

デンドリティック高分子超薄膜の凝集状態と分子運動特性

田中, 敬二
九州大学大学院工学研究院応用化学部門

長村, 利彦
九州大学大学院工学研究院応用化学部門

梶山, 千里
九州大学大学院工学研究院応用化学部門

青井, 啓悟
名古屋大学大学院生命農学研究院

他

<https://doi.org/10.15017/11070>

出版情報：九州大学極低温実験室だより. 6, pp.19-25, 2005-08. 九州大学理学部極低温実験室
バージョン：
権利関係：

デンドリティック高分子超薄膜の凝集状態と分子運動特性

大学院工学研究院応用化学部門 田中敬二、長村利彦

梶山千里

名古屋大学大学院生命農学研究科 青井啓悟

中部大学応用生物学部 岡田鉦彦

要旨

デンドリマーは多分岐高分子であり、その物性は直鎖状高分子と比較して著しく異なることが予想される。本研究では Langmuir-Blodgett (LB)法により調製した両親媒性デンドリマー単分子膜の凝集構造と分子運動特性を評価した。

Dendrimers are a class of synthetic macromolecules composed of a core, repeating units, and end groups, and have an unusual architecture of three-dimensional hyperbranched structure. Thus, it is expected that the physical properties should be different from those of the corresponding linear polymers. In this study, aggregation states and thermal molecular motion of amphiphilic dendrimer monolayers prepared by Langmuir-Blodgett method were examined.

1. はじめに

デンドリマーは、核、繰り返し単位、末端基からなる合成高分子であり、通常の高分子にはない 3 次元多分岐構造を有している。1985 年、Tomalia らがデンドリマーを最初に合成して以来¹⁾、その特異的な構造・物性や合成法などは多くの研究者の興味を刺激し、また、新規な可能性を秘めた材料という観点からも非常に注目を集めている。特筆すべきは、その合成過程において任意の官能基を任意の部位に導入できる点である。したがって、デンドリマー 1 分子に機能性を精密に付与することができ、ナノテクノロジーやナノバイオロジーを支える次世代材料の一つになりうると期待される。デンドリマーの多種多様な応用の可能性については総説に譲り^{2,3)}、ここでは、ナノデバイスの設計・構築という観点から、デンドリマー超薄膜に焦点を絞る。Langmuir-Blodgett (LB) 法は、分子オーダーで膜厚ならびに特定官能基の配向制御が可能であるため、デンドリマー超薄膜の構築手法として非常に有効である⁴⁾。本稿では、これまでほとんど検討されていない固体基板上に調製したデンドリマー超薄膜の凝集状態、さらには、実用化に際して極めて重要である熱運動性について、著者らの研究⁵⁾を例に解説する。

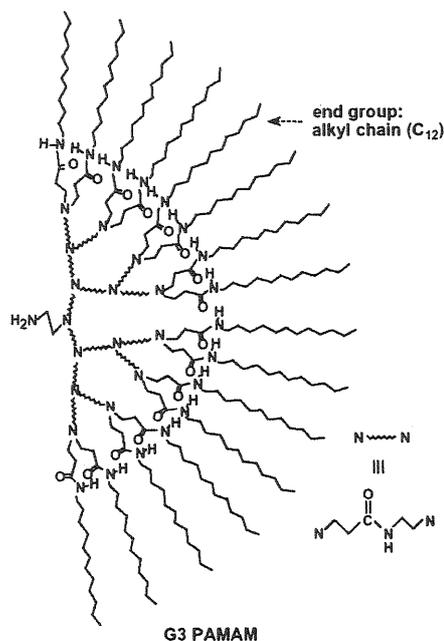


図 1 用いた第 3 世代ポリアミドアミンデンドリマーの化学構造

2. デンドリマーの合成

試料として、最外殻にアルキル鎖を有する半球型の第3世代ポリアミドアミンデンドリマー (G3 PAMAM) を用いた。図1に用いたPAMAMの化学構造を示す。コア部は親水性のポリアミドアミン、末端基は疎水性のアルキル鎖からなるため、PAMAM分子自体は両親媒性である。デンドリマーの合成法は、Tomaliaらが開発したDivergent法^{1,6)}と、Fréchetらが開発したConvergent法⁷⁾に大別できる。Divergent法はコアから外側に逐次的に成長させる合成法であり、Convergent法は、デンドリマーのサブユニットであるデンドロンを作成し、最終的にデンドロンをカップリングさせる手法である。用いたG3 PAMAMはコアから逐次的に反応を進行させているため、Divergent法の一つと考えるとよい^{8,9)}。合成法の特徴としては、エチレンジアミン核に保護基であるベンジルオキシカルボニル基を付加させている点である。このため、エチレンジアミンの一方のアミノ基の反応を抑制し、他方のアミノ基からのみ成長させることが出来る。

