材料に歪を加えると、応力変化に比例して電圧が発生し (正圧電効

表 1-1. 結晶系と点群及び誘電体の分類

| 結晶系 | 誘電体 | 圧電体 | |
|------|---|--|-----------------------|
| | | 圧電体 | 焦電体 |
| 三斜晶系 | $S_2(\bar{1})$ | - | $C_1(1)$ |
| 単斜晶系 | $C_{2h}(2/m)$ | - | $C_2(2), S_1(m)$ |
| 斜方晶系 | $D_{2h}(mmm)$ | $D_2(222)$ | $C_{2v}(mm2)$ |
| 正方晶系 | $C_{4h}(4/m), D_{4h}(4/mmm)$ | $S_4(\bar{4}), D_4(422), D_{2d}(\bar{4}2m)$ | $C_4(4), C_{4v}(4mm)$ |
| 三方晶系 | $S_6(\bar{3}), D_{3d}(\bar{3}m)$ | $D_3(32)$ | $C_3(3), C_{3v}(3m)$ |
| 六方晶系 | $C_{6h}(6/m), D_{6h}(6/mmm)$ | $C_{3h}(\bar{6}), D_6(622), D_{3h}(\bar{6}m2)$ | $C_6(6), C_{6v}(6mm)$ |
| 立方晶系 | $T_h(m\bar{3}), O(432), O_h(m\bar{3}m)$ | $T(23), T_d(\bar{4}3m)$ | - |

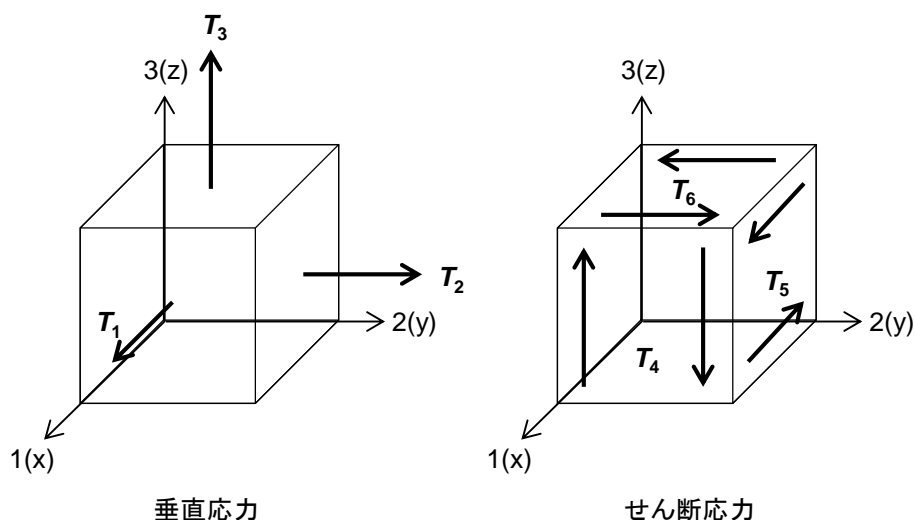


図 1-6. 応力の成分

果)、圧電材料に電圧を加えると歪が発生する（逆圧電効果）。材料の結晶構造の対称性は 32 の点群に分類されるが、このうち、結晶構造が対称中心を持たず有極性の 20 晶族が圧電性を有する[1-14]（表 1-1）。さらにこのうち 10 晶族は自発分極を有し、温度によって自発分極が変化する焦電性を有する。

圧電体に応力 T と電場 E を加えた際に生じる電束密度 D は、圧電歪定数 d と誘電率 ϵ^T ($T=0$ の誘電率) を用いて以下の式 (1-1) で表現される。

$$D = dT + \epsilon^T E \quad \text{式 (1-1)}$$

外部から電場を印加していなければ $E=0$ であり $D=dT$ 、つまり圧電歪定数を介した応力と電束密度の関係となる。応力 T には図 1-6 に示すように垂直応力 T_1 、 T_2 、 T_3 、せん断応力（ずり応力） T_4 、 T_5 、 T_6 の 6 成分があり、電束密度 D は各軸に沿った D_1 、 D_2 、 D_3 の 3 成分である。各成分 D_m と T_i の関係を表すのが d_{mi} である。行列で表記すると以下のようなになる。

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} \quad \text{式 (1-2)}$$

例えば d_{31} とは、分極方向を 3 軸とした際、1 軸方向への応力により 3 軸方向への分極変化が生じる正圧電効果の性能を、また 3 軸方向への電界により 1 軸方向への歪が生じる逆圧電効果の性能を表している。この他にも応力と発生電界の関係を表す圧電出力定数 g (式 (1-3), 式 (1-4)) や、歪みが発生しないよう拘束した状態での電界と発生応力の関係を表す圧電応力定数 e (式 (1-5), 式 (1-6)) などの形式がある。

$$E = -gT + \beta^T D \quad \text{式 (1-3)}$$

$$g = \beta^T d \quad \text{式 (1-4)}$$

$$\beta^T = 1/\varepsilon^T : T=0 \text{ の誘電率の逆数}$$

$$D = eS + \varepsilon^S E \quad \text{式 (1-5)}$$

$$e = c^E d \quad \text{式 (1-6)}$$

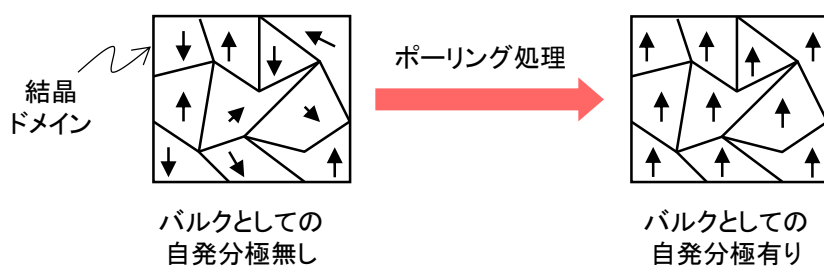
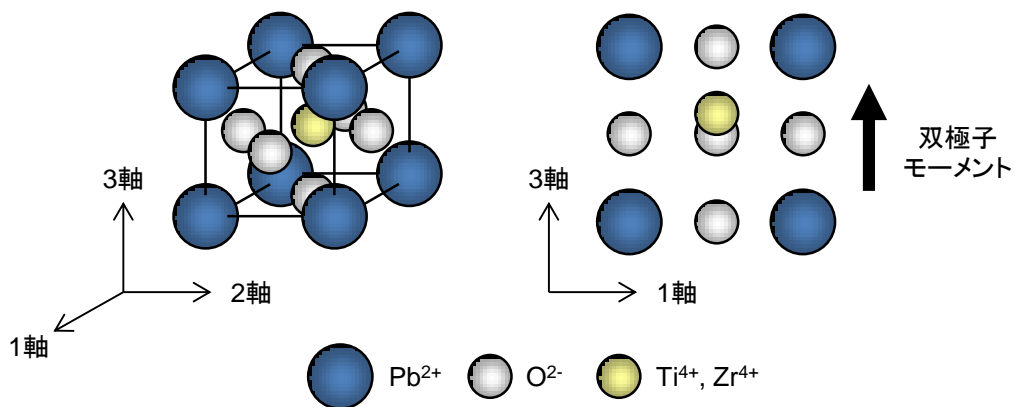
$$S : \text{歪} \quad \varepsilon^S : S=0 \text{ の誘電率} \quad c^E : E=0 \text{ の弾性スティフネス}$$

圧電材料としては古くから水晶やロッシェル塩が見出され、超音波発生装置やマイクロフォンとして用いられていた。現在ではチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) のようなセラミックスが表 1-2 に示すようにセンサやアクチュエータとして数多く利用されており、その市場は世界で 1000 億円を超えるとされている。

表 1-2 圧電素子の主な用途[1-15]

| 変換 | 主な用途 |
|----------|--|
| 電気→機械 | <ul style="list-style-type: none"> ・圧電アクチュエータ ・圧電ブザー ・超音波用洗浄器 ・超音波モータ ・スピーカ ・他 |
| 機械→電気 | <ul style="list-style-type: none"> ・アコースティックエミッション(AE)センサ ・加速度センサ ・マイクロフォン ・圧電着火子 ・他 |
| 電気↔機械 | <ul style="list-style-type: none"> ・ソナー ・超音波探知機 ・超音波探傷機 ・他 |
| 電気→機械→電気 | <ul style="list-style-type: none"> ・表面弾性波(SAW)フィルタ ・圧電昇圧トランス ・他 |

PZT の結晶格子はペロブスカイト型結晶構造であり、キュリー温度以下では Ti^{4+} 、 Zr^{4+} イオンが結晶格子の中央から変位して自発分極を生じる (図 1-7)。このような正負の電荷のずれを表す量を双極子モーメントと呼ぶ。PZT は Zr と Ti の含有量により複数の結晶系を示すが、圧電性を有するのは三方晶 (C_{3v}) と正方晶 (C_{4v}) 及びそれらの共存する境界領域である。この結晶格子に応力をかけると Ti^{4+} 、 Zr^{4+} イオンがさらに変位して分極が変化するのが正圧電効果である。しかしバルクスケールで見ると、各結晶ドメインそのものは自発分極しているものの、結晶ドメイン同士の分極方向がランダムだとバルクとしての自発分極が生じず、バルクとしての(マクロな)圧電性も発現しない。このため、数 kV/mm の直流電界を印加するポーリング処理を行い各結晶ドメインの分極方向を揃えることで、マクロな圧電性が発現する。ポーリング処理後の PZT は分極方向を軸として等方的 ($C_{\infty v}$) であるので、その対称性は六方晶 (C_{6v}) と同様になる。結晶の対称性によって $d_{m1}=0$ となる成分もあり、PZT で主に利用される圧電定数は d_{33} と d_{31} となる。PZT の d_{33} は $100\sim 600\text{pC/N}$ と非常に高い値を示す。



$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad C_{\infty V}$$

図 1-7. PZT の結晶格子とポーリング処理による圧電性発現

1.1.3 圧電性高分子

高分子にも圧電性を有するものが見出されており、透明性やフレキシビリティを有し、フィルム等に加工することで大面積化が可能など、無機材料には無

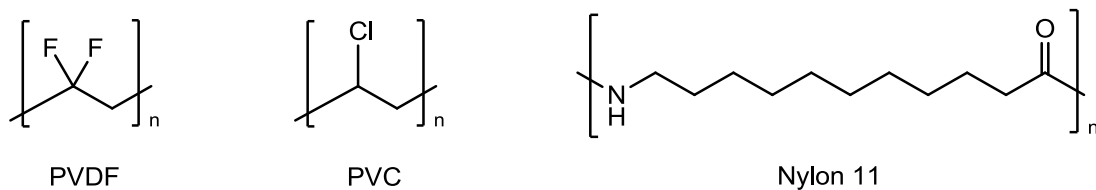


図 1-8. ポーリング型圧電高分子

い特徴を有する。高分子の圧電性は高分子を構成する原子間の電気陰性度の差に基づく双極子モーメントに由来する。圧電性高分子は大きく二つのタイプに分けることができる。一つはポーリング型圧電高分子であり、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)[1-16~1-20]やポリ塩化ビニル(PVC)[1-21, 1-22]、奇数ナイロン[1-23, 1-24]などが当てはまる (図 1-8)。PVDF の圧電性は 1969 年、河合によって初めて報告された後[1-16]、国内外で基礎から応用まで非常に多くの検討が行われている。PVDF は電気陰性度の高いフッ素原子を有し、繰り返し単位中に大きな分極を有する (図 1-9)。PVDF は結晶形態として α 晶、 β 晶、 γ 晶を有

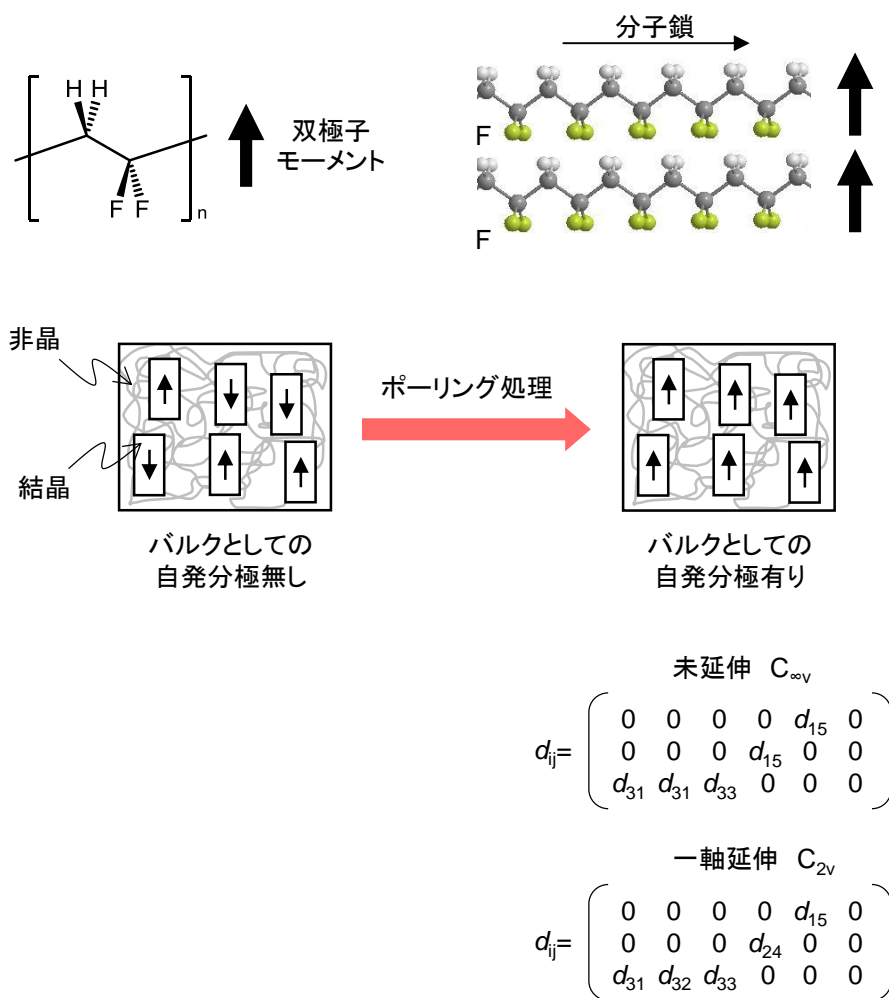


図 1-9. PVDF の構造とポーリング処理による圧電性発現

するが、 β 晶は平面ジグザグ構造を有し、結晶単位中でフッ素原子が同じ方向に配列するため、結晶単位での自発分極が存在する。この際、分極方向と PVDF の分子鎖方向は直行する。PZT 同様に、ポーリング処理が行われていない PVDF 等のポーリング型圧電高分子も各領域の分極方向がランダムであるため、マクロな圧電性を発現させるためにはポーリング処理により高分子の双極子モーメントを回転させてバルクとして自発分極させる必要がある。高分子は様々な形に成形することができるが、圧電材料として用いる際は電極形成を考慮して一般的にフィルムとして用いられることが多い。この場合、分子鎖はフィルム面内に配向しており、ポーリング後、双極子モーメントはフィルムの厚み方向に配向しているため、厚み方向を 3 軸とする。未延伸 PVDF のポーリング後の対称性は、3 軸以外は等方的であるため PZT 同様に $C_{\infty v}$ となり、一軸延伸 PVDF のポーリング後の対称性は分子鎖がフィルム面内で一方向に配向しているため C_{2v} となる。いずれにしてもどちらも PZT と同じく d_{33} や d_{31} が主な圧電定数となる。よって、このような高分子はフィルム面内の伸びやフィルム面に垂直な圧力によって圧電効果が表れる、伸長圧電性(tensile piezoelectricity)を示す(図 1-10)。PVDF の d_{31} は 20pC/N 以上を示し、高分子圧電体としては非常に大きな値である。このため PVDF はフィルムスピーカーやハイドロフォン、超音波プローブへの応用が行われている。

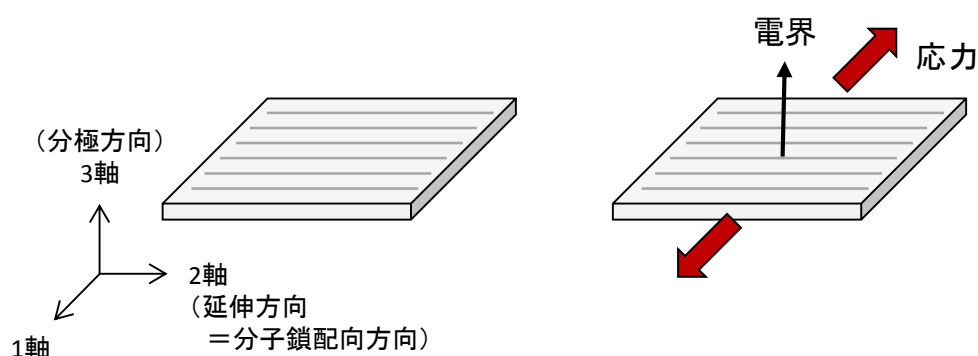


図 1-10. ポーリング処理後の一軸延伸 PVDF の圧電効果

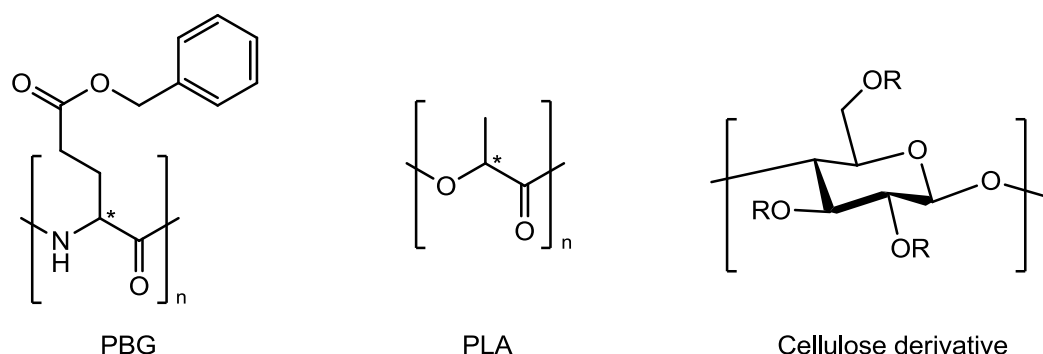


図 1-11. 光学活性圧電高分子

もう一つの圧電性高分子は図 1-11 に示したような光学活性圧電高分子である。光学活性（旋光性）とは、物質に偏光が入射した際に偏光面が回転する性質であり、炭素原子の 4 つの結合に全て異なる原子団が結合した不斉炭素が存在するなど、分子構造の立体的な対称性の欠如により生じる。このような光学活性高分子がさらに結晶性を示す場合、結晶構造に対称中心を持たないことにより圧電性を発現する。このような高分子として、1950 年代から深田が生体高分子であるセルロース[1-25]やコラーゲン[1-26, 1-27]等を見出しており、ポーリング型圧電高分子よりも歴史が古い。更にその後、光学活性なポリペプチド[1-28~1-32]やポリ乳酸[1-33~1-42]などの合成高分子、修飾されたセルロース[1-43, 1-44]などの半合成高分子でも報告が行われている。

L-乳酸から構成されるポリ-L-乳酸(PLLA)は現在のところ圧電性高分子としてよりも生分解性高分子、カーボンニュートラル材料としての利用が主であるが、これまでに X 線回折によって結晶構造が詳細に調べられている[1-45, 1-46]。PLLA の α 晶は斜方晶であり、10 の L-乳酸単位で 3 周期の左巻き螺旋を形成している（図 1-12）。これら光学活性圧電高分子においては、結晶中の分子鎖 1 本の双極子モーメントの総和は分子鎖方向(c 軸)と垂直な成分は全て打ち消し合い、分子鎖方向と平行な成分のみが残ることになる。また、結晶領域では分子鎖の

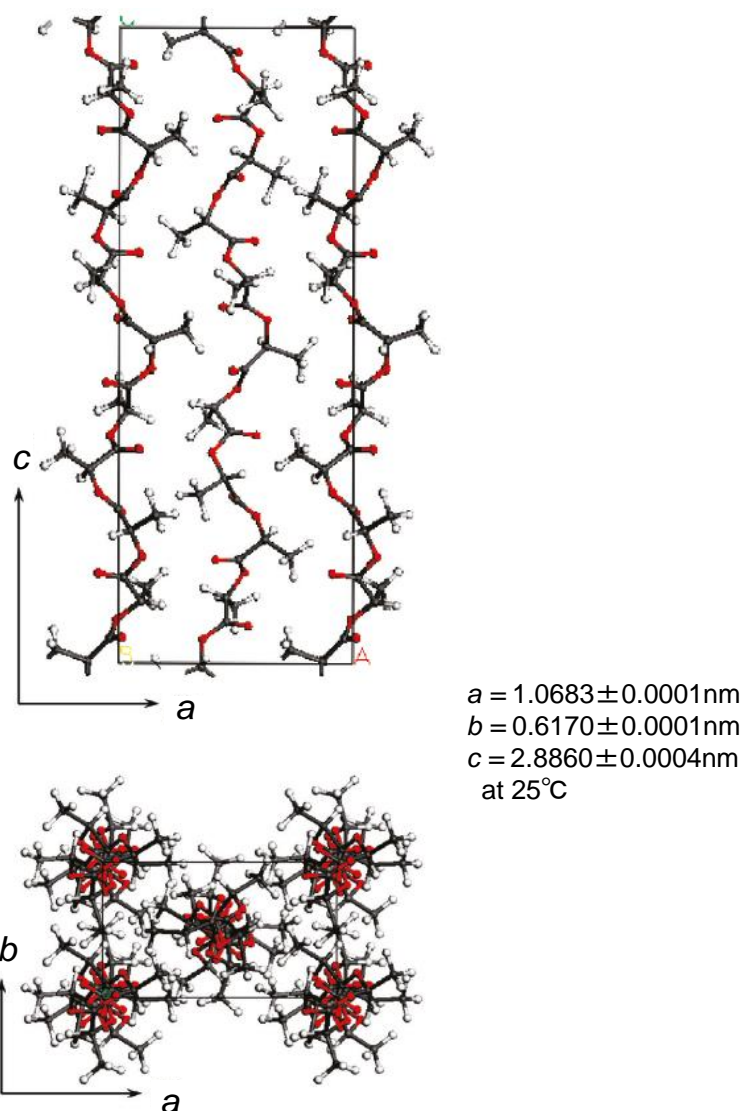


図 1-12. ポリ-L-乳酸の結晶構造[1-46]

向きが逆方向となるものが等しく存在するため、分子鎖方向の成分も全て打ち消し合い、結晶領域での分極も見られない。このようにポーリング型高分子とは異なり、光学活性高分子では応力を加えていない状態では結晶領域は分極しておらず、ずり応力を加えて結晶中の双極子モーメントが変位、回転することで初めて電気的中性が崩れ、分極を生じるずり圧電性(shear piezoelectricity)を示す[1-47]。このメカニズムについての定性的な説明は第 3 章で行う。

光学活性圧電高分子のずり圧電性は結晶領域に由来し、それぞれの結晶領域がマイクロな圧電性を有している。しかしマクロスケールでの各結晶領域の配向がランダムであると、発生電荷が打消し合い、マクロな圧電性が発現しない（図 1-13）。このため、マクロな圧電性を発現させるには一軸延伸等により結晶領域を一方向に配向させる必要があるが、ポーリングによる分極処理は必要としない。一軸延伸後のマクロな対称性は D_{∞} である。また、図 1-14 に示したように、

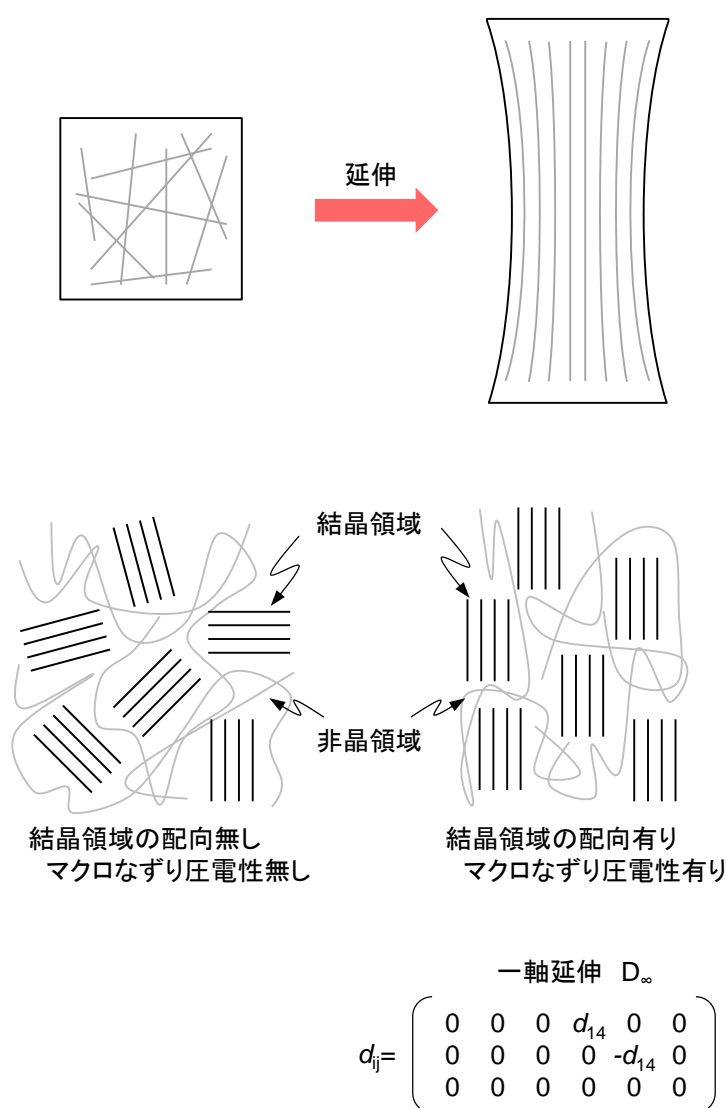


図 1-13. 光学活性圧電高分子のマクロなずり圧電性発現

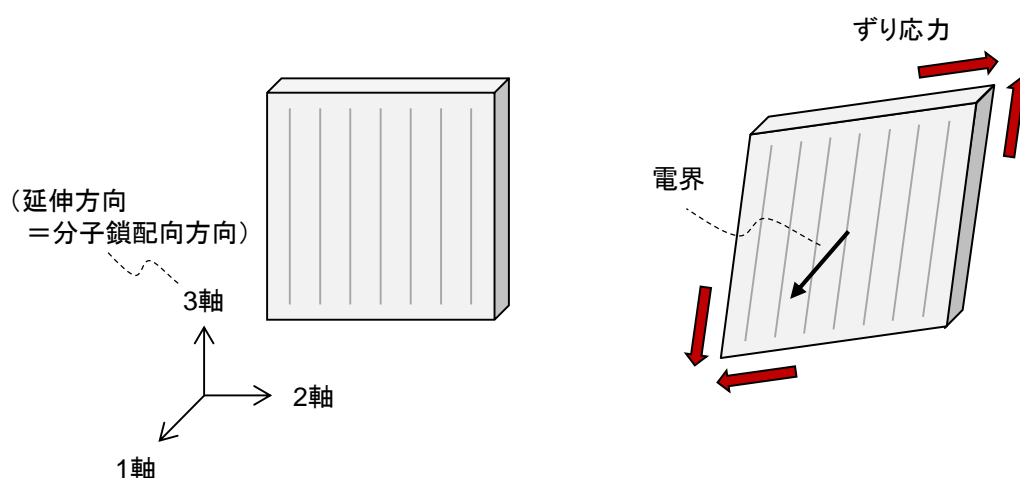


図 1-14. 光学活性圧電高分子のずり圧電効果

分子鎖の 1 本の分極方向となる分子鎖方向を 3 軸に取り、フィルムの主面をひし形に変形させるずり応力 (T_4) を加えるとフィルム厚み方向 (1 軸方向) に電界を生じるため、圧電定数としては d_{14} となる。またポーリング型圧電高分子を含め、圧電性高分子はその粘弾性によって加える応力と発生電界の間に位相の差が見られる。このため、弾性率や誘電率と同じように圧電率も虚数 i を用いた複素圧電率として以下の形式で表現される場合もある。

$$d = d' - id'' \quad \text{式 (1-7)}$$

光学活性圧電高分子はポーリング型圧電高分子である PVDF に比べると圧電定数の値そのものは小さいが、ポーリング処理が不要であるため大面積化が容易で低コスト化が可能、焦電性が無い、分極緩和が起こりにくい、誘電率が低いことため圧電出力定数が高いといった特徴を有する。特にポリ乳酸は簡便な製造方法で d_{14} が 7pC/N 程度を示し、光学活性圧電高分子の中では比較的高い値であるためセンサやアクチュエータへの検討が進んでいる。[1-36~1-38, 1-41] しかし、PLA のずり圧電定数も PVDF に比べると低い値に留まり、特に逆圧電効

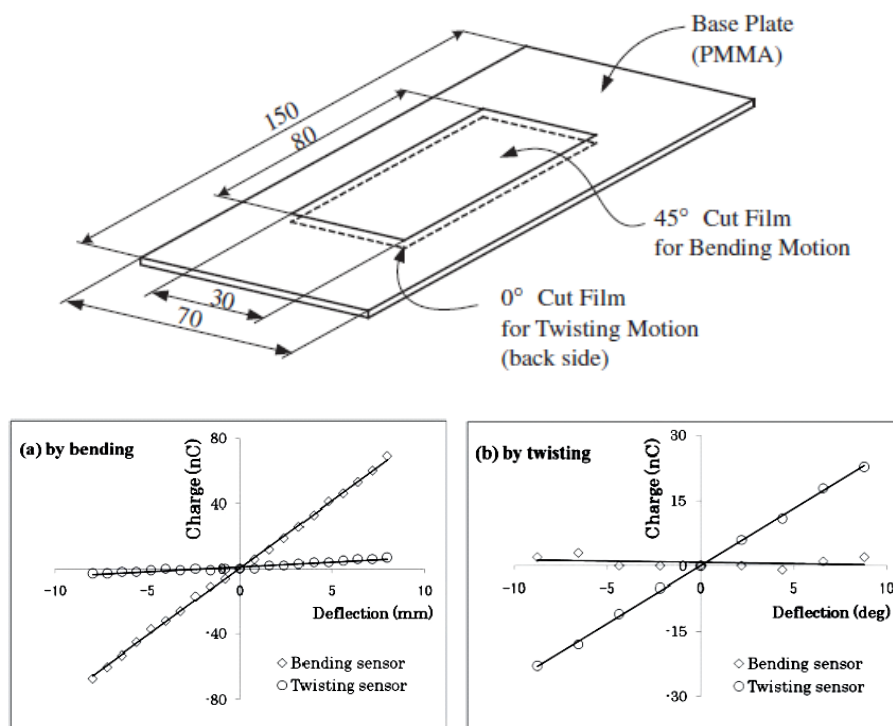


図 1-15. 一軸延伸 PLA フィルムを用いた曲げ・ねじりセンサ[1-37]

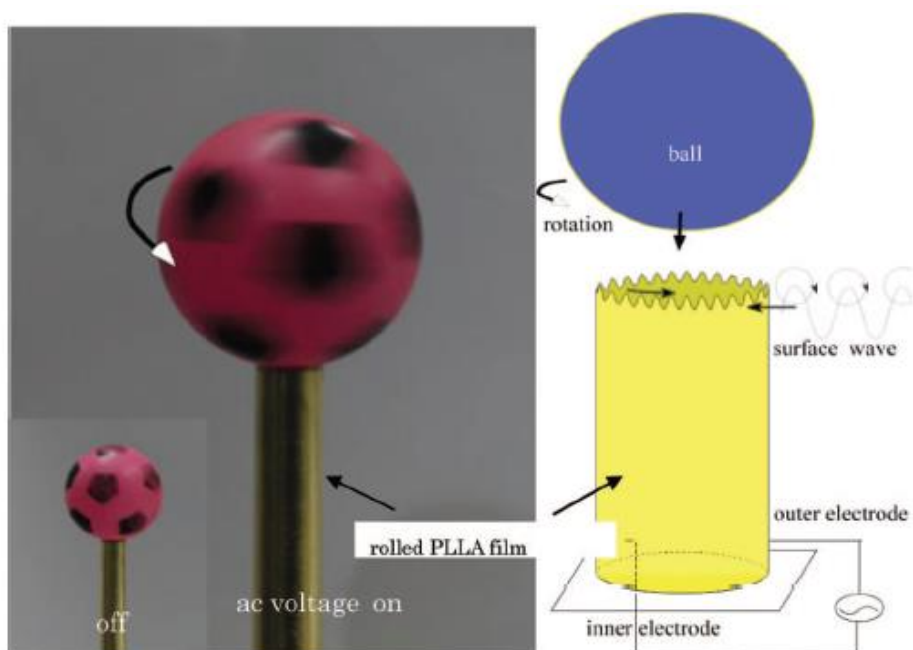


図 1-16. 一軸延伸 PLA フィルムを用いたアクチュエータ[1-41]

果を利用したアクチュエーションに関しては不利であると言わざるを得ない。

このような状況を打開するため、様々な手法によって PLA のずり圧電性能向上が試みられている。例えば吉田、田實らは固相延伸と呼ばれる特殊な方法で延伸した PLA において $d_{14}=27\text{pC/N}$ を報告している[1-35, 1-42] (図 1-17)。固相延伸では一旦生成させた等方的な球晶を強い圧縮応力によって一方向に延伸

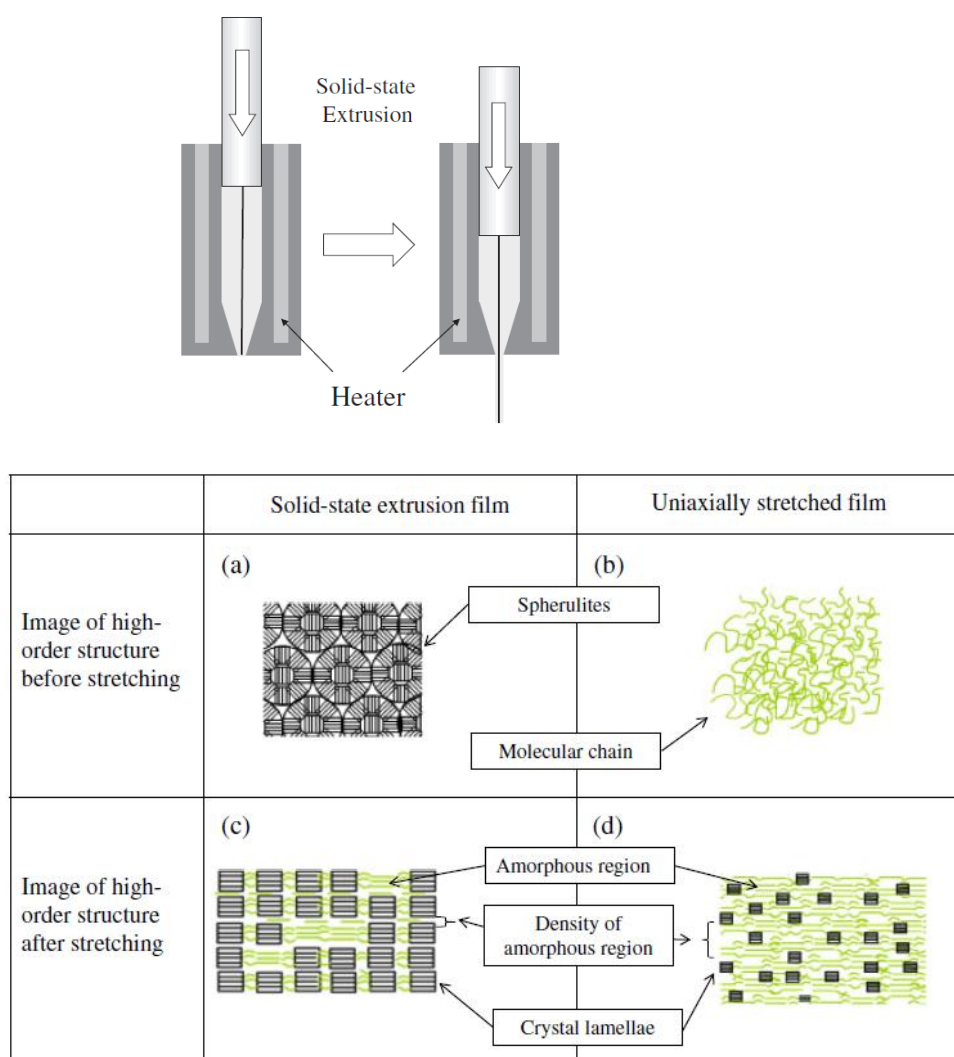


図 1-17. PLA の固相延伸[1-35, 1-42]

する。これによって通常の一軸延伸品よりも結晶サイズが大きく、非晶密度が高くなることで高い圧電性が発現しているとの仮説が立てられている。これは高次構造の制御によって圧電定数の大幅な向上に成功した例であると言える。

また吉田、田實らは、ポリ-L-乳酸(PLLA)とポリ-D-乳酸(PDLA)を、電極を挟んで交互に積層した超多層フィルムで非常に高い見かけの圧電定数を達成している[1-36] (図 1-18)。PLLA と PDLA の圧電効果の極性は反対であり、同じ方向に電場をかけると反対方向に伸縮が生じる。さらに積層体の断面方向から観察した際に電極が楕円となるように挿入、接続すると各フィルムに印加される電場は逆方向になる。このため、最終的には全ての PLA の変形方向は揃うことになる。また、変形量は電界強度に比例するため、圧電定数が等しく印加電圧が同じ場合でもフィルムの厚みが薄く電極間距離が短い程、変形量が多くなる。単純な薄膜 1 枚では変形量が得られても発生する力が足りないため、多層化することでこれを改善している。このような超多層フィルムの 120 層積層品で見かけの圧電定数 170pC/N と非常に大きな値を報告している。これは鏡像異性体同士のずれ圧電性や電極配置を考慮した大変優れたアイデアである。

しかしこれらの手法においても、量産性やコストの観点から実用化のために克服すべき課題は残されており、さらなる検討が望まれる。

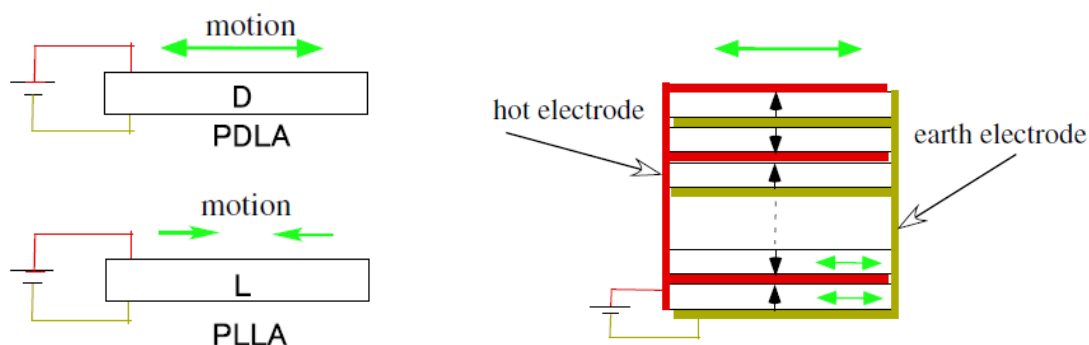


図 1-18. PLLA/PDLA 超多層フィルム[1-36]

1.2 本研究の目的

圧電性高分子は古くから基礎研究及び応用研究が行われてきたが、圧電セラミックに比べて実用化が進んでいなかったのが現実である。しかし近年の技術進歩に伴い様々なデバイスが小型化、持ち運び可能になり、またユビキタスやIoT(Internet of Thing)といった概念によって毎年1兆個のセンサが利用されるセンサネットワーク社会が実現しようとしている。このような多岐に渡る情報を取得、解析し、有用な情報に変換して様々な形で利用、フィードバックするセンサネットワーク社会においてセンサは中核であり出発点となる。光学活性圧電高分子は先にも触れたように誘電率が低いため、圧電出力定数(g_{14})が高いという特徴があり、応力に対する発生電界が大きい。またポーリング型圧電高分子は自発分極によって焦電性を有するため、センサとして用いる際に圧電効果だけでなく周囲の温度変化によっても出力が変化してしまうが、光学活性圧電高分子にはこのような焦電性は存在しない。このため光学活性圧電高分子は圧力センサ、変位センサ、加速度センサへの応用に適していると言える。さらに機械と人間をつなぐヒューマンマシンインターフェイス(Human Machine Interface, HMI)は機能的にも外観的にも無機質なものからよりユーザーフレンドリーで有機的な特徴が求められるようになってきている。このような背景を基に、フレキシビリティや透明性といった圧電性高分子の特徴が見直され、用途拡大が進められている。一方でアクチュエータとして利用する場合、圧電歪定数が低く、十分な変位量や力が得られないことから更なる圧電性能の向上が望まれる。また特異な性質を有する圧電性高分子は新たな用途に繋がる可能性がある。

当研究室ではこれまで、ずり圧電性測定システムの開発や、光学活性なポリペプチドやポリ乳酸の圧電特性の向上及びこれらの応用について検討してきた。このようなずり圧電性高分子全般に関わる研究の一環として、光学活性高分子の一次構造(分子構造)や高次構造とずり圧電性の関係を明らかにし、高いずり圧電性を有する高分子を設計したいと考えている。これまでの光学活性圧電高分子の研究では既に知られているものの改良がメインであり、化学構造的な探索が十分に行われていなかった。本研究ではこれらの基礎的な知見を得る意

味を含め、性能や性質において特徴的な圧電性高分子の化学構造について探索することを目的として、アミノ酸、特にアスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体から合成される光学活性高分子に注目して合成やずり圧電性能の評価を行った。

1.3 本論文の構成と概要

本論文は本文 6 章により構成される。

第 1 章では、緒論として圧電材料及び圧電性高分子について触れ、本論文の目的を記述した。

第 2 章では、これまで網羅的に論じられてこなかった光学活性圧電高分子の分子設計についてまとめ、本論文における検討対象を決定するに至る経緯について述べる。

第 3 章では、右巻き、左巻きの螺旋反転を生じることが知られているアスパラギン酸誘導体の重合体であるポリペプチド、ポリ (β -フェネチル-L-アスパラテート) についてずり圧電性を測定し、螺旋反転と圧電性の変化について検討する。また得られた結果から、サンプルのマクロな状態変化についても考察する。

第 4 章では、アスパラギン酸の二段階脱水縮合反応によって合成されるポリスクシンイミドが光学活性ポリイミドの最小構造になり得ることに注目し、光学活性ポリスクシンイミドの合成を試みる。さらに得られたサンプルについてずり圧電定数や分子量、比旋光度、核磁気共鳴スペクトルなどの測定を通し、性能と構造等の関連性について検討する。

第 5 章では、今後の展望として、アスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとした光学活性圧電高分子の更なる性能向上や応用について述べる。

最後に第 6 章において本研究の総括を行った。

第 2 章 光学活性圧電高分子の分子設計

2.1 はじめに

本章では光学活性圧電高分子の分子設計指針と、候補高分子について論ずる。機能性高分子の機能発現及び性能には分子設計が非常に重要であることは既に述べたが、現時点で光学活性圧電高分子の圧電性能と一次構造（分子構造）や高次構造の関係について完全に説明する理論は存在しない。一次構造については後述する理由から、圧電性を十分に検証可能な光学活性高分子を得る難易度が高く、様々な構造についての検証が十分に行われているとは言い難い。また高分子は後述する結晶性のものでも通常は結晶化度 100%にはならず、結晶と非晶の混合状態となる。光学活性圧電高分子では結晶部で圧電効果が生じ、非晶部はその伝達を担ったり非晶部によって減衰が生じたりする。また結晶と非晶は高分子の種類やサンプルの作製方法によって複雑な高次構造を形成し、さらに高分子に特徴的な粘弾性と相まって複雑な現象が生じる。このため、マクロスケールでの圧電効果は様々な要因が絡み合い、単純なモデル化を困難にしている。このためこれまでに検討されたことが無い光学活性圧電高分子の圧電性を評価することは知見の蓄積という観点からも非常に有用である。

本章では主にずり圧電性発現のために必要な分子設計について重点を置いて記述する。

2.2 光学活性圧電高分子の報告例

まず初めに、これまでに報告されている光学活性圧電高分子を表 2-1 にまとめた。先に我々の身の回りには自然界の生体高分子や、人工的に量産されている合成高分子が無数に存在することを述べたが、大変興味深いことに自然界に存在する生体高分子はほとんどが光学活性を有する。多糖類やタンパク質（ポリペプチド）等、生体はずり圧電高分子が構成要素のかなりの部分を占めると言っても過言では無く、深田は様々な生体高分子の圧電性に注目して長年に渡って研究を続けた[1-25~1-27, 2-1, 2-2]。また単に圧電性高分子が存在するだけ

表 2-1. 報告されている光学活性圧電高分子

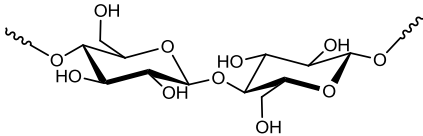
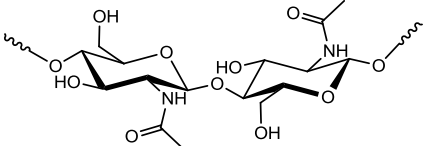
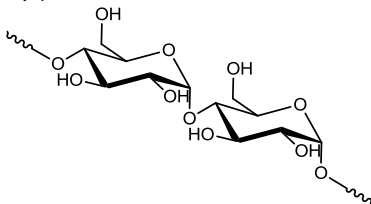
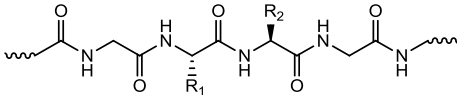
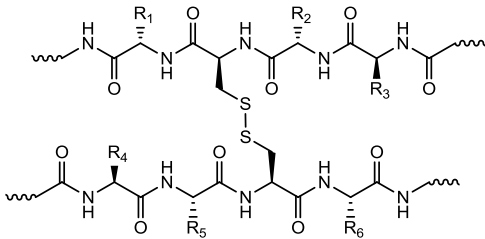
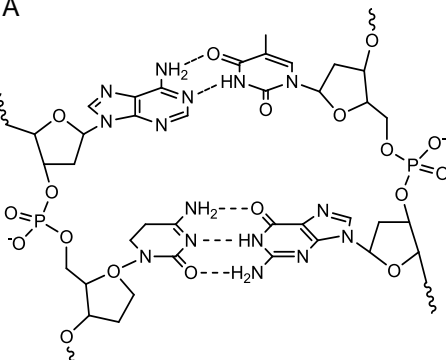
| 分類 | 高分子 | $d_{14} / \text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$ | ref |
|-----------|---|--|-------------------|
| 生体 高分子 | 多糖類 セルロース  | 0.1 | 1-25 |
| | キチン  | 0.06 | 2-1 |
| | アミロース  | 3 | 2-2 |
| | コラーゲン  <p>3残基ごとにグリシンを有し、三重らせんを形成</p> | 0.1~2250 | 1-26,27, 2-3,4 |
| | ポリペプチド ケラチン  <p>シスチンによる架橋構造を有する</p> | 0.6 | 2-5 |
| | ポリヌクレオチド DNA  | 0.01~3 | 2-6,7 |

表 2-1. 報告されている光学活性圧電高分子 (続き)

