ISSN 0368-6280

京 都 大 学

日 本 化 学 繊 維 研 究 所

講　演　集

第 43 集

昭 和 61 年 12 月

京都大学
日本化学繊維研究所
講　演　集

第 43 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 43
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 43)

December 1986

昭和 61 年 12 月

財団法人　日本化学繊維研究所　講演集43集

〔第43回講演会：日時・昭和60年10月3日，場所・大阪科学技術センター〕

目　　次

線状および星形スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体の構造と力学的性質

田中　皓*[1]，　太田靖彦*[1]，　升田利史郎*[1]，　小野木重治*[2]
A. Tanaka　Y. Ohta　T. Masuda　S. Onogi

1．緒　言

線状および星形のブロック共重合体が溶融状態ばかりでなく溶液状態においてもドメイン構造と呼ばれる高次構造を形成することは多くの研究者の指摘するところである[1)]。ドメイン構造は共重合体の一次構造，分子量，組成などの分子構造ばかりでなく，濃度，温度，溶媒，熱履歴，変形履歴などの外的条件によっても複雑に変化する。この点を利用して，われわれは以前より枝分れ高分子においてみられる粘度のenhancementが星形高分子の中央部における高いセグメント密度とどのように関連しているのか，また“第2平坦部”と呼ばれる長時間緩和領域の機構が上記の高次構造とどのように関連するのかについての研究に着手し成果をあげている[2,3)]。

一方，星形スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体の固体状態における力学的性質に関する研究もまた興味をひく。すなわち，まず興味の第1の点は星形の一次構造をもつ共重合体フィルムが固体状態においてどのような高次構造を形成するのかそして形成される高次構造と力学的性質との関連はどうかなどの一般的な点である。第2は次のような点である。先の研究[4)]すなわち線状のＳＢＳ共重合体の力学的性質特に非線形粘弾性に関する研究において非線形粘弾性現象を説明するためには“非平衡凝集構造”が存在することを考える必要のあることを提唱したが，その“非平衡凝集構造”が分子の形状を線状から星形に変化させたときにはどのような影響を受けるのかという点である。“非平衡凝集構造”の概念は，固体形成の過程，例えば溶媒の蒸発過程が非平衡状態であるために，またはブロック共重合体のように多成分系においては一方の成分からみれば他の成分の影響を受けて非平衡な状態となるために，本来平衡状態では形成されない凝集構造が形成されるとするものである。このような凝集構造が形成されれば，従来均一構造であると考えられてきたアモルファス高分子の固体にも疎-密の不均一構造の存在を考慮しなければならなくなる。この非平衡凝集構造は固体高分子の疲労，破壊，降伏などの非線形粘弾性現象および熱的，力学的履歴を含む経時変化を説明する上で重要な概念であるものと思われる。

本報においては，この二つの点を明らかにする目的で星形スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体(以下スチレンをＳ，ブタジエンをＢと略す)を合成し，その固体粘弾性に及ぼすキャスト溶媒，一次構造，組成，枝の分子量などの影響を調べた。

2．実　験

本研究で用いた試料は大別すると2系列となる。第1の系列は，段階的アニオン重合によって得られたＳＢ(あるいはＢＳ)の生長末端を1，2-bis(trichlorsilyl)ethaneで束ねたものである。こうして得られた星形高分子の枝の本数は4～6本である。この系列の星形高分子はSBHあるいはBSHというコードで表わす。ここにSBHはPBブロックが分子の中心にPSブロックが外側に存

*[1]京都大学工学部高分子化学教室
*[2]松江工業高等専門学校（京大・名誉教授）

在する星形高分子で，BSHは逆にPSブロックが分子の中心にPBブロックが外側に存在する星形高分子である。第2の系列はSB(あるいはBS)の生長末端をカップリング剤としてdivinylbenzeneを用いて束ねたものである。こうして得られた星形高分子の枝の本数は7本以上のものである。この系列の星形高分子はMAあるいはAMというコードで表わす。ここにMAはPBブロックが分子の中心にPSブロックが外側に存在する星形高分子で，AMは逆にPSブロックが分子の中心にPBブロックが外側に存在する星形高分子である。SB(あるいはBS)のブロック共重合体の重合は，いずれの系列の場合も，溶媒としてシクロヘキサン，開始剤として*sec*-BuLiを用い重合温度50℃で行われた。PB鎖のミクロ構造はトランスが50%，シスが47%，ビニールが7%であった。得られた星形高分子の種々の分子特性，すなわち分子全体の，1本の枝に相当するSBブロックの，枝を構成するSブロックおよびBブロックの数平均分子量M_n，分子全体の数平均分子量と重量平均分子量の比M_w/M_n，枝の本数Pそしてポリスチレンの含有率を表1に示す。フィルムはこれらの星形高分子のシクロヘキサン(以下Cyと略す)およびテトラヒドロフランとメチルエチルケトンの混合比9：1の混合溶媒(以下THF/MEKと略す)の5%溶液からキャストすることによって作製された。CyはPSに貧溶媒，PBに良溶媒であり，THF/MEKは両成分に比較的良溶媒である。動的粘弾性の測定は直読式動的粘弾性装置(Rheo-Vibron DDV II_C，東洋ボールドウィン社製)を用い，測定周波数110Hz，測定温度範囲−160〜110℃において行われた。

表1　星形スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体の分子特性

Sample Code	$M_n\times10^{-4}$ Total	Branch SB	Branch S	Branch B	M_w/M_n	P	St (%)
SBH1	25.7	5.64	4.63	1.01	1.13	4.6	82.0
SBH2	40.4	9.56	7.77	1.79	1.17	4.2	81.2
SBH3	43.9	7.47	3.39	4.08	1.19	5.9	45.3
BSH1	31.6	5.93	4.23	1.70	1.18	5.3	71.3
MA21	50.8	6.06	4.77	1.29	1.56	8.4	78.7
AM21	68.8	6.94	5.32	1.62	1.59	9.9	76.6

(M_n：数平均分子量，M_w：重量平均分子量，P：枝の本数)

3．実験結果と考察

3．1　キャスト溶媒とモルフォロジー

ブロック共重合体のモルフォロジーが共重合体の組成および溶媒に左右されることはよく知られている[5]。ここで取り扱った星形のSBコポリマーの組成はいずれもPSリッチ(約70〜80%)である。またTHF/MEKはPS，PBの良溶媒であり，CyはPSには貧溶媒である。以上の点を考えると，前者の溶液からキャストすればPSがより広がった形態をしたがってPBはコンパクトな形態となることが，一方後者の溶液からキャストするとPSはよりコンパクトな形態をしたがってPBは広がった形態となることが予想される。代表例として**図1**にSBH2とBSH1のTHF/MEKとCyの両溶液からキャストしたフィルムの電子顕微鏡(以下EMと略す)写真を示す。黒い部分はOsO_4染色によって染色されたPB部分を白い部分は染色されないPS部分を示す。図より明らかなようにCy溶液からキャストしたフィルムにおいてはPBのより広がった形態である交互層状(ラメラ)構造をとるのに対し，THF/MEK溶液からキャストしたフィルムではPBのコンパクトな形態すなわち

BSHではPBのロッド状ドメインがPSマトリックス中に分散している形態を，またSBHではPBの不規則なロッド状ドメインがPSのマトリックスに分散している形態をとる。ここでSBH-T/M試料のEM写真には黒白のはっきりしない灰色部分が見られる。この灰色が，PSとPBのドメインが混ざり合った部分の存在することを反映しているのかあるいはAlwardらのいうOB構造[6)]（かなり乱れてはいるが）を反映しているのか現時点においては定かではない。検討中である。**表2**に本研究で使用した試料のモルフォロジー（EM写真より推定）をまとめて示す。

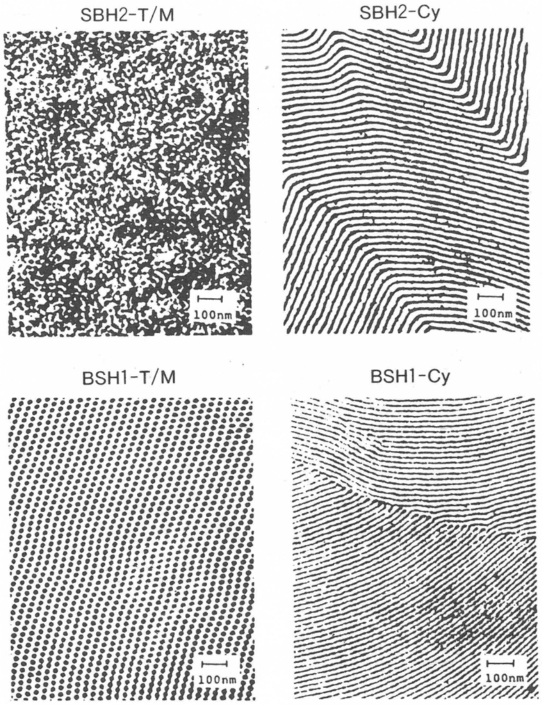


図1　THF／MEKおよびシクロヘキサン溶液からキャストされた星形スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体フィルムの電子顕微鏡写真

表2　THF/MEKおよびシクロヘキサン溶液からキャストされた星形スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体のモルフォロジー

Sample	THF/MEK	Cyclohexane
SBH 1	irregular rod	imperfect lamella
SBH 2	irregular rod	lamella
BSH 1	rod	lamella
MA21	irregular rod	imperfect lamella
AM21	rod	lamella

3．2　動的粘弾性

図２にSBH2のそして図３にBSH1のCyおよびT/Mフィルムの貯蔵弾性率E'，損失弾性率E''および損失正接tan δの温度依存性を示す。SBH2およびBSH1のフィルムにおいてPSドメインが連続相を形成しているであろうことは試料の組成がPSリッチである点やEM写真からも予想できるが，動的粘弾性の結果もまたそれを示している。すなわちいずれのフィルムに対するE'の値もPSのガラス転移温度(T_g)である約100℃になるまでほとんど低下していない点である。

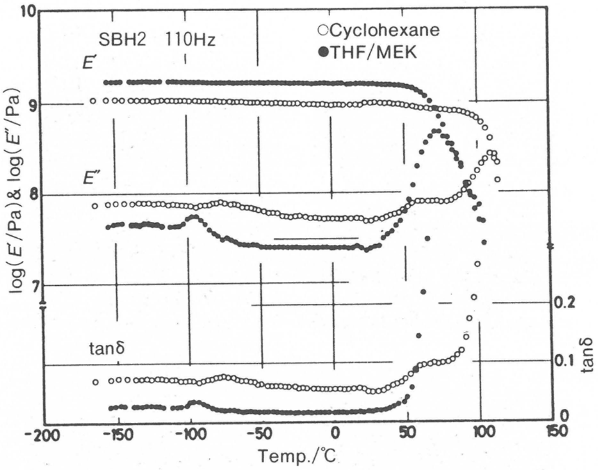


図２　THF／MEKおよびシクロヘキサン溶液からキャストされたSBH2フィルムの動的粘弾性の温度依存性曲線

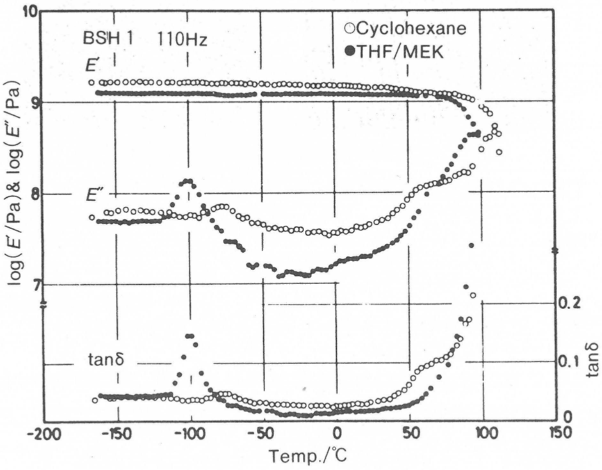


図３　THF／MEKおよびシクロヘキサン溶液からキャストされたBSH1フィルムの動的粘弾性の温度依存性曲線

図にみられる第1の分散は100～110℃の分散である。これはPSのT_gに相当する。一般にCyフィルムの方が高温に位置しているのがわかる。SBH2のT/Mフィルムではこの分散はかなり低温にシフトしている。すなわち60～70℃にE''の極大，E'の急激な低下が観測される。分散の低温へのシフトはSBH1のT/Mフィルムにも観測された。この低温へのシフトはPSドメインがPB鎖によって可塑化されるためであると考えることができる。すなわちT/M混合溶媒は両ブロックの良溶媒であり溶媒蒸発過程における相分離の臨界濃度は高い。そのような高い濃度では相分離構造の発達が著しく遅延(あるいは阻害)されるために可塑化現象が現われると考えるものである。これはEM写真の不鮮明な灰色を説明しているのかもしれない。一方，この分散は室温で少なくとも6ケ月以上放置(physical ageing)すると，60～70℃のものが100℃付近へとシフトした。physical ageingによって相分離が徐々に進行したと考えることができる。

第2の分散は－70～－100℃にみられる分散である。この分散はPBドメインのT_gに由来するものである。興味ある点はSBH2，BSH1両試料ともにCyフィルムでは－70～－80℃にE''および$\tan\delta$のピークが観測されるのに対し，T/Mフィルムではそのピークが－100℃付近に観測される点である。これらの温度はいずれも同じ重合方法で得られたPB単独のフィルムに対する$\tan\delta$の分散ピーク温度(約－63℃)と比較してかなり低い。この現象はBatesら[7]の説明によってうまく説明できる。すなわちPBのT_g以上 PSのT_g以下の温度領域では，PBの熱膨張係数がPSのそれと比較してかなり大きい。したがって，測定のために試料の温度を低下させていくとPBドメインはPSドメインより収縮することになる。そのためPBドメインは多かれ少なかれ負の圧力を受け，PBドメインのT_gが低下すると考えるものである。この効果はPBドメインがPSドメインにより完全にとり囲まれているほど大きいと考えられ，ロッド構造をとるT/Mフィルムの方がラメラ構造をとるCyフィルムよりも低い温度位置を与えることをうまく説明する。また，わずかではあるがBSH1のT/Mフィルムの分散がSBH2のT/Mフィルムのそれよりも低温にあることもEM写真(前者のフィルムではPBロッドが規則的でPSマトリックスにより完全にとり囲まれている)をみれば理解できる。

第3の分散はPSのT_gとPBのT_gの間の温度領域50～70℃に現われる分散である。この分散はSBH2，BSH1ともにCyフィルムにおいて顕著に現われる。一方，BSH1のT/Mフィルムにおいてはかすかなショルダーを示すにすぎない。またSBH2のT/MフィルムにおいてはPSのT_gによる分散にかくれてしまって存在の有無は定かではない。この分散は線状SBSブロックコポリマー(Kraton 1101，PS含有率28%;以下SBSと略す)フィルムにおいて見い出された分散と，同じ温度領域に出現する点およびCyフィルムで出現しやすい点など非常に似かよっており，同一のものと考えられる。SBSフィルムに出現したこの分散に関しては詳しく検討しすでにその結果を報告している[4]。それによれば，この分散はCyフィルムにおいて顕著に認められること，T/Mフィルムにおいてはphysical ageingによって出現し高温(約60℃)の熱処理によって消失すること，PSホモポリマーのフィルムでも95℃付近で延伸しその後すばやく室温に急冷したフィルムでは出現すること，PSホモポリマーのCyフィルムには出現することなどである。このような実験事実からこの分散が，先にも述べたように，非平衡状態でPSドメインの中に形成された凝集構造すなわち“非平衡凝集構造”によるものであろうと推論した。図4には非平衡凝集構造がSBSのagedフィルムおよびCyフィルムに出現している様子を想像し描写したものを示す。SBSの場合にはT/Mフィルムでラメラ構造をCyフィルムではPSの球状ドメインがPBマトリックス中に分散したモルフォロジーをとる。図に示されるように，この場合の非平衡凝集構造はポリスチレンドメイン内に形成される疎・密構造である。

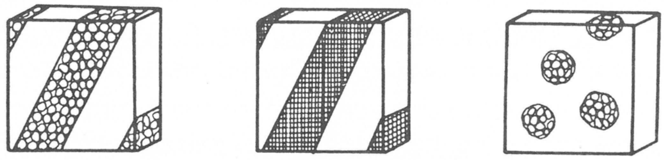


図4　線状SBSブロックコポリマーフィルムに形成された非平衡凝集構造の想像図

SBH1とSBH2は一次構造，枝の本数，組成はほぼ同一であるが枝の長さの異なる試料である。T/Mフィルムにおいては動的粘弾性に両者の差はほとんど認められなかった。ちなみに両者のEM写真もほぼ同じでPBの不規則なロッドがPSのマトリックス中に分散しているというモルフォロジーを示した。Cyフィルムにおける動的粘弾性は次の2点で異なった。すなわち枝の長さの短いSBH1ではPBのT_gに相当する分散が枝の長さの長いSBH2に比べて低い温度位置に出現したという点である。もう一つはSBH2において“非平衡凝集構造”に基づく分散がより明確に出現した点である。第1の点はSBH1のCyフィルムのEM写真がSBH2のCyフィルムにみられるような美しいラメラパターンとは異なり乱れたラメラ構造を示唆するパターンを示したことによって説明できる。すなわち乱れたラメラ構造が，換言すれば，PBラメラの連続性の欠除がPBのT_gによる分散を低温へとシフトさせたと考えることができる。このモルフォロジーの差は溶媒の蒸発過程において枝の長さの長い方がより低濃度で相分離を起こし始めより完全な相分離構造の形成に有利であることを反映しているものと思われる。第2の点すなわち“非平衡凝集構造”の形成もまた相分離構造の形成のしやすさと関連のあることを示している。

一次構造の差，すなわち星形の中央にPSがあるBSHと中央にPBがあるSBHとの差もまた，“相分離がどれだけ低濃度で起こり始めるか”という点を通して両者のモルフォロジーや動的粘弾性に差異をもたらしている。SBH1とBSH1の両者は枝の長さ，枝の本数および組成がほぼ同じであるが一次構造の異なる試料である。しかし，BSH1はSが中央にあるため PS 鎖の長さはSBH1のものに比べて約2倍になる。その枝の長さがより低濃度での相分離を起こさせ，より完全な相分離構造の形成を生み出す。ちなみにBSH1のT/MフィルムのモルフォロジーはSBH1のT/Mフィルムのそれよりもより完全なロッド構造であり，非平衡凝集構造に基づく分散も大きかった。

一次構造は同じであるが枝の長さおよびSの重量分率の異なるSBH1とSBH3に対する動的粘弾性の結果を**図5**および**図6**に示す。SBH3のT/MおよびCyフィルムのいずれにおいてもPBのT_gに相当する分散は大きい。これはPBの重量分率の高いことを反映している。SBH3のT/MフィルムにおいてはPSのT_gに相当する分散が約105℃にありSBH1にみられたような可塑化現象は認められない。これはSBH3の枝の長さの長いことを反映して比較的低濃度で相分離が起こりより完全な相分離構造が発達した結果によるものと解釈できる。またSBH3のCyフィルムばかりでなくSBH3のT/Mフィルムにおいても相分離構造の発達した場合には非平衡凝集構造に基づく分散が明瞭に認められる点は注目すべきである。

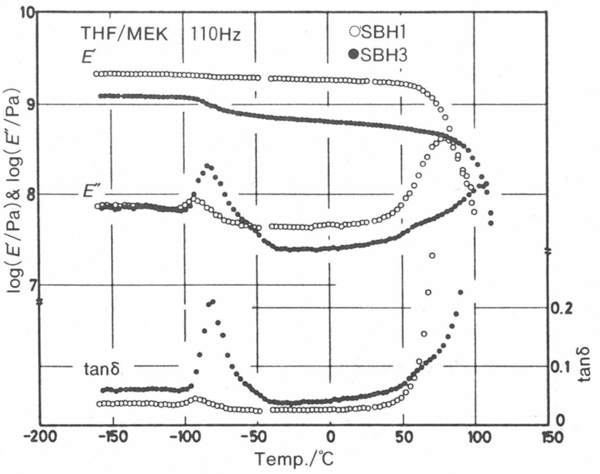


図5　THF／MEK溶液からキャストしたSBH1およびSBH3フィルムの動的粘弾性の温度依存性曲線

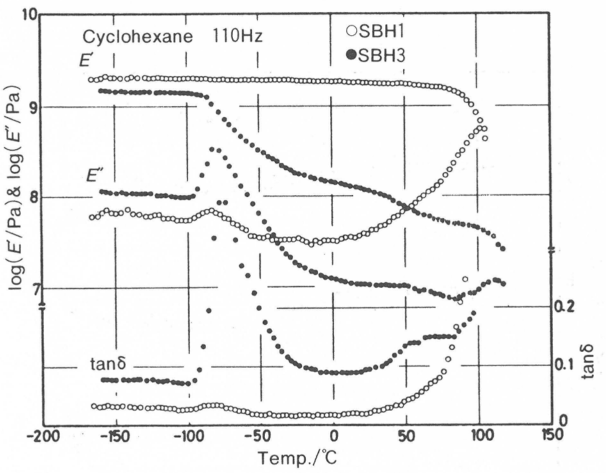


図6　シクロヘキサン溶液からキャストしたSBH1およびSBH3フィルムの動的粘弾性の温度依存性曲線

図7と図8に枝の本数の多いMAおよびAM系列のT/MフィルムおよびCyフィルムの動的粘弾性の結果を示す。T/Mフィルムにおける一次構造の差はそれほど大きくない。Cyフィルムにおいては一次構造による差がPBのT_gに相当する分散の温度(T_g^{PB})位置に現われている。すなわちAM21，MA21のCyフィルムのT_g^{PB}はいずれもT/MフィルムのT_g^{PB}より高いがMA21における方がより高い点である。両フィルムはともにラメラタイプのモルフォロジーであるがPBの連続性という点でMAの方がまさっていることを示すものであろう。

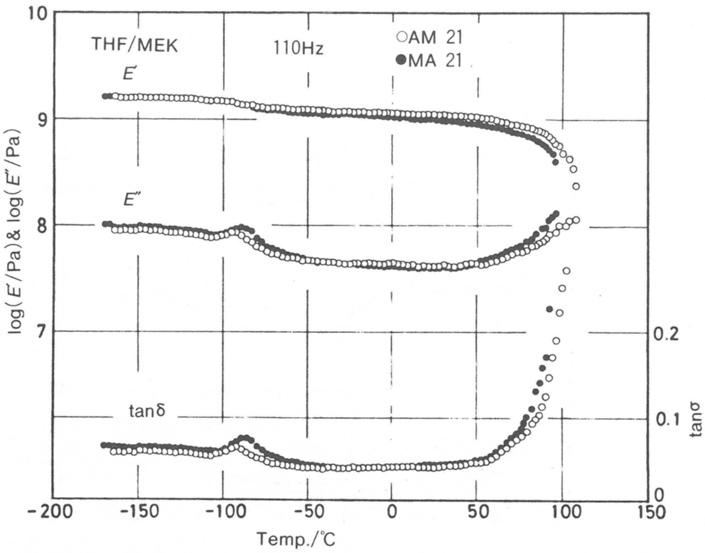


図７　THF／MEK 溶液からキャストした AM21および MA21の動的粘弾性の温度依存性曲線

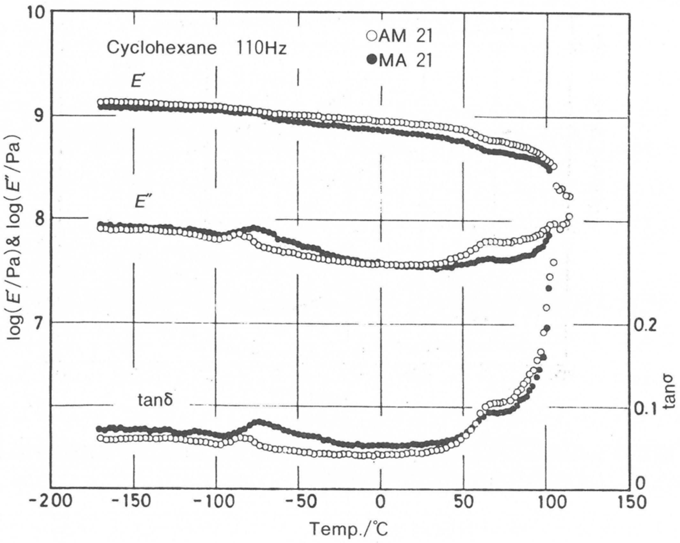


図８　シクロヘキサン溶液からキャストした AM21および MA21の動的粘弾性の温度依存性曲線

非平衡凝集構造に基づく分散の温度領域におけるE''および tan δ は，T/M フィルムではかすかにショルダーとして現われるにすぎないが Cy フィルムにおいてはかなり明瞭なピークとして現われる。またこの分散は中央に PS のある AM21試料においてより大きく現われる。さらに AM21の Cy フィルムにおけるこの分散は SBH1の Cy フィルムにおけるよりも SBH2の Cy フィルムにおける分散とよく似ている。このように非平衡凝集構造による分散は相分離構造がより完全であればあるほ

どより明瞭に現われるという傾向をここにおいても示す。

枝の本数の効果は可塑化現象にも顕著に現われる。すなわち枝の本数の長い場合にはSBH1やSBH2のT/Mフィルムにおいてみられた可塑化現象は観測されずPSのT_gに相当する分散は100℃以上に現われる。この場合もまた前述のように，枝の本数の増加が溶媒蒸発過程における相分離の臨界濃度を低くしより完全な相分離構造へと導くためであると考えられる。

BSH1とAM21の両T/Mフィルムの動的粘弾性を比較してみると(図3と図7参照)，PBのT_gに相当する分散がかなり異なることに気がつく。すなわちBSH1のT/Mフィルムにおけるこの分散は大きくかつ低温に位置しているのに対しAM21のT/Mフィルムのそれは小さく少し高温に位置している点である。この差はAM21においては中央部の本数の多いPSのためにPBドメインがBSH1のT/Mフィルムにみられるような完全性の高いPBのロッドを形成することができないことによると考えられる。一方，BSH1とAM21のCyフィルムにおいては本数の動的粘弾性に及ぼす影響はほとんど認められなかった。

3.3 引張り試験

図9にSBH1とSBH2のCyおよびT/Mフィルムの応力-ひずみ曲線を示す。Cy，T/Mのいずれのフィルムにおいても SBH1とSBH2のヤング率にはあまり差がない。一方，同一試料でCyフィルムとT/Mフィルムの破断ひずみを比較すると，PBドメインがラメラを形成しているCyフィルムにおける方がPBドメインがロッド状でPSのマトリックスに分散しているT/Mフィルムよりもはるかに大きい。また，CyフィルムでSBH1とSBH2との破断ひずみを比較すると，PBドメインのラメラ構造がより完全なSBH2の方が乱れたラメラ構造をもつSBH1より大きい。

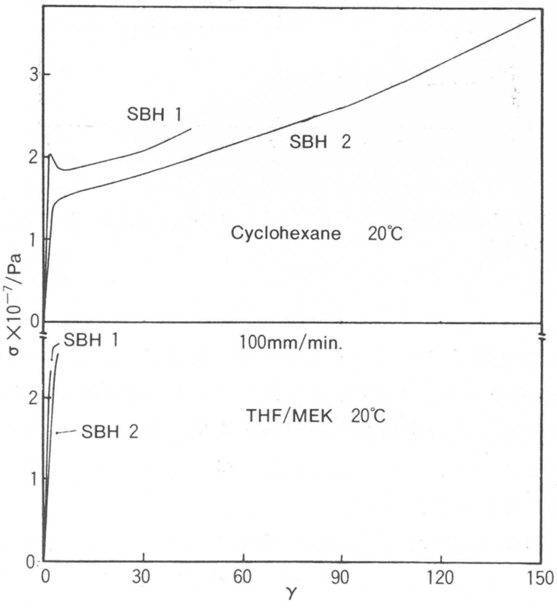


図9 SBH1およびSBH2のTHF／MEKおよびCyフィルムの20℃における応力-ひずみ曲線

図10では一次構造の異なるSBH1とBSH1のCyフィルムに対する応力-ひずみ曲線を比較している。BSH1のT/Mフィルムは脆くて測定が困難であった。測定温度がほぼ等しければ両者の試料やヤング率はほぼ等しいが，降伏応力と破断ひずみは著しく異なる。すなわち，SBH1の方がBSH1よりも高い降伏応力と大きな破断ひずみを示している。この著しい差異はEM写真でみられるモルフォロジー(いずれもラメラ構造)のみからは説明できない。すなわちBSH1においては分子末端がPB相中に存在するのに対し，SBH1では分子末端がガラス状態のPS相中にあることを考慮しなければならない。すなわち初期段階での破断はPSドメイン中に生じると考えられるが，そのときSBHではPB鎖の両端がPSでアンカーされた形となりPBのゴム的性質が発揮される。しかしBSHでは片端のみがPSでアンカーされる形となりPSドメイン中の初期的破断が直ちに試料の破断につながるという点である。

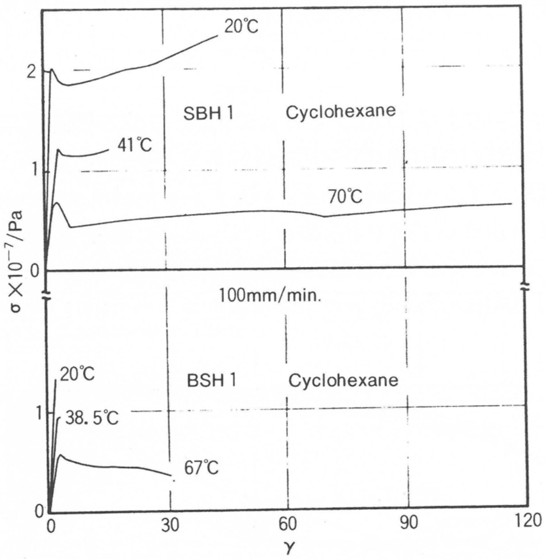


図10　SBH1およびBSH1のCyフィルムの種々の温度における応力-ひずみ曲線

4．結　論

1)　本研究で用いられた星形ブロックコポリマーは，基本的にはPSの組成が70～80％であることを反映してCyフィルムでラメラ，T/Mフィルムでロッド(PB)のモルフォロジーを形成する。

2)　動的粘弾性のデータは，枝の本数が多くなると形成されるロッドやラメラの完全性が損われるという結果を示した。このことは中央にある成分が他の分子との間でドメインを形成しにくいという幾何学的要請を反映するものであろう。

3)　PSが外側にあるSBHの場合にPSの良溶媒でキャストするとPSがPBによって可塑化された特別な状態が現われる。良溶媒系では相分離の臨界濃度は高くなると思われるがこのような濃度の高い状態では粘度が高くPS鎖の自己拡散は妨げられ，相分離構造の発達が阻害されるためであると考えられる。

4)　しかし，枝の本数が多くなると可塑化の現象はなくなる。これは相分離の臨界濃度が低下するためであると考えられる。

5)　非平衡凝集構造は相分離が低濃度で進行したと思われるときに出現しやすい。これはより完

全に相分離したPSの方が外力の影響を受けやすく，PSにとって非平衡な状態が出現されやすくなることによると考えられる。

6） フィルムが室温で延性を示すかあるいは脆性を示すかは，PBが連続相を形成しているか否かが重要なポイントとなることは言及するまでもないが，延性を示すためには初期段階においてPSドメインが破断されたときにPBの両端がPSにアンカーされていることが必要条件となる。したがって，SBH(or MA)タイプのみが延性を示す。

後記：本研究は森川明彦，小島孝彦，市川真治の各君の協力のもとに行われたことを明記し，ここに感謝の意を表する。

参考文献

1） 例えば，小高編，"ポリマーアロイ"，東京化学同人(1981);G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, *J. Polym. Sci.*, **C26**, 37(1969);G. Kraus, J. T. Gruber, *J. Polym. Sci.*, **11**, 2121(1967);G. Kraus, F. E. Naylor, K. W. Rollmann, *J. Polym. Sci.*, A-2, **9**, 1839(1971).

2） Y. Ohta, A. Morikawa, A. Tanaka, T. Masuda, S. Onogi, *Polymer Preprints, Japan*, **33**, 2695 (1984).

3） 太田，小島，升田，第33回レオロジー討論会講演要旨集，p.121(1985).

4） A. Tanaka, N. Wakabayashi, S. Onogi, *Repts. Progr. Polym. Phys. Japan*, **27**, 311(1984);*ibid.*, **27**, 313(1984).

5） G. E. Molau, "Block Polymers" (S. L. Aggarwal ed.), Plenum Press, New York(1970).

6） D. B. Alward, D. J. Kinning, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **19**, 215(1986).

7） F. S. Bates, R. E. Cohen, A. S. Argon, *Macromolecules*, **16**, 1108(1983).

(1986. 6. 30受理)

ラメラ構造をもつポリエチレンの結晶-非晶界面相について

堀井文敬[*1]，　村山浩一[*1]，　中川　将[*1]
F. Horii　K. Murayama　M. Nakagawa
朱　清仁[*2]，　北丸竜三[*1]
Q. R. Zhu　R. Kitamaru

1．緒　言

良く知られているように，例えばポリエチレンを融体から結晶化させた場合，いわゆるラメラ結晶が生成する。このラメラは通常100～500Åの厚さをもち，分子鎖はラメラ面にほぼ垂直である。したがって，ラメラ厚よりはるかに長い鎖長をもつ通常の高分子の場合，各分子は同一ラメラまたは他のラメラを何回も通過することになる。一方，このようなラメラとラメラの間には厚さ50～200Å程度の非晶領域が存在し，そのかなりの部分の分子鎖はランダムなコンホメーションをもつ。したがって，規則正しく配列した結晶領域とランダムな非晶領域(無定形相)の中間に転移領域すなわち界面相が存在する。図1には，これら各相を模式的に示す。

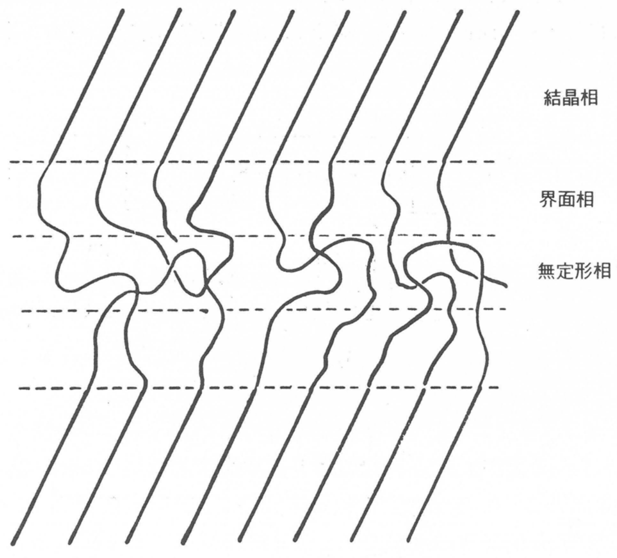


図1　ラメラ構造をもつ試料中の結晶相，界面相および無定形相の模式図

Floryら[1,2]は，最近格子模型を用いてラメラ構造における界面相の理論計算を行った。その結果，界面相の厚さは15～20Å程度であること，したがってラメラの間隙が30～40Å以上のとき無定形非

[*1]京都大学化学研究所
[*2]現在中国科学技術大学

晶相が出現することなども明らかにした。一方，すでに我々[3,4)]は広幅^{1}H NMR解析によりラメラ構造をもつポリエチレンにはゴム状非晶成分とともに界面成分が存在することを報告した。しかし，広幅NMRスペクトルへの非晶成分の寄与をこのような2成分に分離するための解析法は必ずしも明瞭な根拠に基づいていないため，界面相についての詳細な検討は行わなかった。

これに対し，最近我々[5,6,7)]は固体高分解能^{13}C NMR法による^{13}C核の化学シフト，スピン-格子緩和時間T_{1C}，およびスピン-スピン緩和時間T_{2C}などの測定から，ゴム状非晶成分とは化学シフトおよびT_{2C}が明瞭に異なる界面相を見い出した。本報告では，この^{13}C NMR解析法について述べるとともに，直鎖ポリエチレンのバルク等温結晶化試料，溶液結晶化試料，一軸延伸試料の相構造とくに界面構造について述べる。

2．実験方法

試料はすべて直鎖ポリエチレンで，特に述べない限り分別物である。バルク等温結晶化試料(BCPE)は減圧下160℃で1時間加熱融解後，130または129℃で2～4週間等温結晶化した[3,4)]。溶液結晶化試料(SCPE)は0.08％トルエン溶液から85℃で2日間等温結晶化し，同温度で沪別回収した[3,4)]。また，一軸配向試料はフィルム状試料を真空中で^{60}Co γ線を8.5Mrad照射しゾルを除去したのち，160℃で6倍延伸し配向結晶化して得た[7～9)]。

固体高分解能^{13}C NMR測定は固体測定用ユニットを接続したJEOL JNM-FX200 NMR装置により4.7Tの静磁場下で行った。等方試料に対してはマジック角度試料回転(MAS)用プローブ，一軸配向試料に対してはゴニオメータ付のCP/VTプローブを用いた。^{13}Cおよび^{1}Hの回転磁場強度$\gamma B_1/2\pi$は69.4kHzで，dipolar decoupling(DD)時のみ^{1}Hのそれを59.5kHzとした。また，MASを行った場合の回転数は3.3～3.5kHzである。図2には本研究で用いたパルス系列を示す。

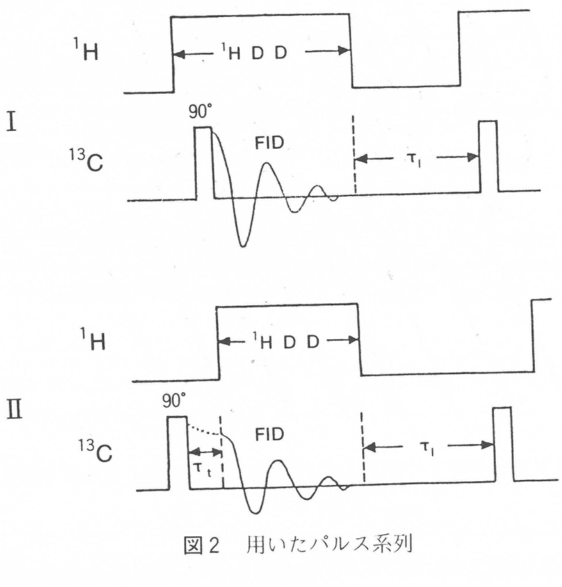


図2　用いたパルス系列

3．結果および考察

3．1　スペクトル解析

図3に，パルス系列Ⅰ（τ_1＝17,000s）を用いて測定したBCPE（未分別物，$\overline{M}_v=3.0\times10^6$）のDD/MAS^{13}C NMRスペクトルを示す。低磁場側にシャープなピーク（ピークⅠ）と高磁場側にブロードなピーク（ピークⅡ）が観測される。ピークⅠの化学シフト33ppmはポリエチレンあるいはn-パラフィンの斜方晶系結晶の化学シフトテンソルの主値の平均値と一致する。一方，ピークⅡの値31ppmは溶液状態のポリエチレンの値とほぼ一致する。したがって，ピークⅠおよびⅡはそれぞれ結晶およびゴム状非晶成分と帰属できる[10)]。

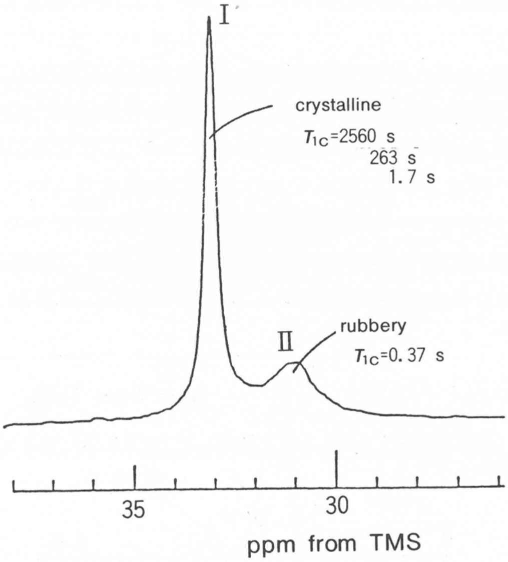


図3　パルス系列Ⅰ（τ_1＝17,000s）により得たBCPE（$\overline{M}_v$＝3×10^6）のDD／MAS^{13}C NMRスペクトル

ピークⅠおよびⅡが単一の成分で構成されているかどうかを知るためにスピン-格子緩和時間T_{1C}をTorchiaのパルス系列[11)]あるいはsaturation recovery法で測定した。その結果，ピークⅠにはT_{1C}＝2560s，263s，1.7sの3成分が含まれているのに対して，ピークⅡはT_{1C}＝0.37sの1成分のみであることが判明した。

一方，パルス系列Ⅱを用いてDDを行わない状態における^{13}Cのスピン-スピン緩和挙動を測定した。この場合，特に非晶成分のT_{2C}挙動を精度良く観測するためτ_1＝3.5sとした。すなわち，このパルス系列ではT_{1C}＝0.37sの非晶成分のT_{2C}緩和挙動が測定できるが，この際T_{1C}＝1.7sの結晶成分の寄与もわずかに現われる。**図4**はパルス系列Ⅱのτ_tを0.5 μsから4000 μsまで変えたときのスペクトルの変化を示す。**図5**には，図4に示したピークⅡのピーク強度の自然対数をτ_tに対してプロットした。同図下部に示した全体の緩和曲線から明らかなように，このT_{2C}緩和は50 μs以内の速い減衰とこれに続く遅い減衰の二つの部分からなることがわかる。遅い減衰部分の初期勾配から求めたT_{2C}は2.4msとなるが，図上部に示したように，通常の多成分緩和に対する解析法で求めた速い成分のT_{2C}は44 μsである。図4で明らかなように，ピークⅡに対してピークⅠの寄与はほとんど無視される。したがって，T_{2C}が著しく異なるこれら2成分はいずれも非晶成分である。

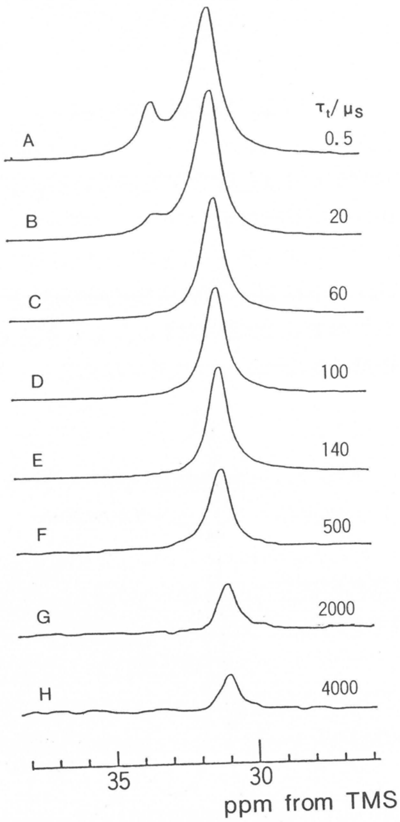


図 4　パルス系列Ⅱ(τ_1=3.5s)で測定したBCPE($\overline{M}_v$= 3 ×10^6)の部分緩和スペクトル

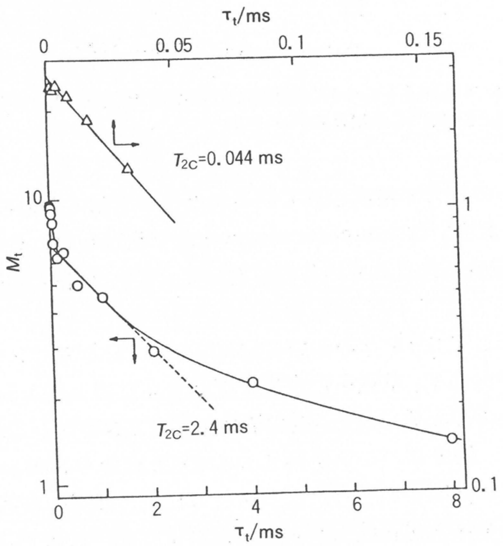


図 5　図 4 の非晶ピーク(31.0ppm)のスピン-スピン緩和曲線

すでに述べたように，ピークⅡのT_{1C}は0.37sのみでありT_{1C}緩和挙動からこれらの 2 成分の区別はつかない。このことはこれら 2 成分がT_{1C}に関係する10^8Hzのような高い周波数をもつ分子運動すなわちshort-rangeの分子運動については同程度の運動性をもつが，T_{2C}を決定する比較的遅い分子

運動すなわち比較的long-rangeな分子運動については著しく異なることを示す。すなわち，T_{2C}＝44 μsの成分はT_{2C}＝2.4msの成分に比べてlong-rangeな分子運動性が拘束されているといえる。この結果および以下で述べるいくつかの理由により，前者は結晶-ゴム状非晶界面成分，後者はゴム状非晶成分と帰属される。以下簡単化のためこの帰属に従って述べる。なお，ゴム状非晶成分のT_2減衰が図5に示したように単一の指数減衰で記述されないのは高分子液体の特徴である[6]。

以上述べたように，結晶成分に3成分，非晶成分に2成分存在する。図3に示した全体のスペクトルをこれらの成分の寄与に分離するためには，各成分の共鳴線の形状を決定する必要がある。まず，ゴム状非晶成分に対しては，図5で界面成分がほとんど緩和してしまった状態$\tau_t \geqq 120\ \mu$sに相当する共鳴線(図4 E～H)の形状が利用できる。これらの各共鳴線の線幅$\nu_{1/2}$はτ_tの増大とともにわずかに増大するが，ピークの位置は31.0ppmと一定である。また，いずれもLorents曲線で良く近似できる。したがって，ゴム状非晶成分は31.0ppmにピークをもつ$\nu_{1/2}$＝38Hz程度のLorentz曲線で表わすことができる。一方，界面成分の形状は**図6**に示した手順で決定できる。図6において，A(図4 Aと同一図)は全非晶成分とT_{1C}＝1.7sの結晶成分の一部(33ppmの aピーク)のスペクトルである。このスペクトルからゴム状非晶成分のスペクトルB(図4 Eと同一図)を差し引けばスペクトルCが得られる。このスペクトルは低磁場側に結晶成分のピークを含むためコンピュータによる最小2乗法で二つのLorentz曲線に分割した。その結果，スペクトルCは33.0ppmおよび31.3ppmにピークをもつ二つのLorentz曲線に精度良く分離された。この結果，界面成分は31.3ppmにピークをもち，

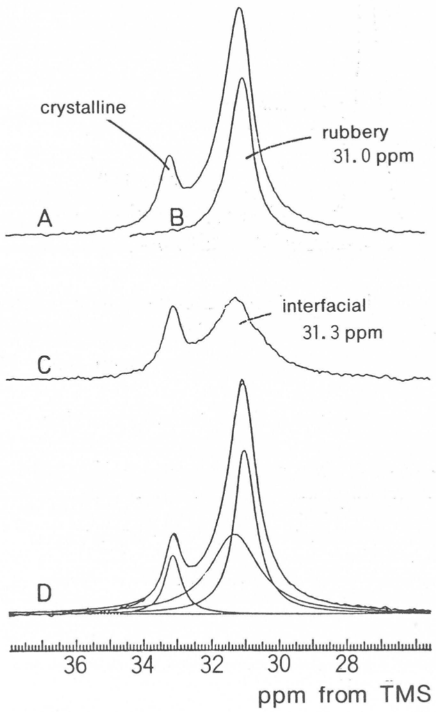


図6　BCPE($\overline{M}_v$＝3×10^6)のスペクトル解析．AおよびBはそれぞれ図4のAおよびEに相当する．C：差スペクトル(A－B)，D：最小2乗法による解析結果

ゴム成分より著しく広い線幅($\nu_{1/2}$~85Hz)をもつLorentz曲線で近似できることが判明した。図Dはスペクトルを上記の各成分の特徴を考慮して各成分に分割した結果である。3成分の合成曲線と実測曲線の一致は極めて良い。

図7には，図3に示した全成分を反映したスペクトルを結晶成分，界面成分，およびゴム状非晶成分に分離した結果を示す。この場合結晶成分はT_{1C}の異なる3成分からなるが，簡単化のためこれらの成分を一つのLorentz曲線で近似した。図6に示したように，三つのLorentz曲線の合成曲線は実測曲線と極めて良く一致した。同様な解析は分子量の異なる他のBCPE，あるいはSCPEでも可能である。ただし，後でも述べるように，いくつかの試料では単斜晶系の結晶に基づく共鳴線が34.4ppm[12)]付近に現われるため，この成分に対してさらにもう一つのLorentz曲線を導入した解析が必要であった。なお，一軸配向試料の場合はMASを行わないで，延伸軸を静磁場方向に平行にセットすることにより高分解能スペクトルを測定した。しかし，スペクトルの解析法はMAS法の場合と全く同一である。**表1**には，これら各ポリエチレン試料の結晶成分，界面成分およびゴム成分の^{13}C化学シフト，T_{1C}，T_{2C}をまとめて示す。

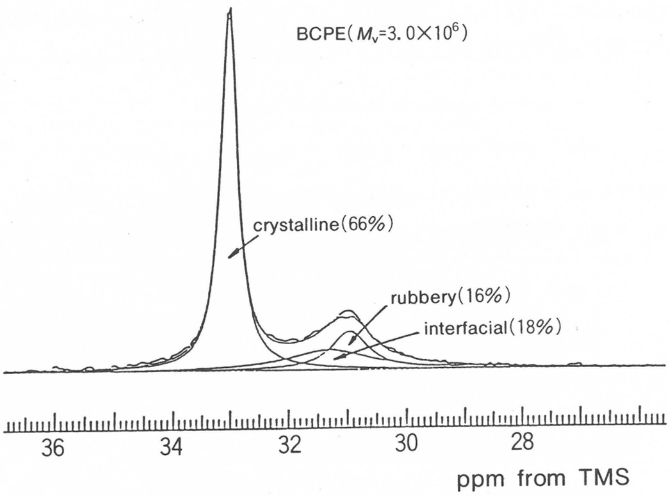


図7　図3に示した全体のスペクトルの成分解析結果

表1　種々のポリエチレン試料の結晶，界面およびゴム成分の ^{13}C 化学シフト，T_{1C}および T_{2C}

試料	化学シフト/ppm				T_{1C}/s			T_{2C}/ms	
	結晶(斜)[1)]	結晶(単)[2)]	界面	ゴム	結晶(斜)[1)]	界面	ゴム	界面	ゴム
BCPE ($\bar{M}_v$= 3 ×10^6)	33.0	—	31.3	31.3	2560 263 1.7	0.37	0.37	0.044	2.4
SCPE ($\bar{M}_v$=91,000)	33.0	34.4	31.3	—	220 21 2.0	0.46	—	—	—
配向試料	10.9	—	—[3)]	31.0	1100 60 5.0	0.37	0.37	0.046	0.24

[1)]斜方晶系，[2)]単斜晶系，[3)]非対称な共鳴線

3.2　相構造

3.2.1　バルク等温結晶化試料

図8に，^{13}C NMR解析により得られた結晶成分，界面成分，およびゴム成分の成分分率を分子量に対してプロットした。同図には広幅^{1}H NMR解析[3)]により得られた相当するデータも示した。明らかにこの二つの方法で得られた結果は良く一致する。すでに述べたように，^{13}C NMR解析法は化学シフトおよびT_{2C}の違いを利用した信頼性の高い方法である。この方法により得られた結果と広幅NMR法の結果が一致したことから，広幅NMR法も十分合理的な解析法と結論づけられる。BCPEの場合その相構造は図8から明らかなように著しく分子量に依存する。この内容についてはすでに原報[3,4)]で述べているので，ここでは界面成分を中心に考察する。

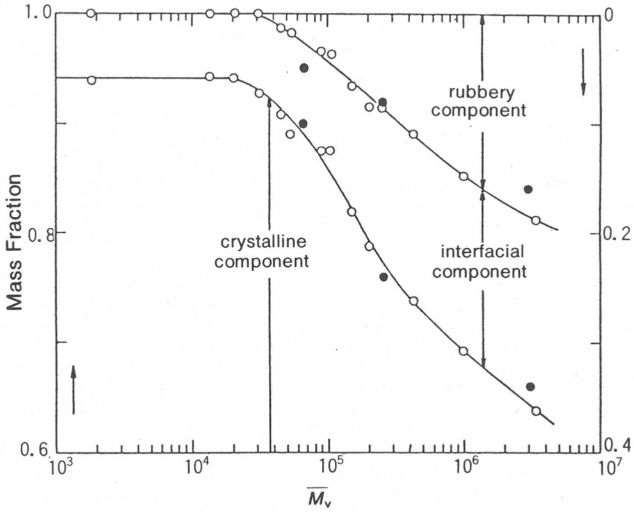


図8　BCPEの各成分の成分分率と分子量の関係．•：^{13}C NMR解析，○：^{1}H NMR解析(文献3)

図1に示したようなラメラ構造を仮定し，ラメラの結晶厚をl_c，結晶成分および界面成分の成分分率をそれぞれx_c，x_iとすれば，界面相の厚さl_iは次式で与えられる。

$$l_i = l_c \cdot \frac{X_i}{X_c} \cdot \frac{1}{2} \tag{1}$$

式(1)に従ってl_iを計算するにはl_cを測定する必要がある。ここではほぼ同一の条件下で結晶化された試料に対して硝酸エッチングしたのちGPC法で決定されたBassettら[13)]のl_cの値を利用する。**図9**には，得られたl_iを分子量に対してプロットした。同図には計算に用いたl_cおよび同様な方法で計算したゴム相の厚さもプロットした。

$\overline{M}_v$<30,000の領域では非晶領域はすべて界面相のみで，$\overline{M}_v$の増大とともにl_iも増大する。$\overline{M}_v$が30,000以上になるとl_iはほぼ一定値34 Åとなり$\overline{M}_v$=110,000程度までほとんど変化しない。$\overline{M}_v$がさらに増大するとl_iは増大しはじめ，再び他の一定値に近づくようにみえる。一方，ゴム相は$\overline{M}_v$が30,000以下の試料では存在しないが，$\overline{M}_v$>30,000でl_i=34 Åとなり非晶相の厚さが2 l_iより大きくなるとゴム相が出現し，$\overline{M}_v$の増大とともに単調に増大する。

Floryら[1,2)]は結晶相表面から平行な鎖として出発した各分子鎖がその表面からどれくらい離れればランダムなコンホメーションをとるようになるかについて格子模型を用いて計算した。その結果，結晶表面から15～20 Åの領域では平行鎖として出発した影響が残ることが判明し，この領域を結晶-