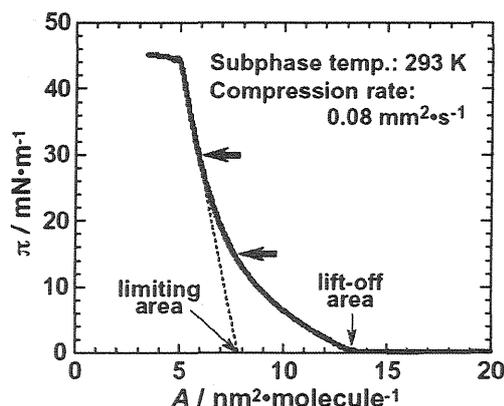


図2 PAMAMの π - A 曲線

はじめに、LB法を用いて固体基板上にPAMAM超薄膜が調製可能か検討した。図2はPAMAMの表面圧(π)と分子占有面積(A)の関係である。表面圧は $A=13.2 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ で有限の値を示した後、 A の減少とともに緩やかに増加し、最終的には 45 mN m^{-1} の一定値となった。Frank、Hawkerらはこれまで色々なグループから報告されたPAMAMデンドリマーの π - A データを整理し、表面圧の増加し始める分子占有面積($A_{\text{lift-off}}$)とPAMAM分子サイズの間を議論している¹⁰⁾。彼らの考察によると、 $A_{\text{lift-off}}$ は分子量に $(2.3 \times 10^{-3}) \pm (8 \times 10^{-5}) \text{ nm}^2$ を掛けた値で表される。著者らが用いたPAMAMの分子量は5489であり、上式に代入すると $12.6 \pm 0.4 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ となる。実験値の $13.2 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ はこの値と良く対応していた。また、水面が両親媒性分子で完全に覆われた状態での分子占有面積は極限面積と定義され、実験的には π - A 曲線における直線部分を $\pi=0 \text{ mN m}^{-1}$ に外挿した値と定義される。図2より評価したPAMAMの極限面積は 7.8 nm^2 であった。分子動力学(MD)計算に基づき、水面上におかれたPAMAM一分子のサイズを評価した。その結果、PAMAMは膜厚方向に押しつぶされた形態をとり、その水面上への投影面積は $7.1 \sim 9.6 \text{ nm}^2$ であった。この値は、極限面積と良く一致している。以上の結果は、PAMAMが水面上で安定な単分子膜を形成することを示しており、固体基板への超薄膜の作成にLB法が有効であることを示唆している。

3. 水面上での両親媒性PAMAMの単分子膜挙動

はじめに、LB法を用いて固体基板上にPAMAM超薄膜が調製可能か検討した。図2はPAMAMの表面圧(π)と分子占有面積(A)の関係である。表面圧は $A=13.2 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ で有限の値を示した後、 A の減少とともに緩やかに増加し、最終的には 45 mN m^{-1} の一定値となった。Frank、Hawkerらはこれまで色々なグループから報告されたPAMAMデンドリマーの π - A データを整理し、表面圧の増加し始める分子占有面積($A_{\text{lift-off}}$)とPAMAM分子サイズの間を議論している¹⁰⁾。彼らの考察によると、 $A_{\text{lift-off}}$ は分子量に $(2.3 \times 10^{-3}) \pm (8 \times 10^{-5}) \text{ nm}^2$ を掛けた値で表される。著者らが用いたPAMAMの分子量は5489であり、上式に代入すると $12.6 \pm 0.4 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ となる。実験値の $13.2 \text{ nm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ はこの値と良く対応していた。また、水面が両親媒性分子で完全に覆われた状態での分子占有面積は極限面積と定義され、実験的には π - A 曲線における直線部分を $\pi=0 \text{ mN m}^{-1}$ に外挿した値と定義される。図2より評価したPAMAMの極限面積は 7.8 nm^2 であった。分子動力学(MD)計算に基づき、水面上におかれたPAMAM一分子のサイズを評価した。その結果、PAMAMは膜厚方向に押しつぶされた形態をとり、その水面上への投影面積は $7.1 \sim 9.6 \text{ nm}^2$ であった。この値は、極限面積と良く一致している。以上の結果は、PAMAMが水面上で安定な単分子膜を形成することを示しており、固体基板への超薄膜の作成にLB法が有効であることを示唆している。

