

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 45 集

1988 年 12 月



京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 45 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 45

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 45)

December 1988

1988 年 12 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第45集

〔第45回講演会：日時・昭和62年12月22日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

固体高分解能 ¹³ CNMRによる結晶性ポリプロピレンの相構造研究.....	(1)
○北 丸 竜 三 堀 井 文 敬 中 川 将 斉 藤 茂 樹 茂 木 義 博	
高分子の配向結晶化.....	(9)
○片 山 健 一 村 上 昌 三	
Microheterogeneous 高分子液体系の粘弾性挙動	(17)
○升 田 利史郎 瀧 川 敏 算 太 田 靖 彦	
シリカコロイド分散液における構造形成——三次元パラクリスタル理論による解析——.....	(25)
○伊 勢 典 夫 松 岡 秀 樹 村 井 弘	
高分子固体中における光反応.....	(33)
○山 本 雅 英 伊 藤 紳三郎 足 利 一 男	
異方性導電高分子薄膜の合成と性質.....	(43)
○清 水 剛 夫 彌 田 智 一 安 藤 昌 儀 本 多 健 一 福 井 謙 一 (京大名誉教授)	
グラフト重合によるポリエステル親水化.....	(49)
内 田 恵美子 宇 山 良 公 ○筏 義 人	
生体機能材料の設計と合成.....	(59)
○今 西 幸 男 木 村 俊 作 伊 藤 嘉 浩	
研究報告抄録.....	(75)

固体高分解能 ^{13}C NMRによる結晶性ポリプロピレンの相構造研究

北丸 竜三*¹, 堀井 文敬*¹, 中川 将*¹, 斎藤 茂樹*², 茂木 義博*²
R. Kitamaru F. Horii M. Nakagawa S. Saito Y. Moteki

1. 序

固体高分解能 ^{13}C NMR法はポリエチレンのような結晶性高分子の相構造, すなわち結晶, 非晶の成分とその割合および各相の構造を調べる有力な方法である。最近, 我々は固体高分解能 ^{13}C NMR法によりポリエチレンの相構造とその分子量依存性, および各相の空間的配置状態を明らかにした^{1~4)}。すなわち, 一般にポリエチレンはラメラ状結晶相と分子形態がランダムでゴムのな分子運動性を示す無定形非晶相と分子鎖形態が平均としてややtrans-richな結晶-無定形非晶間の転移領域を形成する界面相の3者よりなることを ^{13}C NMRの化学シフト, ^{13}C 縦および横磁気緩和挙動などにより明らかにした。

今回はアイソタクチックポリプロピレンについての研究を述べる。ポリプロピレンはポリエチレンと同様に結晶性が高く, 分子運動に関して興味深いメチル基を含む。そこで, いくつかのバルク等温結晶化ポリプロピレンについて, VT/MAS(Variable Temperature/Magic Angle Spinning)システムを使い, 種々の温度での固体高分解能 ^{13}C NMR測定を行い, 相構造の温度依存性および分子運動性を検討した。

2. 実験

昭和電工機製アイソタクチックポリプロピレン(MA510)粉末をソックスレー抽出により精製して用いた。抽出残の重量平均分子量はGPCより約23万, 立体規則性は溶液の ^{13}C NMRより(mm)=98.0%であった。結晶化は230℃で融解後, a)100℃, 1時間, b)140℃, 6日間行った。得られた試料をそれぞれPP100, PP140と略称する。これらはすべて球晶構造をとり, 結晶形は単斜晶系であった。固体高分解能 ^{13}C NMR測定はJEOL JNM-FX200分光計により4.7Tの静磁場下で行い, ^{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)時は ^1H のそれを54.3kHzとした。また, 室温以外の測定は温度可変型プローブを取り付けたVT/MASシステムにより行った。

3. 結果と考察

図1にPP100およびPP140の室温でのCP/MAS ^{13}C NMRスペクトルを示す。結晶化物の CH_2 , CH の共鳴線は溶液状態とのコンホメーションの違いに基づいてシフトする。またPP140では CH_2 , CH_3 の微細な分裂が明瞭に観測され, この試料の結晶領域は規則性が高いことを示す。

図2にVT/MASを用いて得られたPP140の種々の温度でのCP/MASスペクトルを示す。この実験では, NMR測定中に試料の構造変化が起こらないかを検討する必要がある。実際, 図2の147℃は結晶化温度である140℃より高い。しかし, DSC測定結果では融解は150℃より始まること, また147℃の測定前後の43℃のスペクトルは同一であることから, VT/MAS測定中のアニーリング効果

*¹ 京都大学化学研究所

*² 昭和電工機大分研究所

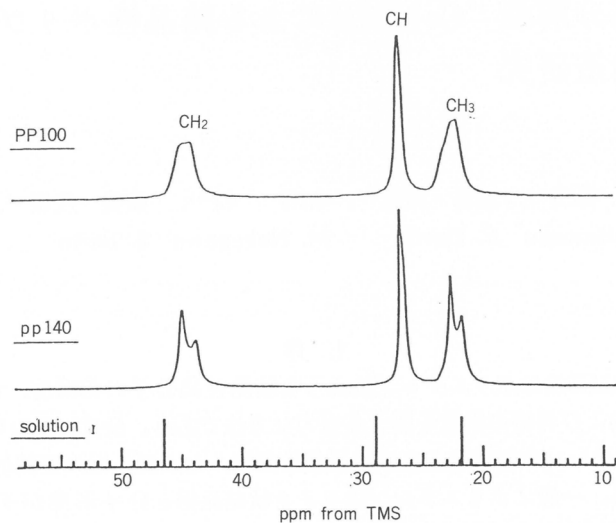


図1 PP100とPP140の室温でのCP/MAS ^{13}C NMRスペクトル

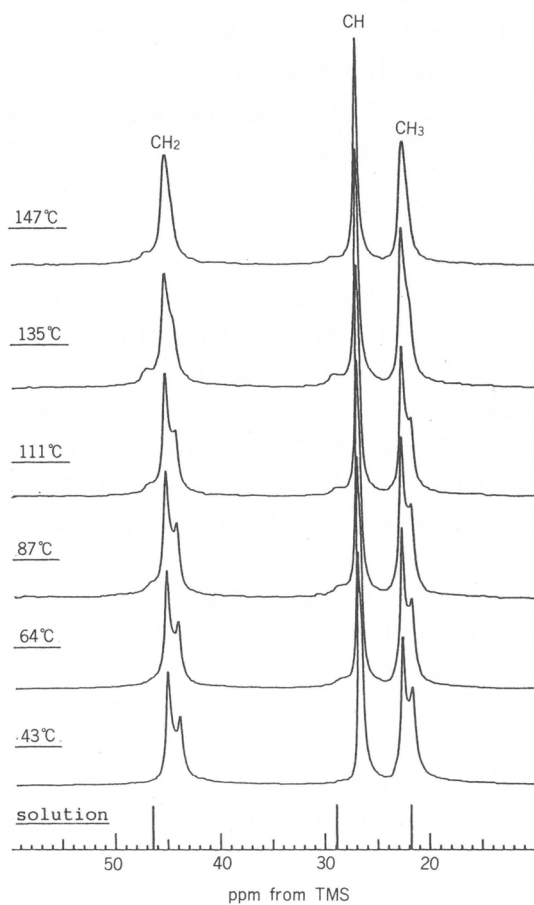


図2 PP140の種々の温度でのCP/MAS ^{13}C NMRスペクトル

は無視できると考えられる。

図2よりいくつかの重要な結果が得られる。すなわち、温度が高くなるに従い CH_2 と CH_3 の高磁場側の共鳴線が低磁場側の共鳴線に近づくという挙動が認められる。Bunnら⁵⁾は、アイソタクチックポリプロピレンの単斜晶系においては単位格子中に二つのsiteが2:1の割合で存在し、各々の化学シフトが異なるため分裂を示す、すなわちパッキングが分裂の原因であるとしている。もし分裂がBunnらのいう単位格子中の異なるパッキングsiteによるものであるとすれば、図2の結果よりそのようなsiteの違いは高温でなくなると予想される。そのため、PP140とほとんど同じNMRスペクトルを与えるポリプロピレンシートを作成し、種々の温度でのX線回折パターンを測定した(このシートは230℃で6分融解後30℃で5分結晶化し、さらに160℃で1.5時間アニーリングすることにより作成した)。

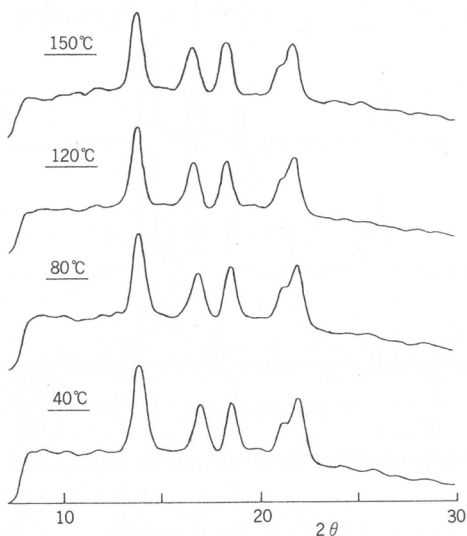


図3 種々の温度での広角X線回折パターン

結果を図3に示す。明らかに、温度上昇に伴う結晶の熱膨脹以外に変化は観測されない。図2のNMRそして図3のX線の解釈として次の二つが考えられる。一つは「分裂の原因はBunnらのいうパッキング効果であり、そして高温では結晶中でこの二つのsite間をjumpする分子運動が起こる。その分子運動は100Hz程度もしくはそれ以上であるためNMRでは二つのsiteは区別できなくなるが、平均としての結晶系に変化はない」という考えである。他の一つは「分裂の原因はパッキング効果ではなく、他の原因おそらくコンホメーションが同じとなり分裂がなくなる。この変化は小さいため、この間結晶系の変化はない」という考えである。これらの点を明らかにし、分裂の真の原因を明らかにするためには試料のより詳細なX線解析が必要と思われる。

また、図2より温度上昇に伴い、 CH_2 、 CH で低磁場側に多少ブロードな共鳴線が観測されるようになる。この現象は図4に示すようにCP法を用いないで45°単一パルス法で測定したDD/MAS ^{13}C NMRスペクトルでより明瞭に観測される。図4で明らかなように、これらの共鳴線の化学シフトは溶液状態のアイソタクチックシークエンスの化学シフトに非常に近い。したがって、これらの共鳴線は無定形成分に帰属される。

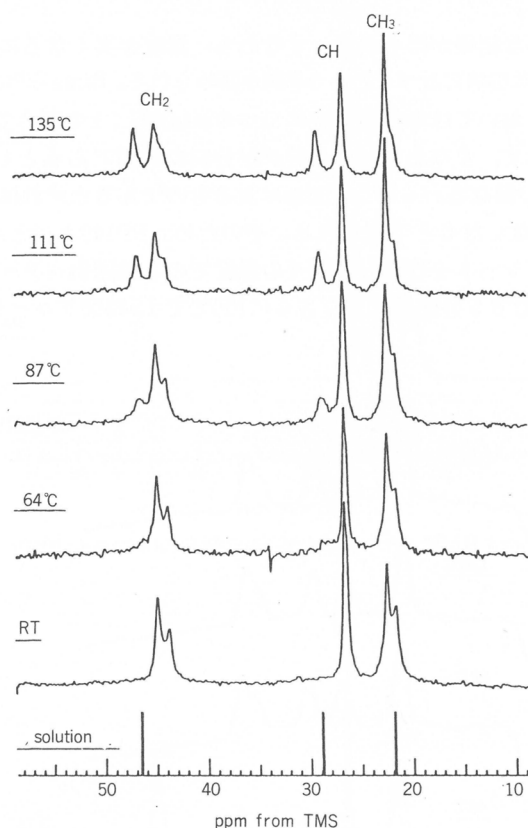


図4 PP140の種々の温度でのDD/MAS ^{13}C NMRスペクトル

表1 PP140の87°Cでの ^{13}C スピン-格子緩和時間(T_{1c})

	CH ₂		CH		CH ₃
	46.43 ppm	44.82 ppm	28.76 ppm	26.60 ppm	22.39 ppm
T_{1c}/s	69.1		47.1		1.31
	7.1		4.9		0.47
	0.20		0.32		

PP140の相構造を詳細に調べるため、各共鳴線の ^{13}C スピン-格子緩和時間(T_{1c})をTorchiaのパルス系列およびsaturation recovery法により測定した。87°Cで得られた結果を表1に示す。各共鳴線は相構造を反映した複数成分より成り、CH₂、CHには3成分、CH₃には2成分が存在する。ここでCH₃のみ2成分となったが、その原因として3成分中の二つの T_{1c} が近いことが考えられる。またCH₃の最も長い T_{1c} は結晶成分に帰属されるがCH₂、CHのそれらに比べてかなり短い。これは結晶中であってもCH₃の内部回転が可能なためと考えられる。

次に T_{1c} の違いを利用して各成分のlineshapeを決めた。結果を図5に示す。図5(a)がTorchiaのパルス系列を用い、待ち時間を50秒として T_{1c} の短い成分を抑え、得られたCH₂の結晶成分のスペクトルである。このスペクトルに対してLorentz曲線を仮定して得られたスペクトル解析の結果が点線

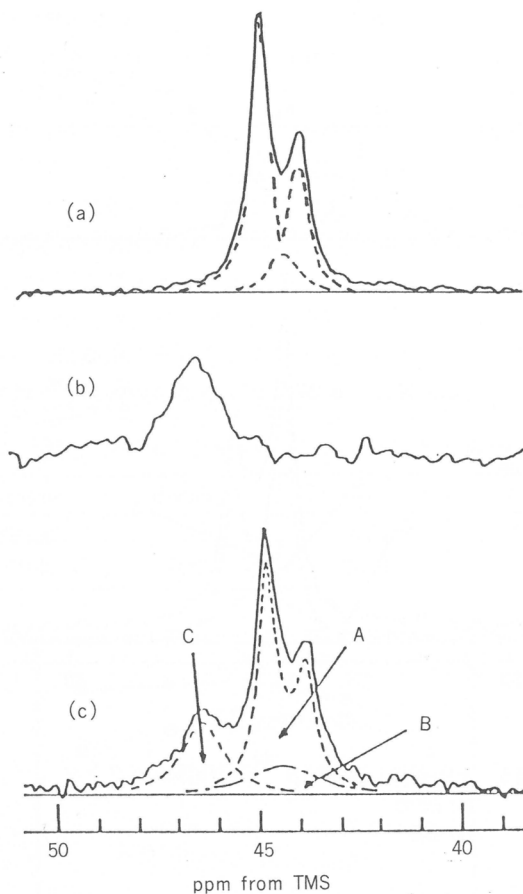


図5 PP140の87°Cでの ^{13}C NMRスペクトル

- (a) Torchiaのパルス系列で待ち時間を40秒として得られた結晶成分のスペクトル
- (b) saturation recovery法で待ち時間を2.0秒として得られた無定形成分のスペクトル
- (c) DD/MAS スペクトル

である。すなわち、結晶成分は1:2の強度比の分裂と別の44.24ppmに位置する成分より成る。この最後の成分は乱れた結晶に関係するのではないかと推察される。

図5(b)はsaturation recovery法を用い、 $T_{1\rho}$ の長い成分の寄与を抑えるべく磁化の回復時間を2.0秒として得られた $T_{1\rho}$ の最も短い成分のスペクトルである。このスペクトルは上に述べた無定形成分に対応するが、線幅60Hz、化学シフト46.63ppmのLorentz曲線で表わすことができる。図5(c)は45°シングルパルス法で全成分を反映するように待ち時間を250秒とし、得られたDD/MAS ^{13}C NMRスペクトルである。さらに、スペクトル解析の結果も併せて示したが、その結果それぞれ曲線AとCによって表わされる結晶および無定形成分のみでなく、曲線Bによって表わされる別のLorentz成分も存在する。

同様の解析を図4に示す種々の温度のDD/MASスペクトルに対して行った。それらの中、室温および135°Cの結果を図6に示す。曲線AとCは図5(c)と同様に、結晶および無定形成分に対応する。AとB成分の線幅はこの温度領域ではほとんど変化しないのに対し、C成分は大きく変化し室温で240

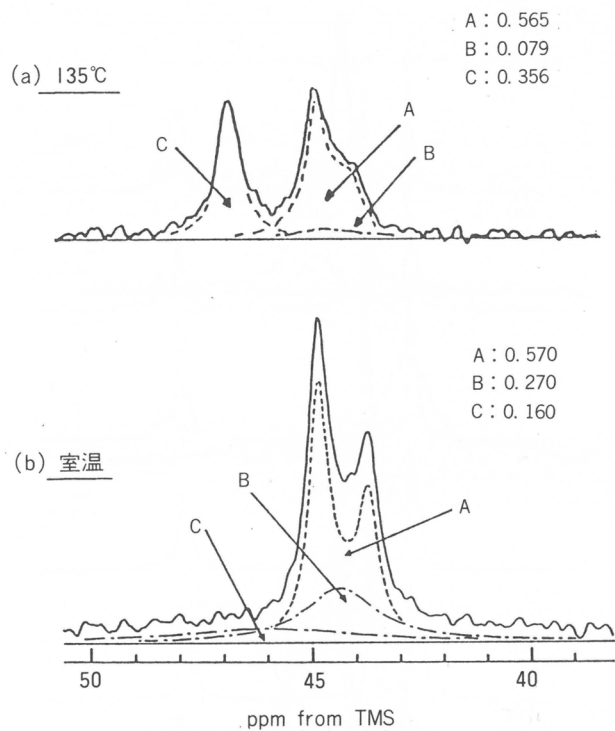


図6 PP140のDD/MAS ^{13}C NMRスペクトル
(a) 135°C
(b) 室温

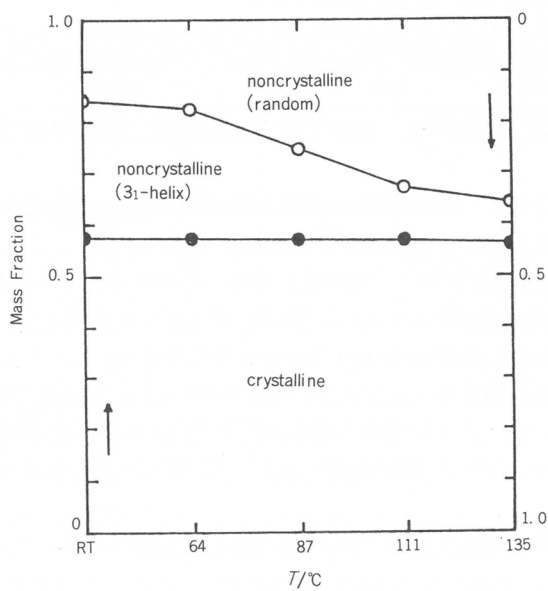


図7 PP140の相構造の温度依存性

Hzであったものが135℃では30Hzまで狭化する。アイソタクチックポリプロピレンのガラス転移温度(T_g)は室温付近に存在するため、無定形成分の共鳴線の線幅の狭化は 10^2 Hzのオーダーの分子運動が温度上昇に伴い起こったためと思われる。

図7にPP140の相構造の温度依存性を示す。この温度領域でA成分の分率は一定であり、DSCで融解は認められないことより、A成分のみが結晶に帰属されB成分は非晶に帰属される。B成分の化学シフトは結晶の分裂の平均に近いので、結晶中同様 3_1 らせんに近い構造をとっていると考えられる。また図7より、非晶では特に60~110℃の間で 3_1 らせん構造に近いコンホメーションの非晶からランダムな非晶(無定形相)への構造変化が起こる。さらにいくつかの実験よりこの構造変化はほとんど可逆的であることがわかった。これは、温度上昇により 3_1 らせんに近い構造からエントロピーが増大する方向のランダムな構造に変化したものと考えられる。この結果は、アイソタクチックポリプロピレンの弾性率のような物性の温度変化に関連して興味深い。

表2 密度、DSCおよびNMRによるPP100とPP140の結晶化度

sample	density	DSC	NMR
PP100	0.718	0.454	0.480
PP140	0.828	0.540	0.570

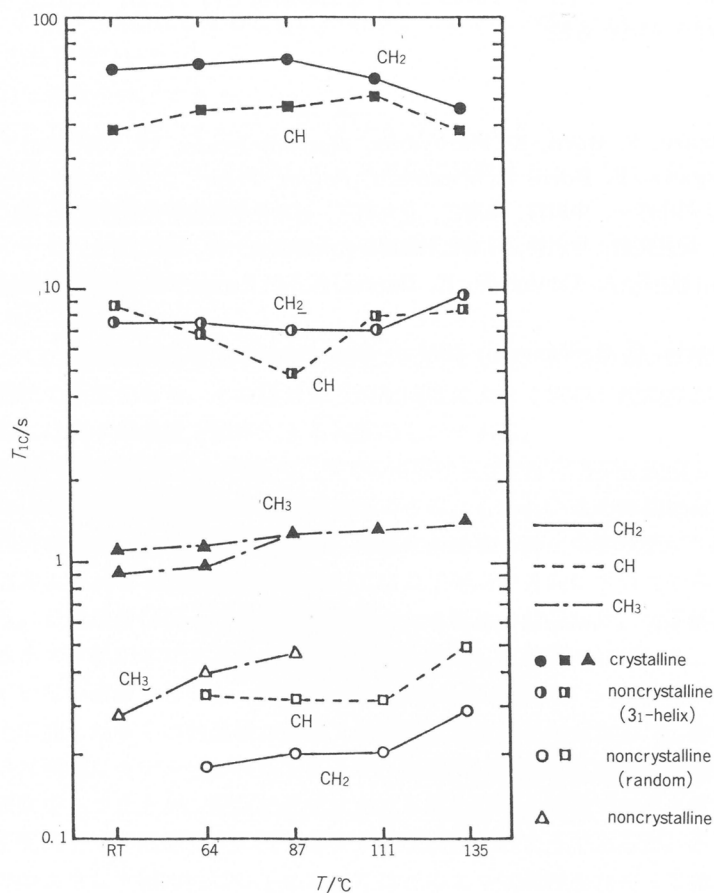


図8 PP140の種々の温度での ^{13}C スピン-格子緩和時間($T_{1\rho}$)

PP100についても室温の結果に対し同様の解析を行い、A, B, C各成分の量として0.480, 0.300, 0.220を得た。この解析より得られたPP100とPP140の室温でのAの成分分率すなわち結晶化度を密度法およびDSCからの値とともに表2に示す。NMRからの結晶化度は、DSCからの値に近いという結果となった。密度法の場合結晶相と無定形相から成る二相構造を仮定して結晶化度を決定する。したがって、無定形成分より密度が大きいと考えられる 3_1 らせん構造に近いコンホメーションをもつ非晶が存在する場合、結晶化度が過大評価されるものと考えられる。

図8に室温と同様の方法で測定した T_{1c} の温度依存性を示す。各成分は分子運動性の違いに基づく異なった T_{1c} の値および温度依存性を示す。すでにLyerlaら⁶⁾は、室温から -180°C 付近までの T_{1c} を相構造を考慮せず1成分として求めたが、その結果によると T_{1c} は CH_3 の内部回転より決まり、 -100°C から室温の温度領域で単調に増加した。図8の CH_2 , CH の結晶成分については、これらの T_{1c} が 90°C 付近までは CH_3 の T_{1c} とはほぼ同様な温度依存性を示すことからこの温度付近までは CH_3 の内部回転の寄与が大きいものと考えられる。しかし、 CH_2 , CH のランダム非晶は CH_3 より短い T_{1c} を示しており、主鎖自身が関与する 10^8Hz オーダーの分子運動の寄与が大きいものと考えられる。また、 CH_3 では結晶、非晶ともに温度上昇に伴い T_{1c} は増大する。単一相関時間モデルをあてはめて考えると、いずれも極度尖鋭化条件($\omega_0\tau_c \ll 1$, ω_0 : ラーマ周波数, τ_c : 相関時間)を満足し、結晶の方が τ_c が小さい、すなわち分子運動性が高いという結果になる。しかし、これは結晶中では別のピコ秒オーダーの分子運動が存在し、そのため T_{1c} が増大したのと考えられる。今後、より詳細な分子運動の解析を行うため、より広い温度領域での各成分の T_{1c} 測定を行う予定である。

文 献

- 1) R. Kitamaru, F. Horii, K. Maruyama, *Macromolecules*, **19**, 636(1986).
- 2) M. Nakagawa, F. Horii, R. Kitamaru, *Polym. Prepr., Japan*, **35**, 3472(1986).
- 3) 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(1986).
- 4) 北丸竜三, 堀井文敬, 中川将, 日本化学繊維研究所講演集, **44**, 105(1987).
- 5) A. Bunn, M. E. A. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *Polymer*, **23**, 694 (1982).
- 6) J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, *IBM J. Res. Develop.*, **27**, 302(1983).

(1988年9月5日受理)

高分子の配向結晶化

片山 健一*, 村上 昌三*

K. Katayama S. Murakami

1. 序

高分子溶液、融液あるいは非晶中で分子鎖が多かれ少なかれ配向した状態から開始される結晶化を配向結晶化と呼んでいる。配向結晶化は高分子の加工と関連して、実用上重要な現象であるばかりではなく、高分子の構造形成の基礎的理解という観点からも甚だ興味深く、われわれもここ20年来折りにふれてこの問題を取り上げてきた。

1960年代から配向結晶化に関する研究は盛んになったが、現在までに発表された報告は枚挙にいとまがないほどである^{1,2,3}。この研究の進展の中で、高密度ポリエチレンのキシレン溶液(濃度0.5~5%程度)をかきまぜながら結晶化させるとき、いわゆるシシカバブ構造が形成されるという事実^{4,5}はとくに研究者の注目をひいた。

配向結晶化の一般的な特徴を列記すると、

- 1) 配向の程度に応じて結晶化物のモルホロジーに大きい変化が起こる。
- 2) 最高の結晶化速度を示す温度が配向が高いほど高温側に移動するとともに、最高結晶化速度も大きくなり数桁増大する場合がある。
- 3) 結晶化の機構そのものが無配向の場合にくらべて、全く異なる可能性がある。

屈曲性高分子の配向融液から構造が形成される過程について、われわれがえた知識を要約すると、つぎのようになる^{6,7,8}。

- 1) 結晶化に先だって、場所的に密度の不均一が発生する。そして、密度の高い部分は分子配向の方向に細長い柱状の形態をもち、その径は分子の配向度に大きく依存し配向度が高いほど小さくなるが、一般には光学顕微鏡で観察できる程度のものである。
- 2) この柱状の領域の中でさらに数十nm程度の尺度での密度ゆらぎが配向方向に垂直な層状構造として発生し、これは子午線上のX線小角散乱で確認できる。しかし、この時期にはまだ結晶による広角のX線回折は観測されない。すなわち、結晶化が始まる前に中間状態が存在している。
- 3) シシカバブ構造およびrow structure^{9,10}においては分子配向の方向に垂直に積み重なったラメラ晶がみられる。これは伸び切った分子鎖で構成される細長い結晶核に、分子鎖が折りたたまれた形態をとるラメラ晶がエピタクシャル成長したものとして解釈されている。しかし、わずかしこ配向していない融液からでも、容易にrow structureが発生すること、また、柱状の領域の中で一直線上に並んだ多くの結晶核が薄膜では観察できることなどから¹¹、伸び切り鎖で構成される結晶核は極端なモデル化の所産であって、実際には配向した複数の結晶核が直線的に配列しやすい傾向をもつことが、配向結晶化における構造形成の特徴であると考えられる。

屈曲性高分子の分子配向下での構造形成に関するイメージは以上のようなものであるが、ポリエチレンテレフタレート(PET)のような半屈曲性高分子においてはどのような過程をたどって構造ができ上

* 京都大学化学研究所

がってゆくのであろうか？ これはPETの高速紡糸の際の構造形成³⁾に関係して興味のある問題であるが、紡糸中の構造変化は速すぎて、直接その過程の観察と測定を行うことは困難である。そこで、ここでは配向非晶PETの熱処理過程での構造変化を追跡することによって、紡糸中における構造変化の推測を試みた。

2. PETの高速紡糸の特徴

PETの高速紡糸では、紡糸中にネッキング状の急激な糸径の変化が起こり^{12,13,14)}、それと同時にほとんど瞬間的に結晶化が進行する。このネッキングを惹き起こす原因として、1)紡糸中に過冷却融液の伸長粘度の急激な低下が起こる、2)結晶化の前駆現象として何らかの構造変化が起こり、これが増大する伸長応力のために降伏現象を示す、この二つが考えられる。一定温度での定常伸長粘度は一般的にはひずみ速度が大きいほど低下する傾向にある¹⁵⁾。また、定ひずみ速度での非定常伸長粘度は時間とともに増大して極大に達しその後減少するとの報告もあるが^{16,17)}、減少しないとの主張もあり¹⁸⁾、現在のところその詳細は不明である。しかしながら、紡糸中の伸長変形は急速な冷却過程において進行するので、この点から見れば時間的には伸長粘度は上昇する方向にあり、総合的にみて急激なネッキングを説明できるような伸長粘度の低下は考えにくい。つぎは、結晶化前の構造変化によって不均一相になり、これが時間的に増大する伸長応力によって、ネッキング状の変形を示すとの考えであり、図1にこれを模式的に示した。不均一相が本当に発生するのか、またこれが序に述べたような中間構造に対応するのかについてはいまのところ明らかでなく単なる仮説にすぎない。このネッキング後の結晶化現象は数msec以内に終了してしまい巻き取り糸の構造が定まる。

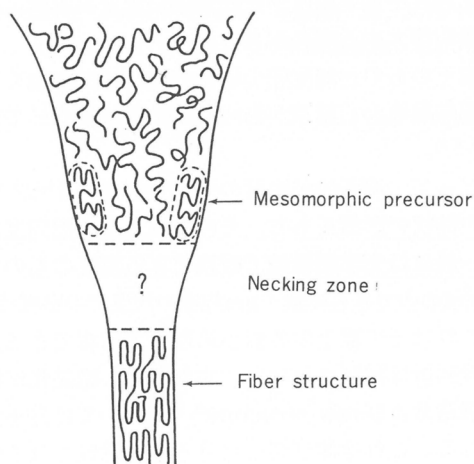


図1 PET高速紡糸中のネッキング形成に対する構造モデル

3. 配向非晶PETの結晶化

配向非晶試料は二つの異なる方法で作成したが、その一つは3000m/minで紡出した非晶糸（帝人より提供された）を室温で60%延伸したもので（60%以上の延伸を行うと結晶化が起こる）、紡糸中における結晶化寸前の構造と類似の構造をもつと考えられる。この試料を試料長を一定に保って、

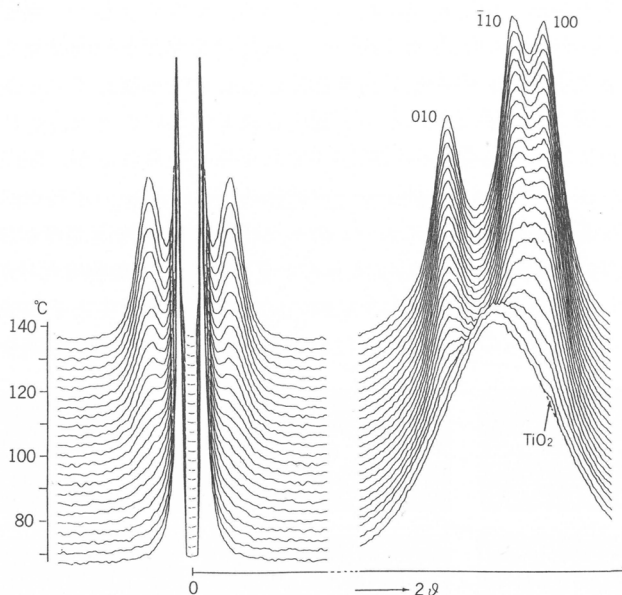


図2 配向非晶PETの昇温過程におけるSAXS(子午線上)とWAXS(赤道)の変化

0.34℃/minの昇温速度で加熱しつつ、試料による散乱X線の強度分布の変化を測定した。X線を試料に垂直に入射し、小角散乱(SAXS)は子午線に沿って、また広角散乱(WAXS)は赤道に沿って位置敏感型比例計数管によって強度測定を行った。その結果を図2に示す。110℃までの温度範囲では、幅の広い結晶性WAXSは結晶の完全性が低いことを、また非常に弱いSAXSは結晶の部分と非晶の部分の密度差が極めて小さいことを示している。

図3の点線は同じ試料の定長拘束下でのDSC曲線を示し、実線は原糸を一度完全に融解させた後急冷して得た無配向非晶試料に対するものである。配向非晶試料の結晶化は70℃から始まり、110℃

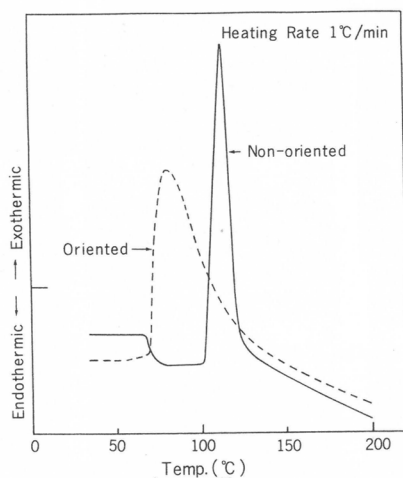


図3 配向非晶PETの定長昇温下におけるDSC曲線(点線)とそれに対応する無配向PETのDSC曲線(実線)