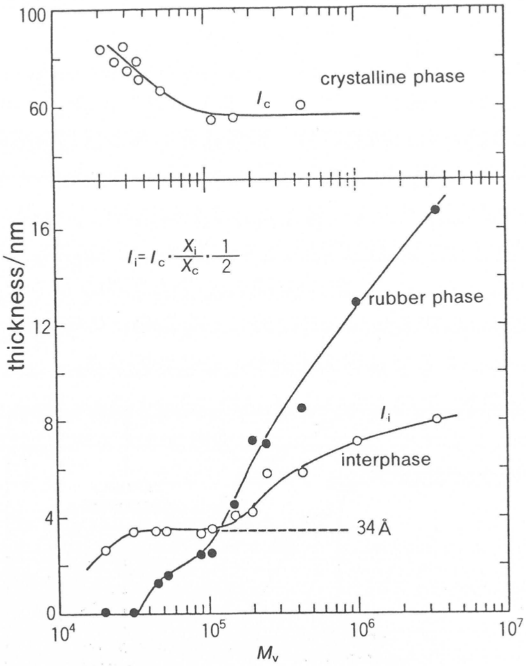


図 9　BCPE の結晶，界面，およびゴム相の厚さと分子量の関係

無定形界面相とみなした。この計算で得られた界面相の厚さは図 9 の30, 000$<\overline{M}_v<$110, 000の領域で得られたl_i=34 Åとかなり良く一致する。また，Floryら[2]は非晶領域の厚さが30～40 Å以上になればその中央部分に無定形相が出現することを指摘した。このことは，l_i=34 Åに達し，非晶領域の厚さが 2 l_i以上になるとゴム相が出現するという図 9 に示した実験結果と良く一致する。以上述べたように，^{13}Cおよび^{1}H NMR解析法で得られた界面相についての結果はFloryらの理論的結果と良く一致し，NMR法による解析が妥当であると考えられる。なお，Floryらの理論に基づいて界面成分中のsharp fold(adjacent reentry)の分率を計算すると0. 0657である。すでにシクロパラフィン結晶をモデルとしてfold部分の^{13}C化学シフトは決定[14]されているので，この結果に基づいてsharp foldの分率を実験的に決定することを試みた。しかし，CP法および90°パルス法のいずれの方法でもfold構造に基づく成分は観測されなかった。この原因については今後より詳細に検討する予定である。

一方，$\overline{M}_v>$110, 000にみられるl_iの異常な増大の原因は現在のところ明らかではないが，高分子量領域では典型的なラメラ構造が発達しにくいことと関連があるものと考えられる。

3. 2. 2　溶液結晶化試料

図10には，パルス系列 I (τ_1=1, 500s)で測定した$\overline{M}_v$=91, 000のSCPEのDD/MAS^{13}C NMRスペクトルおよびこのスペクトルを前述の方法で成分解析した結果を示す。この試料のT_{1C}を測定したところ，ピーク I にはT_{1C}=220, 21, 2. 0sの 3 成分が存在したが，ピーク II はやはりT_{1C}=0. 46sの 1 成分であった。したがって，これら全成分の成分量に比例したスペクトルを得るため図10の場合τ_1=1500sとした。成分解析の結果から明らかなように，33. 0ppmの斜方晶系結晶成分，31. 3ppmの界面成分，および34. 4ppmの単斜晶系結晶成分の 3 成分が存在するが，BCPEで認められた31. 0ppmのゴム成分は存在しない。SCPEの非晶成分が運動性の拘束された界面成分のみであるというこの結果は，我々の広幅^{1}H NMR解析の結果[3,4]と良く一致する。

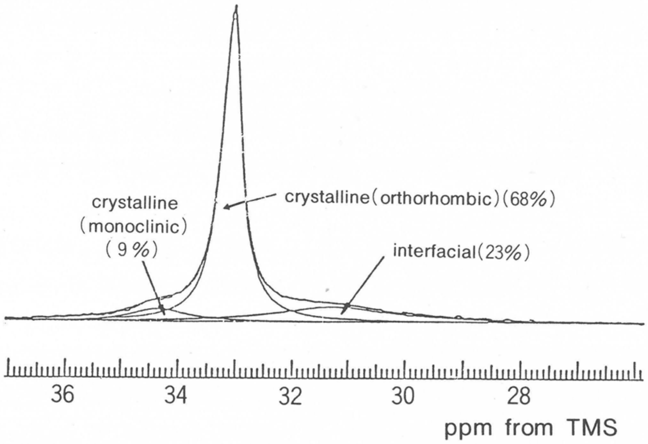


図10　SCPE($\overline{M}_v$=91,000)の全体のスペクトルの成分解析結果

いま通常の条件下で生成するSCPEのl_cを100～150Åとすれば，x_c=0.77，x_i=0.23であるから，式(1)よりl_i=15～22Åとなる。Floryら[2]はこのようなオーダーをもつ単結晶表面の分子鎖コンホメーションについても先に述べた格子模型を用いた同様な計算を行っているが，ゴム相の出現する最小の非晶相の厚さは計算していない。しかし，SCPEの場合分子鎖は必ず元のラメラに戻らなければならないため界面相の厚さはBCPEに対する計算結果15～20Åよりは少しは厚くなると考えられる。したがって，l_i=15～22ÅのSCPEの場合ランダムな非晶成分が存在しないのは妥当な結果である。なお，SCPEの場合界面相中のsharp foldの分率をFloryらのモデルに基づき計算したところ0.074の値が得られた。この値の妥当性についても今後検討を行う予定である。

3.2.3　一軸配向試料

本試料は溶融状態でも延伸可能なようにあらかじめ軽度に放射線架橋したのち，160℃で6倍延伸し放冷結晶化したものである。したがって，結晶成分は延伸軸方向に高度に一軸配向しているが，非晶成分はほとんど無配向という特徴的な相構造をもつ[13]。図11aには，この試料の延伸軸を静磁場方向に平行にセットし，パルス系列Ⅰの90°パルスを45°パルスに変えたパルス系列(τ_1=4500s)で測定した場合のDD^{13}C NMRスペクトルを示す。高磁場側のシャープなピーク(ピークⅠ)の化学シフトは斜方晶系結晶の化学シフトテンソルの最も遮閉度の高い主値σ_{33}とほぼ一致する[8]。したがって，ピークⅠはその分子鎖軸が静磁場方向に高度に配向した斜方晶系結晶成分と帰属される。一方，低磁場側のブロードなピーク(ピークⅡ)の化学シフトは溶液状態のPEのそれとほぼ一致することからピークⅡはゴム状非晶成分である。また，T_{1C}を測定した結果BCPEおよびSCPEの場合同様ピークⅠにはT_{1C}=1100，60，5sの3成分，ピークⅡには0.4sの1成分が存在することが明らかになった。

図11bには，BCPEの場合と同様パルス系列Ⅱ(τ_t=200μs)によりT_{2C}の短い成分を緩和させT_{2C}の長い成分のみを測定した結果を示す。この場合に得られた共鳴線もBCPEの場合同様左右対称性の良い形状をもつことから，この成分が無配向ゴム成分であることがわかる。一方，図11cには図6に示したBCPEの場合と同様な方法で得た界面成分のスペクトルを示す(ただし，この場合T_{1C}=5sの結晶成分に基づく小ピークは適当な差引きにより除いた)。明らかに界面成分の共鳴線は非対

称であり，45～5 ppmの領域に広がっている。このことは界面成分は運動性も低く静磁場方向にかなり配向した成分であることを示すものと考えられる。しかし，ゴム成分と同一のT_{1C}をもつことか

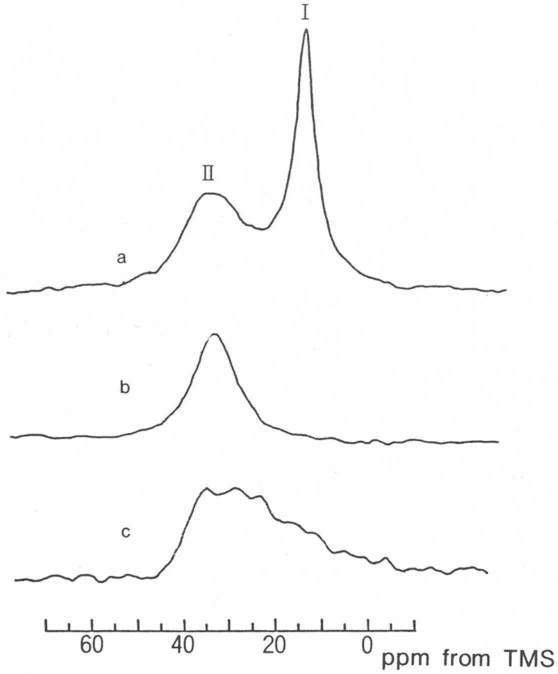


図11　一軸配向ポリエチレンフィルムのDD^{13}C NMRスペクトル(延伸軸∥静磁場方向)．a：全体のスペクトル，b：ゴム成分，c：界面成分

らも明らかなようにshort-rangeの分子運動性は高く分子運動の寄与を評価することが難しいため，この共鳴線の形状から界面成分の配向度を計算することは現在のところ困難である。

本試料の小角X線散乱法により決定した長周期は640Åである。また，^{13}C NMR法で求めたx_cおよびx_iはそれぞれ0.50および0.31である。したがって，l_i＝99Åとなる。この値はFloryらの界面厚に対する計算値15～20Åより著しく大きい。このことは本試料が一軸延伸状態で結晶化されたためと考えられ，このような状態で形成される界面相の理論計算を検討中である。

4．結　言

以上述べたように，固体高分解能^{13}C NMR法により種々のポリエチレン試料中の結晶-非晶界面相を比較的容易に解析できる。バルクおよび溶液結晶化試料のような等方試料の場合得られた界面相の厚さはFloryらが格子模型を用いて理論的に計算した値とほぼ一致する。これに対して，一軸配向試料の界面相はかなり厚く配向下での結晶化機構を考慮した理論計算が必要であろう。なお，最近Goldman-Shenのパルス系列[15]とcross polarization法を結合した新しいパルス系列とを考案して^{1}Hスピン拡散実験を行い，^{1}Hスピンがゴム相から界面相をへて結晶相に拡散することを確認した[16]。現在この方法により直接各相の厚さを決定することを検討中である。

文　献

1）P. J. Flory, D. Y. Yoon, K. A. Dill, *Macromolecules*, 17, 862(1984).
2）D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Macromolecules*, 17, 868(1984).
3）R. Kitamaru, F. Horii, *Adv. Polym. Sci.*, 26, 137(1978).
4）F. Horii, R. Kitamaru, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 109(1981).
5）村山浩一，堀井文敬，北丸竜三，高分子学会予稿集，34，834(1985).
6）R. Kitamaru, F. Horii, K. Murayama, *Macromolecules*, 19, 636(1986).
7）中川将，堀井文敬，村山浩一，朱清仁，北丸竜三，高分子学会予稿集，34，835(1985).
8）R. Kitamaru, S.-H. Hyon, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 14, 207(1979).
9）F. Horii, R. Kitamaru, S. Maeda, A. Saika, T. Terao, *Polym. Bull.*, 13, 179(1985).
10）R. Kitamaru, F. Horii, K. Murayama, *Polym. Bull.*, 7, 583(1982).
11）D. A. Torchia, *J. Magn. Reson.*, 30, 613(1978).
12）D. L. VanderHart, F. Khoury, *Polym.*, 25, 1589(1984).
13）D. C. Bassett, A. M. Hodge, R. H. Olley, *Proc. R. Soc. London*, A377, 39(1981).
14）M. Möller, W. Gronski, H.-J. Cantow, H. Höcker, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5093(1984).
15）M. Goldman, L. Shen, *Phys. Rev.*, 144, 321(1966).
16）中川将，堀井文敬，北丸竜三，高分子学会予稿集，35，840(1986).

（1986. 6. 30受理）

高分子系における電子励起エネルギーの移動と緩和（Ⅱ）
——カルバゾール系高分子でのエネルギー移動効率化とその解析——

伊藤紳三郎*，　山本雅英*，　西島安則*
S. Ito　　M.Yamamoto　Y.Nishijima

1．緒　論

高分子における光励起エネルギーの移動現象は，分子集合体としての高分子ゆえに起こる現象であり，また高分子内での電子励起エネルギーの緩和過程を特徴づける主な要因ともなっている。我々は高分子の光機能性を考えるうえで不可避であるこの現象について，かねてより研究を続けており，その結果の一部をこの講演集にも発表してきた[1]。今回はカルバゾール系高分子における励起エネルギー移動の効率化の試みと，その定量的解析法について最近得られた成果をもとに報告したい。
光励起エネルギーの移動というのは，光励起された分子M*が近くにある別の分子Aにその励起エネルギーを移し，自分は基底状態に戻る現象を言う。その結果分子は動かずに，エネルギーだけが空間的に移動したことになる。式の形で表わすと，

$$M^* + A \longrightarrow M_0 + A^* \qquad \text{Energy Transfer}$$
$$M^* + M_0 \longrightarrow M_0 + M^* \qquad \text{Energy Migration}$$

となる。下式ではAがMと同じ種類の分子であり，この場合をEnergy Migrationと呼んでEnergy Transferと区別している。高分子系の場合，モノマー単位であるM_0が分子鎖によりつながれて凝集しており，このEnergy Migrationの反応が繰り返し起こってエネルギーを伝達することになる。

低分子-低分子間のエネルギー移動に関する基本的な解釈は，すでに1950年代にFörsterやDexterらによって理論的に明らかにされ[2]，それに続く実験的証明により完成されている。分子集合体におけるエネルギー移動の典型的な例は，分子が規則正しく配列した有機結晶での増感蛍光現象である。もっとも古く，かつ，良い例はAnthracene結晶におけるTetraceneの増感蛍光であると言われている[3]。99.9999％の高純度のAnthracene結晶を光励起しても，ほとんどの励起エネルギーはわずか1ppmの不純物Tetraceneに流入しTetracene蛍光として放出される。1960年代には詳細な研究によって，その機構のほとんどが明らかにされた。

我々がこれから取り扱う高分子における励起エネルギーの緩和過程の研究は，1960年代後半より始まったが，その中でエネルギー移動の果たす大きな役割が徐々に明らかにされてきた。高分子固体でエネルギー移動が起こることは，かなり以前から具体例で知られている。たとえば，高分子の光劣化は初期に生成した微量の酸化物に光エネルギーが流れ込んで起こると言われているし，また，数々のレジストに用いられる光増感剤，光電導性高分子におけるキャリヤー生成などはエネルギー移動の典型例と言える。

しかしアモルファス高分子における励起エネルギーの移動過程は前述の低分子や有機結晶系に比較するとはるかに複雑であり，その効率化にはいくつかの障害がある。光機能性を高分子材料にもとめる場合，分子の運動拡散が制限されている高分子固体では，エネルギー移動が反応効率を上げるための重要な要素となっており，その機構の解明と制御が期待されている。

*京都大学工学部高分子化学教室

図1は高分子固体における励起エネルギーの流れを模式的に示したものである。この図で，楕円はクロモファーとなる芳香族基を表わしている。光励起されたクロモファーから励起エネルギーが矢印のようにつぎつぎと移動してゆき，Aで示されたアクセプターに到達する。ここでAが電子受容性基であれば電子移動を起こして電荷キャリヤーとなり，また蛍光性プローブであればエネルギーの到着とともに別種の蛍光を発してエネルギー移動のインジケーターとなる。図中Eで示してあるのは，クロモファーである芳香環の重なりにより励起状態が安定化される励起二量体(エクサイマー)であり，芳香環が密な状態で存在する高分子固体では，ほとんどの発光がこのエクサイマーとして現われるのが通例である。

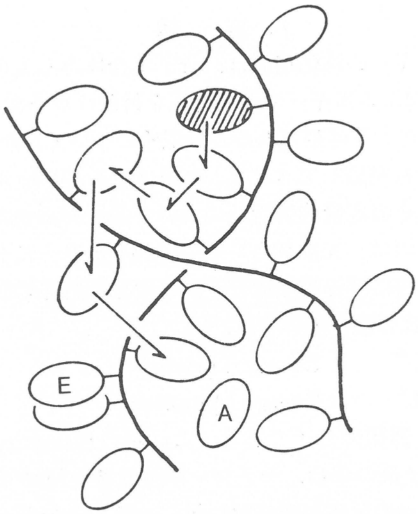


図1

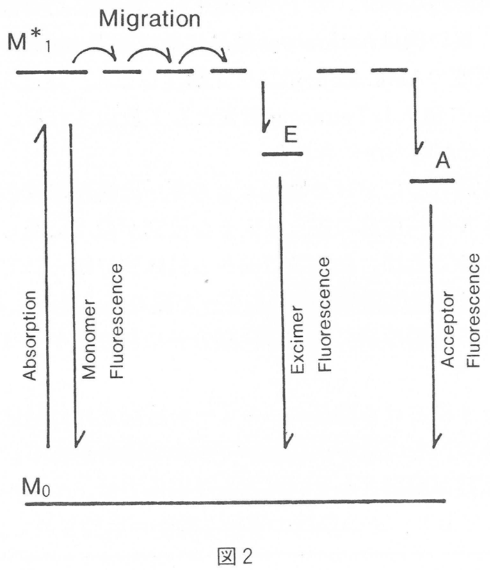


図2

以上のことをエネルギーレベルで示したのが図2である。光励起により生成したM*がEnergy Migrationにより移動してゆくが，エネルギートラップであるE(エクサイマー)が多数存在すると，エネルギーがAで示した反応サイトに有効に到達できないことになる。

そこで，我々の研究課題の一つは，クロモファーが濃厚な状態で存在する高分子固体でこのエクサイマー形成をいかに抑制して移動効率を上げるかであり，いま一つは，エクサイマーを抑制してはじめて現われる移動状態である励起モノマー状態M*を分光的に捕えて，その高分子固体中での挙動を明らかにすることにある。

2．実験結果と考察

2．1　ポリカルバゾリルエチルメタクリレートの光物理的性質

以上のような目的のため，本研究では移動媒体として，Poly〔(9-carbazolyl)ethyl methacrylate〕を用いることとした[4]。図3にその分子構造をPCzEMAと略して示した。この高分子は光電導性高分子として有名なPoly(vinyl carbazole)(PVCz)と比較して，カルバゾール基を主鎖から離して環の重なりを抑える目的で合成した。アクセプターには，電子アクセプターとしてDimethyl terephthalate(DMTP)を，蛍光性のエネルギーアクセプターとしてPerylene(Pe)を用いることにした。

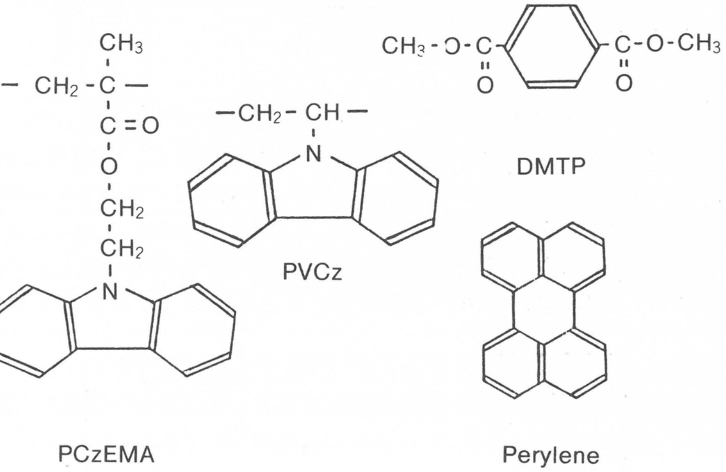


図3

まず，基本的な性質として，PCzEMAとPVCzのフィルム状態での吸収ならびに発光スペクトルを測定した。図4に示すように，両者はほぼ同じ吸収スペクトルを与えるが，発光スペクトルの方は全く異なっている。PCzEMAでは吸収バンドに対応する励起モノマー状態の発光(350～370nm)が明瞭に見られるのに対して，PVCzではエクサイマー発光(420nm付近)，あるいは，セカンドエクサイマー(380nm付近)と呼ばれる発光種からの発光が主に見られ，PVCzが複雑な励起状態になっていることを示している。これらのフィルムに電子受容性基DMTPを1/1000mol/mol Czドープした場合の発光スペクトルを破線で示した。PCzEMAフィルムでは，カルバゾール基とDMTPとが作る電荷移動錯体(エクサイプレックス)からの発光(460nm付近)が明瞭に見られ，アクセプターへのエネルギー移動効率が高いことがわかる。

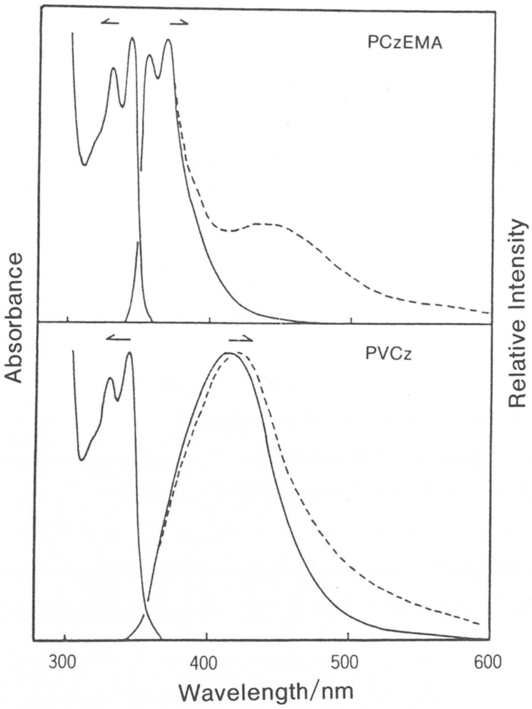


図4

そこで，この高分子の光電導性をゼログラフィック法で測定することにした。一定の電場強度，$E = 4 \times 10^5$V/㎝のもとで，電荷キャリヤー生成効率ϕを測定し，増感剤であるアクセプターDMTPの濃度に対してプロットしたのが図5である。この図ではアクセプターの増感効率を明示するため，アクセプターを入れないときの固有のキャリヤー生成効率ϕ_0に対する比(ϕ/ϕ_0)でプロットしている。ϕ_0は，PVCzで2.8×10^{-3}，PCzEMAで2.3×10^{-3}と両者でほとんど同じであるが，•で示したPCzEMAフィルムはエネルギー移動が良いことを反映して少量のアクセプターの添加で

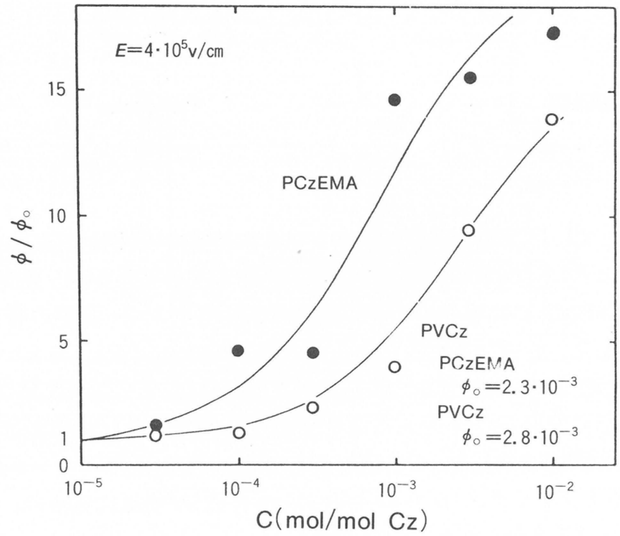


図5

早く増感されることがわかる。以上のような基本測定の結果，PCzEMAのような側鎖型高分子でエクサイマー形成を抑制し移動効率を上げられることがわかった。そこで以後，蛍光性アクセプターであるPeを用いて，エネルギー移動の定量を試みることにした。

所定量のPeとPCzEMAをキャスト溶媒である塩化メチレンに溶かし，石英セル中で脱気封管後，真空蒸留で溶媒を除き製膜する。このような操作により作成した試料を真空状態のままで測定することにより，フィルム中に残留する酸素による消光を防ぐことができる。エネルギー移動効率が上がるにつれて，高分子固体中でも酸素の影響が無視できなくなるためである。非常に少量のPeを含むPCzEMAフィルムの発光スペクトルを図６に示した。10^{-5}mol/mol Cz程度の微量のPeでも明らかにその増感蛍光が450～500nmの長波長側に現われ，Pe濃度の増加とともに増大する。

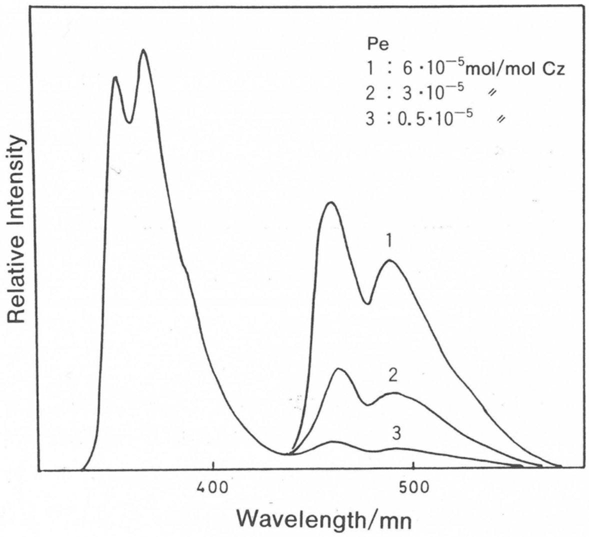


図６

こうした励起エネルギーの移動現象を定量的に取り扱うためには，解析モデルの設定が必要となる。我々は，まず，三次元ランダムホッピングモデルを用いて，以後の取り扱いをすることにする。このモデルでは，カルバゾール基の発光収量とアクセプターのPeの発光収量は，次のように簡単に書くことができる[5)]。

$$\Phi_{Cz} = k_F / k_M$$

$$\Phi_{Pe} = k_{mig} C(1-F)\,\eta_{Pe} / k_M$$

ここで，k_Fはカルバゾール基の発光の速度定数，k_Mは全失活速度定数(励起寿命の逆数に対応する)，k_{mig}は励起エネルギーの１ステップ当りのホッピング速度，CはアクセプターPeの濃度，1-Fは確率定数，η_{Pe}はPeの発光量子収率であり，これらの関係から発光収量の比，Φ_{Cz}/Φ_{Pe}は次のように与えられる。

$$\Phi_{Cz}/\Phi_{Pe} = k_{mig} C(1-F)\,\eta_{Pe} / k_F$$

図７は，このモデルに従って実験量，Φ_{Cz}/Φ_{Pe}をプロットしたものである。直線の勾配より，既知の定数である$1-F=0.66$，$\eta_{Pe}=0.80$，$k_F=3.2\times10^{7}\,s^{-1}$を除くとエネルギー移動の速度定数$k_{mig}$がもとめられる。

$$k_{mig} = 9.7\times10^{11}\ s^{-1}$$

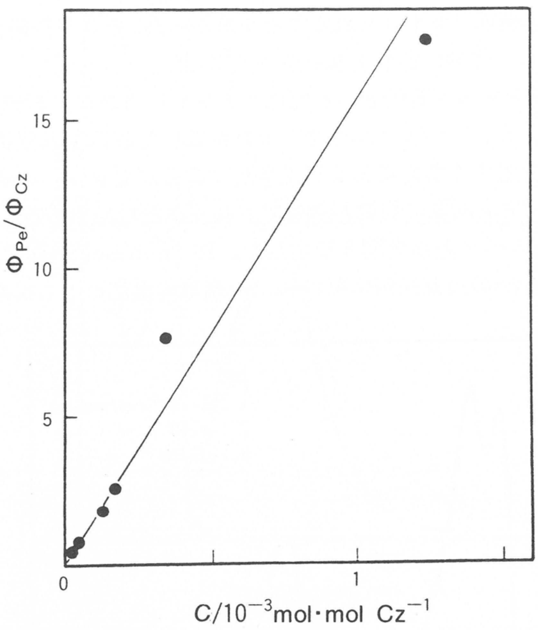


図7

この値から，エネルギー移動に関する諸定数を表1のようにもとめることができた。表1では，PVCzに対する値も比較のために掲げてある[6)]。PCzEMAの場合，移動状態である励起モノマー状態M*の寿命は室温で5 nsである。これにより，励起寿命中のエネルギーのホッピング回数は約5000回，その拡散距離Lは50nm，また拡散係数として$8\times10^{-4}cm^2 s^{-1}$という大きな値が得られる。ちなみに，溶液中の低分子の運動拡散は通常$10^{-5}cm^2 s^{-1}$程度であり，分子が動くよりもエネルギーが動く方がはるかに速いことになる。これに対してPVCzは系中に2×10^{-3}のエクサイマーサイトが存在するため，移動回数がその逆数，約500で規制されており，拡散距離も延びないことになる。以上のことは，高分子固体でエクサイマー形成を抑制することがエネルギー移動の効率化のために必須の要件であることを示している。

表1

	PCzEMA	PVCz
k_{mig} (s^{-1})	9.7×10^{11}	−
C_E (mol/mol Cz)	≃0	2×10^{-3}
n	4.8×10^3	$0.3-1\times10^3$
L (nm)	50	10−20
D (cm^2s^{-1})	8×10^{-4}	−

2.2　エネルギー移動の時間分解測定

さて，エネルギーの移動速度が速いことを定常光スペクトルの測定で示したが，次に，エネルギーのアクセプターへの流入過程を直接，実時間で観測し，移動速度を求めることを考える。このこと

は単に移動現象の証明という意味だけでなく，移動の動力学的な解釈をするうえで非常に重要な観測となる。このためには，一瞬の短いパルス光でカルバゾール基を励起し，ドナーであるカルバゾール発光の時間減衰とアクセプターであるPe発光の立ち上がる様子を時間的に追跡すればよい。しかし，高分子固体では，分子の拡散がないために，励起分子の振る舞いは，ややもすると不均一系のそれになる。

図8の左図はアクセプター濃度が薄い場合を示したもので，半径Lの円でエネルギーの拡散距離を表わしている。このようにアクセプターが少ない場合，エネルギーの拡散距離に入らないカルバゾール基は励起されてもアクセプターの存在を認識せずに固有の寿命で失活し，たまたまLの中に入ったカルバゾール基の失活過程と混合してその寿命が見えることになる。アクセプターの濃度が上がり，どのカルバゾール基もアクセプターに到達できる機会をもつようになると，エネルギーの拡散の効果で，系は均一化され単純な指数関数に近い減衰を示すようになる。このときカルバゾール発光はk_Mの時定数で減衰し，アクセプターであるPe発光は同じ時定数k_Mで立ち上がることになる。このk_Mにエネルギーの移動速度に関する情報が含まれている。高分子固体内で起こるこのような高速現象を追跡するためには，どうしても，ナノ秒(10^{-9}s)域からピコ秒(10^{-12}s)域の時間分解能が測定装置に要求される。ナノ秒域での時間分解測定でよく用いられる気体放電タイプの励起光源では，そのパルス幅として約2 nsが限界であり，より高速の励起パルスを得るためには，最近進歩したレーザー技術を利用することになる。

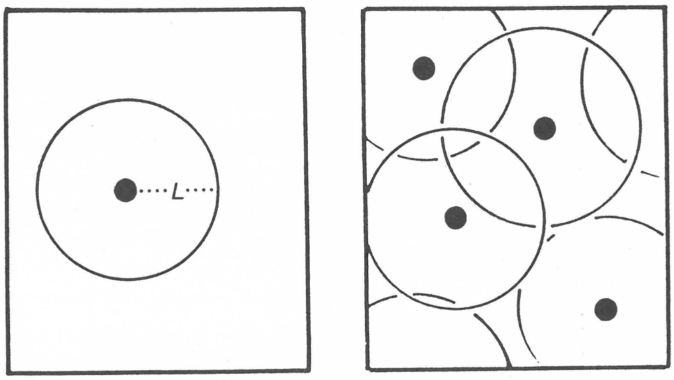


図8

図9はピコ秒光源として用いるモードロックアルゴンレーザーと，それに同期発振する色素レーザーの概略図である。モードロックによりパルス化された514nmのアルゴンレーザー光が色素を励起する。これにより600nmの波長で色素がレーザー発振を起こし，パルス幅，5 psの極短パルス光が得られる。これを非線形結晶に導き，600nmの基本波と300nmの第二高調波を得る。これを試料室に導き励起光源とする。

アクセプターとしてPeを1/3000mol/mol Cz含むPCzEMAフィルムをこのレーザーパルスで励起し発光の時間分解測定を行った。図10はこの結果を横軸に時間を61ps/chで，また縦軸に光強度をカウント数で示しており，破線は励起パルス光の波形である。カルバゾール基の発光の時間減衰は2.0ns，Peの発光の立ち上がりも2.0nsと良く一致し，上述のエネルギー拡散過程を直接見ることができた。この時定数より，やはり1ステップが数ピコ秒の速いエネルギー移動が起こっていることが示された。

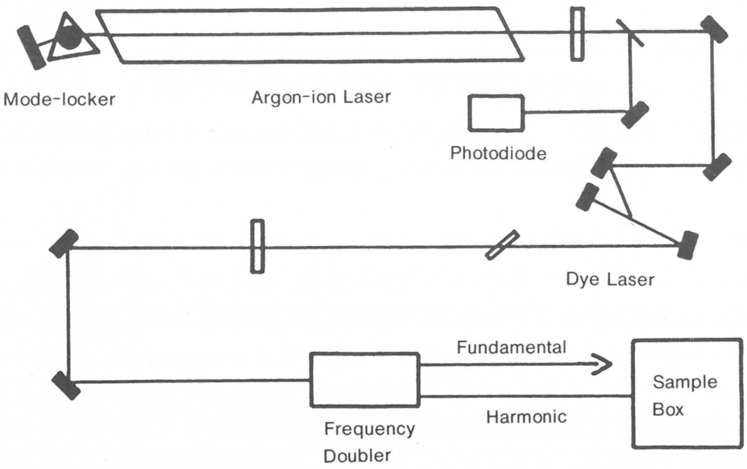


図9

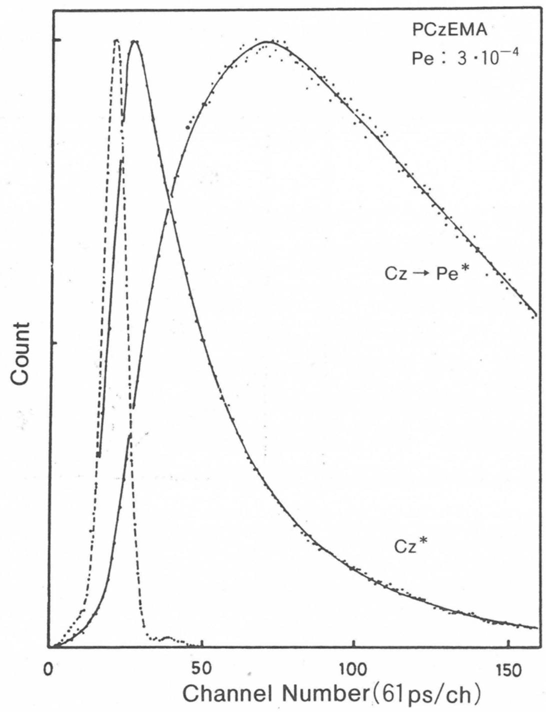


図10

2．3　表面増感蛍光によるエネルギー移動速度の実測

これまでに，まずスペクトルでの増感効率でエネルギーの移動を観測し，さらに実時間でエネルギーの流入過程を見てきた。次に，我々は実験室座標での実際の距離として，このエネルギーの移動を観測できないものかと考えた。

まず，膜厚10ミクロン程度の光学的に十分厚いフィルムを作成した。そののちフィルムの表面層

にエネルギーアクセプターのPeを真空蒸着法により吸着させる。このような試料でフィルムの前面から種々の波長の光でカルバゾール基を励起し，表面層のPeの増感効率を発光量からもとめる。図11はこのような条件下での測定を図示したもので，励起エネルギーの平均拡散距離をLとして破線で示してある。いま，カルバゾール基の吸光係数20,000程度の強い吸収帯の波長で励起すると，光はａのような分布で吸収され，生成したほとんどの励起エネルギーは表面にあるPeに到達する確率をもつことになる。しかし，吸光係数5,000程度の弱い吸収帯で励起すると，ｂのように光は内部まで浸透し，生成したエネルギーは容易には表面まで戻ることができないようになる。励起エネルギーのこのような初期分布は吸収スペクトル測定により，実験的に容易にかつ確実に決定することができる。したがって，種々の励起波長によりアクセプター増感効率を測定すれば逆にエネルギーの拡散距離がもとめられることになる。

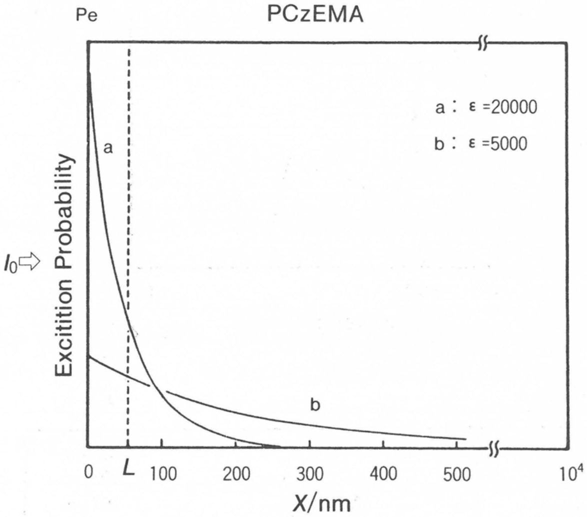


図11

図12の上図はスピンコーティング法により作成したPCzEMAの均一薄膜の吸収スペクトルであり，下図はPeの発光バンドでモニターした励起スペクトルである。これは上のカルバゾール基の吸収スペクトルと良く一致し，Peの発光はすべてカルバゾール基から流れ込んでいることがわかる。

実際の測定例を示したのが図13である。励起波長を変えることでPeの増感蛍光が大きく変化している。もちろん，均一にPeをドープした試料では，このような励起波長依存性は観測されない。測定量である，カルバゾール基とアクセプターであるPeの発光収量，Φ_{Cz}，Φ_{Pe}は一次元拡散モデルを用いて簡単に書き表わすことができる[7]。まず，表面から距離xのところで励起されたエネルギーがt秒後に表面に到達する確率qは拡散係数Dを用いて次のように書くことができる。

$$q(x,t) = [x/2t(\pi Dt)^{1/2}]\exp(-x^2/4Dt)$$

このqを励起エネルギーの分布関数，$p(x)$と時間，tで積分した形で各発光量が与えられる。

$$\Phi_{Pe} = \eta_{Pe} \iint p(x)q(x,t)\exp(-t/\tau)\mathrm{d}t\mathrm{d}x$$

$$\Phi_{Cz} = k_f \iint p(x)\ [1-\textstyle\int_0^t q(x,t)\mathrm{d}t]\exp(-t/\tau)\mathrm{d}t\mathrm{d}x$$

ここで，τはカルバゾール基の励起寿命である。このような積分を行い実験誤差を除くためにΦ_{Cz}/Φ_{Pe}の比を測定量とする。

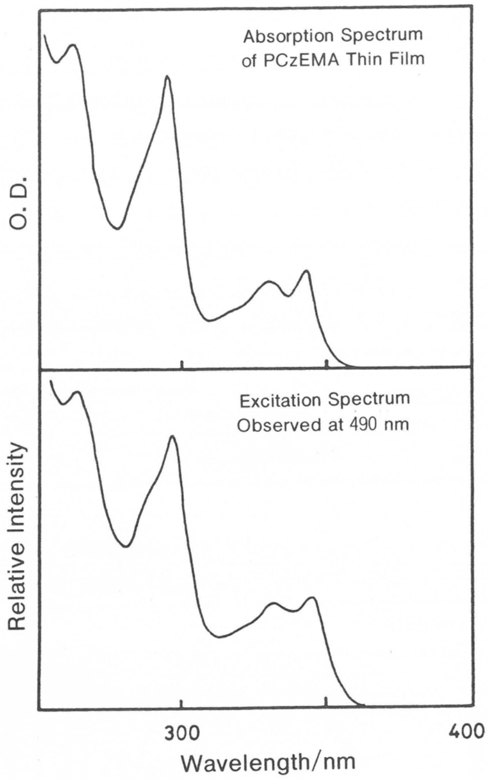


図12

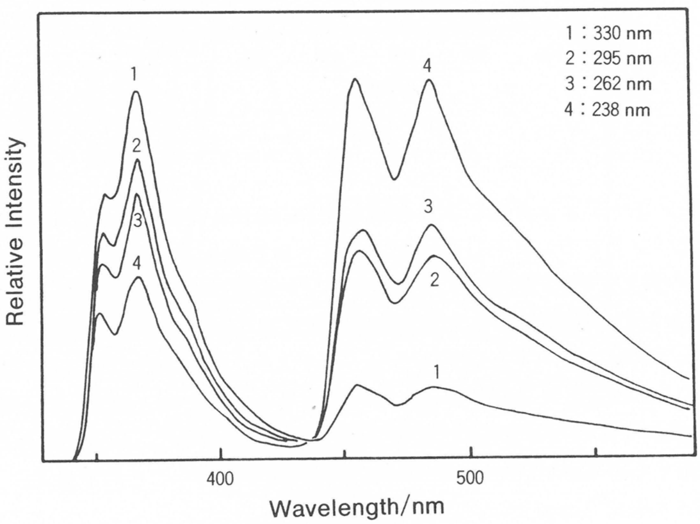


図13

種々のk_{mig}の値に対する吸光係数依存性を計算して示したのが**図14**である。実測値を・で示したが，各波長での測定結果はk_{mig}として2.7×10^{11} s^{-1}の値で良く一致することが分かった。我々の観測したものは，三次元ランダムにホッピングするエネルギー移動のうちx軸方向のみの写影の値であ

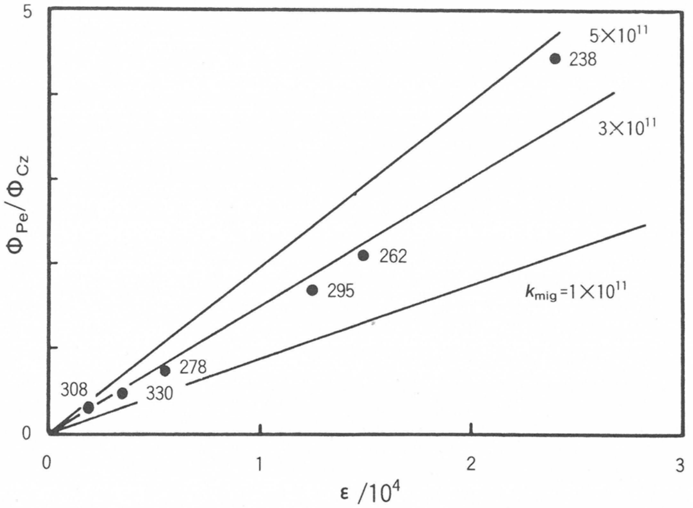


図14

り，高分子フィルム中でのエネルギーはこの値の3倍で移動していることになる。したがって，以上の結果はやはり1ステップ数ピコ秒の速い速度でエネルギーがホッピングしていることを示している。

さて，これまでいろいろな角度からPCzEMAフィルムでのエネルギー移動を見てきたが，最後に他の系との比較をしておきたい。**表2**に示したように，モノマー単位に相当する*N*-isopropylcarbazole(NIPCz)についてポリスチレン中に高濃度でドープした結果が報告されている[8)]。この系でもエクサイマーは形成されず，かなり効率良いエネルギー移動を示すが，ドープ系ではその濃度を上げることに限界があり，これ以上の値を期待することはできない。また，クロモファーが規則正しく配列した結晶でのデータも知られている[9)]。この場合，各クロモファーが隣接基と強く相互作用しているため高分子固体と同列には論じられないが，結晶中での値をエネルギー移動を高効率化する場合の極限値と考えると，アモルファス状態でも高分子構造を設計しエクサイマーを抑制することで両者のギャップはここまで縮まったことになる。

表2

	$n/10^3$	L/nm
PVCz	0.3−1	10−20
PCzEMA	4.8	50
NIPCz[8)] (doped)	2	25
NIPCz[9)] (crys.)	41	135

3．結　論

以上，PCzEMAを用いて高分子固体での電子励起エネルギーの振る舞いをいろいろな角度から見てきた。こうした観測ができるのは，このポリマーでは，エクサイマー形成が抑えられ，エネルギーの移動状態である励起モノマー状態がはっきりと分光的に捕えられるからであり，その意味で，我々は貴重な資料をこのポリマーから得ることができた。そこで現われる数々の光物理過程は，高分子固体中を高速で走る励起エネルギーの移動過程を明瞭に示しており，また，分子の構造設計の重要性とそれによりエネルギー移動を制御しうる可能性を我々に教えている。今後の課題は，ランダムに走り回るこのエネルギーをいかに人為的に誘導するかであり，この目標を実現してはじめて，エネルギー移動を積極的に組み込んだ光反応系の構成が可能になると考えている。

参 考 文 献

1） 伊藤紳三郎，山本雅英，西島安則，日本化学繊維研究所講演集，38，1(1981)；西島安則，伊藤紳三郎，日本化学繊維研究所講演集，41，51(1984).

2） Th.Förster, *Ann. Physik*, 2，55(1948); D.L.Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21，836(1953).

3） K. W. Benz，H. C. Wolf，*Z. Naturforsch.*, 19a，177(1964).

4） S. Ito，K. Yamashita，M. Yamamoto，Y. Nishijima，*Chem. Phys. Lett.*, 117，171(1985).

5） W. Klöpffer，*J. Chem. Phys.*, 50，2337(1969); M. Rudemo，*SIAM J. Appl. Math.*, 14，1293 (1966).

6） A. Itaya，K. Okamoto，S. Kusabayashi，*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50，22(1977); M. Yokoyama，T. Yano，H. Mikawa，*Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, 20，485(1977); W. Klöpffer，*Ann. NY Acad. Sci.*, 366，373(1981).

7） S. Chandrasekhar，*Rev. Modern Phys.*, 15，1(1943).

8） G. E. Johnson，*Macromolecules*, 13，145(1980).

9） W. Klöpffer，*J. Chem. Phys.*, 50，1689(1969).

（1985．12．27受理）

羊毛のバイラテラル構造に関する二，三の知見

宮本武明*1，　坂部　寛*2，　伊藤　啓*1，　稲垣　博*1
T. Miyamoto　H. Sakabe　H. Ito　H. Inagaki

1．はじめに

捲縮を備えた羊毛の繊維本体(コルテックス)は性質の異なる二つのコルテックス細胞(オルソとパラコルテックス)がバイメタルのように接合した構造(バイラテラル構造)をとっている[1~3)]。羊毛繊維の捲縮はこのバイラテラル構造と直接関係していることが1953年堀尾ら[3~6)]によって見い出されて以来，両コルテックスの分割および組織化学的相違に関する研究は数多く行われてきた[3,7~16)]。しかしながら，コルテックスを構成する成分タンパク質[1~3)]の相違に関する研究はまだ行われていない。これはできるだけ自然に近い状態で，かつ，タンパク質化学的な研究をするに十分な量のコルテックス細胞を分割することが困難であったことによる。

最近，筆者らは凍結-融解という非常に温和な方法で，羊毛繊維の細胞レベルでの分割の可能性を検討した結果，表皮細胞であるクチクルを除去した羊毛繊維にこの方法を適用すると，オルソとパラコルテックスの分割が可能であること，また，タンパク質化学的な特性化をするに十分な量を分取することも比較的容易であることを見い出した[11)]。そこで，上記の凍結-融解法を用いてコルテックス細胞を分割し，オルソとパラコルテックスを構成する成分タンパク質の相違を検討することにした。

また，オルソコルテックスは塩基性染料により，パラコルテックスは酸性染料により染色されやすい。このような示差染色現象はバイラテラル構造を発見する契機となった重要な実験事実であるが[4,5)]，両コルテックス間で見事に染め分けができる原因についても十分解明されていた訳ではない。著者らは上記凍結-融解法による羊毛繊維の組織細胞分割に関する研究課程で，示差染色はコルテックスを構成するケラチンタンパク質やその高次構造の相違に基づくのではなく，非ケラチン質と呼ばれる組織成分，特に，細胞間を接合する役目を果たしている細胞膜複合体(cell membrane complex, CMC)が最も重要な役割を演じていることを見い出した。本稿では，その結果についても報告することにする。なお，本研究の詳細はいずれも既に報告してあるので[16~19)]，ここでは実験の詳細は省略し，結果のみを記述することにした。

2．オルソおよびパラコルテックスの分離

2．1　脱クチクル羊毛繊維の調製

羊毛の繊維本体であるコルテックスからクチクル細胞を除去する方法は古くから数多く報告されているが[10~14,20)]，いずれも組織化学的およびタンパク質化学的特性化を目的とした分割法としては非常に苛酷な方法であった。数年前，Bradburyら[21)]と筆者ら[10)]は比較的温和なクチクル除去法として超音波照射法が有用であることを報告したが，最近，Wortmannら[22)]はより温和な方法でクチクルを分離除去する方法を見い出した。これは羊毛繊維を水/プロパノール媒体中で微細に粉砕したガラス繊維と攪拌する方法である。本研究ではこのWortmannらの方法を用いて，化学的損傷の

*1京都大学化学研究所
*2京都工芸繊維大学繊維学部

少ないコルテックスを調製することにした。**図1**に得られた脱クチクル羊毛の走査電顕写真を示す。試料は高度な捲縮を備えたメリノ種羊毛で，ほぼ完全にクチクル細胞が除去されていることがわかる。

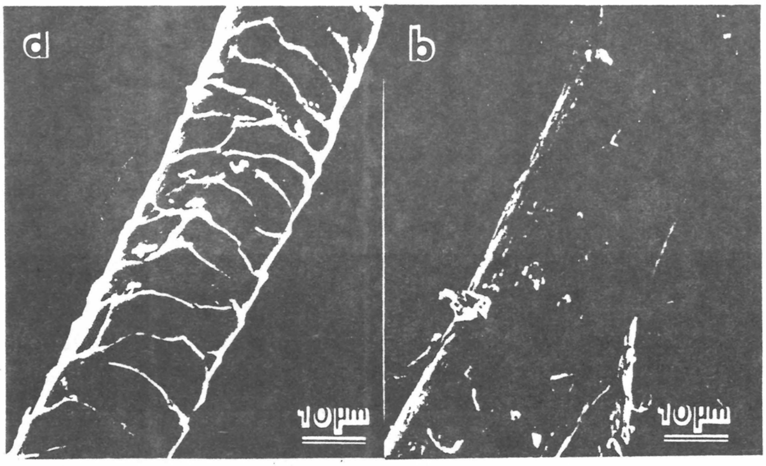


図1　Scanning electron micrographs of native Merino wool fiber(a) and its decuticled fiber obtained by shaking with glass fiber snippets in 50% aqueous *n*-propanol(b).

2．2　脱クチクル羊毛のフィブリル化

数年来，筆者らはできるだけ自然な状態でコルテックスを分割する方法を検討してきたが，はじめにも述べたように，クチクルを除去した羊毛に凍結-融解を繰り返すと，細胞レベルでの分割が可能であることを最近見い出した[16]。これは微細に切断した脱クチクル羊毛をギ酸やジクロル酢酸などの羊毛膨潤媒体中に分散し，凍結と融解を繰り返す方法である。この方法は未処理羊毛に適用しても繊維の輪切り状切断[16]が起こるだけであり，クチクル除去羊毛の場合も，低温浴として液体窒素浴を用いるとやはり輪切り状切断が主として起こるが，ドライアイス浴の場合はフィブリル化が生じる。本実験では，膨潤媒体としてギ酸を用い，液体窒素浴で100回凍結-融解を繰り返して繊維片を微粉化した後，続いてドライアイス浴で500回凍結-融解を繰り返してフィブリル化を行った。**図2**は上記の方法でフィブリル化したメリノ羊毛の走査型電顕写真であるが，細片幅は2～6 μm，長さ5～30 μmで，ほぼ完全にフィブリル化していることがわかる。

2．3　オルソとパラコルテックス細胞の分離

得られた細片のオルソとパラコルテックス細胞への分離は両コルテックス間の密度差を用いて行った[14,16,20]。すなわち，エタノールと四塩化炭素からなる混合液体(密度 $\rho=1,260$)に細片を分散させた後，四塩化炭素を加えて液体の密度を微調整したところ，$\rho=1,280$のところで細片の大部分が密度管の上部と下部に分離することがわかった。**図3**にその結果を示す。低密度区分がオルソ，高密度区分がパラコルテックスであることを確かめるために，各区分を精製後，りんタングステン酸で染色し，そのcross sectionを透過型電顕で観察した結果，**図4**に示すように，それぞれのコルテックス細胞に特徴的な微細構造が観察され，純度の高いオルソとパラコルテックスが得られ

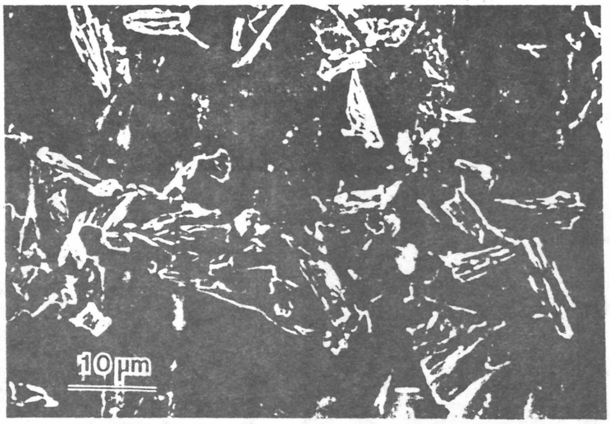


図 2　Scanning electron micrograph of the cortical cell particles disintegrated by freezing-thawing treatment of decuticled wool fibers in formic acid.

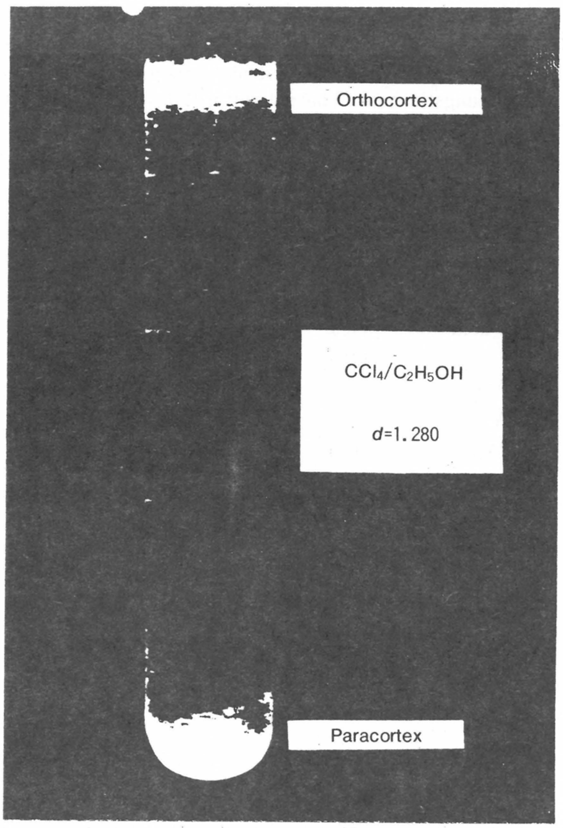


図 3　Result on the separation experiment of disintegrated cortical cells. It is demonstrated that the cortical cells in a test tube were separated into each type of cortical cells by adjusting the density of the binary mixture to 1.280.