PAMAMの分子末端に結合したアルキル基のコンホメーションについて考察した。用いたPAMAMは3世代であるため、図1に示したように末端の数は16である。脂肪酸単分子膜の場合、アルキル基の断面積は膜が結晶状態にあれば 0.21 nm^2 、非晶状態では 0.30 nm^2 程度である¹¹⁾。したがって、末端アルキル基が結晶状態にあるためには、PAMAM分子の占有面積が $3.4 \text{ nm}^2 (=16 \times 0.21)$ 程度になる必要があるが、上述したように実測値はこの2倍以上であった。それゆえに、末端アルキル基は膜中で完全に非晶状態にあるといえる。基板上に一層移し取ったPAMAM単分子膜の電子線回折

測定においても、上述の考察は支持された。PAMAM 膜の表面を覆う非晶性アルキル末端基は膜の分子運動性と密接に関連している。詳細については後述する。

4. 固体基板上に調製した両親媒性 PAMAM 超薄膜の凝集状態

LB 法により PAMAM 単分子膜をシリコンウエハ上に移し取ることを試みた。シリコンウエハはピラニア溶液に浸漬することでその表面を親水性にしている。

$\pi=15 \text{ mN m}^{-1}$ の定圧条件下、

累積比は 1.03 であったことから、膜は基板上に移し取ることが出来たと考えた。ここで、累積比は水面上単分子膜の減少した面積と基板の面積の比で定義される。しかしながら、AFM 観察では基板上の膜の存在を確認できなかった。一方、裸眼で基板の下端に隆起した領域が観察されたことから、膜の引き上げ、あるいは、乾燥過程において PAMAM 分子が基板上を滑り落ちたことが明らかである。このため、シリコンウエハをフッ酸水溶液に浸漬して自然酸化層を除去することで疎水性表面とした後、水平付着法により PAMAM 単分子膜を空気面側から移し取った。この場合も累積比は 1 程度であった。図 3 は (a) $\pi=15$ および (c) 30 mN m^{-1} で基板上に移し取った PAMAM デンドリマー超薄膜の表面形態であり、(b) および (d) は、それぞれ、(a) および (c) 中の黒線に沿った高さプロファイルである。 $\pi=15 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した膜の表面は極めて平滑であり、 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の面積における二乗平均粗さは $0.21 \pm 0.05 \text{ nm}$ であった。基板上での膜の存在を確認するため、AFM 探針を用いて膜の一部を掘削した。基板と膜表面のステップの高さは図 3 (a) および (b) に示しているように 1.4 nm 程度であった。この値は、MD 計算により得られた球形を仮定した PAMAM の 1 分子サイズよりも小さいことから、PAMAM は基板上で垂直方向に押しつぶされた形態をとっていると予想される。一方、 $\pi=30 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した膜では、直径 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 程度、高さ数ナノメートルの盛り上がった領域が多く観察された。二乗平均粗さは $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ の面積で評価すると $1.28 \pm 0.06 \text{ nm}$ であったが、 $50 \times 50 \text{ nm}^2$ の微少平坦領域の場合には $0.26 \pm 0.02 \text{ nm}$ であった。また、掘削した領域のステップ高さが膜厚に対応すると考えると、平坦領域での膜厚は約 1 nm であった。水面上における PAMAM 単分子膜の崩壊圧は図 2 の π - A 曲線に示しているように 45 mN m^{-1} である。しかしながら、 $\pi=30 \text{ mN m}^{-1}$ で移し取った膜が部分的に崩壊していたことは興味深い。膜調製時の累積比がほぼ 1 であったことから、膜の部分的な崩壊は水面上ですでに進行していたと考えられる。

固体基板上に調製した PAMAM 超薄膜の正確な膜厚と凝集状態を評価するため X 線反射率 (XR) 測定を行った。図 4 (a) は XR の散乱ベクトル ($k_z=(2\pi/\lambda)\sin \theta$) 依存性である。図を見やすくするため、 $\pi=30 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した膜の XR 曲線には 10^{-1} のオフ

