

(物材研)○飯室 茂*、山崎 政義、桑島 功、八木 晃一
(ゼファー) 高柳 弘

1. はじめに

2004年2月に、独立行政法人 物質・材料研究機構(NIMS)の発信するデータベースを対象とした統合検索システム Mat Navi を公開した。

(<http://mits.nims.go.jp/matnavi/>)

ここでは材料および特性のキーワード入力により、あるいはカテゴリ分類階層の選択により NIMS の8種類の物質・材料データベースを横断的に検索できる。検索結果から各データベースシステムのデータへ直接移動出来る。(図1)



図1 MatNavi 検索・結果表示画面

また2004年5月からは、国際的な物質・材料データベース Material Data Network (MatData.Net : MDN) (<http://matdata.net/>) に接続し、上記 NIMS の8種類のデータベースをはじめとして、ASM、MatWeb などを含む11機関の提供するデータベース群を横断的に検索するシステムを提供している。(図2)

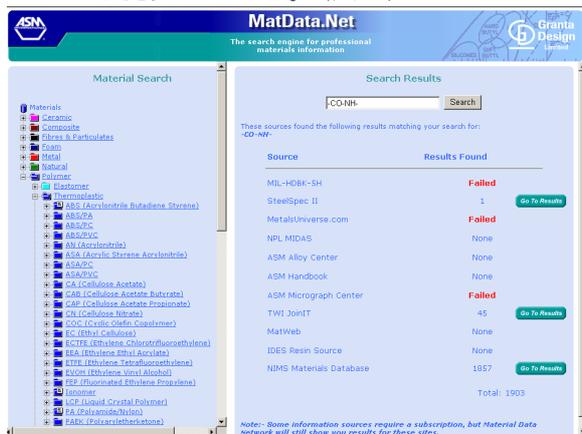


図2 MatData.Net 検索・結果表示画面

こうした金属・無機材料まで含めた材料データベースには、有機材料として使用されるあらゆる高分子

のデータの収録が望まれる。

多様な検索を可能としている PoLyInfo データベースのもつ辞書システムの概略と、辞書システムを支える独自開発のテキストベースの構造式(テキスト示性式)およびテキストベースの構造図(テキスト構造図)を含む PoLyIndex については、別に詳しく紹介している[1]。

PoLyInfo のシステムや表示・検索機能については本討論会でも発表済みであり[2][3]、詳しい解説[4]もあるので、今発表では「ポリマー構造」と「ポリマー構造を実現するデータ構造」に焦点を絞り、最近実現したブロックポリマー(ブロックコポリマー)、グラフトポリマー(グラフトコポリマー)公開のためのデータ拡張と、今後の課題について報告する。

2. 経過とデータベースの構成

高分子データベースは次のような経緯で開発された。『日本科学技術情報センター (JICST、現科学技術振興事業団)では、平成7年10月より高分子データベースの開発を進めているが、当開発計画では高分子分野の良質なデータを体系的に収録することに加え、物性推算、反応性予測、物性解析といった機能を持つユーザフレンドリーな研究支援型データベースの構築を目指している。』(図3。開発当初の概念図参照)

『しかし、大規模かつ総合的な高分子データベースはこれまでに開発事例がなく、参考となる既存システムがない。そこでまず、対象範囲、機能等を限定したプロトタイプシステムの開発から着手した。』[5]

2001年4月からは現在公開中の実用データベース (DB) が公開されたが、翌2002年4月に物質・材料研究機構(NIMS)にDBデータ作成業務が移管され、さらに翌2003年4月にはDBデータ公開業務も移管された。

(<http://polymer.nims.go.jp/>)

この間、NMR データベースの追加等機能の拡充も引き続き図っているが、対象範囲・機能限定という意味ではプロトタイプから大きな変化はない。

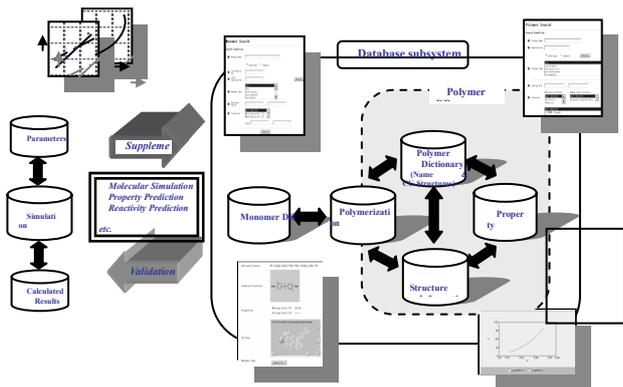


図3 PoLyInfo の概念図 (詳細は発表で補足)