ていることが確認された。**表1**にオルソおよびパラコルテックスのアミノ酸組成を脱クチクル羊毛のそれと比較して示してある。

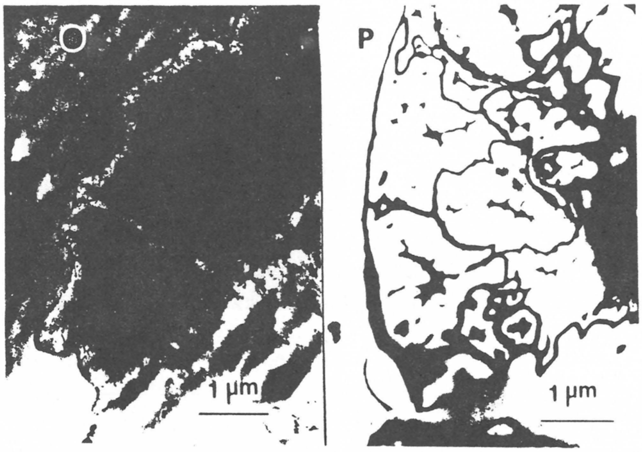


図4 Transmission electron micrographs of cross sections of low-density fraction (o) and high-density fraction (p) stained with phosphotungstic acid. The macrofibrillar structure observed in (o) is characteristic of orthocortical cells, while that in (p) is paracortical ones.

表1 Amino Acid Compositions of Orthocortical and Paracortical Cells[a)]

Amino acid	Decuticled wool	Ortho-cortical cell	Para-cortical cell
Ala	5.9	5.9	5.5
Arg	5.8	6.1	5.9
Asp	6.4	6.7	6.1
Cys/2[b)]	10.6	10.1	11.6
Glu	12.9	13.4	12.6
Gly	8.6	8.0	7.6
His	0.7	0.6	0.6
Ile	3.5	3.5	3.4
Leu	7.4	8.1	7.1
Lys	2.3	2.6	2.3
Met	0.3	0.3	0.2
Phe	2.8	2.8	2.6
Pro	7.3	7.1	8.3
Ser	10.3	10.4	10.6
Thr	6.7	6.5	7.2
Tyr	2.7	2.4	2.3
Val	5.6	5.6	6.1

[a)]Values given in moles per 100 moles of amino acids
[b)]Includes cysteic acid

3．オルソおよびパラコルテックス構成タンパク質の成分組成

羊毛ケラチンはジスルフィド結合を開裂することにより可溶化することができるが，可溶化羊毛ケラチンは硫黄含量の低いlow-sulfur(Low-S)成分，含量の高いhigh-sulfur(High-S)成分およびグリシンとチロシンに富むHigh-glycine-tyrosine(High-GT)成分タンパク質に大別される[1~3]。前者は繊維のミクロフィブリルに，後2者は非晶質マトリックスに由来すると考えられている。本研究では，ジスルフィド結合を還元開裂して得られるケラテインのS-カルボキシメチル化誘導体(S-カルボキシメチルケラテイン，SCMK)を調製し，ゲル沪過法を用いて，オルソとパラコルテックスに存在する各成分タンパク質の割合を検討することにした。

$$\underset{\text{(ケラチン)}}{\text{W-S-S-W}} \xrightarrow{\text{還元}} \underset{\text{(ケラテイン)}}{\text{2 W-SH}}$$

$$\text{W-SH} + \text{ICH}_2\text{COOH} \longrightarrow \underset{\text{(SCMK)}}{\text{W-SCH}_2\text{COOH}}$$

この場合，問題となるのはSCMKの溶解性である。ゲル沪過実験に先立ち，SCMKの溶解性を検討した結果，**表2**に示すように，溶解性はコルテックス間で非常に異なり，パラコルテックスから調製したSCMKの8 *M*尿素水溶液に対する溶解性は低いことがわかった。しかし，尿素より強いタンパク質変性剤として知られるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液には未処理羊毛やオルソコルテックスと同様に約80％溶解された。また，1％SDSに一度溶解したSCMKは透析法で8 *M*尿素水溶液に置換しても安定に溶解していることが確認されたため，ゲル沪過実験は，溶出液として8 *M*尿素溶液を用いて行うことにした。

表2　The Percentage Yield of SCM-Kerateines Extracted with 8 *M* Urea Solution

Whole wool	Decuticled wool	Cortex	
		Ortho	Para
80	85	90	50(80[a])

[a]Extracted with 1％ SDS

図5にSephadex G-200ゲルカラムを用いて得られたSCMKのゲルクロマトグラムを示す。SCMK試料はいずれも四つのタンパク質成分で構成されていることがわかる。F-Ⅱ区分は主成分であるLow-S成分タンパク質(分子量*M*＝約5万)，F-Ⅰはその高分子量成分(*M*>10万)，F-ⅢとF-ⅣはそれぞれHigh-S(*M*＝1～3万)およびHigh-GT成分(*M*＝0.7～1.5万)である[1,23]。クロマトグラムではHigh-GT成分に対応するピークF-Ⅳは非常に大きいが，これはHigh-GT成分の276nmでの吸光係数が他の成分に比べて非常に大きいためで，含有量はそれほど大きくない[23]。各成分タンパク質の割合は最小自乗curve-fitting法を用いてクロマトグラムを解析し，未処理羊毛における各区分の吸光係数から算出した。結果を**表3**に示す。比較のために，未処理羊毛についての算出結果をも示してあるが，これらの値は分別沈殿法による結果[1]ともよく一致し，本実験で用いた評価法の有効性も確認された。

表から明らかなように，パラコルテックスはマトリックス成分タンパク質(High-SとHigh-GT)に富み，オルソコルテックスにはミクロフィブリル成分タンパク質(Low-S)が多く，両コルテックス間でその成分タンパク質組成はかなり異なることが明らかとなった。コルテックス内でのミクロフィブリルとマトリックスの比については電子線回折や電顕観察に基づいた詳細な研究が行われて

いる[3,11,27]。本実験の結果をこれらの値と比較したのが**表 4** である。両者は実験誤差内で一致していることは注目すべきである。

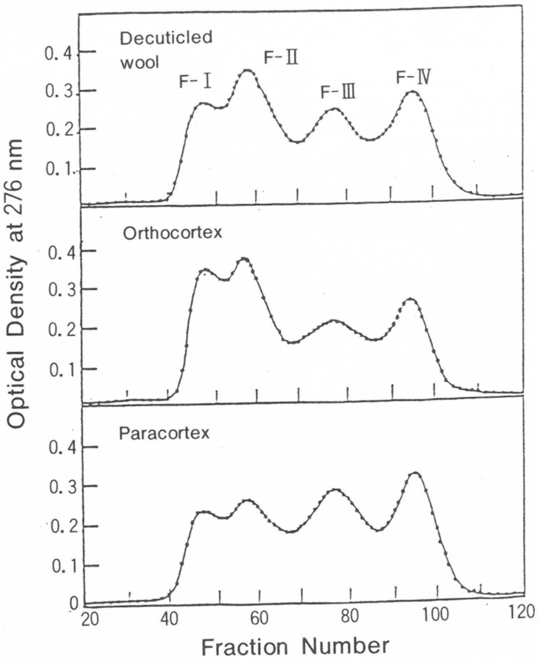


図 5　Gel filtration chromatograms of SCMK proteins eluted with 8*M* urea from a Sephadex G-200 column at pH 7.4.

表 3　Relative Amount of Component Proteins Obtained from Gel Filtration Experiments

Component	Whole wool	Decuticled wool	Cortex	
			Ortho	Para
Soluble proteins				
Low-S protein	47	52	61	34
High-S protein	25	27	23	38
High-GT protein	7	6	7	8
Insoluble residue	21	15	9	20

表 4　Ratio of Matrix/Microfibrils and (High-S + High-GT)/Low-S in Orthocortex and Paracortex

Ratio	Orthocortex	Paracortex
Matrix/Microfibrils[a]	0.25～0.49	1.08～2.03
(High-S+High-GT)/Low-S	0.49	1.35

[a] Leach et al.[8] and Dobb[24]

4．塩基性染料による示差染色機構

はじめにも述べたように，オルソコルテックスは塩基性染料により，パラコルテックスは酸性染料により染色されやすい。このような示差染色は両コルテックス間の塩基性および酸性アミノ酸含量の差異に基づくものと考えられてきたが，2節で述べたように，両者のアミノ酸組成はほとんど変わらない。また，フィブリル化されたコルテックス細胞間ではもはや示差染色は起こらないこともわかったが，これはフィブリル化に伴い抽出除去される非ケラチン質が示差染色に直接関係していることを示唆する。そこで，示差染色に及ぼす非ケラチン質の役割について検討した結果，塩基性染料による示差染色は両コルテックス内における非ケラチンタンパク質，特に，CMCの分布が異なることに基づくことを見い出したので，本節ではその結果について述べる。

4．1　プロナーゼ処理羊毛の染色挙動

図6に代表的な塩基性染料であるMethylene blueで示差染色されたメリノ羊毛のcross sectionの光学顕微鏡写真を示す。染色条件は，染料濃度0.005％，液比1/1000，pH7.0，20℃，16時間で，染色された部分がオルソコルテックス，非染色部分がパラコルテックスである。このようなオルソ-パラ効果はクチクルを除去しても観察される(図7)。図8は脱クチクル羊毛を凍結融解法でフィブリル化した試料についての染色結果である。このフィブリル化細胞片はオルソとパラコルテックス細胞の集合体で構成されているはずであるが，細胞片間に染色度の差異はほとんど見られなかった。以前，Mercer[25]はトリプシン処理で得たコルテックス細胞を塩基性染料Janus greenで染色すると，約半分の細胞が濃く染色されたという結果を報告しているが，このMercerの報告は本観察結果とは明らかに異なる。この違いを明らかにするために，プロナーゼ処理羊毛の塩基性染料による染色挙動を検討した。プロナーゼは羊毛繊維中の非ケラチンタンパク質のみを消化抽出することが知られている[26,27]。処理結果を表5に，その染色結果を図9に示す。プロナーゼ処理の特徴はコルテックス本体をフィブリル化することなく，非ケラチン質を消化抽出することができることであるが，3日間の処理で示差染色の度合いは極度に減少し，8日間処理試料ではもはや示差染色は観察されなくなった。

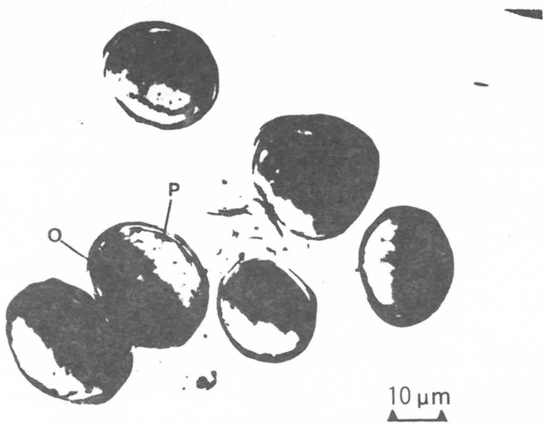


図6　Light micrograph of the cross sections of intact Merino wool fibers dyed with Methylene Blue.

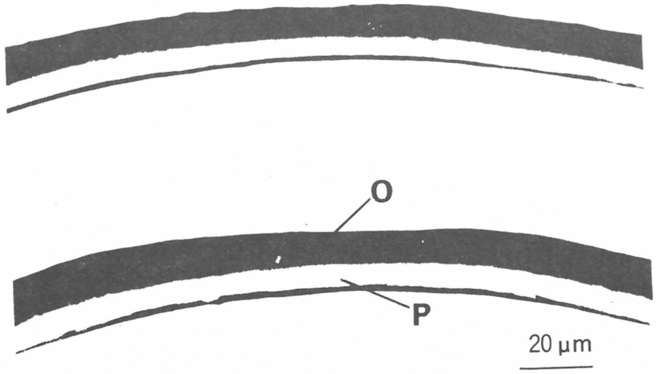


図7　Light micrograph of decuticled Merino wool fibers dyed with Methylene Blue.

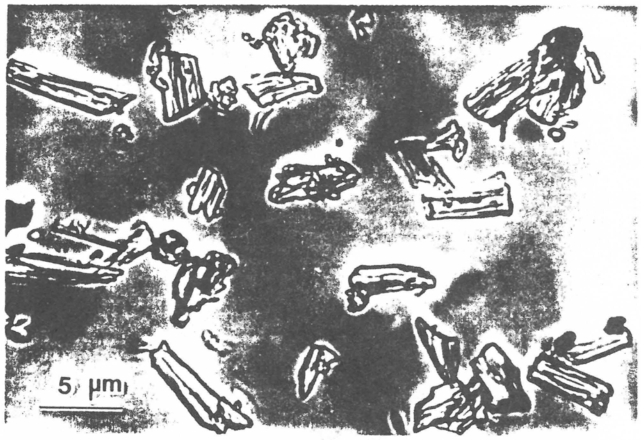


図8　Light micrograph of the cortical cell particles dyed with Methylene Blue.

表5　Yields of Materials Dissolved by Pronase Digestion from Merino Wool[a)]

Sample	Time of treatment (days)	Amount of material dissolved (wt.%)
A	3	11
B	8	18

[a)]Treated with Pronase E at 38℃

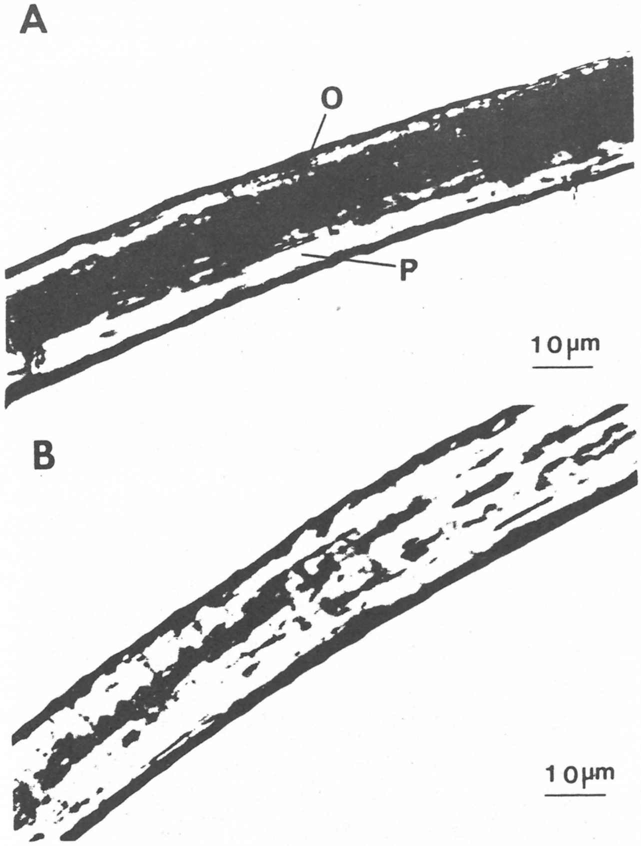


図 9 Light micrographs of pronase-treated wool fibers dyed with Methylene Blue. A: Sample A, B: Sample B

プロナーゼ処理によって消化抽出される成分はクチクルの内層部に存在するエンドクチクルとコルテックスに存在するマクロフィブリル間物質，核残留物およびCMC中のセメント質である[1,2]。したがって，上記の結果はコルテックスに存在するプロナーゼ消化成分が示差染色と密接に関係していることを示している。

4．2　Microfibril-Matrix構造と示差染色

両コルテックス間の微細構造上の相違の一つはMicrofibril-Matrix構造が異なることである。パラコルテックスではオルソコルテックスに比べてこの構造が規則的で，密度も高い[3]。さらに，ミクロフィブリルに対するマトリックスの相対量はパラコルテックスの方が多い[3]。したがって，このような微細構造の違いのために示差染色が生じるとも考えられる。もしそうであれば，フィブリル化処理やプロナーゼ処理によってMicrofibril-Matrix構造が破壊され，その結果，示差染色が消失したとも推察される。そこで，フィブリル化した試料のcross sectionを透過型電顕で観察したところ，図10に示すように，フィブリル化処理によってMicrofibril-Matrix構造はほとんど変化していないことがわかった。図10のａとｂはそれぞれオスミウム酸で染色したオルソとパラコルテックス細胞片のcross sectionである。図４とは拡大率が異なることに注意していただきたい。いずれも

それぞれの組織に特徴的な微細構造を保持しており，示差染色はMicrofibril-Matrix構造の差異に基づくものではないといえる。

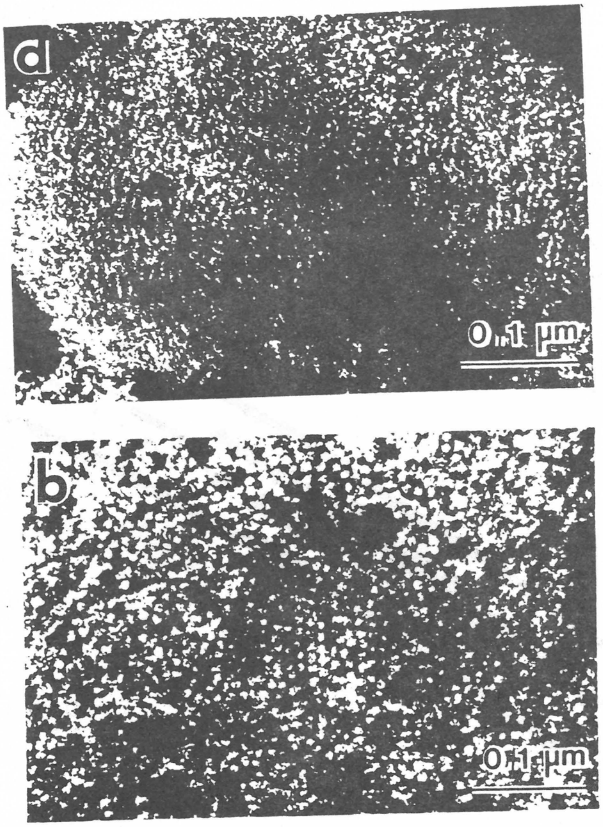


図10 Transmission electron micrographs of cross sections of orthocortical(a)and paracortical cell particle(b)stained with osmium tetroxide.

4．3 ギ酸処理羊毛の染色挙動

次の可能性は両コルテックス間における反応性基の違いである。平均アミノ酸組成は両コルテックス間でほとんど変わらないことはすでに述べたが，非ケラチン質の分布が両者で非常に異なっているからである[3]。非ケラチン質，特に，細胞間を接合する役目を果たしているCMCはパラ側に比べてオルソ側でよく発達していることが知られている[3]。非ケラチン質はいずれも極性基に富み，親水性で，水溶液中ではケラチン質に比べて反応性が高い[26]。そこで，本節ではCMC中の非ケラチン質の示差染色に及ぼす役割について検討した。

CMC中の非ケラチン質はセメント質ともいわれているが，ギ酸処理することによって選択的に抽出される[28~30]。**表6**にその抽出結果を示す。羊毛を撹拌なしでギ酸中に4日間浸漬すると繊維の約1％が抽出されるが，これは主としてCMC中の脂質である。この場合，図11Cに示したように示差染色は起こる。撹拌下で2日間処理すると，脂質に加えて，約1％のタンパク質が抽出されるが，これがCMC中のセメント質である[28~30]。注目すべき点は抽出量は非常にわずかであるにもかかわらず，示差染色はほとんど観察されなくなるということである(図11D)。また，このよう

な処理によってオルソコルテックスはパラコルテックスに比べてその組織構造がかなり破壊されることがわかる。4日間処理を施すと，図11Eのように繊維のフィブリル化が進み，フラグメント間に染色度の差は全く見られなくなる。図11はMethylene blueについての結果であるが，Janus greenについても同様であった。これらの結果は明らかに，CMC中のセメント質が示差染色に直接関係していることを示している。

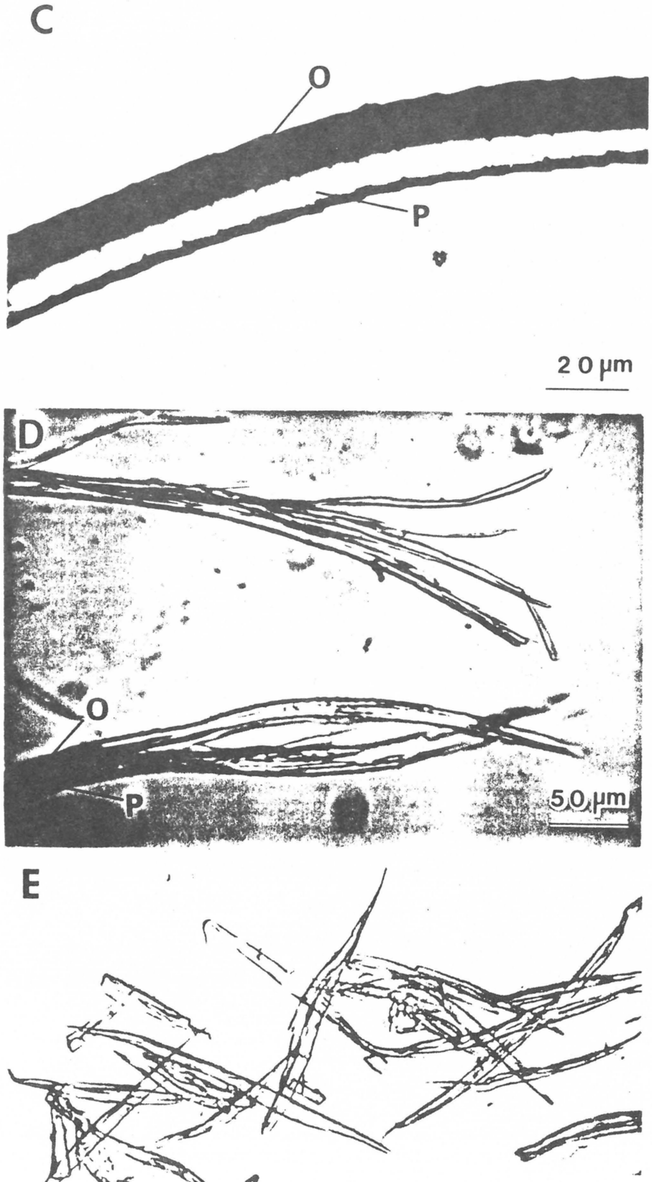


図11　Light micrographs of Merino wool fibers treated with formic acid. The fibers were dyed with Methylene Blue. C: Sample C, D: Sample D, E: Sample E

表6　Yields of Materials Dissolved by Formic Acid from Merino Wool

Sample	Treatment condition	Time of treatment (days)	Amount of material dissolved		
			Total	Protein	Non-protein
C	Immersion	4	1.0	0.10	0.90
D	Stirring	2	2.3	1.17	1.13
E	Stirring	6	3.8	2.32	1.48

しかしながら，非ケラチン質の主たる成分は前記したマクロフィブリル間物質と核残留物である(繊維全体の約12%)[2]。したがって，これらの親水性で，反応性に富む非ケラチン質も示差染色に関与しているものと考えられる。事実，マクロフィブリル間物質も，核残留物も，オルソ側により多く存在する。これらの事実から，塩基性染料による示差染色は両コルテックス間における非ケラチン質の分布状態の違いによって生じており，特に，水路の役目と同時に，染料分子に対する結合サイトを有するCMCが最も重要な役割を演じていると結論される。すなわち，CMCの分布の違いは染色速度のみならず，染色度の違いを生じる原因ともなっているということである。これに関連して付言すべきは示差染色に用いられる染料濃度(通常，0.005%)は非常に低いということであるが，議論の詳細は既報の論文を参照していただきたい。

以上の結果は比較的大きなイオン性の染料分子についてのみ言えることで，金属イオンによる選択的染色の場合は事情が異なることは明らかである[19]。

文　献

1) 宮本武明，繊学誌，**40**，125(1984).
2) 宮本武明，坂部寛，染色工業，**32**，523(1984).
3) J. H. Bradbury, *Adv. Protein Chem.*, **27**, 111(1973).
4) M. Horio, T. Kondo, *Textile Res. J.*, **23**, 373(1953).
5) M. Horio, T. Kondo, K. Sekimoto, A. Teramoto, *Zeischr. f. Naturforsch.*, **15**, 343(1960).
6) E. H. Mercer, *Textile Res. J.*, **23**, 388(1953).
7) G. E. Rogers, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **83**, 378(1959).
8) S. J. Leach, G. E. Rogers, B. K. Filshie, *Arch. Biochem. Biophys.*, **105**, 270(1964).
9) G. V. Chapman, J. H. Bradbury, *Arch. Biochem. Biophys.*, **127**, 157(1968).
10) H. Ando, Y. Nakamura, H. Inagaki, *Sen-i Gakkaishi*, **31**, 78(1975).
11) I. J. Kaplin, K. J. Whitely, *Aust. J. Biol. Sci.*, **31**, 231(1978).
12) J. H. Bradbury, *Pure & Appl. Chem.*, **46**, 247(1976).
13) V. G. Kulkarni, R. M. Robson, A. Robson, *Appl. Polym. Symp.*, **18**, 127(1971).
14) V. G. Kulkarni, J. H. Bradbury, *Aust. J. Biol. Sci.*, **27**, 383(1974).
15) V. G. Kulkarni, *Textile Res. J.*, **45**, 110(1975).
16) H. Ito, H. Sakabe, T. Miyamoto, H.Inagaki, *Textile Res. J.*, **54**, 397(1984).
17) H. Ito, H.Sakabe, T. Miyamoto, H. Inagaki, *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf., Tokyo*, **1**, 115(1985).
18) T. Miyamoto, H. Sakabe, H. Ito, H. Inagaki, *Proc. 7th Int. Wool Text. Res. Conf., Tokyo*, **1**, 125(1985).
19) H. Sakabe, H. Ito, T. Miyamoto, H. Inagaki, *Textile Res. J.*, **56**(1986).
20) M. Horio, T. Kondo, K. Sekimoto, M. Funatsu, *Proc. 3rd Int. Wool Text. Res. Conf., Paris*, **2**,

189(1965).
21) J. H. Bradbury, G. V. Chapman, *Aust. J. Biol. Sci.*, **17**, 960(1964).
22) F.-J. Wortmann, R. Greven, H. Zahn, *Textile Res. J.*, **52**, 479(1982).
23) H. Ito, T. Miyamoto, H. Inagaki, *Sen-i Gakkaishi*, **34**, 157(1978).
24) M. G. Dobb, *J. Textile Inst.*, **61**, T232(1970).
25) E. H. Mercer, *J. Textile Inst.*, **45**, T365(1954).
26) H. Zahn, Plenary Lecture, Proc. 6th Int. Wool Text Res. Conf., Pretoria, 1(1980).
27) R. Greven, M. L. Klotz, H. Zahn, *Textile Res. J.*, **54**, 134(1984).
28) D. E. Peters, J. H. Bradbury, *Aust. J. Biol. Sci.*, **29**, 43(1976).
29) J. D. Leeder, R. C. Marshall, *Textile Res. J.*, **52**, 245(1982).
30) J. D. Leeder, J. A. Rippon, *J. Textile Inst.*, **73**, 149(1982).

(1986. 6. 30受理)

導電性高分子複合体膜

清水剛夫[*1]，　彌田智一[*1]，　福井謙一[*2]
T. Shimidzu　T. Iyoda　K. Fukui

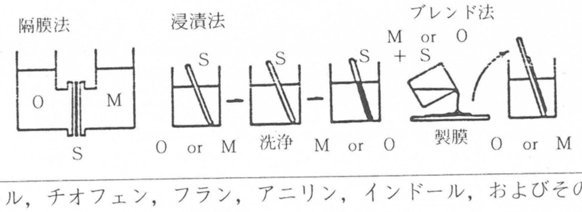
1．緒　言

従来，ポリピロール(PPy)，ポリチオフェン，ポリアニリンなどの導電性高分子は，対応するモノマーの電解酸化重合によって電極被覆膜として容易に調製されてきたが，膜の大面積化，二次成型，機能化に適した新たな調製法の開発が待たれる。一方，われわれは，この種の導電高分子のアノード・ドーピング特性に着目し，負電荷を有する機能性分子の存在下，ピロールなどの電解酸化重合によって，これら機能性分子をドーパントとして捕捉した機能化導電性高分子薄膜が得られることを示した[1~6]。この場合，アニオン性高分子電解質のような巨大な分子もドーパントとして機能し，ポリイオンコンプレックス型の導電性高分子複合体を形成することを明らかにした[3~5]。本報では，このような“ポリマードーパント”の特異性について検討し，また，この考え方をさらに展開させ，高い機械的強度を備えた実用的な導電性高分子複合体膜の調製法を開発したので報告する[7]。

2．実　験

陽イオン交換膜Nafion(#117，膜厚 7 mil)を支持体に，過酸化物，ルイス酸などの酸化剤によってピロールを化学酸化重合した。本調製法は，電解酸化重合法および化学酸化重合法によって行われ，後者について**表1**にまとめて示した。H^+型Nafion(強いルイス酸)は，ピロールを重合するため，必要に応じてイオン交換処理して用いた。電導度は，通常の 4 端子van der Pauw法によって測定し，支持体の膜厚を採用したみかけの電導度(σ_{app})と膜断面観察により求めた複合体層の厚みを用いた真の電導度(σ_{real})で評価した。陽イオン交換容量などの膜特性は，常法にしたがって測定した[8]。

表1　導電性高分子複合体膜の調製法

化学酸化重合法	
モノマー（M）	ピロール，チオフェン，フラン，アニリン，インドール，およびその誘導体
支持体（S）	イオン交換膜，天然および合成高分子膜，多孔質ガラス，セラミック…
酸化剤（O）	ルイス酸，ハロゲン単体，過酸化物，金属酸…
溶　媒	水，有機溶媒，(気相反応)…

*1京都大学工学部分子工学専攻
*2京都工芸繊維大学

3．結果と考察

3．1　導電性高分子複合体膜の電解合成[3,4)]

アニオン性高分子電解質，例えばポリビニル硫酸カリウム(PVSK)，ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSNa)，ナフィオン(Nafion, Aldrichより５～10％アルコール水溶液として市販)共存下，ピロールを電解酸化重合することによって，これらアニオン性高分子電解質を捕捉したPPy複合膜が得られた。得られた導電性複合体膜の表面のSEM写真を図１に，諸特性を表２に示した。イオウの元素分析から捕捉率は，ピロール残基当り約0.15であり，スルホン酸あるいは硫酸残基は，ドーパントとして機能していることが示唆された。さらに，均一かつ稠密な表面，高い電導性，引張り強度の向上が確認された。これらからアニオン性高分子電解質は部分酸化されたPPyの正電荷とポリイオンコンプレックス形成によるポリマードーパントとして機能していると結論した。捕捉されたアニオン性高分子電解質は，ポリイオンコンプレックス形成によるドーピングが起こっているため，脱ドーピングはほとんど起こらなかった。この場合，複合体マトリックスの電気的中性を保つため電解質カチオンが捕捉される擬カソードドーピングが確認された。

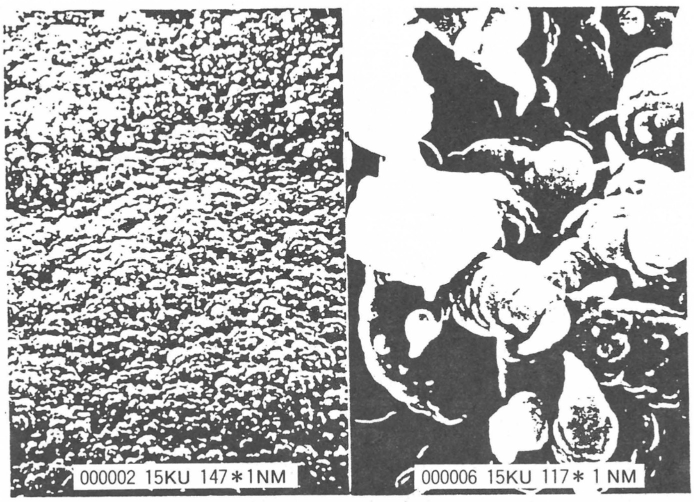


図１　The SEM pictures of the resulting polypyrrole surfaces. PVSK-incorporated polypyrrole(left-side), $CH_3(CH_2)_4SO_3Na$-incorporated polypyrole(right-side)

表２　Some properties of polyanion-incorporated polypyrrole membranes

dopant	tensile strength N・mm^{-2}	conductivity S・cm^{-1}	undoping* %	sulfur wt.%	$f^{(a}$
$C_5H_{11}SO_3Na$	10.0	16.0	60.0	7.18	0.221
PVSK	21.0	10.0	1.0	4.96	0.124
PSSNa	49.0	0.2	2.0	5.82	0.177

*These values were estimated from sulfur content of the membranes before and after reverse potentiostatic electrolysis at −1.0 V *vs.* SCE.

(a These values were the ratio of sulfonic acid moiety to a pyrrole unit and were estimated from sulfur content of the membrane.

3．2　導電性高分子複合体膜の化学的調製[3,5)]

Nafion膜(K^+交換)を支持体に$S_2O_8^{2-}$(0.1mol/l)によるピロール(0.2mol/l)の隔膜酸化重合を重合時間に対する複合化Nafion膜の電導度によって追跡した(図2)。重合開始1時間以内でNafion膜は緑色→青紫色→黒色に変化し，膜の柔軟性は低下していた。導電性複合体層をNafion膜厚と仮定した電導度σ_{app}は，ピロール側で～10^{-6} S/cm以下であった。一方，$S_2O_8^{2-}$側のσ_{app}は，～10^{-2} S/cmに達して飽和した(重合30分)。このσ_{app}の大きな異方性は，$S_2O_8^{2-}$が陽イオン交換能を有するNafion膜からDonnan排除を受け，反対側から膜内を拡散してきたピロールが$S_2O_8^{2-}$側の膜界面近傍でのみ重合複合化するためと考えられる。図3に超薄切片法による膜断面の光学顕微鏡写真を示す。重合初期5分でピロールの膜内拡散と考えられる膜厚方向の淡い縞模様が現われ，30分後にはNafion膜断面の$S_2O_8^{2-}$側に数μm以下の黒色PPy複合体層が明瞭に観察された。この複合体層は，$S_2O_8^{2-}$側から膜内部に生長し，重合23時間後でも11μm(Nafion膜厚の約6％)と高密度に偏在していた。この断面観察より視認できるPPy複合体層の厚み(d)の重合時間依存性を図3に示した。この複合体層の厚みを用いて$S_2O_8^{2-}$側の真の電導度σ_{real}を求め，図2に併記した。σ_{real}は最大2 S/cmに達し(重合30分)，水溶液中における電解酸化重合によって得られるPPy単独膜の電導度に匹敵した。重合1時間後，σ_{real}は～10^{-1}S/cmまで減少した。これは，PPy複合体層表面が$S_2O_8^{2-}$によって徐々に不可逆的酸化分解しているためと考えられる。図5に$S_2O_8^{2-}$とピロールの仕込み濃度を変化させた場合の$S_2O_8^{2-}$側のσ_{app}を示した。σ_{app}は，仕込みピロール濃度に対してほとんど変化しなかった。一方，$[S_2O_8^{2-}]>0.1$mol/lでσ_{app}の急激な減少がみられた。これは，高濃度$S_2O_8^{2-}$によってNafionのDonnan排除が弱まり，数μm内部よりPPy複合体層が生成したためと膜断面写真から明らかになった。これに対して$S_2O_8^{2-}$のDonnan排除がより完全な低濃度$S_2O_8^{2-}$領域では，表面近傍に高密度なPPy複合体層が生成した。

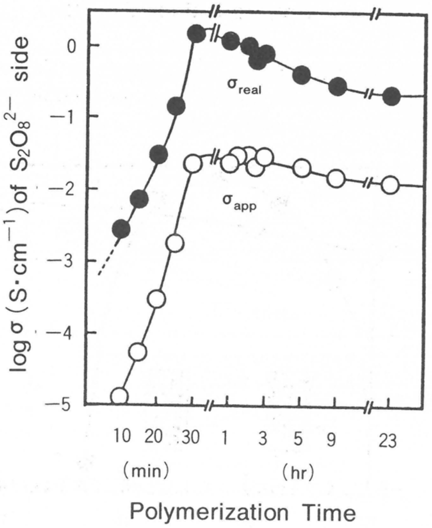


図2　Apparent conductivity (σ_{app}) and real conductivity (σ_{real}) of the polypyrrole-Nafion 117 composite membranes under various polymerization time. $[K_2S_2O_8]=0.1$mol/l, [pyrrole]$=0.2$mol/l

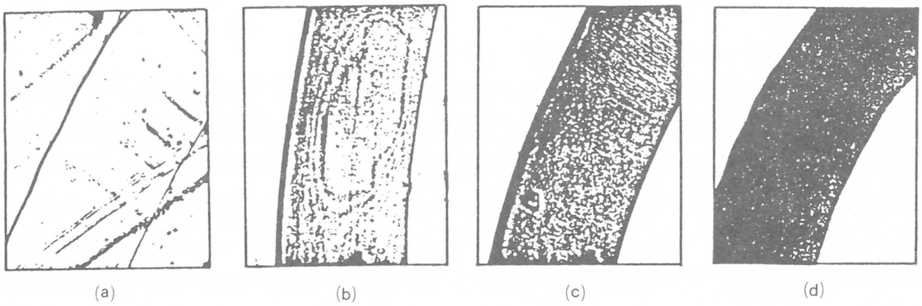


図 3　Optical Microscope Pictures of Cross Section of polypyrrole-Nafion 117 composite. (a),(b), and (c) were prepared with $S_2O_8^{2-}$ oxidation through membrane transport method for 30 min, 7 hr, and 23 hr, respectively. (d) was prepared with Fe^{3+} oxidation in Nafion.

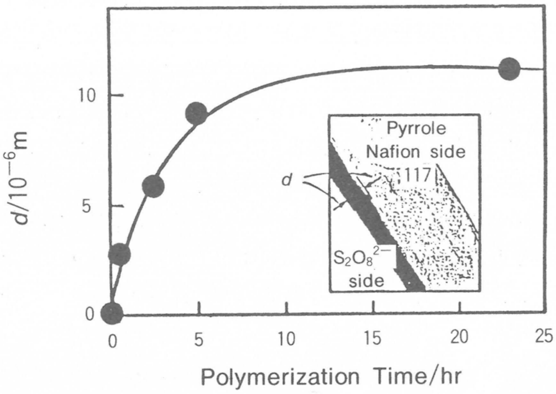


図 4　The thickness of polypyrrole layer grown in Nafion 117 matrix. The d values were obtained from cross sections with a microscope

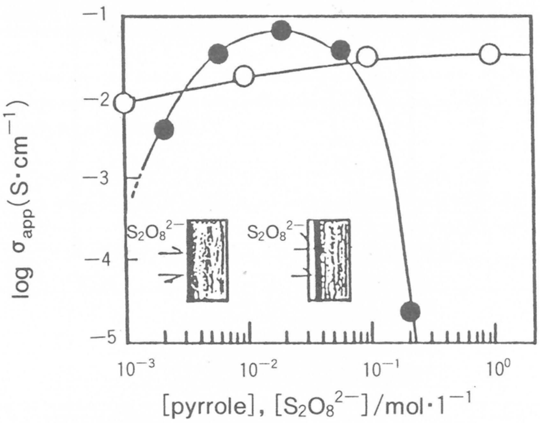


図 5　Effect of intial concentration of pyrrole and oxidant ($K_2S_2O_8$) on apparent conductivity (σ_{app}) of the obtained composite membrane for 24 hr's polymerization

—●—：[pyrrole]＝0. 2mol/1

—○—：[$K_2S_2O_8$]＝0. 1mol/1

一方，カチオン性酸化剤としてFe^{3+}を用いた隔膜法によるPPy-Nafion複合体の電導度σ_{app}を図6に示した。Fe^{3+}ピロールはNafion膜中を自由に拡散し，複合体層が膜内部に生成し電導度測定に適さないため，あらかじめFe^{3+}でイオン交換したNafion(Fe^{3+}form)を隔膜に用いた。PPyの生成・複合化を示す膜の黒変が数10秒で観測され，重合速度の大きいことが示された。ピロール側のσ_{app}は重合1時間で$\sim 10^{-2}$ S/cmに達し，その後徐々に増大した。ピロール側のNafion膜表面にはPPyの析出が認められた。膜断面観察〔図3(d)〕より，PPy複合体層が厚くその境界が不明瞭であった。複合体層の厚みが$S_2O_8{}^{2-}$を酸化剤に用いた場合に比べて，σ_{app}が同程度なのは，複合体部分の分布が低密度であるためと考えた。以上の知見より，Nafion膜内に生成するPPy複合体の位置と分布は，酸化剤の種類・仕込み濃度によって制御し得るものと考えた。

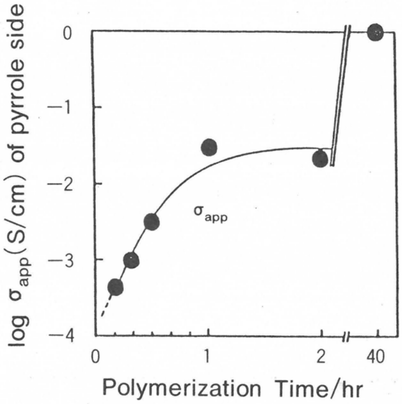


図6　Apparent Conductivity of the polyrrole-Nafion 117 composite membranes. Nafion in Fe^{3+} form was used. $[Fe^{3+}]=0.1$mol/1, [pyrrole]$=0.1$mol/1

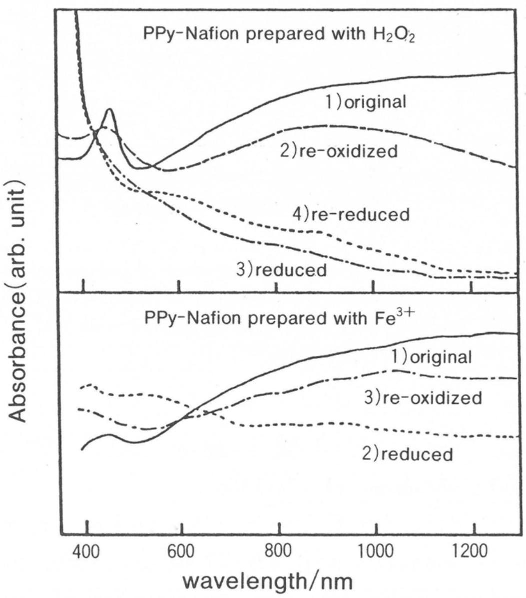


図7　Absorption spectra of the obtained polypyrrole-Nafion 117 composite membranes prepared with H_2O_2 and Fe^{3+} and those reduced with $S_2O_4{}^{2-}$ and oxidized with $S_2O_8{}^{2-}$

Fe^{3+}やH_2O_2溶液に浸漬したNafion膜をピロール水溶液に浸漬することによってPPy複合体が得られた(浸漬法)。σ_{app}は，膜両面で等しく10^{-3}～10^{-2} S/cmであった。重合初期の吸収スペクトルを**図7**に示した。1000nm付近にドープされたPPyに特有なブロードな吸収帯が観測された。得られた膜を還元剤$S_2O_4^{2-}$($E^\circ = -1.12V$ *vs.* SCE)水溶液で処理すると，この吸光度が減少し，脱ドープ状態と考えた。さらに，$S_2O_8^{2-}$($E = 2.01V$)水溶液で処理すると再ドーピングされ，本調製法によるPPy-Nafion複合体が容易にドーピング・脱ドーピング(酸化・還元)された。

用いたNafion117は陽イオン交換容量0.88meq./g dry memb.，含水率約14%，イオン交換基濃度5.6mol/lと求められた。Fe^{3+}を酸化剤に隔膜法によって得た複合体の陽イオン交換容量を単位面積Nafion膜に規格化して**図8**に示した。重合100分で約42%の交換容量の減少がみられた。ポリイオンコンプレックスが低分子イオンによって容易にイオン交換されないことを考慮すると，この減少は，Nafionのスルホン酸残基が膜内に生成したPPyのドーパントとして機能しているためと示唆された。複合膜の含水率もNafionに比べて低下した。このことも複合化による疎水性領域の増大のためと説明された。以上のことは，この複合体がポリマードーパントであるNafionがPPyとポリイオンコンプレックスを形成した分子レベルの複合化によるものと示唆された。このことは，ポリピロールの電荷担体の対イオンであったドーパントに補強機能を付与した導電性高分子複合体膜の調製法を具体的に提示するものである。

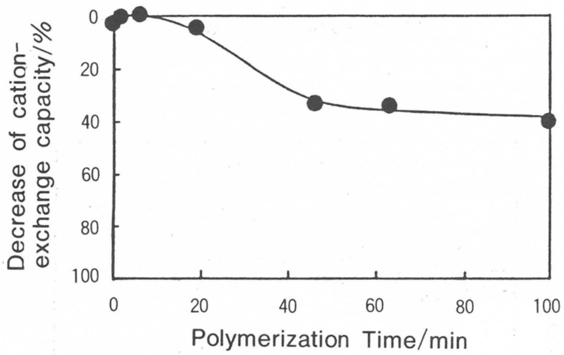


図8 Decrease of cation-exchange capacity of polypyrrole-Nafion 117 composite membranes with respect to Nafion 117 through chemically oxidative polymerization of pyrrole with Fe^{3+}. $[Fe^{3+}] = 0.1mol/1$, $[pyrrole] = 0.1mol/1$

文　献

1) T. Shimidzu, T. Iyoda, *Membrane*, **11**, 71(1986).
2) T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu, K. Honda, *J. Electrochem. Soc.*, in press.
3) T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu, K. Honda, *Chem. Lett.*, **1986**, 269.
4) T. Shimidzu, T. Iyoda, K. Fukui, *Ann. Rep. Jpn. Fiber Res.*, **42**, 79(1985).
5) T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, in press.

6) T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1414, 1415.
7) T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu, K. Honda, submitted for *Polymer J.*
8) 中垣正幸，“膜学実験法”，p.194(1984).

(1986. 7. 5受理)

高分子ラテックスの会合反応

北野博己*，　岩井　賢*，　大久保恒夫*，　伊勢典夫*
H. Kitano　K. Iwai　T. Okubo　N. Ise

1．緒　言

高分子ラテックスは現在，リュウマチ，癌，血友病，妊娠などの診断に広く利用されている[1)]。実際の診断では，高分子ラテックス上に，抗原，抗体などの特異的相互作用を行うものを固定し，それらの凝集の有無によって特定の物質を検知している。我々は，このような特異的相互作用を行うラテックス間反応の解析のための基礎的なデータを得ることを目的として，アニオン性およびカチオン性の高分子ラテックス間の会合反応の速度論的な解析を行った。また抗原担持ラテックスと抗体担持ラテックス間の会合反応についても速度論的解析，検討を加え，さらに抗原および抗体とラテックス間にアルキル鎖のスペーサーをもつラテックス間の会合反応についても同様の解析を行い比較検討した。反応の検出には電気伝導度法，分光法のほかに画像処理装置を備えた光学顕微鏡による直接観察法も用いた。このような直接視覚的に化学反応を捉えるという報告は我々の知るかぎりこれまでに例がないが，生体高分子をはじめとする巨大分子を含む反応系において極めて有効なものと考えられる。ところでラテックスの大きさがバクテリア(最も小さいもので約1000Å)程度であることを考えると，ここで検討した特異的粒子間相互作用はまた細胞-細胞間相互認識作用のモデルとしても興味がある。

2．実験方法

アニオン性ラテックスとしては，ソープフリーで調製したスチレンとスチレンスルホン酸カリウムのコポリマーであるSS-40，SS-30，および日本合成ゴム社のイムテックスG-5301，積水化学社のN-300，カチオン性ラテックスとしては，スチレンと3-メタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライドのコポリマー，MATA-2を用いた。また，抗原および抗体の担体としては，スチレンとアクロレインのコポリマーAL-STをソープフリーの条件下で調製，使用した(**表1**)。用いたラテックスは，いずれも調製後，イオン交換樹脂法および限外ろ過法により十分精製した。抗原には，Sigma社の人血清アルブミン(HSA)，抗体には，MBL社のウサギ抗人血清アルブミン抗血清から硫安沈殿法，DEAE-セルロースによるイオン交換法，さらにHSAを固定化したセファローズカラムを用いる免疫クロマトグラフィーにより精製した抗人血清アルブミンIgG(anti-HSA-IgG)を用いた。抗原および抗体は，ラテックス表面のホルミル基との間にpH9.0でシッフ塩基を形成させた後に，ボランジメチルアミンコンプレックスを用いてこれを穏やかに還元することによりAL-ST上に固定した。またスペーサーをもつラテックスの場合には，6-アミノカプロン酸や1，6-ジアミノヘキサンを用い，ラテックス表面のホルミル基との間にpH9.0でシッフ塩基を形成させて，AL-ST上に固定し先述の方法により還元した後，抗原，および抗体と水溶性カルボジイミドである1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩(EDC)をpH4.5～5.0の条件下でラテックス溶液に添加することにより結合させた。反応の追跡は，ラテックスの会合に伴う

*京都大学工学部高分子化学教室

表１　ラテックスの特性

	直　径 (Å)	1粒子当りの 電　荷　数	電荷密度 ($\mu C/cm^2$)
MATA-2	3000	7.2×10^4	＋ 4.0
G-5301	3700	2.7×10^5	−10.0
SS-40	3000	2.0×10^5	−11.0
SS-30	1250	2.3×10^4	− 7.6
N-300	3000	2.3×10^4	− 1.3
ALST-2	2100	—	—
ALST-5	3800	—	—

800nmにおける吸光度，および電気伝導度の変化を分光法，コンダクタンスストップトフロー法[2)]を用いて検出することにより行った。また画像処理装置(カールツアイスIBAS)を備えた光学顕微鏡(カールツアイスAXIOMAT)による会合初期過程の直接観察も同時に行い，先の結果と併せて比較検討を行った。

３．結果と考察

(1)　異符号ラテックス間の会合反応

分光法による800nmの吸光度およびコンダクタンスストップトフロー法による電気伝導度の典型的な時間変化曲線を図１，図２に示した。ここでラテックスの濃度は粒子濃度で示してあり，１Mのラテックス溶液は1l中にアボガドロ数のラテックス粒子があることを示す。分光法の場合には，電気伝導度法の場合に比べラテックス濃度は，千分の一程度に小さくしてある。光学顕微鏡による直接観察では，図に示したような緩和現象がみられる時間内では，３粒子会合体以上の大きい会合体の存在は，ほとんど認められなかった。また30%のショ糖を添加することにより反応を遅くして２量体粒子数の直接測定から求めた会合反応の擬一次速度定数は[MATA-2]$=8.1\times10^{-11}$M，[G-5301]$=8.1\times10^{-12}$Mという条件下で$9.1\times10^3s^{-1}$となり分光法による値$9.4\times10^3s^{-1}$と良く一致した。したがって，ここで観測された緩和はカチオン性ラテックスとアニオン性ラテックスの２粒子会

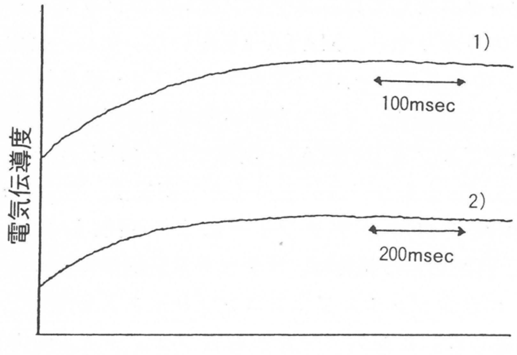


図１　電導度ストップトフロー法によるSS-40とMATA-2の会合反応の緩和曲線(25℃)
1)[SS-40]$=6.0\times10^{-9}$M
[MATA-2]$=3.5\times10^{-10}$M
2)[SS-40]$=5.0\times10^{-9}$M
[MATA-2]$=3.5\times10^{-10}$M

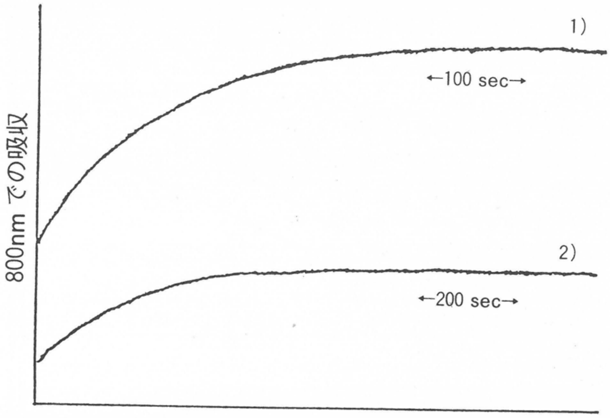


図2　分光法によるMATA-2とG-5301の会合反応の緩和曲線(25℃)
1) [MATA-2] = 8.3×10^{-12} M
[G-5301] = 6.5×10^{-13} M
2) [MATA-2] = 3.7×10^{-12} M
[G-5301] = 2.5×10^{-13} M

合過程に対応するものと考えられる。図3には分光法による緩和曲線から得られる緩和時間の逆数τ^{-1}のラテックス濃度依存性，温度依存性を示した。τ^{-1}はラテックス濃度に比例して増加する傾向が見られ，$\tau^{-1}=k_f$[カチオン性ラテックス]$+k_b$という式からk_f，k_bを求めることができる。図3などから得られたk_f，k_bの値を表2に示した。括孤内は反応が拡散律速による場合の反応速度式(3),

$$f = 6\pi\eta a \qquad (\mathrm{g\,s^{-1}}) \qquad (1)$$

$$D = kT/f \qquad (\mathrm{cm^2\,s^{-1}}) \qquad (2)$$

$$k_{f0} = 4\pi N_A(D_a+D_b)R_{ab}/1000 \qquad (\mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}) \qquad (3)$$

$$k_{b0} = 3(D_a+D_b)/R_{ab}{}^2 \qquad (\mathrm{s^{-1}}) \qquad (4)$$

$$k_f = f_{el}k_{f0} \qquad (5)$$

$$f_{el} = \frac{Z}{\exp(Z)-1} \qquad (6)$$

$$Z = \frac{z_a z_b e^2}{\varepsilon R_{ab} kT} \qquad (7)$$

(4)より計算される理論値である[3~5]。ここで分光法およびコンダクタンスストップトフロー法による実測値はかなり良い一致とみることができる。またk_fの実測値は$10^9\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$と大変大きく，計算値にほぼ匹敵する値をとっている。しかし各粒子のもつ電荷数を考慮した拡散律速の理論式(5)[6,7]から計算される値は$10^{17}\ \mathrm{M^{-1}\,s^{-1}}$のオーダーであることを考慮すると，実測値はなお小さい値であると思われる。この原因としては，ラテックスでは巨大な粒子上に電荷が分散していることやイオン固定度が大きいために，会合に際して有効な電荷数が極めて少ないことが考えられる。k_bは図上でははとんど0に近く結合定数$K(k_f/k_b)$は極めて大きいことがわかる。図4には，k_fに及ぼす添加塩濃度の影響を示した。k_fは添加塩により減少しており同様の傾向はAl_2O_3-SiO_2のような異なる符号をも