あたりではほとんど終了するが広い温度範囲にわたっている。これに反して、無配向非晶試料では結晶化の開始温度は高いが、結晶化の温度域は狭い。これだけを見ても配向結晶化は無配向物の結晶化にくらべて複雑で構造変化に多くの過程が含まれていることを示唆しているが、熱測定から見て結晶化速度の大きい温度域で小角散乱がほとんど観測されていないことは注目に値する。また、無配向物ではガラス転移点に対応する吸熱の増加が70℃あたりに見られるが、配向物では結晶化による発熱にかくれて、観測されない。次に温度を一定に保ち、比較的長い定長熱処理(3時間)の後に到達する構造をSAXS写真とWAXS写真によって調べた(図4)。熱処理温度は80℃から160℃の間で選んだが、120℃まではSAXSの位置と形はほとんど変化せず、その強度だけが温度と共に大きくなる。図2～図4を通して見ると、PET配向非晶物の結晶化は核の発生とその成長という結晶化の図式で理解されるような単純なものではなく、むしろ系全体として非晶から完全結晶の方向に移行

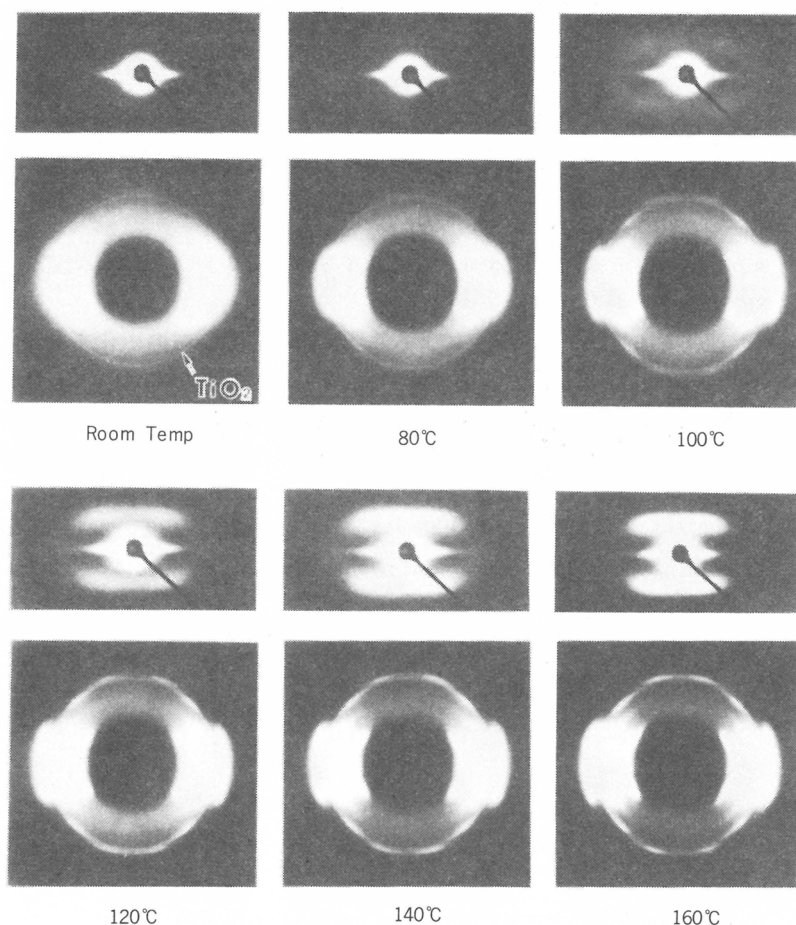


図4 定長定温下で3時間熱処理した配向非晶PETのSAXSとWAXS

する連続的な秩序の変化であるとの印象を受ける。

以上の実験に用いた繊維状の試料では、艶消剤のTiO₂がX線測定の障害になり、またオイルバス中での熱処理後試料に付着したシリコン油を除去し難いなどの理由から、フィルム状の配向非晶試料を作った。すなわち、重量平均分子量23,000のPETで非晶のフィルムを作成し、これを50℃の水

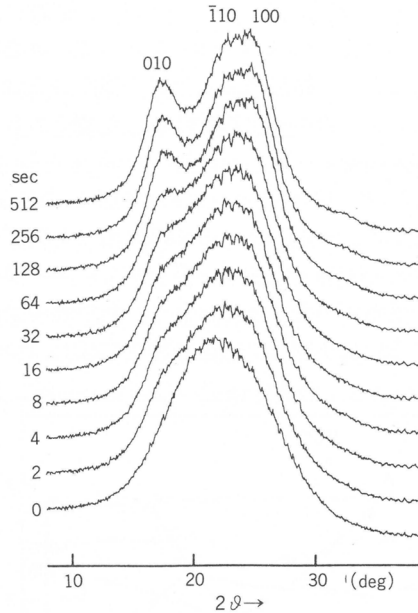


図5 配向非晶PETのWAXS(赤道上)の熱処理時間による変化(100°C)

中で4倍に延伸したものである。試料の厚みは約0.1mmであり、この試料をオイルバス中に投入すれば0.3秒程度で試料の温度は到る所で、オイルバスの温度に到するという予測が計算によってえられる。したがって、2秒程度以上の熱処理時間であれば、十分にパラメーターとして意味をもっている。そこで、試料を定長下で所定の時間オイルバス中で熱処理後、直ちに氷水中で冷却し、室温でのX線測定に供した。図5は熱処理温度100°CにおけるWAXSの赤道上の強度曲線を、また図6

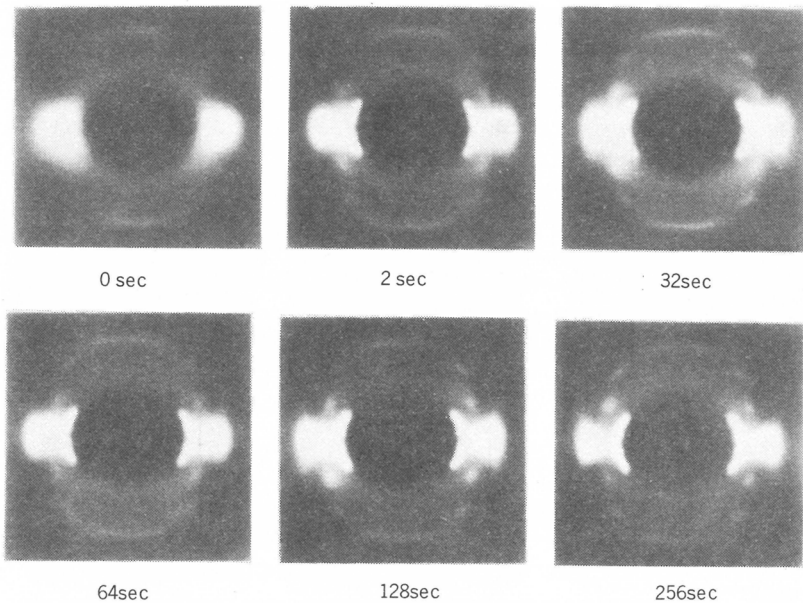


図6 配向非晶PETのWAXS写真の熱処理時間による変化(100°C)

は繊維図形を示す。 2θ が 10° から 32° の範囲では、図5に示した強度分布が非晶ハロー、010, $\bar{1}10$, 100による寄与に分解できるものとして、コンピューターによってこれを行った。その際、非晶ハローの形は原試料のものと同じであるとし、結晶による回折の強度分布はガウス型とコーシー型の混合で表現されると仮定して分解した。このようにして得られた成分の合成曲線はすべての場合に強度の統計変動の範囲内でもとの測定曲線に一致した。図7は熱処理前の非晶ハローの強度を1としたときの相対強度と010, $\bar{1}10$, 100回折の積分幅から求めた見掛けの結晶サイズを 100°C での熱処理時間に対してプロットしたものである。非晶ハローの赤道に沿った強度分布は非晶部分の局所的な構造、配向度や結晶化度に依存するので解釈しやすい量ではないが、構造変化の目安としては使える。図7から構造変化には二つの段階があることが分かる。熱処理時間数十秒までは第一段階の構造変化であり、極めて微小な、あるいは不完全な結晶部分を形成しつつ結晶化度が增加する段階で

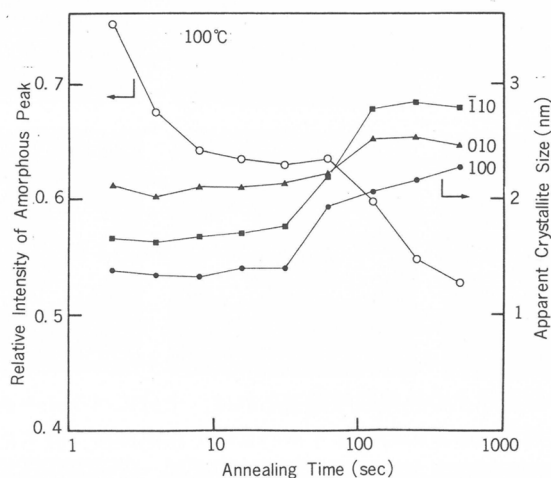


図7 配向非晶PETの非晶ハローの相対強度(赤道上)と010, $\bar{1}10$, 100反射の積分幅から求めた結晶サイズの熱処理時間による変化(100°C)

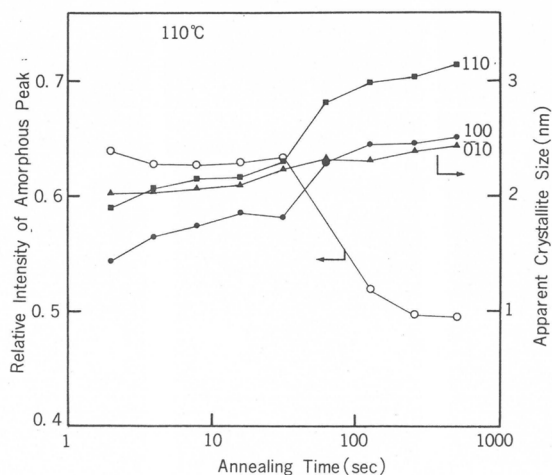


図8 配向非晶PETの非晶ハローの相対強度(赤道上)と010, $\bar{1}10$, 100反射の積分幅から求めた結晶サイズの熱処理時間による変化(110°C)

あり、それから後の段階では結晶の完全化と同時に非晶部分の配向緩和(赤道上的非晶ハローの強度低下)が起こる段階と考えられる。

図8は熱処理温度110℃の場合に図7に示した量がどのように変化するかを図示したものである。時間の尺度が短時間側にずれ、見掛けの結晶サイズは大きくなるものの構造変化の様子には変わりはない。もっとも第一段階での構造変化が速くて、この段階の終わりあたりからしか観測されていない。

図9は同じ熱処理時間での密度変化を示すが、密度の変化が緩やかになった後でも、図8によると赤道上的非晶ハローの強度が大きく低下している。これは非晶部分の配向緩和によると解釈すれば密度変化との対応はつく。このように、配向非晶PETにおいては不完全な結晶が発生してその数が増加する段階と、その結晶が完全化する段階が時間的に明瞭に分離される。これはポリエチレンの配向結晶化において極めて結晶化度の低い段階でも発生した結晶の完全度が高いことと対照的である。

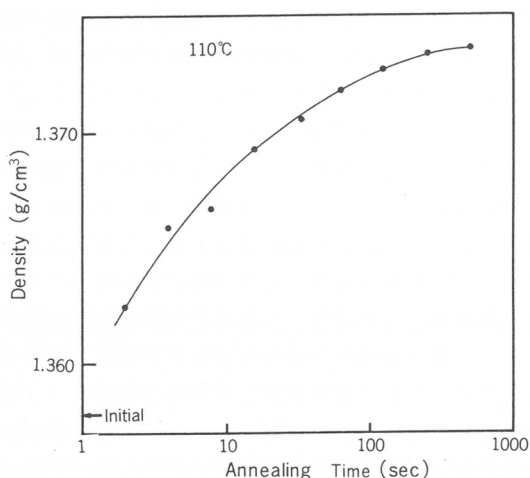


図9 配向非晶PETの密度の熱処理時間による変化

4. 結び

ここでは配向非晶PETの結晶化が屈曲性高分子の配向結晶化と著しく異なる構造形成過程をたどることを述べた。この差は配向非晶PETの結晶化温度を実験の都合上、ガラス転移点に比較的近い温度に選んだこと(いわゆる低温結晶化)によるのか、それとも半屈曲性高分子に特有の現象であるのかは今のところ定かではない。

文 献

- 1) R. L. Miller(Ed.), "Flow-Induced Crystallization in Polymer Systems", Gordon and Beach Science Publishers(1979).
- 2) 呉, 松沢, 山浦, "流動による高分子の結晶化", 高分子刊行会(1980).
- 3) A. Ziabicki, H. Kawai(Ed.), "High-Speed Fiber Spinning", Wiley(1985).
- 4) A. J. Pennings, A. M. Kiel, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 205, 160(1965).

- 5) A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, A. M. Kiel, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **237**, 336 (1970).
- 6) K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **226**, 125(1968).
- 7) 片山, 日本レオロジー学会誌, **4**, 96(1976).
- 8) K. Nogami, S. Murakami, K. Katayama, K. Kobayashi, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **55**, 227(1977).
- 9) A. Keller, M. J. Machin, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B1**, 41(1967).
- 10) M. J. Hill, A. Keller, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B5**, 591(1971).
- 11) T. Amano, S. Kajita, K. Katayama, *Profr. Colloid & Polymer Sci.*, **58**, 108(1975).
- 12) G. Perez, C. Lecluse, 18th Int. Man-made Fibre Conference, Dornbirn, Austria(1979).
- 13) 清水, 織学誌, **38**, P-499(1982).
- 14) 松井, *ibid.*, P-508.
- 15) 高橋, 升田, 小野木, 日本レオロジー学会誌, **11**, 14(1983).
- 16) T. Raible, A. Demarmels, J. Meissner, *Polym. Bull.*, **1**, 397(1979).
- 17) J. Meissner, T. Raible, S. E. Stephenson, *J. Rheology*, **25**, 1(1981).
- 18) 升田利史郎, 私信.

(1988年9月16日受理)

Microheterogeneous 高分子液体系の粘弾性挙動

升田利史郎*, 滝川 敏算*, 太田 靖彦*
T. Masuda T. Takigawa Y. Ohta

1. 緒 言

我々は、一般に高分子液体と呼ばれる高分子濃厚溶液や溶融物、高分子液体中に粒子が分散した分散系、ポリマーブレンド系溶融物、ブロック共重合体の溶液および溶融物、液晶性高分子液体など、均質系および不均質系高分子液体系のレオロジー挙動の研究を行ってきた。それらの結果は、系中の分散粒子の有無、分散粒子の形成する高次構造の有無、その形成と破壊などが系のレオロジー挙動を決定する大きい要因となることを示している。

均質高分子液体系では、系に存在する高分子鎖のコンホメーションやセグメント密度は系全体にわたって均一であると考えられている。したがって高分子液体のレオロジー的性質を決定する長時間領域における力学緩和は、高分子鎖のからみ合い相互作用によって支配されている¹⁾。

高分子液体中に粒子が分散した系のレオロジー的性質は、さらに複雑となる。それらの長時間緩和の特徴は、高分子液体を構成する高分子鎖によるからみ合い緩和時間よりさらに長い時間領域に緩和機構が別に存在することである。粒子分散系高分子液体は、その内部構造とそれに起因するレオロジー的性質によって二つの場合に分類される。高分子液体中で分散粒子が凝集して骨格構造、網目構造などと呼ばれる高次構造を形成する系と、分散粒子が凝集構造を形成せず、個々に分散している系である。我々が実際に遭遇する分散系の多くは前者に属し、チキソトロピー、レオペクシー、流動の降伏現象、著しい非線形粘弾性など凝集構造に基づく特徴的なレオロジー挙動を示す。一方、凝集構造(高次構造)を形成することなく粒子が個々に独立して高分子液体中に分散している系は、そう簡単には得られないが、そのレオロジー的性質は比較的単純である。本報で取り上げる系の一つはこの場合である。

相溶性のない高分子ブレンド系、マイクロドメインを形成するブロック共重合体の溶液や溶融物、液晶性高分子液体などの相分離構造を有する不均質高分子液体では、力学的外部場による相の破壊や回復を伴うため、さらに複雑なレオロジー的挙動を示す。

最近、高度に枝分れした高分子鎖から成る高分子濃厚溶液および溶融物が、からみ合い緩和のほかに、さらに長い時間領域に別の緩和機構に基づくと考えられる緩和を示すことが判明した²⁻⁴⁾。これは、巨視的には均質である溶液や溶融物が微視的には分子尺度の不均質性を有するためであると考えられた。また、前述のように、例えば注意深く作られたABS高分子やHIPSのモデル系のような、球状粒子が独立に分散した系においても同様の緩和現象が観測される⁵⁾。本報では、巨視的には均一であるが、分子サイズないし粒子サイズ($\leq \mu\text{m}$)の不均質性を均一に内蔵する系をMicroheterogeneous Polymer Liquid(MHPL)と名づけ、その粘弾性的緩和機構について考察する。

2. Microheterogeneous 高分子液体の粘弾性

これまでに、我々が独立した研究課題として行ったレオロジー的性質に関する研究の結果の中か

*京都大学医用高分子研究センター

ら、Micro-heterogeneity(MH)に起因する高分子液体のレオロジー挙動の例を示す。

図1には枝分れ点間分子量 $M_b (=4.6 \times 10^4)$ が一定で全分子量の異なる樹木状ポリスチレン(Randomly Branched Polystyrenes ; RB 46系列)の50wt %溶液の貯蔵剛性率 G' の周波数依存性曲線を示した。図中のRB 464, RB 465, RB 466はそれぞれ25, 15, 10本の枝鎖からなる高度に枝分れした試料である。これら三つの試料の G' 曲線は、長時間領域(低い ω の領域)その勾配が枝分れ点の少ない試料(RB 467~10)に比べて低く、長時間緩和機構の存在を示唆している。このことは、図2に示した緩和スペクトルにおいて一層明瞭に示されている。

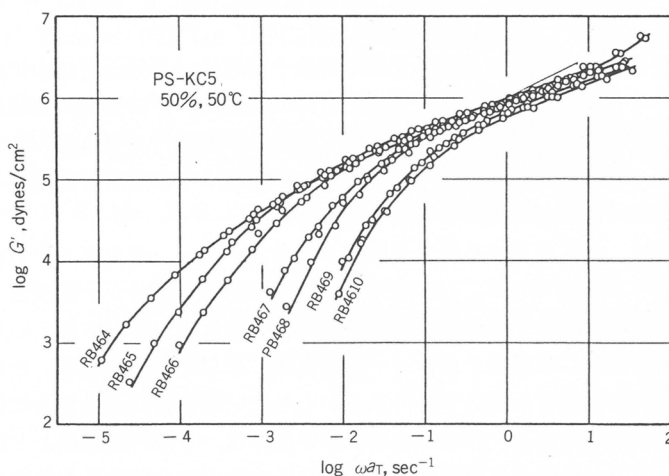


図1 樹状に枝分れしたポリスチレン(RB)の50wt %溶液の貯蔵剛性率の周波数依存性曲線

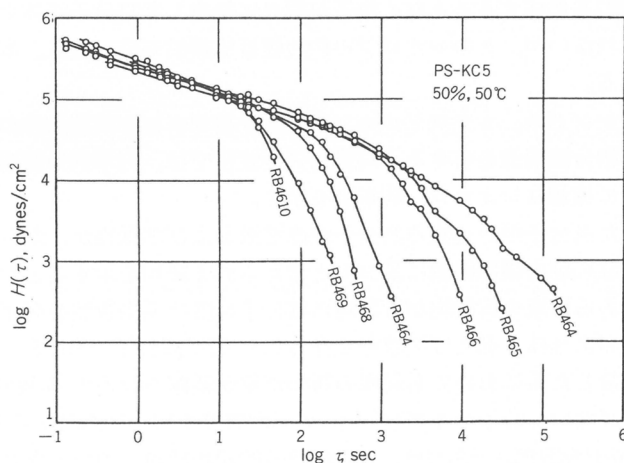


図2 樹状に枝分れしたポリスチレン(RB)の50wt %溶液の緩和スペクトル

図3には、枝の数の多い星形ポリスチレン溶融物の緩和スペクトルを示した。試料LM3とLM5は枝の分子量 $M_b (=5.5 \times 10^4)$ が同じで枝の数 P (それぞれ15および30) が異なる。LM11は $M_b =$

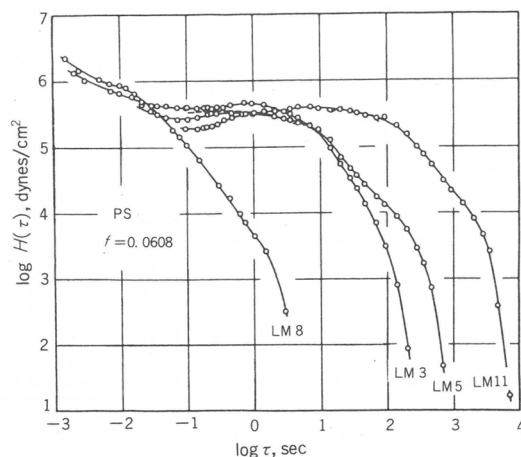


図3 星形に枝分れたポリスチレン溶融物の緩和スペクトル

1.13×10^5 , $P=15$, LM 8 は $M_b = 1.27 \times 10^4$, $P=20$ の試料である。からみ合いの緩和に対応する緩和時間は枝の長さに依存し、枝の数によらない(LM 3 と LM 5 参照)ことがわかる。この図も図 2 と同様に高度に枝分れた高分子液体の長時間緩和には、からみ合い緩和と異なる緩和機構が存在することが明らかである。

図 4 には、分子量 1.47×10^5 のポリスチレン溶融物中に架橋したポリブタジエン(PB)粒子(直径 250 nm)を分散させたHIPSのモデル系の G' 曲線を示す。PB 粒子の表面にはポリスチレン鎖がグ

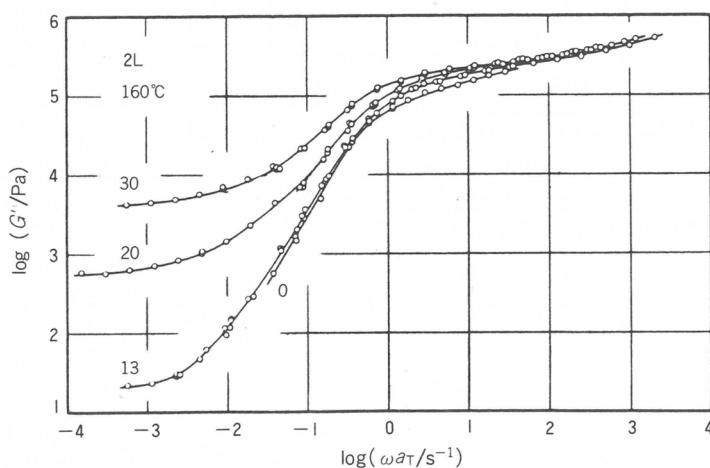


図4 ポリスチレン溶融物中にポリブタジエン粒子(直径 250nm)が分散した系の貯蔵剛性率の周波数依存性曲線

ラフトしてあるために粒子分散は完全である。対応する緩和スペクトルを図 5 に示す。図中の数字 (0 ~ 30) は粒子の重量%を示す。測定周波数範囲が、緩和の終端領域にまで達していないが、長時

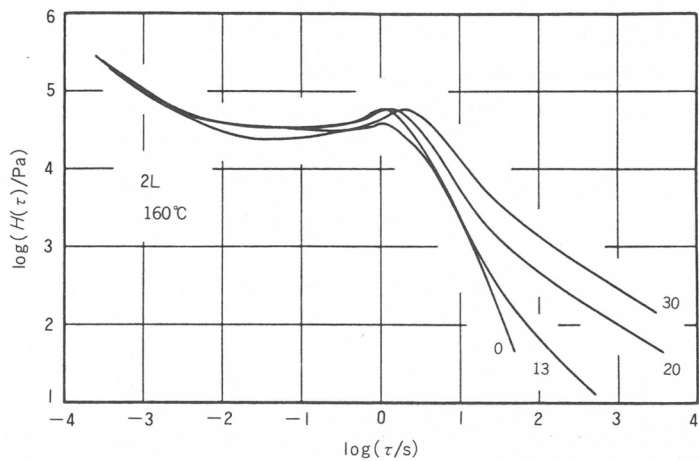


図5 ポリスチレン溶融物中にポリブタジエン粒子(直径250nm)が分散した系の緩和スペクトル

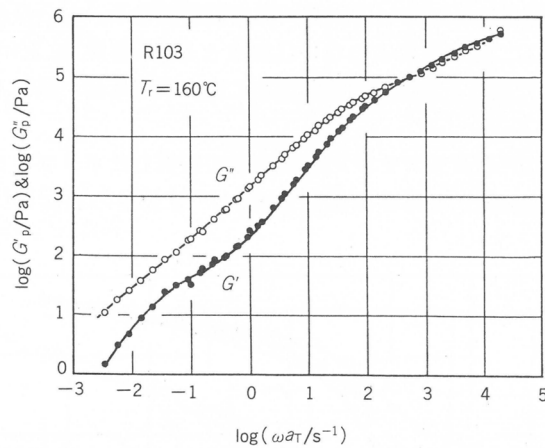


図6 ポリスチレン溶融物中にポリブタジエン粒子(直径67nm)が分散した系の貯蔵剛性率(G')と損失剛性率(G'')の周波数依存性曲線

間領域に粒子の存在に起因する緩和機構が現われている。この緩和機構の緩和時間は、分散粒子の直径と分散媒の粘度に依存する。図6および図7には、分子量 3.4×10^4 のポリスチレンに直径67nmのPB粒子を30wt%分散させた系の G' と G'' (損失剛性率)の ω 依存性および緩和スペクトルを示す。媒体の粘度が低く、かつ粒子径が小さいために粒子による緩和の終端領域が観測されている。

これらの実験事実は以下の推測を支持すると考えられる。

- (1)球形粒子が個々に完全に分散した高分子液体系の長時間緩和は、媒体高分子液体のからみ合いによる緩和と、さらに長い領域に現われる粒子の存在に基因する緩和の二つの機構から成っている。
- (2)高度に枝分れした高分子の濃厚溶液または溶融物においても同様の現象が観測される。これは、枝分れ高分子の中心部分と周辺部分の間に不均一性(Heterogeneity)が生じるため、からみ合

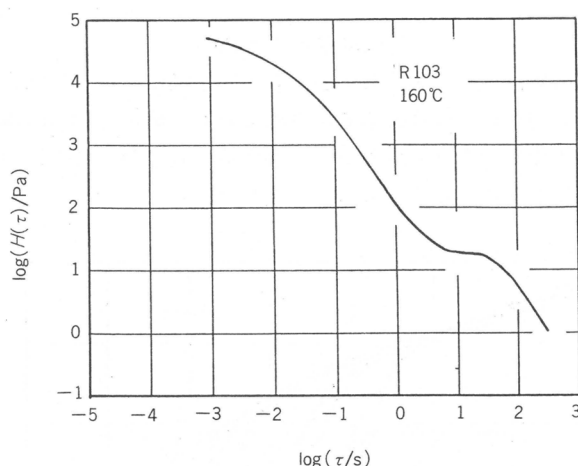


図7 ポリスチレン溶融物中にポリブタジエン粒子(直径67nm)が分散した系の緩和スペクトル

い緩和のほか分子尺度の不均質性に起因する長時間緩和機構が生じる。

(3)分散系における粒子による緩和と高度に枝分れした高分子液体で新しく発見された緩和は、系の不均質性によるものであり、同一の機構で説明されるべきである。

3. Microheterogeneity による緩和機構

上に述べた一連の高分子液体系で現われる、高分子鎖のからみ合い緩和時間よりさらに長い時間における緩和機構は、よく分散した粒子または分子内不均質性をもつ分子鎖によって生じる粒子サイズまたは分子サイズの不均質性 (Microheterogeneity) によるものと考えられる。例えば、枝の数の多い ($P > 15$) 星形高分子では、分子の中心で鎖が込み合い、伸長され分子サイズの不均質性が生じる⁶⁾。このことは、小角 X 線散乱の結果からも支持される。このような微小サイズ ($< \mu\text{m}$) の不均質性を均一に内蔵する高分子液体を Microheterogeneous Polymer Liquids (MHPL) と名付ける。

MHPL に特有な長時間緩和機構を、「外部からの変形のために変形移動した粒子が並進拡散によってその平衡位置に戻る過程」とであると推論する。粒子の半径を R とすると、並進拡散定数 D は簡単に

$$D = k_B T / 6 \pi \eta R \quad (1)$$

で与えられる。ここで η は媒体の粘度である。さらに、粒子が粒子間平均距離 a の半分だけ拡散するのに要する時間は

$$\tau = (a/2)^2 / 6D \quad (2)$$

である。この時間 τ は MHPL の上記の緩和機構による緩和時間と考えてよい。

式(1)および(2)を用いて緩和時間 τ を推定するためには、 R と η を決定する必要がある。これらは系の構造とレオロジー的性質から求められる。例えば、粒子分散系の場合には粒子半径と媒体高分子液体のニュートン粘度を、枝分れ高分子液体系では慣性半径とからみ合い緩和のみの寄与する粘度を用いるのが適当である。

4. 実験結果との比較

式(1)および(2)を用いて τ の値を求め、図2および図3と同じ図中に示した結果を図8および図9に示す。それぞれの試料の τ の値の位置は矢印で示されている。破線でMHPLに対する緩和時間の分布曲線を推定するとき、矢印はその極大点とよく一致する。したがって、前項で述べた緩和機構による緩和時間は、実験のそれをよく記述していると思われる。

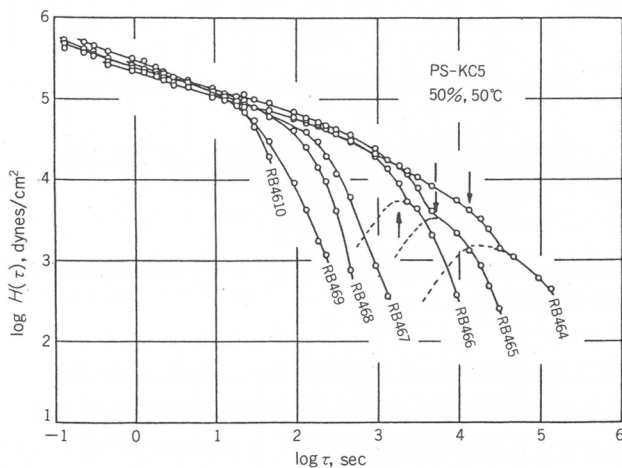


図8 樹状ポリスチレン系における理論と実験の比較

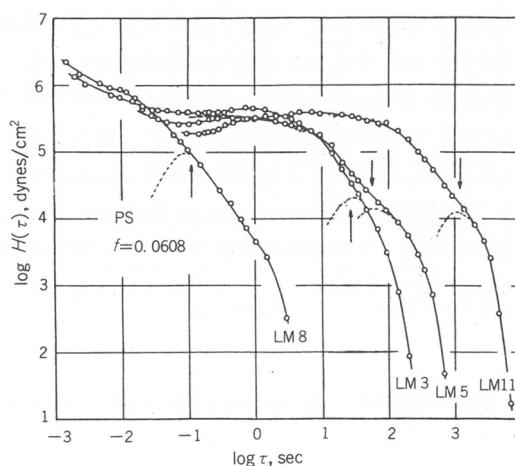


図9 星形ポリスチレン系における理論と実験の比較

本研究で仮定した緩和機構は粒子の並進運動に基づくものであり、必然的に「緩和強度が粒子(または分子)の数密度に比例する」ことを要請する。このことを確かめたのが図10である。図8(RB)と図9(LM)に破線で示した緩和スペクトルの高さ($H(\tau)$ at τ)は正確に数濃度 $N(\propto M_n^{-1})$ に比例することがわかる。図10の破線で示した直線は、同様の関係を弾性率 G_x で書いた式

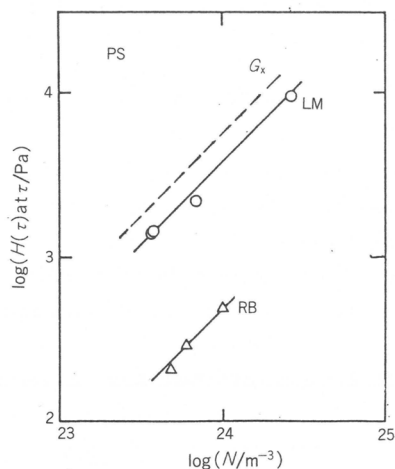


図10 枝分れ高分子液体の長時間緩和強度と分子の数密度の関係

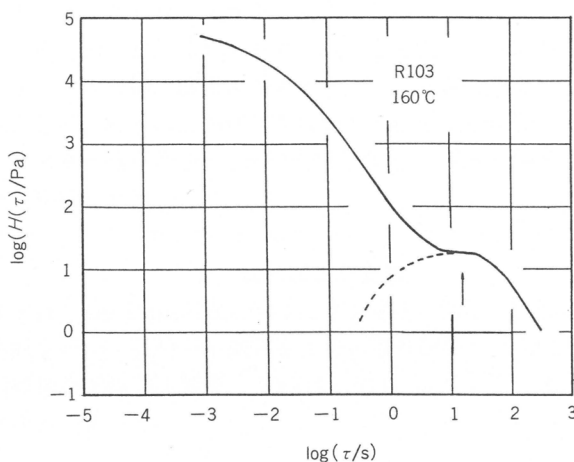


図11 粒子分散系における理論と実験の比較

$$G_x = Nk_B T \quad (3)$$

をLM系について示したものである。弾性率は $H(\tau)$ の積分値であるので、 G_x の値は $H(\tau)$ の極大値より高い。

図11には粒子分散系についての同様の結果を示す。緩和時間の計算値と実験の一致はよい。

5. 結 言

微小なサイズで不均質性をもつ、巨視的に均質な高分子液体(MHPL)の長時間緩和機構について統一的記述を試みた。その結果MHPLの長時間緩和は微小不均質単位の並進拡散によって生じることが明らかとなった。この緩和機構は、さらに非線形粘弾性現象が生じないことなど多くのレオロジー挙動を予言し、それが実験結果と一致することが確かめられる。したがって、この機構は高次

構造を形成しない粒子分散系の理想的な緩和現象を一般的に記述するものである。

参考文献

- 1) W. W. Glaessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).
- 2) T. Masuda, Y. Ohta, S. Onogi, "Current Topics in Polymer Science", R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki, S. Inoue, Ed., Hanser, NY(1987), Vol. II, p.109.
- 3) Y. Ohta, T. Masuda, S. Onogi, *Polym. J.*, **18**, 337(1986).
- 4) T. Masuda, Y. Ohta, S. Onogi, *Macromolecules*, **19**, 2524(1986).
- 5) T. Masuda, A. Nakajima, M. Kitamura, Y. Aoki, N. Yamauchi, A. Yoshioka, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1457(1984).
- 6) T. A. Witten, P. A. Pincus, M. E. Cates, *Europhys. Lett.*, **2**, 137(1986).