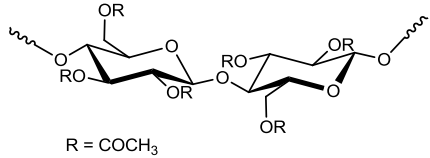
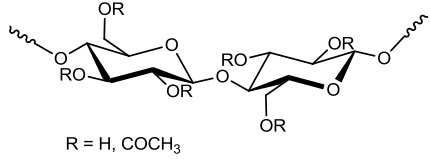
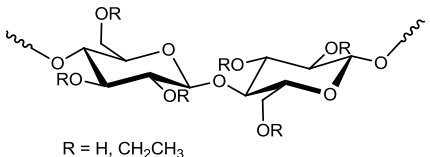
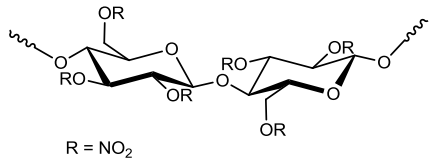
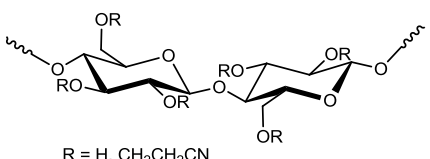
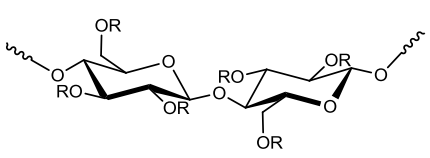
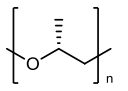
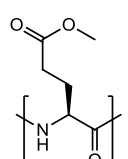
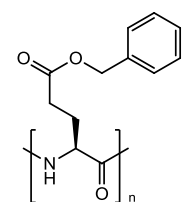
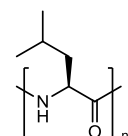
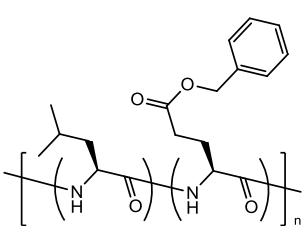
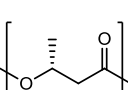
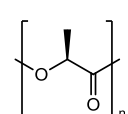
| 分類 | 高分子 | $d_{14} / \text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$ | ref | |
|------------|--|--|-----------------|------|
| 半合成 高分子 | セルロース 誘導体 | トリアセチルセルロース  R = COCH ₃ | 0.06 | 1-43 |
| | ジアセチルセルロース  R = H, COCH ₃ | 0.5 | 2-8 | |
| | エチルセルロース  R = H, CH ₂ CH ₃ | 0.05 | 2-9 | |
| | ニトロセルロース  R = NO ₂ | 0.3 | 2-9 | |
| | シアノエチルセルロース  R = H, CH ₂ CH ₂ CN | 3 | 2-10 | |
| | シアノエチル化ヒドロキシセルロース(CEHC)  R = H, (CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₂ CH ₂ CN n=0~2 | 12 | 1-44, 2-9,11 | |

表 2-1. 報告されている光学活性圧電高分子 (続き)

| 分類 | 高分子 | $d_{14} / \text{pC} \cdot \text{N}^{-1}$ | ref |
|-----------|--|--|------------|
| 合成 高分子 | ポリエーテル ポリ-D-プロピレンオキシド(PPO)  | 0.1(-100°C) | 2-12 |
| | ポリペプチド ポリ(γ -メチル-L-グルタメート)(PMLG)  | 0.5~2 | 1-28,29 |
| | ポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)(PBLG)  | 0.3~26 | 1-30,31,32 |
| | ポリロイシン(PLeu)  | 0.4 | 1-30 |
| | ポリ(ロイシン-co- γ -ベンジル-L-グルタメート)  | 0.7 | 1-30 |
| | ポリエステル ポリ- β -ヒドロキシブチレート  | 1.3(0°C) | 2-13 |
| | ポリ乳酸(PLA)  | 7~27 | 1-33-42 |

でなく、骨誘導や触覚、聴覚等との関連性などが指摘されており[1-26, 2-14, 2-15]、ずり圧電現象が生体の重要で根本的な役割を担っている可能性もある。生体高分子の d_{14} はおよそ 1pC/N 未満の報告例が多いが、角膜のコラーゲンでは 2000pC/N 以上の驚異的な圧電定数が報告されている[2-3]。しかしこの系は厳密な圧電性のみではなく水分とイオンが介在した現象である可能性も指摘されている。分子構造について系統的に検討されているのは半合成高分子であるセルロース誘導体である。平井らの合成したシアノエチル化ヒドロキシセルロースの d_{14} は 12pC/N を示しており、光学活性圧電高分子の一般的な延伸品としては高い値であると言える[1-44, 2-9, 2-11]。ポリ (γ -ベンジル-L-グルタメート) は通常の延伸品では 1pC/N に満たないが、溶液中での磁場配向により配向度を高めたサンプルでは最大で 26pC/N が報告されている[1-32]。また第1章でも述べた通り、PLA においては一般的な延伸品は 7pC/N 程度であるが、固相延伸と呼ばれる特殊な方法で作製されたサンプルの d_{14} として 27pC/N が報告されており、合成高分子として最大の値を示している[1-35, 1-42]。

2.3 結晶性高分子

高分子は結晶性高分子と非晶性高分子に大別することができる。結晶性高分子は高分子鎖の一部がパッキングして結晶部を生じるものであり、非晶性高分子は結晶部が生成せず、全てがランダムな非晶状態となるものである(図 2-1)[2-16]。ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどは結晶性高分子に分類され、汎用のポリスチレンやポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートなどは非晶性高分子である。結晶には折りたたみ晶や伸び切り鎖晶など様々な形態がある。

高分子の分子構造(一次構造)から結晶性となるか非晶性となるかを厳密に予測することは難しい。結晶とは原子や分子などの構成要素がある特定のパターンで配置したものであり、結晶性を有するには規則的な形状を有しているかや、規則的な形状を形成しやすいかが重要である。一般的には以下のような傾向がある。

- 立体配座（コンフォメーション）が多い程、取り得る空間的配置が多くなり結晶性は低下する
- 立体配置（コンフィギュレーション）が規則正しく無い（立体規則性が低い）程、結晶性が低下する
- 立体的に嵩高い構造を有する程、パッキングし辛く結晶性が低下する

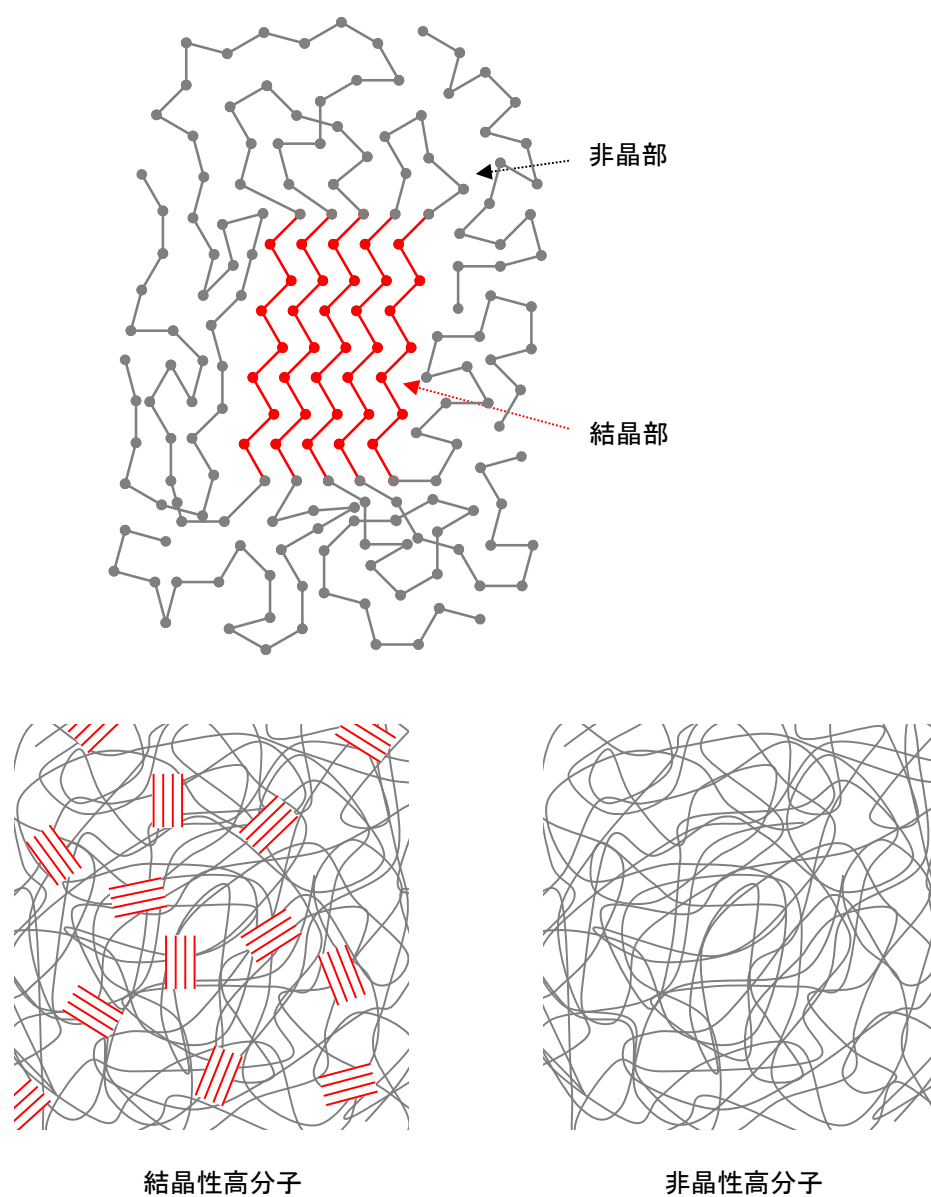


図 2-1. 結晶性高分子と非晶性高分子の模式図

- ・芳香族の π - π スタッキングなど、方向性のある相互作用はパッキングを向上させ結晶性が向上する

圧電性は対称中心の欠如によって生じるが、光学活性圧電高分子のずれ圧電効果は原子の配置が厳密に定義された結晶部において後述するキラリティにより対称中心が欠如することで発現するため、ずれ圧電高分子は光学活性であり、なおかつ結晶性を示す必要がある。

2.4 光学活性と光学純度

右手と左手のような鏡像対称の物体はお互いをどれだけ回転しても一方が他方と一致することは無い。図 2-2 に示したように、分子レベルでは、例えば炭素原子は4つの原子と結合が可能であるが、これらに全て違う原子や原子団（官能基）が結合すると右手と左手のように鏡像関係にある二つの異なる分子を考えることができる。このような二つの分子を鏡像異性体、炭素原子を不斉炭素

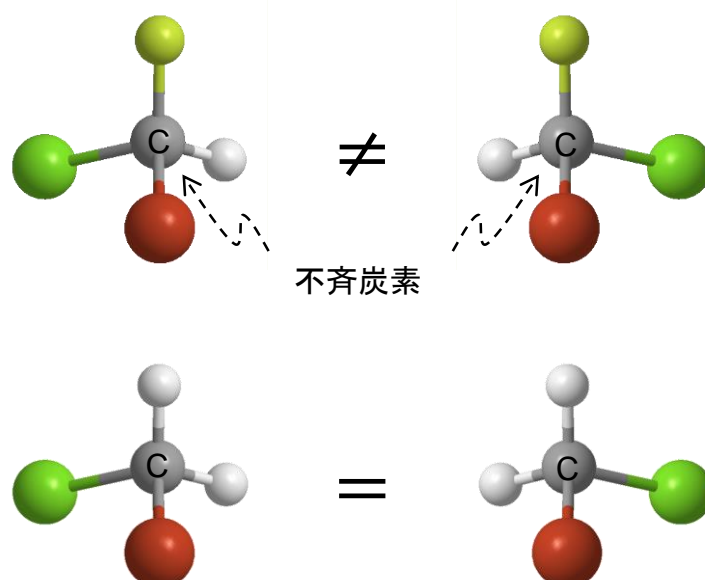


図 2-2. 鏡像異性体と不斉炭素

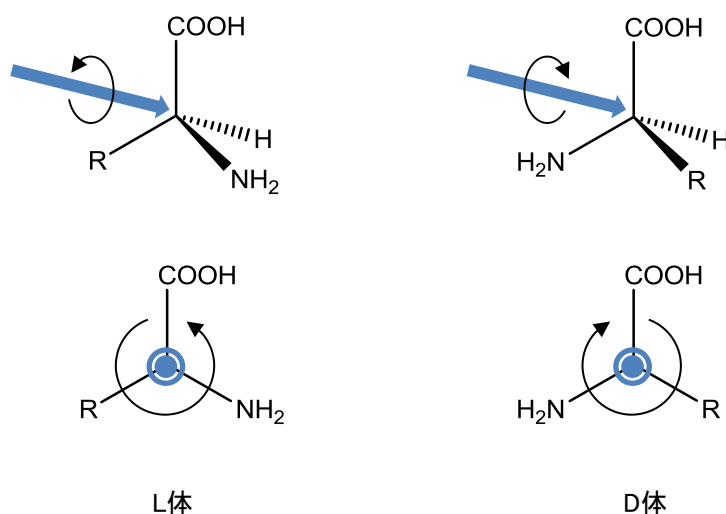


図 2-3. アミノ酸の DL 表記

と呼ぶ。また重なり合わない性質がキラリティであり、キラリティがある物質をキラルであると言う[2-17]。4つの結合のうち、2つ以上に同じ原子が結合した場合、鏡像対称の二つの分子は回転することで一致するため鏡像異性体も不斉炭素も存在しないことになる。このような物質はアキラルと表現される。なお、分子中に二つ以上の不斉炭素が存在する場合は鏡像異性体（エナンチオマー）だけでなく鏡像異性体ではない立体異性体（ジアステレオマー）も考慮する必要がある、より状況は複雑となる。

鏡像異性体を区別する表記法には RS 表記や(+)(-)表記、小文字の *dl* 表記などがあるが、本論文ではアミノ酸で伝統的に使用されている大文字の DL 表記で記述する。アミノ酸の DL 表記では、炭素原子に結合している水素原子 (H)、カルボキシル基 (COOH)、側鎖 (R)、アミノ基 (NH₂) のうち、水素原子が奥に来る方向から観察した際に、カルボキシル基、側鎖、アミノ基の順番が反時計回りのものを L 体、時計回りのものを D 体とする (図 2-3)。(+)(-)表記や小文字の *dl* 表記では後述する旋光性が右旋性のものを (+) または *d*、左旋性のものを (-) または *l* と表記するが、L 体であっても構造によって右旋性、左旋性どちらも示す場合があり (D 体も同様)、(+)(-)表記や小文字の *dl* 表記とは一致しな

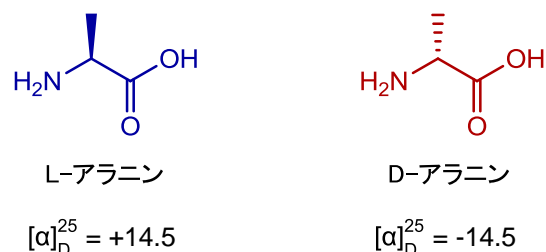


図 2-4. アラニン

い可能性があることに留意する必要がある。

光学活性（旋光性）とは、第一章でも述べたように、偏光が入射した際に偏光面が回転する性質である。光学活性を示すための要件は、構成する分子が不斉炭素有するなどキラルであることと、測定系中の鏡像異性体の存在割合に偏りがあることである。例えばキラリティを有する最も単純なアミノ酸は側鎖がメチル基であるアラニンであり、L-アラニンと D-アラニンが存在する（図 2-4）。純度 100%の L-アラニンの溶液中での比旋光度は+14.5、D-アラニンは-14.5 であり、どちらも光学活性を有する[2-18]。しかし、L-アラニンと D-アラニンを 50 : 50 で混合すると観測される比旋光度はゼロになり、光学活性を示さない。このような混合物をラセミ体と呼ぶ。L-アラニンと D-アラニンを 75 : 25 で混合すると、L-アラニンの右旋性の一部が D-アラニンの左旋性でキャンセルされ、比旋光度は+7.25 となる。このように材料中に L 体、D 体がどの程度の割合で含まれているかは重要であり、光学純度で表される。L-アラニンと D-アラニンの 75 : 25 混合物では L 体純度 75%とすることができる。また、鏡像体過剰率 (%e.e.) も頻繁に用いられ、以下の式で定義される。

$$\text{e.e.} = \frac{M_A - M_B}{M_A + M_B} \quad (\text{式 2.1})$$

M_A : 存在量が多い鏡像異性体のモル分率

M_B : 存在量が少ない鏡像異性体のモル分率

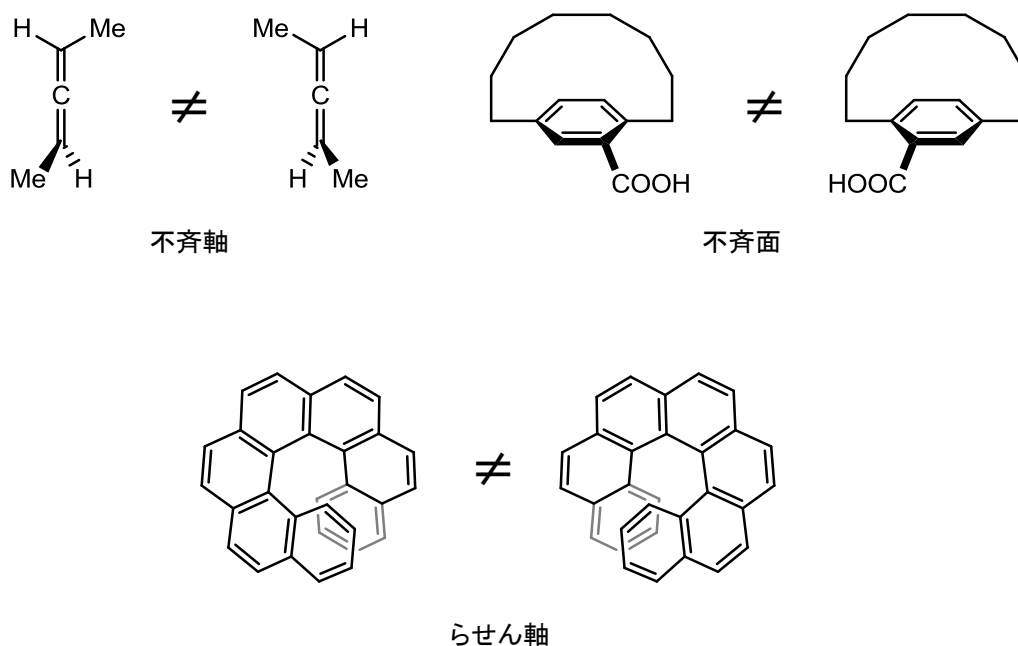


図 2-5. 不斉軸、不斉面、らせん軸によるキラリティ

L-アラニンと D-アラニンの 75 : 25 混合物の L-アラニンの鏡像体過剰率は 50%e.e.、50 : 50 では 0%e.e.となる。

キラリティには不斉炭素（不斉中心）によるもの以外にも、アレンのような回転しない結合や炭素-炭素単結合が立体障害により回転を抑制されることで生じる不斉軸、シクロファンのようなベンゼン環に表裏存在することで生じる不斉面、右巻きもしくは左巻きのらせんが立体的に固定されるらせん軸によるものが存在する（図 2-5）。

光学活性圧電高分子においては、名称からして当然ではあるが、光学活性を示すこと、すなわち高分子の繰り返し単位にキラリティを有し、鏡像異性体の存在割合がどちらか一方に偏っている必要がある。これは大きく二つの理由に

よる。

一つは光学活性高分子の光学純度は結晶性に関わる点が挙げられる。例えば、ポリ乳酸(PLA)のモノマーは L-乳酸もしくは D-乳酸であり、L-乳酸が重合したポリ-L-乳酸(PLLA)や D-乳酸が重合したポリ-D-乳酸(PDLA)は、どちらも結晶

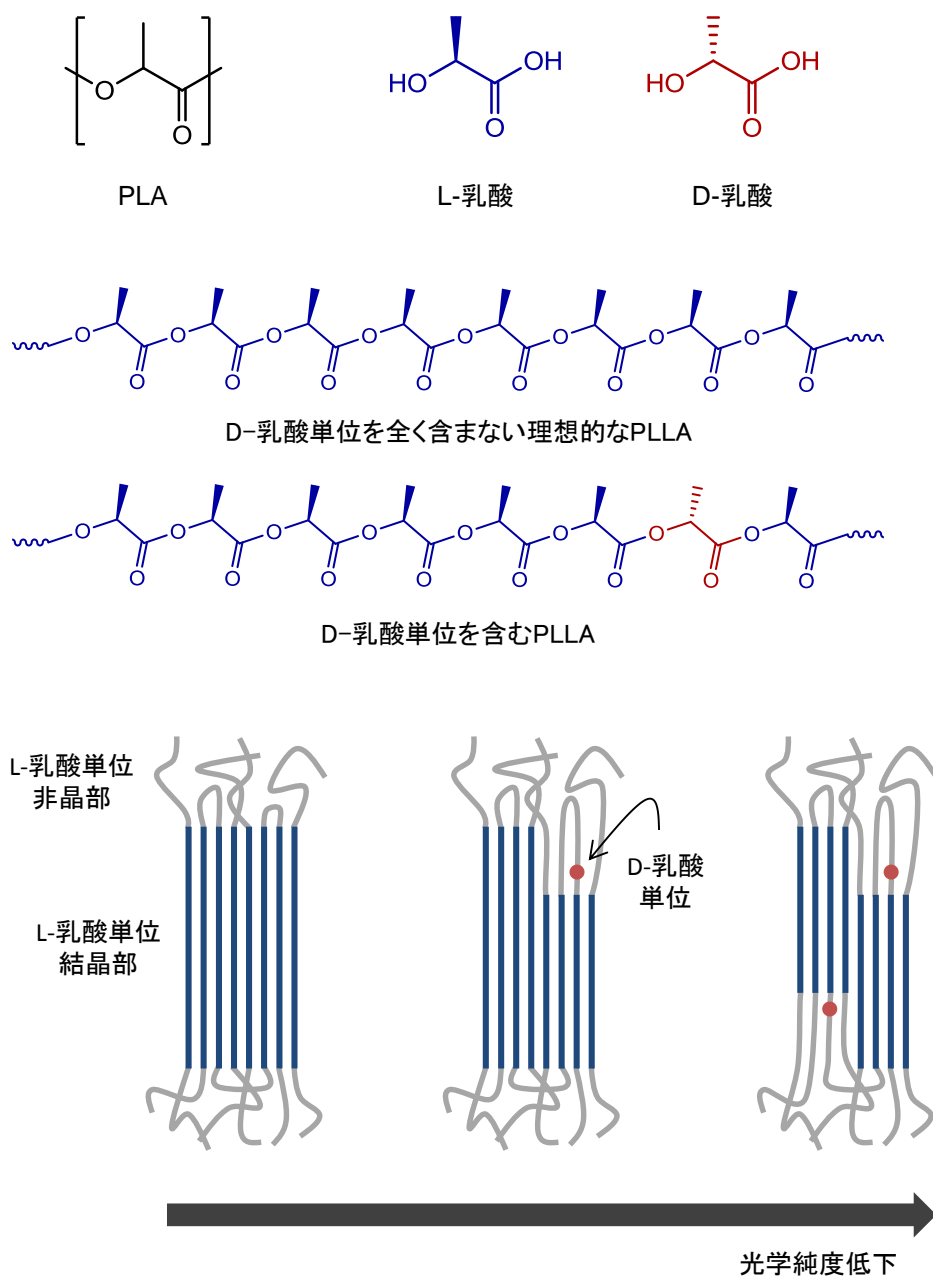


図 2-6. PLLA の D-乳酸単位による結晶性低下

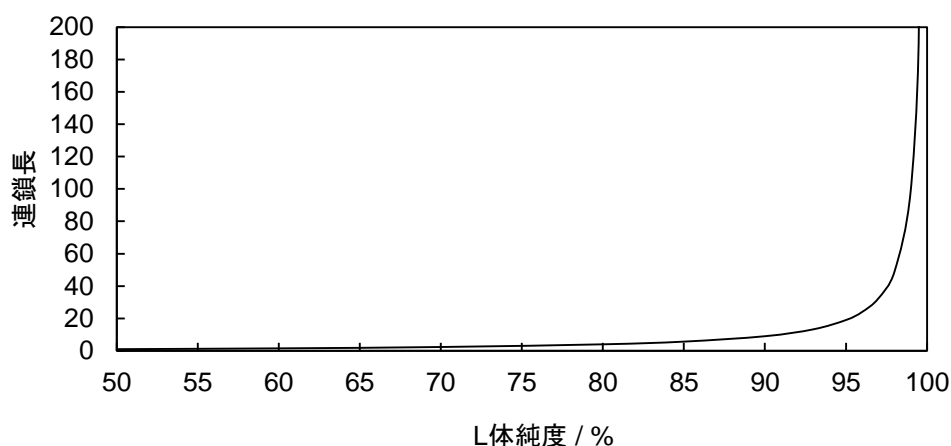


図 2-7. L 体純度と平均連鎖長

性を有する。ここで、例えば PLLA に、鏡像異性体である D-乳酸単位がランダムに含まれると、先に述べた立体規則性の低下により結晶性は低下する (図 2-6)。これは PLLA 中の D-乳酸単位は、L-乳酸単位の結晶パッキングに入り込むことができないために生じる。PLA の場合、L 体純度もしくは D 体純度が 85%以下で異性体が PLA 鎖中にランダムに存在する場合、PLA は結晶性を失い非晶性ポリマーとなる [2-19]。また、光学純度は、立体規則性の平均連鎖長 (持続長) という意味では異性体量が少ない領域で大きく変化する。例えば、平均して L-乳酸単位 9 個につき D-乳酸単位を 1 個有する L 体純度 90%の PLLA の L-乳酸連鎖長は 9 である。L 体純度 98%では L-乳酸連鎖長は 49 であるのに対し、L 体純度 99%では連鎖長は 99 と、L 体純度の 1%の違いが連鎖長をほぼ倍にする。L 体純度 99.5%であれば連鎖長は 199 である (図 2-7)。この連鎖長は結晶化速度及び結晶化度に大きな影響を与え、連鎖長が長い程、結晶化速度及び結晶化度が向上することが報告されている [2-20]。また、PLA において、光学純度が高い程、圧電定数が高くなることも報告されている [2-21]。このように光学純度が低ければ非晶性高分子となってしまう可能性があることや、光学純度が高い程、結晶性の向上により圧電性が高くなる可能性があることから、ずり圧電性の発現及び性能に対して光学純度は高い方が有利である。一方で、キラリティ

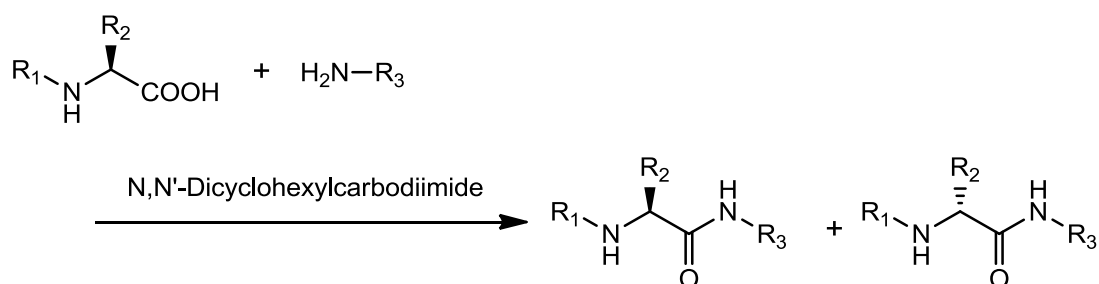


図 2-8. 縮合反応におけるラセミ化

を有する出発原料からの有機合成において、反応中に L 体が D 体に、D 体が L 体に変化して光学純度が低下してしまうラセミ化（異性化）は常に関心の的であり、有機合成研究者は長年に渡って様々な反応系においてラセミ化の抑制と光学純度の維持に心血を注いできた[2-22~2-25]（図 2-8）。しかし未だにどのような系でもラセミ化を確実に抑制することができる万能な手法は確立されておらず、系に応じた試行錯誤が必要である。光学活性圧電高分子を探索する際も重合反応時のラセミ化とそれによる結晶性消失の懸念が常に存在する中で、目的とする（最低でも結晶性を示す）光学純度の高分子を得る必要がある。このような光学純度の維持は光学活性圧電高分子探索における一つの大きなハードルである。高分子の種類によってこの目的とする光学純度がどの程度かは変化するが、少なくとも繰り返した単位の L 体と D 体の存在割合が等しく、かつランダムに配置されているような光学活性を示さない高分子は結晶性を示すことは無い。また、高分子の結晶性は先にも触れた通り、立体規則性のみで決定される訳ではなく、光学純度の低下が避けられたとしても結果的に結晶性を示さない高分子しか得られない可能性もある。

もう一つの理由は鏡像異性体間の圧電効果のキャンセルに関連する。先に L 体と D 体のランダムポリマー(PDLLA)においては光学活性を示さなければ結晶性を示すことは無いと述べたが、ランダムポリマー以外では光学活性を示さなくとも結晶性を示す場合がある。例えば、図 2-9 に示したように PLLA と PDLA の 50 : 50 混合物は右旋光と左旋光がキャンセルし合い、マクロに観測される旋

光度はゼロとなる。しかし、PLLA と PDLA の混合物は、PLLA と PDLA が交互に並んだステレオコンプレックスと呼ばれる結晶を形成する [2-26, 2-27]。PLLA と PDLA の分子量が高い場合はステレオコンプレックスと共に、PLLA 結晶と PDLA 結晶も形成する。また、L-乳酸ブロックと D-乳酸ブロックを 50 : 50 で有するブロックコポリマー (ステレオブロック PLA) も同様に光学活性は示さないが、ステレオコンプレックス結晶を形成する [2-28, 2-29]。ただし、第

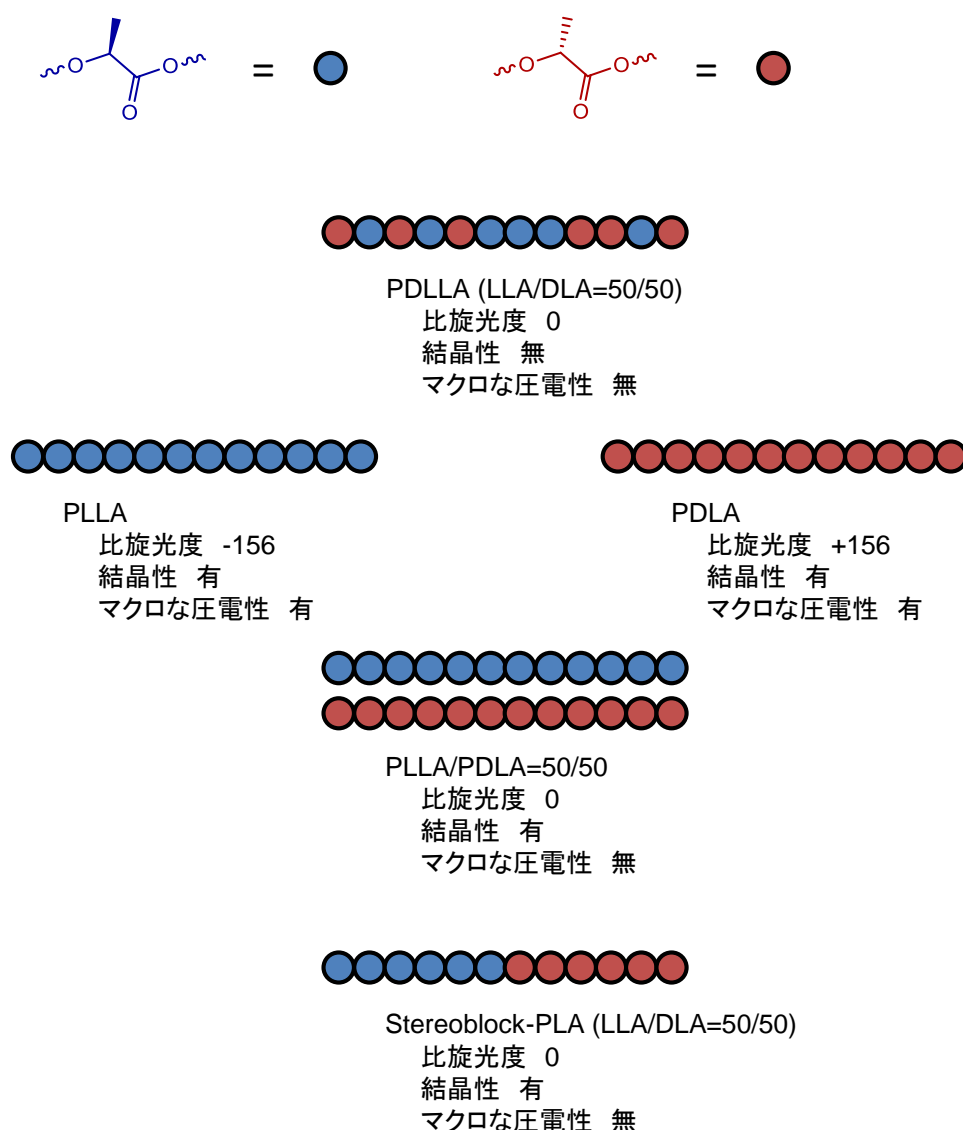


図 2-9. 各種 PLA と比旋光度、結晶性、マクロな圧電性

3章で詳細に述べるが、PLLAとPDLAのような鏡像異性体の正圧電効果や逆圧電効果の極性は応力や電場に対して反対となるため、PLLAとPDLAが50:50で存在する場合、マクロな圧電性は完全にキャンセルされて観測することができない。ここでPLLAとPDLAの存在割合に偏りがある場合、存在量の多いPLAに準じた旋光性と圧電性のうちキャンセルされなかった量が観測される。このように、いずれにしても高分子が光学活性を示すことは必ず圧電性高分子であることの必要条件である。ただし光学活性を示しても十分な光学純度が得られなかったり、全く別の理由で非晶性となってしまうと必ず圧電性は発現しない。

2.5 分子量と配向度

高分子はモノマーが繰り返し結合した巨大分子であるが、いくつかのモノマーが結合すれば高分子であるかという定義は明確には存在しない。しかし実用上ではモノマーが多数連結し、高分子鎖間に絡み合いが生じることで粘弾性挙動や力学強度が大きく変化する重合度以上になったものが高分子と呼ばれている。このような高分子的性質を示す重合度、分子量の閾値はモノマーの種類によっても異なるが、感覚的にはフィルム化や成形品として自立した構造を保つだけの力学的強度を有するレベルと捉えられ、どのようにしても粉体のような形しか保てない重合物は、ポリマー（高分子）に到達していないオリゴマーと呼ぶべきであろう。我々の身の回りに存在する汎用高分子は十分な分子量を得る手法が長年に渡って研究された結果として実用化されているが、実際にどのような高分子でも容易に高い分子量が得られる訳ではない。原料中に含まれる不純物の影響や、主鎖を形成する際の僅かな副反応によって重合は容易に停止し、それ以上分子量が増加しなくなるため、新規高分子の発見から高分子量化までには長い年月を要する場合もある。

第一章でも触れたが、光学活性圧電高分子はその結晶領域においてそれぞれマイクロな圧電性を有するが、結晶領域がそれぞれランダムな方向を向いていると、圧電効果の極性が揃わずマクロな圧電性が発現しない。このため延伸等によって結晶軸方向を揃える配向操作が必要であるが、分子量は加工性に

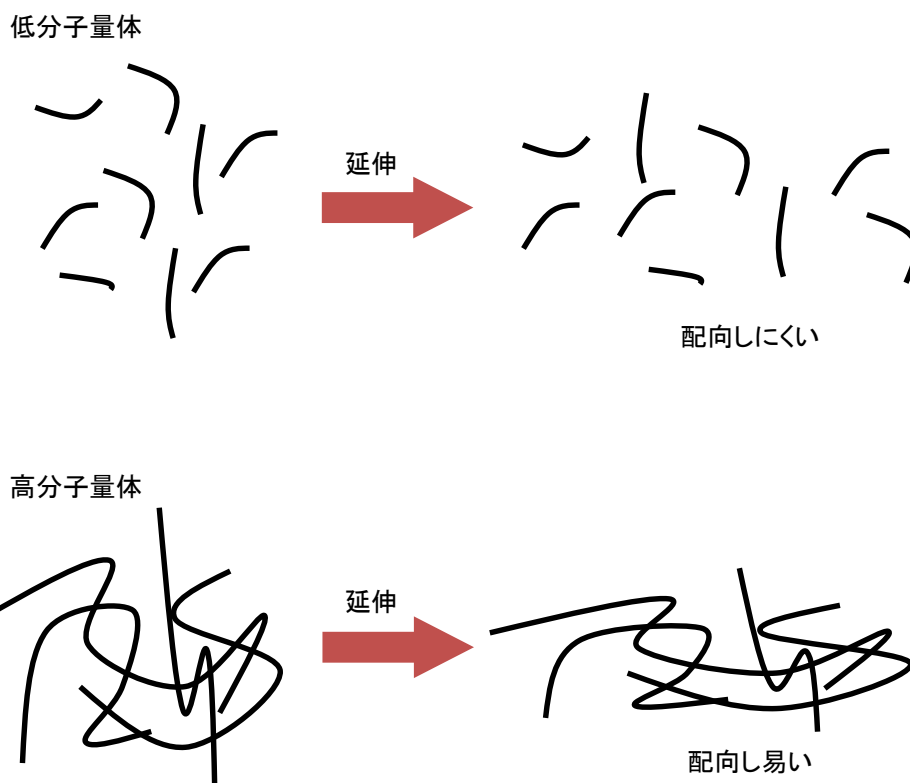


図 2-10. 分子量と延伸時の挙動

大きな影響を与える。分子量が低く絡み合いが少ない場合、延伸を行っても分子鎖同士に張力が発生せず、全体に配向がかからない（図 2-10）。このため光学活性圧電高分子としては、自立した構造を形成するためとは別に、マクロなずり圧電性を発現するためにある程度の高い分子量が必要になる。

2.6 極性高分子

高分子に圧電性を発現させるためには、ポーリング型高分子であっても光学活性高分子であっても、その一次構造中に分極の起源となる電気双極子が必要である。このような電気双極子は極性を持つ官能基、極性基である。つまり圧電性高分子は少なくとも極性基を有する極性高分子であるということになる。有機化合物には原子の種類と組み合わせの基づく無数の構造が存在するが、こ

れらの中でも基本的な極性基の例を図 2-11 に示した。

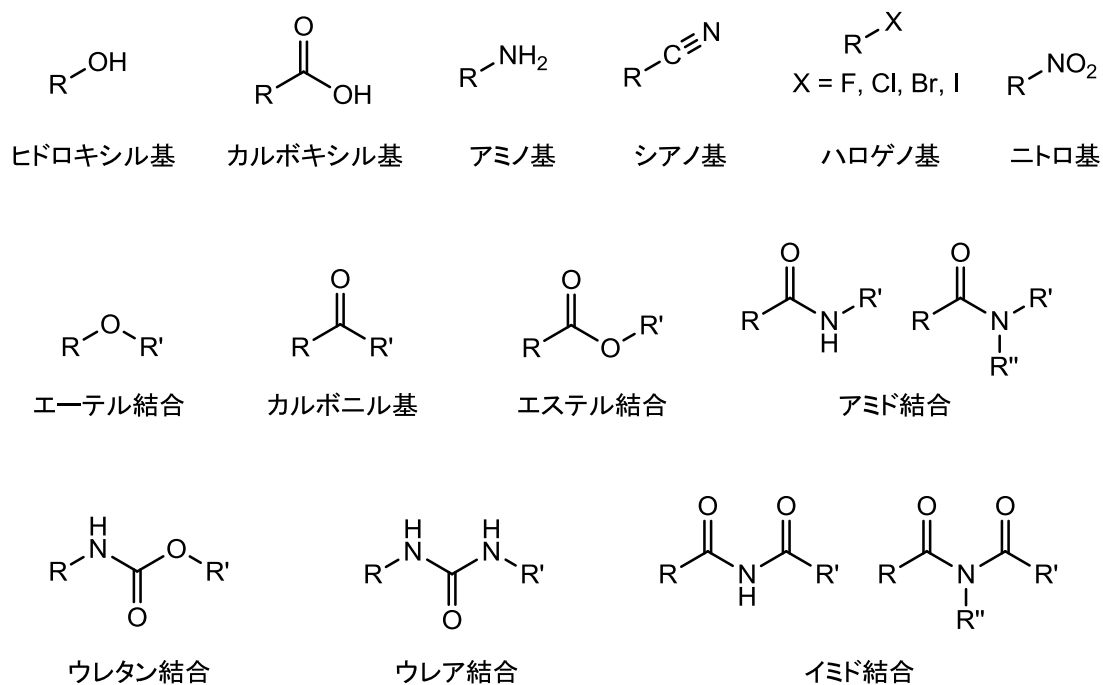


図 2-11. 代表的な極性基

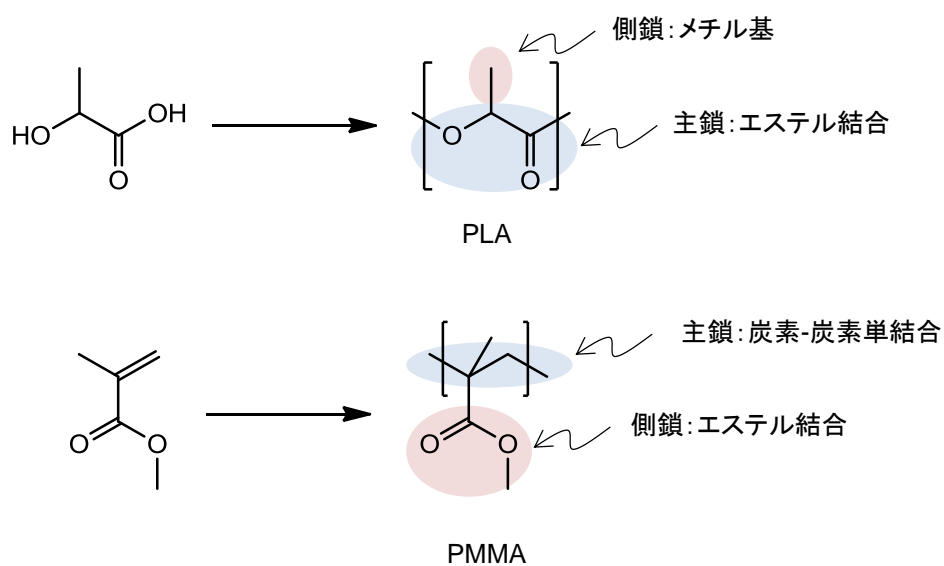


図 2-12. 主鎖型極性高分子と側鎖型極性高分子

このような極性基の高分子中での配置には大きく分けて2つのパターンがある。高分子はモノマーが連なったものであり、何らかの結合を繰り返して構成される。この主鎖骨格を形成する結合に極性基を用いるものをここでは主鎖極性型高分子と呼ぶことにする。もう一つは主鎖骨格を形成する結合ではなく側鎖に極性基を導入するもので、側鎖極性型高分子と呼ぶことにする。例えばPLAは脂肪族ポリエステルであり、主鎖骨格はエステル結合を繰り返すことで形成されており、側鎖はメチル基で大きな分極は存在しない(図2-12)。このためずり圧電性に寄与する極性基はエステル結合であり、PLAは主鎖極性型と言える。またポリロイシンのような人工ポリペプチドも側鎖はアルキル基で分極は弱く、基本的には主鎖を構成するアミド結合がずり圧電性の由来であるため主鎖極性型である。

一方、側鎖極性型に該当するずり圧電高分子は現時点では報告されていないが、例えば汎用のポリメチルメタクリレート(PMMA)などは、圧電性は無いものの主鎖は極性の無い炭素-炭素単結合であり、側鎖にエステル結合を有する側鎖極性型高分子である。

また、主鎖極性型高分子と側鎖極性型高分子のハイブリットと呼ぶべきずり圧電性高分子も存在する。例えば生体中のセルロースは主鎖を構成する糖骨格によりずり圧電性を示すが、平井らによって多数合成されたセルロース誘導体においては、側鎖としてニトロ基やシアノエチル基などを導入することで誘導前のセルロースよりも高いずり圧電性を発現させており、側鎖極性基もずり圧電性に大きく寄与している。また、ずり圧電性が報告されている天然ポリペプチド(タンパク質)や人工ポリペプチドでは、主鎖のアミド結合以外にも側鎖に様々な極性基が存在し、これらの構造も圧電性に寄与している可能性があるため、主鎖側鎖ハイブリット型と捉えることもできる。

高分子の圧電効果は極性基の双極子モーメントの変位、回転によって生じるため、高い圧電性を発現させるためには圧電性に寄与する極性基の双極子モーメントが大きく、また単位体積当たりの極性基密度が高い方が望ましい。仮に繰り返し単位中に大きな双極子モーメントを持つ極性基を有していても、繰り返し単位が極性の弱い構造で大きな体積を閉めていると、単位体積当たりの分

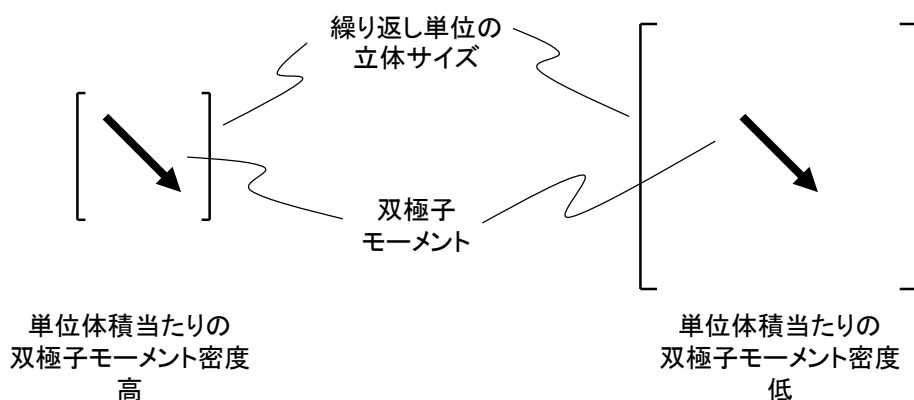


図 2-13. 単位体積当たりの双極子モーメント密度

極は小さくなってしまふ (図 2-13)。光学活性な PLA の d_{14} は 7pC/N 程であるが、PLA から炭素原子が一つだけ増えたポリ- β -ヒドロキシブチレートでは d_{14} は $1.3\text{pC/N}(0^\circ\text{C})$ と報告されている [2-13]。

一方で、ずり圧電性を示すためには不斉炭素などのキラルな構造を有する必要があるが、PLA は光学活性ポリエステル最小構造であり、これよりも小さな構造で不斉炭素を有することは不可能である。また最小構造で極性の高い高分子は分子間の相互作用が強すぎて加工性が大幅に低下する場合がある。アラニンが重合したポリアラニンは PLA のエステル結合がアミド結合になった構造で、光学活性ポリアミド (ポリペプチド) の最小構造とみなすことができるが、アミド結合はエステル結合に比べて極性が高く、また水素結合による分子内及び分子間相互作用が非常に強い。マクロなずり圧電性発現のためには分子鎖を延伸等で一方向に揃える必要があり、配向度が高い程マクロなずり圧電性も大きくなる傾向がある。このため、加工性が低下すると所望の形に賦形することや、配向度を向上することが難しくなり、結晶レベルのミクロスケールでは高い圧電性を有していても実用上の利用が困難である場合も考えられる。