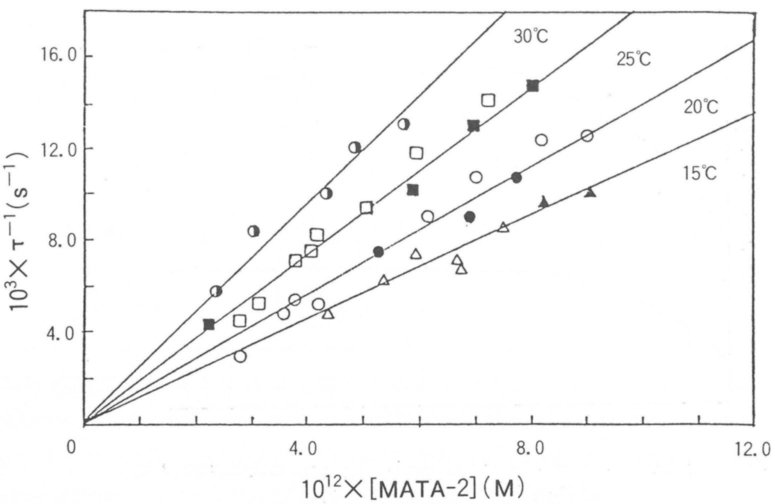


図3　τ^{-1}に対するMATA-2濃度の影響

つ酸化物粒子間のいわゆるヘテロ凝集においてもみられている[8)]。しかしここでみられた減速の効果はかなり小さい。このことからも，k_fに対して電荷数は一見大きな影響を及ぼさないように見える。しかし**表3**に示したように，電荷密度が高いほど反応速度は大きい傾向を示しており，図4で得られた結果は，先に述べたのと同様に，会合に際し有効な電荷数が総電荷数に比べ極めて少なく，その結果として塩による減速の程度が小さくなったと考えるのが妥当と思われる。次にk_fの温度依存性から得られる会合過程の熱力学的パラメーターを**表4**に示した。括弧内は，拡散律速の速度式(3)から計算した理論値である。ここで活性化自由エネルギー$\Delta G^{\ddagger}$は実測値と理論値が比較的よく一致しているが，活性化エンタルピー$\Delta H^{\ddagger}$と活性エントロピー$\Delta S^{\ddagger}$については若干の差異が認められる。活性化エンタルピー$\Delta H^{\ddagger}$の実測値が理論値と比較して大きい値をとっているのは，会合過程に大きな活性化エネルギーを必要とする過程が含まれていることを示しており，ラテックスとラテックス表面の水和水との相互作用[9)]やラテックス表面の電荷をもつ側鎖の形態変化などが関与していると考えられる。同様の傾向は，キモトリプシンの2量化[10,11)]や酵素-酵素阻害剤の会合[12)]などのタンパク質-タンパク質間反応においても見いだされている。

表2　反応速度に及ぼす温度の影響

温度 (℃)	MATA-2 + SS-40 $10^{-9}\times k_f$ ($M^{-1}s^{-1}$)	k_b (s^{-1})	MATA-2 + G-5301 $10^{-9}\times k_f$ ($M^{-1}s^{-1}$)	k_b (s^{-1})
15	1.9[a)]	0[a, b)]	1.2[a)]	0[a)]
	(5.8)[c)]	(85)[c)]	(5.9)[c)]	(62)[c)]
20	2.4[a)] 2.9[b)]	0[a, b)]	1.4[a)]	0[a)]
	(6.5)[c)]	(96)[c)]	(6.6)[c)]	(69)[c)]
25	3.0[a)] 3.8[b)]	0[a, b)]	1.9[a)]	0[a)]
	(7.7)[c)]	(110)[c)]	(7.9)[c)]	(83)[c)]
30			2.5[a)]	0[a)]
			(8.6)[c)]	(90)[c)]

[a)]分光法，[b)]電導度法，[c)]理論値

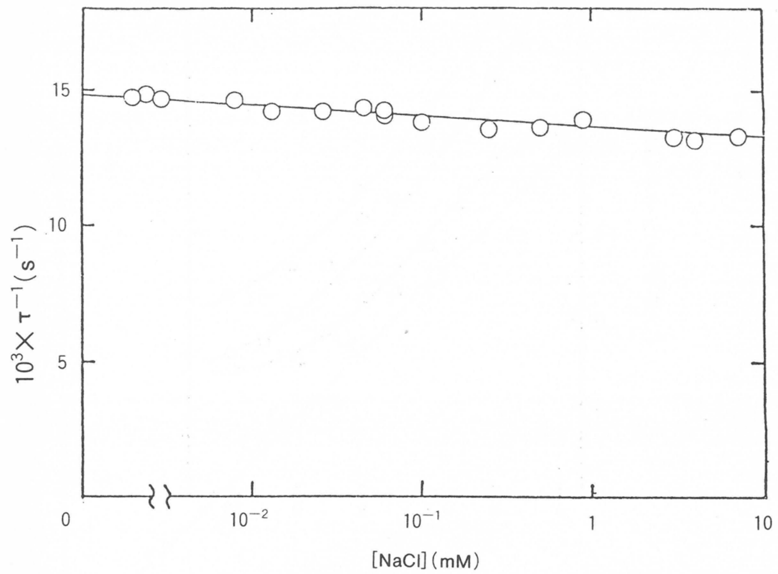


図4　τ^{-1}に対する[NaCl]の影響(25℃)
[MATA-2]$=8.0\times10^{-12}$M, [G-5301]$=8.0\times10^{-13}$M

表3　MATA-2と種々のアニオン性ラテックスとの会合反応の速度定数(25℃)

ラテックス	直　径 (Å)	電荷密度 (μC/cm²)	$10^{-9}\times k_f$ ($M^{-1}s^{-1}$)
G-5301	3700	10	1.9
SS-40	3000	11	3.0
SS-30	1250	7.6	1.0
N-300	3000	1.3	0.62

表4　異符号ラテックス間反応の活性化パラメーター（20℃）

$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	5.0(4.0)[a]
$\Delta H^{\neq}$ (kcal/mol)	7.4(4.4)[a]
$\Delta S^{\neq}$ (e.u.)	8.7(1.4)[a]

[a]拡散律速

(2)　抗原および抗体担持ラテックス間の会合反応

次に我々は，抗原および抗体担持ラテックス間の会合反応について検討した。免疫反応の感度を上げるために，用いたラテックスはいずれもスペーサーとして6-アミノカプロン酸を導入したものである。これによりフリーな抗原(HSA)に対する感度は20ng/ml，またはフリーな抗体(anti-HSA-IgG)に対する感度は40ng/mlと実用的にも十分高いものであった。すべての実験系では抗体担持ラテックスは，抗原担持ラテックスに対し大過剰の濃度条件をとっている。また実験のさいの溶液pHは感度が最も高いpH 9付近に設定した。このpHは，抗原および抗体を固定化したラテッ

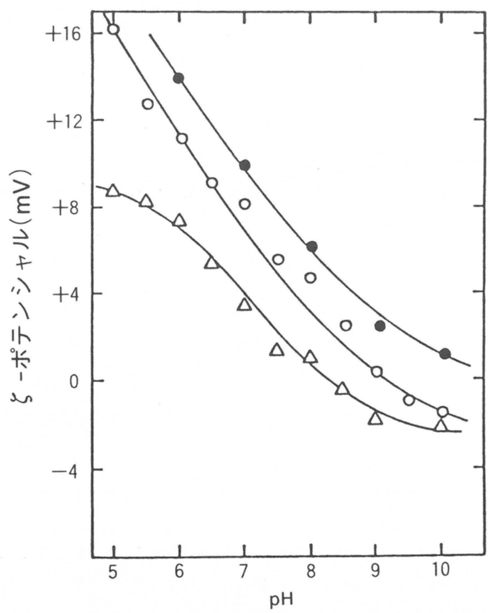


図5　タンパク質固定化ラテックス粒子のζ-電位に対するpHの効果
●：抗体担持ラテックス（スペーサー，1,6-ジアミノヘキサン）
○：抗体担持ラテックス（スペーサー，6-アミノカプロン酸）
△：抗原担持ラテックス（スペーサー，6-アミノカプロン酸）

クスのζ-ポテンシャルがその絶対値が等しく符号が反対の領域になっている（**図5**）。ラテックス上に固定した抗原と対応しないIgGのみが液中に存在するときにはラテックス溶液には変化が全くないことから非特異的凝集は起こらないことを確認した。**図6**は，会合反応の進行に伴う680nmの吸光度の初期勾配を抗体担持ラテックスの濃度に対してプロットしたものであるが，良い直線性を示している。しかしながら，分光法のデータだけでは，速度論的パラメーターが得られないので，画像処理装置を備えた光学顕微鏡による会合過程の直接観察を行った。**図7**は反応系中のラテックス粒子単量体の割合の時間変化を示したものである。また図には示さなかったが2粒子会合体の割合は，単量体の割合の減少に対応して増加しており，3粒子会合体以上の大きな会合体は，系中にほとんど存在していなかった。したがって，我々が分光法，あるいは直接観察により観測した過程は，ラテックス単量体から2粒子会合体が生成する過程であると考えられる。図7から得られる2粒子会合体生成過程のみかけの反応速度（$=\tau^{-1}$）を抗体担持ラテックスの濃度に対してプロットしたものを**図8**に示した。τ^{-1}は抗体担持ラテックス濃度に対して直線的に増加しており，この直線の勾配から，この過程の正方向の反応速度定数k_fは$1.3\times10^{7}\ M^{-1}\ s^{-1}$と計算された。一方，フリーなHSAとanti-HSA-IgGの会合反応の速度定数は，電導度ストップトフロー法により$1.9\times10^{6}\ M^{-1}\ s^{-1}$であると算出された。この値は，これまでに報告されている抗原-抗体反応についての速度定数（オブアルブミン-抗オブアルブミン[13)]，チトクロームC-抗チトクロームC[14)]でいずれも$1\times10^{6}\ M^{-1}\ s^{-1}$）とほぼ同じ傾向を示した。ここで用いたラテックス粒子にはそれぞれ1.6×10^{4}個のタンパク質が固定化されているのでタンパク分子1個当りの速度$k_{f,corr.}$をとるとフリーなものよりもかなり小さい値（$810 M^{-1}\ s^{-1}$）となった。

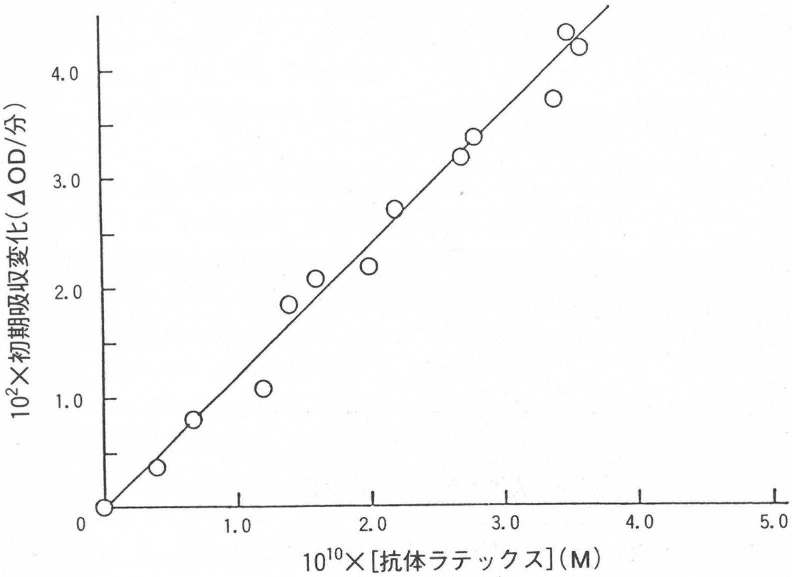


図6　初期吸収変化に対する抗体担持ラテックスの濃度の影響(25℃, pH 8.67)

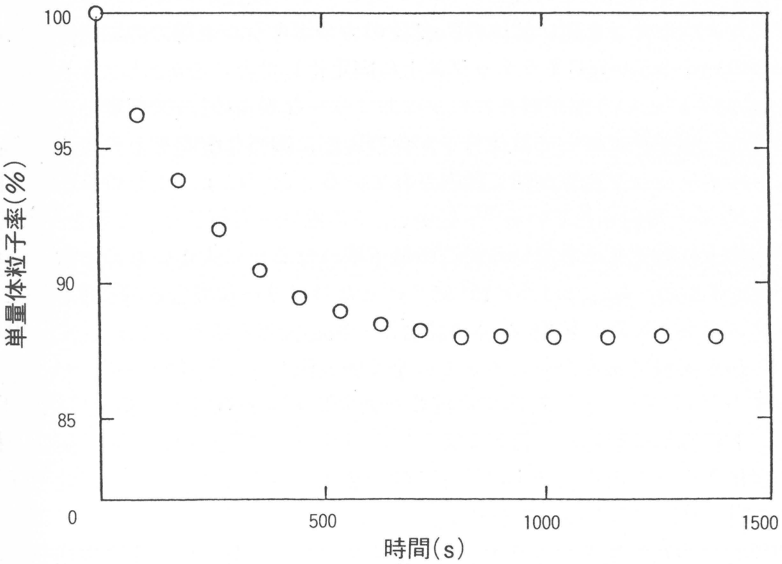


図7　単量体粒子率の時間変化(25℃, pH 8.67)

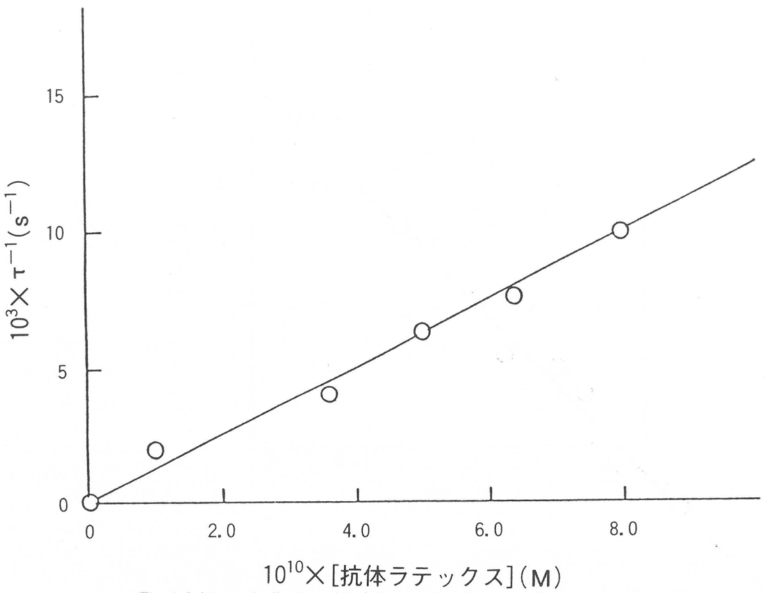


図8　抗体担持ラテックス濃度のτ^{-1}への影響(25℃, pH 8.67)

同様の手法によりラテックス上に7000個のタンパク質分子を固定化したものを用いたところk_fは$1.1\times10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$，$k_{f.corr.}$は1,600$M^{-1}\ s^{-1}$と依然としてフリーな反応系に比べて小さな値となった。この理由の一つとして，IgG分子のアミノ末端がFab鎖中の抗原結合部位の近傍にあり，これがラテックスへの結合に関与するために抗原との反応が抑えられている可能性が考えられる。そこでスペーサーとして1,6-ジアミノヘキサンを用い抗体のFc部位のカルボキシル末端での固定化を試みた。この方法により5800個のanti-HSA-IgGをラテックス上に固定化したところk_fとして$8.9\times10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$，$k_{f.corr.}$として$1.5\times10^4\ M^{-1}\ s^{-1}$という値が得られたがなおフリーな場合の1/100程度であった。一般に固相免疫法においては，固定化に伴って抗体分子が免疫反応に適当な配向をとりにくいことや，免疫反応に必要なコンホメーション変化が強く制限されていること[15)]によってその抗原結合能は，溶液中での1/5～1/10になると報告されている[16)]。しかし，この値は一方がフリーな場合のものであり，抗原，抗体双方が担体上に固定化されている時この低下率ははるかに大きいものと考えられる。今この因子を0.01と仮定すると，$k_{f.corr.}$は$1.5\times10^6\ M^{-1}\ s^{-1}$となりフリーな場合と同程度の値となる。

ここではラテックスの会合反応に抗原-抗体の結合が一組必要であるとして$k_{f.corr.}$を算出したが，実際はどのくらいの数が必要であるかはこれまでに全く研究例がなく不明である。モノークローナル抗体を表面に有するリポソームと，対応する抗原を表面に有する細胞との結合には，平均1.3個の抗体がリポソーム上にあれば充分との報告がある[17)]。ラテックス系についても，抗原や抗体の結合数をより大幅に変化させることや，曲率の異なる粒子を用いることなどにより，粒子間での相互認識・結合の機序が明らかになるものと思われる。

以上のように特異的な相互作用を行うラテックス間の会合反応を分光法，電導度法さらには顕微鏡による直接観察法を用いて詳細に検討することができた。

引用文献

1) A. M. Bernard, D. Moreau, R. R. Lauwerys, *Clin. Chem.*, **28**, 1167(1982).
2) T. Okubo, T. Ishiwatari, H. Kitano, N. Ise, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A366**, 81(1979).
3) R. B. Bird, W. B. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley, New York (1960), pp.780.
4) A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, **17**, 549(1905).
5) M. Eigen, "Quantum Statistical Mechanisms in the Natural Science", Plenum Press, New York(1974).
6) P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 265(1942).
7) R. A. Alberty, G. G. Hammes, *J. Phys. Chem.*, **62**, 154(1958).
8) D. Harding, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 164(1972).
9) G. A. Johnston, S. M. A. Lecchini, E. G. Smith, J. Clifford, P. A. Pethica, *Disc. Faraday Soc.*, **42**, 120(1966).
10) S. Maeda, H. Kitano, T. Okubo, N. Ise, in preparation.
11) K. C. Aunne, L. C. Goldsmith, S. N. Timascheff, *Biochemistry*, **10**, 1617(1971).
12) R. J. Baugh, C. G. Trowbridge, *J. Biol. Chem.*, **247**, 7498(1972).
13) S. A. Levison, A. N. Jancsi, W. B. Dandliker, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **33**, 942 (1968).
14) R. W. Noble, M. Reichlin, Q. H. Gibson, *J. Biol. Chem.*, **244**, 2403(1969).
15) H. Kitano, K. Nakamura, N. Ise, *J. Appl. Biochem.*, **4**, 34(1982).
16) 免疫生化学研究法(日本生化学会編), 東京化学同人(1986), p.128.
17) B. Wolff, G. Gregoriadis, *Biochim. Biophys. Acta*, **802**, 259(1984).

(1986. 7. 4受理)

マクロファージによる微粒子貪食に及ぼす粒子径と表面性状の影響

田畑泰彦*，　筏　義人*
Y. Tabata　Y. Ikada

1．緒　論

薬物運搬システム(DDS)へ高分子微粒子を利用する場合とか体内に埋植する高分子材料の開発研究を行う場合，高分子と生体系との相互作用の初期過程，たとえば高分子の細胞内への取り込みや高分子材料表面への炎症性細胞の付着などに関する知見を集積することが重要である。

われわれは，生体防御においてリンパ球と同じように重要な役割を演じている食細胞の一つであるマクロファージ(Mφ)を選び，それと高分子微粒子との相互作用を検討している。一般に，高分子微粒子のMφによる貪食には微粒子の粒子径と表面性状が大きく影響している。われわれは，粒子径の異なるポリスチレン微粒子および，カチオン，アニオン，非電荷親水性ならびに疎水性など種々の表面性状をもつセルロース誘導体微粒子を合成し，それぞれの微粒子のMφによる貪食挙動について検討した。

2．実　験

高分子微粒子の調製

ポリスチレン微粒子は，過硫酸カリウムを開始剤として無乳化剤系乳化重合により合成した。表面性状の異なるセルロース誘導体微粒子は，図1の反応ステップに従って合成した[1,2]。まず，液中乾燥法[1]にて調製したトリアセチルセルロース微粒子をアルカリケン化後，エピクロルヒドリンにて微粒子を架橋し[3]，セルロース微粒子を得た。種々のセルロース誘導体微粒子は，架橋セルロース微粒子を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してアルカリセルロースとした後，種々のエーテル化剤を加えて合成した。すなわち，アルカリセルロース微粒子にモノクロル酢酸あるいは2-クロロエチルスルホン酸を反応させ，それぞれ，負電荷表面をもつカルボキシメチルセルロース(CM-セルロース)あるいはスルホエチルセルロース(SE-セルロース)微粒子を調製した。また，アルカリセルロース微粒子に2-クロロトリエチルアミン塩酸塩を反応させて正電荷表面をもつジエチルアミノエチルセルロース(DEAE-セルロース)微粒子，さらにジメチル硫酸により3級アミンを4級アンモニウム塩の形に変化させたDEAE(Me)-セルロース微粒子も調製した。同様に，アルカリセルロース微粒子に塩化ベンジルを反応させて疎水性表面をもつベンジルセルロース微粒子を調製した。それぞれの微粒子は，反応後，遠沈洗浄を繰り返して残存試薬を除去した。作成した微粒子は，リン酸緩衝溶液(イオン強度6×10^{-3}，pH7.4)中，25℃にて顕微鏡電気泳動による測定を行い，Smoluchowskiの式にて表面電位を算出した。さらに，走査型電子顕微鏡にて微粒子の形態を観察した。

*京都大学医用高分子研究センター

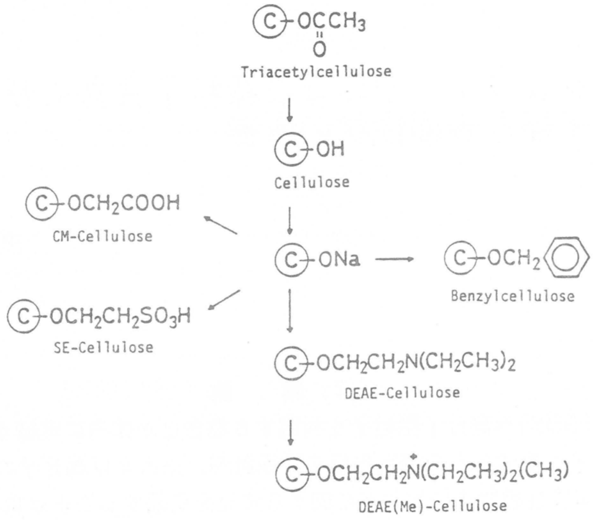


図1 Preparation scheme of modified cellulose microspheres

Mφによる高分子微粒子貪食実験

8週齢のBALB/cマウスに刺激物質としてチオグリコレートを腹腔内投与し，4日後，常法[4]によりマウス腹腔マクロファージを単離した。貪食能測定には，単層法[5]を用いた。すなわち，カバーガラスに付着したMφを用いて仔牛血清(FCS)無添加および10%FCS添加Eagle MEM培地中にて所定量の高分子微粒子を加え，37℃，5%CO_2インキュベーター中にて培養し，微粒子を貪食させた。所定時間経過後，Mφをよくリンスして，グルタルアルデヒドにて固定後，グリセリンゼリーにて包埋した。このようにして得た標本を位相差顕微鏡にて観察し，各々のMφに貪食されている高分子微粒子数をカウントした。なお，1種類の高分子微粒子につき，400個のMφを観察し，1個当りの貪食粒子数を算出した。

3．結果および考察

高分子微粒子

図2には，実験に用いたポリスチレン微粒子の電顕写真を示した。微粒子は，それぞれ0.46,

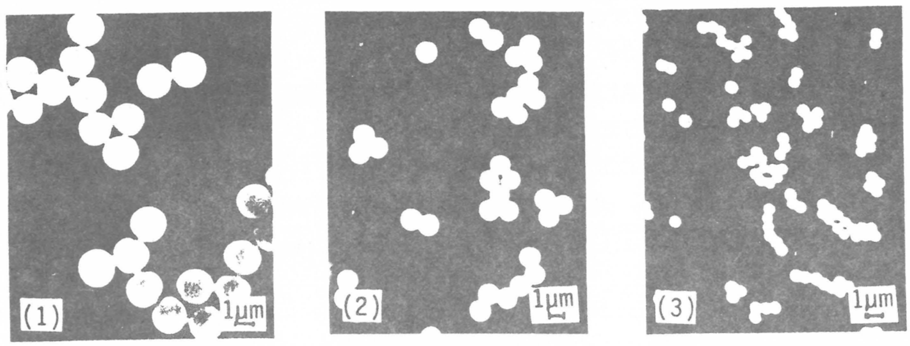


図2 SEM photographs of polystyrene microspheres with different diameters;(1)1.73 μm, (2) 0.91 μm, and (3) 0.46 μm

0.91および1.73 μmの粒子径をもち，単分散である。図3は，種々の表面性状をもつセルロース誘導体微粒子の電顕写真である。粒子径は，いずれの場合も2 μm以下であり，種々の表面修飾や架橋反応によっても粒子径は変化していないことがわかる。

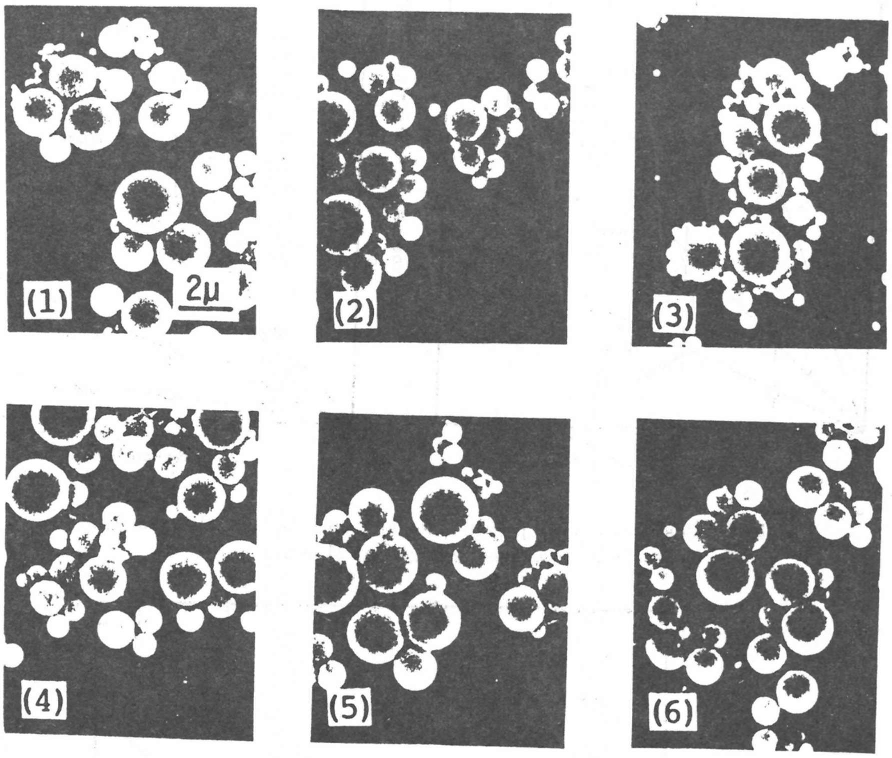


図3　SEM photographs of modified cellulose microspheres ; (1) Triacetylcellulose, (2) Cellulose, (3) CM-cellulose, (4) SE-cellulose, (5) DEAE-cellulose, and (6) Benzylcellulose

貪食に及ぼす粒子径の影響

図4は，FCS無添加系にて粒子径の異なる種類のポリスチレン微粒子を一定体積で加えた時の貪食測定結果である。横軸は培養時間，縦軸は，Mϕ 1個当りの貪食粒子数あるいは貪食粒子の総体積である。図からわかるように，被貪食微粒子を同体積で加えているため，小粒径の粒子は数の上では多く貪食されている。しかしながら，大粒子径の粒子は，貪食粒子数は少ないにもかかわらず貪食総体積では大きくなっている。

被貪食微粒子の個数を一定にして加えた場合の結果を図5(FCS無添加系)および図6(10%FCS添加系)に示した。いずれの系においても，この粒子径範囲においては，大粒子径をもつ粒子のほうが数多く貪食されている。また，FCS添加により全体的に貪食が抑制されている。この原因を調べるために，血清中に含まれている種々のタンパク質であらかじめ吸着しておいたポリスチレン微粒子の貪食を検討した。その結果を表1に示す。タンパク質としては，ウシ血清アルブミン(BSA)，ウシγ-グロブリン(IgG)，ヒトフィブロネクチン(FN)を用いた。BSAの前吸着により微粒子の貪食は抑制され，BSA濃度の増加に伴ってその抑制効果は増加していることがわかる。血清中に含ま

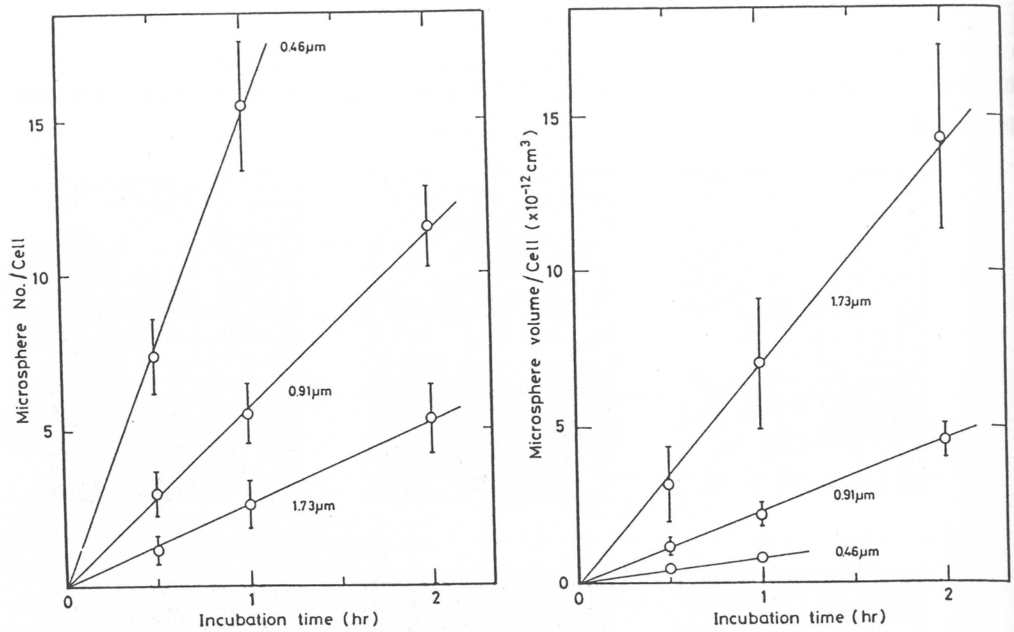


図4　Phagocytosis of polystyrene microspheres with different diameters by macrophages in Eagle MEM at 37℃

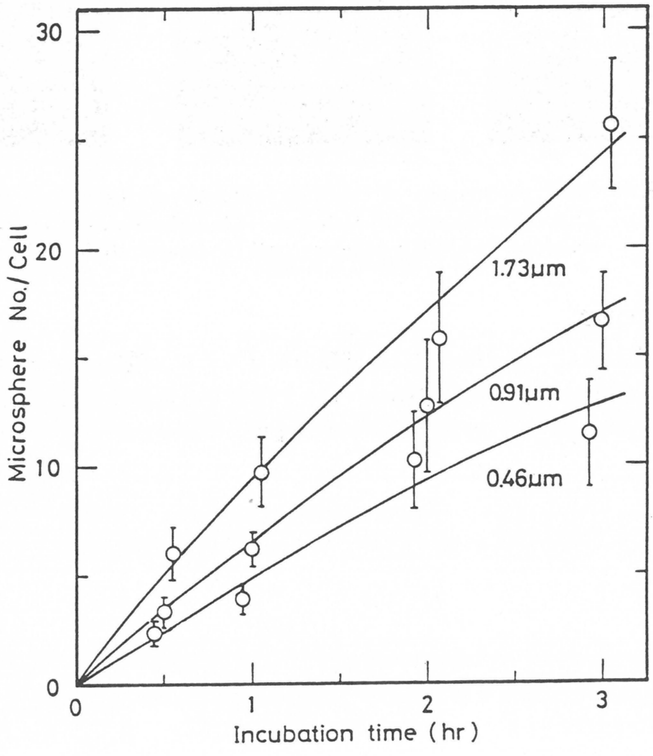


図5　Phagocytosis of polystyrene microspheres with different diameters by macrophages in Eagle MEM at 37℃ (500 microspheres/macrophage)

れるアルブミンの量が最も多いことを考えても，FCS添加により微粒子の貪食が抑制されるのは，アルブミンが微粒子表面に吸着し[6)]，そのために微粒子表面の物理化学的性質が変化したことが原因であると考えられる[7)]。一方，FNおよびIgGの場合は逆に微粒子の貪食は促進されている。これは，それらタンパク質のもつオプソニン作用のためであると考えられる[8)]。

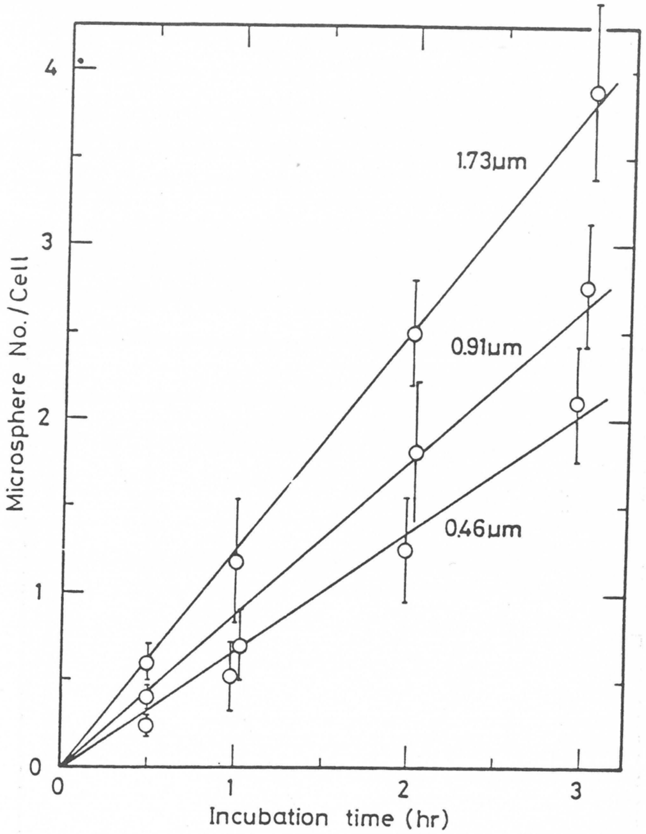


図6　Phagocytosis of polystyrene microspheres with different diameters by macrophages in Eagle MEM containing 10% FCS at 37℃(500 microspheres/macrophage)

表1　Influence of various proteins added on phagocytosis of polystyrene microspheres by macrophages

Proteins added	Concentration (g/ml)	Microsphere No./Cell	Ratio
None		5.90	1.00
FN	5×10^{-6}	11.94	2.03
	5×10^{-7}	11.64	1.97
IgG	5×10^{-6}	9.54	1.62
	5×10^{-7}	9.09	1.54
BSA	5×10^{-6}	3.60	0.61
	5×10^{-7}	4.72	0.80

貪食に及ぼす微粒子表面性状の影響

種々のセルロース誘導体微粒子の貪食測定結果をそれぞれの微粒子のζ-電位とともに表2に示した。表から明らかなように，微粒子は種々の表面電荷を帯びており，それぞれの表面電荷が，微粒子のMφによる貪食に影響を与えている。さらに，図7(FCS無添加系)と図8(10%FCS添加系)にMφによるセルロース誘導体微粒子貪食の時間依存性を示した。加えた微粒子数は一定とした。図9には，ベンジルセルロース微粒子を貪食したMφの電顕写真を示した。図7，図8からわかるように，いずれの微粒子においても，培養時間の増加に伴って貪食粒子数は増加している。しかしながら，微粒子の表面性状により貪食挙動に違いが認められた。フェニル基による疎水性表面をもつ微粒子が，最もよく貪食され，親水性表面をもつ微粒子はそれぞれに比べて貪食されにくくなっている。さらに，親水性の中では，カチオン性表面をもつ微粒子が最も貪食されやすく，次にアニオン性，非電荷親水性の順である。これらの結果は，より疎水性の高い粒子ほど貪食されやすいというvan Ossらの報告[9]や細胞表面が負電荷を帯びていることからも妥当であると考えられる。また，いずれのセルロース誘導体微粒子においてもFCS添加により貪食は抑制された。さらにその抑制効

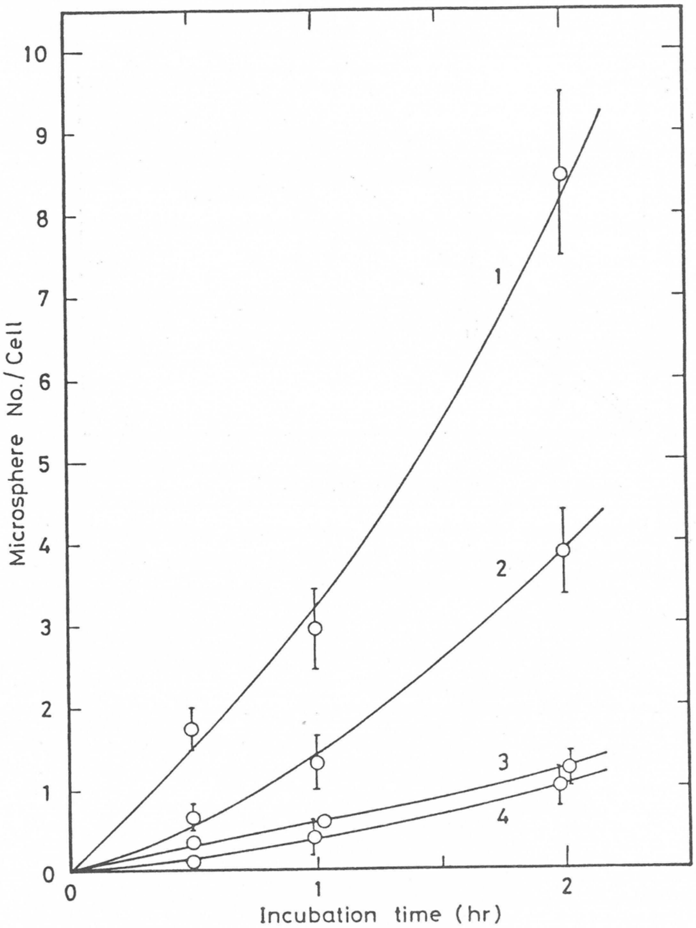


図7　Phagocytosis of modified cellulose microspheres by macrophages in Eagle MEM at 37℃(100 microspheres/macrophage); (1)Benzylcellulose, (2)DEAE(Me)-Cellulose, (3)Cellulose, and (4) SE-Cellulose

果は疎水性表面をもつ微粒子で最も顕著であった。タンパク質が疎水性表面へ吸着しやすいことを考え合わせると，このことも，アルブミンのようなタンパク質が微粒子表面に吸着したための結果であると思われる。

表2　Phagocytosis of modified cellulose microspheres by macrophages

Microspheres	ζ-potential(mV)	Microsphere No./Cell FCS(−)	Microsphere No./Cell FCS(+)
Cellulose	− 2.68	0.58	0.34
Crosslinked-cellulose	− 2.70	0.62	0.38
CM-cellulose	−17.11	0.95	0.62
SE-cellulose	−20.86	1.04	0.84
DEAE-cellulose	+14.16	2.15	0.62
DEAE(Me)-cellulose	+15.12	3.84	1.24
Triacetylcellulose	−19.85	1.56	0.78
Benzylcellulose	−55.20	8.48	2.58

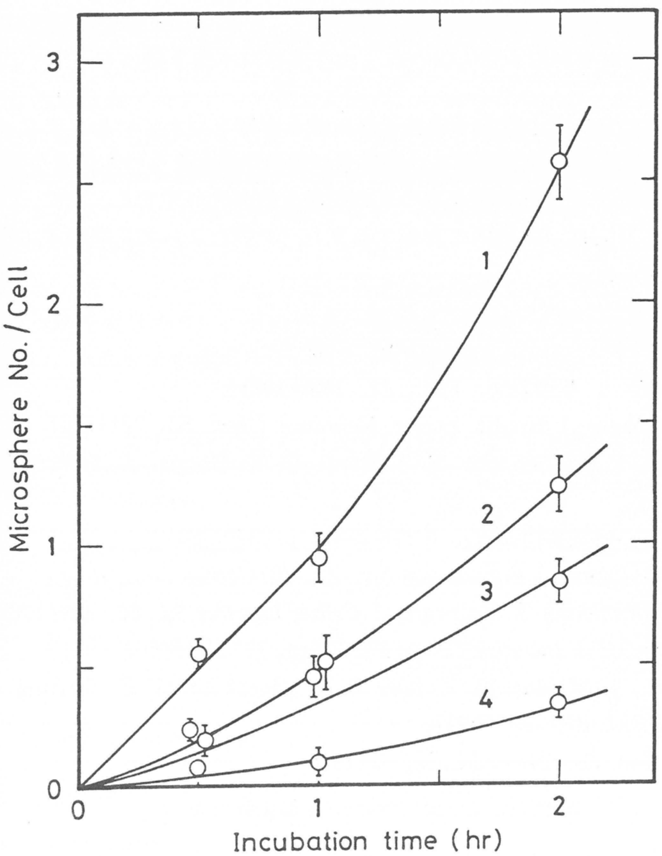


図8　Phagocytosis of modified cellulose microspheres by macrophages in Eagle MEM containing 10% FCS at 37℃ (100 microspheres/macrophage); (1)Benzylcellulose, (2)DEAE(Me)-Cellulose, (3) SE-Cellulose, and (4) Cellulose

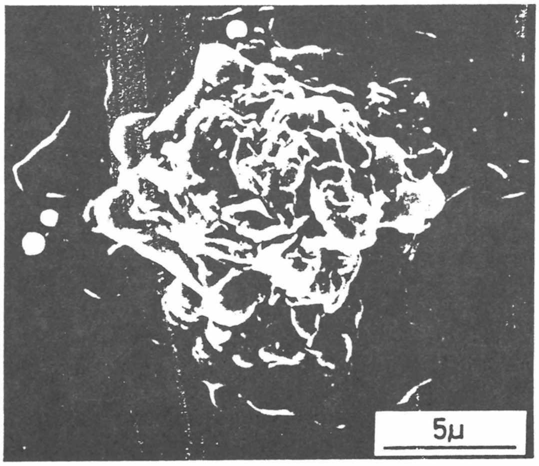


図9　SEM photograph of a mouse peritoneal macrophage phagocytosing benzylcellulose microspheres

4．結　論

Mφによる微粒子の貪食には，微粒子の粒子径が強く影響を与えている。また，微粒子表面の物理化学的性質については，疎水性表面をもつ微粒子が親水性表面をもつものより貪食を受けやすい。親水性表面の中では，カチオン性表面をもつものが最も貪食されやすく，次に，アニオン性，非電荷親水性の順である。さらに，血清中に存在するタンパク質によっても微粒子の貪食挙動は強く影響を受けることがわかった。

文　献

1）松本和秋，平山忠一，本里義明，日化，12，1890(1981).

2）J. Peška, J. Štamberg, J. Hradil, *Angew. Makromol. Chem.*, 53，73(1976).

3）J. B. Mckelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni, G. B. Burgis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7，1371 (1963).

4）矢田純一，「リンパ球機能検索法」，中外医学社，p. 237(1980).

5）R. I. Kavet, J. D. Brain, *J. Reticuloendo. Soc.*, 27，201(1980).

6）T. Suzawa, H. Shirahama, T. Fujiwara, *J. Colloid Interface Sci.*, 86，144(1982).

7）Y. Ikada, Y. Tabata, *J. Bioactive Compatible Polym.*, 1，32(1986).

8）P. W. Gudewicz, J. Molnar, M. Z. Mai, D. W. Beezhold, G. E. Siefring, R. B. Credo, L. Lorand, *J. Cell Biol.*, 87，427(1980).

9）C. J. van Oss, *Ann. Rev. Microbiol.*, 32，19(1978).

（1986．8．4受理）

ケイ素を含む置換アセチレンポリマーの合成と性質

東村敏延*，増田俊夫*
T. Higashimura　T. Masuda

1．はじめに

アセチレンを重合すると，主鎖に交互二重結合をもつポリマーが得られ，そのポリマーは導電性など特異な性質を示すことが知られている[1]。アセチレンはチーグラー型触媒で高分子量のポリマーが得られるのに対し，置換基をもつアセチレンの重合は一般に困難であり，*n*-アルキル基など立体障害の小さい置換基をもつアセチレンからチーグラー型触媒により高重合体が得られるに過ぎなかった。

我々は新しく5族および6族遷移金属触媒を用いることにより，CとHからなる種々の置換基をもつ芳香族および脂肪族アセチレンから，分子量数万から数百万に達する高分子量ポリマーが得られることを見出した[2]。その例を**表1**に要約した。さらに，我々はヘテロ原子として電気陰性度の大きいハロゲンを含む置換アセチレンの重合を試み，これらのモノマーは主としてMo系触媒により高重合体が得られることも明らかにした[2]。その例を表1にあわせて示した。

ハロゲン以外のヘテロ原子を含む置換アセチレンからも高重合体が得られるならば，これまで得られた置換アセチレンポリマーと異なる特性を示すことが期待される。そこで本研究では，ヘテロ原子としてケイ素を含む置換アセチレンの重合を検討した。ケイ素は炭素と同じ4族元素であるが，炭素より原子半径が大きく，ハロゲンとは逆に電子供与性基として作用する。また，C-Si結合はC-C結合に比して反応を受けやすい。それゆえ，我々は一連のケイ素を含む脂肪族アセチレンの重合の可能性を検討し，あわせて生成ポリマーの二，三の性質を調べた。

表1　高分子量のポリマーを生成する置換アセチレンの重合例

Catalyst	Molecular Weight	
	10^4～10^5	10^5～10^6
Ziegler type catalyst	—	HC≡CR
Mo, W-based catalyst	HC≡C-C_6H_5	HC≡CtBu RC≡CR'
Nb, Ta-based catalyst	—	RC≡C-C_6H_5
Mo-based catalyst	BrC≡C-C_6H_5	ClC≡CR ClC≡C-C_6H_5

R,R'：立体障害の小さいアルキル基

2．ケイ素を含む一置換アセチレンの重合

2.1　トリメチルシリルアセチレン

Mo，Wのハロゲン化物やカルボニル化合物を触媒として用いると，*t*-ブチルアセチレン(HC≡C*t*Bu)のようにかさ高い置換基をもつ置換アセチレンから高重合体が得られる[3]。そこで類似

*京都大学工学部高分子化学教室

の構造でケイ素を含むモノマーとしてトリメチルシリルアセチレン[HC≡CSi(CH_3)$_3$]1を選び，その重合を検討した。1が$MoCl_5$により重合するという簡単な報告がある[4)]。

代表的な触媒として，MoとWのそれぞれの塩化物，カルボニル化合物およびチーグラー型触媒を用いて1を重合した。これらの触媒によりモノマーは消費されるが，上記の報告[4)]と異なり，WCl_6とW(CO)$_6$のみがメタノール不溶性のポリマーを与えた(**表２**)[5)]。

表２　各種溶媒によるHC≡CSi(CH_3)$_3$の重合
([M]$_0$：1.0M,[C]：10～20mM,30℃,24hr)

Catalyst	Solvent	Convn,%	Yield,% [a)]
WCl_6	toluene	80	45
$MoCl_5$	〃	50	0
W(CO)$_6$-CCl_4-$h\nu$	CCl_4	44	14
Mo(CO)$_6$-CCl_4-$h\nu$	〃	20	0
Ti(OnBu)$_4$・4Et_3Al	toluene	53	0
Fe(acac)$_3$・3Et_3Al	〃	60	0

[a)] CH_3OH-insol part

MoやW触媒によるアセチレン類の重合は，金属カルベンを中間体として反応が進むと推定されている[2)]。したがって一般には，R_4Snなどの弱い還元剤を加えると重合が加速される。1の重合においても，**表３**に示すように，SnやSiのアルキル化合物を添加することによってポリマーの収率は増大した。しかし，生成ポリマーの約半分は有機溶媒に不溶であり，可溶部の分子量も1万以下と小さいものであった。1のポリマーが架橋している証拠は見られず，ポリマーが剛直なため不溶となるのであろう。

このように1から可溶性の高重合体を得ることはできなかった。

表３　WCl_6によるHC≡CSi(CH_3)$_3$の重合に及ぼす共触媒の影響
([M]$_0$：1.0M,[WCl_6]：20mM,30℃,24hr)

Cocatalyst	Solvent	Yield,%
—	toluene	45
$n$$Bu_4$Sn	〃	77
Et_3SiH	〃	76
$n$$Bu_4$Sn	tetralin	85
Et_3SiH	〃	79

２．２　ケイ素を含む一置換アセチレンからの可溶性高重合体の合成

(a)　トリメチルシリルアセチレン誘導体[HC≡CSi(CH_3)$_2$R][6)]

アセチレン類のポリマーは主鎖が剛直で有機溶媒に溶解しにくいので，有機溶媒に溶けやすくするため，1にかさ高い置換基を導入することを試みた。ここでは1の1個のメチル基を，フェニル基，t-ブチル基およびn-ヘキシル基に置換したモノマーについて検討した。

HC≡CSi(CH_3)$_2$$n$$C_6H_{13}$ 2を種々の触媒により重合した結果を**表４**に示した。WCl_6に還元剤を加えた触媒系により，高収率で分子量2～4万のポリマーが得られる。ポリマーは黄色のゴム状で，トルエンなどの無極性溶媒に可溶である。メチル基をフェニル基やt-ブチル基で置換したモノマーも2と同じ触媒でポリマーを生成する。しかし，これらポリマーはポリ-1と同様に一部有機溶媒に不溶であり，目的とする可溶性の高重合体は得られなかった。

表 4　$HC{\equiv}CSi(CH_3)_2R$ の $MoCl_5$, WCl_6 による重合
（$[M]_0$：1.0M, [C]：10mM, 溶媒：トルエン, 24hr）

R	Catalyst	Temp. (℃)	Conv. (%)	Polymer Yield (%)
n-C_6H_{13}	$MoCl_5$	80	91	6
	WCl_6	80	87	21
	WCl_6-Ph_4Sn	80	86	49*
	$MoCl_5$	60	96	7
	WCl_6	60	73	57
	WCl_6-Ph_4Sn	60	90	71
t-C_4H_9	$MoCl_5$	60	100	89
	WCl_6	60	90	87

*M_w：20,000～40,000

(b)　3-(トリメチルシリル)-1-アルキン[$HC{\equiv}CCH(SiMe_3)R$]3[7]

C≡C三重結合にケイ素が直接結合したモノマー1と2からは，可溶性の高重合体を得ることは困難であった。そこでC≡C三重結合から炭素原子1個を離した位置にトリメチルシリル基とn-アルキル基をもつモノマーを合成し，モノマー1，2と同様の条件で重合した。モノマーは式(1)に従って，1-アルキンをジリチオ化し，それに$ClSi(CH_3)_3$を反応させることにより合成した。

$$HC{\equiv}C\text{-}CH_2R \xrightarrow[\text{hexane}]{\text{2BuLi}} LiC{\equiv}C\text{-}\underset{\text{Li}}{CHR} \xrightarrow[\text{hexane}]{\text{ClSiMe}_3} LiC{\equiv}C\text{-}\underset{\text{SiMe}_3}{CHR} \xrightarrow[\text{hexane}]{H_2O} HC{\equiv}C\text{-}\underset{\text{SiMe}_3}{CHR} \qquad (1)$$

異なる長さのアルキル基(R)を有する種々のモノマー3の重合を行った。**表 5** に見られるようにMoとWの塩化物により高収率でポリマーが生成するが，Rの鎖長が短いとポリ-1と同様に有機溶媒に一部不溶である。これに対しRが長く(C_5以上)なると，可溶性の高分子量のポリマーが得られる。

したがって，RとしてのnC_5H_{11}をもつモノマー3の重合をやや詳しく研究した。**表 6** に示すように，$(C_2H_5)_3SiH$を$MoCl_5$に加えた触媒系は高重合体を生成し，分子量は30万に達した。また，$Mo(CO)_6$のCCl_4溶液に光を照射して得られる触媒も，$MoCl_5$と同様に高重合体を生成する。W系の触媒は，対応するMo系触媒に比して，触媒活性もポリマーの分子量もやや低かった。

表 5　$HC{\equiv}CCH[Si(CH_3)_3]R$ の $MoCl_5$, WCl_6 による重合
（$[M]_0$：0.50M, [C]：10mM, 溶媒：トルエン, 30℃, 24hr）

R	Cat	Polymer	
		Yield, %	$\overline{M}_w/10^{3\,a)}$
CH_3	$MoCl_5$	80	partly insol.
	WCl_6	70	
nC_3H_7	$MoCl_5$	82	
	WCl_6	74	
nC_5H_{11}	$MoCl_5$	77	98
	WCl_6	72	42
nC_7H_{15}	$MoCl_5$	82	170
	WCl_6	80	55

a) By GPC

表6　各種触媒による$HC≡CCH[Si(CH_3)_3]_nC_5H_{11}$の重合
([M]$_0$：0.50M, [C]：10mM, 溶媒：トルエン,30℃,24hr)

Catalysts	Convn,%	Polymer	
		Yield,%	$\overline{M}_w/10^3$ [a]
$MoCl_5$	100	77	98
$MoCl_5$-Et_3SiH	100	90	320
$Mo(CO)_6$-$h\nu$ [b]	100	88	300
WCl_6	100	72	42
WCl_6-Et_3SiH	100	75	100
$W(CO)_6$-$h\nu$ [b]	100	81	160

[a] by GPC, [b] in CCl_4

3．ケイ素を含む二置換アセチレンの重合

3.1　1-(トリメチルシリル)-1-プロピン4

一置換アセチレンでは3-(トリメチルシリル)-1-アルキン3からのみ高重合体が得られた。このことはC≡C三重結合にケイ素が直接結合していると，高重合体を生成しないのでないかという考えを我々に抱かせる。一方，ヘテロ原子を含まない炭化水素アルキンでは，立体障害の大きい2-アルキン[$CH_3C≡CR$]から高重合体が生成する。そこで，C≡Cにケイ素が直接結合し，2-アルキンと同様に立体障害の大きい1-(トリメチルシリル)-1-プロピン[$CH_3C≡CSi(CH_3)_3$]4の重合の可能性を検討した。これまでケイ素を含むα,β-二置換アセチレンの重合は研究されていない。

表7　$CH_3C≡CSi(CH_3)_3$のNbおよびTaのハロゲン化物による重合([M]$_0$：1.0M, [C]：20mM, 溶媒：トルエン,80℃,24hr)

Catalyst	Polymer		Catalyst	Polymer	
	Yield(%)	$\overline{M}_w$		Yield(%)	$\overline{M}_w$
NbF_5	0	—	TaF_5	0	—
$NbCl_5$	100	32×10^4	$TaCl_5$	100	85×10^4
$NbBr_5$	100	27×10^4	$TaBr_5$	91	61×10^4
NbI_5	0	—	TaI_5	0	—

*No polymer formed with $MoCl_5\cdot Ph_4Sn$, $WCl_6\cdot Ph_4Sn$, $Ti(OBu)_4\cdot 4Et_3Al$ and $Fe(acac)_3\cdot 3Et_3Al$

表7に示すように，4はW，Mo系触媒，チーグラー型触媒では全く重合しないが，5族遷移金属であるNb，Taの塩化物と臭化物により，高収率で高重合体が得られる[8]。このポリマーは有機溶媒に可溶であり，後述するように大きい気体透過性を示した。

ポリマーの分子量は，溶媒の種類，試薬濃度，重合温度などにより規制されるが，一般に無極性溶媒中で60～80℃の範囲で$TaCl_5$を用いると高重合体が得られるようである[9]。

3.2　$CH_3C≡CSi(CH_3)_2R$

モノマー4のケイ素上のメチル基1ケを種々の基に変えて，その重合性が検討された。まず，メチル基をn-ヘキシル基とフェニル基に置換したモノマーについて重合した。これらのモノマーは$NbCl_5$，$TaCl_5$単独ではほとんどポリマーを生成せず，還元剤としてnBu_4Sn，Ph_3Biなどを添加するとポリマーを生成した(表8)。特に$TaCl_5$にPh_3Biあるいは$(C_2H_5)_3SiH$を加えた触媒系を用いると，分子量100万以上の高重合体が得られる[10]。