(1988年10月4日受理)

シリカコロイド分散液における構造形成 — 三次元パラクリスタル理論による解析 —

伊勢 典夫*, 松岡 秀樹*, 村井 弘*
N. Ise H. Matsuoka H. Murai

1. はじめに

我々は、高分子電解質やコロイドなどの荷電粒子の溶液、分散液における構造形成現象に関して、系統的に研究を進めている¹⁾。無添加塩溶液のX線小角散乱測定(SAXS)を行うと、散乱曲線には、単一でブロードながら明瞭なピークが観察される。種々の高分子イオン溶液に対してSAXS測定をおこない、出現するピークの高分子濃度、添加塩濃度、高分子の重合度などに対する依存性を検討した結果、このSAXSピークは、溶液中において高分子イオンがある程度規則的に配列していることを反映するものであることが判明した²⁻⁵⁾。本研究では、シリカコロイド分散液に対するSAXS測定を行った。シリカ粒子は、アルカリ条件下では負に帯電しており、高分子イオンの一種と見なすことができる。また、その形状は、球形であり、大きさも濃度、添加塩濃度などに影響されないと考えられ、溶液構造をさらに詳細、厳密に調査する上で、非常に適した系であると言える。本研究では、この利点を利用して、粒子の分布状態を反映する粒子間干渉関数(または構造因子)を分離評価し、それをパラクリスタル格子因子⁶⁾と比較検討した⁷⁾。さらに、構造的な動的な性質を調査するため、動的散乱測定を行った⁸⁾。

2. 試料および実験

用いたシリカコロイドは、Du Pont社製のルドックスSMである。精製としては、 10^{-4} molのNaOHに対して4日間透析を行い、低分子不純物を充分に取り除いた。SAXS装置は、理学電機社製のものであり、回転対陰極型X線発生装置、KratkyのU-スリット、および、位置敏感型比例計数管を組み合わせたシステムである³⁾。

3. 結果および考察

3.1 SAXS曲線の濃度依存性

図1に示したのは、ルドックスSMのSAXS曲線の濃度依存性である。横軸の q は、いわゆる散乱ベクトルであり、散乱角に対応する。縦軸は散乱X線の相対強度である。1~11Vol. %の範囲において測定を行ったが、いずれの条件においても、ブロードながら明瞭なピークが出現している。その位置は、濃度に依存しており、濃度の増加にともなって、広角側に移動している。したがってこのピークは、シリカ粒子間の干渉によるものである、言い換えれば、シリカ粒子がある程度規則的に配列していることを反映するものと考えられる。この傾向は、今までに測定を行った他の合成および生体高分子イオン溶液に対するものと同様である。

3.2 SAXS曲線の添加塩依存性

図2には、添加塩濃度依存性を示した。無添加塩条件下で現われていたピークは、添加塩濃度の

*京都大学工学部高分子化学教室

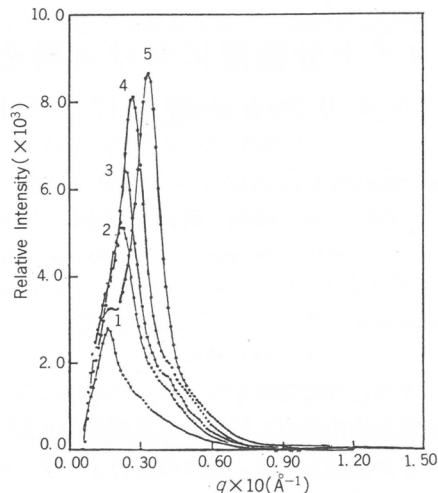


図1 ルドックスSM分散液の散乱曲線の濃度依存性
濃度：曲線1：1.10vol.％，2：2.75％，3：3.66％，4：5.49％，5：10.98％

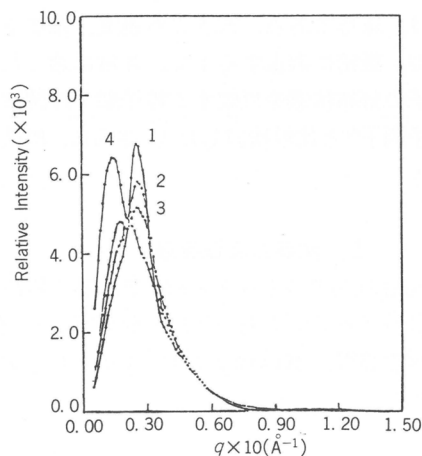


図2 ルドックスSM分散液の散乱曲線の添加塩濃度依存性
ルドックスの濃度：5.49 vol.％
添加したNaClの濃度：曲線1：0 mol，2：0.005 mol，3：0.01 mol，4：0.1 mol

増加にともない、強度が低下していき、0.1 M 条件では完全に消失している。このことは、ピーク出現の原因、ひいては構造形成の原因が、静電的な相互作用であることを物語っている。なお、非常に小角の領域に、もう一つピークが存在するように見えるが、これは実験的アーティファクトと考えられる。

3.3 シリカコロイド粒子の大きさと形状の評価

シリカコロイド粒子の大きさと形状を調査するため、十分に添加塩を加え散乱曲線に粒子間相互作用の影響が現われない条件にしてSAXS測定を行った。このとき、SAXS曲線は粒子の大きさと形状のみを反映しているはずである。図3に、そのギニエプロット⁹⁾を示した。大変よい直線性を示しており、このことは、シリカ粒子が完全でないにしてもかなり球状に近いことを示している。

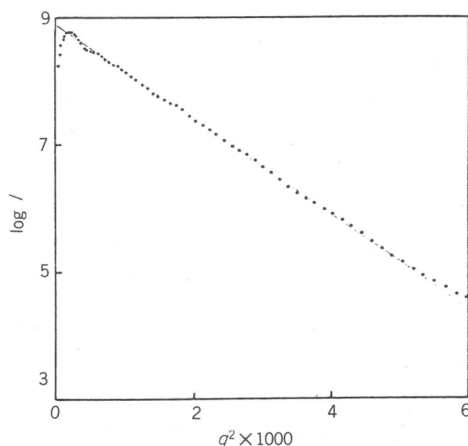


図3 ルドックスSM分散液の散乱強度のGuinierプロット
ルドックスの濃度：5.49vol.%, 添加したNaClの濃度：0.1mol

このプロットにおける直線の傾きより、粒子の慣性半径 R_g を求めることができるが、その値は約48 Åとなった。これより、球状粒子の半径は61 Åとなる。さらに、添加塩を加えず、非常に希薄な条件にて測定を行ったところ、同様の値が得られた。また、動的光散乱測定によって得られた流体力学的半径も65 Åと妥当な値となった。

3.4 散乱曲線からの粒子間干渉関数(構造因子)の分離評価

このように、ルドックスSM粒子は、ほぼ球状であることが判明したが、このことは、散乱曲線の解析を容易、かつ厳密にするために、大きな利点となる。一般に、相互作用している系からの散乱曲線は、粒子内散乱と、粒子間干渉の重ね合わせとなっており、はなはだ複雑であるが、粒子が球状で、単分散であれば、散乱強度 $I(q)$ は、式(1)のように、非常に簡単な関数となる¹⁰⁾。

$$I(q) = nP(q)S(q) \quad (1)$$

ここで、 n は定数、 $P(q)$ は粒子内散乱項、 $S(q)$ は粒子間干渉関数(または構造因子)と呼ばれ、

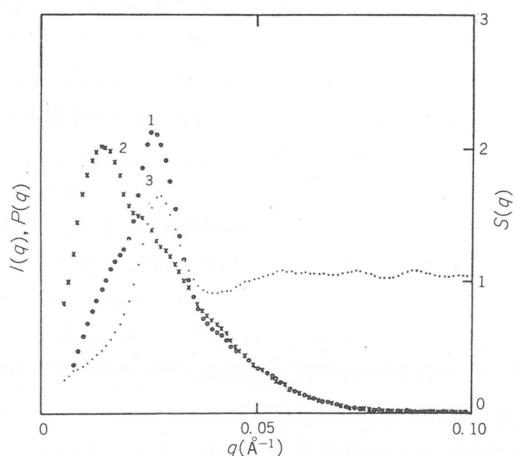


図4 $I(q)$, $P(q)$, $S(q)$ の関係
曲線1: $I(q)$, 曲線2: $nP(q)$, 曲線3: $S(q)$

フーリエ変換により、いわゆる動径分布関数と関係づけられる、粒子の空間分布を直接反映する関数である。したがって、 $P(q)$ が評価できれば、 $I(q)$ を $P(q)$ で割り算することにより、容易にこの $S(q)$ を評価することができることになる。ここでは、粒径の評価に用いた添加塩素系(0.1モルNaCl条件)における散乱曲線を $P(q)$ と見なして、解析を進めた。 $I(q)$ 、 $P(q)$ 、 $S(q)$ の関係を図4に示した。

3.5 $S(q)$ の濃度および添加塩濃度依存性

このようにして評価した $S(q)$ の濃度および添加塩濃度依存性をそれぞれ図5および図6に示した。図5では、いずれの濃度においても明瞭なピークが観察され、また、濃度の比較的高い条件では、二次ピークに当たるとされるショルダーも観察される。ピーク位置は、濃度の増加にともない広角側に移動し、また強度も大きくなっている。ピーク位置は、ブラッグ式により、粒子間距離

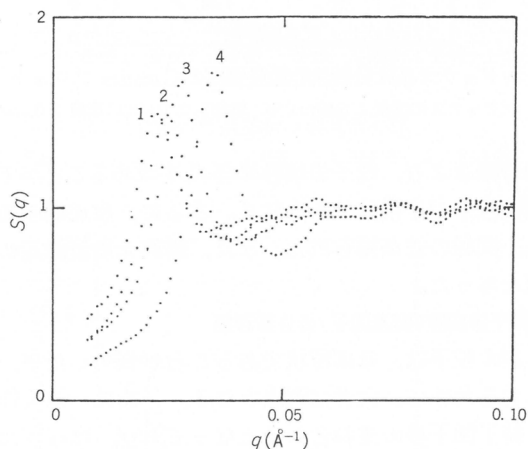


図5 $S(q)$ の濃度依存性

ルドックスの濃度：曲線1：2.75vol.%, 曲線2：3.66%,
曲線3：5.49%, 曲線4：10.98%

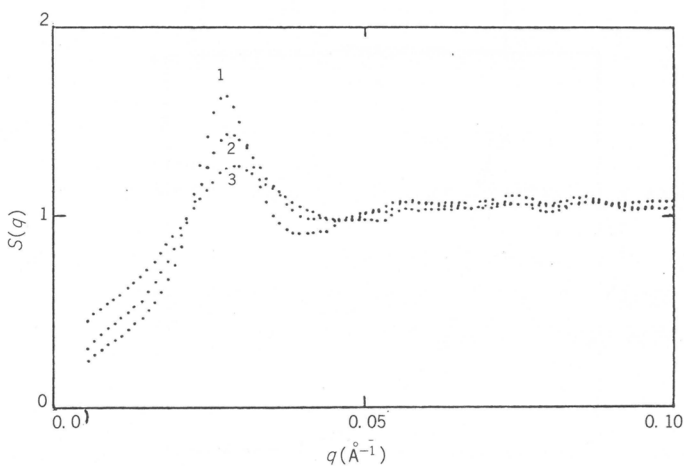


図6 $S(q)$ の添加塩濃度依存性

ルドックスの濃度：5.49vol. %
添加したNaClの濃度：曲線1：0mol, 曲線2：0.005mol, 曲線3：0.01mol

に関係づけられるが、この挙動は、濃度の増加にともない、粒子間距離が短くなり、かつ構造の規則性が高まっていることを反映している。また、図6より分かるように、添加塩(この場合はNaCl)濃度が増加すると、ピーク強度は低下していき、ついには消滅する。このことは、構造形成が、粒子間の静電的相互作用に基づくものであることを如実に示している。また、ピーク位置は、余り添加塩濃度に依存していないように見受けられる。

3.6 $S(q)$ 関数からの粒子間距離の評価

$S(q)$ のピーク位置より、ブラッグの関係式を用いて、最近接粒子間距離を求めた結果を表1にまとめて示した。構造の格子系により、算出法が異なるので、ここでは、代表的な三つの格子系、

表1 ルドックス SM分散液の SAXS データ

Conc (vol.%)	NaCl (M)	pH	q_m of $S(q)$ ($\text{\AA}^{-1}$)	$2D_{\text{exp}}$ from $S(q)$ ($\text{\AA}$)			$2D_0$ ($\text{\AA}$)		
				sc	fcc	bcc	sc	fcc	bcc
1.10	0	9.3	(0.0172)	(365)	(447)	(447)	442	497	483
2.75	0	9.2	0.0226	278	341	341	326	366	356
3.66	0	9.2	0.0247	254	311	311	296	332	323
5.49	0	9.1	0.0279	225	275	275	259	290	282
10.98	0	8.8	0.0343	183	224	224	205	231	224
5.49	0	9.1	0.0279	225	275	275	259	290	282
5.49	0.005	9.0	0.0290	217	266	266	259	290	282
5.49	0.01	8.9	0.0279	225	275	275	259	290	282
5.49	0.1	8.2	—	—	—	—	259	290	282

つまり単純立方格子(sc)、面心立方格子(fcc)、および対心立方格子(bcc)を仮定して計算した。fccあるいはbccを仮定した場合、実験により求めた最近接2粒子間距離($2D_{\text{exp}}$)は、濃度より、均一分布を仮定して求めた計算値($2D_0$)に、かなり近い値となっている。 $2D_{\text{exp}} \approx 2D_0$ の関係は、比較的電荷密度の低い高分子イオンに対して一般的にみられた傾向であり、シリカ粒子の電荷密度もあまり大きいとは考えられないことから、妥当な結果と考えられる(シリカ粒子の電荷は、吸着電荷であるため、その表面電荷密度を定量的に論ずることは困難である)。したがって、分散液中におけるシリカ粒子の分布状態は、fccまたはbcc様であると考えられるが、さらに厳密には、 $S(q)$ 全体のプロフィールを解析しなければならない。

3.7 三次元バククリスタル格子因子との比較

構造の格子系の評価のため、最近、種々の立方格子系に対して拡張された、三次元バククリスタル理論を適用した。理論の詳細は、原報⁹⁾に譲るが、これは、乱れた結晶からの散乱パターン(格子因子 $Z(q)$)を計算する理論である。散乱理論的に、 $Z(q)$ は $S(q)$ と等価である。図7に、実験により求めた $S(q)$ を種々の立方格子に対する $Z(q)$ と比較した結果を示した。フィッティングは、第一ピークの高さ、および位置を基準として行った。これより明らかなように、fccおよびbccに対する $Z(q)$ は、よく $S(q)$ を再現しているのに対し、scの $Z(q)$ は二次ピークの位置および高さの点で大きく食い違っている。したがって、かなり乱れてはいるものの、シリカ粒子の分布状態は、fccまたはbcc様であり、少なくともscではあり得ないと結論できる。 g -factorは、乱れの程度を現わすパラメーターであり、この値が大きいほど乱れは大きい。 $g=0.16$ ということは、乱れが、粒子間距離の16%であるということである。fccとbccの区別は、この程度の乱れとなると困難になるようである。種々の条件において、 $S(q)$ をfccに対する $Z(q)$ と比較した結果を表2にまとめて示

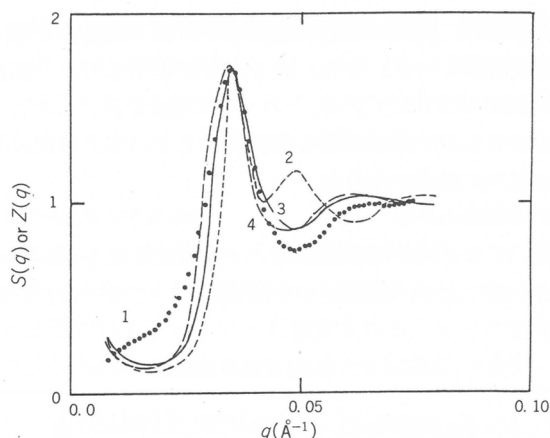


図7 粒子間干渉関数, $S(q)$, と理論的格子因子, $Z(q)$ の比較

ルドックスの濃度: 10.98vol.%

曲線1: 実験より得られた $S(q)$,

曲線2: sc に対する $Z(q)$, $a = 180\text{Å}$, $g = 0.163$

曲線3: fcc に対する $Z(q)$, $a = 310\text{Å}$, $g = 0.161$

曲線4: bcc に対する $Z(q)$, $a = 260\text{Å}$, $g = 0.160$

表2 ルドックス SM 分散液の格子定数

Conc. (vol. %)	[NaCl] (M)	a (Å)	g
2.75	0	340	0.182
3.66	0	302	0.184
5.49	0	270	0.166
10.98	0	219	0.161
5.49	0.005	258	0.192
5.49	0.010	251	0.221

a : 最近接粒子間距離

す。濃度の増加, および添加塩濃度の減少にともない, g -factor は減少し, 分布の規則性が増加していることを反映している。これは, 構造の生成が, 粒子間の静電的相互作用に基づくものであることを考えると, 当然の結果といえる。

3.8 動的光散乱法による時間相関関数の評価と解析

以上のように, シリカコロイド分散液においても, ある程度の乱れを有しながらも, 規則的な構造を形成することが明らかとなり, さらに, その格子系の評価に成功した。次に問題となるのは, その構造的な動的な性質である。ここでいう構造は, あくまで溶液中, 分散液中におけるものであるから, 固体結晶のような静的でリジッドなものとは考えにくい。溶液の動的な性質を探るためには, 動的光散乱法^{11, 12)}が一番簡便な方法であると考え, 測定を開始した。図8に示したのは, DLSにより求めた時間相関関数の一例である⁸⁾。ドットがデータ点, 実線は三つの指数関数の和によるベストフィットである。粒子間に相互作用が存在しない系においては, 時間相関関数は単独指数関数型となるはずであり, それより評価できる拡散係数より, 粒子の流体力学的半径を求めることが

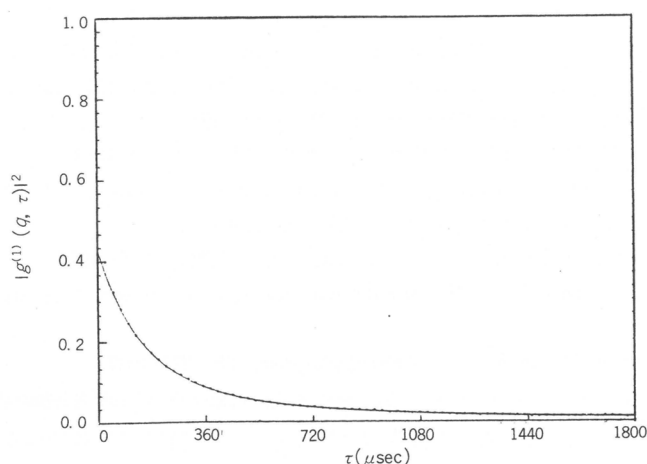


図8 ルドックスSM分散液の時間相関関数

ルドックスの濃度: 10.98 vol. %

実線: トリプルクスポネンシャル関数によるベストフィット

計算に用いた拡散定数 $D_1 = 1.54 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{sec})$, $D_2 = 0.536 \times 10^{-7}$,
 $D_3 = 0.459 \times 10^{-8}$

できるが、単独指数関数、および二つの指数関数の和による fitting では、満足な一致を得ることはできなかった。したがって、この系においては、少なくとも三つの運動モードが存在することになる。それぞれが、どのようなモードに対応するかは今後の検討を待たねばならないが、single-diffusion, collective diffusion, そして、構造領域全体の diffusion などに対応することが考えられる。一番遅いモードが、構造領域の拡散であるとする、一つの領域は、数百個の粒子を含むことになる。この解釈は、Sedlack ら¹³⁾ のポリメタクリル酸塩に対する測定、結果、解釈と同等であり、さらに添加塩濃度依存性などの詳細な検討を行っているところである。

4. 結 論

以上のように、負に帯電したシリカコロイド分散液中においても、他の高分子イオンと同様に、ある程度粒子が規則的に配列する現象が観察された。そして、粒子が球状であるという利点を利用して、散乱曲線より粒子間干渉関数を評価することひ成功し、三次元パラクリスタル格子因子と比較検討することにより、より具体的な粒子の分布状態、つまり、粒子分布はある程度乱れを含みながらも fcc または bcc 様であることが明らかとなり、その乱れを定量的に評価することに成功した。さらに、動的光散乱測定の結果より、構造を形成している分散液中には、少なくとも三つの運動モードが存在することが判明した。

参考文献

- 1) N. Ise, *Angew. Chem.*, **25**, 323(1986).
- 2) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, K. Yamamoto, T. Hashimoto, M. Fujimura, *J. Chem. Phys.*, **78**, 541(1983).
- 3) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3294 (1984).
- 4) H. Matsuoka, N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Tomiyama, Y. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **83**,

378(1985).

- 5) Y. Ishii, H. Matsuoka, N. Ise, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 50(1986).
- 6) H. Matsuoka, T. Tanaka, T. Hashimoto, N. Ise, *Phys. Rev. B*, **36**, 1754(1987).
- 7) H. Matsuoka, H. Murai, N. Ise, *Phys. Rev. B*, **37**, 1368(1988).
- 8) 松岡, 村井, 伊勢, 第34回高分子研究発表会(神戸)講演要旨集, pp.106(1988).
- 9) A. Guinier, G. Fournet, "Small-angle Scattering of X-rays", Wiley, NY 1955.
- 10) J. B. Hayter, J. Penfold, *Coll. Polym. Sci.*, **261**, 1022(1983).
- 11) B. J. Berne, R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", Wiley NY. 1976.
- 12) R. Pecora ed., "Dynamic Light Scattering-Application of Photon Correlation Spectroscopy" Plenum NY 1985.
- 13) M. Sedlak, C. Konak, P. Stepanek, J. Jakes, *Polymer*, **28**, 873(1987).

(1988年9月2日受理)

高分子固体中における光反応

山本 雅英*, 伊藤紳三郎*, 足利 一男*

Y. Yamamoto S. Ito K. Ashikaga

1. 緒 言

高分子固体中の光反応を利用した材料には感光性樹脂, ホトクロミック材料, ホログラム記録材料などがあり, すでに情報記録材料として実用化されているが, 更に高性能化に向けて現在も盛んに研究が行われている。我々はこれら光機能性高分子を分子設計するときの基本指針を得るために高分子固体中における様々な光物理的および光化学的過程を研究している。光物理的過程としては, すでに本報告会で励起エネルギー伝達, 移動¹⁾, 光イオン化²⁾について報告した。前者は高分子固体中で光官能基をいかに効率よく励起するか, 後者は励起状態から分子をいかに効率的に光イオン化するか, という問題である。今回はさらに高分子固体中における光化学的過程について検討した。側鎖に 5H-dibenz[*b, f*]azepine (iminostilbene, DBA) を光官能基として有するビニルポリマーの三重項増感剤による増感光架橋反応をとり上げ, 三重項増感剤による増感機構, 光反応速度, 光反応収率, 感光性樹脂としての感度などについて, この光反応を支配する因子を解明しようとした。これにより高分子固体中における光化学反応の特性を明らかにして, 高性能光機能性高分子を設計するための基本指針を得ることを目的とした。

2. DBA 基の励起状態特性

5H-dibenz[*b, f*]azepine のアシル化物(DBA基)は直接光励起によってはほとんど反応しないが,

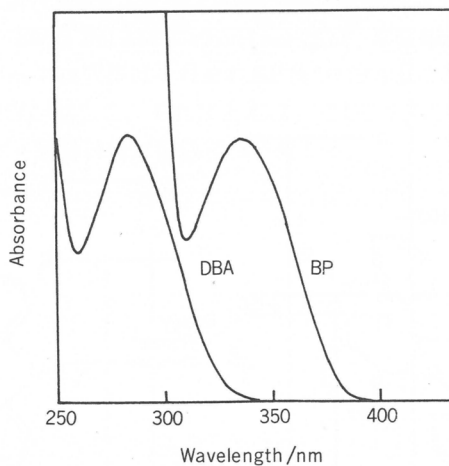


図1 5-acetyl DBAとベンゾフェノンの吸収スペクトル
溶媒: ジクロロメタン

* 京都大学工学部高分子化学教室

三重項増感によって効率よく二量化反応を起こす³⁾。

図1に5-acetyl DBAとベンゾフェノン(BP)の吸収スペクトルを示す。285 nm吸収極大のバンドはDBA基の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づくものである。このバンドを励起しても蛍光は観察されない。また顕著な光反応も起こらず、長時間光照射によりわずかにFries転位がみられるのみである。またDBA基の S_1 励起によるナノ秒レーザー分光法によっては、DBA基のT-T吸収は認められない。77 K剛体溶媒中でのりん光スペクトルおよび励起スペクトルを図2に示す。りん光強度は極めて弱く、その量子収率は 10^{-4} 以下である。したがってDBA基の S_1 はほとんど無輻射遷移により失活しているものと考えられる。

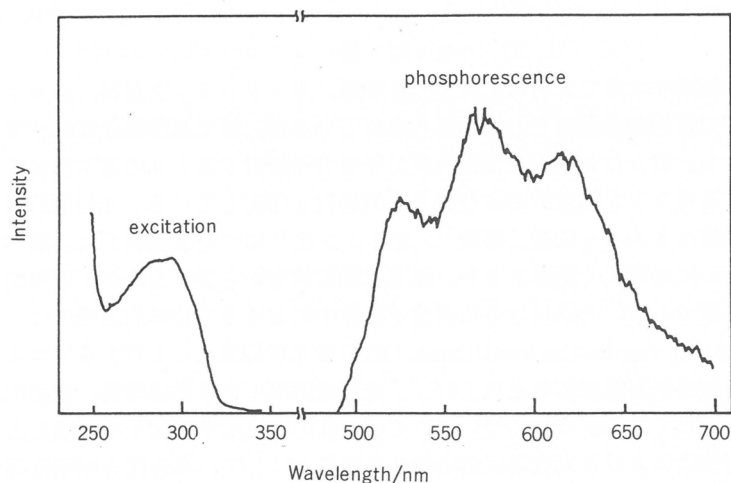


図2 5-valeryl DBAのりん光スペクトルとりん光の励起スペクトル
77 K, エタノール：ジクロロメタン=1：1 剛体溶媒中、励起スペクトルは
520 nmのりん光をモニター

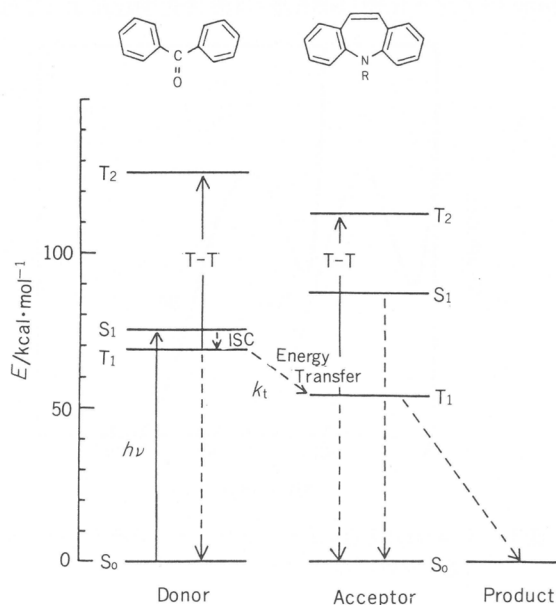


図3 DBA基とベンゾフェノンのエネルギー準位

図3にDBA基とベンゾフェノン(BP)のエネルギー準位図を示す。DBA基の S_1 と T_1 とのエネルギー間隔は32kcal/molと大きいので、 S_1 から T_1 への項間交差の収率が低いものと考えられる。DBA基にBPを添加した系は選択的にBPを光励起できる(図1参照)。励起されたBPは項間交差により T_1 に至り、その寿命中にDBA基と衝突するとDBA基の T_1 へと三重項-三重項(T-T)エネルギー移動を起こす。この過程はナノ秒レーザー分光法により直接的に観測することができる。図4は、DBA基を側鎖に有するポリマーP-1(図7参照)に三重項増感剤BPを添加したジクロロメタン溶液

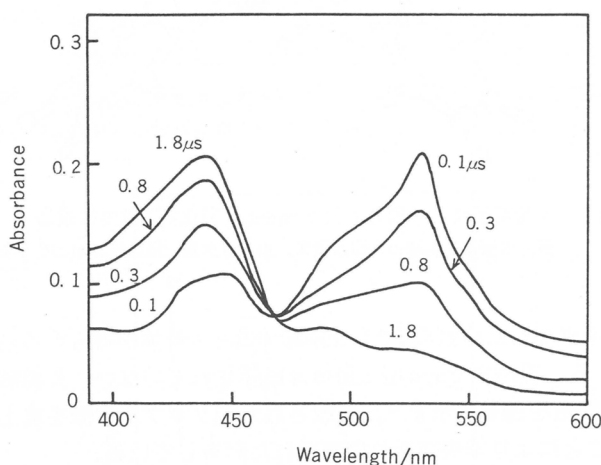


図4 ポリマーP-1の時間分解過渡吸収スペクトル
 $[DBA] = 2 \times 10^{-3}$ mol/l, $[BP] = 2.5 \times 10^{-3}$ mol/l.
 溶媒: ジクロロメタン. 図中の数字はパルス光励起後の時間(μ s)

系をナノ秒レーザー分光法により測定したときの時間分解過渡吸収スペクトルである。エキシマレーザー(Lamda Physik 社, EMG 101 MSC)の351nm(XeF, 半値幅17ns)パルスによりBPを励起した。530nmおよび430nmの吸収帯はそれぞれBP及びDBA基のT-T吸収帯と帰属される。時間経過とともにBPの T_1 吸収が減少し、それにともなうDBA基の T_1 吸収が増大する。この系は溶液中なのでT-Tエネルギー移動はほぼ拡散律速で起こる。

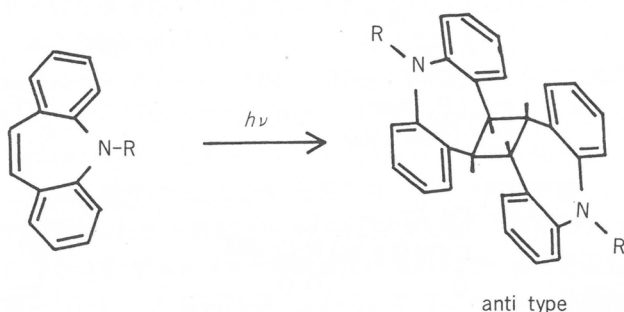


図5 5-acyl DBAの光二量化
 $R = -COR'$

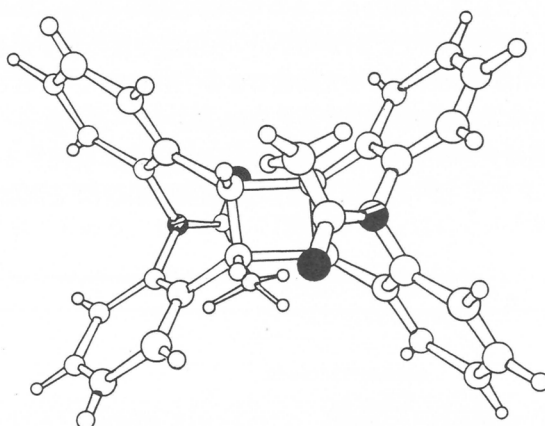


図6 X線解析により得られた5-acetyl DBA二量体の構造
黒丸は酸素，斜線の丸印は窒素，小丸は水素，他は炭素原子を示す

5-acetyl DBAにBPを添加した溶液のBPを光励起すると2量体が得られる(図5)。その二量体はanti型ただ1種類である。現在までsyn型二量体は確認されていない。X線解析により得られた5-acetyl DBA二量体の構造を図6に示す⁴⁾。形成されたシクロブタン環を真上から見た図であり，DBA環は2量化することにより中央で折り曲げられた形をしている。

3. DBA基を有するポリマーの光反応

図7に本研究で用いた試料を示す。P-1とP-3は，まずそれに相当するDBA基をもつビニルモノ

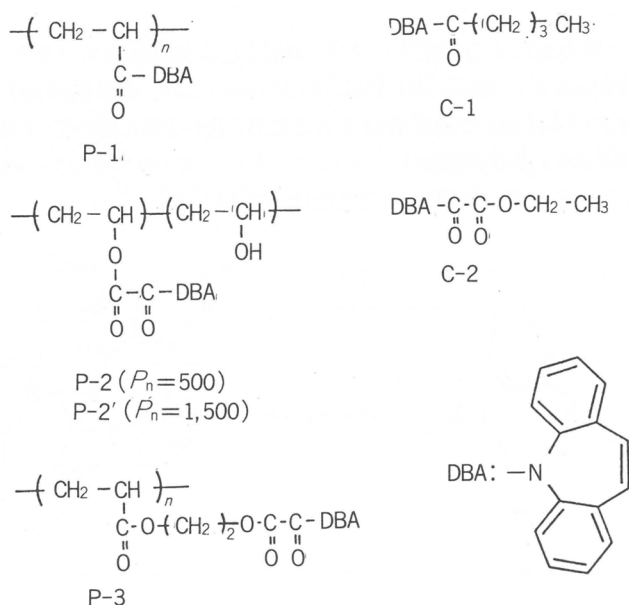


図7 本研究で用いた試料

表1 各ポリマーの重合度 P_n , DBA含量, T_g

Polymer	P_n	DBA content/mol %	$T_g/^\circ\text{C}$
P-1	200	100.0	225
P-2	500	35.3	210
P-2'	1500	29.5	200
P-3	200	100.0	185

