

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 44 集

昭 和 62 年 12 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 44 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 44
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 44)

December 1987

昭和 62 年 12 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第44集

〔第44回講演会：日時・昭和61年12月18日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

高分子と高分解能電子顕微鏡.....	(1)	○辻 正 樹 植 村 明 夫 小 原 正 義 磯 田 昭 二 河 口 昭 義 片 山 健 一
PET-PHB 液晶性コポリエステルの流動配向性.....	(17)	○升 田 利史郎 藤 原 健 一 高 橋 雅 興 小野木 重 治
高分子固体における光イオン化.....	(23)	○山 本 雅 英 土 田 亮 西 島 安 則
生体適合性ポリエーテルウレタン尿素の設計と合成.....	(35)	○伊 藤 嘉 浩 今 西 幸 男
高分子液晶の電気光学的性質.....	(45)	○浅 田 忠 裕 柳 瀬 広 美 根 本 明 史 小野木 重 治
アルミノシリケート系高分子，Imogolite の分子特性と液晶.....	(51)	○稲 垣 博 吞 海 信 雄 梶 原 莞 爾
ガリウム分離濃縮膜.....	(61)	○清 水 剛 夫 奥 下 洋 司 福 井 謙 一
グラフト化シリコン膜の血液親和性.....	(71)	岸 田 晶 夫 ○筏 義 人
高分子ゲルの膨潤と構造に関する研究.....	(79)	○林 久 夫 桜 井 伸 一 実 方 清 成 浜 田 文 将 中 島 章 夫
画像処理装置を用いた高分子ラテックス分散系の規則構造解析.....	(85)	○伊 藤 研 策 中 村 浩 伊 勢 典 夫
重付加反応を用いた機能性高分子の合成.....	(95)	○小 林 英 一 大 橋 豊 史 八 木 高 古 川 淳 二
結晶性高分子の相構造に対する固体 ^{13}C NMR 研究.....	(105)	○北 丸 竜 三 堀 井 文 敬 中 川 将
研究報告抄録.....	(125)	

高分子と高分解能電子顕微鏡

辻 正樹*, 植村 明夫*, 小原 正義*

M. Tsuji A. Uemura M. Ohara

磯田 正二*, 河口 昭義*, 片山 健一*

S. Isoda A. Kawaguchi K. Katayama

1. はじめに

近年、透過型電子顕微鏡(TEM)の性能が飛躍的に向上し、100~200kV級の普及型でも0.3nm程度の点分解能を有する。格子像(結晶性試料で、透過波とBragg回折波の像面における干渉縞)に至っては0.14nmが保証されているほどである。種々の結晶多形が混在している試料の場合や、たとえ1種類の結晶から成る試料でも結晶が小さすぎる場合には、通常のX線回折法では結晶構造解析が困難であることが多い。このような場合でも試料が充分薄ければTEMを用いることができ、電子回折と像、特に高分解能像(主として、多波の格子像である構造像)との併用で構造解析が可能である。格子欠陥など局所的な微細構造の解明に際してはTEMが最も有力と考えられるなど、その有用性は計り知れない。しかし残念ながら電子線照射による損傷(radiation damage)の問題があり、これが高分子での高分解能観察を阻んでいるため、高分子固体構造のTEMによる研究は現在まで散乱コントラストないしは回折コントラストによる中・低倍率でのモルロジー観察が主であった。

1982年に我々は、ポリパラキシリレン(PPX)を用いて、世界に先駆けて高分子鎖の直接観察に成功するとともに¹⁾、得られた像を基にして、それまで未解決であった β 型PPX結晶の構造解析に成功した²⁾。これは、高分子の分野で初めての構造像であり、それが結晶構造解析に役立った例である。また α 型および β 型単結晶中の転位を分子オーダーで解像し、高分子結晶中に存在が予想されていた転位の一つを実証した³⁾。これらのことは、当化纖研究所第38回講演会でも報告したとおりである⁴⁾。

最近、検鏡技術の進歩(例えば電子線損傷低減装置MDS⁵⁾)により、損傷を受けやすい試料でも分子像や格子像が撮影されるようになってきた。高分子の分野でも、イソタクチック・ポリスチレン(*i*-PS)^{6,7)}を始めとしてポリエチレン(PE)⁸⁾やセルロース⁹⁾、 β -キチン¹⁰⁾など、これまでは不可能と考えられていた試料においても高分解能TEM像が撮られ始めており、従来よりさらに微細な構造の解明が可能となってきた。本稿では、高分解能TEMによる高分子結晶の直接観察において考慮すべき問題点を概略し、京都大学化学研究所高分子結晶学研究部門で得られた最近の結果を総説的に紹介する。

2. 高分解能TEMにおける像形成

試料通過後の電子波は振幅と位相の両方に変調を受けているが、振幅変調が小さい場合や充分大きい対物絞りをを用いる場合は正焦点(いわゆるGaussian focus)では適当なコントラストが得られない。したがって焦点を適当量ずらす(つまりピンボケにする)ことで、試料によって弾性散乱した波と透過した波との間に最適の位相差を与えて干渉させ、コントラストを得ることになる。これを位

* 京都大学化学研究所

相コントラストという。例えば、PE薄膜での積層ラメラ構造や、*i*-PS薄膜での束状構造あるいは球晶構造(図1参照)は、大きく焦点をずらすだけでも可視化される(defocus contrast法)¹¹⁾が、これも位相コントラストの一つである。

高分解能TEM像のコントラストも位相コントラストによるが、結像の詳細は成書¹²⁾あるいはいくつかの総説¹³⁾に譲る。高分子における高分解能観察についての総説もある^{14~16)}。表1にはTEMの分解能を制限する因子のうち重要なものを示したが、そのうち最も重要なものは対物レンズの球面収差および試料の電子線損傷である。したがってここではこの二つを紹介するに止める。他の因子については文献¹⁶⁾を参照されたい。

表1 TEMの分解能を制限する因子

TEM自身 の問題	対物レンズの球面収差と非点収差 入射電子線の平行性と色収差 像の記録方法 試料汚染
試料自身の問題	試料の厚さと方位 電子線損傷 試料の流れ

2.1 対物レンズの球面収差

球面収差とは、磁界レンズの場合、レンズ中心部に比べて周辺部ほど屈折力が必要以上に強いために、レンズの光軸に平行に入射した電子束がレンズ通過後一点に収束しないことを言う。

さて、今、試料が充分薄く、弱い位相物体として取り扱える時は、TEMの点分解能 δ は

$$\delta = 0.66 C_s^{1/4} \cdot \lambda^{3/4} \quad (1)$$

で与えられる¹⁷⁾。ここで C_s は対物レンズの球面収差係数、 λ は電子波長である。式(1)から、 λ や C_s が小さいほど、高い分解能が得られることがわかる。また δ は $C_s^{1/4}$ および $\lambda^{3/4}$ に比例するので、分解能 δ を向上させるには、 C_s を小さくするよりも λ を小さくする(加速電圧 E を上げる)方が有効である。透過力が増し、厚い試料でも観察できることなども考慮して E を上げる努力もなされてきたが、近年、試料台やポールピースの改良により C_s を小さくし、100~200kV級でも、式(1)の理論点分解能 $\delta \leq 0.2\text{nm}$ のTEMが出現している。ただし個々のマシンで理論点分解能 δ に到達するためには、 δ に対応する大きさか、それ以上の大きさの対物絞りをを用いること、さらに次式で与えられる最適焦点はずれ量 Δf_s で撮影されることなどが要求される。

$$\Delta f_s = \left(\frac{4}{3} C_s \lambda \right)^{1/2} \quad (2)$$

この Δf_s に相当する焦点はずれ条件をScherzer条件¹⁸⁾と呼び、この条件では、試料が弱位相物体である限り、物質の構造すなわち投影静電ポテンシャルを最も良く反映する像が得られる¹⁷⁾。高分子結晶中の分子鎖を直視しようとする場合、0.25nmより高い点分解能、理想としては0.2nmが望まれる。例えば、加速電圧200kV($\lambda = 0.002508\text{nm}$)のTEMの場合、式(1)より $\delta = 0.2\text{nm}$ を得るためには $C_s \leq 0.5\text{mm}$ が必要である。また格子像における解像限界も C_s の影響を受けており、尖鋭度の高い格子像を得るためにも C_s は小さい方が有利である⁴¹⁾。式(2)によると、 C_s が小さくなるにつれて Δf_s の値も小さくなりGaussian focus(すなわち $\Delta f_s = 0$)に近づくので、Scherzer focusとGaussian focusのズレによる違和感が少なくなる。

2.2 試料の電子線損傷

電子線損傷は、試料の重量損失をもって示されることもある¹⁹⁾。この場合、試料が結晶性であっても、そうでなくてもよい。しかし、ここでは結晶性試料に話を限る。電子回折図で結晶性反射が

完全に消失するのに要する電子線量をtotal end point dose (TEPD)といい、ここではこの値をもって耐電子線性の尺度とする。今ある結晶性試料のTEPDを N (試料の単位面積あたりを通過する電子数)とすると、 N から期待される解像限界 d は、

$$d = \gamma / C \sqrt{fN} \quad (3)$$

で計算される²⁰⁾。ここで、 C はコントラスト、 f は検出器の効率であり、経験的に $C=0.1$, $f=0.25$ が用いられている。 γ は $d \times d$ の領域での S/N であり、この領域が背景から識別できる限界の値は点解像度については $\gamma=5$ が提案されており²¹⁾、一方、線解像度(格子像)については $\gamma=1.5$ (肉眼で確認する場合)²²⁾あるいは $\gamma=0.85$ (光学変換を用いる場合)²³⁾であった。ただし、ある空間周波数成分が含まれるか否かの光学変換による判定は、たとえばコヒーレントな領域の大きさや使用する光学系の性能などの影響を受けるので、0.85という値には絶対的な意味をもたせられない。すなわち、肉眼判定による数値1.5のほうが普遍性があると考えられる²⁴⁾。

表2には、我々の研究室で高分解能像をすでに得ているいくつかの高分子結晶について、 N とそれから期待される解像限界 d_{LD} および実際に得られた最高分解能 d_{obs} を示した。ただしデータはすべて室温で得たものである。表2における d_{obs} は光学変換による値なので、これと比較すべき d_{LD} は $\gamma=0.85$ として計算すべきであるが、上述の議論も加味し、安全を見て1.0を用いた。 i -PSなどいくつかの例では d_{LD} は d_{obs} と良い一致を示している。ポリパラフェニレン(PPP)以下については d_{obs} は d_{LD} に達していないが、これはTEM自身の性能による。またポリパラフェニレン・テレフタルアミド(PPTA)やナイロン12(N-12)については、試料そのものの結晶性の悪さも関係していると思われる。PEやポリテトラメチルパラシルフェニレン・シロキサン(TMPS)については d_{obs} は d_{LD} をはるかに越しており、 γ の値だけでは説明できない。しかし、式(3)中の C や f には任意性があり、このことを考慮すれば説明可能である。セルロース⁹⁾や β -キチン¹⁰⁾で格子像が報告されているが、同様の議論ができる。

以上のように f や C についてはまだ問題が残っているが、 γ については次のことを付け加えておく。

表2 TEPDと解像限界(室温)

Polymer	TEPD, N ($\frac{\text{electrons}}{\text{nm}^2}$)	electron energy (keV)	resolution limit (nm)	
			d_{obs}	d_{LD}
TMPS	4×10^2	200	0.32	1.00
N-12	5×10^2	200	1.5	0.89
PE	6×10^2	200	0.37	0.82
i -PS	2×10^3	200	0.49	0.45
PA	1×10^4	200	0.37	0.20
PPS	1×10^4	200	0.33	0.20
PPP	3×10^4	200	0.32	0.12
PPX	3×10^4	500	0.25	0.12
PPTA	5×10^4	200	0.43	0.09
(SN) _x	6×10^4	200	0.22	0.08

cf. $d_{LD} = 1/0.1\sqrt{0.25N}$

TMPS: poly(tetramethyl- p -silphenylene siloxane),

PE: polyethylene, i -PS: isotactic polystyrene,

PA: polyacetylene, PPP: poly(p -phenylene),

PPS: poly(p -phenylene sulfide), N-12: nylon-12,

PPX: poly(p -xylylene), (SN)_x: polysulfurnitride,

PPTA: poly(p -phenylene terephthalamide).

肉眼判定による値 1.5 は完全結晶試料に、5 は非晶試料に対応し、完全さの度合いによって 1.5 から 5 の間で変化すると考えられる。また言いかえれば、結晶性が充分良い場合、格子縞を写真の上で直接に認め、微結晶サイズや配向を知りたいときには $\gamma=1.5$ として、その可能性が検討できる。一方、格子欠陥などの局所的微細構造の可視化には $\gamma=5$ としておくべきである。また、多波の格子像である構造像を得、像の S/N 比を画像処理で改善し得る場合には、例えば $\gamma=0.85$ として解像限界が予測できる。

一般に試料のTEPDすなわち N は加速電圧 E を上げることで増加するが、その反面TEMで普通に使われている E の範囲(100~1000kV)では、像記録のための写真フィルムの感度は E の増加とともに急激に減少する。式(3)に関係するのは感度ではなく、検出効率 f であるが、今、写真フィルム上の銀粒子の大きさが電圧によらず f が感度に比例するとし、さらに、弱位相物体のコントラストが相互作用定数 $\sigma=2\pi/\lambda E \{1+(1-\beta^2)^{1/2}\}$ (β は電子の速度と光速との比)に比例することも考慮して、 $1/C\sqrt{fN}$ の加速電圧依存性を試算すると、低加速電圧の方が有利であることがわかる²⁴⁾。ただし視野探しなど、像の記録以外の間に試料が受ける損傷や、TEM自身の点分解能(0.2nmより高い分解能が望まれる)を考慮すると、加速電圧 E は200kVあたりが適当であると判断される。

3. 高分子結晶の高分解能観察例

3.1 *i*-PS(イソタクチック・ポリスチレン)

i-PS結晶は電子線照射に対してはPEよりやや強い程度であるが(表2)、単位胞が大きく(三方晶; $a=b=2.19\text{nm}$, c [分子鎖軸] $=0.665\text{nm}$)²⁵⁾、かつ照射に伴う面間隔の変化がほとんどない²⁶⁾。単結晶を用いて、格子像や擬似分子像の撮影にも成功したが²⁶⁾、ここでは熱処理によって結晶化させた*i*-PS薄膜での高分解能観察の結果を紹介する。

1~2wt%の

-キシレン溶液を水面に広がらせると、厚さ約100nmの一樣な非晶薄膜が得られる。これをTEM用グリッドに載せ、熱処理すると結晶化し、電子回折(ED)に結晶反射が現われる。これはガラス状態からの結晶化に相当するものである²⁷⁾。2節で述べたように、defocus contrast法を用いると、正焦点では全く見えなかった束状構造や球晶構造(ともに結晶ラメラがedge-onになっている)が可視化される。図1は161°Cで7分間熱処理した*i*-PS水面膜の明視野像である。図中に白い矢印で示した点状物(たぶんゴミ)のコントラスト変化からわかるように、図1a, b, cはそれ

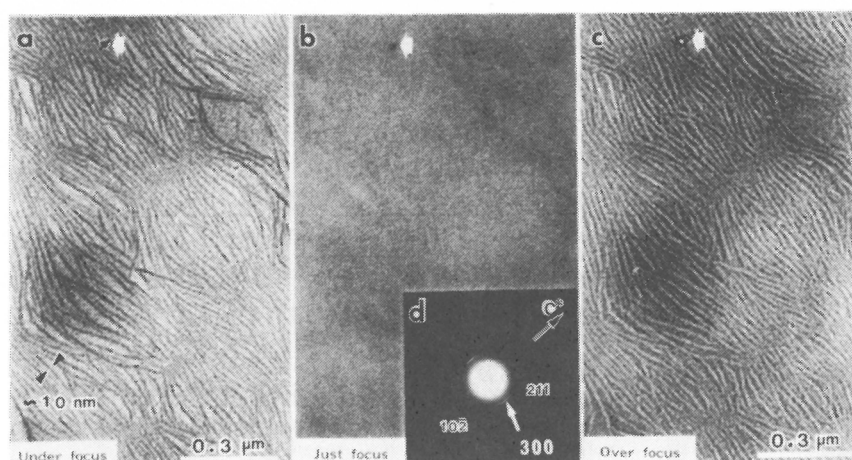


図1 熱処理(161°C, 7分間)によって結晶化させた*i*-PS水面膜の明視野像と制限視野電子回折

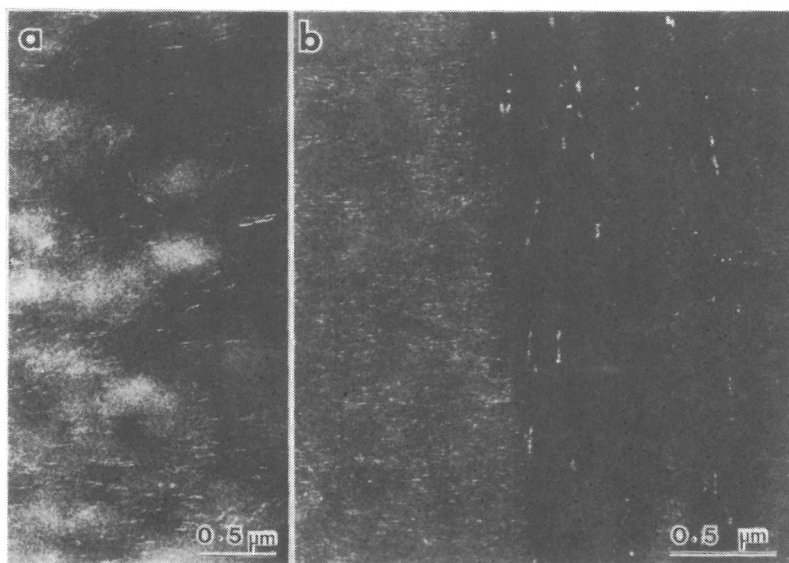


図2 熱処理(161℃, 7分間)によって結晶化させた
i-PS水面膜の300暗視野像

ぞれ, かなり強い不足焦点, 正焦点および, かなり強い過焦点で撮影されたものである。図1 dは同試料のEDであるが, 分子配向があることを示しており, 水面膜作製中あるいはEMグリッドに載せる際に延伸されたものと思われる。またこのED図には, 赤道に非常にシャープな300反射が現われているが, 本来300より強度の大きいはずの220反射は認められない。図2 a, bは類似の試料

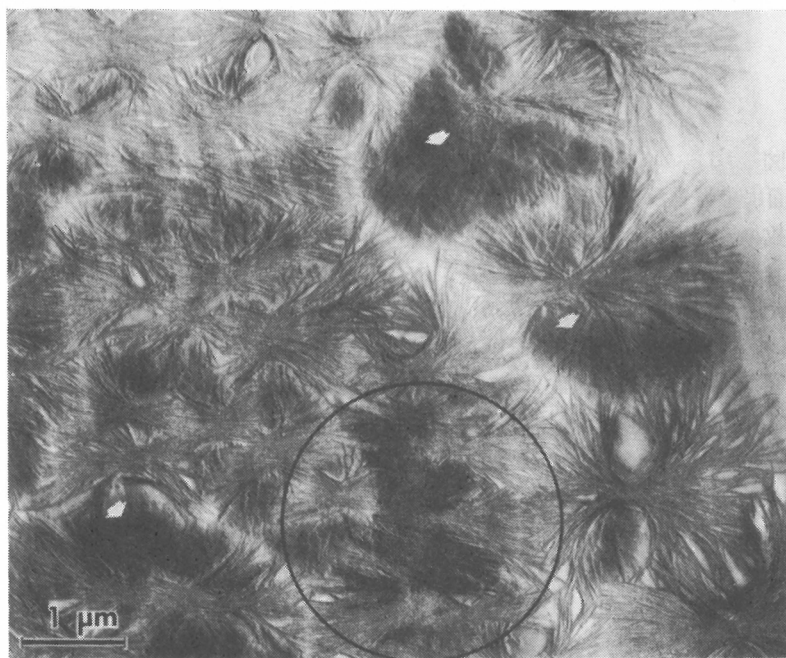


図3 熱処理(165℃, 10分間)によって結晶化させた
i-PS水面膜(Pt-Pdでシャドウしたもの)

の300暗視野像である。左右に走る明るく輝やく1本のすじ(幅約7nm)は1枚のedge-onラメラに相当する。したがって、edge-on結晶ラメラは(300)面を成長面とし、それに垂直な方向に成長していると考えられる。図1aの黒い1本のすじも1枚のedge-on結晶ラメラに相当し、図からその幅は約10nmと読み取れるが、defocus contrastの場合その値がそのままラメラ厚さに相当するとは言えない。しかし、この方法によっても、ラメラの重心間距離は変わらないはずである。図1aや1cで、ラメラが密に積層した部分数ヶ所でラメラ積層周期(長周期)を求めてみると12~14nmであった。図2bで明るく輝やくすじの積層周期も同じく12~14nmである。165°Cで10分間熱処理した試料をPt-Pdでシャドウしたものを図3に示す。図中の、円で囲んだ部分での積層周期は13~15nmであった。また、170°Cで1時間熱処理した試料の小角電子回折には弱い散乱極大が現われるが、Bragg式を用いて長周期を求めると11~12nmとなった。測定値にややバラつきがあるが、積層周期の値として、ここでは12nmを用いることにする。もしラメラが、単結晶沈積膜のように直接に接合しているならば、この積層周期が平均のラメラ厚さとなり、その値は約12nmとなる。

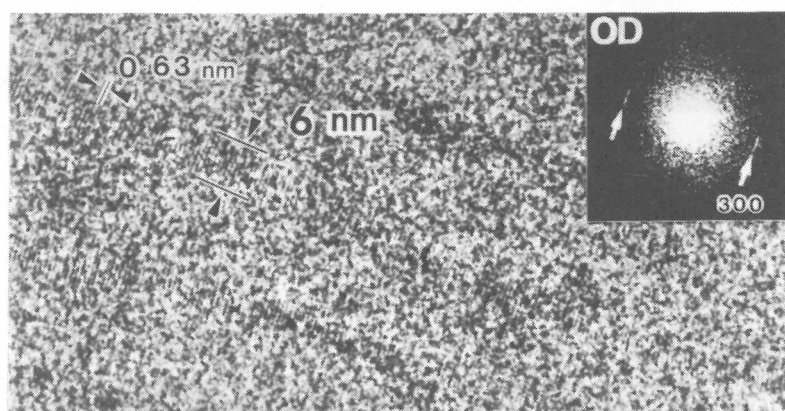


図4 熱処理(161°C, 7分間)によって結晶化させた*i*-PS水面膜の高分解能像。右上の図は、像の光学回折(OD)

図4は、図1, 図2に相当する試料(161°Cで7分間熱処理したもの)からの高分解能像である²⁸⁾。(300)格子面に相当する0.63nmの格子縞が幅5~6nmの細長い領域の長軸に垂直に現われており、この幅が1枚のedge-onラメラの「結晶芯」の厚さに相当する。300暗視野像(図2)でも、ラメラ結晶芯に相当すると思われる幅約7nmの明るいすじが認められるが、図4では格子像が内部標準となるので倍率が正確にきめられる。したがって、ラメラ厚を12nmとすると、1枚のラメラの上下両表面には3nm程度の表面層があって、多かれ少なかれ乱れた構造をもつと推測されるが、現在のところ詳細は不明である。因に、図4は、高分子のラメラ晶を横から見た初めての高分解能像である。

図5aは170°Cで1時間熱処理した*i*-PS水面膜の、defocus contrastによる明視野像である。各所に孔があいているが、これは、結晶化によって物質の移動が生じたためであり、さらに熱処理が進むと全体が網のようになることもある。図中に矢印で示した領域は一見球晶間の非晶領域のように思われるが、ここでは結晶ラメラがflat-onになっていると考えられる(図3で白い矢印で示した所に相当する)。例えば図5aに示した円は制限視野絞りの大きさに相当し、この円で囲んだ部分からのEDは、円内に色々な向きの束状構造すなわちedge-onラメラを含むにもかかわらず、単結晶様の $hk0$ 反射が支配的である(右上のED参照)。図5bは、このような領域からの格子像であり、その光学回折図(右上)には110, 220, 300反射が現われている²⁸⁾。図5bでも互いに60°で交わる3方向に走る1.1nm(110)の格子縞が同一場所に認められるなど、熱処理した*i*-PS水面膜に単結晶様

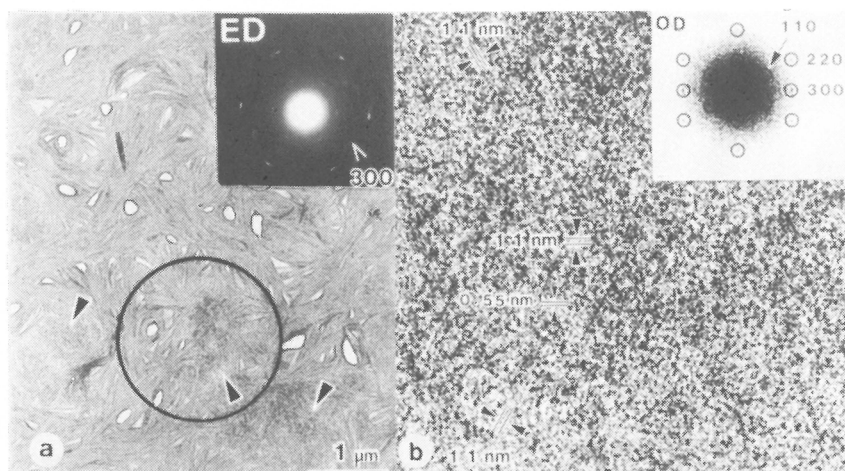


図5 熱処理(170℃, 1時間)によって結晶化させた*i*-PS水面膜。
(a) defocus contrast による明視野像。右上は、円で囲んだ領域からの制限視野電子回折(ED) ;(b) 高分解能像。(a)の矢印の領域に相当する。右上は、像の光学回折(OD)

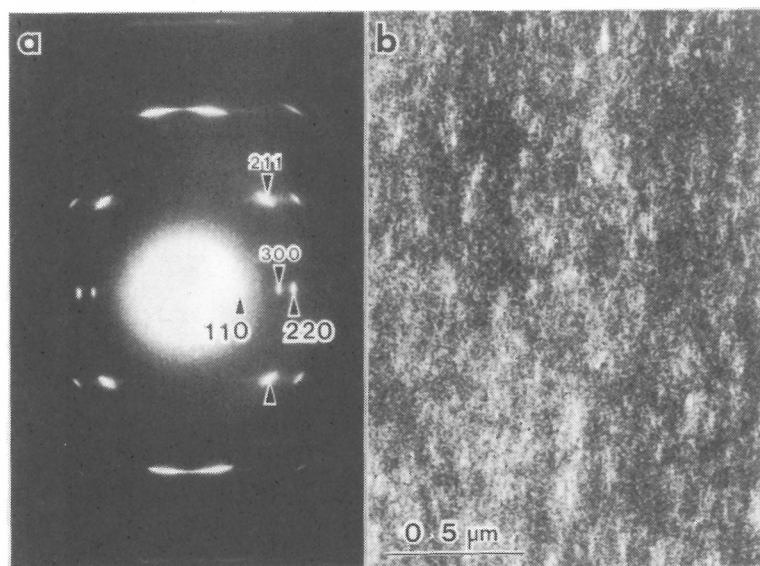


図6 高分子量($\bar{M}_w \approx 240$ 万) *i*-PS 延伸薄膜の制限視野電子回折(a)と、211 暗視野像(b), 延伸方向は上下

ラメラが flat-on 状態で存在することが直接に示された。

高分子量 *i*-PS ($\bar{M}_w \approx 240$ 万) の 0.3～0.5% 溶液をホットプレート上に拡げて、溶媒の蒸発直後強延伸して薄膜を作ることができる。これは Petermann らの方法と同等である²⁹⁾。できた膜の厚さは 100～200nm であり、典型的な繊維図形の電子回折を与える(図 6 a)。211 反射を用いた暗視野像(図 6 b)には、延伸方向に長さ 100～150nm の細長い領域(図中の白いすじ)が多数存在しているが、その微細構造は不明である。この試料の高分解能像には、(110) 格子縞が観察された²⁸⁾。(110) 格

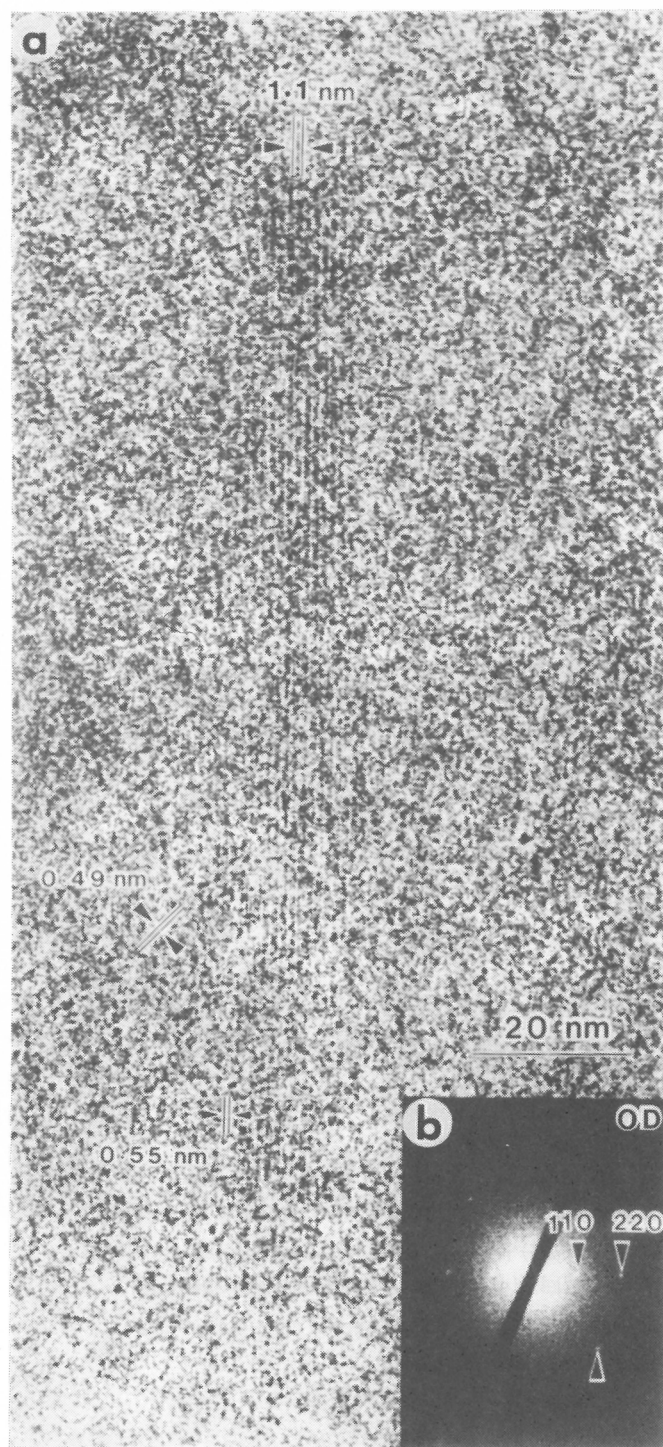


図7 高分子量 *i*-PS 延伸薄膜の高分解能像(a)とその光学回折(b). 延伸方向は上下

子縞が現われている領域の幅については10~50 nmと分布が大きい、長さについては150 nm 内外であり、暗視野像の結果とほぼ一致した。図7 aはその一例である。この図の光学回折(図7 b)には110(1.1 nm), 220(0.55 nm), 211(0.49 nm)の反射が現われており、図7 aでも直接に認められる。図7 aで(110)格子縞が認められる領域は幅約15~20 nm, 長さ約200 nmである。(110)格子縞はゆるやかに曲がり、途中一部消えている所もあるが大部分はこの領域を貫通しており、格子欠陥は認められない。この領域は一応コヒーレントな領域と言えるので、*i*-PS分子鎖はこの領域のコヒーレンスを保てる程度には伸びていると思われる。高分子溶融物の配向結晶化過程には、いわゆるshish-kebabが現われると言われており、*i*-PSの結晶化速度の遅さや、延伸試料の作製方法を考慮すると、この格子像はshishに相当すると考えられる。

3.2 PPS(ポリパラフェニレン・スルフィド)^{30, 31)}

PPS(Ryton V1)を α -クロロナフタレンに約0.1 wt %で溶解し、167°Cで数日間放置してフィブリル状の結晶を得た(図8)。沈積膜の小角X線散乱より、この結晶の厚さは11.5 nmであり、電子顕微鏡観察から結晶の幅は300~500 nmであった。ただし先端ではさらに細かく分かれているよう

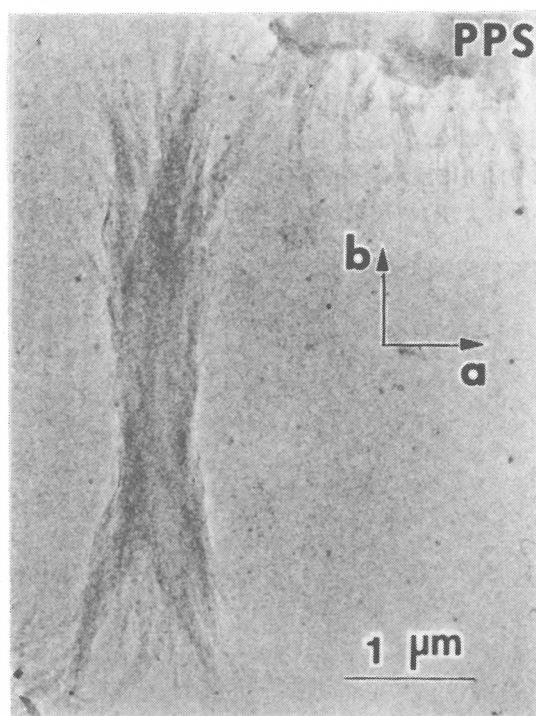


図8 α -クロロナフタレン溶液から167°Cで等温結晶化させたPPS結晶

に見える。フィブリル状PPS結晶からの制限視野電子回折(ED)は、ほとんどが図9 aのタイプである。すでに報告されているPPS結晶の構造解析の結果に従えば³⁹⁾、図9 aのEDが基本的には $hk0$ 反射から成ることから、入射電子線の方法は結晶内の分子鎖に沿う方向、すなわち $\langle 001 \rangle$ 入射であることがわかる。 111 や 211 など、 $hk0$ 以外の反射は、PPSフィブリル状結晶が b 軸(成長方向)の周りに配向分布をもつと考えることで説明される。 $\langle 001 \rangle$ 入射での高分解能像を図10 aに示す。PPS結晶の ab 面投影、すなわち分子鎖軸に沿う投影は図11 aに示すとおりであり、これから期待さ

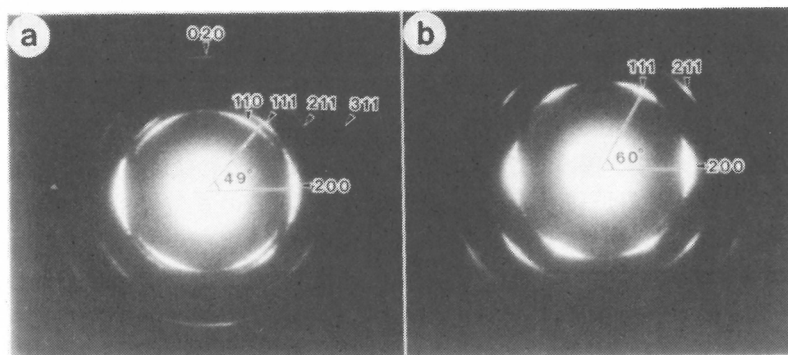


図9 溶液結晶化PPSからの制限視野電子回折。
(a) 基本的には $\langle 001 \rangle$ 入射；(b) $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ 入射

れる高分解能像のシミュレーションの結果(図10aの右上)は、実際に得られた像と良い一致を示した。すなわち、像中の黒い楕円は1本の分子鎖の、分子鎖軸に沿う投影に相当している。シミュレーションに際しては、加速電圧200kV, $C_s = 2.8\text{mm}$, 焦点はずれ量 $\Delta f = 90\text{nm}$ とし、回折を運動学的近似によった。また、図10a, 図10bはともに、光学フィルタリング法によりS/N比の改善を行った結果であることを付記しておく。

上述のPPS試料では、図9bに示すようなEDがときどき見られる。 $h00$ および $h11$ 反射が現われているが、原点から200および111反射を結ぶ二つの直線がなす角度が、図9aの場合49°である

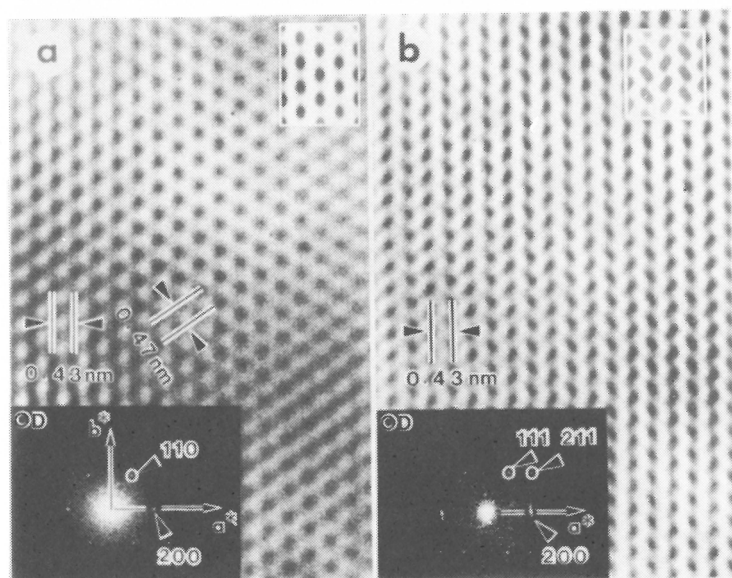


図10 溶液結晶化PPSの高分解能像(光学フィルタリングしたもの)
(a) $\langle 001 \rangle$ 入射に相当。左下は像の光学回折(OD)。右上はシミュレーション図(図11aに対応。シミュレーションに際しては、 $E = 200\text{kV}$, $C_s = 2.8\text{mm}$, $\Delta f = 48\text{nm}$ とした)
(b) $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ 入射に相当。左下は像の光学回折(OD)。右上はシミュレーション図(図11bに対応。シミュレーションに際しては、 $E = 200\text{kV}$, $C_s = 0.7\text{mm}$, $\Delta f = 90\text{nm}$ とした)

のに対して、図9bの場合 60° である。すなわち、 $\langle 001 \rangle$ 入射の状態から、結晶を a 軸回りに 28.7° 傾斜した場合に相当し、この時電子線は $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ 入射となる($\langle 011 \rangle$ 入射も同等である)。この場合に相当する高分解能像を図10bに示す。像の光学回折(図10b, 左下)には $111, 211$ 反射が現われ、図9bのEDに対応していることがわかる。また $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ 方向に沿う投影(図11b)から期待される高分解能像のシミュレーションを図10bの右上に示した(200kV, $C_s=0.7\text{nm}$, $\Delta f=48\text{nm}$)。シミュレーションから、図11bのAで示されたedge-on状態のフェニレンが像(図10b)中の黒い楕円に相当し、flat-onに近いBのフェニレンが像では、図の上下方向での楕円と楕円との領域に対応することがわかる。得られた像とシミュレーションとは良く一致しており、このことから、1本の分子鎖に属するフェニレン基が交互に異なる配向をとっていることが確認された。

一方向からの高分解能像は、あくまでもその方向から見た二次元的投影図にすぎないが、異なる方向からも結晶が観察できれば、結晶の三次元的な構造情報が得られる。PPSに SO_3 や AsF_5 をドーピングすると導電性を示すことが知られており⁴⁰⁾、ドーピングしたPPS試料中でのドーパントの三次元分布がわかれば、その導電機構を知る上で大いに役立つものと思われる。ドーピングしたPPSの高分解能観察に期待したい。

3.3 その他

(SN)_xは極低温(0.3K以下)で超伝導性を示し、ハロゲンをドーピングすることにより電気的性質が

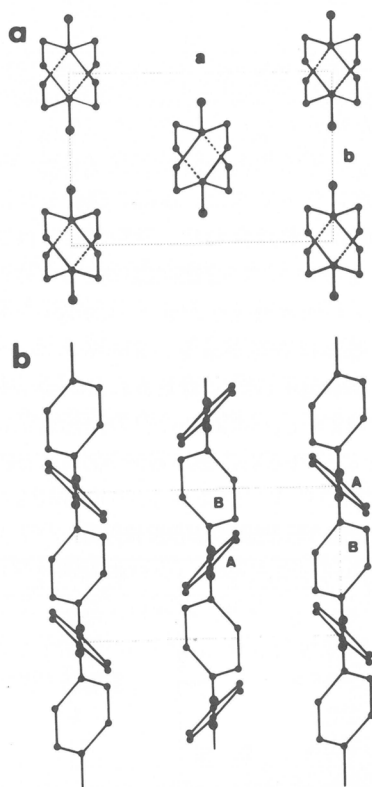


図11 PPS結晶の投影図(斜方晶; $a = 0.867\text{nm}$, $b = 0.561\text{nm}$, c [分子軸] = 1.026nm)³⁹⁾. 図中の小さい黒丸は炭素原子, 大きい黒丸は硫黄原子を示す. (a) $\langle 001 \rangle$ に沿う投影; (b) $\langle 011 \rangle$ に沿う投影

大きく変化するなど、その構造や形態に興味のもたれる無機高分子である。液体窒素中で破断した $(SN)_x$ 繊維状試料の電子回折図では、回折点がすべて b 軸(繊維軸)に垂直に広がっており、暗視野像も b 軸方向に長い、ねじれないマイクロフィブリル状微結晶の存在を示している。このような $(SN)_x$ フィブリル状試料の高分解能像から、skin-core 構造が直接に確認された³²⁾。すなわち、core 領域は単結晶様であるが、skin 領域では、像の光学回折において各回折点が赤道方向に広がっており、かなり乱れていることがわかる。 $(SN)_x$ に、たとえばヨウ素をドーピングすると、ヨウ素はskin 領域の $(\bar{1}02)$ 面内に選択的に侵入し、その部分の格子歪みを増大させるとともに、自らも構造化するということも高分解能像や電子回折法を用いて示した^{32,33)}。

i -PSの延伸薄膜の項(3.1)で述べた方法を用いて、高分子量($\eta_r=25$)のナイロン12の延伸薄膜を作製し、それを170~175°Cで熱処理した。この試料の電子回折図は γ 型の結晶構造³⁴⁾で説明でき、水素結合を含む面、すなわち (200) 面が試料フィルム面に平行に配向する傾向があることがわかった。このような試料で、 020 反射(子午線; b 軸が繊維軸)に相当する1.5nm 間隔の格子像が得られた³⁵⁾。格子縞の数は5~10本程度で、10本以上を明瞭に数えられる所は少なかった。したがって、 (020) 格子像からは、繊維軸方向の微結晶サイズが8~15nm であることになる。

以上の例以外には、ポリパラフェニレン(PPP)³⁶⁾やポリアセチレン(PA)でも格子像が得られた。またTMPSについては、単結晶を用いて分子像が得られていることを付け加えておく³⁷⁾。

4. 結 び

以上、TEMによる高分子の構造研究の一例として i -PSとPPSを中心に、我々の研究室で行った高分解能観察の最近の結果をいくつか紹介した。2.2 項で述べたように、高分解能観察では分解能が試料の耐電子線性に大きく依存する。電子線損傷低減装置(MDS)が開発され、かなり耐電子線性の小さい試料でも高分解能観察が可能になってきた。本稿で紹介した高分解能像はこれを用いて撮影されたものである。しかしこの装置は、焦点合わせ、視野探しでは試料にあたる電子線量を極力抑え、式(3)の N すなわちTEPDぎりぎりいっぱいを像記録に使うための装置であることに注意されたい。 N そのものを大きくするには、(1)加速電圧を上げる、(2)試料を極低温に冷却する、の二つがあるが、すでに述べたように(1)の方法には問題がある。(2)のいわゆるcryo-protectionについてはその効果の有無が問われているが、日本電子(株)で開発された、超伝導対物レンズを搭載した高分解能電子顕微鏡JEM-2000SCM(200kV, $C_s=1.2$ mm)³⁸⁾の極低温試料台を用いて最近我々が得た結果を表3に示す³⁷⁾。 $N_{4.2}$, N_{300} はそれぞれ4.2K, 300KにおけるTEPDを意味する。試料によって

表3 TEPDの温度依存性

Polymer crystals	$N_{4.2} / N_{300}$
TMPS	60
PE	15
PBPP	140
PPX	9
PLA	20

TMPS : poly(tetramethyl- p -silphenylene siloxane)

PE : polyethylene

PBPP : poly(bisphenoxyphosphazene)

PPX : poly(p -xylylene)

PLA : polylactic acid

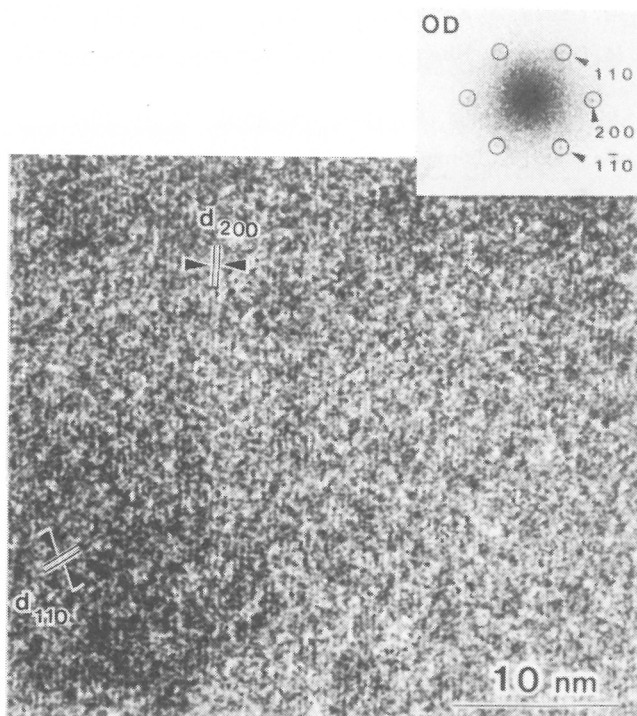


図12 超伝導高分解能電子顕微鏡による、PE単結晶の高分解能像($E=160\text{ kV}$, 4.2 K). 右上は、像の光学回折(OD)

差はあるが 4.2 K では室温の10倍以上、耐電子線性が向上することがわかる。 N が10倍大きくなれば式(3)から期待される解像限界 d は室温の $1/3$ 以下となり、かなりの試料でTEM自身のもつ分解能 δ [式(1)]まで解像可能となる。また例えば、室温ですでに解像可能な d の値であっても、 N が大きくなれば十分な電子線量で像の記録ができるので S/N 比の向上が期待できる。PE単結晶を用いて室温でも (200) 、 (110) の格子像が撮影できるが、低倍率のゆえにネガの光学回折で確認できるようにする。しかし 4.2 K では室温の約15倍耐電子線性が向上し、室温では不可能な直接倍率9万倍での撮影も可能である。図12はJEM-2000SCMを用いて得たPE単結晶の高分解能像で、 (200) 、 (110) の格子縞がはっきり認められる³⁷⁾。最近、 126°C で熱処理したPE延伸水面膜でも格子像が得られており³⁷⁾、cryo-protectionの効果が確認された。現在まだ試料の支持法など改善すべき点は多々あるが、今後この方法が発展すれば、室温では耐電子線性の小さい試料でも、極低温で微細構造の直接観察が可能となる。種々の高分子材料について、その微細構造が原子・分子のオーダーで明らかにされる日が近いことを願って結びとする。

謝 辞

超伝導クライオ電子顕微鏡JEM-2000SCMによるTEPDの測定ならびに高分解能観察において、御協力いただいた日本電子(株)岩槻正志氏に感謝する。

文 献

- 1) M. Tsuji, S. Isoda, M. Ohara, A. Kawaguchi, K. Katayama, *Polymer*, **23**, 1568(1982).

- 2) S. Isoda, M. Tsuji, M. Ohara, A. Kawaguchi, K. Katayama, *Polymer*, **24**, 1155(1983).
- 3) S. Isoda, M. Tsuji, M. Ohara, A. Kawaguchi, K. Katayama, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 141(1983).
- 4) 磯田正二, 辻正樹, 小原正義, 河口昭義, 片山健一, 化纖講演集, **38**, 21(1981).
- 5) Y. Fujiyoshi, T. Kobayashi, K. Ishizuka, N. Uyeda, Y. Ishida, Y. Harada, *Ultramicrosc.*, **5**, 459(1980).
- 6) M. Tsuji, S. K. Roy, R. St. J. Manley, *Polymer*, **25**, 1573(1984).
- 7) M. Tsuji, S. K. Roy, R. St. J. Manley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1127(1985).
- 8) J. -F. Revol, R. St. J. Manley, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 249(1986).
- 9) J. Sugiyama, H. Harada, Y. Fujiyoshi, N. Uyeda, *Mokuzai Gakkaishi*, **30**, 98(1984); 杉山淳司, 原田浩, 藤吉好則, 植田夏, 電子顕微鏡, **20**, 143(1985).
- 10) J. -F. Revol, H. Chanzy, *Biopolymers*, **25**, 1599(1986).
- 11) J. Petermann, H. Gleiter, *Phil. Mag.*, **31**, 929(1975).
- 12) 上田良二編, 「電子顕微鏡」(実験物理学講座23), 共立出版(1982); L. Reimer, "Transmission Electron Microscopy", Springer-Verlag(1984).
- 13) 石塚和夫, 日本結晶学会誌, **28**, 1(1986); 橋本初次郎, 電子顕微鏡, **17**, 41(1982)/**17**, 243(1983)/**18**, 33(1983).
- 14) 磯田正二, 高分子, **33**, 786(1984).
- 15) 片山健一, 海外高分子研究, **31**, 192(1985).
- 16) 辻正樹, 高分子加工, **35**, 522(1986)/**35**, 574(1986).
- 17) J. M. Cowley, "Diffraction Physics", North-Holland, Chapt. 13(1975).
- 18) O. Scherzer, *J. Appl. Phys.*, **20**, 20(1949).
- 19) M. Mary, J. -F. Revol, D. A. I. Goring, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 957(1986).
- 20) R. M. Glaeser, Proc. 3-rd Int. Conf. HVEM, Oxford, 370(1974).
- 21) A. Rose, *Adv. Electron.*, **1**, 131(1948).
- 22) 辻正樹, 森口作美, 河口昭義, 片山健一, 高分子学会予稿集, **35**, 855(1986).
- 23) M. Tsuji, S. Moriguchi, K. -J. Ihn, A. Kawaguchi, K. Katayama, Proc. 11-th Int. Cong. EM, Kyoto, 1749(1986).
- 24) 片山健一, 電子顕微鏡, **21**, 181(1987).
- 25) G. Natta, P. Corradini, *Makromol. Chem.*, **16**, 77(1955); G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, *Nuovo Cimento(Suppl.)*, **15**, 68(1960).
- 26) M. Tsuji, S. K. Roy, R. St. J. Manley, *Polymer*, **25**, 1573(1984)/*J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1127(1985).
- 27) B. C. Edwards, P. J. Phillips, *Polymer*, **15**, 351(1974).
- 28) M. Tsuji, A. Uemura, M. Ohara, A. Kawaguchi, K. Katayama, J. Petermann, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T-580(1986).
- 29) J. Petermann, R. M. Gohil, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 2260(1979).
- 30) A. Uemura, S. Isoda, M. Tsuji, M. Ohara, A. Kawaguchi, K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **64**, 66(1986).
- 31) A. Uemura, M. Tsuji, A. Kawaguchi, K. Katayama, *J. Mater. Sci.*, in press.
- 32) A. Kawaguchi, S. Isoda, J. Petermann, K. Katayama, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 429(1984).
- 33) S. Isoda, A. Kawaguchi, A. Uemura, K. Katayama, *Japanese J. Appl. Phys.*, **24**, 341(1985).
- 34) K. Inoue, S. Hosino, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1077(1973).
- 35) 辻正樹, 登阪雅聡, 印教鎮, 植村明夫, 河口昭義, 片山健一, 纖維学会年次大会講演要旨, 53(1987).
- 36) A. Kawaguchi, M. Tsuji, S. Moriguchi, A. Uemura, S. Isoda, M. Ohara, J. Petermann, K.

Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **64**, 54 (1986).

- 37) 辻正樹, 登阪雅聡, 植村明夫, 河口昭義, 片山健一, 岩槻正志, 原田嘉晏, 高分子学会予稿集, **36**, 2357 (1987).
- 38) 岩槻正志, 原田嘉晏, 電子顕微鏡, **21**, 174 (1987).
- 39) B. J. Tabor, E. P. Magré, J. Boon, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1127 (1971).
- 40) たとえば K. F. Schoch, Jr., J. F. Chance, K. E. Pfeiffer, *Macromolecules*, **18**, 2389 (1985); T. C. Clarke, K. K. Kanazawa, V. Y. Lee, J. F. Rabolt, J. R. Reynolds, G. B. Street, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **20**, 117 (1982).
- 41) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworths, Chapt. 15 (1965).