表 8　$CH_3C≡CSi(CH_3)_2R$の$NbCl_5$,$TaCl_5$による重合($[M]_0$：1.0M,[C]：20mM,溶媒：トルエン,80℃,24hr)

R	Catalyst	Polymer Yield(%)	M_w
n-C_6H_{13}	$NbCl_5$,$TaCl_5$	0	—
	$TaCl_5$-$n$$Bu_4Sn$	25	109×10^4
	$TaCl_5$-Ph_3Bi	70	138×10^4
	$TaCl_5$-Et_3SiH	27	164×10^4
	$NbCl_5$	0	—
	$TaCl_5$	20	25×10^4
	$TaCl_5$-Ph_4Sn	15	46×10^4
	$TaCl_5$-Ph_3Bi	11	64×10^4

さらに，メチル基の一つをケイ素を含むアルキル基に置換したモノマーを重合した[11]。**表 9** は表 8 と同様の重合条件で，最も大きい分子量のポリマーを生成する触媒系と生成ポリマーの分子量を示した。これらモノマーはケイ素原子を 2 ケ含むかさ高い置換基をもつにもかかわらず，極めて分子量の大きいポリマーが得られることは興味深い。モノマー**4**と同様に，以上述べた二置換アセチレンは，Mo，W系触媒によりポリマーを生成しなかった。

表 9　$CH_3C≡CSi(CH_3)_2R$のRにケイ素を含むモノマーから高重合体の生成する例

Monomer	Catalyst	M_w
$\left(\underset{\text{Me}}{C}=\underset{SiMe_2(CH_2SiMe_3)}{C}\right)_n$	$TaCl_5$	147×10^4
$\left(\underset{\text{Me}}{C}=\underset{SiMe_2(CH_2CH_2SiMe_3)}{C}\right)_n$	$TaCl_5$-Ph_4Sn	41×10^4

4．ケイ素を含む置換アセチレンポリマーの構造と物性

4.1　ポリマーの構造

かさ高い置換基をもつモノマーが重合する場合，置換基の立体障害のため転位や異性化が起こる可能性がある。そこでこれまで述べたケイ素を含む種々のポリマーの構造を，赤外および^1H，^{13}C NMRスペクトルで検討した。いずれのモノマーも式(2)に示すように，置換基の転位などすることなく重合し，ポリマーは交互二重結合を主鎖とする構造をもつことが明らかとなった。

$$RC≡CR' \longrightarrow \left(\underset{R}{C}=\underset{R'}{C}\right) \tag{2}$$

しかし，置換基の立体障害のため，主鎖の二重結合は平面構造で共役しているのではなく，かなりねじれた構造であることが吸収スペクトルから推定された。例えば，**1**[$HC≡CSi(CH_3)_3$]のポリマーは黄色であり，**4**[$CH_3C≡CSi(CH_3)_3$]のポリマーは無色である。$HC≡CC(CH_3)_3$のポリマーが無色であることを考えると，ポリ-**1**の方がこのポリマーよりねじれが小さいと考えられ興味深い。

4．2　ポリマーの性質

代表的なケイ素を含む置換アセチレンのポリマーの外観，軟化点，導電性などを**表10**に要約した。これらポリマーはすべて典型的な絶縁体である。また，モノマー**1**およびこれと類似のモノマーから得られたポリマーを除き，溶媒に可溶な高重合体が得られ，そのトルエン溶液をキャストすることにより容易にフィルムが得られる。

表10　ケイ素を含む代表的なアセチレンポリマーの二，三の性質

	+CH=C+ SiMe$_3$	+CH=C+ HC nC$_5$H$_{11}$ SiMe$_3$	+C=C+ CH$_3$ SiMe$_3$	+C=C+ CH$_3$SiMe$_2$ nC$_6$H$_{13}$
color	yellow	yellow	none	none
UV(λ_{max}) (nm)	297	353	273	273
solubility	partially soluble	soluble	soluble	soluble
softening point(℃)	broad (180～230)	<r.t.	330～ 345	356～ 361
σ(S/cm)	2×10^{-18}	3×10^{-18}	1×10^{-17}	—

(a)　ポリマーの安定性[12)]

かさ高い置換基をもつアセチレンのポリマーは，構造の項で述べたように主鎖がねじれているため，二重結合の共役が妨げられ比較的安定である。ケイ素がポリマーの安定性に影響するかどうかは，類似の構造のポリマーの合成が困難なため定量的な比較はできない。しかし，次の３種のポリマーを比較すると，ポリマー**5**，**6**は空気中，室温で３ケ月放置しても安定で分子量は全く変化しない。これに対し，ポリマー**7**では分子量が低下し，カルボニル基の存在が赤外吸収スペクトルで認められる。

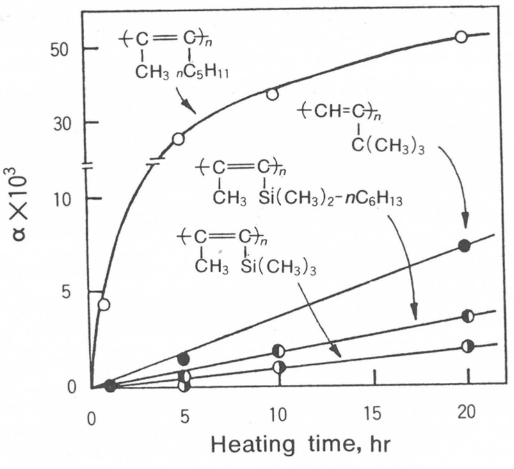
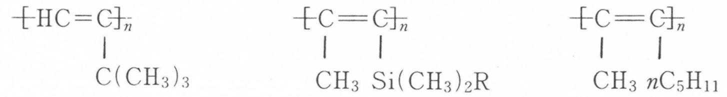


図１　ケイ素を含むアセチレンポリマーの熱分解(空気中，120℃)．α は主鎖の炭素-炭素結合１ケ当りの切断の確率



5　　　　6　　　　7

一方，120℃で加熱すると，いずれのポリマーも空気中で分解し分子量が低下する。ポリマー7は特に分解しやすい。図1に，主鎖のC-C結合1ケ当りの切断の確率(α)と加熱時間との関係を示した。ケイ素の導入により，対応するポリマーよりも安定性が向上することが分かる。

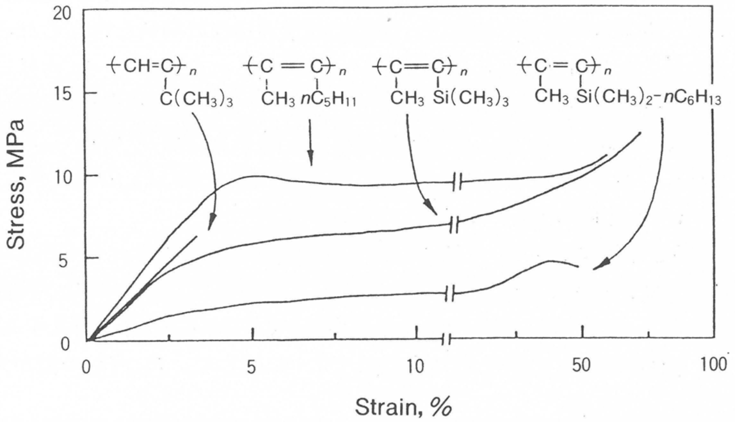


図2　ケイ素を含むアセチレンポリマーの応力-ひずみ曲線(25℃，延伸速度：86%/min)

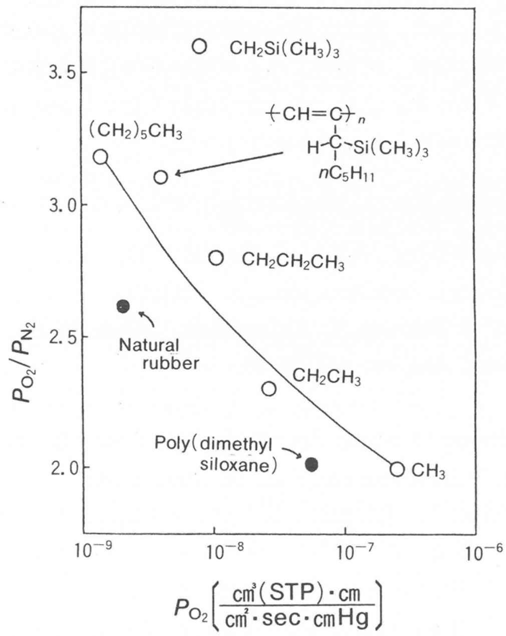


図3　ケイ素を含むアセチレンポリマーの酸素透過性(室温)．図中の基はポリマー $+CH_3C{=}CSi(CH_3)_2R+$ の置換基R

(b) ポリマーの力学的性質[13)]

ケイ素を含む置換アセチレン類のポリマーは，柔軟で丈夫なフィルムを形成する。その力学的性質をケイ素を含まない類似のポリマーと比較した。**図2**の応力-ひずみ曲線に見られるように，ケイ素を含むポリマーはヤング率が比較的小さく，ケイ素を含まないポリマーに比して伸びが大きいことが明らかになった。

(c) ポリマーの気体透過性

高い気体透過性を示すポリマーとして，ポリ(ジメチルシロキサン)，次いで天然ゴムやポリ(ブタジエン)などが挙げられる。これらのポリマーはゴム状であり，分子鎖が動きやすいことが気体透過性の大きい原因となっている。しかし，ゴム状ポリマーは薄膜にすることが困難である。

我々は主鎖が交互二重結合からなり剛直で，側鎖に酸素透過性に有利と考えられるケイ素を含む置換基をもつアセチレンポリマーの気体透過性を検討した。これらポリマーは容易に薄膜を形成する利点がある。**図3**にケイ素を含む種々のアセチレンポリマーの酸素透過係数(P_{O_2})と酸素と窒素との分離係数(P_{O_2}/P_{N_2})の値を示した。トリメチルシリル基をもつポリ-**4**は，これまで最も酸素透過性が大きいとされているポリ(ジメチルシロキサン)の約10倍大きいP_{O_2}の値を示した[8)]。しかし，P_{O_2}/P_{N_2}の値は1.8～1.9と比較的小さい値であった。

置換基が柔軟になると気体はポリマーを透過しやすくなると考え，ポリマー $\left[CH_3C{=}CSi(CH_3)_2R\right]$ のRをメチル基からヘキシル基まで長くした。しかし，図3に見られるように，予想に反してP_{O_2}の値は著しく低下した[14)]。また，Rにケイ素を含む置換基[$-CH_2Si(CH_3)_3$]を導入すると，P_{O_2}はそれほど大きくないが，同程度のP_{O_2}の値をもつ他のポリマーに比して，P_{O_2}/P_{N_2}の値が大きいポリマーが得られた。

ま と め

以上述べたように，5族(Nb，Ta)または6族(Mo，W)遷移金属を含む触媒を用いると，ケイ素を含む置換基をもつアセチレンから，極めて高分子量の有機溶媒可溶のポリマーを得ることができた。これらのポリマーの主鎖は交互二重結合であるが置換基の立体障害によりねじれており，室温では空気中でも比較的安定であった。また，ケイ素を含むアセチレンのポリマーは極めて大きい酸素透過性など，興味ある性質を示すことも明らかとなった。

文　献

1) J. C. W. Chien, "Polyacetylene", Academic Press(1984).
2) T. Masuda, T. Higashimura, *Acc.Chem. Res.*, 17, 51(1984).
3) T. Masuda, Y. Okano, Y. Kuwane, T. Higashimura, *Polym. J.*, 12, 907(1980);Y. Okano, T. Masuda, T. Higashimura, *ibid.*, 14, 477(1982).
4) M. G. Voronkov, V. B. Pukhnarevich, S. P. Sushchinskaya, V. Z. Annenkova, V. M. Annenkova, N. J. Andreeva, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 53(1980).
5) Y. Okano, T. Masuda, T. Higashimura, *ibid.*, 22, 1603(1984).
6) 田島浩，岡野善道，増田俊夫，東村敏延，高分子学会予稿集，33，180(1984)，文献10)参照.
7) 田島浩，増田俊夫，東村敏延，高分子学会予稿集，34，1305(1985).
8) T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7473(1983).
9) T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, *Macromolecules*, 18, 841(1985).

10）増田俊夫，磯部英二，田島浩，東村敏延，高分子学会予稿集，**33**，1219(1984).
11）E. Isobe, T. Masuda, T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 1839(1986).
12）T. Masuda, B.-Z. Tang, T. Higashimura, H. Yamaoka, *Macromolecules*, **18**, 2369(1985).
13）唐本忠，増田俊夫，東村敏延，田中皓，高分子学会予稿集，**34**，885(1985).
14）K. Takada, H. Matsuya, T. Masuda, T. Higashimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1606(1985).

（1985. 12. 6受理）

細胞の活動におけるカルシウムイオンの膜透過の重要性とそのモデル系による研究

今西幸男*,　木村俊作*
Y. Imanishi　S. Kimura

1．はじめに

金属イオンの細胞膜透過は，ほとんどすべての細胞活動の基礎として重要なステップである[1)]。しかしながら，細胞膜は物質移動のバリヤーとして作用し，細胞膜を通しての金属イオンの輸送はキャリヤー型あるいはチャンネル型イオノフォアによる媒介を必要とする。本研究ではキャリヤー型イオノフォアのモデルとして種々の環状オクタペプチドを合成し，細胞膜のモデルとしてジパルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)のリポソームを用い，DPPCリポソームを通しての金属イオン(特にCa^{2+})の輸送の媒介物としての環状ペプチドの構造と機能の関係について検討した。

良好なキャリヤー型イオノフォアモデルは，特定の金属イオンに対して能率的に錯体を形成すると共に，DPPC二重層膜へ金属イオンを可溶化することが必要である。ペプチドは主鎖骨格のペプチド結合カルボニル基が協同的に金属イオンに配位し，もし側鎖置換基にカルボニル基やカルボキシラート基が存在すれば，これらも金属イオンに配位して錯体を安定化する。一方，脂肪族置換基が存在すると，これらが金属イオンを取り囲んで脂質二重層膜への親和性を高める。ペプチドを環化して環状ペプチドにすると，上記の諸性質は同一のまま可能なコンホメーションの数が限定され，イオン特異性が高くなるであろう。また，対称性の高い環状ペプチドでは，主鎖骨格のペプチド結合のカルボニル基の金属イオンへの配位における分子内協同作用が高められる。われわれが従来行ってきた環状ペプチドに関する一連の研究に基づき，上記の諸条件を満たし，しかもCa^{2+}に特異性を示すイオノフォアモデルとして環状オクタペプチドが選ばれた。

2．環状オクタペプチドの合成

本研究において合成して使用した環状オクタペプチドを図1に示す。

これらの環状オクタペプチドはα-アミノ酸と交互に配列した4個のサルコシン(Sar)残基を有する。Sarやプロリン(Pro)残基を含む環状ペプチドは水素結合性が低いため有機溶媒や脂質膜への溶解性が高く，ペプチド結合の*cis-trans*異性化のため柔軟なコンホメーションを有する。われわれは以前にPro残基が交互に配列した一連の環状オクタペプチドを合成し[2)]，金属イオン，特にBa^{2+}，の良好な液膜輸送性を見出した[3,4)]。しかし，これらの環状オクタペプチドは脂質膜系ではイオノフォアとしての機能を発揮しなかった。その原因として，これらの環状オクタペプチドがフリーの状態でC_2対称構造をとるのに対し，金属イオン錯体ではC_4対称コンホメーションをとり，遅い構造変化のため錯体生成の速度定数および平衡定数が低下することが考えられた。

これらの問題点を克服し，有効なCa^{2+}イオノフォアを開発するために，Sar残基が交互に配置した環状オクタペプチドを合成した。Proに代えてSarを用いた理由は次のとおりである。(1)β屈曲構造をとりやすいPro残基の代わりにSar残基を用いると，フリーの状態でC_4対称構造をとりやすくな

*京都大学工学部高分子化学教室

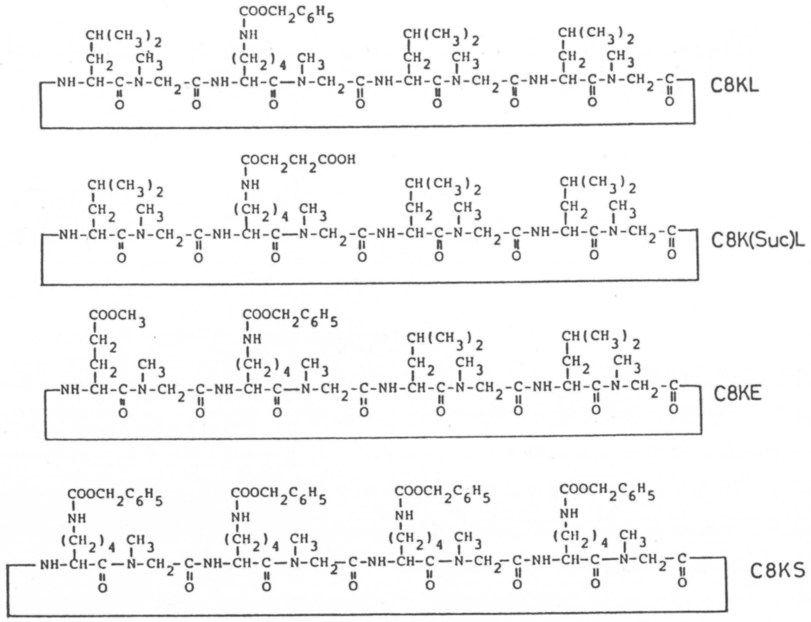


図１　本研究で合成し使用した環状オクタペプチドの構造と略号

る。(2)Sar残基がとり得るφとψの範囲はPro残基の場合より広く，環骨格のペプチド結合カルボニル基が内孔に向かって平面上に配列でき，Ba^{2+}よりもイオン半径の小さいCa^{2+}を効率よく捕捉できると予想された。

これらの環状オクタペプチドは，液相フラグメント縮合法によって合成し，元素分析と種々の分光法的手法によって生成を確認した。

3．環状オクタペプチドのコンホメーション

C8KLとC8KEの$CDCl_3$溶液の^{13}C NMRスペクトルを測定した。これらの化合物にはSar残基が４個含まれるが，Sar-N-CH_3とSar-C^{α}シグナルはともに１個しか観測されなかった。また，Leu残基は３個含まれるがLeu-C^{α}シグナルも１個しか観測されない。これらの事実は，C8KLとC8KEが$CDCl_3$溶液中でC_4対称構造をとることを示し，1，2節で述べたことに鑑み，効率的な金属イオンの捕捉の点で極めて好ましい性質である。

C8KLの$CDCl_3$溶液にベンゼンを添加したところ，全*trans*型環状ヘキサペプチドcyclo-(Pro-Sar-Sar)$_2$の場合と同様に，Sar-N-CH_3シグナルが高磁場シフトした。この事実はSar残基を含む４個のペプチド結合が全*trans*型であることを示すものである。

4．環状オクタペプチドの金属塩との錯体形成

C8KLとC8KEの95％メタノール溶液にアルカリ(Na^+,K^+)およびアルカリ土類金属イオン(Mg^{2+},Ca^{2+})塩を添加すると，208nmの正のCotton効果の強度が増大した。このことは錯体形成が行われ，各錯体のコンホメーションが類似していることを意味する。C8KE溶液にアルカリ土類金属塩を添加したときのCDスペクトルの変化を図２に示す。Mg^{2+}よりもCa^{2+}の添加によりCDスペクトルに

大幅な変化が観察され，C8KEがCa^{2+}特異性をもつことが示唆される。

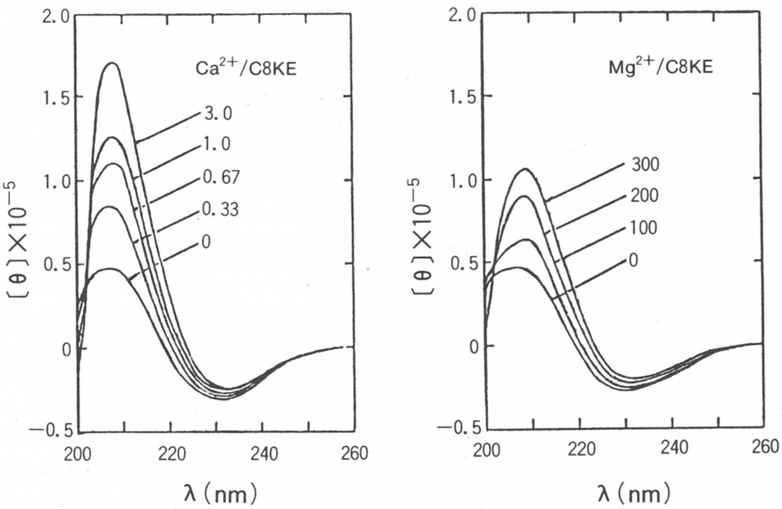


図2　金属イオン存在下あるいは金属塩を添加しない状態での C8KE の 95%メタノール水溶液の CD スペクトル

環状オクタペプチドと金属塩の1：1錯体の生成を仮定し，CDスペクトルの〔θ〕の変化に基づいて錯体生成の平衡定数を求め，**表1**に示す。C8KE，C8KLは共にNa^{+}，K^{+}，Mg^{2+}，Ca^{2+}と1：1の錯体を形成することがわかった。C8KLは予想どおりCa^{2+}特異性を有する。また，C8KEはC8KLより錯体生成平衡定数が若干低いことから，C8KEの側鎖置換基に含まれるカルボニル基の錯体形成への関与はないと思われる。

表1　95%メタノール水溶液中での環状オクタペプチドによる金属イオンの結合定数(M^{-1})

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}
cyclo[Lys(Z)-Sar]$_4$	5.3×10^{3}	~10	~20	~40
cyclo[Leu-Sar-Lys(Z)-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar]	2.9×10^{4}	~10	4.0×10^{2}	1.4×10^{2}
cyclo[Glu(OMe)-Sar-Lys(Z)-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar]	1.9×10^{4}	~8	1.2×10^{2}	~13

C8KLの$CDCl_3$溶液の^{13}C NMRスペクトルに対するCa^{2+}添加効果を調べた。C8KL自体は169ppmと173ppmにほぼ等強度の主鎖ペプチド結合のカルボニル基のシグナルを与え，側鎖のカルボニル基のシグナルは強度が低く，観測されなかった。2個のほぼ等強度のシグナルが得られるということは，主鎖骨格の8個のペプチド結合カルボニル基が，4個ずつ交互に環の両側に突き出ていることを示すものである。

Ca^{2+}を添加すると169ppmのシグナルは消失し，171ppmに新しいシグナルが現われる。この事実は，C8KLとCa^{2+}の錯体形成において，Ca^{2+}はC8KLの環の同じ側から接近することを示すものである。

一方，C8K(Suc)LとCa^{2+}との錯体は，例外的にペプチド2：Ca^{2+} 1型の錯体であった。この事実は，C8K(Suc)Lの側鎖カルボキシラート基がCa^{2+}の電荷を中和しながら錯体が形成されることを示す。

5．脂質膜を通しての金属イオン輸送

脂質膜を通しての金属イオン輸送を測定するため，2-[(2-アミノ-5-メチルフェノキシ)メチル]-6-メトキシ-8-アミノキノリン-*N*, *N*, *N*′, *N*′-テトラ酢酸カリウム(Quin Ⅱ)を内水相に閉じ込めたDPPCリポソームを調製した。Quin Ⅱ自体には発光性はないが，リポソーム外液に存在するCa^{2+}がイオノフォアの媒介で脂質二重層膜を通過して内水相に至ると錯体を形成し，蛍光を発する。この現象を用いてイオノフォアによる脂質膜を通しての金属イオンの輸送を測定できる。リポソーム外部の水相に存在するQuin Ⅱはゲル沪過により完全に除去した。DPPCリポソームの脂質二重層の相転移温度T_cは42℃であって，実験はT_c以下の25℃(ゲル，結晶状態)と，T_c以上の48℃(液晶，非晶状態)とで行った。

図3はQuin Ⅱを閉じ込めたDPPCリポソームの外水相に10mMのCa^{2+}を存在させ，この系に種々の濃度のC8KLを添加したときの蛍光強度の増大を示す。温度に無関係にC8KLの添加によりQuin Ⅱの蛍光強度が増大している。また，C8KLの添加量に比例して蛍光強度が増大した。これらの事実は，C8KLによってCa^{2+}が脂質膜を横断して輸送されたことを示す。以前に合成したPro残基を含む環状オクタペプチドcyclo(Leu-Pro)$_4$は，有機溶媒中でK^+やCa^{2+}と錯体を形成し，これらの金属イオンを液膜を通して輸送するが，脂質膜を通しての輸送能力は，図3に示すように非常に低い[2~4]。これは，錯体形成，脂質膜中の拡散，イオンの放出などの過程において，cyclo(Leu-Pro)$_4$がペプチド結合の異性化を伴うのに対し，C8KLの場合にはそのような異性化を必要としないためであると考えられる。

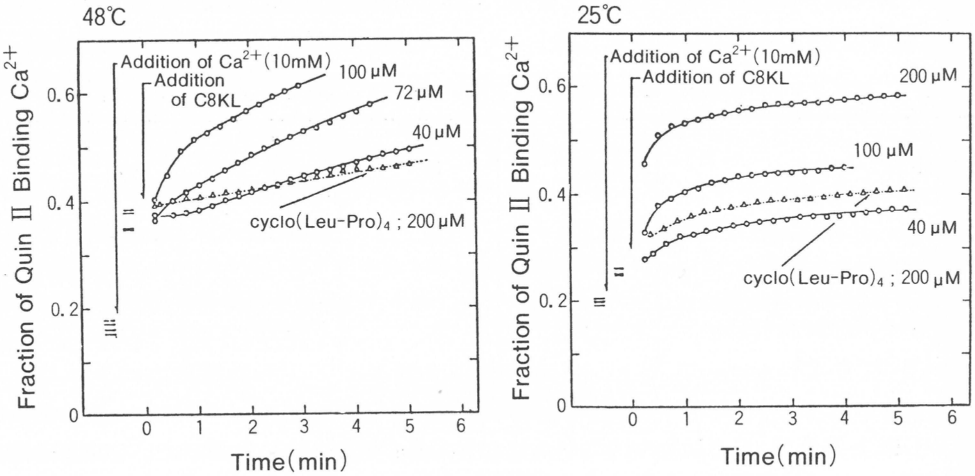


図3　Ca^{2+}を含むリポソーム外液へのC8KLの添加に伴うリポソーム内液のQuin Ⅱの発光のC8KL濃度依存性

C8KLによるDPPCリポソームの脂質二重層膜を通してのCa^{2+}の輸送を，リポソーム外相に存在するCa^{2+}濃度を変化させて行い，結果を**図4**に示した。図3について得られたと同じ結論が得られる。また，Ca^{2+}濃度に比例してQuin Ⅱの蛍光強度が増大するので，本輸送は受動輸送である。

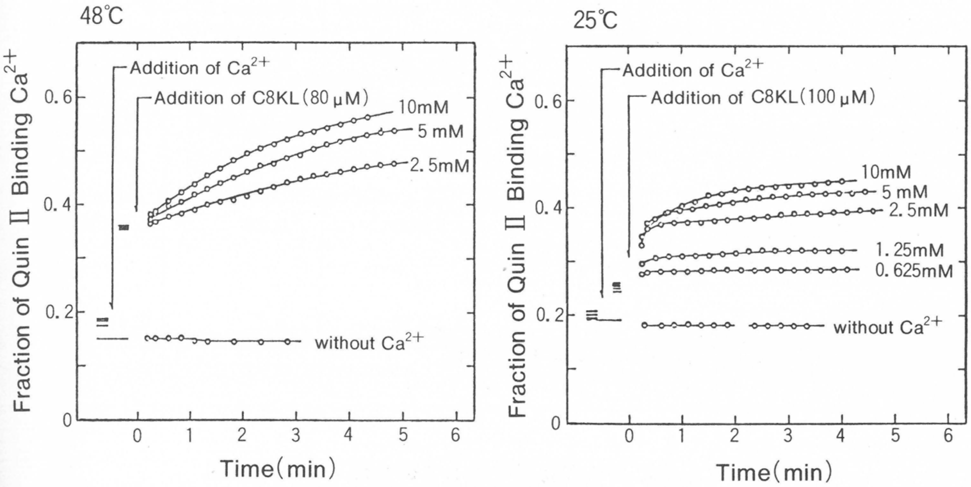


図4　Ca^{2+}を含むリポソーム外液へのC8KLの添加に伴うリポソーム内液のQuin IIの発光のCa^{2+}濃度依存性

Quin IIを閉じ込めたDPPCリポソームの外水相にCa^{2+}を10mM加え，150 μMのC8KLを添加するとQuin IIの発光が観測される。46℃においても26℃においても発光の強度はCa^{2+}濃度に依存し，Na^+やK^+を共存させてもほとんど変化しなかった。したがって，C8KLはCa^{2+}特異的キャリヤーイオノフォアである。Quin IIを閉じ込めたDPPCリポソームの外水相にCa^{2+}を10mM加え，種々の環状オクタペプチドを150 μM添加して蛍光強度の増大を追跡した。46℃においても26℃においても，輸送効率はC8KL＞C8KE＞C8K(Suc)L＞cyclo(Leu-Pro)$_4$の順であり，C8KLが特に効率よいキャリヤーイオノフォアであることが示された。しかしながら，C8KLの効率は天然イオノフォアに比べると非常に低い。

6．C8KSの合成，コンホメーションおよび金属イオンとの錯体形成

C8KLが水/$CHCl_3$/水の液膜系で天然イオノフォアと同程度の高い金属イオン輸送効率を示すのに，脂質膜を通しての金属イオン輸送効率が異なるわけは，たとえばC8KLとCa^{2+}との錯体の脂質膜への溶解性が低すぎるためであると考えられる。この点を克服するために，高脂溶性環状オクタペプチドとしてC8KSを合成した。このものは$CHCl_3$溶液中ではC_4対称構造をとるが，CH_3OH溶液中では多数の構造の平衡混合物として存在し，その中には全*cis*型C_4対称構造も含まれる。

95％MeOH溶液中のC8KSと種々の金属イオンとの錯体生成の平衡定数を決定し，表1にあわせて示す。C8KSの金属イオン錯体形成能力はC8KLやC8KEの約1/5に過ぎないが，Ca^{2+}特異性が顕著である。

水/$CHCl_3$/水の液膜系における天然および合成イオノフォアによる金属イオン輸送を研究し，結果を表2に示す。表2には，これらの金属塩の水溶液からイオノフォアを含む$CHCl_3$溶液への抽出平衡定数も併せて示してある。Ca^{2+}輸送能力に関しては，C8KSは天然イオノフォアやC8KL，C8KEに比べてかなり低い。C8KSのCa^{2+}抽出能力はかなり高いのに液膜輸送能力が低いのは，C8KSとCa^{2+}との錯体の安定度定数が低いこと(表2参照)と関係があるだろう。

表2　天然イオノフォアとそのモデルによるCa^{2+}とK^+の$CHCl_3$/水抽出平衡定数と水/$CHCl_3$/水系での輸送効率

	μMoles of Ca^{2+} transported[a]	Ca^{2+} extraction constants/M^{-3}	μMoles of K^+ transported[a]	K^+ extraction constants/M^{-2}
cyclo[Lys(Z)-Sar]$_4$	0.31	1.3×10^1	0.12	1.0×10^2
cyclo[Lys(Z)-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar]	1.7	2.0×10^1	0.31	1.5×10^2
cyclo[Glu(OMe)-Sar-Lys(Z)-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar]	1.2	1.7×10^1	0.28	1.1×10^2
A23187	2.7	3.2×10	n.d.	0.4×10^2

[a] Cation amount transported into aqueous phase Ⅱ for 10 hr.

7．C8KSによる脂質膜を通しての金属イオンの輸送

C8KSによるDPPCリポソームの脂質二重層膜を通してのCa^{2+}の輸送について，Quin Ⅱの蛍光強度の増大に基づいて研究した結果を図5に示す。C8KSは1.5 μMという低い添加量で効率よくCa^{2+}を輸送した。この添加量は図3や図4におけるC8KLの添加量の1/100であり，C8KSが非常に有効な脂質膜イオンキャリヤーであることがわかった。その主要な原因は，C8KSとCa^{2+}の錯体の

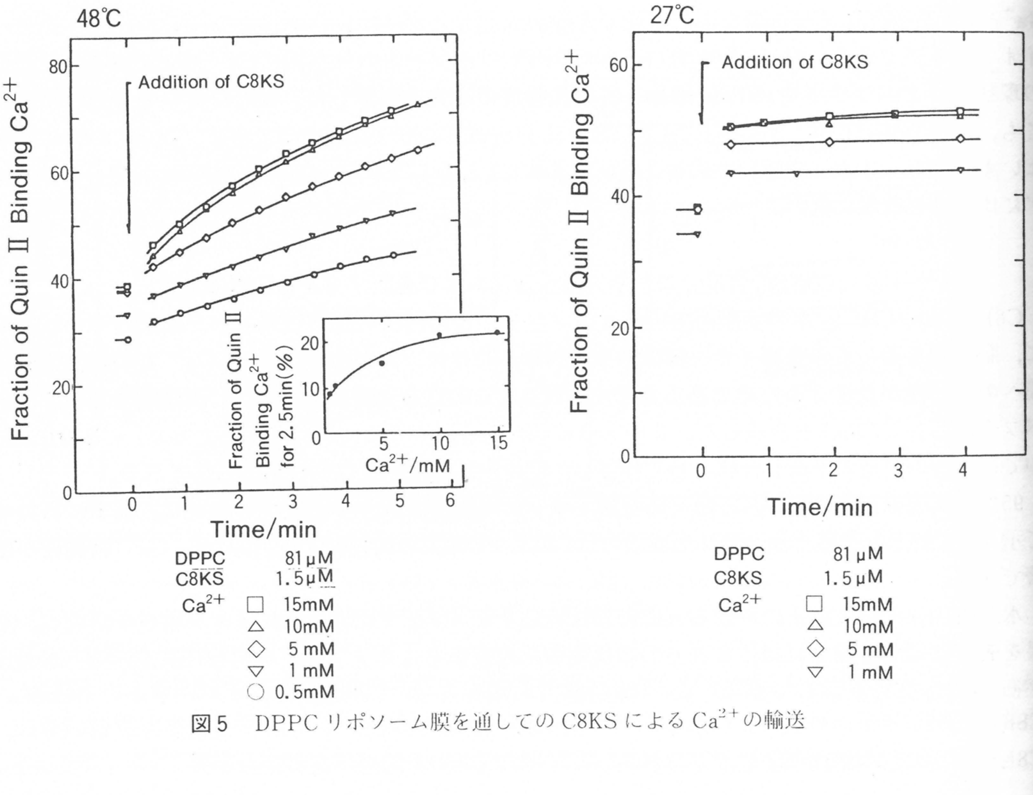


図5　DPPCリポソーム膜を通してのC8KSによるCa^{2+}の輸送

脂質膜への溶解性が高いことにあると考えられる。

参考文献

1） 竹縄忠臣，生化学，57，1(1985).
2） S. Kimura, Y. Imanishi, *Biopolymers*, 22，2191(1983).
3） S. Kimura, Y. Imanishi, *Biopolymers*, 22，2383(1983).
4） S. Kimura, Y. Imanishi, *Biopolymers*, 23，563(1984).

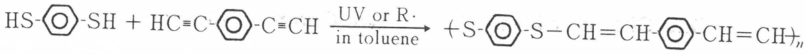
（1986．7．21受理）

固相重付加反応による高結晶性共役高分子の合成

小林英一*，　大橋豊史*，　古川淳二*
E. Kobayashi　T. Ohashi　J. Furukawa

1．緒　言

共役系高分子は1次元導電体として注目されている[1)]。多くの研究は主としてdopingした高分子の導電性に関連しているが，photo-chromism[2)]，electro-chromism[3)]やセンサー[4)]としての機能なども注目されている。共役系高分子としては，ポリアセチレン，ポリフェニレン，ポリフェニレンビニレン，ポリフェニレンスルフィド，ポリピロール，ポリチオフェンやポリアニリンなどがある。これらに関しては総説[5)]を参照されたい。筆者らは重付加反応を用いた新しい共役系高分子の合成法を見い出した[6)]。溶液重合反応例を下に示す。



$\overline{M}_n$：7,500　　6：10^{-2}S/cm(I_2dope)
Decomp. Temp.：500℃ in air

この重付加反応を用いると種々の新しい共役系高分子の合成が可能であるが，ジチオール系化合物としては硫化水素[7)]やビフェニルジチオール[8)]なども使用できる。

ベンゼンジチオール(BDT)とジエチニルベンゼン(DEB)は通常昇華精製して用いるが，BDTとDEBを等モル混合して昇華すると組成比1：1の昇華薄膜が得られる。この昇華薄膜は室内の蛍光灯やUV照射により容易に固相重合し，高結晶性高分子薄膜となる[9)]。この結晶性高分子薄膜は熱や光により非晶質薄膜に相転移するが[10)]，特定波長の光を用いると結晶·非晶間の可逆相転移が起こることも分かってきた[11)]。このような現象は，この共役高分子薄膜が光記録用薄膜としての機能を有することを示唆する。このような機能性有機薄膜は極めて興味ある新機能材料である。固相重合をガラス基板以外に高分子シート基板を用いて行うと，ルイス酸やI_2などのdopantなしでも10^{-6}～10^{-5}S/㎝の導電率を示し，表面処理などの機能材料としての性質も有しているようである。本報告では固相重付加反応，薄膜高分子の結晶·非晶相転移および高分子シートに担持したときの高分子薄膜の導電率について述べる。

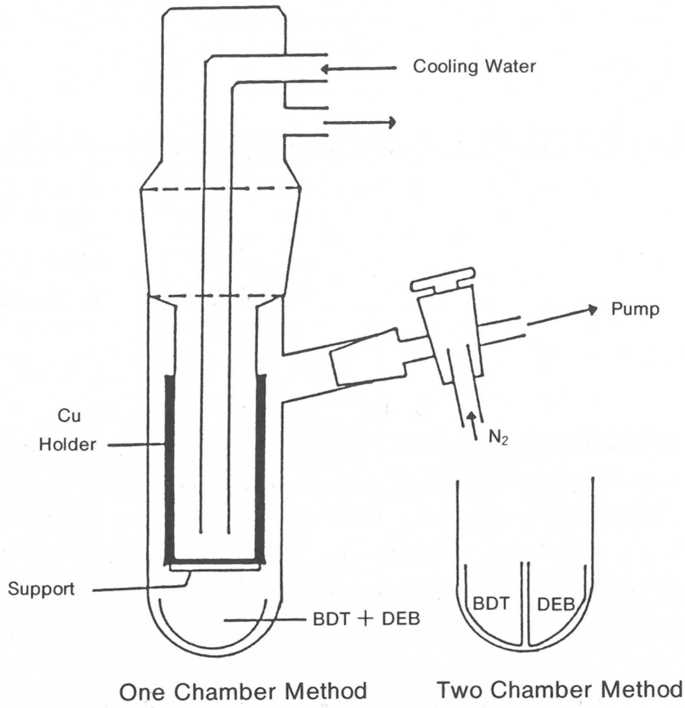
2．実　験

試薬　BDTとDEBは前報に従って合成し[6,9)]，昇華精製して用いた。

固相重合　等モルのBDTとDEBの混合物をNicolaysenの昇華装置に入れ，減圧下(通常は0.5㎜Hg)で60℃で昇華を行った(**スキーム1**)。

昇華蒸着基板として，通常は1.8×1.8㎝のカバーガラスを装置の内筒の末端にホルダーで固定して用いた。基板はあらかじめエーテルで洗って使用した。光重合用光源としては300W高圧水銀灯(英光社製)を用い，窒素雰囲気下で行った。重合後，基板を取り出しメタノールに入れ，未反応モノマー

*東京理科大学理工学部工業化学科



スキーム1

と低分子化合物を洗い落とした。収率は洗浄の前後の重量差から，また薄膜の厚みはマイクロメーターで測定して求めた。

熱相転移　熱相転移実験は基板に担持した高分子薄膜を窒素雰囲気下で所定の温度に静置して行った。熱処理前後にX線を測定し，7.73Åの回折強度比から結晶性の程度を暫定的に比較した。

数平均分子量およびイオウ含有率の測定　既知量のポリマー試料に既知量の塩化銅(Ⅰ)水溶液を窒素下で加え，数日間攪拌し，ポリマーの末端基(チオール基，エチニル基)を銅と錯化させ，その銅を日立508原子吸光光度計によって定量し，分子量を算出した。イオウ含有率はSchönigerのフラスコ燃焼法で求めた[12]。

X線回折，電子顕微鏡　Rigaku CN2013を用い，基板に担持したままのモノマー蒸着薄膜や高分子薄膜のFeKαによる回折を測定した。SEMはAkashi MSM-9SEMを用い金蒸着を行って測定した。TEMはHitachi HU125D-S TEMを用いレプリカ法(セルロースアセテート-W蒸着)で測定した。

拡散反射スペクトル　BDT，DEB，BDT-DEB 1:1組成の昇華蒸着膜および高分子薄膜のスペクトルはHitachi 330 spectrophotometerにHitachi 210-2101 60φ integrating sphereを付けて測定した。

導電率　Electro Multi-meter(Takeda Riken)を用い2端子法で測定した。

3．結果と考察

BDTとDEBの固相重付加反応

BDTとDEBの等モル混合物を減圧下で昇華すると1:1組成のモノマー薄膜が得られるが，この薄膜にUVを照射すると容易に固相重合し高結晶性高分子薄膜が生成した。一般に固相重合反応では結晶内のモノマーの配列などにより固相重合反応が大きく影響されることが知られている[13]。本研究では，この点の概要を明らかにするため，等モル混合モノマーの昇華条件とポリマー収率およびポリマーのX線回折の測定を行った。その結果を**表1**に示す。

表 1　Relation between sublimation temperature of monomer mixture at 0.5mmHg and crystallinity of monomer mixture and polymer[2)] supported on glass plate

No.	Subln. temp. (℃)	Subln. time (min)	Monomer mix. (mg)	Monomer mix. cryst.[b)]	Polymer yield(%)	Polymer thick.(um)	Polymer cryst.[b)]
1	45	30	1.2	○	60	1.7	×
2	45	60	1.8	○	75	5.0	×
3	45	180	3.0	○	100	7.8	○
4	60	10	2.2	○	40	1.1	×
5	60	30	4.4	○	88	12.7	○
6	60	180	6.5	○	88	22.8	○
7	80	10	5.1	○	88	16.1	○
8	80	30	12.0	○	95	52.5	○

a)polymerization conditions：60℃, 12min, N_2 atmosphere UV-irradiation
b)○：Very high crystallinity, ×：Very poor crystallinity

1：1組成のモノマー薄膜のX線回折図より7.73Åの回折強度を指標として用いると，回折強度は昇華温度に無関係に極めてシャープで強く，昇華温度は1：1組成のモノマー薄膜中の分子の配列に顕著な影響をおよぼさないことが分かった。実際のX線回折図は後で示す(**図3**)。昇華時間が短いと昇華膜が薄くなるが，このような場合にはポリマー収率は低く，また，ポリマーのX線回折強度も極めて低く，ポリマーの結晶性が低いと考えられる。つまり，1：1組成のモノマー薄膜の厚みが薄いと生成したポリマーの結晶性が低くなると考えられる。前述のように厚みが薄い1：1組成のモノマー薄膜中の分子配列の乱れは顕著でないので，厚みが薄いと基板の影響を受け，モノマーの分子運動が結晶性ポリマーを生成するのには不適当になっていると推定される。

昇華法としては，両モノマーを別の蒸発釜に入れて減圧加熱して昇華蒸着膜を作る方法(two chamber法と略す)と両モノマーを同じ蒸発釜に入れて混合し減圧加熱して昇華蒸着膜を作る方法(one chamber法と略す)とがある。この二つの方法を検討した結果を**表2**に示す。それぞれの方法で作成した蒸着膜中のモノマーの組成比およびその蒸着膜の光固相重合性をみると，two chamber法では蒸着膜中のモノマー組成比は1：1とはならず，また，そのようなモノマー蒸着膜は光固相重合性が極めて低いことが分かった。したがって，以下one chamber法で実験を行った。基板のholderの冷却水温度は6～12℃程度であった。

表 2　Sulfur content of monomer mixture and polymer

	Sulfur content(%) Found.[a)]	Monomer ratio[d)] *p*-BDT	Monomer ratio[d)] *p*-DEB	Intensity ratio at 7.73Å/7.58Å	Remark with solid state polymerization
Monomer mix.	17.4～18.1[b)]	1	2	---	no polymer
(two chamber)	39.4～45.1[c)]	7	1	---	no polymer
Monomer mix. (one chamber)	24.0～24.7	1	1	1.5	polymer
polymer	24.6～24.7	1	1	6.4	------

$HS\text{-}\circledcirc\text{-}S\,[CH{=}CH\text{-}\circledcirc\text{-}CH{=}CH\text{-}S\text{-}\circledcirc\text{-}S]_{n}H$　　*S*(%)　24.7～24.8

$n=11\sim13$　　$\overline{M}_n$　3090～3626

a)Calcd.(1：1) 23.9%, b) At initial stage of sublimation, c)At final stage of sublimation, d) Calculated based on the sulfur determined. Sublimation conditions of monomer mixture：60℃, 30sec, 0.5mmHg, support glass plate. Polymerization conditions：60℃, 10min, N_2 atmosphere, UV-irradiation

25℃における光固相重合の結果を図1に示す。重合は容易に起こり，60分程度で収率90%以上でポリマーが得られた。ポリマーの分子量は約3,000である。^{60}Coを線源とするγ線固相重合でも類似した重合結果となった。

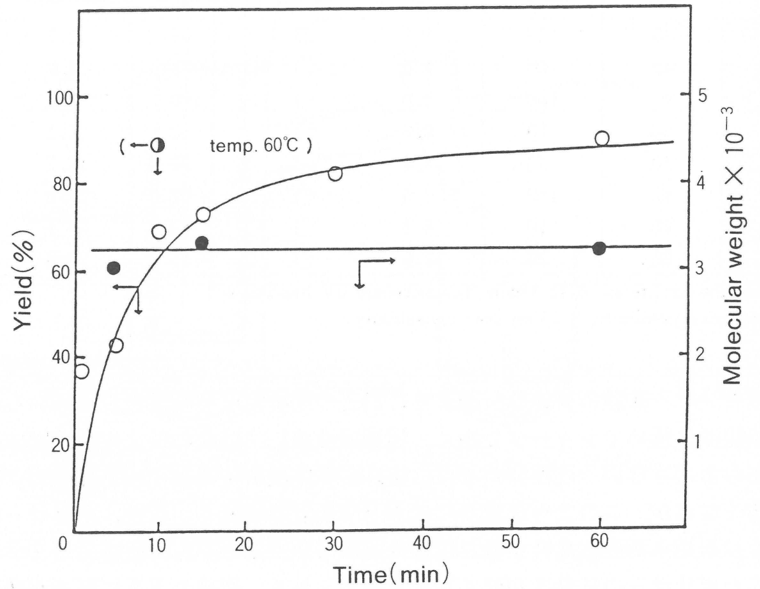


図1　Polyaddition of BDT to DEB in solid state at 25℃ under UV-irradiation. Sublimation conditions of 1:1 mixture of BDT and DEB: temp. 60℃, time 30sec, pressure 0.5mmHg, support glass plate

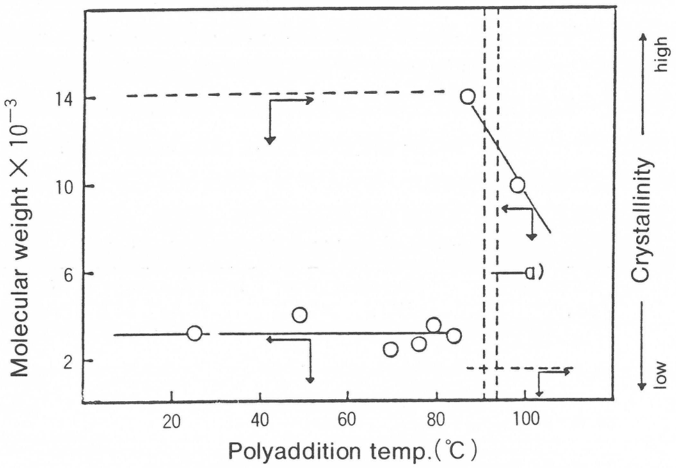


図2　Relation between polyaddition temperature and crystallinity and molecular weight of polymers. a) Melting point of 1:1 mixture of BDT and DEB : 90～94℃; Sublimation conditions of 1:1 mixture of BDT and DEB : temp. 60℃, time 60sec, pressure 0.5mmHg, support glass plate; Polyaddition conditions : time 10min, under UV-irradiation; Polymer yield : 87～95%

固相重合における重合温度と生成ポリマーの分子量とX線回折図から評価したポリマーの結晶性との関係を図2に示す。1：1モノマー混合物の融点は90～94℃である。85℃の重合では生成ポリマーの分子量は約4,000であるが，87℃の重合では分子量約14,000のポリマーが得られ，ポリマーの結晶性も急激に低下した。

したがって，85℃以下では重付加反応が固相で進行し，それ以上では融解状態で重付加反応が進行していると推定される。本反応では融解状態や溶液重合でも重付加体が生成するが，ポリマーは非晶質である。トリオキサンのγ線重合においては固相で重合反応が進行するが，融解状態では重合反応が極めて遅くなることが知られている[14]。前者はラジカル型の反応であり，後者はカチオン型の反応ではあるが，モノマー結晶格子が重合反応に大きく影響することは極めて特異的な興味ある問題点である。

X線回折図

BDT，DEBおよびBDTとDEBが1：1組成の各昇華蒸着膜ならびに光固相重合体のX線回折図を図3に示す。

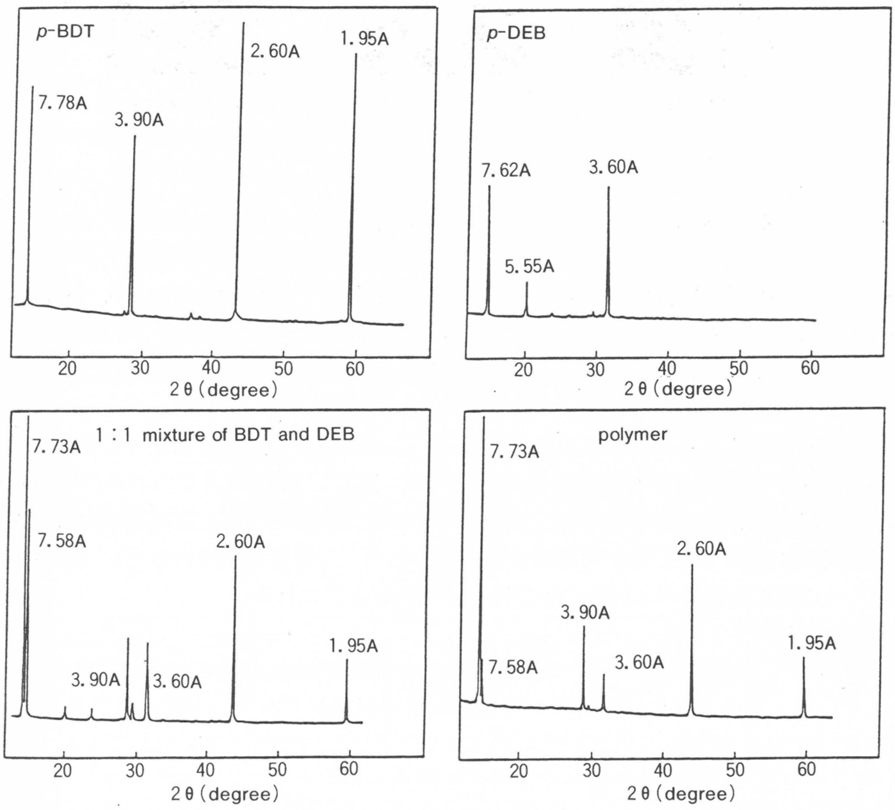
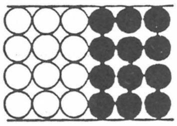


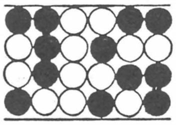
図3 X-Ray diffraction of BDT, DEB, 1:1 mixture of BDT and DEB, and polymer. (a) BDT, DEB, 1:1 mixture of BDT and DEB, and polymer were supported on glass plate; (b) Sublimation conditions of BDT, DEB and 1:1 mixture of BDT and DEB : temp. 60℃, time 180sec, pressure 0.5mmHg; (c) Polyaddition conditions : temp. 60℃, time 10min, under UV-irradiation; Polymer yield : 93%

BDTとDEBの昇華蒸着膜は高度に結晶化している。また，BDTとDEBの1：1組成の昇華蒸着膜も高度に結晶化しており，BDTとDEBの2成分でありながら規則的な結晶構造を形成していることがわかる。しかも，BDTとDEBの1：1組成の昇華蒸着膜のX線図は各成分であるBDTとDEBのX線図の重ね合わせたものに近い。ただし，回折強度比は単なる重ね合わせとは異なり，また，DEBの7.62Åは混合系では7.58Åとなり，BDTの7.78Åは混合系では7.73Åと多少変化しているなどの差は認められる。さらに，混合系のX線図と固相重合体のX線図はかなり類似している。

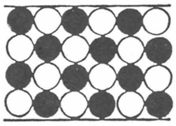
固相重合反応の結果とX線図から混合系中のBDTとDEBの結晶中の配列を推定すると下記の模式図(**図4**)のうちのmolecular complex型になると考えられる。例えば，白がBDT，黒がDEBと仮定すると結晶中でそれらが交互に並んでいることを意味する。ただし，交互配列とは面内で交互配列をする場合やBDT層とDEB層が交互に積み重なっている場合などを含めた考え方である。



eutectic
(brock)
case-1



solid solution
(random)
case-2



molecular complex
(alternate)
case-3

図4　Schematic diagrams of monomer mixture of of BDT and DEB

このような交互配列の場合には重付加反応で高分子が生成する可能性があるが，eutectic mixtureやsolid solution型では高分子が生成されにくいと考えられる。それは，BDTやDEBはそれぞれ単独では重合反応性が低く，特に固相においてはBDTもDEBも単独では重合反応は起こらないことを確認してあるからである。つまり，重合反応の面から推定すると，molecular complex型の配列をした混合結晶と考えられる。しかし，X線図からはeutectic mixture型のように思われる。現段階では結晶構造が不明であるので推論の域を出ないが，BDT，DEBおよびそれらの1：1組成昇華蒸着膜の結晶の層間の情報がX線図に出ていると考えると，反応から得られる結論とX線図からの知見の両者を同時に説明することが可能のように思われる。この考えを用いると1：1組成昇華蒸着膜のX線図とその固相重合体のX線図の類似性も説明可能と思われる。