ノマーを合成し, それらをラジカル重合(AIBN, DMF 溶媒, 60°C)することによって調製した。P-2とP-2'はPVAに5-chlorooxalyl DBAを作用させ, 調製した。試料の諸性質を表1に示す。P-3ではDBA基は原子数7個を介して主鎖と結合しているが, P-1ではDBA基は原子数1個を介して主鎖に結合しており, T_g はP-3の方が低い。

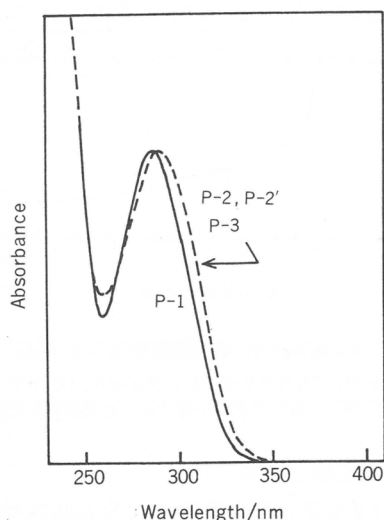


図8 各ポリマーの吸収スペクトル
溶媒: ジクロロメタン

図8はこれらのポリマーの吸収スペクトルを示す。オギザリル酸でDBA基を結合したポリマーP-2, P-2', P-3の方がP-1に比べてわずかに赤方シフトしている。これらポリマーの吸収スペクトルはそれに相当するモデル化合物の吸収スペクトルと一致する。

次にポリマーフィルム中にベンゾフェノン(BP)を30mol%添加した系の三重項-三重項(T-T)エネルギー移動をナノ秒レーザー分光法により測定した。351nmのパルス光励起によりBPを励起した。図9にP-2', P-3, および比較としてポリスチレンフィルムモデル化合物C-2をドープした系の過渡吸収スペクトルを示す。溶液の物合(図4)と異なりパルス光照射直後(<20ns)でもBP三重項のT-T吸収(530nm)は認められず, 励起パルスの時間内にDBA三重項のT-T吸収(430nm)が立ち上がっている。このことはT-Tエネルギー移動速度は極めて速いことを示している。高濃度にドープされた低分子分散系(C-2)でも挙動は同じである。T-Tエネルギー移動は励起ドナーとアクセプターの軌道の重なり, 正確には交換相互作用をとうして起こるので分子間接触を必要とする。高分子フィルム中では分子拡散が抑制されており, したがってT-Tエネルギー移動にはエネルギー

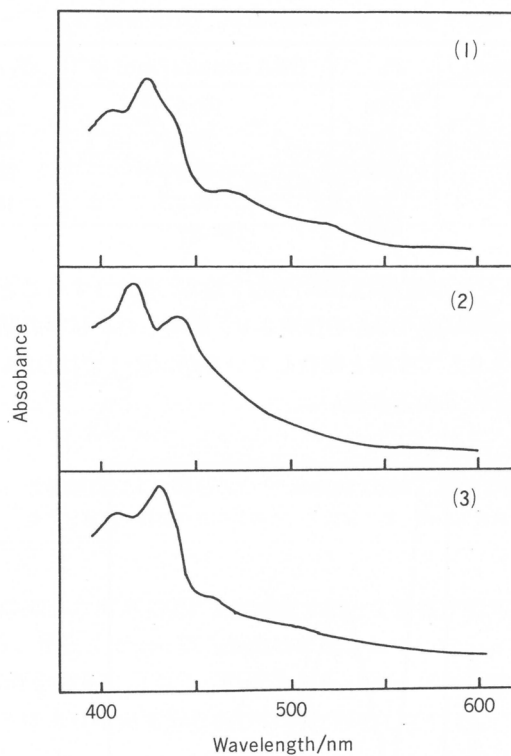


図9 ポリマーフィルムのT-T 過渡吸収スペクトル
(1) C-2をドーブしたポリスチレンフィルム, (2) P-2'フィルム,
(3) P-3 フィルム. 各スペクトルはパルス光励起直後に観測

ドナーとアクセプターの高い濃度を必要とする。

図10はポリマーP-1および低分子モデル化合物C-1のりん光スペクトルを示す。P-1のりん光スペクトルはC-1のそれと比べると、スペクトルの形は変わらないが約30nm (3kcal/mol) 赤方シ

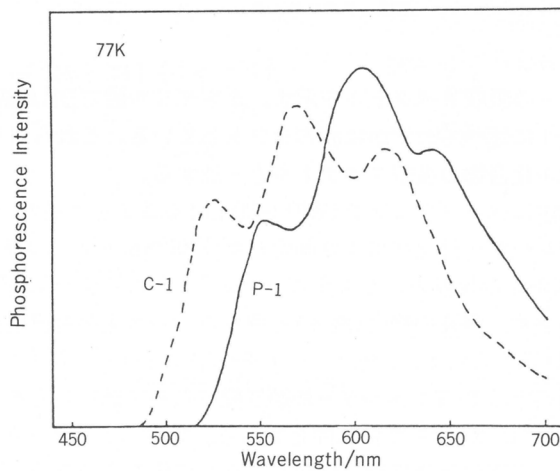


図10 77KにおけるP-1およびC-1のりん光スペクトル

フトしている。高分子鎖中のDBA基三重項は、フェナントレン基など⁵⁾と同様にトラップを形成する型のクロモホアであることを示している。BP三重項からエネルギーを受けたDBA基はDBA基間のエネルギー伝達をとうして三重項トラップサイトにエネルギーを受与するものと考えられる。

次に各ポリマーフィルムの光反応性を調べた。DBA基の二重結合の面外CH変角に帰属される 800cm^{-1} のIRバンドの吸光度を照射時間を変え測定し、DBA基の光反応性を検討した。DBA基が高分子間で光反応すると高分子の光架橋をひき起こす(4節参照)。高分子の分子内反応であれば光架橋とは結びつかないが、いま分子間架橋反応と分子内反応が一定の割合で起こるとして、照射にともなうDBA基の減少速度を測定した。表2にフィルムの厚さ、ベンゾフェノン(BP)添加量、フィルムの T_g 、それに照射時の試料温度を示す。添加した増感剤BPは可塑剤としても働き T_g を低下させている(表1参照)。照射は T_g 近傍の 80°C と 25°C で行った。代表例としてP-1とP-

表2 ベンゾフェノン(BP)を含有するフィルムの厚さ、BPとDBA基の濃度比、 T_g 、照射温度

Polymer	Thickness/ μm	[BP]/[DBA]	$T_g/^\circ\text{C}$	Irr. temp. / $^\circ\text{C}$
P-1	17.8	0.26	106	25
P-1	21.6	"	"	80
P-2	14.7	0.42	97	25
P-2	18.2	"	"	80
P-2'	13.7	0.48	—	25
P-2'	15.2	"	—	80
P-3	16.7	0.26	84	25
P-3	25.1	"	"	80

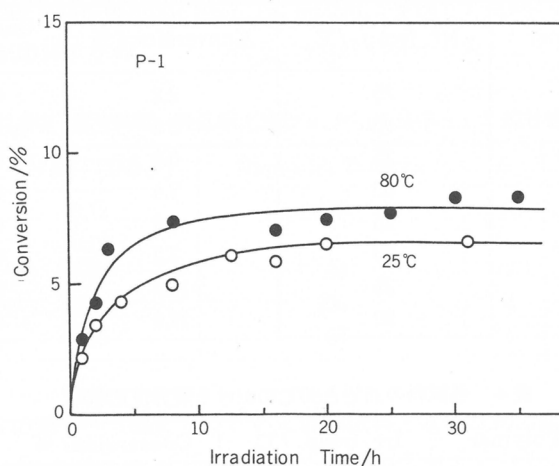


図11 ポリマーP-1の収率-時間曲線

2についての収率-照射時間曲線を図11, 図12に示す。いずれの場合も照射の初期では反応率は直線的に増加し、後期では飽和して一定の限界反応率に達する。またいずれの場合も 80°C での照射は 25°C での照射に比べて反応速度、収率とも高くなるが、図12に示すようにP-2' (P-2も同様)ではその温度効果が著しい。光二量化はDBA基がanti-型に配置して光反応を行うので、DBA

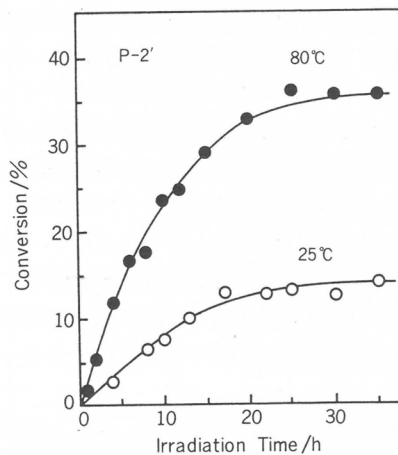


図12 ポリマーP-2'の収率-時間曲線

基が近接して反応配置をとりうる限り光反応は進行する。限界反応収率は測定時間内にそのような反応配置をとりうるDBA基の数に限界があることを示している。したがって、反応DBA基は測定時間のうちに運動して反応配置をとりうるDBA基であり、これは高分子のミクロな運動に関係している。すなわち高分子のガラス転移温度、副転移温度に関係している。収率-照射時間曲線の初

表3 各試料の25℃と80℃における光照射1時間後の反応収率と反応量子収率

Polymer	Irr. temp. /℃	Conversion/ %	Quantum Yield
P-1	25	2.2	0.05
P-1	80	2.9	0.07
P-2	25	0.8	0.01
P-2	80	7.4	0.13
P-2'	25	0.8	0.02
P-2'	80	7.2	0.10
P-3	25	11.0	0.17
P-3	80	19.0	0.43

表4 各試料の25℃と80℃における限界反応収率

Polymer	Irr. temp. /℃	Conversion/ %
P-1	25	6.7
P-1	80	8.0
P-2	25	14.6
P-2	80	35.4
P-2'	25	14.2
P-2'	80	35.8
P-3	25	49.0
P-3	80	52.8

期勾配から反応量子収率を計算できる。表3に各試料についてのDBA基の反応量子収率を示す。反応量子収率は T_g に近い80℃の方が反応量子収率は高い値となる。表4は各試料の25℃と80℃における限界反応率を示す。限界反応率は T_g が低い試料ほど高い。P-1とP-3では25℃と80℃ではあまり限界量子収率に差がないが、P-2とP-2'では著しい差がある。その理由には次のことが考えられる。(1)これらの試料では、溶液の高分子反応でDBA基をPVA鎖に導入しており、DBA基は主鎖に均一に分布していると考えられるが、フィルム作成時に、あるいは昇温した時にDBA基が集合し、局所濃度が高くなること、(2)P-2またはP-2'試料では T_g と室温との間に副転移点があり、この局所的分子運動によって反応が促進されること、が考えられる。これらのことは実験的に確かめることであり、現在研究を進めている。

高分子固体中での光反応は高分子固体の自由体積に依存している。Robertsonらは自由体積の動力学的理論により高分子固体中の反応挙動を説明した⁶⁻⁸⁾。実験的には1分子のプロブを用いた研究⁹⁻¹⁵⁾、準1分子のプロブを用いた研究¹⁶⁾などが行われている。本研究におけるDBA基の光二量化は2分子の反応であるので、1分子のプロブあるいは準1分子のプロブが感じる運動モードに加えて並進運動も関与する反応であると考えられる。

4. DBA基を有するポリマーの光架橋

前節3でDBA基を有するポリマーの光反応について分子構造、分子運動の観点から述べた。分子間でDBA基が二量化すると高分子の光架橋を起こし不溶化する。このようなポリマーはネガ型レジストとして用いられる。そこで図7に示すポリマーについて感光感度を測定、評価した。比較試料としてすでに実用化されているポリ桂皮酸ビニル(PVC)を用いた。三重項増感剤には5-nitro-acenaphthene (NA)を用いた。試料は、ポリマーと増感剤を含むクロロベンゼン溶液を、研磨した亜鉛板上にスピコートして調製した。高分子膜中でのDBA基とNAとのモル比を表5の第2欄に示す。感度の評価はKodak Photographic Step Tablet No. 5を通して試料を同一条件下に露光した後、1,2-ジクロロエタン溶媒で現像し、その像をcrystal violetで染色して明視化して定量した。

表5 各試料の増感剤濃度、露光時間、最低露光段数 n 、P-1を基準とした相対感度 S_x/S_r (P-1)

Sample	[NA] / [DBA]	Exposure Time/s	n	S_x/S_r (P-1)
P-1 ($P_n = 200$)	0.12	300	2	1
P-2 ($P_n = 500$)	0.19	60	14	442
P-2' ($P_n = 1500$)	0.20	60	17	1238
P-3 ($P_n = 200$)	0.18	300	4	3
PVC ($P_n = 500$)	0.09	60	11	155

感度評価の結果を表5の第3～5欄に示す。いま評価試料と基準試料の露光時間を t_j , t_i とし、最低露光の光学密度を D_j , D_i とすると、相対感度 S_x/S_r は次式で与えられる。

$$S_x/S_r = (10^{D_j}/t_j) / (10^{D_i}/t_i) = 10^{(D_j-D_i)} (t_i/t_j)$$

いま試料P-1を基準として各ポリマーの相対感度を評価した結果を表5の第5欄に示す。相対感度はP-2'が一番高い。相対感度は初期反応量子収率および限界反応量子収率とは必ずしも比例関係にない。これは光反応＝光架橋ではなく、相対感度ではいかに有効に高分子の分子間光架橋を起こすかが重要となるためであり、ゲル化速度と関係する。したがって相対感度はポリマーの重合度に強く依存する。特にPVAに高分子反応でDBA基を導入したP-2, P-2'およびPVCが高い感度を示す。これは親水性PVAマトリックス中で疎水性DBA基あるいは桂皮酸エステル基が集合して効率のよ

い光架橋を起こすためと考えている。

5. 結 語

以上、側鎖にDBA基を有するポリマーについて、DBA基の励起状態の性質、三重項増感剤によるT-Tエネルギー移動、高分子固体中でのDBA基の光反応性およびこれらポリマーの光架橋について述べた。高分子固体中での光反応はクロモホアの光励起、エネルギー伝達と移動、分子運動による反応の促進、などの基本的素過程を通して起こるものであり、これら基本的素過程の十分な理解を通して高性能な感光性高分子を分子設計できるものと考ええる。我々は高分子固体物性の十分な理解のもとに光物理的および光化学的過程の基礎的研究を進めることが重要と考え、現在この観点から研究を進めている。

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) 山本雅英, 土田 亮, 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **44**, 23(1987).
- 3) K. Ashikaga, S. Ito, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Photochem.*, **38**, 321(1987).
- 4) T. Taga, N. Yamamoto, K. Ashikaga, Y. Nishijima, *Acta. Crystallogr. Sect. C*, **42**, 840(1986).
- 5) S. Ito, N. Numata, H. Katayama, M. Yamamoto, *Macromolecules* submitted.
- 6) R. E. Robertson, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 173(1978).
- 7) J. G. Curro, R. R. Lagasse, R. Simha, *Macromolecules*, **15**, 1621(1982).
- 8) R. E. Robertson, R. Simha, J. G. Curro, *Macromolecules*, **17**, 911(1984); *ibid.*, **18**, 2239(1985).
- 9) G. Oster, Y. Nishijima, *Adv. Polym. Sci.*, **3**, 313(1964).
- 10) Y. Nishijima, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **74**, 778(1970).
- 11) R. O. Loutfy, "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Sciences", M. A. Winnik ed., D. Reidel(1986), p.429.
- 12) L. Lamarre, C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **16**, 1729(1983).
- 13) W. -C. Yu, C. S. P. Sung, R. F. Robertson, *Macromolecules*, **21**, 355(1988).
- 14) I. Mita, K. Horie, *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C27**(1), 91(1987).
- 15) 堀江一之, 平尾勝彦, 三田 達, 高分子学会予稿集, **35**[10], 3234(1986).
- 16) H. Yoshizawa, K. Ashikaga, M. Yamamoto, Q. Trang Cong, *Polymer* in press.
- 17) K. Ashikaga, S. Ito, M. Yamamoto, Y. Nishijima, Y. Wada, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 223(1987).

異方性導電高分子薄膜の合成と性質

清水 剛夫*¹, 彌田 智一*¹, 安藤 昌儀*¹

T. Shimidzu T. Iyoda M. Ando

本多 健一*¹, 福井 謙一*²

K. Honda K. Fukui

1. 緒 言

近年, 新しい電子的機能の発現を目指した有機電子材料の開発が盛んである。導電性高分子は, 有機電子材料の重要な構成要素となると考えられ, その高次構造制御は, 分子を機能体とする分子素子へのアプローチにおいても重要な研究課題である。しかしながら, 従来, ポリピロール(PPy), ポリチオフェン(PT), ポリアニリン(PAn)などの導電性高分子は, 電解酸化重合過程に構造的規制因子が介在しないため, 電導度などの諸物性は等方的であった。本研究は, これらの導電性高分子を, 分子レベルの積層構造をもつ異方性導電膜として構築することを目的として, 分子配向と膜厚を制御する有機薄膜調製法として良く知られたLangmuir-Blodgett(LB)法を用いて, 長鎖アルキルピロールLB累積膜を調製し, これを電解重合法により重合LB膜を合成した。このPPyLB膜の構造ならびに電導度異方性を検討し, 構造規制の効果を評価した。また, この重合反応は, 重合LB膜への接点接続をも含めて, 特異な重合機構をもっていることを明らかにした。さらに, 絶縁性基板上でのPPyLB膜の調製方法を検討した。

2. LB膜の調製方法

両親媒性ピロールモノマー(1), (2), および(3)を既報りにしたがって合成した(図1)。ITO 蒸着ポリエステル(ITO-PE)またはシリル化ITO 蒸着ガラス(S-ITO-G)基板上にモノマーのLB膜を数百層累積した。このLB膜を, 電解質溶液中に基板最下端をわずかに浸す特異な電解重合法によって重合LB膜を得た。

絶縁性基板上での重合体LB膜の調製は, 両親媒性ピロールモノマーの重合体を成膜分子として試みた。

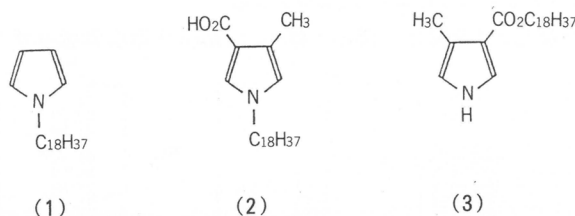


図1 Amphiphilic pyrroles

*¹ 京都大学工学部分子工学専攻

*² 基礎化学研究所

3. 結果と考察

3.1 モノマーの単分子膜

(1)のみまたは(1)とオクタデカン(4)の混合系は、3級アミンの親水性を高めるために1 N HClをサブフェイズにした場合でも安定な凝縮単分子膜を形成しなかった。一方、強い親水基をもつ(2)または(3)と(4)の2 : 1の混合系は、中性サブフェイズ上でも良好な表面圧(π)–面積(A)曲線を与え、安定な凝縮単分子膜を形成した(図2)。これは、アルキル鎖部分のパッキングがこの混合比ではほぼ最密となることによるものと考えられた。

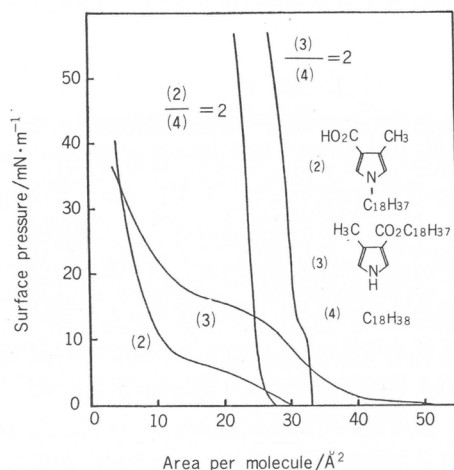


図2 Surface pressure-area isotherms for (2), (3), and their mixed monolayers with (4) (subphase, 1 mmol/l KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 ; pH 6.85~6.95; 17°C)

3.2 モノマーの累積膜

(2)-(4)または(3)-(4)混合単分子膜は、ITO-PE または S-ITO-G 上にそれぞれ35mN/m または30mN/m でY膜として600層以上累積可能であった。累積比は0.9~1.1であった。以下では(3)-(4)累積膜について述べる。

3.3 導電性重合LB膜

3.3.1 電解酸化重合法によるポリピロールLB膜の調製

ITO 蒸着基板上に累積したLB膜は、膜の下端を0.1mol/l 過塩素酸リチウム–アセトニトリル溶

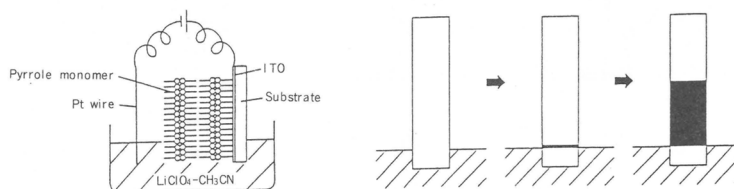


図3 Setup of the electropolymerization of the amphiphilic pyrrole LB multilayer and appearance of the LB multilayer during electropolymerization

液に浸し、電圧印加することにより、液面付近から徐々に赤褐色に変化した(図3)。この赤褐色部分は、近赤外領域の吸収スペクトルがドーブされたPPyに類似していること、および、ATR-IR スペクトルにおいてピロール環の2,5位水素の面外変角振動の特性吸収帯が消失したことより、重合膜であると結論した。また、重合中、重合部分と未重合部分の境界は明瞭であった。

3.3.2 LB膜中での電解酸化重合機構²⁾

LB膜中での電解酸化重合機構を図4のように推論した。まず、液面下の成膜分子の溶解により膜構造が乱れた領域でアモルファス状の重合体が生成する。次に生成したPPy端を新たな電極端としてLB膜中でのトポケミカル重合が進行する。

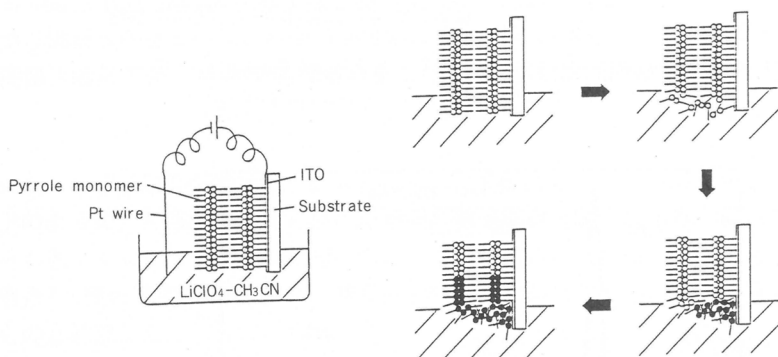


図4 Mechanism of the electropolymerization of the amphiphilic pyrrole LB multilayer

この重合における電子移動の経路を確かめるために、次の実験を行った。電極基板上に絶縁性のメチルステアレート(Y膜)として70層累積し、その上に両親媒性ピロールを88層累積した。このLB膜の電解重合を試みたところ、重合はメチルステアレート層がない場合と同様に進行した(図5)。

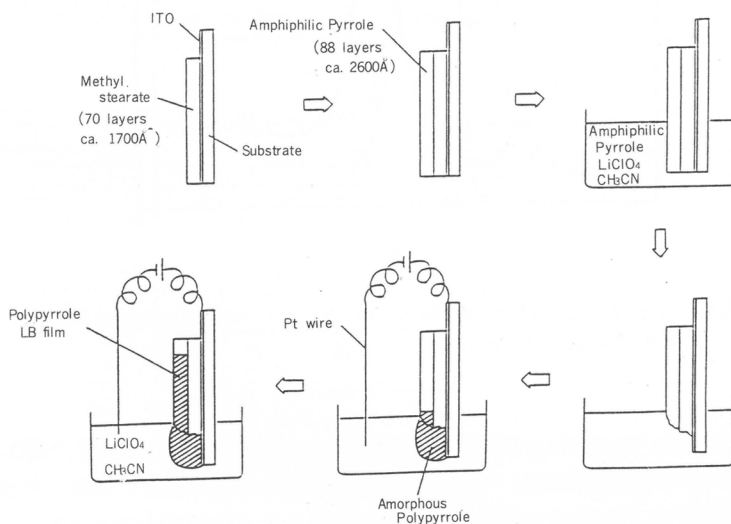


図5 Electropolymerization of the amphiphilic pyrrole LB multilayer on the methyl stearate LB multilayer

このような厚いメチルステアレート層を貫く電子伝導はおこらないと考えられるので、LB膜中での重合が、生成したPPy端を新たな電極端として進行するという図4の重合機構が支持された。このような重合は電解酸化重合としては非常に特異なものであり、また、マクロな電極と導電性LB膜との理想的接続をも実現している。

3.3.3 重合LB膜の電導度と構造

重合LB膜の直流電導度は、膜面に平行な方向($\sigma_{\parallel}$)が約 10^{-1} S/cm、膜面に垂直な方向($\sigma_{\perp}$)が、約 10^{-11} S/cm であり、10桁に及ぶ異方性が示された¹⁾。

ITO-PE上のLB膜のX線回折パターンより、重合前のLB膜が明確な積層構造をもち、積層構造は重合後も保持されていることが示された(図6)。2分子層間隔は重合前 $64\text{\AA}$ 、重合後 $66\text{\AA}$ と得られた。この値より、LB膜内で分子長軸は膜面からほぼ垂直に配向しているものと推測した。一方、S-ITO-G上のLB膜の2分子層間隔は重合前 $57\text{\AA}$ 、重合後 $58\text{\AA}$ であり、分子長軸と層面のなす角度は約 60° と推測した。

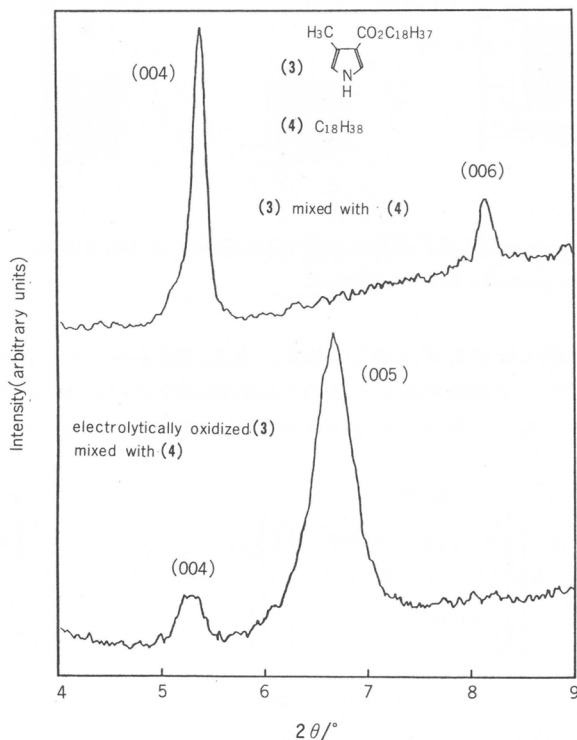


図6 X-ray diffraction patterns of the LB multilayers on the ITO-deposited polyester

重合LB膜の積層構造は膜断面の電子顕微鏡観察によって直接的に確認した³⁾。ITO-PE上の重合LB膜を四酸化ルテニウム蒸気で処理して染色し、基板と共に膜面に垂直に切断した切片を、JEO L JEM-1200 EX 透過型電子顕微鏡で観察した。切片の厚さは $400\sim 500\text{\AA}$ であった。

図7に、LB膜断面の電子顕微鏡写真を示す。黒色の帯は四酸化ルテニウムが反応した導電性PPy層、白色の帯は四酸化ルテニウムが反応しなかった絶縁性アルキル鎖層を表わす。電子顕微鏡

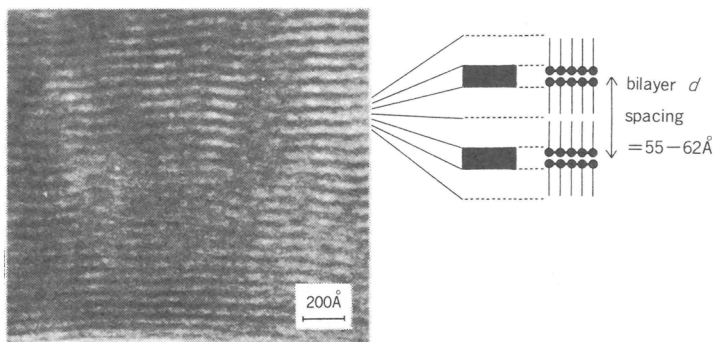


図7 Transmission electron micrograph of the cross section of the electropolymerized (3)-(4) LB multilayer

写真より、2分子層間隔は55~62Åと得られ、X線回折法により得た値とはほぼ一致した。

以上のように、X線回折法ならびに膜断面の電子顕微鏡観察により、重合LB膜の積層構造が少なくとも数マイクロメートルの範囲にわたって連続的に存在することが明らかとなった。したがって、重合LB膜の電導度異方性は、導電性PPy層と絶縁性アルキル鎖層の交互積層構造により発現したものと結論した。

3.3.4 重合体の分子量分布

置換基をもたないPPyは不溶不融であるが、長鎖アルキルピロールの電解重合体はクロロホルムに可溶であった。(3)の重合体の分子量分布をGPCにより測定した(図8)。最大のピークは、LB膜重合体では重合度約50に相当し、通常の電解重合によるアモルファス重合体では重合度約130に相当した。LB膜重合体の方が全体に重合度がやや低い、分子量はより揃っている傾向が見られた。

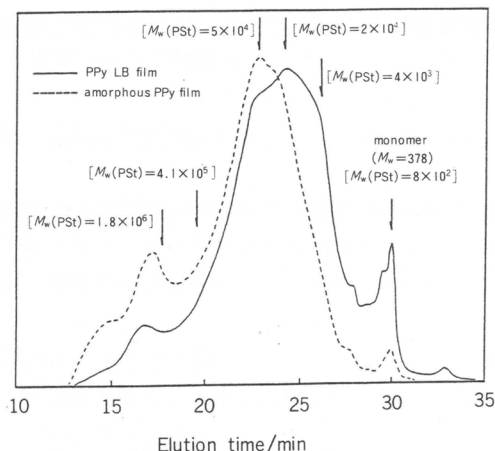


図8 Gel permeation chromatographs of the polymers of (3)

3.3.5 重合体LB膜の再構成

モノマーLB膜の電解重合によって重合LB膜を調製する方法では導電性基板が必要である。絶縁性基板にも重合体LB膜を形成するために、重合体溶液を展開してLB膜を調製する再構成法

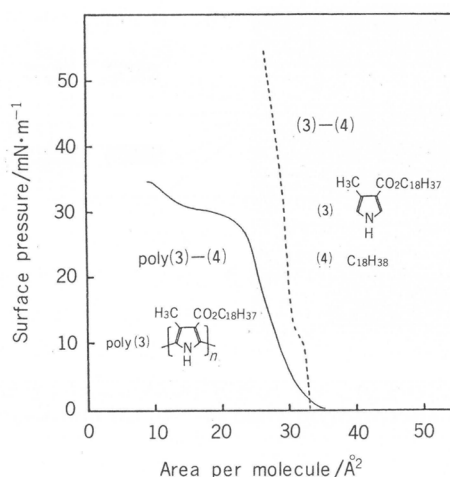


図9 Surface pressure-area isotherms for monolayers of the mixture of poly (3) and (4) and that of (3) and (4)

を試みた。通常の電解重合によって合成した(3)のアモルファス重合体[poly(3)]を用い、純水サブフェイズ上で π -A曲線を測定した結果、poly(3)単独では表面圧の上昇が見られなかったが、(4)をピロール1残基に対して0.5の割合で混合した場合には、図9に示す π -A曲線を与え、重合体単分子膜の形成が示唆された。この重合体単分子膜は、ポリエステル基板上に60層以上累積可能であった。

謝 辞

LB膜断面の電子顕微鏡写真を撮影していただいた、日本電子(株)会田嵯武朗氏に感謝する。

文 献

- 1) T. Iyoda, M. Ando, T. Kaneko, A. Ohtani, T. Shimidzu, K. Honda, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5633(1986).
- 2) T. Shimidzu, T. Iyoda, M. Ando, A. Ohtani, T. Kaneko, K. Honda, *Thin Solid Films*, **160**, 67(1988).
- 3) T. Iyoda, M. Ando, T. Kaneko, A. Ohtani, T. Shimidzu, K. Honda, *Langmuir*, **3**, 1169 (1987).