2.7 候補高分子

ここまで述べてきた光学活性圧電高分子探索の指針をまとめると以下のよう

になる。

- (1) ずり圧電性を発現するために最低限、光学活性と結晶性を示す必要がある
- (2) マクロなずり圧電性を発現するためには延伸等により結晶軸を一方向に揃える必要があり、このためにある程度の高い重合度、分子量が必要である
- (3) 高いずり圧電性能を示すためには大きな双極子モーメントを有し、単位体積当たりの双極子モーメント密度が高い方が望ましい
- (4) (3) で述べた双極子モーメントの大きさと密度の高さは高分子の相互作用を強くして加工性が低下することで結晶軸を一方向に揃えるのが困難になる場合がある

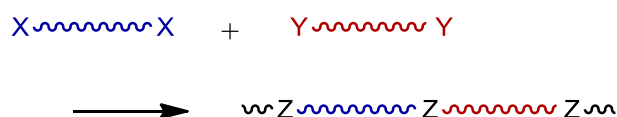
これら必要な要件を全て満たすのは大変に困難であることは明らかであり、これらの理由によって光学活性圧電高分子の分子構造的探索は十分に行われていないと言っても過言ではない。2.2 節において、分子構造について系統的に検討されているのは半合成高分子であるセルロース誘導体であると述べたが、これは天然に存在するずり圧電性高分子であるセルロース骨格を利用することで先に述べた(1)と(2)を事前にクリアしており、(3)についての検討に注力することができた結果と言える。

ここまでまとめてきた内容を基に、本研究における対象高分子を絞り込む。2.6 節にて極性高分子の分類や極性基について述べたが、これらの分類に従った光学活性圧電高分子の可能性について表 2-2 にまとめた。

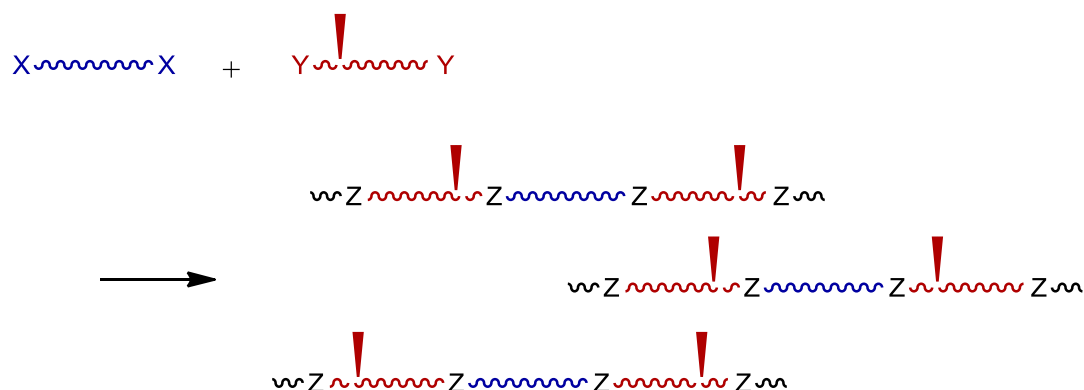
主鎖極性型としてはキラルポリエーテルやキラルポリエステルにおいては PPO や PLA が光学活性を示す最小構成であり、これ以上構造を小さくすることによる結合の双極子モーメント密度を高めることはできない。また、ポリウレタンやポリウレアは通常、イソシアネートとヒドロキシル基、アミノ基の反応によって重合されるが、例えば直鎖高分子を作る場合は図 2-14 に示したように 1 分子内に 2 つのイソシアネートと 1 分子内に 2 つのヒドロキシル基、もしくは

表 2-2. 候補光学活性高分子

| 種類 | 報告例 | 備考 |
|-----------------|----------------------|---|
| 主鎖型 | | |
| キラルポリエーテル | PPO | PPOが最小構成 |
| キラルポリケトン | — | — |
| キラルポリエステル | PLA | PLAが最小構成 |
| キラルポリアミド、ポリペプチド | PBLG PMLG PLeu | ポリアラニンが最小構造だが加工性が悪い 原料であるアミノ酸の種類が豊富で光学活性を有する |
| キラルポリウレタン | — | 反応系としては共縮合になり結晶性低下 |
| キラルポリウレア | — | 反応系としては共縮合になり結晶性低下 |
| キラルポリイミド | — | 通常は共縮合だが、アスパラギン酸からポリスクシンイミドが合成可能でキラルポリイミドの最小構成になり得る |
| 側鎖型 | | |
| キラルポリビニル | — | 光学活性と結晶性の発現のためには双極子モーメント密度が低下か |
| キラルポリアセチレン | — | 光学活性と結晶性の発現のためには双極子モーメント密度が低下か |
| 主鎖側鎖ハイブリッド | | |
| セルロース誘導体 | CEHC | 平井らにより検討 |
| 極性基導入キラルポリエステル | — | 合成難易度高いか |



対称なモノマーによる共縮合



非対称なモノマーによる共縮合

図 2-14. 共縮合と光学活性なモノマー

はアミノ基を有する二つのモノマーを反応させることになる（共縮合）。また、この際にキラリティを導入するためには、少なくともどちらかのモノマーに不斉炭素等によって非対称性を与える必要があるが、この場合、モノマーの非対称性によって複数の構造が生じる。これは規則的な繰り返し単位を有する方が結晶性は高いという経験則からすると、結晶性が大きく低下して非晶化する恐れがある。

ポリエチレンのようなポリビニルに対し、側鎖へ極性基とキラリティを導入して光学活性を発現させれば、ずり圧電性を示す可能性はあると考えられる。汎用樹脂として用いられているポリプロピレンは立体規則性が高度に制御されたアイソタクチックポリプロピレンである（図 2-15）。アイソタクチックは側鎖のメチル基が全て同じ絶対配置を取り、シンジオタクチックは絶対配置が交互に反転するが、どちらも立体規則性が高く結晶性である。一方、アタクチックポリプロピレンは絶対配置がランダムであり結晶化しない。汎用のラジカル重合によって製造された PMMA はアタクチックであり非晶性だが、アイソタクチック PMMA やシンジオタクチック PMMA は結晶性を有する。さらに光学活性を与えるためには例えば PMMA の側鎖エステルに不斉炭素を導入したり、立体

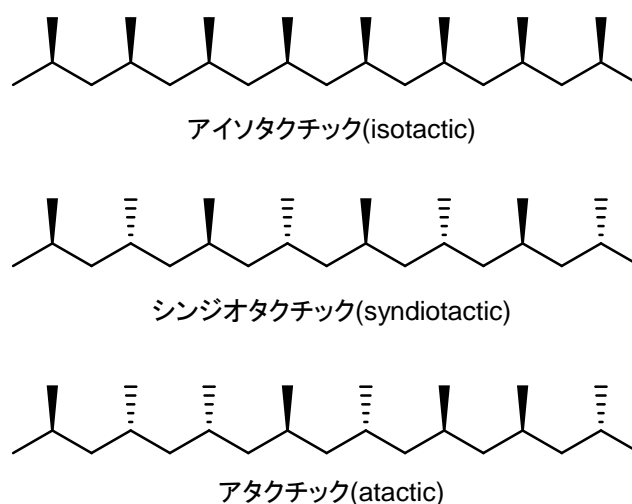


図 2-15. ポリプロピレンの立体規則性

障害の大きな置換基を導入してらせん軸を誘起することでキラリティを導入する方法などが考えられるが、これらの手法では繰り返し単位の体積が増加し、先に述べたような単位体積当たりの双極子モーメント密度を高くすることが難しくなってくる。これはポリアセチレン誘導体への光学活性導入に関しても同様のことが言える。

また主鎖側鎖ハイブリット型としては、平井らによって検討されたセルロース誘導体以外にも、主鎖型圧電高分子の側鎖に極性基を修飾するような構造も考えられるが、容易に入手できる原料から重合できない高分子は、多数の反応ステップ中にラセミ化が生じることや、産業的な利用が困難になってくる点が懸念である。

本研究で注目したのはアミノ酸をモノマーとする光学活性高分子である。アミノ酸はカルボキシル基とアミノ基を有する化合物であり、タンパク質を構成するのは一つの炭素原子にカルボキシル基とアミノ基が結合した α -アミノ酸である (図 2-16)。図 2-17 に示したようにタンパク質を構成するアミノ酸は基本的に 20 種類であり、タンパク質の種類によって様々な組成を有する。 α -アミノ酸はグリシンを除くと α 炭素に 4 つの異なる官能基が結合しているため不斉炭素となり、鏡像異性体関係にある L 体と D 体が存在する。化学的に合成されたアミノ酸は L 体と D 体が等量存在する混合物となり光学活性を示さないが、生物の体を構成しているタンパク質は不思議なことに基本的に全て L 体のアミノ酸から形成され、光学活性を示す。また、高分子はモノマーの種類や配列、繋

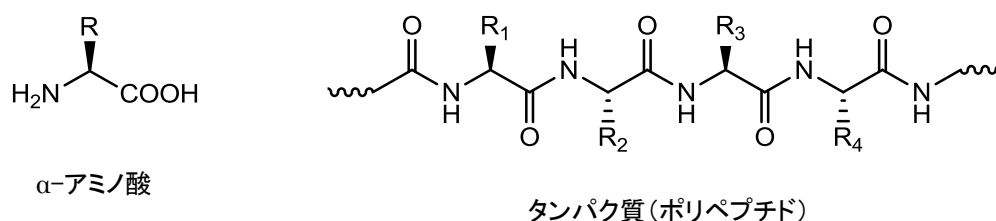


図 2-16. α -アミノ酸とタンパク質

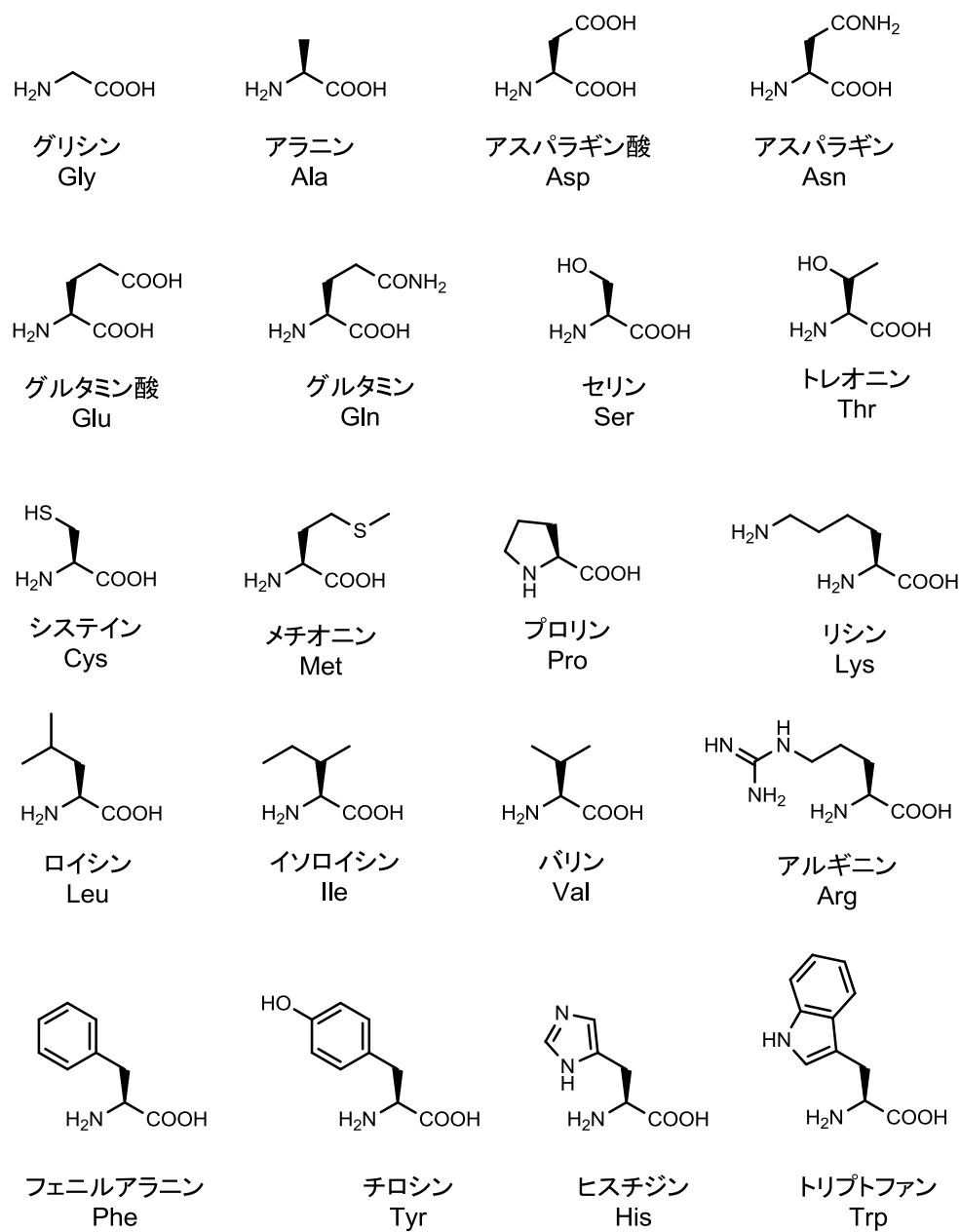


図 2-17. タンパク質を構成するアミノ酸

がり方といった一次構造、局所的な立体構造である二次構造、分子鎖一本や複数の分子鎖の立体構造である三次、四次構造などの高次構造を持つ。20 種類のアミノ酸は、側鎖によって親水性、疎水性や、酸性、中性、アルカリ性、また

立体障害の大小、特定の物質との相互作用等、様々な特性を有する。生体はこれらのアミノ酸を目的に合わせて配置させ、一次構造のみならず二次構造、三次構造などの高次構造まで制御した超精巧な分子機械と言うべきタンパク質を構成するが、高次構造を制御するには立体規則性の制御が不可欠であり、鏡像異性体のどちらか一方のみを利用することはこの点で非常に有利であると言える。このような L 体によって生体が形成された理由としては宇宙に存在する円偏光や磁場の影響など様々な説がある[2-30]。

人類は生体のように精密なタンパク質の設計や合成を自在に行うことができる技術的水準には到底無いが、既に述べたように存在する天然タンパク質のずり圧電性について評価が行われており、一部には非常に高い値が報告されている。またアミノ酸は自然界に豊富に存在し、さらにアミノ酸から化学的に合成される誘導体まで含めると様々な種類が存在する。タンパク質のような精密なポリペプチドでなくとも、一種類のアミノ酸から重合された人工ポリペプチドでも磁場配向された PBLG でポーリング型圧電高分子である PVDF に匹敵するような値も報告されている。これらアミノ酸を原料とした高分子はアミノ酸に由来する光学活性を有し、様々な種類を有することや、特殊な現象を示すものがあり、生体と圧電性との関連性も相まって大変興味深い。アミノ酸の中でもアスパラギン酸は二つのカルボキシル基を有する特徴的なアミノ酸であり、第 3 章で述べるように、 β 位のカルボキシル基を修飾したアスパラギン酸誘導体の重合物であるポリ(L-アスパラギン酸エステル)類には螺旋反転と呼ばれる特殊な現象を示す高分子がある。また、ポリイミドは通常、2 種類のモノマーの共縮合で重合するため、ポリウレタンやポリウレアのように光学活性と結晶性の両立は難しいと考えられるが、二つのカルボキシル基が存在することによりアスパラギン酸からポリスクシンイミドと呼ばれるポリイミドが合成可能であることが知られている。こちらについては第 4 章で詳しく述べるが、ポリスクシンイミドはキラルポリイミドの最小構造と呼べるため、光学活性ポリイミドを合成し、圧電性を評価することができれば光学活性圧電高分子として新たなカテゴリーを切り開くことができる。これらの理由から、本論文ではアミノ酸、特にアスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体から重合される高分子に注目し、検

討を進めることとした。

2.8 本章のまとめ

本章では、光学活性圧電高分子について分子設計的観点から俯瞰し、本研究における対象について議論した。

現時点で考えられる必要な要件として以下についてまとめた。

- (1) ずり圧電性を発現するために最低限、光学活性と結晶性を示す必要がある
- (2) マクロなずり圧電性を発現するためには延伸等により結晶軸を一方向に揃える必要があり、このためにある程度の高い重合度、分子量が必要である
- (3) 高いずり圧電性能を示すためには大きな双極子モーメントを有し、単位体積当たりの双極子モーメント密度が高い方が望ましい
- (4) (3) で述べた双極子モーメントの大きさと密度の高さは高分子の相互作用を強くして加工性が低下することで結晶軸を一方向に揃えるのが困難になる場合がある

またこれらを同時に満たすことの難易度の高さが、これまで光学活性圧電高分子の分子設計について十分に検討されてこなかった要因であると推察した。

光学活性圧電高分子としてはこれまでに報告されていない例を含めて様々な構造を考えることができるが、上記要件を満たす可能性が高いことなどを考慮して、アミノ酸をモノマーとする高分子に注目することとした。このような高分子としてはポリペプチド以外にも一部の特殊なポリイミドも含まれる。

以降の章では、具体的にアミノ酸、特にアスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとする光学活性高分子について、各種検討を行い、光学活性圧電高分子の分子設計についての知見を得ることとした。

3章 ポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)の螺旋反転が

マクロな圧電性を与える影響

3.1 はじめに

3.1.1 ポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)の螺旋反転

アミノ酸重合体であるポリペプチドは水素結合により複雑な高次構造を形成し、生体中で精密な分子機械として機能する。過去50年以上に渡り、天然ポリペプチドや合成ポリペプチドの一次構造や高次構造と機能の関連について多くの研究がおこなわれてきた[3-1~3-7]。 α -ヘリックス構造はポリペプチドの最も重要な二次構造の一つである。この螺旋構造においては主鎖のアミド結合（ペプチド結合）の分子内水素結合が重要な役割を果たしている（図3-1）。

螺旋には右巻きと左巻きが存在し、これらは主鎖の α 炭素のキラリティのみでは一意に決まらず、側鎖の構造にも影響を受ける。例えば、図3-2に示した

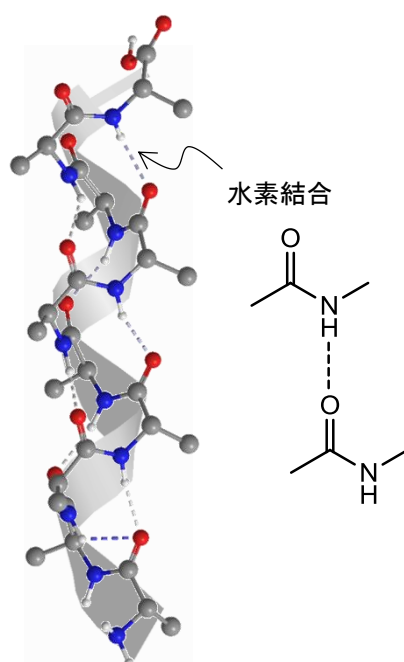


図3-1. α -ヘリックスと水素結合

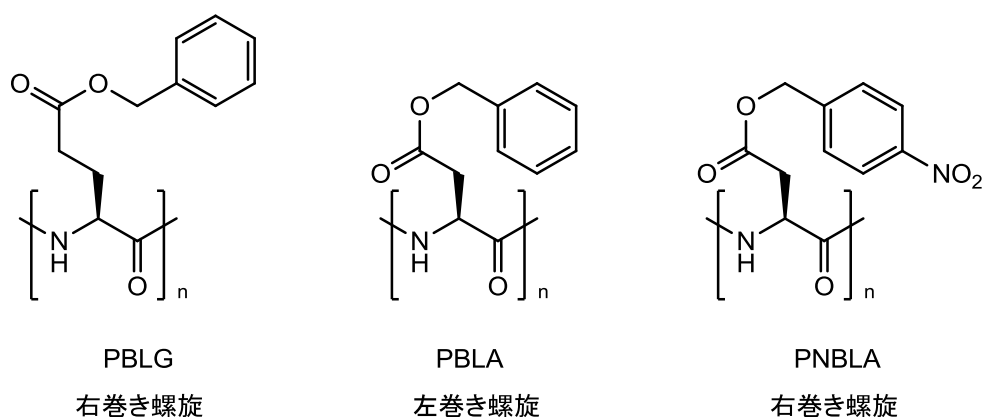


図 3-2. 合成ポリペプチドと溶液中での螺旋方向

合成ポリペプチドであるポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)(PBLG)はクロロホルム中で右巻き螺旋を形成するが、同じ L 体であるものの構造が若干異なるポリ(β -ベンジル-L-アスパルテート)(PBLA)は左巻き螺旋を形成することが報告されている[3-8, 3-9]。PBLA を含むポリ(L-アスパラギン酸エステル)については、アスパラギン酸がカルボキシル基を二つ有するため β 位のカルボキシル基に様々な側鎖が導入され、螺旋性についても検討されている[3-10~3-19]。PBLA はクロロホルム中で左巻き螺旋を示すが、PBLA のベンゼン環のパラ位をニトロ基で修飾したポリペプチド(PNBLA)は右巻き螺旋を形成することが知られている。また、右巻きを示す高分子のモノマーと左巻きを示す高分子のモノマーのランダム共重合体について、モノマー比率と螺旋方向の関係についても検討が行われている。

ポリアスパラギン酸エステル類は外部環境に応じて右巻き螺旋と左巻き螺旋が反転するといった非常に興味深い性質を示すことが報告されている[3-16~3-29]。このような螺旋反転は温度や溶媒によって誘起され、側鎖のコンフォメーション変化と水素結合の組み換えが重要な役割を果たしていると考えられる。本検討において共同研究を行った阿部、古屋らは以前からポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)(PPLA)の液体状態、固体状態、液晶状態における螺

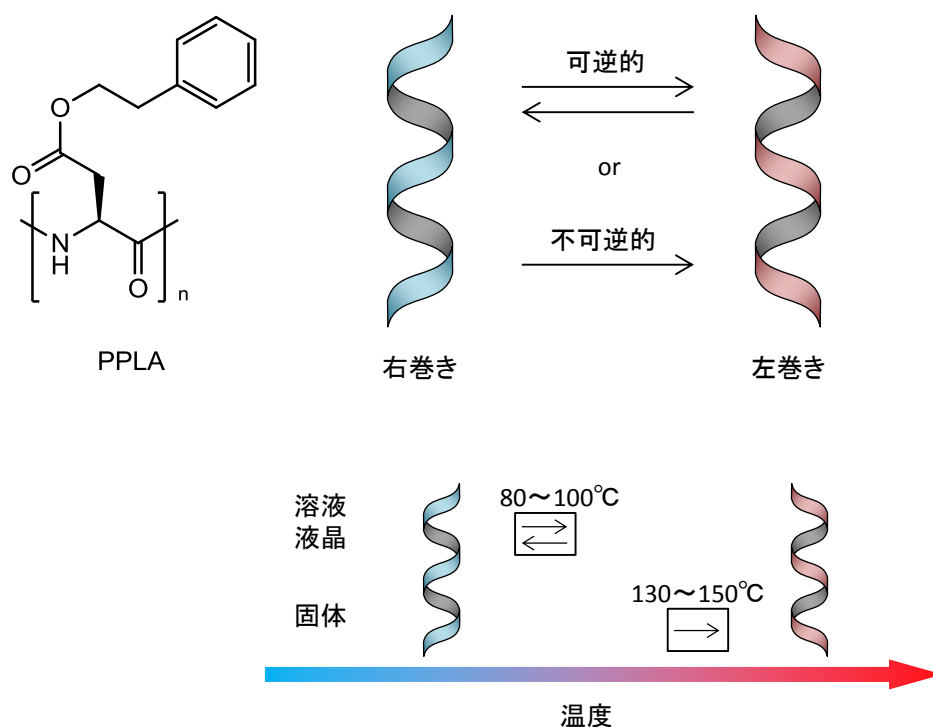


図 3-3. PPLA の螺旋反転と溶液、液晶、固体状態での変化

螺旋反転について円偏光二色性測定、赤外分光法、X線回折、 ^2H -核磁気共鳴スペクトル測定等により詳細な研究を行っている[3-19~3-24,3-26~3-29]。彼らは PPLA について、溶液や液晶のような分子鎖の自由度の高い状態においては、右巻きと左巻きの螺旋反転は可逆的に進行する一方、分子鎖の自由度の低い固体状態では温度上昇によって右巻きから左巻きへの螺旋反転が不可逆的に進行することを明らかにした(図 3-3)。

さらに彼らは螺旋反転しない PBLG と螺旋反転する PPLA のブロックコポリマーを合成し、螺旋反転機構を検証している[3-27]。図 3-4 に示した C 末端側に BLG ブロック、N 末端側に PLA ブロックを持つジブロックコポリマー(BLG-PLA)、N 末端側が BLG ブロック、C 末端側が PLA ブロックのジブロックコポリマー(PLA-BLG)、両末端が BLG ブロックで中央に PLA ブロックを有するトリブロックコポリマー(BLG-PLA-BLG)の溶液中での螺旋反転を確認し

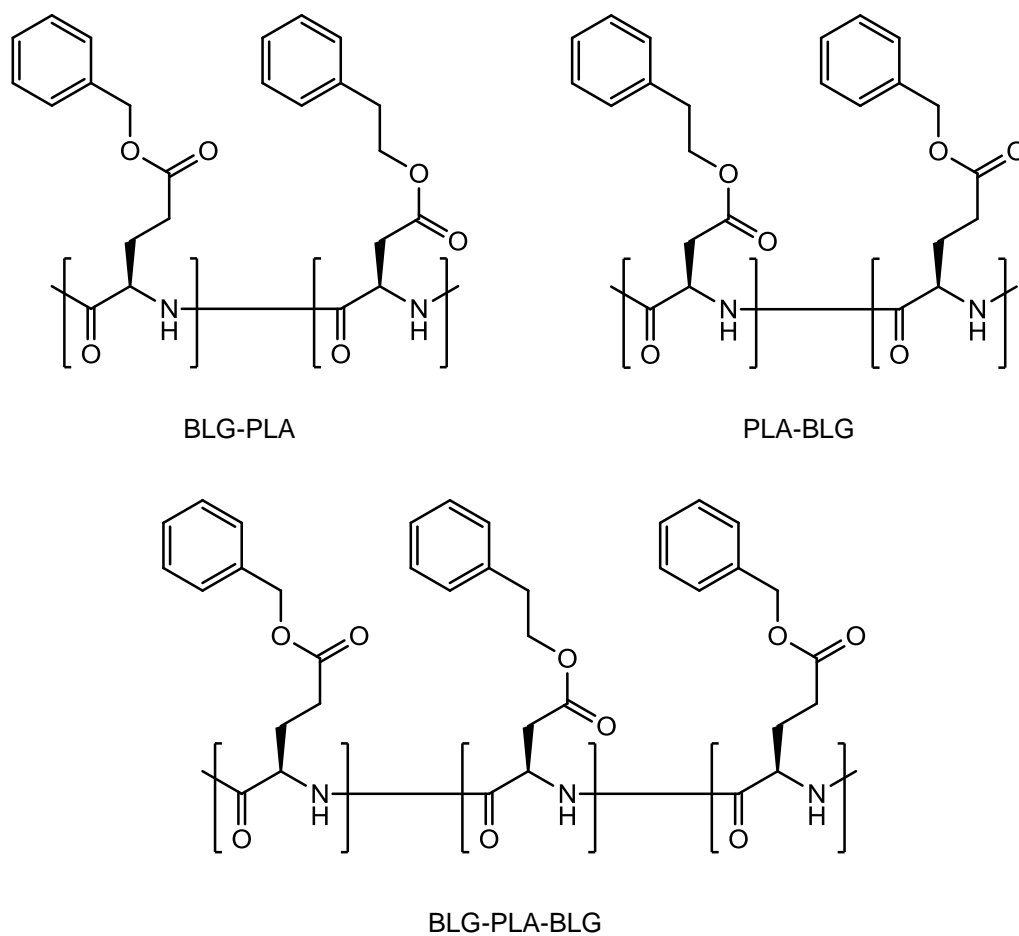


図 3-4. BLG ブロックと PLA ブロックを有するブロックコポリマー

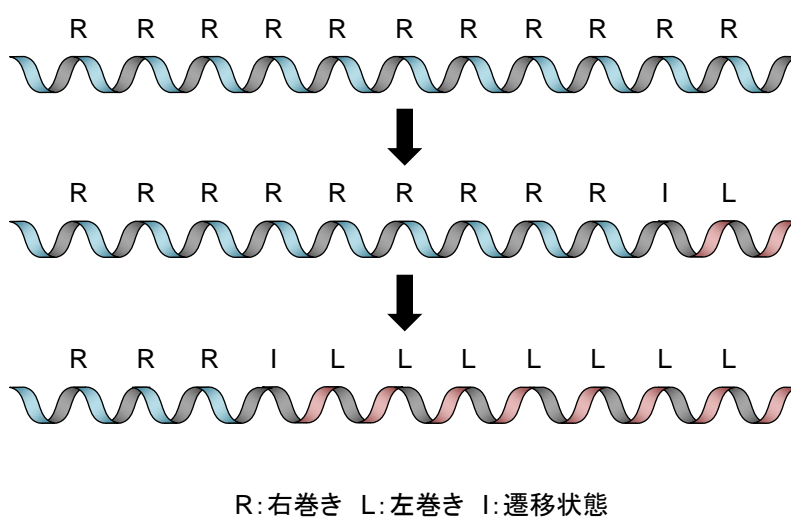


図 3-5. 螺旋反転におけるジッパーモデル模式図

たところ、BLG-PLA 及び PLA-BLG では螺旋反転が生じたのに対し、両末端に螺旋反転が起こらない BLG ブロックを有する BLG-PLA-BLG では螺旋反転は抑制された。これらの結果から阿部、古屋らは、螺旋反転機構として側鎖根本のコンフォメーション変化と水素結合の組み換えが PLA 末端から内部へ伝播していくジッパーモデルを提案している (図 3-5)。

3.1.2 螺旋方向と圧電性

図 3-6 に示したように、右巻き螺旋を示す PBLG とその鏡像異性体で左巻き螺旋を形成するポリ(γ -ベンジル-D-グルタメート)(PBDG)は、圧電定数の符号が反対となることが知られている[1-31]。この現象について以下に定性的な説明を試みる。

光学活性高分子のずり圧電性は、ずり変形を加えた際に高分子鎖結晶の持つ双極子モーメントが変位や回転することで電気的中性が崩れ、分極が発生する

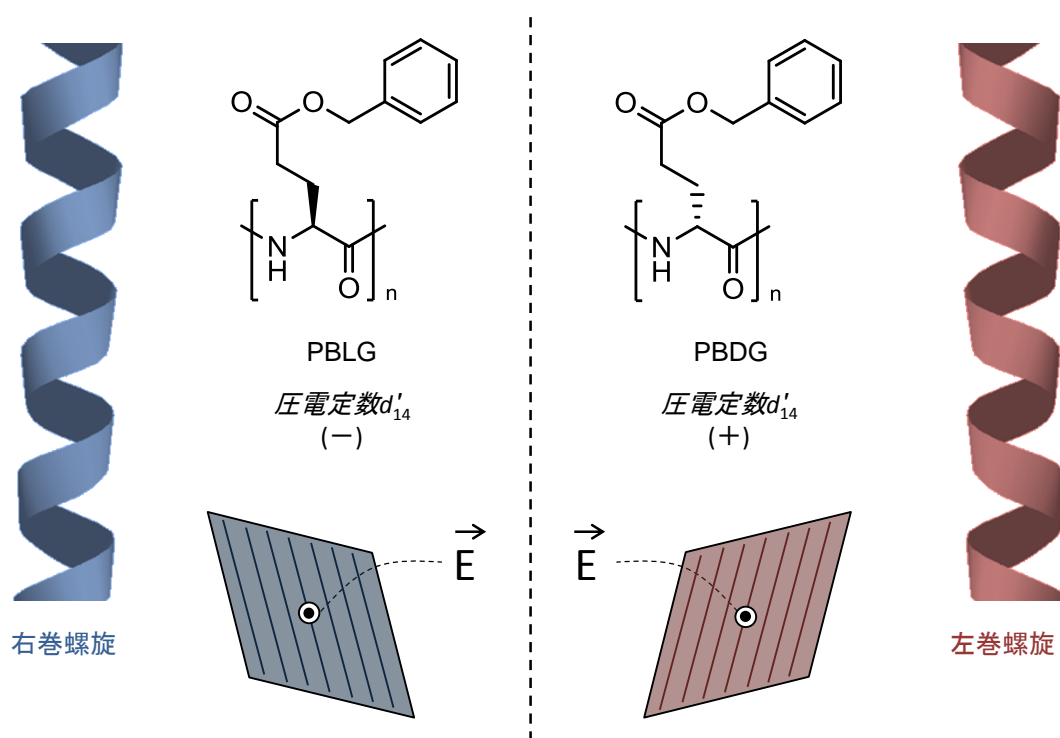


図 3-6. ポリ(ベンジルグルタメート)のキラリティと螺旋、圧電定数

ことに起因する。ポリペプチドにおいては主鎖のアミド結合(-CONH-)が大きな双極子モーメントを有する。ポリペプチドの結晶構造について、高分子鎖軸を3軸、その他の軸を1軸、2軸として一本鎖だけで考えた場合、COHN双極子モーメントの総和は1-2平面上の成分は全て打ち消しあい、3軸方向のみの成分が残る結果になる(図3-7)。このため、一本鎖では3軸方向に分極を有する。しかし複数の高分子鎖を含む結晶単位中ではエネルギーを最小化するために3軸方向に対して上向きの鎖と下向きの鎖が同等に存在することになるため、結晶単位のモーメントの総和はゼロとなり、通常の状態では分極は存在しない(図3-8)。

次に、右巻きの螺旋の一本の分子鎖に対して、ずり変形を加えた場合の変化を考えてみる。分かりやすくするために、実際には発生しないような大きな変形を図3-9に示した。2-3面をひし形変形させるようなずり変位を加えるとCONH面の協同的な変位及び内部回転により、3軸方向から見た1-2面のモーメントの総和はゼロでは無くなる。つまりモーメントの総和を1軸成分と2軸成分に分解すると、1軸成分及び2軸成分がある符号を持つことになる。これが

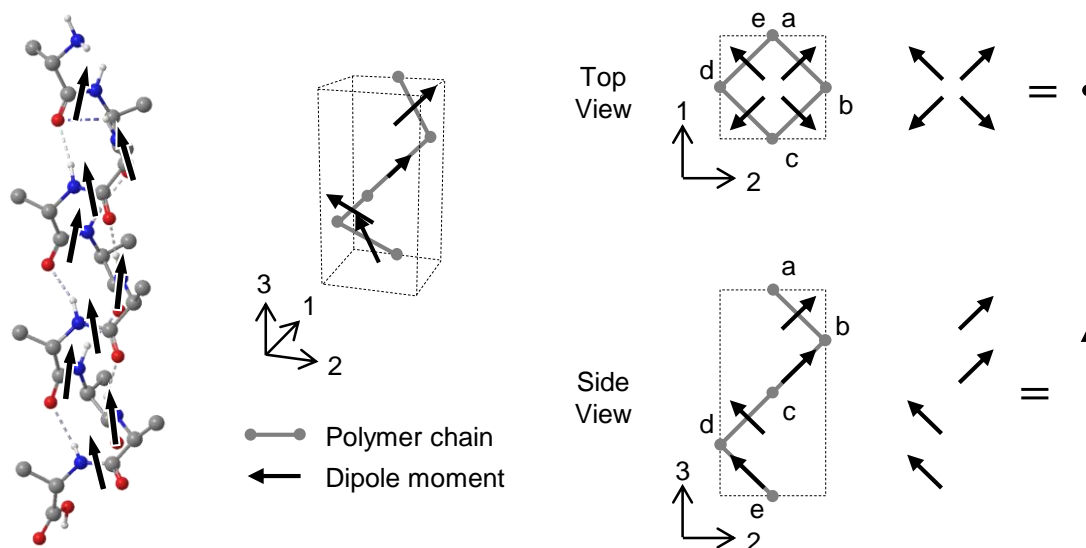


図3-7. α -ヘリックスと一本鎖の双極子モーメント概念図

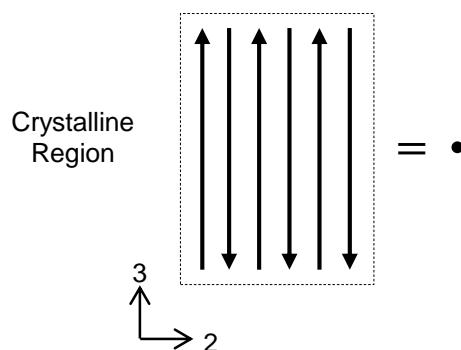


図 3-8. 結晶領域の双極子モーメント概念図

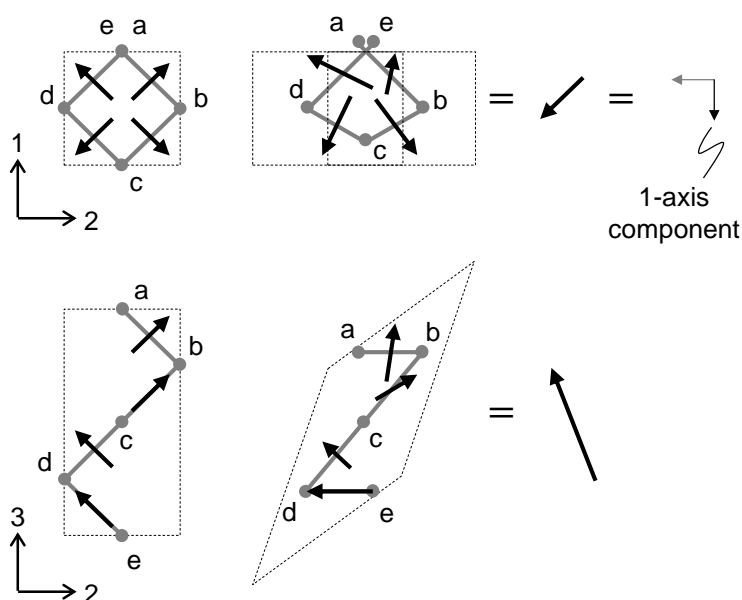


図 3-9. 右巻き（上向き）鎖の変形

分子鎖への歪によって生じる分極を示している。このような変化がずり圧電現象の素過程である。特に重要なのは 1 軸成分の値である。結晶単位で考えた場合も、同方向にずり変形を加えた上向きの分子鎖と下向きの分子鎖のモーメントの総和の 1 軸成分の符号は一致する (図 3-10)。つまり結晶単位でも 1 軸成分の分極のみは打ち消しあうことは無く、結晶単位での圧電現象が生じる。

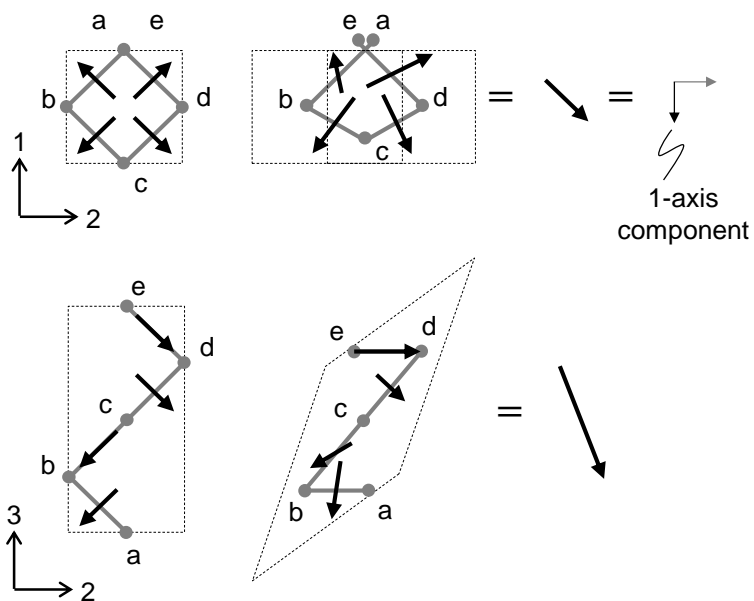


図 3-10. 右巻き（下向き）鎖の変形

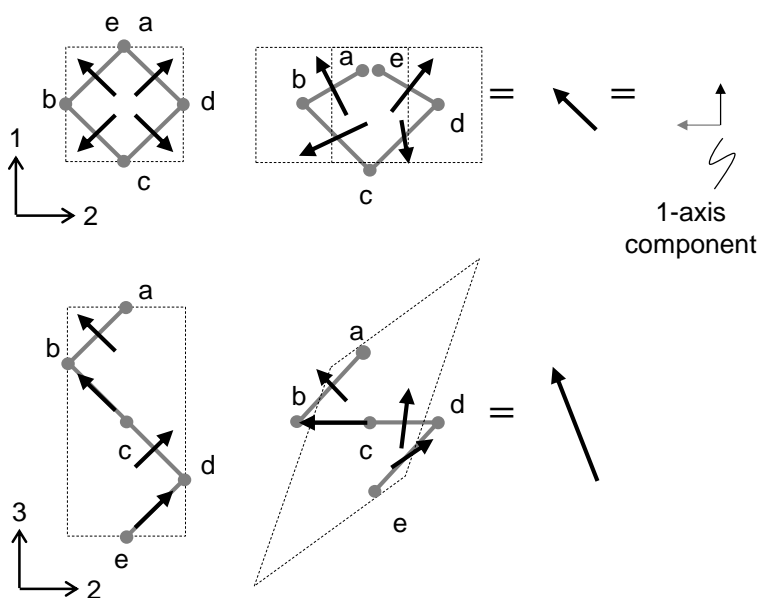


図 3-11. 左巻き（上向き）鎖の変形

続いて再び一本鎖について、鏡像関係にある右巻き螺旋と左巻き螺旋においてどのような分極が発生するかについて考えてみる。図 3-9 に示した右巻き螺旋と鏡像関係にある左巻き螺旋の一本鎖に対して同方向のずり変位を加えた場合の変化を図 3-11 に示した。左巻き螺旋において、3 軸方向から見たモーメントの総和の 1 軸成分は右巻き螺旋と比べて反対の符号を示す。つまり、右巻き螺旋と左巻き螺旋に同方向のずり変位を加えると、分子鎖に発生する電荷の符号が逆となり、観測される圧電定数の符号も反対となる。これは先の考え方と同様に、一本鎖だけでなく結晶単位でも成り立つ。

このように光学活性高分子のずり圧電定数は螺旋方向によって符号が反対となる。これは PBLG と PBDG だけでなく、光学活性なポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸においても同様であることが実験的にも確認されている[1-36]。

最後に、マクロな圧電現象について考える。第 1 章でも述べたように、よりマクロに見た場合、材料中に存在する多数の結晶軸がそれぞれランダムな方向を向いていると発生する分極が打ち消しあい、バルクとしての分極を観測することができない。このため、バルクとして圧電性を発現させるためには、延伸操作等により高分子鎖をマクロなスケールで一方向に配向させる必要がある。また一般に結晶性高分子は結晶と非晶が混在した複雑な高次構造を形成する。ずり圧電現象を引き起こすのは原子配置の規定された結晶領域である。与えたずり変形がそれぞれの結晶ドメインに同じ位相で伝わらなければ大きな電荷の発生も観測することができない。つまり、マクロな圧電性は結晶のサイズや配列、非晶の状態などの高次構造も関与すると考えられる。しかし実際には圧電性高分子のマクロな圧電現象は非常に複雑であり、今のところこれを完全に説明するモデルは存在しない。このようにマクロなずり圧電性測定結果は圧電性能そのもの以外にもマクロな配向度や螺旋方向、高次構造などの情報を含んでいることになる。

PPLA は固体状態でも螺旋反転を示すことが報告されている[3-23, 3-25, 3-29]。空間的自由度の制約が大きい固体状態においても分子鎖のコンフォメーション変化と水素結合の組み換えが進行するのは驚くべき現象である。このような螺旋反転が生じる際に、分子鎖の配向がランダムになるのか、もしくは維

持されるのか、また、螺旋反転が結晶領域、非晶領域のどこで生じているのか等は、固体状態での螺旋反転のメカニズム解明にも有力な情報である。Sasakiらの固体状態でのX線回折結果[3-25]から、螺旋反転に時に結晶の配向がある程度維持されることが確認されているが、観察されるピークがブロードであり、その確認は十分とは言えない。

一方、PPLAは α -アミノ酸であるアスパラギン酸誘導体の重合体であり、キラリティを有することからずり圧電性を示す可能性を有する。また今回重合反応として利用した α -アミノ酸N-カルボン酸無水物(NCA)法は、第2章で述べた光学活性圧電高分子探索における懸念である光学純度の低下が抑制された優れた反応であり、光学純度低下問題についてはクリアしている。分子鎖レベルで考えると、結晶領域の螺旋反転により圧電定数の符号反転が生じることが予想される。また上述したように、マクロな圧電性は複数の情報を有する。螺旋反転によりマクロな圧電定数が符号反転するための最低限の条件は、配向の維持及び、結晶領域での十分な螺旋反転である。ある程度の螺旋性を有しながら原子配置がルーズな非晶領域や準結晶(quasi-crystalline)領域で螺旋反転が起きているような場合は圧電性の符号反転は生じないと予想される。また、螺旋反転により配向に乱れを生じたり、結晶領域の一部だけが螺旋反転する場合、発生する電荷が打ち消し合いマクロな圧電性は容易に失われる。これらのことから、PPLAにずり圧電性を見出すことができ、その圧電定数の挙動を観察することができれば、螺旋反転現象について新たな知見を得ることができる可能性がある。PPLAのずり圧電性能への興味と共に、高分子を特徴付ける鎖の基礎科学の観点からも重要な研究課題である。

本検討では、配向PPLAフィルムのマクロなずり圧電性の温度特性を測定し、螺旋反転について知見を得ることを試みた。

3.2 実験・測定

[サンプル作製]