可視・紫外部反射スペクトル

BDTとDEBの1：1昇華蒸着膜中の分子配列はmolecular complex型であると推定した。もしそうであるとすると，そのような分子配列が可能となる原因は何であるかが問題となる。BDTとDEB間に大きな分子間力が存在し，そのため昇華中にもBDTとDEBが対をなしており，蒸着時にはBDTとDEBが交互に配列した構造をとる可能性がある。チオフェノールのイオン化ポテンシャル(IP)の値は8.54eV[15]である。したがって，BDTもIP値が小であり，電子供与体として作用する可能性がある。フェニルアセチレンのIP値は9.10eV[16]で，やや大きな値である。したがって，DEBはかなり大きな電子受容体と考えられる。BDTとDEBが共存すると両者の間で電荷移動型錯体が形成される可能性がある。拡散反射スペクトル分光器を用いて上述の考えを検討した。結果を**図5**に示す。

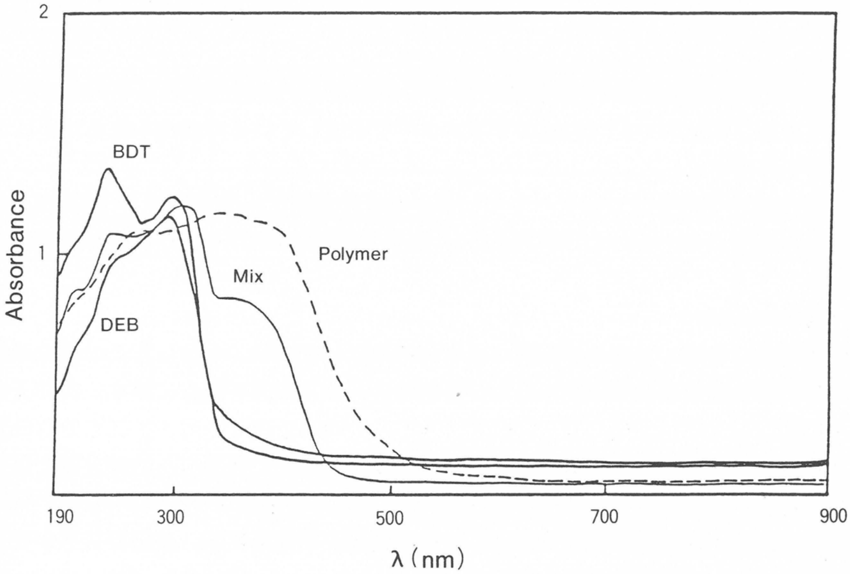


図 5　Diffuse reflectance spectra of BDT, DEB, 1:1 mixture of BDT and DEB, and polymer supported on glass plate at 25℃

BDTとDEBは約300nmに大きな吸収を有しているが，BDTとDEBの1：1組成の昇華蒸着膜には300～450nmに新たに大きな吸収が生じていることが分かる。ポリマーでは～650nmの長波長領域まで吸収がある。したがって，予想したような電荷移動型(CT)の相互作用がBDTとDEB間で生成しており，この相互作用の力で両分子が1：1組成で蒸着膜中に取り込まれ，交互配列するものと推定される。

先にone chamber法が蒸着法として良いことを示した。これは蒸着釜中で混合されたBDTとDEB

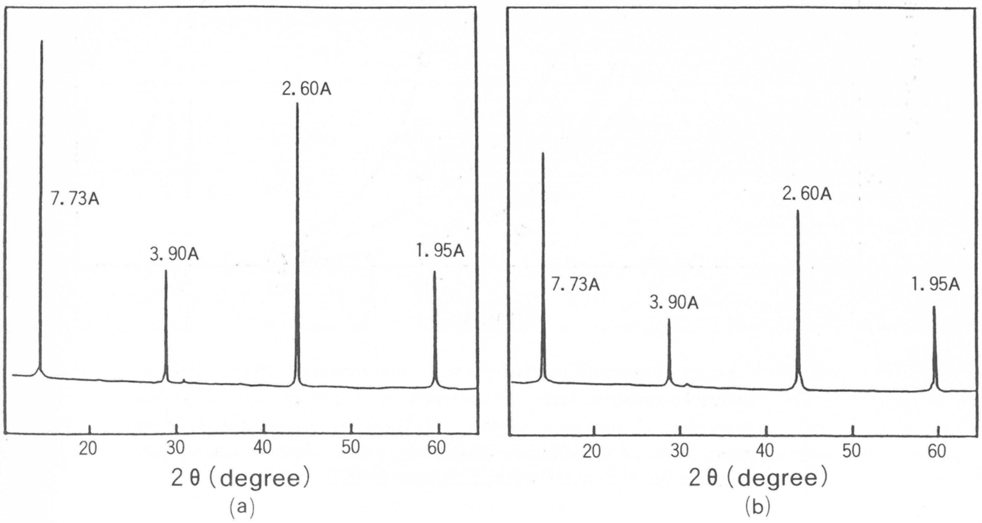


図 6　X-Ray diffraction of original polymer and thermal treated polymer at 70℃ for 20min under an atmosphere of nitrogen. (a) original polymer; (b) thermal treated polymer

が昇華時にmolecular complex型の相互作用によって気相でも1：1組成になっていることを示唆するものと考えられる。気相中で1：1組成のクラスターを形成している可能性もあるが，これについては今後の検討が必要である。

この系のCT錯体の平衡定数Kやεをヘキサン溶液中で求めると，Kは約40，εは約10,000と極めて大きな値となった[17]。したがって，固相におけるBDTとDEBのCTのKやε値も極めて大であると推定される。

結晶性高分子薄膜の相転移

本固相重付加反応で合成した高分子薄膜は高度に結晶化している。しかし，この高分子薄膜の熱処理を行うとX線回折強度が次第に低下した。熱処理前後のX線図を**図6**に示す。7.73Åにおける回折強度比を指標として用い，熱処理時間と回折強度比の関係を**図7**に示す。55℃では熱処理時間が長くなると強度比は次第に低下するが，75℃では強度比が急激に低下し，約60分後では完全に非晶質となった。通常の高分子を熱処理すると非晶質から結晶へ相転移をする例が多数知られている。したがって，この高分子薄膜はX線図で確認した結晶状態が準安定状態，非晶質状態が安定状態であることが分かる。

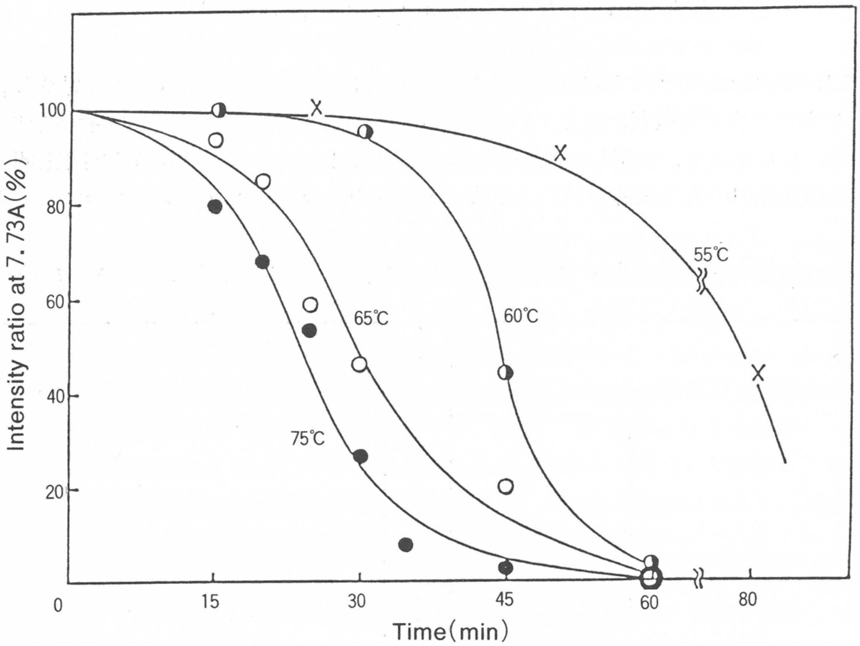


図7 Change of crystallinity of polymer supported on glass plate by thermal treatment under an atmosphere of nitrogen. Sublimation condition of monomer mixture : 60℃, 60sec, 0.5mmHg, support glass plate ; Polyaddition conditions : 60℃, 10min, atmosphere of nitrogen, UV-irradiation; Polymer yield 87～95%

相転移の見掛けの活性化エネルギーを求めると(**図8**)，相転移の初期の活性化エネルギーは15kcal/molと大であるが，相転移が進行するとその値は次第に小になる。したがって，相転移が発生すると雪崩のように相転移が伝わることを示唆している。つまり，マルテンサイト型[18]の相転移と思われる。

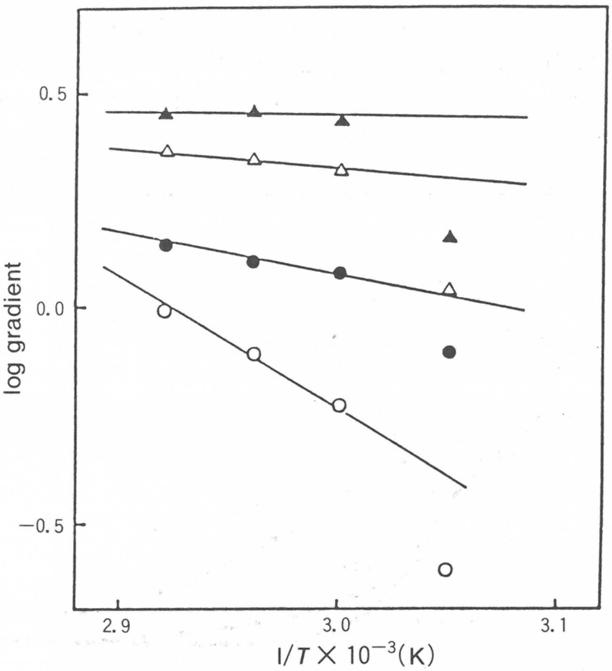


図 8　Relation between log (gradient) and $1/T$ (from Fig. 7). Activation energy in kcal/mol at (the intensity ratio%). ○ 15(95), ● 5(90), △ 2(85), ▲ 0.5(80)

結晶性高分子薄膜のDSCによる熱解析の結果を図9に示す。この図から，75, 95, 130℃に発熱ピークが観察されるが，これらは結晶から非晶への相転移過程で発生する熱によるものと考えられる。ただし，これらの3ケの転移点のうちどれがX線的に認められた転移と直接関係しているかは目下のところ不明である。

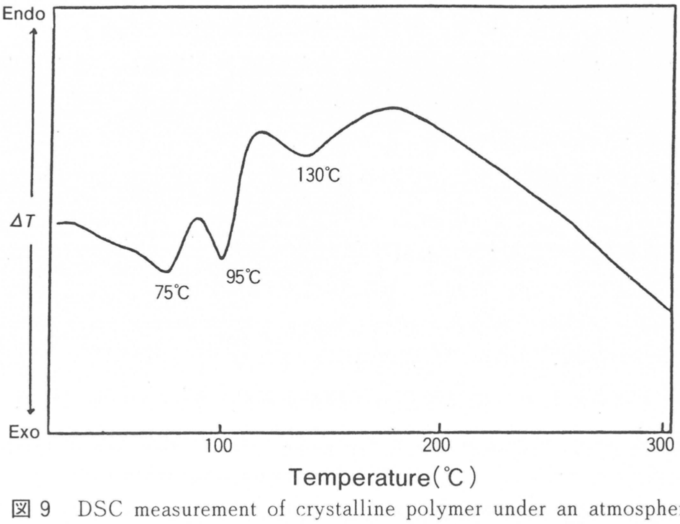


図 9　DSC measurement of crystalline polymer under an atmosphere of nitrogen. N_2 : 40ml/min, Rate : 10℃/min

結晶性高分子薄膜は黄色を呈しているが，非晶へと熱転移した試料の表面は色調がやや変化するように見受けられた。相転移前後の高分子薄膜の拡散反射スペクトルをとってみると図10に示したような差があることが分かった。参考までに，I_2 dopeした試料のスペクトルも併記した。I_2 dopeすると高分子薄膜は非晶質になることは別の実験で確認してある。

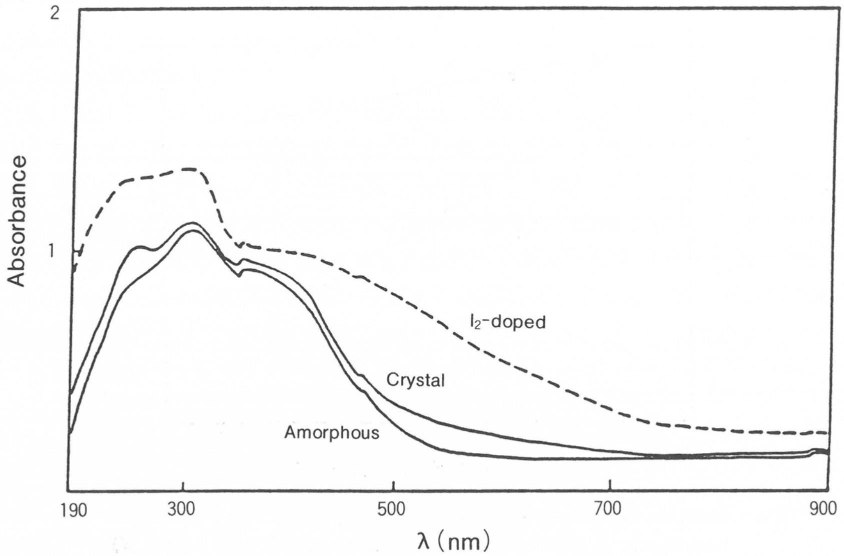


図10　Diffuse reflectance spectra of crystalline polymer, amorphous one and I_2-doped polymer

結晶性高分子薄膜とそれを熱的に非晶化した薄膜とでは，510～520nmにおける反射率に15％程度差が生じることが分かった。したがって，この結晶性高分子薄膜はレーザー光を用いるheat modeの光記録材料として使用できる可能性がある。しかし，熱的に非晶から結晶への相転移を起こさせる試みは今のところ成功していないので，書き込み型の光記録材料である。

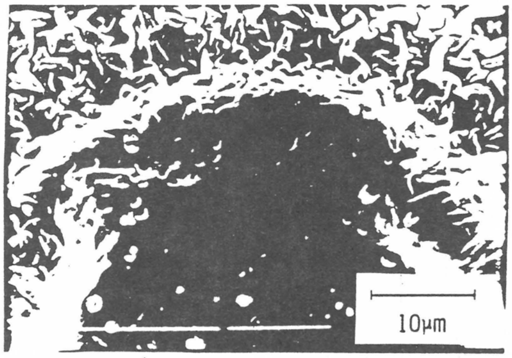
その後の研究によると可視・紫外部の光によっても結晶から非晶へ，または非晶から結晶へのphoton modeの相転移が可能であることを見い出した[11]。したがって，ある波長の光で書き込み，別の波長の光で消去することが可能である。しかも，感度は極めて高い。問題点は熱による相転移が室温でもごく微小ではあるが起こることである。このあたりの改良が今後の問題点の一つである。

SEMとTEM写真

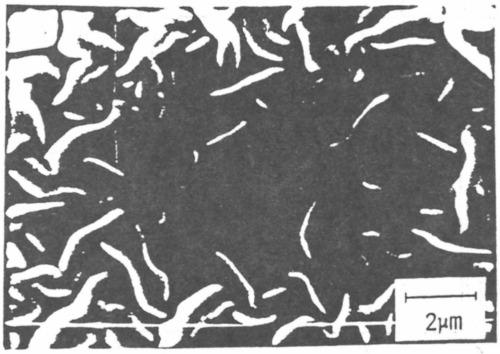
結晶性高分子薄膜に金蒸着した試料のSEM写真を図11に示す。(a)によると薄膜は繊維束がからみ合った織物のような状態であるが，表面の一部には写真に示したような開孔部が認められた。　開孔部の底部を観察すると不鮮明であるが上層部と類似した織物状の構造であることが分かる。本試料の薄膜の厚さは推定ではあるが10～15μm程度とかなり厚く，したがって，多層構造になったと思われる。(b)には拡大図を示した。結晶性高分子薄膜を熱的に転移させ非晶性高分子薄膜を用意して両者の表面状態をSEM法で比較することを試みたが，SEMの分解能が不十分なため有意な知見は得られなかった。

そこでTEM法で両者の表面状態の差を検討した。TEM法ではアセチルセルロースでレプリカを取り，レプリカ表面にタングステンを蒸着し，次いでカーボン蒸着を行って測定に供した。図12にTEM写真を示す。X線的に強い回折強度を有する試料の表面では凹凸がかなり烈しく，凹部凸部

の深さの差は約1000Åと推定された。熱的に非晶化した試料の表面は前者のそれと比較してかなり平滑である。

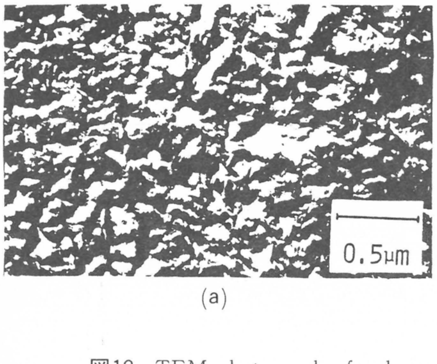


(a)

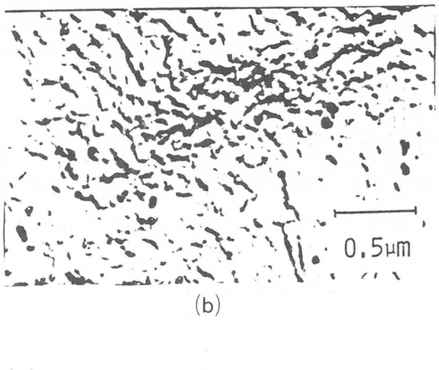


(b)

図11　SEM photograph of crystalline polymer
(a)×3,000, (b)×10,000



(a)



(b)

図12　TEM photograph of polymer. (a)crystalline polymer ×30,000,
(b)amorphous polymer ×30,000

したがって，両試料は分光学的にまた表面状態からみてかなりの差があることが分かった。光記録材料として用いる場合には，高分子薄膜の表面状態を均一なしかも平滑面にするような蒸着法を考案する必要があろう。

蒸着基板として合成高分子を用いた場合

ガラス以外の基板としては各種合成高分子シートと無機材料を検討したが，ここでは合成高分子シートの場合を示す。図13は合成高分子シートに蒸着したBDTとDEBの組成1：1の結晶薄膜のX線回折図である。横軸は回折角２θより求めた面間隔の値(Å)であり，縦軸は相対回折強度である。点線は用いた高分子シートの繊維周期である。

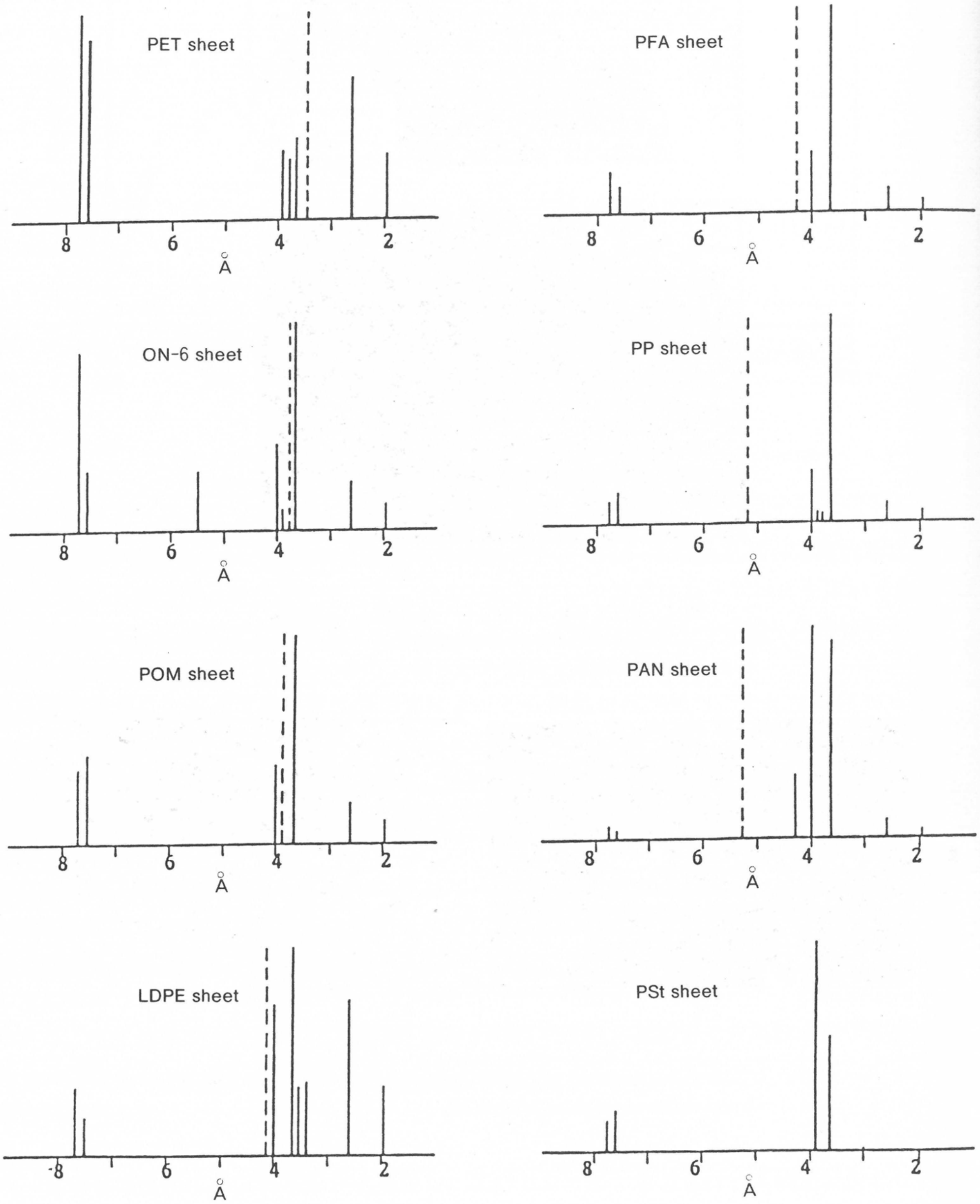


図13 X-ray diffraction of monomer mixture sublimed on polymer sheet.(-----)means the diffraction peak of polymer sheet

これより，基板の繊維周期が長くなると結晶薄膜の小角側の回折強度が極めて弱くなる傾向がみられた。これらの基板上で光固相重合したポリマーのX線図の特徴は組成1：1のモノマー結晶薄膜のそれと類似しているのでここには示さない。なお，これらのX線回折図の特徴と結晶構造との関連は目下検討中である。

これらのポリマー薄膜の特徴を評価するため，導電率の測定を行った(図14)。その結果，PFA，PET，ON-6を基板として用いるとI_2 dopeなしで導電率が10^{-5}S/cmとなり，半導体領域の導電率を示す。ガラス基板の場合にはその値が10^{-10}S/cm程度であり，基板により高分子薄膜のundope状態での導電率にかなりの差がみられた。もっとも，減圧下では導電率が10^{-10}S/cm程度に低下するので，酸素がdopantになっている可能性がある。酸素がdopantになる例は他の共役系高分子でも認められているが[19]，本研究で合成した共役系高分子は空気下で極めて安定である点から判断すると，新しい表面導電性処理法として利用できる可能性がある。なお，PETやON-6は表面自由エネルギーがおのおの43.8，46.5 dyn/cmであり，高分子薄膜との接着性は極めて高い。

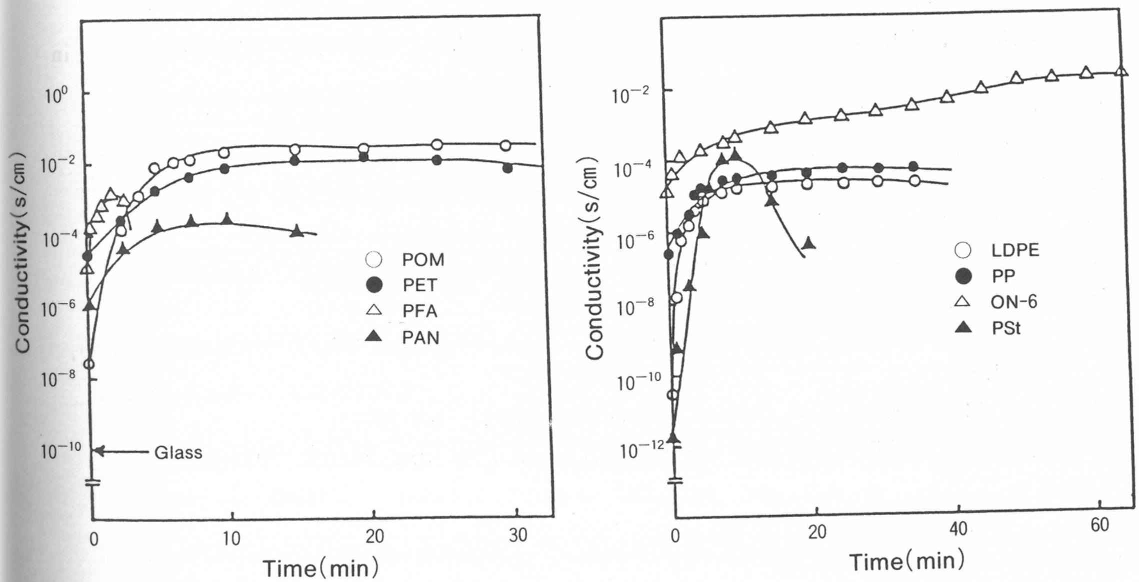


図14　Change of conductivity with doping time under I_2 atmosphere at 27℃

5. まとめ

ジチオール(BDT)とジアセチレン(DEB)化合物の昇華蒸着膜に光を照射すると固相重付加反応が極めて容易に起こり，高結晶性高分子薄膜が得られた。この共役系高分子薄膜は熱や光により結晶状態から非晶状態に相転移するが，特定波長の光を用いると非晶状態から結晶状態への相転移も起こる。したがって，この共役系高分子薄膜はphoton modeの光記録材料になり得ることが明らかとなった。

昇華蒸着基板としてガラス以外の，例えば，合成高分子基板を用いると，固相重合で生成した共役系高分子薄膜の導電率はundopeで10^{-5}S/cm程度となった。基板と高分子薄膜との接着性も極めて高いので，この方法は新しい表面処理法として利用できる可能性がある。

本報告は昭和60年度講演内容にその後の研究成果を加えてまとめたものである。

文　献

1）白川英樹，山辺時雄，合成金属(1980)，化学同人.

2）R. C. Haddon, F. H. Stilinger, “Molecular Electronic Devices”, Marcel Dekker, N. Y. (1983), p.19.

3）K. Yoshino, K. Kaneto, Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, L157(1983).

4）日本電子工業振興協会調査報告，5章　有機センサー材料58-M-207，p.194(1983).

5）日本化学会編，伝導性低次元物質の化学.

6）小林英一，大橋豊史，古川淳二，*Polym. Prep., Jpn.*, 33(3)，461(1984); *Makromol. Chem.*, in press.

7）小林英一，八木高，大橋豊史，古川淳二，*Polym. Prep., Jpn.*, 34(7)，2049(1985).

8）小林英一，金田俊和，大橋豊史，古川淳二，*Polym. Prep., Jpn.*, 35(2)，272(1986).

9）小林英一，大橋豊史，古川淳二，*Polym. Prep., Jap.*, 33(9)，2507(1984); *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, in press.

10）小林英一，大橋豊史，古川淳二，*Polym. Prep., Jpn.*, 34(7)，2041(1985); *Makromol. Chem.*, in press.

11）小林英一，大橋豊史，古川淳二，*Polym. Prep., Jpn.*, 35(2)，271(1986).

12）W. Schöniger, *Mikrochim. Acta.*, 1955，123.

13）例えばK. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishi, S. Okamura, *Makromol. Chem.*, 47，237(1961).

14）S. Okamura, K. Hayashi, Y. Nakamura, *Isotopes and Radiation*, 3，416(1960).

15）Monograph Ser. Res. Instit. Appl. Elect. Hokkaido Univ. No.4(1954-7)，Appendix.

16）日本化学会，化学便覧基礎編，1279(1975)，丸善.

17）小林英一，寺田行宏，大橋豊史，古川淳二，*Polym. Prep., Jpn.*, 34(7)，2045(1985); 35(2)，270(1986).

18）A. G. MacDiarmid, A. F. Garito, *J. Chem. Phys.*, 66(2)，401(1977).

19）時任静士，筒井哲夫，田中隆一，斎藤省吾，*Polym. Prep., Jpn.*, 34(10)，2933(1985).

(1986．7．16受理)

研究報告抄録目次

研究報告抄録

高分子の界面化学

筏　義人
化　学
40，59～61(昭和60年)

最近，高感度の表面分析装置が利用できるようになったこともあって，高分子表面化学の研究が活発化している。本総説は，高分子の表面化学に関する最近のトピックスの中から，表面自由エネルギー，表面分析，表面反応の三つを選んでその動向と概要を紹介した。

非血栓性表面の理化学

筏　義人
脈管学
25，103～105(昭和60年)

正常な血管壁には血栓が生成しない。その理由が明らかになれば，完全な人工物から果たして非血栓性の表面を作りだせるのかどうかという疑問に答えることができるであろうか。しかし，本論文においては，天然血管のもつ機構が解明されるのを待たなくても，非血栓性表面を作りだせるという視点に立って，一つの非血栓性表面の構造モデルを提供している。

気体分離膜の医用への展開——人工肺——

筏　義人
エネルギー・資源
6，298～304(昭和60年)

まず始めに，天然の肺におけるガス交換の機構を紹介したのち，人工肺用膜に関する現状，問題点，今後の見込みなどを述べている。特に大きな問題点として，血液と高分子膜との界面に生成する血液境膜による酸素透過の妨害を指摘している。非多孔質膜の場合は，この血液境膜の生成抑制と膜表面の抗血栓性化が今後の重要な課題であると結論している。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の表面反応と共有結合による接着

成　文淑，S. V. Lonikar, 玉田　靖，筏　義人
日本化学会誌
1324～1329(昭和60年)

ヘキサメチレンジイソシアネートを使ってエチレン-ビニルアルコール共重合体フィルムの表面とイソシアナト基やアミノ基やゼラチン分子をもつフィルムを作製し，これらのフィルムの共有結合による接着を試みた。イソシアナト基をもつフィルムとアミノ基をもつフィルムを乾燥状態で圧着した場合，表面の粗さのために2枚のフィルムの間で有効な分子接触が起こらず，接着は起こらなかった。ゼラチン-グルタルアルデヒド混合水溶液をアミノ基をもつ2枚のフィルムの接着の接着剤として使った場合，その剝離強度は明らかに測定誤差以上の値であった。官能基をつぶした後に接着を行った場合，その剝離強度はゼロであった。これらの結果は，表面に官能基をもつ2枚のフィルムの間にその官能基と反応することができる接着剤を使ったとき，共有結合による接着が起こっていることを強く示している。

高分子表面上の極性基の反転

筏　義人，松永忠与，鈴木昌和
日本化学会誌
1079～1086(昭和60年)

一般的にプラズマ放電処理によって疎水性高分子表面の水ぬれ性は向上するが，空気中に放置しておくと，接触角は徐々に高くなる．この原因に対して三つの説明が提案されている．それらは高分子表面の汚れ，表面粗さの変化，および表面上の極性基の反転および内部への移行に基づくものである．それらの中でもっとも主要なのは何かを確かめるために，著者らは表面のぬれ特性をsessile drop法による接触角測定によって研究した．その結果，もっとも確からしいのは，極性基の反転（たとえばポリエチレンに対して)および生成した極性基の内部への移行(たとえばシリコーンに対して)と判定した．その理由は，長時間水中に放置しておくと，ふたたび水に対するぬれがよくなるからである．

さらにinverted bubble法を用いて前進接触角および後退接触角を測定することによってポリ(ビニルアルコール)(PVA)とセルロースヒドロゲルの水に対するぬれ特性を研究した．PVAでは接触角にはっきりしたヒステリシスが観察された．このヒステリシスはたぶんヒドロキシル基の反転によるものである．反対に，セルロースでははっきりしたヒステリシスは現われず，前進接触角も後退接触角も13°であった．これはセルロースのくり返し単位の化学構造に基づいて説明された．

人工材料の生体親和性

筏　義人
医学のあゆみ
134, 653～656(昭和60年)

現在のほとんどの人工臓器は，工業材料と本質的には異ならない人工材料からつくりあげられている．したがって，それらは生体親和性に欠けている．今日の停滞気味の人工臓器開発研究にbreakthroughを与えるためには，新規な生体親和性材料の開発が不可欠である．本稿においては，材料の生体親和性とはなにか，生体親和性材料の開発研究は現在どこまで進んでいるか，これからどこまで進展するか，などについて化学的立場から概述した．

ウロキナーゼの失活に及ぼす二，三の因子

岩田博夫，筏　義人
高分子論文集
42, 669～703(昭和60年)

人工材料表面に吸着したタンパク質の高次構造を研究する一つの手段として酵素分子の酵素活性と高次構造との関係に着目して研究を行った．線溶系活性化酵素であるウロキナーゼを各種高分子材料に吸着させ，その熱失活速度および失活量の放射線量依存性を求め，タンパク質と材料との相互作用に関して知見を得た．70℃における熱失活速度は水-材料間の界面張力の大きさに依存しており，セルロースやエチレン-ビニルアルコール共重合体のように界面張力の小さな材料表面では失活速度は低かった．一方，ポリエチレンテレフタラート，ナイロン６，ポリフッ化ビニリデンのように界面張力の大きい材料表面では大きな失活速度を示した．またγ線による失活の放射線量依存性も熱失活の場合と同様に，水-材料間の界面張力に依存しており，界面張力の大きいフィルムほどγ線に対する感受性が高くなっている．以上の結果から大きな界面自由エネルギーはタンパク質を変性しやすくしているといえる．

種々の表面への血小板ならびに血漿タンパク質の付着

筏　義人
Pharma Medica
3, 107～110(昭和60年)

固体表面を，物理的，化学的，および生物学的観点から分類し，固体表面への血液成分の付着について考察した．その結果，血小板粘着もタンパク質吸着も拒絶する表面は，短い水溶性高分子鎖が密度高く固定化されているものであると結論した．この表面構造は，短い糖鎖を表面にもつ細胞膜表面の構造に類似している．

Release of Antibiotic from Composites of Hydroxyapatite and Poly(Lactic Acid)

筏　義人，玄　丞烋，K. Jamshidi，東正一郎
山室隆夫，角谷慶明，木次敏明
J. Control. Release
2, 179～186(昭和60年)

われわれは最近，ハイドロキシアパタイトとポリ乳酸から調製した複合体は，骨欠損の置換あるいは充填材として効果的に用いられることを示した．本研究では，さらに抗菌性を付与するため，この複合体に抗生物質Dideoxy-kanamycin(DKB)を加えた．D, L-乳酸オリゴマーを用いた．薬物の徐放性を*in vitro*と*in vivo*で実験した．*in vivo*テストでは，乳酸オリゴマー(40重量％)，ハイドロキシアパタイト(40重量％)，およびDKB(20重量％)の組成比からなるシリンダー状複合体を調製した．この複合体のラットの頸骨近位顆部にインプラントし，筋骨組織中のDKB濃度と血清濃度，腎，肝の組織中濃度を測定した．組織中濃度は，３週間目頃までは細菌の発育阻止に有効な濃度を維持しており，*in vitro*と同様に，生体内で徐放効果のあることが示された．また，徐放性に乳酸オリゴマーの分子量の影響も認められた．

ポリ乳酸-アパタイト複合体の骨充塡材

玄　丞烋，K. Jamshidi,筏　義人，東正一郎
角谷慶明，山村隆夫
高分子論文集
42, 771～776(昭和60年)

生体内分解吸収性高分子であるポリ乳酸(PLA)と水酸アパタイト(HA)との複合体を作製した．PLAは，D,L-体およびL-体を用い，分子量2,000から7,000までのオリゴマーを用いた．それらのオリゴマーに加熱下でHAを種々の割合に混合することにより複合体を調製した．複合体のSEM形態観察によると，PLAとHAの相溶性は良好であった．複合体の軟化点および流動点はHAの割合が増大するにつれて上昇した．また，衝撃強度および圧縮強度も同じような傾向を示し，それは，PLAの分子量が高いほど顕著であった．複合体の*in vitro*実験により，PLAの加水分解によるpHの低下に伴い，HAからCaイオンが溶出してきた．複合体をラットの骨組織に埋入した実験で，複合体の分解吸収とともに骨組織が形成され，８週間になると複合体が完全に吸収されて骨の開窓部の修復が行われた．以上のことから，PLA-HA複合体は，骨充塡材として臨床応用が可能であることが示唆された．

流動タンパク質水溶液のずり応力変性

玉田　靖，筏　義人
日本化学会誌
2066～2072(昭和60年)

ウシ血清アルブミン，ウシフィブリノーゲン，ウシγ-グリブリンとかヒト血漿フィブロネクチンのようなタンパク質水溶液を内径2.0㎜のポリエチレン管中へペリスタルティックポンプを使用して流動したときに，そのタンパク質水溶液の白濁する現象が観察された．その濁度はずり速度がより大きくなるにしたがい増加した．この溶液の濁りは，ずり応力によるタンパク質分子の変性，凝集の結果と考えられる．流動前後におけるタンパク質の円偏光二色性に差異は認められなかった．これは，変性・凝集しているタンパク質の分子数が溶液全体のタンパク質分子数に比較して非常に少ないからであろう．それはまた流動後のタンパク質水溶液のGPC測定によっても観察された．

高分子表面へのＬ細胞の付着

筏　義人，玉田　靖
日本化学繊維研究所講演集
42，87～96(昭和60年)

種々の高分子表面上へのＬ細胞の付着挙動を検討した．高分子表面の水濡れ性と付着数との間には，高分子表面の水に対する接触角が70度付近に付着数の極大値が存在する関係があった．しかし，フィブロネクチン固定化表面とガラス表面はこの傾向からはずれ，高親水性表面であるにもかかわらず高い付着数を示した．一方，高分子表面のゼータ電位に対して細胞付着数をプロットすると，ゼータ電位の高い表面ほど付着数が多い傾向があった．ガラス表面での高い付着数は，この傾向に一致するが，フィブロネクチン固定化表面ではゼータ電位はほぼゼロであるが高い付着数を示していた．以上の結果より，種々の高分子表面と細胞との相互作用を高分子表面の特性とvan der Waals力，クーロン力や生物学的特異相互作用のような分子間力との関連から考察した．

New Detachable Balloon Technique for Traumatic Carotid-Cavernous Sinus Fistulae

滝　和郎，半田　肇，三宅英則，小林　映
米川泰弘，山村，鈴木昌和，筏　義人
AJNR
961～964(昭和60年)

血管内外科の最近の著しい進歩は，種々の脳血管障害に対しても新しい技法を提供しつつある．その一つの例が，離脱型バルーンカテーテルによる塞栓療法である．本報は，われわれが開発した新規の離脱型バルーンカテーテルによって外傷性頸動脈-海綿静脈洞瘻を治療した例を報告したものである．

高分子材料のプラズマによる表面改質

筏　義人
工業材料
33，83～87(昭和60年)

高分子の表面改質には種々の技術が用いられている．それらの中から，最近，注目をひいている低温プラズマによる高分子表面改質の動向を展望した．そのために，プラズマによる表面改質を次の三つ，すなわち，1. プラズマ処理，2. プラズマ重合，3. プラズマ前処理グラフト重合，に分類して解説した．

Dynamic Adsorption and Desorption of Proteins

玉田　靖，筏　義人
Makromol. Chem. Suppl.
9，85～98(昭和60年)

^{131}Iでラベルした牛血清アルブミン，γ-グロブリン，フィブリノーゲン，血漿フィブロネクチンを使って，タンパク質の高分子表面での動的な吸着・脱着挙動を調べた．ポリエチレンに吸着したフィブロネクチンは脱着しにくく，それとは逆にアルブミンはその吸着量の半分近くが速やかに脱着した．γ-グロブリンとフィブリノーゲンはそれらの中間の傾向を示した．また，吸着量の多い表面ほど脱着しにくく，吸着量の少ない表面ほど脱着しやすい傾向がみられた．アルブミンとフィブロネクチンの混合溶液からの吸着挙動を調べると，吸着初期では，フィブロネクチンよりもアルブミンがより速く，また，より多く吸着するが，その吸着量は極大値を経て徐々に減少した．それとは逆に，フィブロネクチンは吸着時間とともに，その吸着量は増加して，最終的にはフィブロネクチンの吸着量がアルブミンの吸着量を越える結果になった．

Study on Kinetics of Graft Polymerization in the presence of Oxding Agent-Reducing Agent System

岩田博夫，鈴木昌和，筏　義人
High Molecular Compounds Short Comm.,
Vysokomol. Sodim.
27B，313～318(昭和60年)

レドックス系開始によるグラフト重合の動力学について研究した．高分子上にペルオキシド基が存在し，それと低分子還元剤との反応によって高分子ラジカルが生成し，そこにモノマーが付加してグラフト重合が進行する系を選んだ．重合は水系で進行する．実験は，表面にペルオキシド基をもつポリエチレンフィルムをFe(Ⅱ)水溶液中に浸漬し，脱気下にて行った．Fe(Ⅱ)の濃度を大きく変化させ

てグラフト量を測定し，得られた実験値と理論値とを比較したところ，定性的には両者がよく一致する結果を得た．

"Ordered" Structure in Dilute Solutions of Biopolymers as Studied by Small-angle X-ray Scattering

松岡秀樹，伊勢典夫，大久保恒夫，功刀　滋
富山博史，吉川幸宏
J. Chem. Phys.
83，378～387（昭和60年）

牛血清アルブミン，リゾチーム，コンドロイチン硫酸，tRNAの希薄溶液のX線小角散乱測定を行った．散乱曲線には，合成高分子電解質と同様，単一でブロードなピークが観察された．このことは，荷電した溶質が，規則的に分布していることを示している．ピーク位置より求めた高分子間距離($2D_{expt}$)は，高分子濃度の減少，添加塩濃度の増加にともない増加した．$2D_{expt}$は，平均高分子間距離($2D_0$)とほぼ等しかった．このことは，電荷密度が低いために，高分子イオン間の引力が弱いためと考えられる．散乱ピーク強度は，溶液温度の上昇にともない減少した．単一でブロードなピークしか得られないことは，規則構造性の乱れの概念を導入することにより説明できた．

Dynamic Aspect of Ordering of Charged Species in Solutions —— Polymer Latex Particles and Linear Polymer ——

伊勢典夫
Makromol. Chem., Suppl.
12，215～228（昭和60年）

溶液中における荷電ラテックス粒子の規則構造形成を限外顕微鏡により調査した．観測された粒子間距離は，濃度から計算した平均距離より短かかった．また，局所的な規則構造形成が観測され，粒子間には引力が働いていると推測された．不規則構造領域における粒子の動的挙動は，アインシュタインの理論とよい一致を示し，規則構造領域内においても，粒子は，激しい振動運動を示した．線状高分子電解質溶液のX線小角散乱パターンには，単一でブロードなピークが観察され，その位置は，高分子濃度，添加塩濃度，溶液温度および分子量に依存した．ピーク位置より計算されるブラッグ距離は，やはり平均距離より短かかった．さらに，散乱曲線は，比較的大きな乱れを考慮した結晶からの回折パターンによりよく再現された．荷電粒子の活量は，濃度の増加とともに減少し，このことは，高分子イオン間の引力の存在を支持している．

荷電粒子の規則的溶液構造における動的挙動

伊勢典夫，大久保恒夫，松岡秀樹，伊藤研策
富山博史，道正　伸，吉川幸宏
化繊講演集
42，63～67（昭和60年）

高分子イオン一般に関して形成される溶液構造の乱れと動的側面に関して考察した．高分子イオン溶液からの散乱曲線には，溶質の規則性を反映するピークが観察されるが，このピークの形状は，パラクリスタル理論曲線によりよく再現できた．また，時間分割ストップトフローX線小角散乱測定により，電荷減少反応の進行に伴う散乱ピークの消失を，牛血清アルブミン溶液に関して観測することができた．ラテックス溶液の規則構造領域における粒子間距離は，均一分布を仮定した計算値より小さく，曽我見理論はこれをよく説明した．不規則構造領域におけるラテックス粒子の平均移動距離は，溶液の温度，粘度に依存し，Einsteinの理論値に近い値であった．

高分子イオンの静的ならびに動的挙動

伊勢典夫，松岡秀樹
高分子
34，1010～1013（昭和60年）

種々の高分子イオンが水溶液中で形成する規則構造の乱れおよび動的挙動について，光学顕微鏡および散乱法によって得られた最新の知見にもとづいて解説した．顕微鏡観察によれば，ラテックス粒子の形成する規則構造は，かなり整然としているが，種々の格子欠陥を有し，また格子点を中心に粒子がかなり激しく熱振動しており，これらが散乱挙動に影響を与えているものと推察した．また，希薄なラテックス溶液やミセル溶液からの光，X線散乱曲線に観察されるピークは，いわゆる第2種の乱れを考慮した三次元パラクリスタル格子因子によりよく再現された．同様に散乱ピークをよく再現し得る液体論的取扱いについても議論した．

溶液中におけるイオン挙動の不思議 ——マイナスとマイナスが引き合ってできる高分子ラテックスの規則構造——

伊勢典夫，伊藤研策
化学
40，553～554（昭和60年）

直径2000Å以上の高分子ラテックス粒子は限外顕微鏡法で直接見ることができる．直径のよくそろった粒子の水溶液を十分注意して精製し，イオン性不純物を取り除くと，溶液中であるにもかかわらず，粒子は3次元的に規則正しい格子を形成する．規則構造領域での粒子は平衡位置を中心に激しく振動し，不規則領域ではEinsteinの理論とほぼ

一致するBrown運動に類似した動きを示す.

規則構造領域および不規則領域の共存する「2状態構造」の光学顕微鏡写真を示し，また両領域における粒子の動きの違いを視覚的に表現した.

Dynamic Character of Electrically Charged Colloidal Particles in Dilute Solutions

伊勢典夫，大久保恒夫，伊藤研策
道正　伸，曽我見郁夫
J. Colloid. Int. Sci.
44，330～331(昭和60年)

ラテックス溶液の規則構造領域および不規則領域における粒子の軌跡を調査した．規則構造領域で粒子は激しく振動していることが観測された．ラテックス溶液の規則構造が固体結晶モデルから想像されるような堅固なものではなく，種々の動的特性をもつものであることが示された.

"Ordered" Structure in Dilute Suspensions of Highly Charged Polymer Latices as Studied by Microscopy. 2. The Influence of Ionic Strength, Dielectric Constant, Temperature, and Viscosity

伊勢典夫，伊藤研策，大久保恒夫
道正　伸，曽我見郁夫
J. Amer. Chem. Soc.
107，8074～8077(昭和60年)

多数の電荷をもつ高分子ラテックス希薄溶液の規則構造を光学顕微鏡を用いて観察した．規則構造領域の2粒子間距離$2D_{exp}$は共存する塩濃度が増加すると減少し，さらに塩を加えると規則構造が消失した.

水-有機溶媒系で溶媒の誘電率を減少させると$2D_{exp}$は減少した．これは，誘電率の減少によりラテックス粒子間の静電的引力が強くなったことを示唆している.

溶液温度を上昇させると粒子間距離はわずかに減少した．これも温度の上昇にともなう溶媒(水)の誘電率減少の効果であると思われる.

ラテックス濃度が極めて低く塩濃度が高いときの粒子の運動をビデオ装置を用いて解析した．根2乗平均変位は溶媒の粘度を増加すると減少し，その傾向はEinstein-Stokesの法則によって説明された.

Determination of the Number of Effective Charges of Colloidal Particles by Transference Measurements

伊藤研策，伊勢典夫，大久保恒夫
J. Chem. Phys.
82，5732～5736(昭和60年)

輸率測定によってポリスチレンラテックス粒子の有効電荷数を決定した．フリーカウンターイオンの割合(f)はかなり小さく，分析的電荷数が増加するとfの値は減少した．1粒子当り1.7×10^4コのSO_3H基をもつラテックスではfの値が約0.1であった．7.2×10^5コのSO_3H基をもつラテックスに対してfは約0.04である．これらの値は，高分子電解質についてすでに報告されている値(約0.4)とくらべるとかなり小さい.

Visible Evidence for Interparticle Attraction in Polymer Latex Dispersions

伊勢典夫，大久保恒夫，伊藤研策
道正　伸，曽我見郁夫
Langmuir
1，176～177(昭和60年)

多くの電荷をもつラテックス溶液を限外顕微鏡と16m/mカメラを用いて調査した．比較的低い濃度では局所的に規則構造が存在し，不規則領域と共存している．これは，粒子間の相互作用が引力である時にのみ出現可能である．粒子の軌跡を追った結果，規則構造領域内の粒子の振動の幅は，粒子間距離10^4Åに対して約10^3Åであった．一方，不規則領域における粒子の平均変位は1秒間に10^4Åであった.

Fast Reaction Kinetics of Synthetic and Biological Macroions Studied by the Conductance Stopped-Flow Technique

大久保恒夫
Makromol. Chem. Suppl.
14，161～177(昭和60年)

高分子電解質の関与する種々の迅速反応をコンダクタンス・ストップトフロー法を用いて解析した結果についてレビューした．調査された反応系の主なものをあげると以下のとおりである．(1)金属イオンと高分子イオンの会合反応，(2)中性高分子(ポリエチレングリコールなど)と高分子イオンの会合反応，(3)高分子カチオン-高分子アニオン間反応，(4)金属イオンのクリプタンドによる包接反応，(5)アンチゲン-ハプテン間の特異的会合反応，(6)カチオン性およびアニオン性高分子ラテックス間の会合反応および(7)高分子イオンのコンホメーション変化などである．とくに反応(2)，(3)および(7)はコンダクタンス・ストップトフロー法の適用

によりはじめて速度論的解析が可能になった.

高分子化リポソーム：重合により安定化された細胞膜モデル

北野博巳
膜
10, 279～288(昭和60年)

重合により安定化された細胞膜モデルに関する最近の研究を紹介した. リポソームの物理的安定性は重合により大きく増大すると共に, 膜を通しての内外水相間での溶質の透過速度は減少する. このような膜を触媒とするエステルの加水分解反応では, 膜の相転移挙動が重合により消失あるいは変化するために重合前とは触媒作用の様相が異なることが多い. ATPaseやロドプシンなどの膜タンパクの担体としては, 高分子化リポソームは天然の脂質からなるリポソームと同様の機能を有することが示されている. 単分子膜や累積膜(Langmuir-Blodgett膜)を高分子化したものについても併せて紹介した.

Pressure Effects on Catalysis by Alkaline Phosphatase Reconstituted in Lipid Bilayers

北野博巳, 勝川真琴
Biochemistry International
11, 921～927(昭和60年)

牛小腸由来のアルカリホスファターゼ(EC3.1.3.1)をn-オクチルグルコピラノシドを用いる希釈法により脂質二重膜中に再構成した. 圧力を変えて動力学的測定を行うことにより, 遊離・再構成系の両者につき活性化体積($\Delta V^{\ddagger}$)と基質結合時の体積変化(ΔV)を算出した. 両者に対する$\Delta V^{\ddagger}$, ΔVは逆の傾向を示し[遊離系の$\Delta V^{\ddagger}$：$-23\mathrm{ml \cdot mol^{-1}}$, ΔV：$35\mathrm{ml \cdot mol^{-1}}$, 再構成系(ゲル状態)の$\Delta V^{\ddagger}$：$27\mathrm{ml \cdot mol^{-1}}$, ΔV：$-36\mathrm{ml \cdot mol^{-1}}$], 再構成に伴って酵素分子が周囲の脂質分子により強く脱媒和されることや, 酵素分子のコンホメーションが大きく変化していることが示唆された.

ホルミル基を有する樹脂とタンパク質の相互作用

平井洋平, 中村勝則, 北野博巳
日本化学会誌
1042～1049(昭和60年)

スチレン-ジビニルベンゼン共重合体である多孔性樹脂中に, Friedel-Crafts反応を用いて簡単にホルミル基を導入した. これを用いてウシ血清アルブミンやウシ血清γ-グロブリンを含む水溶液からのタンパク質の結合除去性能の検討を行った. 導入したホルミル基の量や実験時のpHなどを変えて結合挙動をみた結果, 疎水性相互作用によりタンパク質が樹脂に吸着された後に, タンパク質中のアミノ基とホルミル基間のSchiff塩基形成によってタンパク質が樹脂に強固に結合されることが判明した. 低分子物質の吸着実験の結果もこれを支持していた. いったん結合したタンパク質は酸, アルカリ, 尿素によっては溶出せず非常に強固に結合していた. ここで調製した樹脂に酵素としてアルカリホスファターゼを結合させたところ, その操作安定性は良好で固定化酵素用担体としての有用性も示された. 調製した樹脂を充填したカラムからのタンパク質溶液の流出曲線について理論的解析も試みた.

Binding of Serum Proteins to Polymer Gels. II. Binding Mechanism to Polyoxyphenol-Formaldehyde Gels

中村勝則, 平井洋平, 北野博巳
J. Appl. Biochem.
7, 145～154(昭和60年)

不定形高分子樹脂[ホルムアルデヒドとヒドロキノンを付加縮合して得た樹脂(FA-HQ)]へのタンパク質の結合の機構を検討した. FA-HQへの血清アルブミンやγ-グロブリンの結合は迅速でかつ酸, アルカリ, 尿素, 界面活性剤などにより溶離されぬほど強力であった. 牛血清アルブミン分子中の官能基を修飾させたものの結合実験からアミノ基がFA-HQへの結合に不可欠であることがわかった. このFA-HQを充填したカラムやチューブを用いることにより, 血清中のタンパク質が迅速かつ完全に除去できることから, 固定化酵素を用いる臨床検査の検体前処理用樹脂として極めて有用であると思われる.