(1988年9月1日受理)

グラフト重合によるポリエステル親水化

内田恵美子^{*1}, 宇山 良公^{*2}, 筏 義人^{*2}

E. Uchida Y. Uyama Y. Ikada

1. 緒 言

ポリエステルは力学的に優れた合成高分子材料であるが、表面は疎水性である。そのため、表面を親水化すれば、用途が拡大できるものと期待される。これまでに多くの研究者によってポリエステルの表面改質反応が試みられてきたが、最近においても放射線¹⁾、プラズマ^{2,3,4)}、酸・アルカリ処理^{5,6)}、などによる表面処理や表面グラフト法^{7,8)}などによる表面改質が行われている。

われわれは、光を利用した高分子表面グラフトに着目して研究を行っている。これまでに他の研究グループによって報告された光グラフト重合においては光開始剤や増感剤の添加が必要であり、かつ溶存酸素除去のための脱気操作も必要であった^{9,10)}。われわれは光開始剤や増感剤を添加せずにアクリルアミド(AAm)をポリエステル(PET)に光グラフトすることを試みた結果、水濡れ性の付与できたPETフィルムを得ることができた¹¹⁾。さらに、モノマー水溶液にメタ過ヨウ素酸ナトリウム(NaIO₄)を添加すれば、脱気操作を省いても、同様なフィルムを得ることもできた¹²⁾。本報では、それらの結果をまとめて報告する。

2. 実 験

2.1 試料

PET試料は帝人(株)から提供された2軸延伸の、厚さが50 μ mのフィルムである。使用前に1.5 $\times$ 6cm²に裁断し、20時間メタノールでソックスレー抽出して精製した。AAmモノマーは日東化学製を精製せずに用いた。他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

2.2 グラフト重合

パイレックス試験管にモノマー水溶液とPETフィルムを同時にに入れて光照射した。光照射装置は理工科学産業(株)製リコータリー光化学反応装置であり、光源には高圧水銀灯(400 W)を用いた。照射は光源から7.5 cmの位置で試料を自転しながら行った。一定の温度下で光照射したのち、フィルムに付着したホモポリマーを除去するために、グラフト化フィルムを65 $^{\circ}$ Cの蒸留水に22時間以上浸漬して攪拌した。PAAmのグラフト量はニンヒドリン法にて定量した¹³⁾。ホモポリマーの生成率は過剰のアセトン中に重合液を加え、沈殿したPAAmの重量を測定することにより求めた。

2.3 溶存酸素の定量

モノマー溶液中の溶存酸素量は石川製作所製のDG型酸素電極にて測定した。

2.4 接触角の測定

フィルムの接触角は20 $^{\circ}$ Cの恒温室で液滴法にて測定した。

^{*1} 華頂短期大学

^{*2} 京都大学医用高分子研究センター

3. 結果と考察

3.1 真空脱気下での光グラフト重合

アクリル系のモノマーの中には、その水溶液に光増感剤の添加も、脱気も行わなくても、2～3時間のUV照射によって重合する場合もあった。しかし、AAm水溶液のみでは24時間のUV照射によっても重合しなかった。ところが、真空脱気後に封管してUV照射すれば、増感剤などを加えなくても短時間に重合が開始し、PETフィルム表面にもAAmがグラフト重合され、グラフト化フィルムの接触角は20℃にまで低下し、水濡れ性が向上した。図1に10wt% AAm水溶液にPETフィルム

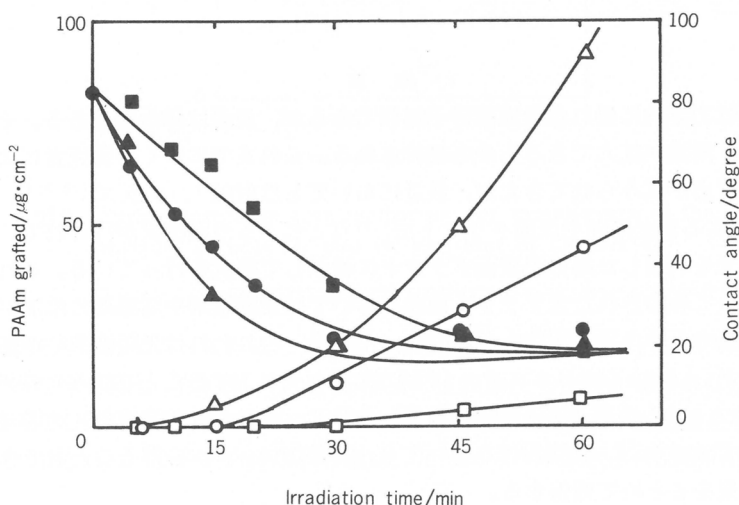


図1 Effect of temperature on UV irradiation grafting of PET films without solvent pretreatment

□■: 20°C, ○●: 30°C, △▲: 60°C

open marks: graft amount, closed marks: contact angle

を浸漬して脱気・封管後、UV照射したときのグラフト量と接触角を示す。重合温度は20, 35, および60℃である。グラフト量は照射時間とともに単調に増加し、それに対応して、接触角はグラフト量の増加とともに低下し、ほぼ20°で一定となった。重合温度が高いほど同じ重合時間ではグラフト量は増加している。これは、PET基質へのモノマーの拡散が高温ほどより強く進むためと思われる。しかし、接触角は、高温になってグラフト量が増大してもほぼ20°で一定であり、温度に依存していない。これは、接触角がフィルム最表面のみに関係しているためである。次に、PET基質へのAAmモノマーの拡散を促進させる手段として、PETフィルムを膨潤させる添加物を基質内に導入することを試みた。まず、PETフィルムをあらかじめベンジルアルコール中に浸漬し、所定の温度と圧力に保たれたオートクレーブ中にて前処理した。その後は、処理していない場合と同様にUV照射した。その結果を図2に示す。この場合のUV照射時間は30分、重合温度は35℃である。前処理時間が長くなるほど、グラフト量は増加し、それに対応して接触角は低下し、ほぼ20°で一定となった。また、前処理時の温度と圧力が高いほど、グラフト量は多くなった。ベンジルアルコール以外の溶媒の種類による相違を調べるために、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミドなども用いたが、ベンジルアルコールがこれらの中では最も効果的であった。ベンジルアルコールによる前処理フィルムのグラフト量の増加はPETフィルムへのモノマーの浸透をベ

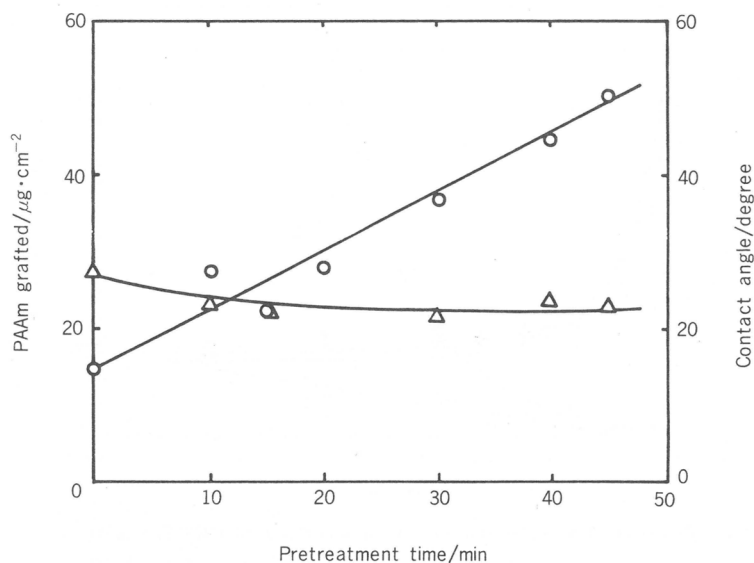


図2 Effect of pretreatment of PET films with benzyl alcohol on grafting (135°C, 3 atm)
○: graft amount, △: contact angle

ンジルアルコールが促進しているためか、あるいは、ベンジルアルコールが光化学反応に影響を及ぼして開始剤として働いているためか、ということを確認するためにフィルムを入れないでモノマーだけに光照射し、その時に生成したホモポリマーの量から重合率を求めた。その結果を図3に示す。ベンジルアルコールを添加したほうが重合率は低く、ベンジルアルコールは重合を促進しているとは考えられず、むしろ連鎖移動剤として働いているようである。図4と図5に、ベンジルアル

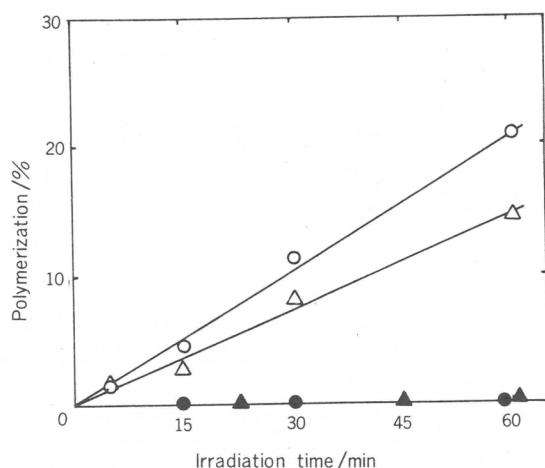


図3 Photo-induced homopolymerization of AAm under different conditions
○: 10% AAm aq. solution, △: 10% AAm + 3% benzylalcohol aq. solution, ●: 10% AAm aq. solution without photoirradiation ▲: 10% aerated AAm aq. solution

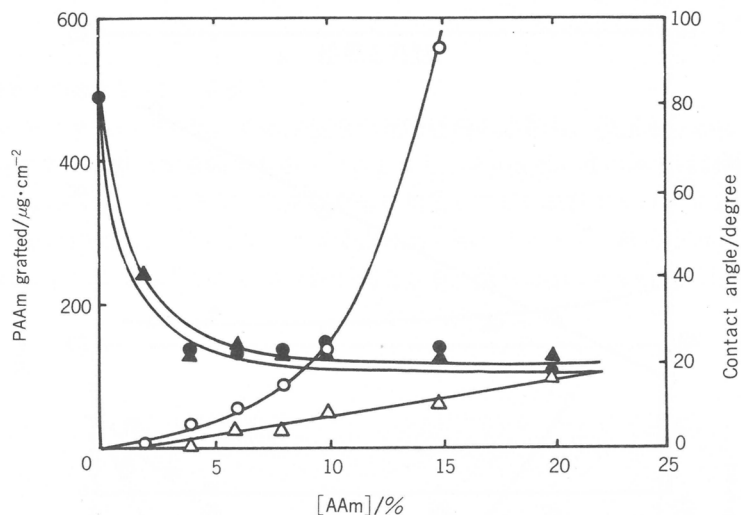


図 4 Effect of AAm concentration on grafting of PET films by UV irradiation at 35°C (pretreatment : benzyl alcohol, 30 min, 135°C, 3 atm)
irradiation time Δ $\blacktriangle$: 30 min, $\circ$ $\bullet$: 60 min
open marks : graft amount, closed marks : contact angle

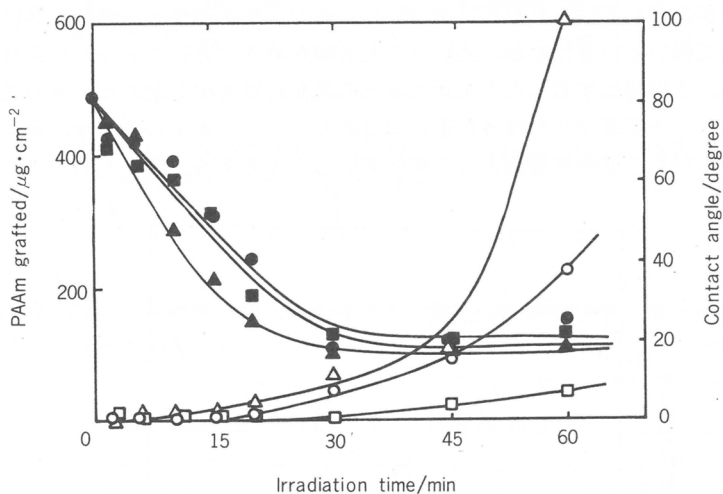


図 5 Effect of temperature on UV irradiation grafting of PET films pretreated with benzyl alcohol (30 min, 135°C, 3 atm)
 $\square$ $\blacksquare$: 20°C, $\circ$ $\bullet$: 35°C, Δ $\blacktriangle$: 60°C
open marks : graft amount, closed marks : contact angle

コール前処理フィルムへのグラフト重合に対するAAm濃度とUV照射時間の影響を示した。モノマー濃度の増加に伴ってグラフト量は増加し、接触角は低下しているが、やはり、20°で接触角は一定となっている。また、UV照射時間が長いほど、高いグラフト量が得られた。さらに、重合温度が高いほど、短時間で重合し、グラフト量も高くなった。次に、この光グラフト重合で得られたフィルムと他の方法(レドックス重合と熱重合)で得られたフィルムとを65°Cおよび100°Cの

表1 Grafting of AAm onto PET Films with Different Methods

initiation	time /min	homo- polymerization/%	PAAm grafted/ $\mu\text{g cm}^{-2}$		contact angle/degree	
			65°C ^{a)}	100°C ^{a)}	65°C ^{a)}	100°C ^{a)}
Redox (35°C)						
FeSO ₄ ($5 \times 10^{-5}\text{M}$)	15	1.4	0		77.3	
H ₂ O ₂ ($1 \times 10^{-4}\text{M}$)	30	5.0	0		75.1	
	60	3.2	0		63.9	
	120	9.3	0		63.3	
FeSO ₄ ($1 \times 10^{-4}\text{M}$)	30	17.6	0		64.3	
H ₂ O ₂ ($2 \times 10^{-4}\text{M}$)	60	32.6	0		75.7	
Thermal (70°C)	30	0.3	0		69.4	
	450	0.6	2.5		80.9	
	630	1.2	2.2	0	57.6	67.8
	1800	2.8	6.2	0	56.5	66.4
	2500	74.0	2.7	0	56.9	66.5
UV (35°C)						
without pretreatment	30	11.0	11.0	5.4	20.5	22.5
with pretreatment	30	7.4	41.1	15.9	20.0	20.2

a) temperature at homopolymer removal with water

蒸留水にてホモポリマーを抽出した結果を表1に示す。抽出時間はいずれも20時間である。FeSO₄/H₂O₂でのレドックス重合では65℃の蒸留水で抽出しただけでグラフト量はゼロであり、接触角もほとんど低下しなかった。また、70℃での熱重合でも、65℃の蒸留水抽出ではわずかにグラフト量が定量できたが、100℃の蒸留水ではゼロとなり、接触角の低下もわずかであった。これらに比較し、光重合の場合は、前処理に無関係に、100℃で抽出しても、なおグラフト量は定量でき、接触角も20°を保っていた。これらの結果は、脱気下でのUV照射によりAAmがPETフィルムに対して真のグラフト重合していることを示している。

3.2 溶存酸素中での光グラフト重合

脱気下での光重合によりAAmをPETフィルムにグラフトすることができたが、脱気過程を経ずにグラフト重合できれば、装置や操作のうえでかなりの労力やコストを省くことが期待できる。そこで、脱気操作を行わずにモノマー溶液中の溶存酸素を除去する方法を検討した。まず、NaIO₄をモノマー水溶液に添加してUV照射し、溶液中の溶存酸素量を測定した。その結果を図6に示す。モノマーを含まないNaIO₄水溶液ではUV照射によりNaIO₄が自動還元して酸素を発生する。NaIO₄を添加していないAAm水溶液では酸素濃度の変化はほとんど認められなかったが、NaIO₄を添加したAAm水溶液では酸素濃度が減少した。しかし、添加量が $5 \times 10^{-3}\text{M}$ を越えるとUV照射の初期には酸素濃度が増加し、長時間の照射によって再び徐々に酸素濃度が減少した。なお、同一量のNaIO₄を添加したモノマー水溶液では、モノマー濃度が高いほど、溶存酸素量は短時間で急速に減少した。これらの事実から、適量のNaIO₄をモノマー水溶液に添加してUVを照射すればモノマー水溶液中の酸素の除去されることがわかった。そこで、NaIO₄添加系でPETフィルムへのAAmの光グラフト重合を行った。図7にNaIO₄添加濃度とグラフト量の関係を示す。そのときのモノマー濃度は10wt%、UV照射時間は90分、重合濃度は35℃である。NaIO₄濃度が $5 \times 10^{-4}\text{M}$ から $1 \times 10^{-2}\text{M}$ の間においては溶存酸素量が減少してAAmの重合が起こり、重合率はこの領域で極大を示している。また、グラフト量も同じ領域で極大となり、これに対応して、接触角も20°にまで低下し、高

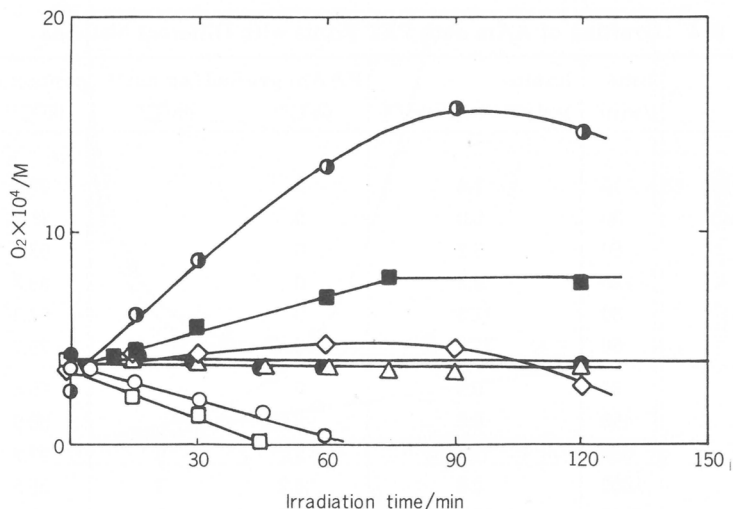


図6 Change of O_2 concentration of 10% AAm solution containing $NaIO_4$ upon UV irradiation
 $[NaIO_4]/M$ ●: 0, △: 1×10^{-4} , ○: 5×10^{-4} , □: 1×10^{-3}
 ◇: 2×10^{-2} , ●: 5×10^{-2} , ■: 1×10^{-3} (without AAm)

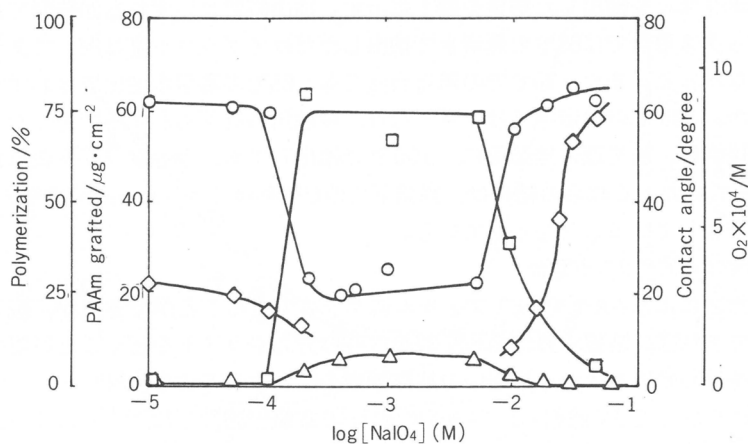


図7 AAm graft polymerization by UV irradiation of PET films in the presence of $NaIO_4$ (without degassing, 10% AAm, $35^\circ C$, 90 min)
 □: total polymerization, △: graft polymerization, ○: contact angle, ◇: O_2 concentration

い水濡れ性を示した。次に、モノマー濃度と $NaIO_4$ 添加量の関係を図8に示す。モノマー濃度が5 wt%以下では、いかなる $NaIO_4$ 添加濃度でもグラフト量は低すぎて定量できなかった。しかし、7.5wt%以上では図7に示したのと同じ現象が認められた。図9にUV照射時間の影響を示す。低濃度の $NaIO_4$ 添加系では長時間のUV照射によっても重合はしなかったが、高濃度添加系では、図

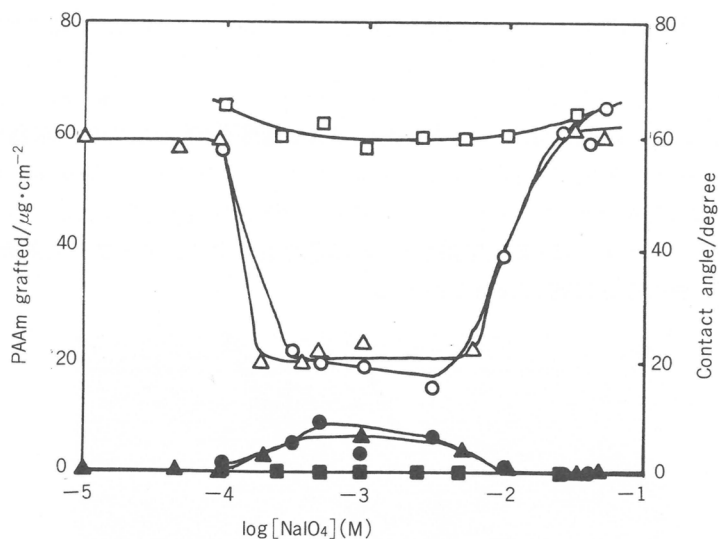


图 8 Effect of NaIO_4 concentration on AAm graft polymerization by UV irradiation of PET films (without degassing, 35°C , 90 min)
 [AAm]/% $\square$ $\blacksquare$: 5, $\triangle$ $\blacktriangle$: 7.5, $\circ$ $\bullet$: 15
 open marks : contact angle, closed marks : amount of PAAm grafted

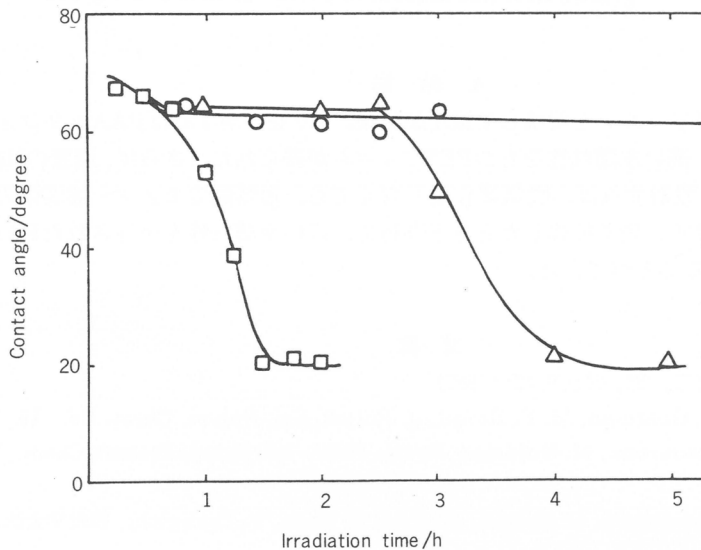


图 9 Time course of AAm graft polymerization by UV irradiation of PET films (without degassing, 10% AAm, 35°C)
 $[\text{NaIO}_4] / \text{M}$ $\circ$: 1×10^{-4} , $\square$: 5×10^{-3} , $\triangle$: 3×10^{-2}

6で示したように，長時間にわたってUV照射すれば，酸素が徐々に減少し，重合が起こり，接触角が低下した。

3.3 グラフト層

図10にベンジルアルコールで前処理してから脱気し，AAm濃度を10wt%，UV照射時間を45分，重合温度を35℃にてグラフト重合して得られたフィルムをトルイジンブルーの0.5wt%水溶液で染色した切片の光学顕微鏡写真を示す。このフィルムのグラフト量は $89\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり，両面がグラフトされている。図からわかるようにPET表面層だけが染色されており，グラフトは表面近傍に限定されている。グラフト層の厚さは約 $2.5\mu\text{m}$ であった。

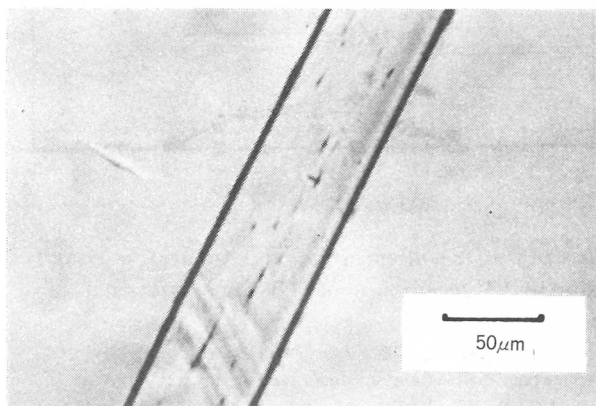


図10 Optical microscopic photograph of cross-section of a grafted film (the amount of PAAm grafted is $89\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

4. 結 語

AAm水溶液にPETフィルムを浸漬して減圧脱気後，UVを照射すればPAAmがフィルムの表面近傍にグラフトされ，高い水濡れ性をもつPETフィルムが得られた。さらに，適量の NaIO_4 をAAm水溶液に添加してUV照射すれば，脱気操作をしなくても，短時間でモノマー溶液中の溶存酸素が消費されて重合がすすみ，脱気操作したときと同様に，高い水濡れ性を付与されたPAAmグラフト化PETフィルムを得ることができた。

文 献

- 1) 梶加名子，高分子加工，**36**，No. 9, 425 (1987).
- 2) J. Amouroux, M. Goldman, M. F. Revail, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1373 (1982).
- 3) O. Demuth, J. Amouroux, M. Goldman, Symp. Proc.-Int. Symp. Plasma Chem., 7th 2, 461 (1985).
- 4) T. Wakida, H. Kawamura, L. Han, K. H. Kim, T. Goto, T. Takagishi, 繊維学会誌，**42**，T-69 (1986).
- 5) 松川三郎，島康子，石田キミ，桜井謙資，*ibid.*，**41**，T-377 (1985).
- 6) 成田宏，奥田善正，*ibid.*，**44**，T-137 (1988).
- 7) 大口正勝，*ibid.*，**42**，T-704 (1986).
- 8) C. I. Simionescu, M. Leanca, I. I. Negulescu, *ACS Symp. Ser.*，**364**，229 (1988).
- 9) S. Tazuke, H. Kimura, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*，**16**，497 (1978).
- 10) S. Lazare, R. Srinivasan, *J. Phys. Chem.*，**90** (10)，2124 (1985).

- 11) E. Uchida, Y. Uyama, Y. Ikada, *J. Polym. Sci.*, submitted.
- 12) E. Uchida, Y. Uyama, Y. Ikada, 高分子学会予稿集, **37**, No. 4, 1213(1987).
- 13) M. Suzuki, Y. Tamada, H. Iwata, Y. Ikada, in "physicochemical Aspects of Polymer Surface"
2, p. 932-941, K. L. Mittal Ed., Plenum, N. Y. (1983).

(1988年9月14日受理)

生体機能材料の設計と合成

今西 幸男*, 木村 俊作*, 伊藤 嘉浩*
Y. Imanishi, S. Kimura, Y. Ito

1. 生体機能材料とは

生体の高次機能をシミュレートする材料(人工酵素, 人工細胞など)と, 生体システムとのインターフェイスにおいて特異的に機能する材料(生体適合性材料)を総称して, 生体機能材料という。生体機能材料は生物工学と医用工学を支える中心的な材料として, 新しい生産手段の開発や疾病の治療方法の確立を通して, 人間社会の福祉の増進に寄与する重要な意義をもつものである。

2. 生体適合性材料の設計と合成はどのように行われるか

生体適合性ということばは, 広い領域をカバーするものであって, 血液や生体組織に対する適合性を有する材料の合成が, 最も強力に研究されてきた。特に抗凝血性材料の設計と合成に関しては, 過去の数多くの研究から次のような指針が得られている。

- (1) 材料表面の親-疎水性バランスや相構造の制御
- (2) 抗凝血作用を有する生理活性物質と材料の複合化
- (3) 内皮細胞などの付着と増殖による組織形成

第3のアプローチは, 真の生体適合性材料の合成にとって最も有望な方法と考えられ, 近年, 強い関心をひいている。

2.1 細胞増殖の促進による生体適合性の獲得

ホルモン, 細胞増殖因子, 細胞分化因子, 神経伝達物質など生体の情報を担う分子, いわゆるバイオシグナル分子, の情報は, 細胞膜に存在するレセプターによって受容され, 核へ伝えられて細胞の応答をひき起こす。高分子材料にバイオシグナル分子を固定化して, 細胞のトランスメンブランコントロール機構を調節することによって, 高分子材料上における組織形成を促進させようとする試みは, 生体システムの情報に対する応答機能の解明にとっても, 材料の生体適合性の獲得にとっても興味深い。このアプローチの概念は図1で説明される¹⁾。

高分子膜として東レ(株)から提供されたポリエチレンテレフタレート(PET)膜と, 和光純薬(株)から提供されたポリメタクリル酸メチル(PMMA)膜を用い, 細胞増殖因子として, ウシインスリン(シグマ社, I-5500), ヒトトランスフェリン(バイオメディカルテクノロジー社, Lot B18), あるいはマウス上皮細胞増殖因子(EGF)(東洋紡, Lot 6354)を図2に示す方法で固定化した。細胞としてマウス繊維芽細胞STOを用い, ダルベッコ変法イーグルMEM培養液中で, 5%CO₂存在下, 37℃で48h培養して細胞成長率を求めた。

細胞増殖因子固定化高分子膜上での細胞培養の結果を図3～図5に示す。インスリン固定化PET

* 京都大学工学部高分子化学教室

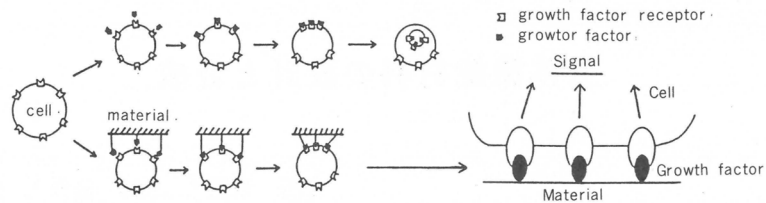


図1 細胞増殖因子固定化材料と細胞の相互作用

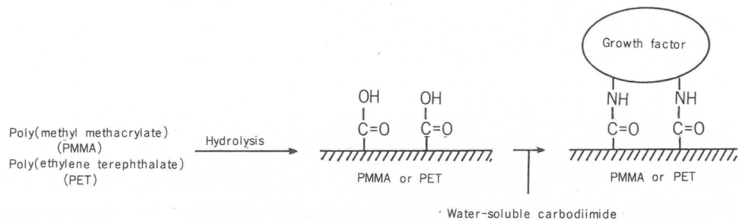


図2 細胞増殖因子の高分子膜への固定化

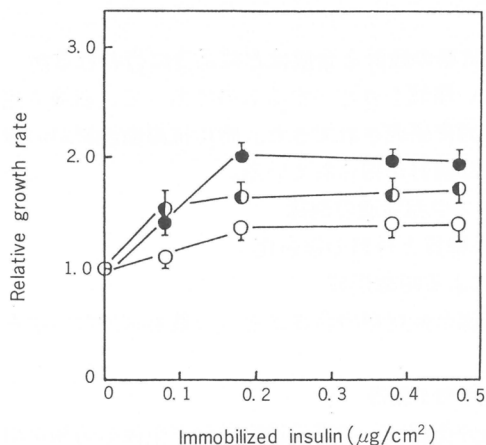


図3 インスリンを固定化したPET膜上での繊維芽細胞の増殖

培養条件, 初期細胞数 $(1 \sim 3) \times 10^6/\text{ml}$
 温度 37°C , CO_2 5%, 48時間, ダルベッコ変法MEM培地,
 ○無血清培地, ●トランスフェリン $50\mu\text{g}/\text{ml}$ 添加,
 ◐EGF $10\text{ ng}/\text{ml}$ 添加

膜上では、無血清培地の場合でも細胞の成長が約1.3倍に促進された(図3の○印)。インスリン固定化高分子膜は繊維芽細胞には内在化されないことが別の実験によって証明されているので、図3の実験結果は、インスリンが細胞の膜表面と相互作用するだけで核へ情報を伝達し、DNAの合成を開始させることを示すものである。トランスフェリンやEGFを含む培地中にインスリン固定化PET膜を加えると、細胞の成長が約2倍まで加速された(図3の◐と●印)。フリーのインスリンを含む培地 ($1\mu\text{g}/\text{ml}$) にトランスフェリンやEGFを加えて細胞を培養しても、成長促進作用は全く観測されなかった。したがって、トランスフェリンやEGFを含む培地での固定化インスリンによる細胞成長の増進は、次の機構によって説明される。フリーの増殖因子はレセプターと結合後内在化され、

細胞内で分解を受けるため、細胞膜におけるレセプター数の減少による活性の低下、いわゆるダウンレギュレーション、を受ける。しかし、固定化インスリンは内在化を受けないためダウンレギュレーションを抑制するとともに、高分子担体上のリガンドの協同作用により、作用が増幅されたと考えられる。

インスリンを固定化したPMMAを用いた場合には、無血清培地でも、細胞の成長が約2倍に促進された(図4の△印)。無血清培地での細胞成長促進効果が、PET固定化インスリン(1.3倍)より、PMMA固定化インスリン(2倍)の方が大きいことは、フリーのインスリンによる細胞の成長が、ケン化PET膜上でよりもケン化PMMA膜上で速いという事実と関係がある。ケン化PMMA膜の方が多くのカルボキシル基を含み、親水性が高く、細胞の増殖にとって好都合なのであろう。トランスフェリンやEGFを含む培地にインスリン固定化PMMA膜を加えると、細胞の成長が3倍近くまで増進された(図4の▲と▲印)。固定化インスリンの細胞成長促進作用も、図3の場合と同様に説明される。

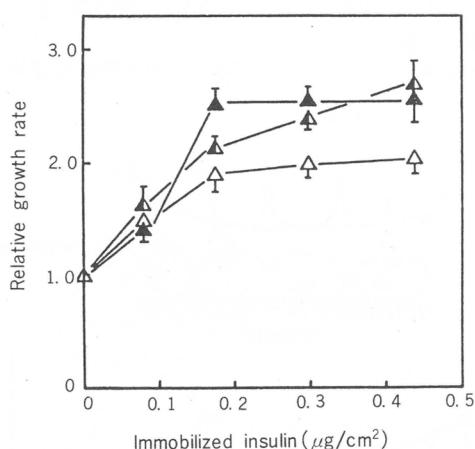


図4 インスリンを固定化したPMMA膜上での繊維芽細胞の増殖

培養条件は図3と同じ

△無血清培地, ▲トランスフェリン 50 μg/ml 添加

△ EGF 10 ng/ml 添加

無血清培地中にトランスフェリンを固定化したPET膜を添加すると、細胞の成長が約1.3倍に加速された(図5の△印)。EGFやインスリンを含む培地にトランスフェリン固定化PET膜を添加すると、インスリン含有培地の場合に、約3倍の成長促進効果が見られた(図5の▲印)。