(1987年9月25日受理)

PET-PHB 液晶性コポリエステルの流動配向性

升田利史郎^{*1}, 藤原 健一^{*2}, 高橋 雅興^{*3}, 小野木重治^{*4}
T. Masuda K. Fujiwara M. Takahashi S. Onogi

1. 緒 言

サーモトロピック液晶性高分子液体は、無定形高分子溶融物に比べて、流動下で容易に配向することが知られている。すなわち、既存の溶融成形法を大きく変更することなく加工でき、高強度・高弾性率の高分子成形品が得られる。このため、近年特にサーモトロピック液晶性高分子(TLCP)に大きい関心が集まっている。リオトロピック高分子液晶を含めて、一般に液晶性高分子液体のレオロジー的性質は、均質な高分子液体(高分子溶液および高分子溶融物)のそれとは種々の点で大きく異なり、高分子レオロジーの対象としても興味ある問題を含んでいる。

このような重要性に鑑み、高分子液晶系のレオロジー的性質と流動配向性に関する研究¹⁻³⁾は年々盛んになり、多くの新しい事実が明らかになりつつある。しかし一方では、系の複雑さのために実験結果が矛盾したり、不明のまま残されている問題も多い。本報では、PET-PHB コポリエステルについて、そのレオロジー的性質と流動場における配向挙動を明らかにする目的で行った、我々の最近の研究について述べる。

2. 実 験

試料はポリエチレンテレフタレート(PET)と p -ヒドロキシ安息香酸(PHB)から合成された、PHBを60モル%含むランダムコポリエステル(PHB 60と略記; テネシーイーストマン社製)である。

レオロジー的性質はレオメトリックス社製メカニカルスペクトロメーターを用いて、種々の温度および周波数で測定した。配向のための流動場としては、毛管からの押し出しとその後の伸長(紡糸)を用いた。押し出し直後に -50°C エタノール中で冷却固化した。紡糸は上記の押し出し溶融物を種々の条件で巻き取るにより行った。

得られたフィラメントの構造解析には、広角X線散乱(WAXS)、偏光顕微鏡観察(POM)、走査型電子顕微鏡観察(SEM)により行い、フィラメントの弾性率と破断強度は伸長応力-ひずみ曲線から求めた。

3. 結果と考察

3.1 レオロジー的性質の特徴

PET-PHB 液晶性コポリエステルの流動配向挙動を調べる前にそのレオロジー挙動の概略を述べておく必要がある。液晶性コポリエステル試料 PHB 60 のレオロジー的性質を等方性高分子溶融物の挙動とを比べると、最も著しい特徴はレオロジー的転移現象と高いコンプライアンスである。

図 1 には、最初 310°C に 10 分間保ったのち、 210°C で 30 分熱処理した試料の動的弾性率 G' 、動的損

^{*1} 京都大学医用高分子研究センター

^{*2} 出光石油化学株式会社機能材料研究所

^{*3} 京都大学工学部高分子化学教室

^{*4} 松江工業高等専門学校(京都大学名誉教授)

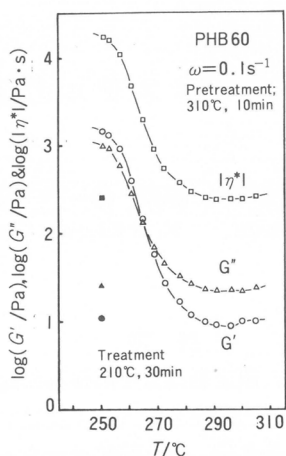


図1 種々の粘弾性関数の温度依存性(白印).
黒印は熱履歴の影響を示す。

失 G'' および複素粘度の絶対値 $|\eta^*|$ の温度による変化を示した。測定周波数は $\omega = 0.1 \text{ s}^{-1}$ 、昇温速度は約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ である。いずれの粘弾性関数も $260\sim 270^\circ\text{C}$ の温度範囲で大きく減少し、レオロジー的転移現象を示している。また、 290°C 以上では、温度依存性が消失し、むしろ温度上昇と共に関数値が上昇している。図1に黒印で示した点は、試料を 310°C で10分間熱処理後 250°C で測定された値である。それらの値は 210°C で熱処理後の値(白印)より低く、 290°C 以上の温度での値に近い。ここでは詳細は述べないが、同様の挙動は、定常流動におけるせん断応力 σ および第一法線応力差 N_1 のせん断速度依存性¹⁰⁾、動的粘弾性の周波数依存性¹¹⁾の測定においても観察される。この熱履歴の影響は、 280°C 以上では観測されない。図1に示したレオロジー転移と熱履歴の影響は、DSC測定によって 210°C 処理による微結晶の生成と $240\sim 260^\circ\text{C}$ における過冷却効果によって説明¹¹⁾される。

図2には、 280°C におけるPHB 60試料の定常流動におけるレオロジー関数 σ 、 N_1 、粘度 η および

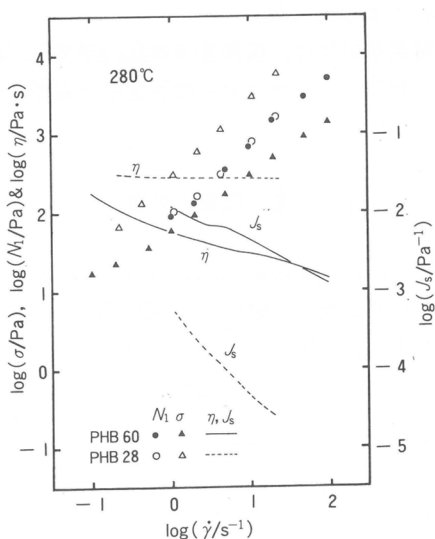


図2 PHB 60 試料の定常流動下でのレオロジー関数の PHB 28試料との比較

定常流コンプライアンス、 J_s のせん断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性を、液晶を形成しないコポリエステル試料PHB28(PHBを28モル%含有するPET-PHBコポリエステル)の挙動を比較して示した。PHB28の結果と比較して、PHB60の N_1 はほぼ等しく、 σ したがって $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ の値は低い。特に高い $\dot{\gamma}$ の領域でその差が大きい。PHB28の粘度の $\dot{\gamma}$ 依存性はほぼニュートン的であるのに対し、液晶性試料PHB60の η は著しい非ニュートン流動(shear-thinning)を示している。また、PHB60の $J_s = N_1 / 2\sigma^2$ はPHB28のそれに比べて1～2桁高い値を示している。これは主として液晶相の低い粘度(σ および η)によるものであり、弾性的性質(例えば N_1)の差によるものではないことがわかる。他の液晶系の測定値¹²⁾から計算した結果も同様の事実を示し¹⁰⁾、高いコンプライアンスは液晶系の特徴であると思われる。

3.2 押し出し流動による配向挙動

種々の条件下で毛管から押し出したフィラメント試料について、その性質を測定した結果を表1に示す。毛管の直径は0.44mm、 $L/D_0=20$ および100を用いた。配向関数は広角X線散乱(WAXS)における $2\theta = 20.4^\circ$ の散乱ピークから求めた。伸長弾性率および強度は5回の測定の平均値である。

表1 押し出し条件と押し出し物の性質

Temperature [°C]	Shear Rate [sec ⁻¹]	Length/ Diameter [-]	Die Swell [-]	Orientation Function [-]	Tensile Modulus [GPa]	Tensile Strength [MPa]
285	1.4×10^3	20	1.07	0.34	1.9	42
	1.4×10^4		1.11	0.28	1.7	39
	1.4×10^3	100	1.02	0.36	2.1	55
260		20	0.90	—	2.4	52
240			0.98	—	2.5	40

WAXSから求めた配向関数はいずれも約0.3の値を示し、分子配向が認められるがそれほど高いものではない。薄片の偏光顕微鏡(POM)観察からは、いずれの押し出し物もポリドメイン構造を有し、消光位と対角位の明度の変化は小さい。フィラメントの弾性率および強度も押し出し条件によって大きく変化せず、それぞれ約2GPaおよび40～50MPaの値を示している。これらの値は無配向の非晶PETの値に近い。

これらの結果から、毛管内流動すなわちせん断流動のみでは高度の分子配向と高い弾性率・強度を得るのは困難であると言える。また、表2には圧縮流による伸長流動効果を期待して行ったコンカルダイによる結果とフラットダイの結果(図1の最上段の条件)を示した。配向関数および力学的性質は向上することがわかる。しかし、依然としてポリドメイン構造が観察された。

レオロジー的性質の項で述べたように、PHB60試料は著しい非ニュートン流動を示す。このた

表2 配向に対する圧縮流の影響

Type of Die	Die Swell [-]	Orientation Function [-]	Tensile Modulus [Gpa]	Tensile Strength [MPa]
Conical	0.94	0.49	5.2	68
Flat	1.07	0.34	1.9	42

($\dot{\gamma} = 1.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $T = 285^\circ\text{C}$)

め毛管中の流速分布が非パラボリックになり、押し出し物の中心部の配向が悪い可能性が考えられる。しかし POM 観察では、スキン-コア構造がやや認められる場合でもスキン層の配向度は著しく高いものではない。表 1 で見られるようにダイスウェルの値は極めて小さく、実験条件から考えて冷却までに起こる配向緩和はないものと思われる。したがって、せん断流動場での液晶性高分子材料の高い分子配向は期待できないと結論できる。一方、伸長流動効果を有するコニカルダイによる押し出しでは相当の分子配向が可能である。このことは、高度の分子配向を達成するためには伸長流動が不可欠であることを示唆している。

3.3 伸長変形による配向挙動

図 3 は、紡糸の実験で得られたフィラメントの弾性率[GPa]と伸長比 λ との関係を押出し速度 V_0 をパラメーターとして描いたものである。弾性率は λ の対数と直線関係にあり、 V_0 の影響は大きいものではない。図中の $\lambda=1.8$ の点は自重によるドロウダウンによる伸長の結果であるが、すでに 8 GPa の値を示している。この値は前項で述べたせん断流動による値 2 ~ 5 GPa と比較して興味深い。

図 4 には、配向関数の λ による変化が示されている。配向関数は比較的低い λ ($=1 \sim 10$)の領域で急激に上昇し $\lambda \approx 0.9$ の値で一定となる。この図および POM 観察における消光位と対角位の明暗

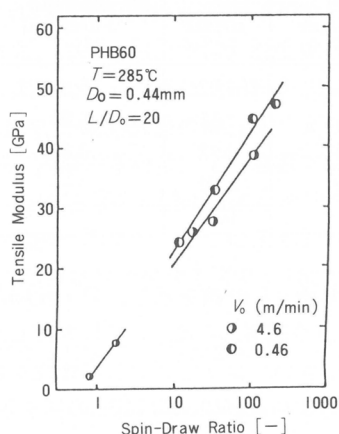


図 3 伸長弾性率と伸長比の関係

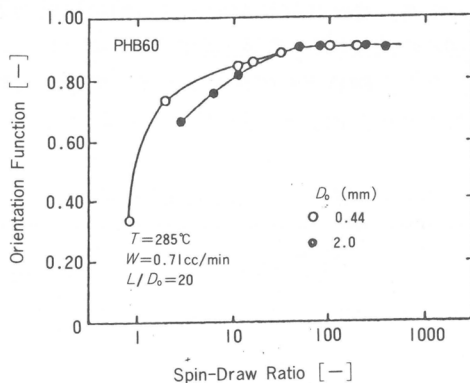


図 4 配向関数と伸長比の関係

の差が λ と共に著しくなることから、弾性率の λ による増大が分子配向によっていることが明らかである。また曲げ破断試料のSEM観察から、弾性率の上昇と共に圧縮側においてキンクバンドが発生し、さらに座屈現象が著しく認められる。図3において、弾性率が V_0 にほとんど依存しないことは、分子配向の機構が毛管中でのせん断履歴や伸長の歪速度に影響されないことを示している。

伸長比 λ を固定したときの弾性率を巻取り速度と押し出し速度の差(速度差)に対してプロットした結果を図5に示す。弾性率は速度差すなわち伸長の歪速度に全く依存せず、 λ のみで決まる。この結果は分子配向の緩和時間がこの実験で用いた歪速度の最小値($\sim 0.1s^{-1}$)の逆数(10s)より長いことを示している。このことは、弾性率が押し出し温度や紡糸過程での強制冷却の影響を受けないことから支持される。

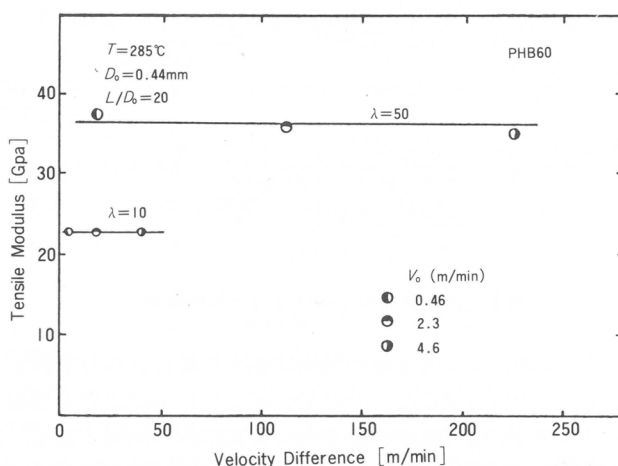


図5 伸長比一定における伸長弾性率と速度差の関係

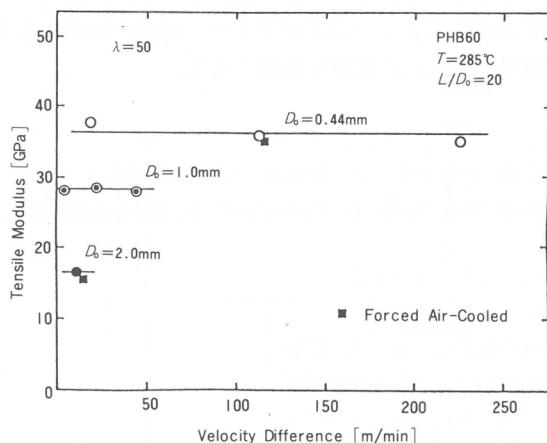


図6 毛管径一定における伸長弾性率と速度差の関係

図6は、 $\lambda=50$ における弾性率と速度差の関係を、毛管(ダイ)の直径 D_0 を変えて測定した結果である。再び速度差の影響は認められない。しかし、弾性率が D_0 に依存する、換言すればフィラメントの径に依存することが明らかである。この種の結果は多くの場合フィラメントのスキン-コア構

造によって説明されている。しかし、これらのフィラメントはPOMで観察する限り、スキン-コア構造は全く認められない。また、POMによる微細構造の伸長比による変化にも D_0 の差が著しい。例えば、一様な配向構造に達するまでの λ の値が $D_0=0.44\text{ mm}$ では $\lambda \approx 30$ であるのに対し、 $D_0=2.0\text{ mm}$ では $\lambda \approx 300$ が必要である。また D_0 が小さい場合には、 λ の増加と共に部分的に配向が進み次第にドメイン数が減少するのに対し、 D_0 が大きい場合にはポリドメイン構造を保ったまま各ドメインの一軸配向が進行しドメイン境界の消失には大きい λ が必要である。この様子を模式的に描くと図7のようになる。それらの結果から、分子配向の程度の寸法依存性は、冷却効果の相違などに基づく緩和現象によるものではなく、液晶性高分子の配向過程の機構によるものであろう。

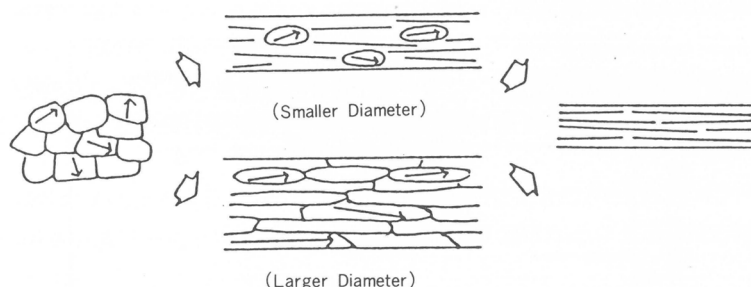


図7 伸長変形場における分子配向過程

紡糸の実験の結果から伸長流動による分子配向効果は極めて著しいものであることが判明した。しかも配向緩和の時間は長く、伸長の歪速度、熔融温度あるいは冷却効果の影響を受けない。初期のフィラメント径が同一であれば、分子配向の程度は伸長比のみの関数である。この結果は通常の高分子熔融物の場合とは異なり、液晶相からの分子配向が単純に伸長応力だけの関数として定まらないことを示唆している。これはフィラメントの弾性率と spin line stress との間に全く相関がないとする Ide ら⁷⁾の報告からも支持される。また、液晶性高分子の伸長配向過程における寸法効果は、フィラメントの細化過程におけるドメインおよびドメイン境界の変形機構を考える上で多くの問題点と示唆を与えている。将来に残された重要な問題である。

文 献

- 1) 堀尾正雄, 亀井衛一, 内村寿孝, 日本レオロジー学会誌, **13**, 25(1985).
- 2) D. G. Baird, "Liquid Crystalline Order in Polymers", A. Blumstein Ed., Academic Press (1978), p. 237.
- 3) K. F. Wissbrun, *J. Rheology*, **25**, 619(1981).
- 4) 升田利史郎, 藤原健一, 高分子, **36**, 106(1987).
- 5) 堀尾正雄, 日本化学繊維研究所講演集, **35**, 87(1978).
- 6) D. Acierno et al., *Macromolecules*, **15**, 1455(1982).
- 7) Y. Ide, Z. Ophir, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 261(1983).
- 8) Y. Takeuchi et al., *Polym. J.*, **16**, 579(1984).
- 9) H. Sugiyama et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2329(1985).
- 10) 藤原健一, 高橋雅興, 升田利史郎, 第34回高分子討論会予稿集, **34**, 2209(1985).
- 11) 升田利史郎, 高橋雅興, 藤原健一, 第32回レオロジー討論会 講演要旨集, p.81(1984); *J. Polym. Sci.*, 投稿中.
- 12) K. F. Wissbrun, A. C. Griffin, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **20**, 1835(1982).

(1987年10月5日 受理)

高分子固体中における光イオン化

山本 雅英*, 土田 亮*, 西島 安則*
M. Yamamoto A. Tsuchida Y. Nishijima

1. 緒 言

近年, 光機能性高分子の研究が盛んになり, 高分子系における様々な光物理的ならびに光化学的過程が研究されている。高分子膜に光機能性を付与するとき, 主要な過程として, 光機能性サイトへの励起エネルギー移動とそのサイトでの光機能が問題となる。我々はこのような観点から高分子系における電子励起エネルギー移動と光電子移動について研究を進めている。高分子系における励起エネルギー移動については本報告会ですでに報告¹⁾したので, 今回は光機能性の一つとして高分子固体中における芳香族分子の光イオン化挙動をとりあげる。高分子固体中での光イオン化は, 高分子の光電導性におけるキャリア生成機構, 光合成系の反応中心における光電荷分離, ホトクロミズム, など様々な現象と関連しており, その機構を十分理解しておくことは重要である。

2. 凝縮系での光イオン化

真空中の分子を光励起するとき, 励起波長を短くしていくと, ある一定の波長より短い波長になると分子から電子が放出されて光イオン化が起こる。この一定のエネルギーを分子のイオン化ポテンシャルと呼ぶ。光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)はこの原理に基づいて放出電子の運動エネルギー分布を測定する方法であり, 分子のイオン化ポテンシャルを測定できる。

凝縮系での1分子的な分子の光イオン化は, 1942年 Lewisらによって見出された²⁾。彼らは N, N', N'' -tetramethyl-*p*-phenylenediamine(TMPD)を77 K EPA ガラス(エーテル: イソペンタン: エタノール=5:5:2)中に溶解し, これを光照射したとき, 化学的酸化によって得たTMPD:

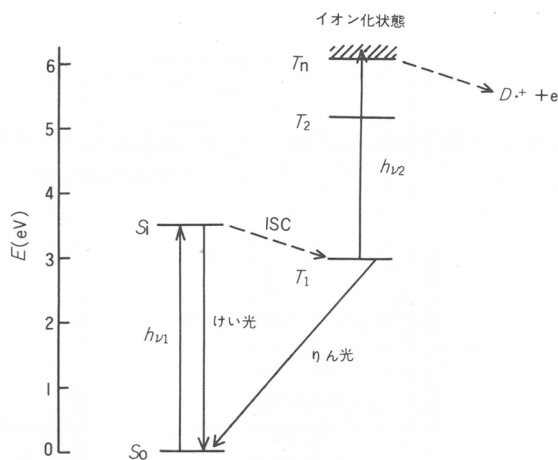


図 1

* 京都大学工学部高分子化学教室

(Würster's blue)と同じ吸収スペクトルを得ることによって、TMPDが光イオン化することを示した。その後、剛体溶媒中に放出され、媒体に捕捉された捕捉電子の分光学的研究^{3,4)}が行われるとともに、電子と親カチオンとの再結合により生ずる発光の研究⁵⁻⁷⁾も数多く行われ、剛体溶媒中における芳香族分子の光イオン化挙動が明らかにされてきた。その結果、TMPD系での光イオン化は図1に示すように分子の励起三重項状態を経由した2段階の励起により起こることが明らかとなった。すなわち、次式(1)～(3)の過程で生成する T_n 準位が固体中のイオン化エネルギーよりも大きいとき、分子は電子を媒体に放出して、自身はカチオンとなる。



現在まで主に用いられてきた剛体溶媒には、EPAガラスのような各種の低温剛体溶媒と室温でガラス状態である硼酸ガラスがある。高分子をマトリックスとした光イオン化の研究は少ない(発光の研究は数多くみられる⁸⁾)。なお放射線化学の分野で高分子をマトリックスとする研究は多いが、この場合、マトリックス励起による分子のイオン化となる⁹⁾。

一方、凝縮系での2分子的な分子の光イオン化は1961年 Weller らにより見出された。彼らは、極性溶媒アセトニトリル中にペリレン(電子受容体, A)とジメチルアニリン(電子供与体, D)を加え、ペリレンを光励起するとき、ペリレンの蛍光消光とともにペリレンアニオンラジカルが生成することを過渡吸収スペクトルにより見出した¹⁰⁾。



それ以来、電子供与体-電子受容体を対とする光イオン化についての研究が精力的に進められてきた¹¹⁻¹³⁾。そして2分子的なエキシプレックスあるいは励起電荷移動錯体を経由する分子の光イオン化についての理解は十分深まってきたといえよう。

分子の光イオン化をエネルギーの面から考えると、多くの芳香族分子のイオン化ポテンシャルは6～9 eV¹⁴⁾であるが、凝縮系では3～7 eVの光エネルギーで光イオン化し、気相にくらべ数eV低いイオン化エネルギーとなる。すなわち分子から電子を引き離し、到達する系のエネルギー準位は、気相にくらべ4Iだけ低くなる。

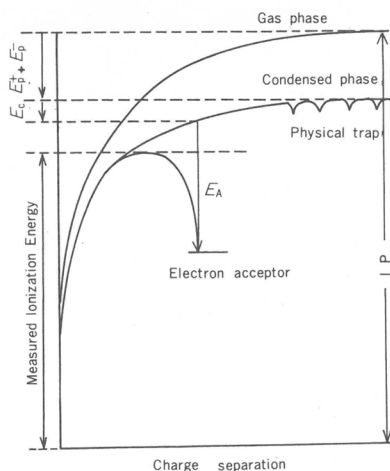


図 2

$$\Delta I = E_P^+ + E_P^- + E_A + E_C \quad (6)$$

ここで $E_P^+ + E_P^-$ は媒体の分極エネルギー、 E_A はトラップの電子親和力、 E_C は荷電種間のクーロンエネルギーである(図2)。いずれの量も媒体の種類に依存するので、 ΔI は媒体の種類による。アクセプター性のない媒体では $E_A \approx 0$ であり、なおかつ荷電種間の距離も長くなるので、 $E_C \approx 0$ となる。このような条件下では ΔI は2 eV以下となる。例えば3-methylpentane中のTMPDの $\Delta I = 0.9 \text{ eV}^{15)}$ 、77Kメタノール媒体中のTMPDの $\Delta I = 1.90 \text{ eV}^{15)}$ 、有機結晶での $\Delta I \approx 1.7 \text{ eV}^{16)}$ と測定されている。

したがって比較的長波長の光で分子がイオン化する場合、(1)2光子光イオン化、(2)電荷移動相互作用に助けられた1光子光イオン化、が主な過程である。ここで媒体の効果について考えてみる。前者の場合、多くの場合媒体は固相であり、励起三重項状態の寿命が延びるので光イオン化効率が高くなる。しかし励起光子密度が非常に高いときは溶液であっても、あるいは中間状態が励起一重項状態であっても光イオン化を起こしうる。後者の場合、式(4)、(5)を例にとるとその自由エネルギー変化 ΔG は式(7)で表わされる。

$$\Delta G = IP_D - EA_A - E_{A^*} - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{r_A} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) - \frac{e^2}{\epsilon d} \quad (7)$$

ここで IP_D はDのイオン化ポテンシャル、 EA_A はAの電子親和力、 E_{A^*} はAの励起エネルギー、 r_D 、 r_A はDおよびAの半径、 ϵ は溶媒の誘電率、 d はイオン間距離である。式(7)の4項、5項は溶媒およびクーロン力による安定化エネルギーである。さらにDおよびAのレドックス電位 $E(D^+/D)$ 、 $E(A/A^{\bullet-})$ を用いて書き直すと式(8)がえられる。

$$\Delta G(\text{kcal/mol}) = 23.06 \left[E(D^{\bullet+}/D) - E(A/A^{\bullet-}) - \frac{e^2}{\epsilon d} \right] - E_{A^*} \quad (8)$$

式(7)、(8)から分かるようにD(またはA)が存在することが光電子移動を起こす駆動力となり、しかも極性溶媒中では溶媒和によりさらにこの電子移動が助長されることになる。

最近ではこのようにして生成したイオンラジカルの反応性や光電子リレー系についての研究が注目を浴びているが、高分子マトリックス中での2分子的1光子光イオン化についての研究は少ない。その原因の一つは、このような光イオン化は2分子的過程であり、DとAとの間でのみ電子移動が起こり、光イオン化収率が低いためである。本報告では光電子移動に有利なように分子設計した分子内D~A系の光イオン化挙動について述べる。

3. 高分子固体中での芳香族分子の2光子光イオン化

3.1 多光子吸収

従来研究されてきた芳香族分子の2光子光イオン化過程は、低温剛体溶媒中で中間状態である励起三重項状態の寿命を延ばして強力な水銀灯やキセノンランプを用いて行われてきた。しかしレーザー光源が出現して以来、光子密度の高い光が得られるようになった。表1には紫外領域で強力な光線を出すエキシマーレーザーの標準的性能を示す。我々の用いているエキシマーレーザーはLambda

表1 エキシマーレーザーの代表的性能

パルスエネルギー	0.1~1 J
パルス幅	10~40 ns
最大繰返	>500 Hz
平均出力	>100 W
波 長	193, 248, 308, 351 nm
効 率	~2 %

Physik社製EMG101 MSC型であるが、XeClガスを用いると308nmで約150mJ/パルス(半値幅17ns)の出力を得る。ビームは10mm×23mmの長方形で出力するが、これを1mm×10mmの面積中に集光したとすると、約 4×10^{-6} Einstein/cm²の光子密度となる。いま、1mm×10mm×10mmのセルに、分子吸光係数 $\epsilon \approx 3 \times 10^3$ M⁻¹ cm⁻¹、濃度 5×10^{-4} mol/lの色素溶液を入れ、 4×10^{-6} Einstein/cm²の光を照射すると、分子1個当り80個の光子を照射することになる。本報告で述べる励起は段階的2光子励起であるが、光子密度の高い光で分子を励起するとき、同時多光子励起(非共鳴多光子吸収)¹⁷⁾も起こすことができる。

3.2 芳香族分子の光イオン化

イオン化ポテンシャルの小さい芳香族分子、TMPD, *N, N, N', N'*-tetramethylbenzidine(TMB), *N*-ethylcarbazole(ECz), peryleneなどをポリマーマトリックス中に分子分散し、芳香族分子をエキシマーレーザーからの光(308nm)で励起し、芳香族分子の光イオン化挙動を調べた。ポリマーとしてはポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリスチレン(PS)を用いた。

試料はそれぞれの精製したモノマーに所定量の芳香族分子を溶解し、開始剤を添加し、熱重合することにより得た。例えばPMMA試料の場合、MMAに芳香族分子とAIBN 0.5mMを添加し、脱気下60℃で10時間、70℃で10時間、120℃で10時間加熱することによりPMMA試料を得た。未反応モノマーはGPC分析では0.1%以下であった。このように調製した試料にレーザーパルス光を照射すると1パルス照射で瞬時に着色する。図3(a)にこのようにして着色した試料の吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルは安定で減衰しないので普通の分光光度計で測定したものである。参考のために、アセトニトリルを溶媒とし、レーザー分光法で測定したTMPD^{•+}、TMB^{•+}の過渡吸収スペクトル(励起パルス後2 μs)を図3(b)に示す。これらのスペクトルを比較することにより(a)の吸収スペクトルはTMPD^{•+}、TMB^{•+}のものと同定される。

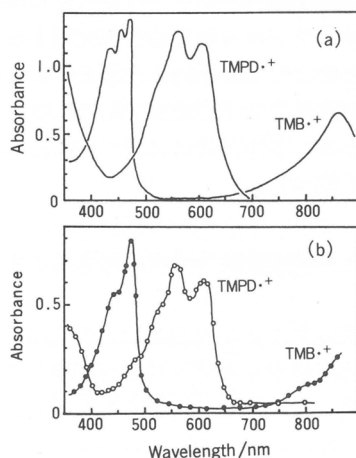


図 3

励起光強度依存性については、TMPD-PMMA系についてみると光強度を弱くすると³TMPD^{•+}のみを生成し、光強度を強くするとTMPD^{•+}が生成する。図4はTMB-PMMA系について、光強度の強い定常光(500W Xeランプ、パイレックスフィルターを通す)を照射したときのTMB^{•+}生成速度と励起光強度との関係である。励起光強度が強いとき光強度の2次に比例しており、段階的2光子過程であることが分かる。

図5は、ECz-PMMA系の過渡吸収スペクトル(パルス励起後300ns)およびECz-PMMA系、ECz

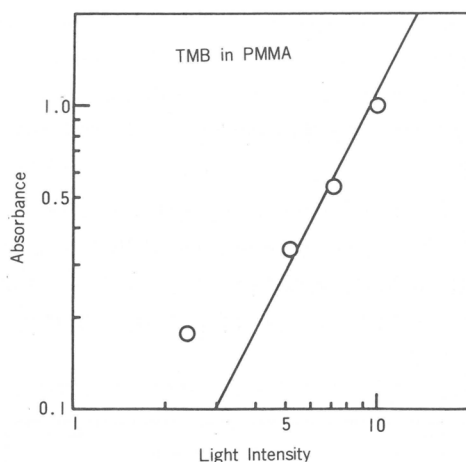


図 4

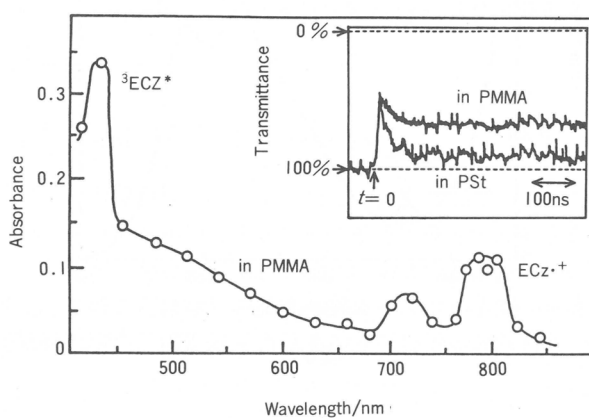


図 5

-PS系の過渡吸収極大(780nm)の減衰曲線を示す。ECz-PMMA系ではECZ $\cdot^+$ と $^3\text{ECZ}^*$ の吸収帯がみられる。TMPD-PMMA系やTMB-PMMA系ではそれらの励起三重項は認められないので、ECz-PMMA系では第2段目のイオン化効率が低いと考えられる。なおポリビニルカルバゾール固体のイオン化ポテンシャルのしきい値(I_s^{th})は5.85eV¹⁸⁾と測定されており、いずれの系でも励起エネルギーとしては十分である。図5の挿入図から両系とも励起パルス光に追従して光イオン化を起こすが、ECz-PS系ではECZ $\cdot^+$ の減衰速度が速く、カチオンの安定化はポリマーの種類に依存することが分かる。

表 2 Lifetimes of Cation Radicals
at Room Temperature

Dopant	Polymer Matrix	
	PMMA	PS
ECz	10^3 s	$\approx 10^{-8}$ s
TMB	$>10^6$ s	$10^{-5} \sim 10^{-1}$ s
TMPD	$>10^6$ s	$10^{-5} \sim 10^{-1}$ s

次にPMMAおよびPSマトリックス中で生成したカチオンラジカルの寿命をまとめて表2に示す。いずれのポリマー中でもカチオンラジカルは生成するが、その寿命には著しい差異がある。TMPD-PMMA系、TMB-PMMA系でのカチオンラジカルの寿命は極めて長く、常温で数ヶ月でも安定である。ECz-PMMA系でのECz^{•+}の寿命は約1時間である。一方、PSマトリックス中での寿命はいずれの分子でも短く、1秒以下である。したがってPMMAマトリックスは溶質カチオンラジカルを安定化する作用をもつが、これはPMMAが放出電子を捕捉する作用をもつためと考えられる。

次にTMPD-PMMA系に電子受容体*p*-dicyanobenzene(DCNB)を 10^{-2} M添加し、TMPDを光照射したときの吸収スペクトルを図6に示す。多量にDCNBを加えてもわずかしきDCNB^{•-}の吸収は観測されないことから、TMPDから放出された電子は媒体の中を容易に動くようなことはなく、媒体に捕捉されていることを示している。

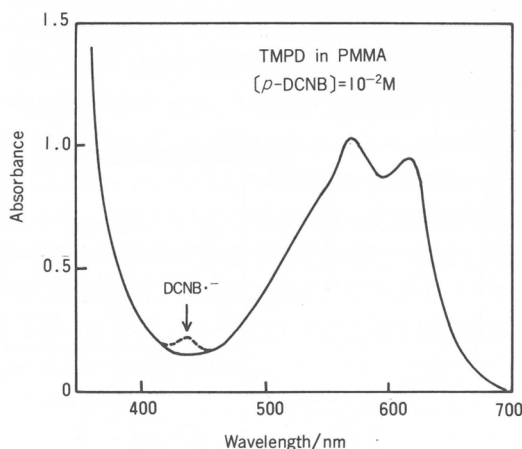


図 6

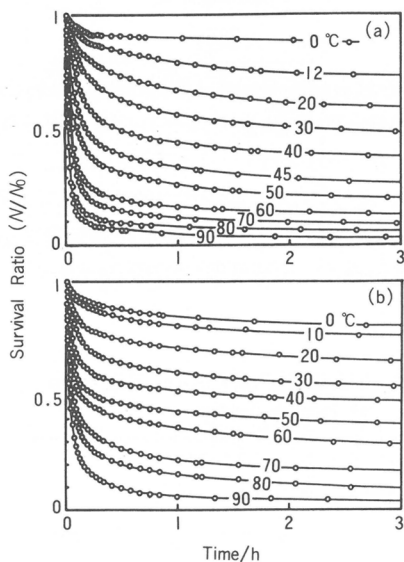


図 7

次に生成したTMPD $\cdot^+$ 、TMB $\cdot^+$ の減衰に及ぼす温度効果について調べた。図7は種々の温度で、PMMA中に生成したTMPD $\cdot^+$ (619nm)およびTMB $\cdot^+$ (471nm)の吸光度から算出した生成比(N/N_0)を放置時間に対してプロットした曲線である。温度上昇とともに急激に生存比は小さくなる。なおPMMAのガラス転移温度は約105℃であり、それに近づくにつれて減衰速度は速くなる。したがって、再結合は高分子の分子運動によって支配されていることが分かる。この減衰曲線は通常の1次あるいは2次速度式には従わない。そこでこの減衰曲線を次のように対再結合反応のモデルに基づいて解析した¹⁹⁾。

いま親カチオンと捕捉電子の再結合反応を考える。その速度定数 $k(r)$ は親カチオンと電子との距離 r の関数とし、その式を式(9)のようにおく²⁰⁾。

$$k(r) = \nu \exp(-r/a) \quad (9)$$

ν は頻度因子、 a は電子移動距離の特性定数とする。ここで実験温度90℃のとき $\nu=10^{15}$ (1/s)、 $a=1 \text{ \AA}$ とおく。また電子の分布関数を $f(r)$ とすると、生存分子数 $N(t)$ は式(10)で与えられる。

$$N(t) = N_0 \int_0^\infty \exp(-k(r)t) f(r) dr \quad (10)$$

ここで $N_0=N(0)$ とする。分布関数としては式(11)または式(12)が考えられる。

$$f(r) = \frac{1}{b} \exp\left[-\frac{r}{b}\right] \quad (11)$$

$$f(r) = \frac{1}{\pi^{1/2}\sigma} \left\{ \frac{r}{b} \right\}^2 \exp\left\{ -\frac{(r-b)^2}{\sigma^2} \right\} \quad (d/\sigma \gg 3) \quad (12)$$

そこで分布関数(11)、(12)の適合性について検討した。その結果、式(11)では図7の実験結果をシミュレートできないが、式(12)を用いると b と σ に適当な値を代入することにより減衰曲線を良くシミュレートできることが明らかとなった。TMPDでは $b \simeq 35 \text{ \AA}$ 、 $\sigma \simeq 6 \text{ \AA}$ 、TMBでは $b \simeq 31 \text{ \AA}$ 、 $\sigma \simeq 9 \text{ \AA}$ という値を得た。このことは電子の分布が親カチオンから30~40 $\text{\AA}$ 離れて分布していることを意味する。放射線照射の場合、捕捉電子の分布が式(11)で記述されるのとは対照的であり、興味ある現象である。

4. 高分子固体中における分子内電子供与体-受容体分子の1光子光イオン化

2節で述べたように固体中で分子の1光子光イオン化を起こすに必要なエネルギーは、真空の中

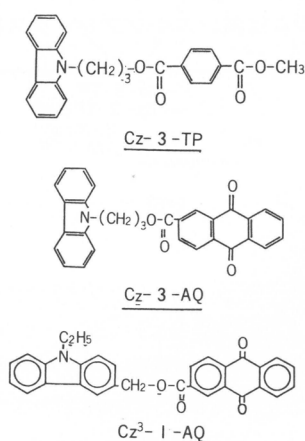


図 8

イオン化ポテンシャルから $\Delta I(=I_F^+ + I_F^- + E_A + E_C)$ を引いたものに近く、媒体がアクセプター性をもつときは長波長の光で光イオン化が起こる。また媒体が不活性でも励起分子の近傍に電子受容体(A)〔または電子供与体(D)〕があるときも容易に1光子光イオン化が起こる。励起分子からA(またはD)への電子移動距離は励起分子とA(またはD)の対に依存する。励起カルバゾール(Cz, D)-テレフタル酸メチル(A)の対では約9 Åである²¹⁾。

そこでCz基とテレフタル酸メチル基(TP)をメチレン鎖で結合したCz-3-TP、およびCz基とアントラキノ基(AQ)をメチレン鎖で結合したCz-3-AQを調製(図8)し、これをPMMAマトリックス中にドーピングした。

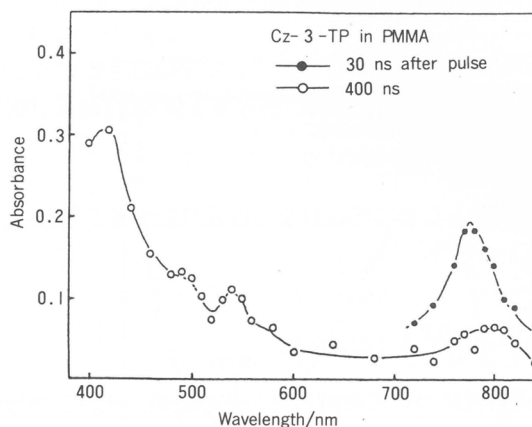


図9

まずCz-3-TP系の光電子移動挙動について調べた。メチレン鎖 $n=3$ ではCz基の蛍光はTP基により90%以上消光されているが、詳しく発光挙動をみると試料の調製条件や熱処理によりその挙動が変化する。図9はPMMA中にドーピングしたCz-3-TPの過渡吸収スペクトルを示す。Cz $\cdot^+$ とTP $\cdot^-$ の吸収帯は観測されるが、これらのイオンラジカルの寿命は短く、エキシプレックス発光の寿命と一致する。したがって、このような試料ではCz基とTP基がエキシプレックス様なコンホメーションをとっているものと考えられる。図10も同様に熱処理によりCz-3-TPの発光挙動が変化する様子を示す。すなわち真空中でキャストしたフィルムは強いエキシプレックス発光を示すが、100℃30分間熱処

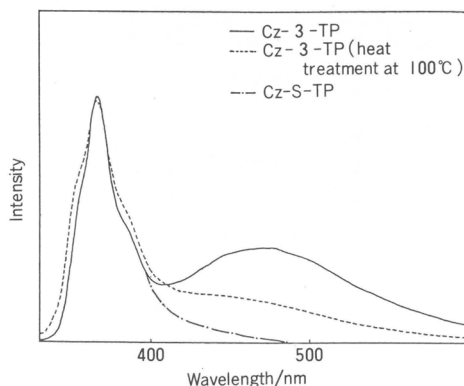
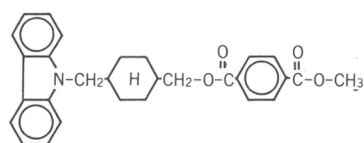
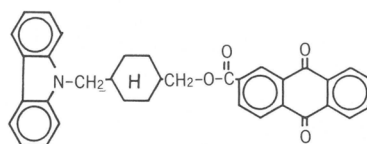


図10



Cz-S-TP



Cz-S-AQ

図11

理するとエキシプレックス発光は弱くなる。このような試料の履歴による光電子移動挙動の変化は分子を光イオン化するという観点からすると望ましくない。そこで次に図11に示すようなシクロヘキサン環のトランス位にCz基とTP基およびAQ基を結合した分子内Cz-S-TP, Cz-S-AQを調製した。

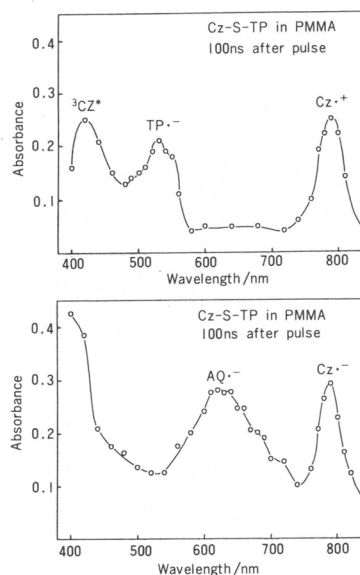


図12

図12はCz-S-TP, Cz-S-AQをPMMA中にドーブした試料の過渡吸収スペクトルである。それぞれの化合物を約1 mM PMMA中にドーブし, Cz基を光励起した。DとAとの距離は8~10Åであり, Cz蛍光の消光効率はCz-S-TPで0.5, Cz-S-AQで0.99である。レーザーホトリシスにより $\text{Cz}^{\bullet+}$ (~780nm), $\text{TP}^{\bullet-}$ (~530nm), $\text{AQ}^{\bullet-}$ (~620nm)が生成することが分かる。イオンの生成は励起光パルス(半値幅16ns)に追隨して起こる。またイオンの寿命はCz-S-TPで約5 μs , Cz-S-AQで約30 μs である。

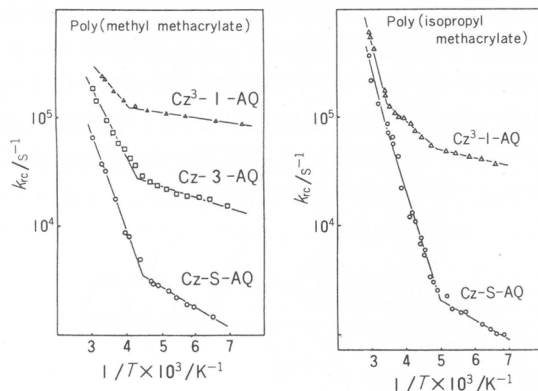


図13

次に高分子媒体におけるイオンの減衰速度の温度依存性を調べた。図13(a)はCz-S-AQ, Cz-3-AQ, Cz³-1-AQをドーブしたPMMA試料について、レーザーホトリシスにより生成Cz^{•+}の減衰曲線を測定し、その初期勾配から再結合速度定数 k_{rc} を算出し、そのアレニウスプロットをしたものである。図13(b)はCz-S-AQ, Cz³-1-AQをpoly(isopropyl methacrylate)(PIMA)フィルムにドーブした場合の k_{rc} と $1/T$ との関係である。いずれの結果もポリマーの副転移温度近傍で温度依存性が変化する。すなわちPMMAでは -40°C の T_{β} で、PIMAでは -70°C の T_{β} と、 20°C の $T_{\alpha'}$ で折れ曲がる。この結果はポリマーの局所的な運動がD^{•+}とA^{•-}との再結合速度に顕著な影響を及ぼすことを示す。今後詳細に検討する必要があるが、電子移動のFranck-Condon因子が媒体ポリマーの分子運動により影響を受けているものと考えられる。さらに図13(a)は k_{rc} がCz³-1-AQ > Cz-3-AQ > Cz-S-AQの順に小さくなり、しかも活性化エネルギーが大きくなることを示している。この順序はCz基とAQ基の距離の順序であり、DとAとの距離が長くなるほど障壁が大きくなり、電子移動速度が低下することを示している。

以上より分子内D~A系を用いることにより、高分子固体中でも効率よく1光子光イオン化を起こし得ること、さらに生成したイオンの対再結合速度は高分子マトリックスの分子運動の影響を強く受けていることが明らかとなった。

5. 結 語

以上高分子固体中での芳香族分子の光イオン化について、1分子的2光子過程と2分子的1光子過程の例をあげてその特徴を述べた。多くの高分子媒体中では、その誘電率は10以下であり、溶液中でみられるような溶媒和による安定化は小さい。再結合速度は高分子の局所運動の影響を強く受ける。2光子光イオン化、1光子光イオン化を問わず、励起分子の近傍に存在する電子受容体(供与体)の寄与は大きい。現在、各種高分子マトリックス中での分子の多光子励起についての研究やドーブ分子の配向系やリレー系など構造を制御した系についての励起エネルギー移動と光電子移動の研究、さらにはそれらをカプルした系についての研究を進め、新しい光機能性高分子の分子設計指針を得ようとしている。

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); 伊藤紳三郎, 西島安則, 同文献, **41**, 51(1984); 伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則, 同文献, **43**, 25(1986).

- 2) G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2801(1942); G. N. Lewis, J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 520(1943).
- 3) H. Linschitz, M. G. Berry, D. Schweitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5833(1954).
- 4) J. Jortner, B. Sharf, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2506(1962).
- 5) P. Debye, J. O. Edwards, *J. Chem. Phys.*, **20**, 236(1952).
- 6) E. Dolan, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1149(1962).
- 7) 坪村 宏, “励起状態の化学”, 第3章, 東京化学同人(1967).
- 8) J. Guillet, “Polymer Photophysics and Photochemistry”, Cambridge Univ. Press(1985).
- 9) 田畑米穂, “放射線化学”, 東大出版会(1978).
- 10) H. Leonhart, A. Weller, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **29**, 277; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 791(1963).
- 11) M. Gordon, W. R. Ware Eds., “The Exciplex”, Academic Press(1975).
- 12) 化学総説, No. 33, “有機光化学の新展開——電子移動反応”, 学会出版センター(1982).
- 13) H. Gerisher, J. J. Katz Eds., “Light-Induced Charge Separation in Biology and Chemistry”, Verlag Chemie(1979).
- 14) K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, “Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules”, Japan Scientific Societies Press (1981).
- 15) A. Bernas, M. Gauthier, D. Grand, G. Parlant, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 439(1972).
- 16) N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, *J. C. S. Faraday Trans. 2*, **77**, 1621(1981).
- 17) 川崎昌博, 田中郁三, “励起分子の化学”, 分子科学講座11, 田中郁三編, 第9章, 共立出版(1987).
- 18) Y. Shirota, Y. Matsumoto, H. Mikawa, K. Seki, H. Inokuchi, *Chem. Phys. Lett.*, **97**, 57 (1983).
- 19) M. Tachiya, A. Mozumder, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 77(1975).
- 20) M. D. Newton, N. Sutin, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 437(1984).
- 21) T. Kanaya, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2079(1979).

(1987年10月17日受理)

生体適合性ポリエーテルウレタン尿素の設計と合成

伊藤 嘉浩*, 今西 幸男*
Y. Ito Y. Imanishi

1. はじめに

ポリエーテルウレタン尿素は、その優れた機械的性質と、比較的良好な血液適合性のために、さまざまな医用デバイスに用いられている。しかし、小口径の人工血管に用いる場合などにはさらに優れた血液適合性が要求される。

この血液適合性を向上させるために、これまで数多くの方法が試みられてきた¹⁾。それらは、i)

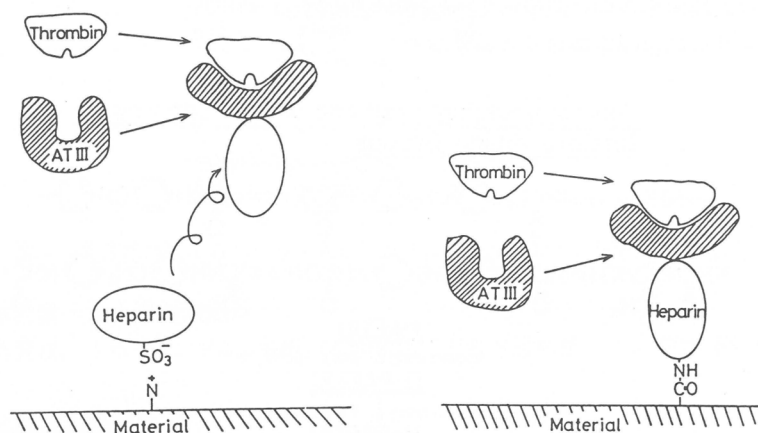


図2 材料と血液成分との相互作用スキーム

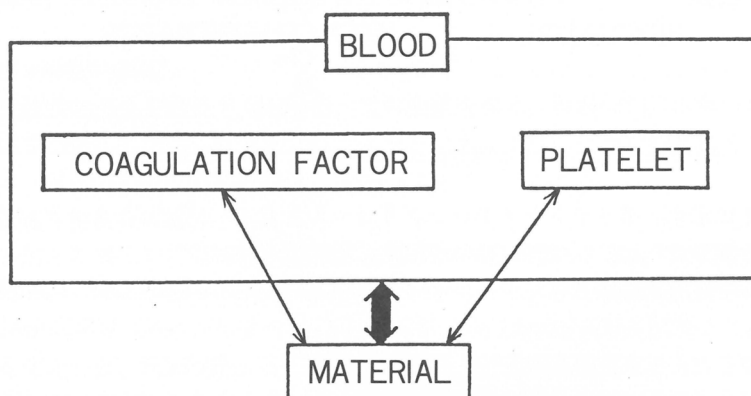


図1 イオン結合および共有結合によるヘパリン固定化ポリウレタン

* 京都大学工学部高分子化学教室

2. 実 験

。ヘパリン・共有結合固定型ポリウレタン⁶⁾

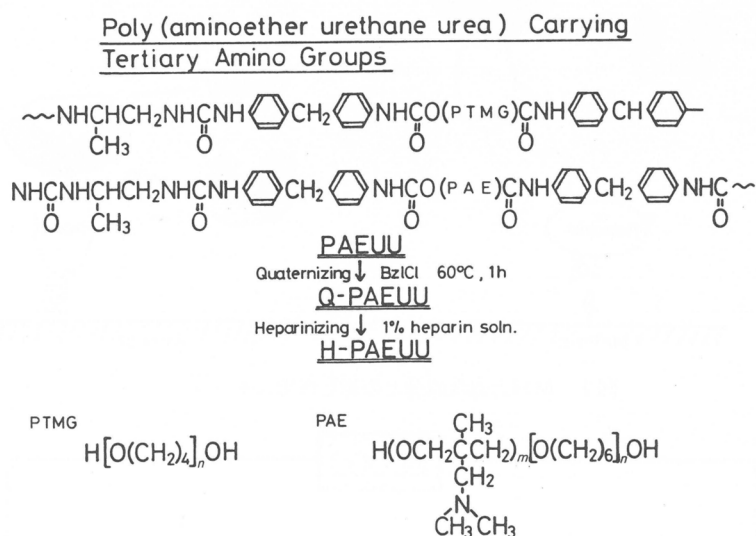


図3 イオン結合によるヘパリン固定化ポリエーテルウレタン尿素の合成方法

側鎖にエステル基を有するポリエーテルウレタン尿素を、成膜し、加水分解、中和後、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(水溶性カルボジイミド、WSC)を用いてヘパリンをカップリングした。

ヘパリンは半井化学工業製のブタ小腸由来のものを用いた。2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸を用い、ヘパリンのアミノ基の定量を行うと、8.43糖残基当りに1個の割合でアミノ基が存在することがわかった。上述のポリウレタンとヘパリンとの共有結合は、これらのアミノ基との反応で形成されているものと考えられる。



へパリン結合量は、トルイジンブルーを用いる Smith ら⁷⁾の方法に依った。含水率は乾燥重量基準で求めた⁵⁾。

試料上にクエン酸を加えた成犬の全血を置き、塩化カルシウム水溶液を加えて、凝血を開始させた。一定時間後、純水を加え、凝血反応を停止し、生じた血栓をホルマリンで固定化し、重量を測定した⁵⁾。

ガラス製試験管の内面を試料でコートし、犬の血漿を加え、恒温(37℃)に保つ。所定濃度のトロンビン水溶液を添加してから、試験管内にフィブリンネットワークが形成されるまでの時間を測定し、トロンビン時間とした。濁度変化は、400nmでモニターした⁶⁾。

クエン酸を加えた成犬の全血から富血小板血漿 (PRP) を調製し、 $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ で血小板の細胞膜をラベルし、 ^3H -セロトリンを血小板の α -顆粒内に吸収させた。血小板は活性化されるとセロトリンを放出する。試料とラベルした PRP とを一定時間 37°C で接触させた後、試料上に粘着した血小板からの放射能を測定した。 ^{51}Cr の量から粘着血小板数を、 ^3H 量から残存セロトリン量を定量した。

合成したポリマーを湿式法により、直径500 μm の糸状に紡糸し、これを図5に示すように、成犬の頸静脈あるいは大腿静脈中に挿入した。注射針の穴を通して糸を挿入後、血管外の部分を血管外壁に縫いつけ、流れ落ちないようにした。3ヶ月後、糸を取り出し、走査型電子顕微鏡により、表

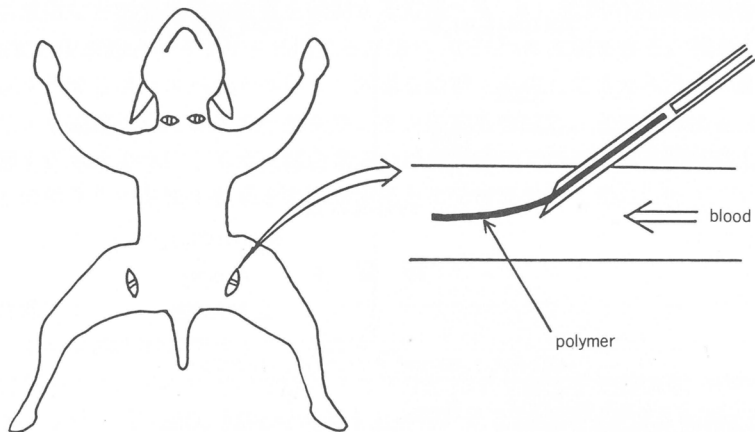


図5 *in vivo* 抗血栓性試験方法

面を観察した。

3. 結果と考察

<ヘパリン吸着量と含水率>

図6には、イオン結合型または、共有結合型ポリウレタン、それぞれへのヘパリン水溶液からの

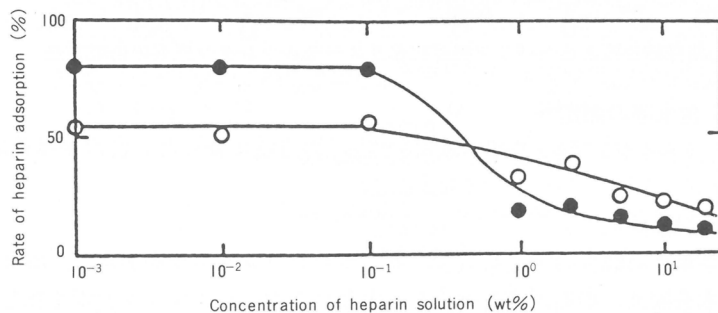


図6 種々の濃度のヘパリン水溶液から共有結合(○)あるいはイオン結合(●)によるポリウレタンへのヘパリンの結合率

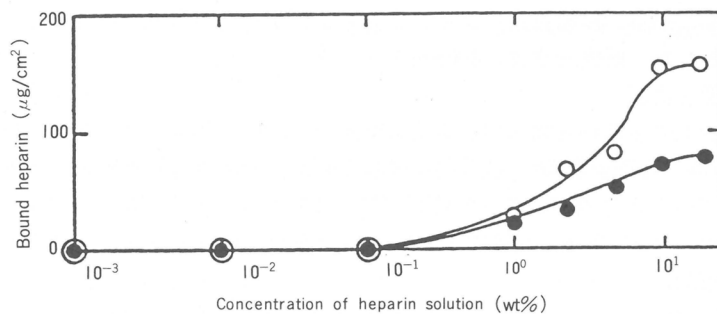


図7 種々の濃度のヘパリン水溶液から共有結合(○)あるいはイオン結合(●)によるポリウレタンへのヘパリンの結合量

ヘパリンの吸着率を示した。ヘパリン水溶液の濃度が0.1wt%以上になると、どちらの場合も吸着率が減少した。これは、吸着したヘパリンと水溶液中のヘパリンの静電反発が強くなるためと考えられる。吸着量を調べた結果を図7に示す。10wt%ヘパリン水溶液を用いた場合に、吸着量はほぼ最大値に到達しそれ以上増加しないことがわかる。最大吸着量はイオン結合の場合は $80 \mu\text{g cm}^{-2}$ 、共有結合の場合は $150 \mu\text{g cm}^{-2}$ となった。このように結合様式によって最大吸着量が異なるのは、ヘパリンとポリマーの結合の様式だけでなく、ヘパリン分子の結合状態が、かなり異なっていることを示している。

含水率の測定結果を図8に示す。共有結合型の場合は表面処理によって生成物を得るため、含水率はほとんど0である。他方、イオン結合型では、試料中のすべてのアミノ基が四級化されているため、非常に高い含水率を示した。ヘパリン水溶液濃度が低い場合には、膜形成ができなくなるほど膨潤した。ヘパリン濃度が高くなると、四級アンモニウム基が、ヘパリンでブロックされるため含水率が低下した。

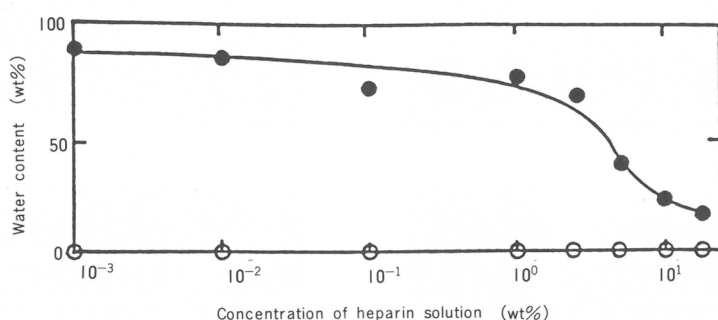


図8 種々の濃度のヘパリン水溶液に浸漬した共有結合型(○)あるいはイオン結合型(●)ヘパリン化ポリウレタンの含水率

<in vitro 抗血栓性>

イオン結合型、共有結合型ともに、25分以内では全く血栓を形成せず、非常に高い抗血栓性を示す材料であることが、わかった。

<in vivo 抗血栓性試験>

in vivo 試験の結果を図9に示す。ヘパリン化処理を施さなかった場合には、図9 aに示すように、非常に厚い血栓層でおおわれた。b, c, dの順に拡大すると、フィブリンネットワーク中に血球成分がトラップされていることがわかる。共有結合によるヘパリン固定化の場合には、図9 eに示すように、血管挿入部位で血栓が形成されているのがわかる。しかし、f, gに示すように、血管壁から、内皮細胞が生育していることが観測された。イオン結合によるヘパリン固定化の場合には、図9 hに示すように、90日後も全く表面に付着物はみられず、滑らかな表面のままであった。

このように、共有結合とイオン結合ヘパリン化処理により、血液適合性の表面が材料上に形成されるに至った。しかし、両者とも短期間のin vitro 試験では見掛け上同じ結果が得られたのに、in vivo 試験では一方が内皮化促進型であるのに対し、他方は、長期間に亘り平滑な表面を保持するタイプであった。このように、ヘパリン化の方法により、異なる血液適合性を獲得する原因を追究すべく、図2に示すように、血液成分との相互作用をそれぞれについて検討した。

<血液凝固系との相互作用>

図1に示すように、ヘパリンはアンチトロンビンⅢ(ATⅢ)と錯体を形成して、トロンビンを不活性化作用をもつ。イオン結合型では、徐放されたヘパリンが、同じような働きをすると考えら

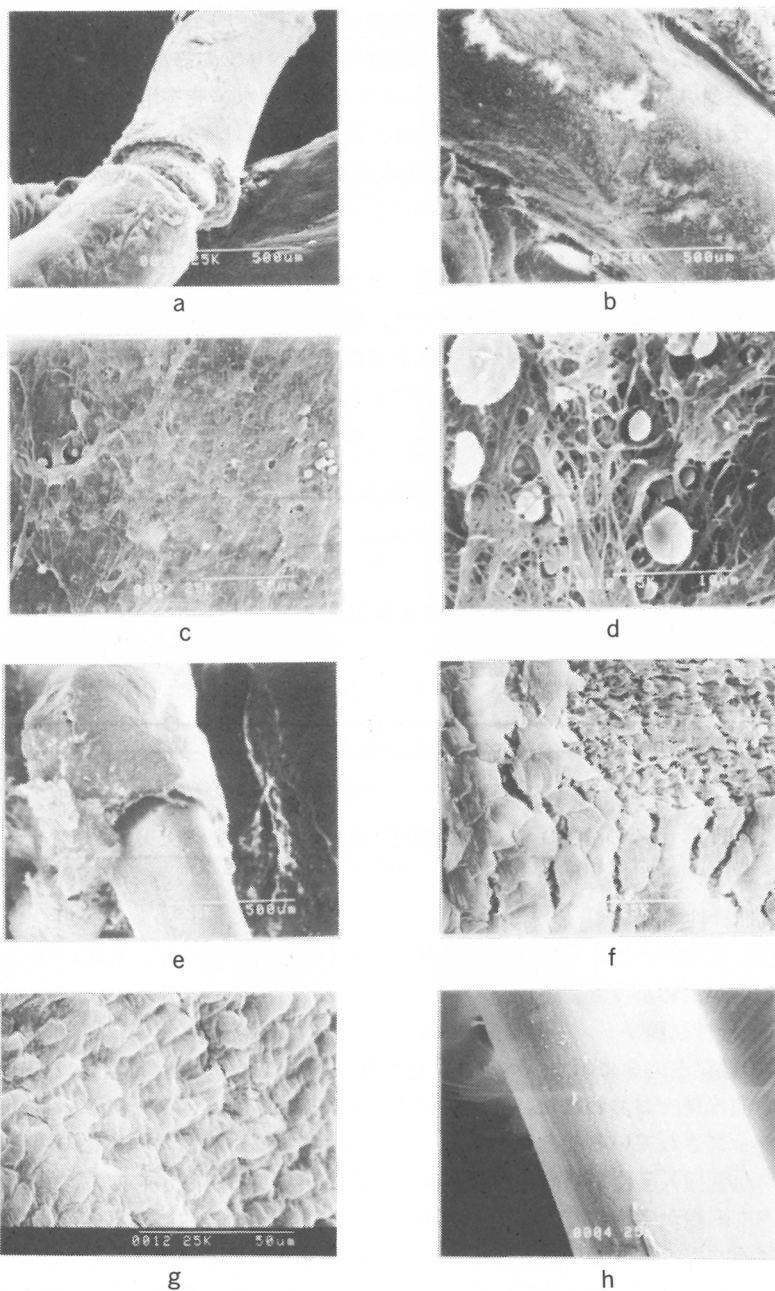


図9 埋植90日後の(a～d)ヘパリン化していない通常のポリウレタン、
(e～g)共有結合によるヘパリン固定化ポリウレタン、(h)イオン
結合によるヘパリン固定化ポリウレタンの走査型電子顕微鏡写真

れるが、共有結合で固定化されている場合はどうであろうか。表1には、トロンビン時間を測定した結果を示す。ヘパリンを共有結合することにより、トロンビン時間は200秒以上になり、膜表面でもトロンビンの不活性化が起こっていることが示された。この結果は、ヘパリン化ポリウレタンは、その固定化方法に依らず、血液凝固因子を不活性化できることを示している。

表1 ポリウレタン誘導体存在下での血漿トロンビン時間

材 料	トロンビン時間 ^{a)} (秒)
ガ ラ ス	46.9 ± 4.5
未処理ポリウレタン	45.0 ± 5.0
加水分解ポリウレタン	52.5 ± 2.5
加水分解後中和したポリウレタン	50.8 ± 3.0
ヘパリン共有結合ポリウレタン	>200

^{a)} 土値は標準偏差

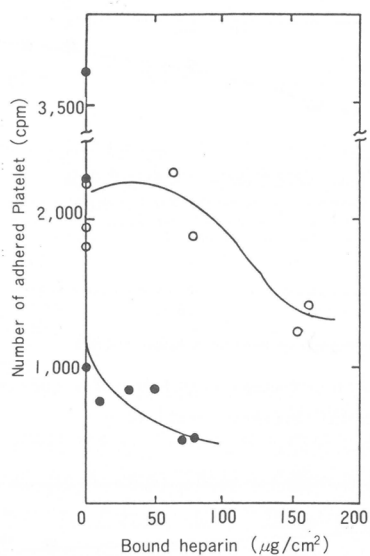


図10 ヘパリン結合量の異なる共有結合型(○)あるいはイオン結合型(●)ヘパリン化ポリウレタンへの血小板の粘着数

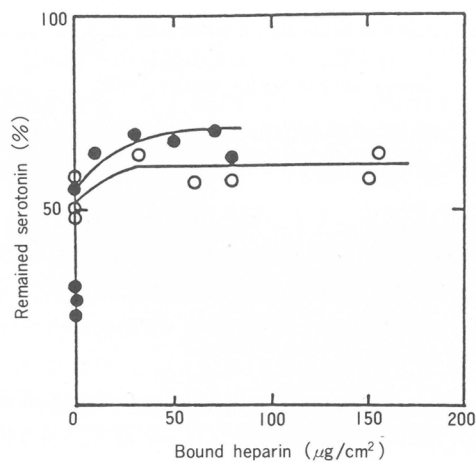


図11 ヘパリン結合量の異なる共有結合型(○)あるいはイオン結合型(●)ヘパリン化ポリウレタンに粘着した血小板内に残留するセロトニン量のフリーの血小板内に存在するセロトニン量に対する割合

＜血小板との相互作用＞

次に、血小板との相互作用を調べた結果を図10、図11に示す。イオン結合型、共有結合型ともに、ヘパリンの結合量の増加とともに、血小板の粘着数が減少し、セロトニンの血小板内残留率が増加し、血小板への刺激が少なくなっていることがわかる。固定化していないフリーのヘパリンが血小板に対してどのような効果をもっているかを調べたのが図12、図13である。本研究で用いたヘパリンの場合、フリーの状態では、血小板の粘着を促進し、セロトニンも放出しやすくする傾向にあることがわかる。このことより固定化ヘパリンが血小板に対して刺激性が低いのは、ヘパリンそのものの効果というより、ヘパリン固定化表面に吸着する血漿タンパク質あるいはヘパリンの負電荷に由来する物理化学的性質に基づくものと考えられる。

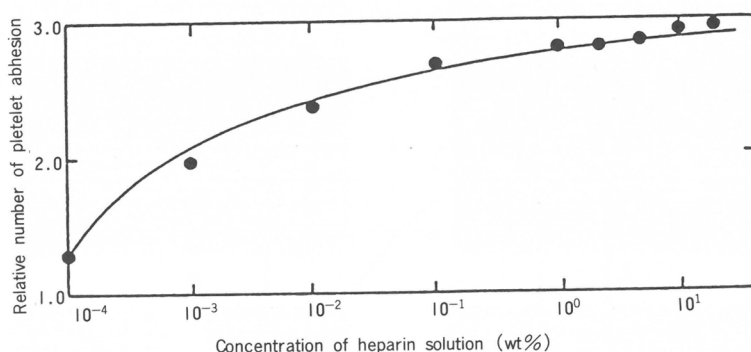


図12 フリーのヘパリンで処理した血小板のガラス板への粘着数。未処理の血小板の粘着数を1.0とした。

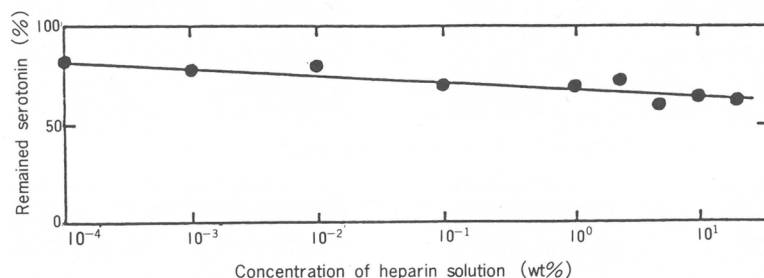


図13 フリーのヘパリンで処理した血小板が、ガラス板に粘着した場合、残留しているセロトニンの割合。未処理の血小板を用いた場合を100%とした。

固定化ヘパリン表面の血小板刺激性は、イオン結合型と共有結合型でその挙動がかなり異なっている。イオン結合型では非常に低い血小板刺激性であるのに対し、共有結合型では比較的高い。これが、前述の *in vivo* 試験での異なる結果と関係するものと考えられる。すなわち、イオン結合型では、血液凝固系、血小板系ともに活性化しないのに対し、共有結合型では、血液凝固系については不活性化するものの、血小板系の不活性化の度合いは低い。このために、共有結合型では、若干の血栓形成を招き、おそらく、血小板由来成長因子(PDGF)などの分泌により、血管内皮細胞の生育を促進したものと考えられる。

ではなぜこのように、イオン結合型と共有結合型で血小板への刺激性が異なるのであろうか。これには次の三つが考えられる。i) 前述したように、ヘパリンの最大平衡吸着量が、両者で相当異なることより、吸着配向性などの吸着様式が異なり、吸着表面の物理状態が異なることが考えられ

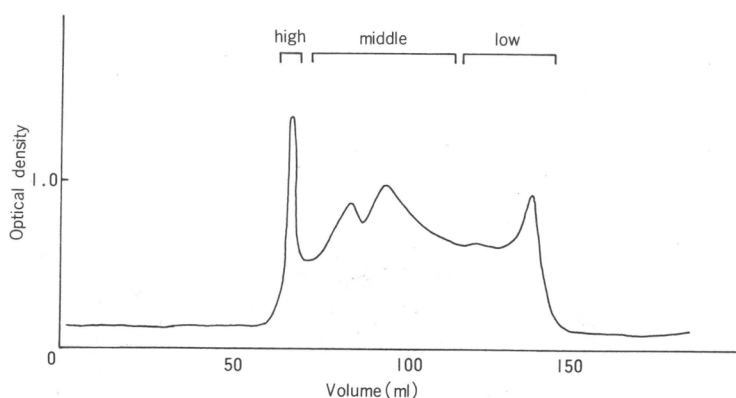


図14 ブタ小腸由来ヘパリンのGPC分析

表2 分子量の異なるヘパリンを共有結合した
ポリウレタンへの血小板の反応性

固定化ヘパリン	血小板粘着(cpm)	セロトニン放出(%)
低 分 子 量	48 ± 7	9 ± 2
中 分 子 量	68 ± 4	37 ± 4
高 分 子 量	146 ± 34	62 ± 6

±値は標準偏差

る。ii) 最近、ヘパリンは多分子性であり、その性質も成分によってかなり異なることが報告されている⁸⁾。本研究で用いたヘパリンについて分子量分布を調べると、図14に示すように、数万から数千までの広い分布があった。そこで、これを、高分子量、中分子量、低分子量分画に分け、ポリウレタン上に共有結合で固定化し、血小板との相互作用を調べた(表2)。低分子量ヘパリンは血小板に対し低刺激性で、高分子量ヘパリンでは、その逆となり、Salzmanらの結果³⁾と一致した。本研究での固定化法による反応性の相違は、化学結合にあずかる官能基の量が、分子量分画により異なり、特定の分子量のヘパリンの優先的固定化が原因となることが考えられる。iii) i), ii) で述べたようなヘパリンと血小板との直接の相互作用のほかに、ヘパリン化表面に吸着した血漿タンパク質を介しての相互作用がある。イオン結合型ヘパリン化表面へは、血小板に対して非刺激性のアルブミンが選択的にしかも、未変性の状態で吸着する⁵⁾のに対し、共有結合型では、そのような現象はみられなかった⁶⁾。このような吸着タンパク質層が血小板への刺激性、非刺激性を支配することが考えられる。

以上の3点は、お互いに関係しあっている。ヘパリン-血小板との直接相互作用の割合、異なる吸着タンパク質層を形成させる原因の解明などは、今後の課題である。

4. ま と め

本研究で得られた結果を図15にまとめて示した。材料のヘパリン化が抗血栓性獲得のためには非常に有効であること、吸着タンパク質により平滑な抗血栓性表面を形成して、血液適合性となる場合と、血管内皮細胞の生育を促し、内皮化により血液適合性となる場合があり、この相違は、血小板との反応性の差によること、血液凝固系は、材料表面固定化ヘパリンでも不活性化されることが明らかとなった。

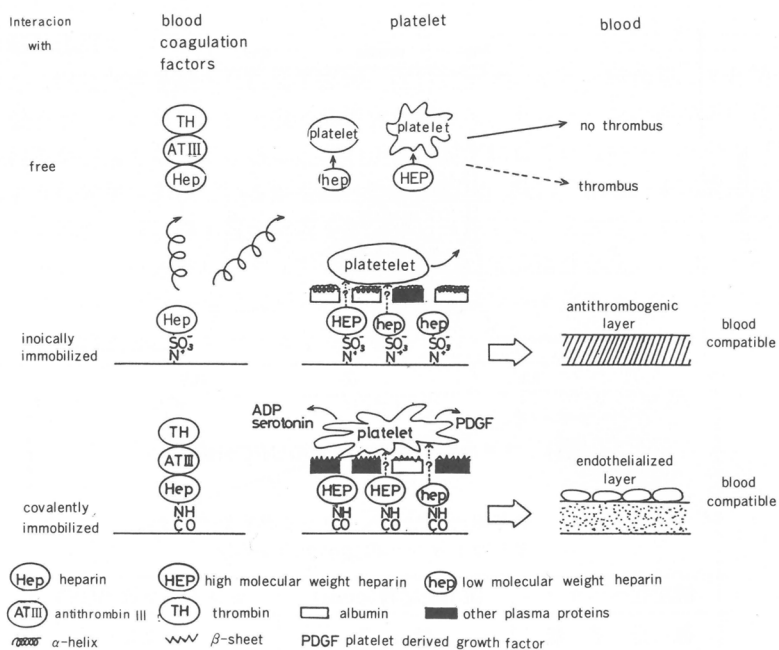


図15 ヘパリン化ポリウレタンの血液適合性の説明

引用文献

- 1) Y. Ito, *CRC Critical Review*, submitted.
- 2) Y. Ito, T. Kashiwagi, S. Q. Liu, L. S. Liu, Y. Kawamura, Y. Iguchi, Y. Imanishi, "Artificial Heart II", accepted.
- 3) Y. Ito, *J. Biomat. Appl.*, in press.
- 4) Y. Imanishi, *Macromol. Chem. Suppl.*, 12, 83~104(1986).
- 5) Y. Ito, M. Sisido, Y. Imanishi, *J. Biomed. Mater. Res.*, 20, 1017(1986).
- 6) Y. Ito, M. Sisido, Y. Imanishi, *J. Biomed. Mater. Res.*, 20, 1157(1986).
- 7) P. K. Smith, A. K. Mallia, G. T. Hermanson, *Anal. Chem.*, 109, 466(1980).
- 8) E. W. Salzman, R. D. Rosenberg, M. H. Smith, J. N. Lindon, L. Favreaw, *J. Clin. Invest.*, 65, 64(1980).