「高分子の分子特性解析が精密化学の粋に達しているのは、線状の中性ホモポリマーに限られる。それ以外の範疇に属す高分子については、現在もその解析法の確立を目指した研究が続けられているが、**高分子のもつ複雑さに圧倒され、目標到達はいまだに遠い。**」[6]

これは**希薄溶液物性**研究に関しての最近の総説中に見られた文章であるが、「高分子」が「ホモポリマー」に、「シミュレーション」が「原子団寄与法による物性推算」になってしまったPoLyInfoの開発についても同様のことがいえる。

3. 高分子のデータモデルと辞書

3.1 高分子のデータモデル

PoLyInfoではデータベース構築の際の種々の課題に対応するためオブジェクトモデルを構築し、高分子のデータモデルのクラス図として紹介してきたが、データベースの実装段階で多くの問題点が生じたため、このクラス図は今後**正式に破棄**する。具体的な問題点とは、1) 実際には高分子構造の詳細な分析は行なわれていなかった。概念設計の段階でブロックコポリマーやグラフトコポリマーの構造検討は先送りされた。この図は一般的な分類の相関を示しているに過ぎない(単なるER図である)。2) 構成繰返し単位(CRU)の基礎にモノマーを置いていて、後述する高分子辞書、開発中の物性推算、命名等で基礎としている「原子・原子団」の記述がない。3) 構造レベルと原料・重合レベルを明確に分離していない。4) 例えば高分子変換やプレポリマーといった高分子反応、ポリマーリアクタントの概念を盛り込んでいないため、材料設計にとって重要な情報が欠落する。……等である。

根本的には末端(end-group)を除いた構成基本単位(CRU)のみでデータベースを構築した事に起因している。今後データモデルは文献[7]や[8]のIUPAC勧告を元に再構築していく。

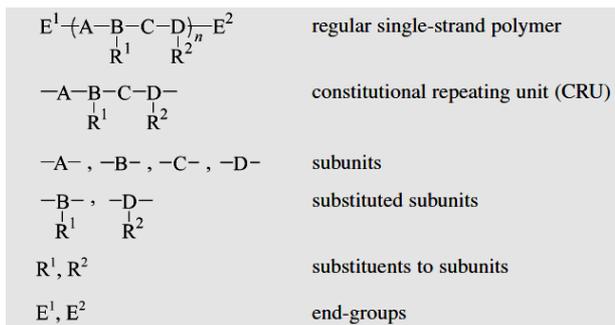


図4 規則性単条ポリマーの用語定義[7]

実際のポリマーは図5に示されているIUPACの命名体系に見られるような、ブロック(block)、ポリマー鎖(chain)と末端基(end-group)、分岐(branch unit)等との組み合わせとして構成されている。(一段のこともあれば四・五段、それ以上の場合も文献には見られる。)

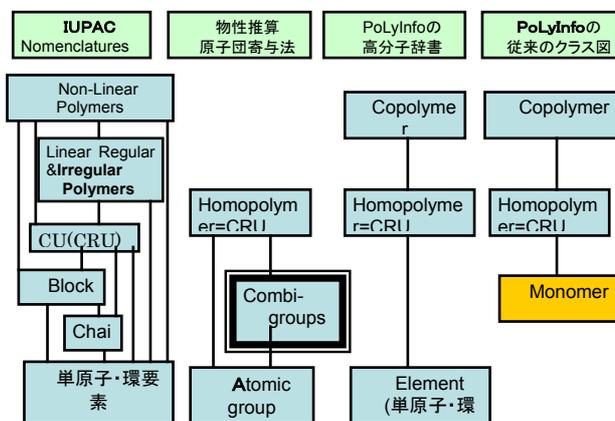


図5 ポリマー 段々畑の階層構造

3.2 高分子辞書

化合物としての高分子の情報を収録するために、PoLyInfoでは「高分子辞書」と呼ぶ高分子構造登録システムを開発し、これを用いてデータを管理している。ここに高分子の同定・高分子の登録・高分子の構造保持といった本来別々の機能を集中して持たせたが、このシステムは規則性ポリマーのみを対象として開発されたシステムであるため、1) ポリマーの階層性を記録・表示できない。(ブロック、グラフト、ブレンドなどは登録できない。) 2) 構造同定のために行なう『一意化』操作により、不規則性ポリマーの構造が正しく保持できない。等の不具合が生じた。