細胞増殖因子を高分子膜に固定化した複合材料は、細胞における情報伝達機構の解明にとって有効な方法であるとともに、無血清培地での細胞の成長の促進や、第2の増殖因子の共存による細胞の成長の大幅な促進など、実用上の意義が高い。これをさらに発展させることにより、真の生体適合性材料の合成が可能になるであろう。

2.2 細胞接着因子の複合化による材料への細胞接着の促進

コラーゲンやフィブロネクチンなどのタンパク質で被覆した高分子膜上に繊維芽細胞などがよく接着し、増殖することが知られている。これらのタンパク質分子中には、細胞接着に直接関与するペプチドセグメント、Arg-Gly-Asp-Ser (RGDS)、が1個含まれている²⁾。タンパク質を材料表面

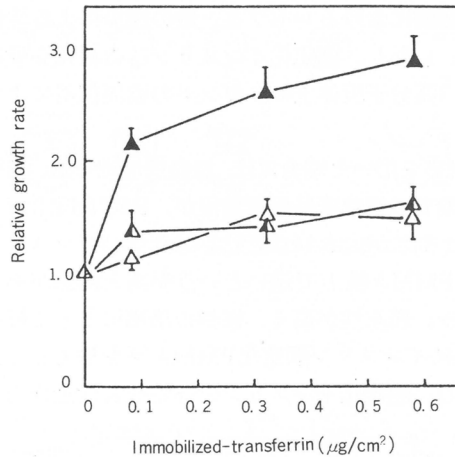


図5 トランスフェリンを固定化したPET膜上での繊維芽細胞の増殖
培養条件は図3と同じ
 $\triangle$ 無血清培地, $\blacktriangle$ インスリン $5\mu\text{g}/\text{ml}$ 添加, $\triangle$ EGF $10\text{ng}/\text{ml}$ 添加

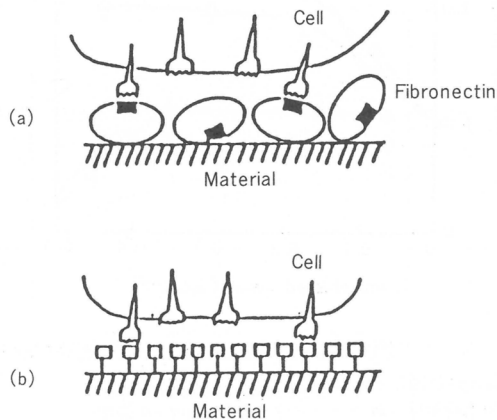


図6 接着タンパク質固定化膜(a)および接着ペプチド固定化膜(b)と細胞の相互作用

に被覆して本来の機能を発揮させる場合には、コンホメーション変化を起こさないように注意する必要がある。この点、短鎖ペプチドであるRGDSを固定化する場合には、コンホメーション変化の問題はない。また、図6に示すように、短鎖ペプチドは材料表面に高密度に固定化でき、細胞膜レセプターとの適合も良好であろう。

RGDSの医用シリコン膜への固定化スキームは図7に示されている³⁾。ポリジメチルシロキサにアミノ化シリコンをブレンドし、シュウ酸を介してポリアリルアミンを結合させた。ポリアリルアミンのアミノ基にRGDSを結合させ、固定化した。RGDSには2個のカルボキシル基が存在するので、シリコン膜への固定化は、図7に示すように2通りであろう。

RGDS固定化シリコン膜への繊維芽細胞の接着数は、図8に示すように、RGDSの固定化量とともに増加した。細胞接着タンパク質フィブロネクチンを吸着させた膜の場合、細胞接着数は(2.20

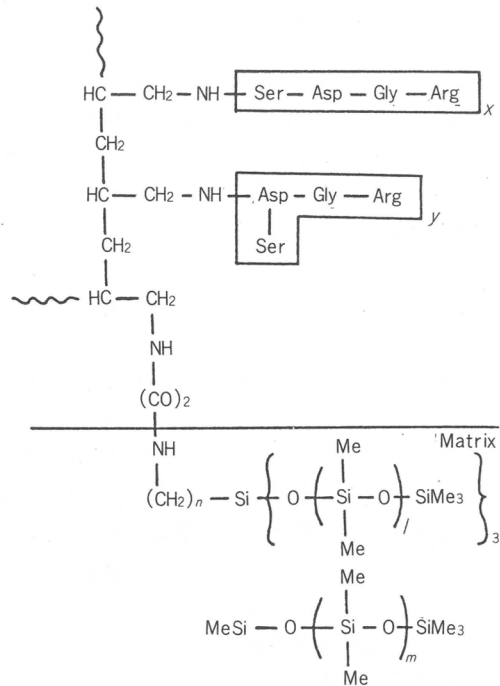


図7 シリコン膜への接着ペプチドRGDSのポリ
アリルアミノスパーサーを介する固定化

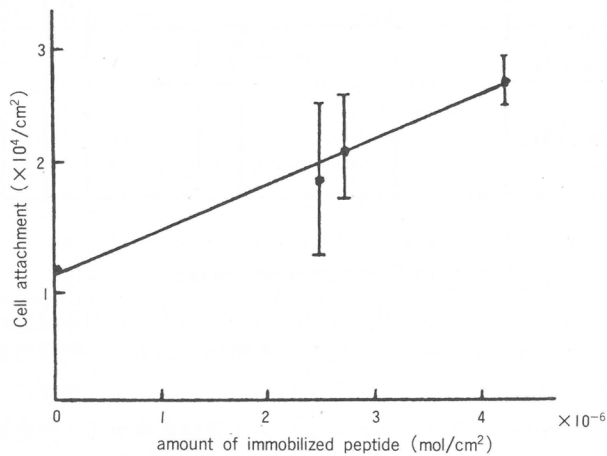


図8 接着ペプチドRGDSを固定化したシリコン
膜への繊維芽細胞の接着
培養条件, 初期細胞数(1~3) × 10⁶/ml
37°C, 5% CO₂, 1 h

± 0.3) × 10⁴ 個/cm² であった。フィブロネクチン 1 分子中に RGDS 配列は 1 個所だけである。フィ
ブロンネクチンがサイドオン吸着して単分子層を形成する場合, 膜表面の RGDS 量は (0.79 ~ 1.36) ×
10⁻⁸ mol/cm², エンドオン吸着の場合, (1.86 ~ 4.16) × 10⁻⁷ mol/cm² の固定化量となる。本方法で

は、 $4.24 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ の固定化RGDSで、 $(2.66 \pm 0.25) \times 10^4 \text{ 個/cm}^2$ の接着数が得られた。この結果は、RGDSの細胞接着活性がフィブロネクチンの $1/10$ から $1/100$ であるという報告と矛盾しない²⁾。本方法では、タンパク質を使う代わりに短鎖ペプチドを用いて、10～100 倍モルという高密度に固定化することにより、接着タンパク質と同程度の機能を獲得したことになる。RGDSの固定化密度を上昇させることにより、細胞分離用デバイスの開発や、生体適合性材料の合成が可能となるであろう。

2.3 ホルモンペプチドの固定化によるレセプター選択性の制御

ペプチドホルモンは細胞膜に存在するレセプターに受容されて、情報を細胞に伝達するバイオリグナル分子である。の中には、モルヒネ様の鎮痛作用を有するオピオイドペプチドが含まれる。オピオイドペプチドレセプターには、 δ 、 μ 、 κ 型が存在することが知られており⁴⁾、図9に示すように、それぞれ細胞膜の表面、極性領域、そしてコア領域に局在していると言われている(Membrane compartment concept)⁵⁾。オピオイドペプチドのうち、エンケファリンやダイノルフィンではホルモン作用の発現に関係する部分はTyr-Gly-Gly-Phe-Leu(or Met)(YGGFL(M))という短鎖ペプチドセグメント(メッセージセグメント)であり、分子の他の部分(アドレスセグメント)の性質に応じて、細胞膜への親和性、膜中でのレセプターへの配向などが調節され、レセプター選択性が現われると説明されている⁶⁾。非固定化のエンケファリンは δ レセプター選択性を、ダイノルフィンは κ レセプター選択性を示す。メッセージセグメントを、脂質膜親和性を異にする合成ポリペプチドアドレスセグメントに担持させ、レセプター選択性を制御したり、リガンドの協同効果によって、ホルモン作用の増大をひき起こすことが考えられる⁷⁾。

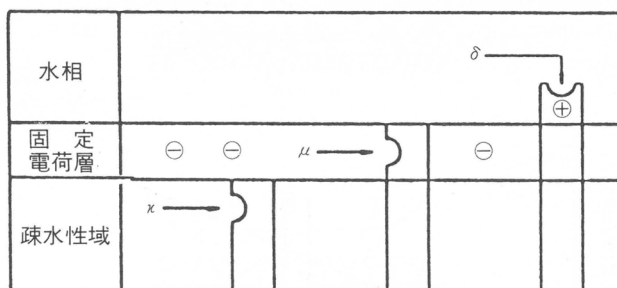
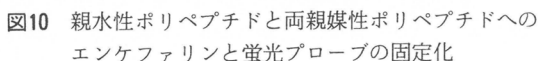


図9 オピオイドホルモンのレセプター選択性に対する
Membrane Compartment Concept

オピオイドペプチドと合成ポリペプチドとの複合体を図10に示した。図10でREはロイシンエンケファリンにジペプチドハンドルを付け、末端リシン残基の側鎖にケイ光プローブのローダミンを結合したものである。PK-REはポリリシンにエンケファリンとローダミンを結合したものである。分子量約23,000のポリリシンにエンケファリン分子5個を担持したものをPK-RE 1, 10個を担持したものをPK-RE 2と命名する。このポリペプチド担体は正電荷を有し、親水性が高いため、脂質膜の外部へメッセージセグメントを濃縮させるであろう。PA-REは定序配列コポリペプチドにエンケファリンとローダミンを結合したものである。このポリペプチド担体は両親媒性構造をとるので脂質膜親和性が高く、脂質膜表層の極性領域にメッセージセグメントを濃縮させるであろう。

PK-RE 2を繊維芽細胞に加え、37℃で培養すると、2分後には早くも細胞膜のレセプターにメッセージ部分が受容されて、会合体を含む脂質膜の相分離(patching)が起こり、20～40分経過すると会合体が集合して帽状形成(capping)へ移行し、60分後には細胞内部への陥入が観察された。PK-



以上のように、細胞膜との相互作用性の異なるポリペプチドをアドレスセグメントとして設計、合成して、ホルモンペプチド(メッセージセグメント)と複合化して用いることにより、ホルモン作用の増強を実現し、標的細胞特異性を制御する可能性を示した。この研究をさらに発展させることにより、全く新しい細胞特異性や生理活性の発現を導くような、ドラッグデリバリーシステムを完成することができよう。

— 65 —

- 3) Y. Imanishi, U. S. - Japan Seminar on Polymer Synthesis, Napa Valley, California, July 1987.
- 4) 中井義勝, 代謝, **22**, 49(1985).
- 5) R. Schwyzer, Proceedings of 9th European Peptide Symposium, p. 1(1986).
- 6) R. Schwyzer, "Natural Products and Biological Activities", Ed. H. Imura, T. Goto, T. Mura-chi, T. Nakajima, Univ. Tokyo Press, p. 197 (1986).
- 7) M. Tsukada, S. Kimura, Y. Imanishi, *Polym. Prepr., Jpn.*, **35**, 744 (1986).

(1988年9月8日受理)

研究報告抄録目次

1. 液晶高分子 浅田 忠裕………… 75
2. 高分子液晶の電気光学的性質 浅田 忠裕, 柳瀬 広美, 根本 明史, 小野木重治………… 75
3. Rheology of a Lyotropic Polymer Liquid Crystal of Rodlike Polymers and Main-Chain Thermotropic Liquid Crystalline Polymers 柳瀬 広美, 浅田 忠裕………… 75
4. 頭蓋内微小血管動脈吻合の問題 米川 泰弘, 新島 京, 山形 専, 後藤 泰伸, 滝 和郎, 筏 義人………… 75
5. 低エネルギーNd-YAGレーザーを用いた無縫合微小血管吻合法 新島 京, 米川 泰弘, 滝 和郎, 半田 肇, 筏 義人………… 76
6. 低出力Nd-YAGレーザー照射による血管吻合のメカニズム 新島 京, 米川 泰弘, 滝 和郎, 半田 肇, 筏 義人, 長谷川 博………… 76
7. 造影可能な外科用塞栓材料 曾 英 超, 玄 丞然, 筏 義人, 滝 和郎, 宇野 晃, 米川 泰弘………… 76
8. Macrophage Activation through Phagocytosis of Muramyl Dipeptide Encapsulated in Gelatin Microspheres 田畑 泰彦, 筏 義人………… 76
9. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(Lactides) 筏 義人, ホスロー・ジャムシディ, 辻 秀人, 玄 丞然………… 76
10. ハイドロキシアパタイト含有生体内吸収性ポリラクチド肋骨接合ピンの実験的検討 中村 達雄, 五十部 潤, 池 修, 渡部 智
清水 慶彦, 島本 偉志, 玄 丞然, 筏 義人, 加藤 弘文………… 77
11. Rib-Connecting Pins Prepared from Poly-L-Lactide 玄 丞然, 筏 義人, 加藤 弘文, 中村 達雄, 渡部 智, 清水 慶彦………… 77
12. Surgical Application of biodegradable films Prepared from Lactide-Caprolactone Copolymers 中村 達雄, 人見 滋樹
島本 偉志, 玄 丞然, 筏 義人, 渡部 智, 清水 慶彦………… 77
13. グラフト化シリコーン膜の血液親和性 岸田 晶夫, 筏 義人………… 77
14. Surface Modification of Silicone for Tissue Adhesion 岡田 敏行, 玉田 靖, 筏 義人………… 78
15. Two-dimensional Fourier Analysis of Colloid Crystals in Dilute Suspensions. I 伊藤 研策, 伊勢 典夫………… 78
16. Elastic Scattering from Cubic Lattice Systems with Paracrystalline Distortion 松岡 秀樹, 田中 秀明, 橋本 竹治, 伊勢 典夫………… 78

17. Small-Angle X-ray Scattering from Solutions of Bile Salts: Sodium Taurodeoxycholate in Aqueous Electrolyte Solutions 松岡 秀樹, Josip P. Kratochvil, 伊勢 典夫	78
18. リポソームやミセルによる薬物輸送	北野 博巳 79
19. 高分子化リポソームの合成と利用	北野 博巳 79
20. 医用ミクロスフェア	北野 博巳 79
21. Dynamic Analysis of Irreversible Adsorption of Protein on Porous Polymer Resins as Studied by Pulse Injection Method 中村 勝則, 平井 洋平, 北野 博巳, 伊勢 典夫	79
22. Pulse Injection Analysis of the Binding of Serum Proteins to Porous Polymer Gels Modified with Formyl Groups 北野 博巳, 平井 洋平, 岡田 祐一, 中村 勝則, 伊勢 典夫	79
23. Kinetic Analysis of Association Processes Between Oppositely Charged Polymer Latex Particles 北野 博巳, 岩井 賢, 伊勢 典夫, 大久保恒夫	79
24. Direct Examination of Chemical Kinetic Laws by Visual Im- agery. 3. Association of Latex Particles Modified with Anti- gens and Antibodies 北野 博巳, 岩井 賢, 大久保恒夫, 伊勢 典夫	80
25. 高分子化リポソーム	北野 博巳 80
26. Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and Important Role of Debye-screening Length. I. Heavy and Monodispersed Polystyrene Type Spheres(Specific Gravity=1.50) 大久保恒夫	80
27. Birefringence Stopped-Flow Study on the Rotational Relaxa- tion Time and Conformation of Sodium Salts of Poly(styrene- sulfonic acid) and Deoxyribonucleic Acid 大久保恒夫	80
28. Rotational Brownian Movement of Tungstic Acid Colloids As Studied by the Spectrophotometric and Conductance Stopped- Flow Techniques 大久保恒夫	80
29. Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and Important Role of Debye-screening Length. II. Monodispersed Polystyrene Spheres(Specific Gravity=1.05) 大久保恒夫	80
30. Structural Relaxation Time and Rigidity of Ordered Suspen- sions of Monodispersed Polystyrene Latex Spheres Studied by Spectrophotometric and Conductance Stopped-Flow Tech- niques 大久保恒夫	81
31. Microscopic Observation of Crystallites in the Deionized Sus- pensions of Monodispersed Polystyrene Spheres 大久保恒夫	81
32. Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and the Important Role of Debye Screening Length. 4. Gold Particles(Specific Gravity=19.3) in Aqueous Suspension 大久保恒夫	81

33. Time-resolved Reflection Spectrum of Ordered Structure of Monodispersed Polystyrene Spheres in an Electric Field	大久保恒夫……………	81
34. Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and the Important Role of Debye Screening Length. 3. Heavy and Monodisperse Polystyrene Type Spheres in Aqueous Solution of Neutral Polymers	大久保恒夫……………	81
35. Effect of Neutral Polymers on the Ordering of Monodispersed Polystyrene Spheres	大久保恒夫……………	82
36. Die Rolle der Debye-Abschirmungslänge beim geordneten Zusammentreten zylindrischer Nickeldimethylglyoxim-Partikel	大久保恒夫……………	82
37. Structural Relaxation Time and Rigidity of Deionized Suspensions of Monodisperse Polystyrene Latex Spheres	大久保恒夫……………	82
38. Determination of the Effective Charge Numbers of Colloidal Spheres by Electrophoretic Mobility Measurements	大久保恒夫……………	82
39. Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and the Important Role of the Debye-screening Length. V. Binary Mixtures of Monodisperse Polystyrene Spheres in Aqueous Suspension	大久保恒夫……………	82
40. The Viscosity of Colloidal Spheres in Deionized Suspensions	大久保恒夫……………	83
41. Platelet adhesion onto polyetherurethane urea derivatives : effect of cytoskeleton proteins of the platelet	伊藤 嘉浩, 今西 幸男, 穴戸 昌彦……………	83
42. Attachment and proliferation of fibroblast cells on polyetherurethane urea derivatives	伊藤 嘉浩, 今西 幸男, 穴戸 昌彦……………	83
43. Synthesis, Blood Compatibility, and Gas Permeability of Block Copolymers Consisting of Polyoxypopylene and Poly (γ -benzyl L-glutamate)	姜 仁圭, 伊藤 嘉浩, 穴戸 昌彦, 今西 幸男……………	83
44. Epitaxial interfaces in semi-crystalline polymers and their applications	J. Petermann, G. Broza, U. Rieck, 河口 昭義……………	83
45. 高分子の高分解能像	片山 健一……………	84
46. 高分子と高分解能電子顕微鏡 辻 正樹, 植村 明夫, 小原 正義, 磯田 正二, 河口 昭義, 片山 健一……………		84
47. The Relationship between the Microfibril Orientation in the Tracheid S ₂ Layer and the Lignin Content of Coniferous Woods	S. Saka, M. Tsuji……………	84
48. TEM Observation of the Smectite-to-Palygorskite Transition in Deep Pacific Sediments	K. Tazaki, W. S. Fyfe, M. Tsuji, K. Katayama……………	84

49. ^{13}C NMR Study of α -Methyl Group Rotation in Solid Poly (methyl methacrylate) : Detection of the ^{13}C T_1 Minimum
B. Gabrys, 堀井 文敬, 北丸 竜三…………… 84
50. Structural Study of Amylose Polymorphs by Cross-Polarization/Magic-Angle-Spinning ^{13}C NMR Spectroscopy
堀井 文敬, 山本 裕之, 平井 諒子, 北丸 竜三…………… 85
51. Cross-Polarization/Magic-Angle-Spinning Carbon-13 NMR Approach to the Structural Analysis of Cellulose
堀井 文敬, 平井 諒子, 北丸 竜三…………… 85
52. Transformation of Native Cellulose Crystals from Cellulose I_b to I_a through Solid-State Chemical Reactions
平井 諒子, 堀井 文敬, 北丸 竜三…………… 85
53. CP/NMR ^{13}C NMR Spectra of the Crystalline Components of Native Cellulose
堀井 文敬, 平井 諒子, 北丸 竜三…………… 85
54. Transformation of Native Cellulose Crystals Induced by Saturated Steam at High Temperatures
堀井 文敬, 山本 裕之, 北丸 竜三, 棚橋 光彦, 樋口 隆昌…………… 85
55. NMRによる高分子固体の分子運動研究の発展
堀井 文敬…………… 86
56. Charge-Controllable Polypyrrole/Polyelectrolyte Composite Membranes. Part II. Effect of Incorporated Anion Size on the Electrochemical Oxidation-Reduction Process
清水 剛夫, 大谷 彰, 彌田 智一, 本多 健一…………… 86
57. A Novel Type of Polymer Battery using a Polypyrrole-Poly anion Composite Anode
清水 剛夫, 大谷 彰, 彌田 智一, 本多 健一…………… 86
58. Functionalized Conducting Polymer Membranes Prepared by Electrochemical Method and their Functions
清水 剛夫, 彌田 智一, 大谷 彰, 本多 健一…………… 86
59. Functionalized Conducting Polymers for Development of New Polymeric Reagents
清水 剛夫…………… 86
60. Photoredox and Electrochemical Reactions of Water-soluble Gold Porphyrins
清水 剛夫, 瀬川 浩司, 彌田 智一, 本多 健一…………… 86
61. Electron Microscopic Evidence for the Layered Structure of a Conducting Polypyrrole Langmuir-Blodgett Film
彌田 智一, 安藤 昌儀, 金子 武平, 大谷 彰, 清水 剛夫, 本多 健一…………… 87
62. 認識を利用した膜の機能展開
清水 剛夫…………… 87
63. ガリウム分離濃縮膜
清水 剛夫, 奥下 洋司, 福井 謙…………… 87
64. Polymer Membrane as a Reaction Field IV. Separation of Water-Ethanol Mixture through Poly (methyl methacrylate-co-styrene) Membranes
吉川 正和, 湯越 孝司, 讃井 浩平, 緒方 直哉, 清水 剛夫…………… 87

65. Preparation and Properties of Charged Copolypeptide Membranes as Biodegradable Materials
林 寿郎, 中西 英二, 中島 章夫………… 87
66. Preparation and Properties of Charged Copolypeptide Membranes
林 寿郎, 中西 英二, 中島 章夫………… 88
67. Enzymatic Degradation of Synthetic Poly (α -Amino Acid) Fibers I. Poly(L-Glutamic Acid) Fiber
林 寿郎, 高橋 重三, 中島 章夫………… 88
68. Enzymatic Degradation of Synthetic Poly (α -Amino Acid) Fibers II. Copoly(*N*-Hydroxyethyl-L-glutamine/ γ -Methyl-L-Glutamate) Fiber
林 寿郎, 高橋 重三, 中島 章夫………… 88
69. Biodegradation of Hydrophilic Poly (α -Amino Acid) Fiber *in vitro*
林 寿郎, 岩月 誠………… 88
70. End-Functionalized Polymers Living Cationic Polymerization. 1. Mono- and Bifunctional Poly (vinyl ethers) with Terminal Malonate or Carboxyl Groups
澤本 光男, 榎 尚史, 東村 敏延………… 89
71. Living Cationic Polymerization of *N*-Vinylcarbazole Initiated by Hydrogen Iodide
澤本 光男, 藤盛 淳一, 東村 敏延………… 89
72. Block Copolymers of 2-Hydroxyethyl Vinyl Ether and Alkyl Vinyl Ether by Living Cationic Polymerization : New Non-ionic Macromolecular Amphiphiles
箕田 雅彦, 澤本 光男, 東村 敏延………… 89
73. Hydrogen Iodide/Zinc Iodide : A New Initiating System for Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers at Room Temperature
澤本 光男, 岡本 知太, 東村 敏延………… 89
74. Living Cationic Polymerization of a Vinyl Ether with a Malonic Ester Function
東村 敏延, 榎 尚史, 澤本 光男………… 90
75. Living Cationic Polymerization of 2-Phenoxyethyl Vinyl Ether and Its Ring-Substituted Derivatives : Effects of para-Substituents
崔 媛玉, 澤本 光男, 東村 敏延………… 90
76. Living Cationic Polymerization of a Vinyl Ether with a Tri-ester Pendant
箕田 雅彦, 澤本 光男, 東村 敏延………… 90
77. Transport of Alkali Metal Ions by Comb-Like Poly (vinyl ethers) with Pendant Poly(oxyethylene) Chains
東村 敏延, 中村 隆之, 青島 貞人………… 90
78. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organo-aluminum Halides. 2. EtAlCl₂ / Dioxane Initiating System for Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether
東村 敏延, 岸本 恭尚, 青島 貞人………… 91
79. End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization. 3. Ring-Substituted Anilines as Functional End-Capping Agents for the Synthesis of Poly(isobutyl vinyl ether) with a Terminal Amine, Carboxylic Acid, or Ester Group
澤本 光男, 榎 尚史, 東村 敏延………… 91

80. Selective Vinyl Cationic Polymerization of Monomers with Two Cationically Polymerizable Groups. I. <i>p</i> -Isopropenylphenyl Glycidyl Ether : An Epoxy-Functionalized α -Methylstyrene	橋本 保, 澤本 光男, 東村 敏延, 斎藤 恵明	91
81. Selective Vinyl Cationic Polymerization of Monomers with Two Cationically Polymerizable Groups. II. <i>p</i> -Vinylphenyl Glycidyl Ether : An Epoxy-Functionalized Styrene	橋本 保, 澤本 光男, 東村 敏延	91
82. Selective Vinyl Cationic Polymerization of Monomers with Two Cationically Polymerizable Groups. III. 2-Vinylloxyethyl Glycidyl Ether : An Epoxy-Functionalized Vinyl Ether	澤本 光男, 竹内 江津, 橋本 保, 東村 敏延	91
83. Synthesis and Properties of Poly[3-(trimethylsilyl)-1-alkynes]	増田 俊夫, 田島 浩, 吉村 利夫, 東村 敏延	92
84. Synthesis and Properties of Poly(1-chloro-1-alkynes)	増田 俊夫, 吉村 利夫, 田村 一貴, 東村 敏延	92
85. Polymerization of <i>tert</i> -Butylacetylene Catalyzed by the Bromides of Molybdenum(III) and Tungsten(V)	岡野 善道, 増田 俊夫, 東村 敏延	92
86. Polymerization of 1-Silyl-1-propynes by TaCl ₅ -Based Catalysts	増田 俊夫, 磯部 英二, 濱野 俊之, 東村 敏延	92
87. Effects of Organometallic Cocatalysts on the Polymerization of Disubstituted Acetylenes by TaCl ₅ and NbCl ₅	仁木 章博, 増田 俊夫, 東村 敏延	93
88. Polymerization of Silylacetylenes by W and Mo Catalysts	田島 浩, 増田 俊夫, 東村 敏延	93
89. Living Polymerization of Substituted Acetylenes by MoCl ₅ - and MoOCl ₄ -Based Catalysts	増田 俊夫, 吉村 利夫, 藤盛 淳一, 東村 敏延	93
90. イオン注入による置換ポリアセチレンの構造変化	武野 明義, 宮田 清蔵, 和田 達夫, 岩木 正哉 雀部 博之, 増田 俊夫, 東村 敏延	93
91. 活性カルボン酸アルミニウム塩の合成ゴムに対する配合効果	山田 英介, 稲垣 慎二, 岡本 弘, 古川 淳二	93
92. 不飽和カルボン酸アルミニウム塩による合成ゴムの改質	山田 英介, 稲垣 慎二, 岡本 弘, 古川 淳二	94
93. Effect of Strain Amplitude on Viscoelastic Properties of Concentrated Solutions of Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers	太田 靖彦, 小島 孝彦, 瀧川 敏算, 升田利史郎	94
94. Viscoelastic Properties of Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers in a Selective Solvent	太田 靖彦, 森川 明彦, 瀧川 敏算, 升田利史郎	94
95. Effect of Rubber Particles on Entanglement Relaxation of Matrix Polymer in ABS Resins	升田利史郎, 李 林, 来田村実信, 青木 雄二	94

96. Rheological Properties of Concentrated Solutions of Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers
升田利史郎, 太田 靖彦, 森川 明彦, 瀧川 敏算, 小野木重治………… 94
97. Viscoelastic Properties of Multi-Branched Polystyrene
升田利史郎, 太田 靖彦, 小野木重治………… 94
98. Aqueous Gel Permeation Chromatography of Electrolytes and Polyelectrolytes. III. Determination of Selectivity in Counter-ion Binding to Polyelectrolytes
門倉 暁, 宮本 武明, 稲垣 博………… 95
99. 延伸——緩和法による羊毛繊維の人工捲縮加工(II)
力学的性質に及ぼす影響
梅原 亮, 柴田 豊, 増田 善彦, 伊藤 啓, 宮本 武明, 稲垣 博………… 95
100. 延伸——緩和法による羊毛繊維の人工捲縮加工(III)
防縮加工との組合せ効果
梅原 亮, 柴田 豊, 増田 善彦, 伊藤 啓, 宮本 武明, 稲垣 博………… 95
101. Role of Nonkeratinous Proteins in Crimp Formation of Wool Fibers by Draft and Immediate Relaxation
梅原 亮, 柴田 豊, 増田 善彦, 伊藤 啓, 宮本 武明, 稲垣 博………… 95
102. States of Water Sorbed on Wool as Studied by Differential Scanning Calorimetry
坂部 寛, 伊藤 啓, 宮本 武明, 稲垣 博………… 95
103. The Phase Transition in α -Keratin Fibers
宮本 武明, 坂部 寛, 稲垣 博………… 96
104. Biocompatibility of cellulose-containing composite materials
宮本 武明, 伊藤 啓, 高橋 伸一, 稲垣 博, 野一色泰晴………… 96
105. Effect Excess Charge in Cellulosic Polyelectrolytes Complexes on the Blood Compatibility
伊藤 啓, 宮本 武明, 稲垣 博, 岩田 博夫, 松田 武久………… 96
106. Relationship between Distribution of Substituents and Water Solubility of *O*-Methyl Cellulose
高橋 伸一, 藤本 徹哉, 宮本 武明, 稲垣 博………… 96
107. ^{13}C -NMR Studies of Some Cellulose Derivatives
宮本 武明, 藤本 徹哉, 高橋 伸一, 山岸 忠明, 長谷川 修, 稲垣 博………… 97
108. Sedimentation Analysis of Proteins
鈴木 秀松………… 97
109. On the Estimate of the Size and the Optical Anisotropy of Polyethylene Crystals Growing in Dilute Solution
鈴木 秀松, 村岡雍一郎………… 97
110. Light Scattering from Polymer Blend Solutions. 4. Data Analysis for Asymmetrical Dilute Systems
福田 猛, 永田 実, 稲垣 博………… 97
111. Light Scattering from Polymer Blend Solutions. 6. Temperature Dependence of Interaction Parameter
福田 猛, 永田 実, 宮下 拓, 稲垣 博………… 97

112. Light Scattering from Polymer Blend Solution. 5. Characterization of Systems of Relatively High Incompatibility
永田 実, 福田 猛, 稲垣 博………… 98
113. Free-Radical Copolymerization V. Rate Constants of Propagation and Termination for a Styrene/Methyl Methacrylate/Toluene System
福田 猛, 久保 敬次, 馬 永大, 稲垣 博………… 98
114. Free-Radical Copolymerization, 6. New interpretation for the propagation rate versus composition curve
福田 猛, 馬 永大, 稲垣 博………… 98
115. Correction of Collision-Induced Polarizabilities to the Depolarized Rayleigh Scattering by Dilute Solutions of Oligomers and Polymers
吉崎 武尚, 山川 裕巳………… 98
116. Hole Transport of *Trans*-1, 2-biscarbazolylcyclobutane Doped Poly(bisphenol A carbonate) Film
堤 直人, 山本 雅英, 西島 安則………… 98
117. Photoinduced [2 + 2] Cycloreversion Reactions of 1-Vinylpyrene-4-Dimethylaminostyrene Cycloadducts
土田 亮, 山本 雅英, 西島 安則………… 99
118. The Photocycloaddition of *N*-Vinylcarbazole with 3-Cyanostyrene
土田 亮, 山本 雅英, 西島 安則………… 99
119. Anisotropic Rotation of Perylene Studied by Fluorescence Depolarization Method
佐々木 隆, 広田 勘治, 山本 雅英, 西島 安則………… 99
120. Photodimerization of Dibenz [*b, f*]azepine Derivatives and Their Reaction Intermediates
足利 一男, 伊藤紳三郎, 山本 雅英, 西島 安則………… 99
121. High Sensitive Photopolymers Containing Dibenz [*b, f*]azepine Group
足利 一男, 伊藤紳三郎, 山本 雅英, 西島 安則………… 99
122. Stepwise Photopolymerization of Bichromophoric Chains by Cycloaddition of Dibenz [*b, f*]azepine Groups
足利 一男, 伊藤紳三郎, 山本 雅英, 西島 安則………… 100
123. Fluorescence of the Tryptophyl Residues of the Constant Fragment of the Immunoglobulin Light Chain
菊地洋比古, 後藤 裕児, 浜口 浩三, 伊藤紳三郎, 山本 雅英, 西島 安則………… 100
124. Inherent Phase Transition and Polymerization Mechanism in Irradiated Diacetylene Crystal ; 1, 6-(*N*-Carbazolyl)-2, 4-hexadiyne(DCH)
松山 奉史, 阿知波紀郎, 山岡 仁史, 大岡 正孝, 山本 雅英………… 100
125. Fluorescence Method for Studying Surface Orientation of Polymer Film Using Vacuum-Deposition Technique
大森 智, 伊藤紳三郎, 小野木禎彦, 西島 安則………… 100
126. 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………… 100

研究報告抄録

液晶高分子

浅田忠裕
材料

36, 1291~1292 (昭和62年)