PPLAは古屋らによって α -アミノ酸N-カルボン酸無水物(NCA)法により合成されたサンプル($M_w=40,000$)を使用した。

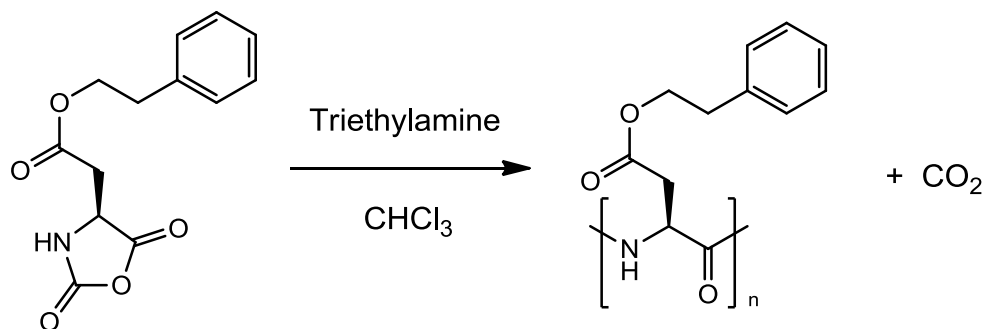


図 3-12. NCA 法による PPLA 重合

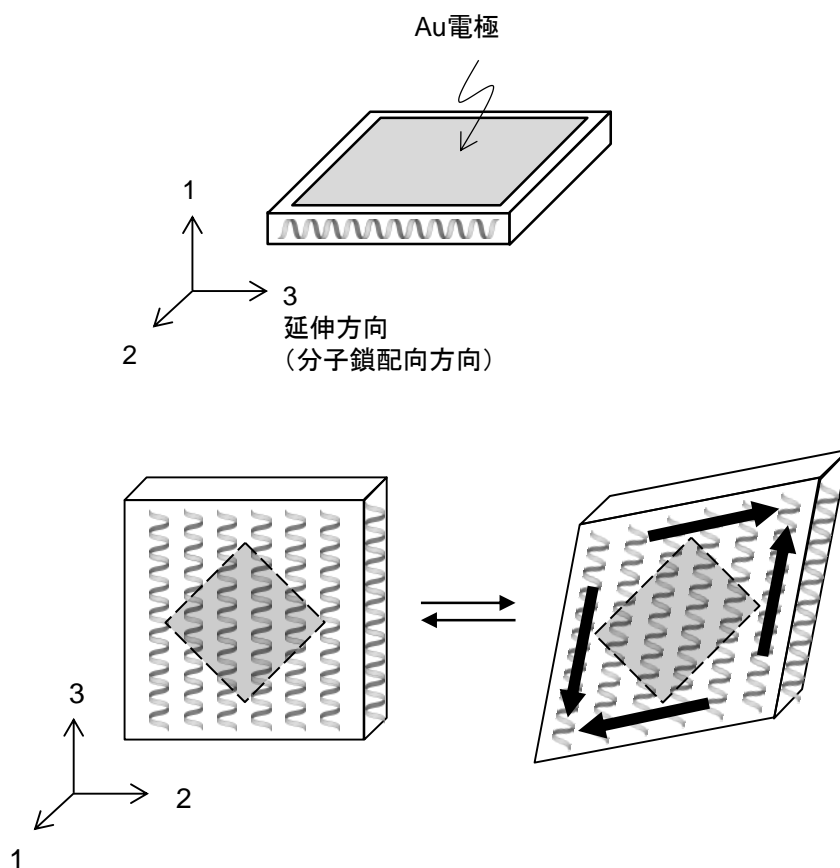


図 3-13. 配向フィルムのずり圧電定数測定

PPLA の 8wt%クロロホルム溶液をテフロンシートにキャストしてクロロホルムを蒸発させ、厚み 50~180 μm の透明なキャストフィルムを作製した。配向 PPLA フィルムは 85 $^{\circ}\text{C}$ でのロール圧延により 1.5 倍に延伸して作製した。

[ずり圧電率及び弾性率、比誘電率測定]

10Hz における配向 PPLA フィルムの複素圧電率 $d_{14}^* = d'_{14} - id''_{14}$ 及び $e_{14}^* = e'_{14} - ie''_{14}$ 、複素弾性率 $C^* = C' - iC''$ の測定は当研究室で開発したずり圧電定数測定装置を用いて行った。

延伸サンプルに測定電極として金を蒸着した。図 3-13 に示したように、サンプルの延伸方向を 3 軸に取り、厚み方向を 1 軸とした。ずり変形はバイブレータを用いて 3 軸の 45 $^{\circ}$ 方向に繰り返し印加した。同時に応力をロードセルで、フィルム表面に発生する電荷をチャージアンプで測定した。 C^* は歪と応力の関係から、 d_{14}^* は電荷と応力の関係から、 e_{14}^* は電荷と歪の関係から決定した。比誘電率 $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ の測定も行った。

3.3 圧電定数符号反転の要因

配向 PPLA フィルムのずり圧電歪定数 d_{14}^* を各温度で測定した結果を図 3-14 に示した。20 $^{\circ}\text{C}$ における $-d'_{14}$ は 1.50pC/N を示し、PPLA はずり圧電性を有することが分かった。またマクロな圧電性が観測できていることは、このサンプルが延伸によりマクロな配向を有していることを表している。 $-d'_{14}$ は 60 $^{\circ}\text{C}$ で 2.0pC/N とピークを迎え、さらに高温では減少し、140 $^{\circ}\text{C}$ から 150 $^{\circ}\text{C}$ で符号の正負の反転が観察された。更に 170 $^{\circ}\text{C}$ では -2.0pC/N を示し、60 $^{\circ}\text{C}$ での測定値と絶対値が等しくなった。また、170 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱、測定したサンプルを 20 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却して再度測定した結果、 $-d'_{14}$ は -0.6pC/N を示し、 d'_{14} の符号反転は不可逆的であった。

図 3-15 は弾性率 C^* の温度特性、図 3-16 はずり圧電応力定数 e_{14}^* の温度特性である。20 $^{\circ}\text{C}$ における C' は 1.05GPa、 $-e'_{14}$ は 1.58mC/m 2 であった。温度が増加すると C' は直線的に低下した。 e'_{14} についても d'_{14} 同様に 140 $^{\circ}\text{C}$ から 150 $^{\circ}\text{C}$ で符号の反転が起こったが、温度の増加に伴い C' が低下するため、高温領域でも

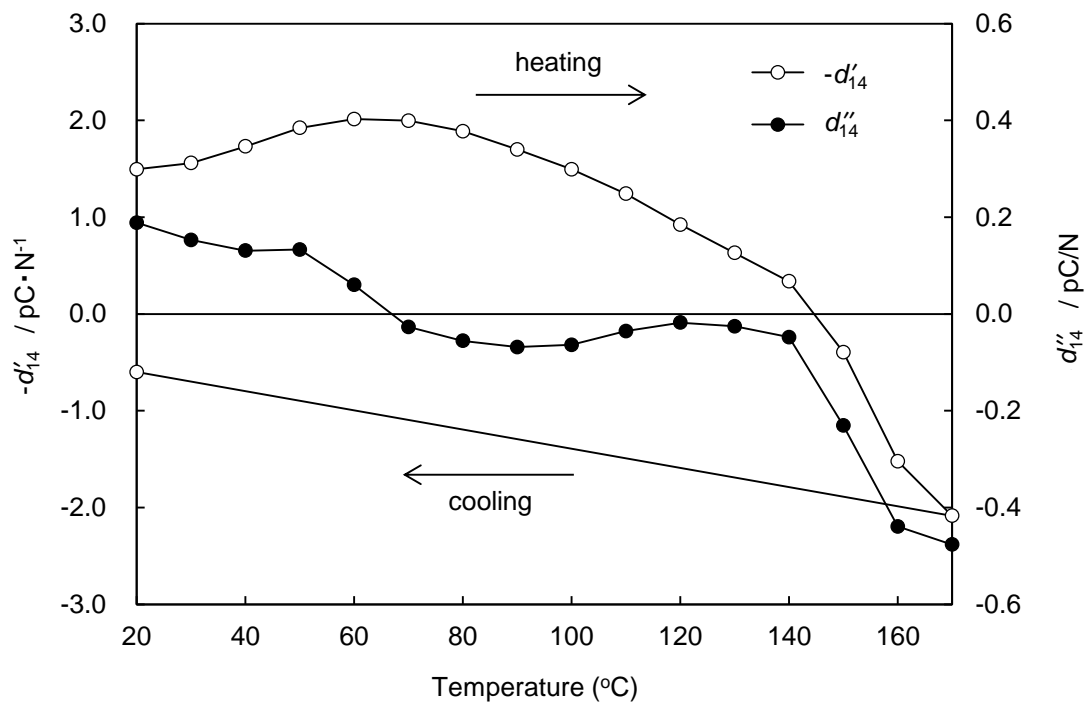


図 3-14. 配向 PPLA のずり圧電歪定数 d_{14}^* 温度特性

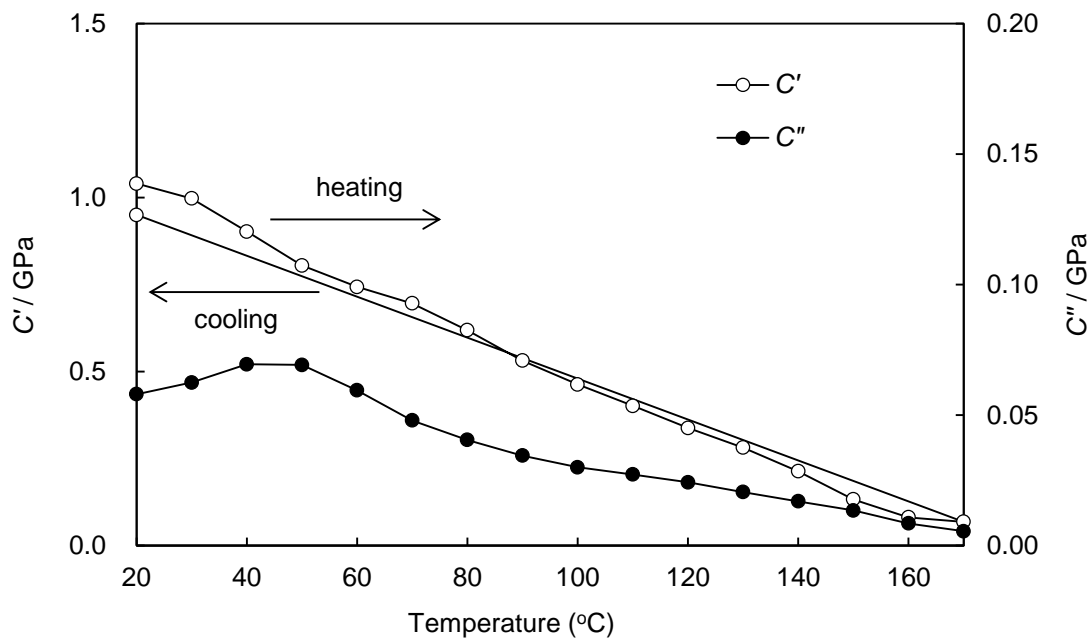


図 3-15. 配向 PPLA の弾性率 C^* 温度特性

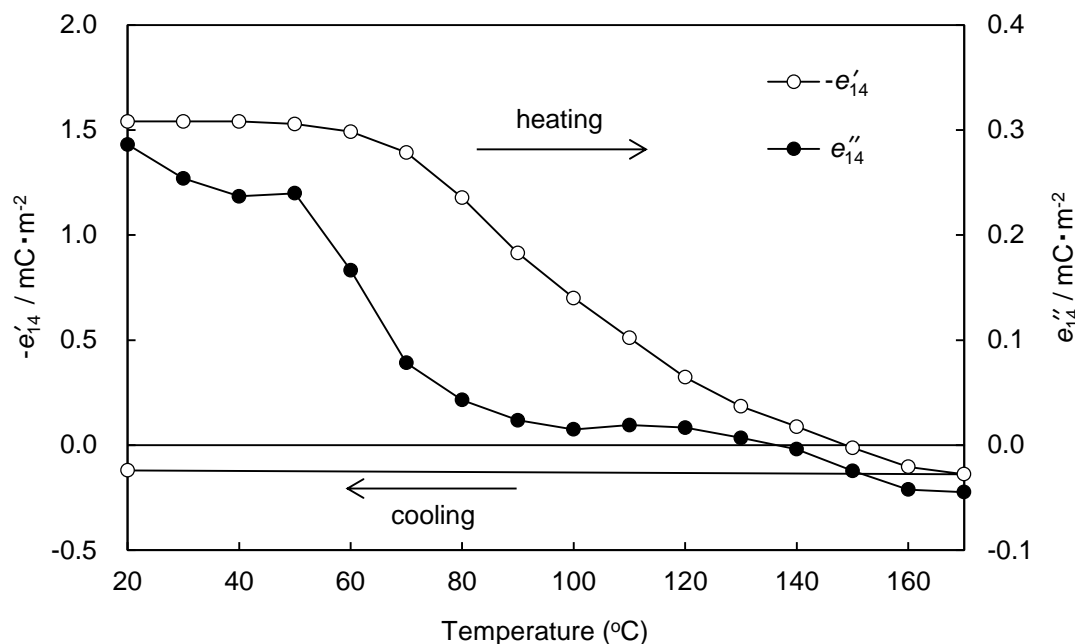


図 3-16. 配向 PPLA のずり圧電応力定数 e_{14}^* 温度特性

僅かに負の値を示すに留まった。170°Cまで加熱、測定したサンプルを 20°Cまで冷却した際の C' は 0.95GPa と、初期の C' とほぼ同等であり、一方で $-e'_{14}$ は -0.12C/m^2 と符号反転が維持された。また図 3-17 及び図 3-18 に比誘電率の周波数特性を示した。比誘電率虚数部 ε'' では 10^4Hz 付近での緩和が観察された。一般的に圧電定数は圧電緩和により符号が反転する場合があることが知られている[1-31, 2-8, 3-30]。このような符号反転は弾性率や誘電率では観測されない、圧電定数でのみ観察される興味深い現象である。このような圧電緩和は以下のように説明される。ずり変形を加えた直後の相対的に短い時間スケールで起こる双極子モーメントの変位や回転によって生じる分極と、その後、緩和的に起こる相対的に長い時間スケールでの双極子モーメントの変位や回転によって生じる分極の方向が反対である場合がある。また圧電緩和も弾性緩和や誘電緩和と同じく時間-温度換算則を適用することができる。このため、低温では相対的に短い時間スケールでの分極が、高温では相対的に長い時間スケールでの分極が観察される。相対的に短い時間スケールでの分極と、相対的に長い時間ス

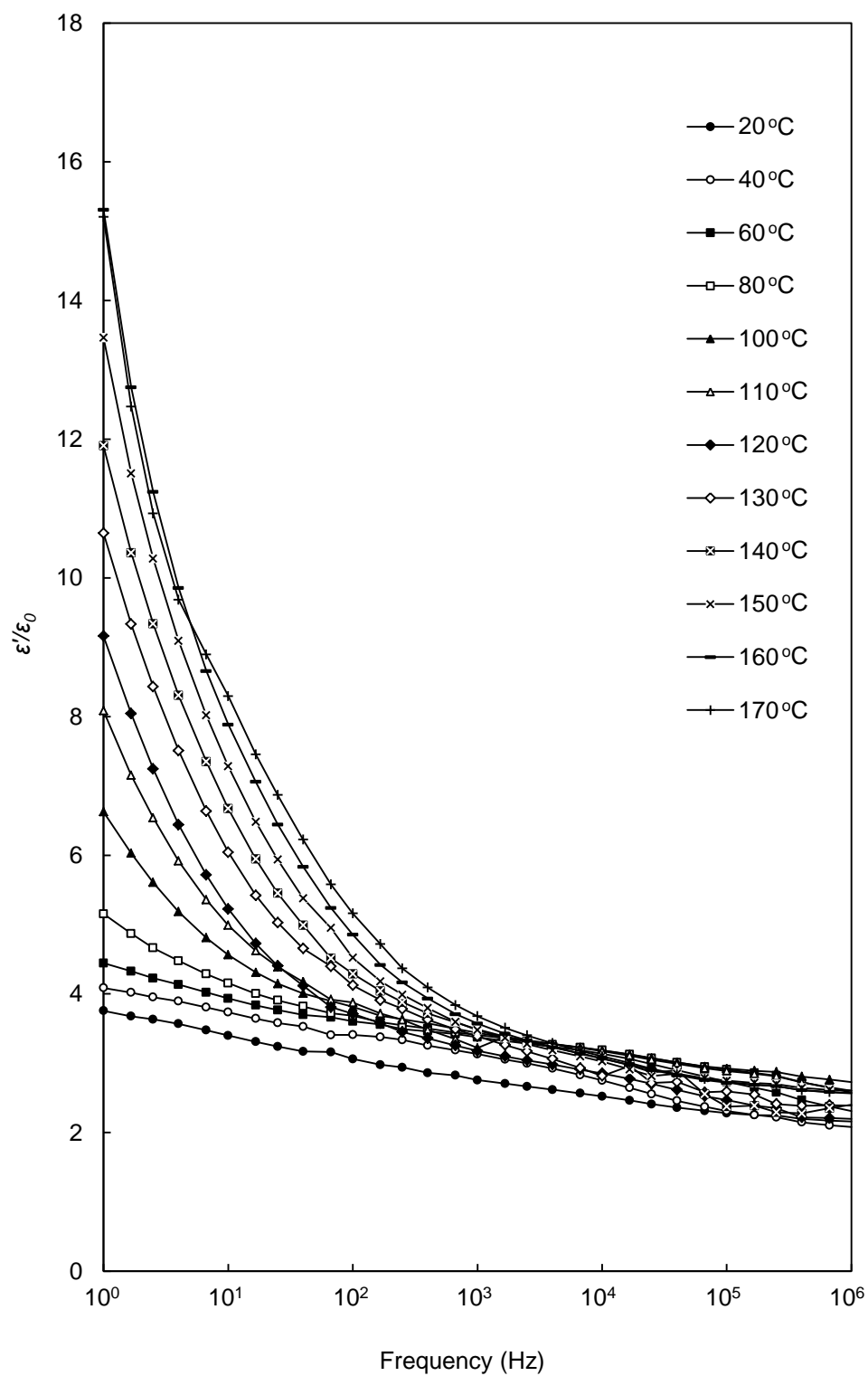


図 3-17 配向 PPLA フィルムの比誘電率実数部 ϵ' 周波数特性

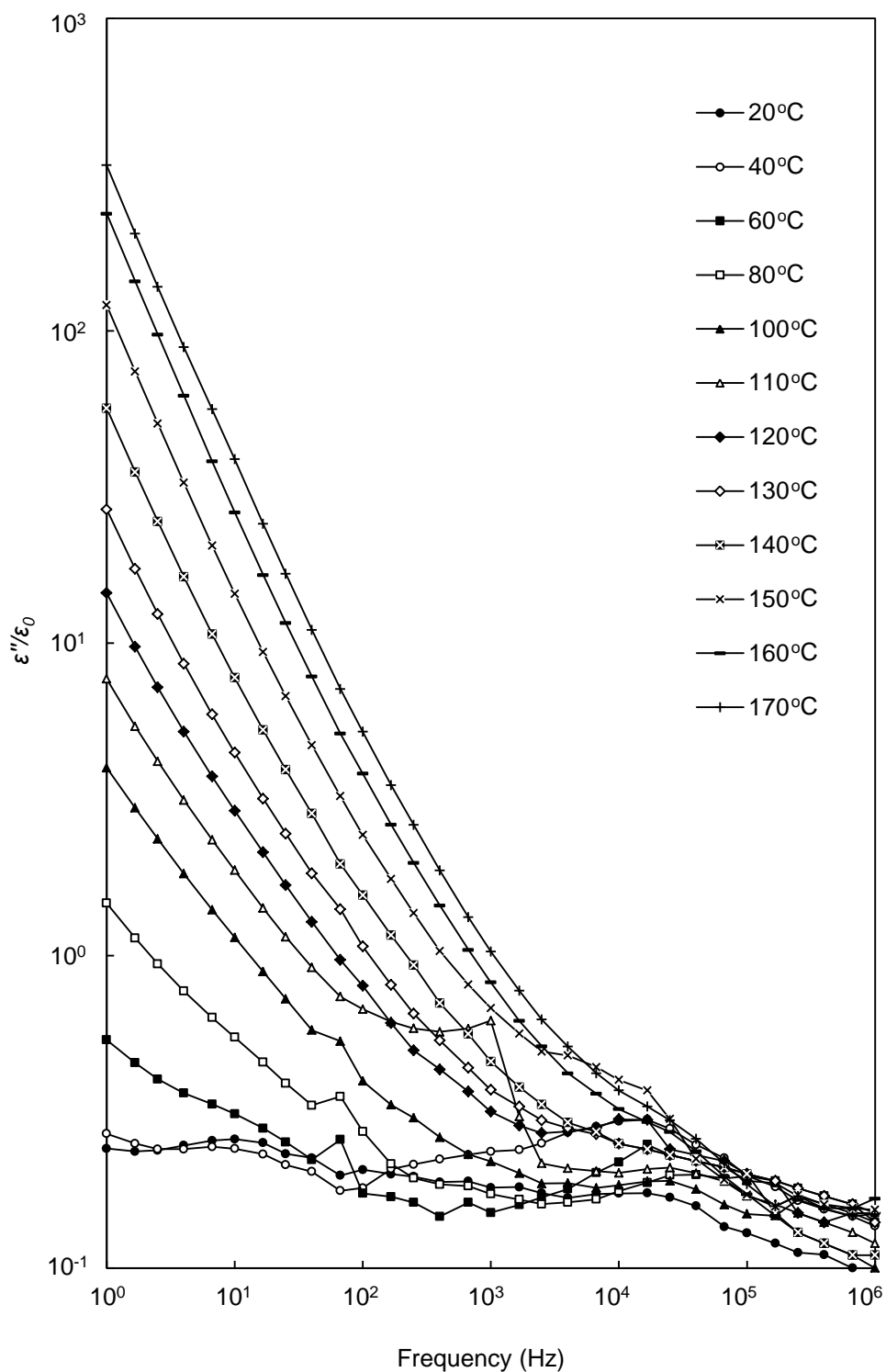


図 3-18. 配向 PPLA フィルムの比誘電率虚数部 ϵ'' 周波数特性

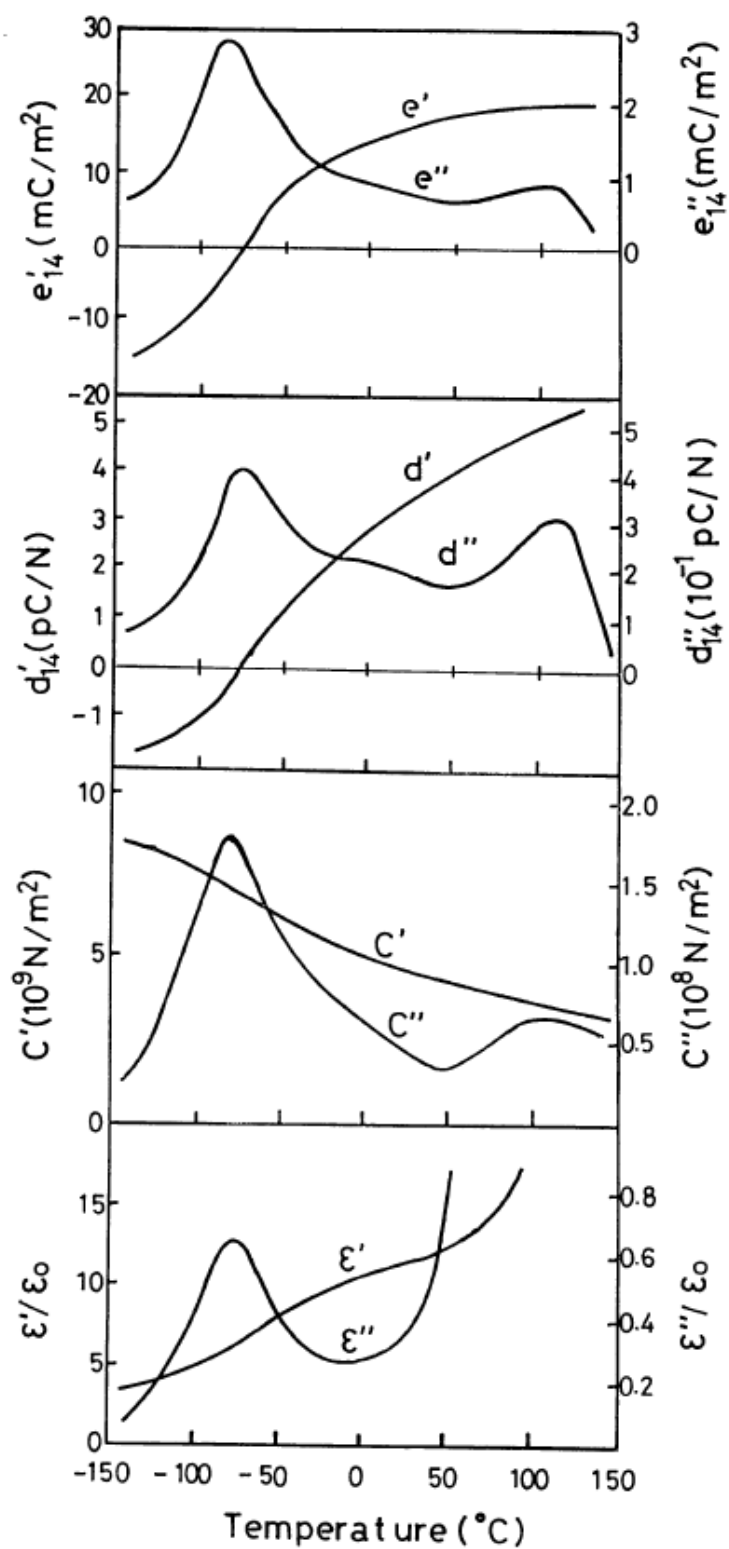


図 3-19. 配向アミロースフィルムの圧電率、弾性率、誘電率の温度特性[3-30]

ケールでの分極の向きが逆である場合、温度変化に対して圧電定数の符号反転が生じる場合があると考えられる。

このような圧電緩和は高分子鎖の双極子の緩和に起因するため、弾性緩和や誘電緩和を伴うことになる。図 3-19 に深田らが測定した配向アミロースフィルムの圧電率、弾性率、誘電率の温度変化を引用した。 d'_{14} の符号反転が起こる近辺における d'_{14} 変化が最も大きい領域（ -75°C 付近）で、 C' 及び ϵ' の急激な変化や、 C'' 及び ϵ'' のピークといった緩和が観察される。また PBLG においても 40°C 付近に側鎖の弾性緩和と誘電緩和が観察され、同時に圧電緩和も確認されている。

PPLA 及び PBLG において、 10^1Hz 付近での誘電緩和はセグメント緩和、 10^4Hz 付近の誘電緩和は側鎖の緩和であり、アレニウス則に従うことが報告されている[3-31~3-35]。PPLA では図 3-15 において 40°C 付近に C'' のピークが観察され、弾性緩和が見られるが、これは過去の報告と同様に側鎖の緩和に帰属されると考えられる。しかし、 d'_{14} の変化が最も大きい 150°C から 160°C において、 C' の急激な変化や、 C'' のピークはいずれも観察されない。また図 3-17 及び図 3-18 において ϵ' と ϵ'' は低周波領域において、温度上昇と共に増加した。これは直流導電成分と考えられ、 100°C 以上での増加が顕著であることから、この原因はサンプルに吸着した水分よりもサンプル中に不純物として存在するアミノ酸や重合開始剤といった電解質成分である可能性が高い。

さらに、本検討では一度高温で符号反転した d'_{14} は、その後低温に戻しても符号は元に戻らなかった。圧電緩和による符号反転ではこのような現象は観察されない。これらのことから、PPLA フィルムの 140°C 付近での圧電定数の符号反転は可逆的な圧電緩和では無く、不可逆的な螺旋反転に起因すると考えられる。

3.4 螺旋反転による構造変化

螺旋反転によりマクロな圧電性は失われず、かつ d'_{14} の符号も反転しその絶対値も大きいことから、PPLA の固体状態での螺旋反転は配向をほぼ維持しており、さらに結晶領域において十分な割合で螺旋反転が生じていると考えられる。 60°C と 170°C では d'_{14} の符号が反対で絶対値は等しいため、力に対する電荷の発

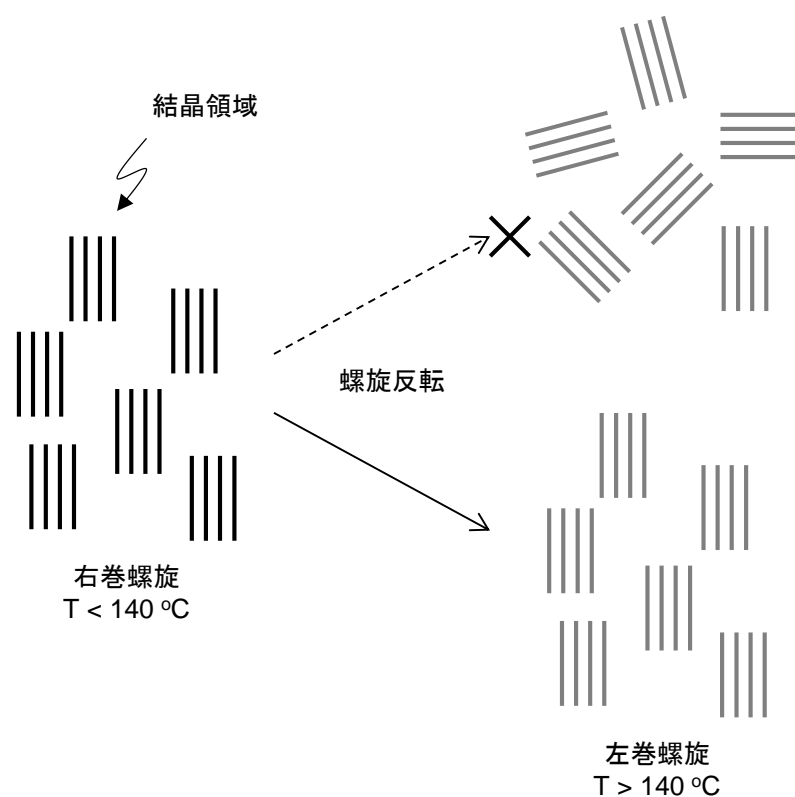


図 3-20. 螺旋反転前後のマクロな配向

生効率は同じである。一度配向が乱れてから再度同じ方向へ配向することは考えにくい。つまり固体状態での螺旋反転過程では、高分子鎖が自由度の高いランダムな無配向状態を経ているのではなく、配向やパッキングをほぼ維持したまま螺旋反転が起こっていることが示唆された (図 3-20)。多くの研究が PBLG や PPLA の側鎖運動が 10~40°C から開始することを示しているが、本検討においても、40°C 付近に弾性緩和と温度上昇に伴う C' の低下が見られた。従って、PPLA の側鎖は 140°C で激しく運動しており、結晶同士の結びつきは強く無い。このような環境で結晶領域の螺旋反転という大きな変化が起こるにも関わらずマクロな配向の多くが保持されるのは驚くべきことである。

一方、 e'_{14} は約 60°C から温度上昇と共に低下した。深田らは、温度変化によっ

て高分子の主鎖や側鎖が運動を開始する際は、圧電性に寄与する双極子モーメントの変位と回転に影響を与え、圧電定数は大きく変化することを説明している[1-25, 1-30, 1-31, 1-47]。特に、側鎖運動が開始し弾性率が低下している場合には、側鎖運動開始前に比べると同じ歪を加えても双極子モーメントの変位や回転が起こり辛いと考えられる。 d'_{14} は単位応力当たりの分極であるのに対し、 e'_{14} は単位歪当たりの分極である。弾性率 C' が低下すれば一定歪化での発生応力は低下するので、 d'_{14} が同じであっても e'_{14} は低下することになる。一度 170°Cまで加熱し、測定した後に 20°Cまで冷却したサンプルを再測定した値は d'_{14} は -0.6pC/N 、 e'_{14} は -0.12mC/m^2 であった。 e'_{14} は C' が 20°Cでほぼ元に戻った後も最初の測定値の絶対値よりも低い値を示した。つまり螺旋反転の際に圧電性に寄与する構造が減少していると考えられる。これらのことから、螺旋反転過程において、圧電性を完全に失う程の配向の乱れは起きていないものの、僅かな配向の乱れや、結晶領域の減少、結晶領域での欠陥の生成などが起きている可能性がある。自由度の低い固体状態で螺旋反転が起こる際に、このような乱れが生じることは容易に想像できる。実際にどのような変化が起きているかは今後さらなる検証が必要である。

3.5 本章のまとめ

マクロな圧電性測定の結果は圧電性能のみならず光学活性圧電高分子のマクロな配向や螺旋方向の情報を含んでいる。本章では、アスパラギン酸誘導体から重合され、特異な螺旋反転を示す人工ポリペプチドである PPLA について、配向 PPLA フィルムの作製及びマクロな圧電性の温度特性を測定し、螺旋反転について知見を得ることを試みた。

この結果、PPLA は必ず圧電性を示し、140°C付近で不可逆的な圧電定数の符号反転が観察された。固体状態での PPLA は 130~140°Cで右巻きから左巻きに螺旋反転することが知られている。圧電定数の符号反転が生じた 140°C付近で弾性緩和や誘電緩和を観察することはできず、この符号反転は圧電緩和によるものではなく、PPLA の螺旋反転に起因するものと考えられる。

さらに、マクロな圧電性が保持されていることは、PPLA フィルムのマクロ

な配向の多くが維持されていることを表している。PPLAにおいてもPBLGと同様に40°C付近で側鎖の緩和が開始していることが示唆されており、空間的自由度が低い固体状態かつ側鎖が激しく運動している中で螺旋反転という大きな変化が生じた際にもマクロな配向が維持されることは驚くべき結果である。

本検討は螺旋反転をずり圧電性という側面から捉えた初めての試みであり、ずり圧電性が単に圧電性能だけでなく高分子の立体化学において基礎的な知見を与える可能性を示唆した。

第4章 光学活性ポリスクシンイミドの合成とずり圧電性

4.1 はじめに

第2章にてこれまで報告されている光学活性圧電高分子についてまとめたが、これまでにイミド骨格をベースとした光学活性圧電高分子の報告例は無い。図4-1に示した汎用ポリイミドであるカプトン®やユーピレックス®は不斉炭素等のキラリティを持たないため光学活性を示す可能性は無く、ずり圧電性は発現しない。また、仮に構造中に不斉炭素を導入したとしても、酸二無水物とジアミンから合成されるポリイミドは、第2章で述べた共縮合系であり結晶性が低下することや、各官能基の双極子モーメントが対称に配置される場合が多いため双極子モーメント同士が打消し合い、繰り返し単位トータルの双極子モーメントが小さいこと、またベンゼン環のようなほとんど圧電性に直接寄与しない構造が多いため単位体積当たりの双極子モーメント密度が低下することなどから、高いずり圧電性能を示す可能性は低いと考えられる。

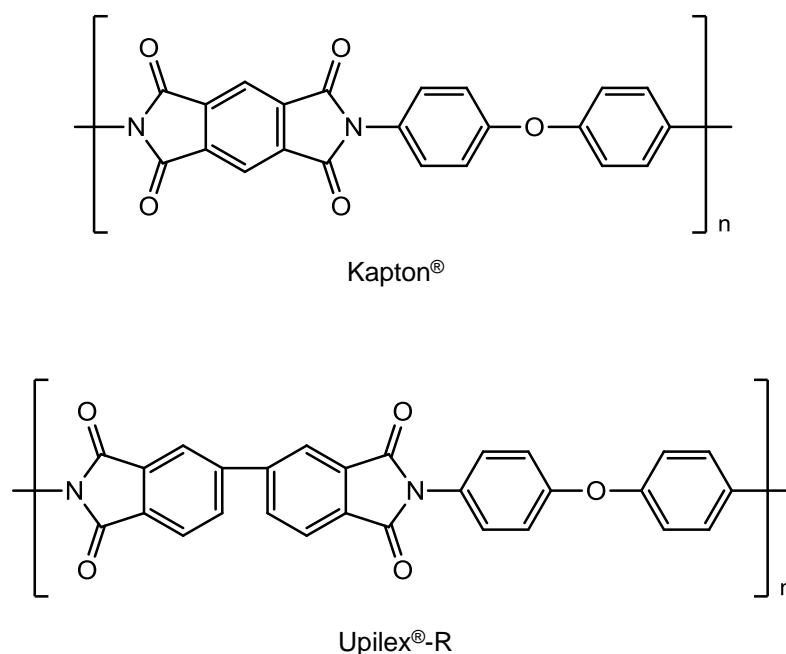


図4-1. 一般的なポリイミド[4-1, 4-2]

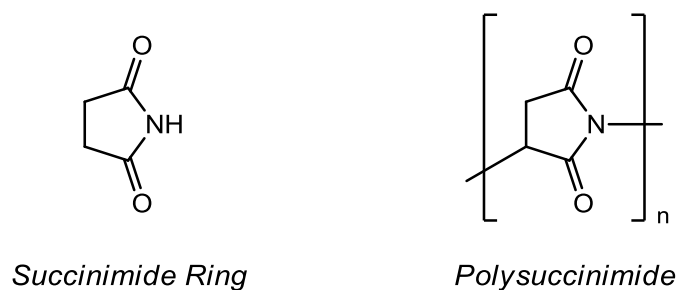


図 4-2. スクシンイミド環とポリスクシンイミド

ポリイミド骨格として最も一般的な構造は 5 員環であるスクシンイミド構造であり、ポリスクシンイミド (Polysuccinimide, PSI) は図 4-2 に示すようにスクシンイミド環が直接連なったシンプルな構造を持つ高分子である。PSI はこれまで、生分解性水溶性高分子であるポリアスパラギン酸の前駆体としての利用が検討されており、マレアミド酸やアスパラギン酸の重合によって得られることが報告されている[4-3~4-18]。

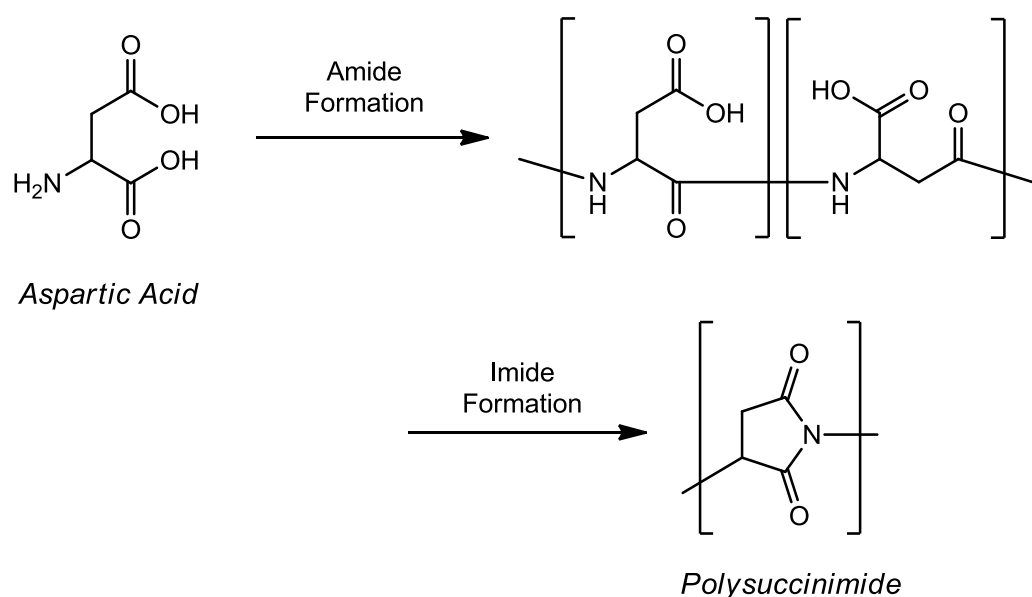


図 4-3. アスパラギン酸の二段階脱水縮合反応による PSI 重合

図 4-3 に示したように PSI はアミノ酸であるアスパラギン酸を原料として重合することができる。通常アミノ酸の重合では α 炭素に結合したカルボキシル基とアミノ基が反応してポリペプチドが得られる。しかしアスパラギン酸は α 位と β 位にカルボキシル基を二つ有するためアミド化により α 位結合及び β 位結合ペプチドを形成しながら、さらに残りのカルボキシル基とペプチドの閉環によりイミド化が進行する二段階脱水縮合反応となる。よって最終的にはポリペプチドでは無くポリイミドを形成するため、アミド結合（ペプチド結合）の水素結合が存在せず、ポリペプチドとは異なる立体構造、特性を示すと考えられる。さらに PSI は繰り返し単位中に不斉炭素を一つ有するため、原料と条件によっては光学活性を示すと考えられる。つまり PSI は必ず圧電性を示す可能性がある。またポリ乳酸が光学活性ポリエステルの要素を満たす最小構造と呼べるのと同様に、PSI は光学活性ポリイミドの最小構造と呼ぶことができる。つまり、イミド基の双極子モーメントが高密度に配置されており、この官能基について必ず圧電性能の知見を得るには理想的な高分子であると言える。しかしこれまでのところ、光学活性 PSI の必ず圧電性に関する報告例は無いばかりか、光学活性ポリイミドに関する検討例も存在しない。これらのことから、光学活性 PSI の必ず圧電性を検討することは、光学活性圧電高分子の分子設計に関する知見蓄積の観点からも非常に有用である。

本章では PSI に注目し、光学活性な PSI の合成方法や配向処理条件を検討し、PSI の必ず圧電性を評価することを目的とした。

4.2 実験・測定

[双極子モーメント計算]

GAMESS の密度汎関数理論を用いて以下の条件で行った。

計算法 : DFT/B3LYP

基底関数 : 6-31+G(d,p)

[高分子構造計算]

GAMESS の半経験的分子軌道計算法 AM1 を用いて行った。

[フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定]

日本分光株式会社フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-300E を用い測定を行った。

サンプル調整 : KBr 錠剤法

積算回数 : 32 回

[ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) 測定]

数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)は昭和電工株式会社 Shodex[®] GPC-101 を用いて GPC により測定した。

サンプル濃度 : 1mg/mL

カラム : Shodex[®] OHpak SB-804 HQ

溶媒 : DMF (LiBr 0.1wt%)

流量 : 0.7mL/min

温度 : 40°C

検出器 : 屈折率計

スタンダード : Shodex[®] STANDARD SM-105

[示差走査熱量測定 (DSC) 測定]

DSC は PerkinElmer Pyris 1 DSC を用いて測定を行った。

昇温速度 : 10°C/min

[プロトン核磁気共鳴 (¹H-NMR) 測定]

¹H-NMR スペクトルの測定は日本電子 ECX400P 核磁気共鳴装置を用いて行

った。

測定核： ^1H (400MHz)
測定モード：シングルパルス
パルス幅： 45° (6.15 μsec)
ポイント数：32k
測定範囲：-4~16ppm
繰り返し時間：20 秒
積算回数：128 回
測定溶媒：DMSO-d6
試料濃度：ca.30mg/0.6mL
測定温度：60°C
ウィンドウ関数：exponential (BF：0.12Hz)
ケミカルシフト基準：DMSO 2.49ppm

[比旋光度測定]

各波長における比旋光度は、Rudolph Research Analytical 全自動旋光計 AUTOPOL V を用いて測定した。

溶媒：DMF
サンプル濃度：ca1.5wt%
測定波長：365nm、405nm、436nm、546nm、589nm、633nm
測定温度：20°C

旋光度 α から下記式 (4-1) を用いて比旋光度 $[\alpha]$ を計算した。

$$[\alpha] = (100 \times \alpha) / (c \times l) \quad \text{式 (4-1)}$$

c：測定サンプル濃度(g/dL)

1: セル長(100mm)

[PSI 重合]

・物質

L-アスパラギン酸 (99%)、クレアチニン (99%)、塩化亜鉛 (98%)、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド (97%)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール・一水和物 (97%)、メシチレン、テトラメチルスルホン、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトン、メタノールは東京化成工業株式会社から、85%リン酸水溶液、第二塩化スズ・二水和物 (97%) は和光純薬工業株式会社から、3,4,5-トリフルオロフェニルボロン酸は SIGMA-ALDRICH から購入し、精製無しで使用した。

・ Entry 1 (PSI-1)

L-アスパラギン酸 50g、85%リン酸水溶液 21.7g、蒸留水 100mL をメカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。丸底フラスコ内をメカニカルスターラーで攪拌し、窒素雰囲気下で、120°Cに加熱して水を系外に留出させた。残渣を 180°C、常圧で 2.5 時間加熱し、さらに減圧下 (70mmHg) で 1 時間加熱を継続して、生成する水を除去した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 800mL のアセトンを加えて析出した固体をろ別し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。さらにメタノールで洗浄した後、残渣を減圧乾燥して PSI-1 を得た (収率 : 23%)。

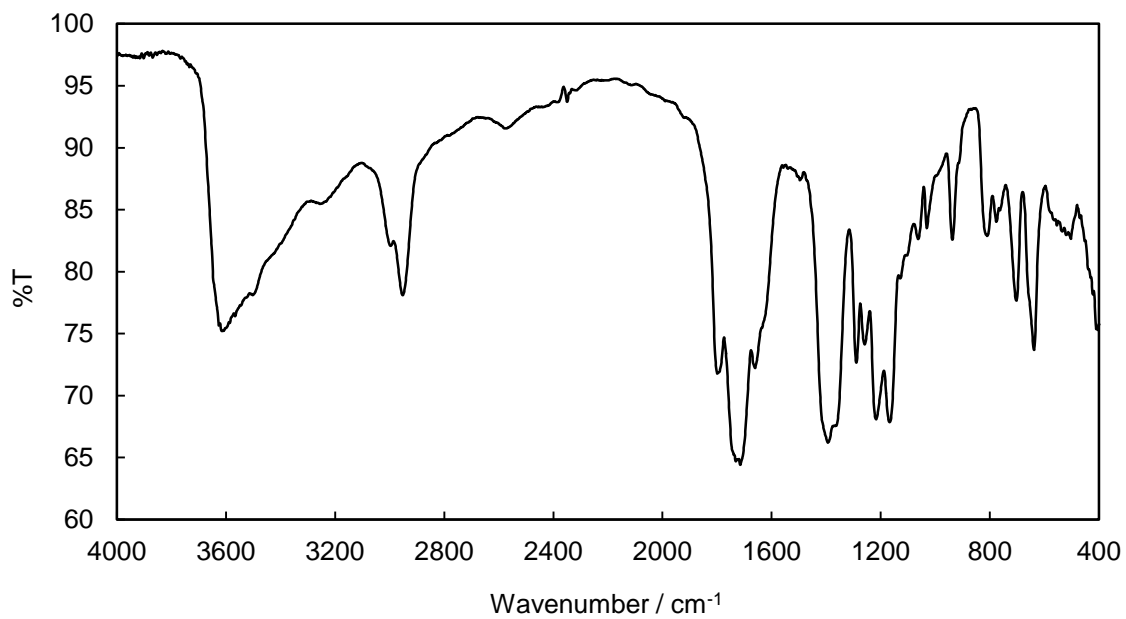


図 4-4. PSI-1 の FT-IR スペクトル

IR (KBr) : 1714 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1289 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}$)

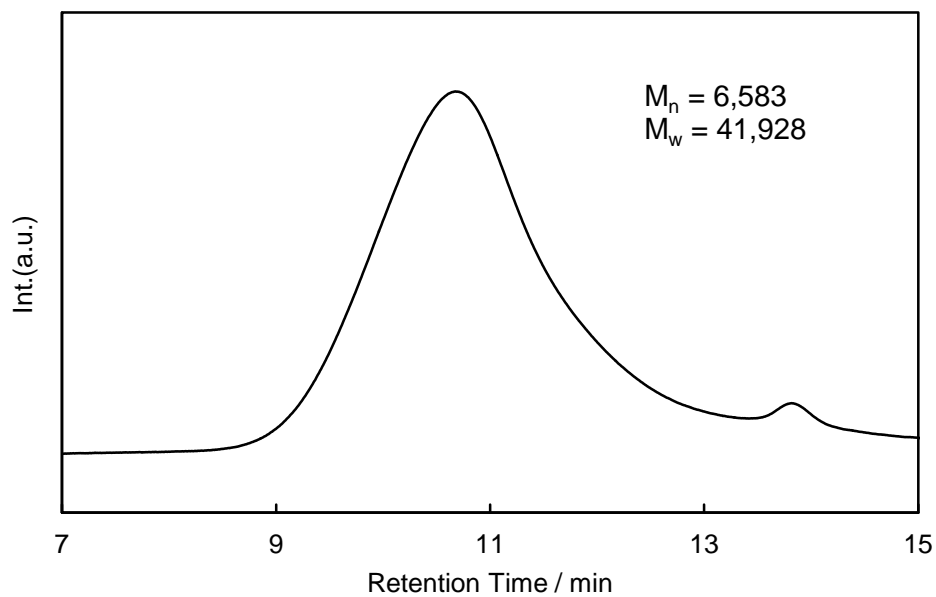


図 4-5. PSI-1 の GPC スペクトル

表 4-1. PSI-1 の比旋光度

| 測定波長 / nm | サンプル | 旋光度 / deg | ブランク旋光度 / deg | 旋光度 (溶媒分除去) / deg | サンプル濃度 / g·dL ⁻¹ | 比旋光度 (溶媒分除去) / 10 ⁻¹ ·deg·cm ² ·g ⁻¹ |
|-----------|------|-----------|---------------|-------------------|-----------------------------|---|
| 365 | 1 | -0.068 | 0.016 | -0.084 | 1.536 | -5.468 |
| | 2 | -0.070 | | -0.086 | | -5.598 |
| | 3 | -0.069 | | -0.085 | | -5.533 |
| | Ave | | | | | |
| 405 | 1 | -0.047 | 0.010 | -0.057 | 1.536 | -3.710 |
| | 2 | -0.047 | | -0.057 | | -3.710 |
| | 3 | -0.048 | | -0.058 | | -3.776 |
| | Ave | | | | | |
| 436 | 1 | -0.037 | 0.007 | -0.044 | 1.536 | -2.864 |
| | 2 | -0.039 | | -0.046 | | -2.994 |
| | 3 | -0.038 | | -0.045 | | -2.929 |
| | Ave | | | | | |
| 546 | 1 | -0.020 | 0.003 | -0.023 | 1.536 | -1.497 |
| | 2 | -0.019 | | -0.022 | | -1.432 |
| | 3 | -0.020 | | -0.023 | | -1.497 |
| | Ave | | | | | |
| 589 | 1 | -0.016 | 0.002 | -0.018 | 1.536 | -1.171 |
| | 2 | -0.018 | | -0.020 | | -1.302 |
| | 3 | -0.017 | | -0.019 | | -1.237 |
| | Ave | | | | | |
| 633 | 1 | -0.016 | 0.002 | -0.018 | 1.536 | -1.171 |
| | 2 | -0.015 | | -0.017 | | -1.106 |
| | 3 | -0.015 | | -0.017 | | -1.106 |
| | Ave | | | | | |