(1987年8月27日受理)

高分子液晶の電気光学的性質

浅田 忠裕*1, 柳瀬 広美*1, 根本 明史*1, 小野木重治*2
T. Asada H. Yanase A. Nemoto S. Onogi

1. 緒 言

液晶性高分子を構造上大別すると、液晶形成の上で液晶の基本的構成要素となる部分であるいわゆるメソゲン基が主鎖にあるか側鎖にあるかによって、主鎖型液晶性高分子と側鎖型液晶性高分子にわけられる。このうち、側鎖型液晶性高分子は、高分子主鎖に、直接あるいは柔軟鎖を介してメソゲン基がグラフトされたような構造をしており、メソゲン基の比較的自由な運動が期待され、低分子液晶に近い挙動を示すものと予想されるので、そのような応用の立場から、多くの研究が行われている¹⁾。

高分子が液晶状態をとるとき、分子1個が低分子液晶の一つの分子のように液晶の構成要素となっている場合と、高分子鎖の部分(メソゲン基部分)が液晶相の構成要素となっている場合とがあり、後者の場合にメソゲン部が一次結合あるいは柔軟鎖によって互いに結びつけられている点が、低分子の液晶状態と大きく異なるのである。一方、前者のような場合には、分子の巨大性と分子量の多分散性を除けば低分子液晶と同様な構造になっているので、より基本的な高分子の液晶すなわち高分子液晶といえる状態にある(図1参照)²⁾。ここでは、 α -ヘリックス棒状分子よりなる高分子液晶を中心にその電気光学的性質を紹介する。

2. 液晶の電気光学的性質

高分子液晶の電気光学的性質について述べる前に、典型的な低分子液晶の電気光学的性質の概要を紹介しておく。

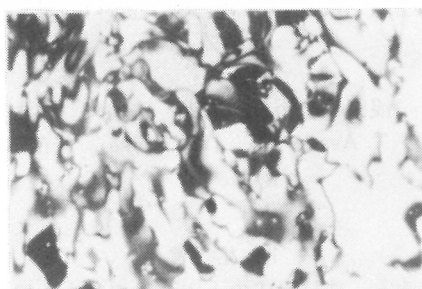
n 型ネマチック液晶をネサガラス(透明導電ガラス板)・サンドイッチセル(2枚のネサガラス間に試料をサンドイッチする)中に厚さ数 10μ 程度に封入し、ホモジニアス配向(ガラス板に平行に分子配向のディレクターが配向した状態)させておき、電界を印加すると、ごく低い電圧($\sim 1\text{V}$)の場合は、熱的に揺いでいた液晶分子が、電界により強制配列せしめられるので、より透明となる。直流または低周波数($f < f_c$)で、電圧を増してゆき、しきい値電圧 V_c を越えると、ウィリアムズ・ドメイン(Williams domain)と呼ばれる白黒の縞状の組織像が観察される。さらに電圧を増すと縞間隔が小さくなるとともに、乱れが生じ、他のしきい値電圧 V_t を越えると、動的光散乱像(dynamic scattering mode)が観察される(図2参照)。動的光散乱は激しい乱流によって、試料の各部のドメインのディレクターが、時間的、空間的にランダムに運動し、強い光散乱を呈し、試料が全く不透明になる現象で、RCA社ハイルマイヤー(G. H. Heilmeyer)が1956年頃発見し、液晶表示デバイスを提案したものである。ところで、ウィリアムズ・ドメインは図2の中央に示すような定常的な対流を伴う現象であることが知られており、電気流体力学的不安定現象の一種であると考えられている。もちろん、動的光散乱も電気流体力学的不安定現象の典型である。

上記のような状態の変化は電圧のみならず周波数とも関係することがわかっている。典型的な低

*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)

Racemic 14% $M_w = 1.5 \times 10^5$
Crossed Polars



250 μm



100 μm

図1 高分子ネマチック液晶の糸状シュリーレン・テクスチャーの偏光顕微鏡写真。
ラセミ化PBG (分子量15万)の14% m -クレゾール溶液, 25°C

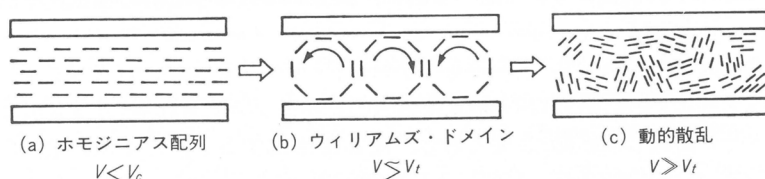


図2 低分子ネマチック液晶の電界下挙動の模式図。

V_c : ウィリアムズ・ドメインの生ずるしきい値電圧

分子液晶(サーモトロピック)の場合に, 電圧と周波数によって, どのような状態(動的テクスチャー)をとるかを模式的に示すと図3のようになる。

以上が, 表示デバイスなどにも用いられている典型的な低分子液晶の電気光学的性質の概略である³⁾。

3. 高分子液晶の電界下構造と電圧, 周波数

ラセミ化・ポリ- γ -ベンジル・グルタマート (PBG) すなわち, ポリ- γ -ベンジル-L-グルタート (PBLG) とポリ- γ -ベンジル-D-グルタマート (PBDG) の等量混合物の m -クレゾール溶液であるライオトロピック高分子ネマチック液晶に電界を印加すると, 少し時間を経た後に安定なウ

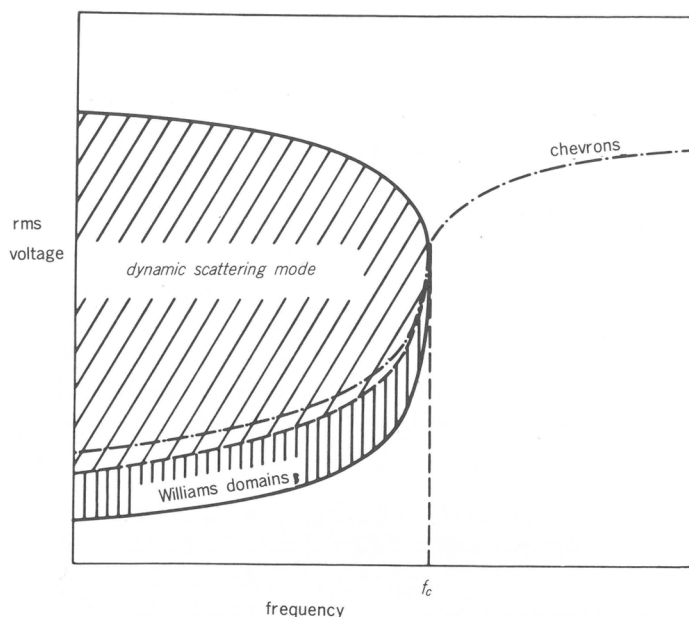


図 3 典型的な低分子ネマチック液晶の電界下構造と電圧，周波数の関係(模式図)

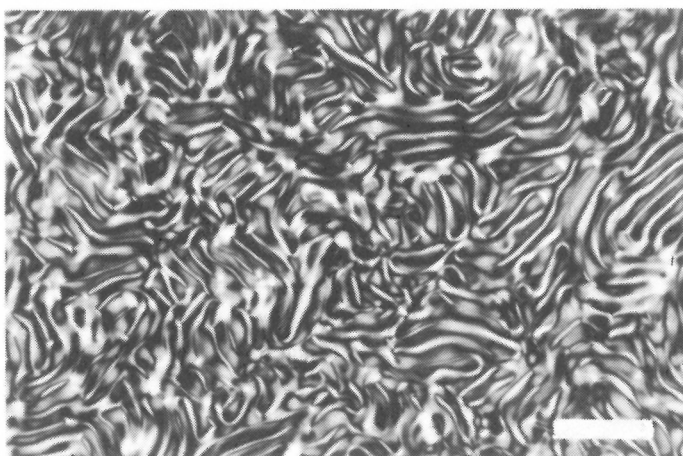


図 4 高分子液晶のウィリアムズ・ドメイン様テクスチャー．PBG (分子量21万，20%メタ・クレゾール溶液)ネマチック液晶，厚さ 25μ ，電圧 $5\text{ V}(60\text{ Hz})$ ， 25°C 電界印加30sec 後(白線は 100μ)

ウィリアムズ・ドメイン様テクスチャーがみられる。その一例を図4に示す。これは，分子量21万20%溶液(以下 PBG 21-20 と略記する)に，電圧 $2 \times 10^2 \text{ V/cm}$ (60Hz) の電界を印加した場合の図であり，電界印加約30分後に上のようなテクスチャーで安定する。さらに，電圧を増すと動的光散乱状態を呈する。なお，上のウィリアムズ・ドメインの組織像についてであるが，高分子の場合，出発試料として完全なモノドメインのホモニアス配向をつくるのが困難であり，電界無印加の静止状態でポリドメインであるので，ウィリアムズ・ドメインも多数の領域にわかれ各領域(大ドメイン)ごとに形成されているように見える。

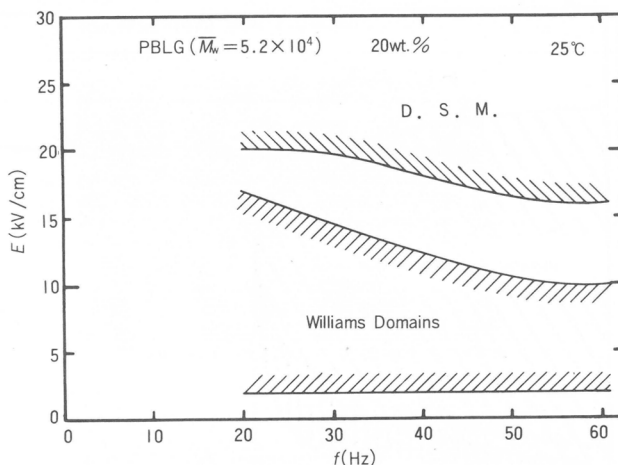


図5 高分子液晶の電界下構造と電圧、周波数との関係。
PBLG (5.2-20), 25°C

高分子液晶の場合も、電界印加中の定常構造は低分子液晶と同様、電圧と周波数に関係する。高分子液晶の場合の電圧 - 周波数 - 状態の関係を図5に示す。図5にはPBLG 5.2-20の場合を示す。高分子の場合、定常構造状態に達するまである程度時間がかかる(この場合十数秒)のと、各領域の構造を呈するしきい値電圧は必ずしも明確ではなく、ある巾をもつので図にはそのことを斜線領域で示した。

4. 低周波数、低電圧での電界応答挙動

ウィリアムズ・ドメインが観察されるよりもはるかに低い極低周波数の交流を印加したときどのように応答するかを、直交偏光子系の透過光強度を測定することによって観測した。

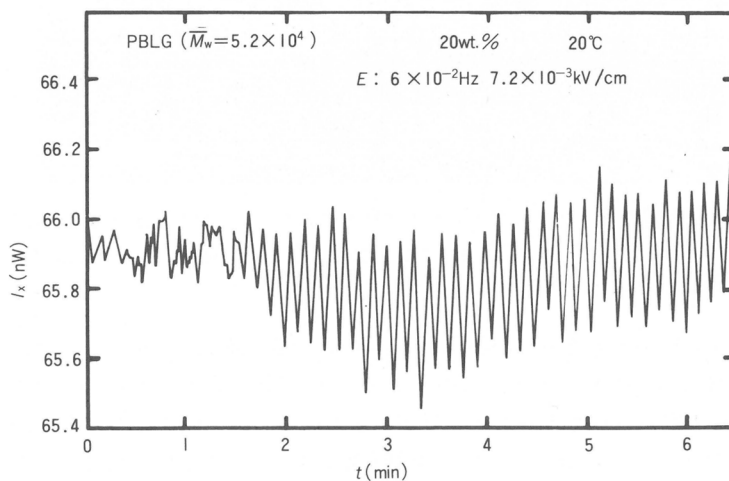


図6 高分子液晶の電界応答挙動。極低周波数(6×10^{-2} Hz), 低電圧 7.2×10^{-3} kV/cm。
PBLG (5.2-20), 20°C。 I_x : 直交偏光子系透過光強度

PBLG 5.2 - 20 に $6 \times 10^{-2} \text{ Hz}$ で 7.2 V/cm の電界を印加すると、電圧の周期に一致して脈動するように構造が変化してゆき、ポリドメイン化してゆく。約 2 分後には多くのディスクリネーション・ラインを伴ったポリドメイン・テキスチャーで組織は安定し、そのテキスチャーを保ったまま全体が周期的に明暗の変化をくりかえす。電界印加を中止すると、しだいに個々のドメインが拡大してゆき、初期状態へもどってゆく。他の条件、たとえば、 $2 \times 10^{-2} \text{ Hz}$ や 8.0 V/cm などでも、基本的には同様な変化、すなわち、多くのディスクリネーションの走っているポリドメイン・テキスチャーに変化したのち、そのテキスチャーを保ったまま明暗の変化をくりかえす。その定常状態のテキスチャーは、分子量、濃度、温度によって異なるが、電界の周波数に関連した周期で明暗の変化をくりかえすことは同様である。

明暗の変化を、直交偏光子系の透過光強度として記録した観測データの一例として、PBLG (5.2 - 20) に $6 \times 10^{-2} \text{ Hz}$, 7.2 V/cm の電界を印加した場合のデータを図 6 に示す。図から明らかなように電界印加後約 2 分経つと組織は安定し、振幅、周期とも安定した周期的強弱をくりかえしていることがわかる。図 7 にその一部を拡大した図と同時に印加電圧の変化を示した。 I_x が極小になる時点と電圧の絶対値が極大になる時刻とが一致している。 I_x の極小は、ガラス板に垂直に光を通した時、試料の光学的異方性が減少していることを示している、このときディレクター(平均の分子配向方向)が電界方向に配向していると考えられる。

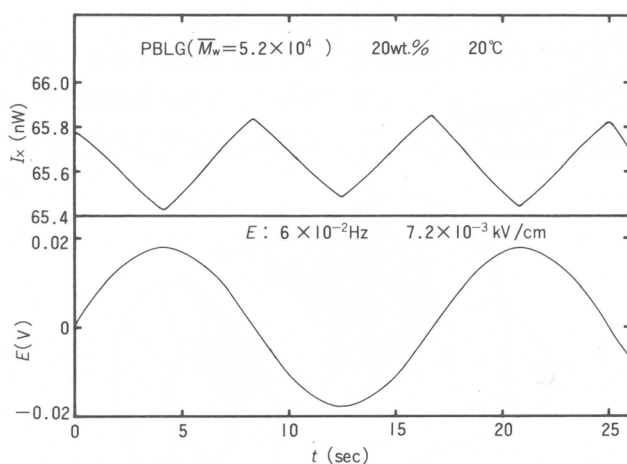


図 7 印加電圧の周期的変化と I_x (光学量) の周期的変化との関係

電界の周波数が高くなると分子の配向がその極の変化に追従しなくなり、ある周波数以上ではこのような I_x の周期的応答は生じなくなると考えられる。実際、周波数を高くしてゆくと、そのような現象が観測された。その一例として、図 8 に、PBG (15 - 30) の場合の結果を示す。縦軸は I_x の周期的変化の振幅を I として、全透過光強度 (I_0) に対する割合 A を示している。

$$A = (I / I_0) \times 100 (\%)$$

図から明らかなようにある臨界周波数 f^* で周期的応答を生じなくなる。この臨界周波数は試料の液晶ドメインの配向変化の速さの目安となると考えられる。たとえば、粘度が高いとき、 f^* はより低周波数になろう。この f^* が分子量、濃度、温度によってどのように変化するかを明らかにすることによって、高分子液晶の動的挙動を規定する因子を明確にできるものと考えられる。

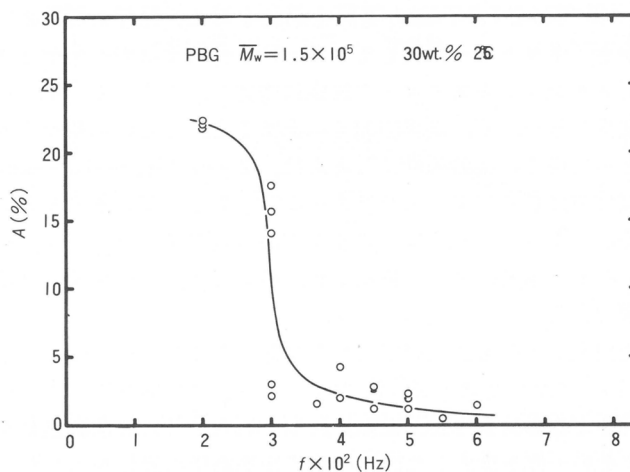


図 8 透過光強度の周期的変化の振幅と印加電界の周波数との関係。
PBG(15~30), 25°C

文 献

- 1) H. Finkelmann, "Polymer Liquid Crystals," Ed., by Ciferri et al., chapter 2, Academic Press, New York (1982).
- 2) 浅田忠裕, フィジクス, 6, 589(1985).
- 3) たとえば, 佐々木昭夫編, "液晶エレクトロニクスの基礎と応用", p11~48, オーム社(1980).

(1987年9月5日受理)

アルミノシリケート系高分子, Imogolite の分子特性と液晶

呑海 信雄*, 梶原 莞爾*, 稲垣 博*
N. Donkai K. Kajiwara H. Inagaki

1. 緒 言

イモゴライトはアルミノシリケートの水酸化物よりなる無機高分子で、1962年吉永ら³⁾によって日本の火山灰土壤中より見い出されて以来、土壌学の分野で電子顕微鏡観察、X線、電子線回折などによる研究が行われた^{2,3)}。それらの実験結果より、イモゴライトは直径20~23Å、長さ数千Åの中空円筒状の管構造であることが知られた。また、その化学構造は図1に示すように $[(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}]_2$ (分子量:198×2)のギブサイト様構造を単位としており、10から12個連なってイモゴライトの円周面を構成し、その分子軸にそった繰り返り単位長が8.4Åであると報告されている⁴⁾。さらに興味ある点は、イモゴライトがpH6付近に等電点をもち、酸性側で水に可溶となることである。図1の構造からも推察されるように、その希薄溶液は剛直な棒状高分子として挙動することが期待され、現在知られている棒状高分子に関する諸理論の検証に適した試料であると考えられる。ここでは、まずイモゴライトの希薄溶液における分子特性解析を行って、それが完全剛直棒状分子であることを証明し、次いで準濃厚溶液での液晶形成について調べた結果を述べる。

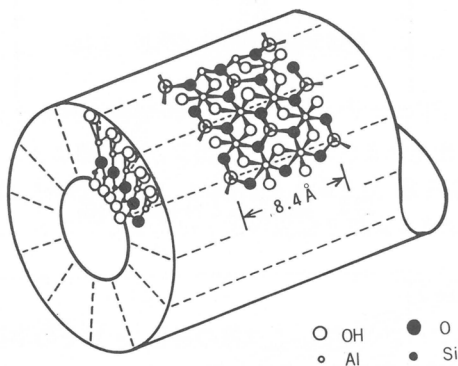


図1 イモゴライトの構造。点線内がギブサイト様の単位構造を示している。

2. 実 験

岩手県北上市で採集したイモゴライトの粗精物を、まず $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - NaHCO_3 - $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と水媒体中で混合し、80°Cに加熱し鉄などの酸化物を取り除き、次いで Na_2CO_3 で遊離の珪酸塩を除去し、有機物は30%の H_2O_2 で分解除去し、得られた白色のイモゴライトをさらにソックスレー

* 京都大学化学研究所

を用いてpH3.5の酢酸水溶液で1週間洗浄した。こうして精製したイモゴライトを超音波処理により酢酸水溶液中に分子分散した。この際、超音波の処理時間を変えることにより分子量の異なる試料を得ることができた。予備的な粘度測定結果より、イモゴライトの希薄溶液はpH3.0以下であれば、会合することなく数ヶ月間安定であることが判明したので、すべての測定は1.2 vol.%の酢酸水溶液中(pH3.0)で実施した。なお、試料溶液は大過剰の溶媒に対して透折した後、測定に供した。

粘度、超遠心、静的・動的光散乱、X線小角散乱は通常の手法に従って30°Cで行った。

3. 結 果

3.1 希薄溶液中でのイモゴライトの分子特性解析⁵⁾

〔粘 度〕

還元粘度(η_{sp}/c)あるいは $\ln\eta_r/c$ (η_r : 比粘度)は濃度 c とともに直線的に増大し、そのHuggins定数も通常の合成高分子で認められるそれらと同程度であった。得られた固有粘度 $[\eta]$ を重量平均分子量 M_w に対してプロットした結果が図2である。円筒棒状高分子に対する $[\eta]$ は⁶⁾

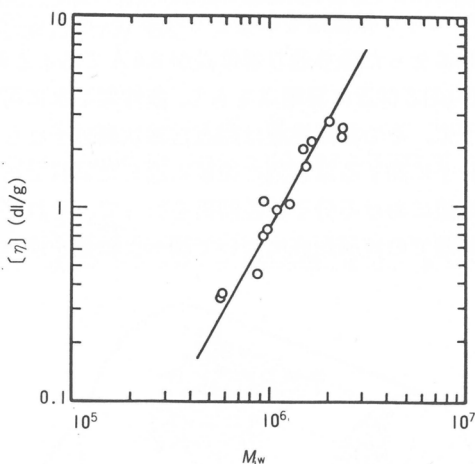


図2 固有粘度と分子量の関係

$$[\eta] = \frac{2\pi N_A L^3}{45M \ln(L/(2r))} \quad (1)$$

で与えられる。ここに N_A はアボガドロ数、 L は棒の長さ、 r はその半径である。 L は分子量 M に比例することより、 $[\eta]$ の分子量依存性は一般に

$$[\eta] = K_\eta M^2 / \ln M \quad (2)$$

の形で表わされる。図2の実線は定数 K_η が 9.35×10^{-12} の値をもつ式(2)の関係を再現しており、イモゴライトの分子量依存性は完全剛直棒状高分子に対する理論式を満たしていることが分かった。

〔超遠心沈降速度〕

沈降界面の解析よりその試料の分子量分布を評価することを試みた。超音波処理時間の異なった試料について、 M_w と数平均分子量 M_N との比 M_w/M_N を求めたところ1.1₆~1.2₉の範囲内にあって、比較的分子量分布の狭い試料が得られていることが明らかとなった。それゆえ、各々の試料濃度で測定した見かけの沈降係数 S_{app} は界面のピーク位置より決定し、 $(1/S_{app})$ の c に対するプロットを直線外挿して無限希釈での沈降係数 S を求めた。この際、濃度係数は分子量に依存するとともに、その大きさはポリスチレン-シクロヘキサン系で得られている値と同程度であった。

棒状分子に対する S の分子量依存性は次式で与えられている。

$$S = K_s \ln M + B \quad (3)$$

$$K_s = \frac{(1-\bar{v}\rho)}{3\pi\eta_0 N_A} \left(\frac{M_0}{h} \right) \quad (4)$$

ここで、 B は定数、 $\bar{v}$ は部分偏比容、 ρ は溶液密度、 η_0 は溶媒粘度、 (M_0/h) は単位長さあたりの分子量である。図3に見られるごとく、 S を $\ln M_w$ に対してプロットした結果は式(3)を満たしており、この結果からもイモゴライトは棒状高分子であることが再び支持された。一方、式(4)より明らかにように、図3の勾配より (M_0/h) の値が評価できる。今、図1に示したギブサイト様の構成単位(前

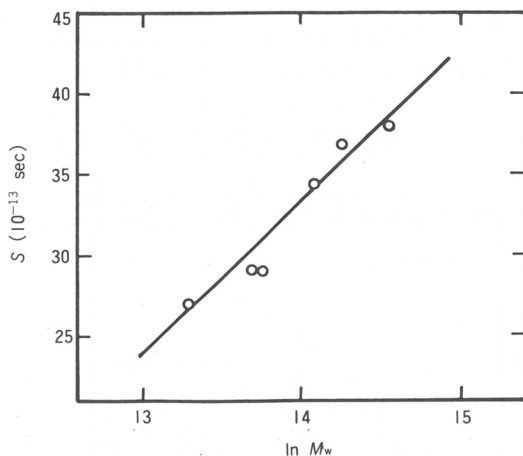


図3 沈降係数と分子量の関係

出の化学式をもち、分子量は 198×2 10個が円筒状イモゴライト分子の円周面上にあるとすれば、その分子量 M_0 は3960である。この値を使って図3の勾配より h を評価すれば $7.0 \text{ \AA}$ となる。一方、12個の構成単位数を考えれば、 M_0 は4752で、 h は $8.4 \text{ \AA}$ と求まり、電子線回折より観察されている $8.4 \text{ \AA}$ と良く一致する。すなわち、イモゴライト分子の円周面を構成する単位数は図1に示すごとく12

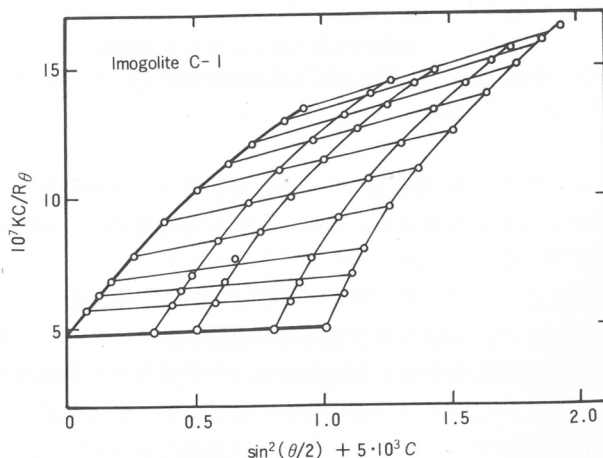


図4 光散乱測定より得たZimmプロット

個であると結論される。この結論の妥当性は他の測定結果の解析からも支持されている⁵⁾。

〔光散乱・X線小角散乱〕

図4に静的光散乱測定より得られたZimmプロットの例を示す。分子量の濃度依存性は極めて微少で、第2ビリアル係数が非常に小さいことを示唆している。また、濃度零に外挿した点の散乱角度依存性は、広角度側に行くにつれて下に湾曲し、棒状高分子に期待される特有な形を示している。ここでは、初期勾配より慣性半径 $\langle S^2 \rangle_z$ を求めた。

散乱角度依存性を表わす $P(\theta)$ 関数は、円筒の半径 r が零に近づく極限で以下の式で与えられる⁷⁾。

$$P(\theta) = \frac{2}{X_L} \left[\int_0^{X_L} \frac{\sin t}{t} dt \right] - \left(\frac{\sin X_L/2}{X_L/2} \right)^2 \quad (5)$$

ここで、 X_L は Lq に等しく、 L は円筒の長さ、 q は散乱ベクトルで $(4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ で定義される。 λ は波長、 θ は散乱角である。X線小角散乱測定の結果とも合わせ、式(5)と実測値の比較を図5に示す。ここでは $U = q \langle S^2 \rangle^{1/2}$ を横軸にとりZimm型とKratky型のプロットを行った。 q の大きい範囲では理論との離散が見られるが、それでも q の広い範囲にわたって式(5)の $P(\theta)$ 関数と一致していることが認められた。一方、完全剛直な棒状分子に関する $\langle S^2 \rangle$ はその長さ L と

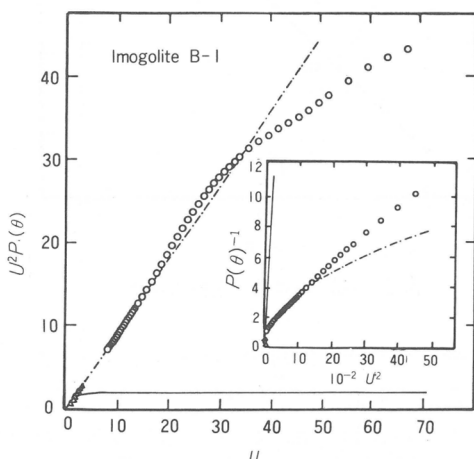


図5 Zimm型とKratky型のプロットによる $P(\theta)$ 関数との比較。実線はガウス鎖に対する理論曲線で、一点鎖線は棒状分子に対する理論曲線。△は光散乱、○はX線小角散乱データ

$$\langle S^2 \rangle = L^2 / 12 \quad (6)$$

なる関係にあるので、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は M に比例する。このことを調べたのが図6で、両対数プロットで勾配が1の直線で関係づけられることを示している。このように光散乱・X線小角散乱からの解析結果もイモゴライトは剛直棒状高分子であることを支持している。

以上の解析結果をさらに確証する意味で、個々の測定結果から評価した L 値の比較を表1にまとめた。表中 L_{LS} は式(6)の関係より求めたものであるが、光散乱実験より得られる $\langle S^2 \rangle$ は z -平均値であることより、試料の多分散性に対して $M_w/M_n = 1.2$ を仮定し分子量分布の効果を補正した場合の値を括弧内に示してある。 $L_{[\eta]}$ は式(1)を使い $[\eta]$ の実測値より評価した。一方、準弾性光散乱より得られる拡散係数 D からも分子長 L を求めることが可能であり、これを L_R で示した。この計算は棒状分子に対する拡散係数 D_{rod} が理論的に

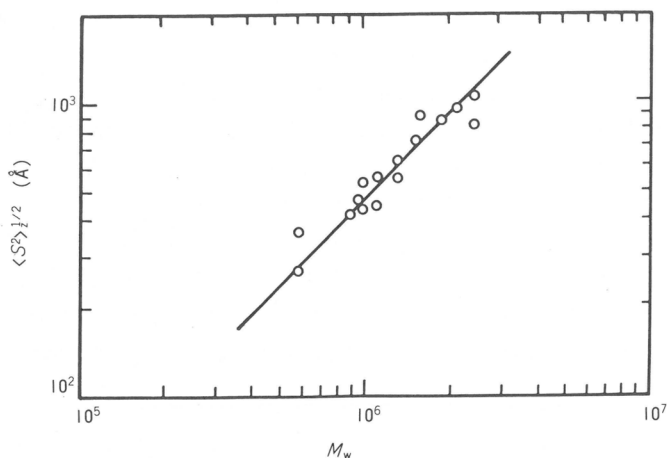


図6 慣性半径と分子量の関係

表1 種々の測定から評価した分子長の比較

Sample Code	$10^{-6} M_w$	L_{LS} (Å)	$L_{[\eta]}$ (Å)	L_R (Å)
C-1	2.08	3370 (2700)	3230	
A-1	1.56	3170 (2540)	2430	2500
B-2	1.30	2220 (1780)	2000	2200
C-2	0.950	1852 (1480)	1500	
B-3	0.883	1430 (1150)	1255	
A-2	0.590	1280 (1030)	985	1200

$$D_{rod} = kT \ln(L/2r) \quad (7)$$

で与えられることに基づいている。なお、この L_R の値は試料の分子量分布の影響をあまり受けないことが知られている。 L_R の評価は西独 Max-Planck 高分子研究所 Dr. M. Schmidt により予備的に実測された D の値を用いて行われ、 r の値については 11.5 Å を仮定した。なお、最近行ったX線小角散乱によると $r = 12.6 \text{ Å}$ なる値が得られている⁸⁾。表1より明らかなように、各々異なった測定より評価した L の値が矛盾なく実験誤差内で一致することが見出された。

以上、イモゴライトの希薄溶液における分子特性解析は棒状分子に関して与えられている諸理論で統一的行うことができ、その帰結としてイモゴライトは完全剛直棒状高分子であると結論されよう。次に、このイモゴライト溶液を高度に濃縮すると、棒状高分子が隣接して衝突・反発しあうようになる(排除体積効果)。この効果により棒状高分子の規則的な配列化が進み、液晶生成が観察されるはずである。次節ではその実験結果について述べる。

3.2 イモゴライトのライオトロピック液晶生成⁸⁻¹⁰⁾

イモゴライトの酢酸水溶液(pH 3.0)を濃縮していくと相分離が観察される。この上層部と下層部

を偏光顕微鏡の直交ニコル下で観察すると、上層部は等方相で下層部はコレステリック液晶に特徴的なフィンガー・プリント状の縞模様を示すことが認められた(もちろん、相分離が観察される以前の低濃度溶液は等方相である)。相分離した溶液をさらに濃縮していくと、いくぶん不透明なゲル状の異方相のみとなり粘性は非常に高くなる。この観察よりイモゴライトは、等方相—等方・異方の混合相(メソフェーズ)—異方相へと変化するライオトロピックな液晶形成をしていることは明らかであり、かつ、その液晶はコレステリックであることも確かめられた。この相分離挙動をOnsager¹¹⁾およびFlory¹²⁾によって提出されている棒状分子の相分離に対する理論と比較する。

種々の濃度に調製したイモゴライト溶液 3ml を内径 4mm のガラス管に封入し、一定温度で約 1 ヶ月間静置した。その間、適当な時間間隔で二相分離した異方相(下層部)の体積分率 ϕ_{app}^a を読み取り、その値を時間の逆数に対してプロットした。図 7 がその結果の一例で、直線外挿で時間無限大

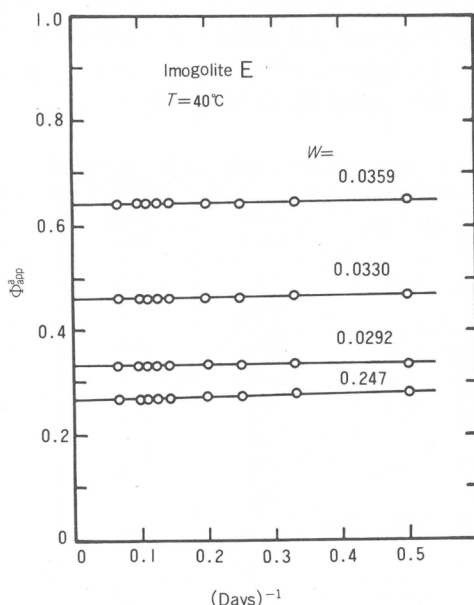


図 7 相分離における異方相体積分率の時間変化。試料 E の M_w は 2.15×10^6

での体積分率 ϕ^a を求めることが可能であることを示している。このようにして決定した ϕ^a とその試料のイモゴライト濃度 W (重量分率) とをプロットしたのが図 8 である。この図で ϕ^a が 0 および 1 になる点が、各々液晶が生じ始める臨界濃度(A点)と等方・異方の混合相から異方相のみに移る臨界濃度(B点)を与える。この手順で 2 種の分子量の異なったイモゴライト試料について、各 A 点・B 点を 5°C, 25°C, 40°C の温度で決定した。図 9 にその温度依存性を示してある。ライオトロピック液晶を作ることがよく知られているポリ α -ベンジル-L-グルタメート(PBLG)やヒドロキシプロピルセルロース(HPC)は高温になるにつれて、A点とB点が共に高濃度側へ移る傾向にあることが報告されている¹³⁾。これは温度上昇に伴う高分子鎖の屈曲性の増大がその原因の一つと考えられている。しかしながらイモゴライト試料は図 9 に見られるように、我々の測定温度範囲では、A点・B点共に温度依存性が認められず、この分子の温度に依存しない剛直性を反映しているものと思われる。

Onsager と Flory の A 点・B 点の各々の理論的予測濃度 v_A , v_B は溶質の体積分率の濃度単位でも

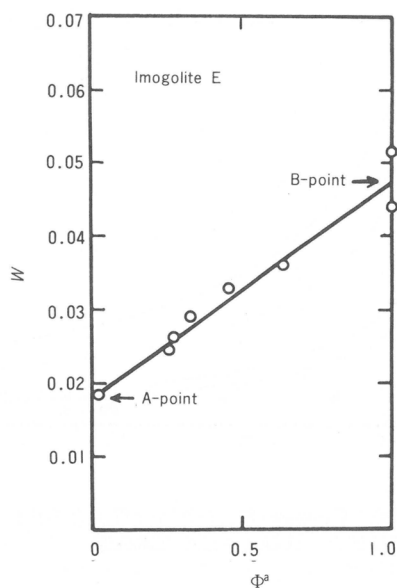


図8 試料濃度と無限大時間での異方相体積分率の関係

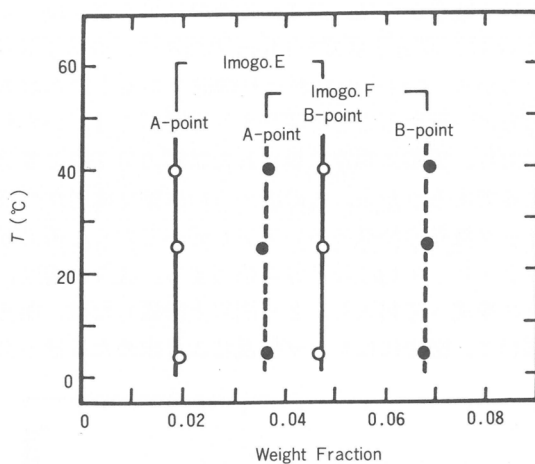


図9 A点・B点の温度依存性。試料EおよびFの M_w は各々 2.15×10^6 と 1.55×10^6

って以下のように与えられている。

$$\text{Onsager ; } \begin{cases} v_A = 3.29/x \\ v_B = 4.19/x \end{cases} \quad (8)$$

$$\text{Flory ; } \begin{cases} v_A = 7.89/x \\ v_B = 11.57/x \end{cases} \quad (9)$$

ここで、 x は軸比であって $L/(2r)$ である。イモゴライトについての結果をこれらの理論と対比するにあたっては、中空円筒管の実体積でなく、有効体積を考慮しなければならない。すなわち、隣接している分子が衝突・反発しあう際、排除する体積は中空部も含んだ円筒そのものの体積($\pi L r^2$)である。この体積でイモゴライトの偏比容を補正し、A点・B点の重量分率濃度を有効体積分率濃

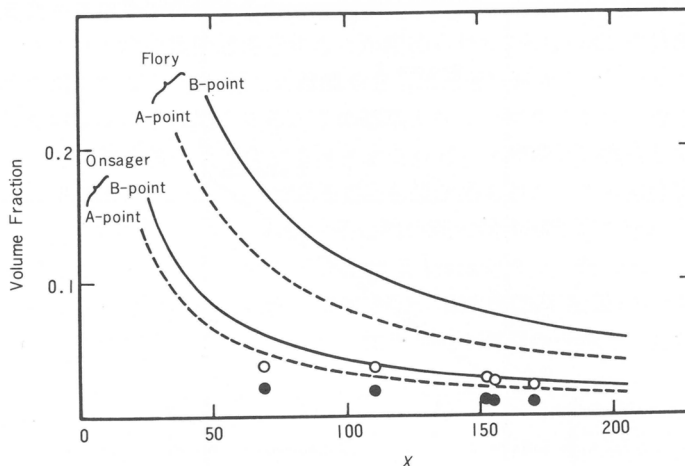


図10 A点・B点のOnsagerおよびFlory理論との比較。
各々実線はB点、破線はA点の理論曲線

度に変え、理論との比較を行ったのが図10である。B点に関してはOnsagerの予測との一致が非常に良いが、A点の実験値は彼の予測よりも低濃度側にある。しかし、Onsager理論とFlory理論の妥当性を実験的に比較するという観点からは、前者が我々の結果をより良く記述するように思われる。HPCやPBLGについていえば、高分子量側でFloryの理論に、低分子量側でOnsagerの理論により近づく結果が得られているが⁹⁾、これらの試料より剛直であると思われるイモゴライトが高分子量側でもOnsagerの理論の方に一致することは注目すべきであろう。いずれにしても、理論は単分散試料について提出されており、実際に測定に供された試料の分子量の多分散性はA点・B点の決定に少なからぬ影響を与えるであろうから、この面からの詳細な検討が今後さらに必要である。

イモゴライトのコレステリック液晶の特徴について少し述べておく。偏光顕微鏡下で観察される縞模様の間隔はコレステリック・ピッチ(p)の半分に相当する。種々の濃度に調製した試料溶液をスライドガラスとカバーガラスを使って封入し、3日間以上静置した後、偏光顕微鏡で p を測定した。その結果を示したのが図11で、図中にはレーザ散乱法より求めた p 値も含めてある。 p の濃度

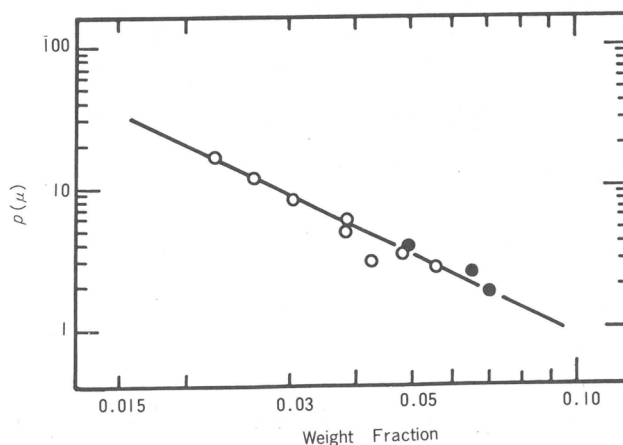


図11 イモゴライト液晶のコレステリック・ピッチと濃度の関係。○は試料E ($M_w = 2.15 \times 10^6$)、●は試料F ($M_w = 1.55 \times 10^6$)

依存性が試料の分子量に影響されず $c^{-1.9}$ に比例していることが大きな特徴である。また、イモゴライトがコレステリック液晶を形成する原因については、図1に示してあるように、表面に出ている水酸基が分子軸に対して約55°傾いた線上に規則的に配置していることより、分子間水素結合のような相互作用を通して、分子の配列に“ねじれ”が生じているのではないかと推測される。

本研究は、Max-Plank 高分子研究所のM. Schmidt 博士、京都大学化学研究所の柊弓絃博士、藤吉好則博士、辻正樹博士、京都工芸繊維大学の浦川宏博士の御協力のもとに遂行されたことを特記し、これら各位に謝意を表する。

文 献

- 1) N. Yoshinaga, S. Aomine, *Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo)*, **8**, 22(1962).
- 2) K. Wada, N. Yoshinaga, *Amer. Mineral.*, **54**, 50(1969).
- 3) K. Wada, *Dev. Sedimentol.*, **26**, 147(1978).
- 4) P. D. G. Gradwick, V. C. Farmer, J. D. Russell, C. R. Masson, K. Wada, N. Yoshinaga, *Nature Phys. Sci.*, **240**, 187(1972).
- 5) N. Donkai, H. Inagaki, K. Kajiwara, H. Urakawa, M. Schmidt, *Makromol. Chem.*, **186**, 2623(1984).
- 6) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solution", Harper & Row, N. Y. 1971.
- 7) T. Neugebauer, *Ann. Phys.*, **42**, 502(1943).
- 8) K. Kajiwara, N. Donkai, Y. Fujiyoshi, Y. Hiraki, H. Urakawa, H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **63**, 320(1985).
- 9) K. Kajiwara, N. Donkai, Y. Hiragi, H. Inagaki, *Makromol. Chem.*, **187**, 2883(1986).
- 10) K. Kajiwara, N. Donkai, Y. Fujiyoshi, H. Inagaki, *Makromol. Chem.*, **187**, 2895(1986).
- 11) L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627(1949).
- 12) P. J. Flory, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A234**, 73(1956).
- 13) "Polymer Liquid Crystals" ed. by A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer, Academic Press, N. Y., 1982.

(1987年9月9日受理)

ガリウム分離濃縮膜

清水 剛夫 *¹, 奥下 洋司 *¹, 福井 謙一 *²

T. Shimizu H. Okushita K. Fukui

1. 緒 言

キレート形成を利用した水圏からの有価金属の分類に関する研究は、資源の有効利用、省エネルギーといった観点から効果的な方法として期待されている。近年、銅、水銀、カドミウム、亜鉛、バナジウム、金、ウランなどの多価金属の分離にキレート剤あるいはキレート樹脂を用いる方法が種々検討されている¹⁻¹²⁾。また、これらのキレート剤をキャリアーとした膜分離法も数多く報告され¹³⁻²⁵⁾、有効な方法として注目を集めている。しかしながら、ガリウムの分離に関する報告は少なく、情報の大部分は特許である。金属ガリウムは、電子材料分野における新しい半導体素子としてのガリウムヒ素、ガリウムリンなどの原料として最近特に注目され、その需要は急速に増大しつつある。ところが、ガリウムはボーキサイト、硫化亜鉛鉱、石炭の煙灰、ゲルマン石などにわずかつつ広く分布しており、単独の鉱石をもたない。すなわち、ガリウムを効率よく分離するには、鉱石中に大量の他金属と共存している微量ガリウムに対する高い選択性が重要な鍵を握る。現在、ガリウムを選択的に分離する方法として、様々な提案がなされ、一部はすでに実施されている。例えば、水銀カソード電解法、炭酸ガスの吹き込みによる沈降分離法、キレート樹脂を用いる吸着分離法などがあるが、いずれも十分に満足できる方法とは言い難い。したがって、ガリウムを簡便な方法で、効率よく、選択的に分離できる技術を開発することは意義深く、産業上の価値も大きい。

クロペンは多価金属に対するポピュラーなキレート試薬であり²⁶⁻²⁸⁾、ガリウムに対してはアルミニウムや亜鉛といったガリウム含有鉱石中の妨害金属より低いpH域でキレート形成することが知られている²⁹⁻³¹⁾。ところが、クペロンは水溶性であるため、新たに高疎水性長鎖アルキルクペロンを合成した。次いで、このキレート形成能ならびにこれをキャリアーとする膜輸送特性について、 Ga^{3+} - Al^{3+} 混合系を用いて検討した^{32, 33)}。

2. 実 験

2.1 アルキルクペロンの合成

2.1.1 原料

アルキルベンゼンはブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシルおよびオクタデシルベンゼンを用いた。いずれも東京化成工業製試薬をそのまま用いた。70%硝酸、96%硫酸、亜鉛末、塩化アンモニウム、亜硝酸 n -ブチルおよびエチルエーテルは市販試薬をそのまま使用した。また、アンモニアガスは、粒状水酸化ナトリウムに28%のアンモニア水を滴下することによって発生させ、水酸化ナトリウム乾燥塔を通したのち、アルキルクペロン合成過程に供した。

2.1.2 合成

図1に示すスキームに従って合成した。例えば、オクタデシルクペロンは次のように合成した。

*¹ 京都大学工学部分子工学専攻

*² 京都芸文繊維大学

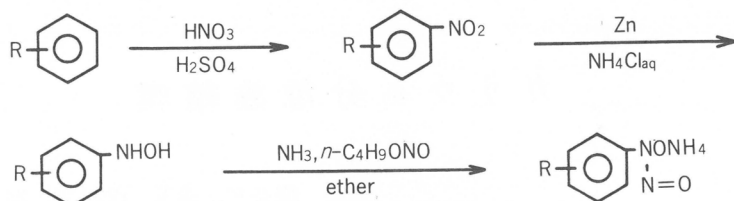


図1 アルキルクペロンの合成スキーム

51.63 g (0.156 mol) のオクタデシルベンゼンに 31.18 ml の混酸 (70% 硝酸 14.48 ml と 96% 硫酸 16.75 ml の混合物) を 30~40℃ で攪拌しながら徐々に加えた。1 時間後混酸を分液し、生成物を希炭酸ナトリウムおよび温水で充分洗浄したのち、真空蒸留によって 185~190℃/13.3 Pa の留分を採取した。得られた生成物 45.81 g (0.122 mol) に塩化アンモニウム水溶液 (pH 6) 400 ml を加え、60~70℃ に保ち、激しくかきまぜながら亜鉛末 15.96 g (0.244 mol) を少しずつ添加した。1 時間後に水相を除去し、反応混合物を約 400 ml のエチルエーテルで抽出した。エーテル溶液を 10~15℃ に保ち、アンモニアガスを吹き込みながら 7.52 g (0.073 mol) の亜硝酸 *n*-ブチルをゆっくり滴下した。生成した沈殿をろ別し、冷エーテルで数回洗浄したのち、減圧乾燥した。得られた生成物は概ね白色の微細な結晶であった。

アルキルクペロンの融点はアルキル鎖とともに次のように変化した。*n*-C₄H₉, 103℃, *n*-C₆H₁₃, 97℃; *n*-C₈H₁₇, 93℃; *n*-C₁₂H₂₅, 88℃; *n*-C₁₈H₃₇, 72℃。

¹H NMR スペクトルの測定は 1280 データシステムを装備した Nicolet 社製 NTC-300 スペクトロメーターを用い、300 MHz で行った。測定試料は CDCl₃ に溶かし 3 g l⁻¹ の濃度に調製した。内部標準にはテトラメチルシラン (Me₄Si) を使用し、測定は室温で行った。フェニルプロトンに基づく吸収が 7.75, 7.30 ppm に、アンモニウムプロトンに基づく吸収が 3.10 ppm に、また、アルキル鎖のプロトンに基づく吸収が 1.42, 1.00, 0.72 ppm にそれぞれ認めることができた。

IR スペクトルは島津製作所赤外分光光度計 IR-408 を用い、KBr 法によって室温で測定した。いずれの生成物にも、N-N=O の伸縮振動および NH⁺ に基づく吸収が 1460 cm⁻¹ および 3100 cm⁻¹ にそれぞれ認められた。

元素分析の測定は京都大学元素分析センターに依頼した。例えばドデシルベンゼンを原料とする生成物の元素分析値：C, 67.12%; H, 10.50%; N, 12.71%。ドデシルクペロンの計算値：C, 66.87%; H, 10.22%; N, 13.00%。オクタデシルベンゼンを原料とする生成物の元素分析値：C, 70.22%; H, 11.07%; N, 10.05%。オクタデシルクペロンの計算値：C, 70.76%; H, 11.06%; N, 10.32%。以上のデータから所望の各種のアルキルクペロンが得られたと結論した。

2.2 Ga³⁺ の選択吸着

金属イオン溶液は市販の塩化ガリウムおよび塩化アルミニウムを緩衝液に溶解して調製した。濃度は約 5 × 10⁻³ mol l⁻¹ である。緩衝液には塩酸/塩化カリウム (pH 1~2), 酢酸/酢酸ナトリウム (pH 3~4) をそれぞれ用いた。また pH 1 以下には塩酸水溶液を使用した。金属イオン溶液の単独系あるいは混合系 (Ga³⁺-Al³⁺) にオクタデシルクペロンを加え、吸着実験を開始した。吸着は室温で行い、溶液は充分に攪拌した。吸着率は、吸着前後の溶液中の金属イオン濃度を EDTA を滴定液としマスク剤を使用したキレート滴定法³⁶⁾、および島津製作所製原子吸光分光光度計 AA-670 を用いて測定し、式(1)から求めた。

$$\text{Adsorbed}(\%) = \frac{[\text{Metal}]_0 - [\text{Metal}]_r}{[\text{Metal}]_0} \times 100 \quad (1)$$

$[\text{Metal}]_0$, 供給液中の金属イオン濃度

$[\text{Metal}]_r$, 残液中の金属イオン濃度

2.3 Ga^{3+} の選択的能動輸送

2.3.1 膜調製

膜基材として多孔質ポリテトラフロロエチレン膜, フロリナートFHUP(ミリポア社製, 膜厚50 μm)を使用した。含浸膜は次のように調製した。フロリナートFHUPを0.1wt%に調製したオクタデシルクペロンのケロシン/1,1,2,2-テトラクロロエタンおよびケロシン/ジフェニルエーテル溶液に浸漬し, 約30分間超音波処理した。得られた膜はそのまま輸送実験に使用した。

2.3.2 膜輸送

輸送実験に用いたセルを図2に示す。膜は二つのチャンバーに挟みボルトで均一に固定した。金

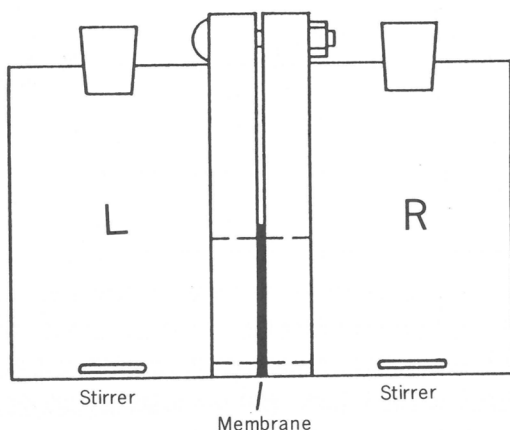


図2 膜輸送セル, 容積, 100cm^3 ; 膜面積, 3cm^2

属イオン溶液は吸着実験の場合と同様に調製した。金属イオン混合液($\text{Ga}^{3+}-\text{Al}^{3+}$)を膜の片側あるいは両側に仕込み, チャンバー内を十分に攪拌し, 輸送実験を開始した。温度は 30°C で行った。また, 膜を介して H^+ の濃度勾配を設けた条件でも同様な操作を行った。金属イオン濃度は, 一定時間ごとに両チャンバーから溶液を採取し, キレート滴定法および原子吸光法によって決定した。同時にpHの測定も行った。金属イオン濃度の経時変化からフラックスを次の式(2)で定義した。

$$\text{Flux}(\text{mol cm}^{-2} \text{sec}^{-1}) = \frac{M}{A \cdot t} \quad (2)$$

M : 輸送された金属イオン濃度(mol)

A : 膜面積(cm^2)

t : 輸送時間(sec)

3. 結果と考察

3.1 アルキルクペロンの水に対する溶解性

アルキルクペロンの水に対する溶解度を図3に示す。溶解度はアルキルクペロンのアルキル鎖の炭素数とともに減少する。ドデシルクペロン, オクタデシルクペロンでは約 $10^{-2}\text{wt}\%$ と高い疎水性を示し, これらは吸着分離剤および膜輸送キャリアーとして用いることができると判断する。

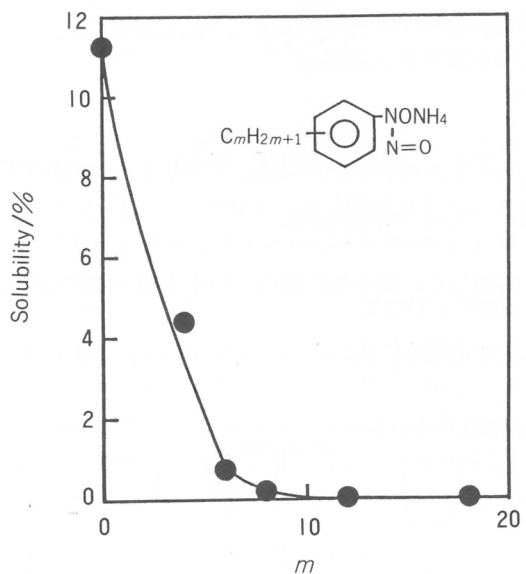


図3 アルキルクペロンの水に対する溶解度

3.2 Ga^{3+} の選択吸着

図4にオクタデシルクペロンを用いた金属イオンの吸着に及ぼすpHの影響を示す。吸着率はpHとともに増大し、それぞれ特有のpH-吸着率曲線を得ることができる。すなわち、平衡吸着率は H^+ 濃度に依存している。したがって、水溶液のpHを適当に選ぶことにより、長鎖アルキルクペロンを用いた可逆的な吸脱着が可能になるとともに、ガリウムを選択的な吸着分離も可能となる。そこで、長鎖アルキルクペロンによる Ga^{3+} - Al^{3+} 混合系からの Ga^{3+} の選択吸着特性を検討した。オクタデシ

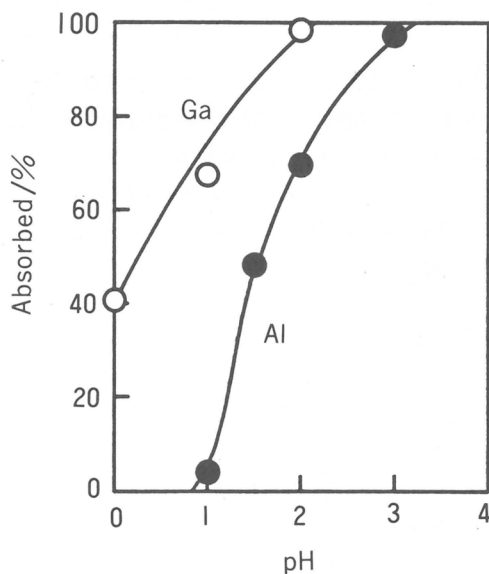


図4 オクタデシルクペロンによる吸着に及ぼすpHの影響. $[\text{Ga}^{3+}] = [\text{Al}^{3+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; Ga^{3+} , Al^{3+} に対するオクタデシルクペロンのモル比, 1:3; 吸着時間, 8時間

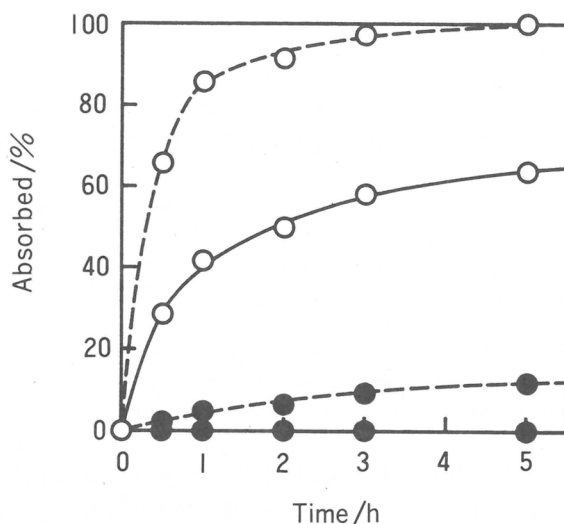


図5 オクタデシルクペロンによる Ga^{3+} - Al^{3+} 混合系の吸着における吸着率の経時変化.
 $[\text{Ga}^{3+}] = [\text{Al}^{3+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; $\text{Ga}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ に対するオクタデシルクペロンの
 モル比, 1:3; ○, Ga^{3+} ; ●, Al^{3+} ; —, pH 1; ---, pH 3.5

ルクペロンによる Ga^{3+} - Al^{3+} (1-1, モル比)混合系からの Ga^{3+} の選択吸着における吸着率の経時変化を図5に示す。金属イオン水溶液のpHは1および3.5である。オクタデシルクペロンはいずれのpHにおいても Ga^{3+} を選択的に吸着し、特に、pH 1では Al^{3+} をほとんど吸着することなく Ga^{3+} のみを高い選択性でもって吸着する。次いで、200倍の Al^{3+} が共存する Ga^{3+} - Al^{3+} 混合系からの Ga^{3+} の分離回収について検討した。吸着はオクタデシルクペロンを用いてpH 1で行った。また、金属キレートからの金属の溶離には 0.1 mol l^{-1} のNaOHを使用した。結果を表1にまとめる。オクタデシルクペロンの量および吸着時間を変化させたが、いずれの条件でも Ga^{3+} が選択的に分離回収される。すなわち、オクタデシルクペロンは大量の Al^{3+} が共在していても、pH 1のような酸性条件下では Ga^{3+} と選択的にキレート形成する機能をもつと考えられる。また、オクタデシルクペロンの量を多く、吸着時間を短くすることによって Ga^{3+} に対する選択性は増大し、分離係数は1000以上にも達する。さらに、この回収液は、通常の方法に従って電解することによって金属ガリウムを得ることができ

表1 オクタデシルクペロンによる Ga^{3+} - Al^{3+} 混合系からの Ga^{3+} の分離回収

C ₁₈ -Cup ^{a)} /Ga ³⁺ (molar ratio)	Adsorption time/h	Recovery solution				Separation ^{c)} factor Ga ³⁺ /Al ³⁺
		Ga ³⁺		Al ³⁺		
		Concentration ^{b)}	Recovery	Concentration ^{b)}	Recovery	
		ppm	%	ppm	%	
6	2	133	66.7	21	0.054	1267
12	2	189	94.5	26	0.064	1454
6	12	141	70.5	46	0.115	613

Adsorption : Initial $[\text{Ga}^{3+}]$, 200 ppm ; Initial $[\text{Al}^{3+}]$, 40000 ppm ; $[\text{Ga}^{3+}]/[\text{Al}^{3+}] = 1/200$ (weight ratio), pH 1, room temperature.