Kinetic study of carboxypeptidase-P-catalyzed reaction. Pressure and temperature dependence of kinetic parameters

福田光完, 嶋 浩志, 功刀 滋
J. Biochem.
98, 517～525(昭和60年)

3-(2-フリル)アクリロイル-アシル-アシル化ペプチド基質を用いて, カルボキシペプチターゼPによる触媒反応の詳細な速度論的解析を分光光学的に行った. 合成ペプチド基質に対しては, k_{cat}/K_mの極大は, pH3.5付近に観測された. k_{cat}/K_mの値は, pHの上昇により減少し, みかけのpK_aは4.43であった. しかしながら, k_{cat}の極大が中性領域(pH≒6)で観測され, pK_aは4.49であった. この酵素のk_{cat}/K_mとk_{cat}のこのようなpHに対するみかけの挙動の差は, 酸性領域においてK_mの値が減少することによるものである. これら速度論的パラメータの圧力および温度依存性も測定した. N-ベンゾイルグリシル-L-フェニルラクテートは, ペプチド基質の場合と同様の傾向を示した. こ

のことは，ペプチドおよびエステル加水分解反応間には明確な触媒機構の差がないことを示している．

Mechanism of carboxypeptidase-Y-catalyzed reaction deduced from a pressure-dependence study

福田光完，功刀　滋
Eur. J. Biochem.
149，657～662(昭和60年)

カルボキシペプチターゼYを触媒としたエステル基質の加水分解反応のk_{cat}に対する活性化体積は，わずかながら負の値を示す(－1～－4ml/mol)．一方，ペプチドおよびデプシペプチドに対しては，大きな正の値となる(＋10～＋27ml/mol)．これらの値と，これら二つの基質に対する対照的なpH依存性は，酵素の三つのイオン化状態と第2の安定な中間体(アシル酵素)を含む機構により説明される．エステルの場合は，脱アシル化過程が律速段階であるが，ペプチドの場合は，アシル化と脱アシル化の両方の過程により制御される．圧力の増加は，律速段階の部分的なシフトを誘起した．ペプチドとデプシペプチドのK_m^{-1}に対する反応体積は，大きな正の値(＋16～＋29ml/mol)を示し，このことは，この酵素による基質認識における静電的相互作用を反映している．

Pressure Dependence of L-leucine-*p*-nitroanilide hydrolysis by leucine aminopeptidase

福田光完，嶋　浩志，功刀　滋
Bull. Chem. Soc., Jpn.
58，1349～1350(昭和60年)

ブタ腎臓ロイシンアミノペプチターゼを触媒としたL-ロイシン-*p*-ニトロアニリドの加水分解反応に対する圧力の効果を検討した．k_{cat}過程に対する活性化体積は，ネイティブな酵素に対しては－8㎤/mol，Mg^{2+}により改質したものに対しては－9㎤/molであった．K_m過程に対する体積変化は，どちらの酵素に対しても約0㎤/molであった．

酵素反応における水和の役割
――プロテアーゼ反応の圧力依存性を中心に――

功刀　滋，福田光完
生物物理
25，192～202(昭和60年)

酵素による高度に特異的で効率的な触媒反応は，酵素タンパク質の3次元立体構造によって実現されている．この構造には多くの相互作用が働いている．タンパク質(ポリペプチド)内部の主鎖，側鎖による相互作用のほかに，タンパク質表面と内部に存在する水との相互作用はとりわけ重要であると考えられる．この水和は，触媒機能と結びついた動的な性質を有している．本総説では，酵素タンパク質における水和の重要性を認識する上で，酵素反応の圧力依存性の研究を主にプロテアーゼに対して筆者らの研究室で行ってきたものを要約した．また，乾燥酵素の段階的な水和過程と酵素活性との関連および有機溶媒中での酵素反応についても簡単に紹介した．

Fundamental Study on Thin Layer Chromatography. Ⅰ. Solvent Strength of Mixture for Polymeric Samples

呑海信雄，稲垣　博
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.
63，313～319(昭和60年)

吸着クロマトグラフィーの基礎としてSnyder(1968)により提唱されてきた混合溶媒系からなる展開剤の“溶媒強度”の適合性について理論的検討がなされている．すなわち，Snyderは検体分子と溶媒分子がある吸着サイトを1対1で交換すると仮定して混合溶媒の“溶媒強度”を取扱っていることについて，筆者らは，分子サイズの異なる高分子と低分子からなる吸着系においてもSnyderの取扱いが適用可能であることを理論的に証明している．

Some Remarks on Imogolite Mesophase

梶原莞爾，呑海信雄，藤吉好則，柊　弓弦
浦川　宏，稲垣　博
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.
63，320～331(昭和60年)

前報[*Makromol. Chem.*, 186, 2623(1985)]で分子量および分子長などが明らかとなった$SiO_2Al_2O_3 \cdot 2H_2O$系棒状高分子，Imogoliteの詳細な分子形態を電子顕微鏡的観察と溶液のX線小角散乱測定を併用して調べた結果，この分子は円筒状であり，その外径および内径がそれぞれ25.2および15.5Åであることが明らかとなった．

一方，Imogoliteの酢酸酸性水溶液には，濃度の上昇とともに2種の臨界点(AとB)をもつ中間相の現われること，B点以上の異方相では，この分子がアキラルであるにもかかわらず，コレステリック相を形成することが明らかとなった．また，A点およびB点の出現はFlory理論とは全く一致せず，Onsager理論の予測に近いことが示された．

Dilute solution properties of imogolite

呑海信雄，稲垣　博，梶原莞爾
浦川　宏，M. Schmidt
Makromol. Chem.
186，2623～2638(昭和60年)

日本の火山性粘土中に含まれる$SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$系無機高分子，Imogolite，の酢酸酸性希薄水溶液中での分子特性が調べられている．この目的のため，固有粘度，沈降係数，静的および動的光散乱ならびにX線小角散乱が測定された結果，いずれの方法からもImogoliteがほぼ完全な剛体棒状分子であることが確認された．なお，これらの測定値は沈降図形から推定された分子長分布の効果を考慮に入れて補正された．

人工血管の開発

宮本武明，野一色泰晴
BIO INDUSTRY
2，884～892(昭和60年)

口径6㎜以上の動脈に用いる人工血管としては，種々のタイプのものが市販され，現在臨床に広く用いられている．しかし，3㎜ϕ以下の細い動脈や血流の小さい静脈に用いることが可能な人工血管に関しては，完全なものはまだできていない．細径の人工血管には少なくともその内壁表面に抗血栓性を賦与することが必要となるからである．本稿では，小口径の人工血管あるいはその材料開発に関するわが国の研究動向を主として材料化学の立場から整理し，それぞれの問題点を概説した．

Artificial Crimping of Wool Fibres by Draft/Relaxation Process —— Crimp Stabilization by Chemical Modification ——

梅原　亮，柴田　豊，伊藤　啓
宮本武明，稲垣　博
Proc. 7th Int. Wool Textile Res. Conf.
4，402～410(昭和60年)

捲縮の乏しい羊毛に高度な捲縮を人工的に賦与する試みは古くから数多く行われてきたが，いずれも捲縮の頻度や安定性が低く，かつ繊維強度の極度の低下を伴うため実用化までには至らなかった．数年来，筆者らはシスチン結合の還元-酸化と延伸-緩和とを組み合わせた人工捲縮法について検討してきたが，最近，安定な捲縮を高度に賦与することが可能な加工条件を確立し，実用化に成功した．この捲縮法は，(イ)羊毛繊維の膨潤と還元，(ロ)延伸-緩和による捲縮の発生，および(ハ)熱処理によるセッティングと酸化再架橋工程からなる．本研究は上記研究結果の報告である．加工処理に伴う組織構造，一次構造，高次構造の変化についても，アミノ酸分析，走査型電顕，X線回折およびDSC法を用いて検討し，本人工捲縮法による繊維強度の低下が極めて軽度(5～10%)であるのは，組織構造の損傷や高次構造の変化がほとんど起こっていないことによることをも明らかにした．

An Aspect for the Mechanism of Bilateral Staining of Merino Wool Fibers by Basic Dyes

宮本武明，坂部　寛，伊藤　啓，稲垣　博
Proc. 7th Wool Textile Res. Conf.
1，125～134(昭和60年)

捲縮を備えた羊毛は微細構造の異なる2種類のコルテックス(オルソとパラコルテックス)がバイメタルのように接合した，いわゆるバイラテラル構造を形成しており，オルソは塩基性染料により，パラは酸性染料により染色されやすい．このような示差染色は両コルテックス間のアミノ酸組成の差異に基づくものと考えられてきたが，最近，我々は両コルテックスの分割に成功し，アミノ酸組成は両者でほとんど変わらないことを明らかにした．本研究では，塩基性染料による示差染色の機構について再検討するために，フィブリル化処理，非ケラチンタンパク質除去処理などを施した羊毛繊維を用いて，その染色挙動を検討した結果，塩基性染料による示差染色は両コルテックス内における非ケラチンタンパク質の分布状態，特に，細胞間を接合する役目とともに水路の役目を果たしている細胞膜複合体の分布が非常に異なっていることに基因していることが解明した．

Isolation and Characterization of Orthocortical and Paracortical Cells from Merino Wool Fibers

伊藤　啓，坂部　寛，宮本武明，稲垣　博
Proc. 7th Int. Wool Textile Res. Conf.
1，115～124(昭和60年)

メリノ羊毛の繊維本体は性質の異なる2種類のコルテックス(オルソとパラコルテックス)で構成されているが，これを構成する成分タンパク質組成，すなわち，繊維のミクロフィブリルを構成するタンパク質成分と非晶質マトリックスを構成するタンパク質成分含量の相違に関する研究はほとんど行われていない．これは両コルテックス細胞を天然に近い状態で分割，分取することが困難であったことによる．本研究では，まず，羊毛膨潤媒体に繊維片を浸漬し，その凍結-融解という非常に温和な方法での分割法を検討した結果，膨潤媒体，凍結温度，繰り返し回数を調整すれば分割可能であることを見い出した．そこで，分離された両コルテックスをS-カルボキシメチル化し，溶出液として8 *M*尿素水溶液を用いてゲル沪過実験を行い，成分タンパク質含量を評価した結果，オルソ側にミクロフィブリル

成分，パラ側にマトリックス成分タンパク質が多量に存在していることが確認され，また，電子線回折および電顕観察により評価されるミクロフィブリルとマトリックスの存在比率とよく一致することがわかった．

^{13}C-NMR Spectral Studies on the Distribution of Substituents in Water-Soluble Cellulose Acetate

宮本武明，佐藤ゆき子，柴田　徹
棚橋光彦，稲垣　博
J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.
23, 1373～1381(昭和60年)

合成方法の異なる3種類の酢酸セルロース(CA)をいずれも均一反応系で調製し，その置換度(DS)および置換基分布と水溶性との関係を^{13}C-NMR法を用いて検討した．高DSのCA試料を均一反応で脱アセチル化(A-series)すると，平均DSが0.5～1.1の範囲で水溶性となるが，ジメチルアセトアミド/LiClを均一反応溶媒とし，無水酢酸でセルロースを直接アセチル化(B-series)しても水溶性CAは得られなかった．また，高DSのCAをヒドラジンと反応(C-series)させても水溶性CAは得られなかった．これはグルコース残基内での置換基分布が異なるためで，A-series試料ではC-2, C-3, C-6位での置換度がほぼ等しいのに反し，他の2種類のCAでは，C-2とC-3位に比べてC-6位での置換度が高いことに基因することがわかった．すなわち，C-6位水酸基を選択的に置換してもセルロースは水溶性とはなり得ないことを意味する．また，B-series試料の置換基分布の解析により，アセチル化に対する水酸基の反応性はC-6＞C-2＞C-3位の順であること，およびA-seriesで得られる水溶性CAは市販水溶性メチルセルロースとは異なり，その水溶液は，熱可逆的なゲル-ゾル転移を示さないことがわかった．

Heat Capacities of Polyethylene and linear aliphatic Polyoxides

J. グレボウィッツ，鈴木秀松，B. ワンダリック
Polymer
26, 561～568(昭和60年)

結晶性ポリエチレン(PE)およびポリオキシメチレン(POM)を始め，七つのポリオキサイドに対する定圧および定容熱容量が，完全におよび部分的に近似された規準周波数スペクトルから計算された．2*N*-骨格モードに対するTarasov関数を用い，PEとPOMについて既知のデータとの比較より残余規準モードを近似する計算スキームを，すべての線状脂肪族のポリオキサイドに対して作製した．ここに*N*は繰返し単位中のCH_2基の数である．計算は0Kから融点までの全領域にわたって行われた．θ温度と$C_v \rightarrow C_p$変換のためのA_0定数に対して，酸素濃度依存性の曲線が与えられた．計算結果は実験データバンクの熱容量と±5％もしくはそれ以上良好に一致する．

Glass Transition of Poly(oxymethylene)

鈴木秀松，J. グレボウィッツ，B. ワンダリック
Brit. Polym. J.
17, 1～3(昭和60年)

結晶性ポリオキシメチレンサンプル，DerlinおよびCelconの熱容量データを解析し，このポリマーのガラス転移挙動を論議する．非晶性ポリオキシメチレンには，二つの型が存在し，それらを移動性および剛直性非晶部と呼ぶ．前者のガラス転移はかなり広い温度域にわたって起こる．すなわち，180Kに始まり，265Kで終わる．後者は，微結晶により拘束されているため，融点まで凍結したままである．

Heat Capacity of Semicrystalline, Linear Poly(oxymethylene)and Poly(oxyethylene)

鈴木秀松，J. グレボウィッツ，B. ワンダリック
Macromol. Chem.
186, 1109～1119(昭和60年)

半結晶性ポリオキシメチレン(POM)およびポリオキシエチレン(POE)の熱容量を205Kから溶融状態まで示差走査熱量計によって決定した．高分子についてよく知られた，過冷却液体と結晶についての極限熱容量と比較することにより，ガラス転移と融解転移の間で熱容量の結晶化度に関する加成性に，負と正の偏りが見出された．負の偏りは剛直性非晶部と関連し，正の偏りは以前に格子欠陥形成，すなわち初期融解に関連づけられた．POMの剛直性非晶部は融点まで一定である．これに比して，ポリプロピレンの場合は温度と共に減少した．従来から提案されているPOMの中間相転移は大した効果はないことが示されている。POMの熱容量はガラス転移と融点のごく狭い温度域で正の熱容量の偏りを示す．

Heat Capacities of Liquid Linear Aliphatic Polyoxides

鈴木秀松，B. ワンダリック
J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.
23, 1671～1679(昭和60年)

液体状のポリオキシメチレン(430～540K)とポリオキシエチレン(330～430K)の定圧熱容量が走査熱量計によって測定された．これらの新しいデータはポリエチレンおよび他の線状脂肪族ポリオキサイドの熱容量と共に解析され，広い範囲にわたって適用できる熱容量の加成性スキームを得るにいたった．絶対エントロピー，エンタルピーおよびギブス自由エネルギーの数値が評価された．この新しい

データを我々のATHAS Data BankのRecommended Data 1984として提出する．

On the Excluded Volume Perturbation

鈴木秀松
Macromolecules
18, 2082～2083(昭和60年)

最近公表されたMuthukumarとNickelの3～6次の摂動計算に関する論文において，重要であるがふれられていない，三つの点に言及する．1：摂動展開して得られる級数は発散する．2：Gordon-Ross-Murphy-鈴木により近似された摂動係数は厳密計算によるものとほとんど一致する．3：数多く提出されている閉じた形の排除体積効果の式のうち，山川・田中および鈴木の式が最も摂動論をよく満足する．

孤立鎖の排除体積

鈴木秀松
海外高分子研究
31, 205～206(昭和60年)

18年ぶりにより高次の摂動係数の数値が公表されたので，これを機会に，これまでの標題の研究の流れと現況を整理し解説する．

Free-Radical Copolymerization. 3. Determination of Rate Constants of Propagation and Termination for the Styrene/Methyl Methacrylate System. A Critical Test of Terminal-Model Kinetics

福田　猛，馬　永大，稲垣　博
Macromolecules
18, 17～26(昭和60年)

ラジカル共重合生長反応の末端モデルの有効性を調べるため，40℃においてスチレンとメタクリル酸メチルの塊状共重合実験を行い，過不足のない一組の実験データを取得した．共重合体組成，開始速度，重合速度，体積収縮因子，ラジカル寿命の決定が主な実験内容である．これにより，生長および停止反応の速度定数をそれぞれモノマー組成の関数として評価した．その結果は次の通りである．共重合体組成は末端モデル(Mayo-Lewis式)に実験誤差内で一致するが，絶対生長速度定数はモデルの予測と全く異なる．停止過程に関し，大きな，組成依存性のWallingの交媒停止因子ϕを与える従来の結果は，その解析過程に末端モデルが用いられているため無効である．停止速度定数の実測値は，$\phi=1$とする化学律速モデルでも，Northの拡散モデルでも，うまく表わされる．

Free-Radical Copolymerization. 4. Rate Constants of Propagation and Termination for the *p*-Chlorostyrene/Methyl Acrylate System

馬　永大，福田　猛，稲垣　博
Macromolecules
18, 26～31(昭和60年)

40℃における*p*-クロロスチレンとアクリル酸メチルの塊状共重合に関し，定常および非定常重合実験を行い，生長および停止速度定数を個々に評価することにより，両素反応過程の機構を調べた．観測した生長速度定数は以前に調べた共重合体組成と同様に，末端モデルがこの系の生長過程を記述しえないことを示す．数値に関する限り，本系は前末端モデルで記述することができる．定常共重合速度のデータをWalling式で解析すると，交媒停止因子ϕの“見かけ”の値として70から500にも及ぶ大きな値が得られるが，実測した停止速度定数は，$\phi=1$とする化学律速モデルでもNorthの拡散モデルでも良く記述できる．これらの結果は，スチレン/メタクリル酸メチル系に関する前報の結論を確認するものである．

Re-examination of Free-Radical copolymerization Kinetics

福田　猛，馬　永大，稲垣　博
Makromol. Chem., Suppl.
12, 125～132(昭和60年)

ラジカル共重合速度を生長および停止過程という2種の素反応に関して統一的に理解するという問題は未だに解決されていない．この古典的な問題に対する支配的な見方によると，生長過程は，ほとんどの場合，末端モデルと呼ばれている最も簡単な機構で正確に記述されるが，停止過程は複雑な要素を含み未解決である，とされている．しかし，スチレン/メタクリル酸メチル系および*p*-クロルスチレン/アクリル酸メチル系に関する最近の研究で，定常および非定常共重合の両実験を行うことにより両過程が個々に観測された結果，事実は全く逆であることが判明した．つまり，再検討を要するのは生長過程であり，停止過程は，Northの拡散モデルのような簡単なモデルで十分正確に記述されるということである．

共重合速度の解釈

福田　猛
海外高分子研究
31，120～121(昭和60年)

共重合のkineticsは決して解決済みのテーマではない．共重合組成に関する膨大な実験データが，いわゆるターミナルモデルに基づき体系化される一方で，時間変数を陽に含む共重合速度論はこの40年以上にわたりすっきりしないままである．共重合速度を科学的に確かな基盤に立って解釈することが未だにできていないのである．しかし，最近の研究は，少なくとも問題の所在が従来から信じられてきた停止反応にあるのではなく，生長反応にあることを明らかにした．つまり，ターミナルモデルの破綻が明らかにされた訳で，この経緯が若干詳しく述べられている．

Poly(α-amino acids) Carrying Amphiphilic Side Chains. Synthesis, Conformation, Hydro-phobic Binding, and Induced Circular Dichroism

宍戸昌彦，秋山慶侍，今西幸男
Macromolecules
17，1773～1778(昭和59年)

疎水性基と四級アミノ基をもつポリ(L-およびD-グルタミン)誘導体を合成した．それらの水溶液中のコンホメーションは，CDによると，荷電コイル型である．この両親媒性ポリマーの存在下では，4-(1-ピレニル)酪酸のエクシマー形成が増大することから，水溶液中での疎水性クラスターの生成が証明された．この両親媒性ポリマーの疎水性取り込み効率は低分子量界面活性剤よりずっと大きく，四級化ラウリルポリエチレイミンと同程度であった．この両親媒性ポリマーにシアニン系染料を吸着させるとICDが観測された．しかし，シアニン系染料よりかさの低い発色基やケイ光基をもつ物質を両親媒性ポリマーに混合しても，CDやCPFは観測されなかった．したがって，この両親媒性ポリペプチドは局部的には非掌性であるが，空間的に広がった領域にわたって掌性な疎水性環境を供給すると結論される．

One-Dimensional Aromatic Crystals in Solution. 4. Ground- and Excited-State Interactions of Poly(L-1-pyrenylalanine) Studied by Chiroptical Spectroscopy Including Circularly Polarized Fluorescence and Fluorescence-Detected Circular Dichroism

江草　俊，宍戸昌彦，今西幸男
Macromolecules
18，882～889(昭和60年)

新規な芳香族ポリペプチドであるポリ(L-1-ピレニルアラニン)を，可溶化成分であるポリ(γ-ベンジルDL-グルタメート)に結合したブロックコポリマーを合成した．吸収スペクトルとCDコットン帯における強い淡色効果が，らせん状配置に保たれたピレニル基の間の基底状態相互作用の存在を示した．蛍光スペクトルにおけるエクシマー/モノマー強度比は，LポリマーがDLランダムコポリマーよりずっと小さい．LポリマーのCPFスペクトルは，モノマー発光は不斉でないが，エクシマー発光は正および負の不斉性を示し，2種のエクシマーの存在を示した．前者(500nm)は低温ほど強く，後者(460nm)は高温ほど強い．Lポリマーの520nmより長波長領域でのFDCDは，420～480nmでのものより高度であった．したがって短波長領域におけるピレニルエクシマーはランダムコイルか部分的にほどけたらせん部分に生じ，長波長領域におけるエクシマーは，摂動を受けたらせん領域で生じると考えられる．前者は無極性で一定の配置をもっており，後者は極性で溶液中でできやすい．

One-Dimensional Aromatic Crystals in Solution. 5. Empirical Energy and Theoretical Circular Dichroism Calculations on Helical Poly(L-1-pyrenylalanine)

宍戸昌彦，今西幸男
Macromolecules
18，890～894(昭和60年)

らせん状ポリ(L-1-ピレニルアラニン)の安定コンホメーションを決定するため経験的エネルギー計算を行った．右巻きおよび左巻きのα-らせんと3_{10}らせんの4種のらせん状コンホメーションをとるポリペプチドについて，側鎖のエネルギー等高図を作成した．局所的最低エネルギーコンホメーションについて，主鎖(ϕ，ψ)と側鎖(χ_1，χ_2)の回転角を同時に変えながら全体エネルギーの最小化を行った．そして8個の最低エネルギーコンホメーションが見出された．それぞれのらせん状ポリマーについてCDの量子力学的計算を行った．計算は励起子モデルに従い，アミドとピレニル基の電子のみを考慮した．CDの計算値と実測値の比較から，ポリ(L-1-ピレニルアラニン)の最も確からしいらせん構造は，左巻きα-らせん型であることがわかった．

One-Dimensional Aromatic Crystals in Solution VI. Synthesis and Spectroscopic Characterization of poly(β-9-anthrylmethyl L-asparate)

宍戸昌彦，岡本　朗，江草　俊，今西幸男
Polym. J.
17，1253～1261(昭和60年)

芳香族ポリペプチド，ポリ(9-アントリルメチルL-アスパルテート)を，可溶化単位としてのポリ(γ-ベンジルDL-グルタメート)とのブロック共重合体の形で初めて合成した．CDスペクトルにおいて，^1B_b吸収帯で強い励起子分裂が観測され，アントリル基がらせん状に配列していることが示された．基底状態においてアントリル基の一部はダイマーあるいはより高度の会合体を形成することが示された．蛍光スペクトルはモノマー発光とわずかのエクシマー発光から成る．CPFスペクトルにより，モノマーの励起状態は隣接アントリル基の方へ部分的に非局在化されていることが示された．エクシマー発光は強い円偏光を示し，エクシマーの構造が不斉であることを示した．エクシマー発光でモニターしたFDCDスペクトルは，吸収CDよりも強いCDシグナルを与え，ポリペプチドのらせん部分でエクシマーが形成されることが示された．

One-Dimensional Aromatic Crystals in Solution Ⅶ. Conformational Analysis of Poly(β-9-anthrylmethyl L-aspartate) in Solution

宍戸昌彦，岡本　朗，今西幸男
Polym. J.
17，1263～1272(昭和60年)

新規な芳香族ポリペプチド，ポリ(β-9-アントリルメチルL-アスパルテート)の主鎖および側鎖のらせん状コンホメーションを実験的および理論的に検討した．β-9-アントリルメチルL-アスパルテートとγ-ベンジルL-グルタメートの種々のモル比のランダム共重合体のCDスペクトルは，前者のモル分率が0.6～0.8のところで右巻きらせんから左巻きらせんに急激に変換することを示した．したがって，ポリ(β-9-アントリルメチルL-アスパルテート)のらせんの向きは左巻きであることが結論された．主鎖コンホメーションを左巻きα-らせんに固定して，側鎖の5個の内部回転角を0°から360°まで30°間隔で変えて経験的エネルギー計算を行ったところ，7種の側鎖低エネルギーコンホメーションが見出された．それぞれのコンホメーションについてSimplexエネルギー最小化操作を行い，最適化した．7種の最小エネルギーコンホメーションについて，励起子理論に基づいて理論CD曲線を計算した．7種のうち2種が無理のないCDパターンを与え，2種のうちの低エネルギーコンホーマーが最安定らせん状コンホーマーであるとされた．

Intramolecular End-to-End Energy Transfer on Polypeptide Chains. Effects of Chain Length, Temperature, and Chain Stiffness

宍戸昌彦，江草　俊，柳生一史，今西幸男
Polym. J.
17，587～595(昭和60年)

ポリサルコシンの一端にエネルギー供与性の2-ナフチル基を，他端にエネルギー受容性のジメチルアミノナフタリンスルホニル(ダンシル)基を結合し，エネルギー移動を調べることにより，重合度nのポリサルコシンの静的コンホメーションを研究した．nと温度を変えてダンシル基の励起スペクトルを測定し，エネルギー移動効率Xを決定した．nを4から9まで順に増やすと，Xに偶奇交互性が現われ，nが奇数の場合にXが高くなった．さらにnが増加するとXは減少するが，$n=150$でも$X=0.11$と，ゼロにはならなかった．Xは低温ほど増大し，−60℃では1に近づいた．一方，鎖が剛直なポリ(β-ベンジルL-アスパルテート)鎖の両端に導入した供与基と受容基の間でのエネルギー移動では温度依存性は観測されなかった．ポリサルコシンについて観測された低温でのXの著しい増加は，低温でのコンホメーション変化による折り畳みあるいは密なコンホメーションの出現に帰されるであろう．

CD Spectra of 2,4-Dinitrophenyl Derivatives of α-Amino Acid Having Polynuclear Aromatic Group in the Side Chain. Absolute Configuration of 3-(9-Anthryl)alanine

川井正雄，松浦武敏，仏願保男
江草　俊，宍戸昌彦，今西幸男
Bull. Chem. Soc. Jpn.
58，3047～3048(昭和60年)

多核芳香族基をもつL-あるいはD-α-アミノ酸の2,4-ジニトロフェニル(Dnp)誘導体のCDスペクトルは，400nm付近にそれぞれ正あるいは負のコットン効果を示し，著者らが以前に提案したDnp-芳香族ルールと一致した結果を与えた．このルールを適用することによって，左旋性の3-(9-アントリル)アラニンのD-配置が示された．このことはさらに，2,4-ジニトロフェニル誘導体とそのp-メトキシアニリドの不斉光学的比較によって確認された．

A Chiral Pyrene Excimer in γ-Cyclodextrin Cavity

加納航治，松本仁志，橋本静信
宍戸昌彦，今西幸男
J. Am. Chem. Soc.
107，6117～6118(昭和60年)

γ-シクロデキストリン(γ-CDx)の空孔に包接されたピレン分子はエクシマーを形成し，非常に強いCPFシグナルを与えた．Kuhnの不斉因子はエクシマー領域で0.0071～0.012であり，モノマー領域ではCPFシグナルはほとんど観測されなかった．これらの結果は，γ-CDxの空孔の中で掌性のピレンエクシマーが形成されることを示す。立体的な束縛の強い環境では，不斉によじれた配置をとったエクシマーの形成が行われるようである．

Synthesis of polymers and copolymers of c-(N^{ε}-AcrLys-Sar) and their interaction with small molecules in solution

森　彰久，今西幸男
Polymer
25，1837～1844(昭和59年)

モノ-*N*-メチル化環状ジペプチドを含むアクリルアミド誘導体，c-(N^{ε}-AcrLys-Sar)，を合成し，ラジカル重合によりホモポリマーおよびスチレン，4-ビニルピリジンあるいは*N*-ドデシルアクリルアミドとのコポリマーを合成した．ポリ[c-(N^{ε}-AcrLys-Sar)]は水や通常の有機溶媒に可溶で，$CHCl_3$/THF混合溶媒中でBa^{2+}と特に強く相互作用した．環状ジペプチドだけでは金属イオンとの相互作用はないので，この事実はポリマー側鎖の環状ジペプチドの分子内協同効果の存在を示すものである．スチレンとのコポリマーはサイズの大きい金属イオンと強く相互作用し，Ba^{2+}とCa^{2+}を区別しなかった．この事実はコモノマー単位がコポリマーの溶解性を調節すると共に，側鎖の分子内協同作用にも影響することを示すものである．4-ビニルピリジンとのコポリマーはBa^{2+}と非常に強く相互作用し，錯体形成には環状ジペプチドとピリジル基の2種の側鎖が協同して関与した．*N*-ドデシルアクリルアミドとのコポリマーは疎水性相互作用により，メチルオレンジを効率よく結合した．

Selective permeation across a blend film of cellulose acetate and polymer or copolymer of c-(N^{ε}-AcrLys-Sar)

森　彰久，今西幸男
Polymer
26，774～780(昭和60年)

c-(N^{ε}-AcrLys-Sar)のホモポリマー(PCP)，スチレンとのコポリマー[P(CP-ST)]，4-ビニルピリジンとのコポリマー[P(CP-VP)]と酢酸セルロースのブレンド膜を調製し，透過性を研究した．アルカリ金属塩化物の透過では，溶解度定数*S*は膜中のPCP含有率と共にふえたが，拡散係数D_sはPCP含有率20wt%まで増えて，それ以上は変化しなかった．あらゆる組成のブレンド膜に対して，Rb^+のD_sが最大であった．P(CP-ST)のブレンド膜についても同様の結果が得られた．P(CP-VP)のブレンド膜については，*S*はP(CP-VP)の含有率に比例して増加したが，D_sはP(CP-VP)含有率20wt%で最小値を示した．また，*S*についてもD_sについてもイオン選択性は認められなかった．アルカリ土類金属塩の種々のブレンド膜を通しての透過のD_sは，アルカリ金属塩にくらべると低かった．20wt%のPCPを含むブレンド膜はL-フェニルアラニンをD-体の約3倍速く透過させ，光学分割が可能であった．ブレンド膜中のPCP含有率を増やすと，尿素透過性は増えたが，酸素透過性は減少した．

Interaction with metal salts of homopolymer or copolymers of a vinyl compound carrying linear tripeptide as a substituent

森　彰久，今西幸男
Int. J. Biol. Macromol.
7，39～44(昭和60年)

線状トリペプチドを置換基として有するビニル化合物，Boc-Sar-N^{ε}-AcrLys-OEt(LP)，を合成し，ラジカル重合によりホモポリマー(PLP)，スチレンとのコポリマー[P(LP-St)]，4-ビニルピリジンとのコポリマー[P(LP-VP)]を合成し，無極性有機溶媒中での金属塩との相互作用を研究した．線状トリペプチドよりもPLPが金属塩との強い錯体形成能力を示し，PLPにおける側鎖LPの分子内協同作用の関与が示された．P-(LP-St)の金属塩との相互作用はPLPに比べてはるかに弱く，スチレン単位がLP単位の分子内協同作用を妨害することが示された．P(LP-VP)の金属塩との相互作用はPLPに比べて非常に強く，VP単位が分子内協同作用に関与することが示された．酢酸セルロース膜のイオン透過性はPLPをブレンドすることによって上昇し，K^+に対して特に大きかった．一方，P(LP-St)をブレンドするとイオン透過性は低

下し，イオン選択性も消滅した．親水性でイオンとの錯体形成力の高いP(LP-VP)をブレンドしても同様の結果であった．これはP(LP-VP)によってイオンがトラップされることによるものであろう．

Block copolymerization of vinyl compounds by the terminal-group activation of poly(α-amino acids) and the characterization of block copolymers

今西幸男，田中昌和，C. H. Bamford
Int. J. Biol. Macromol.
7，89～99(昭和60年)

ポリサルコシン，ポリ(γ-ベンジルL-グルタメート)，ポリ(ε-ベンジルオキシカルボニル-L-リシン)の末端アミノ基をハロアセチル化した．これらの末端ハロアセチルポリ(α-アミノ酸)とスチレンあるいはメタクリル酸メチルの混合物を$Mn_2(CO)_{10}$の存在下で光照射したり，$Mo(CO)_6$と共に加熱することによって，ポリ(α-アミノ酸)をAブロック，ビニルポリマーをBブロックとするA-B-A型でブロックコポリマーを合成した．ブロックポリマーの分析により，この種のブロックコポリマーの合成には，トリクロロアセチルポリ(α-アミノ酸)/$Mo(CO)_6$系によるビニル化合物の熱重合が最も適していることが示された．このA-B-A型ブロックコポリマーは相当するホモポリマーよりも高い抗血栓性を示した．特に，ポリ(γ-ベンジルL-グルタメート)とポリスチレンのA-B-A型ブロックコポリマーの膜は相分離構造を示し，吸着によるフィブリノーゲンのコンホメーション変化を誘起せず，高い抗血栓性を導くことが示された．

Block copolymerization of α-amino acid *N*-carboxyanhydride initiated by vinyl copolymers having a terminal amino group and the characterization of the block copolymers

田中昌和，森　彰久，今西幸男，C. H. Bamford
Int. J. Biol. Macromol.
7，173～181(昭和60年)

2-メルカプトエチルアンモニウムクロリドの存在下のラジカル重合で，末端にアミノ基を有するポリメタクリル酸メチルとポリスチレンを合成した．ポリマー鎖1本当りのアミノ基含有率は，前者が0.5～1.3個，後者が0.5～2.5個であった．末端アミノ基を有するビニルポリマーを開始剤に用いて，α-アミノ酸NCAのブロック重合を行い，ポリスチレン(PST)あるいはポリメタクリル酸メチル(PMMA)とポリ(γ-ベンジルL-グルタメート)｛P[Glu(OBzl)]｝あるいはポリ(ε-ベンジルオキシカルボニルL-リシン)｛P[Lys(Z)]｝とのA-B型ブロックコポリマーを4種合成した．これらブロックコポリマーのポリペプチドセグメントの側鎖の保護基を脱離することにより，PSt-ポリ(L-グルタミン酸)，PSt-ポリ(L-リシン)，PMMA-ポリ(L-グルタミン酸)，PMMA-ポリ(L-リシン)などのブロックコポリマーを，副反応を最低限に抑えながら合成することができた．また，PMMA-ポリ(L-リシン)ブロックコポリマーのポリ(L-リシン)セグメントの側鎖のアミノ基を連続的にスルホン化し，さらにステアロイルすることに成功した．

Synthesis of polyetherurethanes containing L-serine dipeptide and their use as materials for biomedical films

宗佐和彦，森　彰久，宍戸昌彦，今西幸男
Biomaterials
6，312～324(昭和60年)

ポリテトラメチレングリコール(PTMG)あるいはポリエチレングリコール(PEG)と，4,4′-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)あるいはヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)の重付加反応で得たプレポリマーを，L-セリンの線状ジペプチド(Z-Ser-Ser-OMe)あるいは環状ジペプチド[c-$(Ser)_2$]との反応で鎖延長することによって，ジペプチドセグメントを含む新規なポリエーテルウレタンを合成し，それらの膜の表面形態と生医学的性質との関係を研究した．PU(PTMG, Z-Ser-Ser-OMe, MDI)膜の表面は平滑であるが，PTMGの分子量の増大と共に膜内部に繊維状構造が発達し，抗血栓性は低下した．PU(PTMG, c-$(Ser)_2$, MDI]膜では，PTMGの分子量が高いと表面と内部に球晶構造が発達し，PTMGの分子量が低いと長さ3～4 μmの単結晶が発生し，抗血栓性は低下した．PEGを含むポリウレタン膜は尿毒物質を透過したが，含水率が高く溶質の分子量が低いほど透過性は増大した．ジペプチド成分を含むポリエーテルウレタン膜の酸素透過性は，これらを含まない通常のポリエーテルウレタン膜より大きかった．

Effect of thermal treatment on the structure and the biomedical properties of polyetherurethane film containing dipeptides of L-serine

森　彰久，今西幸男，伊藤　孝，坂奥喜一郎
Biomaterials
6，325～337(昭和60年)

ポリテトラメチレングリコール(PTMG)およびポリエチレングリコール(PEG)と，4,4′-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)の反応で得たプレポリマーを，L-セ

リン線状あるいは環状ジペプチドとの反応で鎖延長して，ジペプチドセグメントを含む新規なポリエーテルウレタンを合成した．これらのポリエーテルウレタンにおいては，条件に応じて球晶，繊維状構造，そして針状結晶が形成された．環状ジペプチドを含むポリエーテルウレタンは，室温で成膜したときに熱安定なコンホメーションをとったが，線状ジペプチドを含むポリエーテルウレタンは，熱処理してはじめて熱安定なコンホメーションをとった．線状ジペプチドを含むポリエーテルウレタンの抗血栓性は熱処理によって上昇した．酸素透過性は熱処理によっても変化したが，ジペプチド成分が線状か環状かによっても変化した．親水性ポリエーテルウレタンの尿素透過は，成膜条件とポリエーテル成分の分子量によって影響された．ポリエーテルウレタン膜の形態と生医学的性質との関係について検討した．

Hydrolysis of Active Esters of Aliphatic Carboxylic Acids with Cyclic Dipeptide Catalysts Consisting of L-Histidine and Different Aliphatic α-Amino Acids

増田善彦，谷原正夫，今西幸男，東村敏延

Bull. Chem. Soc. Jpn.
58，497～504（昭和60年）

L-ヒスチジンと種々の脂肪族側鎖をもつα-アミノ酸(Xyz)から成る環状ジペプチドc-(L-His-D/L-Xyz)を触媒とする，一連のカルボン酸の*p*-ニトロフェニルエステルの加水分解が25℃，pH7.8で研究された．c-(L-His-D-Leu)とc-(L-His-D-Val)が*p*-ニトロフェニルラウレートの加水分解に対して特に有効な触媒であることがわかった．これらの*trans*(L-D)型環状ジペプチドは，それらのジアステレオマーよりもはるかに活性な，そしてイミダゾールよりも活性な触媒であった．環状ジペプチドの溶液コンホメーションをNMR分光法で調べたところ，触媒と基質との間で疎水性相互作用が働き，両者の間の立体的適合が分子内求核触媒作用における官能基の協同作用を実現する場合に，非常に効率的な触媒作用が実現することがわかった．触媒と基質とが官能基の間に有効な立体化学的適合を実現するためには，官能基が一定のかさ高さと柔軟性をもつ必要のあることも示された．

Interaction of Hydrophobic Cyclic Dipeptides and Acylbenzenes as Studied by Fluorescent Quenching

大坪敏朗，木村俊作，今西幸男

Bull. Chem. Soc. Jpn.
58，2870～2874（昭和60年）

チロシン含有環状ジペプチドと種々の鎖長のアシル鎖を有する1-アシル-4-ブロモベンゼンとの水溶液中での会合に対する疎水性相互作用の影響を，前者の蛍光の後者による消光作用から研究した．エタノール溶液中で蛍光強度の変化(I_0/I)は消光剤濃度の一次に比例し，Stern-Volmerの関係に従った．このことは動的消光の起こることを示す．この場合には蛍光物質と消光剤の構造は消光係数に影響しなかった．一方，緩衝水溶液中では，I_0/IはPerrinの関係に従った消光剤濃度依存性を示し，静的消光の起こることがわかった．Perrinの消光係数は蛍光物質と消光剤の構造に依存して変化した．ある場合には，消光剤は疎水性相互作用により蛍光物質に結合し，消光に好都合な配置をとった．水溶液中では，蛍光物質と消光剤は比較的大きい会合体を形成するが，蛍光の消光作用にとっては非特異的な配置をとる．この場合，Perrinの消光係数は消光剤の種類に無関係で，形成された会合体のサイズに関係した．

Polyetherurethanes with Specific Properties

今西幸男

Macromol. Chem. Suppl.
12，83～104（昭和60年）

数種類の新規なポリエーテルウレタン（尿素）が合成され，それらの形態と，抗血栓性，酸素透過性，尿毒物質の透過性などの生医学的性質との関係が研究された．

Antithrombogenicity and oxygen permeability of block and graft copolymers of polydimethylsiloxane and poly(α-amino acid)

熊木高志，宍戸昌彦，今西幸男

J. Biomed. Mater. Res.
19，785～811（昭和60年）

ポリ(α-アミノ酸)をAブロック，ポリジメチルシロキサンをBブロックとするA-B-A型ブロック共重合体と，ポリジメチルシロキサンを幹ポリマー，ポリ(α-アミノ酸)を枝ポリマーとするグラフト共重合体を合成した．α-アミノ酸としてL-あるいはDL-グルタミン酸γ-ベンジルエステル，ε-ベンジルオキシカルボニルL-リシン，サルコシンを使用した．共重合体組成と成膜条件に応じて膜表面に種々のミクロ相分離構造が出現した．*in vitro*抗血栓性は，ブロックあるいはグラフト共重合体がホモポリマーよりも優れていた．最高の抗血栓性は共重合体中のα-アミノ酸

の種類や重合度とは無関係に得られ，最高抗血栓性を与えるポリペプチドのモル%はブロック共重合体で65～75%，グラフト共重合体で40～50%であった．ブロックおよびグラフト共重合体膜の酸素透過性は2種類のホモポリマーの中間の値をとり，共重合体組成によって変化した．これらの実験から，この種の共重合体膜の抗血栓性と酸素透過性にとって，膜表面のミクロ相分離構造が最も重要であることが明らかになった．

情報変換機能を有する合成糖ペプチド・脂質複合膜の設計

今西幸男
IONICS
121号，31～48(昭和60年)

ピレニル基を結合したジあるいはトリペプチドが，n個のメチレン基を介して*N*-アセチルグルコサミンに結合した糖ペプチドS_n(n=0, 5, 10)を合成し，脂質膜に分散させた．これらの糖ペプチド，特にS_5，を取り込んだリポソームは，糖部位に特異的なレクチンの添加によって凝集やパッチングを起こした．また，特異的レクチンとの相互作用によってリポソームの膜表面および深部での流動性が変化した．

直径が均一なポリアミドマイクロカプセルを合成し，表面を脂質二重層膜で覆い，その中へ糖ペプチドS_0やS_5を分散させることに成功した．この条件での糖ペプチドの挙動は，単なるリポソームに分配した糖ペプチドの挙動と同様であった．

Rheology of Liquid Crystalline Solutions of α-Helix Polypeptides

浅田忠裕，田中　巧，小野木重治
J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.
41，229～239(昭和60年)

Vinogradovらの一般化の方法を高分子液晶の粘度に適用してみた．棒状高分子の等方相溶液の場合のみならず液晶相溶液の場合も，種々の温度での粘度挙動は，Vinogradovらの方法でまとめることができるようだ．しかし，液晶状態にある種々の濃度での粘度挙動をまとめるのは困難であった．ニュートン領域における粘度η_Rに対するある流動条件下での粘度ηの比を$\gamma\eta_R$の関数として表わすVinogradovらの方法は種々の温度での粘度挙動についてのみ適用できるようである．液晶相溶液の場合の粘度のマスターカーブは三つの領域に分けることができる．つまり，低せん断速度でのシャーシニング，中せん断速度でのニュートン領域，そして，高せん断速度でのシャーシニングである．高濃度領域を除くとDoiの理論は，粘度の濃度依存性をよく説明する．液晶相溶液について実験的に得られた粘度の分子量依存性はDoiの予想を支持しているようである．

高分子液晶の構造と諸性質

浅田忠裕，小野木重治
日本化学繊維研究所講演集
42，29～40(昭和60年)

高分子液晶はその生因により，ライオトロピック高分子液晶とサーモトロピック高分子液晶に大別される．棒状および剛直性高分子は溶媒の存在によってライオトロピック高分子液晶となり，特に棒状高分子の場合には1個の高分子が低分子サーモトロピック液晶における一つの分子に対応するかたちで液晶状態をとっており，最も理想に近い高分子液晶となる．その他の場合には，液晶構成要素は高分子鎖の部分長であり，その長さは化学構造によって異なる．高分子液晶は通常その履歴によってきまる組織構造をとり，それが高分子液晶の性質を大きくかえる．典型的な高分子液晶について，種々の組織構造をとっている高分子液晶が，力学的外力，電場，磁場によってどのように応答するか，組織構造の変化，分子の配向状態の変化と関連させて研究した結果を述べた．

高分子液晶

浅田忠裕
フィジクス
6，589～597(昭和60年)

高分子液晶と典型的な低分子サーモトロピック液晶との差異は分子の巨大性に基づくと考えられるが，単に分子長が大きいという以外に様々な特異性をもつ．棒状および剛直性高分子は溶媒を含むことによってライオトロピック高分子液晶となる．棒状高分子からなる高分子液晶が，その構造，テキスチャー，性質といった点で最も低分子サーモトロピック液晶に近いといえる．その場合でも，単に軸比が大きい点を考慮すればよいのではなく，高分子の多分散性が問題となる．その他の場合には，高分子鎖の部分長が液晶の構成要素となり，分子の運動性はより複雑なものとなる．これらの高分子液晶のテキスチャーの特徴を低分子のそれと比較検討し，次に，力学的外力に対する応答，電界に対する応答，磁場に対する応答について述べ，高分子液晶の機能性材料としての応用の可能性，および高強度・高弾性率材料製造への応用における問題点を考察した．

Rheological Properties of Disperse Systems of Photosensitive Particles Ⅱ. The Influence of Particle Aggregation on Slow Relaxation Process

松本孝芳，八尾　滋，小野木重治
J. of Rheology
29，177～190(昭和60年)

感光性粒子分散系のレオロジー的性質を，分散粒子の凝集度との関連において研究した．感光性粒子は，スチレン・ジビニルベンゼン共重合体球形粒子に，桂皮酸エステル基を導入して合成された．凝集度(1個の凝集体を形成している一次粒子の総数)は，分散系への光照射によって調節でき，六方最密充塡凝集モデルを仮定して光散乱によって評価した．これらの粒子のフタル酸ジエチル分散系について，円錐-円板型レオメータを用いて，レオロジー的性質を測定した．

剛性率の周波数分散の終端領域は，光照射時間の増加，すなわち凝集度の増加とともに，低周波数側へ移動する．また，凝集が長時間緩和の原因であり，系の最長緩和時間は，凝集体の回転拡散と密接に関連していることが強く示唆された．

化学修飾木材-合成高分子混合系のレオロジー的性質

白石信夫，芝本昌代，三林　進，松本孝芳
八尾　滋，小野木重治
日本レオロジー学会誌
13，114～124(昭和60年)

木材をエステル化やエーテル化することによって，熱可塑性および溶剤可溶性の材料にすることができる．この際，大きな置換基を導入すれば，得られる化学修飾木材は，単独で熱流動性を示す．一方，導入置換基が小さい場合，あるいは反応法に問題がある場合などは，化学修飾木材はそれ自身では，十分な熱流動性を示さないのが普通である．しかし，この種の化学修飾木材でも，可塑剤や合成高分子とブレンドするなどの外部可塑化を併用すれば，十分熱流動性を示す．

本報では，これらの化学修飾木材への熱流動性の付与に関連して，そのレオロジー的特徴，特に時間-温度換算則の適用性について検討した．

固体粒子分散系のレオロジー的性質

松本孝芳
日本レオロジー学会誌
13，167～177(昭和60年)

分散系のレオロジーについての，筆者の研究の総説である．これらの研究は，分散系のレオロジーと，高分子液体のそれと比較しながら行われ，試料としては，種々の分散系が用いられた．

分散系のレオロジーのいくつかの特徴が議論されている．一つは，分散媒の最長緩和時間よりさらに長時間側における緩和機構，すなわち長時間緩和についてで，他は非線形粘弾性についてである．これらはいずれも，分散粒子の凝集および凝集体の拡散挙動に関連している．この点についての定量的考察によれば，長時間緩和の特性緩和時間は，凝集粒子個々の回転拡散に関係づけられる．また，非線形領域においても，この関係は成立する．

Experimental Methods of Ultrasonic Velocity and Attenuation Measurements under Oscillatory Deformation for Polymeric Solids

田中　皓，新田晃平，小野木重治
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
28，299～300(昭和60年)

超音波の音速および減衰係数を動的変形下で測定するための装置を組み立てた．この装置は高次構造の破壊に基づく塑性変形やボイドの成長の機構に対する情報を得ることを目的としている．本論文では装置の概要と測定方法を記述するとともに，動的超音波音速および動的超音波減衰係数の測定が充分に満足できる精度で行うことのできることを例示している．

Measurements of Ultrasonic Velocity and Attenuation under Oscillatory Deformation for Blends of High Density Polyethylene and Linear Low Density Polyethylene

田中　皓，新田晃平，小野木重治
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
28，301～302(昭和60年)

動的変形下における超音波の音速および減衰係数を高密度ポリエチレン(HDPE)と線状低密度ポリエチレン(LLDPE)およびそのブレンド物に対して測定した結果について報告している．測定は応力-ひずみ関係が非線形粘弾性を示す領域で行われた．正弦的動的ひずみに対する応答波である音速と減衰係数とはフーリエ級数で展開できるが，解析には主としてその基本波の振幅 $|V_1^*|$ と $|\alpha_1^*|$ および基本波の動的ひずみとの位相差 δ_{V1} と δ_{A1} が用いられた．これらの値の温度およびひずみ依存性は，

HDPEリッチのブレンドフィルムとLLDPEリッチのブレンドフィルムにおいて著しく異なった．この差異は，両者において生じる非線形粘弾性が異なった構造変化によって引き起こされていることを説明した．

Studies on Nonequilibrium Aggregate Structure in SBS Triblock Copolymer Films by Dynamic Ultrasonic Velocity and Attenuation Measurements

田中　皓，宇高　靖，新田晃平
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
28，303～304(昭和60年)

先の研究でスチレン・ブタジエン・スチレンのトリブロック共重合体フィルムに非平衡凝集構造が形成されることを推論した．本論文では非平衡凝集構造が動的変形下でどのような構造変化をもたらすのかという点を明らかにする目的で動的超音波音速ならびに動的超音波減衰係数の測定が行われた．ここで二つの試料が選ばれた．両方ともTHF/MEKの混合溶媒からキャストされたフィルムであるが一つはphysical ageingによって非平衡凝集構造の発達したフィルムであり，他は熱処理によって非平衡凝集構造の消滅したフィルムである．両フィルムにおける測定結果の差異は非平衡凝集構造の有無によってうまく説明できた．ポリスチレンラメラに発達した無数の非平衡凝集構造は動的ひずみエネルギーを吸収し致命的な破壊に至らしめることなくポリスチレンラメラの配向を可能にする．

Lattice Imaging of Radiation-Sensitive Polymer Crystals

辻　正樹，Saroj K. Roy, R. St. John Manley
J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.,
23，1127～1137(昭和60年)

種々の高分子結晶について，Total end point dose，すなわち結晶格子が完全に崩壊するに要する電子線照射量を，室温・120kVで測定した．用いた試料は，ポリエチレンオキシド，ポリエチレン，イソタクチック・ポリスチレン(*i*-PS)，ポリパラキシリレン(PPX)，ラミー・セルロース，バクテリア・セルロースおよびロブスター・キチンである．得られた結果に基づいて，高分子結晶での格子像撮影の可能性を議論した．前報[*Polymer*, 25，1573(1983)]で報告したように，電子線損傷低減装置を用いることによって普及型の透過型電子顕微鏡でも*i*-PS単結晶の格子像が得られている．本報では，*i*-PS結晶で格子像を得るための手続きを詳述すると共に，得た格子像についても考察した．

Thickening process of polyethylene single crystals at an early stage of annealing II. Computer simulation of lamellar thickening

市田俊彦，辻　正樹，村上昌三
河口昭義，片山健一
Colloid & Polymer Sci.
263，293～300(昭和60年)

ポリエチレン単結晶の厚化過程をモンテカルロ法を用いてコンピューターシミュレーションを行った．実験結果によれば，長周期の時間依存性は熱処理温度により大きく変化する．低温では，長周期はゆっくりと増加するが，高温では，長周期は熱処理初期に急激に増大し，その後はプラトーを経て徐々に増加する．熱処理温度により，大きく変化する長周期の時間依存性が，次の二つの素過程を組み合わせた機構をもとに，コンピューターシミュレーションによって説明された．その素過程の一つは，分子鎖が鎖軸に沿って拡散するsliding diffusion，他は，局所的な融解-再結晶化過程(すなわち，局所的な融解とそれにつづいて起こる結晶化)である．

ポリエチレン単結晶の熱処理厚化過程

市田俊彦，村上昌三，辻　正樹
片山健一，河口昭義
化繊講演集
42，11～27(昭和60年)

ポリエチレン単結晶の熱処理による厚化の過程を実験，理論面で明らかにした筆者らの報告(*Colloid & Polymer Sci.*, 262，597(1984); *ibid.*, 263，293(1985)]をもとに，この現象の総説を行った．その中で，なお未解決として残る二，三の問題について述べた．(1)高温での熱処理初期に生じる長周期のオーバーシュートは，実質的な板状晶の厚化ではなく，板状晶の不均一な積層状態に基づいていること，(2)単結晶が厚化するためには，厚さの方向にそれ相当の空間が必要なこと，(3)結晶形態により厚化の挙動が異なることなどについて言及した．

Iodine Atoms Structured in (SN)*x*

磯田正二，河口昭義，植村明夫，片山健一
J. J. Appl. Phys.
24，L341～L343(昭和60年)

ヨウ素をドープした$(SN)_x$内では，ヨウ素原子は$(SN)_x$の分子鎖に沿って鎖状に配向していることが，電子線回折図からわかる．高分解能電子顕微鏡写真とその光学変換図からヨウ素化することによって格子は著しく乱れるが，$(\bar{1}02)$面はヨウ素原子の格子内への侵入に対して比較的安定であることがわかる．ヨウ素原子は$(\bar{1}02)$面上に定着し，そこで鎖状に構造化し，しかも，二つのヨウ素鎖が対を成

すものと考えられる．

Epitaxial Crystallization of Polyethylene and Paraffin on Oriented Polypropylene

G. Broza, U. Rieck, 河口昭義，J. Petermann
J. Polyemr Sci., Polymer Phys. Ed.
23，2623～2627(昭和60年)

高分子がいろいろの基板の上にエピタクシャル成長することが多くの実例をもとに報告されている．しかし，大部分の実験では，イオン結晶が基板として用いられている．これらの系における関心は，イオン結晶を高分子の核形成剤として用いることにある．他方，高分子のブレンドや多層膜においては，エピタクシャルに配向した界面は強い結合を示すために，接着剤として代用され得る．配向したポリプロピレン，ポリブテン-1，アイソタクチックポリスチレン上へのポリエチレン，パラフィンのエピタクシー成長について，ここでは報告する．

特集——どこまでわかるか：不溶・不融材料の構造

堀井文敬
高分子
34，550～553(昭和60年)

熱硬化性樹脂，導電性高分子の多くは溶媒に溶解しない．また，一般にはT_g，融点が高く，液体状態でNMRによる構造解析が不可能である．本稿では，固体高分解能^{13}C NMRの原理およびこの方法により得られる情報を概説し，不溶・不融材料の構造解析例について述べた．

Dipolar-Decoupled Carbon-13 NMR Study of Highly Oriented Polyethylene Films

堀井文敬，北丸竜三，前田史郎
雑賀亜幌，寺尾武彦
Polymer Bull.
13，179～184(昭和60年)

高度に一軸配向させたポリエチレンフィルムの延伸軸を静磁場方向に平行にし，マジックアングルスピニング(MAS)を行わない状態で，本試料の固体高分解能^{13}C NMRスペクトルおよび^{13}Cスピン緩和時間を測定した．11.6ppmおよび32.2ppmにシャープな共鳴線が認められた．

高磁場側の共鳴線Aはその化学シフトが*trans-trans*コンホメーションをもつCH_2炭素の化学シフトテンソルの主値σ_{33}と一致することから斜方晶系結晶成分，32.2ppm付近の共鳴線Bは溶液状態の化学シフトと一致することからランダムな非晶成分に帰属された．^{13}Cスピン-格子緩和時間T_1を測定した結果，共鳴線Aには運動性が異なる少なくとも2成分が存在するが，共鳴線Bは運動性の高い1成分のみであることが明らかになった．

セルロースの固体構造解析 ——CP/MAS ^{13}C NMRによるアプローチ——

堀井文敬，平井諒子，北丸竜三
化繊講演集
42，41～52(昭和60年)

セルロース主鎖のコンホメーションはβ-1,4-グリコシド結合中のC1-0および0-C4結合のまわりの二面体角ϕおよびψにより決定される．また側鎖CH_2OH基の配向はC5-C6結合のまわりの二面体角χに依存する．本研究は，固体高分解能^{13}C NMR法で得られる^{13}C化学シフトから二面体角を決定し，複雑なセルロース分子鎖形態を明らかにしようとする新しい試みである．まずセルロース関連の単糖，二糖類について化学シフトと二面体角の関係を明らかにするとともに，パッキングおよび水素結合の影響について検討した．次に各種セルロースの乾燥状態の^{13}C NMRスペクトルが結晶および非晶成分からなり，両者のスピン-格子緩和時間T_1が著しく異なることを利用してそれぞれの成分のスペクトルを測定できることを示した．これらの結果に基づき，各成分の化学シフトからセルロースの分子鎖形態，結晶構造について考察した．最後に，種々の含水状態の試料についても^{13}C NMRスペクトルの同様な解析を行った．

Cross-Polarization/Magic-Angle Spinning ^{13}C NMR Studies of Cotton and Cupra Rayon with Different Water

堀井文敬，平井諒子，北丸竜三，桜田一郎
Cellulose Chem. & Tech.
19，513～523(昭和60年)

我々が新しく開発したO-リング付ロータを用い種々の含水率の木綿と銅アンモニアレーヨン繊維のCP/MAS^{13}C NMR測定を行った．すでに報告した乾燥試料の場合と同様の方法にて結晶成分と非晶成分の寄与に分離した．含水率の増加につれて両試料とも結晶成分の共鳴線は狭くなり，結晶成分の微細な分裂がより明瞭となったが，化学シフトは変化しなかった．一方，木綿の非晶成分のC1，C4炭素の線幅は含水率の増加とともに著しく減少したが，レーヨン繊維の場合には木綿のように著しくは減少しなかった．このことから水は木綿の分子運動性を増加させるのではなく，むしろ乱れた状態から比較的秩序のある構造へと緩和させる効果があると思われる．繊維の形成機構から考え，レーヨン繊維の非晶成分の分子鎖はランダムな状態にあると思われるが，含水による分子鎖コンホメーショ

ンや分子運動性の変化は著しくはなかった.