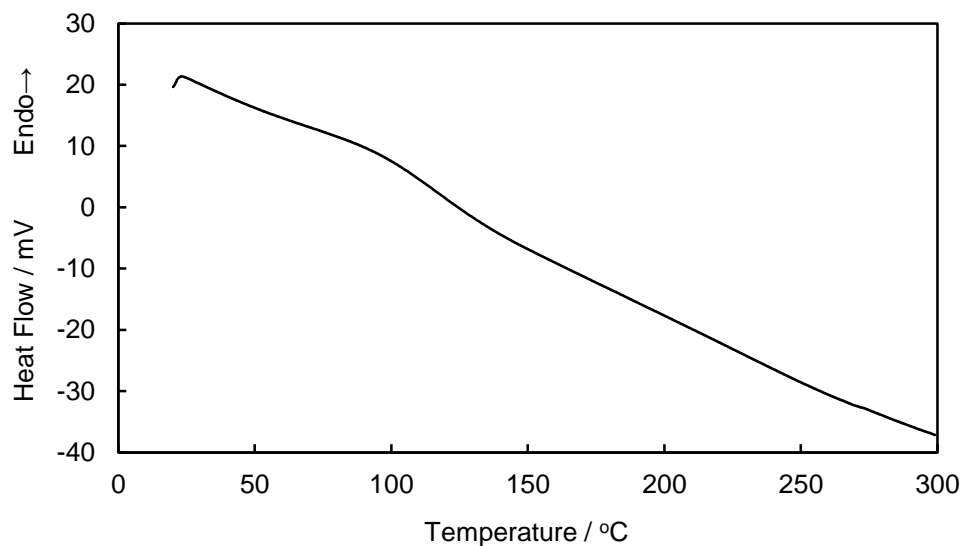
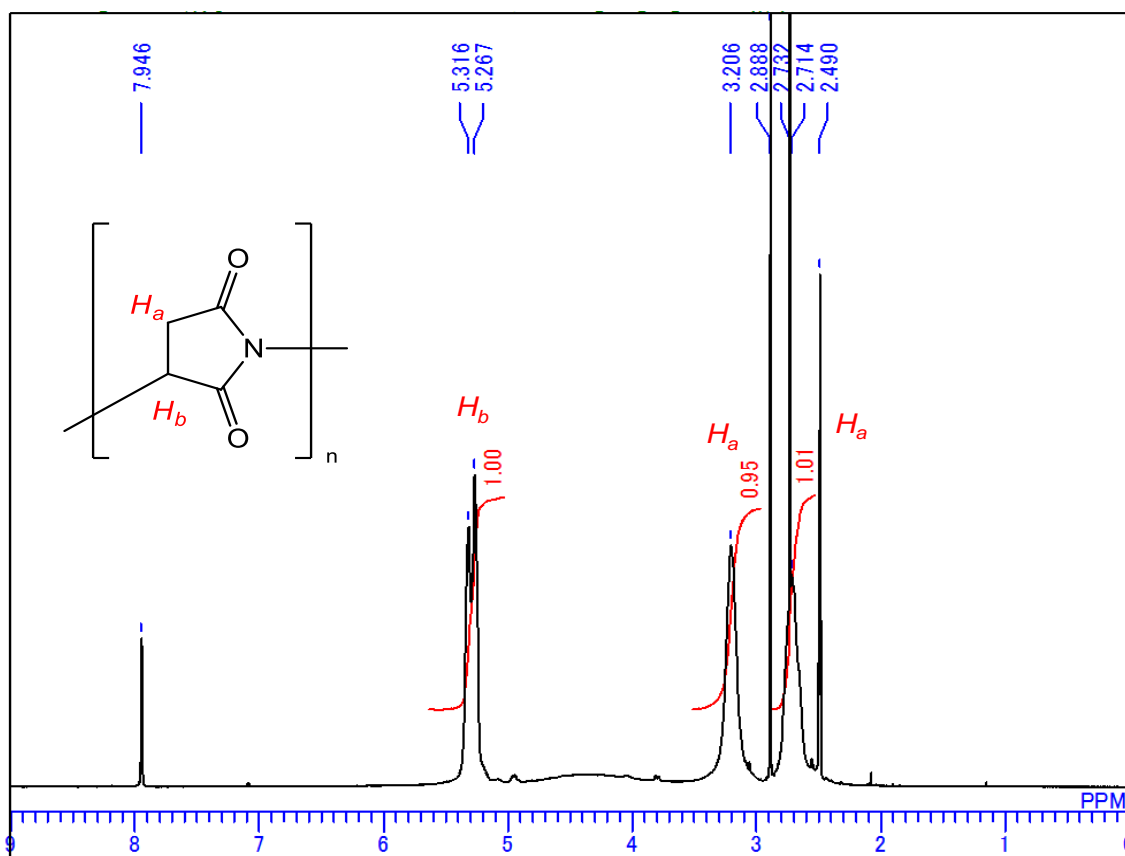


図 4-6. PSI-1 の DSC チャート

図 4-7. PSI-1 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

・ Enter 2 (PSI-2)

L-アスパラギン酸 50g、85%リン酸水溶液 4.4g、メシチレン 112mL、テトラメチルスルホン 50mL、蒸留水 100mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を窒素気流下、180°Cで 4.5 時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 600mL のアセトンを加えて析出した固体をろ別し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。さらにメタノールで洗浄した後、残渣を減圧乾燥して PSI-2 を得た (収率 : 43%)。

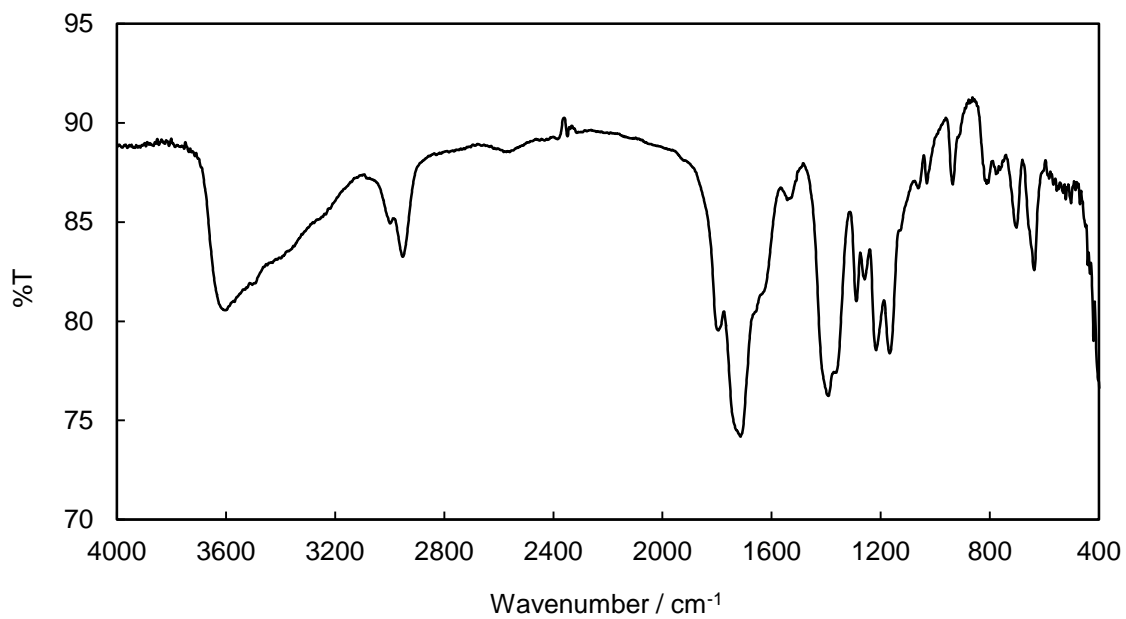


図 4-8 PSI-2 の FT-IR スペクトル

IR(KBr) : 1714 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1289 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}$)

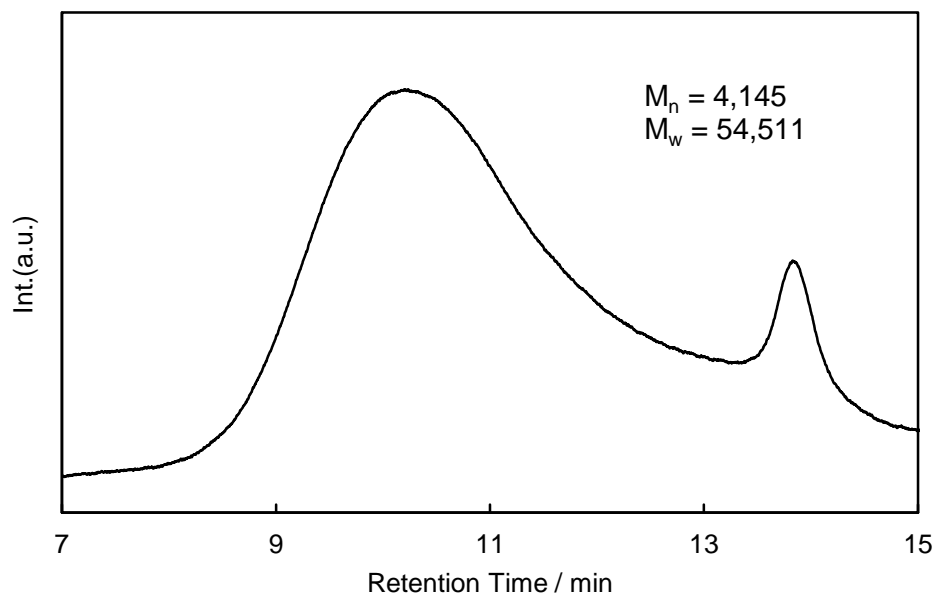


図 4-9. PSI-2 の GPC スペクトル

表 4-2. PSI-2 の比旋光度

| 測定波長 / nm | サンプル | 旋光度 / deg | ブランク旋光度 / deg | 旋光度 (溶媒分除去) / deg | サンプル濃度 / g·dL ⁻¹ | 比旋光度 (溶媒分除去) / 10 ⁻¹ ·deg·cm ² ·g ⁻¹ |
|-----------|------|-----------|---------------|-------------------|-----------------------------|---|
| 365 | 1 | -0.575 | 0.016 | -0.591 | 1.435 | -41.182 |
| | 2 | -0.575 | | -0.591 | | -41.182 |
| | 3 | -0.575 | | -0.591 | | -41.182 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 405 | 1 | -0.357 | 0.010 | -0.367 | 1.435 | -25.573 |
| | 2 | -0.357 | | -0.367 | | -25.573 |
| | 3 | -0.357 | | -0.367 | | -25.573 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 436 | 1 | -0.267 | 0.007 | -0.274 | 1.435 | -19.092 |
| | 2 | -0.267 | | -0.274 | | -19.092 |
| | 3 | -0.267 | | -0.274 | | -19.092 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 546 | 1 | -0.121 | 0.003 | -0.124 | 1.435 | -8.641 |
| | 2 | -0.121 | | -0.124 | | -8.641 |
| | 3 | -0.121 | | -0.124 | | -8.641 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 589 | 1 | -0.096 | 0.002 | -0.098 | 1.435 | -6.829 |
| | 2 | -0.096 | | -0.098 | | -6.829 |
| | 3 | -0.097 | | -0.099 | | -6.898 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 633 | 1 | -0.079 | 0.002 | -0.081 | 1.435 | -5.644 |
| | 2 | -0.079 | | -0.081 | | -5.644 |
| | 3 | -0.079 | | -0.081 | | -5.644 |
| | Ave | / | | / | | / |

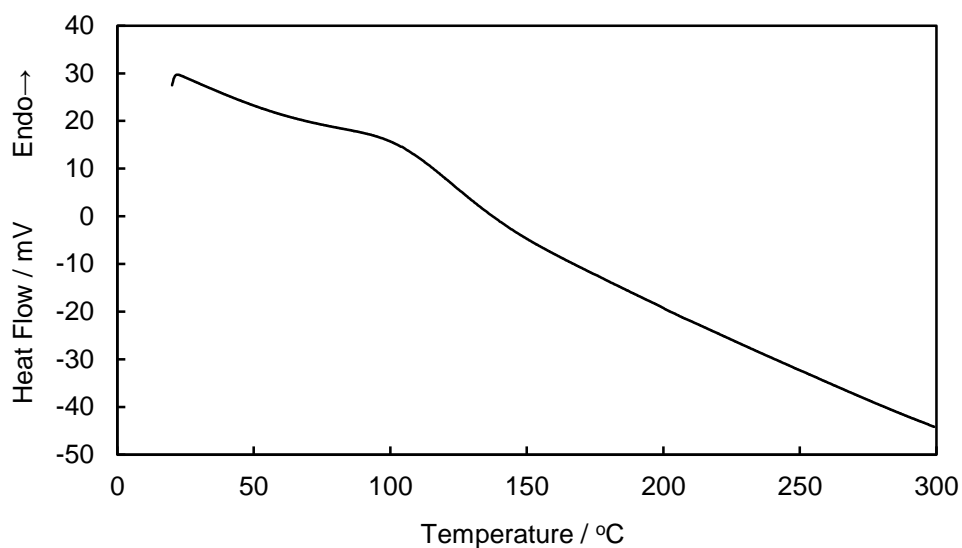
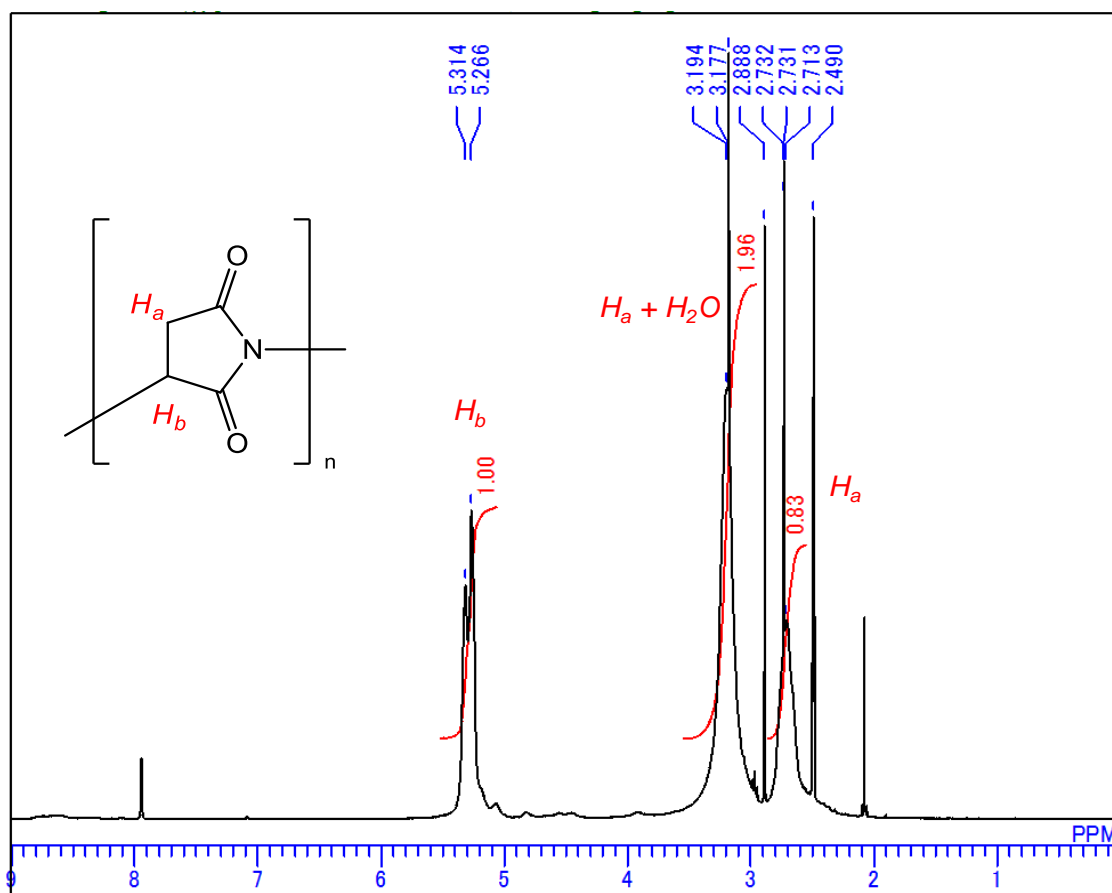


図 4-10. PSI-2 の DSC チャート

図 4-11. PSI-2 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

・ Entry 3 (PSI-3)

L-アスパラギン酸 150 g、85%リン酸水溶液 13 g、メシチレン 340 mL、テトラメチルスルホン 140 mL、蒸留水 200 mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を窒素気流下、 180°C で 36 時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。その後、残渣をろ別し 200°C で 48 時間加熱し、残留溶媒の除去と固相重合を行った。反応残渣を 1200mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 1200mL のアセトンを加えて析出した固体をろ別し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。さらにメタノールで洗浄した後、残渣を減圧乾燥して PSI-3 を得た (収率 : 58%)。

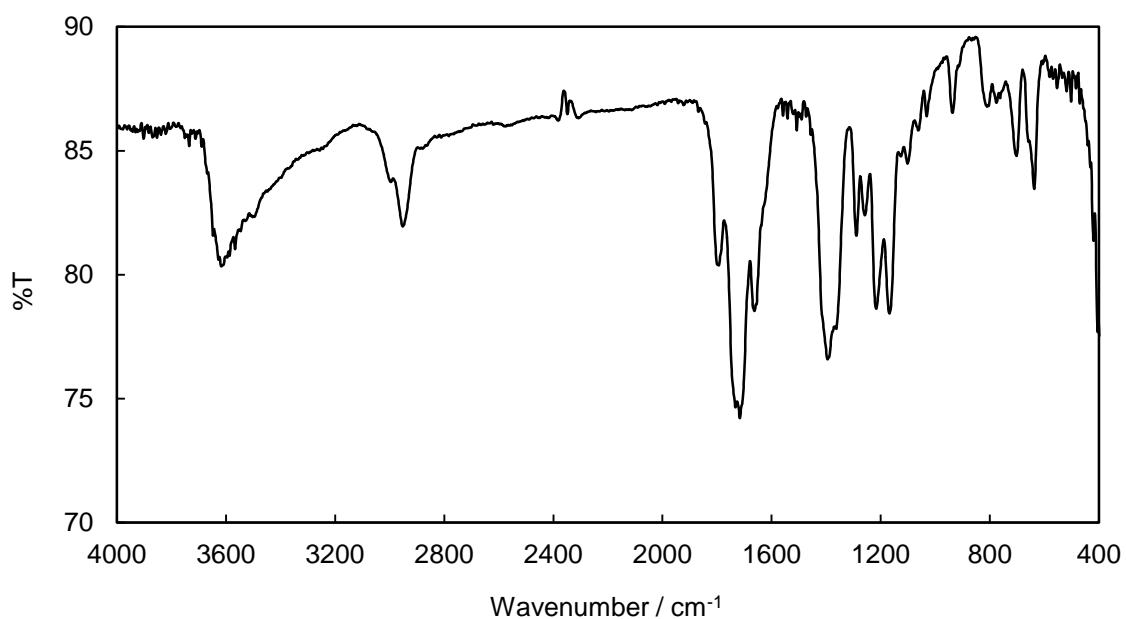


図 4-12. PSI-3 の FT-IR スペクトル

IR(KBr) : 1716 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1289 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}$)

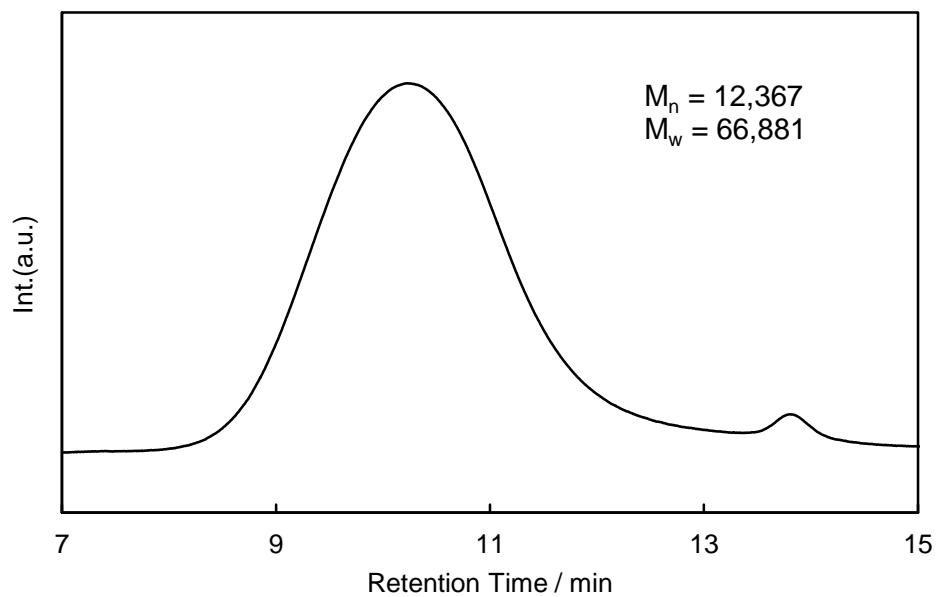


図 4-12. PSI-3 の GPC スペクトル

表 4-3. PSI-3 の比旋光度

| 測定波長 / nm | サンプル | 旋光度 / deg | ブランク旋光度 / deg | 旋光度 (溶媒分除去) / deg | サンプル濃度 / g·dL ⁻¹ | 比旋光度 (溶媒分除去) / 10 ⁻¹ ·deg·cm ² ·g ⁻¹ |
|-----------|------|-----------|---------------|-------------------|-----------------------------|---|
| 365 | 1 | -0.053 | 0.016 | -0.069 | 1.277 | -5.403 |
| | 2 | -0.147 | | -0.163 | | -12.764 |
| | 3 | -0.120 | | -0.136 | | -10.649 |
| | Ave | | | | | |
| 405 | 1 | -0.059 | 0.010 | -0.069 | 1.277 | -5.403 |
| | 2 | -0.064 | | -0.074 | | -5.794 |
| | 3 | -0.069 | | -0.079 | | -6.186 |
| | Ave | | | | | |
| 436 | 1 | -0.046 | 0.007 | -0.053 | 1.277 | -4.150 |
| | 2 | -0.055 | | -0.062 | | -4.854 |
| | 3 | -0.050 | | -0.057 | | -4.463 |
| | Ave | | | | | |
| 546 | 1 | -0.015 | 0.003 | -0.018 | 1.277 | -1.410 |
| | 2 | -0.020 | | -0.023 | | -1.801 |
| | 3 | -0.022 | | -0.025 | | -1.957 |
| | Ave | | | | | |
| 589 | 1 | -0.017 | 0.002 | -0.019 | 1.277 | -1.488 |
| | 2 | -0.017 | | -0.019 | | -1.488 |
| | 3 | -0.014 | | -0.016 | | -1.253 |
| | Ave | | | | | |
| 633 | 1 | -0.009 | 0.002 | -0.011 | 1.277 | -0.862 |
| | 2 | -0.006 | | -0.008 | | -0.626 |
| | 3 | -0.006 | | -0.008 | | -0.626 |
| | Ave | | | | | |

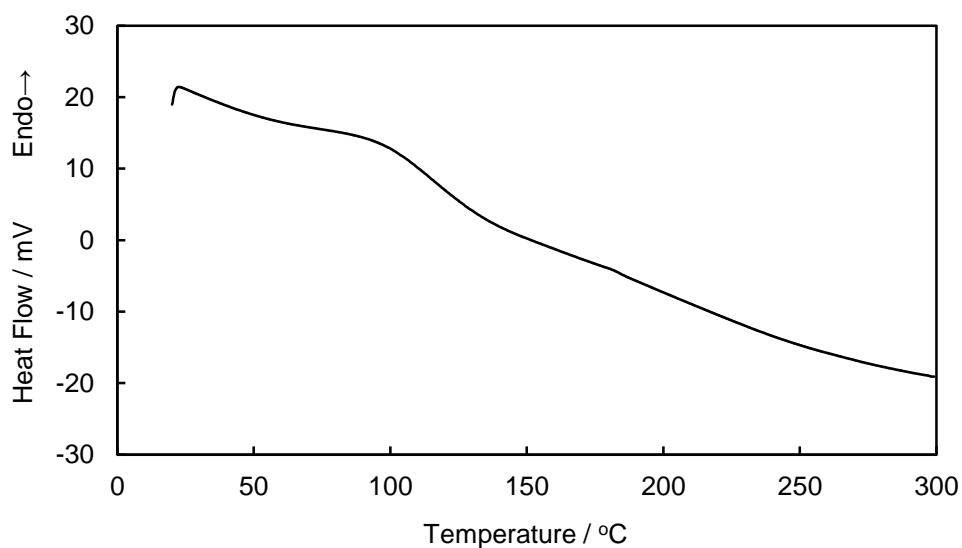
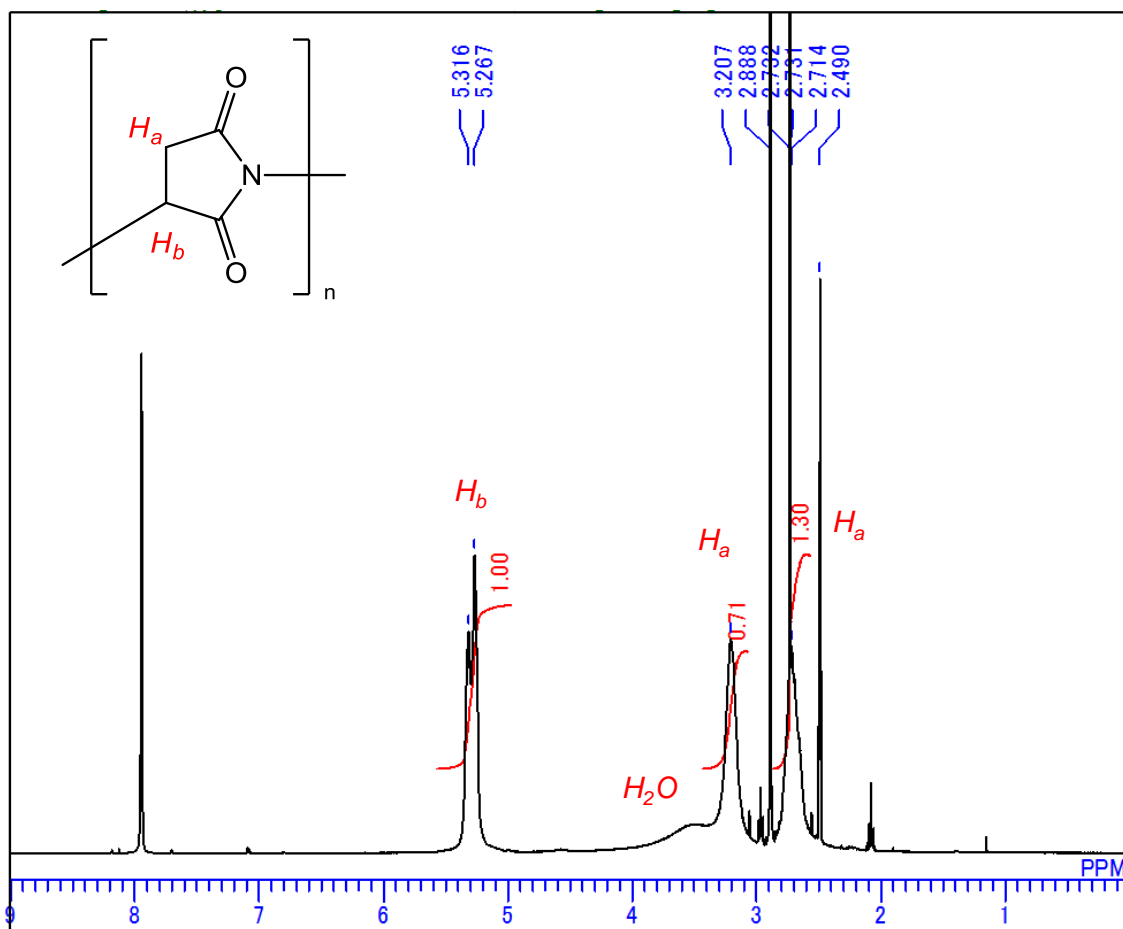


図 4-14. PSI-3 の DSC チャート

図 4-15. PSI-3 の ^1H -NMR スペクトル

・ Entry 4

L-アスパラギン酸 50g、85%リン酸水溶液 4.4g、メシチレン 112mL、テトラメチルスルホン 50mL、蒸留水 100mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を減圧下 (70mmHg)、140°C で 4.5 時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 600mL のアセトンを加えたが、固体は析出せず、PSI を得ることはできなかった。

・ Entry 5

L-アスパラギン酸 10g をシャーレに広げ、窒素雰囲気下、180°C で 72 時間加

熱した。得られた固体を 80mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 80mL のアセトンを加えたが、固体は析出せず、PSI を得ることはできなかった。

・ Entry 6

L-アスパラギン酸 10g をシャーレに広げ、窒素雰囲気化、200℃で 72 時間加熱した。得られた固体を 80mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 80mL のアセトンを加えたが、固体は析出せず、PSI を得ることはできなかった。

・ Entry 7

L-アスパラギン酸 50g、に第二塩化スズ・二水和物 0.86g、メシチレン 112mL、テトラメチルスルホン 50mL、蒸留水 100mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を窒素気流下、180℃で 10.5 時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 600mL のアセトンを加えたが、固体は析出せず、PSI を得ることはできなかった。

・ Entry 8

L-アスパラギン酸 25g、に塩化亜鉛 0.26g、メシチレン 56mL、テトラメチルスルホン 25mL、蒸留水 50mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を窒素気流下、180℃で 8 時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 600mL のアセトンを加えたが、固体は析出せず、PSI を得ることはできなかった。

・ Entry 9

L-アスパラギン酸 25g、に 3,4,5-トリフルオロフェニルボロン酸(TFPBA)

0.33g、メシチレン 56mL、テトラメチルスルホン 25mL、蒸留水 50mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を窒素気流下、180°Cで8時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 600mL のアセトンを加えたが、固体は析出せず、PSI を得ることはできなかった。

・ Entry 10 (PSI-4)

L-アスパラギン酸 50g、第二塩化スズ・二水和物 8.6g、メシチレン 112mL、テトラメチルスルホン 50mL、蒸留水 100mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を窒素気流下、180°Cで4.5時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 600mL のアセトンを加えて析出した固体をろ別し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。さらにメタノールで洗浄した後、残渣を減圧乾燥して PSI-4 を得た (収率 : 3%)。

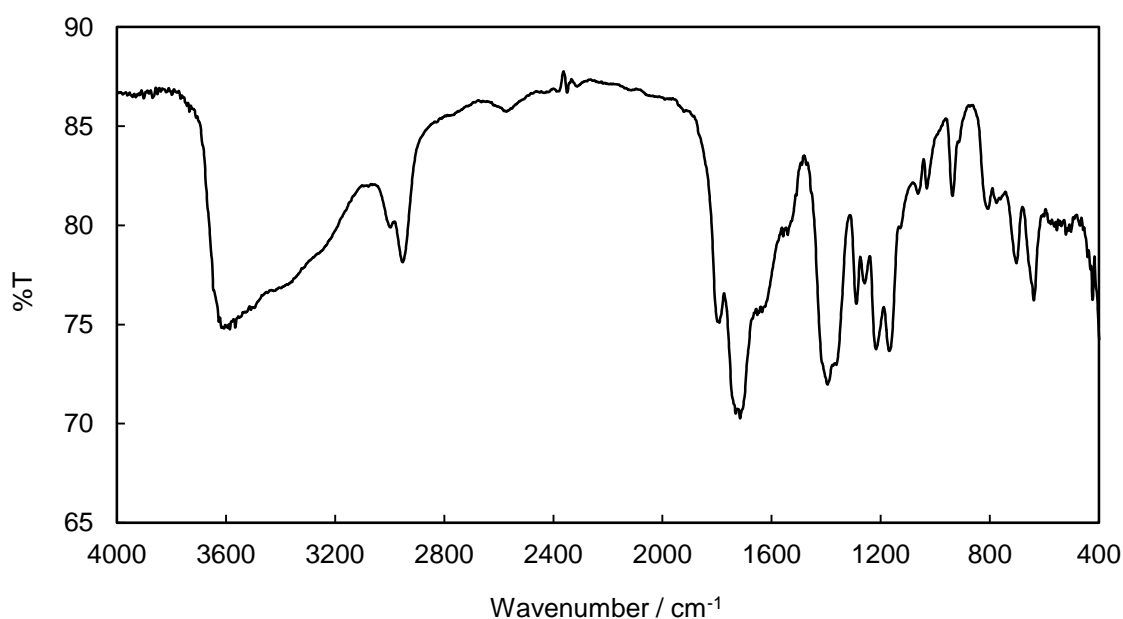


図 4-16. PSI-4 の FT-IR スペクトル

IR(KBr) : 1715 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1289 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$)

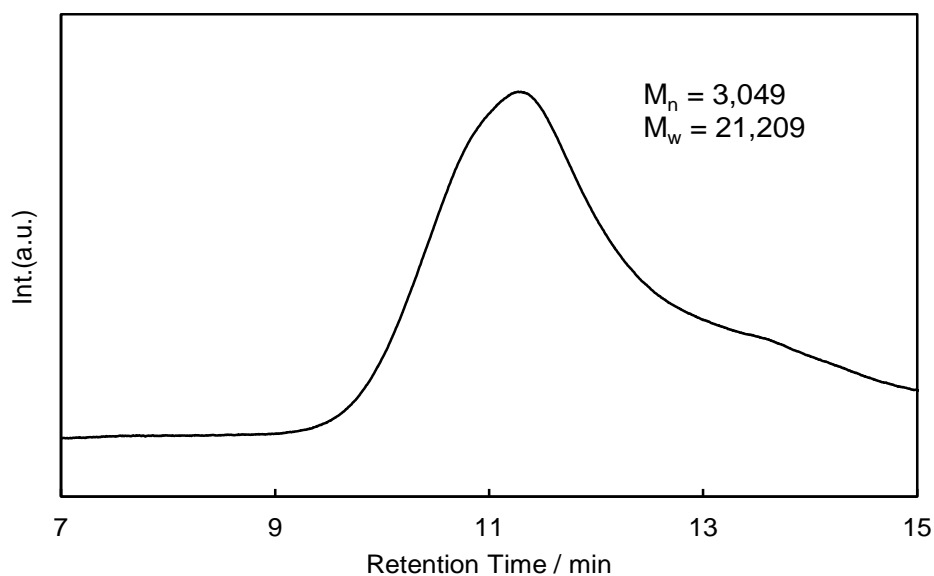


図 4-17. PSI-4 の GPC スペクトル

表 4-4. PSI-4 の比旋光度

| 測定波長 / nm | サンプル | 旋光度 / deg | ブランク旋光度 / deg | 旋光度 (溶媒分除去) / deg | サンプル濃度 / $\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ | 比旋光度 (溶媒分除去) / $10^{-1}\cdot\text{deg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ |
|-----------|------|-----------|---------------|-------------------|--|---|
| 365 | 1 | - | 0.016 | - | 1.228 | - |
| | 2 | - | | - | | - |
| | 3 | - | | - | | - |
| | Ave | / | | / | | / |
| 405 | 1 | -0.551 | 0.010 | -0.561 | 1.228 | -45.676 |
| | 2 | -0.559 | | -0.569 | | -46.327 |
| | 3 | -0.562 | | -0.572 | | -46.571 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 436 | 1 | -0.416 | 0.007 | -0.423 | 1.228 | -34.440 |
| | 2 | -0.415 | | -0.422 | | -34.359 |
| | 3 | -0.414 | | -0.421 | | -34.277 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 546 | 1 | -0.193 | 0.003 | -0.196 | 1.228 | -15.958 |
| | 2 | -0.193 | | -0.196 | | -15.958 |
| | 3 | -0.194 | | -0.197 | | -16.039 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 589 | 1 | -0.155 | 0.002 | -0.157 | 1.228 | -12.782 |
| | 2 | -0.155 | | -0.157 | | -12.782 |
| | 3 | -0.154 | | -0.156 | | -12.701 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 633 | 1 | -0.126 | 0.002 | -0.128 | 1.228 | -10.422 |
| | 2 | -0.126 | | -0.128 | | -10.422 |
| | 3 | -0.126 | | -0.128 | | -10.399 |
| | Ave | / | | / | | / |

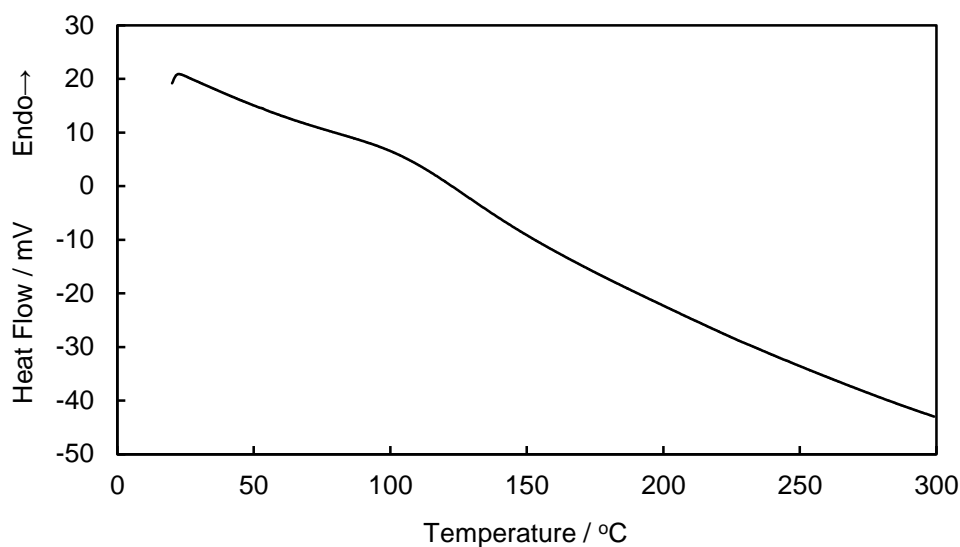


図 4-18. PSI-4 の DSC チャート

365nm における旋光度は測定不可であった。

・ Entry 11 (PSI-5)

L-アスパラギン酸 50g、第二塩化スズ・二水和物 8.6g、メシチレン 112mL、テトラメチルスルホン 50mL、蒸留水 100mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を窒素気流下、180°C で 4 時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。その後、85%リン酸水溶液 8.8g を混合物に加え、さらに反応を 4 時間継続した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 600mL のアセトンを加えて析出した固体をろ別し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。さらにメタノールで洗浄した後、残渣を減圧乾燥して PSI-5 を得た (収率 : 49%)。

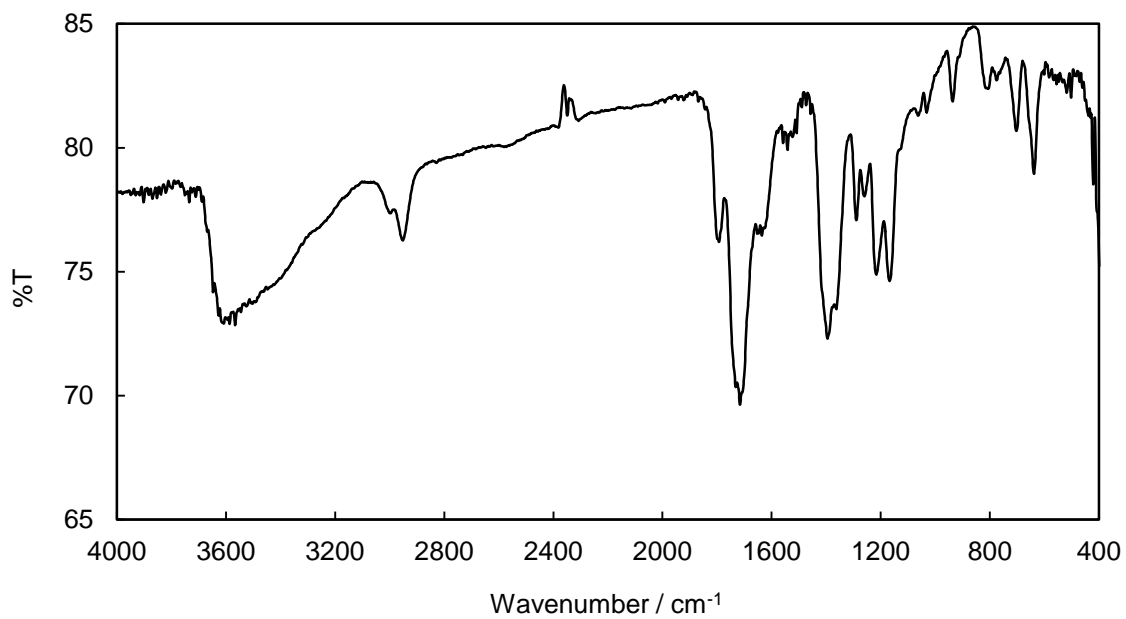


図 4-19. PSI-5 の FT-IR スペクトル

IR(KBr) : 1716 cm⁻¹ (νC=O), 1289 cm⁻¹ (νC-N)

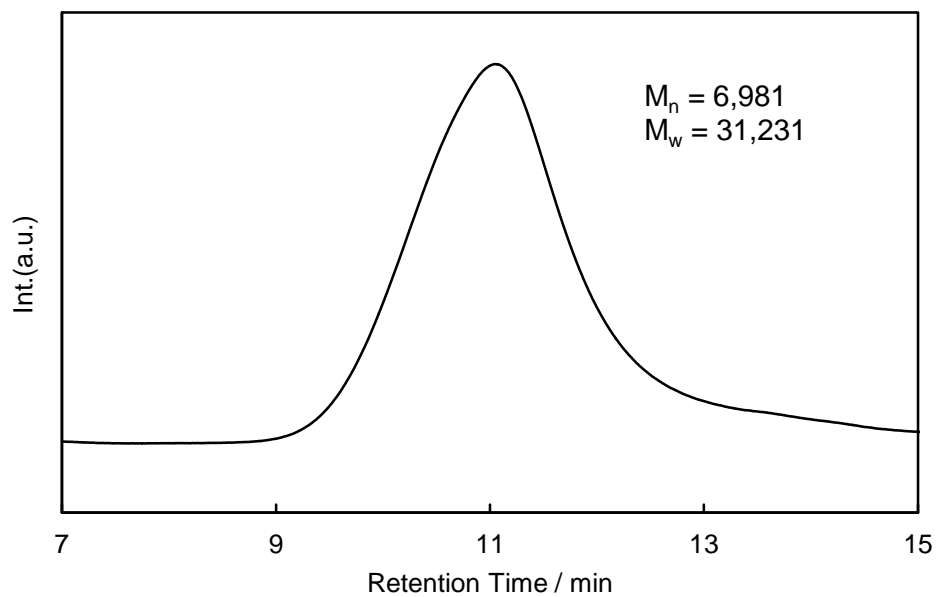


図 4-20. PSI-5 の GPC スペクトル

表 4-5. PSI-5 の比旋光度

| 測定波長 / nm | サンプル | 旋光度 / deg | ブランク旋光度 / deg | 旋光度 (溶媒分除去) / deg | サンプル濃度 / g·dL ⁻¹ | 比旋光度 (溶媒分除去) / 10 ⁻¹ ·deg·cm ² ·g ⁻¹ |
|-----------|------|-----------|---------------|-------------------|-----------------------------|---|
| 365 | 1 | -0.472 | 0.016 | -0.488 | 1.376 | -35.453 |
| | 2 | -0.460 | | -0.476 | | -34.582 |
| | 3 | -0.459 | | -0.475 | | -34.509 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 405 | 1 | -0.285 | 0.010 | -0.295 | 1.376 | -21.432 |
| | 2 | -0.288 | | -0.298 | | -21.650 |
| | 3 | -0.289 | | -0.299 | | -21.723 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 436 | 1 | -0.214 | 0.007 | -0.221 | 1.376 | -16.056 |
| | 2 | -0.214 | | -0.221 | | -16.056 |
| | 3 | -0.215 | | -0.222 | | -16.128 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 546 | 1 | -0.095 | 0.003 | -0.098 | 1.376 | -7.119 |
| | 2 | -0.095 | | -0.098 | | -7.119 |
| | 3 | -0.095 | | -0.098 | | -7.119 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 589 | 1 | -0.075 | 0.002 | -0.077 | 1.376 | -5.594 |
| | 2 | -0.075 | | -0.077 | | -5.594 |
| | 3 | -0.075 | | -0.077 | | -5.594 |
| | Ave | / | | / | | / |
| 633 | 1 | -0.061 | 0.002 | -0.063 | 1.376 | -4.577 |
| | 2 | -0.061 | | -0.063 | | -4.577 |
| | 3 | -0.061 | | -0.063 | | -4.577 |
| | Ave | / | | / | | / |