Stripping : 0.1 mol l^{-1} NaOH aqueous solution, 0.25 h, room temperature.

a) Adsorbent, octadecylcupferron

b) The concentration of ions were determined by chelatometry.

c) $([\text{Ga}^{3+}] \text{ in Recovery solution} / [\text{Al}^{3+}] \text{ in Recovery solution}) / (\text{Initial}[\text{Ga}^{3+}] / \text{Initial}[\text{Al}^{3+}])$

表2 Ga³⁺-Al³⁺混合系からのGa³⁺の選択吸着に対するクペロンと長鎖アルキルクペロンの比較

Adsorbent pH	Original solution ^{a)}		Adsorption			Recovery		
	Ga ³⁺ /ppm	Al ³⁺ /ppm	Residual solution ^{a)}		Selectivity ^{b)} Ga ³⁺ /Al ³⁺	Recovery solution ^{a)}		Recovery of Ga ³⁺ /wt%
			Ga ³⁺ /ppm	Al ³⁺ /ppm		Ga ³⁺ /ppm	Al ³⁺ /ppm	
Dodecyl cupferron ~0	130.0	27,600	1.1	27,550	574	88.8	30.7	68.3
cupferron 1	128.0	28,470	0.5	28,380	315	108.0	57.0	84.4
Cupferron ~0	130.0	27,600	68.2	27,500	262	20.2	36.9	17.1
1	128.0	28,470	67.0	28,330	97	20.8	47.6	16.5

Adsorption : Adsorbent/Ga³⁺ = 18 (molar ratio), 0.25 h, room temperature.

Recovery : 0.1mol l⁻¹ NaOH aqueous solution, 0.25 h, room temperature.

a) The concentration of ions were determined by atomic absorption spectrophotometer.

b) $\frac{([Ga^{3+}] \text{ in Original solution} - [Ga^{3+}] \text{ in Residual solution}) / [Ga^{3+}] \text{ in Original solution}}{([Al^{3+}] \text{ in Original solution} - [Al^{3+}] \text{ in Residual solution}) / [Al^{3+}] \text{ in Original solution}}$

ると考えられる。つづいて、同様な混合系、実験条件でクペロンと長鎖アルキルクペロンの比較を行った。結果を表2に示す。ドデシルクペロンはGa³⁺をほぼ100%吸着し、Al³⁺に対するGa³⁺の選択性は約300倍から500倍である。一方、クペロンも選択性はあるものの、吸着率は30%程度にとどまっている。以上の結果、長鎖アルキルクペロンはクペロンのキレート形成能を保ちつつ、疎水性であるという特徴を生かしたGa³⁺-Al³⁺混合系からのGa³⁺の選択的な吸着分離剤として機能していることが明らかとなる。

3.3 Ga³⁺の選択的能動輸送

長鎖アルキルクペロンの上記吸着特性に着目し、オクタデシルクペロン含浸膜によるGa³⁺の輸送挙動を検討した。まず、膜を介して一方のチャンバーにGa³⁺-Al³⁺混合溶液(1-1, モル比, pH3.5)を仕込み、もう一方のチャンバーに緩衝液(pH3.5)のみを仕込んだ系で行った。しかしながら、この条件では金属イオンはほとんど輸送されなかった。ところが、Ga³⁺-Al³⁺の混合溶液(1-1, モル比)をほぼ同じ濃度で両チャンバーに仕込んでも、例えば、右側(R side)のpHを低くする(膜を介してH⁺の濃度勾配を設ける)と、図6に示すように、[Al³⁺]はほとんど変化しないが、[Ga³⁺]は時間とともに右側で増大し、これに対応して左側(L side)で減少するというGa³⁺の選択的な能動輸送を認めることができる。Ga³⁺のこの能動輸送は、オクタデシルクペロンがGa³⁺のキャリアーとして機能し、H⁺のカウンターフローが輸送の駆動力となっていることを示唆するものである。したがって、輸送機構は図7のように考えられる。オクタデシルクペロンはH⁺濃度の高い側および低い側のいずれの界面においてもGa³⁺とキレートを形成し、これを膜内に取り込む。ところが、キレートの濃度はH⁺濃度の低いほうが高いため、キレートは濃

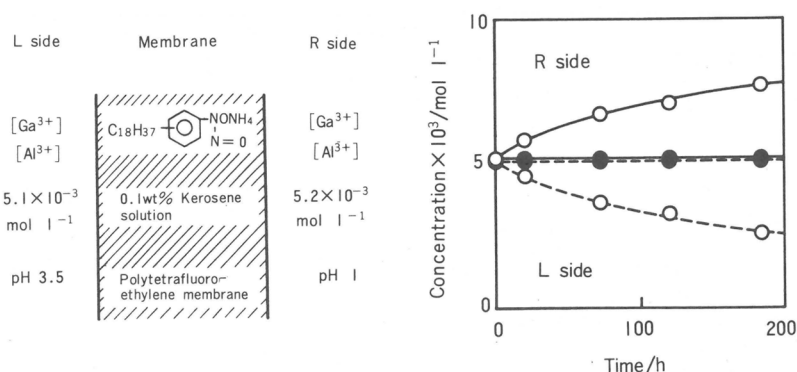


図6 オクタデシルクペロン含浸膜によるGa³⁺の選択的能動輸送。○ Ga³⁺；● Al³⁺

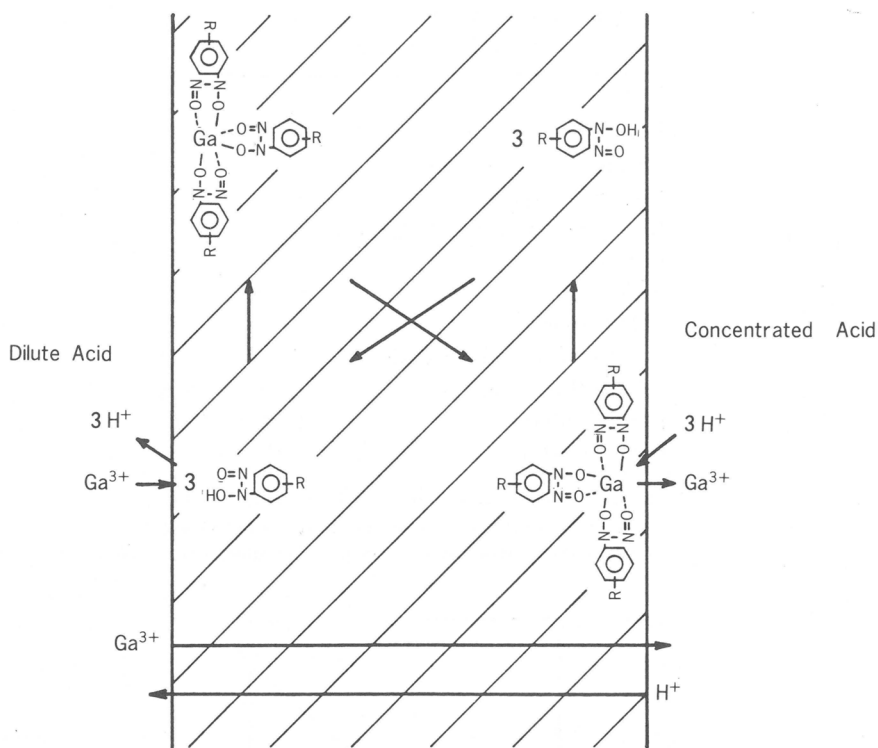


図7 アルキルクペロン含浸膜による Ga^{3+} の輸送機構

度勾配によって膜内を H^+ 濃度の高い側へ移動する。次いで、キレートは H^+ 濃度の高い側の界面で水中の H^+ によって Ga^{3+} とオクタデシルクペロンに解離し、 Ga^{3+} を水中に放出する。一方、オクタデシルクペロンはキレートとは逆の濃度勾配をもつのでキレートと反対方向に移動し、 H^+ 濃度の低い側で H^+ を放出し、 Ga^{3+} とキレートを形成する。以上を1工程とし、 Ga^{3+} をくり返し輸送する。さらに、 Ga^{3+} の輸送が H^+ のカウンターフローを駆動力としていることは、次の Cu^{2+} の輸送実験からも推論できる。緩衝液を用いずに溶液を調製し、左側： CuCl_2 (pH 5)|膜|右側： HCl (pH 1)の系で行った。 Cu^{2+} は左側から右側へ移動し、これに伴って左側のpHは減少する。また、pHの減少とともに Cu^{2+} の移動は短時間で停止し、この間 Cl^- の濃度変化は両側で全く認められない。すなわち、本膜はオクタデシルクペロンをキャリアーとし、逆方向の H^+ の濃度勾配を駆動力とすることによって、 Ga^{3+} - Al^{3+} 混合系からの Ga^{3+} を選択的に分離濃縮する膜として機能していると結論できる。

含浸膜を用いて輸送を行う場合にキャリアー溶媒の選択は重要である。ケロシンは疎水性が高いため良好なキャリアー溶媒には違いないが、表3に示すように、ガリウム-オクタデシルクペロンキレートをそれほど多く溶解しない。キレートは、ケロシンよりむしろ1,1,2,2-テトラクロロエタン(TCE)のような脂肪族ハロゲン系炭化水素あるいはジフェニルエーテル(DPE)のようなエーテル系炭化水素によく溶けることがわかる。したがって、これらをキャリアー溶媒とした含浸膜を用いることによって、輸送速度の増大が図れると考えられる。しかしながら、これらの溶媒はいずれもケロシンほど疎水性が高くないため、含浸膜の調製にはケロシンとの混合系を採用した。 n -オクタデシルクペロンのケロシン+TCE溶液/ポリテトラフルオロエチレン膜および n -オクタデシルクペロンのケロシン+DPE溶液/ポリテトラフルオロエチレン膜を用いて Ga^{3+} / Al^{3+} 混合系の輸送を行い、

表3 種々の溶剤に対する Ga^{3+} -オクタデシル
クペロンキレートの溶解性

Solvent	
Kerosene	$\triangle$
Decahydronaphthalene	$\times$
Dodecylbenzene	$\triangle$
Kerosene/Chlorinated Paraffin	$\triangle$
Benzene	$\triangle$
<i>p</i> -Xylene	$\circ$
Chloroform	$\circ$
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	$\circ$
1, 2-Dichlorobenzene	$\triangle$
Diethyl ether	$\circ$
Diphenyl ether	$\circ$

Ga^{3+} -octadecylcupferron chelate : 0.1 g ; Solvent : 5 ml ;
Temperature : ambient temperature, Stirred for 30 min.
 $\circ$ Soluble, $\triangle$ Moderately soluble, $\times$ Insoluble.

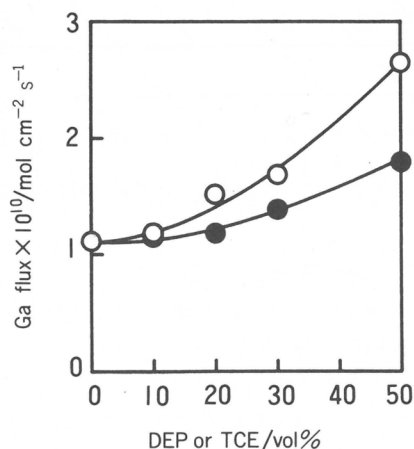


図8 Ga^{3+} の膜輸送における溶媒の添加効果. 輸送条件: 右側, $[\text{Ga}^{3+}] = [\text{Al}^{3+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ pH 1; 左側, $[\text{Ga}^{3+}] = [\text{Al}^{3+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ pH 3.5; 膜, 0.1wt%オクタデシルクペロンのケロシン+1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(TCE)およびケロシン+ジフェニルエーテル(DPE)溶液/ポリテトラクロロエチレン膜; $\circ$ DPE; $\bullet$ TCE

添加溶媒の影響を Ga^{3+} のフラックスの変化で評価した(図8)。TCE, DPEの添加効果は端的に現われ, Ga^{3+} のフラックスは添加量とともに増大する。良溶媒の添加によって, 膜内のガリウム-オクタデシルクペロンキレートの濃度勾配が大きくなったためと判断できる。ところが, 本系では, 添加溶媒の疎水性がいずれもケロシンより小さいため, この量が多くなると比較的短期間に水相への溶媒溶出が起こり, 同時に輸送機能が低下するという欠点をもつ。

4. 結 言

新たに合成した高疎水性長鎖アルキルクペロンは, 酸性条件下で Ga^{3+} - Al^{3+} の混合系から Ga^{3+} を選択的に吸着分離した。この機能は, 200倍の Al^{3+} が共存する混合系でも変わらず, 分離係数は1000

以上にも達する。また、長鎖アルキルクペロンを含浸した膜は、これをキャリアーとし、逆方向の H^+ の濃度勾配を駆動力とすることによって、 $Ga^{3+}-Al^{3+}$ 混合系から Ga^{3+} を選択的に分離濃縮する膜として機能することを見出した。

文 献

- 1) D. S. Flett, M. Cox, J. D. Heel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2197(1975).
- 2) R. J. Whewell, H. A. Hughes, C. Hanson, *ibid.*, **37**, 2303(1975).
- 3) N. H. Rice, M. Nedved, *Hydrometallurgy*, **2**, 361(1976/1977).
- 4) T. Kojima, T. Miyauchi, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 14(1981).
- 5) I. Komasaawa, T. Otake, *ibid.*, **22**, 122(1983).
- 6) 江川博明, 佐伯 宏, 工業化学雑誌, **74**, 234(1971).
- 7) T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, *Macromolecules*, **8**, 390(1975).
- 8) K. Kobayashi, H. Sumitomo, *Polymer Bulletin*, **1**, 121(1978).
- 9) T. Saegusa, A. Yamada, S. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2343(1979).
- 10) I. Tabushi, Y. Kobuke, T. Nishiya, *Nature*, **280**, 665(1979).
- 11) 江川博明, 原田日路史, 野中敬正, 日本化学会誌, 1767(1980).
- 12) H. Maeda, H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2281(1984).
- 13) T. P. Martin, G. A. Davis, *Hydrometallurgy*, **2**, 315(1976/1977).
- 14) R. W. Baker, M. E. Tuttle, D. J. Kelly, H. K. Lonsdale, *J. Membrane Sci.*, **2**, 213(1977).
- 15) M. Igawa, M. Seno, H. Takahashi, T. Yamabe, *ibid.*, **2**, 263(1977).
- 16) T. Largman, S. Sifniades, *Hydrometallurgy*, **3**, 153(1978).
- 17) K. H. Lee, D. F. Evans, E. L. Cussler, *AIChE J.*, **24**, 860(1978).
- 18) K. Kondo, K. Kita, I. Koide, I. Irie, F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Japan*, **12**, 203(1979).
- 19) T. Imato, H. Ogawa, S. Morooka, Y. Kato, *ibid.*, **14**, 289(1981).
- 20) S. Matsuno, A. Ohki, M. Takagi, K. Ueno, *Chem. Lett.*, 1543(1981).
- 21) A. Ohki, S. Matsuno, M. Takagi, K. Ueno, *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1237(1982).
- 22) M. Igawa, A. Saito, N. Sasamura, M. Tanaka, M. Seno, *J. Membrane Sci.*, **14**, 59(1983).
- 23) I. Komasaawa, T. Otake, T. Yamashita, *Ind. Eng. Chem. Fundum.*, **22**, 127(1983).
- 24) M. Teramoto, H. Tanimoto, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 871(1983).
- 25) M. Teramoto, T. Sakai, K. Yanagawa, Y. Miyake, *ibid.*, **18**, 985(1983).
- 26) A. Pinkus, F. Martin, *J. Chem. Phys.*, **24**, 137(1927).
- 27) N. H. Furman, W. D. Mason, J. S. Pekola, *Anal. Chem.*, **21**, 1325(1949).
- 28) T. Kiba, M. Kanetani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 1013(1949).
- 29) E. S. Beagk amph, *Z. Anal. Chem.*, **90**, 333(1932).
- 30) J. A. Scherrer, *J. Research Natl. Bur. Standard*, **15**, 585(1935).
- 31) P. Meunier, *Compt. rend.*, **199**, 1250(1934).
- 32) T. Shimidzu, H. Okushita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1173(1986).
- 33) T. Shimidzu, H. Okushita, *J. Membrane Sci.*, **27**, 349(1986).
- 34) W. H. Hickinbottom, *Reactions of Organic Compounds*, 3rd ed., Longmans, Green and Co. Ltd., London, 1957, pp. 75.
- 35) H. Gilman, "Organic Syntheses", 2nd ed., Jhon Wiley & Sons, INC., New York, 1956, pp. 177, 445.
- 36) 上野景平著, 「キレート滴定法・17版」, 南江堂(1979年).

(1987年8月25日受理)

グラフト化シリコン膜の血液親和性

岸田 晶夫*, 筏 義人*

A. Kishida Y. Ikada

1. 緒 言

人工肺は開心術における人工心肺の一部として近年盛んに使用されている。また、急性呼吸不全の治療法として長時間 ECMO (Extracorporeal Membrane Oxygenation) が注目を集めている。ところがその膜の生体適合性は満足すべき状態ではなく、さまざまな問題点を抱えている。特にその使用時におけるヘパリンの使用は、出血によりしばしば重大な障害を引きおこし、患者を死に致らしめることもある。そこでわれわれは人工肺の血液適合性を向上させることを目的として研究を開始した。

人工肺用膜には大きくわけて多孔質膜と非多孔質膜があるが、長時間の使用を考慮すると多孔質膜はガス交換には優れているが、wet lung の問題点があり、適当ではない。われわれは現在酸素透過性が最も高く、臨床応用されている非多孔質であるシリコンを出発試料とした。本報では、コロナ処理してから水溶性単量体をグラフト重合し、血液適合性を向上させることを試みた。結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

基材のシリコンは、Dow Corning 製の Silastic® 500-1 シート (厚さ 125 μm) である。これを蒸留水で超音波洗浄した後、メタノール中に 1 晩浸漬し、真空乾燥して用いた。

グラフト重合用単量体には、興人製のジメチルアクリルアミド (DMAA) を減圧蒸留にて精製して用いた。

2.2 コロナ処理

コロナ処理は既報¹⁾に従って行った。これは Blythe らの装置²⁾と同様のもので、周波数は 60 Hz、印加電圧は 6kV と 15kV である。

2.3 グラフト重合

コロナ処理したフィルムを入れた試験管に DMAA の 10wt % 水溶液を加え、脱気・窒素置換後、封管して 50°C にてグラフト重合を行った。その際、連鎖移動剤としてベンジルアルコール (BzOH) を所定量添加した。重合終了後フィルムを熱水にて 23 時間洗浄してホモポリマーを除去した。グラフト量の定量は、DMAA の定量が困難な上、今回の場合、グラフト量が非常に少ないので行えなかった。

2.4 接触角測定

フィルム試料の接触角は新たに製作した動的接触角測定装置により測定した。

* 京都大学医用高分子研究センター

2.5 ESCA 測定

ESCA 測定は島津製作所製 ESCA 750 を用い、 $MgK\alpha$ 線を線源として測定した。測定元素は C, N, Si で補正係数は C を 1.0 とし、それぞれ $N=1.5$, $Si=0.86$ とした。ESCA のピーク面積より N/Si の比を計算した。

2.6 血漿タンパク質の吸着

血漿タンパク質に牛血清アルブミン(BSA)と牛血清 γ -グロブリン(IgG)を用いた。これらのタンパク質を ^{125}I でクロラミン T 法によって RI ラベルし、BSA は $3mg \cdot ml^{-1}$, IgG は $1.0 mg \cdot ml^{-1}$ の溶液中に試料フィルムを浸漬し、 $37^{\circ}C$ にて 3 時間吸着させた。その後、フィルム上の放射能を γ 線シンチレーションカウンターでカウントし、吸着タンパク質量を測定した。

2.7 血小板の粘着

健康人の新鮮血より Platelet Rich Plasma (PRP) を調製し、24穴マルチウェル中に用意したフィルム上に $1 \times 10^7 cells \cdot ml^{-1}$ の PRP を $600 \mu l$ 注入し、 $37^{\circ}C$ で 20 分間 incubation して粘着実験を行った。その後、フィルム上に粘着した血小板を、lysis buffer (0.5% Triton-X 100, PBS 溶液) にて溶解し、細胞内乳酸脱水酵素の活性量より血小板を計数³⁾した。

3. 結果と考察

3.1 連鎖移動剤の添加効果

まず、コロナ処理条件を $6kV$, $4min$ に固定し、連鎖移動剤として BzOH を添加してグラフト重合を行った。これは過度のグラフト重合を抑制し血液適合性を向上させるためである⁴⁾。図 1 に、

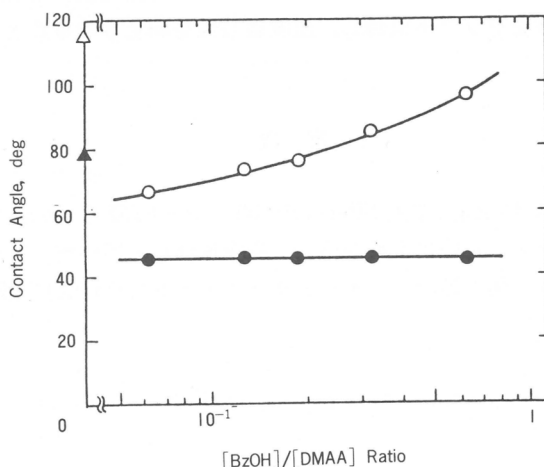


図1 Benzyl alcohol concentration dependence on contact angle of DMAA-grafted Silastic® 500-1 surfaces. Open and closed marks correspond to advancing and receding contact angles, respectively. (Δ): virgin, ($\circ$): DMAA grafted.

BzOH の濃度を変化させたときの接触角変化を示した。この場合、コロナ処理条件は一定であるので、表面にある重合活性種の濃度はすべて等しい。したがって、BzOH の濃度が増加すると、グラフト鎖長が短くなり、その結果グラフト量も減少すると予想される。実際、DMAA をグラフト重合することによってシリコン表面の接触角は低下したが、BzOH の濃度によって、図 1 にみられるように、その値は違っている。すなわち、前進接触角は、BzOH の濃度が高くなるにつれて増加している。一方、後退接触角は BzOH の濃度によらず一定である。前進接触角は試料の乾燥時におけ

る特性と言えるが、この値が BzOH 濃度に依存して変化していることから、この濃度域ではグラフト鎖がまだ完全にはシリコン表面をおおっていないと考えられる。それに対して後退接触角は湿润下の表面状態に関する特性を示すので、この状態ではシリコン表面のグラフト鎖が水和することによって表面をおおっているものと考えられる。なお、BzOH 濃度が 6×10^{-2} 以下では、シリコンシートが変形したので接触角測定は行わなかったが、肉眼観察下では、非常に高い親水性を有していた。

次に、これらのグラフト表面を ESCA によって測定した結果を図 2 に示す。図中に示したように、ケイ素(Si)はシリコンに、窒素(N)はDMAAに特有の元素であるので、元素比 N/Si をとることによってDMAAの存在を定性的に示すことができる。図 2 によれば、未処理シリコンにはNは存在せず、DMAAのグラフト重合によってNが導入されていることがわかる。また、BzOH 濃度が高くなるとグラフト量は減少し、それにとまって N/Si も減少している結果が得られている。これは接触角の結果からの知見と一致する。

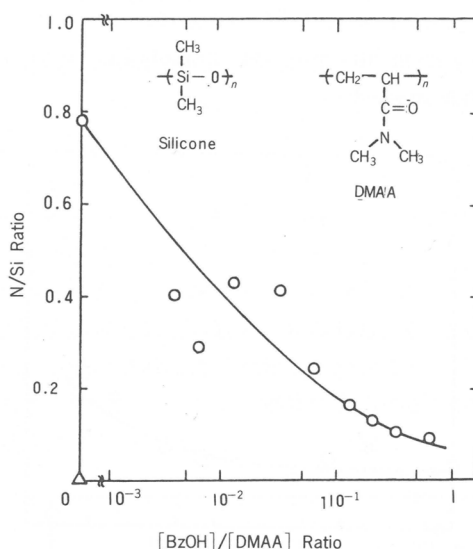


図 2 Benzyl alcohol concentration dependence on N/Si ratio of DMAA-grafted Silastic® 500-1 surfaces. (Δ): virgin, (○): DMAA grafted

次に血漿タンパク質の吸着実験の結果を図 3 に示す。BSA, IgG のいずれの場合とも BzOH の濃度が 6×10^{-2} 以下では吸着量は増大し、未処理シリコンの吸着量の数倍の値となる。また、IgG は 6×10^{-2} 程度の濃度域で極小値をとり、それ以上では増加の傾向を示している。この理由は次のように考えられる。吸着して変性したタンパク質の量はグラフト鎖長が長くなるにつれて減少するが、グラフト鎖間に収着されるタンパク質の量は増加する。実測される量は、この吸着変性したタンパク質と収着されたタンパク質の和であるため極小点が存在するのであろう。BSA の場合、その値は未処理シリコンに対するよりも若干低い程度であるが、IgG では未処理のものの $\frac{1}{2}$ ほどになっている。

図 4 に血小板粘着実験の結果を示した。血小板の粘着数はグラフト重合によって未処理の $\frac{1}{100}$ になった。また、タンパク質吸着実験から示唆されるように、BzOH 濃度が低くなると粘着数の増加する傾向が見られる。しかし、BzOH 濃度が 6×10^{-2} 以下では一定値を示し、グラフト鎖長が増加

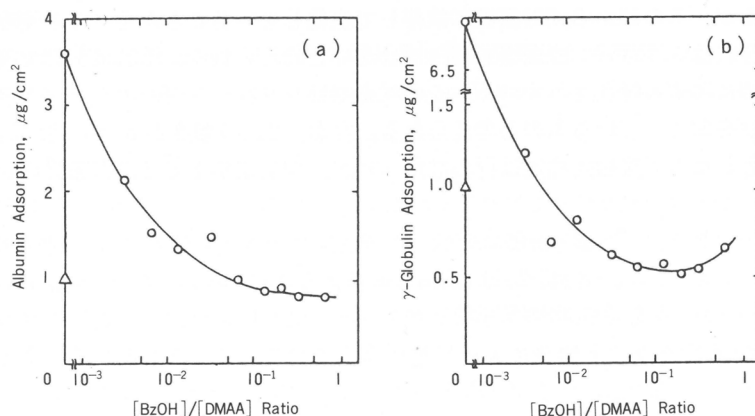


図3 Benzyl alcohol concentration dependence on protein adsorption of DMAA-grafted Silastic® 500-1 surfaces.

(a) Bovine serum albumin, (b) γ -globulin. (Δ): virgin, (○): DMAA grafted

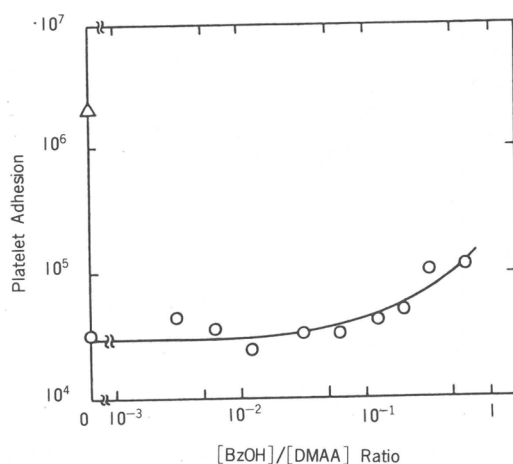


図4 Benzyl alcohol concentration dependence on platelet adhesion onto DMAA-grafted Silastic® 500-1 surfaces. (Δ): virgin,

(○): DMAA grafted

しても変化がない。このことから、この範囲で収着されていると思われるタンパク質は、未変性の状態を保っていると思われる。しかし、人工肺用のガス交換膜ということを考えると、血小板同様、タンパク質の収着も望ましくなく、BzOH濃度が 6×10^{-2} 程度が最も目的に近い表面を得られると考えている。

3.2 コロナ処理条件の検討

以上の実験より適当なBzOHの濃度が存在することがわかったので、以下ではコロナ処理条件を変化させて検討を行った。BzOHの濃度は、すべて 6×10^{-2} とした。この場合、処理時間を変えることによって重合活性種の濃度を変えたが、重合条件は一定としているので、グラフト鎖の密度が変化したと考えている。

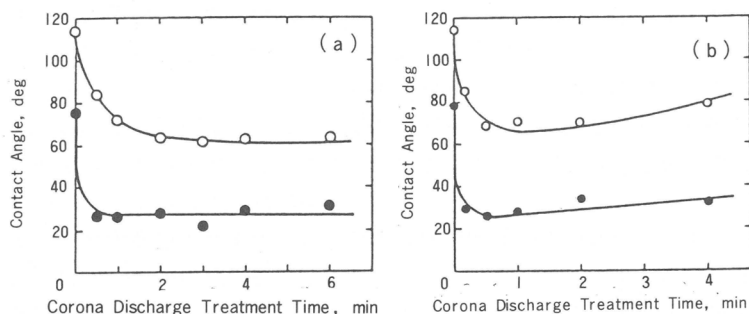


図5 Corona discharge treatment time dependence on contact angle of DMAA-grafted Silastic[®] surfaces. Open and closed marks correspond to advancing and receding contact angles respectively. (a) 6 kV corona treatment, (b) 15 kV corona treatment

図5にコロナ処理電圧が6 kVと15 kVの場合の接触角の処理時間変化を示した。6 kVでは処理時間とともに前進接触角は減少し、2分ほどの処理ではほぼ平衡に達する。後退接触角はより短時間の処理で一定値となる。これは、短時間の処理では重合活性種の量が十分でないと考えられるので、図1の場合と同様の理由によると思われる。15 kVの場合では、6 kVと同様の傾向を示すが、処理効果は短時間でも有効に現われる。また、長時間の処理では、前進接触角が逆に増加する傾向が見られる。以前より、われわれの研究室ではプラズマ処理⁵⁾やコロナ処理¹⁾によるグラフト重合では、処理時間に対してグラフト量に極大値の存在することを報告しているが、今回のシリコン表面においても同様のことが起こっていると考えられる。すなわち、長時間の処理では、重合活性種の再結合などによる減少、または主鎖の切断による脱離などが起こり、グラフト重合に寄与する活性種の濃度が減少するのであろう。また、エッチング効果による表面の粗面化も進むものと考えられる。図6にこの結果をコロナ処理エネルギーで示した。図より明らかなように、6 kVも15 kVも同一の

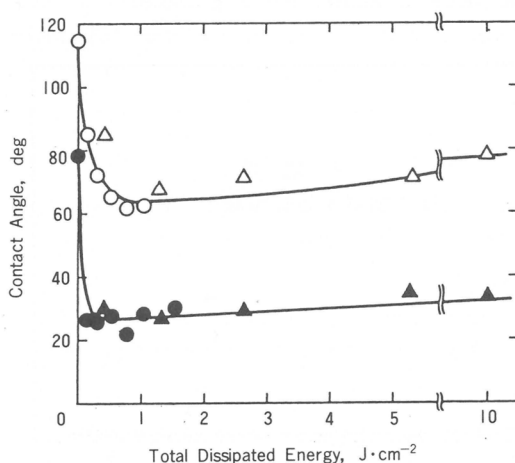


図6 Total dissipated energy dependence on contact angle of DMAA grafted Silastic[®] surfaces. Open and closed marks correspond to advancing and receding contact angles, respectively. (○): 6 kV, (△): 15 kV

曲線上にのっている。この事実からグラフト重合による接触角の変化は処理エネルギーが約 $0.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ のところではほぼ平衡に達し、それ以上の処理では逆に接触角を増加させていることがわかる。以下の実験結果はすべて処理エネルギーを横軸にとって示す。

図7にタンパク吸着実験の結果を示す。IgGもBSAも同様の傾向であり、 $4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ほどの処理エネルギーで極小の吸着量を示している。これはコロナ処理が進んで重合活性種が増加し、グラフト鎖が表面を十分におおうことによってシリコン表面との相互作用が減少して吸着量が減少したためと考えられる。しかし、それ以上の処理においては、3.1のように過度のグラフト重合による吸着ではなく、図6に明らかにしたように、グラフト重合活性種の減少によって再び基材との相互作用が現われることによると考えている。また、エッチング効果による表面の粗化が影響している可能性もある。これを明らかにするためにSEM観察を試みたが、大きな違いは認められなかった。

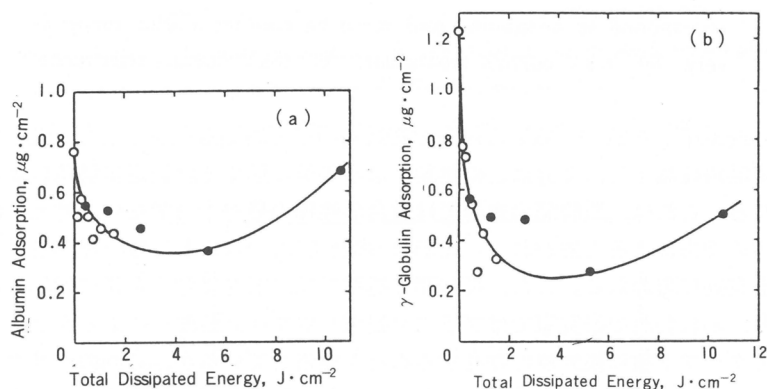


図7 Total dissipated energy dependence on protein adsorption of DMAA-grafted Silastic[®] surfaces. Open and closed marks correspond to 6kV and 15kV corona treatment, respectively. (a) Bovine serum albumin, (b) γ -globulin

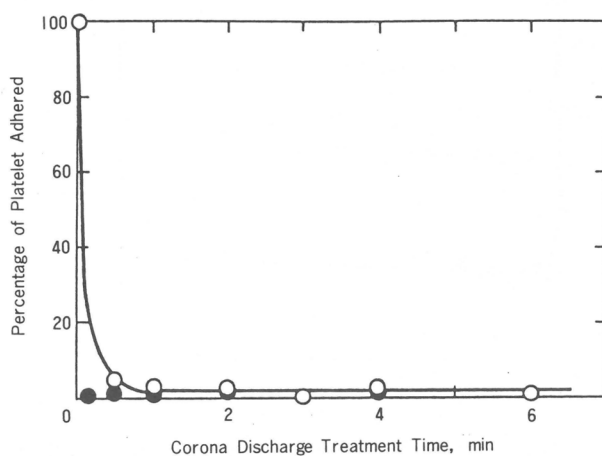


図8 Corona discharge treatment time dependence on platelet adhesion onto DMAA-grafted Silastic[®] surfaces. 20 min incubation (●) 15kV, (○) 6kV

しかし、以前に報告⁶⁾したようにポリエチレンのコロナ処理においては顕著な違いが見られるので、表面粗化も無視できない要因と思われる。

図8に血小板粘着実験の結果を示す。3.1の場合と同様に、グラフト重合を行った試料はすべて未処理の試料の $1/100$ 以下の付着量である。これは図4の場合と同様に表面に形成された散漫層が血小板の粘着を妨げるのに十分であることを示している。以上の結果より、コロナ処理においても血液適合性が最も顕著になるような処理エネルギーの最適値の存在することが明らかとなった。

3.3 シリコンホローファイバーへの適用

実際の臨床応用においてはシート型ではなくホローファイバー型でシリコンが使用される場合がある。このとき、圧力損失を避けるために外部灌流型を適用するのが多い。そこでわれわれは、シリコン中空糸の外側へのグラフト重合も試みた。その1例を図9に示す。これはシリコン中空糸にアクリル酸をグラフト重合してからマラカイトグリーンで染色し、パラフィン包埋して作製した切片の光顕写真である。DMAAの代わりにアクリル酸を用いたのは、単に染色を容易に行うためである。図9にみられるように中空糸の外表面にのみ均一なグラフト層が観察される。

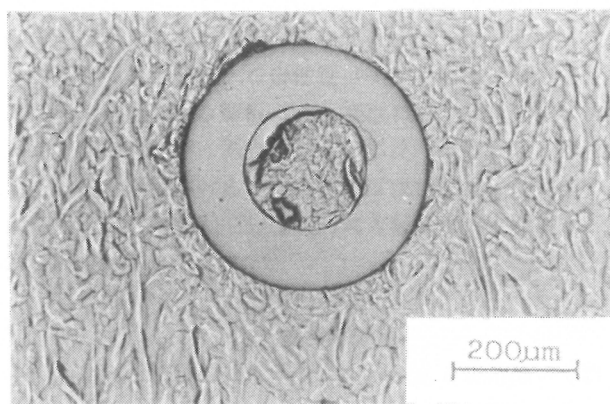


図9 Optical microscopical crosssection of the silicone hollow-fiber grafted with poly(acrylic acid), followed by staining.

4. 結 語

人工肺用膜として有用であるシリコン膜にコロナ処理を用いてDMAAをグラフト重合することによって、より優れた血液適合性を付与することができた。その際、連鎖移動剤の濃度とコロナ処理エネルギーについて最適値の存在することがわかった。連鎖移動剤はグラフト鎖の長さを変えることにより、またコロナ処理エネルギーは重合活性種の密度を変えることによってタンパク質とシリコン表面との相互作用を最小にすることができたものと考えられる。また、両者とも血小板の粘着を未処理の場合の $1/100$ 程度にまで減少させることができ、われわれの方法が血液適合性の付与という目的に適していると考えられる。

文 献

- 1) 岩田博夫, 岸田晶夫, 鈴木昌和, 筏 義人, *Polym. Prep. Japan*, **32**, 313(1983).
- 2) A. R. Blythe, D. Briggs, C. R. Kerdall, D. G. Rance, V. J. I. Zichy, *Polymer*, **19**, 1273(1978).
- 3) 玉田 靖, 筏 義人, 吉田忠夫, 第16回医用高分子シンポジウム講演要旨集, 61(1987).

- 4) 鈴木昌和, 田所英記, 上田陽一, 筏 義人, 新島 京, 三宅英則, 滝 和郎, 小林 映, 後藤泰伸, 米川泰弘, 半田 肇, 第6回日本バイオマテリアル学会予稿集, 73(1984).
- 5) M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804(1986).
- 6) 岸田晶夫, 上田陽一, 鈴木昌和, 筏 義人, 岩田博夫, 松田武久, *Polym. Prep. Japan*, **33**, 262(1984).
(1987年8月31日受理)

高分子ゲルの膨潤と構造に関する研究

林 久夫^{*1}, 桜井 伸一^{*1}, 実方 清成^{*1}

H. Hayashi S. Sakurai K. Sanekata

浜田 文将^{*1}, 中島 章夫^{*2}

F. Hamada A. Nakajima

1. 緒 言

高分子ゲルは食品を初め我々の身近に数多く存在し、古くから研究の対象となってきた。ところが、最近、ゲル化紡糸による超強力繊維の開発、収縮転移を利用した人工筋肉への応用など、ゲルの機能性に関する研究が進むにつれ、にわかに新素材の一つとして注目を浴びるようになった。種々のゲルの機能を目的に合わせて制御するためには、ゲルの構造と物性の間の関係を知ることが不可欠であるが、まだ完全に説明されているとは言い難い。ゲルは一般に3次元的に架橋した高分子網目であるから、通常弾性変形を行うが、この性質はゲルの応用上最も重要なものの一つである。従来ゲルの弾性の研究は応力-歪曲線の解析によって行われ、分子論的な解釈もかなり可能になったと言える。一方、弾性と密接な関係にあり、ゲルの本質的な性質である膨潤現象に対しても同様の分子論的解釈が可能であると期待されるが、実験的な裏付けはまだ完全とは言えない。本研究では、ゲルの膨潤現象に着目し、その挙動を分子論的に考察することにより、ゲルの基本的性質である弾性と構造との関係を検討する。

2. 膨潤の理論

一般に、膨潤したゲル中にある溶媒の化学ポテンシャル μ_1 と純溶媒のそれ μ_1^0 との差 $\Delta\mu_1$ は、式(1)で表わされる。

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \Delta\mu_1 = (\Delta\mu_1)_{\text{mix}} + (\Delta\mu_1)_{\text{el}} \quad (1)$$

ここで $(\Delta\mu_1)_{\text{mix}}$ はゲル中の高分子鎖と溶媒の混合によって生じる μ_1 の変化分であり、 $(\Delta\mu_1)_{\text{el}}$ は高分子網目が変形するために生じる μ_1 の変化分である。前者は、網目構造に依存しないと考えられるから、分子量無限大の溶液の対応する量に等しい。したがって、よく知られた次式で与えられる¹⁾。

$$(\Delta\mu_1)_{\text{mix}} = RT[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2] \quad (2)$$

ここで R は気体定数、 T は温度、 v_2 はゲル中の高分子網目の体積分率、 χ は高分子と溶媒の相互作用パラメータである。

一方 $(\Delta\mu_1)_{\text{el}}$ に関して、Floryは次式を導いた²⁾。

$$(\Delta\mu_1)_{\text{el}} = kT(V_1/\lambda)(\xi/V^0)[1 + (\varphi/2 - 1)^{-1}K(\lambda^2)] \quad (3)$$

ただし k はボルツマン定数、 V_1 は溶媒のモル体積、 λ は等方的伸張比であり、ゲル形成時の体積を V^0 、膨潤時の体積を V とした時、 $\lambda = (V/V^0)^{1/3}$ で与えられる。また、 ξ は3次元網目を閉じた輪のない分枝にするために必要な切断の数、すなわちサイクル・ランクである。理想網目の場合は

$$\xi = v_2^0 V^0 \rho N_A (1 - 2/\varphi) / M_c \quad (4)$$

^{*1} 京都大学工学部高分子化学教室

^{*2} 京都大学名誉教授

で与えられる。ここで v_2^0 はゲル形成時における高分子網目の体積分率(すなわち、網目に組み込まれた高分子鎖の分率)、 ρ は網目の密度、 N_A はアボガドロ数、 φ は架橋点における分枝の数、 M_c は架橋点間の数平均分子量である。また、 $K(\lambda^2)$ は架橋点の動きが鎖のからみ合いによって制限されるために生じる化学ポテンシャルの変化を表わし、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} K(\lambda^2) &= B \{ \dot{B}/(B+1) + g(\dot{g}B + g\dot{B})/(gB+1) \} \\ g &= \lambda^2 [\kappa^{-1} + \zeta(\lambda-1)] \\ B &= (\lambda-1)(1-\lambda-\zeta\lambda^2)/(1+g)^2 \\ \dot{g} &= \kappa^{-1} - \zeta(1-3\lambda/2) \\ \dot{B} &= B \{ [2\lambda(\lambda-1)]^{-1} + (1-2\zeta\lambda)/[2\lambda(1+\lambda-\zeta\lambda^2)] - 2\dot{g}/(1+g) \} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで κ は鎖のからみ合いによって架橋点の動きが制限される度合いを表わすパラメータであり、完全に自由に動けるファントム網目の場合 $\kappa=0$ となり、完全に動きが拘束されマトリックス中に埋め込まれている場合 $\kappa=\infty$ となる。また、 ζ は架橋点がからみ合いによって制限されている領域の変形がアフィン変形からどれ位ずれるかを示すパラメータである。これは小さな補正であるので本研究では0と置く。

平衡膨潤時には $\Delta\mu_1=0$ となるから、 M_c 、 φ および λ の値があらかじめ求められている系については式(1)~(5)によって膨潤の度合いが理論的に予想できる。

3. 実験

M_c および φ の値が既知の理想的網目を合成するため、両末端に水酸基を有するポリジメチルシロキサン(PDMS)を架橋剤によって架橋する手法を用いた。市販の水酸基末端PDMSをトルエン/アセトニトリル系25°Cにおいて沈澱分別し、三官能性のトリエトキシ・ビニルシランおよび四官能性のテトラエトキシ・シランを化学量論的な量だけ加え、オクチル酸スズ触媒の下で架橋した。反応は上記の混合物をよく攪拌した後、水銀面上に流し込み、アスピレータで二昼夜吸引して完結させた。得られたゲルの厚さは約1mmである。ゲル化の反応率はいずれの場合も約95%であった。分別した水酸基末端PDMSの分子量はメチル・エチル・ケトン中20°C(θ 温度)において超遠心の沈降平衡法によって評価し、分子量分布はトルエン中でGPCによって求めた。その結果を表1に示す。

生成したゲルから3~5cm²の試料片を切り出し、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼンおよびクロルベンゼンの各溶媒に浸して室温で膨潤させ、平衡に達した後、膨潤ゲルの重さを測定した。次

表1 水酸基末端ポリジメチルシロキサンの分子量およびその分布

試料番号	$M_n^{b)}$	$M_w/M_n^{c)}$
1 ^{a)}	2,240	2.0 ^{d)}
2	8,270	1.27
3 ^{a)}	10,300	2.06
4 ^{a)}	17,300	1.65
5	24,400	1.24
6	35,600	1.27

a) 未分別試料

b) 超遠心で求めた M_w とGPCで求めた M_w/M_n から算出した数平均分子量

c) トルエン中GPCによって求めた値

d) 合成条件からの推定値

にこの試料片を絶乾後秤量し網目に組み込まれた高分子鎖の重さを求めた。膨潤ゲル中の高分子網目の体積分率は、これらの値から体積の加成性を仮定して算出した。いくつかの試料については、絶乾後再び膨潤させ、再現性を確認したところ、誤差は±2%以内であった。

4. 結果および考察

ゲルの変形による自由エネルギーを膨潤に関する式(1)~(5)を用いて議論する場合、式(3)中の χ の正確な値が必要となる。本研究で用いた溶媒中での χ の濃度依存性はすでに浸透圧測定によって正確に求められているので、これを使用した。本実験で観察された膨潤ゲル中の高分子網目の体積分率 v_2 の範囲内では、 χ の濃度依存性は濃度に関する1次式 $\chi = \chi_0 + \chi_1 v_2$ で十分精度良く与えられる。各溶媒についての χ_0, χ_1 の値を表2に示す。

表2 ポリジメチルシロキサンとの相互作用パラメータ χ の濃度展開係数($\chi = \chi_0 + \chi_1 v_2$)

溶 媒	χ_0	χ_1
シクロヘキサン ^{a)}	0.409	0.169
トルエン ^{a)}	0.445	0.297
ベンゼン ^{b)}	0.466	0.356
クロルベンゼン ^{a)}	0.475	0.324

a) 桑原ら³⁾による値

b) Floryら⁴⁾のデータに基づき最小自乗法によって算出した値

Flory理論では基準となる理想的ファントム網目からのずれは式(3), (5)の $K(\lambda^2)$ に集約されているから、現実のゲルについての $K(\lambda^2)$ が、構造に関するパラメータ M_c や ϕ とどのような関係にあ

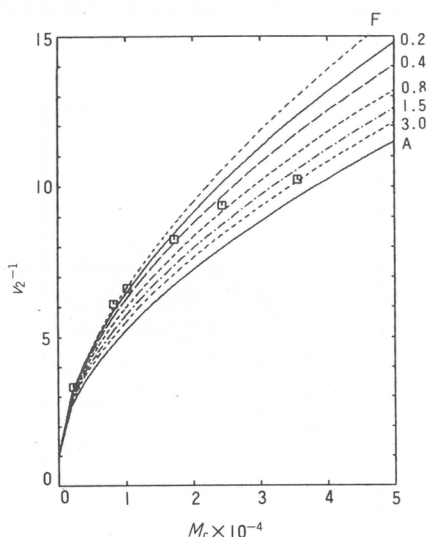


図1 平衡膨潤時における高分子網目の体積分率 v_2 の架橋点間分子量 M_c 依存性。 $\phi = 4$ でシクロヘキサン系。点は実験値、曲線は図中に示した I の値を用いて算出した理論曲線。Fはファントム網目、Aはアフィン変形を示す。

るかを見出すことがポイントとなる。具体的には $K(\lambda^2)$ の挙動を規定している二つのパラメータ κ および ζ の M_c あるいは φ 依存性が問題となる。Flory らは、 κ がからみ合いによって架橋点の動く領域が制限される度合いを表わすことを考慮して、 κ の M_c 、 φ 依存性に関して次式を提案した⁵⁾。

$$\kappa = I \langle r^2 \rangle_0^{3/2} (\mu/V^0) = I v_2^0 \rho N_A (2/\varphi) \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} M_c^{1/2} \quad (6)$$

ここで I は比例定数、 $\langle r^2 \rangle_0$ は架橋点間の鎖に対する非摂動鎖の末端間距離の 2 乗平均、 μ は架橋点の数である。 $\langle r^2 \rangle_0/M$ は一つのポリマーに関しては定数であるから、式(6)によると、からみ

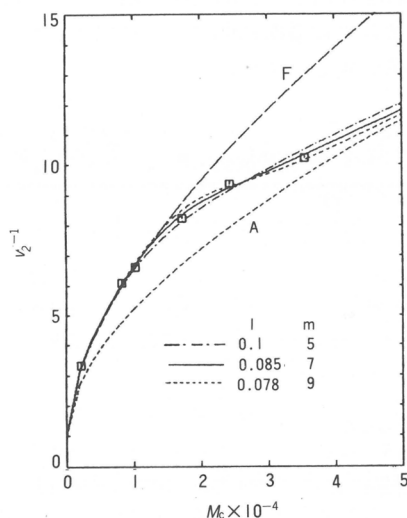


図2 シクロヘキサン中における $\varphi=4$ のゲルの v_2 の M_c 依存性. I と m の値を変えて実験値を再現している。

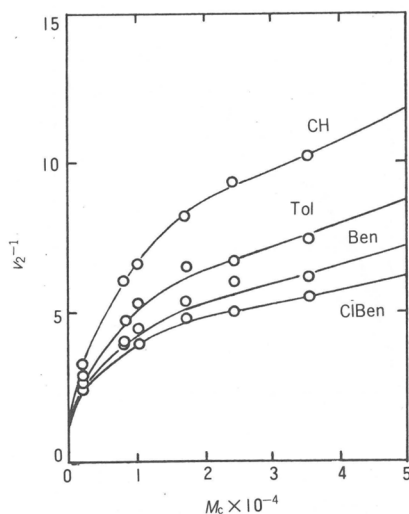


図3 種々の溶媒中における $\varphi=4$ のゲルの v_2 の M_c 依存性. 点は実験値, 曲線は $I=0.085$, $m=7$ として計算した理論曲線

合いの度合い κ は架橋点間分子量 M_c の $1/2$ 乗に比例する。式(6)の妥当性を検討するため、 $\varphi = 4$ 、シクロヘキサン系について v_2^{-1} の M_c 依存性を図1に示す。図中の点は実測値、曲線は種々の I の値を用いて式(1)~(6)から計算した理論曲線である。図から明かなように、いかなる I の値を用いても、理論曲線は実験的に求められた分子量依存性を正しく表わすことができない。すなわち、実験値は M_c が小さいときほとんどファントム網目の性質を示すが、 M_c が大きくなるにつれてかなり急速にアフィン変形に近づいていくことを示している。これに反して理論曲線は図中の分子量範囲内では、ほとんどこの傾向を再現していない。これは式(6)で与えられる κ の M_c 依存性が小さ過ぎるためであると考えられる。このことを考慮に入れるため、一つの作業仮説として κ は式(6)の右辺の m 乗で与えられると考え、実験値を再現する I と m の値を調べた。図2にその結果を示す。明らかに実験値との一致が改良されていることがわかる。 m が4以上になると曲線の形は m にあまり敏感でなくなるので、 m の正確な値を直ちに決定することは困難であるが、 $m > 1$ であることは疑う余地のないように見える。図3に $\varphi = 4$ について他の溶媒系に関する結果を同時に示す。図中の曲線はすべて $I = 0.085$, $m = 7$ として計算したものであり、同じ I , m の値ですべての系の挙動が説明できる。図4は $\varphi = 3$ の場合の結果である。理論曲線は $I = 0.073$, $m = 7$ として計算した。ここでも理論と実験の一致は良好である。

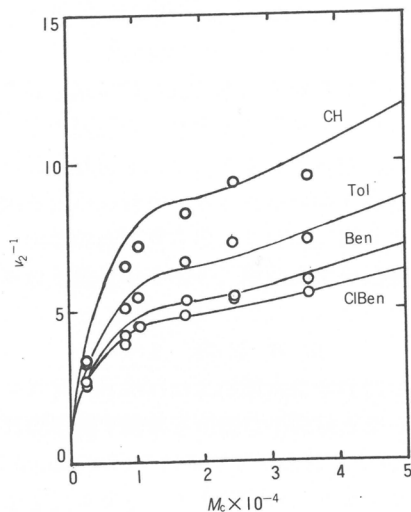


図4 種々の溶媒中における $\varphi = 3$ のゲルの v_2 の M_c 依存性。点は実験値、曲線は $I = 0.073$, $m = 7$ として計算した理論曲線

以上の結果、からみ合いによって生じる架橋点の動きの制限は式(6)で与えられるよりかなり強いものであり、理論が予想する以上に現実の高分子網目は複雑にからみ合っているものと想像される。今後は、本研究で求められた κ の M_c および φ 依存性を分子論的にどのように意味付けるかが重要な課題となる。

文 献

- 1) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press(1953).
- 2) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5720-5729(1977); B. Erman, P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5363~5369(1978); P. J. Flory, B. Erman, *Macromolecules*, **15**, 800~806(1982).

- 3) N. Kuwahara, T. Okazawa, M. Kaneko, *J. Polym. Sci. (C)*, **23**, 543~553 (1968).
- 4) P. J. Flory, H. Shih, *Macromolecules*, **5**, 761~766 (1972).
- 5) B. Erman, P. J. Flory, *Macromolecules*, **15**, 806~811 (1982).