本来、液晶性高分子と称すべきところを、液晶高分子と略称されることが多い。1988年で丁度液晶状態の発見から100年になるが、高分子の液晶状態の発見と研究の開始は1950年代になってからであり、ポリペプチドなどの生体関連高分子に関するものが主流であった。ところが1972年ケブラーが発表された前後から、高性能高分子材料を目指した液晶高分子の開発と研究が活発に行われるようになった。液晶状態を加工プロセスに利用することによって、ケブラーのような高性能高分子材料が得られた。サーモトロピック液晶状態を利用できれば繊維としてだけではなく、プラスチック材料としても高性能高分子材料が得られるものと期待される。この目的にそって開発された高性能高分子材料としてセラニーズ社の開発したベクトラー、テネシー・イーストマン社の開発したX7G(ロッドラン)、ダートコ社・住友化学の開発したエコノール(ザイダー)の三つのタイプのものがある。

高分子液晶の電気光学的性質

浅田忠裕, 柳瀬広美, 根本明史, 小野木重治
化繊講演集

44, 45~50 (昭和62年)

α -ヘリックス棒状分子よりなるライオトロピック液晶を中心とした高分子液晶の電気光学的性質について研究した。サンプルには、ラセミ化ポリ- γ -ベンジルグルタメート(PBG)の m -クレゾール溶液を用いた。

結果より、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ことが明らかとなった。たとえば、上述のサンプルでは、電圧 2×10^3 V/cm(60Hz)の電界を印加した場合、約30分で安定な、低分子液晶で観察されるようなウィリアムズ・ドメインテクスチャーが観察される。

また、極低周波数の交流を印加した場合、テクスチャーを保ったまま視野は明暗の変化を繰り返すが、透過光強度は電圧の絶対値が極大になったところで極小となることから、分子の長軸が電界方向に配向することを示唆している。

Rheology of a Lyotropic Polymer Liquid Crystal of Rodlike Polymers and Main-Chain Thermotropic Liquid Crystalline Polymers

柳瀬広美, 浅田忠裕
Mol. Cryst. Liq. Cryst.
256, 82~92 (昭和62年)

剛直鎖部と柔軟鎖部よりなるポリエステル系共重合体主鎖型液晶性高分子について粘弾性挙動を測定した。剛直鎖部(p -oxybenzoate)と柔軟鎖を含む部分(polyethylene-telephthalate)とのモル比は60/40と40/60のものである。

動的弾性率 G' (dyne/cm²) と動的粘性率 η' (poise) は、角振動数 ω の関数として測定した。なお、測定は、乾燥窒素雰囲気下で行った。

これらのサンプルの粘弾性挙動は温度とコポリマー比の両方に依存する。これらのサンプルでは液晶温度で、三領域流動曲線が得られ、粘弾性挙動もPBGのライオトロピック液晶に似たものとなっている。これらの結果により、ライオトロピック液晶とサーモトロピック液晶では、これらが完全に液晶相にある場合は、レオロジー挙動に本質的違いがないことが示唆される。

頭蓋内微小血管動脈吻合の問題

米川泰弘, 新島 京, 山形専一, 後藤泰伸, 滝 和郎, 筏 義人
脈管学

27, 555~558 (昭和62年)

脳神経外科領域で扱う動脈が他の領域のそれと比較して特色となる点は、脳血管であること、また1mm前後の微小血管を扱うという2点である。脳血管吻合の吻合部分の問題としては、(1)吻合部閉塞、(2)吻合部動脈瘤形成、(3)吻合部拡大に分けることができる。

脳血管の微小血管吻合に関して、実験的なsoluble splint + glue 法, soluble splint + YAG laser 法および臨床で実際に用いられている手縫い法について述べた。われわれが問題とする吻合部の動脈瘤の発生に関してはいずれの吻合法においても、特に手縫いの吻合方法においてはほとんど問題にならないことを述べた。また開存率においてもいずれの方法でも90%以上となっており、同程度の成績を得ていることを述べた。現在は一番安全な手縫いの方法を採用しているが、将来、特に深部の狭い術野での微小血管吻合ではYAG-laserを利用した血管吻合の可能性のあることを述べた。

低エネルギーNd-YAGレーザー を用いた無縫合微小血管吻合法

新島 京, 米川泰弘, 滝 和郎, 半田 肇, 筏 義人
脳神経外科
15, 625~632(昭和62年)

内径が3mm以下の微小血管吻合は、脳神経外科(たとえば、EC-bypass・形成外科(皮弁移植)・整形外科(切断手指の再建)などの広い領域で用いられている。従来臨床では、microsurgical techniqueを利用した手縫い法だけが行われている。しかし、手縫い法では、技術の巧拙が吻合の開存性に決定的な影響を与えるため、特に熟練を要さない無縫合微小血管吻合法が幾つか試みられてきた。このような吻合法を臨床的に用いるためには、確実性や安全性などの点で若干の問題が未解決であった。この問題を克服するためにNd-YAGレーザーを低エネルギー下に、水溶性poval splintと組み合わせて用いる方法によって無縫合微小血管吻合を行った。stay sutureや接着剤などを一切用いないので異物を残さず、開存成績も良好であった。また、他の方法と比較して、本法の種々の利点を考察した。本法は近い将来、臨床にも応用可能なものと期待される。

低出力Nd-YAGレーザー照射 による血管吻合のメカニズム

新島 京, 米川泰弘, 滝 和郎
半田 肇, 筏 義人, 長谷川博
日本レーザー医学会誌
7, 119~120(昭和62年)

レーザービームを低出力下に照射して血管の吻合を行う試みは幾つか報告されている。今回、レーザービーム照射時の血管壁の温度を測定した。

Nd-YAGレーザー照射時の血管壁(吻合部)の温度は $74.7 \pm 12.6^{\circ}\text{C}$ ($n=10$)であった。吻合部の組織学的検索では、中膜の筋層およびその周囲のコラーゲン線維の融合が認められた。また、吻合部に局限して筋細胞の核の配列に乱れが認められた。

引張り強度は、吻合直後では、照射の $72 \pm 11\text{g}$ に対してレーザー吻合では 110g 以上であった。吻合後1週間目では、照射は $90 \pm 8\text{g}$ レーザー群は 110g であった。すなわち、いずれの時点においても吻合部の強度はレーザー吻合の方が手縫い吻合よりも有意に($p<0.01$)優れていた。

造影可能な外科用塞栓材料

曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人
滝 和郎, 宇野 晃, 米川泰弘
生体材料
5, 175~180(昭和62年)

人工塞栓術の一つとして、外科用接着剤であるイソブチ

ルシアノアクリレート(IBC)を用いた方法が硬膜動静脈奇形や脳動静脈奇形に対して臨床的に適用されている。IBCの血液中での適当な重合時間、粘度および造影性を与えるために、IBCと相溶性のあるパーブロモノフルオロカーボン(BPFC)を検討し、新しい造影可能な外科用塞栓剤を作製した。この研究に用いられるBPFCはヘキサフルオロジブロモノプロパン(FPB₂)とテトラフルオロジブロモエタン(FEB₂)である。従来の造影剤であるリビオドールとイオフェンジレイトをIBCに混合することによって、IBCの粘度と血液中での重合時間が増加している。これに対しBPFCの場合では、低い粘度と短い重合時間を示している。IBCとBPFCを5:5の混合比で良好な造影性が得られている。さらにマウスの経口投与による急性毒性実験を行った結果はBPFCの安全性が高いことが認められる。したがってこの新しい物質は治療塞栓剤としての臨床応用が可能であると考えた。

Macrophage Activation through Phagocytosis of Muramyl Dipeptide Encapsulated in Gelatin Microspheres

田畑泰彦, 筏 義人
J. Pharm. Pharmacol.
39, 698~704(昭和62年)

マクロファージ(M ϕ)は、種々のM ϕ 活性化剤で活性化され抗腫瘍性を発揮する。しかしながら、その活性発現のための活性化剤の大量投与による重篤な副作用が問題となり、活性化剤の有効な投与剤形の開発が重要である。そこで、われわれは、M ϕ の異物貪食機能に着目し、活性化剤であるムラミルジペプチド(MDP)を含有した生体分解吸収性のゼラチン微粒子(平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$)によるマウス腹腔M ϕ の活性化を検討した。その結果、ゼラチン微粒子は、M ϕ によく貪食され、時間とともに貪食された微粒子は細胞内で消化分解されていくことを認めた。さらに、*in vitro*でのMDP含有ゼラチン微粒子によるM ϕ の活性化は、MDP単独に比較して約2000分の1のMDP濃度で可能であり、MDP単独では活性化しえないような短時間のM ϕ との接触においても有意に働き、その上、そのM ϕ の抗腫瘍活性をより長い時間持続させることが可能であった。以上のことより、M ϕ の抗腫瘍活性化のためのMDP含有ゼラチン微粒子の有効性が示唆された。

Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(Lactides)

筏 義人, ホスロー・ジャムシディ, 辻 秀人, 玄 丞然
Macromolecules
20, 904~906(昭和62年)

鏡像異性体ポリマー間のステレオコンプレックス形成の

例として、ポリマー-L-乳酸とポリ-D-乳酸のコンプレックス形成をDSCおよびX線回折により確認した。研究に用いた両者のポリマーは、光学純度97-98%のそれぞれのラクチドの開環重合により得た。ポリマーコンプレックス形成は、別々に調製した1.0g/dlのポリ乳酸の塩化メチレン溶液を混合することによって行った。

ホモポリマーのDSC曲線には180℃に一つの吸熱ピークが見られるが、ブレンドポリマーでは230℃に新しい吸熱ピークが見られる。ブレンド比が50/50の場合には180℃のピークはほとんど消失し、230℃のピークは鋭くなった。ブレンドポリマーの広角X線回折曲線はホモポリマーの曲線とは全く異なっており、ホモポリマーとは全く異なった結晶構造をもったポリマーコンプレックスが生成していることを示している。

ハイドロキシアパタイト含有生体内吸収性 ポリラクチド肋骨接合ピンの実験的検討

中村達雄, 五十部 潤, 池 修, 渡部 智, 清水慶彦
島本偉志, 玄 丞然, 筏 義人, 加藤弘文

人工臓器
16, 1419~1422(昭和62年)

近年、肋骨の接合固定に際して鋼線およびセラミックピンなどが臨床で用いられている。しかし、これらの材料は弾性に乏しく骨治癒後も生体内に残存する。そこで、われわれは生体内分解吸収性のポリ-L-乳酸(P-L-LA)で肋骨用髓内固定ピンを作製した。今回の材料は骨再生治癒を促進させるとされるハイドロキシアパタイト(HA)を含有させ、また延伸することにより長軸方向の弾性および強度を向上させた。5 wt% HA含有P-L-LAピンの初期曲げ強度は16.2kgf/mm²(犬の肋骨: 9kgf/mm²)で、*in vitro* PHS中に2ヶ月間浸漬後にも初期値の79.0%を保持した。Stainless steelおよびP-L-LA製ピンを対照として雑種成犬7頭を用いて左第8・9・10肋骨を骨折させ、埋入実験を行った。髓腔内に打ち込んだステンレス製ピン(曲げ強度: 33.2kgf/mm²)は髓内組織との親和性に乏しく、厚い結合組織層がピンを囲んで生じた。また直接ピンが当たる部分の骨は菲薄化しピンが脱落する例も見られた。これに対しHA含有P-L-LAピンは、早期折損が起こらず、周囲組織への親和性も良好であった。

Rib-Connecting Pins Prepared from Poly-L-Lactide

玄 丞然, 筏 義人, 加藤弘文
中村達雄, 渡辺 智, 清水慶彦
Biomaterials and Clinical Applications
229~234 (昭和62年)

生体内分解吸収性の肋骨骨折用髓内固定接合ピンを種々

の分子量をもつポリ-L-ラクチド(P-L-LA)から調製した。*in vitro*加水分解挙動はP-L-LAの分子量に大きく依存した。分子量約 7×10^4 のP-L-LAプレートの圧縮曲げ強度は3ヶ月で0に達した。これに対して、分子量約 2×10^5 のP-L-LAプレートの場合は比較的強度保持性が良く、3ヶ月後でも圧縮曲げ強度の低下はほとんど認められなかった。

同じような分子量効果が、雑種成犬を用いた動物実験の結果でも観察された。また、P-L-LA肋骨接合ピンの挿入部の肋骨組織は健全な骨梁を伴う海綿骨があり、界面には炎症細胞もほとんどなく、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。

Surgical Application of biodegradable films Prepared from Lactide-Caprolactone Copolymers

中村達雄, 人見滋樹, 島本偉志, 玄 丞然
筏 義人, 渡部 智, 清水慶彦
Biomaterials and Clinical Applications
759~764 (昭和62年)

生体組織の創傷や炎症などによって生じる生体組織間の癒着を防止するため、適当な柔軟性と力学的強度をもつ生体分解吸収性のフィルムを合成した。D,L-ラクチド(D,L-LA)およびL-ラクチド(L-LA)とε-カプロラクトン(CL)との共重合体を開環バルク重合により合成した。

ガラス転移点が体温(37℃)以下の共重合体フィルム(厚み20 μm, 200 μm)の*in vitro*加水分解性と*in vivo*分解吸収性、および組織反応性を検討した。

*in vitro*加水分解挙動は共重合体の組織と組成比に大きく依存した。

家兎の皮下に埋入された重合体フィルムは、*in vitro*加水分解挙動と類似していた。また、L-LA/CL=88/12モル%のフィルムを用い雑種成犬における心膜、胸腔内癒着防止の評価をしたところ、埋入3ヶ月後には材料がほとんど分解吸収され、胸腔内では癒着を起こさず良好な結果が得られた。

グラフト化シリコーン膜の血液親和性

岸田晶夫, 筏 義人
日本化学繊維研究所講演集
22, 71~78 (昭和62年)

臨床に広く使用されている膜型人工肺はその血液適合性が十分でなく、大量のヘパリンの使用をまねがれない。そこでわれわれは人工肺用膜の血液適合性を表面グラフト重合によって向上させることを検討した。基材にはシリコーン膜を用いた。コロナ放電処理により膜表面に重合活性種を導入し、それを開始点として水溶性単量体のN,N'-ジメチルアクリルアミドをグラフト重合した。コロナ処理時間

や連鎖移動剤として使用したベンジルアルコールの添加量を変化させることによって表面の接触角が変化した。同様にタンパク質吸着量、血小板粘着量も変化した。その際、グラフト重合の最適条件の存在することがわかり、その点でタンパク質吸着量は $\frac{1}{2}$ 程度まで減少し、血小板はオリジナルの $1/100$ 以下しか付着しなかった。これらの結果より、適当な条件下で表面グラフト重合を行うことにより、人工肺用シリコン膜の血液適合性を向上させることができることが明らかとなった。また、この方法はより実際の形に近い、シリコン中空糸にも適用することができた。

Surface Modification of Silicone for Tissue Adhesion

岡田敏行, 玉田 靖, 筏 義人
Biomaterials and Clinical Applications
465~470 (昭和62年)

医療の分野で最もよく用いられているシリコンに生体軟組織接着性を付与するため、その表面にたん白質を共有結合で固定化した。まずコロナ放電処理によりシリコン表面上に重合活性種を導入し、それに開始点としてアクリル酸をグラフト重合し、シリコン自体の物性を変えることなくその表面のみにカルボキシル基を導入した。次に水溶性カルボジイミドにより導入したカルボキシル基にコラーゲン、ゼラチン、フィブロンectinを共有結合により固定化した。これらを家兎背部下に埋植し経時的にオートグラフによる引抜き試験を行ってこれらのたん白質固定化シリコンを生体軟組織との接着力を評価したところ、たん白質固定化群は未処理シリコンに比べて強く生体軟組織と接着していることがわかった。また、たん白質固定化群の中ではコラーゲン固定化シリコンが最も強く生体軟組織と接着していることがわかった。

Two-dimensional Fourier Analysis of Colloid Crystals in Dilute Suspensions. I

伊藤研策, 伊勢典夫
J. Chem. Phys.
86, 6502~6505 (昭和62年)

高分子ラテックス分散系における粒子分布を光学顕微鏡で観察し、顕微鏡像を画像処理装置を用いて二次元フーリエ変換することにより粒子分布の規則性を解析した。

規則構造を示す粒子分布像からはスポットの集まりからなるフーリエパターンが得られ、不規則構造からは粒子分布の規則性を示す情報は何も得られなかった。規則構造領域と不規則領域が共存する「二状態構造」からは両者の中間のパターン(ハロー)が得られた。高分子電解質溶液の小角X線散乱測定から得られた構造因子にはブロードなピークが観測され、二次元フーリエ変換のハローパターンに対

応すると考えられた。ハローの半径および構造因子の第一ピーク位置から求めた最近接二粒子間距離($2D_{\text{exp}}$)の添加塩濃度依存性を調査した結果、添加塩濃度の増加とともに $2D_{\text{exp}}$ が減少する傾向が得られた。以上の結果より、高分子電解質粒子が水溶液中で不均一に分布し、局所的に規則構造を形成していることが推察された。

Elastic Scattering from Cubic Lattice Systems with Paracrystalline Distortion

松岡秀樹, 田中秀明, 橋本竹治, 伊勢典夫
Physical Review B
36, 1754~1765 (昭和62年)

単純立方格子に加え、面心立方格子および体心立方格子に対する三次元パラクリスタル格子因子 $z(q)$ を計算した。得られた $z(q)$ は、広い g 値の範囲(g はパラクリスタルの乱れをあらわすパラメーター)にわたって、それぞれの立方格子に特徴的な位置に回折ピークを再現した。パラクリスタルの乱れに加え、熱振動や結晶サイズの影響も考慮した。数値計算された散乱プロフィールをラテックス分散液からの光散乱曲線、中性子小角散乱曲線およびブロックコポリマーフィルムからのX線小角散乱曲線と比較、検討し、構造の規則性の定量的評価を行った。

Small-Angle X-ray Scattering from Solutions of Bile Salts: Sodium Taurodeoxycholate in Aqueous Electrolyte Solutions

松岡秀樹, Josip P. Kratochvil, 伊勢典夫
J. Colloid Interface Science
118, 387~396 (昭和62年)

胆汁酸塩の一種であるタウロデオキシコール酸ナトリウム塩の水溶液のX線小角散乱(SAXA)測定を、種々の胆汁酸塩濃度、添加塩(NaCl)濃度、溶液温度において行った。散乱曲線の解析により、棒状ミセルが形成されることが判明し、その半径および長さを評価した。棒状ミセルの半径は、条件によらずほぼ一定で1.8nmであったが、長さは胆汁酸濃度、添加塩濃度の増加および溶液温度の低下に伴い増加した。長さとの直径の比は、最小のミセルで2、最大で4であった。ミセルの体積と胆汁酸塩1分子の体積の比より計算したミセルの会合数は、光散乱測定により得られている値と大変よい一致を示した。また、SAXA曲線の形状は、得られた半径、長さを用いて計算した円柱の理論散乱曲線とほぼ同等であった。

リポソームやミセルによる薬物輸送

北野博巳
表面

25, 231~241 (昭和62年)

正常な細胞や組織に影響を与えずに、疾患の原因となっている細胞や組織にのみ選択的にとりこまれ薬効を発揮するという薬剤の理想をめざし数多くの取りくみがなされてきた。ここでは生体膜と同様の二重層構造をとらせた脂質微小胞体であるリポソームや、古典的手法ではあるが最近再び注目されつつあるミセルを用いた薬物輸送法について、調製法、代謝・吸収過程、ターゲッティングなどを概説した。

高分子化リポソームの合成と利用

北野博巳
エネルギー資源

8, 241~247 (昭和62年)

重合により物理的に安定化された細胞膜モデルである高分子リポソームについて、その調製法、キャラクターゼーション、化学的・生化学的機能などについて概説した。

医用ミクロスフェア

北野博巳
高分子

36, 660~663 (昭和62年)

高分子ミクロスフェアの医学への応用について概説した。凝集分析用試薬における問題点と、それを克服するために開発された技術について紹介した。治療用ミクロスフェアとしては、薬物運搬手段(Drug Delivery System)や人工肝臓、人工脾臓の例をあげ、今後の臨床応用への展望を述べた。

Dynamic Analysis of Irreversible Adsorption of Protein on Porous Polymer Resins as Studied by Pulse Injection Method

中村勝則, 平井洋平, 北野博巳, 伊勢典夫
Biotechnology & Bioengineering
30, 216~224 (昭和62)

血清アルブミンの多孔性高分子樹脂への不可逆的吸着をパルス注入法により検討した。異なる結合速度を有する結合サイトが表面、マクロポア、ミクロポアに存在すると仮定して得られたアルブミンの溶出の理論曲線を、実験結果と比較検討した。パッチ法により得られた3種類の結合速度定数は、カーブフィッティングにより得られた計算値と一致した。樹脂へのアルブミンの結合量はタンパク質濃度や送液速度によらず、タンパク質分子が樹脂孔内にはいりすべての有効結合サイトを占拠していることを示していた。

アルブミンの結合量はその等電点において最大値を示していたが、最も遅い結合速度を有するサイトへの結合量はpHによらず一定であった。

Pulse Injection Analysis of the Binding of Serum Proteins to Porous Polymer Gels Modified with Formyl Groups

北野博巳, 平井洋平, 岡田祐一, 中村勝則, 伊勢典夫
J. Chromatography
420, 13~24 (昭和62)

多孔性樹脂にフリーデルクラフツ反応を用いてホルミル基を導入し、得られた樹脂と血清タンパク質との相互作用をパルス注入法により検討した。ホルミル基の導入により樹脂のタンパク質保持容量は大きく増大し、しかもいったん樹脂に結合したタンパク質は酸、アルカリ、尿素溶液によっても溶出しなかった。温度やホルミル基の置換率がタンパク質結合容量に及ぼす効果から、タンパク質は樹脂との疎水性相互作用により樹脂上に結合し、さらにホルミル基とシッフ塩基を形成し、これにより強固に結合していることが判明した。溶出挙動の理論的解析により、樹脂には表面、マクロポア、ミクロポアの3種の結合サイトがあることが判明した。得られた樹脂は、固定化酵素を用いた臨床分析の際の除タンパク前処理用充填剤としても有用であった。

Kinetic Analysis of Association Processes Between Oppositely Charged Polymer Latex Particles

北野博巳, 岩井 賢, 伊勢典夫, 大久保恒夫
J. Am. Chem. Soc.
109, 6641~6644 (昭和62年)

異符号荷電を有する高分子ラテックス間の会合過程を画像処理装置と連結した限外顕微鏡により直接観察した。得られた会合過程の緩和時間は、分光法による結果と一致した。ラテックス粒子の会合過程の二次速度定数は、中性粒子間の拡散律速会合過程に対する理論値よりも若干小さい値であった。また点電荷を仮定した場合の理論値とは、逆イオン固定を考慮に入れても一致は見られなかった。各温度での速度定数より求めた活性化エンタルピーおよびエントロピーの値は、拡散律速過程に対する理論値よりも大きかった。

Direct Examination of Chemical Kinetic Laws by Visual Imagery. 3. Association of Latex Particles Modified with Antigens and Antibodies

北野博巳, 岩井 賢, 大久保恒夫, 伊勢典夫
J. Am. Chem. Soc.
109, 7608~7612 (昭和62年)

抗原(ヒト血清アルブミン, HSA)および抗体(抗HSA・イムノグロブリンG)を表面に固定化したラテックス粒子間の会合過程を, 直接観察および分光法により検討した。画像処理装置と連結させた限外顕微鏡を用いた直接観察によって, 表面に抗原, 抗体を16,000個担持させたラテックス粒子間の二粒子会合過程の速度定数は, 25℃で $1.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ であった。この値は以前に異符合荷電を有するラテックス間の会合過程について得られた値($1.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$)よりは小さかったが, 遊離の抗原, 抗体間の会合過程の速度定数($1.9 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$)よりも大きかった。ラテックス間の会合過程に対する活性化パラメーターも算出した。

高分子化リポソーム

北野博巳
生物物理
27, 229~232 (昭和62年)

細胞膜のモデルに, 重合可能な基をリポソームを形成しうる両親媒性物質の中に導入し高分子化させる高分子化リポソームといわれるものがある。この高分子化リポソームの調製概念, 得られた高分子化リポソームの物理的特性, さらには化学反応, 生化学的反応場としての機能について概説した。

Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and Important Role of Debye-screening Length. I. Heavy and Monodispersed Polystyrene Type Spheres (Specific Gravity = 1.50)

大久保恒夫
J. Chem. Phys.
86, 2394~2399 (昭和62年)

重くて単分散のポリスチレンタイプの球(比重=1.50)の沈降平衡下で発現する結晶構造を金属顕微鏡を用いて直接観察した。時間の経過とともに結晶構造の粒子間距離は増加していき7日間ほどで平衡状態になった。粒子間距離は球粒子の仕込濃度の増加とともに減少したが, この減少の度合いから結晶の弾性率が約 100 dyn cm^{-2} であることがわかった。六方形の粒子配列は脱塩状態は無論のことであるが水酸化ナトリウム($10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ M}$)の存在下でも観察され, 粒子間距離はアルカリ濃度の増加とともに減少した。これ

らの実験結果は規則構造発現の根本原因は粒子間の静電的斥力と長くなったデバイ長であることを支持している。

Birefringence Stopped-Flow Study on the Rotational Relaxation Time and Conformation of Sodium Salts of Poly(styrenesulfonic acid) and Deoxyribonucleic Acid

大久保恒夫
J. Phys. Chem.
91, 1977~1980 (昭和62年)

複屈折率を検出手段とするストップフロー装置(BSF)を初めて試作し, これによりポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS)およびデオキシリボ核酸(NaDNA)の水溶液中での回転緩和時間(τ)に関する情報を得た。BSF法より得られたNaPSSの τ 値はコンダクタンス・ストップフロー法により得られた τ 値と一致した。NaDNAの有効長および持続長の濃度依存性や添加塩効果などがBSF法により調査されこれまでの報告値と良く一致した。

Rotational Brownian Movement of Tungstic Acid Colloids As Studied by the Spectrophotometric and Conductance Stopped-Flow Techniques

大久保恒夫
J. Am. Chem. Soc.
109, 1913~1916 (昭和62年)

楕円体状のタングステン酸コロイド粒子水分散液中での粒子の回転緩和時間および回転拡散定数(D_r)を分光検出型ストップフロー法およびコンダクタンス・ストップフロー法により精確にかつ簡便に決定した。とくに大きな粒子(長軸半径が $2.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ のとき)に対しては実測された D_r 値はPerrin'sの式から算出される D_r 値と良く一致した。小さい粒子($0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$)では実測値が理論値より小さくなり, その差異は粒子の大きさが減少するほど大きくなった。このことは, 添加塩のない場合デバイ・ヒュッケルの電気二重層の厚み(デバイ長)が重要な寄与をしていることを意味している。

Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and Important Role of Debye-screening Length. II. Monodispersed Polystyrene Spheres (Specific Gravity = 1.05)

大久保恒夫
J. Chem. Phys.
86, 5182~5187 (昭和62年)

光学顕微鏡を用いて単分散ポリスチレン球(比重=1.05)

の水中および水+メタノール中での結晶構造発現の様子を直接観察した。粒径が369nmから1020nmまでのポリスチレン粒子について調査したがすべての系で沈降が生じた。粒子間距離 (D) が時間の経過とともに増加し、7~10日間で沈降平衡の状態になった。完全な脱塩には時間がかかることを意味する。結晶弾性率は例えば0.5 μm 粒径の粒子では1 dyn cm^{-2} であった。 D 値の沈降平衡下での粒子濃度依存性、粒子電荷密度の効果、イオン濃度の影響などを調査した結果、結晶発現にはコロイド粒子間の静電的斥力と長くなったデバイ長の効果が重要な役割を果たしていることが判明した。

Structural Relaxation Time and Rigidity of Ordered Suspensions of Monodispersed Polystyrene Latex Spheres Studied by Spectrophotometric and Conductance Stopped-Flow Techniques

大久保恒夫
J. Colloid Interface Sci.
117, 165~171 (昭和62年)

コロイド粒子が結晶構造を発現する過程の構造緩和時間 (τ) を種々のポリスチレン粒子 (85~2950nm の粒径で0.1~6vol% の濃度) に対して、分光検出型ストップフロー法およびコンダクタンス・ストップフロー法により調査した、2種の τ 値(速い方 τ_f 、遅い方 τ_s)が求まった。 τ_f は粒子濃度の増加とともに減少し、 τ_f から粒子の並進拡散定数が評価された。また τ_s から評価された結晶の動的弾性率は0.1~2 dyn cm^{-2} であった。これらの実験事実は粒子間の静電的斥力下にある電気二重層の重要な役割を如実に示しておりhard sphereモデルの正しいことを支持している。

Microscopic Observation of Crystallites in the Deionized Suspensions of Monodispersed Polystyrene Spheres

大久保恒夫
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
91, 516~519 (昭和62年)

単分散ポリスチレン粒子の発現するコロイド結晶構造中のクリスタリット(微小単結晶)や粒界の様子を四つの手法で写真観察した。(1)通常の倒立型顕微鏡を用いる方法、(2)方法(1)で入射光角度を45°に変える方法、(3)偏光金属顕微鏡による観察、および(4)近接撮影である。クリスタリットの大きさは100~200 μm で粒子濃度の減少とともに増加した。この興味ある傾向は反射スペクトル測定から得られた結果とも一致している。

Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and the Important Role of Debye Screening Length. 4. Gold Particles (Specific Gravity = 19.3) in Aqueous Suspension

大久保恒夫
Colloid Polymer Science
265, 522~527 (昭和62年)

比重が19.3もある金コロイド粒子も脱塩下で沈降平衡状態にさせてもスライドガラス上に浮き、互いに離れて六方形状の結晶構造を発現した。結晶中の粒子間距離はコロイド粒子の仕込濃度の増加とともに急激に減少した。結晶の弾性率は1.3 dyn cm^{-2} であった。これらの結果は規則構造の発現は厚い電気二重層が粒子のまわりに形成されることにもとづく、粒子間の静電的反発力によることを明確に示している。

Time-resolved Reflection Spectrum of Ordered Structure of Monodispersed Polystyrene Spheres in an Electric Field

大久保恒夫
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1
83, 2487~2495 (昭和62年)

コロイド結晶が直流電場により変化する様子を単分散ポリスチレン粒子(91nm粒径)を用いて反射スペクトル測定により調査した、電場の極性に応じて透明電極近傍の結晶構造中の粒子間距離が長くなったり短くなったりし、反射スペクトルの波長値が変化した。この電圧印加による構造転移には二つの緩和時間が見い出された。格子定数変化と印加電圧との関係から結晶弾性率が62 dyn cm^{-2} と求められた。粒子間の静電的斥力と電場力とが平衡して構造変化を生じることが判明し、hard-sphereモデルの正しいことが支持された。

Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and the Important Role of Debye Screening Length. 3. Heavy and Monodisperse Polystyrene Type Spheres in Aqueous Solution of Neutral Polymers

大久保恒夫
Colloid Polymer Science
265, 597~603 (昭和62年)

比重が1.5のポリスチレン系粒子の結晶構造発現を種々の中性高分子、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)およびポリアクリルアミド(PAAm)の存在下で沈降平衡法による顕微鏡観察

を行った。粒子間距離はPVA<PEG<PVP<HPC<PAAmの順位で強く低下した。これは電気二重層からの静電的な粒子間斥力と粒子表面上に疎水性および極性相互作用により吸着したことによる効果とにより矛盾なく説明できる。

Effect of Neutral Polymers on the Ordering of Monodispersed Polystyrene Spheres

大久保恒夫
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1
83, 2497~2504 (昭和62年)

単分散ポリスチレン球が発現する面心立方格子状結晶構造を中性高分子の共存下で反射スペクトル法により調査した。中性高分子として、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ポリアクリルアミド(PAAm)を用いた。粒子間距離は次の順位で変化した。PEG>PVA>純水中>PVP≈HPC>PAAm。この中性高分子効果は粒子のまわりに形成される電気二重層にもとづく粒子間の静電的斥力の強さが、粒子表面に吸着する中性高分子により影響を受けるためであると理解される。

Die Rolle der Debye-Abschirmungslänge beim geordneten Zusammentreten zylindrischer Nickeldimethylglyoxim-Partikel

大久保恒夫
Angewandte Chemie
99, 803~805 (昭和62年)

針状のニッケルジメチルグリオキシム粒子の沈降平衡下での結晶構造発現の様子を光学顕微鏡を用いて観察した。針状コロイド粒子も球状粒子と同様に電気二重層が形成されており、粒子間の静電的斥力のために粒子は互いに接することなく異方性の結晶を発現することが判明した。弾性率が0.47Pa(仕込濃度=0.05vol%以下)と評価された。針状コロイド粒子の結晶構造の発現にも粒子間の静電的斥力作用が根本的な役割を果たしており、DLVO理論が正しいことが判明した。

Structural Relaxation Time and Rigidity of Deionized Suspensions of Monodisperse Polystyrene Latex Spheres

大久保恒夫
J. Chem. Phys.
87, 3022~3028 (昭和62年)

結晶状および液体状の構造を発現した高分子コロイド溶液の構造緩和時間および動的弾性率が分光検出型ストップ

トフロー法およびコンダクタンス・ストップトフロー法により調査された。構造緩和時間の実測値はデバイ長を含めた粒子の実効径を用い、Einstein-Stokesの式より評価される理論値と非常に良く一致した。またコロイド結晶の動的弾性率は $0.005\sim 10\text{dyn cm}^{-2}$ であり、粒子濃度や粒子の電荷密度の増加とともに増加し、粒子径の増加とともに減少した。デバイ長と粒子間の静電的斥力効果の重要性が指摘された。

Determination of the Effective Charge Numbers of Colloidal Spheres by Electrophoretic Mobility Measurements

大久保恒夫
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
91, 1064~1069 (昭和62年)

粒径が91~2950nm、表面電荷密度が $1.0\sim 3010\mu\text{C/cm}^2$ の13種類のコロイド球粒子の無添加塩系での有効電荷解離基数を電気泳動法により決定した。有効解離分率(β)は1より小さく1個の粒子の有する化学量論的な電荷数、 z の増加とともに減少した。粒子の大きさや表面電荷密度とは密接な関連はなかった。 $\log \beta = 2.61 - 0.87 \log z$ なる関係式が $z \geq 3000$ のときに得られた。また β 値はNaClの添加により減少した。また β 値を各種の有機溶媒+水系で調査した。用いた有機溶媒はメタノール、エタノール、プロパノール、1,4-ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、N-メチルホルムアミドおよびN-メチルアセトアミドである。