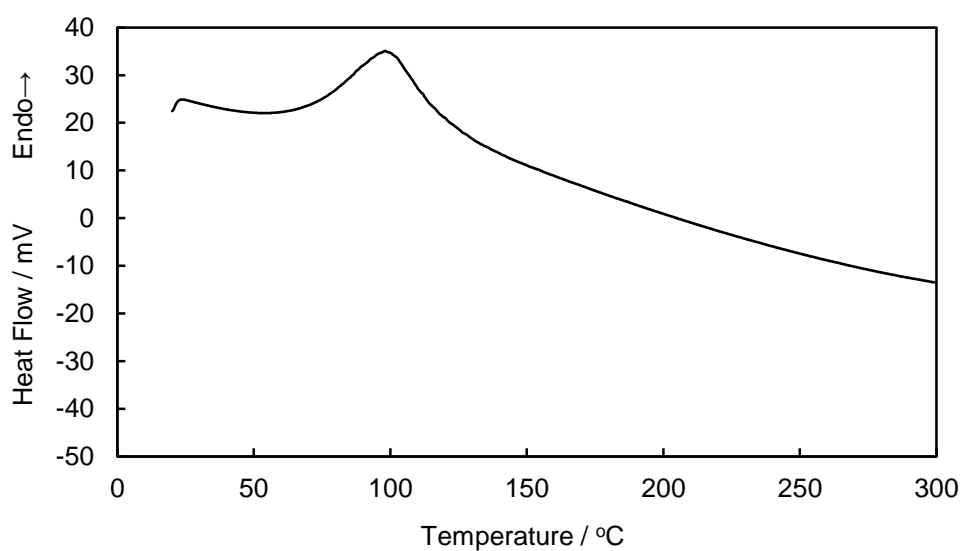


図 4-21. PSI-5 の DSC チャート

・ Entry 12

L-アスパラギン酸 50g、クレアチニン 4.2g、メシチレン 112mL、テトラメチルスルホン 50mL、蒸留水 100mL を、メカニカルスターラーと還流管付きディーンスタークトラップが備え付けられた丸底フラスコに装入した。混合物を窒素気流下、180°Cで 4.5 時間、加熱攪拌して生成する水を除去した。反応残渣を 400mL の DMF に溶解し、不溶物を濾過して取り除いた。ろ液に 600mL のアセトンを加えたが、固体は析出せず、PSI を得ることはできなかった。

・ Entry 13

L-アスパラギン酸 10g、ジイソプロピルカルボジイミド(DIPC) 45g、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBT) 48g、DMF 50mL をセパラブルフラスコに装入し、室温で窒素気流下、48 時間攪拌した。反応残渣に 100mL のアセトンを加えたが、固体は析出せず、PSI を得ることはできなかった。

[配向 PSI サンプル作製]

PSI 1g を DMF 10mL に溶解した後、テフロンシャーレにキャストして窒素気流下、常温で 24 時間放置してキャストフィルムを得た。所定の温度に設定した加熱延伸ローラーを備えたロール圧延機を用いて、得られたキャストフィルムを所定の延伸倍率に圧延延伸し配向処理を行った (図 4-22)。

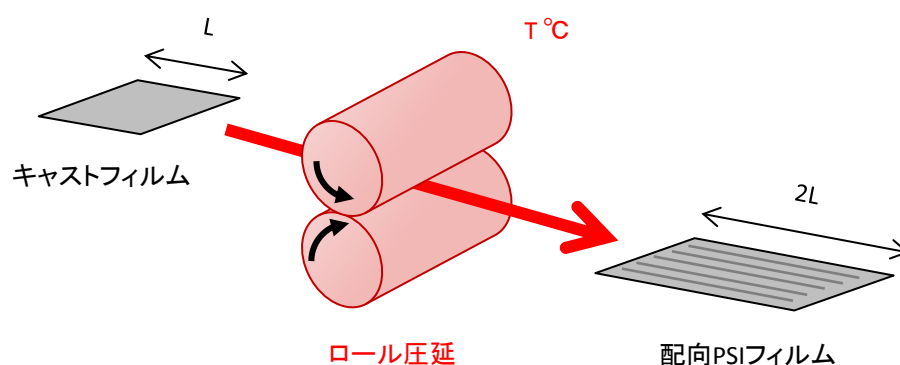


図 4-22. ロール圧延

[ずり圧電定数(d_{14})及び弾性率(C)測定]

配向 PSI フィルムのずり圧電定数(d_{14})及び弾性率(C)の測定は、第3章と同様に我々の開発した高分子フィルムずり圧電測定システムを用いて行った。

4.3 スクシンイミド環の双極子モーメント計算

これまで述べたように、高分子の圧電性は分子構造中の官能基の双極子モーメントに由来する。PSI のずり圧電性に関する予備検討として計算化学的手法により、スクシンイミド環や他のずり圧電性高分子の双極子モーメントの計算を行った。ずり圧電性高分子において比較的高い圧電性を有するものはポリ乳酸やポリペプチドであるが、ポリ乳酸の圧電性はエステル結合に、ポリペプチドはペプチド（アミド）結合に由来する。図4-23に示したように、エステル

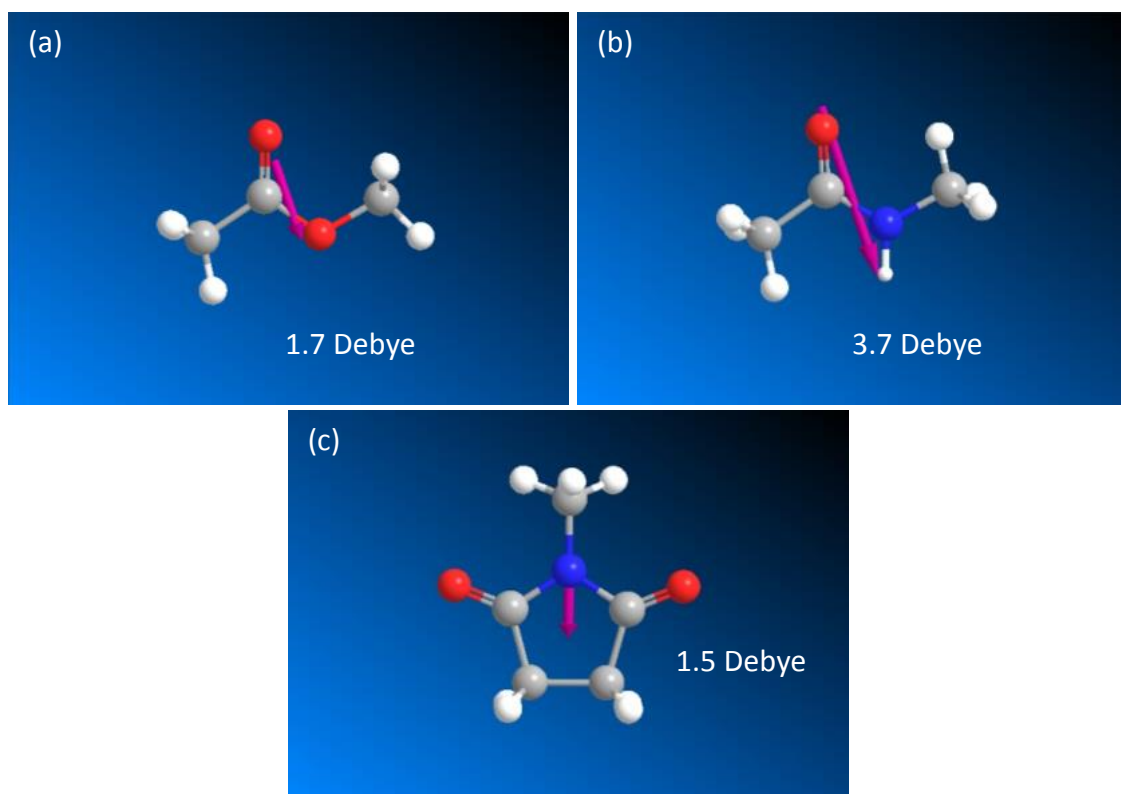


図4-23. 官能基の双極子モーメント、(a)エステル結合、(b)ペプチド結合、(c)スクシンイミド環

結合、ペプチド結合、スクシンイミド環の双極子モーメントの計算結果はそれぞれ 1.7Debye、3.7Debye、1.5Debye であった。

このように双極子モーメントだけで比較すると、エステル結合やペプチド結合よりもスクシンイミド環の値は小さく、高いずり圧電性を発現するには不利であると言える。しかし、実際のずり圧電性は双極子モーメントの大きさだけでなく、単位体積当たりの双極子モーメント密度や、ずり変形に対する双極子

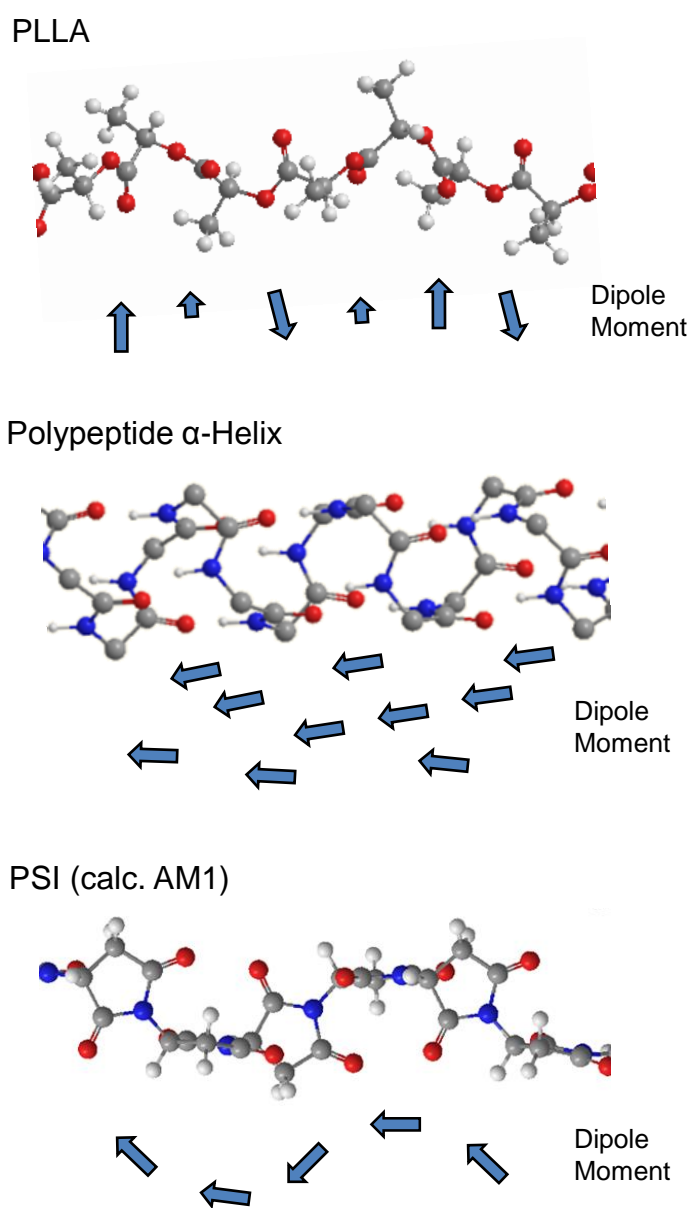


図 4-24. 各高分子の立体構造と双極子モーメントの配置

モーメントの幾何的な応答も非常に重要であると考えられる。図 4-24 に示したように、ポリ乳酸ではエステル双極子モーメントが高分子鎖軸に対して垂直に近い方向に配置されており、ポリペプチドの α -ヘリックスではペプチド結合の双極子モーメントは主鎖軸の平行に近い方向に配置されている。ここで、L 体で構成される PSI の構造を半経験的分子軌道法 AM1 にて計算したところ、スクシンイミド環の双極子モーメントは主鎖軸に対して 45° に近い方向を向いて配置される結果となった。これら 3 種類の構造は 1 本の高分子鎖中の双極子モーメントを足し合わせると結果的には高分子鎖の主軸方向のモーメントとなるが、ずり変形に対して個々のモーメントが変位、回転し、その結果、結晶ドメインのモーメントの総和がどのような分極を生じさせるかが重要である。

高分子鎖の構造計算は難易度が高く、またこの PSI の計算結果は結晶状態における周囲の分子鎖による拘束などが考慮されていないため、どこまで信頼性がある結果かは断言できないが、仮にこのような立体構造を取る光学活性圧電高分子がずり変形に対してどのように応答し、どの程度の圧電性を示すかは大変興味深い。

4.4 光学活性ポリスクシンイミドの重合

4.4.1 重合時のラセミ化について

光学活性な PSI を得られる可能性のある合成法の一つとして L-アスパラギン酸もしくは D-アスパラギン酸の二段階脱水縮合反応が挙げられる。これまで無触媒・無溶媒での反応や、リン酸を触媒とし、テトラリン等を溶媒とした反応などが報告されている。また富田らはリン酸を触媒とし、メシチレンとテトラメチルスルホンの混合溶媒を用いて脱水縮合を行うことで、高分子量の PSI が重合できることを報告している[4-9, 4-14]。しかし一方で、PSI は重合中に、L 体が D 体に、D 体が L 体となるラセミ化（異性化）が進行し、光学活性が低下することも報告されている[4-6, 4-14]。PSI の場合、通常のアミノ酸のように高分子鎖がアミド化により伸長する際に、活性カルボキシル基末端が中間体としてオキサゾリン骨格を経由してラセミ化[4-19]するだけでなく、イミド化により形成した鎖中のスクシンイミド環においてもラセミ化が進行[4-20, 4-21]するた

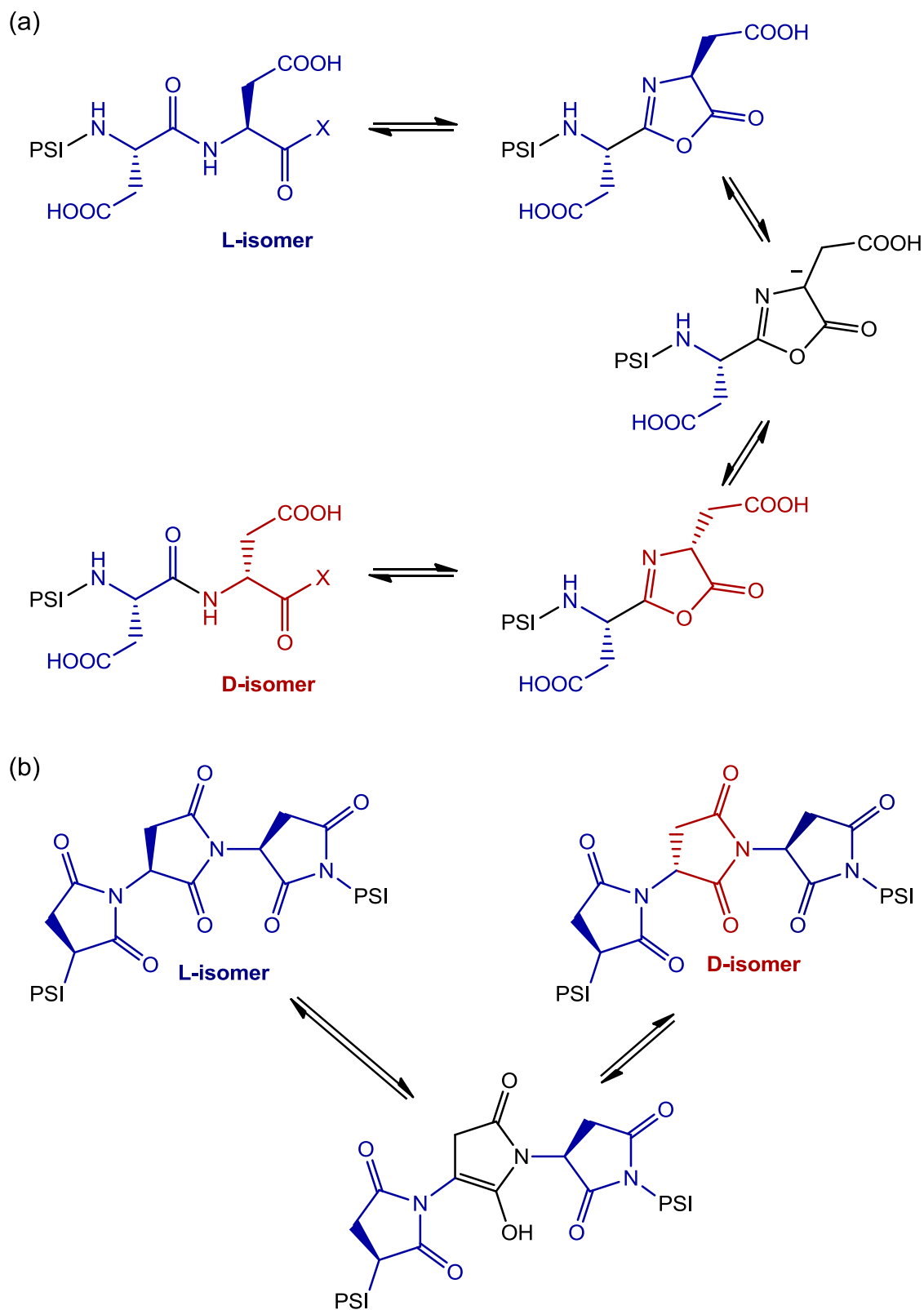


図 4-25 PSI のラセミ化反応 (a)末端アミノ酸残基のラセミ化、(b)鎖中スクシンイミド環のラセミ化

め、非常にラセミ化が起こりやすいと言える (図 4-25)。このようなラセミ化は図 4-25 ルート(a), (b)はどちらも α 炭素のプロトンが一旦乖離して平面構造を取り、この後、プロトンは平面のどちらからも再結合する可能性があるために生じる。スクシンイミド環のラセミ化 (ルート(b)) は生体タンパク質中のアスパラギン酸が特にラセミ化しやすい主原因ともなっている。

これまで述べてきたように結晶性を有する光学活性高分子において、僅かな光学純度の低下は、結晶性を大きく低下させることになり、結晶性の低下は必ずり圧電性の低下に繋がる。

4.4.2 重合結果及び考察

重合条件と分子量、比旋光度の測定結果を表 4-6、表 4-7 にまとめた。今回単離できた PSI は PSI-1 から PSI-5 までの 5 サンプルであり、これらは反応条件によって分子量や比旋光度に差がみられた。

Entry 1 は古典的な条件であり、リン酸触媒下、無溶媒の固相重合を行った。PSI-1 は収率 23%で単離され、本検討で得られた PSI 中では中程度の分子量 ($M_w=42,000$)であった。また DMF 溶媒中での 589nm における比旋光度は-1.2であった。構造の異なる高分子と直接比べることはできないが、ポリ-L-乳酸の比旋光度は-156[4-22, 4-23]であり、今回の値は一般的な高光学純度な光学活性高分子の示す比旋光度に比べ非常に低いと言える。しかし絶対値は 0 では無いため、PSI-1 は光学活性を有すると言うことができる。図 4-5 に示した PSI-1 の GPC クロマトグラムにおいては保持時間 11 分近くに PSI のメインピークが一つと、14 分近くに小さなピークが一つ見られる。この小さなピークは図 4-26 に示すアスパラギン酸環状二量体成分である可能性がある。このような 6 員環の環状二量体は構造が安定であるため、 α -アミノ酸や α -ヒドロキシカルボン酸を用いた反応中でしばしば生成する。

Entry 2 は富田らの検討を参考に、脱水溶媒としてメシチレンとテトラメチレンスルホンを用いた。本条件では溶媒を用いているものの、原料であるアスパラギン酸や生成物である PSI はこれらの溶媒に溶解しないため、溶媒中で固体のまま不均一に反応が進行する。一般的な無置換のアミノ酸は良溶媒がほとん

表 4-6 反応条件及び単離収率 (MES : メシチレン、TMS : テトラメチレンスルホン)

| Entry | Catalyst or Condensation Reagent (Equiv.) | Reaction Condition | Isolated Yield / % | Polymer Code |
|-------|--|---|--------------------|--------------|
| 1 | H ₃ PO ₄ (0.5) | Solid State, 180 °C, 3.5hr | 23 | PSI-1 |
| 2 | H ₃ PO ₄ (0.1) | MES/TMS, 180 °C, 4.5hr | 43 | PSI-2 |
| 3 | H ₃ PO ₄ (0.1) | i) MES/TMS, 180 °C, 36hr ii) Solid State, 200 °C, 48hr | 58 | PSI-3 |
| 4 | H ₃ PO ₄ (0.1) | MES/TMS, 140 °C, 4.5hr | 0 | - |
| 5 | - | Solid State, 180 °C, 72hr | 0 | - |
| 6 | - | Solid State, 200 °C, 72hr | 0 | - |
| 7 | SnCl ₂ (0.01) | MES/TMS, 180 °C, 10.5hr | 0 | - |
| 8 | ZnCl ₂ (0.01) | MES/TMS, 180 °C, 8hr | 0 | - |
| 9 | TFPBA (0.01) | MES/TMS, 180 °C, 8hr | 0 | - |
| 10 | SnCl ₂ (0.1) | MES/TMS, 180 °C, 4.5hr | 3 | PSI-4 |
| 11 | i) SnCl ₂ (0.1) ii) H ₃ PO ₄ (0.2) | i) MES/TMS, 180 °C, 4hr ii) MES/TMS, 180 °C, 4hr | 49 | PSI-5 |
| 12 | Creatinine (0.1) | MES/TMS, 180 °C, 4.5hr | 0 | - |
| 13 | DIPC(4)/HOBt(4) | DMF, r.t., 48hr | 0 | - |

表 4-7. 得られた PSI の分子量及び比旋光度

| Polymer Code | M _n / 10 ³ | M _w / 10 ³ | M _w / M _n | [α] |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------|
| PSI-1 | 7 | 42 | 6.0 | -1.2 |
| PSI-2 | 4 | 55 | 13.8 | -6.9 |
| PSI-3 | 12 | 67 | 5.6 | -1.4 |
| PSI-4 | 3 | 21 | 7.0 | -12.8 |
| PSI-5 | 7 | 31 | 4.4 | -5.6 |

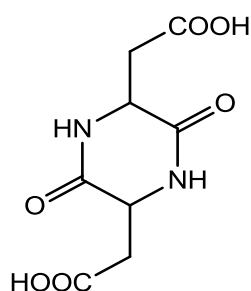


図 4-26 アスパラギン酸環状二量体

ど存在しない上、脱水縮合反応においては水を系外に留出させるために水と分離する非極性溶媒を使用する。アスパラギン酸はカルボキシル基を二つ有するためアミノ酸の中でも極性が高く、このような非極性溶媒に溶解することは無い。メシチレンとテトラメチレンスルホンの組み合わせは、非極性溶媒であるメシチレンに、水と混合する非プロトン性極性溶媒であるテトラメチルスルホンを共沸溶媒として加えることで、不均一でも水の除去効率が良く、反応効率が向上すると考えられる。

Entry 2 においては反応が進行するにしたがって白色スラリー状から黄色の塊状へと変化した。単離収率は 43%で、分子量は $M_w=55,000$ であった。また、589nm における比旋光度は-6.9 と光学活性を示し、PSI-1 に比べると 6 倍弱の値を示した。**Entry 1** に比べて分子量が高いにも関わらず、比旋光度の絶対値が低下しなかったのは、触媒量を抑えたことや、溶媒を使用したことが関連している可能性がある。

Entry 3 では分子量の向上を目的として、メシチレン、テトラメチレンスルホンをを用いた脱水縮合を長時間行った後、さらに固相重合を組み合わせた。この結果、今回得られたサンプル中では最も高い分子量を示したが、一方で比旋光度は-1.4 と低い値となった。反応途中の分子量変化を図 4-27 に示した。

メシチレン、テトラメチレンスルホンをを用いての反応を 36 時間行い、その後固相反応を 48 時間行ったが、分子量は溶媒存在下の反応初期で頭打ちとなった。むしろ固相反応含め、反応時間が延びるに従って分子量は少しずつ低下していった。これは不均一場での反応によりある程度分子量が増加すると、高分子の

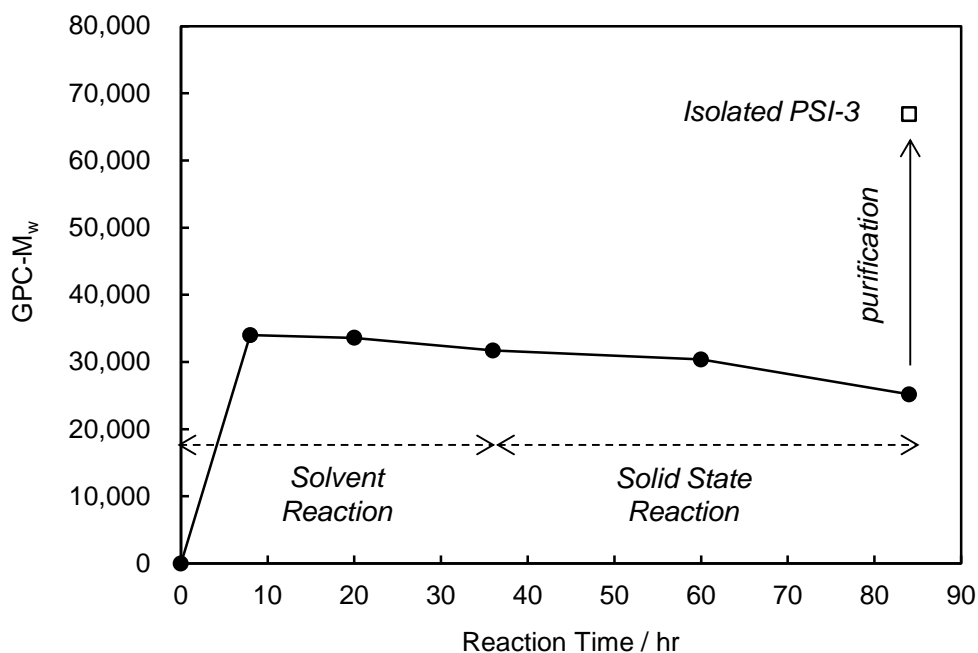


図 4-27. PSI-3 重合中の分子量変化

末端同士の接触確率が大きく低下し、それ以上反応が進行しないためと考えることができる。このため反応時間の増加は分子量向上に寄与しなかったと思われる。またそれだけでなく、分子量が伸びない間にも鎖中のスクシンイミド環のラセミ化は生じている可能性があり、光学純度に対しても悪影響を与えている可能性がある。

また反応中の分子量は反応残渣を取り出して DMF に溶解して測定しているが、単離した PSI-3 は DMF/アセトンでの精製操作を行っている。これにより単離した PSI-3 の M_w は 2 倍以上に増加した。つまり精製操作によって低分子量成分が効率的に除去でき、平均値が上昇していると思われる。これは、分子量がかなり低い成分は体積当たりの末端カルボキシル基やアミノ基といった極基の量が多く、凝集力が高いことで DMF に溶解せず不溶物として別されている、また分子量がある程度低い成分は DMF 溶解、アセトン再沈殿時に DMF 側に溶解して取り除かれていると考えることができる。

ラセミ化は温和な条件の方が起こり難く、一般的に反応温度は低い方が抑制

される。このため Entry 4 では反応温度を 180°C から 140°C に下げ、さらに脱水効率を上げるために減圧下で反応を行った。しかし精製操作で固体の析出は見られず、反応はほとんど進行していないことが示唆された。

Entry 5, 6 では無触媒で固相反応を行うことでラセミ化の抑制を試みたが、Entry 4 と同様に反応の十分な進行は確認できなかった。

ポリエステル重合では塩化スズ (II) 等が脱水縮合触媒として用いられる場合がある。ポリ乳酸においては塩化スズ (II) で L もしくは D-乳酸を脱水縮合すると、ラセミ化がほとんど生じていない高光学純度なポリ乳酸が重合できることが報告されている[4-24, 4-25]。このためこのような金属触媒を PSI の重合に適用した。Entry 7 ではアスパラギン酸に対して塩化スズ (II) を 0.01 等量添加して反応を行ったが PSI を単離することはできなかった。Entry 8 ではアミド化触媒としての報告例がある塩化亜鉛[4-26]を使用した。PSI を単離することはできなかった。Entry 9 では非金属系のアミド化触媒としての報告例がある 3,4,5-トリフルオロフェニルボロン酸 (図 4-28) [4-27]を使用した。こちらでも PSI を単離することができなかった。

Entry 10 では Entry 7 のさらに十倍の塩化スズ (II) を添加して反応を行った。その結果、僅かな PSI を単離することができた。得られた PSI-4 は比旋光度が -12.8 と今回得られた PSI においては最も高い値を示したが、 $M_w=21,000$ と最も低い値であった。これはリン酸触媒に比べて単に塩化スズ (II) の反応速度が遅く分子量が上がらないためにラセミ化もあまり起きていないだけなのか、塩化スズ (II) を用いた方がラセミ化が抑制されるのか、を判断することは難しい。まず塩化スズ (II) で反応を行った後、さらリン酸を加えて反応を続けた

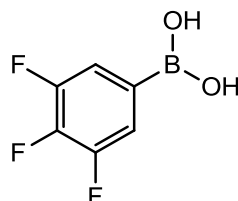


図 4-28. 3,4,5-トリフルオロフェニルボロン酸

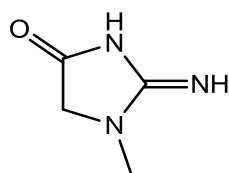


図 4-29. クレアチニン

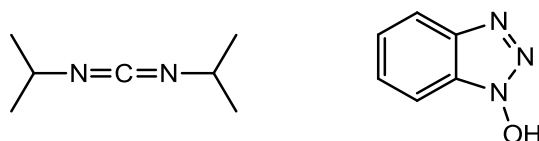


図 4-30. ジイソプロピルカルボジイミド (左)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール (右)

Entry 11 では $M_w=31,000$ 、比旋光度 -5.6 の PSI-5 が得られた。リン酸は塩化スズ (II) の不活性化で消費される可能性があるため、塩化スズ (II) に対して 2 倍量を添加したが、リン酸を単独で使用した場合よりも低い分子量に留まった。

Entry 12 では塩基触媒であるクレアチニンを使用した。クレアチニン (図 4-29) もポリ乳酸の脱水縮合触媒としての報告例[4-28]があり、高い光学純度が維持される。しかしこの系ではアスパラギン酸に対してクレアチニンを 0.1 等量加えても PSI を単離することはできず、重合はほとんど進行しなかったと考えられる。

Entry 13 では、触媒反応では無く犠牲試薬である縮合剤、ジイソプロピルカルボジイミドと、ラセミ化を抑制するために 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを用いて DMF 中で反応を行った (図 4-30) [4-29]。しかしこちらの系でも十分な反応の進行を確認することはできなかった。

4.4.3 FT-IR 測定結果

得られた PSI-1 から PSI-5 について FT-IR を測定したところ、全て同一形状のスペクトルが得られた (図 4-4, 4-8, 4-12, 4-16, 4-19)。イミド環の C=O 伸縮振動や C-N 伸縮振動などが確認され、また、このスペクトルは過去の報告例[4-30,

4-31]とも一致していることから、PSI が生成していると判断した。

4.4.4 比旋光度測定結果

既に述べたように得られた PSI は全て比旋光度の絶対値が 0 では無く、光学活性 PSI を得ることができたと言える。しかし現時点では光学純度 100%の PSI の比旋光度が決定できていないため、本検討で得られた PSI の光学純度を決定することができていない。しかし、PSI-1 から PSI-5 の比旋光度の絶対値の最大値と最小値は 10 倍近く開きがあり、一番高い PSI-4 とその次に高い PSI-2 でも 2 倍近くの差がある。一般的に比旋光度は鏡像体過剰率と比例する[4-32]。もし、ここで仮に PSI-4 の鏡像体過剰率が 100%e.e.であるとすると、PSI-2 は 54%e.e.、L 体純度 77%ということになる。このような光学純度の低さはポリ乳酸であれば完全に結晶性を失う、つまりずり圧電性を全く示さないレベルである。実際には PSI-4 が 100%e.e.であるとは考えにくく、PSI-2 の光学純度はさらに低いものと思われる。つまり今回得られた PSI は光学純度が低いと言わざるを得ない。先にも述べたように、このような光学純度の低下はずり圧電性に大きく悪影響を与えることになる。

4.4.5 DSC 測定結果及び加熱プレス結果

ずり圧電性高分子の圧電性は、原子配列の厳密に規定された結晶部で生じるため、結晶化度は最も重要な要素の一つである。通常高分子が結晶性を有する場合、DSC 測定において融点をピークとした吸熱ピークが見られる。一方、PSI は 300°C 付近から重量減少し、熱分解が生じることが報告されている[4-30]。PSI-1 から PSI-5 について 300°C までの DSC を測定した結果(図 4-6, 4-10, 4-14, 4-18, 4-21)、100°C 付近に吸熱ピークが見られた。水分を吸収しやすい高分子の場合、100°C 付近に水の蒸発ピークが観察されることがある。一方、仮にこの吸熱ピークが高分子結晶の融解ピークであるなら、100°C 以上に加熱すれば結晶が溶融し、フィルム化することができることになる。そこで得られた PSI-1 から PSI-5 の粉体について 150°C 及び 250°C で加熱プレスを行ったが、図

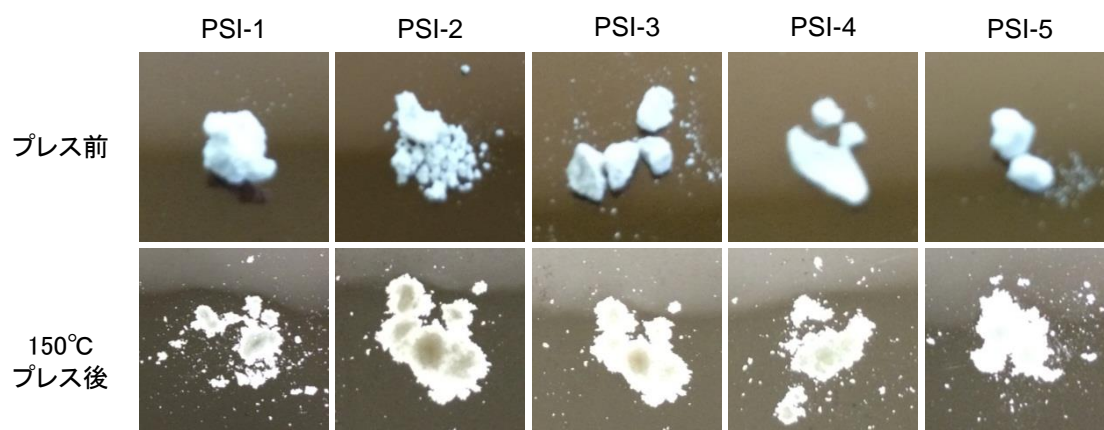


図 4-31. プレス前後の PSI サンプル外観

4-31 に示したようにフィルム化することはできなかった。部分的に透明性が出ている箇所があり、一見溶融しているようにも見えるが、後述するキャストフィルムとは異なり非常に脆く、自立性を持たなかった。このため圧縮により粉体同士が隙間なく押し固められただけであり、溶融して連続体を形成している訳ではないと思われる。このような結果から、100°C付近に見られた吸熱ピークは吸着水の蒸発によるものであり、PSI 結晶の融解ピークでは無いと考えられる。

以上の結果から、DSC 測定においてポリスクシンイミドのガラス転移点、結晶性の有無、またその融点についての情報を得ることはできなかった。更に詳細に検討するためには X 線回折等の測定が必要であると考えられる。

4.4.6 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果

PSI-1、PSI-2、PSI-3 について重 DMSO 中で $^1\text{H-NMR}$ の測定を行った。メインのピークはスクシンイミド環の 3 つのプロトンであり、5.3ppm 程度にメチンプロトンが、3ppm 前後にメチレンプロトンが 2 つ観測されている (図 4-32)。このメチンプロトンは不斉炭素上のプロトンであるため、L 体と、反応中にラセミ化した D 体のピークを分離して光学純度の指標に利用することができるか確認した。

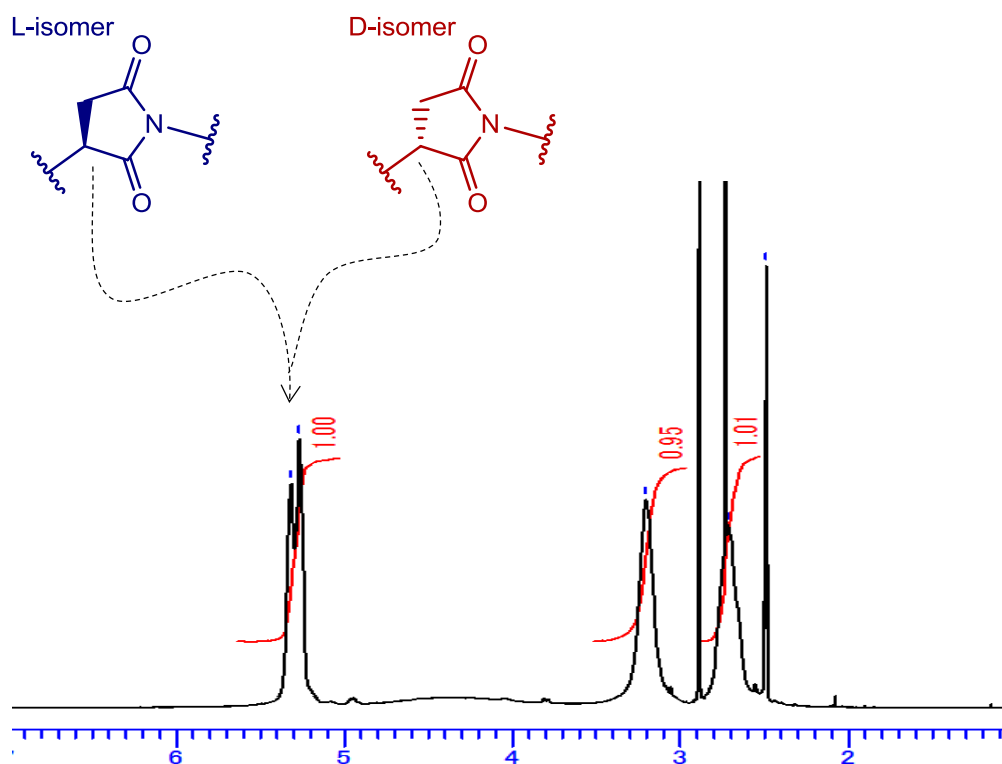


図 4-32 PSI 主鎖のメチンプロトンピークと異性体

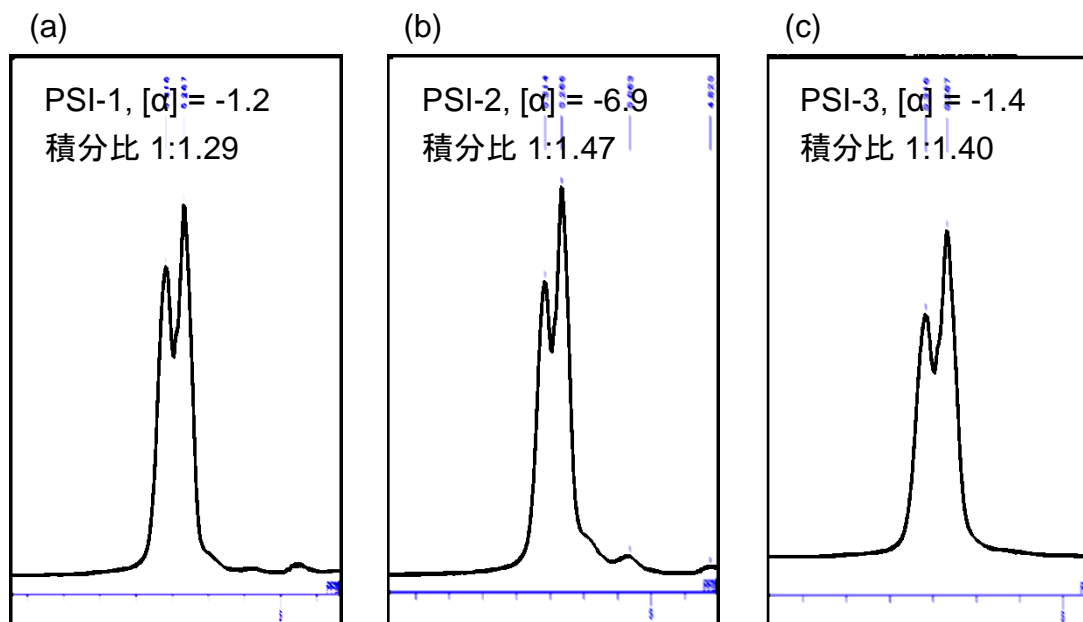


図 4-33 $^1\text{H-NMR}$ におけるメチンプロトンピーク (a)PSI-1、(b)PSI-2、(c)PSI-3

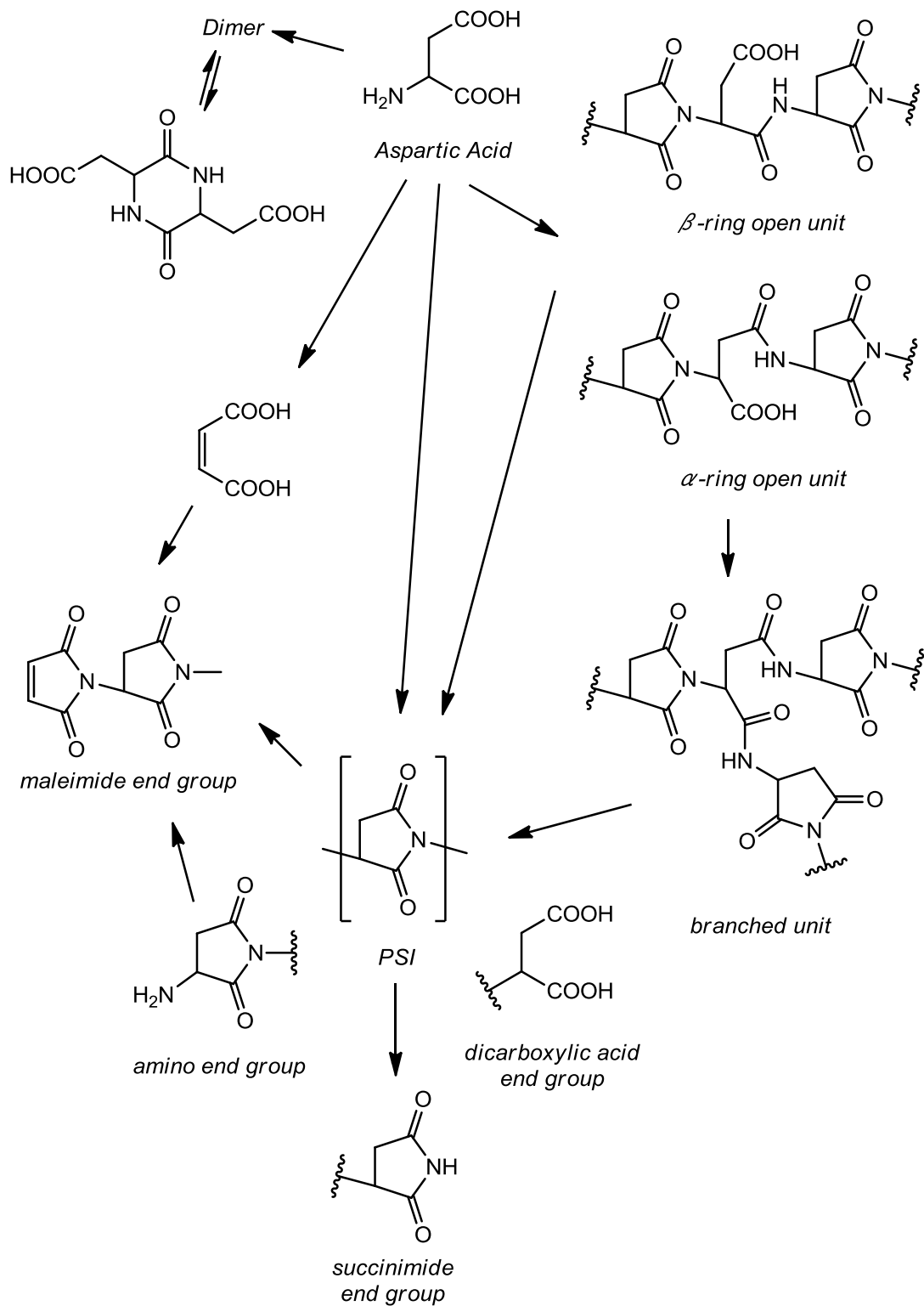


図 4-34. 富田らによる PSI 構造解析

図 4-33 に示したようにピークは拡大すると小さく分裂しており、L 体、D 体の差によるもののようにも見えるが、比旋光度と分裂したピーク間の積分値（ピーク面積）に相関はみられなかった。このため、このピークの分裂を光学純度の指標にするのは困難であると考えられる。

^1H 及び ^{13}C -NMR を用いた PSI の構造解析は富田らが詳細に行っており、反応中に生成する構造を特定している（図 4-34） [4-14]。

富田らの解析結果を基に、本検討で合成した PSI の詳細な構造の確認を試みた。留意すべき点は、PSI の重合の際は、アスパラギン酸はカルボキシル基を二つ有するため、ペプチドからイミド環への閉環前や、一旦形成されたイミド環が逆反応により開環した際にカルボキシル基とアミノ基が反応すると、分岐構造が導入されことである。このため、PSI は直鎖高分子となっていない場合がある。また分岐構造が生じる場合、N 末端に相当するアミノ末端や副反応により生じるマレイミド末端の数は変化しないが、C 末端に相当するジカルボキ

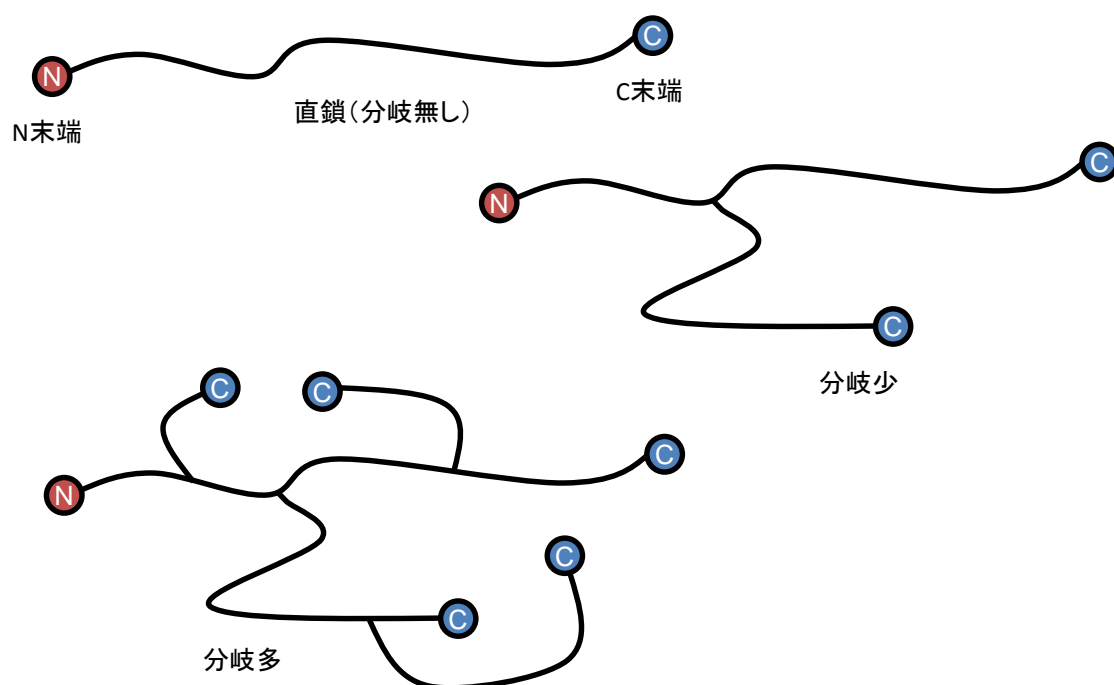


図 4-35. PSI の分岐構造と末端の模式図

シ末端やスクシンイミド末端は分岐の数だけ増加することになる (図 4-35)。ただしこれは N 末端と C 末端同士が反応して大環状化合物を形成していないことが前提である。

このような観点で $^1\text{H-NMR}$ スペクトル中の微量官能基の帰属を試みたが、本来 N 末端より多いはずの C 末端の数が少ない場合があったことや、確認できないピークがあるなど、 $^1\text{H-NMR}$ のみでは定量的な構造解析は困難であった。PSI-1、PSI-2、PSI-3 のスペクトルを比較したところ、開環もしくは分岐構造に由来する図 4-36 中の b の主鎖のメチンプロトンに対する比率に明らかな差が見られた (表 4-8)。また同様に、分岐の際に増加するジカルボキシ末端の積分値 d も同様の傾向を示した。