(1987年8月31日受理)

画像処理装置を用いた高分子ラテックス分散系の規則構造解析

伊藤 研策*, 中村 浩*, 伊勢 典夫*
K. Ito H. Nakamura N. Ise

1. 緒 言

最近、粒径が揃った高分子ラテックス分散系における規則構造形成現象が注目され、多くの報告がなされている。適度に大きな高分子ラテックス粒子は限外顕微鏡を用いて直接観察可能であるため、荷電粒子系の規則構造形成の解析においてより有用な系である。高分子ラテックス分散系以外にも種々のイオン性粒子の構造形成に関して報告がなされている。たとえば、高分子電解質溶液の小角 X 線散乱測定¹⁻³⁾などがある。ほとんどの場合、散乱曲線は単一でブロードなピークを示す。これは、溶液中に存在するイオン性粒子の規則構造がかなり歪められており高次のピークが観測されないものと考えられる^{4,5)}。これに対して、Hosemannのパラクリスタル理論にもとづく散乱強度の計算例が報告されている^{6,7)}。理論計算による散乱強度の解析も有用であるが、さらに理論上の仮定やパラメーターの数を最小限に押さえた議論を展開することが望ましい。散乱理論によると、散乱強度と密度関数の間に一定の関係が成立する。高分子ラテックス粒子の場合、密度関数は限外顕微鏡を用いて粒子分布の写真を撮影することによって直接得られる。したがって、高分子ラテックス分散系の散乱像を顕微鏡写真から計算することが可能である。我々は、粒子分布を示す顕微鏡写真の2次元フーリエ変換を画像処理装置を用いて行い、種々の条件下における高分子ラテックス分散系の規則構造から期待される散乱像を求め、散乱測定の結果と比較検討した。

2. 実験方法

サンプルは、ダウケミカル社製(D1J83)および積水化学社製(N400)のポリスチレンラテックスを用いた。さらに、通常の限外顕微鏡で観察不可能な小粒径ラテックスは、メタクリル酸を主体にしたラテックスに蛍光染料(Coumarin 6)を含有させて合成したもの(MC-1, MC-6)を用いた。各ラテックスの特性値を表1に示す。ラテックスの精製は、イオン交換樹脂および限外ろ過装置を用いて行った⁸⁾。

顕微鏡観察には、倒立型反射顕微鏡(Carl Zeiss社製 AXIOMAT IAC)および倒立型反射蛍光顕微鏡(Nikon社製 DIAPHOTO TMD)を用いた。2次元フーリエ変換は、画像処理装置(Carl Zeiss社製 SEM IPS)を用いて行った。

表1 Property of the Latices

Latex	Diameter (μm)	Charge Density ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
N400	0.4	6.9
D1J83	0.4	2.4
MC-1	0.18	0.8
MC-6	0.14	0.8

* 京都大学工学部高分子化学教室

以下の手順で2次元フーリエ変換を行った⁹⁾。粒子分布を示す顕微鏡像をテレビカメラで撮影し、ビデオテープレコーダー(SONY VO-5850)に記録する。記録した画像をビデオディスクレコーダー(VICTOR VM-1000M)にダビングして、1フレーム毎に画像処理装置に入力する。入力した画像を処理し、粒子は白(Grey Value=255)で背景は黒(Grey Value=0)の2値画像を得る。各粒子の重心点を計算し、粒子を1画素の点で表わす。1画素の点からなる画像を以下の式を用いてフーリエ変換した。

$$F(m, n) = \frac{1}{\sqrt{MN}} \sum_{k=-M/2}^{M/2-1} \sum_{l=-N/2}^{N/2-1} f(k, l) W_1^{km} W_2^{ln}$$

$$W_1 = \exp\left[-j \cdot \frac{2\pi}{M}\right], W_2 = \exp\left[-j \cdot \frac{2\pi}{N}\right]$$

$F(m, n)$ はフーリエ変換像で、 $f(k, l)$ は原画像である、 M, N は画像の大きさで、ともに512である。粒子が1画素の点で表わされているため粒子形状因子は除去されており、 $F(m, n)$ には粒子間の相関に関する情報のみが含まれている。有限の範囲でフーリエ変換を行うことによる影響を押さえるため、必要に応じて窓関数(Hanning)を原画像に掛け合わせてフーリエ変換した。さらに変換像の強度を上げるため、同一サンプルの異なる3ヶ所から得た粒子分布像をフーリエ変換し、結果を足し合わせた。

3. 結果と考察

図1に規則構造領域のフーリエ変換結果を示す。(a)～(c)の左側の写真は粒子分布を表わす2値画像で、各粒子の重心点を中心に白丸を描いたものである。右側の写真がフーリエ変換像である。規則構造内に多くの格子欠陥が存在しているが、規則性が高いためフーリエ変換像に多数のスポットが得られた。スポットの広がり、格子欠陥の量および程度に依存している。フーリエ変換像の中心から最も近いスポットまでの距離を測定することにより、最近接粒子間距離($2D_{\text{exp}}$)を計算することが可能である。フーリエ変換像から得た粒子間距離と左側の写真から計算した粒子間距離¹⁰⁾を比較した結果を表2に示す。()内の値が左側の写真の中の100組の粒子間距離を測定して得た値である。 $2D_{\text{hex}}$ は、粒子が分散媒中で均一に面心立方格子を形成したと仮定してもとめた粒子間距離である。 $2D_{\text{exp}}$ は粒子濃度の増加とともに減少した。また、両方法の結果は実験誤差範囲内で一致した。 $2D_{\text{exp}}$ の値は常に $2D_{\text{hex}}$ より小さく、粒子間に引力が働くことによって規則構造が形成されるという我々の解釈を支持する結果が得られた。

表2 Concentration Dependence of $2D_{\text{exp}}$

Conc. (vol%)	$2D_{\text{exp}}$ (μm)	$2D_{\text{hex}}$ (μm)
2.4	0.92(0.95 $\pm$ 0.06)	1.25
4.6	0.70(0.72 $\pm$ 0.06)	1.01
9.3	0.55(0.58 $\pm$ 0.05)	0.80

図2に規則構造におよぼす添加塩の影響を調査した結果を示す。(a)はイオン交換樹脂共存状態で、規則構造領域と不規則領域の共存する『二状態構造』を示す。(b), (c)の塩濃度はそれぞれ 1.0×10^{-4} , $1.2 \times 10^{-3}\text{M}$ である。(a)のフーリエ変換像には、粒子分布の規則性を示す明瞭なハローが得られたが、(b), (c)のハローは強度が低く不明瞭である。高分子ラテックス分散系の規則構造は粒子間の静電相互作用によって形成されており、添加塩濃度の増加とともに粒子間引力が遮へいさ

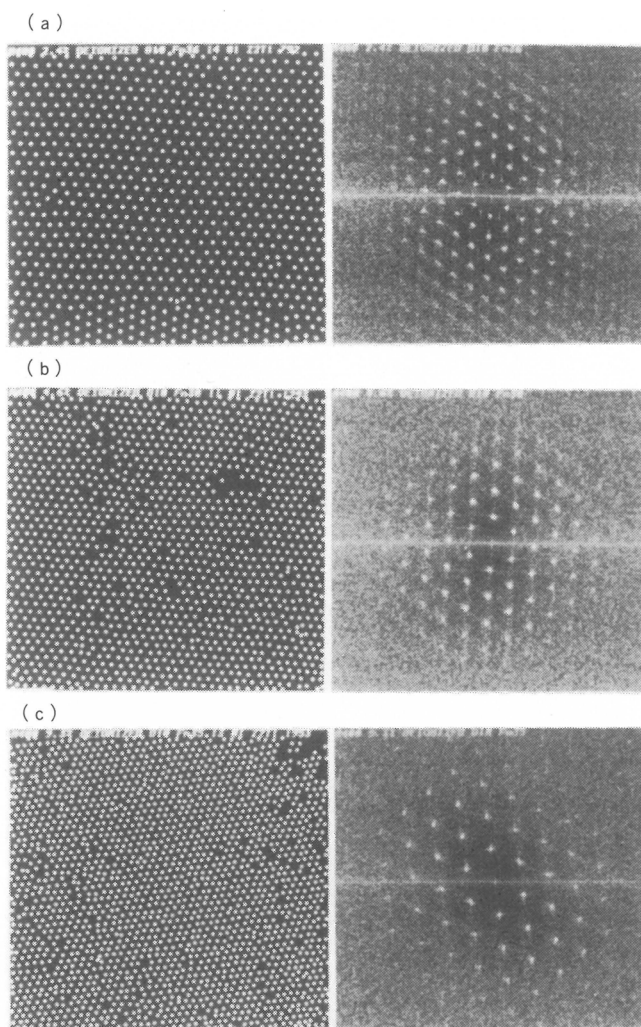


図1 Modified microscopic images and their Fourier transformed images.
Latex: N400, diameter: $4000\text{\AA}$, charge density: $6.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$. (a) 2.4%,
(b) 4.6%, (c) 9.3%

れた結果，粒子分布の規則性が減少したことに対応していると考えられる¹¹⁾。ハローの半径から得られた最近接粒子間距離の添加塩濃度依存性の結果を表3に示す。 $2D_0$ は，粒子が分散媒中に均一に分布したと仮定して計算した粒子間距離である。 $2D_{\text{exp}}$ は，塩濃度の増加とともに減少する傾向を示した。塩の添加により粒子間ポテンシャルのミニマムの位置が粒子の中心に接近したと解釈で

表3 Salt Concentration Dependence of $2D_{\text{exp}}$

[NaCl] (mol/l)	$2D_{\text{exp}}$ (μm)	$2D_0$ (μm)
Deionized	1.00	1.12
1.0×10^{-4}	0.99(0.91)	
1.2×10^{-3}	0.97(0.89)	

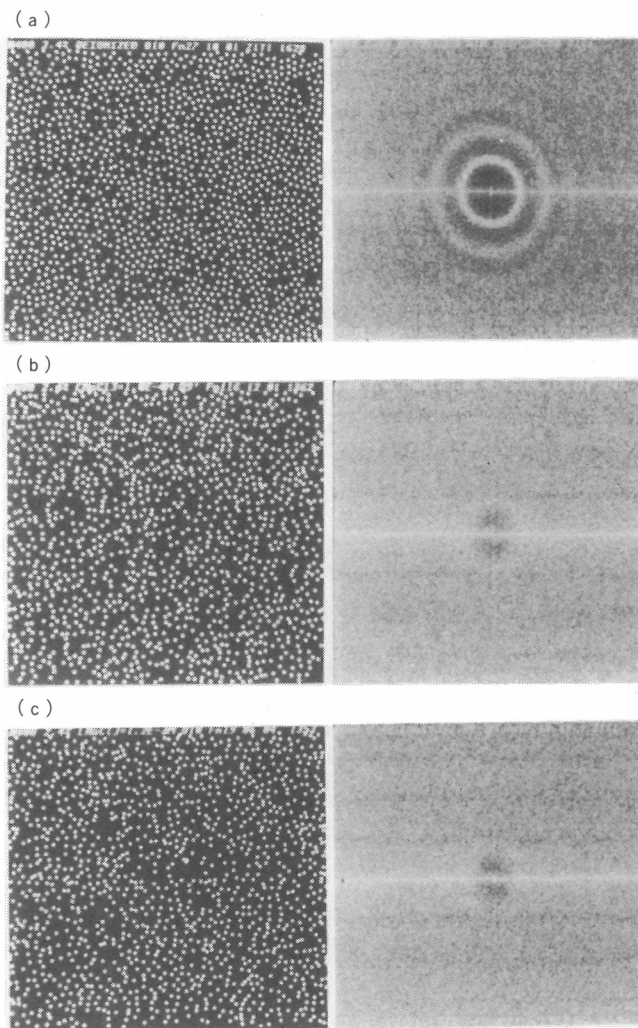


図2 Modified microscopic images and their Fourier transformed images.
 Latex: N400, diameter: 4000Å, charge density: $6.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. (a) deionized,
 (b) $[\text{NaCl}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, (c) $[\text{NaCl}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

きる。

粒子半径が156Åのポリスチレンラテックスに対する中性子散乱測定の結果を図3, 図4に示す¹²⁾。図3, 図4ともにブロードな散乱ピークが観測された。図3では, ピーク強度が粒子濃度の増加に伴って増大し, ピーク位置は広角側にシフトした。これは, 粒子間距離が粒子濃度の上昇とともに減少する傾向に対応している。図4では, 添加塩濃度の増加とともにピーク強度が減少し, 同時にピーク位置が広角側にシフトする傾向が見られる。

塩の添加により粒子分布の規則性が減少し, 粒子間距離が減少する傾向に対応している。フーリエ変換の結果はこれらの散乱測定の結果と良く一致した。

図5に規則構造におよぼす温度の影響を調査した結果を示す。粒子の分布像をみると温度の影響はあまり見られないが, フーリエ変換像中の1次ハローの半径は若干増加する傾向を示した。2次

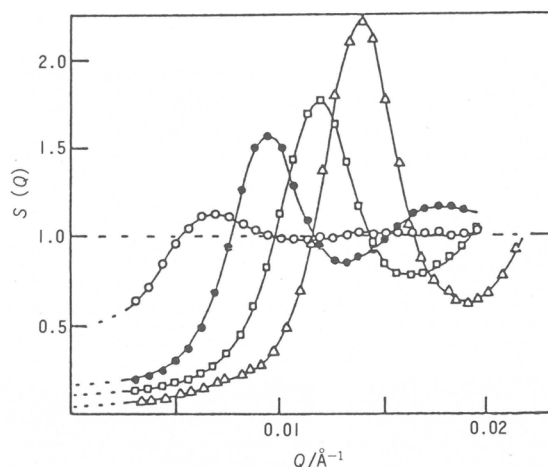


図3 Plot of structure factor $S(Q)$ against scattering vector Q for a polystyrene latex in $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ sodium chloride solution at various volume fractions. —○—, $\phi = 0.01$; —●—, $\phi = 0.04$; —□—, $\phi = 0.08$; —△—, $\phi = 0.13$

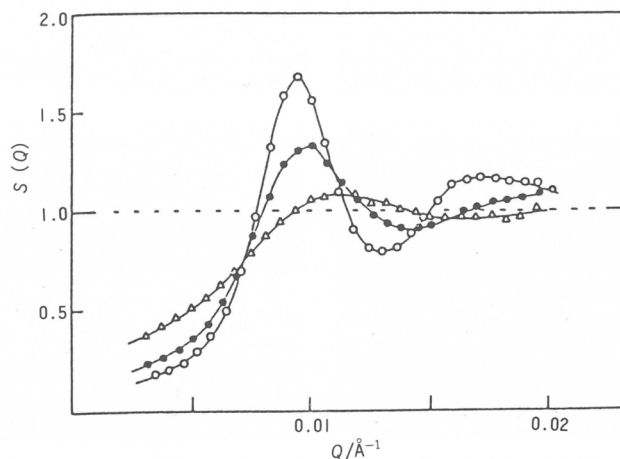


図4 Plot of structure factor $S(Q)$ against scattering vector Q for a polystyrene latex at a volume fraction $\phi = 0.04$ at various electrolyte concentrations. —○—, ion-exchanged system; —●—, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ sodium chloride; —△—, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ sodium chloride

以上のハロー強度が温度の上昇とともに増加するように見えるのは、写真撮影のための処理条件が異なることによるものであり、実際の強度には対応していない。

1次ハローの半径から得られた最近接粒子間距離の温度依存性の結果を表4に示す。温度の上昇とともに $2D_{\text{exp}}$ は若干減少し、45度以上ではハローが観測されなかった¹¹⁾。分散媒である水の誘電率が温度の上昇ともなって減少し粒子間の静電引力が増大する傾向と、粒子の熱運動の増加によって規則性が減少する傾向の両方の影響を受けた結果であると考えられる。

粒子直径が 4000 Å で、限外顕微鏡によって直接粒子分布が観測可能な高分子ラテックス分散系について顕微鏡像を2次元フーリエ変換した結果、規則性の程度および最近接粒子間距離の濃度依存性、添加塩濃度依存性などは、半径が 156 Å のポリスチレンラテックスに対する中性子散乱測定の結果と良く一致した。さらにこれらの結果を確実なものにするために、同一のサンプルに対して動的

表4 Temperature Dependence of $2D_{\text{exp}}$

T ($^{\circ}\text{C}$)	$2D_{\text{exp}}$ (μm)	$2D_{\text{hex}}$ (μm)
5	1.33	1.33
15	1.27	
25	1.19	
35	1.19	
45	1.19	

[D1J83] = 2.0 vol%, Diam.: $0.4\mu\text{m}$

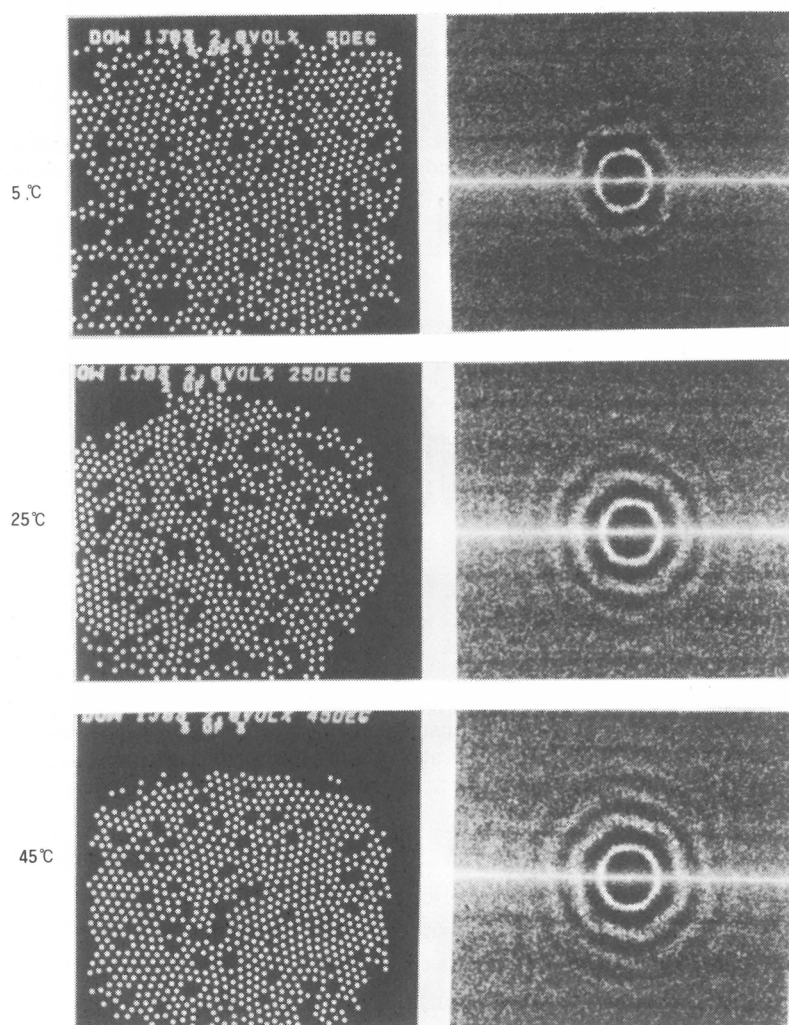


図5 Influence of Temperature on Ordered Structure in Polymer Latex Suspensions.
Latex : D1J83, Diameter : $0.4\mu\text{m}$, 2.0vol%

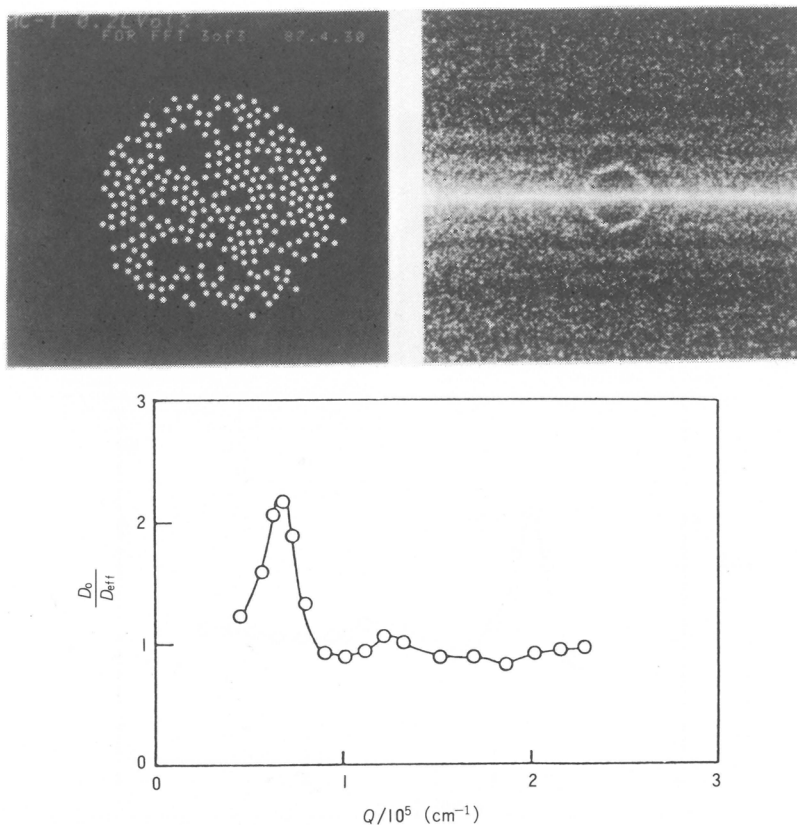


図6 2D-FFT and DLS Measurements of Polymer Latex Suspensions
Latex: MC-1, Diameter: 0.18 μm , 0.20 vol%

光散乱測定(DLS)および顕微鏡像の2次元フーリエ変換を行った。粒子直径が2000Å以上のラテックスに対して動的光散乱測定を行うことは実験的に不可能である。また、2000Å以下の粒子を限外顕微鏡で観察することも不可能である。したがって、合成段階で蛍光染料を含有させた直径1000～2000Åのメタクリル酸ラテックスを用い、動的光散乱および蛍光顕微鏡観察を行った。結果を図6、図7に示す。粒子分布像中の粒子数が少ないのは、粒子像のコントラストを上げるために絞りを調節したためである。両図のフーリエ変換像には、これまでの結果と同様なハローが得られた。動的光散乱測定の結果にも、ハローに対応するブロードなピークが観測された。ハローおよび光散乱ピークから計算した最近接粒子間距離を表5に示す。動的光散乱測定から得られた $2D_{\text{exp}}$ (DLS)と2次元フーリエ変換法から求めた $2D_{\text{exp}}$ (FFT)は、両サンプルとも良く一致した。

表5 Results of 2D-FFT and DLS Measurements

Latex	Conc. (vol%)	$2D_{\text{exp}}$ (DLS) (μm)	$2D_{\text{exp}}$ (FFT) (μm)	$2D_{\text{hex}}$ (μm)
MC-1	0.20	0.92	0.95	1.27
MC-6	0.15	0.80	0.82	1.09
	0.20	0.70	0.68	0.99

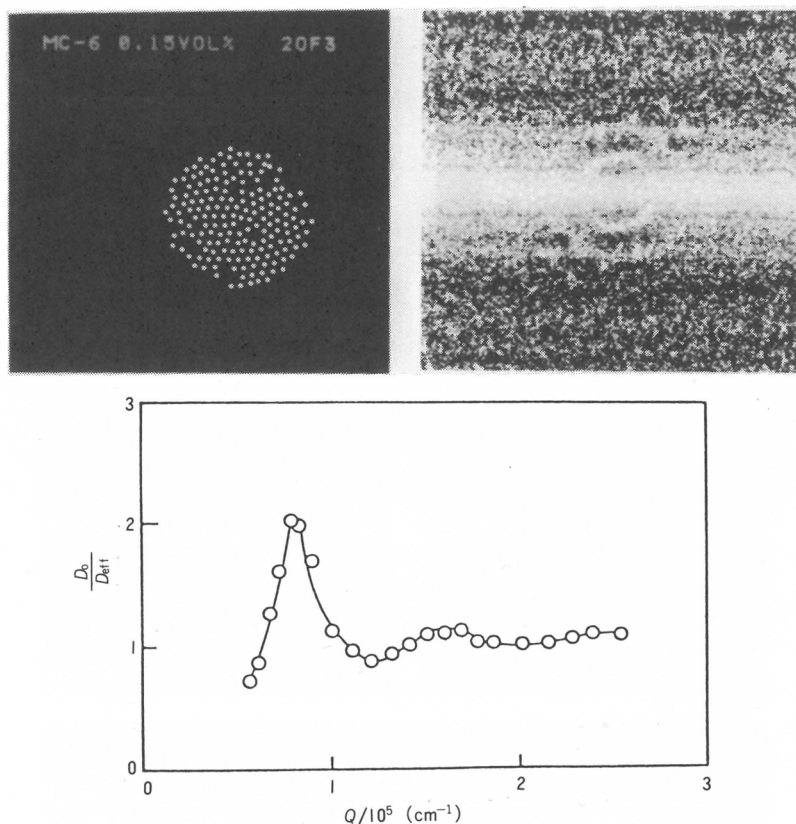


図7 2D-FFT and DLS Measurements of polymer Latex Suspensions
Latex : MC-6, Diameter : $0.14 \mu\text{m}$, 0.15vol%

4. 結 論

光学顕微鏡観察により直接得られた高分子ラテックス粒子の分布像を画像処理装置を用いて2次元フーリエ変換することによって、粒子分布の規則性と最近接粒子間距離の濃度依存性、添加塩濃度依存性、温度依存性を調査した。これまで多く報告されてきた高分子ラテックス分散系に対する散乱測定の結果と比較検討した結果、散乱ピークとフーリエ変換像中のハローが同種の規則構造に起因するものであることが明確となった。我々が主張した荷電粒子間に働く静電引力の存在がより広く支持される結果となった。さらに、蛍光染料を含有させた粒子直径が $1000 \sim 2000 \text{\AA}$ のラテックスに対して動的散乱測定および蛍光顕微鏡観察を行った結果、上記の結論がより一層明確となった。

参 考 文 献

- 1) N. Ise, T. Okubo, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 303(1980).
- 2) P. Pieranski, *Contemp. Phys.*, **24**, 25(1983).
- 3) N. Ise, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **25**, 323(1986).
- 4) H. Matsuoka, N. Ise, S. Kunugi, H. Tomiyama, Y. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **83**, 378 (1986).
- 5) Y. Ishii, H. Matsuoka, N. Ise, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 50(1986).

- 6) R. Hosemann, S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*(North Holland, Amsterdam, 1962).
- 7) H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto, N. Ise, *Phys. Rev. B*, in press.
- 8) N. Ise, T. Okubo, M. Sugimura, K. Ito, H. J. Nolte, *J. Chem. Phys.*, **78**, 536(1983).
- 9) K. Ito, N. Ise, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6502(1987).
- 10) K. Ito, H. Nakamura, N. Ise, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6136(1986).
- 11) N. Ise, K. Ito, T. Okubo, S. Dosho, I. Sogami, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8074(1985).
- 12) D. J. Cebula, J. W. Goodwin, G. C. Jeffrey, R. H. Ottewill, A. Parentich, R. A. Richardson, *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **76**, 37(1983).

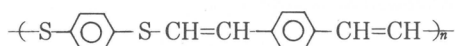
(1987年8月21日受理)

重付加反応を用いた機能性高分子の合成

小林 英一*, 大橋 豊史*, 八木 高*, 古川 淳二*
E. Kobayashi T. Ohashi T. Yagi J. Furukawa

1. 緒 言

炭素-炭素の二重結合や三重結合に、チオール基が容易にラジカル付加をすることはよく知られている。この方法を応用すると重付加反応により新しい高分子が合成可能と考えられるが、この方法で高分子の合成を試みた例はごく少数である¹⁾。筆者らは、ジチオール化合物として1,4-ベンゼンジチオール(BDT)を用い、ジアセチレン化合物として1,4-ジエチニルベンゼン(DEB)を用い、AIBNやUV照射下で両者を重付加させ、共役系高分子の合成に成功した²⁾。分子構造を下記に示す。



重付加反応は溶液重合や固相重合で行うことができる。固相重合の場合には、等モルのBDTとDEBをNicolaysenの昇華装置に入れ、0.5mmHg程度の減圧下、60℃で昇華を行い、BDTとDEBを等モル含む結晶性モノマーの薄膜をガラス基板上に作り、このモノマー薄膜にUVを照射して重合を行う^{3,4)}。固相重合で合成したポリマー薄膜はやはり結晶性が高いが、熱処理を行うと結晶性は次第に低下する。他方、結晶性ポリマー薄膜に特定波長の光を照射すると、ポリマーの結晶性を可逆的に増加させたり、減少させたりすることが可能であり、この結晶 $\rightleftharpoons$ 非晶の転移は3次元転移である。ポリマー結晶のミクロ構造はシスが約80%であるが、光照射により結晶性が低下するとシスの含有率も低下し、逆に光照射により結晶性を上昇させるとシスの含有率も増加する。X線によるポリマー結晶の解析によると結晶系はorthorhombicであり、層構造を取っている。光照射によりポリマーがシスからトランスに異性化する過程で層構造がこわれ、逆にトランスからシスに異性化される過程で層構造が再生されるようである。

上述の光機能は、この高分子薄膜が光による書き込み消去型の記録材料として極めて興味ある性質を有していることを示唆している。

2. 実 験

試薬 BDTとDEBは前報に従って合成し³⁾、昇華精製して用いた。

固相重合 両モノマーの昇華蒸着膜の作り方および固相重合は前報と同様にして行った^{3,4)}。

光照射装置 高分子薄膜の光相転移には、2kWのXeランプを光源とした回折格子型CRM-FA(日本分光)を用い(波長の分散: $\pm 1\text{nm}$)、照射エネルギーは50~60mJ/cm²・hr(500~600nm)である。さらに精度の高い波長を用いての照射実験は500WのXeランプを光源とした回折格子型CT-25C(日本分光)を用い(波長の分散: $\pm 0.2\text{nm}$)、照射エネルギーは30mJ/cm²・hrである。

紫外吸収スペクトル 島津UV-260を用いて測定した。

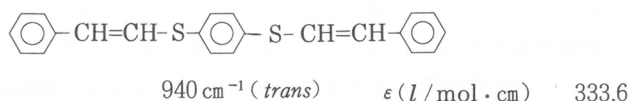
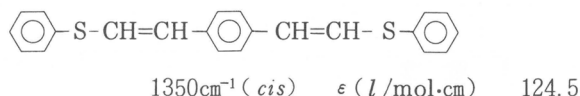
X線回折 理学CN 2013を用いFeK α による回折強度を測定し、結晶性の指標として用いた。なお、結晶構造解析には理学RU200を用いた。

*東京理科大学理工学部工業化学科

DSC Du Pont 990 を用いて測定した。

NMR 日本電子 FX 270 を用い、 J 値よりモデル化合物のシス・トランスを決定した。

IR モデル化合物のモル吸光係数を四塩化炭素および二硫化炭素溶液を用いて求め、ポリマーのミクロ構造はこのモル吸光係数を用い KBr 法で決定した(日立 260-50)⁵⁾。モデル化合物としては下記の化合物を用い、四塩化炭素および二硫化炭素溶液中、22°C で測定した。モル吸光係数は上述の二つの溶液で測定した値の平均値を用いた。



$$C_{cis} = 7.80 \times 10^{-3} \cdot D_{1350\text{ cm}^{-1}} - 2.10 \times 10^{-4} \cdot D_{940\text{ cm}^{-1}}$$

$$C_{trans} = 3.20 \times 10^{-3} \cdot D_{940\text{ cm}^{-1}} - 3.21 \times 10^{-4} \cdot D_{1350\text{ cm}^{-1}}$$

$$C_{cis}(\%) = \{C_{cis} / (C_{cis} + C_{trans})\} \times 100$$

3. 結果と考察

BDT と DEB の混合溶液の紫外吸収スペクトル

BDT と DEB の混合溶液は溶存酸素や蛍光灯の光により容易に重付加反応を起こす。したがって、混合溶液の分光学は十分に脱気した状態を保つため semi-closed 系で暗所で行う必要がある。図 1 には BDT と DEB のヘキサン溶液で測定した紫外吸収スペクトルの算術平均値(点線)と両者を混

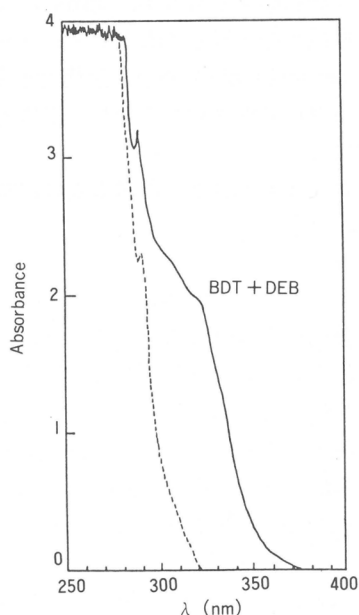


図 1 UV spectra of the mixture of BDT and DEB at 5 sec after mixing in *n*-hexane at 23°C. [BDT] = $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, [DEB] = $0.97 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$: The arithmetic mean of the spectra of each compound

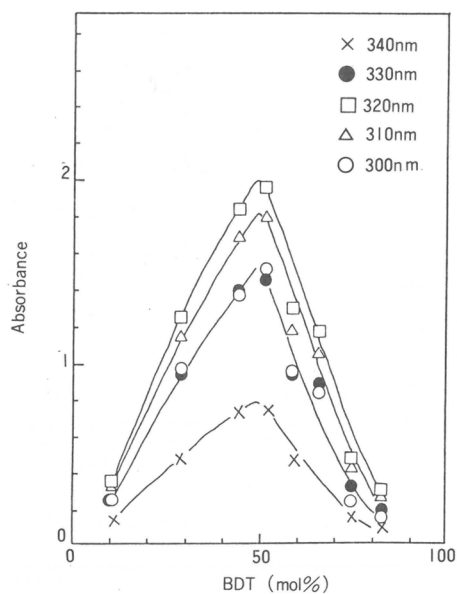


図2 Continuous-Variation curves of BDT and DEB at 5 sec after the mixing in *n*-hexane at 24°C. [BDT]+[DEB] = 2.0×10^{-3} mol/l

表1 Spectroscopic data of binary mixed system in *n*-hexane or toluene

Combination of reagent (solvent)	Reagent ϵ ($\lambda_{\max}$, nm) at 25°C	CT of binary mixture	
		Composition ratio CT(λ , nm) at 24°C	K (mol/l) (l /mol·cm) ϵ at 310nm
<chem>HS-C6H4-SH</chem> BDT	13,000 (280)	BDT : DEB	BDT $\gg$ DEB
		1 : 1	41 8,000
<chem>HC#C-C6H4-C#CH</chem> DEB (<i>n</i> -hexane)	15,000 (270)	(280 ~ 380)	BDT $\ll$ DEB
			40 14,700 at 25°C
<chem>HS-C6H4-SH</chem> BDT	—	BDT : DEB	BDT $\ll$ DEB
		1 : 1	5.8 8,000
<chem>HC#C-C6H4-C#CH</chem> DEB (toluene)		(290 ~ 370)	at 23°C

合した溶液の紫外外部吸収スペクトルを示す。混合系には、340nm に大きな吸収がみとめられ、BDT と DEB との CT 型錯体が生成することが示唆された。連続変化法によると(図2)，BDT と DEB は

1 : 1 組成比で CT 型錯体が生成することが分かる。

ケテラー法により CT 型錯体の K 値と ϵ 値を求め、表 1 に示す。ヘキサン溶液で求めた K 値 (mol/l) は約 40, ϵ 値 (l/mol $\cdot$ cm) は 10,000 程度と極めて大である。したがって、BDT と DEB との間には大きな分子間相互作用が存在し、この相互作用の力によって、モノマーの混合昇華膜を作るときに両分子が交互に配列すると考えられる。同様な分子間相互作用が存在することは、モノマーの混合昇華膜の拡散反射スペクトルでも確認されている³⁾。したがって、規則的に配置したモノマーが固相で重合し、特定の配列をした結晶性高分子が生成すると考えられる。

光照射による結晶性高分子薄膜の相転移

光照射の前後における X 線回折図の 7.73 Å における回折強度比を結晶性の指標として用いた。図 3 に光の波長と回折強度比の関係を示す。光の波長には ± 1 nm の分散があり、X 線による回折強度比の測定精度は $\pm 20\%$ 程度であるが、特定波長の光、例えば 590.1, 567.8, 545.6, 434.3, 335.8, 309.5, 297.5, 222.8 nm の光の照射により、結晶性高分子薄膜の結晶性はより増加することがわかる。他方、588.1, 539.6, 501.1, 449.3, 422.5, 350.0, 323.8, 293.5, 267.3 nm の光は結晶性を低下させることが分かる。

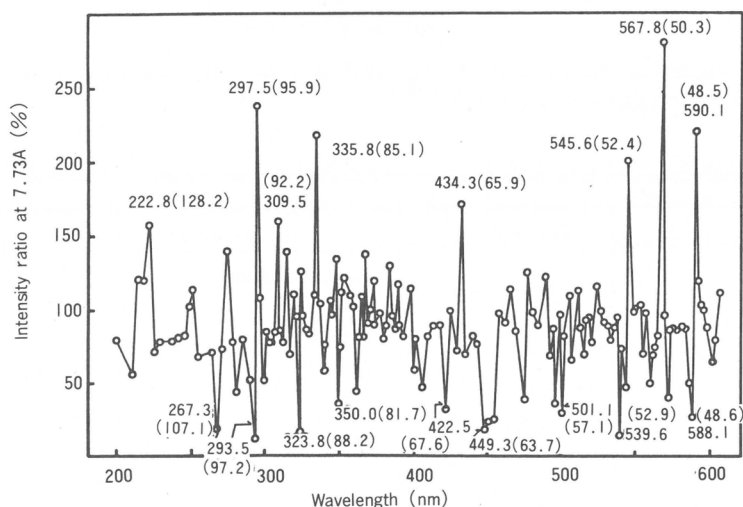
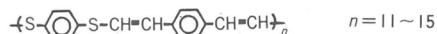


図 3 Effect of wavelength of photo-light on the phase transitin of crystalline polymer under an atmosphere of air for 60 min at 18~22°C (kcal/mol)



光照射に用いた高分子薄膜の厚みは 7 ~ 12 μ m 程度であるため、照射光の干渉効果によって上述のように特定波長の光が結晶性を増加させたり、減少させたりする可能性があると考えられる。しかし、高分子薄膜の厚みを 4 ~ 40 μ m に変化させても、図 3 と同様な結果が得られるので、図 3 の結果はこの高分子に特有な現象と考えてもよからう。この高分子に光を照射すると $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ などの光励起が起り、励起一重項や励起三重項を通り基底状態に戻ると考えられる。この時、主鎖の二重結合のシス、トランスの異性化が起り、このため結晶構造がこわれるものと考えられる。シス、トランス異性化については後述する。

波長の異なる光を交互に照射すると、この高分子薄膜の結晶性を交互に増加、減少させることが可能と考え、545.6 nm の光(結晶性を増加させる光)と 571.8 nm の光(結晶性を減少させる光)を交

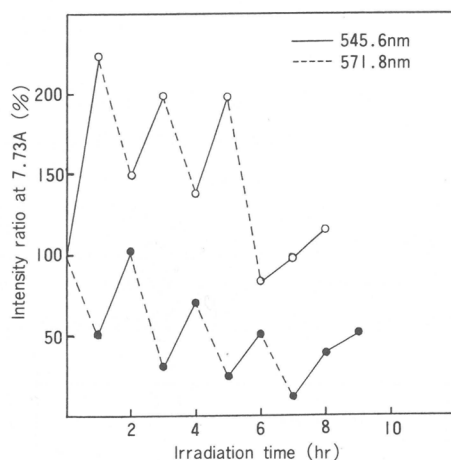


図4 Reversible phase transition of polymers induced by the photo-light under an atmosphere of air at 18~22°C. Intensity ratio was calculated based on the intensity of the pristine polymers

互に照射し、結晶性の変化を測定した。図4に示すように、予想したごとく、光の照射により可逆的に結晶性を変化させることが可能であることが分かった。このことは光信号を結晶性の変化として記録できることを示唆するが、極めて興味ある現象である。

光照射によって起こる高分子の相転移としては1次、2次、3次転移の3種類が考えられる。これらを判別する方法としてはAvramiの方法がある。539.6nmの光を高分子薄膜に照射し、X線回折図の7.73 Åの回折強度を測定し、照射前後の強度比から α を求めプロットしたところ図5の結果が得られた。光照射装置は回折格子型CT-25 C(日本分光)を用い、波長の分散は $\pm 0.2\text{nm}$ である。これより、 $n=4$ のとき直線関係が存在し、これは3次元転移で結晶がこわれていくことを示している。同様な実験を結晶性を増加させる光を照射して行った。その際上記の装置で光相転移に有効な光の波長を詳細に検討したところ、546.0nmの光が結晶性を増加させるのに有効であることが分

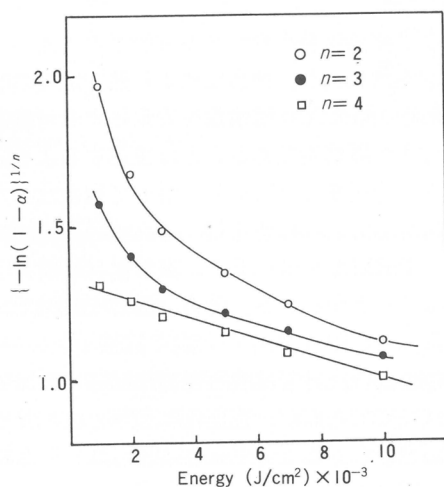


図5 Plot of Avrami. $\{-\ln(1-\alpha)\}^{1/n} = Bt$, Temp. 24.5°C

かった。この光を照射して行ったが、やはり $n=4$ の場合直線性がよく、3次元転移で結晶が再生されることが分かった。

上述の結果から、光により高分子薄膜の結晶性が可逆的に相転移することが分かった。他方、この結晶性高分子薄膜を60℃で処理すると、次第に結晶性が低下する。この低結晶性薄膜に545.6 nmの光を照射すると結晶性が再び上昇することが明らかとなった。実験的には、結晶性を熱処理によって5%程度に低下させた場合でも、545.6 nmの光照射で結晶性が60%程度に回復した。しかし、X線的に完全に非晶となった試料は光照射を行っても結晶性には戻らなかった。このことは、結晶核が存在すると、光照射により高分子薄膜が再び高結晶状態に戻ることを意味しており、結晶核が一種の記憶センターとしての機能を有していることを示す興味ある例である。

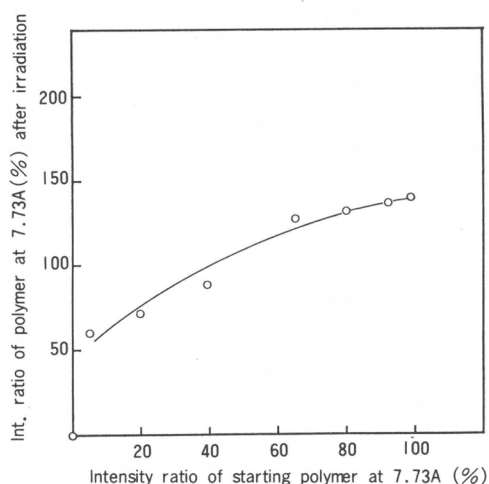


図6 Change of crystallinity of polymers by the photo-irradiation at 545.6 nm for 60 min under an atmosphere of air at 20℃. Starting polymers were obtained by the thermal treatment of pristine polymers at 70℃ for various times under an atmosphere of nitrogen. Intensity ratio was calculated based on the intensity of the starting polymers

この結晶性高分子薄膜の熱による非晶状態への転移を抑制する方法の一つとして、結晶性高分子薄膜をPMMAやPEOのベンゼン溶液に入れ、複合化により熱安定性の改良を試みた。PMMAやPEOはこの結晶性高分子の層構造の間に入り層構造を安定化する可能性があると考えて行った実験である。なお、この結晶性高分子が層構造であることは後述するようにX線結晶構造解析から得られた知見である。図7には種々の分子量のPMMAを用いて複合化した時の、結晶性と熱処理時間との関係を示した。点線はPMMAによる処理を行っていない結晶性高分子薄膜のデータである。図7より、比較的分子量の小さいPMMAを用いると、複合化した高分子薄膜の熱による結晶性の低下の程度はかなりゆるやかになることがわかる。他方、PEOで複合化を行うと、複合化した高分子薄膜の熱安定性は逆に低下することが明らかとなった。

DSCによると、PMMAの T_g は結晶性高分子薄膜と複合化によって10℃程度上昇した。また、この結晶性高分子薄膜の転移温度は75℃であるが、複合化によりそれが95℃程度に上昇することも分かった。このことは、両高分子が複合化することにより結晶性高分子薄膜の熱転移がかなり抑制されることを示している。一方、PEOとの複合化では、複合化によってPEOの融点が約10℃程度低下し、結晶性高分子の転移温度もかなり低下することが分かった。

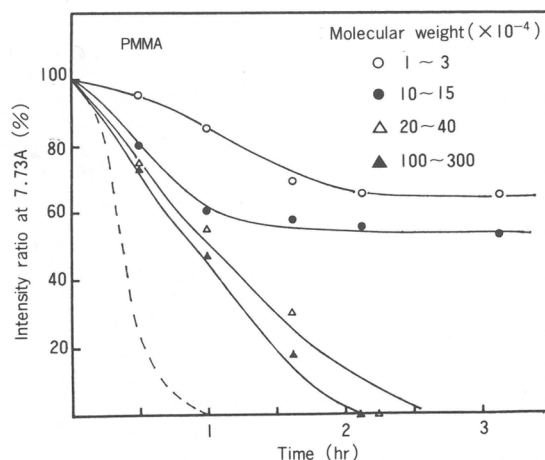


図7 Change of crystallinity by thermal treatment of polymer coated with PMMA under an atmosphere of nitrogen at 70°C

表2 DSC measurement of PMMA, PEO and coated PMMA, coated PEO

MW ($\times 10^{-4}$)	PMMA T_g , °C	coated PMMA T_g , °C	$\text{-(S-}\langle\bigcirc\rangle\text{-S-CH=CH-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH=CH)}_n$ ^{a)} thermal transition temp., °C
1	105	115	95, 110, 150 (broad)
10 ~ 15	100	110	90, — 145 (broad)
20 ~ 40	100	105	85, — 140 (broad)
100 ~ 300	105	—	75 ~ 140 (broad)
MW ($\times 10^{-4}$)	PEO mp, °C	coated PEO mp, °C	$\text{-(S-}\langle\bigcirc\rangle\text{-S-CH=CH-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH=CH)}_n$ ^{a)} thermal transition temp., °C
0.75	66	59	90 ~ (broad)
2	68	60	90 ~ (broad)
15 ~ 40	66	58	90 ~ (broad)
60 ~ 110	66	60	80 ~ (broad)
170 ~ 220	69	61	85 ~ (broad)

^{a)} thermal transition temperature: 75, 90, 130°C

PMMAと複合化した結晶性高分子薄膜の光照射による可逆的相転移は図4に示した結果と類似した傾向を示すことは確認してある。

ポリマーのマイクロ構造に及ぼす光照射の効果

固相重合はモノマー結晶中の分子配列や分子の運動性に大きく影響されることが知られている。したがって、BDTとDEBの等モル混合物の昇華の条件と重合温度が生成ポリマーのマイクロ構造にどのように影響するかを検討した。表3に昇華の条件変化の効果をまとめて示す。昇華温度は45~60°C、基板の冷却温度は6.5~15.1°Cに変化させてみたが、固相重合体のマイクロ構造はシスが約83%でほぼ一定の値を示した。

一方、昇華条件を一定とし、重合温度を0~60°Cに変えると、生成ポリマーのマイクロ構造は90%

表3 Effect of the sublimation conditions on the microstructure of polymers

No.	Sublimation Temp. ℃	Cooling Water ℃	<i>Cis / Trans</i> ^{a)}
1	45	6.5 ~ 7.5	80 / 20
2	60	6.5 ~ 7.5	81 / 19
3	80	6.5 ~ 7.5	81 / 19
4	60	0.5 ~ 0.8	86 / 14
5	60	2.8 ~ 3.2	88 / 12
6	60	4.9 ~ 5.2	88 / 12
7	60	6.5 ~ 7.0	81 / 19
8	60	9.0 ~ 9.5	80 / 20
9	60	11.0 ~ 11.3	81 / 19
10	60	15.0 ~ 15.1	80 / 20
(Average value)			83 / 17

Sublimation conditions; 4 min, 0.5 mmHg

Polymerization conditions; 60℃, 10 min, UV-irradiation

^{a)} Hitachi 260-50, KBr method

表4 Effect of the polymerization temperature on the microstructure of polymers obtained by the solid state polymerization under UV-irradiation

No.	Polymn. Temp. ℃	Polymn. Time min	Yield %	<i>Cis / Trans</i> ^{a)}
1	0	10	21	90 / 10
2	0	40	48	87 / 13
3	30	10	70	74 / 26
4	30	30	82	70 / 30
5	60	3	65	63 / 37
6	60	10	87	60 / 40

Sublimation conditions; 60℃, 5min, 0.5 mmHg

Cooling water of holder; 6.8 ~ 7.5℃

^{a)} Hitachi 260-50, KBr method

から60%に低下することが分かった(表4)。したがって、昇華時の条件変化は本実験条件下では生成ポリマーのマイクロ構造に影響せず、モノマー結晶薄膜中の分子配列は規則的であることが分かる。しかし、重合温度は生成ポリマーのマイクロ構造に大きく影響し、モノマー結晶薄膜中のモノマーの分子運動が大きくなるとやや不規則的な位置関係にあるモノマー間での重付加反応も起こりやすくなることを示唆している。

結晶性高分子薄膜を熱処理すると結晶性が低下することはすでに述べたが、この熱による相転移ではポリマーのマイクロ構造には変化がみとめられず、シスが約83%と一定であった(表5)。

他方、結晶性高分子薄膜に相転移を引き起こす光を照射すると、539.6nmの光の場合には、照射時間が長くなると結晶性の低下とシス含有率の低下が認められた。しかし、545.6nmの光の場合には、結晶性の上昇とシス含有率の増加が認められた(表6)。したがって、光相転移と熱相転移は機

表 5 Effect of the thermal treatment on the microstructure and crystallinity of polymers at 60°C under an atmosphere of nitrogen

No.	Thermal treatment time at 60°C, min	Intensity ratio at 7.73 Å, %	<i>Cis</i> / <i>Trans</i> ^{a)}
1	0	100	86 / 14
2	5	98	82 / 18
3	10	91	80 / 20
4	20	71	82 / 18
5	25	64	86 / 14
6	30	50	82 / 18
7	35	40	83 / 17
8	40	16	80 / 20
9	50	7	83 / 17
10	60	0	85 / 15
(Average value)			83 / 17

Sublimation conditions; 60°C, 0.5 mmHg, 4 min

Cooling water; 6.5 ~ 7.6 °C

Polymerization conditions; 60°C, 10min, UV-irradiation

^{a)} Hitachi 260-50, KBr method

表 6 Effect of the photo-irradiation on the microstructure and the crystallinity of polymers at 22°C under an atmosphere of air

	Irradiation time, min							
	539.6 nm				545.6 nm			
	0	30	65	120	0	20	40	60
<i>cis/trans</i> ^{a)} %	85 / 15	83 / 17	78 / 22	70 / 30	72 / 28	75 / 25	80 / 20	88 / 12
Intensity ratio at 7.73 Å, %	100	65	35	20	100	110	125	147

^{a)} Determined by IR method, *cis* 1350 cm⁻¹, *trans* 940 cm⁻¹, Hitachi 260-50, KBr method

構的に異なっていると言える。

この結晶性高分子薄膜は orthorhombic 晶系であり, $a = 7.608$, $b = 5.504$, $c = 5.504 \text{ Å}$ である。しかし, 回折点の数が少なく, 精度の良い解析が目下のところでは困難であるが, 層構造であると仮定すると, X線のデータが説明可能である。したがって, 光相転移現象は高分子鎖の光励起により引き起こされたシス→トランスまたはトランス→シスの異性化により引き起こされる二次効果としての層構造の破壊または層構造の再生と考えるとよく理解できる。なお, 結晶性を増加させる波長が 590.1, 567.8, 545.6 nm などにあり, 結晶性を低下させる波長がそれらのすぐ近く (588.1, 571.8, 539.6 nm など) にある理由は現在のところ不明であるが, この高分子の共役系の長さの大小と励起エネルギーに関係している可能性が大である。

DEBの代わりに1,4-ジビニルベンゼンを用いるとやはり重付加反応で高分子が生成するが、この高分子は熱による可逆的相転移を起こすことが明らかとなってきた⁶⁾。したがって、従来ない構造単位の高分子の合成法を考案すれば、それらの新しい機能を工業的に利用できる可能性も高いと思われる。

☆ ☆ ☆

本報告は、昭和61年度の講演内容にその後の研究成果を加え、まとめたものである。

謝 辞

X線結晶構造解析に協力して下さった佐々木智子様に感謝いたします。

文 献

- 1) J. R. Majer, J. Morton, J. C. Robb, *J. Chem. Soc.*, **B**(3), 301(1969).
- 2) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **187**, 2525(1986).
- 3) E. Kobayashi, T. Ohashi, J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **25**, 2077(1987).
- 4) 小林英一, 大橋豊史, 古川淳二, 化繊講演集, **43**, 95(1986).
- 5) 小林英一, 大橋豊史, 古川淳二, *Polym. Prep., Jpn.*, **36**(2), 290(1987).
- 6) 小林英一, 八木 高, 古川淳二, *Polym. Prep., Jpn.*, **36**(2), 292(1987).