以下に具体例でこれらの説明と、現状での対応・解決策を示していく。

4. データ拡張と辞書の拡張

4.1 データ収集対象

PoLyInfo の扱う対象は「材料として使われる全ポリマー」である。

従来、糖類などの天然物まで除外対象としてきたが、これは辞書などとは無関係の担当者レベルの処理知識の問題である。

4.2 化学構造が明確であることを条件としない

「CU 化学構造が明確であること」を採択の条件としていたが、上述したように構造が明確でも採択できないデータが多数あった。構造解析は高分子科学の一大分野であり、今後ますます重要になってくる。現状は公開のための辞書登録が前提となっているので、先にこれを修正していく必要がある。

4.3 「用語」の適正な使用

原料（おもにモノマー）の数を基礎とするホモポリマー、コポリマーの概念とポリマーの繰返し単位の構造を基礎とする規則性、不規則性の概念は、ポリマーの命名のみならず、重合反応、その他の諸問題に関してもはっきり区別して考えることが大切である。[8]

structure	source	Homopolymer	Copolymer
Regular		Polystyrene	BPA-PC (alternating)
Irregular		Polybutadiene	Poly(St-ran-EA)

表 1 規則性・不規則性ポリマー、ホモポリマー・コポリマーの例示

PoLyInfo では従来、多数の IUPAC の用語を流用・転用してきた。「ホモポリマー」のみを扱うには不都合はあまりなかったが「コポリマー」公開にあたって、種々の不具合が生じている。今後、用語は IUPAC の定義にしたがって厳密に適用していく。具体的には、「CRU/CU」（似てはいるが異なった概念）「alternating copolymer は homopolymer」といった誤った独自の定義の修正（表 1）などがある。

4.4 高分子構造は全体を記録・表示する

一般的に高分子は末端や分岐を省略して表示される場合が多い。PoLyInfo ではこれらを登録するシステムは用意しておらず、単に記述データとして物性などと一緒に別クラスのオブジェクトとして記録されているに過ぎない。

今後この原則は逆転させる。ポリマー構造は原則として全て一体として記録・登録し、一般化等の必要性によりカットする。データ収集時に脱落させたデータは再現に多大な労力を必要とするが、カットは瞬時に行える。（図 7：SAN の例）

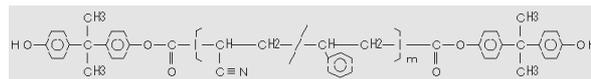


図 6 ヒドロキシル化SAN

4.5 block と graft

高分子辞書は、ブロックデータをサポートしていないので、構成成分のフラットな併記によりポリマーとして登録することとした。高分子辞書システムは記録と ID 発行を受け持つだけの役割とする。ここは以前から種々議論のあるところであるが、本来ユーザーとは無関係な内部処理の問題であり、ユーザーは IUPAC 構造基礎名称とテキスト構造式（図 6）、従来通りの物性データとから豊富な情報を得る事ができる。

図 6 の構成単位(CU)の並びは、下記であるが、CU020001-(CU010001 /CU010003)-CU020001

登録された辞書内部での CU の並びは CU010001/CU020001/CU020001/CU010003 に変更されてしまう。

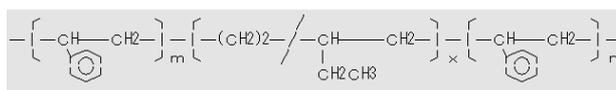


図 7 SEBS-triblock copolymer

したがって正しく辞書を拡張するには：①階層・Block 表示用の []_m 書式の追加、②検索用マーカー調整、③-(CH2)₂-縮約なし ④CU 並び替えなし。等の処置が必要だが、②は現状でも必要、③④は本来ブロックに対して行なうべきでは無い事であり、実際必要なのは①のみである。手作業による辞書書式の変更モデルを図 8 に示した。

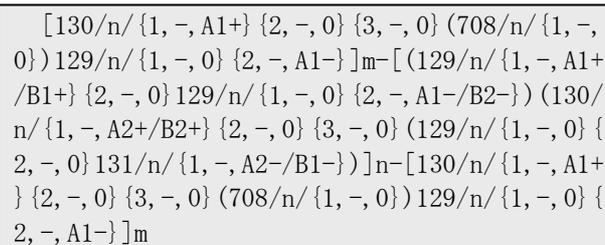


図 8

SEBS-triblock 高分子辞書書式（案）

こうした拡張にとって重要な事は、分岐・末端を含めCUを構成する基本要素(原子団)には何らの変更も必要としないことである。

4.6 blend

ブレンドは、高分子辞書書式を用いずに既得PID の組のみで表示可能なデータである。この公開が実現すれば、化学構造なしで IDのみでのデータ処理可能性が実証できるので、最優先で公開の準備を進めている。