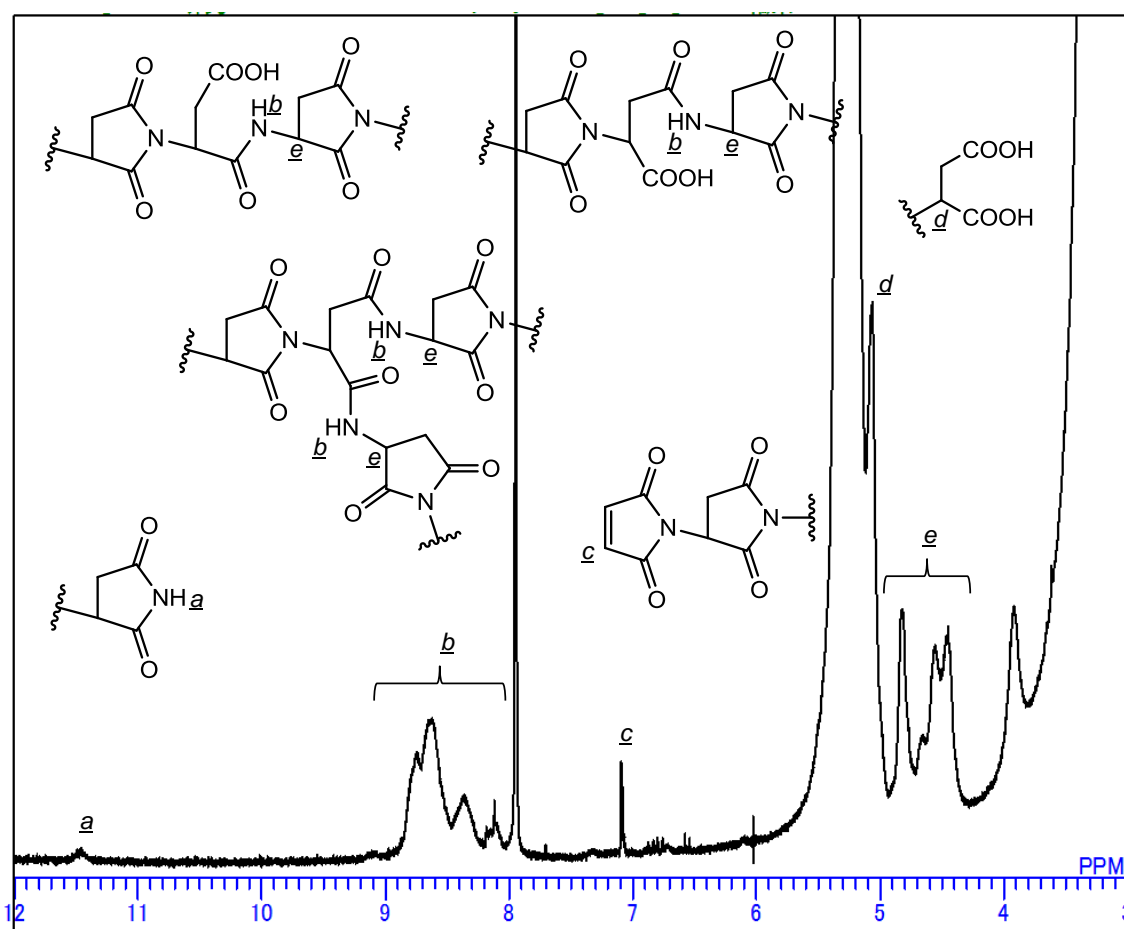


図 4-36. PSI-2 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル 微量構造帰属

表 4-8. 主鎖メチンプロトン積分値 1000 に対する b 積分値

| | b 積分値 | d 積分値 |
|-------|---------|---------|
| PSI-1 | 5.9 | 2.7 |
| PSI-2 | 40.9 | 13.5 |
| PSI-3 | 3.8 | 0.9 |

この値から、少なくとも PSI-2 はそれ以外に比べ、分岐構造及びそれに付随してジカルボキシ末端の存在割合が 10 倍前後であると推定される。仮に b 積分値が正しいとすれば、スクシンイミド環 49 に対して分岐もしくは開環構造が 1 つ存在することになる。 b は NH プロトンであるため重 DMSO 中で重水素に交換されている可能性があるため定量的な判断は難しいが、分岐もしくは開環構造は異性体同様に立体規則的に欠陥であり、結晶性を低下させる要因になる。

また、分岐構造は GPC の測定結果にも影響を与える。GPC ではサンプルをカラム中の多孔体を通させるが、分子鎖のサイズが大きい程、多孔体中の細孔に入り込めずにカラムから速く流出することになる。一方、分子鎖のサイズが小さい場合、多孔体中の細孔に入り込み実質的な流路が長くなるため、カラムから流出するのに時間がかかる。この分子鎖のサイズは高分子の重合度と関係するため、一般的に分子量測定に用いられている。また高分子鎖は通常、溶液中で伸びきらずに糸まり球状（ランダムコイル）となり、その広がりには高分子の化学構造や溶媒との相互作用によって決まる。また同じ繰り返し単位の高分子であっても分岐高分子は直鎖高分子に比べて同じ重合度でも球のサイズが小さくなる（図 4-37）[4-33]。このため、カラムからの流出速度は遅くなり、同じ標準資料を用いて分子量を決定する場合、直鎖状と同じ重合度でも分子量が低く見積もられることになる。

よって PSI-2 の真の分子量はさらに高い可能性があることも考慮する必要がある。このような分岐構造が PSI-2 において特に多い原因としては、PSI-1 に比べると触媒量が少ないことや、PSI-3 に比べて反応時間が短いことなどが考えられる。PSI-3 の分子量は初期からほとんど変化していないが、分子量が向上し

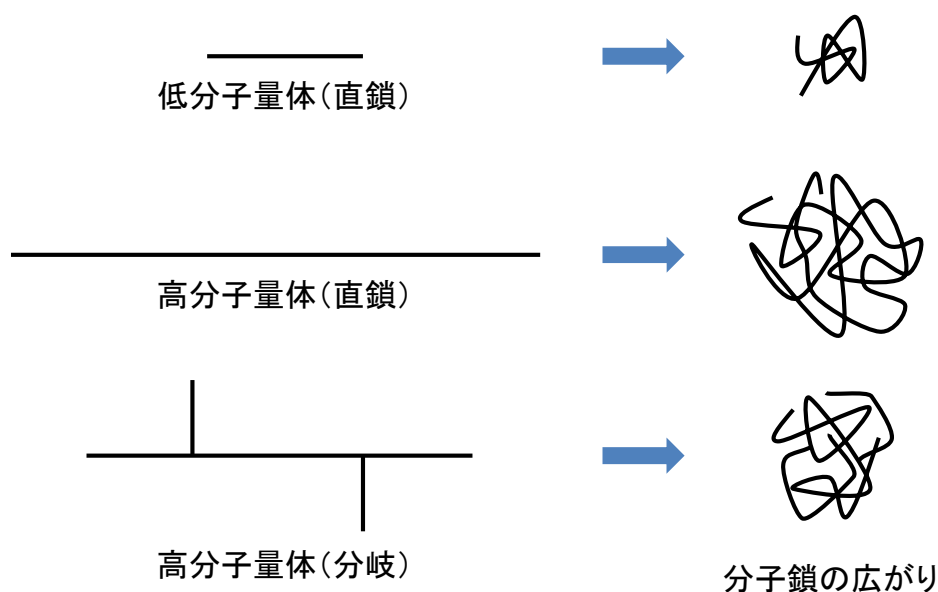


図 4-37. 分子量、分岐構造と分子鎖の広がり

ていない反応中盤以降もペプチドからイミドへの閉環反応の進行が起きていると考えることもできる。ただし、触媒量を増やしたり、反応時間を長くすることはラセミ化の機会を増やすことにもなるので、今回の条件では異性体量と分岐構造の数はトレードオフになると思われる。

4.5 光学活性ポリスクシンイミドのずり圧電性測定

4.5.1 サンプル作製

マクロなずり圧電性を測定するためには高分子鎖を一方向に配向させる必要がある。PSI は分解前に融点を持たないため加熱プレスではフィルムを作製することができなかった。このため、DMF 溶液からのキャスト法によりフィルムを作製した。キャストフィルムの外観及びクロスニコル像を図 4-38 に示した。 M_w が 50,000 以下である PSI-1、PSI-4、PSI-5 はキャストフィルム作製時にフィルムに割れが生じた。これは分子量が低いため、高分子鎖同士の絡み合いが少なく脆いためであると考えられる。特に分子量が最も低い PSI-4 は非常に脆

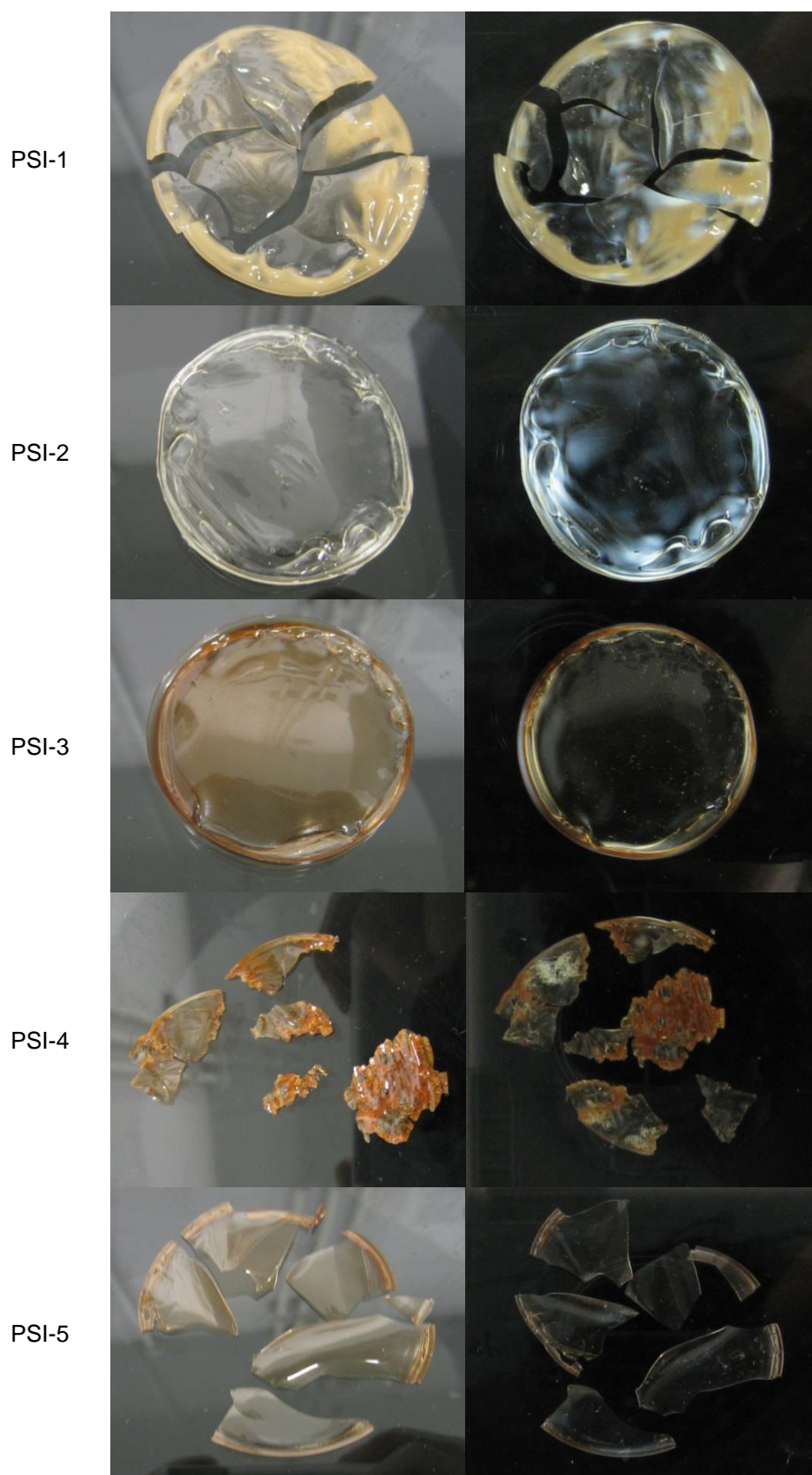


図 4-38. 各 PSI のキャストフィルム外観 (左) とクロスニコル像 (右)

く、ハンドリングに注意を要するレベルであった。一方で PSI-3 はフィルムとしてコシがあり、この程度の分子量まで向上させると高分子鎖の絡み合いが十分に生じていると思われる。

キャストフィルムの段階では分子鎖はそれぞれランダムな方向へ向いており配向していないため、マクロな圧電性を測定するために延伸を行う必要がある。一般的な延伸プロセスとしては一軸延伸や固相延伸、ロール圧延などが挙げられる。本検討において、PSI は二つの加熱したロールでサンプルを厚み方向に圧縮して引き延ばすロール圧延により延伸を行った。延伸操作は高分子の運動性が高く柔軟性があるガラス転移点以上の温度で行われるのが一般的である。しかし室温から 300°C までの DSC 測定の結果、PSI の明確なガラス転移点を確認することができなかった。それにも関わらず、PSI キャストフィルムは 80~160°C のロール圧延により延伸倍率 2 倍に延伸することができた。延伸サンプルはクロスニコル下で位相差（リタデーション）に基づく干渉色が見ら

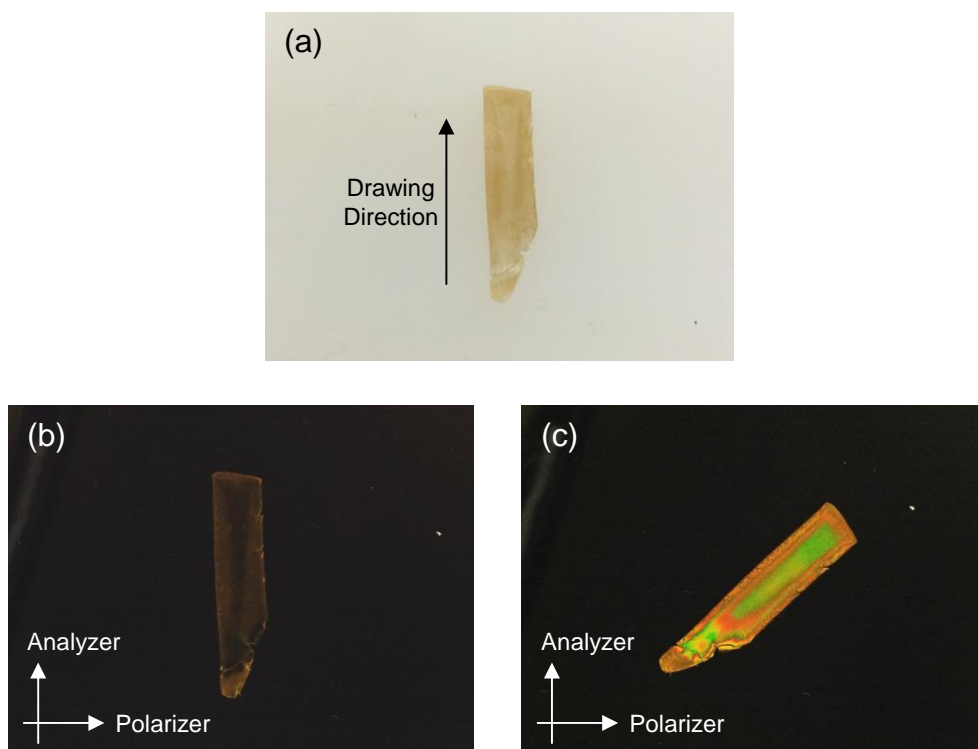


図 4-39. PSI-3-1(a)サンプル外観、(b)及び(c)クロスニコル像

れた。また、図 4-39 に示したように干渉色の強度は延伸方向と偏光板の吸収軸が 45° 、 135° の際に最も強くなり、延伸方向と偏光板の吸収軸が一致、もしくは直行する際にはほぼ完全に消光した。このためロール圧延した PSI フィルムは分子鎖がある程度一方向に配向していると言うことができる。全サンプルの位相差（リタデーション）の比較を試みたが、サンプルによっては透明性が低く測定が困難であるものがあつた。

また、高分子には正の固有複屈折を有するものと負の固有複屈折を有するものが存在する[4-34]。正の固有複屈折を有する高分子においては高分子を延伸して配向させた際に、延伸方向の屈折率が最も大きくなる。一方、負の固有複屈折を有する高分子においては延伸方向の屈折率が最も小さくなる。これは、延伸前は高分子中の双極子モーメントが全体としてはランダムであり、等方的な屈折率しか示さないのに対し、延伸により双極子モーメントの配列にも異方性が生じ、結果として屈折率にも異方性が生じるためである。

PSI の延伸方向に正の固有複屈折を有するフィルムの延伸方向を平行に重ねた場合は位相差が増加し、直行させた場合には位相差は減少したことから、PSI も延伸方向に屈折率が増加する正の固有複屈折を有することが分かった。

4.5.2 ずり圧電性測定結果

作製した延伸サンプルと弾性率、ずり圧電定数 d_{14} の測定結果を表 4-9 にまとめた。作製した全てのサンプルで d_{14} の絶対値は 0 よりも高い値を示し、光学活性な PSI はずり圧電性を示すことを今回初めて見出した。これまでにイミド骨格をベースとした光学活性圧電高分子の報告例は無く、新しいカテゴリーであると言える。

PSI-1 を 100°C で延伸した PSI-1-1 の d_{14} は 0.11pC/N を示した。また、PSI-2 を 160°C で延伸した PSI-2-5 は $d_{14}=1.56\text{pC/N}$ と、本検討で作製したサンプル中、最も高い値を示した。最も分子量の高い PSI-3 を 100°C で延伸した PSI-3-1 は 0.61pC/N であつた。最も比旋光度が高く光学純度も高い PSI-4 は 0.51pC/N を示したが、おそらく分子量の低さに起因して配向サンプルは非常に脆かつた。これらの値は光学活性 PLA ($d_{14}=7\sim 27\text{pC/N}$) と比べると 1 桁低い値ではある

表 4-9. 配向 PSI サンプルの弾性率 C 及びずり圧電定数 d_{14} 測定結果

| Sample | Polymer Code | Drawing Temp. / °C | C / GPa | d_{14} / pC · N ⁻¹ |
|---------|--------------|--------------------|-----------|---------------------------------|
| PSI-1-1 | PSI-1 | 100 | 1.08 | 0.11 |
| PSI-2-1 | PSI-2 | 80 | 0.77 | 0.66 |
| PSI-2-2 | PSI-2 | 100 | 0.58 | 0.77 |
| PSI-2-3 | PSI-2 | 120 | 0.77 | 1.04 |
| PSI-2-4 | PSI-2 | 140 | 0.98 | 1.42 |
| PSI-2-5 | PSI-2 | 160 | 1.07 | 1.56 |
| PSI-3-1 | PSI-3 | 100 | 0.95 | 0.61 |
| PSI-3-2 | PSI-3 | 120 | 1.57 | 0.09 |
| PSI-4-1 | PSI-4 | 100 | 0.43 | 0.51 |
| PSI-5-1 | PSI-5 | 100 | 0.33 | 0.50 |

が、多くの生体高分子やポリペプチドよりも高い値である。

先述したように、ずり圧電性高分子の結晶化度はずり圧電性に最も影響を与える重要な要素の一つであるが、PSI の DSC 測定において、PSI の結晶性を見積もることはできなかった。しかし、結晶部が存在しなければずり圧電性は発現しない。今回得られた配向 PSI フィルムは全てずり圧電性を示したことから考えると、PSI は少なからず結晶部を有することになる。DSC で融解ピークが見られなかったのは、PSI が本来有する融点より前に分解が始まってしまうと考えることもできる。一方、光学活性高分子の光学純度と結晶性は強く相関があり、また光学純度によって比旋光度が変化する。このため、本検討では結晶性の間接的な尺度として比旋光度を用いることとした。図 4-40 に得られた PSI の比旋光度と 100°C で延伸した配向 PSI サンプルの d_{14} の関係を示した。しかし、これら二つの間に明確な関係性は見られなかった。

もう一つずり圧電性に重要な要素として結晶部の配向度が挙げられる。高分子鎖の配向度が高ければマクロなずり圧電性は大きく観測されるが、このためには高分子の分子量を、分子鎖間に絡み合いが十分生じる程度にまで向上させ

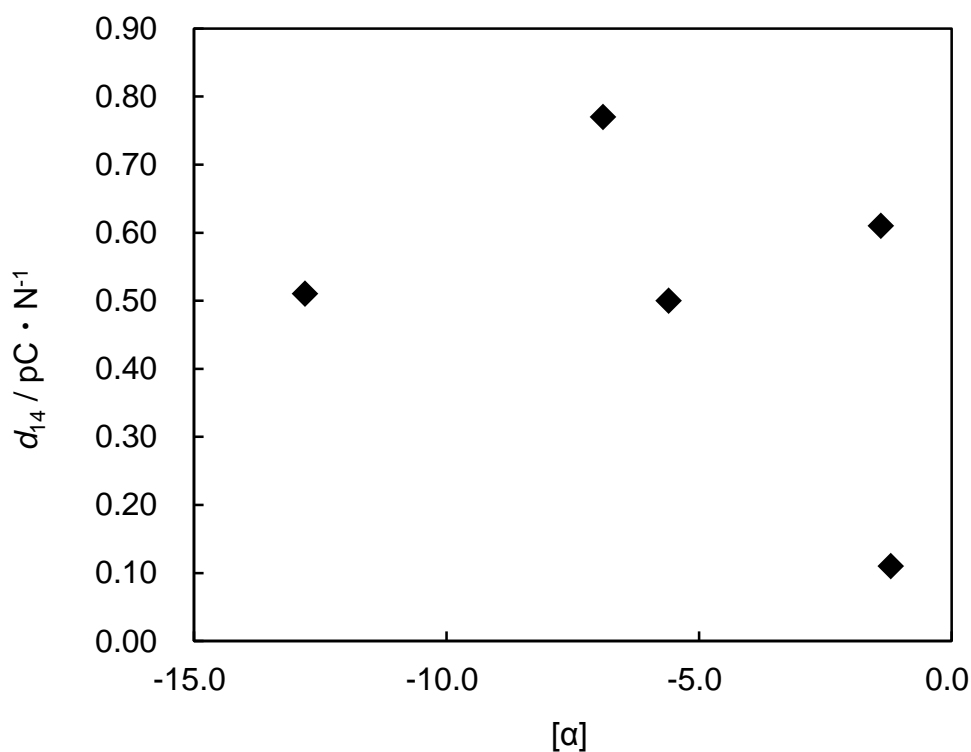


図 4-40 延伸温度 100°Cにおける比旋光度とずり圧電定数の関係

る必要がある。分子量が低く絡み合いが少ない場合、延伸を行っても分子鎖同士に張力が発生せず、全体に配向がかからない。図 4-41 には数平均分子量もしくは重量平均分子量と d_{14} の関係を示したが、これらの間にも相関は見られなかった。

一方、図 4-42(b)に示したように、比旋光度と M_w の積と d_{14} には相関が見られ、比旋光度と M_w の積の絶対値が大きい程、配向 PSI サンプルの d_{14} も大きいという関係が見られた。比旋光度と M_n の積と d_{14} の間には良い相関が見られなかった。これは高分子の粘弾性挙動は M_n よりも M_w との相関が高く、延伸挙動も M_n より M_w と関連が強いからであると考えられる。結果として、比旋光度と M_w のバランスの良い PSI-2 が最も高い d_{14} を示した。これは PSI においてもずり圧電性に結晶性だけでなく分子量も重要な要素であることを示している。また分子量と延伸による配向性は、分子量がある程度以上になれば飽和すると

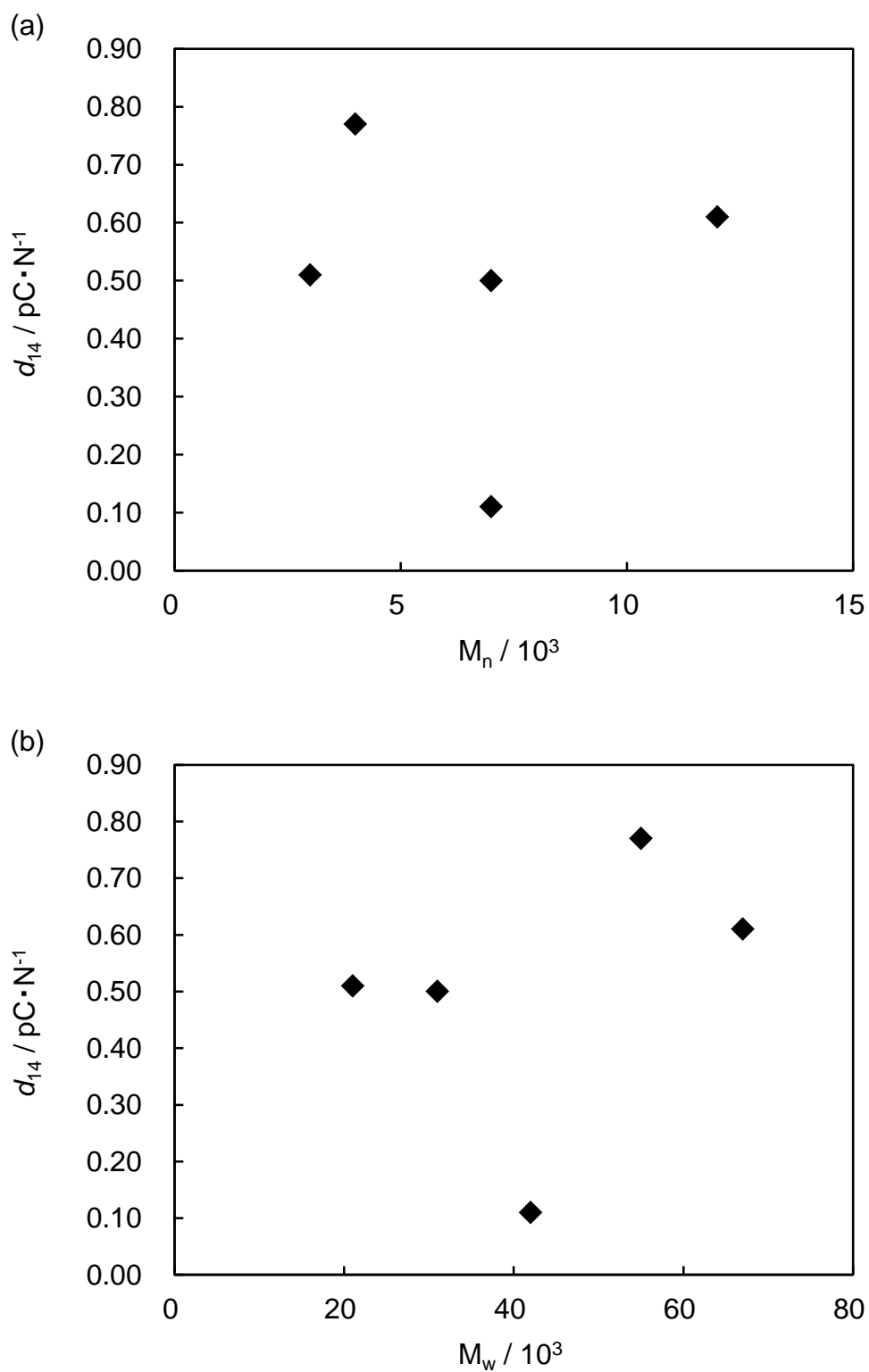


図 4-41. 延伸温度 100°C における(a)数平均分子量とずり圧電定数の関係、(b)重量平均分子量とずり圧電定数の関係

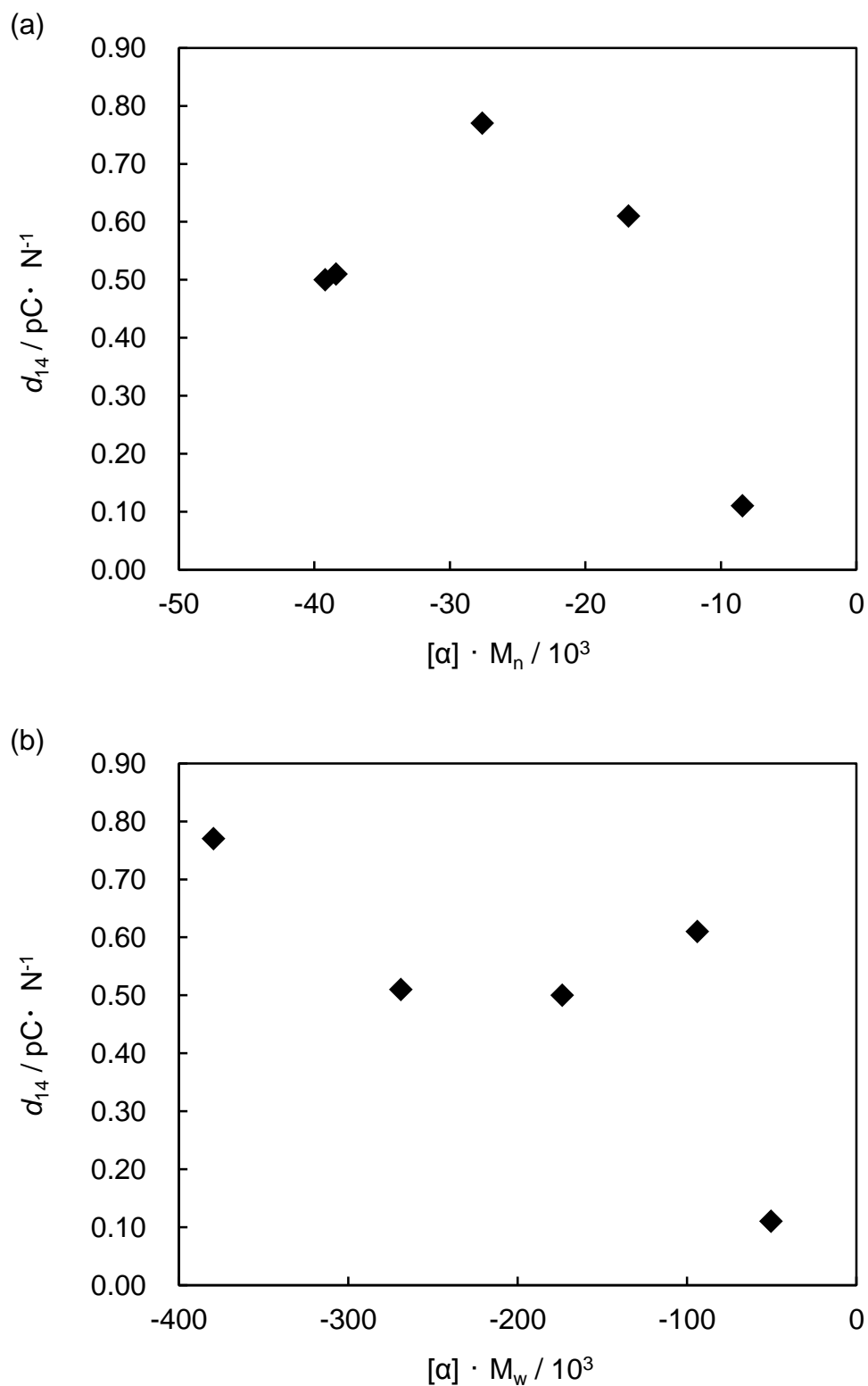


図4-42. 延伸温度100°Cにおける(a)比旋光度と数平均分子量の積とずり圧電定数の関係、(b)比旋光度と重量平均分子量の積とずり圧電定数の関係

考えられるが、今回得られた PSI は分子量の低い PSI-4、PSI-5 においてはフィルムが非常に脆いことから考えても、十分な絡み合いが生じていないものもあり、飽和していない領域にあると考えられる。

図 4-43 には、PSI-2 の延伸温度と d_{14} の関係を示した。PSI-2 においては、80°C から 160°C の範囲で延伸温度の増加と共に d_{14} も向上し、160°C で延伸したサンプルは $d_{14}=1.56\text{pC/N}$ を示した。延伸温度は PSI の配向状態に影響を与えるため、PSI の分子量や光学純度によって最適な温度が変化すると考えられる。現時点ではさらに高温での延伸を行うことができていないが、延伸温度の最適化についても今後検討の余地があると考えている。

本検討で行った PSI の重合条件では、重合の進行と共にラセミ化も進行し、比旋光度と分子量の間にトレードオフの関係が見られた。結果として d_{14} は最大

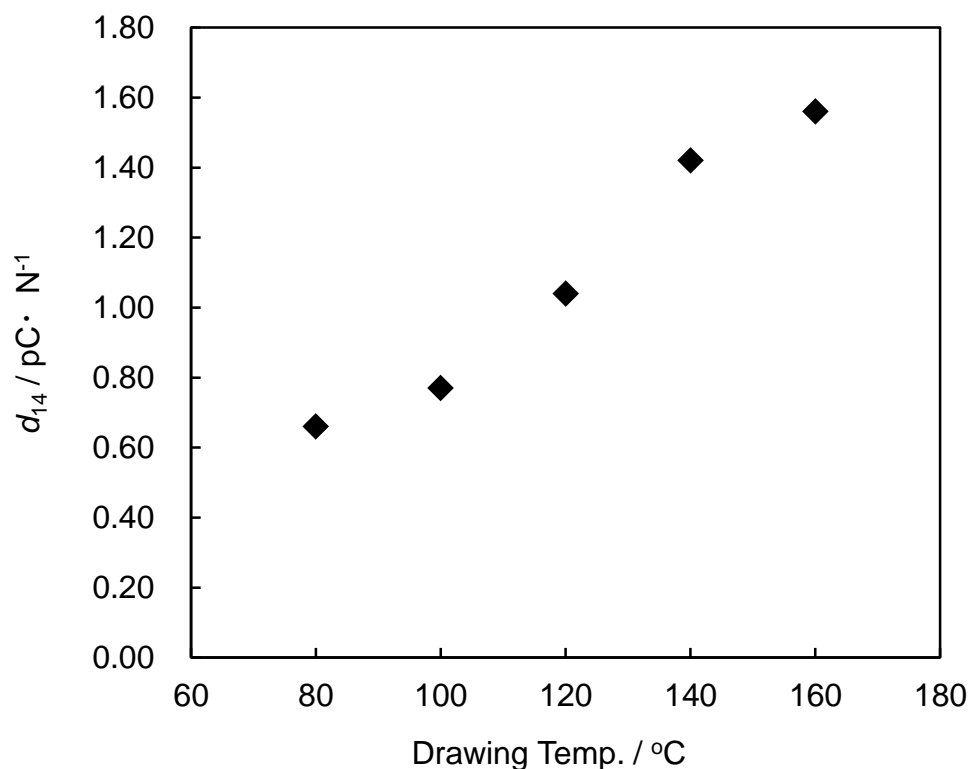


図 4-43. PSI-2 における延伸温度とずり圧電定数の関係

で 1.56pC/N に留まった。しかし、我々は高光学純度と高分子量化両立することができれば、PSI のずり圧電性はさらに向上するものと考えている。このような要求を満たす合成法として、ラセミ化の生じない触媒や縮合剤の探索、 α -アミノ酸 N-カルボン酸無水物 (NCA) 法と環化反応を組み合わせるなどが考えられる。これらの点について更なる検討が必要である。

また、今回 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果から、PSI-2 については分岐構造が非常に多いことが示されたが、現段階では分岐構造が圧電性に与える影響を明確に考察することは難しい。先にも述べたように、分岐構造は異性体と同様に欠陥となるため結晶性に悪影響を与える。しかし、一般的に分岐構造は高分子鎖間の絡み合い点を増加させ、延伸性を向上させる。このため今回重合した PSI において分岐構造が総合的に圧電性にプラスに働いているか、マイナスに働いているか判断することが難しい。

しかし、やはり最終的には結晶性に悪影響を与える分岐構造無しで十分な絡み合いが生じるまで分子量を向上させ、かつ可能な限り光学純度を高く維持するのが最も PSI のずり圧電性を高める方策であると考えられる。

4.6 本章のまとめ

本章ではアミノ酸であるアスパラギン酸から合成することができ、光学活性なポリイミドの最小構造となり得るポリスクシンイミドに注目し、光学活性ポリスクシンイミドの合成とずり圧電性の評価を行った。

はじめに計算化学的手法により、高分子のずり圧電性の由来である双極子モーメントについて、スクシンイミド環と他の光学活性圧電高分子のエステル結合やペプチド結合と比較を行った。この結果、双極子モーメント自体はスクシンイミド環が最も小さいものの、結晶構造中のモーメントが高分子主鎖軸方向に対して 45° に近い配置を取る可能性が示唆された。これはこれまで高いずり圧電性が報告されているポリ乳酸やポリペプチドとは異なる傾向であり、このような配置から生じるずり圧電性能に興味を持たれた。

次に光学活性なポリスクシンイミドを合成するため、L-アスパラギン酸を原料とした二段階脱水縮合の反応条件を検討した。触媒種や温度条件等を検討し

た結果、5水準のポリスクシンイミドが得られ、全てのサンプルで小さいながら比旋光度が観測できたことから、光学活性ポリスクシンイミドが得られたことを確認した。今回得られたポリスクシンイミドにおいては比旋光度と重量平均分子量の間にトレードオフの関係が見られ、分子量の増加と共にラセミ化により光学純度が低下していることが示唆された。残念ながら DSC 測定においては結晶成分に由来する融解ピークを確認することができなかったが、これは PSI の融点が熱分解点よりも高いためである可能性があり、今後 X 線回折等で確認が必要である。

得られたポリスクシンイミドについて溶媒からのキャストフィルム作製、ロール圧延により配向フィルムを作製することができた。これらのサンプルのずり圧電性を評価した結果、全てのサンプルにおいてずり圧電定数の絶対値はゼロよりも大きな値を示し、光学活性ポリスクシンイミドがずり圧電性を有することを初めて確認した。このような光学活性ポリイミドのずり圧電性の報告は初の事例であり、新規なカテゴリーである。

またずり圧電定数はポリスクシンイミドの比旋光度と重量平均分子量の積と相関を示した。これは光学活性圧電高分子のマクロなずり圧電性には、結晶化度と配向度の双方が重要なパラメータであり、比旋光度が結晶性に、分子量が配向度に強く関連したパラメータであるためと考えられる。しかし今回得られたサンプルのずり圧電定数は最大で 1.56pC/N と、一般的な生体高分子よりも高い値を示したものの、光学活性圧電高分子の中では高い性能を示すポリ乳酸の $7\sim 27\text{pC/N}$ と比べると低い値に留まった。

光学活性圧電高分子のずり圧電性は僅かな光学純度の低下に大きく悪影響を受ける。今回得られた光学活性 PSI は、少なくともポリ乳酸であれば完全に圧電性を失う程度に光学純度が低下しているにも関わらずある程度のずり圧電定数を示したことは特筆すべきであり、今後更なる検討によって高光学純度と高分子量化を両立することができれば、ポリスクシンイミドのずり圧電性は大きく向上する可能性があると考えられる。

第5章 今後の展望

5.1 はじめに

本章では、今回検討したアスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとする光学活性圧電高分子の今後の展望について述べる。ポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)(PPLA)のようなポリアスパラギン酸エステル類は NCA 法で重合可能であることから、光学純度の維持と高分子量化が比較的容易であるため、分子構造的探索の余地が大きい。またポリスクシンイミドは化学的、熱的安定性が高い可能性があり、高耐久性光学活性圧電高分子としての可能性が秘められている。

また、最後に光学活性圧電高分子探索における圧電応答顕微鏡の有用性について述べる。

5.2 ポリアスパラギン酸エステル類のずり圧電性

第3章で検討した PPLA の分子構造と比べて炭素原子の位置が一つ異なるポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)(PBLG)の磁場配向フィルムでは $d_{14}=26\text{pC/N}$ が報告されているが、通常の延伸品では 1pC/N 程度である。つまり磁場配向においては PBLG のベンゼン環が磁場で強制的に配向して PBLG 全体が強く配向しているのに対し、通常の延伸ではサンプルに配向が十分にかからず、マクロな圧電性が小さな値に留まっている。これは第2章でも述べた、アミド結合の極性が高いことによる加工性の低下に起因する。PPLA においても今回のロール圧延品は 1.5pC/N であり、PBLG 同様に加工性の低さによって高いマクロなずり圧電性を観測できていない可能性がある。このため配向方法の最適化によって、PPLA の d_{14} は大きく向上するポテンシャルがある。また分子構造的に加工性を向上させる方法として、図5-1のポリ(β -フェニルプロピル-L-アスパルテート)、ポリ(β -フェニルブチル-L-アスパルテート)、ポリ(β -フェニルペンチル-L-アスパルテート)のように PPLA のエステル部分の構造をより長くして取り得るコンフォメーションの数を増やすことが考えられる。エステル結合以降の構造

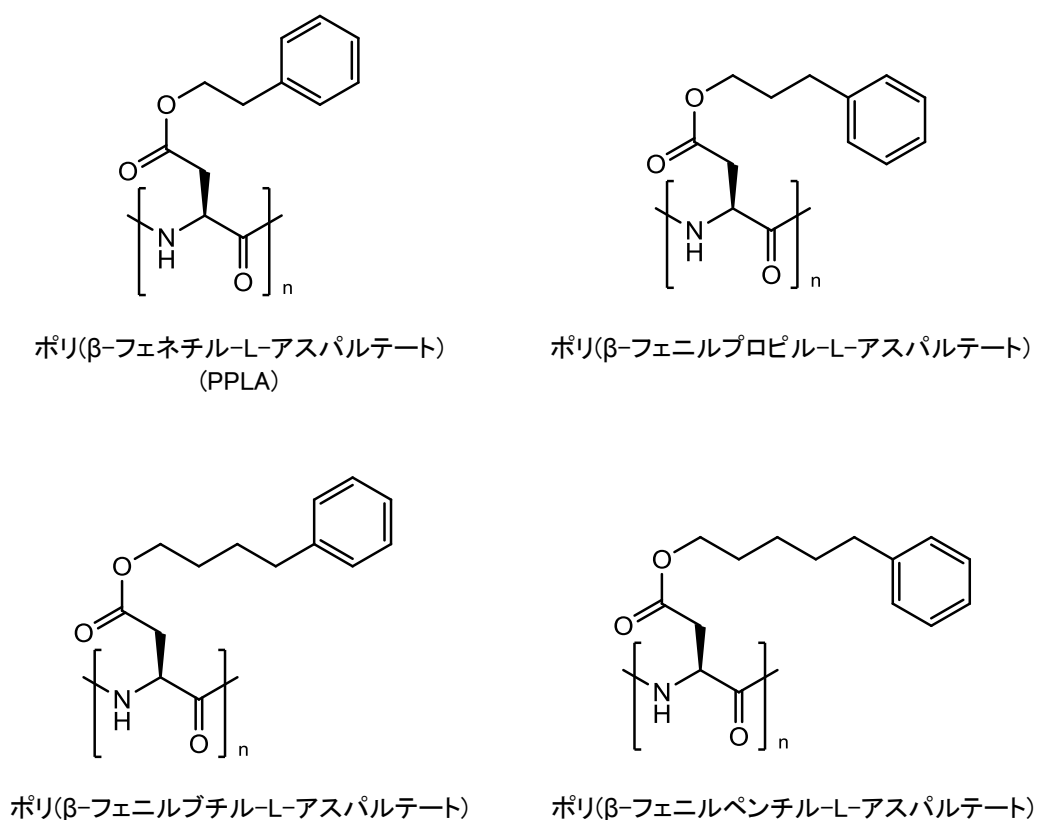


図 5-1. ポリ(L-アスパラギン酸エステル)類[3-18]

は極性が低く圧電性にはほとんど寄与していないと考えられるので、双極子モーメント密度が若干低下することにはなるが、ポリアスパラギン酸エステル類の配向性が向上することによるマクロな圧電性向上効果の方が大きい可能性がある。またこれらの高分子では固体状態での螺旋反転が不可逆ではなく可逆的に進行することが知られており、このような螺旋反転現象中での圧電定数の符号反転に関する挙動も大変興味深い。

5.3 ポリスクシンイミドの産業利用

性能やコストのバランスから、現時点で応用面において最も有望な光学活性圧電高分子はポリ乳酸(PLA)である。ただし、PLA は元々生分解性樹脂として

知られており、特定の環境中では加水分解が進行するため、生分解性を必要としない用途においては長期安定性に懸念がある。センサとして利用する場合、コンポスト（堆肥）中での分解等を考慮する必要は無いが、様々な場所で使用されることを想定し、高温環境、低温環境、高温高湿環境等での劣化、分解には注意が払われる。

第4章で得られた光学活性ポリスクシンイミド(PSI)について、電子部品の耐久性試験として一般的な温度 85°C 相対湿度 85% 下での劣化挙動を確認したところ、240 時間後も機械的強度の低下は確認できなかった。PLA においては 24 時間で分子量低下によって機械的強度が低下し、自立した形状を保持できなくなる。PSI について更に長時間試験を行った場合の挙動は確認する必要があるが、PLA のような脂肪族ポリエステルに比べて PSI はより化学的に安定であると言える。

長期安定性の他に、例えば温度変化に対するセンサ出力の安定性も重要である。現代において我々の活動する温度範囲は一般的にも寒冷地や冷凍庫などのマイナス十数°Cから、猛暑地帯や製造現場、車中、サウナといった数十°Cの広い範囲に渡っているが、周囲の温度環境によってセンサ出力が異なると補正機構が必要になるなど望ましくない。これらの温度範囲にガラス転移点や側鎖運動の開始点を有するような圧電性高分子は、その温度の前後で圧電定数が変化するが多い。これは第3章で取り上げた圧電緩和そのものである。高い d_{14} が報告されている PBLG やヒドロキシエチル化セルロースでも -50~100°C の間で大きく d_{14} が変化している[1-31, 1-44, 2-11] (図 5-2)。また温度によって弾性率が大幅に変動すると、一定歪による発生応力が変化するため、センサ出力変化に拍車をかける。弾性率が 1 桁も低下すれば、実質的にセンサ内で同じ応力を発生させることは困難である。PLA についても 60°C 付近にガラス転移点が存在し、それ以上の温度領域では圧電定数変化や弾性率低下が生じる。このような特性は基本的に化学構造によってほぼ決定されてしまう。これに対し、PSI は DSC 測定においても 300°C までに大きな相転移が見られず、このような温度範囲では圧電緩和や弾性緩和が見られない可能性がある。このため PSI は熱安定性に優れた光学活性圧電高分子としてのポテンシャルを有する。