(1987年10月13日受理)

結晶性高分子の相構造に対する ^{13}C NMR 研究

北丸 竜三*, 堀井 文敬*, 中川 将*
R. Kitamaru F. Horii M. Nakagawa

1. 緒 言

一般に結晶性ポリマーは分子運動性の異なる結晶および非結晶成分を内包するからその固体物性を理解するにはこれら両成分の実体を知らなければならない。NMR 法ではこの結晶、非結晶両成分に対して、ケミカルシフトによって分子鎖形態、磁気緩和によって分子運動性に関する情報が得られる。よく知られているように溶液の NMR スペクトルは複雑な化合物を同定したり、分子構造を決定するために広く用いられている。これに対して固体では核周辺の極めて局所的な磁気的環境に依存するケミカルシフトはスピンをもつ核間の双極子-双極子相互作用のためすべて覆いかくされスペクトルは極めてブロードになるために分子鎖形態に対する的確な情報は普通では得られない。ただ、分子運動が顕著になると核間ベクトルのランダムな方向変化のため双極子-双極子相互作用が平均化され、スペクトルの狭化が起こる。したがってスペクトルの線幅より分子運動性の程度を知ることができ、古くより ^1H 広幅 NMR 法として用いられてきた。しかし、広幅スペクトルではケミカルシフトによって分子構造の異なる核種を区別できず、試料全体としての分子運動性に関する情報しか得られない。これに対し、最近行われるようになった固体高解能 NMR では双極子-双極子相互作用を消去してケミカルシフトを見ることができるので、分子のより局所的構造や局所的構造に関する分子運動性を知ることができる。今回は主として結晶性ポリマーとして最も分子構造の単純な直鎖状ポリエチレンの融体および希薄溶液から等温結晶化させた試料(以下それぞれ塊状結晶化 PE と呼ぶ)に関するわれわれの研究結果を総合的に述べる。この二つ結晶様式により得た試料はいずれもラメラ結晶構造をもつが、非晶分子鎖の形態や運動性はそれぞれ結晶化様式によって異なることを具体的に示そう。

2. ^1H 広幅 NMR

図 1 には 20°C における (A) ポリブタジエン (PB), (B) ポリエチレンテレフタレート (PET), (C) ポリエチレン (PE) および (D) -150°C における PE のプロトン広幅 NMR スペクトル(微分形)が示されている。PB では線幅約 0.2 G のシャープなローレンツ型吸収線でこのポリマーが 20°C でゴム状であることを示している。これに対して -150°C の PE や 20°C の PET では広いガウス型吸収線でこれらのポリマーがそれぞれ -150°C , 20°C で剛直状態であることを示している。しかし、 20°C の PE のスペクトル (C) を見ると線幅約 14 G の広幅成分と線幅 1 G 以下の狭幅成分が重なり合ったように見える。これは 20°C では PE は少なくとも分子運動性の乏しい結晶とランダムな形態変化が高速で起こっている非晶ゴム成分より成っていることを示すものにほかならない。

図 2 には $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ および分子量を異にする塊状融体より等温結晶化させた PE の広幅 ^1H スペクトルの右半分を示す。 $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ では広幅成分のみであったスペクトルが分子量の増大と共に次第に狭幅成分が現われ、その含有率が増えて行くことがわかる。このようなスペクトルを結晶成分の

* 京都大学化学研究所

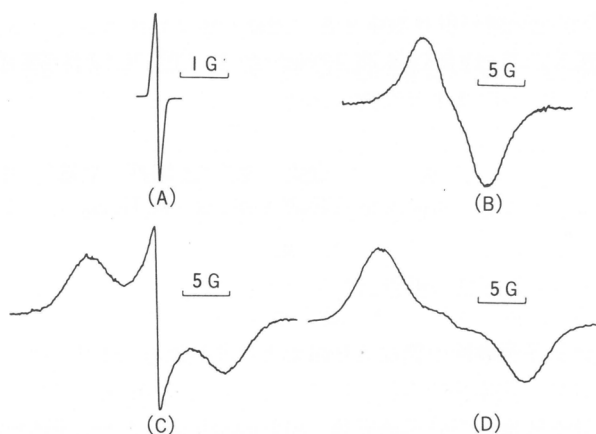


図1 Broad-line proton NMR spectra for some polymers. (A) Polybutadiene at 20°C, (B) polyethylene terephthalate at 20°C, (C) polyethylene at 20°C, (D) polyethylene at -150°C

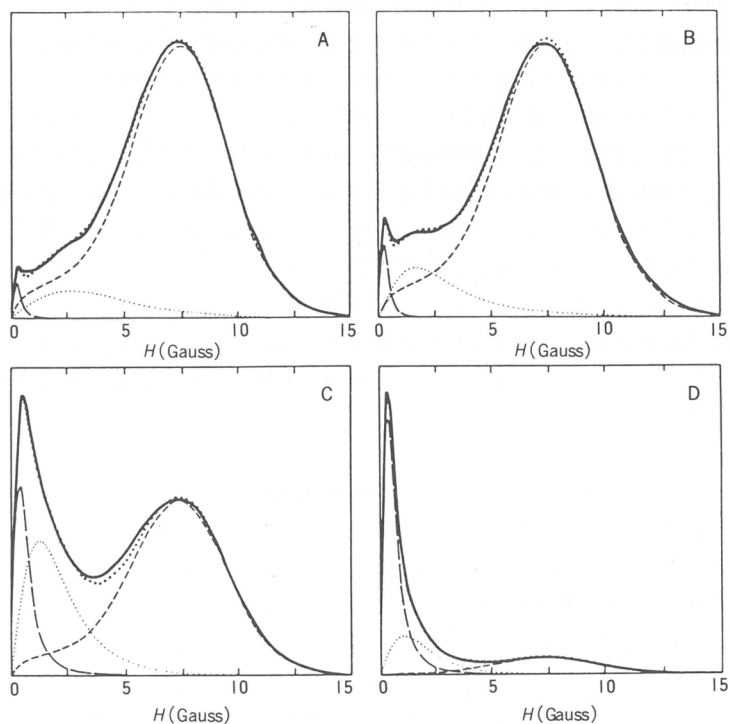


図2 Three-component analysis for bulk-crystals. Dashed, dotted, and broken lines indicate narrow, medium, and broad components, respectively. Thick dotted and solid lines indicate the composite curve for the three components and the experimental spectrum, respectively. (A) $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$, (B) $\bar{M}_V = 20,500$, (C) $\bar{M}_V = 90,000$, (D) $\bar{M}_V = 3.4 \times 10^6$

基準スペクトルとしては硝酸処理で得た高結晶性 PE の -150 °C におけるスペクトルを狭幅成分としてはローレンツ曲線を採用し、さらに成分解析のため必須の中間成分にガウスとローレンツ型分布

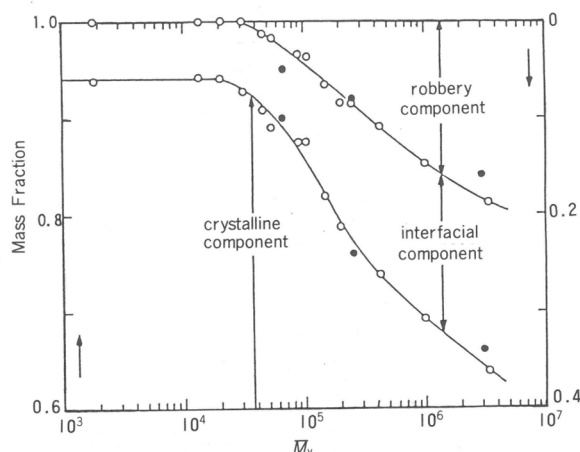


図3 Mass fractions of three components for bulk-crystals as a function of molecular weight using a semilogarithmic scale. ○: ^1H NMR, ●: ^{13}C NMR

関数の積を仮定して3成分解析して得られた3成分の質量分率が図3に分子量にたいして示されている。分子量3万以下の試料では約94%の広幅成分と6%の中間成分だけからなっており、ゴム成分に対応する狭幅成分は含有しない。これはこの分子量領域の試料はラメラ状の微結晶とラメラ結晶表面の非晶成分だけからなっており、運動性の大きいゴム成分は含有されていないことを示すもので、実際このような試料はいわゆるポリマーとしての粘りはなく強度は乏しい。しかし、分子量3万以上では中間成分はわずかに増大する程度であるが、ゴム成分の量は分子量と共に次第に増大し、分子量100万を越えると20%にも達する。これに対して、溶液結晶化試料では分子量にほとんど依存せず、約80~85%の結晶成分と微結晶表面非晶成分(中間成分)よりなりゴム状非晶成分はほとんど含有されていないことが判明した。

以上まとめると、塊状結晶化物は層状微結晶と結晶表面相、ゴム状非晶成分の3者よりなり、溶液結晶化物は層状の微結晶と結晶表面相のみからなることが明瞭に結論され、結晶化様式、分子量に応じてそれぞれの試料の相構造に対する明確な情報が得られた。このように ^1H 広幅NMR法は結晶性ポリエチレンなどの相構造を分子運動性の上から解析するのに極めて有力な方法である。しかし、先にも指摘したように本法ではケミカルシフトが検出できないから系中に分子構造の異なる多種類の ^1H があるような場合には問題が生じる。また、PEの場合でも、非晶成分を中間成分とゴム成分の2者に分けた必然性を説明することは必ずしも容易ではない。

3. 固体 ^{13}C NMR 法

^{13}C NMRの場合、スピンをもつ核種として ^{13}C と ^1H だけであるような炭化水素やポリオレフィン類などでは ^{13}C の極めて低い天然存在率(1.1%)のため、単にアバダントな ^1H に強力な共鳴高周質量分率がけ ^1H スピンを高速で反転させることにより双極子-双極子相互作用を除去して ^{13}C に対するケミカルシフトを検出することができる。さらに、試料を測定中に静磁場に対して $54^\circ 44'$ (マジックアングル)傾いた軸のまわりで高速で回転させることにより、テンソル量としてのケミカルシフトの主値の平均値を検出することができる。以下この方法をDD/MAS ^{13}C NMR法と略記する。固体で分子構造の異なる各炭素についてのケミカルシフトが見られると固体特有の分子鎖形態が検出でき、それぞれのケミカルシフトについての磁気緩和を調べることにより、いろいろのタイムスケ

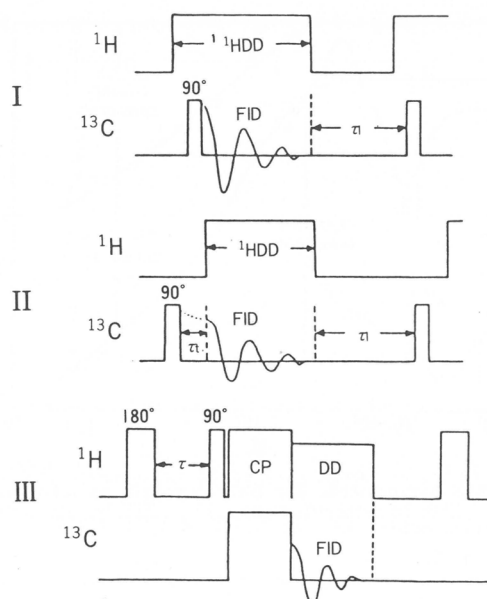


図4 Pulse Sequences used for ^{13}C NMR

ールの分子鎖運動を分子鎖形態と直接に関連させて追跡することができる。前項と同じく塊状および溶液結晶化PEについての研究例を示そう。

固体高分解能 ^{13}C NMR測定はJEOL JNM-FX 200 スペクトロメータにより4.7 Tの静磁場下室温で行った。 ^{13}C および ^1H の回転磁場強度 $\gamma B_1/2\pi$ は69.4kHzで、dipolar decoupling(DD)時のみ ^1H のそれを59.5kHzとした。magic-angle spinning(MAS)の回転は3.3~3.5kHzで、回転数およびマジック角度の調節は試料ロータに充てんしたKBrの ^{79}Br モニタにより行った。TMS基準の化学シフトは、アダマンタン固体のCH共鳴線(29.50 ppm)を外部基準として決定した。図4には、本研究で用いたパルス系列を示す。パルス系列Iはcross polarization(CP)を用いないで ^{13}C スペクトルを得るためのパルスで、待ち時間 τ_1 を適当に選ぶことにより全成分または $T_{1\rho}$ の短い成分のみのスペクトルを測定できる。パルス系列IIは、一定期間(τ_1) DDを行わないで ^{13}C 磁化を横緩和させたのちDD条件下でFIDを観測するためのものである。 $T_{1\rho}$ の測定はその値が長い場合にはCP法を用いたTorchiaのパルス系列、短い場合にはCP法を用いないinversion recovery法またはsaturation recovery法により行った。また、 ^1H 核のスピン-格子緩和時間 $T_{1\text{H}}$ はパルス系列IIIにより決定した。

3.1 塊状結晶化PE

図5にはパルス系列I($\tau_1=17,000\text{s}$)により測定した塊状結晶化PE($\overline{M}_v=3\times 10^6$)のDD/MASスペクトルを示す。TMSを基準として約33ppm(ピークB)およびこのポリマーの溶液におけるケミカルシフトにはほぼ対応する約31ppm付近(ピークA)に明瞭な2個のピークがみられる。ピークAは試料中の非晶成分、Bは斜方晶系の結晶成分に帰属できる。

図6にはinversion recovery法($180^\circ-\tau-90^\circ\text{-FID-}10\text{s}$)で得た部分緩和スペクトルが示されている。これらスペクトルは主として系中の非晶成分よりの寄与を示しているが(たて緩和時間の長い結晶成分の寄与は短い待ち時間10sのためほとんど現われない)、例えば $\tau=0.4\text{s}$ の部分緩和スペクトルを見るとケミカルシフトがやや異なる2種類の非晶成分の寄与がほぼ同時に(0.4s程度のたて緩和時間 T_1 をもって)回復してくることが見られる。このことは分子鎖形態は異なるが 10^8Hz 程度

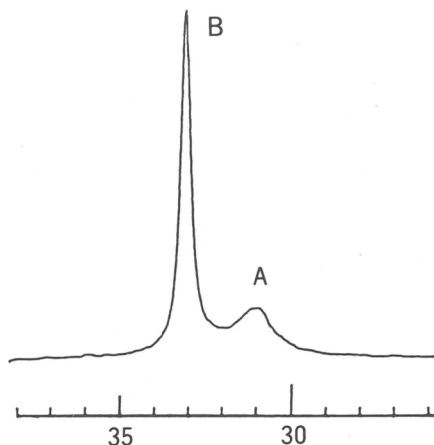


図5 DD/MAS ^{13}C Spectrum of PE ($\overline{M}_v = 3 \times 10^6$)

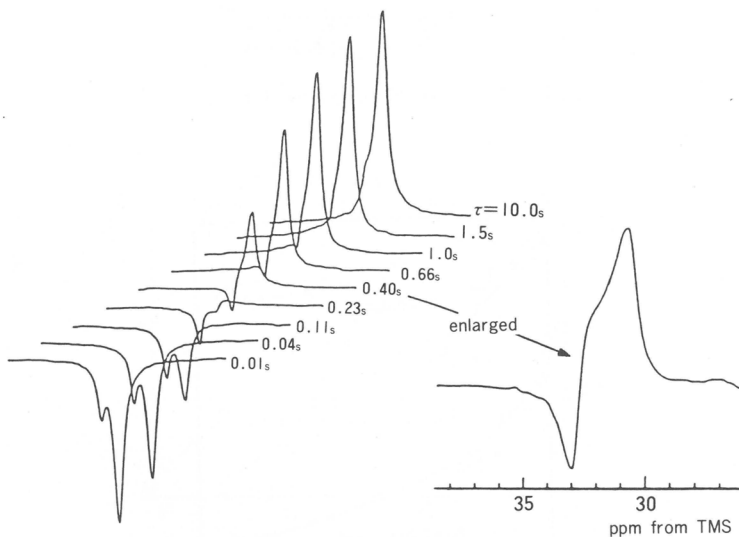


図6 Partially Relaxed Spectra of PE ($\overline{M}_v = 3 \times 10^6$)

のタイムスケールでみる運動性はほぼ等しい(T_1 はラーマ周波数すなわち 10^8Hz 程度の運動によって主として決定される)2種の非晶成分が存在することを示すものにはかならない。このことはよこ緩和運動をみるとさらによくわかる。

図7にはパルス系列Ⅱによって $\tau_1 = 3.5\text{s}$ として得られた部分よこ緩和スペクトルが示されている。図から明らかなように、 τ_1 の増大とともに結晶成分は急激に減少するが、非晶成分は徐々に減少する。図8には、図7の非晶成分のピーク強度の自然対数が τ_1 に対してプロットされている。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_2 緩和は $50\mu\text{s}$ 以内の速い緩和とこれに続く遅い緩和の二つの部分から成ることがわかる。遅い部分の初期勾配から得た T_{2c} は、 2.4ms であり、この値を用いて $\tau_1 < 50\mu\text{s}$ の部分をも2成分解析して得た速い緩和成分の T_{2c} は $44\mu\text{s}$ である。なお、 $T_{2c} = 2.4\text{ms}$ の成分の緩和は単純な指数減衰で記述されないが、ポリエチレンの融体の ^{13}C よこ緩和も

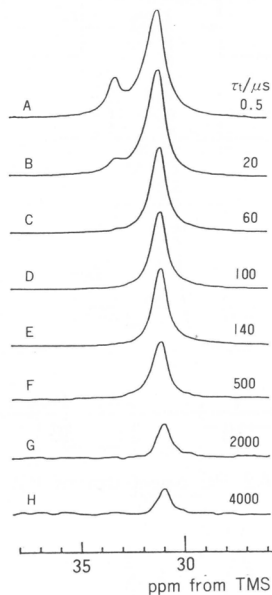


図7 Partially Relaxed Spectra of PE

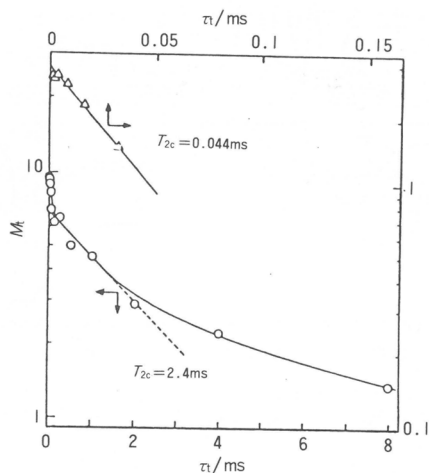


図8 Transverse Relaxation of Magnetization

非指数減衰型である。したがって、このような緩和はゴム状あるいは液状高分子に特有な挙動であると考えられる。以上の結果から、ピークAには T_1 が同じで T_2 の異なる2成分が存在すると結論される。これら2成分は、 T_1 に關与する 10^8Hz のような高い周波数成分をもつ局所運動については、同程度の分子運動性をもつが、 T_2 を決定する比較的遅い long-range な分子運動については著しく異なる。この結果 $T_{2c}=2.4\text{ms}$ の成分はゴム成分、 $T_{2c}=44\text{ }\mu\text{s}$ の成分は界面成分と歸属される。

これらの研究により塊状結晶化PEは分子量によって内容は多少異なるが、たて緩和時間 T_1 の1の極めて長い結晶成分と T_1 は共にほぼ0.4s程度であるが long-range な分子鎖形態変化が制限されている T_2 約0.04 msの結晶-無定形界面相と T_2 約2.4msの long-range な分子鎖形態変化の大きいゴ

△成分の3者よりなる相構造をもつものと結論できた。

さて、塊状結晶化物の DD/MAS スペクトルにおいて、各成分の線形が厳密な解析の結果求めることができ、3成分解析により各成分の含有率を求めることができる。結果を図3の¹H 広幅 NMR による成分分率対分子量の関係を示す図中に○印で挿入した。両方法による結果はよく一致し先の広幅 NMR 法の正当性が立証された。結晶、界面、ゴム状非晶相3者の成分比がわかると層状構造を仮定する限りもし結晶分子鎖長がわかれば各相の厚さが計算できることになる。すなわち、結晶分子鎖長 l_c 、結晶成分および界面成分の分率をそれぞれ x_c 、 x_i とすれば界面相の厚さ l_i は

$$l_i = l_c x_i / 2 x_c \quad (1)$$

であたえられる。図9に我々の試料と同一条件で結晶化させた試料について硝酸エッチングしたのち GPC 法で決定された Bassett らの l_c 値を用いて計算した l_i などの各相の厚さを $\bar{M}_v$ に対してプロットした。 $\bar{M}_v < 30,000$ の領域では非晶領域はすべて界面相のみで、 $\bar{M}_v$ が 30,000 以上になると、 l_i は増大し始め、一定値に近づくように見える。一方、ゴム相は $\bar{M}_v$ が 30,000 以下の試料では存在

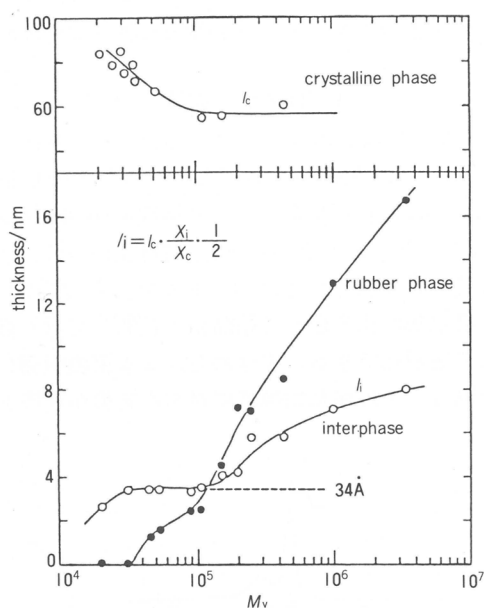


図9 Thicknesses of Crystalline, Interfacial and Rubbery Phases of Bulk-Crystallized PE

しないが、 $\bar{M}_v > 30,000$ で $l_i = 34 \text{ \AA}$ となり非晶相全体の厚さが $2l_i$ より大きくなるとゴム相が出現し、 $\bar{M}_v$ の増大と共に単調に増大する。Flory らは結晶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の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 $15 \sim 20 \text{ \AA}$ の領域では平行鎖から出発した影響が残ることが判明し、この領域を界面相とみなした。この計算で得られた界面層の厚さは図9の $30,000 < \bar{M}_v < 110,000$ の領域で得られた $l_i = 34 \text{ \AA}$ とかなり良く一致する。また、Flory らは非晶領域の厚さが $30 \sim 40 \text{ \AA}$ 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、 $l_i = 34 \text{ \AA}$ に達し、非晶領域の厚さが $2l_i$ 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よく一致する。以上述べたように、¹³C および ¹H NMR 解析法で得られた界面相についての結果は Flory らの理論的結果とよく一致し、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た fold の部分の ^{13}C 化学シフトは決定されているので、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現在検討中である。一方、 $\overline{M}_v > 110,000$ にみられる I_1 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生成しにくいことと関連があるものと考えられる。

3.2 溶液結晶化 PE

希薄溶液から結晶化させた PE 試料に対する ^{13}C NMR の結果は前項の塊状結晶物に対する結果と大きく異なる。すなわち、溶液結晶化物では分子量にはほぼ関係なく、inversion recovery 法でたて緩和挙動を調べても、塊状結晶化物とは異なり非晶成分は 1 成分しか検出できず、そのよこ緩和時間は $30\ \mu\text{s}$ 以下であり、 T_2 数 ms 以上のゴム成分は検出できなかった。したがって、溶液結晶化物は結晶相と結晶表面相の 2 成分より構成されると結論される。これは先に広幅 NMR で得た結論を支持するものである。先の塊状結晶化試料に対する結論によればゴム状非晶相が出現するためには厚さが $38\ \text{\AA}$ を越える非晶相が必要であることになるが、溶液結晶化試料ではラメラ厚が $100\ \text{\AA}$ 以下で結晶化度は 80% 以上であるから単純に考えてもゴム状非晶相は存在できないことになる。

4. ^1H スピン拡散

上に得たラメラ構造をもつ PE の相構造は ^1H のスピン拡散を調べればより明瞭になる。各相間の ^1H のよこ緩和時間の差を利用して ^1H 磁化をゴム相だけに残したのち磁化を静磁場方向に戻して ^1H 磁化が結晶 / 非晶界面相および結晶相に拡散して行く過程を ^1H 磁化を各過程で CP により ^{13}C に移し ^{13}C 磁化を観測することにより追跡することができる。図 10 は $\tau_d = 77.2\ \mu\text{s}$ としてスピンの拡散時間 τ_d を 1 ms から 200 ms まで変えた時に得られるスペクトルを示す。最初 31.0 ppm のみに見られたゴム成分の磁化が次第に結晶 / 非晶界面相を通じて結晶相へ拡散して行く様子がこれらのスペクトルを各成分に分離することにより定量化できる。すなわち、ゴム相の ^1H 磁化は ms のオーダーで結晶相へ次第に拡散して行くことが判り、上に得た相構造に対する結論が支持される。

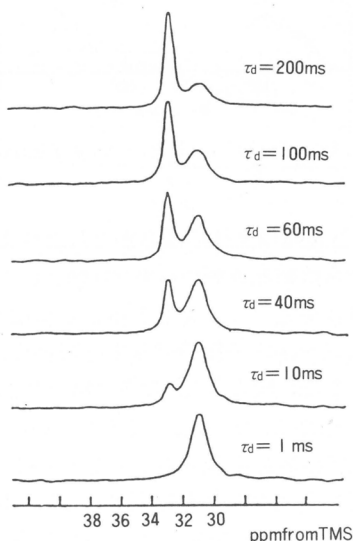


図10 Partially Relaxed Spectra during Spin Diffusion of PE

5. おわりに

結晶 / 非晶の内容を知ることが結晶性ポリマーの物性を知る上で極めて重要な問題であったが、固体 ^{13}C NMR法で初めていろいろ議論が多かったラメラ構造をもつPEの結晶-無定形界面相の実体が明らかになった。これらの研究を通じて開発された実験方法は多種多様の相構造をもつ他の結晶性高分子あるいは硬軟2成分の相構造をもついろいろの高分子材料の固体物性を研究すること利用できるものである。

参 考 文 献

- 1) Kitamaru, Horii, "NMR Approach to the Phase Structure of Linear Polyethylene", *Advances in Polym. Sci.*, Vol. 26, Springer-Verlag, 1978.
- 2) Kitamaru, Horii, Murayama, "Phase Structure of Lamellar Crystalline Polyethylene by Solid-State High-Resolution ^{13}C NMR: Detection of Crystalline-Amorphous Interphase", *Macromolecules*, **19**, 636 (1986).
- 3) Flory, Yoon, Dill, "Interphase in Lamellar Semicrystalline Polymers", *Macromolecules*, **17**, 862 (1984).

(1987年8月31日受理)

研究報告抄録目次

1. 高分子液晶	浅田 忠裕	125
2. 高分子の構造と溶融物性	浅田 忠裕	125
3. α -ヘリックス棒状高分子濃厚溶液の粘弾性	柳瀬 広美, 浅田 忠裕	125
4. Rheological Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers I. Copolyesters of Polyethylene Terephthalate and <i>p</i> -Oxybenzoate	浅田 忠裕, 柳瀬 広美	125
5. Rheological Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers II. Copolyesters Containing Naphthalene Rings	浅田 忠裕, 柳瀬 広美	126
6. Electro-Optical Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers I. Apparatus and Preliminary Experiments	浅田 忠裕, 柳瀬 広美	126
7. 液晶状態におけるポリ- γ -ベンジルグルタマート分子の磁場配向と液晶高次組織の変化	柳瀬 広美, 渡辺 毅, 浅田 忠裕	126
8. Graft Copolymerization of Acrylamide onto a Polyethylene Surface Pretreated with a Glow Discharge	鈴木 昌和, 岸田 晶夫, 岩田 博夫, 筏 義人	126
9. Sutureless Microvascular Anastomosis Using Nd:YAG Laser Combined with Water-Soluble PVA Strut	新島 京, 米川 泰弘, 滝 和郎, 半田 肇, 筏 義人	127
10. 高分子による薬剤放出制御	筏 義人	127
11. GAG 添加コラーゲンとシリコンの2層構造をもつ新しい人工皮膚の作成と使用経験	鈴木 茂彦, 一色 信彦, 玉田 靖, 筏 義人	127
12. 人工血管の抗血栓性材料	筏 義人	127
13. 生体用接着剤入門 (Introduction to Tissue Adhesives)	筏 義人	128
14. Glutide を使用する Microvascular Anastomosis ラットにおける頸部動静脈吻合	岩佐 英明, 佐藤 文明, 山田 直司, 島袋 洋, 筏 義人, 玄 丞然	128
15. <i>In Vitro</i> and <i>In Vivo</i> Degradation of Poly-L-Lactide Fibers	ホスロー ジャムシディ, 玄 丞然, 中村達雄, 筏 義人, 清水 慶彦, 寺松 孝	128
16. 生体内分解性高分子材料, ポリラクチドによる肋骨接合ピン	加藤 弘文, 中村 達雄, 渡部 智, 清水 慶彦, 玄 丞然, 筏 義人	128
17. PVA ハイドロゲルを用いた医薬の徐放	玄 丞然, 筏 義人	129
18. 関節軟骨と人工材料の力学的特性	岡 正典, 琴浦 良彦, 玄 丞然, 筏 義人, 斉藤 哲文, 北大路正顕, 百名 克文, 角谷 慶明, 山室 隆夫, 生田 稔男	129

19. An Experimental Study on Prevention of Postlaminectomy Scar Formation by the Use of New Materials
三河 義弘, 濱上 洋, 四方 實彦, 東 正一郎,
山室 隆夫, 玄 丞然, 筏 義人 129
20. Polymer-Hydroxyapatite Composites for Biodegradable Bone fillers
東 正一郎, 山室 隆生, 中村 孝志, 筏 義人, 玄 丞然,
ホスロー ジャムシディ 129
21. 過酸化水素を用いた SCL 消毒による材質の劣化
千原 悦夫, 車 源日, 玄 丞然, 筏 義人 129
22. 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 130
23. Immobilization of Collagen onto Polymer Surface having Hydroxyl Groups
田畑 泰彦, S. V. ロニカー, 堀井 文敬, 筏 義人 130
24. Phagocytosis of Bioactive Microspheres
筏 義人, 田畑 泰彦 130
25. ポリアミノ酸荷電膜の特性
林 寿郎, 中西 英二, 中島 章夫 130
26. Synthesis and Conformation Studies of Charged Polypeptides
Toshio Hayashi, Eiji Nakanishi, Akio Nakajima 130
27. Ordering of Ionic Solutes in Dilute Solutions though Attraction of Similarly Charged Solutes — A Change of Paradigm in Colloid and Polymer Chemistry
伊勢 典夫 131
28. "Ordered" Distribution of Ionic Micelles in Dilute Solutions of Alkyltrimethylammonium Chloride as Studied by Small-Angle X-ray Scattering
石井 保夫, 松岡 秀樹, 伊勢 典夫 131
29. "Ordered" Structure of Polyallylamine Hydrochloride in Dilute Solutions as Studied by Small Angle X-ray Scattering
吉川 幸宏, 松岡 秀樹, 伊勢 典夫 131
30. "Ordered" Structure in Dilute Suspensions of Charged Polymer Latices as Observed in the Vertical Planes and in Mixtures of Heavy and Light Waters
伊藤 研策, 中村 浩, 伊勢 典夫 131
31. "Ordered" Structure in Dilute Suspension of Polymer Latices as Studied by Microscopy. Influence of Charge Density and Size
伊藤 研策, 中村 浩, 伊勢 典夫 132
32. 溶液中における荷電粒子の規則構造形成
伊勢 典夫, 伊藤 研策, 中村 浩 132
33. Kinetic Study of the Complexations of Cryptand 222 with Alkaline Earth Ions by the Conductance Stopped-Flow Method
北野 博己, 長谷川実也, 岩井 賢, 大久保恒夫 132
34. Ordered Solution Structure of a Monodispersed Polystyrene Latex as Studied by the Reflection Spectrum Method
大久保恒夫 132
35. Transmitted Light Spectrum Measurements. A New Convenient Technique for the Study of the Ordered Structure of a Monodispersed Polystyrene Latex in Solution and Film
大久保恒夫 133

36. Ordered Solution Structure of a Monodispersed Polystyrene Latex as Studied by the Transmitted Light Spectrum Method 大久保恒夫 133
37. Assay of Enzyme Activities and Low-Molecular-Mass Constituents in Serum Using Stopped-Flow Technique Coupled with Gel-Permeation Chromatography 北野 博已, 平井 洋平, 中村 勝則, 伊勢 典夫 133
38. Studies on Functional Latices. Catalytic Effects of Histamine-Containing Polymer Latex-Copper (II) Complex on the Oxidation of Ascorbic Acid 孫 宗華, 嚴 昌 虹, 北野 博已 133
39. 検体からの蛋白質の分離・除去 北野 博已, 中村 勝則, 伊勢 典夫 133
40. Conductance Stopped-Flow Study on Biological Complexations Hapten-Antibody and Enzyme-Inhibitor Systems 北野 博已, 長谷川実也, 岩井 賢, 大久保恒夫 133
41. 羊毛のバイラテラル構造に関する二, 三の知見 宮本 武明, 坂部 寛, 伊藤 啓, 稲垣 博 134
42. Mechanism of Bilateral Staining of Merino Wool Fibers with Basic Dyes 坂部 寛, 伊藤 啓, 宮本 武明, 稲垣 博 134
43. 医用材料をヘパリン化する一方法 野一色泰晴, 高田 暉夫, 伊藤 啓, 宮本 武明 134
44. 機能性高分子素材としてのセルロース 宮本 武明 134
45. Preparation of Cellulose Graft Copolymers Having Polypeptide Side Chains and Their Blood Compatibility 宮本 武明, 高橋 伸一, 辻 信一, 伊藤 啓, 稲垣 博, 野一色泰晴 134
46. Formation of Polyelectrolyte Complexes between Cellulose Derivatives and Their Blood Compatibility 伊藤 啓, 柴田 徹, 宮本 武明, 野一色泰晴, 稲垣 博 135
47. *In Vivo* and *In Vitro* Blood Compatibility of Polyelectrolyte Complexes Formed Between Cellulose Derivatives 伊藤 啓, 宮本 武明, 稲垣 博, 野一色泰晴, 岩田 博夫, 松田 武久 135
48. ^{13}C -NMR Spectral Studies on the Distribution of Substituents in Some Cellulose Derivatives 高橋 伸一, 藤本 徹哉, BASU M. BARUA, 宮本 武明, 稲垣 博 135
49. Reaction of Cellulose with Formic Acid and Stability of Cellulose Formate 藤本 徹哉, 高橋 伸一, 辻 正樹, 宮本 武明, 稲垣 博 135
50. リチウムアルキルアミドを開始剤とする 1,4-ジビニルベンゼンのアニオン重合により得られた可溶性ポリ(1,4-ジビニルベンゼン)の分子特性化 梶原 莞爾, 鈴木 秀松, 稲垣 博, 前田 瑞夫, 鶴田 禎二 135
51. Light Scattering from Polymer Blend Solutions. 3. Accurate Determination of Polymer Interactions by Using Mixed Solvents 永田 実, 福田 猛, 稲垣 博 136

52. Light Scattering from Polymer Blend Solutions. 2.Nondilute Solutions of Polystyrene and Poly (methyl methacrylate)
福田 猛, 永田 実, 稲垣 博 136
53. Lyotropic mesophase of imogolite, 2 Microscopic observation of imogolite mesophase
梶原 莞爾, 吞海 信雄, 藤吉 好則, 稲垣 博 136
54. Lyotropic mesophase of imogolite, 1 Effect of polydispersity on phase diagram
梶原 莞爾, 吞海 信雄, 終 弓弦, 稲垣 博 136
55. Interaction of polystyrene/poly (γ -benzyl L-glutamate) and poly (methyl methacrylate) /poly (γ -benzyl L-glutamate) block copolymers with plasma proteins and platelets
森 彰久, 伊藤 嘉浩, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 136
56. Side-chain and main-chain conformational transitions of poly (L-1- and 2-naphthylalanine)s
江草 俊, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 137
57. Conformation of sequential polypeptial poly (Leu-Leu-D-Pro) and formation of ion channel across bilayer lipid membrane
亀井 潤, 木村 俊作, 今西 幸男 137
58. One-dimensional aromatic orystals in solution. 8.Periodic arrangement of naphthylchromophores along α -helical polypeptides with varying spacings and orientations
穴戸 昌彦, 今西 幸男 137
59. Synthesis and Conformation of aromatic cyclic dipeptides. cyclo (phenylalanyl)₂, cyclo (1-naphthylalanyl)₂ and cyclo (2-naphthylalanyl)₂
江草 俊, 高木 潤, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 137
60. Synthesis of novel polyaminoetherurethaneureas and development of antithrombogenic material by their chemical modification
波田 隆一, 田中 昌和, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 138
61. Optically active cyclic dipeptide carrying 9-anthryl groups
江草 俊, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 138
62. Synthesis and antithrombogenicity of polyetherurethaneurea containing quaternary ammonium groups in the side chains and of the polymer/heparin complex
伊藤 嘉浩, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 138
63. Adsorption of plasma proteins to the derivatives of polyetherurethaneurea carrying tertiary amino groups in the side chains
伊藤 嘉浩, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 138
64. Synthesis and antithrombogenicity of anionic polyurethanes and heparin-bound polyurethanes
伊藤 嘉浩, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 139
65. Adsorption of plasma proteins to the derivatives of polyamino-etherurethaneurea : The effect of hydrogen-bonding property of the material surface
真田 隆, 伊藤 嘉浩, 穴戸 昌彦, 今西 幸男 139
66. Paracrystalline Nature of Poly (*p*-Phenylene) 河口 昭義, Jürgen Petermann 139
67. Electron Microscopical Studies on *p*-Polyphenyls
河口 昭義, 辻 正樹, 森口 作美, 植村 明夫, 磯田 正二, 小原 正義, Jürgen Petermann, 片山 健一 139

68. Image analysis in the electron microscopy of cellulose
protofibrils II. Digital correlation methods
辻 正樹, J. Frank, R. St. J. Manley139
69. One-dimensional image simulation in the electron microscopy
of negatively stained cellulose protofibrils 辻 正樹, R. St. John Manley140
70. Morphology of Solution-grown Crystals and Crystalline Thin
Films of Poly(*p*-phenylene sulfide) 植村 明夫, 磯田 正二, 辻 正樹,
小原 正義, 河口 昭義, 片山 健一 140
71. Resolution limit in electron microscopy of polymer crystals
辻 正樹, 森口 作美, 印 教 鎮, 河口 昭義, 片山 健一 140
72. High resolution electron microscopy of thin Crystalline films
of isotactic polystyrene 辻 正樹, 植村 明夫, 小原 正義,
河口 昭義, 片山 健一, Jürgen Retermann 140
73. 電子顕微鏡による高分子結晶の直接観察 (上) 辻 正樹 141
74. 電子顕微鏡による高分子結晶の直接観察 (下) 辻 正樹 141
75. Phase Structure of Lamellar Crystalline Polyethylene by
Solid-State High-Resolution ^{13}C NMR : Detection of the
Crystalline-Amorphous Interphase 北丸 竜三, 堀井 文敬, 村山 浩一 141
76. 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, 村山 浩一, 中川 将, 朱 清 仁, 北丸 竜三 141
77. CP/MAS ^{13}C NMR Spectroscopy of Hydrated Amyloses Using a
Magic-Angle Spinning Rotor with an O-ring Seal
堀井 文敬, 平井 諒子, 北丸 竜三 141
78. 最近の高分子の高次構造制御 梶 慶輔 142
79. Application of a Wide Band Chopper for Neutron Small Angle
Scattering from Polyelectrolyte Solutions without Salts
M. Ono, S. Okamoto, T. Kanaya, K. Nishida,
K. Kaji, R. Kitamaru 142
80. Neutron Scattering and Collective Oscillation under Thermal
Fluctuation (I) T. Kanaya 142
81. Low Energy Peaks in Neutron Spectra from Various Amorphous
Solids K. Inoue, K. Kaji, T. Kanaya
S. Ikeda, M. Arai, M. Misawa 142
82. A Low Energy Peak in Benzoic Acid Crystals Measured by
Neutron Scattering
K. Kaji, S. Hayashi, T. Kanaya, K. Inoue 142
83. Low Energy Excitation Measurement on Epoxy Resin
M. Arai, K. Inoue, T. Kanaya 143
84. Low Energy Excitations in Semicrystalline and Crystalline
Polyethylenes and in Amorphous and Semicrystalline Poly-
styrenes T. Kanaya, S. Ikeda, K. Kaji, K. Inoue 143

85. Localized Motions of Polymers above Melting Temperatures
K. Inoue, K. Kaji, T. Kanaya,
K. Nishida, R. Kitamura143
86. Neutron Quasielastic Scattering from Atactic Polystyrene
T. Ishida, T. Kanaya, K. Kaji,
R. Kitamaru, K. Inoue143
87. Temperature Dependence of Neutron Quasielastic Scattering
Spectra of Some Rubber Polymers
T. Kanaya, K. Kaji, K. Inoue, R. Kitamaru143
88. Neutron Inelastic and Quasielastic Scattering from Cross-
linked Polybutadiene T. Kanaya, K. Kaji, K. Inoue, R. Kitamaru144
89. 中性子散乱の化学への応用 梶 慶輔144
90. 高分子電解質溶液の重合度・濃度図 梶 慶輔144
91. 中性子散乱の最近の動向——高分子 梶 慶輔144
92. Polymer Membrane as a Reaction Field. III. Effect of Membrane
Polarity on Selective Separation of a Water-Ethanol Binary on
Mixture through Synthetic Polymer Membranes
吉川 正和, 緒方 直哉, 清水 剛夫144
93. Carrier-Mediated Selective Transport of Ga^{3+} from a $\text{Ga}^{3+}/\text{Al}^{3+}$
Binary Solutions and Cu^{2+} from $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ Binary Solutions
through Alkylated Cupferron-Impregnated Membrane
清水 剛夫, 奥下 洋司144
94. Visible-Light-Induced Reversible Redox Cycle of Novel Water-
Soluble Gold Porphyrin Sensitizers
清水 剛夫, 彌田 智一, 瀬川 浩司, 本多 健一145
95. Separation of Ga^{3+} from a $\text{Ga}^{3+}-\text{Al}^{3+}$ Solution using a Long-
chain Alkylated Cupferron Membrane 清水 剛夫, 奥下 洋司145
96. Charge-Controllable Membrane. Polypyrrole-Polyelectrolyte
Composite Membrane through Anodic Doping Process
彌田 智一, 大谷 彰, 清水 剛夫, 本多 健一145
97. A Functionalized Polypyrrole Film Prepared by Chemical
Polymerization at a Vapour-Liquid Interface
清水 剛夫, 大谷 彰, 彌田 智一, 本多 健一145
98. Effective Adsorption-Desorption of Cations on a Polypyrrole-
Polymer Anion Composite Electrode
清水 剛夫, 大谷 彰, 彌田 智一, 本多 健一145
99. An Approach to DNA Fragment Synthesis from Unprotected
Nucleoside 清水 剛夫, 尾崎 広明, 矢本 修平, 本多 健一145
100. Electrochemical Polymerization in Langmuir-Blodgett Film
of New Amphiphilic Pyrrole Derivatives
彌田 智一, 安藤 昌儀, 金子 武平, 大谷 彰, 清水 剛夫, 本多 健一146

101. 導電性高分子複合体膜	清水 剛夫, 彌田 智一, 福井 謙一	146
102. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers : Mechanism and Synthesis of New Polymers	沢本 光男, 東村 敏延	146
103. Vinyl Ethers with a Functional Group : Living Cationic Polymerization and Synthesis of Monodisperse Polymers	東村 敏延, 青島 貞人, 沢本 光男	146
104. Cationic Polymerization of <i>p</i> -Methylstyrene Initiated by Acetyl Perchlorate : An Approach to Living Polymerization	谷崎 彰男, 沢本 光男, 東村 敏延	146
105. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by HI/I_2 Initiator in Polar Solvents	榎 尚史, 沢本 光男, 東村 敏延	147
106. Living Cationic Polymerization of <i>Cis</i> - and <i>Trans</i> -Ethyl Propenyl Ethers and Synthesis of Block Copolymers with Isobutyl Vinyl Ether	沢本 光男, 江原 賢司, 谷崎 彰男, 東村 敏延	147
107. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum Halides 1. EtAlCl_2 / Ester Initiating Systems for Living Polymerization of Vinyl Ethers	青島 貞人, 東村 敏延	147
108. End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymeri- zation. 2. Vinyl Ether Macromers with a Poly (vinyl ether) Backbone	沢本 光男, 榎 尚史, 東村 敏延	147
109. Mechanical Properties of Substituted Polyacetylenes	増田 俊夫, 唐 本忠, 田中 皓, 東村 敏延	148
110. Synthesis of Poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with Extremely High Molecular Weight by Using $\text{TaCl}_5\text{-Ph}_3\text{Bi}$ (1 : 1) Catalyst	増田 俊夫, 磯部 英二, 濱野 俊之, 東村 敏延	148
111. Polyacetylenes with Substituents : Their Synthesis and Properties	増田 俊夫, 東村 敏延	148
112. Polymerization of Aliphatic Acetylenes. X. Polymerization of Internal Octynes and Hexynes by Halides of Niobium(V) and Tantalum(V)	増田 俊夫, 高橋 徹, 仁木 章博, 東村 敏延	148
113. Polymerization of 1-(Trimethylsilyl)-1-propyne Homologs	磯部 英二, 増田 俊夫, 東村 敏延, 山本 昭	149
114. Polymerization of 1-(Pentafluorophenyl)-1-alkynes by Ta and Nb Catalysts	吉村 利夫, 増田 俊夫, 東村 敏延, 石原 孝	149
115. Ethanol-Water Separation by Pervaporation through Substituted- Polyacetylene Membranes	増田 俊夫, 唐 本忠, 東村 敏延	149
116. Novel Time-Dependent Rheological Phenomenon in Suspensions of Spherical Particles	松本 孝芳, 八尾 滋, 小野木重治	149
117. 固体粒子分散系の長時間緩和における非線形粘弾性	八尾 滋, 宮川 淑人, 松本 孝芳	149
118. カルボキシメチルセルロース-水分散系の動的粘弾性	益子 公男, 松本 孝芳	150

119. Relationship between Viscosity and Particle Content in Disperse Systems
八尾 滋, 松本 孝芳150
120. 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, 太田 靖彦, 升田利史郎, 小野木重治150
121. Ultrasonic Properties of Star-shaped Styrene-Butadiene Block Copolymer Films
田中 皓, 新田 晃平, 升田利史郎150
122. Viscosity and Steady-State Compliance of Multi-Branched Star Polystyrenes
太田 靖彦, 升田利史郎, 小野木重治150
123. Rheological Properties of Randomly Branched Polystyrenes with Different Molecular Weights between Branch Points
升田利史郎, 太田 靖彦, 小野木重治151
124. Effect of Physical Aging on Viscoelastic and Ultrasonic Properties of Poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] Films
田中 皓, 新田 晃平, 前川 隆一, 増田 俊夫, 東村 敏延151
125. Dynamics of Helical Worm-like Chains. VII. General Scheme of the Higher-Order Subspace Approximations
吉崎 武尚, 山川 裕巳151
126. Dynamics of Helical Worm-like Chains. VIII. Higher-Order Subspace Approximation to Dielectric and Magnetic Relaxation and Fluorescence Depolarization for Flexible Chains
山川 裕巳, 吉崎 武尚, 藤井 基治151
127. Statistical Mechanics of Helical Worm-like Chains. XV. Excluded-Volume Effects
島田 次郎, 山川 裕巳152
128. Comparison between small-angle neutron scattering and X-ray scattering from semidilute polystyrene-toluene solutions
衣笠 晋一, 林 久夫, 浜田 文将, 中島 章夫, 栗田 公夫, 中島 信也, 古坂 道弘, 石川 義和152
129. Small-Angle X-ray Scattering from Semidilute Polymer Solutions. 2. Polystyrene in Cyclohexane
衣笠 晋一, 林 久夫, 浜田 文将, 中島 章夫152
130. Blob Hypotheses and Structural Parameters for Semidilute Polymer Solutions
衣笠 晋一, 林 久夫, 浜田 文将152
131. Studies on the Structures of Polyacrylamide Gels
桜井 伸一, 林 久夫, 浜田 文将152
132. Photocycloaddition of 4-Dimethylaminostyrene with 1-Vinylpyrene or Styrene
土田 亮, 山本 雅英, 西島 安則153
133. Photoinduced Electron Transfer in Acceptor Polymer Poly(vinyl methyl terephthalate) and Its Anion Radical Behavior Studied by Laser Photolysis
土田 亮, 益田 尚彦, 山本 雅英, 西島 安則153
134. Hole Transport of *N*-Phenylcarbazole-doped Poly(bisphenol A carbonate) Films in Glass Transition Region
堤 直人, 山本 雅英, 西島 安則153

135. Anisotropic Rotation of Perylene and Perylene Derivatives
Studied by the Fluorescence Depolarization Method
佐々木 隆, 山本 雅英, 西島 安則 153
136. Dynamics of Anthracene-labelled PMMA Chains Studied by
the Fluorescence Depolarization Method 佐々木 隆, 山本 雅英, 西島 安則 154
137. Structure of 5,14-Diacetyl-9b, 9c, 18b, 18c-tetrahydro-
tetrabenzo [*b, b', f, f'*]cyclobuta [1, 2-*d*: 3, 4'-*d'*] bisazepine
多賀 徹, 山本 典子, 足利 一男, 西島 安則 154
138. Photophysical Properties of Poly(*N*-vinylcarbazol) in the
Ultra-thin Films 伊藤紳三郎, 永井 琢, 山本 雅英, 西島 安則 154
139. Structural Investigation of Lyotropic Liquid Crystals (IV)
Surface Orientation of Cholesteric Domains of Hydroxypropyl
Cellulose 小野木禎彦, 西島 安則 154
140. ヒドロキシプロピルセルロースのリオトロピック液晶構造——高分子鎖の
固有光学的異方性の評価—— 小野木禎彦, 西島 安則 154
141. 高分子系における電子励起エネルギーの移動と緩和 (II)
伊藤紳三郎, 山本 雅英, 西島 安則 155
142. ジフェニルアミン-四臭化炭素写真系の発色成分
和田 善男, 後藤 哲哉, 山本 雅英, 西島 安則 155

研究報告抄録

高分子液晶

浅田忠裕
材料科学

23, 58~64 (昭和62年)

液晶性高分子が液晶状態を呈する方法としては、低分子の場合と同様、温度(熱)によってもたらされるサーモトロピック液晶と、溶媒を含むことによってもたらされるライオトロピック液晶状態がある。高分子の場合が低分子の場合と異なる重要な点は、1個の高分子が低分子液晶における一つの分子のように液晶の構成単位となる場合もあるが、大部分の場合、一つの高分子鎖の部分が液晶の構成単位となっていることである。後者の場合、液晶の構成単位が互いに化学結合あるいは屈曲鎖で結合されているので、液晶単位の運動性は低分子液晶における一分子のように自由であるのではなく、結合の性質や屈曲鎖部の性質が直接関係してくる点、低分子系と根本的に異なるのである。サーモトロピック液晶性高分子は、一般に後者に属するので、条件が充分適当でないと高分子液晶とはならず、半液晶性の状態となる。一方、条件が適当であり高分子液晶の状態にあるならば、ライオトロピックもサーモトロピックも全く同様な構造(texture)を示し、性質も同じようである。

高分子の構造と溶融物性

浅田忠裕
高分子

35, 832~835 (昭和61年)

高分子を分子構造から大別すると屈曲性鎖高分子と屈曲性にとばしい剛直性、半剛直性高分子に大別できる。前者は、溶融状態で光学的に等方的であり無定形状であるのに対して、後者は、溶融状態で光学的に異方性を示し液晶状態をとる場合が多い。屈曲性分子鎖よりなる高分子系の溶融流動特性や粘弾性的性質については、従来から多くの研究があり、それらの性質と分子量との関係あるいは温度との関係については、いわゆる3.4乗則やWLF式といった経験則がすでによく知られている。これに対して溶融状態が液晶相あるいは液晶相と他相の混在といった状態を呈する剛直(半剛直)高分子の溶融状態では、たとえば、流動挙動がせん断速度の三つの領域に区分されるなど、種々の点で屈曲性分子鎖の場合と異なる。その主な点をあげると、Cox-Merzの経験則は定量的に成立しない場合が多い。レオロジー的挙動が温度および力学的履歴によって劇的に変化する。微小振幅の振動に対しては極めて弾性的に応答するが、押し出し時のダイスウェルのような弾性効果を示さないことなどである。

α -ヘリックス棒状高分子濃厚溶液の粘弾性

柳瀬広美, 浅田忠裕
日本レオロジー学会誌
14, 49~56 (昭和61年)

棒状高分子リオトロピック液晶系の粘弾性挙動を研究するために、 α -ヘリックス形態をとる合成ポリペプチドであるPBGの m -クレゾール濃厚溶液について、その液晶相溶液、および等方性相溶液の粘弾性測定をコーン・プレート型のレオメーターを用いておこない、動的粘弾性関数である貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' の角周波数依存性を決定した。液晶相溶液で得られたリサージュ図形は、角周波数 $\omega = 0.005 \sim 3 (\text{rad sec}^{-1})$ 、ひずみ率80%までの範囲で楕円形となり、線形粘弾性挙動が観測された。等方性相溶液の G' 、 G'' は、 ω の2乗、1乗にそれぞれ比例し、ひずみ依存性は観測されなかった。一方、液晶相溶液においては、低角周波数側で G' 、 G'' の ω 依存性がしだいに小さくなってゆく。またひずみ量の影響は小さいが無視できない程度であった。時間-温度の重ね合わせも、常法では不可能であり、結晶性高分子などでみられるような縦軸に沿っての平行移動もおこなうことによって合成曲線が得られた。

Rheological Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers I. Copolyesters of Polyethylene Terephthalate and *p*-Oxybenzoate

浅田忠裕, 柳瀬広美
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
29, 133~134 (昭和61年)

最適加工条件とレオロジー的特性との間の関連を究明するためには、高分子の流動ばかりでなく、粘弾性的特性を研究することが重要である。PETタイプのコポリエステルのようなサーモトロピック液晶性高分子は通常の高分子に比べて熱的安定性に乏しいという厄介な問題をかかえている。つまり、測定中にも熱分解が生じ初期の試料と全く別物の試料を同一試料として取り扱ってしまう危険性が皆無とはいえない。この点で、ある周波数範囲内の複素弾性率 G^* の周波数依存性を一時に測定できるSynthesized multifrequency-wave methodあるいはFourier-transform rheometry methodは有用となるであろう。用いた試料はPETとPOBをモル比40/60で共重合させたものである。測定の結果から、この系においては時間-温度の重ね合わせは適用できないが、高温におけるデータは長時間のタイムスケールでの実験結果に対応しており、高温側で、他の高分子液晶系において観測されている低周波数プ

ラトーが現われてくることなどが明らかとなった。

Rheological Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers II. Copolyesters Containing Naphthalene Rings

浅田忠裕, 柳瀬広美
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
29, 135~136 (昭和61年)

最近多くの種類のサーモトロピック液晶性高分子が合成されているが、これらは主鎖型と側鎖型の二つに大別できる。先に報告したPETタイプのコポリエステルは柔軟鎖セグメントと剛直セグメントからなる主鎖型であるが、主鎖型でも柔軟鎖セグメントのかわりに非直線結合部、例えばナフタレン環を導入したのものもある。これらのユニットの動きは全く異なっているものと考えられるので、両ポリマーの粘弾性挙動の比較は興味深い。

用いた試料はHBA/HNA(7/3)のコポリエステルで主鎖にナフタレン環を含んでいる。FTR法(Fourier-transform rheometry 法)により複素弾性率 G^* の周波数依存性を求めた。 $G'(G^*)$ の周波数依存性は低周波数側で小さくなってゆきプラトーを示すようである。この系においては、 G' よりも G'' の方にその傾向がより強く現われている。 $G'(G^*)$ は332°Cでいったん低下するが温度上昇とともに再び増加する。 $G'(G^*)$ の値はPETタイプのコポリエステルのそれよりも大きく、主鎖の剛直度の違いを反映しているものと考えられる。

Electro-Optical Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers I. Apparatus and Preliminary Experiments

浅田忠裕, 柳瀬広美
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
29, 521~524 (昭和61年)

液晶性高分子(L.P.Cs)の液晶温度におけるセグメント運動を分子動学的に解明するために、サーモトロピックL.C.Psの電気光学的特性を流動光学的に研究した。サーモトロピックL.C.Psの電気光学的特性を観測するための装置を新たに試作し、種々の温度、電圧、周波数の下での直交偏光子系の透過光強度等の時間的変化や、偏光顕微鏡による組織そのものの変化を観測および観察した。用いた試料は全芳香族主鎖型サーモトロピックL.C.P.で、主鎖にナフタレン環を含んだランダム・コポリマーである。液晶温度である342°Cでは、直交偏光子間で複雑なポリドメイン組織が観察された。この状態で試料に電界を印加すると、ポリドメイン組織は時間とともにゆっくりと変化してゆき、ついには全視野が一様な暗黒となる。電界の印加を

停止すると長時間を要して再びポリドメイン組織が形成されてゆく。この過程は可逆的であった。電界印加後の直交偏光子系の透過光強度の時間的変化から、立ち上がり時間 τ_r を温度および印加電圧の関数として決定した。

液晶状態におけるポリ- α -ベンジルグルタマート分子の磁場配向と液晶高次組織の変化

柳瀬広美, 渡辺 毅, 浅田忠裕
高分子論文集
43, 213~222 (昭和61年)

棒状高分子の典型的なリオトロピック・コレステリック液晶であるポリ- α -ベンジルグルタマート(PBLG)の m -クレゾール溶液を試料とし、液晶の高次組織が磁場の印加によってゆっくりと変化してゆく過程を偏光光の透過光強度を観測することによって研究した。種々の厚さの試料について臨界磁場以上の強度の磁場を印加すると、時間とともに光学的レターデーション(Γ)は、連続的に増加してゆき、コレステリックのねじれが解けてゆく。試料の厚さが200 μm 以上になると Γ は二段階的な増加を遂げ平衡状態に達する。このような現象を壁面効果を考慮したモデルを設定することにより解釈した。これにより壁面効果の及ぶ範囲が評価できた。また、試料の厚さを一定とし、種々の強さの磁場を印加した場合、9kG以上の磁場を印加すると二段階的な Γ の増加が観測され、この系においては、Cotton-Moutonの関係が成り立たないことが明らかとなった。

Graft Copolymerization of Acrylamide onto a Polyethylene Surface Pretreated with a Glow Discharge

鈴木昌和, 岸田晶夫, 岩田博夫, 筏 義人
Macromolecules
19, 1804~1808 (昭和61年)

低温プラズマ(グロー放電)の前処理によるポリエチレン表面へのアクリルアミドのグラフト重合を行った。ポリエチレン表面に生成したパーオキサイドは、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルによって、またポリアクリルアミドのグラフト量はニンヒドリン法にて定量できた。表面のパーオキサイドの濃度とポリアクリルアミドのグラフト量は、グロー放電処理時間に対して単調に増加せず、ある処理時間で最大値が表われた。この最大値の位置と大きさはプラズマ処理電力および処理ガスを変えると変化した。また窒素ガスの場合は全くグラフト重合が起こらなかった。この最大値が現われる理由としてプラズマ処理中のラジカルの生成と、再結合などによる消失とのバランスによるものであると思われた。グラフト重合によるポリエチレン表

面の親水化は、経時変化はみられず安定であった。グラフフィルム切片の光顕写真をとったところ、このグラフ重合は極表面に限定されており、バルク特性を損うことはなかった。

Sutureless Microvascular Anastomosis Using Nd:YAG Laser Combined with Water-Soluble PVA Strut

新島 京, 米川泰弘, 滝 和郎, 半田 肇, 筏 義人
the Third International Nd:YAG Laser Symposium
370~375 (昭和61年)

ラット総頸動脈(CCA)切開の際に出力の異なるNd-YAGレーザー光を用い、断端の良好な融合を得る最適のレーザー光の出力は20 watt, 時間は0.1secであることを見出した。

ラットCCAの無縫合端々吻合をこのレーザー光最適条件にて行うさい、血流再開後、数分で溶解、消失する水溶性ポリビニルアルコール(PVA)製の血管内ストラットを正確に内膜同士を接合する目的で使用した。術中、支持器や接着剤は不要であった。

レーザー手術による24hr後の吻合血管の開存率は92%と高く、7~30日後にも開存していた。仮性動脈瘤形成や狭窄などの併発はほとんど認められなかった。吻合した筋層と中間のコラーゲン線維の融合部は、組織学的に異常のないことがわかった。引張り強度試験は、レーザー吻合は術後および術後1週間とも通常の手縫い法より有意に優れていることを示した。

高分子による薬剤放出制御

筏 義人
化学
41, 70~71 (昭和61年)

医療とか農業の放出制御、つまり Drug Delivery System (DDS)が最近話題になっている。DDSとは、投与された薬物の血中濃度を有効濃度域に必要な期間だけ維持されるように工夫された薬物の投与形態系のことであり、俗にミサイル療法と呼ばれているのもDDSの一種である。DDSの多くには高分子が利用されている。企業化されている例では、狭心症用のニトログリセリンなどを高分子ゲルとか粘着剤に混合し、それを皮膚に貼布して狭心薬の徐放化を図るという製剤の生産量が最も高いようである。このようなDDSの関連文献数はおびただしく、シリコンからの医薬の持続性放出、高分子ビーズを用いた経皮吸収製剤、分解吸収性高分子であるポリラクチドの利用などが研究されている。DDSに関する研究は今後ますます隆盛になることが予想される。しかし、そのためにはDDSに適した高分子が

合成されなければならない。DDSには高分子が重要な役割を演ずることは間違いないようである。

GAG添加コラーゲンとシリコンの2層構造をもつ新しい人工皮膚の作成と使用経験

鈴木茂彦, 一色信彦, 玉田 靖, 筏 義人
日本形成外科学会誌
6, 221~231 (昭和61年)

シリコンポリマーよりなる外層とコラーゲンとコンドロイチン-6-硫酸のスポンジ状架橋物よりなる内層とから構成される新しい人工皮膚を開発した。内層の空隙の大きさは74.2 μ m, 空隙率は94%であった。

人工皮膚は、ラット背部の皮膚欠損部に移植し、治癒の各段階で組織学的検索を行った。初期では、単核球、線維芽細胞および毛細血管の侵入が認められ、中期ではそれら細胞群によって空隙は完全に充たされ、後期ではスポンジ構造は、血管、線維芽細胞および新しく合成された結合成分よりなる組織に置き換わり、その組織は真皮に類似した構造を保っていた。また、創部の辺縁部より表皮細胞の増生が認められた。臨床使用に際しては、さらに薄い分層植皮が必要であった。しかし、薄い分層植皮にもかかわらず、拘縮や色素沈着はほとんど認められなかった。

今回の動物実験および臨床結果は、Yannasらの報告とはほぼ同様の結果であった。またこれらの結果は、この新しい人工皮膚の使用が有用であることを示している。

人工血管の抗血栓性材料

筏 義人
臨床水電解質
6, 369~373 (昭和61年)

生体と接触する人工材料に要求される条件には非毒性と生体適合性があり、現在使用されている医用材料は非毒性条件は満足しているが生体適合性にはほとんどの材料が欠けている。生体適合性の一つである血液適合性を付与した表面には凝内膜化表面、内皮細胞植付け表面、非血栓性人工表面とがあるが、血流速度の低い静脈とか小口径の動脈に対しては非血栓性人工表面に期待が寄せられている。そこで生理活性物質に頼らずに蛋白質の吸着も血小板の粘着も起こりにくい材料として、ポリビニルアルコール表面を見出した。その界面構造は、一見、細胞膜表面に類似した、表面から水中へ短い水溶性鎖を突き出したものであると考えられる。この構造はグラフト法によって既存の材料にも付与できる。グラフト法にはカップリング法と重合法とがあり、いずれの方法でもそのグラフト量には最適値が存在する。したがって、もう一つの生体適合性である力学的適合性に優れたポリウレタンの表面改質を行って抗血栓性人工血管を開発することもできる。

生体用接着剤入門 (Introduction to Tissue Adhesives)

筏 義人
日本接着協会誌
22, 58~64 (昭和61年)

生体接着剤は、生体組織同士あるいは生体と人工材料とを接合する手術用接着剤であり、歯科、整形外科、血管外科、消化器外科、形成外科、脳神経外科などあらゆる領域に用いることができる。生体接着剤は生体を対象とする接着剤であるので、当然、工業用接着剤と異なる。その具備すべき条件は、水分が存在する常温、常圧においても接着し、かつ滅菌が可能なことである。また、生体接着剤は生体に利用できる結合力をもつことおよび流動しやすい液状であることが必要である。生体用に使える接着剤の構成要素と硬化様式から分類すると、液体モノマーの場合では、シアノアクリル酸エステル、メタクリル酸メチルがあり、縮合性液体の場合では、末端にイソシアナート基をもつポリウレタンがある。それ以外に、ポリビニルアルコールとかゼラチンの高分子水溶液およびフィブリノーゲンが挙げられる。生体接着剤は流動体から非流動体に変換するという性質を利用するので、接着以外の目的、例えば、止血、塞栓、被覆、補強などにも使われている。

Glutideを使用する Microvascular Anastomosis ラットにおける頸部動静脈吻合

岩佐英明, 佐藤文明, 山田直司
島袋 洋, 筏 義人, 玄 丞然
生体材料
4, 57~63 (昭和61年)

生体内分解吸収性の外スプリントとして乳酸-グリコール酸共重合体(80:20)を合成し、内径0.85mm、外径1.0mm、長さ2mmおよび3mmの槍の穂先状チューブ(グルタイド)を作成した。動物実験はラットの頸部動脈の吻合を行った。術後1週目および5週目の血管撮影、光顕および走査電顕観察を行うことにより開存状態をチェックした。光顕所見：グルタイドによる血管壁における異物反応は、1週目および5週目ともにほとんど認められなかった。走査電顕所見：吻合術後1週目の吻合部縦断面組織の内腔面に、血栓形成による血管腔の閉塞は認められなかった。開存率および吻合時間：33例中30例は、術後7日より391日の間に血管撮影を行い全例に吻合部の開存をみた。また、残り3例は術後1週間および5週目に再手術により内腔の開存していることを確かめた。結局、100%の開存率を得た。吻合に要する時間は、最低5分、最大15分でほとんどの例で5~7分で行えた。スプリントの生体内分解吸収性：3ヶ月後では完全に分解吸収されており、周囲の異物反応も全く認められなかった。

In Vitro and In Vivo Degradation of Poly-L-Lactide Fibers

ホスロー ジャムシディ, 玄 丞然
中村達雄, 筏 義人, 清水慶彦, 寺松 孝
Biomedical and Biomechanical Performance
of Biomaterials, Elsevier Science Publishers,
Eds. P. Christel, et al.
227~232 (昭和61年)

ポリ-L-乳酸(P-L-LA)繊維を溶融紡糸により得た。このP-L-LA繊維の*in vitro*分解性、および*in vivo*分解性と組織反応性を検討した。37℃のリン酸緩衝液中では、約5ヶ月間引張り強度低下がみられず9ヶ月でわずか20%の強度低下が認められた。一方、100℃では分解が加速され、約10時間で引張り強度が約50%低下し、20時間では強度が全くなかった。37℃の*in vitro*加水分解に伴う繊維の表面形態は10ヶ月間変化がなかったが、100℃では20時間で繊維軸に対して垂直な方向に亀裂が生じた。また、*n*-プロピルアミンとアルカリ水溶液中での分解は大きく促進された。家兎を用いた動物実験の結果、引張り強度の低下は*in vitro*の挙動とよく類似し、5ヶ月まではほとんど変化なく10ヶ月で約30%の低下が認められた。さらに、組織反応性は極めて低い結果が得られた。

生体内分解性高分子材料、ポリラクチドによる肋骨接合ピン

加藤弘文, 中村達雄, 渡部 智
清水慶彦, 玄 丞然, 筏 義人
人工臓器
15, 183~185 (昭和61年)

生体内分解吸収性の肋骨接合ピンとしての評価を犬の動物実験にて行った。生体内分解吸収性材料としてポリ-L-ラクチド(P-L-LA)を合成した。このP-L-LAから肋骨接合ピン(28×5×2mm³)を作成し、雑種成犬の肋骨髓内挿入固定し、短期間の成績は以下のとおりであった。1) 9本中3本は早期に折損し、肋骨接合部は位置が少しずれていた。2) P-L-LAは2~3ヶ月にわたり、走査電顕上でも有意な形態的变化はみられなかった。3) P-L-LAの分子量は次第に低下し、2ヶ月の時点で約50%に低下していた。4) 肋骨の組織はP-L-LA挿入部には健全な骨梁を伴う海綿骨があり、界面にはほとんど炎症細胞もなく、膠原繊維の増生は全くなかった。切断面では骨膜からの硝子軟骨の増生がみられ、順調な骨修復がおこなわれていた。

PVA ハイドロゲルを用いた医薬の徐放

玄 丞然, 筏 義人
製薬工場
6, 290~294 (昭和61年)

高含水率・高強度ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルを低温結晶化法により作製した。この低温結晶化法に際して、種々の医薬を混入することにより医薬含有PVAハイドロゲルを調製した。抗悪性腫瘍剤であるアドリアマイシンと血小板凝集抑制剤であるプロスタグランジン I_2 含有PVAロッド状ゲルからの *in vitro* 溶出テストの結果、医薬の溶出はPVA濃度と医薬の含有量に依存し、約12時間の徐放性が達成された。また、消炎鎮痛剤であるインドメタシンと抗癌剤であるフルオロウラシルを含有するPVAハイドロゲル経皮吸収剤からのラット皮膚透過テストの結果、コントロールとして用いたポリHEMAを基材として用いた場合は皮膚透過量はきわめて少量であったが、PVAハイドロゲルを基材として用いた場合は著しい皮膚透過性を示し、医薬の皮膚透過量はPVA濃度と医薬の含有量に依存し、約24時間の徐放性が達成された。