5. 課題

5.1 同じ CU 構成のコポリマー

図 9 と 10 のグラフトコポリマーはブロック内部での順序が並び替えられてしまうため、同一 ID でしか登録できない。同様に側鎖末端ブチルの変換は登録データを変更できない。末端を含めるような辞書の改造が必要である。

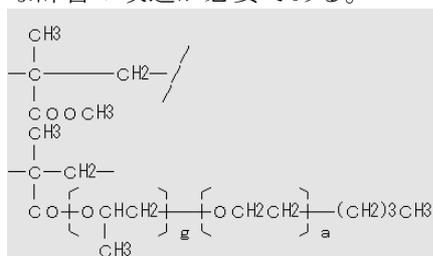


図 9 PMMA-graft-[PPO-block-(ω -Bu-PEO)]

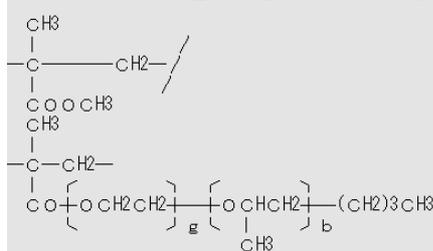


図 10 PMMA-graft-[PEO-block-(ω -Bu-PPO)]

5.2 homopolymer の一意化

同定のための反転一意化は、高分子のもつ重要な特性である向き (配向) を完全に損ねている (図 11、12)。エチレンはメチレンとして登録されている。これらについては同定アルゴリズムの見直しが必要である。

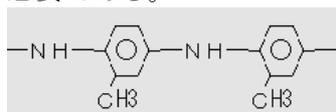


図 11 HT-2: poly(o-toluidine), poly(m-toluidine)

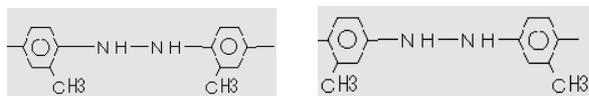


図 12 HH-2: poly(o-toluidine), poly(m-toluidine)

5.3 その他の課題

(1) Hyper-branched polymer、Dendrimer、Network polymer：異なる結合手での表記方法の仕様を固めた。データ整理と原料基礎による命名作業を進めている。

(2) イオン・錯体：基本要素 (共有結合のみサポート) からの変更が必要となるため今のところ手つかずである。

6. 今後の計画

何度もアナウンスしたスケジュールよりは遅れているが、材料設計に真に役立つデータベースとするために、当初の目標に沿って開発を継続していく。(図 13)

The screenshot shows a software interface for predicting property data. At the top, there is a chemical structure of a polymer component: $-(O-(CH_2)_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-)$. Below the structure, there are links for "Summary of property data" and "Candidate monomers". A box indicates "67 copolymers including this component". Below that, there is a table of predicted values for the component F090027, calculated using the Group Contribution Method. The table has two columns: "Property" and "Value".

Property	Value
glass transition temp.	351 [K]
melting temp.	567 [K]
dielectric const.(1)	3.134
dielectric const.(2)	3.507
refractive index (1)	1.529
refractive index (2)	1.537
refractive index (3)	1.558
density of semi-crystal part at 298K (1)	1.28 [g/cm ³]
density of semi-crystal part at 298K (2)	1.37 [g/cm ³]
density of semi-crystal part at 298K (3)	1.37 [g/cm ³]

図 13 開発中の物性推算結果表示画面(PET)

参考文献

- [1] 山崎政義他, 第 1 回情報プロフェッショナルシンポジウム予稿集, (2004). 印刷中。
- [2] 塩野啓介他, 第 24 回情報化学討論会予稿集, 51(2001)
- [3] 川島潤他, 第 23 回情報化学討論会予稿集, 40(2000)
- [4] 塩野啓介他, JCPE Journal, Vol.13(4), 225-234 (2001)
- [5] 土屋江里他, 第 23 回情報化学討論会予稿集, 213(1996)
- [6] 佐藤尚弘, 高分子, 53, 710 (2004)
- [7] IUPAC. "Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers", *Pure Appl. Chem.* 74, 1921-1956 (2002)
- [8] IUPAC. "Definitions of Terms Relating to Reactions of Polymers and to Functional Polymeric Materials", *Pure Appl. Chem.* 76, 889-906 (2004)
- [9] 三田達, 高分子学会高分子命名法委員会, 高分子, 53, 269 (2002)