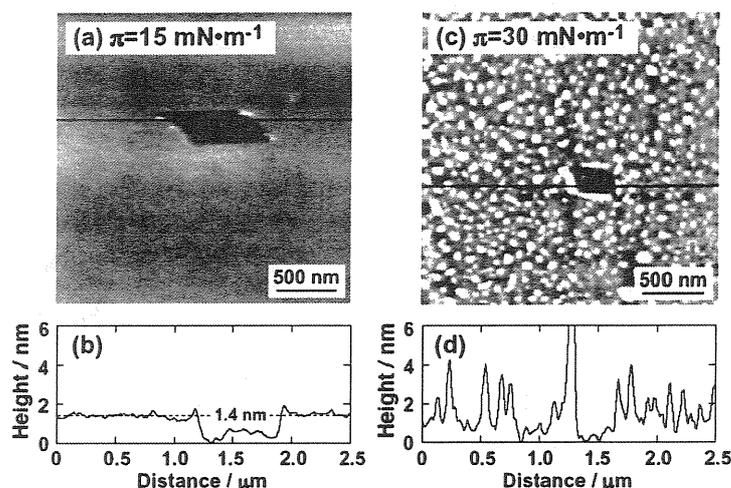


図 3 (a) $\pi=15$ および (c) 30 mN m^{-1} で移し取った PAMAM 超薄膜の表面形態。(b) および (d) は、それぞれ、(a) および (c) 中の実線に沿った高さプロファイル

セットを掛けている。図中の○は実験で得られた反射率、実線は (b) に示したモデル構造を仮定して計算した反射率である。計算により得られた反射率曲線は実験で得られた XR- k_z 曲線を良く再現したことから、図 4 (b) に示した PAMAM 超薄膜のモデル構造は実際の構造を良く反映していると考えて良い。 $\pi=15 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した場合、膜厚は 1.5 nm、また、表面の二乗平均粗さは 0.28 nm であった。この結果は AFM 観察により得られた結果と良く一致している。図 4 (b) に示したように、PAMAM 超薄膜のモデルに吸着水層とシリコンの自然酸化層を仮定すると、反射率の計算値は実験値をより良く再現した。