関節軟骨と人工材料の力学的特性

岡 正典, 琴浦良彦, 玄 丞然, 筏 義人, 齊藤哲文
北大路正顕, 百名克文, 角谷慶明, 山室隆夫, 生田稔男
中部日本整形外科災害外科学会雑誌
29, 121~123 (昭和61年)

人工関節軟骨の開発を目指すに当たって、関節軟骨の変形特性に最も近い変形挙動を示す人工材料が望ましいと考え、種々の材料の一定荷重試験を行った。ガラス繊維では直線的な純弾性変形を示し関節軟骨にみられるようなクリープ変形は全く認められない。セルロース膜を8枚重ねにしたものを生食中で圧迫すると、クリープ変形が明らかにみられ関節軟骨によく類似した変形曲線を示す。炭素繊維の存在下で重合したHEMAの材料は、軟骨の変形挙動と類似していた。

PVAハイドロゲルの摩擦係数を測定した。摩擦係数は含水率に依存するが、蒸留水中では含水率が低くなると摩擦係数が大きく上昇した。一方、正常関節液中では含水率が低くなるにつれ摩擦係数が逆に大きく低下し、含水率70%の材料では70%の材料では0.01と関節軟骨の摩擦係数と類似の値を示した。さらに、このPVAハイドロゲルの引張り強度も $50\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ と高く極めて興味深い材料であった。

An Experimental Study on Prevention of Postlaminectomy Scar Formation by the Use of New Materials

三河義弘, 浜上 洋, 四方實彦, 東正一郎
山室隆夫, 玄 丞然, 筏 義人
SPINE
11, 843~846 (昭和61年)

腰部の椎弓切除術後の瘢痕形成を防止するため、エラストマー含有ポリ乳酸(PLA)膜を用いて研究を行った。動物実験は次の四つのグループからなる。1) コントロールグループ、2) Eグループ: エラストマーの静脈投与、3) Pグループ: PLA膜で椎弓切除欠損をカバー、4) P-Eグループ: エラストマー含有PLA膜で椎弓切除欠損をカバー。家兎を2~12週の間隔で屠殺し、腰部の背椎骨の変化を病理組織学的に評価した。瘢痕形成はP-Eグループが最も顕著に抑制した。

Polymer-Hydroxyapatite Composites for Biodegradable Bone fillers

東正一郎, 山室隆夫, 中村孝志, 筏 義人
玄 丞然, ホスロー ジャムンディ
Biomaterials
7, 183~187 (昭和61年)

生体内分解吸収性的人工骨充填材の開発を目的として、ポリ乳酸(PLA)とハイドロキシアパタイト(HA)との複合体を作製し、*in vitro* 分解性、および*in vivo* 分解性と組織反応性について研究を行った。*in vitro* テストの結果、ハイドロキシアパタイトの溶解性はポリ乳酸との複合体の場合に大きく促進されることがわかった。*in vivo* テストは、ラットの脛骨を開窓して複合体をインプラントし、病理組織学的に観察した。分子量45,000のPLAとHAとの複合体の場合は、1年後でも材料の吸収がなく骨の生長を妨げていた。しかし、分子量10,000程度の乳酸オリゴマーとHAの複合体の場合は、骨内における材料の分解吸収が著しく、その分解吸収に伴って骨の新生が認められ、約20週間後では複合体材料がほとんど吸収され、また骨が完全に修復された。

過酸化水素を用いたSCL消毒による材質の劣化

千原悦夫, 車 源日, 玄 丞然, 筏 義人
J. Japan Contact Lens Society
(日本コンタクトレンズ学会誌)
28, 187~190 (昭和61年)

過酸化水素によって消毒したソフトコンタクトレンズ(SCL)の表面変化を走査電顕にて検討した。レンズ表面上のバクテリアは、過酸化水素によって完全に駆除された。また、消毒されたSCLを装置使用しても刺激あるいは充血もなかった。消毒処理後のSCL表面は、新しいSCLに比べて

若干凹凸がみられた。しかし、6ヶ月間過酸化水素処理したものと煮沸処理したものの材質の変化を起こしたような徴候は認められなかった。

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
日本化学繊維研究所講演集
43, 69~76 (昭和61年)

マクロファージ貪食への微粒子のサイズとその表面電荷の影響について検討した。粒子径の異なる3種類の単分散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の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て研究した結果、これら3種類の粒子径範囲においては、粒子径の大きい方がマクロファージによる貪食を受けやすく、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の方が親水性表面をもつものより貪食されやすいことがわかった。親水性表面の中では、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った。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、フィブロネクチン、 γ -グロブリンのようなオプソニンタンパク質の添加により微粒子の貪食は促進された。しかしながら、アルブミン添加は、微粒子の貪食には抑制的に働くことがわかった。

Immobilization of Collagen onto Polymer Surfaces having Hydroxyl Groups

田畑泰彦, S.V. ロニカー, 堀井文敬, 筏 義人
Biomaterials
7, 234~238 (昭和61年)

臭化シアン(CNBr)活性化法により、コラーゲンをセルロースあるいはポリビニルアルコール(PVA)フィルム表面に共有結合した。コラーゲンあるいは熱変性コラーゲンのフィルムへの固定化量は、PVAフィルムに比較してセルロースフィルムの方が多く、その量は、それぞれ $1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。塩化p-トルエンスルホン酸によるセルロースフィルムへのコラーゲンの固定化法を行ったが、この方法もコラーゲン固定化には有効であった。

セルロースフィルムは、CNBr活性化によりもろくなり、その強度は低下した。しかしながら、PVAフィルムにおいては、そのような変化は認められなかった。そこで、両フィルムの膨潤度、溶解性あるいは結晶性を調べた結果、この相違は、両フィルム間のCNBrにより形成される分子間あるいは分子内架橋の程度の違いに起因していることがわかった。

Phagocytosis of Bioactive Microspheres

筏 義人, 田畑泰彦
J. Bioactive and Compatible Polymers
1, 32~46 (昭和61年)

同一の粒子径分布をもち、粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下のセルロース誘導体微粒子を調製し、それら微粒子のマクロファージによる貪食に対する種々のタンパク質の影響について検討した。アルブミンが、微粒子の貪食を抑制したのに対して、オプソニン作用をもつ γ -グロブリン、フィブロネクチン、タフトシン、ゼラチンなどのタンパク質は、貪食を促進させる傾向を示した。この傾向は、これらタンパク質による微粒子表面の修飾様式(化学結合、物理吸着)あるいは、微粒子貪食時の培地中における血清の有無に無関係であった。特に、これらのタンパク質の微粒子貪食へ与える影響の中で、ゼラチンの血清存在下における貪食促進作用は、他のタンパク質と比較して顕著であった。

ポリアミノ酸荷電膜の特性

林 寿郎, 中西英二, 中島章夫
高分子論文集
43, 633~639 (昭和61年)

適度の親水性をもち、正または負荷電をもつようなアミノ酸のランダム共重合体膜を調製し、それぞれの親水性荷電膜における分子鎖コンホメーションおよび電荷が、膜の吸水率、水分透過性、あるいは湿潤時力学特性などの膜性能に対してどのような影響を及ぼすかを実験的に考察した。さらに、生体内での膜材料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。親水性荷電膜としては、コポリ(*N*-ヒドロキシアルキル-*L*-グルタミン/*L*-グルタミン酸)およびコポリ(*N*-ヒドロキシアルキル-*L*-グルタミン/*L*-リジン)を調製した。膜性能維持のために、橋かけ剤(オクタメチレンジアミン)を種々の組成で作用させた。湿潤膜は、いずれも典型的なエラストマーの力学挙動を示した。湿潤膜の水分透過性、力学性能およびババインによる膜の酵素分解に対して、膜中での分子鎖コンホメーション、電荷が大きく寄与することが示された。

Synthesis and Conformation Studies of Charged Polypeptides

Toshio Hayashi, Eiji Nakanishi, Akio Nakajima
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
29, 647~650 (昭和61年)

種々の異なる共重合組成からなるコポリ(*L*-グルタミン酸/*L*-リジン)(GK)を合成し、水溶液中での分子鎖コンホメーションに及ぼす共重合組成および共成分配列分布の影響について、円偏光二色性(CD)および旋光分散(ORD)

の測定から検討を加えた。ポリ-L-グルタミン酸(G)およびポリ-L-リジン(K)単独ではそれぞれ荷電型ランダムコイル形態をとる中性pH領域において、GKはその組成に応じて部分 α -ヘリックス形態をとることが示され、正負イオンの相互作用により主鎖の α -ヘリックス形態が安定化することが示唆された。一方、アルカリ性pH領域ではKの α -ヘリックス形成を荷電型G鎖が抑制し、 α -ヘリックス分率がGKでは著しく低下することが明らかとなった。また、中性pH領域でのGKの α -ヘリックス分率は共成分配列分布(GK + KG連鎖の分率)によって規制されることが示された。

Ordering of Ionic Solutes in Dilute Solutions through Attraction of Similarly Charged Solutes — A Change of Paradigm in Colloid and Polymer Chemistry

伊勢典夫
Angew. Chem. Int. Ed.
25, 323~334 (昭和61年)

種々の合成高分子イオン、ポリヌクレオチドやタンパク質の希薄水溶液のX線小角散乱(SAXS)曲線には、単一でブロードなピークが出現する。分子量の異なる二つの合成高分子イオンの混合溶液では、それぞれが単独の場合のピーク位置とは異なる所にピークが出現する。このことは、高分子イオンは溶液中である程度規則的に分布していることを示している。ピーク位置よりブラッグの式を用いて求めた高分子イオン間距離($2D_{\text{exp}}$)は、濃度より計算される平均距離($2D_0$)より小さな値となった。このことは、単分散イオン性ラテックス粒子の光学顕微鏡観察によってもたしかめられた。 $2D_{\text{exp}} < 2D_0$ という関係式から、同符号イオン間に引力が作用していると考えられる。この結論は、コロイド化学における一般的な考え方を覆すものである。

“Ordered” Distribution of Ionic Micelles in Dilute Solutions of Alkyltrimethylammonium Chloride as Studied by Small-Angle X-ray Scattering

石井保夫, 松岡秀樹, 伊勢典夫
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
90, 50~57 (昭和61年)

アルキルトリメチルアンモニウムクロライド溶液をX線小角散乱(SAXS)により調査した。SAXS曲線には、単一でブロードなピークが出現した。これは、ミセル粒子が溶液中である程度規則的に配列していることを示している。散乱曲線より、粒子間干渉関数 $S(Q)$ を評価した。さらに $S(Q)$ より動径分布関数 $g(r)$ を計算し、最近接ミセル間

距離(r_m)を求めた。 r_m は、溶液中にミセル粒子が均一に分布したと仮定して求めた平均距離に近い値となった。このことは、逆イオンを媒介としたミセル間の静電的引力が弱いことを示している。 $S(Q)$ は、面心立方格子を仮定したパラクリスタル理論格子因子によりよく再現され、乱れの因子は0.2程度となった。このことは、単一でブロードなピークは規則性を反映するものではないという主張が正しくないことを示し、溶液中における構造に対しては、規則性の乱れや熱振動などを考慮しなければならないことを示唆している。

“Ordered” Structure of Polyallylamine Hydrochloride in Dilute Solutions as Studied by Small Angle X-ray Scattering

吉川幸宏, 松岡秀樹, 伊勢典夫
British Polymer J.
18, 242~246 (昭和61年)

ポリアリルアミン塩酸塩の水溶液をX線小角散乱法(SAXS)により調査した。添加塩濃度が低い場合には、単一でブロードなピークが出現した。このピークは、溶液中における高分子イオンの規則的な配列の存在を示すものと解釈される。ピーク位置よりBragg式を用いて計算された高分子イオン間距離は、濃度より計算される平均距離より短くなった。このことは、規則的に配列した領域と不規則な領域が共存していることを示している。高分子イオン間距離は、高分子濃度が増加すると短くなり、塩濃度が増加すると長くなった。分子量の異なる2種のサンプルを混合すると、それぞれが単独の場合のピーク位置とは異なった位置に新しいピークがあらわれた。このことは、ピークが、高分子間の規則性を反映するものであることを示している。

“Ordered” Structure in Dilute Suspensions of Charged Polymer Latices as Observed in the Vertical Planes and in Mixtures of Heavy and Light Waters

伊藤研策, 中村 浩, 伊勢典夫
J. Chem. Phys.
85, 6136~6142 (昭和61年)

ポリスチレンラテックス分散系の規則構造を光学顕微鏡を用いて観察し、画像処理装置により解析した。100組の粒子間距離を測定することにより、測定データの信頼性が著しく向上した。軽水-重水混合系を用い、ラテックス粒子と分散媒の密度差による沈降の影響を調査した。粒子直径が約5000Å以下のラテックスでは、水平面内の粒子間距離 $2D_{\text{exp}}$ の分散媒密度依存性が観測されず、すでに報告した粒子間距離の関係 $2D_{\text{exp}} < 2D_0$ ($2D_0$: 粒子濃度から計算した平均粒子間距離)は、静電相互作用のみによるこ

とが明確となった。さらに同様な系を用いて鉛直面内の粒子間距離を測定した結果、 $2D_{\text{exp}}$ は測定位置(高さ)に依存しないことが判明した。

規則構造形成後11日目に $2D_{\text{exp}}$ を測定した結果、値は変化せず、6ヵ月後の測定では若干減少した。また、規則構造領域の大きさによらず $2D_{\text{exp}}$ の値は一定であった。以上の結果から、規則構造の形成が対イオンを媒介とする粒子間の静電引力によることがより一層明確になった。

“Ordered” Structure in Dilute Suspensions of Polymer Latices as Studied by Microscopy. Influence of Charge Density and Size

伊藤研策, 中村 浩, 伊勢典夫
J. Chem. Phys.
85, 6143~6146 (昭和61年)

粒径が等しく、電荷数の異なるポリスチレンラテックス分散系の規則構造を光学顕微鏡により観察し、画像解析装置を用いて粒子間距離 $2D_{\text{exp}}$ を測定した。 $2D_{\text{exp}}$ は、分散媒中に均一に規則構造が形成されたと仮定して計算した粒子間距離 $2D_0$ より小さく、粒子のもつ電荷数が多いほど両者の差は顕著となった。これは粒子間に対イオンを媒介とする静電引力が作用するという我々の主張を支持する。高電荷数の方が静電引力が強く、粒子間距離が短くなったと考えられる。

粒子間に静電引力が作用することを示した曾我見理論[J. Chem. Phys., 81, 6320(1984)]を用いて粒子間距離を計算し、実験結果と比較した。輸率実験[J. Chem. Phys., 82, 5732(1985)]から求めた有効電荷数を用いて計算した結果、比較的低電荷数のラテックスに対して実験値と良く一致した。

溶液中における荷電粒子の規則構造形成

伊勢典夫, 伊藤研策, 中村 浩
化学
41, 824~825 (昭和61年)

高分子ラテックス分散系の規則構造を光学顕微鏡で観察し、画像処理装置を用いて2次元フーリエ変換することにより散乱像と等価な画像を得た。規則構造領域と不規則領域が共存する「2状態構造」を示す顕微鏡像から2~3次までのハローが得られた。これは、小粒径ラテックスに対する光および中性子散乱測定によって得られたブロードなピークに対応する。ハローから求められる最近接粒子間距離は、粒子濃度とともに減少した。また、添加塩濃度の増加とともにハローが消失する傾向を示した。

規則構造内部の粒子の中心を $\frac{1}{50}$ 秒毎にプロットし、熱振動の大きさを評価した。振幅は平均粒子間距離の約20%(粒子濃度1%)で、濃度とともに減少した。

X線トポグラフィーで開発されたLangeの方法を応用し、レーザー光により分散系のglobalな内部構造を撮影することに成功した。種々の大きさの結晶粒が存在し、散乱測定の結果の解析に重要な影響を及ぼすものと思われる。

Kinetic Study of the Complexations of Cryptand 222 with Alkaline Earth Ions by the Conductance Stopped-Flow Method

北野博己, 長谷川実也, 岩井 賢, 大久保恒夫
J. Phys. Chem.
90, 6281~6284 (昭和61年)

アルカリ土類金属イオンとクリプタンド222との複合体形成反応を伝導度ストップフロー法により検討したところ二つの緩和過程が見出された。緩和時間の濃度依存性から速い過程は金属イオンからの水和水の脱離過程であり、遅い過程はクリプタンド空洞内への金属イオンの包接過程であると考えられる。さらにこれら二つの過程に先立ち、クリプタンドのコンホメーションが変わる極めて速い過程があることがわかった。ここで述べた反応機構は、それぞれの過程に対する熱力学的パラメーターからも支持された。

Ordered Solution Structure of a Monodispersed Polystyrene Latex as Studied by the Reflection Spectrum Method

大久保恒夫
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1
82, 3163~3173 (昭和61年)

脱塩系において発現する単分散ポリスチレンラテックスの規則的格子構造、面心立方格子(fcc)および体心立方格子(bcc)構造を反射スペクトル測定により系統的に解析した。最近接2粒子間距離($2D_{\text{exp}}$)が反射ピーク波長から決定された。 $2D_{\text{exp}}$ 値はラテックス濃度とともに減少し、平均的粒子間距離($2D_0$)より小さかった。この結果は秩序状態の共存を示す「2状態構造」と矛盾しない。fcc構造は比較的高濃度領域で安定であり、bcc構造は希薄濃度領域で安定である。またbcc構造は高温溶液やわずかな添加塩を含む系で安定である。結晶サイズが反射スペクトルの半値幅から評価された。結晶層の数は数100であり、溶液温度や濃度により変化した。この結晶サイズは顕微鏡観察による評価と一致した。

Transmitted Light Spectrum Measurements A New Convenient Technique for the Study of the Ordered Structure of a Monodispersed Polystyrene Latex in Solution and Film

大久保恒夫
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1
82, 3175~3183 (昭和61年)

溶液状あるいはフィルム状での単分散ポリスチレンラテックス結晶の透過光スペクトルを市販の分光光度計を用い、1~2mmの石英セルを用いて測定する手法を開発した。透過光スペクトルはポリマーラテックスの規則的ミクロ構造の知見を得るのに最適である。この透過光スペクトル法の信頼性をチェックするために同一試料の反射スペクトル、顕微鏡観察を独立に行い、きわめて良い一致を見た。このユニークかつ簡便な手法はラテックスの規則構造の静的、動的特性を調査するのに将来非常に役だつてであろう。

Ordered Solution Structure of a Monodispersed Polystyrene Latex as Studied by the Transmitted Light Spectrum Method

大久保恒夫
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1
3185~3196 (昭和61年)

各種の単分散ポリスチレンラテックスの規則的格子構造を透過光スペクトル法により調査した。粒径は85nmから246nm、表面電荷密度が $1.0 \sim 36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ のラテックス粒子を用いた。吸収スペクトルにBragg反射に由来するピークを生じた。このするどいピークから格子構造が、fccかbccかが帰属された。最近接粒子間距離、 $2D_{\text{exp}}$ が吸収ピークから決定された。 $2D_{\text{exp}}$ 値はラテックス濃度の上昇とともに減少した。そして $2D_{\text{exp}}$ 値はラテックス粒子のデバイ長を含めた有効長とほぼ等しくなった。これは粒子間の静電的斥力が規則構造の発現にとって本質的に重要であることを示している。低温度溶液や高濃度溶液では、fcc構造がbcc構造よりも安定であった。また少量のKClを含む溶液ではbcc構造に転移し、 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ 以上添加されると規則構造は完全に消失した。

Assay of Enzyme Activities and Low-Molecular-Mass Constituents in Serum Using Stopped-Flow Technique Coupled with Gel-Permeation Chromatography

北野博己, 平井洋平, 伊勢典夫
J. Chromatogr.
383, 229~231 (昭和61年)

簡単な分子ふるい装置をストップフロー装置と連結することにより、血清中の酵素活性や低分子成分濃度を測定

できるシステムを組み立てた。マイクロプロセッサにあらかじめ分子ふるいカラムからのタンパク質成分の流出時間を記憶させることにより酵素を含む成分と低分子成分を別々の流路に導き、各々の成分の速度論的分析を行うことができる。これによりアルカリホスファターゼ、GOT、ブドウ糖を精度よく定量することが可能となった。

Studies on Functional Latices Catalytic Effects of Histamine-Containing Polymer Latex-Copper(II) Complex on the Oxidation of Ascorbic Acid

孫 宗華, 嚴 昌虹, 北野博己
Macromolecules
19, 984~987 (昭和61年)

ヒスタミンを有する高分子ラテックスとCu(II)イオンの錯体によるアスコルビン酸酸化反応に対する触媒作用を検討した。触媒作用はいわゆるミカエリスメンテン型挙動を示した。ラテックス系の K_m 値はポリ-L-ヒスチジン系に比べ約90倍大きくなったが、 k_2 値は均一ポリマー系に比べ10倍程度大きかった。前者はラテックス上に残る負電荷の影響であり、後者はCu(II)-イミダゾール錯体と、隣接カルボキシル基の協奏的作用によるものと理解された。ラテックス触媒の繰り返し使用性や、貯蔵安定性についても検討を加えた。

検体からの蛋白質の分離・除去

北野博己, 中村勝則, 伊勢典夫
蛋白核酸酵素
31, 16~25 (昭和61年)

HPLCや固定化酵素法によって、血液など体液中の低分子成分の臨床検査が近年盛んに行われている。この際に、検出の妨害要因となるタンパク質成分をあらかじめ除去(前処理)しておく必要がある。従来の沈殿法や透析法などでは必要な検体量が多くなることや、目的物質の化学変化、希釈、テーリングなど種々の問題が起こる。これに代わるものとして、最近注目されている限外濾過膜による迅速除タンパク法や、タンパク質に特異的相互作用を示す高分子樹脂を充填した前処理用プレカラムを用いる簡便な除タンパク法について簡単に紹介した。

Conductance Stopped-Flow Study on Biological Complexations, Hapten-Antibody and Enzyme-Inhibitor Systems

北野博己, 長谷川実也, 岩井 賢, 大久保恒夫
Polymer Bulletin
16, 89~93 (昭和61年)

タンパク質と、それと相補的なリガンドとの複合体形成

過程を伝導度ストップフロー法により検討した。用いた系は、ハプテン-抗体系および酵素-阻害剤系である。いずれの場合も明瞭な緩急曲線が得られ、その濃度依存性から複合体形成速度定数が算出された。従来(間接)法による値と一致することから、ここで用いた伝導度ストップフロー法の有用性が示された。

羊毛のバイラテラル構造に関する二、三の知見

宮本武明, 坂部 寛, 伊藤 啓, 稲垣 博
日本化学繊維研究所講演集
43, 37~49 (昭和61年)

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)で構成されており、オルソコルテックスはパラコルテックスに比べて塩基性染料に染色されやすい。本講では、両コルテックスを構成する成分タンパク質の相違および塩基性染料による示差染色の機構に関する筆者らの最近の研究成果を概説した。

Mechanism of Bilateral Staining of Merino Wool Fibers with Basic Dyes

坂部 寛, 伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博
Textile Res. J.
56, 635~641 (昭和61年)

羊毛繊維の塩基性染料による示差染色の機構を検討した。すなわち、羊毛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)をとっているが、オルソコルテックスはパラコルテックスに比べて塩基性染料に染色されやすい。このような示差染色は両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ものではなく、非ケラチンタンパク質、特に細胞を接合する役目を果たしている細胞膜複合体(CMC)の分布が両者で異なることに基因すると予測し、種々のCMC処理羊毛繊維を調製して、その染色挙動を検討した結果、予期されたごとく、CMCの分布の相違が示差染色を起こす原因であることが判明した。

医用材料をヘパリン化する一方法

野一色泰晴, 宮田暉夫, 伊藤 啓, 宮本武明
人工臓器
15, 154~157 (昭和61年)

天然高分子由来の医用材料をヘパリン化する方法として、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド(GTMAC)による材料表面の4級化とこれにヘパリンをイオン結合で固定化する方法を検討した。牛心膜にこの手法を適用して

材料表面をヘパリン化し、リン酸緩衝生理食塩水へのヘパリンの徐放性および*in vivo*での動物実験による血栓の付着を検討した結果、非常に良好な結果を得た。そこで、第3の評価試験として、上記の手法を用いて成犬動脈由来の代用血管(内径3mm)を試作し、成犬動脈への植え込み実験で代用血管に要求される抗血栓性を評価した結果、GTMACを用いる本ヘパリン化法は天然高分子由来の医用材料に抗血栓性を賦与する方法として簡便で、優れた方法であることが判明した。

機能性高分子素材としてのセルロース

宮本武明
織学誌
42, 25~30 (昭和61年)

セルロースの機能化は古い歴史をもつ研究分野であるが、近年、時代のニーズの多様化とも相まって、新たな展開をみせている。本講では、セルロースの機能化に関する最近の研究を紹介すると同時に、セルロース誘導体の置換基分布制御による高度機能化、セルロース系ポリイオンコンプレックスの形成機構とその生体適合性、ポリアミノ酸とのグラフト共重合体の合成とその生体適合性およびセルロースオリゴマーの利用に関する筆者らの研究内容を概説した。

Preparation of Cellulose Graft Copolymers Having Polypeptide Side Chains and Their Blood Compatibility

宮本武明, 高橋伸一, 辻 信一
伊藤 啓, 稲垣 博, 野一色泰晴
J. Appl. Polym. Sci.
31, 2303~2314 (昭和61年)

側鎖に1級アミノ基を有するアミノエチル(AE-Cell)およびアミノプロピルセルロース(AP-Cell)を開始剤とし、 α -アミノ酸N-カルボン酸無水物(NCA)の重合方法を種々検討した結果、反応が不均一に進行する場合でも、NCAの重合率はほぼ100%で、AE-CellやAP-CellはNCAの重合開始剤として非常に有用であることが判明した。そこで側鎖にポリ- α -ベンジル-L-グルタメートを有するグラフト共重合体およびそのアミノリシスで得られるポリ-N⁶-2-ヒドロキシエチル-L-グルタミンとのグラフト共重合体を合成し、その生体適合性(血液適合性、生体内分解性、異物反応性)を*in vivo*で検討した結果、これらのグラフト共重合体はいずれも優れた生体適合性材料となり得ることを見出した。

Formation of Polyelectrolyte Complexes between Cellulose Derivatives and Their Blood Compatibility

伊藤 啓, 柴田 徹, 宮本武明, 野一色泰晴, 稲垣 博
J. Appl. Polym. Sci.
31, 2491~2500 (昭和61年)

セルロース(Cell)およびハイドロキシエチルセルロース(HEC)にグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを反応させることによって、4級アンモニウム塩誘導体(Q-CellとQ-HEC)を合成し、カルボキシメチルセルロース(CMC)および硫酸セルロース(CS)など酸性セルロース誘導体とのポリイオン錯体(PIC)の形成挙動および得られるPICの血液適合性を*in vivo*で検討した。(i) flexibleなオキシエチレン鎖を有するQ-HECの場合、CMCおよびCSとのPIC形成は化学量論的であるが、(ii) Q-Cellの場合、反応の化学量論性はいずれも大きくずれる、(iii) セルロース系PICはアセトン/水のような3成分系の溶媒以外に、ギ酸にも溶解する、および(iv) ギ酸溶液から調製したPICキャスト膜はいずれも優れた血液適合性を示すことを見出した。

In Vivo and In Vitro Blood Compatibility of Polyelectrolyte Complexes Formed Between Cellulose Derivatives

伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博
野一色泰晴, 岩田博夫, 松田武久
J. Appl. Polym. Sci.
32, 3413~3421 (昭和61年)

アニオン性とカチオン性セルロース誘導体間で形成されるポリイオン錯体(PIC)の血液適合性を、全血凝固法(Lee-White法)、血小板粘着法、接触相活性化能の各*in vitro*でのテスト法および成犬を用いた*in vivo*でのテスト法を用いて評価し、それぞれの結果を比較検討した。セルロースおよびハイドロキシエチルセルロースの4級アンモニウム塩誘導体をカチオン性誘導体とし、カルボキシメチルセルロースおよび硫酸セルロースをアニオン性誘導体として形成されるセルロース系PICはいずれのテスト法でも良好な血液適合性を示すことが判明した。また、電荷バランスとの関係を検討したところ、血小板粘着能はカチオン性PICで著しく、逆に接触相活性化能はアニオン性に依存するが、全血凝固は電荷の偏りとはほぼ無関係に、検討した電荷バランスの範囲内では*in vivo*の結果と同様、良好な血液適合性を示すことがわかった。

¹³C-NMR Spectral Studies on the Distribution of Substituents in Some Cellulose Derivatives

高橋伸一, 藤本徹哉, BASU M. BARUA
宮本武明, 稲垣 博
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.
24, 2981~2993 (昭和61年)

比較的位置選択性の高いセルロース誘導体と考えられているトリチルセルロース(Tr-Cell)、トシルセルロース、セルロースザントゲン酸ナトリウム(Cell-X)およびギ酸セルロースを合成し、これら誘導体の高分解能¹³C-NMRスペクトルの解析および置換基分布の定量法を検討した。その結果、環カーボンのスペクトルを用いると、C-6、C-2およびC-3位水酸基の相対置換度を正確に評価し得ることを見出し、(i) Tr-CellはC-6位で選択的に置換される、(ii) トシル化に対する水酸基の反応性はC-6 > C-2 > C-3の順であるが、位置選択性はそれほど高くはない、(iii) Cell-Xでは、C-3位水酸基が主として置換される、(iv) 無触媒下でのフォルミル化の反応性はC-6 > C-3 > C-2の順であるが、低置換度領域では(DS < 1)、C-6位で選択的に置換されることを明らかにした。

Reaction of Cellulose with Formic Acid and Stability of Cellulose Formate

藤本徹哉, 高橋伸一, 辻 正樹, 宮本武明, 稲垣 博
J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.
24, 495~501 (昭和61年)

セルロースとギ酸との反応性およびギ酸セルロースの安定性について検討した。(i) セルロースは無触媒下、室温でギ酸と反応するが、反応性はセルロースIの結晶構造を有する天然セルロースとIIの結晶構造を有する再生セルロースとではその反応性は非常に異なる、(ii) 再生セルロースの反応性は試料の結晶化度に依存するが、いずれも3ヶ月以内でギ酸可溶の高置換度(DS > 2)誘導体となる、(iii) 一方、天然セルロースは無触媒下、室温では6ヶ月以内でもギ酸可溶とはならない、(iv) ギ酸セルロースは熱水に対しては非常に不安定で、容易にセルロースに再生されるが、熱処理のみでは比較的安定である、および(v) フォルミル化の反応性はC-6 > C-2 > C-3位水酸基の順であるが、置換度(DS)が低い領域(DS < 1)では主としてC-6位の1級水酸基がフォルミル化されることが判明した。

リチウムアルキルアミドを開始剤とする1,4-ジビニルベンゼンのアニオン重合により得られた可溶性ポリ(1,4-ジビニルベンゼン)の分子特性化

梶原莞爾, 鈴木秀松, 稲垣 博, 前田瑞夫, 鶴田禎二
Makromol. Chem.
187, 2257~2270 (昭和61年)

一連の可溶性ポリ(1,4-ジビニルベンゼン)(PDVB)試

料をテトラヒドロフラン中、ジイソプロピルアミドの量をいろいろと変えて、1,4-ジビニルベンゼン(DVB)のアニオン重合により調製した。PDVB試料の希薄溶液物性を粘度、沈降平衡および光散乱という通常の方法で検討した。その結果によると、すべてのペンダントビニル基が分岐を形成するために消費されている訳ではないけれども、可溶性PDVB中にはかなりの量の長い分岐が存在する。樹形図的モデルがこの系に対して提案された。このモデルによってデータは定量的に解析され、 Z -平均慣性半径および固有粘度に対して、一対の矛盾のない値が得られた。

Light Scattering from Polymer Blend Solutions. 3. Accurate Determination of Polymer-Polymer Interactions by Using Mixed Solvents

永田 実, 福田 猛, 稲垣 博
Makromol. Chem., Rapid Commun.
7, 127~131 (昭和61年)

いわゆる“光学的 θ 溶媒”を用いる光散乱法は溶液中の異種高分子間相互作用パラメータ χ_{12} の決定に有効であるが、一つの難点は、両高分子の屈折率濃度増分が互いに異符号であることが要求される関係で溶媒選択の自由度が低いことである。これに対し、屈折率差の十分大きい溶媒の混合物は、混合比の調節により両高分子の屈折率濃度増分を広い範囲で変化させるため、上記の困難が原理的に解消される。本報はポリスチレン/ポリメタクリル酸メチル/1,4-ジオキサン/1-ブロムナフタレン系をモデル系とし、混合溶媒を上記の目的に使用することの可否を調べたものである。この4成分系の光散乱実験が与える結果は、単一溶媒からなる3成分系の結果と定量的に一致することが示される。

Light Scattering from Polymer Blend Solutions. 2. Nondilute Solutions of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate)

福田 猛, 永田 実, 稲垣 博
Macromolecules
19, 1411~1416 (昭和61年)

ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルのブレンドのブロムベンゼン溶液に関し、ブレンド組成を約50%の一定値に保ちつつ、広い分子重量範囲と希薄領域からスピノーダルに到る広い濃度範囲で光散乱研究を行った。調べた3成分溶液は光学的にも熱力学的にも高度の対象性をもつため、異種高分子間相互作用パラメータ χ_{12} を理論的、実験的な曖昧さ無しに決定することができた。以下の事実が明らかになった。(1)各高分子に対して特定の濃度 ϕ^* が存在し、

この濃度以下で χ_{12} はほぼ一定であり、この濃度以上で、 χ_{12} は急激に増加する。(2) ϕ^* は分子量に依存し、希薄溶液と準希薄溶液の境界を特徴づけると想定される“overlap”濃度と強い相関を示す。(3)希薄領域($\phi < \phi^*$)で、 χ_{12} は濃度 ϕ のみの(増加)関数である。(4) $\log \chi_{12}$ 対 $\log \phi$ 曲線を $\phi=1$ へ外挿すると、無溶媒系の χ_{12} として約0.030という推定値が得られる。この値は希薄溶液での χ_{12} 値に排除体積効果の補正を施して得られる同種の推定値に近い。

Lytotropic mesophase of imogolite, 2 Microscopic observation of imogolite mesophase

梶原莞爾, 呑海信雄, 藤吉好則, 稲垣 博
Makromol. Chem.
187, 2895~2907 (昭和61年)

イモゴライトは偏光顕微鏡下で、フィンガープリント状の縞模様を示し、コレステリックの球晶を生成することが見い出された。電子顕微鏡による観察では、異方相中で筏状のシートの存在が認められ、その構造については種々の観察点からの像を使って解析した。またコレステリックな液晶を生成する原因についても議論する。

Lytotropic mesophase of imogolite, 1 Effect of polydispersity on phase diagram

梶原莞爾, 呑海信雄, 終 弓紘, 稲垣 博
Makromol. Chem.
187, 2883~2893 (昭和61年)

イモゴライトの酢酸水溶液は理想的なライオトロピック液晶系として挙動する。フロリーおよびオンサガーの理論より予測されるように、液晶生成開始濃度(A-点)および、等方-液晶混合相から液晶相への濃度(B-点)は温度依在性が認められず、定量的にはオンサガーの理論との一致がみられた。分子鎖長の多分散性は、A-点をより低濃度側へ移行させることがみられた。

Interaction of polystyrene/poly(γ -benzyl L-glutamate) and poly(methyl methacrylate)/poly(γ -benzyl L-glutamate) block copolymers with plasma proteins and platelets

森 彰久, 伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男
Biomaterials
7, 386~392 (昭和61年)

A-A-Bタイプのブロックコポリマーを合成し、抗血栓性とタンパク質吸着・血小板粘着との関係を調べた。Aセグメントはポリスチレン(PST)あるいはポリメチルメタクリレート(PMMA)、Bセグメントはポリ(γ -ベンジル L-グルタメート){P[Glu(OBzl)]}とした。ホモポリマーよりブロックコポリマーの方が抗血栓性が優れていた。PSTコポ

リマー中のP[Glu(OBzl)]が減少するほど、また、PMMAコポリマー中のP[Glu(OBzl)]が増加するほど、抗血栓性は良好になった。このような抗血栓性の向上は、血漿タンパク質の吸着量と吸着変性の減少、さらには、血小板の粘着数と活性化の減少と相関していることがわかった。

Side-chain and main-chain conformational transitions of poly(L-1-and 2-naphthylalanine)s

江草 俊, 穴戸昌彦, 今西幸男
Polym. J.
18, 403~409 (昭和61年)

溶媒や温度で誘起されるポリ(L-1-および2-ナフチルアラニン)のコンホメーション転移を1,2-ジクロロエタン(DCE)/トリフルオロ酢酸(TFA)混合溶媒中で研究した。DCE中では二つのポリペプチドはヘリックス構造をとり、側鎖発色団もらせん状に配列した。ポリ(L-1-ナフチルアラニン)はDCE溶液中にTFAを加えていくことによって二段階コンホメーション転移を示した。TFA含率0.5と0.3(v/v)%で現われる中間状態のコンホメーションは、DCE中とは異なる側鎖の配向性をとるもう一つのヘリックス構造であることがわかった。TFA 3%以上での最終的なコンホメーションは β -構造であった。ポリ(L-2-ナフチルアラニン)はTFA 2~3%で単一のコンホメーション転移を示し、最終状態はランダムコイルであった。温度による転移は、DCE/TFA混合溶液のポリ(2-ナフチルアラニン)でTFA 1~5%において観測され、低温でランダム状態、高温でヘリックス状態をとった。

Conformation of sequential polypeptide poly(Leu-Leu-D-Phe-Pro) and formation of ion channel across bilayer lipid membrane

亀谷 潤, 木村俊作, 今西幸男
Biophys. J.
49, 1101~1108 (昭和61年)

グラミシジンSの β -ターンの配列を含むシーケンシャルポリペプチド、ポリ(Leu-Leu-D-Phe-Pro)を合成し、イオンチャンネルのモデルとして検討した。

Boc-(Leu-Leu-D-Phe-Pro)_n-OBzl($n=1\sim 4$)をこのポリペプチドのコンホメーションに関する知見を得るために合成した。NMR, CD, およびIRによる解析では、 n が2以上では分子内水素結合が存在し、Boc-(Leu-Leu-D-Phe-Pro)₃-OBzlは 3_{10} ヘリックスをとることがわかった。ポリ(Leu-Leu-D-Phe-Pro)もこの構造であると考えられた。このポリマーを酸化コレステロール膜に加え、電流-電圧応答を調べた。正電場で、段階的揺動が観測され、チャンネル形成が確認された。このポリマーはリン脂質二重層を

横切って 3_{10} -ヘリックスの束を形成し、イオンを透過するものと考えられた。

One-dimensional aromatic crystals in solution. 8. Periodic arrangement of naphthyl chromophores along α -helical polypeptides with varying spacings and orientation

穴戸昌彦, 今西幸男
Macromolecules
19, 2187~2195 (昭和61年)

[Lys(Z)_m-1-napAla]($m=1\sim 4$)[Lys(Z)=N-ベンジルオキシカルボニル-L-リシン: 1-napAla=L-1-ナフチルアラニン]の規則構造を有するポリペプチドを合成した。赤外吸収により、トリメチルリン酸溶液中では主鎖は α -ヘリックス構造をとることがわかった。ポリマー溶液は、ナフチル¹B_b吸収帯に強い円二色性(CD)を示し、 α -ヘリックス主鎖に対して、1-ナフチル基もらせん状に配列していることがわかった。らせん状の側鎖のコンホメーションは、ECEPPコンホメーションエネルギー計算により理論的に解析された。1-ナフチルメチル基の自由度はかなり束縛されており、(χ_1, χ_2)=($176\pm 6^\circ, 257\pm 1^\circ$)(A型)と($276\pm 6^\circ, 109\pm 2^\circ$)(B型)の2型が存在するだけであることがわかった。A, B各々の理論CD曲線を求めると、実測曲線は定性的にA型と一致することがわかった。

Synthesis and conformation of aromatic cyclic dipeptides: cyclo(phenylalanyl)₂, cyclo(1-naphthylalanyl)₂ and cyclo(2-naphthylalanyl)₂

江草 俊, 高木 潤, 穴戸昌彦, 今西幸男
Bull. Chem. Soc. Jpn.
59, 2195~2201 (昭和61年)

芳香族アミノ酸の環状ジペプチド、シクロ(L-フェニルアラニル)₂、シクロ(L-1-ナフチルアラニル)₂ およびシクロ(L-2-ナフチルアラニル)₂を合成し、¹HNMR、吸収、円二色性(CD)、けい光、けい光検出型円二色性(FDCD)により解析した。¹H NMRスペクトルから、三つの環状ジペプチドの2,5-ビペラジンジオン環はすべて平面あるいは平面に近い船型構造をとっていることがわかった。シクロ(1-および2-ナフチルアラニン)の芳香族側鎖は非対称な構造をとり、一方のナフチル基は折りたたまれているが、もう一つのナフチル基は折りたたまれていなかった。三つとも強いエキシトンカプレットをCDに示した。ナフチル環状ペプチドでは二つは全く逆のエキシトン分裂を示した。また、けい光分析によると、全くエキシマー発光はなかった。最低励起状態では強い発色団間相互作用

用がないことが、CD スペクトルと FD CD スペクトルの一致から示された。以上の分光学データからナフチル環状ジペプチドの予想されるコンホメーションを提出した。

Synthesis of novel polyaminoetherurethane-ureas and development of antithrombogenic material by their chemical modification

浜田隆一, 田中昌和, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Biomed. Mater. Res.
20, 971~987 (昭和61年)

主鎖に第三級アミノ基を有するポリアミノエーテルウレタン尿素(PAEUU)を合成し、四級化(Q-PAEUU)、ヘパリン化(H-PAEUU)した。PAEUUのフィルムはミクロ相分離構造を呈し、四級化、ヘパリン化により変化した。アミノ基含有量が増加するほど、Q-PAEUUの含水率、H-PAEUUのヘパリン結合量は増加した。H-PAEUUから生理食塩水へのヘパリンの放出は非常に遅いが、第四級アンモニウム基の増加とともに速くなった。含水率、ヘパリン結合量、ヘパリン放出量は、四級化剤の種類によって制御できた。ポリウレタンの抗血栓性は、四級化により向上し、ヘパリン化によりさらに向上した。ヘパリン化はポリマーに抗血栓性を与えるのに非常に有効な手段であることが示され、H-PAEUUの抗血栓性はヘパリン結合量よりむしろ含水率に影響を受けることがわかった。さらに、合成したポリウレタンの表面自由エネルギーについても検討した。

Optically active cyclic dipeptide carrying 9-anthryl groups

江草 俊, 穴戸昌彦, 今西幸男
Bull. Chem. Soc. Jpn.
59, 3175~3178 (昭和61年)

光学活性 3-(9-アントリル)アラニンをはじめて合成し、そのジペプチドであるシクロ(D-9-アントリルアラニン)₂を作った。環状ジペプチドの溶液中でのコンホメーションを、¹H NMR, 吸収, 円偏光二色性(CD), けい光分光法により研究した。NMR スペクトルで観測されたカップリング定数 $J_{\text{NH-C}\alpha\text{H}}$ は、ジペプチドの2,5-ピペラジンジオンの平面コンフィギュレーションを示した。環状ジペプチドはCD スペクトルにおいてかなり大きなエキシトンカブレットを示し、¹B₀吸収帯に小さな分裂を生じたが、けい光スペクトルにはエキシマー発光はみられなかった。これらの分光学的解析から、環状ジペプチドの側鎖が外を向いたコンホメーションをとっていることがわかった。

Synthesis and antithrombogenicity of polyetherurethaneurea containing quaternary ammonium groups in the side chains and of the polymer/heparin complex

伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Biomed. Mater. Res.
20, 1017~1033 (昭和61年)

側鎖に第三級アミノ基を有する新規なポリエーテルウレタン尿素(PAEUU)を合成し、四級化(Q-PAEUU)し、さらにヘパリン化(H-PAEUU)した。PAEUUの*in vitro*抗血栓性は、四級化によって向上し、ヘパリン化によってさらに向上した。H-PAEUUの優れた抗血栓性は、四級化剤の種類によって変化する含水率と立体効果が左右するヘパリン吸着量によって変化した。H-PAEUUの抗血栓性はヘパリン吸着量よりむしろ含水率に左右されることがわかった。以前合成した主鎖に第三級アミノ基を有するH-PAEUUの方が若干高い抗血栓性を示した。これは側鎖にある方が、立体障害が少なく、ヘパリンを多く吸着させ、流出しにくくするため、短期間ではヘパリン流出量が少ないためと考えられた。長期間の抗血栓性にとっては、側鎖に第四級アンモニウムを有する方が有利であると考えられた。

Adsorption of plasma proteins to the derivatives of polyetherurethaneurea carrying tertiary amino groups in the side chains

伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Biomed. Mater. Res.
20, 1139~1156 (昭和61年)

側鎖に第三級アミノ基を有するポリエーテルウレタン尿素を合成し、四級化、ヘパリン化した。これらポリウレタン誘導体への血漿タンパク質の吸着をフーリエ変換赤外分光法、紫外分光法、円偏光二色性、表面蛍光法、などにより解析した。ウシの γ -グロブリンとウシの血漿フィブリノーゲンは、疎水性のポリウレタンに容易に吸着し、変性した。疎水性のポリウレタンに吸着したタンパク質のコンホメーション変化は不可逆的で、 β 構造が発生していることがわかった。他方、ウシ血清アルブミンは四級化あるいはヘパリン化親水性ポリウレタンに吸着しやすく、重大なコンホメーション変化はないことがわかった。ウシ血清アルブミンを選択的に吸着し、なおかつ生来の状態で吸着させるような材料が抗血栓性になりうることが示された。

Synthesis and antithrombogenicity of anionic polyurethanes and heparin-bound polyurethanes

伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Biomed. Mater. Res.
20, 1157~1178 (昭和61年)

2種類の新規な抗血栓性ポリウレタン材料を合成した。その一つは表面に負電荷を有するもので、もう一つは、ヘパリンを共有結合で固定化したものである。その抗血栓性の発現機構を研究した。アニオン性ポリウレタンはアルブミンを選択的に吸着させ、コンホメーション変化を誘起せず、血小板の粘着・変形も抑制した。しかし、血液凝固系の不活性化は十分でなく、中程度の抗血栓性となった。これに対し、ヘパリン結合ポリエーテルウレタン尿素では、アルブミンの選択的吸着はなく、吸着タンパク質のコンホメーション変化も著しく、血小板の粘着変形は抑制されなかった。しかし、血液凝固系の不活性化は著しく、優れた抗血栓性を発現した。材料-血液間相互作用の研究には、血小板系、血液凝固系などの多方面解析が必要であることが示された。

Adsorption of plasma proteins to the derivatives of polyaminoetherurethaneurea: The effect of hydrogen-bonding property of the material surface

真田 隆, 伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Biomed. Mater. Res.
20, 1179~1196 (昭和61年)

主鎖に第三級アミノ基を有するポリアミノエーテルウレタン尿素(M-PAEUU)を合成し、四級化(Q-M-PAEUU)、ヘパリン化(H-M-PAEUU)した。仕込みにおけるジイソシアナートの割合が増加し、ポリアミノエーテルの割合が減少するほど、M-PAEUUの尿素のカルボニル基の水素結合性は増加した。M-PAEUUの水素結合性が増加すると、吸着したウシ血清アルブミンの変性度も増加した。M-PAEUUを四級化すると、タンパク質吸着量は増加したが、変性は抑制された。Q-M-PAEUUの尿素結合の水素結合性が増加すると、タンパク質の吸着は抑制されたが、変性度は増加した。H-M-PAEUUでは、タンパク質の吸着量も変性度も非常に減少した。尿素結合の水素結合性の減少と、四級化やヘパリン化による親水性の増加は、表面に水和層を形成し、これが血液凝固や血栓形成をもたらす血漿タンパク質の変性を抑制するものと考えられた。

Paracrystalline Nature of Poly(*p*-Phenylene) Akiyoshi Kawaguchi (河口昭義), Jürgen Petermann

Mol. Cryst. Liq. Cryst.
133, 189~206 (昭和61年)

ポリパラフェニレンの電子回折図から、その結晶構造は斜方晶で、単位格子の大きさは $a = 0.7781$, $b = 0.5520$ そして $c = 0.430$ nmであることが見出された。その電子線回折の特徴は、1) 鋭い反射が赤道と子午線上のみ観察される、2) 3層線上に強い散漫な散乱が観測される、そして3) 子午線上の散乱は、散乱強度が低角度側で鋭い立上がりを見せ、そして徐々に弱くなる特徴のあるプロファイルをもっている。この1)~3)の事実から、ポリパラフェニレンは、液晶におけるネマチック構造に似たパラクリスタルであると結論した。すなわち、この分子は、側方では比較的規則正しく配列しているが、分子鎖に平行な方向には大きなずれの乱れをもって充てんしている。

Electron Microscopical Studies on *p*-Polyphenyls

河口昭義, 辻 正樹, 森口作美, 植村明夫, 磯田正二, 小原正義, Jürgen Petermann, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
64, 54~65 (昭和61年)

p-ヘキサフェニルの単位格子は斜方晶で、その大きさは $a = 0.7758$, $b = 0.5530$ そして $c = 5.46$ nmである。この物質をKClの(100)面上にエピタクシー成長させたとき、その電子線回折図形の上に散漫な散乱が観察される。その散乱は、分子鎖の方向に沿った大きな乱れがあることを示す。また、0.32 nmの分解能を有する高分解能電子顕微鏡像が観測された。この高分解能電顕像は、電子線回折図をもとに推定された結晶構造をもとに、よく説明できる。この*p*-ヘキサフェニルの結晶構造は、ポリ-(1,4-フェニレン)の結晶構造と比較検討された。

Image analysis in the electron microscopy of cellulose microfibrils II. Digital correlation methods

辻 正樹, J. Frank, R. St. J. Manley
Colloid Polym. Sci.
264, 89~96 (昭和61年)

負染色したラミー・セルロースのプロトフィブリルが平行に並んだ試料の電子顕微鏡像(写真)から、2次元の自己相関関数(ACF)をデジタル量として計算し、解析した。この方法は、実空間での像の統計的解析に基づくものである。プロトフィブリルの像の自己相関関数(ACF)には、高い相関を意味する強いストリーク状のピークが平行に並んでお

り、隣りあったストリークとの間隔(周期)は、プロトフィブリルの中心間距離の平均値を与え、その値は3.7nmである。ストリークに沿っての強度のプロファイルは弱い3または6nmの周期性を示した。これらの結果はプロトフィブリルに沿って周期構造があることを示しており、前報[Colloid Polym. Sci., **262**, 236 (1984)]で、像の光学回折から得た結論を支持する。ACFで得た周期の値だけ像をプロトフィブリルに沿った方向にずらせながら重ね合わせることで、(linear integration)画像中のノイズを減少させた。このようにして得た結果から、周期性をもつプロトフィブリルのモルホロジーはリボン状のジグザグ構造であると提案された。また、セルロース・プロトフィブリルのモルホロジー研究における、この方法の将来性についても考察されている。

One-dimensional image simulation in the electron microscopy of negatively stained cellulose microfibrils

辻 正樹, R. St. John Manley
繊維学会誌
42, T-323 ~ T-334 (昭和61年)

負染色したセルロース・プロトフィブリル束の電子顕微鏡観察において、像のコントラストが対物レンズのデフォーカス量(焦点はずれ量)によって大きく変化する。特に並びの方向、すなわち繊維軸に垂直な方向でのコントラストの変化が著しい。そのような電子顕微鏡像コントラストのデフォーカスによる変化を解釈するために、物面内で負染色剤とプロトフィブリルが交互に繰り返す周期的モデルに基づいて、並びの方向における一次元での像コントラストを電子計算機でシミュレートした。その結果、ここで問題となっているような試料に対しては次のようなことがわかった。(1)電子顕微鏡像のシミュレーションにおいては、一次近似で充分である。(2)コントラスト伝達関数に減衰因子として働く関数(envelope function)が重要である。(3)現実の像コントラストを再現するためには、弱い吸収効果を導入すべきである。これらの結果は、負染色したセルロース・プロトフィブリルの二次元での像コントラスト(すなわち繊維軸方向でのコントラストを含む)を計算する上で考慮すべき問題点を明示している。

Morphology of Solution-grown Crystals and Crystalline Thin Films of Poly(*p*-phenylene sulfide)

植村明夫, 磯田正二, 辻 正樹, 小原正義,
河口昭義, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
64, 66 ~ 77 (昭和61年)

ポリ(*p*-フェニレンスルフィド)(PPS)を α -クロロナフ

タレンに0.1wt%の濃度で溶かし、167°Cで等温結晶化させた。このフィブリル状結晶のモルホロジーを、電子顕微鏡で観察した。電子線回折図から、このフィブリル状結晶の成長方向は、*b*軸に平行であることがわかった。この結晶の高分解能電子顕微鏡像を200kVの加速電圧で撮影した。この高分解能像は、(200), (110), ($\bar{1}10$)の三つの格子面に相当する格子縞からなっている。この像を光学フィルタリング法により画像処理し、S/N比を向上させた。さらにこれをコンピュータによるシミュレーション図と比較した。

球晶構造をもつPPSの結晶性薄膜を1wt%の溶液から得た。この球晶は光学的に負であった。球晶の中心付近では、分子軸(*c*軸)は膜面に垂直であるが、その他の部分では、*b*軸および*c*軸はそれぞれ基本的には半径方向および接線方向に平行であった。

Resolution limit in electron microscopy of polymer crystals

辻 正樹, 森口作美, 印 教 鍾, 河口昭義, 片山健一
Pro. 11-th Int. Congr. EM, Kyoto
1749 ~ 1750 (昭和61年)

電子回折図で結晶性反射が完全に消失するまでの電子線照射量(total end point dose; TEPD)から解像限界を予測する計算式には、識別限界でのS/N比 *r* が含まれており、その値は点分解能については *r* = 5 がすでにRoseによって報告されている。

本研究では、電子計算機シミュレーションによって得た画像を肉眼で判定し、点解像度(点分解能)について *r* = 5 が妥当であることを確認した。一方、線解像(格子像)については、肉眼による判定では *r* = 1.5。またシミュレーションで得た画像の光学回折による判定では *r* = 0.85 であることがわかった。これらの値を用いて、種々の高分子結晶での解像限界を計算し、各々の試料に対して実際に得られた最高分解能の値と比較した。

High resolution electron microscopy of thin Crystalline films of isotactic polystyrene

辻 正樹, 植村明夫, 小原正義, 河口昭義, 片山健一
Jürgen Petermann
繊維学会誌
42, T-580 ~ T-583 (昭和61年)

アイソタクチック・ポリスチレン(*i*-PS)の未延伸水面膜(非晶)を161°Cで7分間熱処理すると結晶化し、膜中で結晶ラメラがedge-onになる。この試料の高分解能電子顕微鏡像は(300)格子面に相当する0.63nmの格子縞が6nmの細い帯状の領域(1枚のラメラに相当)の長軸に垂直に現

われた。この幅はラメラ結晶芯の厚さに相当するものである。170°Cで2時間熱処理した水面膜の高分解能像には(*h**h*0)格子縞が同一領域に出現し、単結晶様の結晶ラメラがflat-onで存在することが直接に示された。

溶液をホットプレート上に拡がらせ、溶媒の蒸発直後強延伸して得た*i*-PS薄膜は典型的な繊維図形を与える。この試料の高分解能像には、延伸方向に走る(110)格子縞(1.1 nm)がその方向に細長い領域に現われた。高分子熔融物からの配向結晶化過程には、いわゆる*shish kebab*が現われるとされているが、試料作製法を考慮すると、この格子像はその*shish*に相当すると考えられる。

電子顕微鏡による高分子結晶の直接観察(上)

辻 正樹
高分子加工
35, 522~529 (昭和61年)

電子顕微鏡における像形成のしくみを概略した。さらに、高分子結晶を試料とすると、その結晶構造や結晶に含まれる欠陥などを原子や分子のオーダーに解像して可視化する、いわゆる高分解能観察を行う上で留意すべき問題点を挙列した。なかでも、試料が電子線照射によって被る損傷(電子線損傷)が、高分子結晶の直接観察を阻む主要原因であることは良く知られているが、この電子線損傷によって決まる解像限界についても考察した。

高分解能電子顕微鏡による観察例は、同名総説の(下)で紹介した[高分子加工, 35, 574~578(1986)]。

電子顕微鏡による高分子結晶の直接観察(下)

辻 正樹
高分子加工
35, 574~578 (昭和61年)

電子顕微鏡による像形成および、高分子結晶の高分解能観察における留意点は同名総説の(上)で述べた[高分子加工, 35, 522~529(1986)]。

本稿では、高分子結晶での高分解能観察の実例として、京都大学化学研究所高分子結晶学研究部門で得られた電子顕微鏡写真をいくつか紹介するとともに、内外の研究例も紹介した。実例として示したものは、たとえば、ポリパラキシレン(PPX)α型およびβ型単結晶中の分子鎖像や、*i*-ポリスチレンなどの格子像である。またPPX単結晶中の部分転位をとらえた格子像については、高分子結晶中に存在が予想されている5種の転位との対比を行った。

Phase Structure of Lamellar Crystalline Polyethylene by Solid-State High-Resolution ¹³C NMR : Detection of the Crystalline-Amorphous Interphase

北丸竜三, 堀井文敬, 村山浩一
Macromolecules
19, 636~643 (昭和61年)

固体高分解能¹³C NMR法により種々のパルス系列を用いてラメラ構造をもつポリエチレンの相構造を詳細に検討した。その結果、融体から結晶化させた試料はラメラ状結晶相、結晶-無定形界面相、および無定形相からなるが、希薄溶液から結晶化させた試料にはラメラ状結晶相および運動の拘束された微結晶表面相のみが含まれていることが判明した。これらの各相は化学シフト、スピン-格子緩和定数、およびスピン-スピン緩和定数により明瞭に特性化することができる。

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, 村山浩一, 中川 将, 朱 清仁, 北丸竜三
日本化学繊維研究所講演集
43, 13~23 (昭和61年)

ラメラ構造をもつポリエチレン試料には、分子鎖が規則正しく配列した結晶領域と全くランダムな非晶領域(無定形相)とともに両者の中間に転移領域すなわち界面相が存在することはFloryらの理論でも指摘されている。本研究では、固体高分解能¹³C NMR法による¹³C化学シフト、スピン-格子緩和定数、およびスピン-スピン緩和定数などの測定から、無定形成分と界面成分を分離観測する方法を開発した。また、この方法を用いて直鎖ポリエチレンのバルク等温結晶化物、溶液結晶化物、一軸延伸試料の特徴的な相構造とくに界面構造について検討した。その結果、バルク結晶化試料の界面相はFloryらの理論値 $\Delta\epsilon$ にはほぼ相当する厚さをもつこと、溶液結晶化物の微結晶表面相の厚さは $\Delta\epsilon$ より薄いため無定形相が存在しないこと、また一軸延伸試料の界面相は $\Delta\epsilon$ よりかなり厚く配向下での結晶化を考慮した理論計算が必要なことなどを明らかにした。

CP/MAS ¹³C NMR Spectroscopy of Hydrated Amyloses Using a Magic-Angle Spinning Rotor with an O-ring Seal

堀井文敬, 平井諒子, 北丸竜三
Macromolecules
19, 930~932 (昭和61年)

通常のmagic-angle spinning(MAS)用ロータは遠心力による脱水効果のため含水試料のCP/MAS測定には適さない。このため我々はO-リング付MASロータを開発した。

このロータを用いて種々の含水率のコーンスターチとポテトスターチのCP/MAS ^{13}C NMR測定を行った。乾燥状態では両試料のスペクトルはブロードで極めて良く似ているが、含水させることにより両試料の差異が現われた。すなわちC 1共鳴線はコーンスターチではtripletに分裂するが、ポテトスターチではdoubletとなった。また両試料の結晶成分のスピン-格子緩和時間 T_1 を測定した結果、結晶中の分子鎖の運動性はセルロース結晶中のそれより著しく高い上、水の添加によりさらにその運動性が励起されることが判明した。

最近の高分子の高次構造制御

梶 慶輔
海 高 研

32, 200~203 (昭和61年)

汎用材料として高分子を用いる場合、その巨視的性質(力学的性質など)は組織構造によって支配される。その場合の重要な諸因子について議論し高次構造制御の指針を与えようとした。すなわち、バルク結晶化物の組織構造を支配する因子として結晶サイズ、結晶化度、球晶生長機構、結晶間リンクなどについて解説した。結晶サイズとしては、球晶全体の大きさを考えその大きさをできるだけ小さくする方法を、結晶化度については形態結晶化度と真の結晶化度を、融点については球晶中のラメラサイズとの関連において議論した。

最後に高分子の結晶化に関する最近の理論について触れた。

Application of a Wide Band Chopper for Neutron Small Angle Scattering from Polyelectrolyte Solutions without Salts

M. Ono, S. Okamoto, T. Kanaya,
K. Nishida, K. Kaji, R. Kitamaru
Physica B

138, 49~54 (昭和61年)