Solid-State High-Resolution Carbon-13 NMR Studies of Celluloses

平井諒子, 堀井文敬, 北丸竜三
Bull. Inst. Chem., Kyoto Univ.
63, 340～359(昭和60年)

本総説は, まず固体高分解能^{13}C NMRの原理について概説し, 次に我々のセルロースの研究結果を要約したものである. 木綿・ラミー・バクテリアセルロース, バロニアセルロースなどの天然セルロースおよび再生セルロースの乾燥状態におけるCP/MAS ^{13}C NMRを測定した. 結晶および非晶成分のスピン-格子緩和時間T_1が異なることを利用し, 両成分のスペクトルをそれぞれ測定し, 化学シフトを求めた. これらの化学シフトは分子鎖コンホメーションに大きく依存することを明らかにした. またX線回折ではセルロースⅠの結晶構造をもつといわれる天然セルロース中でもバロニア・バクテリアセルロースのグループと木綿・ラミーのグループで結晶構造が異なることが明らかとなった. また新しく開発したO-リング付ロータを用いて含水状態における種々のセルロースのCP/MAS ^{13}C NMRスペクトルも測定し同様に解析した. これらの結果をもとに天然および再生セルロースの結晶および非晶成分の特徴的な分子鎖コンホメーションについて考察した.

An Advanced Visible-light-induced Water Reduction with Dye-sensitized Semiconductor Powder Catalyst

清水剛夫, 彌田智一, 小出芳弘
J. Amer. Chem. Soc.
107, 35～41(昭和60年)

犠牲的電子供与体(トリエタノールアミン)を用いた可視光誘起水分解による水素生成系として, 白金担持半導体粉末光触媒のキサンテン系色素増感をおこなった. 光還元されたキサンテン系色素から白金担持半導体粉末への還元的電子移動機構を示唆した. 還元された色素の前駆体は励起三重項状態のため, 水素生成速度は色素の三重項量子収率によって決定される. 以上の知見に基づき, 外部重原子効果による耐久性のある色素増感系の効率を向上させた.

Photoelectrochemical Properties of Bis (2,2′-bipyridine) (4,4′- dicarboxy- 2,2′- bipyridine) ruthenium(Ⅱ) Chloride

清水剛夫, 彌田智一, 伊崎寛正
J. Phys. Chem.
89, 642～646(昭和60年)

分光学的滴定により, $Ru(bpy)_2(dcbpy)^{2+}$の2段階のpK_aを決定した. 発光強度滴定より, 励起状態のpK_a*を確認した. 励起状態における速いプロトン移動を示した.

導電性高分子修飾電極の機能化

清水剛夫, 彌田智一, 福井謙一
化繊講演集
42, 79～86(昭和60年)

ポリピロールなどの導電性高分子を第一に(電気)化学的アノード・ドーピング特性を有する素材として, 第二に高い電子電導性を有する素材として考え, 各種の負電荷を有する機能性分子を導電性高分子マトリックスに捕捉させた. これら“電気化学的に修飾された”導電性高分子被覆電極の光電気化学的機能ならびに膜素材としての改質について検討した.

A Rapid Synthesis of a DNA Fragment using an Unprotected Nucleoside and a Phosphine Derivatives

清水剛夫, 毎熊誠一郎, 山名一成
矢本修平, 本多健一
Nucl. Acids Res., Symp. Ser.
16, 149～152(昭和60年)

モルホリノホスホジクロリダイトをリン酸化剤に, 非保護ヌクレオシドからDNAフラグメントを迅速合成し, d(T-T)およびそのアミノホスホネート誘導体を合成した. 得られたヌクレオシドホスファイト二量体のP-N結合は, アルコールによってトリエステルホスフェートに, また, 非水下酸化によってアミノホスホネートに変換された. P-N結合はNH_2OHで簡便に脱保護した.

Thermodynamic Interaction Parameter χ Determined by Small-Angle X-ray Scattering

衣笠晋一, 林　久夫, 浜田文将, 中島章夫
Macromolecules
18, 582～583(昭和60年)

X線小角散乱の絶対強度測定により, 高分子-溶媒系の相互作用パラメーターχが測定された. 測定はポリスチレン-トルエン溶液で, 0～0.4g/cm³の濃度範囲で25℃で行われた. 得られた結果は滲透圧, 光散乱, 沈降平衡法によっ

て得られた値とよく一致した.

Small-Angle X-Ray Scattering Studies on Chlorinated Polyethylene-Poly (methyl methacrylate) Blends

中村知彦，林　久夫，浜田文将，中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
28，187〜190(昭和60年)

塩素化ポリエチレン(CPE)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のブレンドの溶媒キャストフィルムのX線小角散乱を行った．5％以下のCPE組成では，CPE分子はPMMAマトリックスに分子状で分散しているが，CPEの濃度が高い場合は，散乱強度はCPEの組成に強く依存し，CPEの見掛けの回転半径や分子量は孤立鎖の場合より大きな値を示す．これはガラス転移点が1個であり，相図もあるのにCPE分子は凝集していることを示している．横断長や電子密度差のゆらぎの二乗平均の解析から，二相系に対して期待される均一性より，より均一な混合物であり，凝集はゆるやかであることが分かった．

高分子準希薄溶液のX線小角散乱によるスケーリング則の検討

浜田文将，衣笠晋一，林　久夫，中島章夫
日本化学繊維研究所講演集
42，69〜77(昭和60年)

DaoudとJannikによって示された高分子溶液に対するスケーリング理論をX線小角散乱により検討した．まず，ポリスチレン－トルエン系(良溶媒系)で相関距離ξおよびξの大きさをもつ領域内に含まれるモノマー数g_mの濃度および分子量依存性を検討したが，スケーリング理論とよく一致した．次にポリスチレン-シクロヘキサン系(貧溶媒系)でξとg_mの濃度依存性を検討したが，ξおよびg_mはθ温度(34.8℃)および68.4℃でスケーリング理論とよく一致した．ξおよびg_mの温度依存性についても，スケーリング理論とよく一致する．ξとg_mの関係については，貧溶媒に対して提出された平均場の理論が成り立つ．これについて若干議論した．

高分子混合系の熱力学

浜田文将
高分子
34，662〜666(昭和60年)

高分子混合系で相溶性の認められている系は(1)高分子間に特殊な相互作用の働いている系，(2)低分子量高分子(オリゴマー)の混合系，(3)化学構造が互いに似ている高分子の混合系の三つの場合が考えられる．これらの各々の系を，筆者によって改良された新しいFloryの理論によって熱力学的に検討し，さらに今までに見出されている種々の相溶性の高分子混合系について，理論と実験との比較を行った．

Configurational Studies on Amylose. II. Moments and Distribution Functions

山口三郎，林　久夫，浜田文将，中島章夫
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.
23，1657〜1669(昭和60年)

アミロース鎖の形態を特徴づけるベクトルとテンソルの統計力学的平均を計算した．末端間ベクトル$\mathbf{r}$の平均として定義される持続ベクトル$\mathbf{a}$は鎖長とともに極限値$\mathbf{a}_\infty$にゆるやかに収束する．変位ベクトル$\boldsymbol{\rho}=\mathbf{r}-\mathbf{a}$によるテンソルの平均はジェネレータ・マトリクス法により7位まで計算された．3次元エルミート多項式展開により40残基について計算された密度分布関数$W_a(\boldsymbol{\rho})$は，2次モーメント・テンソル$\langle\boldsymbol{\rho}^{\times 2}\rangle$の主軸の一つの回りにほぼ円筒対称であった．密度分布関数$W_a(\boldsymbol{\rho})$は残基数80の場合でもわずかに非対称であった．

A Small-Angle X-Ray Scattering Study on Polyacrylamide Gels

桜井伸一，林　久夫，浜田文将，中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
28，49〜52(昭和60年)

良溶媒中で膨潤したポリアクリルアミド・ゲルのX線小角散乱を測定し，ゲル中のモノマー分布の相関長ξを膨潤比の関数として求めた．膨潤比は溶媒であるアセトン-水混合液の組成を変えることにより変化させた．測定されたξはゲル中の網目高分子の平衡濃度cの－0.38乗に比例することがわかった．これはブロッブ仮説に基づいて要請されたc^*定理による指数則$\xi\propto c^{-1/3}$と良い一致を示す．

Temperature and Concentration Dependence of the Correlation Length ξ in Semidilute-Poor Solutions

衣笠晋一，林　久夫，浜田文将，中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
28，45〜48(昭和60年)

ポリスチレンのシクロヘキサン溶液中におけるモノマー分布の相関長ξをX線小角散乱により，温度および高分子濃度の関数として求めた．θ温度におけるξの濃度依存性は高濃度領域($c\geq c^*_\theta$)でc^{-1}に比例し，スケーリング則の予想と一致した．θ温度よりも高温におけるξの値は$c^{-0.75}$に比例し，準希薄溶液についてのスケーリング則と一致した．また，準希薄濃度領域におけるξの還元温度τ依存性は，高温領域において$\xi^2\propto\tau^{-1/2}$となった．これは準希薄溶液に対するスケーリング則の予測と一致する．

Small-Angle X-ray Scattering from Semidilute Polymer Solutions. 1. Polystyrene in Toluene

浜田文将，衣笠晋一，林　久夫，中島章夫
Macromolecules
18，2290～2294（昭和60年）

希薄から準希薄にわたる濃度領域において，トルエン溶液中のポリスチレンのX線小角散乱を測定し，モノマー分布の相関長ξとその中に含まれるモノマー数g_mを高分子の濃度と分子量の関数として求めた．ξとg_mの測定結果は，分子量が1.1×10^5以上でξが約20Å以上の時，準希薄良溶媒領域についてのスケーリング則およびブロッブ仮説と良い一致を示した．一方，分子量およびξが小さくなると，測定結果は貧溶媒系に対して提出されたMooreの平均場理論と一致した．２体クラスター積分の値がMooreの理論に基づいて評価され，無限希釈状態において決定された値と良く一致することがわかった．

Biodegradation of Poly(α-amino acid) *in vitro*

Toshio Hayashi, Yasuhiko Tabata, Akio Nakajima
Polymer J.
17，463～471（昭和60年）

L-グルタミン酸を第１成分とし，*N*-ヒドロキシアルキル-L-グルタミンあるいはL-アラニン，L-ロイシン，L-バリンなどの疎水性側鎖をもつL-アミノ酸を第２成分とする種々の親水性ランダム共重合体について，生体内条件下で模擬生体液中において酵素パパインによる分解挙動を検討した．パパインにより，いずれの場合も主鎖はランダムに切断されてゆくことが明らかで，その分解挙動はMichaelis-Menten型で進むことが示された．また，分解速度に対して側鎖効果が顕著に示され，一般に負電荷をもつ第１成分に対して，非電荷側鎖をもつ第２成分では酵素による分解性の高いことが示された．さらに，第２成分の中でも，分解性は，L-アラニン＞L-ロイシン＞L-バリン＞*N*-ヒドロキシアルキル-L-グルタミンの順で小さくなってゆくことが明らかにされた．

Random-Coiled Conformation of Polypepide Chains. II. Experimentally Evaluated Characteristic Ratio of Poly(*N*-2-hydroxyethyl-L-glutamine) and Theoretical Conformational Analysis of Poly(L-glutamine) and Poly(L-glutamic acid)

Masahito Oka, Toshio Hayashi, Akio Nakajima
Polymer J.
17，621～631（昭和60年）

ポリ（*N*-2-ヒドロキシエチル-L-グルタミン）分別試料について固有粘度および重量平均分子量を実験的に求め，Stockmayer-Fixman式を適用することによって特性比が評価された．さらに，分子内相互作用に基づくコンホメーション・エネルギー計算から，ポリ（L-グルタミン）およびポリ（L-グルタミン酸）のランダム・コイル形態について理論的に解析を行い，実験値と理論計算に基づく特性比の値との間に良好な一致が示された．

Preparation and Properties of A-B-A Tri-Block Copolymer Membranes Consisting of *N*-Hydroxyethyl L-glutamine as the A Component and L-Leucine as the B Component

Toshio Hayashi, Yasuhiko Tabata,
Kazuo Takeshima, Akio Nakajima
Polyemr J.
17，1149～1157（昭和60年）

N-ヒドロキシエチル-L-グルタミン（A成分）とL-ロイシン（B成分）とからなるA-B-A三元ブロック共重合体膜，および対応するランダム共重合体膜，単独重合体膜を合成し，膜中での高次構造，膜の吸水率，水分透過性および，湿潤時力学性能などの膜性能に及ぼす，膜中での分子鎖間架橋度や親疎アミノ酸成分組成の影響について検討した．さらに，生体内運命を推定するために，*in vitro*における酵素による分解挙動の量的評価を行った．膜の吸水率測定から，反応系での架橋剤（OMDA）組成と膜の架橋度との間に明らかな相関性が認められた．湿潤時引張り試験から，いずれも典型的なエラストマー的力学挙動が示された．さらに湿潤膜の水分透過性，力学挙動に対しては，ブロック成分による膜中でのミクロ相構造の効果が顕著に示された．一方，酵素による分解速度と膜の吸水率との間に強い相関性が認められた．

Preparation and Properties of A-B-A Tri-Block Copolymer Membranes Consisting of *N*-Hydroxyalkyl L-glutamine as the A Component and L-Alanine as the B Component

Toshio Hayashi, Kazuo Takeshima, Akio Nakajima
Polymer J.,
17，1273～1280（昭和60年）

N-ヒドロキシアルキル-L-グルタミン（A成分）とL-アラニン（B成分）とからなるA-B-A三元ブロック共重合体膜，および対応するランダムおよび単独重合体膜を合成し，膜中での高次構造あるいは膜の吸水率，水分透過性，湿潤時力学特性および*in vitro*での酵素による分解挙動などの膜性質に及ぼす側鎖末端アルキル鎖部分における疎水性効果，親疎アミノ酸成分組成の影響について考察した．湿潤時引張り試験から，膜の力学的パラメーターの値は，膜の

吸水率と強い相関性を示し，さらに典型的なエラストマー的挙動が示された．また，湿潤膜の水分透過性や力学特性に対して，ブロック膜中におけるミクロ相構造が大きな影響を及ぼすことが明らかとなった．さらに，酵素による膜の分解性においては，側鎖部分の疎水性基の効果が顕著に示され，疎水性の大きい側鎖をもつ場合ほど分解性も大きくなる傾向が認められた．

ポリ(*N*-ヒドロキシアルキル-L-グルタミン)ハイドロゲル膜の特性

林　寿郎，竹島和男，小畠英理，中島章夫
高分子論文集
42，777～782(昭和60年)

適切な親水性を付与させた種々の合成ポリアミノ酸膜を合成し，膜中での高次構造と膜の吸水率，水分透過性，および湿潤時の力学特性などの膜性能について実験的考察を加え，さらに生体内での消化吸収性を推定するため，*in vitro*での酵素による分解挙動に対する量的評価を行った．親水性膜としては，種々の異なる橋かけ度のポリ(*N*-ヒドロキシアルキル-L-グルタミン)ハイドロゲル膜を合成し，膜性能に及ぼす橋かけ度，側鎖末端部における疎水性基の影響について考察した．膜の吸水率測定から，反応系での橋かけ剤(OMDA)組成と膜の橋かけ度の間に相関性が認められた．湿潤時引張り試験から，いずれも典型的なエラストマー的力学挙動が示された．さらに，側鎖疎水性基による力学強度，吸水率への顕著な効果が示された．湿潤膜の水分透過性，プロナーゼによる膜の酵素分解速度と吸水率との間に強い相関性が認められた．

Preparation and Properties of Hydrophilic Polypeptide Membranes

Toshio Hayashi, Kazuo Takeshima, Akio Nakajima
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
28，527～530(昭和60年)

N-ヒドロキシプロピル-L-グルタミンをA成分とし，L-アラニンをB成分とするA-B-A三元ブロック共重合体膜，および対応するランダム共重合体膜や単独重合体膜を合成し，模擬体液中における膜の高次構造，あるいは膜の吸水率，水分透過性，力学特性などの膜性能について実験的考察を行った．また，膜材料の生体内運命を推定するために，*in vitro*での酵素パパインによる膜の分解性について評価した．湿潤膜の引張り試験より，膜の力学性能は吸水率と強い相関性を示し，いずれもエラストマー的挙動を示した．さらに，湿潤膜の水分透過性や力学挙動に対して，膜中でのブロック成分によるミクロ相構造が大きな効果を及ぼすことが明らかにされた．一方，酵素パパインによる膜の分解速度と吸水率との間に強い相関性が認められた．

Some Characteristics of the Intramolecular Exciplex in Poly[(1-vinylpyrene)-co-(4-dimethylaminostyrene)]

上田　亮，山本雅英，西島安則
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
23，585～590(昭和60年)

ペンダント状に，ジメチルアニリン基とピレン基とをもつ高分子により，高分子鎖上に形成される分子内エキサイプレックスの挙動を，各種の溶媒について調べ，分子間エキサイプレックス系との違いを検討した．

高分子内におけるピレン蛍光のジメチルアニリン基による消光は，それらの高い局所濃度のため，分子間系に比べて大きい．さらに，両クロモホアが高分子鎖に結ばれているために，高分子主鎖に対する溶媒和の影響を受け，高分子の良溶媒中で効率のよい消光がみられる．また，エキサイプレックスの性質に対し，大きな影響をもつ溶媒の極性が，高分子主鎖のためにクロモホアの十分な溶媒和がおこなわれず，分子間系のように顕著に現われなかった．このため，高分子系では十分に極性の高い溶媒中においても，フリーイオンラジカル生成によるエキサイプレックス寿命の減少が見られず，イオンペア的な構造をもつエキサイプレックスが形成されることが，ナノ秒レーザーホトリシスの測定から明らかとなった．

Photophysical Properties of Poly[2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate] Films. Energy Migration and Carrier Generation in Films Having No Excimer-Forming Site

伊藤紳三郎，山下克浩，山本雅英，西島安則
Chem. Phys. Lett.
117，171～175(昭和60年)

本報告では，ポリ[2-(9-カルバゾリル)エチルメタクリレート]フィルムにおける光物理的性質を取り扱っている．この高分子はフィルム状態でもカルバゾール基の明瞭なモノマー蛍光スペクトルを示し，エクサイマー発光はほとんどないという特異な性質をもっている．このため励起エネルギーの移動が効率良く起こり，光電導性も添加アクセプターにより強く増感させることが可能であった．アモルファス高分子固体で光化学反応や特定の光物理過程を効率良く行うためには，エクサイマー形成を抑制し，エネルギー移動効率を高める必要があるが，本研究ではこのための一つの方向性を示している．

Structural Investigation of Polymer Lyotropic Liquid Crystals(Ⅲ) Solidification of Liquid Crystalline Structure of Hydroxypropyl Cellulose

小野木禎彦，西浦陽介，西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn.
28，183～186(昭和60年)

高分子鎖全体が形成するリオトロピック液晶は，適した条件でその構造を十分に熟成させると，低分子の液晶よりもオーダーパラメーターの大きな，しかも，大きなドメインの構造体となる．このような配向秩序の高い構造を固体中にも保持した構造体を作成することを種々の方法により試みた．剛直な高分子鎖であるため固化に伴う液晶構造の崩壊をおさえることができ，溶媒蒸発速度を制御することにより液晶構造が固定できた．また，分子鎖に光架橋を起こす基を導入し，液晶形成後反応を起こさせ液晶構造を固定した．いずれの方法による液晶固定皮膜も，コレステリック構造体からの光の選択反射がみられ，また，皮膜破断面の走査型電子顕微鏡観察によっても液晶構造が固定されたことが確かめられた．

Studies on Polymer Surfaces by Fluorescence Methods(Ⅲ) Application of Deposition Methods to Block Polymer Surfaces

伊藤紳三郎，山本雅英，西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn.
28，455～456(昭和60年)

蛍光法を用いて，高分子固体の表面解析を行ってきたが，本報告では医用高分子として着目されているポリスチレン-ポリアミンのグラフト共重合体表面にピレン分子を真空蒸着させ，蒸着量，蛍光スペクトル，蛍光強度より表面状態を判定した．

その結果は二つの表面層(ポリスチレンとポリアミン)が独立して表面に存在し，組成の変化に応じてその比率が変化するとして解釈された．このことは電子顕微鏡下で観察される海島構造が，フィルムのごく表面層でも保持されていることを示している．

Studies on Polymer Surfaces by Fluorescence Methods (Ⅳ) Applications of Dyeing Method to Copolymer Surfaces

坂下淳一，山本雅英，西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn.
28，457～458(昭和60年)

蛍光性プローブをブロックおよびランダム共重合体フィルムに染色し，それらの発する蛍光特性を解析することによりフィルム表面のミクロ相分離構造を調べた．試料は鶴田研究室より提供されたポリマー，ヒドロキシメタクリレート(HEMA)とポリアミンマクロマーのグラフト型共重合体(HA)，およびp-ジエチルアミノエチルスチレンとHEMAのランダム共重合体(HE)，をガラス板上にキャストしたものである．これを1-アニリノナフタレン-8-スルホン酸水溶液に浸漬染色して，これらの試料の蛍光特性(吸収，蛍光スペクトル，蛍光強度，時間分解減衰曲線)を解析した．実験結果は，試料HAではPHEMA部分とポリアミン部分が分離して存在するが，試料HEではHEMA成分とアミン成分が連続的に分布すると考えてよく説明された．

Infrared Emission from High Polymers(Ⅸ)

藤本徳治，大森　智，西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn.
28，459～462(昭和60年)

これまでに赤外発光分光法が，赤外吸収法にはない種々の特徴を有することを実証してきた．本報告では特に，高分子固体の厚さ方向の発光種分布の解析手段として赤外発光法を確立するため，発光種の種々の分布状態と温度勾配の下での赤外発光強度とを結びつける一般式を導き，その数値解析を行った．4種の典型的な分布について，膜厚方向の温度勾配の関数として赤外発光量の変化を示した．

赤外発光強度が発光種の厚さ方向の分布に強く依存することが分かった．その結果，本測定法が高分子固体の厚さ方向の分布状態に関する新しい解析手段として有用であることが示された．

Polymer Synthesis by Cationic Polymerization: Living and Functionalized Polymers

東村敏延，沢本光男
Makromol. Chem., Suppl.
12，153～161(昭和60年)

ヨウ化水素とヨウ素の混合物(HI/I_2)を開始剤として種々のビニルエーテル(VE)を低温，無極性溶媒中で重合し，ほぼ完全なリビングポリマーを得た．ポリマーの分子量はモノマーの重合率に正比例し，分子量分布は単分散に近いもの($M_w/M_n<1.1$)であった．ほぼ同様なリビング重合は，VEとHIの1：1付加体[CH_3-CHI(OR)](1)をヨウ素の存在下で開始剤に用いても進行した．以上の結果から，1のCH-I結合がヨウ素により求電子的に活性化され，この活性化されたCH-I結合にモノマーが挿入してリビング重合が起こるという，新しい機構を提出した．こうして生成したポリマーも，末端CH-I結合をもち，これが次々とヨウ素により活性化されて，さらにモノマーの挿入が起こることになる．同様に，HIと1,4-ビニロキシブタンとから二ヨウ化物(CH_3-CHI-O$(CH_2)_4$-O-CHI-CH_3)を合成し，

これを開始剤として二官能リビングポリ(VE)を得た．以上の一官能および二官能リビングポリマーを用いて，さらにABやABA型ブロック共重合体や末端または主鎖中にアミノ基をもつポリ(VE)を合成した．

Synthesis of Telechelic Living Poly(vinyl Ethers)

宮本正昭，沢本光男，東村敏延
Macromolecules
18，123～127(昭和60年)

エチルビニルエーテル(EVE)と等モル量のヨウ化水素を無極性溶媒中，−30℃で反応させると，付加体[1:CH_3-CH(OEt)-I]が定量的に生成した．HI/I_2開始剤と同様に，1はヨウ素と組み合わせると，無極性溶媒中，−5～−40℃で種々のビニルエーテルのリビング重合を開始し，単分散ポリマーを与えた．1,4-ビス(ビニロキシ)ブタンを2当量のヨウ化水素と反応させると，同様に二ヨウ化物[2:CH_3-CHI-O(CH_2)$_4$O-CHI-CH_3]を生じ，2は2当量のヨウ素の共存下でテレケリックリビングポリマーを与えた．この二官能リビングポリマーは，他のビニルエーテルを重合することができ，狭い分子量分布をもつABAブロック共重合体を生成した．また，このポリマーの両末端の活性点をn-ブチルアミンで停止し，二級アミノ基末端をもつテレケリックポリ(EVE)も合成した．一方，同じテレケリックリビングポリマーにヘキサメチレンジアミンを加えると鎖延長反応が起こり，主鎖中にアミノ基をもち，分子量が10^1～10^6の広い分子量分布を有するポリ(EVE)が得られた．

Mechanism of Living Polymerization of Vinyl Ethers by the Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System

東村敏延，宮本正昭，沢本光男
Macromolecules
18，611～616(昭和60年)

ヨウ化水素とヨウ素の混合物(HI/I_2)を開始剤とするイソブチルビニルエーテル(IBVE)のリビング重合の開始および生長機構を，−15℃以下の低温，無極性溶媒中でNMRおよび紫外・可視分光法により検討した．まず，IBVEにHIが定量的に付加して1：1付加体[1:$CH_3CHIOCH_2CH(CH_3)_2$]が生じ，1はそれ自身では開始能がないが，ヨウ素が共存すると重合を開始し，単分散リビングポリマーを与えた．ポリマーの分子量がHI初濃度のみに依存すること，リビング末端が1と同様のC-I結合をもつこと(^{1}H-NMR)，および系中にヨウ素が常に残存すること(紫外・可視分光法)などから，次の機構を提出した．すなわち，1のC-I結合がヨウ素によって求電子的に活性化され，この活性化C-I結合にIBVEが挿入して二量体が生成する．この二量体も末端にC-I結合をもち，それがヨウ素により活性化されて生長が進行し，このような末端の活性化とモノマーの挿入をくり返してリビングポリマーが生じることになる．さらに，ヨウ素による重合とHI/I_2による重合の違いについても，以上の機構に基づき考察した．

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Functional Group. 1. Polymerization of 2-Acetoxyethyl Vinyl Ether and Synthesis of Polyalcohols with a Narrow Molecular Weight Distribution

青島貞人，中村隆之，上杉憲正
沢本光男，東村敏延
Macromolecules
18，2097～2101(昭和60年)

側鎖に飽和エステル基を有する2-アセトキシエチルビニルエーテル(AcOVE，CH_2=$CHOCH_2CH_2OCOCH_3$)のリビングカチオン重合が検討された．ヨウ化水素/ヨウ素開始剤を用いて，−15～−40℃，トルエン中で重合を行うと，非常に狭い分子量分布($M_w/M_n \leq 1.2$)のポリマーが得られた．ポリ(AcOVE)の数平均分子量は，モノマーと開始剤との仕込み比ないし，重合率によって容易に規制できた．これによりAcOVEは，側鎖に極性なエステル基を有しているにもかかわらず，移動反応などの副反応なくリビング重合することがわかった．開始剤にBF_3OEt_2を用いて重合すると，分子量分布は広いが高分子量のポリマーが得られた．また，ポリ(AcOVE)は，塩基により容易に加水分解され，定量的にポリ(2-ヒドロキシエチルビニルエーテル)が得られた．このポリアルコールは水溶性であり，特に冷水に対しポリ(ビニルアルコール)よりも容易に溶解することがわかった．

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Functional Group. 2. Polymerization of Vinyl Ethers with an Unsaturated Ester Pendant

青島貞人，長谷川修，東村敏延
Polym. Bull.
13，229～235(昭和60年)

熱や光などにより反応可能な不飽和エステル基を側鎖に有するビニルエーテルのリビングカチオン重合を検討した．2-ビニロキシエチルメタクリレートおよび2-ビニロキシエチルシナメートをヨウ化水素/ヨウ素開始剤を用いて，トルエン中，−15～−40℃で重合を行った．この条件では，いずれのモノマーも側鎖の不飽和エステル基と副反応を起こさずビニロキシ側でのみ選択的に重合した．得られたポ

リマーは，非常に分子量分布が狭く(M_w/M_n～1.1)，その数平均分子量は重合率に比例して増加した．また，重合がほぼ完結した系に新たにモノマーを添加すると(モノマー添加実験)，デッドポリマーやオリゴマーの副生なしに，ポリマーの数平均分子量は再び重合率に伴って直線的に増加し，これによりリビングポリマーが得られていることが確認された．

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Functional Group. 3. Polymerization of Vinyl Ethers with Acrylate or Sorbate Pendant

青島貞人，長谷川修，東村敏延
Polym. Bull.
14，417～423(昭和60年)

2-ビニロキシエチルアクリレート，および2-ビニロキシエチルソルベートをヨウ化水素/ヨウ素開始剤を用い，低温(－15～－40℃)，トルエン中で重合することにより，リビングポリマーが得られることを見出した．これらのモノマーは，側鎖にそれぞれ，最も簡単な不飽和エステル基(アクリレート)ないし共役ジエン型のエステル基(ソルベート)を有している．生成ポリマーの分子量はモノマーの消費量と共に直線的に増加し，ほぼ重合の終了した系に新たにモノマーを添加すると，再び重合率に比例して増加した．得られたポリマーの分子量は数百～1万の範囲で，分子量分布は極めて狭かった(M_w/M_n＝1.10～1.15)．生成ポリマーの構造は^{1}Hおよび^{13}C NMRにより調べられ，ほぼ副反応なくビニロキシ側のC=C二重結合で重合していることが確認できた．また，生成ポリマーは，加熱などにより容易に側鎖が反応し，溶媒に不溶な生成物が得られた．

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Functional Group. 4. Synthesis of Poly(Vinyl Ether) Macromers with a Methacrylate Head

青島貞人，江原賢司，東村敏延
Polym. Bull.
14，425～431(昭和60年)

メタクリレート基を有するポリ(ビニルエーテル)マクロマーが初めて合成された．ヨウ化水素と2-ビニロキシエチルメタクリレートとの反応で得られた1：1付加体[CH_2=C(CH_3)-$COOCH_2CH_2$-O-CHI-CH_3]を開始剤に用い，少量のヨウ素の存在下でエチルビニルエーテルをリビング重合させた．^{1}H, ^{13}C NMRなどで分析の結果，生成物は極めて狭い分子量分布(M_w/M_n～1.1)のポリ(エチルビニルエーテル)を側鎖にもち，末端に重合可能なメタクリレート基を一つ有するマクロマー(1)であることがわかった．このマクロマーは，モノマーと開始剤との濃度比を変えるだけで容易に分子量を規制できる(M_n＝10^3～10^4)．1は単独またはMMAとの共存下で，ラジカル重合開始剤により重合し，高分子量ポリマーが得られた．

CH_2=C(CH_3)-$COOC_2H_4OCH(CH_3)$ $\{CH_2\text{-}CH(OC_2H_5)\}_n$ OCH_3(1)

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Functional Group. 5. Vinyl Ethers with Oxyethylene Units in the Pendant

中村隆之，青島貞人，東村敏延
Polym. Bull.
14，515～521(昭和60年)

オキシエチレン鎖を有するビニルエーテル[CH_2=CH-O$\{CH_2CH_2O\}_n C_2H_5$, n＝1～4]を低温(－15℃，－40℃)，無極性溶媒(トルエン)中，ヨウ化水素/ヨウ素を開始剤に用いて重合することによりリビングポリマーを得た．オキシエチレン鎖はほとんどリビング重合を妨害せず，得られたポリマーの分子量分布は，極めて狭い(M_w/M_n＜1.2)ことがわかった．ポリマーの数平均分子量は，重合率ないしモノマーとヨウ化水素(開始剤)との比により容易に規制できた．このポリエーテルを有するビニルエーテルは，アルキルビニルエーテルに比べ重合速度が大きく，これは生長末端が側鎖エーテルにより分子内で活性化(生長イオン鎖の解離が促進)されたためと推定された．ポリマーは，側鎖オキシエチレン鎖の長さにより溶解性が異なり，n≧1ではメタノールに可溶，n≧2では水に可溶となった．

Living Cationic Copolymerization of Isobutyl Vinyl Ether with *p*-Methoxystyrene by Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System

沢本光男，大豊武彦，東村敏延，
Karl-Heinz Gührs, Günther Heublein
Polym. J.
17，929～933(昭和60年)

ヨウ化水素とヨウ素の等モル混合物(HI/I_2)を開始剤として，無極性溶媒(四塩化炭素およびトルエン)中，－15℃でイソブチルビニルエーテルと*p*-メトキシスチレンを共重合すると，リビングポリマーが得られた．イソブチルビニルエーテルは*p*-メトキシスチレンより速く重合したが，生成物は単分散に近い分子量分布(M_w/M_n＝1.1～1.2)をもつランダム共重合体であり，その数平均分子量は両モノマーの重合率に比例した．同様な条件下で，ヨウ素単独を開始剤にすると，やはり長寿命の共重合体が生成したが，完全なリビングポリマーではなく，一方，三フッ化ホウ素エーテル錯体を用いると，移動反応を伴った通常の共重合が進行した．HI/I_2により生成した共重合体の分子量は仕

込みのモノマー組成によってほとんど変化しなかったが，開始剤を三フッ化ホウ素エーテル錯体にすると，IBVEの仕込み量の増大に伴って共重合体の分子量が急激に減少した．以上の結果は，HI/I_2によるリビング共重合では，通常のカチオン共重合でみられる交差移動反応が起こらないことを示している．

Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene by the Triphenylmethyl Bromide/Iodine Initiating System: Formation of Long-Lived Polymers in Polar Solvent

Günther Heublein, Stefan Spange, 沢本光男，東村敏延
Polym. J.
17，1085～1090（昭和60年）

トリフェニルメチルブロミドにヨウ素を組み合わせた$Ph_3C\text{-}Br/I_2$開始剤は*p*-メトキシスチレン(*p*-MOS)の重合を起こし，二塩化エチレン中，－15℃で長寿命ポリマーを生成した．ポリマーが長寿命であることは，その数平均分子量が*p*MOSの重合率に対して増加し，さらに重合がいったん完結した反応系に新たに*p*MOSを加えると再び分子量の増加がみられたことから確認した．反応系の紫外・可視分光法による解析から，ヨウ素がトリフェニルメチルブロミドの解離を促進してトリフェニルメチルカチオンを生じ，これが*p*MOSのカチオン重合を開始することがわかった．トリフェニルメチルチオシアネート(Ph_3CSCN)とヨウ素の混合物も*p*MOSのカチオン重合の開始剤となり，全重合速度は開始剤によって$Ph_3CBr/I_2 > Ph_3CSCN/I_2 > I_2$の順に減少した．

Polymerization of 1-Phenyl-1-alkynes by Halides of Niobium and Tantalum

増田俊夫，高橋　徹，東村敏延
Macromolecules
18，311～317（昭和60年）

ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)のハロゲン化物を触媒として，1-フェニル-1-アルキン($RC{\equiv}CPh;R=CH_3$, C_2H_5, $n\text{-}C_4H_9$, $n\text{-}C_7H_{15}$)の重合を検討した．1-フェニル-1-プロピンは$TaCl_5$, $TaBr_5$によって高分子量の可溶性ポリマーを生成した．反応率100％に達したのち，重合触媒の存在下で，ポリマーの分解が見られた．1-フェニル-1-ブチンおよび1-フェニル-1-ノニンは$NbCl_5$, $NbBr_5$によって比較的高分子量のポリマーを生成した．1-フェニル-1-ヘキシンは不溶性ポリマーを生成した．これらのポリマーではポリ(1-フェニル-1-プロピン)と異なり分解現象は見られなかった．本研究で得られたポリ(1-フェニル-1-アルキン)は空気中で安定な白色の固体であり，電気絶縁体であった．これらの性質は，1ユニット当り二つの置換基が存在するため主鎖がねじれ，共役しにくい構造を有していることを示している．

Polymerization of 1-(Trimethylsilyl)-1-propyne by Halides of Niobium (V) and Tantalum (V) and Polymer Properties

増田俊夫，磯部英二，東村敏延
Macromolecules
18，841～845（昭和60年）

1-(トリメチルシリル)-1-プロピンはニオブ，タンタルの五ハロゲン化物により重合し，新規で，高分子量のポリマーが得られた．重合は通常，トルエン中，80℃で行った．$TaCl_5$と$NbCl_5$のいずれを触媒とした場合もポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]が定量的に生成し，その分子量は10^5～10^6の範囲であった．$TaBr_5$と$NbBr_5$も同様に触媒として有効であった．重合に及ぼす溶媒および温度の効果を検討した．生成ポリマーはIRおよびNMRスペクトルより$\text{+}C(Me){=}C(SiMe_3)\text{+}_n$という構造を有することが明らかになり，さらにUVスペクトルによれば主鎖は非常にねじれたコンホメーションをとっていることが分かった．

ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]は白色，無定形，可溶性で，空気に対して安定，電気絶縁体で，非常磁性固体であった．

Effect of Organometallic Cocatalysts on the Polymerization of 1-Phenyl-1-propyne by $TaCl_5$ and $NbCl_5$

増田俊夫，仁木章博，磯部英二，東村敏延
Macromolecules
18，2109～2113（昭和60年）

$TaCl_5$による1-フェニル-1-プロピンの重合において，すべてのモノマーが消費されたのち生成ポリマーの分解がおこった．これに対して$TaCl_5$に共触媒として適当な有機金属化合物(テトラブチルスズなど)を1：1の割合で加えた場合，ポリマーの分解が抑制され，分子量100万以上のポリマーが得られた．また共触媒の添加によって重合が加速された．このようにして高分子量のポリ(1-フェニル-1-プロピン)を容易に合成する方法が確立された．$NbCl_5$による1-フェニル-1-プロピンの重合においてもポリマーの分解現象がみられたが，共触媒の添加によって分解は抑制され分子量30万程度のポリマーが得られた．

Poly (1-chloro-oct-1-yne): a New, High-molecular-weight Polyacetylene Synthesized with Molybdenum Catalysts

増田俊夫，田村一貴，東村敏延
J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1615～1616(昭和60年)

1-クロロ-1-オクチンは，$MoCl_5$, $MoCl_5$-$n$$Bu_4Sn$, $Mo(CO)_6$-CCl_4-$h\nu$ といったモリブデン触媒により重合し，高い収率で高分子量の可溶性ポリマーが得られることが明らかとなった．

生成したポリマーの重量平均分子量は約100万に達した．元素分析およびスペクトルの結果より，生成ポリマーは$\{CCl{=}CnC_6\}_n$の構造をもつことがわかった．

生成ポリマーは白色で，炭化水素やハロゲン化炭化水素に可溶であり，空気中でかなり安定であった．

なお，本研究のポリマーは含塩素脂肪族アセチレンから得られた高重合体の最初の例である．

Polymerization of *tert*-Alkylacetylenes by Mo- and W-Based Catalysts

岡野善道，増田俊夫，東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
23, 2527～2537(昭和60年)

Mo，W系触媒による３種の三級アルキルアセチレン(3, 3-ジメチル-1-ペンチン，3, 3-ジメチル-1-ノニン，1-アダマンチルアセチレン)の重合によってほぼ定量的に新規ポリマーが得られた．それに対し，Ziegler触媒ではこれらモノマーの重合はおこらなかった．生成ポリマーはいずれも白色の固体で，主鎖に交互二重結合をもつ構造を有していた．ポリ(3, 3-ジメチル-1-ペンチン)の中には不溶部を含むものがあったが，適当な重合条件の選択によりほぼ完全に可溶性のものが得られた．このポリマーの可溶部の分子量は30万に達した．ポリ(3, 3-ジメチル-1-ノニン)もトルエンに一部不溶であり，可溶部の割合はポリ(3, 3-ジメチル-1-ペンチン)より少なかった．これら２種のポリマーの幾何構造は重合条件により規制することが可能であった．ポリ(1-アダマンチルアセチレン)は，いずれの有機溶媒にも不溶であった．1-アダマンチルアセチレンと適当な1-アルキンとの共重合により可溶性のコポリマーが得られた．

Polymerization of 1-Butyne and Isopropylacetylene by Transition Metal Catalysts and Geometric Structure of Polymers

増田俊夫，岡野善道，田村一貴，東村敏延
Polymer
26, 793～797(昭和60年)

$MoCl_5$, WCl_6および２種のZiegler触媒[$Fe(acac)_3$-Et_3Al, $Ti(On\text{-}Bu)_4$-Et_3Al]による1-ブチンおよびイソプロピルアセチレンの重合を行った．1-ブチンはWCl_6および$Fe(acac)_3$-Et_3Alにより高い収率で重合し，黄色の空気に敏感なポリマーを生成した．^{13}C NMRにより評価したポリ(1-ブチン)のシス含量は，重合条件にかかわらず約80％であった．イソプロピルアセチレンは，$MoCl_5$，WCl_6および$Fe(acac)_3$-Et_3Alのいずれの触媒を用いてもよく重合した．生成ポリマーは淡黄色で空気に敏感であった．ポリ(イソプロピルアセチレン)のシス含量は重合条件に応じて65％から90％まで変化した．重合およびポリマーの幾何構造に及ぼす置換基の影響について考察した．

Polymerization of 1-Ferrocenyl-1-propyne by WCl_6-Based Catalysts

田村一貴，増田俊夫，東村敏延
Polymer Journal
17, 815～819(昭和60年)

遷移金属触媒による1-フェロセニル-1-プロピンの重合を検討した．1-フェロセニル-1-プロピンからWCl_6・Ph_4Sn (1：1)などのW系触媒により，高い収率でアセトン不溶性ポリマーが得られることが明らかとなった．生成ポリマーの数平均分子量は7000～16000であった．元素分析およびスペクトルの結果より生成ポリマーは$\{CCH_3{=}CFc\}_n$(Fc：フェロセニル)の構造をもつことがわかった．生成ポリマーは赤褐色から褐色の熱的にかなり安定な粉末状固体で，芳香族炭化水素，環状エーテル，ハロゲン化炭化水素などに可溶であった．ポリマーの電気伝導度は$5\times10^{-11}S\cdot cm^{-1}$であった．

Radiation Effects on Polyacetylenes Having Substituents

東村敏延，唐本　忠，増田俊夫
山岡仁史，松山奉史
Polymer Journal
17, 393～398(昭和60年)

種々の置換基をもつアセチレンの高重合体に対するγ線の影響が，空気中および真空中で検討された．空気中の照射では，脂肪族二置換アセチレン(例えば，2-オクチン，2-デシン)のポリマーは分子量が著しく低下し，主鎖切断のG値は３～12と大きい値を示した．分解したポリマーに

はカルボニルおよびヒドロキシル基が認められ，もとのポリマーの非溶媒であるMEKやアセトンなどの極性溶媒に可溶となった．芳香族二置換アセチレン(例えば，1-フェニル-1-プロピン，1-クロロ-2-フェニルアセチレン)のポリマーは，空気中で40Mradの照射でも分子量はほとんど低下しなかった．ポリ(*t*-ブチルアセチレン)は両者の中間の挙動を示した．このようにポリマーの置換基の種類により，分解の挙動が著しく異なることが明らかとなった．ポリ(2-オクチン)は真空中の照射では分子量の低下はほとんど認められず，γ線による分解には酸素が必要なことが示された．

Gas Permeability of Polyacetylenes Carrying Substituents

高田耕一，松家英彦，増田俊夫，東村敏延
J. Appl. Polym. Sci.
30，1605～1616(昭和60年)

ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]，ポリ(*tert*-ブチルアセチレン)，ポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)の3種のポリアセチレンフィルムの気体透過性を検討した．重合や成膜の条件に依存するが，25℃での酸素や窒素に対するポリマーの透過係数*P*の典型的な値は，次のようになった．ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]T_{O_2}=40×10^{-8}, P_{N_2}=20×10^{-8} ポリ(*tert*-ブチルアセチレン)P_{O_2}=3.0×10^{-8}, P_{N_2}=1.0×10^{-8} ポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)P_{O_2}=9.4×10^{-10}, P_{N_2}=2.0×10^{-3}cm³(STP)cm/(cm²·sec·cmHg)．このように，ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]フィルムのP_{O_2}は，これまで知られていたものの中で最も大きく，ポリ(*tert*-ブチルアセチレン)ポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)のフィルムの値もまたかなり大きいことが明らかとなった．これらのポリアセチレンフィルムのP_{O_2}におよぼすポリマー構造や測定温度などの影響について調べた．これらのフィルムの利用による空気の酸素富化の可能性について検討した．

Thermal Degradation of Polyacetylenes Carrying Substituents

増田俊夫，唐　本忠，東村敏延，山岡仁史
Macromolecules
18，2369～2373(昭和60年)

置換基を有するポリアセチレンは，一般に，空気中で無置換ポリアセチレンより熱的に安定である．そして，置換基の数とかさ高さが増加するほどポリマーの熱安定性が増加する：$\lbrack$CH=C(*n*-alkyl)$\rbrack_n$<$\lbrack$CH=CPh$\rbrack_n$，$\lbrack$CMe=C(*n*-alkyl)$\rbrack_n$<$\lbrack$CH=C(*t*-Bu)$\rbrack_n$，$\lbrack$CMe=C(SiMe$_3$)$\rbrack_n$<$\lbrack$C(*n*-alkyl)=CPh$\rbrack_n$，$\lbrack$CCl=CPh$\rbrack_n$中でも，芳香族二置換アセチレンのポリマーは極めて安定であった(例えば，空気中，160℃で20時間熱処理してもこれらのポリマーでは酸化と分解が起こらなかった)．脂肪族二置換アセチレンのポリマーは室温で比較的安定であり，高温では容易に分解した．真空中，120℃ではいずれのポリマーも分解を受けず，酸化過程が熱分解に重要な役割を演じることが明らかとなった．ポリマーの空気中での分解生成物には多くの酸素が存在した．空気中でのTGA測定によれば，ポリマーの重量損失開始温度は以下の通りであった．$\lbrack$CH=C(*n*-alkyl)$\rbrack_n$，約150℃，$\lbrack$CMe=C(*n*-alkyl)$\rbrack_n$，約200℃，$\lbrack$CMe=CPh$\rbrack_n$，$\lbrack$CCl=CPh$\rbrack_n$，約300℃．

Interpretation of polymer effects with pseudo cross-link model

Junji Furukawa
Makromol. Chem. Suppl.
14，3～16(昭和60年)

擬網目モデルを提出して種々の高分子効果を説明した．擬網目モデルとは一種の絡み合いであるが単なる物理的な分子のループではなく，セグメントの会合によるものである．擬網目は4から16のサイズがあり，これが統計的に分布していて，緩和スペクトルに分布が反映している．この概念により極めて多くの高分子の特有の現象が定量的に説明された――緩和スペクトルの楔型と箱型部分，ガラス点T_g，流動温度T_B，融点T_m，温度による緩和スペクトルのシフスに関する経験式WLF式の定量的誘導，溶融粘度の分子量*M*の3.5乗則，濃度の4～5乗則，溶融粘度，準濃厚溶液の滲透圧，θ溶媒の溶液中の温度によるコイル-グロビュール転移など．

理論はまた応力緩和，クリープさらに高分子の破壊を定量的に表現できる．分子量，凝集エネルギー以外のパラメーターは一切用いていない．

財団法人 日本化学繊維研究所寄附行為

昭和11年8月13日認可
昭和14年8月22日認可
昭和15年8月 2日認可
昭和19年3月20日認可
昭和28年9月 4日認可
昭和61年一部改正予定

第1章 総 則

第1条 この法人は，財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は，事務所を京都市左京区吉田本町京都大学内に置く。

第2章 目的及び事業

第3条 この法人は，化学繊維工業に関し，学界と業界との関係を密にし，学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は，前条の目的を達成するために次の事業を行う。

1．化学繊維に関する研究者及び団体に対する研究資金の交付
2．化学繊維に関する研究及び調査
3．研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
4．化学繊維に有用な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5．その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は，次の通りである。

1．この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金20万円
2．資産から生ずる果実
3．事業に伴う収入
4．寄付金品及び補助金
5．その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種類とする。

基本財産は，別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産及び将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は，基本財産以外の財産とする。

ただし，寄付金品であって，寄付者の指定あるものは，その指定に従う。

第7条 この法人の基本財産のうち現金は，理事会の議決によって確実な有価証券を購入するか，又は確実な信託銀行に信託するか，あるいは定期預金として理事長が保管する。

第8条 基本財産は，消費し，又は担保に供してはならない。ただし，この法人の事業遂行上やむをえない事由があるときは，理事会の議決を経，かつ，文部大臣の承認を受けて，その一部に限り処分することができる。

第9条 この法人の事業遂行に要する費用は，資産から生ずる果実，及び事業に伴う収入等その運用財産をもって支弁する。

第10条 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は，毎会計年度開始前理事長が編成し，理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

収支予算を変更した場合も同じである。

第11条 この法人の決算は，会計年度終了2カ月以内に理事長が作成し，財産目録及び事業報告書，並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて，理事会の承認を受けて文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剰余金があるときは，理事会の議決を経て，その一部若くは全部を基本財産に編入し，又は翌年度に繰越すものとする。

第12条 収支予算で定めるものを除く外，新たに義務の負担をし，又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経，かつ，文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため，その会計年度内の収入をもって償還する一時金以外の借入金についても同じである。

第13条 この法人の会計年度は，毎年4月1日に始まり，翌年3月31日に終る。

第4章　役員及び職員

第14条　この法人には次の役員を置く。

理事　11名以上17名以内（内理事長1名常務理事3名）

監事　3名以上5名以内

第15条　理事長及び監事は，評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。

第16条　理事のうちに理事長1名，常務理事3名を置く。

理事長の選出は理事の互選による。

常務理事は，理事の互選で定める。

理事長は，この法人の事務を総理し，この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は，理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。

常務理事は，理事長を補佐し，理事会の決議に基づき日常の事務に従事し，及び評議員会の決議した事項を処理する。

第17条　理事は，理事会を組織し，この法人の業務を議決し執行する。

第18条　監事は，民法第59条の職務を行う。

第19条　この法人の役員の任期は3年とする。

ただし，再任を妨げない。

補欠による役員の任期は，前任者の残任期間とする。

役員は，その任期満了後でも後任者が就任するまでは，なお，その職務を行う。

第20条　役員は，有給とすることができる。

第21条　この法人の事務を処理するため，書記その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第22条　この法人には，評議員若干名を置く。

評議員は，維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には，第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは，「評議員」と読み替えるものとする。

第23条　評議員は，評議員会を組織し，この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章　会　　議

第24条　理事会は，毎年2回理事長が招集する。

ただし，理事長が必要と認めた場合，又は理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは，臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は，理事長とする。

第25条　理事会は，理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。ただし，書面をもって他の出席者に委任したものは，あらかじめ通知のあった事項については，これを出席者とみなす。

会議の議事は，出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条　評議員会は，この寄付行為に定めてあるものの外，次の事項を審議する。

1．予算及び決算についての事項

2．不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項

3．その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には，第24条及び前条を準用する。この場合において，第24条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるのは，「評議員会」及び「評議員」と読み替えるものとする。ただし，会議の議長はそのつど出席評議員の互選により定めるものとする。

第27条　すべての会議には，議事録を作成し，議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上，これを保存する。

第6章　賛 助 会 員

第28条　この法人の目的事業を賛助する者は，理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の2種とする。

1．名誉会員　この法人の事業を賛助し，特に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者

2．維持会員　この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦された者

維持会員は，毎年度維持会費を納めるものとする。

第7章　寄付行為の変更並びに解散

第29条　この寄付行為は，理事現在数及び評議員現在数の，おのおの3分の2以上の同意を経，かつ，文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

第30条　この法人の解散は，理事現在数及び評議員現在数の，おのおの4分の3以上の同意を経，かつ，文部大臣の許可を受けなければならない。

第31条　この法人の解散に伴う残余財産は，理事現在数の4分の3以上の同意を経，かつ，文部大臣の許可を受けて，この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第8章　補　　則

第32条　この寄付行為施行についての細則は，理事会の議決を経て別に定める。

付　　則

この法人設立当時における役員は，設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは，設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所　維持会員

旭化成工業	株式会社
伊　藤　万	株式会社
鐘　　紡	株式会社
株式会社	ク　ラ　レ
株式会社	興　　人
住友化学工業	株式会社
帝　　人	株式会社
東洋ゴム工業	株式会社
東洋紡績	株式会社
東　　レ	株式会社
明成化学工業	株式会社
三菱レイヨン	株式会社
ユ　ニ　チ　カ	株式会社

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 43
(Annual Report of the Research Institute for Chemical Fibers, Vol. 43, 1986)
Published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学繊維研究所　第43回講演集

昭和 61 年 12 月 10 日　印刷
昭和 61 年 12 月 15 日　発行

財団法人日本化学繊維研究所
編集兼発行者　西　島　安　則
発行所　財団法人　日本化学繊維研究所
京都市左京区吉田本町　京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 43
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 43)

December 1986