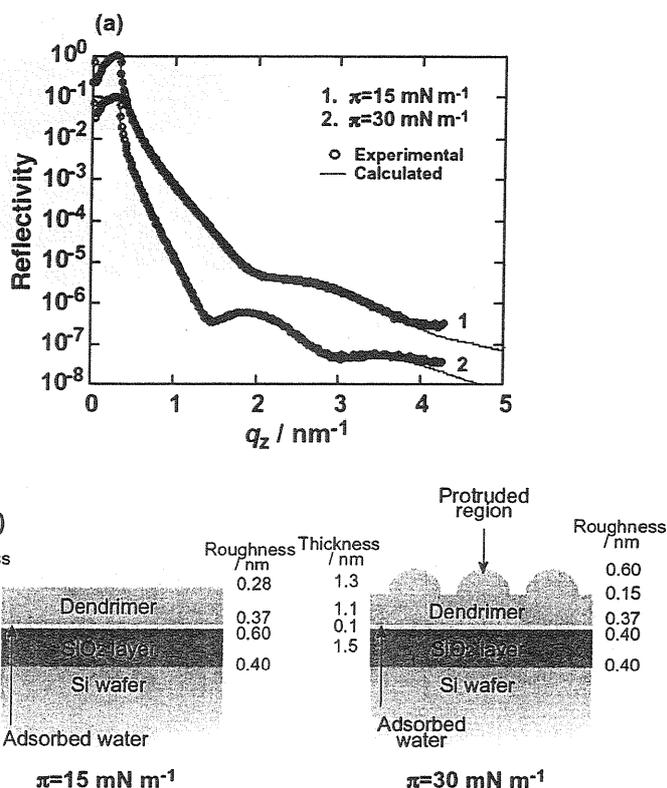


図 4 PAMAM 超薄膜の X 線反射率曲線。図中の○は実験値、実線は (b) に示したモデル構造を仮定して計算した反射率。

化層を仮定すると、反射率の計算値は実験値をより良く再現した。一般に、水面上の膜を固体基板上に移し取った場合、膜中に含まれる水分子を完全に除去することは容易でない。このような水分子はシリコンウエハ表面の酸化を加速する。基板表面の自由エネルギーが変化すれば、移し取った超薄膜の凝集状態も変化する。アルキル末端とコア部の電子密度差が大きい場合、XR において超薄膜中でのアルキル末端の分布も解析可能であるが、ここでは、フィッティングパラメータを増やした解析ではなく、後述する X 線光電子分光 (XPS) 測定を併用することを選択した。また、 $\pi=30 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した超薄膜において、平坦な領域および隆起した領域の厚さは、それぞれ、1.1 nm ならびに 2.4 (=1.1+1.3) nm であった。平坦な領域の厚さは、 $\pi=15 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した場合の膜厚よりも小さかった。この結果は、圧縮過程に伴う水面上 PAMAM 単分子膜の凝集状態の変化を示唆している。表面圧が低い場合、単分子膜の厚さは占有面積の減少とともに僅かながら増加する。一方、表面圧が高くなると、膜は面内の増加した圧縮力に耐えられず部分的に崩壊する。膜が一部崩壊して面内での圧力が緩和すれば、膜の厚みは元に戻る。また、盛り上がった領域の厚さが平坦領域の約 2 倍であることも極めて興味深く、二分子膜構造が形成されていることを示唆している。隆起した領域の面積分率は 64% であった。

図 5 は $\pi=15$ および 30 mN m^{-1} でシリコンウエハ上に調製した PAMAM 超薄膜における角度依存 XPS の測定結果である。右側の縦軸は C の 1s 軌道から放出された光電子と Si 2p 軌道からの光電子の比 (I_{C1s}/I_{Si2p})、すなわち、C と Si の存在比、左側の縦軸は

C と N の存在比に対応する。XPS 測定の実験深さは $3\lambda \cdot \sin \theta$ で定義される。ここで、 λ と θ は光電子の平均自由行程と放出角である。したがって、図 5 の横軸の $\sin \theta$ は分析深さに対応しており、 $\sin \theta$ が小さいほどより表面に近い領域を観ていることに対応する。試料の膜厚は分析深さの 10 nm 以下であるため、PAMAM 超薄膜がシリコン基板を完全に覆ったとしても Si からの光電子は検出可能であり、 I_{C1s}/I_{Si2p} は有限値となる。一定の $\sin \theta$ では、 $\pi=30 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した膜からの I_{C1s}/I_{Si2p} は、 $\pi=15 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した膜からの

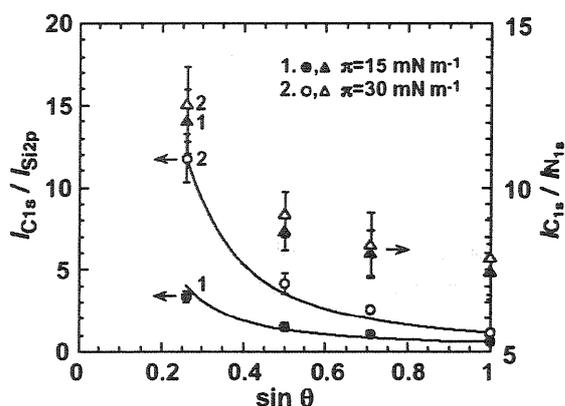


図 5 基板上に移し取った PAMAM 超薄膜における I_{C1s}/I_{Si2p} および I_{C1s}/I_{N1s} の $\sin \theta$ 依存性

I_{C1s}/I_{Si2p} よりも大きな値であった。これは、両者の膜厚の違いを反映している。表面領域における X 線の減衰が無視できる時、深さ z に存在する原子からの光電子強度は $(-z/\lambda) \cdot \sin \theta$ に比例する。図 5 中の実線は overlayer あるいは patchy overlayer モデルを仮定して計算した I_{C1s}/I_{Si2p} と $\sin \theta$ の関係である。これらのモデルは次の二点を除いては図 5 (b) に示したモデルと全く同じである。一つは、水分子の吸着水層を考慮していない点である。これは XPS 測定が高真空下で行われることを考えれば、妥当であるといえる。二つ目は、基板上での PAMAM 超薄膜の表面被覆率を 100 % でなく、96 % としたことである。XPS の測定精度が 10 % 程度であることを考えれば、XPS 測定の結果も AFM および XR 測定の結果とよく一致していると結論できる。