高分子電解質準希薄溶液中では高分子鎖は互いにかみ合っている。このような状態での高分子鎖の1本の形態を調べるために広帯域チョッパーを用いた中性子小角散乱測定が行われた。重水素ラベルした高分子電解質を用い、コントラスト変化法により高分子電解質の散乱則 $S(Q)$ を分子内散乱則 $S_1(Q)$ と分子間散乱則 $S_2(Q)$ に分離した。 $S_1(Q)$ のクラトキープロットより高分子電解質鎖は濃度 $C_p = 0.1\text{g/ml}$ においては $Q \geq 0.04\text{\AA}^{-1}$ (Q は散乱ベクトルの絶対値)では棒状分子とみなせることが分かった。

Neutron Scattering and Collective Oscillation under Thermal Fluctuation (I)

T. Kanaya
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
64, 47~53 (昭和61年)

熱的揺動下にある連成振動系に関するランジュバン方程式を数値的に解き、速度相関関数、位置相関関数および中性子散乱に対する中間散乱関数を計算している。摩擦係数 γ と力の定数 k の比や連成振動子の数 N を変化させることにより系のマルコフ過程的挙動から非マルコフ過程的挙動への変化を追っている。ここで開発されたプログラムは他の形のポテンシャルが容易に導入できるようになっており他の凝集系へすぐに適応できる。また一般化ランジュバン方程式の記憶関数の評価に用いることができる可能性を示唆している。

Low Energy Peaks in Neutron Spectra from Various Amorphous Solids

K. Inoue, K. Kaji, T. Kanaya,
S. Ikeda, M. Arai, M. Misawa
KENS Report
6, 193~196 (昭和61年)

種々の非晶高分子や無機非晶固体の低エネルギーにおける励起を中性子散乱により調べている。これら非晶物質においては結晶固体ではみられない異常な励起によるピークが約2meVのところに現われる。非晶高分子ではこのピークは低温でのみ観測され、温度の上昇に伴いスペクトルの形はローレンツ関数型に変化する。このスペクトルの温度変化を説明するために高分子鎖中での二つのコンホメーション間の遷移を考えたモデルについて計算機シミュレーションを行った。この計算においては熱揺動が入る時間間隔が温度の関数であるとして取り扱われている。その結果、観測された中性子散乱スペクトルの温度変化が、二つのコンホメーション間の平均往復時間 τ と揺動力の平均待ち時間 α の比を変えることによって説明されることが明らかになった。

A Low Energy Peak in Benzoic Acid Crystals Measured by Neutron Scattering

K. Kaji, S. Hayashi, T. Kanaya, K. Inoue
KENS Report
6, 197~199 (昭和61年)

安息香酸(BA)はよく知られているように結晶状態において水素結合により二量体を形成し、その二つの互変異性体の間をカルボン酸の水素が移動する。我々はこの水素原子の運動を見るためカルボン酸水素以外の水素を重水素化した安息香酸(BA- d_5)を用いて中性子弾性散乱測定を行

った。その結果、3~4meVのところにブロードなピークが観測された。このことは、フラクトンモデルなどから予想される非晶固体特有の周波数分布のために数meVのピークが表われるとは必ずしも言えないことを示唆している。

Low Energy Excitation Measurement on Epoxy Resin

M. Arai, K. Inoue, T. Kanaya
KENS Report
6, 200~203 (昭和61年)

非晶物質の比熱や熱伝導率が結晶性物質に比べ異常な性質を低温において示すことはよく知られている。これは低エネルギー領域における非晶物質の過剰励起に起因している。この非晶物質における過剰励起のメカニズムを明らかにするためにエポキシ樹脂の中性子非弾性散乱を10~230 Kの温度範囲で行った。その結果を通常のフォノンとフォノンに助けられたマイグレーションの和として系の状態密度が記述できるとして解析した。その結果フォノン部分の比率は2meV以下では一定であるがそれを起えると減少するのに対して、フォノンに助けられたマイグレーションは2meV以下ではエネルギー増加に伴いその比率が増大するが2meV以上では一定となる。このことは2meVを境界にしてフォノンの性質からフォノンに助けられたマイグレーションの性質に系が変化することを示している。

Low Energy Excitations in Semicrystalline and Crystalline Polyethylenes and in Amorphous and Semicrystalline Polystyrenes

T. Kanaya, S. Ikeda, K. Kaji, K. Inoue
KENS Report
6, 204~207 (昭和61年)

結晶化度の非常に高い(96%)ポリエチレン(PE)と低い(46%)PEおよびアタクチックとアイソタクチック・ポリスチレンについて中性子非弾性散乱を用いて低温(10K)における低エネルギー励起を観測した。結晶化度の低いPEでは約2.5meVに異常ピークが観測されたのに対し、結晶化度の高いPEでは観測されなかった。同様のピークが他の非晶高分子でも観測されているが、今回の実験により、この1.5~2.5meV付近のピークが非晶部分特有のものであることが実験的に明らかになった。中性子の散乱スペクトルより状態密度を求め、低温での比熱の温度依存性の計算も行った。その結果、非晶物質の低温での比熱の実測値がよく再現された。

Localized Motions of Polymers above Melting Temperatures

K. Inoue, K. Kaji, T. Kanaya, K. Nishida, R. Kitamaru
KENS Report
6, 240~243 (昭和61年)

ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンおよびポリエチレンの融点以上での局所運動を高分解能中性子準弾性散乱スペクトロメーターLAM-80を用いて調べた。最小二乗法によるフィッティングの結果、中性子準弾性散乱スペクトルは一つのデルタ関数と二つのローレンツ関数の和で記述できることが明らかになった。デルタ関数で記述されるモードは高分子鎖の並進運動に関連し、ローレンツ関数のうち短い時定数をもつものは融点の上下で観測され高分子鎖の横方向の運動に関連していると考えられる。融点以上でのみ観測される長い時定数をもつローレンツ関数は高分子鎖の縦の自由度に関連したものと思われる。またポリエチレンではデルタ関数の分率が Q (散乱ベクトルの絶対値)の増大に伴い急激に減少する。このことは他のポリマーに比べポリエチレンが非常に軟らかいことを意味している。

Neutron Quasielastic Scattering from Atactic Polystyrene

T. Ishida, T. Kanaya, K. Kaji, R. Kitamaru, K. Inoue
KENS Report
6, 246~247 (昭和61年)

ガラス転移温度 T_g の上下においてアタクチックポリスチレン(PS)の局所運動を中性子準弾性散乱により調べた。主鎖と側鎖(ベンゼン環)の運動を分離するため通常のPSと側鎖を重水素化したPSを試料として用いた。解析の結果、準弾性部分のスペクトルは二つのローレンツ関数に分離することが分かった。二つのローレンツ関数の半値幅はそれぞれ温度に依存せずまた主鎖と側鎖の間でも変化がなかった。このことより我々が観測しているような非常に短い時間領域(10^{-11} ~ 10^{-13} 秒)では主鎖と側鎖の運動にほとんど差がないことが分かる。また温度依存性がないことより、これらの運動がポテンシャルの谷底での揺動運動ではないかと予想される。

Temperature Dependence of Neutron Quasielastic Scattering Spectra of Some Rubber Polymers

T. Kanaya, K. Kaji, K. Inoue, R. Kitamaru
KENS Report
6, 244~245 (昭和61年)

ゴム状高分子の中性子準弾性スペクトルの温度変化を詳細に調べている。一般に高温においては熱揺動運動のため

ゴム状高分子の中性子準弾性散乱スペクトルはいくつかのローレンツ関数の和として記述できる。しかし、温度が下がるにつれてスペクトルの形は徐々に変化し、充分低温においては約2 meVの付近にピークをもつようになる。この現象は非晶部分を含むあらゆる高分子において普遍的にみられる。我々は上述のスペクトルの温度変化が記憶関数の概念を用いた一般化Mori-Langevin方程式により記述できることを示し、最小二乗法を用いたフィッティングを行った。

Neutron Inelastic and Quasistatic Scattering from Cross-linked Polybutadiene

T. Kanaya, K. Kaji, K. Inoue, R. Kitamaru
KENS Report
6, 248~249 (昭和61年)

γ 線により強度に架橋したポリブタジエンについて中性子非弾性および準弾性散乱を用いてその周波数分布や運動性について調べた。その結果、約350 cm⁻¹に架橋によるピークが表われることが明らかになった。これは以前に報告したように加硫イソブレンにおいても観測されており架橋構造に普遍的な励起であると思われるが、その原因についてはまだ明らかになっていない。さらに熱揺動運動について高分解スペクトロメーターを用いて調べている。

中性子散乱の化学への応用

梶 慶輔
大強度陽子加速器による学際研究シンポジウム記録
109~118 (昭和61年)

中性子散乱の特徴を説明した後、その化学への応用を実例を挙げて説明した。中性子が磁性体の磁気構造を原子論的に研究する唯一の手段であること、軽元素間の結合距離の決定、高分子鎖形態の決定、生体物質の複雑な内部構造の決定、分光學で選択則がないため分散曲線や状態密度が得られること、低分子の結晶中での回転ジャンプ運動の決定、高分子の各種揺動運動の決定、セメントの硬化過程での水の結合状態の経時変化など、学問的な問題から工業的な問題まで中性子散乱が非常に幅広く有用な手段であることを示した。

高分子電解質溶液の重合度・濃度図

梶 慶輔
「相転移における秩序形成過程の動力学」研究会報告書
79~82 (昭和61年)

高分子電解質溶液の特徴を述べた後、重合度と濃度に関する相図を作成した。そのうち希薄溶液と準希薄溶液のクロス・オーバー曲線をX線小角散乱実験により確かめることができた。

中性子散乱の最近の動向——高分子

梶 慶輔
JAERI-M
85-149, 315~319 (昭和60年)

高分子の最近の中性子散乱研究について解説した。高分子物理の背景について紹介した後、小角散乱、準弾性散乱、非弾性散乱の項目別に典型的な例を中心に研究結果を述べた。

Polymer Membrane as a Reaction Field. III. Effect of Membrane Polarity on Selective Separation of a Water-Ethanol Binary on Mixture through Synthetic Polymer Membranes

吉川正和, 緒方直哉, 清水剛夫
J. Membrane Sci.
26, 107~112 (昭和61年)

光応答性キャリアーとして新たに合成した長鎖アルキル基を有するスピロピラン化合物を指示試薬として用いることにより、膜内極性を知ることが可能なこと、ならびに得られた膜内極性がカチオン性物質の膜透過現象などをよく説明することを報告してきた。膜内極性の応用展開として、将来のエネルギー問題ならびにバイオマスエネルギーの有効利用の両者と密接な関連をもつ水-エタノール混合液の膜分離性能を検討した。その結果、膜内極性と膜分離性能を示す分離係数との間に良好な相関のあることを見いだした(相関係数, 0.988)。すなわち、膜内極性がイオン性物質の膜透過現象の説明のみならず、新たな水-エタノール混合液分離膜素材開発の指標として有効なことを本報告において明らかにした。

Carrier-Mediated Selective Transport of Ga³⁺ from Ga³⁺/Al³⁺ Binary Solutions and Cu²⁺ from Cu²⁺/Zn²⁺ Binary Solutions through Alkylated Cupferron-Impregnated Membrane

清水剛夫, 奥下洋司
J. Membrane Sci.
27, 349~357 (昭和61年)

2価ならびに3価の金属の分離濃縮に供せられる膜の検討を行った。2価の金属としては、有害金属である銅と亜鉛の混合物からの銅の分離濃縮を、また、3価の金属としては、電子材料として将来嘱望されているガリウムを原料鉱石成分であるガリウムとアルミニウムの混合物から分離濃縮を、長鎖アルキルケペロンをキャリアーとする膜によって行った。いずれも、ほぼ100%に近い選択率で、銅-亜鉛から銅のみを、また、ガリウム-アルミニウムからガ

リウムのみを、選択時に濃縮できる膜が構築できることを明らかにした。濃縮(能動輸送)の駆動力はプロトンの移動によって与えられる。

Visible-Light-Induced Reversible Redox Cycle of Novel Water-Soluble Gold Porphyrin Sensitizers

清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 本多健一
Nouv. J. Chem.
10, 213 ~ 215 (昭和61年)

水の可視光分解をはじめとする光駆動型自由エネルギー獲得反応には、励起状態の酸化還元電位の高い増減剤が有利である。この研究では、ポルフィリン-金属錯体のうち、最も高い酸化還元電位を示す金-ポルフィリン錯体を合成し、その光誘起電子移動反応を詳細に検討した。

Separation of Ga^{3+} from a $Ga^{3+}-Al^{3+}$ Solution using a Long-chain Alkylated Cupferron Membrane

清水剛夫, 奥下洋司
J. Chem. Soc. Chem. Commun.
1173~1175 (昭和61年)

新しい電子材料の原料であるガリウムの単離取得は重要であるが、その単独鉱石はなく、現在、ボーキサイト为原料を求めている。本研究では、微量含まれるガリウムの選択的分離濃縮を目的に、吸着剤と選択的濃縮膜の二つについて、その合成を試みた。その結果、長鎖アルキルクペロンが、ガリウムの吸着剤ならびにキャリアー膜のキャリアーとして有用であることが明らかになった。吸着剤では、ガリウムとアルミニウムの分離比が 9×10^3 のオーダーであり、また、選択分離膜では、ほぼ完全に近い分離を示した。

Charge-Controllable Membrane Polypyrrole-Polyelectrolyte Composite Membrane through Anodic Doping Process

彌田智一, 大谷 彰, 清水剛夫, 本多健一
Chem. Lett.
687 ~ 690 (昭和61年)

ポリビニル硫酸カリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン性高分子の存在下、ピロールの電解重合によって、これらアニオン性高分子をドーパントとするポリピロール複合膜が得られた。この複合膜は機械的強度に優れ、表面は均質かつ平滑であった。さらに、部分酸化されたポリピロールとアニオン性高分子がポリイオンコンプレックスを形成するため、電解還元によってポリピロールを電氣的に中性状態にしてもアニオン性高分子は脱ドーパされない。したがって、膜内の電氣的中性を保つた

め電解液より小さいカチオンの進入が観られた(擬カソードドーピング)。膜内固定電荷の極性を電氣化学的に制御できる charge-controllable membrane としての機能が示された。

A Functionalized Polypyrrole Film Prepared by Chemical Polymerization at a Vapour-Liquid Interface

清水剛夫, 大谷 彰, 彌田智一, 本多健一
J. Chem. Soc. Chem. Commun.
1414~1415 (昭和61年)

導電性高分子であるポリピロールの新しい合成法の一つとして、薄膜構造を有するポリピロールを、気-液界面で合成する方法を示した。気相にはピロール蒸気を、液相には酸化剤を含む水溶液を用いて、液相界面に結晶性ならびに透明性の大きいポリピロール膜が合成できることを示した。また、液相あるいは気相に、機能分子を共存させることによって機能化できることを示唆した。これにより、ポリピロール薄膜が基板なしに独立的に得られる。

Effective Adsorption-Desorption of Cations on a Polypyrrole-Polymer Anion Composite Electrode

清水剛夫, 大谷 彰, 彌田智一, 本多健一
J. Chem. Soc. Chem. Commun.
1415~1417 (昭和61年)

ポリアニオンをドーパントとするポリピロール膜は、charge-controllable 膜として機能し、ポリピロールが還元状態では、本来アニオン交換能を示したものがカチオン交換能を示すようになる。このカチオン交換能の機構ならびに速度論的検討を行い、アニオン性ドーパントならびにカチオン性ドーパントの導入の規制と、それによる導電性高分子の機能化の自由度の拡大を示唆した。

An Approach to DNA Fragment Synthesis from Unprotected Nucleoside

清水剛夫, 尾崎広明, 矢本修平, 本多健一
Nucleic Acids Res. Symp.
17, 81~84 (昭和61年)

反応性が高く、かつ、選択性を有するリン酸化剤を用いることにより、非保護ヌクレオシドから、シーケンスを有したオリゴデオキシリボヌクレオチドの合成を示した。5' 水酸基を保護したデオキシリボヌクレオシドをモルホリノホスホロジクロリダイトもしくは、そのアゾール置換体によってホスフィチル化し、引き続き非保護デオキシヌクレオシドとの縮合反応を行い、ジヌクレオシドホスファイト誘導体が得られる。この誘導体は、*in situ* で無水酸化を

行つて、インターヌクレオシドリン酸部位にモルホリノ基を有したダイマープロックを得る。このダイマープロックは、鎖長延長を行う安定中間体となる。これより、シークエンスをもつオリゴデオキシリボヌクレオチドが得られることを示した。

Electrochemical Polymerization in Langmuir-Blodgett Film of New Amphiphilic Pyrrole Derivatives

彌田智一, 安藤昌儀, 金子武平,
大谷 彰, 清水剛夫, 本多健一
Tetrahedron Lett.
27, 5633~5636 (昭和61年)

両親媒性ピロール誘導体を合成し、オクタデカンとの2:1混合膜が中性水溶液上に安定な単分子膜を形成した。さらに、インジウム-スズ酸化物蒸着電極上に、この単分子膜を数百層積層し、基板最下端をアセトニトリル溶液に浸す特異な電解重合法によって、膜面方向にポリピロール構造を有する重合累積膜を得た。積層構造をX線回折より確認し、導電性の異方性は10桁以上に達した($\sigma_1 = 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\sigma_{11} \geq 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

導電性高分子複合体膜

清水剛夫, 彌田智一, 福井謙一
日本化学繊維研究所講演集
43, 51~57 (昭和61年)

ポリピロールなどの導電性高分子の機械的強度の向上、および二次成形や大量調製に適した化学的酸化重合法を確立するため、ナフィオンなどの支持体膜を原料モノマー相と酸化剤相の隔膜に用い、これら支持体内にポリピロールを調製する方法を示した。特に、陽イオン交換膜の場合、アニオン基がポリピロールのドーパントとなり、分子レベルでの複合化が示唆された。また、本方法の特徴として、支持体に用いるフィルムの任意の位置に導電層を構築できることが挙げられるとともに、あらゆる種類の機能分子を導入することが挙げられる。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers: Mechanism and Synthesis of New Polymers

沢本光男, 東村敏延
Makromol. Chem., Macromol. Symp.
3, 83~97 (昭和61年)

ヨウ化水素/ヨウ素(HI/I_2)系開始剤によるビニル化合物のリビングカチオン重合の最近の展開を概観する。まず、モノマーとしてビニルエーテル、プロペニルエーテル、不飽和環状エーテル、およびスチレン誘導体のリビング重合

が可能となった。NMRおよび紫外/可視分光法によるリビング重合系の直接観測により、開始と生長の機構も解明された。すなわち、最初にヨウ化水素とビニルエーテルの付加体 $[\text{CH}_3\text{-CH(OR)-I}]$ が定量的に生成し、この CH-I 結合がヨウ素の存在下で活性化され、この活性化された結合にビニルエーテルが挿入してリビング生長が進行すると考えられる。このようなリビング重合は、無極性溶媒中だけでなく塩化メチレンなどの極性溶媒中でも可能である。こうして得たリビング生長末端をアミンで停止すると、末端に導入されたアミノ基の定量により生長種濃度を決定できる。また、 HI/I_2 開始剤によるリビング重合を二官能性ポリマーやブロック共重合体の合成に応用した例についても述べる。

Vinyl Ethers with a Functional Group: Living Cationic Polymerization and Synthesis of Monodisperse Polymers

東村敏延, 青島貞人, 沢本光男
Makromol. Chem., Macromol. Symp.
3, 99~111 (昭和61年)

様々な機能性ポリマーを合成するために、官能基を有するビニルエーテル(VE)のリビングカチオン重合を検討した。その結果、官能基として極性の飽和または不飽和エステルおよびエーテル鎖などを有していても、ヨウ化水素/ヨウ素(HI/I_2)開始剤を用い、低温、無極性溶媒中で重合を行うと、移動反応等の副反応を起こすことなくリビングポリマーが得られることがわかった。得られたポリマーの分子量分布はいずれも極めて狭く($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.2$)、分子量は重合率に伴って直線的に増加した(重合終了時に新たにモノマーを添加しても、低分子量体を副生することなく分子量はさらに増加した)。また、これらのモノマーのリビング重合性を利用して、分子量や構造の規制された種々の新規ポリマーの合成を検討した:(i)単分散に近い、狭い分子量分布を有する水溶性ポリマー、(ii)片末端に重合可能な置換基を有するマクロモノマー、(iii)界面活性を有する両親媒性ブロックポリマー。

Cationic Polymerization of *p*-Methylstyrene Initiated by Acetyl Perchlorate: An Approach to Living Polymerization

谷崎彰男, 沢本光男, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
24, 87~96 (昭和61年)

p-メチルスチレンを過塩素酸アセチル開始剤により -78°C でカチオン重合すると、共通イオン塩($n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$)を含む塩化メチレン中、またはより極性の低い塩化メチレン/トルエン混合溶媒(1/4, v/v)中において、狭い

分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.1-1.4$)をもつ長寿命ポリマーが生成した。これらの条件下では、生成ポリマーの数平均分子量($\overline{M}_n$)はモノマーの重合率に対し正比例して増加し、またモノマーと開始剤の仕込み比により規制できた。一たん重合が完結した反応溶液に繰り返し新しいモノマーを添加すると、そのたびに第一段目の重合と同じ速度で再び重合が進行し、 $\overline{M}_n$ はさらに直線的に増加した。この重合に対する溶媒の極性および共通イオン塩の影響から、長寿命生長種が生成するためには、生長種のイオン解離を抑制して非解離の生長種とすることが重要であることが明らかとなった。

Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by HI/I₂ Initiator in Polar Solvents

榎 尚史, 沢本光男, 東村敏延
J. Polym. Sci., A, Polym. Chem. Ed.
24, 2261~2270 (昭和61年)

ヨウ化水素/ヨウ素(HI/I₂)系開始剤によるイソブチルビニルエーテルのほぼ理想的なリビングカチオン重合が、無極性溶媒(*n*-ヘキサンなど)中だけでなく、より極性の大きい塩化メチレン中でも進行することが見出された。生成ポリマーは単分散に近い分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.1$)を示し、その数平均分子量はモノマーの重合率に比例して増加し、重合終了時に再びモノマーを加えるとさらに重合が起こってポリマーの分子量が増大した。ただし、ヨウ化水素の濃度を十分に高くする必要があり、ヨウ化水素濃度が低すぎたり、より極性の大きい溶媒(ニトロベンゼン/塩化メチレン)を用いると移動反応が起こる。これは、生長種のイオン解離を抑制して非解離生長種を生成させることが重要であるためである。塩化メチレン中でもHI/I₂によりリビング重合が起こったことは、ヨウ素アニオンと生長末端が非常に強く相互作用していることを示している。

Living Cationic Polymerization of *Cis*- and *Trans*-Ethyl Propenyl Ethers and Synthesis of Block Copolymers with Isobutyl Vinyl Ether

沢本光男, 江原賢司, 谷崎彰男, 東村敏延
J. Polym. Sci., A, Polym. Chem. Ed.
24, 2919~2926 (昭和61年)

シス-およびトランス-エチルプロペニルエーテル(EPE; $\text{CH}_3\text{-CH=CH-OC}_2\text{H}_5$)を無極性溶媒中(トルエンおよび*n*-ヘキサン)、-40°Cでヨウ化水素/ヨウ素開始剤によりカチオン重合し、規制された分子量と狭い分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.2-1.3$)をもつリビングポリマーを合成した。モノマーの幾何異性は重合のリビング性に影響しなかった。ポリマ

ーの立体構造を¹³C-NMRで決定した結果、リビング生長末端は対応するリビングではない生長種(BF₃OEt₂などの通常のルイス酸より生成)に比べて立体的にあまり混みあっていないことも明らかとなった。EPE(シスまたはトランス)とイソブチルビニルエーテルをHI/I₂により順次重合することによって、両モノマーの新しいブロック共重合体も合成した。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum Halides 1. EtAlCl₂/Ester Initiating Systems for Living Polymerization of Vinyl Ethers

青島貞人, 東村敏延
Polym. Bull.
15, 417~423 (昭和61年)

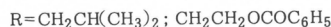
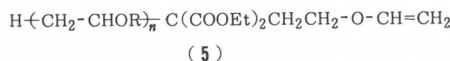
ビニルエーテル(VE)類からカチオン重合でリビングポリマーを生成する新しい開始剤系を見出した。イソブチルVEを酢酸エチル存在下、EtAlCl₂開始剤を用いてトルエン中で重合すると、リビングポリマーが得られた。得られたポリマーの分子量分布は極めて狭く($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.2$)、その数平均分子量は重合率に伴い直線的に増加した。また、この重合系の特長として、0°C以下の低温だけでなく、室温付近というカチオン重合では比較的高温でも生長鎖はリビング性を失わないことがわかった。一方、酢酸エチルを共存させないと、この条件ではリビングポリマーも長寿命生長種も得ることはできなかった。側鎖にエステル基を有するVE(2-ビニロキシエチルベンゾエート、2-ビニロキシエチルメタクリレート)は、エステル類を添加しなくてもEt-AlCl₂単独で重合するだけでリビングポリマーを生成することがわかった。

End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization. 2. Vinyl Ether Macromers with a Poly(vinyl ether) Backbone

沢本光男, 榎 尚史, 東村敏延
Polym. Bull.
16, 117~123 (昭和61年)

イソブチルおよび-ベンゾイルオキシエチルビニルエーテルをヨウ化水素/ヨウ素系開始剤によりリビング重合し、生成したリビング末端を2-ビニロキシエチルマロン酸ジエチルのナトリウム塩[Na⁺⊙C(COOEt)₂CH₂CH₂-OCH=CH₂]で停止し、ビニルエーテル末端と単分散な($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.1$)ポリ(ビニルエーテル)鎖とから成る新規マクロマー5を合成した。5の末端のすべてがビニル基をもつこと(末端官能基度 $F_n \approx 1.0$)を¹H-と¹³C-NMRとで確認した。また、カチオン重合の条件下で、5はアルキルビニル

エーテルと共重合することもわかった。



Mechanical Properties of Substituted Polyacetylenes

増田俊夫, 唐 本忠, 田中 皓, 東村敏延
Macromolecules
19, 1459~1464 (昭和61年)

空气中, 室温で安定な置換アセチレンポリマーの引張り特性および動的粘弾性を調べた。25°Cでの引張り試験により, 一般にフェニル基を有するポリマーは硬くて脆く, 長いアルキル基を有するポリマーは柔らかくて伸びやすいことが明らかとなった。このような置換基効果はビニルポリマーのそれとよく似ている。一方, -150~200°Cにおける動的粘弾性測定によれば, 多くのポリアセチレンは200°C前後の高いガラス転移温度(T_g)を示し, 置換基の種類にあまり影響されなかった。この結果は, ビニルポリマーの T_g が置換基の種類にかなり影響されることと対照的である。主鎖上の交互二重結合構造がポリアセチレンの T_g の主な支配因子であると結論される。

Synthesis of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with Extremely High Molecular Weight by Using $\text{TaCl}_5\text{-Ph}_3\text{Bi}$ (1:1) Catalyst

増田俊夫, 磯部英二, 濱野俊之, 東村敏延
Macromolecules
19, 2448~2450 (昭和61年)

TaCl_5 による1-(トリメチルシリル)-1-プロピンの重合における種々の有機金属共触媒の添加効果を検討した。重合は, 通常トルエン中, 80°Cで24時間行った($[\text{M}]_0=1.0\text{ M}$, $[\text{Cat}]=[\text{Cocat}]=10\text{ mM}$)。 TaCl_5 単独では, GPC (ポリスチレン換算)によると重量平均分子量($\bar{M}_w$) 8.4×10^5 のポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]が生成した。それに対して, 共触媒として Ph_3Bi を触媒と当量添加すると重合速度が加速されるだけでなく, 分子量が著しく増大し $\bar{M}_w 4.0 \times 10^6$ (固有粘度 $[\eta]$ はトルエン中, 30°Cで13.2 $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)という高分子量のポリマーが得られた。これらの $\bar{M}_w$ と $[\eta]$ は, これまで知られている置換ポリアセチレンの中で最も高い値であった。

Polyacetylenes with Substituents: Their Synthesis and Properties

増田俊夫, 東村敏延
Adv. Polym. Sci.
81, 125~165 (昭和61年)

この論文は, 置換基をもつポリアセチレン(置換ポリアセチレン)の合成, 性質, 機能についての最近の進歩を述べたものである。その主な特徴は以下のとおりである。種々の5, 6族遷移金属(Nb, Ta, Mo, W)触媒が, 置換アセチレン, 特にかさ高い置換基をもつアセチレンの重合に利用されてきた。これらの触媒を用いることにより, 種々のモノマー(例えば, $\text{HC}\equiv\text{C}-t\text{-Bu}$, $\text{MeC}\equiv\text{C}-n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$, $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$, $\text{MeC}\equiv\text{CSiMe}_3$)から, 分子量が100万に達する新しい置換ポリアセチレン $[-\text{CR}=\text{CR'}-]_n$ が合成されてきた。ポリアセチレンと異なり, これらの置換ポリアセチレンは一般に無色(あるいは淡黄色), 可溶, 無定形で空气中で安定である。また電気絶縁体で常磁性を示さない。これらのポリマーの中には, 気体および液体分離膜として有効なものがあることがわかってきた。このようなポリマーは, 機能性ポリマーの新しいカテゴリーを形成している。

Polymerization of Aliphatic Acetylenes. X. Polymerization of Internal Octynes and Hexynes by Halides of Niobium(V) and Tantalum(V)

増田俊夫, 高橋 徹, 仁木章博, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
24, 809~814 (昭和61年)

内部アルキン(2-, 3-, 4-オクチンおよび2-, 3-ヘキシン)のニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)のハロゲン化物による重合を検討した。2-アルキン(2-オクチンおよび2-ヘキシン)は NbCl_5 および NbBr_5 によってかなりの収率でポリマー($\bar{M}_w 2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$)を生成した。対称アルキン(4-オクチンおよび3-ヘキシン)からはNb, Taの塩化物および臭化物によって収率よく不溶性ポリマーを得た。3-オクチンはNb, Taの塩化物および臭化物によって収率よく重合した。ポリ(3-オクチン)($\bar{M}_w 2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$)は新規重合体であり, その構造および性質について検討した。このポリマーは主鎖に交互二重結合をもち, ねじれたコンホメーションをとっていた。またこのポリマーは白色固体で極性の低い有機溶媒に可溶, 溶液をキャストすることにより膜を得ることができた。

Polymerization of 1-(Trimethylsilyl)-1-propyne Homologs

磯部英二, 増田俊夫, 東村敏延, 山本 昭
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
24, 1839~1848 (昭和61年)

ケイ素を二つ含有する新しい1-(トリメチルシリル)-1-プロピン同族体[$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]の重合をTaおよびNb触媒を用いて行った。 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ は TaCl_5 によってのみ定量的に重合し、100万を越える分子量をもつポリマーを生成した。 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ は、 TaCl_5 と Ph_4Sn などの適当な有機金属共触媒との当量混合物によって良好な収率で重合し、分子量約40万のポリマーを与えた。Nb触媒はこれらのモノマーに対して、対応するTa触媒より活性が低かった。IR、 ^{13}C -NMRスペクトルによれば、これら2種類のポリマーは主鎖に交互二重結合を有していた。両ポリマーとも白色の固体でトルエンのような極性の低い溶媒に完全に可溶で、溶液のキャストにより均一の薄膜を与えた。これらのポリマーは熱的に非常に安定で、軟化点は 350°C 以上であった。これらポリマーの膜は、ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]膜より低い酸素透過性を示した[$P_{\text{O}_2}=4\times 10^{-9}\sim 8\times 10^{-9}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{cmHg})$]が、分離比はより大であった($P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}=3.4\sim 3.6$)。

Polymerization of 1-(Pentafluorophenyl)-1-alkynes by Ta and Nb Catalysts

吉村利夫, 増田俊夫, 東村敏延, 石原 孝
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
24, 3569~3572 (昭和61年)

1-(ペンタフルオロフェニル)-1-アルキン($\text{C}_6\text{F}_5\text{-C}\equiv\text{CR}$; $\text{R}=\text{Me}$, Et , $n\text{Bu}$)はTa, Nb触媒により重合し、新規ポリマーが生成した。1-(ペンタフルオロフルオロフェニル)-1-プロピンの場合、 TaCl_5 や NbCl_5 単独を用いてもオリゴマーが生成するのみであった。それに対し共触媒として $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ を用いるとポリマーが生成した。特に TaCl_5 - $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ を触媒として用いた場合ポリマー収率は約70%に達した。1-(ペンタフルオロフェニル)-1-ブチンや1-ヘキシンの同様の重合挙動を示したがポリマー収率は低下する傾向にあった。生成したポリマーはいずれも白色固体、不溶不融で対応する炭化水素ポリマーであるポリ(1-フェニル-1-アルキン)より熱的に安定であった。

Ethanol-Water Separation by Permeation through Substituted-Polyacetylene Membranes

増田俊夫, 唐 本忠, 東村敏延
Polymer Journal
18, 565~567 (昭和61年)

置換ポリアセチレン膜のパーバレーション法によるエタノール-水混合物の分離における分離定数、 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{EtOH}}$ 、および透過速度、 R 、を測定した(EtOH : 10 wt%, 30°C , 透過側圧力: 1.0 mmHg)。ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]膜はエタノールを優先的に透過した($\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{EtOH}}\approx 10$)。一方、他の置換ポリアセチレン膜[e.g. ポリ(1-クロロ-1-オクテン), ポリ(1-フェニル-1-プロピン)]は選択性に乏しいか、あるいは水を優先的に透過した。操作温度において、ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]はガラス状ポリマーであり、エタノール選択透過型ポリマーとして知られているポリ(ジメチルシロキサン)はゴム状ポリマーである。それにもかかわらず、前者の透過分離挙動は後者のそれと比較的に似ていた。

Novel Time-Dependent Rheological Phenomenon in Suspensions of Spherical Particles

松本孝芳, 八尾 滋, 小野木重治
J. Rheology
30, 509~516 (昭和61年)

球形粒子分散系のレオロジー特性において、新奇な時間依存性挙動が見出された。これは、動的トルクすなわち動的弾性率が、動的せん断時間とともに、初期値の1/1000程度まで減少し、再度定常せん断を加えることによって、短時間のうちに元に回復する現象である。この時間依存性挙動は、せん断過程を繰り返すことによって、何回でも繰り返すことができる。また、当該時間依存性挙動の原因としては、分散粒子の形状および大きさにおける均一性が重要な役割を果たしていると考えられる。

固体粒子分散系の長時間緩和における非線形粘弾性

八尾 滋, 宮川淑人, 松本孝芳
日本レオロジー学会誌
14, 77~81 (昭和61年)

感光性粒子分散系の線形および非線形粘弾性を、分散粒子の凝集度との関連において研究した。これらの分散系は、分散粒子の凝集構造に起因する特徴的な長時間緩和過程を示す。ある程度凝集している分散系においては、この緩和過程で顕著な非線形粘弾性が観察される。また、長時間緩和過程の特性緩和時間は、凝集体の回転緩和と密接に関連するとともに、動的歪の大きさに依存しないことが判明し

た。

カルボキシメチルセルロース-水分散系の動的粘弾性

益子公男, 松本孝芳
日本レオロジー学会誌
14, 93~98 (昭和61年)

カルボキシメチルセルロース-Na塩(NaCMC)の重量平均分子量 M_w を、カドキセン溶液の光散乱によって測定した。NaCMC-0.1 N NaCl水溶液の極限粘度数 $[\eta]$ と M_w の間に、 $[\eta] = KM_w$ (K は定数)の関係が成立することを確認した。

0.5~1程度のエーテル化度DSで、種々の重合度のNaCMCを用い、それらの水分散系の動的粘弾性を、円錐円板型レオメータを用いて測定し、DS、重合度および濃度の影響について検討した。DSの効果はレオロジー特性に顕著に現われ、低いDSの試料では、長時間領域に不均質系の特徴である第二平坦部が観察されること、一方、高いDSの試料は、均質系と同様の粘弾性を示すことなどが判明した。

Relationship between Viscosity and Particle Content in Disperse Systems

八尾 滋, 松本孝芳
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
29, 137~140 (昭和61年)

球形粒子分散系に適用できる新しい粘度式が提案された。多くの分散系は、比較的高濃度で、非ニュートン粘性を示す。しかし、高せん断速度および低せん断速度領域で、それぞれニュートン粘度 η_∞ および η_0 が決定される。非常に低い粒子濃度を除いて、 η_∞/η_s は $\exp(m\phi)$ に比例する。ここで η_s は分散媒の粘度、 m は定数、 ϕ は粒子の体積分率である。この関係を考慮して、新しい粘度式は、次のようになる。

$$\ln \eta_{r0} = 2.5\phi + 0.027 m^3 \phi^2$$

ここで $\eta_{r0} = \eta_0/\eta_s$ である。

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, 太田靖彦, 升田利史郎, 小野木重治
日本化学繊維研究所講演集
43, 1~11 (昭和61年)

星形スチレン-ブタジエンブロック共重合体をアニオン重合法により合成した。溶媒キャスト法により作成したこれらの星形高分子のフィルムは、モルフォロジーと力学的性質を調べた。シクロヘキサン溶液からキャストして作った星形スチレン-ブタジエンブロック共重合体フィルムは、ラメラ構造を示し、テトラヒドロフラン/メチルエチルケトン混合溶媒(T/M)からキャストして作った星形共重合体フ

ィルムはロッド構造を示した。動的粘弾性の測定結果から、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ことがわかった。ポリスチレンが分子外部にある比較的枝の本数の少ない共重合体の、T/Mからキャストして作成したフィルムではポリスチレンがポリブタジエンで可塑化された特別な状態が現われた。しかし枝の本数が多くなるとこの可塑化現象は見られなくなる。非平衡凝集構造は溶液キャスト後の相分離が低濃度で進行した時に現われやすい。引張り試験では、分子外部がポリスチレンからなる星形共重合体のみが延性を示した。

Ultrasonic Properties of Star-shaped Styrene-Butadiene Block Copolymer Films

田中 皓, 新田晃平, 升田利史郎
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
29, 285~286 (昭和61年)

星形のポリスチレン-ポリブタジエン-ブロック共重合体フィルムの超音波特性を測定した。測定にはポリスチレン(PS)含有率が約80%に固定された2種類の系列の星形高分子を用いた。すなわち星形の中心にPSが外側にポリブタジエン(PB)が存在する枝からなるものと、逆に星形の中心にPB、外側にPSをブロック共重合した枝からなるものの2種類である。また、各系列で枝の数の異なる星形高分子を用いた。フィルムはテトラヒドロフランとメチルエチルケトンの混合溶媒およびシクロヘキサンを溶媒としてキャスト法により作製した。

電子顕微鏡写真によって観察されるモルフォロジーはキャスト溶媒と星形の系列とに強く依存した。しかし、超音波特性は必ずしもモルフォロジーだけではうまく説明できず、相分離したドメイン内の、特にPSドメイン内の分子凝集状態を考える必要のあることを示唆した。これらの点は動的粘弾性の測定結果とも矛盾しなかった。

Viscosity and Steady-State Compliance of Multi-Branched Star Polystyrenes

太田靖彦, 升田利史郎, 小野木重治
Polymer Journal
18, 337~346 (昭和61年)

多数の枝をもつ星形ポリスチレンの零せん断粘度 η_0 と定常状態コンプライアンス J_e^0 の分子量依存性曲線の換算法が調べられた。比較的枝分れの少ない星形高分子に対して理論および実験の両面から確立された換算法は、多くの枝の高分子にはそのまま適用できない。この論文では、高分子鎖の拡がりを考慮した分子量の補正を行うことによって、多数の枝をもつ星形高分子の η_0 と J_e^0 の換算が可能であることを示した。さらに、この研究から、レオロジー的パラ

メーターを用いて枝の数が多い星形高分子の非摂動鎖の広がりを見積もる新しい方法を提案した。

Rheological Properties of Randomly Branched Polystyrenes with Different Molecular Weights between Branch Points

升田利史郎, 太田靖彦, 小野木重治
Macromolecules
19, 2524~2532 (昭和61年)

ランダムに枝分れしたポリスチレンを合成し、その50%溶液の貯蔵剛性率と損失剛性率の周波数依存性を測定した。さらに、これらの系の零せん断粘度(η_0)と定常状態コンプライアンス(J_e^0)を線状および星形ポリスチレンの値と比較した。ランダムに枝分れした試料の η_0 は、 $M_w < 2M_b$ では線状ポリスチレンの $\eta_0 \sim M_w$ 曲線に一致する。分子量の比較的高い領域では、ランダムに枝分れしたポリスチレンの η_0 の M_w 依存性は線状高分子より小さい。同じ分子量では、 M_b が小さくなるほど枝分れ高分子の η_0 は低い。この系の J_e^0 は複雑である。すなわち、 $M_w < M_b$ では M_w に比例するが、 $M_b < M_w < 2M_b$ では M_w に依存しない。しかし、 $2M_b < M_w < (5 \sim 6)M_b$ では再び J_e^0 が M_w に比例して増加し、 $M_w > (5 \sim 6)M_b$ ではさらに急激に増加する。

Effect of Physical Aging on Viscoelastic and Ultrasonic Properties of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] Films

田中 皓, 新田晃平, 前川隆一, 増田俊夫, 東村敏延
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
29, 287~288 (昭和61年)

ポリ[1-(トリメチル)-1-プロピン](PTMSP)フィルムの経時変化に伴う構造変化を検討するために、キャスト製膜直後の、長時間経過後の、および熱処理を施したフィルムについて動的粘弾性と超音波の測定を行った。

動的弾性率 E' と音速 V のagingの時間および熱処理時間依存性は極めて小さかった。しかし、動的損失 E'' (あるいは $\tan \delta$)はagingの時間および熱処理の時間に対して減少し、一方、減衰係数(attenuation coefficient)は増加した。以上の結果は、キャスト直後のPTMSPフィルムにおいては、キャスト過程で生じる非平衡状態により形成された疎-密の分子凝集状態が緩和されずにそのまま凍結された状態となっているが、室温における時間の経過あるいは熱処理によって、より均一な分子凝集状態へと緩和することを示唆する。

Dynamics of Helical Worm-like Chains. VII. General Scheme of the Higher-Order Subspace Approximations

吉崎武尚, 山川裕巳
J. Chem. Phys.
84, 4684~4692 (昭和61年)

離散化らせんみみず鎖に基づき、動的な測定量を計算するためには、ある種の固有値問題を解く必要がある。部分関数空間 $L(1)$ に属する基底関数を用いて書かれる測定量を計算するための固有値問題の改良近似解法として、高次部分空間近似を定式化した。この近似は、空間 $L(1)$ とその補空間との相互作用を部分的に考慮するものである。近似の良否を調べるために、1次元連成回転子について計算を行い、CookとLivorneseの計算機実験の結果と比較したところ、両者の一致は良好であった。また、屈曲性高分子について考える場合、空間 $L(2)$ の一部の基底関数との相互作用を考慮するだけで良いことがわかった。ただし、この改良近似法は、剛直高分子の場合には有効でない。

Dynamics of Helical Worm-like Chains. VIII. Higher-Order Subspace Approximations to Dielectric and Magnetic Relaxation and Fluorescence Depolarization for Flexible Chains

山川裕巳, 吉崎武尚, 藤井基治
J. Chem. Phys.
84, 4693~4707 (昭和61年)

高次部分空間近似を用いた離散化らせんみみず鎖の理論結果に基づき、屈曲性高分子希薄溶液の誘電および核磁気緩和と蛍光偏光解消について再考察を行った。誘電緩和時間 τ_D 、スピン-格子緩和時間 T_1 、スピン-スピン緩和時間 T_2 、核オーバーハウザー効果(NOE)、蛍光異方性比 $\rho(t)$ 、平均蛍光異方性比 $\bar{\rho}$ 、蛍光緩和時間 τ_F について、理論と実験の比較を行った。実験値の解析から得られた高分子鎖の太さと、化学構造から決定した太さとの一致は、以前の粗部分空間近似の場合に比べて良好であった。非測定量である核磁気緩和時間 τ_M を、 T_1 から評価するための関係式を構成した。種々の屈曲性高分子鎖の解析結果を比較したところ、動的剛直性と静的剛直性 λ^{-1} の間に相関があり、粗くいって、動的剛直性は λ^{-1} の単調増加関数となっていることがわかった。この関係の理由についても考察を行った。

Statistical Mechanics of Helical Worm-like Chains. XV. Excluded-Volume Effects

島田次郎, 山川裕巳
J. Chem. Phys.
85, 591 ~ 600 (昭和61年)

らせんみみず(HW)鎖について, 平均2乗両端間距離および回転半径の膨張因子を理論的に評価した。排除体積効果は, 山川-Stockmayerの方法に従って考慮した。この方法では, 膨張因子は, 排除体積パラメータ z と, 全鎖長 L の関数である1次摂動係数 $K(L)$ を用いて, 近似的に閉じた式で与えられる。 $K(L)$ を評価するために必要な閉環確率は, HW鎖の特別な場合であるみみず(KP)鎖について, すでに開発した方法を若干変更して評価した。実際の計算は, HWモデルパラメータの限られた範囲, およびKP鎖についてのみ行った。その結果, HW鎖の $K(L)$ が近似的にKP鎖の値に等しいことを示した。簡単な考察から, この結論はHW鎖について一般的に成立することが予想されるので, HW鎖についての膨張因子は結局, KP鎖の $K(L)$ を用いて表わされるところをよい。導出した膨張因子についての閉じた式は, 任意の鎖長をもったどのような屈曲性高分子鎖についても適用できると考えられる。

Comparison between small-angle neutron scattering and X-ray scattering from semidilute polystyrene-toluene solutions

衣笠晋一, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫,
栗田公夫, 中島信也, 古坂道弘, 石川義和
Polymer Communications
27, 47~49 (昭和61年)

ポリスチレンの重水素化トルエン- d_8 準希薄溶液について, 小角中性子散乱(SANS)および小角X線散乱(SAXS)の測定を行った。SANSで測定した散乱関数および, 相関距離 ξ をSAXSで測定したものと比較した。濃度の関数としてSANSで測定された ξ の結果は, SAXSで測定された結果とよく一致した。しかしながら, SAXS散乱曲線では小角部分に予期しない異常散乱が観察されたが, SANS散乱曲線にはみられなかった。

Small-Angle X-ray Scattering from Semidilute Polymer Solutions. 2. Polystyrene in Cyclohexane

衣笠晋一, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫
Macromolecules
19, 2832~2840 (昭和61年)

X線小角散乱測定で, ポリスチレンのシクロヘキサン準希薄溶液について研究された。2個の構造因子, 相関距離 ξ と g_m を濃度と濃度の関数として測定した。得られた結

果から以下のことが判明した。(1) θ 温度では, g_m と ξ の濃度依存性がスケーリング理論により予言された巾法則と一致する。(2)高温では, g_m のデータはスケーリング則を支持するのに, ξ はスケーリング則により予言された巾法則と異なったデータを与える。(3) $c^2 g_m$ と $c\xi$ は換算変数 τ/c の普遍関数で記述される。(4)換算量 g_m/g_m^0 も τ/c の普遍関数で記述され, 準希薄溶媒領域で二体および三体クラスター積分で表わされ, 準希薄溶媒領域で対応する巾法則を与える。(5)平均場理論の結果 $\xi^2 = (A^2 M_u/12) g_m$ はよく確認された。(6)結局 ξ と g_m の濃度および濃度依存性は, 貧溶媒に対してはスケーリング理論より平均場理論により, よく記述される。

Blob Hypotheses and Structural Parameters for Semidilute Polymer Solutions

衣笠晋一, 林 久夫, 浜田文将
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
29, 51~54 (昭和61年)

高分子準希薄溶液中でのセグメント間の相関をより直観的に表現するためにスケーリング理論により提出された濃度および濃度プロップ仮説が妥当であるかどうかを, ポリスチレン準希薄溶液のX線小角散乱データをもとに定量的に検討した。まず, 実測できない量である濃度プロップの径 ξ_r を, 慣性半径の文献値をもとに排除体積の関数として求めた。次に, 散乱データより得られ, 濃度プロップ単位の“分子量”に相当すると考えられる量 $M_b (\equiv \frac{1}{2} \partial c / \partial \Pi)$ を定義し, これと相関長 ξ との関係が濃度プロップ仮説で予想されるように, $\xi < \xi_r$ では $\xi \propto M_b^{0.5}$ に, $\xi > \xi_r$ では $\xi \propto M_b^{0.6}$ に従うことを, また同時に, ξ と M_b との関係が, 希薄溶液中での単鎖鎖の慣性半径と分子量との関係と良く一致することを確かめた。

Studies on the Structures of Polyacrylamide Gels

桜井伸一, 林 久夫, 浜田文将
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
29, 55~58 (昭和61年)

ポリアクリルアミドゲルを用いて, ゲルの構造を特徴づける物理量である相関長 ξ をX線小角散乱により決定した。そして ξ とゲル中のポリマー濃度 c とのスケーリング関係を明らかにした。濃度 c を変化させるため, ゲルの膨潤度を次の方法でコントロールした。①膨潤溶媒に用いたアセトン/水系混合溶媒の比率を変化(χ 値を変化)させた。②架橋点間の鎖長が種々異なるゲルを合成した。その結果, ①では $\xi \propto c^{-0.39}$ ②では $\xi \propto c^{-0.76}$ の関係が得られた。さらに, ゲル化時の濃度, 架橋点の密度と分布, ゲル化熟成時間, および予想されるゲル構造の不均一性などに依存せず,

換算濃度 $\tilde{c}$ を用いて ξ は、 $\xi \propto \tilde{c}^{-0.73}$ のようにスケールされることがわかった。以上のことから本系に対して、網目構造を準希薄溶液中の構造に類似したブロップの集まりで粗視化しようという ξ^* 定理が正しく適用できると結論した。この結論をうけて、架橋鎖の分子量を評価する方法として、散乱法、膨潤度測定法、および既知のスケール関係式から間接的に評価する方法について、実験的に比較検討した。

Photocycloaddition of 4-Dimethylamino-styrene with 1-Vinylpyrene or Styrene

土田 亮, 山本雅英, 西島安則
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II
239~243 (昭和61年)

4-ジメチルアミノスチレン(1)を電子供与体、1-ビニルピレン(2)またはスチレン(3)を電子受容体としたエキサイプレックス系における光環化反応の反応機構を、生成物分析と分光的測定より調べた。(1)と(2)の環化反応は、非極性な溶媒中で進行し、生成物としてトランスならびにシス-シクロブタンが得られた。通常エキサイプレックスは、両者の芳香環がサンドイッチ状になったコンホメーションをとることが知られているが、ピレン環が大きいのとエキサイプレックス寿命が長いために、この場合にはトランス体が多く生成した。(1)と(3)の環化では、その短いエキサイプレックス寿命のためにシス体のみを与えた。一方、極性の溶媒中では光電荷移動後にフリーなイオンラジカルに解離するため、イオンラジカルを開始種とする共重合体を主生成物として与え、エキサイプレックス状態での反応性と大きく異なった結果となった。反応中間体の過渡吸収スペクトルの測定を行ったところ、上記と一致する結果を得た。

Photoinduced Electron Transfer in Acceptor Polymer Poly(vinyl methyl terephthalate) and Its Anion Radical Behavior Studied by Laser Photolysis

土田 亮, 益田尚彦, 山本雅英, 西島安則
Macromolecules
19, 1299~1303 (昭和61年)

電子受容性ポリマーであるポリ(ビニルメチルテレフタレート)鎖中に生じたアニオンラジカル電子移動能を、ナノ秒レーザーホトリシスによる過渡中間体吸収から評価した。吸収測定は、エチルカルバゾールを電子供与体として室温のベンズニトリル溶液でおこない、モノマーモデルとしてはジメチルテレフタレート、ダイマーモデルとしては2個のメチルテレフタレートをメチレン鎖で結んだ化合物を用意した。これらのダイマー、ポリマーともそのアニオンラジカル吸収スペクトルは、モノマーのものと一致し、

アニオンラジカルにおけるクロモホア間相互作用は確認されなかった。しかしジシアノベンゼンを用いたアニオンラジカル移動の方法でみるとダイマーモデルのアニオンラジカルからは電子移動が起こったが、ポリマーのアニオンラジカルからの移動はみられなかった。これはポリマー中において、クロモホア間相互作用が増大したためであり、このような相互作用は吸収スペクトルからの評価だけではその存在が確認できないことがわかった。

Hole Transport of *N*-Phenylcarbazole-doped Poly(bisphenol A carbonate) Films in Glass Transition Region

堤 直人, 山本雅英, 西島安則
J. Appl. Phys.
59, 1557~1561 (昭和61年)

N-フェニルカルバゾール(PhCz)をドーピングしたポリカーボネートフィルムのホール移動度を $-60 \sim 130^\circ\text{C}$ の温度範囲で飛行時間法を用いて測定した。298K, $E = 1.6 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ でのホール移動度は、 $[\text{PhCz}] = 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ から $[\text{PhCz}] = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ に増加すると、 $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ から $6.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ に増大した。ホール移動度の活性化エネルギーはガラス転移温度 T_g 以上で減少した。この事実はポリマー鎖のミクロブラウン運動がトラップ単位を変えるためであり、 T_g 以上ではトラップ単位が浅くなるためと考えられた。過渡光電流波形の温度依存性もこの考えを支持した。すなわち、 t_T を transit time, $t_{1/2}$ を t_T での光電流の1/2になる時間とすると $(t_T - t_{1/2})$ はトラップによる遅延効果を示すが、この温度依存性が T_g の上下で変曲することからもガラス転移領域でトラップ単位の変化があることが明らかとなった。

Anisotropic Rotation of Perylene and Perylene Derivatives Studied by the Fluorescence Depolarization Method

佐々木隆, 山本雅英, 西島安則
Repts. Prog. Polym. Phys. Jpn.
29, 529~532 (昭和61年)

蛍光偏光解消法により、ペリレン、3-ベンチルペリレン、および3-オクタデシルペリレンの回転拡散係数を決定した。ペリレンに関しては、扁平楕円体近似よりも、非対称回転子近似の方が適当であった。求めたペリレンの各軸まわりの回転拡散係数の比 $D_x : D_y : D_z$ は、スリッ境界条件下での理論値と一致せず、スリッとスティックの中間の境界条件を考慮すべきことが示された。3-アルキルペリレンについては、非対称回転子近似では妥当な値は得られなかった。分子の非対称的な形や、アルキル鎖の運動の寄与を考慮すべきことを示している。

Dynamics of Anthracence-labelled PMMA Chains Studied by the Fluorescence Depolarization Method

佐々木隆, 山本雅英, 西島安則
Makromol. Chem., Rapid Commun.
7, 345~350 (昭和61年)

高分子鎖のナノ秒域での局所運動をしらべるため、アントラセンをポリメタクリル酸メチル鎖の中央に導入したサンプルについて、メチルセロソルブおよびベンゼン希薄溶液中で、蛍光偏光解消の時間分解測定を行った。ベンゼン中での平均緩和時間について活性化エネルギーを求めたところ、2.5kcal/molとなった。局所運動についてのいくつかのモデルを実験データと比較した結果、Jones-StockmayerモデルやGeneralized Diffusion and Lossモデルがよく実験と一致した。このことは、測定している運動モードが高分子鎖の不連続な局所構造を反映していることを示している。

Structure of 5, 14-Diacetyl-9*b*, 9*c*, 18*b*, 18*c*-tetrahydro-tetrabenzo[*b*, *b'*, *f*, *f'*]cyclobuta[1, 2-*d*: 3, 4-*d'*]bisazepine

多賀 徹, 山本典子, 足利一男, 西島安則
Acta Cryst.
C42, 840~843 (昭和61年)

三重項増感による5-アセチルジベンズ[*b*, *f*]アゼピンの光反応では、単一の反応生成物を得る。その生成物の正確な構造をX線結晶解析により決定した。この生成物は、アゼピン環のシクロ付加反応による二量体で、シクロブタン環に対してシス-アンチ-シスの立体配置をとる。この結晶は三方晶系 $R\bar{3}$ に属し、 $a=b=c=16.477\text{Å}$, $D=1.27\text{g/cm}^3$, $V=2019\text{Å}^3$ である。またこの結晶は、対称中心に空孔を有しており、水分子がその空孔に浸潤し二量体分子と水素結合を形成することができる。二量体中の7員環は、二量化反応後、アゼピンのオレフィン二重結合の消失により、通常の折れ曲がった立体配置をとっている。その結果、二つの芳香環面の面角度は、 144.4° から 115.7° に変化している。この角度の減少により、アセチルアミド基は、平面構造をとれるようになっている。さらに、この二量体のシクロブタン環は、正方形であることがX線結晶解析により明確となった。

Photophysical Properties of Poly(*N*-vinylcarbazole) in the Ultra-thin Films

伊藤伸三郎, 永井 琢, 山本雅英, 西島安則
Repts. Prog. Polym. Phys. Jpn.
29, 525~528 (昭和61年)

蛍光測定は高感度であり、試料が薄膜であっても、その

光物性を分光的に測定することが可能である。光電導性高分子としてよく知られているポリビニルカルバゾール(PVCZ)の薄膜をスピンコーティング法により作製し、その光物性を膜厚の関数として測定した。100nm以下の膜厚では、厚さの減少とともに、表面層の寄与が大きくなり、その物性が顕著になってくる。その結果PVCZの表面には新しいエキサイプレックス形成サイトの存在が確認された。ペリレンを用いた増感量測定の結果、このサイトは表面層に近くなるほど増加し、CZ基に対して1/300程度の濃度で分布していることがわかった。このサイトは表面層で起こる光電導キャリア発生に大きく寄与しているものと思われる。

Structural Investigation of Lyotropic Liquid Crystals(IV) Surface Orientation of Cholesteric Domains of Hydroxypropyl Cellulose

小野木禎彦, 西島安則
Repts. Prog. Polym. Phys. Jpn.
29, 533~536 (昭和61年)

高分子液晶の液晶構造について発表してきたが、本報では、液晶ドメインの界面優先配向性について、屈折率計および偏光顕微鏡を用いて行った結果を述べている。明らかとなったことは、ヒドロキシプロピルセルロースのリオトロピック液晶ドメインは、ガラスなどの固体表面および自由表面である空気界面で、非常によくコレステリック面が配向するということである。実験結果からは、固体界面よりむしろ空気界面の方が配向性が良かった。また、液晶形成する場合、固体界面は液晶形成核となりうるが、空気界面では全く液晶形成が起こらないことが判った。

ヒドロキシプロピルセルロースのリオトロピック液晶構造——高分子鎖の固有光学的異方性の評価——

小野木禎彦, 西島安則
高分子論文集
43, 223~229 (昭和61年)

剛直な棒状の高分子鎖が形成するリオトロピック液晶の液晶構造について、種々の方法により配向させた液晶溶液の屈折率異方性(複屈折)測定結果より考察を行った。高分子としてセルロース誘導体であるヒドロキシプロピルセルロースを試料に選び、高分子鎖を配向させてから静止状態で安定なコレステリック構造をとらせた後、系の複屈折を測定した。また、系を流動配向させ完全な一軸の流動配向状態をとったと考えられる系の複屈折値から計算できる固有の複屈折値も計算した。コレステリック構造を考えた場合、屈折計のプリズム面に面配向した時の系の複屈折測定結果は流動配向で得られた鎖の固有複屈折値で説明できた

ことから、高分子液晶は十分にその構造を安定化させれば、ドメイン内の高分子鎖の配向因子の高い構造となることが明らかとなった。

高分子系における電子励起 エネルギーの移動と緩和(II)

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
43, 25~36 (昭和61年)

高分子固体中における光励起エネルギーの移動現象をカルバゾール基を側鎖に有するポリカルバゾリルエチルメタクリレートを試料として、種々の角度から検討した。この高分子ではエキ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。ここで現われる数々の光物理過程は高分子固体中を1ステップ当り数ピコ秒の高速で走る励起エネルギーの移動過程を明瞭に示した。また分子の構造の適当な選択により、アモルファス高分子においても有機結晶のような効率良い移動が可能になることを示した。

ジフェニルアミン—四臭化 炭素写真系の発色成分

和田善男, 後藤哲哉, 山本雅英, 西島安則
日本印刷学会論文集
24, 49~56 (昭和61年)

フリーラジカル写真系: diphenylamine- CBr_4 (DPA- CBr_4)において起こる光化学反応を詳細に調べ、反応機構を研究した。光反応を溶液中、バルクおよびポリ塩化ビニル(PVC)フィルム中で行い、生成物分析を行った。溶液中では赤色色素、9-diphenylaminoacridine (DPAAc)が主成分であり、青色色素、4,4',4''-tri(anilino) triphenylmethane bromide (TATPM)はほとんど生成しないが、バルクおよびPVCフィルム中ではDPAAcとTATPMがほぼ等量生成した。これらの結果から、Sprague らにより同定されたトリフェニルメタン色素の外にいくつかの生成物が生成すること、それらはDPAのオルソ位およびN位に CBr_3 が付加することにより生成すること、生成物の割合は濃度、モル比、相などの反応条件に強く依存すること、が明らかとなった。

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

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、學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、その一部若し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. 44

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Vol.44, 1987)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第44回講演集

昭和 62 年 12 月 10 日 印刷

昭和 62 年 12 月 15 日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者 西 島 安 則

発行所 財団 日本化学纖維研究所
法人

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 44
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 44)

December 1987