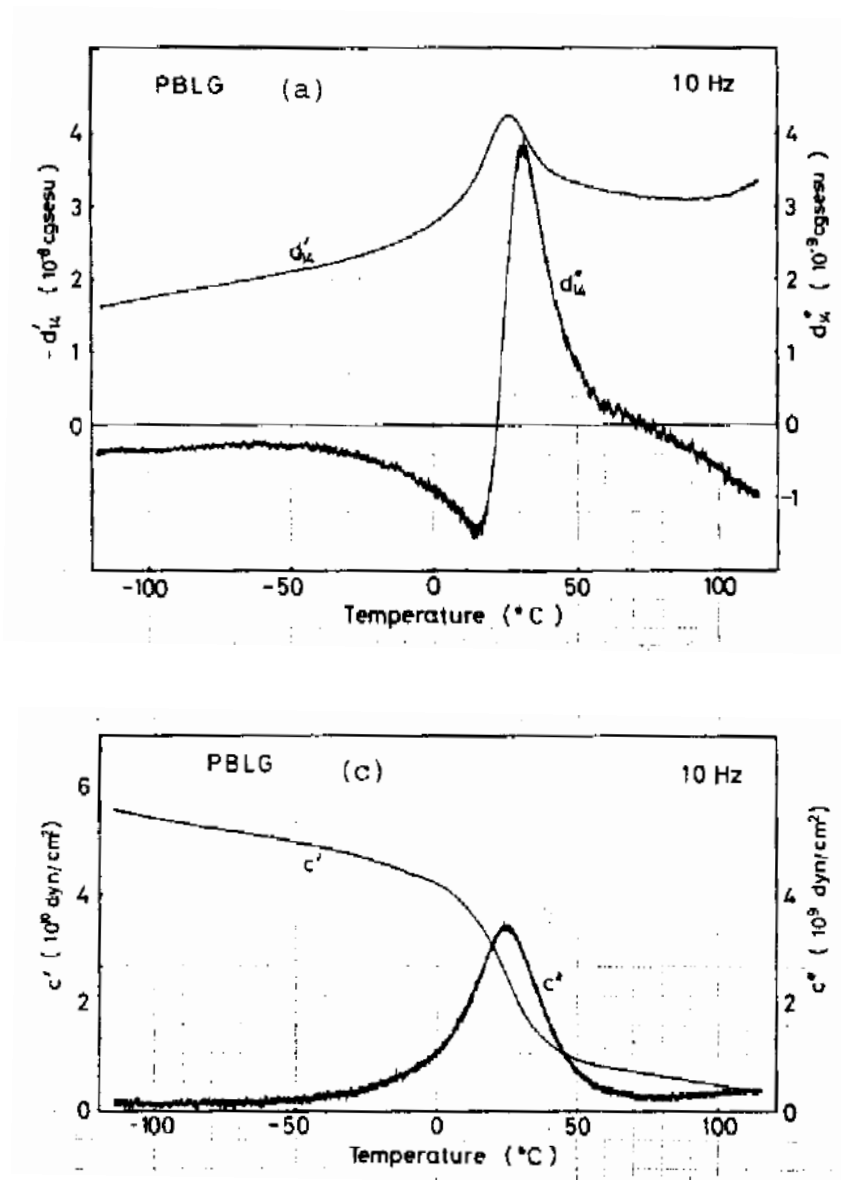


図 5-2. PBLG の圧電定数温度特性及び弾性率温度特性

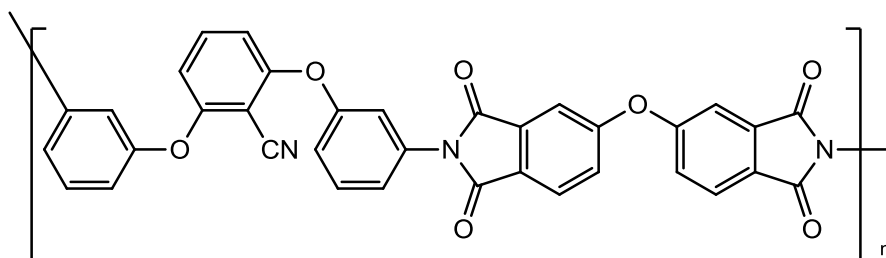


図 5-3. 耐熱性ポーリング型圧電高分子

また NASA では宇宙空間のような極端な環境でも使用可能な圧電高分子の検討を行っており、図 5-3 に示したシアノ基修飾ポリイミドが 150°C で $d_{31}=5\text{pC/N}$ を示すことを報告している[5-1]。しかしこの圧電高分子は非晶性のポーリング型圧電高分子であり、焦電性を有する。宇宙空間では温度変化が激しく、温度変化による焦電出力は実用上大きく問題になるであろう。PSI は上述のように 300°C 付近まで DSC 測定による大きな変化が見られず、この付近の温度まで安定した圧電性が得られる可能性がある。これらの点についても更なる検討が必要である。

5.4 ミクロな圧電性の直接測定

第 2 章にて光学活性圧電高分子の探索における大きなハードルについて述べたが、光学活性高分子の結晶領域のミクロな圧電性を直接測定することができれば、そのハードルは大きく低下する。マクロな圧電性を観測するためにある程度の分子量が必要であるが、高い分子量を得ることそのものの難易度の高さや、分子量を向上させる際に生じる光学純度の低下の懸念などがある。結晶性を示すものの分子量が低くマクロな圧電性が観測できないようなサンプルであっても、結晶領域の圧電性を測定することができれば、スクリーニングの効率が格段に向上する。また、マクロな圧電性は複雑な要素を含んでいることを第 3 章で述べたが、ミクロな圧電性の方が分子の一次構造との相関が高く、基礎的な知見を得る上では大変有用であると思われる。

このようなミクロな圧電性を直接測定する方法として、圧電応答顕微鏡 (Piezo-Response Microscope, PRM) が知られている[1-14, 5-2]。これは原子間力顕微鏡 (AFM) のような走査型プローブ顕微鏡の一種であり、サンプルに交流電圧を印加しながら逆圧電効果によって生じる変位をプローブで検出して画像化するものである。 d_{33} を有するようなセラミックやポーリング型圧電高分子は応力と電界の方向が一致しており、電圧印加と変位検出の関係が単純であるため測定が行いやすい。これに対し、ずり圧電性高分子の場合、生じる変位がずり変位であり、測定に工夫が必要である。現時点ではずり圧電性については十分な定量性のある測定は難しいと言われているが、さらなる検討によりミクロな

り圧電性の定量評価が PRM で行えるようになれば、光学活性圧電高分子の探索に弾みがつくものと思われる。

5.5 本章のまとめ

第3章で検討した PPLA は PBLG 同様に高い圧電性を有する可能性があるが、現時点ではマクロな圧電性として観測ができていないと考えられる。PPLA のようなポリアスパラギン酸エステル類はエステル部分の分子設計が比較的容易であるため、加工性と圧電性を両立する構造の探索はポリペプチドの一次構造とマクロな圧電性に関連する大変興味深いテーマである。

第4章でも述べた通り、今回得られた光学活性 PSI は光学純度が大幅に低下しており、本来 PSI が持つ圧電性能のポテンシャルを十分に発揮していないと考えられる。それにも関わらず現時点で 1.56pC/N を示していることから、合成法の検討により高光学純度と高分子量化を両立することができれば、化学的、熱的に安定で 300°C 程度までの高温で使用可能な高性能圧電性高分子となる可能性を有する。このような圧電性高分子は PVDF 含めてもこれまでのところ存在せず、センサのみならずアクチュエータとしての応用も格段に広がるものと考えられる。

また今後の光学活性圧電高分子探索において非常に重要な技術となり得るのが圧電応答顕微鏡 (PRM) である。PRM により結晶領域のミクロな圧電性が直接評価可能になれば、高分子量化が現時点では困難な光学活性圧電高分子の評価が可能になり、迅速なスクリーニングが実現する。このような技術の進展にも期待したい。

第 6 章 結論

本論文では、新たな光学活性圧電高分子の探索を目的として、アミノ酸、特にアスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとする光学活性高分子の合成やずり圧電性の評価を行った。

第 1 章では、緒論として生体高分子や人工高分子とその様々な構造について触れ、これらの高分子が我々の身の回りに無数に存在し、既に切り離すことができない存在であることを述べた。また、ある種の高分子が発現する特異な機能はその高分子の化学構造に由来しており、機能発現と性能向上のための分子設計及びその最適化が非常に重要であることを示した。またセラミックを含めた圧電材料についてまとめ、圧電性高分子の中でも焦電性が無く、ポーリング処理を必要としない光学活性圧電高分子の有用性について述べた。

第 2 章では、これまで網羅的に論じられてこなかった光学活性圧電高分子の分子設計についてまとめた。まず初めに、これまでに報告されている光学活性圧電高分子とその構造及び性能を列挙した。また、光学活性高分子がずり圧電性を示すのに必要な要素として、結晶性を示すことと極性基を有することが必要であり、光学純度が重要であることを述べた。また、マクロなずり圧電性発現のために分子鎖を配向させる必要があり、このためにある程度の分子量が必要であることも述べた。また、単位体積当たりの双極子モーメント密度は高い方がずり圧電性には望ましいが、これによって加工性が低下して配向させることが困難になり、マクロなずり圧電性が低下する可能性についても触れた。このような要件をバランス良く全て満たす高分子を合成することは非常に難易度が高く、このためこれまで光学活性圧電高分子の構造的探索は十分に行われてこなかったと推察した。また、様々な候補高分子の中から、アスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとする高分子を本論文での研究対象とすることとした。

第 3 章では、アスパラギン酸誘導体の重合体であるポリ(β -フェネチル-L-アスパルテート)(PPLA)の特異な螺旋反転現象とずり圧電性の変化について検討し

た。PPLA は固体状態で右巻きから左巻きへの不可逆的な螺旋反転を起こすことが知られている。初めに、ずり圧電現象について簡易的なモデル化を行い、鏡像異性体関係にある右巻き螺旋と左巻き螺旋のずり圧電定数の符号が反対であることを示し、ずり圧電性には螺旋方向の情報も含まれていることを述べた。PPLA のずり圧電定数 d_4 は室温で -1.5pC/N を示し、ずり圧電性を有することを確認した。また、温度の上昇に伴い、ずり圧電定数は 140°C から 150°C にかけて符号の正負が反転した。この温度は、固体状態で PPLA が螺旋反転する温度と一致した。一方で、圧電性高分子は圧電緩和によって圧電定数の符号反転が生じることが知られている。このような圧電緩和は双極子の何らかの緩和に起因するため、弾性緩和を伴うことになる。PPLA の圧電定数の符号反転についてこの点を検証した結果、 140°C から 150°C 付近に弾性緩和は見られず、また、この圧電定数の符号反転は冷却後も反転したままの不可逆的な変化であったことから、圧電定数の符号反転は圧電緩和によるものではなく、PPLA の螺旋反転に起因することを明らかにした。また螺旋反転後の高温領域でも d_4 の絶対値が反転前の最大値と同程度であることから、螺旋反転後もマクロな配向度は維持されていると考えられる。PPLA の側鎖は 140°C で激しく運動しており、結晶同士の結びつきは強く無い。このような環境で結晶領域の螺旋反転という大きな変化が起こるにも関わらずマクロな配向の多くが保持されるのは驚くべきことである。本検討は螺旋反転をずり圧電性という側面から捉えた初めての試みであり、ずり圧電性が単に圧電性能だけでなく高分子の立体化学において基礎的な知見を与える可能性を示唆した。

第 4 章では、アスパラギン酸から 2 段階脱水縮合反応によって得られるポリスクシンイミド(PSI)に注目し、光学活性 PSI の合成とずり圧電性の評価を試みた。初めに計算化学的手法によってスクシンイミド環の双極子モーメントを見積もった。この結果、スクシンイミド環の双極子モーメントはポリ乳酸のエステル結合やポリペプチドのアミド結合よりも双極子モーメントは小さいが、双極子が分子鎖の斜め 45° 方向に配列される可能性が示唆されたことから、このような高分子のずり圧電性に興味を持たれた。L-アスパラギン酸を原料とした 2 段階脱水縮合反応について、触媒種や条件を検討し、5 水準のサンプルを得た。

これらについて比旋光度を測定した結果、全てのサンプルで比旋光度は 0 よりも大きく、光学活性を有することを確認した。しかし、得られたサンプルの比旋光度と分子量はトレードオフの関係にあり、その光学純度は反応中、重合の進行と共に大きく低下していることが示唆された。DSC 測定では PSI の分解前に水分の蒸発以外の目立ったピークを観察することができず、結晶性や融点、ガラス転移点を見積もることができなかった。しかし、キャストフィルムのロール圧延によって配向サンプルを得ることができ、ずり圧電性を評価することができた。この結果、光学活性 PSI はずり圧電性を有することを初めて確認した。最も高い d_{41} を示したのは、得られたサンプルの中で比旋光度と重量平均分子量の積が最も高いサンプルであり、第 2 章で述べた通り、光学活性圧電高分子のマクロなずり圧電性に光学純度と分子量の双方が重要であることを示している。光学純度の低下はずり圧電性に大きく悪影響を与え、ポリ乳酸においては L-乳酸単位中に D-乳酸が 15% 存在すると結晶性が完全に失われて圧電性を示さない。今回得られた PSI はこれと同等かそれ以上に光学純度が低下していると推察されるにも関わらず、最大で 1.56pC/N を示したことは特筆すべきであり、今後の更なる検討によって高光学純度と高分子量化を両立することができれば、PSI は非常に高い圧電性を示す可能性を有する。また光学活性ポリイミドという新たな光学活性圧電高分子のカテゴリーを開拓したことには意義があるものと考えている。

第 5 章では、今後の展望について触れた。PPLA のようなポリアスパラギン酸エステル類は光学純度の低下が抑制された NCA 法で重合可能なことから、構造的な探索の余地が大いに残されていると考えられる。PPLA と類似した分子構造を持つポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)(PBLG)の磁場配向フィルムでは $d_{41}=26\text{pC/N}$ が報告されていることから、今回得られた PPLA サンプルは配向度が低いことによって高いマクロなずり圧電性が発現していない可能性を有する。加工性の向上によって配向度が向上すれば、さらに性能は向上するものと考えられる。PPLA のエステル部分をより柔軟にしたポリ(L-アスパラギン酸エステル)類はこれらの課題を克服する可能性が有る点について述べた。また PSI は高い耐湿熱性や熱安定性を示す可能性があることについても言及した。このよう

な特徴は産業利用において大変有用であり、これらを全て満たす光学活性圧電高分子はこれまでのところ報告されていない。これらの点についての更なる検証も必要であり、高性能化をも達成することができれば、これまでにない圧電性高分子として様々な用途に適用可能になるであろう。最後に、圧電応答顕微鏡の進歩が光学活性圧電高分子探索において重要になる可能性について述べた。

光学活性圧電高分子はこれまで化学的構造の探索が十分に行われてきておらず、分子の一次構造や高次構造と圧電性の関係を明らかにして高性能な圧電高分子を設計するためには、引き続き様々な構造について検討し、知見を蓄積していくことが必要である。また今回新たに光学活性圧電高分子に加えられたアスパラギン酸及びアスパラギン酸誘導体をモノマーとする高分子についても性能改善の余地は大きいものと思われ、大変期待できる材料であると言える。産業利用の機運が高まりつつある光学活性圧電高分子について、今後も基礎、応用両面から検討が必要である。

参考資料

第 1 章

- [1-1] C. E. Carraher Jr.: *Introduction to Polymer Chemistry, Third Edition* (CRC Press, Boca Raton, 2012) pp. 89.
- [1-2] <http://www.jpif.gr.jp/> : 日本プラスチック工業連盟 統計資料.
- [1-3] 経済産業省生産動態統計年報 化学工業統計編 : 経済産業省大臣官房調査統計グループ(2014).
- [1-4] K. M. Lee, D. H. Wang, H. Koerner, R. A. Vaia, L. S. Tan, and T. J. White: "Photomechanical Response of Pre-strained Azobenzene-Functionalized Polyimide Materials," *Macromol. Chem. Phys.* **214** (2013) 1189.
- [1-5] S. Q. Wang, D. Kaneko, M. Okajima, K. Yasaki, S. Tateyama, and T. Kaneko: "Hyperbranched Polycoumarates with Photofunctional Multiple Shape Memory," *Angew. Chem., Int. Ed.* **52** (2013) 11143.
- [1-6] L. Sun and W. M. Huang: "Mechanisms of the multi-shape memory effect and temperature memory effect in shape memory polymers," *Soft Matter* **6** (2010) 4403.
- [1-7] K. Iwata, T. Hagiwara, and H. Matsuzawa: "A novel photocrosslinkable polymer with argon ion laser," *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **22** (1984) 215.
- [1-8] J. Jiang, B. Qi, M. Lepage, and Y. Zhao: "Polymer Micelles Stabilization on Demand through Reversible Photo-Cross-Linking" *Macromolecules* **40** (2007) 790.
- [1-9] F. Jonas and L. Schrader: "Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes," *Synth. Met.* **41** (1991) 831.
- [1-10] S. Ghosh, J. Rasmusson, and O. Inganäs: "Supramolecular Self-Assembly for Enhanced Conductivity in Conjugated Polymer

- Blends: Ionic Crosslinking in Blends of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) and Poly(vinylpyrrolidone),” *Adv. Mater.* **10** (1998) 1097.
- [1-11] R. D. McCullough: “The Chemistry of Conducting Polythiophenes,” *Adv. Mater.* **10** (1998) 93.
- [1-12] G. Zotti, S. Zecchin, and G. Schiavon: “Conductive and Magnetic Properties of 3,4-Dimethoxy and 3,4-Ethylenedioxy-Capped Polypyrrole and Polythiophene,” *Chem. Mater.* **12** (2000) 2996.
- [1-13] C. D. Craver and C. E. Carraher, Jr.: *Applied Polymer Science: 21st Century* (Elsevier B.V., Amsterdam, 2000) pp.327.
- [1-14] 田實佳郎：高分子圧電材料と無機圧電セラミックスの基礎から応用（シーエムシー出版, 2014） pp.2.
- [1-15] FDK 技術資料 圧電セラミックス p.28.
- [1-16] H. Kawai: “The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride),” *Jpn. J. Appl. Phys.* **8** (1969) 975.
- [1-17] R. G. Kepler and R. A. Anderson: “Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride,” *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 4490.
- [1-18] M. G. Broadhurst, G. T. Davis, J. E. McKinney, and R. E. Collins: “Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride—A model,” *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 4992.
- [1-19] T. Wang, J. Herbert, and A. Glass: *The Applications of Ferroelectric Polymers* (Blackie, Glasgow, U.K. 1988) pp.312.
- [1-20] H. Nalwa: *Ferroelectric Polymers* (Marcel Dekker, New York, 1995) pp.183.
- [1-21] J. Cohen and S. Edelman: “Piezoelectric Effect in Oriented Polyvinylchloride and Polyvinylfluoride,” *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 3072.
- [1-22] V. Bharti, T. Kaura, and R. Nath: “Improved piezoelectricity in solvent-cast PVC films,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2** (1995)

1106.

- [1-23] B. A. Newman, P. Chen, K. D. Pae, and J. I. Scheinbeim: "Piezoelectricity in nylon 11," *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 5161.
- [1-24] Y. Takase, J. W. Lee, J. I. Scheinbeim, and B. A. Newman: "High-temperature characteristics of nylon-11 and nylon-7 piezoelectrics," *Macromolecules* **24** (1991) 6644.
- [1-25] E. Fukada: "Piezoelectricity of Wood," *J. Phys. Soc. Jpn.* **10** (1955) 149.
- [1-26] E. Fukada and I. Yasuda: "On the Piezoelectric Effect of Bone," *J. Phys. Soc. Jpn.* **12** (1957) 1158.
- [1-27] E. Fukada and I. Yasuda, "Piezoelectric Effects in Collagen," *Jpn. J. Appl. Phys.* **3** (1964) 117.
- [1-28] M. Date, S. Takashita, and E. Fukada: "Temperature variation of piezoelectric moduli in oriented poly(γ -methyl L-glutamate)," *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **8** (1970) 61.
- [1-29] E. Fukada, and S. Takashita: "Piezoelectric Constant in Oriented β -form Polypeptides," *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** (1971) 722.
- [1-30] E. Fukada, T. Furukawa, E. Baer, A. Hiltner, and J. M. Anderson: "Piezoelectric relaxations in homopolymers and copolymers of γ -Benzyl-L-glutamate and L-Leucine," *J. Macromol. Sci. Phys. B* **8** (1973) 475.
- [1-31] T. Furukawa and E. Fukada: "Piezoelectric relaxation in poly(γ -benzyl-glutamate)," *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **14** (1976) 1979.
- [1-32] T. Nakiri, K. Imoto, M. Ishizuka, S. Okamoto, M. Date, Y. Uematsu, E. Fukada, and Y. Tajitsu: "Piezoelectric Characteristics of Polymer Film Oriented under a Strong Magnetic Field," *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 6769.
- [1-33] E. Fukada, "Piezoelectric Properties of Poly-L-Lactic Acid," *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.* **34** (1991) 269.

- [1-34] T. Nakiri, M. Okuno, N. Maki, M. Kanasaki, Y. Morimoto, S. Okamoto, M. Ishizuka, K. Fukuda, T. Takaki, and Y. Tajitsu: "Piezoelectric Characteristics of Chiral Polymer Composite Films Obtained under Strong Magnetic Field," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 7119.
- [1-35] 国際特許公報 WO2010/104196 (2010/09/16)
Piezoelectric polymer material, process for producing same, and piezoelectric element : M. Yoshida, M. Ajioka, K. Goto, I. Fujio, S. Usugi, T. Isaki, T. Onogi, Y. Aso, T. Karino, Y. Tajitsu: Mitsui Chemicals and Kansai University.
- [1-36] T. Yoshida, K. Imoto, T. Nakai, R. Uwami, T. Kataoka, M. Inoue, T. Fukumoto, Y. Kamimura, A. Kato, and Y. Tajitsu: "Piezoelectric Motion of Multilayer Film with Alternate Rows of Optical Isomers of Chiral Polymer Film," *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 09ND13.
- [1-37] M. Ando, H. Kawamura, K. Kageyama, and Y. Tajitsu: "Film Sensor Device Fabricated by a Piezoelectric Poly(L-lactic acid) Film," *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 09LD14.
- [1-38] M. Ando, H. Kawamura, H. Kitada, Y. Sekimoto, T. Inoue, and Y. Tajitsu: "Pressure-Sensitive Touch Panel Based on Piezoelectric Poly(L-lactic acid) Film," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 09KD17.
- [1-39] J. Takarada, T. Kataoka, K. Yamamoto, T. Nakiri, A. Kato, T. Yoshida, and Y. Tajitsu: "Fundamental Study on Vibration in Edge Face of Piezoelectric Chiral Polymer Film," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 09KE01.
- [1-40] Y. Shiomi, K. Onishi, T. Nakiri, K. Imoto, F. Ariura, A. Miyabo, M. Date, E. Fukada, and Y. Tajitsu: "Improvement of Piezoelectricity of Poly(L-lactide) Film by Using Acrylic Symmetric Block Copolymer as Additive," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 09KE02.
- [1-41] Y. Tajitsu: "Fundamental study on improvement of piezoelectricity of poly(L-lactic acid) and its application to film actuators," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **60** (2013) 1625.

- [1-42] M. Yoshida, T. Onogi, K. Onishi, T. Inagaki, and Y. Tajitsu: “High piezoelectric performance of poly(lactic acid) film manufactured by solid-state extrusion,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 09PC02.
- [1-43] S. Sasaki and E. Fukada: “Deformation of the crystal lattice by water absorption and piezoelectricity of cellulose triacetate,” *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **14** (1976) 565.
- [1-44] N. Hirai, K. Ootake, K. Suzuki, N. Sobue, M. Date, and T. Watanabe: “Piezoelectric effect of cyanoethylated hydroxyethylcellulose,” *J. Wood Sci.* **44** (1998) 35.
- [1-45] D. Santis and P. Kovacs: “Molecular conformation of poly(S-lactic acid),” *J. Biopolymers* **6** (1968) 299.
- [1-46] K. Wasanasuk, K. Tashiro, M. Hanesaka, T. Ohhara, K. Kurihara, R. Kuroki, T. Tamada, T. Ozeki, and T. Kanamoto: “Crystal Structure Analysis of Poly(L-lactic Acid) α Form On the basis of the 2-Dimensional Wide-Angle Synchrotron X-ray and Neutron Diffraction Measurements,” *Macromolecules* **44** (2011) 6441.
- [1-47] E. Fukada: “Piezoelectricity of natural biomaterials,” *Ferroelectrics* **60** (1984) 285.

第 2 章

- [2-1] E. Fukada and S. Sasaki: “Piezoelectricity of α -Chitin,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edition* **13** (1975) 1845.
- [2-2] K. Nishinari and E. Fukada: “Viscoelastic, dielectric, and piezoelectric behavior of solid amylose,” *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **18** (1980) 1609.
- [2-3] A. C. Jayasuriyaa, S. Ghosha, J. I. Scheinbeima, V. Lubkinb, G. Bennettb, and P. Kramerb: “A study of piezoelectric and mechanical anisotropies of the human cornea,” *Biosens. Bioelect.* **18** (2003) 381.
- [2-4] C. C. Silva, D. Thomazini, A. G. Pinheiro, N. Aranha, S. D. Figueiró, J.C.

- Góes, and A. S. B. Sombra: "Collagen–hydroxyapatite films: piezoelectric properties," *Mat. Sci. Eng.* **B86** (2001) 210.
- [2-5] H. Maeda: "Water in keratin Piezoelectric, dielectric and elastic experiments," *Biophys. J.* **56** (1989) 861.
- [2-6] Y. Ando and E. Fukada: "Piezoelectric properties of oriented deoxyribonucleate films," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edition* **14** (1976) 63.
- [2-7] Z. Yia, Z. Shuhua, and W. Jianxun: "Influence of orientation on the piezoelectric properties of deoxyribonucleic acid," *Ferroelectrics* **101** (1990) 129.
- [2-8] 深田 栄一、伊達 宗宏、江村 恒夫：「酢酸セルロースの複素圧電率の温度による分散吸収」：材料 **17** (1968) 335.
- [2-9] 平井 信之、祖父江 信夫、滝 欽二、鈴木 滋彦、伊達 宗宏：「圧電性焦電性および強誘電性を持つセルロース誘導体の構造と物性に関する研究」科学研究費助成事業 1993 年度研究成果報告書。
- [2-10] N. Hirai, M. Morita, and Y. Suzuki: "Electrical properties of cyanoethylated wood meal and cyanoethylated cellulose," *Mokuzai Gakkaishi* **39** (1993) 603.
- [2-11] N. Hirai, K. Ootake, K. Suzuki, N. Sobue, and T. Ito: "Cyanoethylated Hydroxyethylcellulose with Great Piezoelectric Effect," *Mokuzai Gakkaishi* **40** (1994) 1398.
- [2-12] T. Furukawa and E. Fukada: "Piezoelectric Effect and its Temperature Variation in Optically Active Polypropylene Oxide," *Nature* **221** (1969) 1235.
- [2-13] Y. Ando and E. Fukada: "Piezoelectric properties and molecular motion of poly β -hydroxybutyrate) films," *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **22** (1984) 1821.
- [2-14] A. A. Marino and R. O. Becker: "Piezoelectric Effect and Growth Control in Bone," *Nature* **228** (1970) 473.

- [2-15] S. N. Bagriantsev, E. O. Gracheva, and P. G. Gallagher: "Piezo Proteins: Regulators of Mechanosensation and Other Cellular Processes," *J. Biological Chem.* **289** (2014) 31673.
- [2-16] 社団法人高分子学会 : *基礎高分子科学* (東京化学同人, 2006) pp.4.
- [2-17] 山口 良平、田村 類 : *ベーシック有機化学第2版* (化学同人, 2010) pp. 37.
- [2-18] M. S. Dunn, M. P. Stoddard, L. B. Rubin, and R. C. Bovie: "INVESTIGATIONS OF AMINO ACIDS AND PEPTIDES: XV. SOME PHYSICAL PROPERTIES OF l(+)-ALANINE AND d(-)-ALANINE," *J. Biol. Chem.* **151** (1943) 241.
- [2-19] H. Tsuji and Y. Ikada: "Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends," *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996) 3483.
- [2-20] 望月政嗣 : 「高 L 組成ポリ乳酸(LLA-rich PLA)の結晶化挙動」 : *繊維学会誌* **66** (2010) 70.
- [2-21] Y. Inuzuka, K. Onishi, S. Kinoshita, Y. Nakashima, T. Nagata, H. Yamane, T. Nakai, T. Kataoka, S. Ito, and Y. Tajitsu: "Fundamental Study of Application of Piezoelectric Chiral Polymer to Actuator," *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 09LD15.
- [2-22] E. Schröder and K. Lübke: *The Peptides Volume 1 Methods of Peptide Synthesis* (ACADEMIC PRESS, New York and London, 1965) pp.319.
- [2-23] A. Hassner: *Advances in Asymmetric Synthesis Volume 1* (JAI Press Inc, London, 1995) pp.101.
- [2-24] C. Wolf: *Dynamic Stereochemistry of Chiral Compounds: Principles and Applications* (Royal Society of Chemistry, London, 2008) pp.31.
- [2-25] V. A. Soloshonok and K. Izawa: *Asymmetric Synthesis and Application of α -Amino Acids* (American Chemical Society, Washington, D.C., 2009) pp. 2.
- [2-26] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. H. Hyon: "Stereocomplex

- formation between enantiomeric poly(lactides),” *Macromolecules* **20** (1987) 904.
- [2-27] H. Tsuji and Y. Ikada: “Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 9. Stereocomplexation from the Melt,” *Macromolecules* **26** (1993) 6918.
- [2-28] T. M. Ovitt and G. W. Coates: “Stereoselective ring-opening polymerization of rac-lactide with a single-site, racemic aluminum alkoxide catalyst: Synthesis of stereoblock poly(lactic acid),” *J. Polym. Sci., Part A* **38** (2000) 4686.
- [2-29] K. Fukushima and Y. Kimura: “A Novel Synthetic Approach to Stereo-Block Poly(lactic acid),” *Macromol. Symp.* **224** (2005) 133.
- [2-30] A. Guijarro and M. Yus: *The Origin of Chirality in the Molecules of Life* (Royal Society of Chemistry, London, 2009) pp.31.

第 3 章

- [3-1] G. N. Ramachandran and V. Sasisekharan: “Conformation of Polypeptides and Proteins,” *Adv. Prot. Chem.* **23** (1968) 283.
- [3-2] M. Narita, Y. Tomotake, S. Isokawa, T. Matsuawa, and T. Miyauchi: “Syntheses and properties of resin-bound oligopeptides. 2. Infrared spectroscopic conformational analysis of cross-linked polystyrene resin bound oligoleucines in the swollen state,” *Macromolecules* **17** (1984) 1903.
- [3-3] M. Sisido and Y. Imanishi: “One-dimensional aromatic crystals in solution. 8. Periodic arrangement of naphthyl chromophores along α -helical polypeptides with varying spacings and orientations,” *Macromolecules* **19** (1986) 2187.
- [3-4] M. Goodman and M. L. Falxa: “Conformational aspects of polypeptide structure. XXIII. Photoisomerization of azoaromatic polypeptides,” *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 3863.

- [3-5] A. Rich and F. H. C. Crick: "The molecular structure of collagen," *J. Mol. Biol.* **3** (1961) 483.
- [3-6] J. Bella, M. Eaton, B. Brodsky, and H. Berman: "Crystal and molecular structure of a collagen-like peptide at 1.9 Å resolution," *Science* **266** (1994) 75.
- [3-7] T. Kishimoto, Y. Morihara, M. Osanai, S. Ogata, M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, and M. Tanihara: "Synthesis of poly(Pro-Hyp-Gly)_n by direct polycondensation of (Pro-Hyp-Gly)_n, where n = 1, 5, and 10, and stability of the triple-helical structure," *Biopolymers* **79** (2005) 163.
- [3-8] E. R. Blout and R. H. Karlson: "POLY-β-BENZYL ASPARTATES: OPTICAL ROTATION AND THE SENSE OF THE HELIX," *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1259.
- [3-9] R. H. Karlson, K. S. Norland, G. D. Fasman, and E. R. Blout: "The Helical Sense of Poly-β-benzyl-L-aspartate. Synthesis and Rotatory Dispersion of Copolymers of β-Benzyl-L and D-Aspartate with γ-Benzyl-L-glutamate," *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2268.
- [3-10] M. Goodman, C. M. Deber, and A. M. Felix: "Conformational Aspects of Polypeptides. VII. Reversal of The Helical Sense of Poly-L-Aspartate Esters," *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3773.
- [3-11] M. Goodman, A. M. Felix, C. M. Deber, A. R. Brause, and G. Schwart: "Conformational aspects of polypeptides. XI. The nitroaromatic effect," *Biopolymers* **1** (1963) 371.
- [3-12] M. Goodman, F. Boardman, and I. Listowski: "Conformational Aspects of Polypeptides. IX.1 Synthesis of Oligomeric Peptides Derived from β-Methyl L-Aspartate," *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2483.
- [3-13] M. Hashimoto and J. Aritomi: "Studies of Poly-β-benzyl-L-aspartate Helix. I. The Synthesis and Rotatory Dispersion of Copolymers of β-p-Methyl, Chloro, Cyano, or Nitrobenzyl-L-aspartate with

- β -Benzyl-L-aspartate,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 2707.
- [3-14] M. Hashimoto: “Studies of Poly- β -benzyl-L-aspartate Helix. II. The Circular Dichroism and Optical Rotatory Dispersion of Copolymers of β -p-Methyl, Chloro, or Cyanobenzyl-L-aspartate with β -Benzyl-L-aspartate,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 2713.
- [3-15] M. Hashimoto and S. Arakawa: “Studies of Poly- β -benzyl-L-aspartate Helix. III. Infrared Spectra of Copolymers of β -Benzyl-L-aspartate with β -p-Methyl, Chloro, Cyano, or Nitrobenzyl-L-aspartate in a Chloroform Solution,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40** (1967) 1698.
- [3-16] E. M. Bradbury, B. G. Carpenter, and H. Goldman: “Conformational studies of polymers and copolymers of L-aspartate esters. I. Preparation and solution studies,” *Biopolymers* **6** (1968) 837.
- [3-17] C. Toniolo, M. L. Falxa, and M. Goodman: “Conformational aspects of polypeptides. XXV. Solvent and temperature effects on the conformations of copolymers of benzyl and methyl L-aspartate with nitrobenzyl L-aspartate,” *Biopolymers* **6** (1968) 1579.
- [3-18] K. Sakajiri, K. Satoh, S. Kawauchi, and J. Watanab: “Reversible helix–helix transition of poly(β -phenylbutyl l-aspartate) and poly(β -phenylpentyl l-aspartate), involving a screw-sense inversion in the solid state,” *J. Mol. Struct.* **476** (1999) 1.
- [3-19] Y. Imada and A. Abe: “Highly cooperative helix-sense reversal of polyaspartates. Influence of the comonomer of the opposite screw-sense preference,” *Polymer* **51** (2010) 6227.
- [3-20] A. Abe, S. Okamoto, N. Kimura, K. Tamura, H. Onigawara, and J. Watanabe: “Helix-helix transition of α -helical poly(β -phenethyl L-aspartae) observed in the lyotropic liquid-crystalline state,” *Acta Polym.* **44** (1993) 54.
- [3-21] T. Yamamoto, R. Honma, K. Nishio, S. Hirotsu, S. Okamoto, H. Furuya, J. Watanabe, and A. Abe: “FT-IR study on the screw-sense inversion of

- helical poly(β -phenethyl-L-aspartate) in 1,1,2,2-tetrachloroethane,” *J. Mol. Struct.* **375** (1996) 1.
- [3-22] J. Watanabe, S. Okamoto, K. Satoh, K. Sakajiri, and H. Furuya: “Reversible Helix–Helix Transition of Poly(β -phenylpropyl L-aspartate) Involving a Screw-Sense Inversion in the Solid State,” *Macromolecules* **29** (1996) 7084.
- [3-23] S. Okamoto, H. Furuya, J. Watanabe, and A. Abe: “Reversible Screw-Sense Inversion of α -Helical Poly(β -phenethyl aspartate) in the Solid State,” *Polym. J.* **28** (1996) 41.
- [3-24] A. Abe: “Spatial configuration of chain molecules incorporated in liquid crystals and thermodynamic significance,” *Macromol. Symp.* **118** (1997) 23.
- [3-25] S. Sasaki, Y. Yasumoto, and I. Uematsu: “ π -Helical conformation of poly(β -phenethyl L-aspartate),” *Macromolecules* **14** (1981) 1797.
- [3-26] A. Abe, H. Furuya, and S. Okamoto: “Spatial configurations, transformation, and reorganization of mesophase structures of polyaspartates—A highly intelligent molecular system,” *Biopolymers (PeptideSci)* **43** (1997) 405.
- [3-27] A. Ushiyama, H. Furuya, A. Abe, and T. Yamazaki: “The Mechanism of the Helix-Sense Inversion of Polyaspartates as Revealed by the Study of Model Block Copolymers,” *Polym. J.* **34** (2002) 450.
- [3-28] A. Abe, Y. Imada, and H. Furuya: “Mechanism of the screw-sense reversal of tightly hydrogen-bonded α -helical network triggered by the side-chain conformation,” *Polymer* **51** (2010) 6234.
- [3-29] A. Abe, Y. Maeda, H. Furuya, A. Hiromoto, and T. Kondo: “Thermodynamic studies on the helix-sense inversion of polyaspartates in the solid state,” *Polymer* **53** (2012) 2673.
- [3-30] 深田栄一: 「高分子物質の圧電緩和現象」: 日本レオロジー学会誌 **18** (1990) 151.

- [3-31] M. Nagao, S. Sasaki, T. Hayashi, and I. Uematsu: "Side-chain relaxation behavior of racemic mixtures of α -helical polypeptides having phenyl groups at the end of the side chains," *Polym. Bull.* **9** (1983) 11.
- [3-32] A. Hiltner, J. M. Anderson, and E. Borkowski: "Side-Group Motions in Poly(α -amino acids)," *Macromolecules* **5** (1972) 446.
- [3-33] L. Hartmann, T. Kratzmuller, H. G. Braun, and F. Kremer: "Molecular dynamics of grafted PBLG in the swollen and in the dried state," *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 814.
- [3-34] N. Sasaki, A. Tsutsumi, K. Hikichi, Y. Konishi, and M. Hatano: "Molecular Motions of Poly(γ -monosubstituted-benzyl D-glutamate) in the Solid State," *Polym. J.* **11** (1979) 583.
- [3-35] K. Hikichi, A. Tsutsumi, S. Isozaki, and M. Kaneko: "Dilatometric Study on Some Poly(α -amino acid)s," *Polym. J.* **7** (1975) 646.

第 4 章

- [4-1] M. Ghosh and K. L. Mittal: *Polyimides: Fundamentals and Applications* (Marcel Dekker, New York, 1996), pp. 391.
- [4-2] 安藤慎治: 「ポリマー系耐熱・絶縁材料物性の基礎 —ポリイミドを中心に—」: *材料の化学と工業* **49** (2012) 194.
- [4-3] A. Vegotsky, K. Harada, and S. W. Fox: "The Characterization of Polyaspartic Acid and Some Related Compounds," *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3361.
- [4-4] J. Kovacs, H. N. Kovacs, I. Könyves, J. Császár, T. Vajda, and H. Mix: "Chemical Studies of Polyaspartic Acids," *J. Org. Chem.* **26** (1961) 1084.
- [4-5] P. Neri, G. Antoni, F. Benvenuti, F. Cocola, and G. Gazzei: "Synthesis of α,β -poly [(2-hydroxyethyl)-DL-aspartamide], a new plasma expander," *J. Med. Chem.* **16** (1973) 893.
- [4-6] E. Kokufuta, S. Suzuki, and K. Harada: "Temperature Effect on the Molecular Weight and the Optical Purity of Anhydropolyaspartic Acid Prepared by Thermal

- Polycondensation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 1555.
- [4-7] S. K. Wolk, G. Swift, Y. H. Paik, K. M. Yocom, R. L. Smith, and E. S. Simon: “One- and Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Poly(aspartic acid) Prepared by Thermal Polymerization of L-Aspartic Acid,” *Macromolecules* **27** (1994) 7613.
- [4-8] M. B. Freeman, Y. H. Paik, E. S. Simon, and G. Swift: “PRODUCTION OF POLYSUCCINIMIDE BY THERMAL POLYMERIZATION OF MALEAMIC ACID,” U.S. Patent 5393868 (1995).
- [4-9] 日本国特許公報 特開平 8-176297 (1996/07/09)
ポリスクシンイミドの製造方法：中藤毅、蔵持まゆみ、富田雅之：三菱化学株式会社.
- [4-10] 日本国特許公報 特開平 8-239468 (1996/09/17)
無水ポリアスパラギン酸の製造方法：大沼吉信、富田雅之：三菱化学株式会社.
- [4-11] 日本国特許公報 特開平 8-245785 (1996/09/24)
ポリスクシンイミドの製造方法：中藤毅、蔵持まゆみ、富田雅之：三菱化学株式会社.
- [4-12] 日本国特許公報 特開平 9-278883 (1997/10/28)
ポリスクシンイミドの製造方法：上仲まゆみ、富田雅之：三菱化学株式会社.
- [4-13] 日本国特許公報 特開平 9-302088 (1997/11/25)
ポリスクシンイミドの製造方法：中藤毅、富田雅之、蔵持まゆみ：三菱化学株式会社.
- [4-14] K. Matsubara, T. Nakato, and M. Tomida: “ ^1H and ^{13}C NMR Characterization of Poly(succinimide) Prepared by Thermal Polycondensation of L-Aspartic Acid,” *Macromolecules* **30** (1997) 2305.
- [4-15] 日本国特許公報 特開平 10-147644 (1998/06/02)
ポリスクシンイミドの製造方法：蔵持まゆみ、富田雅之：三菱化学株式会社.

- [4-16] T. Nakato, M. Yoshitake, K. Matsubara, and M. Tomida: "Relationships between Structure and Properties of Poly(aspartic acid)s," *Macromolecules* **31** (1998) 2107.
- [4-17] T. Nakato, A. Kusuno, and T. Kakuchi: "Synthesis of poly(succinimide) by bulk polycondensation of L-aspartic acid with an acid catalyst," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 117.
- [4-18] Y. Wanga, Y. Houa, G. Ruana, M. Pana, and T. Liua: "Study on the Polymerization of Aspartic Acid Catalyzed by Phosphoric Acid," *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **40** (2003) 293.
- [4-19] S. Doonan: *Peptides and Proteins* (Royal Society of Chemistry, London, 2002), pp. 37.
- [4-20] N. Fujii, K. Harada, Y. Momose, N. Ishii, and M. Akaboshi: "D-Amino Acid Formation Induced by a Chiral Field within a Human Lens Protein during Aging," *Biochem. Biophys. Research Commun.* **263** (1999) 322.
- [4-21] 藤井紀子、加治優一：「加齢性疾患におけるタンパク質中のアスパラギン酸残基のラセミ化」：生化学 **80** (2008) 287.
- [4-22] F. Chabot, M. Vert, S. Chapelle, and P. Granger: "Configurational structures of lactic acid stereocopolymers as determined by C-H n.m.r.," *Polymer* **24** (1983) 53.
- [4-23] H. Tsuji and Y. Ikada: "Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 6. Binary Blends from Copolymers," *Macromolecules*. **25** (1992) 5719.
- [4-24] M. Ajioka, K. Enomonot, K. Suzuki, and A. Yamaguchi: "Basic Properties of Polylactic Acid Produced by the Direct Condensation Polymerization of Lactic Acid," *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995) 2125.
- [4-25] K. W. Kim, and S. I. Woo: "Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(L-lactic acid) by Direct Polycondensation," *Macromol. Chem. Phys.* **203** (2002) 2245.
- [4-26] 国際特許公報 WO 2009/060843 (2009/05/14)
AMIDATION CATALYST, METHOD FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID

- AMIDE, AND METHOD FOR PRODUCING PEPTIDE*: Y. Sugi, K. Komura, Y. Terada: Gifu University.
- [4-27] K. Ishihara, S. Ohara, and H. Yamamoto: "Direct Polycondensation of Carboxylic Acids and Amines Catalyzed by 3,4,5-Trifluorophenylboronic Acid," *Macromolecules* **33** (2000) 3511.
- [4-28] W. Huang, N. Cheng, Y. Qia, T. Zhanga, W. Jianga, H. Lia, and Q. Zhanga: "Synthesis of high molecular weight poly(L-lactic acid) and poly(D-lactic acid) with improved thermal stability via melt/solid polycondensation catalyzed by biogenic creatinine," *Polymer* **55** (2014) 1491.
- [4-29] L. A. Carpino: "1-Hydroxy-7-azabenzotriazole. An efficient peptide coupling additive," *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4397.
- [4-30] N. Tudorachi and A. P. Chiriac: "TGA/FTIR/MS study on thermal decomposition of poly(succinimide) and sodium poly(aspartate)," *Polymer Testing* **30** (2011) 397.
- [4-31] L. Zhang, M. Huang, and C. Zhou: "Thermal Stability and Decomposition Kinetics of Polysuccinimide," *Am. J. Anal. Chem.* **4** (2013) 749.
- [4-32] P. Y. Bruice : *ブルース有機化学 (第5版)[上]* (化学同人, 2009) pp. 241.
- [4-33] 鎌田健資、増沢時彦、吉原敏雄 : 「GPC による高分子鎖の枝分れ度の定量」 : *高分子化学* **29** (1972) 566.
- [4-34] 戒能 俊邦 : *情報・通信用光有機材料の最新技術* (シーエムシー出版, 2007) pp. 90.

第5章

- [5-1] Z. Ounaies, J.A. Young, and J.S. Harrison: *An Overview of the Piezoelectric Phenomenon in Amorphous Polymers* (American Chemical Society, Washington, D.C., 1999) pp.88.
- [5-2] D. Denninga, S. Alilata, S. Habelitzc, A. Fertilad, and B. J. Rodrigueza: "Visualizing molecular polar order in tissues via electromechanical coupling," *J. Struc. Biol.* **180** (2012) 409.

謝辞

本研究を遂行し、学位論文をまとめるに当たり、多くのご支援とご指導を賜りました、指導教官である田實佳郎教授に心より感謝致します。田實教授の多大なるお力添え無しに本論文を完成させることはできませんでした。また貴重なご指導とご助言を頂いた関西大学 システム理工学部 前田裕教授、大西正視教授に深く御礼申し上げます。また本論文を作成するに当たり、多くのご助言と激励のお言葉を頂きました関西大学 越智光一名誉教授に心より御礼申し上げます。

ポリ(B-フェネチル-L-アスパルテート)のサンプルをご提供頂き、また多くのご教示を賜りました東京工業大学 安部明廣名誉教授、東京工業大学 古屋秀峰准教授に心より感謝申し上げます。

本論文の作成に当たり多くのご助言を頂いた、株式会社村田製作所 事業インキュベーションセンター 有機フィルムデバイス事業推進部 安藤正道部長に心より御礼申し上げます。

博士課程進学の際にご尽力頂いた、三井化学株式会社 新事業開発研究所 山本喜博所長、森峰寛副所長、吉田育紀様に深く感謝致します。

本研究を遂行するに当たり、基礎的な知見に基づくご意見を頂きました三井化学株式会社 機能材料研究所 小川亮平様、三井化学株式会社 先端解析研究所 前川真太郎様に心より感謝致します。

また、本研究に関連した契約実務を担当して下さった関西大学 学長室社会連携グループ 浦田和之グループ長補佐、三井化学株式会社 環境・エネルギー事業推進室 鈴木祐子様心より御礼申し上げます。本研究に関連した特許出願の

実務を担当して下さった三井化学株式会社 知的財産部 中東百合子様にご心より感謝致します。本研究を進めるにあたり多くのご支援を頂いた、三井化学株式会社 環境・エネルギー事業推進室 福田伸室長、三井化学株式会社 フード&パッケージ室 昇忠仁様、三井化学株式会社 機能材料研究所 浦川俊也所長、西川茂雄プロジェクトリーダー、武雄昌明グループリーダー、小島一記チームリーダーに深く感謝の意を表します。

業務及び博士課程において苦楽を共にした三井化学株式会社 機能材料研究所 吉田光伸様に改めて感謝致します。

光学活性圧電高分子の基礎を築かれ、本研究を始めるにあたり激励のお言葉を頂きました一般財団法人小林理学研究所 深田栄一先生にご心より御礼申し上げます。

最後に、妻、寛子と娘、千紘にご心より感謝致します。

2016年3月22日