アルキル末端は窒素原子を含まないため、 I_{C1s}/I_{N1s} の $\sin \theta$ 依存性は膜中での末端基分布に関する情報を与える。 $\pi=15$ および 30 mN m^{-1} で調製した膜ともに、 I_{C1s}/I_{N1s} は $\sin \theta$ の増加とともに低下した。この結果は、最表面に近づくほど N の濃度が低いことを示している。水面上で調製した PAMAM 膜は疎水化表面のシリコンウエハを空気面側から接触させることにより移し取った。したがって、膜の移し取り直後、アルキル末端は基板側に配向することになる。また、XPS 測定において酸素由来の光電子が検出された。これは、XR 測定の際で考察したように、シリコン基板表面に酸化層が再び形成されたことを示している。それゆえに、膜の乾燥過程において、PAMAM 分子は系の自由エネルギーを低下させるため空気側にはアルキル末端が、また、基板側には親水的なコア部が配向するよう反転したと結論できる。図 6 は乾燥過程に伴う超薄膜中での PAMAM 分子の反転の模式図である。膜中における PAMAM の分子運動性については後述する。 $\pi=30 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した膜には多くの隆起した二層領域があるにもかかわらず、 I_{C1s}/I_{N1s} と $\sin \theta$ の関係は $\pi=15 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した膜の I_{C1s}/I_{N1s} - $\sin \theta$ 依存性と実験誤差範囲内で一致した。こ

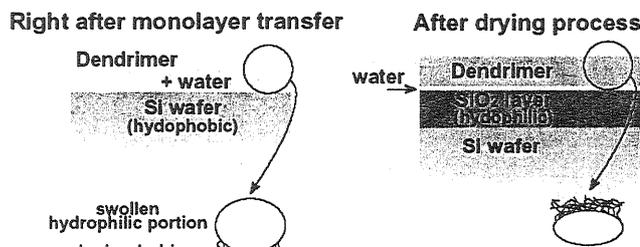


図 6 乾燥過程に伴う超薄膜中での PAMAM 分子の反転の模式図

の結果は、二層膜領域上層のアルキル基が空気側に向かなければ説明できない。したがって、 $\pi=30 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した超薄膜の隆起した領域は z 型の二層構造であると考えられる。

5. 固体基板に調製した両親媒性 PAMAM 超薄膜の分子運動性

水平力顕微鏡 (LFM) は、探針を試料に接触させた状態で試料表面を走査する際の水平力、すなわち、摩擦力を検出する。それゆえに、走査速度あるいは測定温度を変化させて水平力を測定すれば、試料表面の粘弾特性が評価できる¹²⁾。水平力は探針が試料表面を走査する際のエネルギーの散逸と密接に関連しているため、動的損失弾性率 (E'') に対応する。

図 7 は $\pi=15 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した PAMAM 超薄膜における水平力の温度依存性である。測定は二つの異なる走査速度で行った。また、340 K 以上の温度では安定な測定を行うことが出来なかったため、この温度付近までのデータのみを示している。図 7 より、測定した温度範囲において、PAMAM 超薄膜には 3 つの緩和過程が存在することが明らかである。高温側の二つのピークは重なり、見かけ上ブロードになっている。260~270 K 付近で観測された高温側の緩和ピークは、走査速度の増加とともに高温側へ若干シフトした。走査速度とピーク位置の関係からこの緩和過程の活性化エネルギーを評価すると 180 kJ mol^{-1} であった。この値は、高分子表面のミクロブラウン運動に対応する程度の値であるため¹³⁾、この緩和過程を PAMAM 超薄膜におけるセグメントレベルの分子運動、すなわち、 α_a 緩和過程と帰属した。これまで、アミン末端型の PAMAM におけるバルクのガラス転移温度 (T_g^b) と世代数の関係が明らかにされている。2~3 世代の場合、 T_g^b 値は 0 度程度と報告されている¹⁴⁾。しかしながら、PAMAM デンドリマーの T_g^b は末端基の構造に強く依存するため、これらの値を本研究で用いた両親媒性 PAMAM デンドリマーの T_g^b にそのまま対応させることは危険である。ここで紹介した PAMAM 超薄膜のセグメント運動がバルク状態と比較してどの程度異なっているかについては、今後、更なる検討が必要である。

$1 \mu\text{m s}^{-1}$ の測定において 210 K 付近で観測された緩和ピークは、 $8 \mu\text{m s}^{-1}$ では 230 K へと大きくシフトした。この緩和過程と上述の α_a 緩和過程は高走査速度では一つのピークになることが予想される。すなわち、二つの緩和過程の起源は同一であると考えてよい。一般に、試料中に存在する収着水は可塑剤的な振る舞いをし、セグメント運動の低温側に付加的な緩和過程を与える。ここで用いた PAMAM 超薄膜にも水分子は収着している。したがって、210~230 K 付近で観測された緩和過程は水分子によって可塑化されたセグメント運動に対応すると結論できる。また、同緩和過程の活性化エネルギーは α_a 過程のそれと比較して約 1/5~1/8 程度であった。この値は、水分子によって可塑化された分子運動における活性化エネルギーの減少分とよく対応している¹⁵⁾。

120 K、あるいはそれより低温側でもっとも大きなピークが観測された。実験的に到達できる最低温度は 120 K 程度であるため、同ピークの全容は観測できていない。また、 $1 \mu\text{m s}^{-1}$ の走査速度においてピークトップは観測されているが、 $8 \mu\text{m s}^{-1}$ の測定で

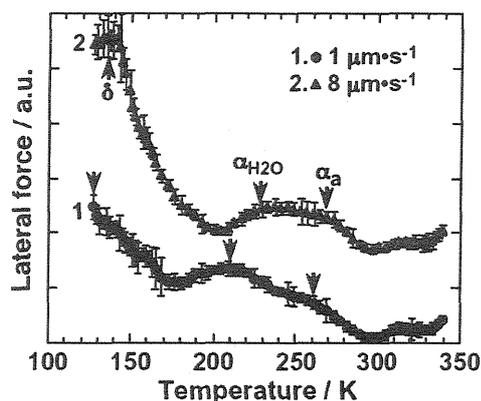


図 7 $\pi=15 \text{ mN m}^{-1}$ で調製した PAMAM 超薄膜における水平力の温度依存性

はピークの高温側半分程度しか観測できなかつた。したがって、この緩和ピークの同定は困難であるが、極度に低い温度で観測されていることから、小さなスケールの分子運動に対応すると考えてよい。それゆえに、現時点では、末端アルキル基中のローカルモード緩和、 δ 過程であると考えている。ここで、ローカルモード緩和の強度がセグメント運動の緩和強度よりも大きいことは非常に興味深く、通常バルク試料の動的粘弾性測定においては一般的に起こりえない。探針が PAMAM 超薄膜の表面を走査するとき、エネルギーの大部分は表面近傍で散逸される。XPS 測定で議論したように、アルキル末端は乾燥後には膜表面に存在するため、探針によるエネルギーの大部分を散逸する。したがって、ローカルモードの緩和強度がセグメント運動のそれよりも大きくなったと考えることができ、これまでの凝集構造の結果とよく対応している。

6. おわりに

デンドリマー分子に機能性を付与する研究は多岐に渡って展開され、その進歩は著しい。しかしながら、これらデンドリマーを分子レベルで配列制御し、その機能性を最大限まで発揮させた報告例はほとんど存在しない。本稿では、モデル系として固体基板上に両親媒性 PAMAM デンドリマー超薄膜を調製し、その凝集構造と熱運動性、さらには、両者の相関について解説した。今後は、機能性を有するデンドリマー超薄膜の、構造・物性・機能性の関係が検討され、次世代型の光、電子、あるいはバイオナノデバイスが構築されることを期待する。

参考文献

- 1) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **17**, 117 (1985).
- 2) 青井啓悟、岡田鉦彦、*高分子*, **52**, 682 (2003).
- 3) F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **25**, 987 (2000).
- 4) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York (1991).
- 5) K. Tanaka, S. Dai, T. Kajiyama, K. Aoi, M. Okada, *Langmuir* **19**, 1196 (2003).
- 6) D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 138 (1985).
- 7) J. M. J. Fréchet, *Science* **263**, 1710 (1994).
- 8) K. Aoi, K. Itoh, M. Okada, *Macromolecules* **28**, 5391 (1995).
- 9) K. Aoi, K. Itoh, M. Okada, *Macromolecules* **30**, 8072 (1997).
- 10) J. P. Kampf, C. W. Frank, E. E. Malmström, C. J. Hawker, *Langmuir* **15**, 227 (1999).
- 11) T. Kajiyama, Y. Oishi, M. Uchida, N. Morotomi, J.-I. Ishikawa, Y. Tanimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 864 (1992).
- 12) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules* **30**, 280 (1997).
- 13) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules* **33**, 7588 (2000).
- 14) D. A. Tomalia, P. R. Dvornic, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone, Ed., CRC Press, Boca Raton, p.1814 (1996).
- 15) N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York, p.246 (1967).