Microscopic Observation of Ordered Colloids in Sedimentation Equilibrium and the Important Role of the Debye-screening Length. V. Binary Mixtures of Monodisperse Polystyrene Spheres in Aqueous Suspension

大久保恒夫
J. Chem. Phys.
87, 5528~5533 (昭和62年)

大きさや比重の異なる2種粒子混合系における結晶構造発現の様子を沈降平衡下で顕微鏡観察した。粒径が300nm以下の粒子(比重=1.05)と大きく(1.0 μm 直径)比重の大きい(1.5)粒子を混合すると、大きい方の粒子が小さい粒子のためにセグレグレートされる現象が見い出された。また種々の合金構造が観察された。大粒子-大粒子、大粒子-小粒子、小粒子-小粒子間の距離の実測値はデバイのしゃへい長から計算された理論値と良く一致した。粒子間に働く静電的斥力の効果と広がった電気二重層とにより結晶構造が発現することが明白になった。

The Viscosity of Colloidal Spheres in De-ionized Suspensions

大久保恒夫

J. Chem. Phys.

87, 6733~6739 (昭和62年)

脱塩系におけるコロイダルシリカ(粒径8~45nm)および単分散ポリスチレン球(粒径85~780nm)の粘度を測定した。脱塩したコロイダルシリカ(粒径8nm)の粘度が粒子濃度とともに減少した。また還元粘度はEinsteinの理論値よりもはるかに大きかった。また結晶-液体の構造転移濃度領域で還元粘度-濃度曲線にすどいピークが観察された。また結晶状コロイド溶液の粘度の対数値がずり速度の対数値の増加とともに-1の勾配で低下することが判明した。これらの特異な粘度挙動は電気二重層の寄与を考えれば矛盾なく説明できる。

Platelet adhesion onto polyetherurethane urea derivatives: effect of cytoskeleton proteins of the platelet

伊藤嘉浩, 今西幸男, 穴戸昌彦

Biomaterials

8, 458~463 (昭和62年)

合成高分子への血小板の粘着と粘着に際しての活性化における、細胞骨格タンパク質の関与について調べた。血小板を細胞骨格破壊剤で処理したのち、その血小板のポリエーテルウレタン尿素への粘着と、粘着血小板からのセロトニンの放出について調べた。ガラスへの粘着において、血小板は細胞骨格系の再配列を伴いながら強く刺激を受け、セロトニンの放出もまた細胞骨格系の活動が関与していることが示された。一方、ポリエーテルウレタン尿素への粘着において、血小板は強い刺激を受けなかった。しかしカチオン性ポリマーへの粘着だけは例外的に、細胞骨格系の再配列を伴った。ポリエーテルウレタン尿素への血小板の粘着における細胞骨格系の関与は、血漿タンパク質の存在によって影響された。材料表面に形成されたタンパク質層が、血小板粘着において重要な役割を演じることが示された。

Attachment and proliferation of fibroblast cells on polyetherurethane urea derivatives

伊藤嘉浩, 今西幸男, 穴戸昌彦

Biomaterials

8, 464~472 (昭和62年)

新規なポリエーテルウレタン尿素誘導体と血漿タンパク質ならびに繊維芽細胞との相互作用を研究した。細胞接着タンパク質の一つであるフィブロネクチンは、ヘパリン化したポリエーテルウレタン尿素上へ繊維芽細胞を接着させる上に極めて活性であった。そしてその活性は材料の表面

の性質に強く影響された。フィブロネクチンはヘパリン化ポリエーテルウレタン尿素に容易に吸着を受けるが、その吸着の程度は異種タンパク質存在下で極めて低くなるので、ヘパリン化ポリエーテルウレタン尿素への細胞の接着は低下した。材料の種類によって細胞接着の程度が異なるのは、血漿タンパク質の吸着性が異なるためと考えられた。繊維芽細胞の増殖は、カチオン性ポリエーテルウレタン尿素上で抑制されたが、他の誘導体上では影響を受けなかった。ヘパリン化ポリエーテルウレタン尿素は、細胞の増殖を抑制しないので、生体内長期埋植用材料として有用であると予想される。

Synthesis, Blood Compatibility, and Gas Permeability of Block Copolymers Consisting of Polyoxypolypropylene and Poly(γ -benzyl L-glutamate)

姜仁圭, 伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男

Polymer Journal

19, 1329~1339 (昭和62年)

分子鎖の両端にアミノ基をもつポリオキシプロピレン(POP, Bセグメント)を開始剤に用いて、 γ -ベンジル-L-グルタメートNCA(Aセグメント)の重合を行って、A-B-A型ブロック共重合体を合成した。POPセグメントを50mol%含むブロックコポリマー上で、血栓生成率は最小となった。この組成のブロックコポリマー上では、アルブミンやフィブリノーゲンなどの血漿タンパク質の吸着に伴う変性が抑えられ、低い血栓生成率を導くものであることが分かった。ブロックコポリマー膜の水中の酸素透過係数(P)は、ポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)(PBLG)膜の約2倍であった。透過性の増大は、ブロックコポリマー膜中での溶解酸素の拡散定数(D)の増大によるものであることが示された。PとDのアレニウスプロットは20~30℃の温度範囲で折れ点を示した。折れ点の温度以下では、ブロック共重合体膜の酸素透過の活性化エネルギーは、PBLG膜の場合より小さかった。

Epitaxial interfaces in semi-crystalline polymers and their applications

J. Petermann, G. Broza, U. Rieck, 河口昭義

J. Material Sci.

22, 1477~1481 (昭和62年)

一軸延伸ポリプロピレンの上にポリエチレンをエビタクシャル成長させ、その構造と力学的性質を調べた。その複合材料の弾性率と引張り強度は共に向上し、ポリプロピレンとポリエチレンの界面で強い接着性があることがわかった。

高分子の高分解能像

片山健一
電子顕微鏡
21, 181~189 (昭和62年)

高分解能電子顕微鏡法を高分子の構造の観察に応用するときの問題点とその解決法について考察を行った。

現在では透過型電子顕微鏡の点分解能は1 Åに迫っているが、高分子の場合は電子線照射による試料の構造変化(損傷)が解像度を決定する第一の要因であり、ほとんどの場合顕微鏡そのものがもっている分解能までは到達しない。この事態を可及的に改善するには、次の諸点を考慮する必要がある。

1. 試料を極低温に冷却して電子線損傷を軽減する。
2. 極低温における試料のドリフトを抑えるためには対物レンズと試料台を同時に冷却する超電導マグネットの採用が望ましい。
3. 像の記録媒体である写真フィルムの感度は電子の加速電圧の増加によって急激に低下するので、比較的低い加速電圧(200kV程度)の高分解能電子顕微鏡の開発が望まれる。

高分子と高分解能電子顕微鏡

辻 正樹, 植村明夫, 小原正義
磯田正二, 河口昭義, 片山健一
化繊講演集
44, 1~15 (昭和62年)

高分解能電子顕微鏡(透過型)法の高分子科学への応用に際して、解像限界を規制する因子のうち最も重要な2点、すなわち電子顕微鏡対物レンズの球面収差と、試料が受ける電子線損傷について議論した。

高分子結晶での高分解能観察の最近の例として、イソタクチック・ポリスチレン薄膜試料とポリパラフェニレン・スルフィド溶液結晶化物を中心に紹介した。さらに、電子線損傷を軽減する方法としてクライオ・プロテクションの重要性に言及するとともに、極低温(4.2K)で撮影された結果も数例紹介した。

The Relationship between the Microfibril Orientation in the Tracheid S₂ Layer and the Lignin Content of Coniferous Woods

S. Saka, M. Tsuji
Cellulose Chem. Technol.
21, 225~231 (昭和62年)

主として北アメリカ産の20種のマツ類から採取した40試料について、木材細胞仮道管の二次壁中層(S₂層)におけるセルロース・マイクロフィブリルの配向と、材に含まれるリグニン量との関係を調べた。その結果、仮道管S₂層にお

けるマイクロフィブリル配向角がその材のリグニン含量と相関があることが分かった。このことは、仮道管S₂層におけるマイクロフィブリル配向角の増大とともにS₂層におけるリグニン含量が増加することを示唆している。

TEM Observation of the Smectite-to-Palygorskite Transition in Deep Pacific Sediments

K. Tazaki, W. S. Fyfe, M. Tsuji, K. Katayama
Appl. Clay Sci.
2, 233~240 (昭和62年)

北太平洋深海において沈殿物のスメクタイトがパリゴルスカイトへ変移する過程を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。元のスメクタイトはしわが寄った薄いフィルム状を呈し、一方、十分に結晶化したパリゴルスカイトは細長いラス形の結晶となる。パリゴルスカイトの形成は、フィルム状スメクタイトの表面で開始するようである。初期の短い針状のパリゴルスカイトは主に4.0~4.2 Åの層状を呈し、それらは繊維状やラス形結晶に進化する。もっと後の段階では、充分発達したモザイク構造をもつ結晶が6.3 Åと3.15 Å(各々、パリゴルスカイトの(200)面と(400)面に対応)の格子面間隔を示す。細長いラス形結晶の電子回折図には、パリゴルスカイト(15.3 Å)、クロライト(7.4 Å)およびパリゴルスカイト(10.2 Åと6.3 Å)の反射が混在している。最終生成物はモザイク構造を示さず、またEDX(エネルギー分散型X線分析)によれば、その生成物はSi:Al:Fe:Mgが5.1:1.2:1:1の適切な比からなる一方、初期スメクタイトでは5.1:2.3:2:0.4であった。また本研究は、鉱物の変移過程の研究に高分解能TEMが応用できることを実例をもって示している。

¹³C NMR Study of α-Methyl Group Rotation in Solid Poly(methyl methacrylate): Detection of the ¹³C T₁ Minimum

B. Gabrys, 堀井文敬, 北丸竜三
Macromolecules
20, 175~177 (昭和62年)

立体規則性の異なる2種の無定形ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のα-メチル基の¹³Cスピン-格子緩和時間を193~388Kの温度領域で測定した。いずれの試料もシンジオタクチック含量が高く、72.5%(s-PMMA)および49.5%(si-PMMA)である。両試料ともT_{1C}の極小が明瞭に観測されたが、T_{1C}の温度依存性は試料の立体規則性に著しく依存することが明らかになった。また、いずれの試料のT_{1C}の極小値も単一相関時間理論から予想される値に比べて著しく大きい。この原因はα-メチル基の3回対称の回転運動に回転軸自身のピコ秒程度の高速揺動運動が重なっているためと推定した。

Structural Study of Amylose Polymorphs by Cross-Polarization / Magic-Angle-Spinning ^{13}C NMR Spectroscopy

堀井文敬, 山本裕之, 平井諒子, 北丸竜三
Carbohydr. Res.
160, 29~40 (昭和62年)

種々の結晶形をもつ結晶化アミロースのCP/MAS ^{13}C NMRスペクトルおよび ^{13}C スピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}$ を室温で測定した。A-およびB-アミロースのスペクトルは乾燥状態では非常にブロードであるが、水を添加することにより各共鳴線は著しくシャープになる。この結果、A-アミロースのC1共鳴線は明瞭に3本に分裂するが、B-アミロースのそれはdoubletになる。一方、V-アミロースの場合無水型および水和型いずれの場合も各共鳴線はsingletである。これらの分裂様式の違いをX線解析により決定された結晶構造とくに分子鎖コンホメーションにより考察した。また、アミロースの各結晶の $T_{1\rho}$ を測定した結果、これらの $T_{1\rho}$ はセルロース結晶の $T_{1\rho}$ に比べて著しく小さいことが明らかになった。このことはアミロースは6₁らせん構造をとるため結晶領域においてもかなり運動性が高いことを示唆する。

Cross-Polarization / Magic-Angle-Spinning Carbon-13 NMR Approach to the Structural Analysis of Collusose

堀井文敬, 平井諒子, 北丸竜三
ACS Symp. Series
340号, 119~134 (昭和62年)

乾燥および湿潤状態における天然セルロースならびに再生セルロース試料の分子鎖コンホメーションおよび結晶構造のキャラクタリゼーションに関する我々の最近の研果をまとめて述べた。すなわち、これらセルロースのC1, C4およびC6炭素の化学シフトはそれぞれ β -1,4グリコシド結合のまわりの二面体角 ϕ および ψ ならびにC5-C6結合のまわりの二面体角 χ に依存すること、結晶および非晶領域の寄与の違いは化学シフトおよびスピン-格子緩和時間 T_1 などのNMRパラメータに明瞭に反映されること、 $^{13}\text{CT}_1$ の違いを利用すれば結晶および非晶成分のスペクトルを個別に測定できることなどを述べた。また、これらの結果に基づき、天然および再生セルロースの特徴的な分子鎖コンホメーションについて考察した。

Transformation of Native Cellulose Crystals from Cellulose I_b to I_a through Solid-State Chemical Reactions

平井諒子, 堀井文敬, 北丸竜三
Macromolecules
20, 1440~1442 (昭和62年)

固相状態でトリアセチル化した天然セルロース試料を再び低膨潤状態でケン化することにより再生した試料の結晶構造変化をcross-polarization / magic-angle-spinning (CP/MAS) ^{13}C NMR法により検討した。その結果、木綿-ラミー型およびバクテリア-パロニア型の結晶形をもつ天然セルロースはアセチル化によりいずれもセルローストリアセテートI(CTA I)に変換されること、このCTA Iはケン化により、木綿-ラミー型の結晶形に変換され、バクテリア-パロニア型は再生されないことが判明した。

CP/MAS ^{13}C NMR Spectra of the Crystalline Components of Native Cellulose

堀井文敬, 平井諒子, 北丸竜三
Macromolecules
20, 2117~2120 (昭和62年)

種々の天然セルロースの結晶成分のcross-polarization / magic-angle-spinning (CP/MAS) ^{13}C NMRスペクトルを結晶領域と非晶領域の ^{13}C スピン-格子緩和時間の違いを利用して含水状態で測定した。その結果、天然セルロースの結晶成分のスペクトルは二つの型すなわち木綿-ラミー型およびバクテリア-パロニア型に分類され、それぞれセルロースI_aおよびI_bと名付けた。各試料の結晶スペクトルのC1およびC4共鳴線のtripletについてコンピュータによるlineshape解析を行い、これまで提出されている構造モデルの妥当性について考察した。

Transformation of Native Cellulose Crystals Induced by Saturated Steam at High Temperatures

堀井文敬, 山本裕之, 北丸竜三, 棚橋光彦, 樋口隆昌
Macromolecules
20, 2946~2949 (昭和62年)

天然セルロースにおける2種の結晶型、木綿-ラミー型およびバクテリア-パロニア型、の相互転移の可能性を検討するため高温で飽和水蒸気処理を行い、生じる構造変化をcross-polarization / magic-angle spinning (CP / MAS) ^{13}C NMR法により検討した。その結果、いずれの型の結晶形をもつ天然セルロース試料も260℃以上の飽和水蒸気処理により、木綿-ラミー型に極めて近い新しい型の結晶形セルロースI_a'に転移することが明らかになった。

NMRによる高分子固体の分子運動研究の発展

堀井文敬
海外高分子研究
33, 262~266 (昭和62年)

最近のNMRに関する技術的発展はめざましく、固体試料に対しても高分解能スペクトルの測定が可能となり、二次元法をはじめとする高度なパルス系列の開発と相まって、高分子の固体構造、分子運動の研究が飛躍的に発展している。本総説では、 ^{13}C NMR法および ^1H NMR法で得られる分子運動に関する各パラメータとそのタイムスケールについて簡単に説明したのち、最近の研究成果のいくつかを紹介した。

Charge-Controllable Polypyrrole / Polyelectrolyte Composite Membranes. Part II. Effect of Incorporated Anion Size on the Electrochemical Oxidation-Reduction Process

清水剛夫, 大谷 彰, 彌田智一, 本多健一
J. Electroanal. Chem.
224, 123~135 (昭和62年)

アニオン性イオンやアニオン性分子は、電解酸化重合による導電性高分子合成において、ドーパントとしてそれに導入されて、導電性高分子膜を与える。このドーパントは、電気化学的に脱ドーピングあるいは再ドーピングが可能である。この電気化学的酸化還元によるドーピング-脱ドーピング過程の、ドーパントの大きさによる効果を定量的に明らかにした。すなわち、ドーパントの大きさの増加とともに脱ドーピング、再ドーピングの速度が定量的に低下し、さらに、ある程度以上となると擬カソードドーピング、すなわち、アニオン性ドーパントに代わってカチオン性ドーパントが挿入されることが明らかとなった。これによって、Charge-controllable膜(電荷負号可変膜)構築の可能性を示唆した。

A Novel Type of Polymer Battery using a Polypyrrole-Polyanion Composite Anode

清水剛夫, 大谷 彰, 彌田智一, 本多健一
J. Chem. Soc. Chem. Commun.
327~328 (昭和62年)

高分子アニオンをポリピロールのドーパントとして導入した複合膜は、擬カソードドーピングを可能にして、p型半導体の機能をもつ、カチオン交換膜を与える。これと従来型のポリピロール(アニオン交換性)膜を両電極とし、塩の水溶液を電池活性物質液とすると、二次バッテリーが構成される。このバッテリーは、単一セルの電圧(定常電圧)0.4 V程度で、極めて電流密度が高く、繰り返し使用に耐えるものであった。この特徴は、軽量、不銹性であり、自己放電がほとんどないところにある。

Functionalized Conducting Polymer Membranes Prepared by Electrochemical Method and their Functions

清水剛夫, 彌田智一, 大谷 彰, 本多健一
Recent Adv. in Electroorg. Synth.
369~372 (昭和62年)

電気化学的方法により、機能分子をドーパントとして導入した導電性高分子の性質について、それらの機能が、導電性高分子をマトリックスとすることによって、容易に機能分子から引き出せ、それに起因することを明らかにした。本報は、それら機能分子で機能化された導電膜として、ポリピロール導電機能膜について述べている。

Functionalized Conducting Polymers for Development of New Polymeric Reagents

清水剛夫
Reactive Polymers
6, 221~227 (昭和62年)

導電性高分子は、電子を輸送し、電子情報を伝達するので、機能分子がもっている電子情報を適順に反映する材料化のマトリックスとなる。したがって、機能分子の材料化の最適のマトリックスとなることが示唆される。機能分子として、光電変換機能分子、エレクトロクロミック分子、化学電界発光分子、分子認識分子(DNA, RNA, 酵素)、高分子電解質などを用い、それぞれ、可撓性の光電池、エレクトロクロミックフィルム、発光膜、膜センサー、電荷符号可変膜(可変イオン交換膜)を構築し、それらの機能を明らかにし、機能膜の新しい分野への展開を示唆した。

Photoredox and Electrochemical Reactions of Water-soluble Gold Porphyrins

清水剛夫, 瀬川浩司, 彌田智一, 本多健一
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2
83, 2191~2200 (昭和62年)

メソ位に、フェニルスルホン酸あるいはアルキルピリジニウム基をもつポルフィンは、中心金属のいかんにかかわらず水溶性である。これらのうち、電気陰性度の最も高い金を中心金属であるポルフィリン金属錯体は、基底状態で極めて高い配化還元電位を示し、また、励起状態においても極めて高い還元力を有していることが明らかとなり、各種の光励起触媒として多くの応用が示唆された。さらに、この光励起酸化還元反応を、とくに電子移動の観点から詳細に検討し、これらが光触媒として機能する機構を明らかにし、一電子過程の完全な可逆性、二電子過程の不完全な可逆性をスペクトルによる解析をもって示し、後者がラジカルイオン状態の不均化反応によって二電子酸化あるいは二電子還元体となり、この過程が不可逆であるため触媒活

性が消失することを明らかにした。また、このことにより安定な光触媒条件を設定することが可能となった。

Electron Microscopic Evidence for the Layered Structure of a Conducting Polypyrrole Langmuir-Blodgett Film

彌田智一, 安藤昌儀, 金子武平
大谷 彰, 清水剛夫, 本多健一
Langmuir
3, 1169~1170 (昭和62年)

両親媒性ピロール誘導体のLB積層膜は、電解重合によって高分子化して、異方性の極端に大きい導電性高分子超薄膜積層体を与える。その異方性は10桁の差をもっている。本報は、この異方性導電高分子超薄膜積層体を直接に電子顕微鏡によって観察したもので、数百オングストロームの広い領域で、その断面は整然とした層構造をもっていることを明らかにした。透過型電子顕微鏡写真であるので、約500Åの厚みの試料を用いており膜面方向にも層構造が整然としていることが認められた。これより得られた層間距離は、X線回折で得られたそれと一致していた。また、試料作製の条件、すなわち、60℃、12時間の条件では、この積層体は何らの構造変形も起こらなかった。

認識を利用した膜の機能展開

清水剛夫
日本化学会誌
3, 408~415 (昭和62年)

認識を利用した膜は、機能膜として選択透過膜、選択輸送膜をはじめとして、センサー膜、能動輸送膜など、多くの有用な膜として期待されている。これらの多くは、対象物質と選択的可逆的相互作用をもつキャリアーを用いることによって、比較的容易に構築されるものである。すなわち、キャリアー膜は、認識を利用した膜の典型的なものである。このキャリアー膜の対象を、さらに、電子や光子へと拡大することにより、また、相としてのそれを気相や液相から固相へと拡大することにより、新たな機能膜、すなわち、エネルギーや情報の変換膜を構築することができる。その具体例をいくつか挙げ、それらの機能を示した。その多くは導電性高分子膜に機能分子を導入することによって得られるもので、その導入法、その超ミクロ構築法の概要を示した。

ガリウム分離濃縮膜

清水剛夫, 奥下洋司, 福井謙一
日本化学繊維研究所講演集
44, 61~69 (昭和62年)

次世代の半導体材料であるガリウムは単独鉱石をもたな

い、そのためボーキサイトやコールアッシュなどの微量成分から取得される。本論文は、ボーキサイトからガリウムを分離取得する目的をもって、アルミニウム-ガリウム混合溶液からガリウムのみを分離、濃縮する選択的能動輸送膜の構築を行ったものである。具体的には、長鎖アルキルクペロンをキャリアーとするもので、その有機溶液をテトラフロロエチレンポリマーの多孔体に含浸させた流動キャリアー膜を構築した。これは、pH 0~3の領域で、プロトンの移動を駆動力として、ほぼ100%の選択率をもって、ガリウムのみを分離濃縮させた。また、長鎖アルキルクペロンは水に難溶のため吸着剤としても用いることができ、この場合も、99.8%以上の選択性をもって、アルミニウム-ガリウム混合液から、ガリウムを吸着し、それから容易にそれを回収し得た。

Polymer Membrane as a Reaction Field IV. Separation of Water-Ethanol Mixture through Poly(methyl methacrylate-co-styrene) Membranes

吉川正和, 湯越孝司, 讃井浩平, 緒方直哉, 清水剛夫
Membrane
12, 158~164 (昭和62年)

従来、われわれが提唱してきた高分子材料内部の極性の概念に基づき、パーバレーション法に適した水とエタノールの混合液からの水の分離膜を合成した。極性ならびに疎水性を顕著に示し、また、容易に制御できる材料として、コポリ(メチルメタクリレート-スチレン)を適用し、それらの二つの性質と分離の選択性との関係を明らかにした。分離における選択率は、0.8~9にまたがっていた。

Preparation and Properties of Charged Copolymer Membranes as Biodegradable Materials

林 寿郎, 中西英二, 中島章夫
Polymer J.
19, 1025~1032 (昭和62年)

N-ヒドロキシアリル-L-グルタミン、L-グルタミン酸、およびL-リジンからなる三成分系ランダム共重合膜を合成し、膜の含水率に及ぼす架橋剤(オクタメチレンジアミン)組成の影響を調べた。さらに、模擬生体液中における膜の力学特性、水分透過性および*in vitro*での酵素分解性と、膜の含水率、電解性アミノ酸組成との相関性について検討した。また、側鎖末端の疎水性効果を検討するために、アルキル鎖としてプロピル、ベンチル基を導入し、得られた膜の性能との関連を調べた。酵素としては、パパインおよびプロナーゼEを選んだ。膜の力学特性、水分透過性、および酵素分解性に対して、膜の含水率は極めて大き

な効果を及ぼすことが示された。さらに、電解質アミノ酸による膜性能への影響も大きく、正および負電荷を帯びる膜では、水分透過性、含水率が大きくなること、酵素分解性は正電荷膜において高まることが明らかとなった。ベンチル基導入により主鎖のヘリックス含率が高まると力学性能の向上することも示唆された。

Preparation and Properties of Charged Copolyepted Membranes

林 寿郎, 中西英二, 中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys., Japan
30, 665~668 (昭和62年)

L-グルタミン酸, L-リジン, およびN-ヒドロキシブチル-L-グルタミンからなる三成分系の荷電ハイドロゲル膜を合成し、適当に架橋率を変えることにより、幅広く膜吸水率を変化させた。これらのハイドロゲル膜を医療用材料として応用することを目標として、ハイドロゲル膜の含水率、膨潤時力学および*in vitro*での酵素による分解挙動について検討した。その結果、膜の含水率は架橋剤(オクタメチレンジアミン)濃度に依存すること、膨潤時力学性能は、含水率および電荷バランスに依存することが明らかとなった。また、プロナーゼE酵素によるハイドロゲル膜の生分解速度は、含水率および電荷の種類によって影響を受けること、すなわち正電荷膜、中性膜、および負電荷膜の順に分解速度は小さくなってゆくことが示された。

Enzymatic Degradation of Synthetic Poly(α -Amino Acid)Fibers I. Poly (L-Glutamic Acid) Fiber

林 寿郎, 高橋重三, 中島章夫
Sen-i Gakkaishi
43, 462~470 (昭和62年)

医療用繊維材料としての応用を目指して、生分解性繊維であるポリ-L-グルタミン酸繊維の*in vitro*での酵素による分解性について検討した。未延伸および延伸ポリ-L-グルタミン酸繊維中での分子鎖コンホメーションおよび配向性を広角X線回折により検討した。また、pH1.6(体内胃液条件下)でのペプシン酵素による*in vitro*での繊維の酵素分解挙動および分解に伴う繊維強度劣化について実験的評価を行い、分解速度は α -ヘリックス含率あるいはランダムコイル含率の高いものほど速くなることを明らかにした。また、生分解に伴う繊維の力学劣化は、酵素分解型の特長を示し、非酵素分解型の生分解性材料(ポリグリコール酸など)とは異なり、分解に伴う重量減少と強度低下が平行して生ずることが示された。さらにこれらの繊維を日本白色種家ウサギの背部皮下に埋入することにより組織反応を検討した結果、これらの繊維は組織適合性にすぐれている

ことが明らかにされた。

Enzymatic Degradation of Synthetic Poly(α -Amino Acid)Fibers II. Copoly (N-Hydroxyethyl-L-glutamine / γ -Methyl-L-Glutamate) Fiber

林 寿郎, 高橋重三, 中島章夫
Sen-i Gakkaishi
43, 471~479 (昭和62年)

生分解性医用繊維を開発する目的で、酵素分解型繊維として、N-ヒドロキシエチル-L-グルタミン酸と γ -メチル-L-グルタメート共重合体の繊維を調製し、生体内での分解劣化を予測するために、*in vitro*での酵素による分解性および分解に伴う強度劣化について実験的考察を行った。プロナーゼE酵素による生体内条件下での繊維の分解速度は、親水性共成分が多く、吸水率の高い繊維がよりすみやかに進行することが指摘された。また、分解は繊維の表面から内部へ徐々に進行してゆくことが走査型電顕による観察からも認められた。分解に伴う繊維の強度劣化は、分解による重量減少と平行して進行してゆく、いわゆる酵素分解型に特長的な傾向を示した。さらにウサギ背部皮下埋入試験から、生体組織反応はきわめて微弱であることが明らかにされた。

Biodegradation of Hydrophilic Poly(α -Amino Acid)Fiber *in vitro*

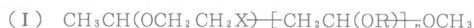
林 寿郎, 岩月 誠
Rep. Progr. Polym. Phys., Japan
30, 669~672 (昭和62年)

N-ヒドロキシアルキル-L-グルタミンと γ -メチル-L-グルタメートからなる二成分系ランダム・コポリペプチド繊維を合成し、酵素分解型生分解性医用繊維材料としての応用を目標として、酵素分解挙動、分解に伴う繊維性能劣化について検討した。繊維の吸収率は、側鎖末端アルキル鎖長に大きく依存し、疎水性の向上に伴って吸水率は大きく低下した。一方、繊維材料の膨潤時力学性能は吸収率と強い相関を示し、疎水性の向上に伴って力学性能は大きく増大した。他方、酵素による繊維の分解速度は吸収性が増大するに伴って上昇した。分解に伴う繊維の強度劣化は、酵素分解型の特長を示し、重量減少と強度低下が平行して進むことが明らかとなった。

End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization. 1. Mono- and Bifunctional Poly (vinyl ethers) with Terminal Malonate or Carboxyl Groups

澤本光男, 榎 尚史, 東村敏延
Macromolecules
20, 1~6 (昭和62年)

ヨウ化水素/ヨウ素系開始剤によるビニルエーテル(VE)のリビングカチオン重合を用いて, 片末端または両末端にマロン酸エステル, マロン酸ナトリウム塩, またはカルボン酸をもつ単分散ポリ(VE)を合成した。



$X=CH(COOEt)_2, CH(COONa)_2, CH_2COOH$; $R=CH_3, CH_2CH(CH_3)_2$

主鎖は親水性のポリ(メチルVE)または疎水性のポリ(イソブチルVE)である。片末端にマロン酸エステルをもつポリマーは次の方法で合成した。

- (1)ポリマー I : 官能基をもつ開始剤 $CH_3CHI-OCH_2CH_2-CH(COOEt)_2$ によるヨウ素存在下でのVEのリビング重合。
- (2)ポリマー II : ヨウ化水素/ヨウ素系開始剤により生成したリビングポリ(VE)末端とマロン酸エステルアニオン $^{\ominus}CH(COOEt)_2$ との反応。両方法を組み合わせて両末端官能性ポリマー III を得た。マロン酸エステルは加水分解と脱炭酸により, 対応するナトリウム塩とカルボン酸に変換した。

Living Cationic Polymerization of *N*-Vinylcarbazole Initiated by Hydrogen Iodide

澤本光男, 藤盛淳一, 東村敏延
Macromolecules
20, 916~920 (昭和62年)

ヨウ化水素(HI)を開始剤として, *N*-ビニルカルバゾール(NVC)のリビングカチオン重合が, トルエン中, $-40^{\circ}C$, または触媒量のヨウ化テトラブチルアンモニウムを共通イオン塩として含む塩化メチレン中, $-78^{\circ}C$ において起こることを見出した。このような条件下で生成するポリマーの数平均分子量はNVCの重合率およびNVC/HI仕込みモル比に正比例して増加し, HI 1 分子から 1 分子のリビング鎖が生じると仮定した計算値と良く一致した。生成ポリマーの分子量分布は狭く, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 比は1.2~1.3であった。ヨウ素あるいはHI/ヨウ素系開始剤を同様な条件で用いても, 分子量分布の広い, リビングでないポリマーが得られるのみであった。以上の結果などに基づいて, リビングカチオン重合の可能な条件を生長炭素カチオンの安定性と対アニオンの求核性に注目して考察した。

Block Copolymers of 2-Hydroxyethyl Vinyl Ether and Alkyl Vinyl Ether by Living Cationic Polymerization : New Nonionic Macromolecular Amphiphiles

箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延
Macromolecules
20, 2045~2049 (昭和62年)

水溶性ポリアルコール鎖と疎水性ポリ(アルキルビニルエーテル)鎖とから成るビニルエーテル(VE)の両親媒性ブロックポリマーを合成した。



$R=n-C_{16}H_{33}, i-C_8H_{17}, n-C_4H_9$; $m=20\sim100$; $n=1\sim10$
すなわち, 前駆体のブロックポリマー $-[CH_2CH(OCH_2CH_2OCO-R')]_m-[CH_2CH(OR)]_n$ ($R'=CH_3, C_6H_5$)をエステル含有VE($CH_2=CHOCH_2CH_2OCOR'$)とアルキルVE($CH_2=CHOR$)とのリビングカチオン重合(開始剤: ヨウ化水素/ヨウ素)により合成し, 次のこのポリマーのエステル側鎖をアルカリ加水分解して目的とする両親媒性ポリマーを得た。生成ポリマーは水の表面張力および水/トルエンの界面張力を著しく低下させ, 優れた界面活性をもつことがわかった。たとえば, $m\cong 40$ でアルキルVE鎖の総炭素数が20~30である試料は, 水の表面張力を30dyn/cm²以下(25 $^{\circ}C$)にまで低下させることが明らかとなった。

Hydrogen Iodide/Zinc Iodide: A New Initiating System for Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers at Room Temperature

澤本光男, 岡本知太, 東村敏延
Macromolecules
20, 2693~2697 (昭和62年)

ヨウ化亜鉛とヨウ化水素を組み合わせたHI/ZnI₂開始剤を用いると, イソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合がトルエン中では $-40\sim+40^{\circ}C$ (室温以上)で, また塩化メチレン中では $0^{\circ}C$ 以下でそれぞれ可能なことを見出した。HI/ZnI₂系開始剤により, エステルを側鎖にもつ2-アセトキシエチルビニルエーテルのリビングカチオン重合も塩化メチレン中, $-15^{\circ}C$ で可能であった。いずれの重合においても, 生成ポリマーの数平均分子量はモノマーの重合率に正比例して増加し, 第一段階目の重合が完了した反応系に新たにモノマーを添加しても分子量はさらに増大した。重合中, ポリマーの分子量分布は常に非常に狭い($\bar{M}_w/\bar{M}_n\leq 1.1$)ものであった。同一重合率における生成ポリマーの数平均分子量は, ヨウ化水素の初濃度に反比例するが, ヨウ化亜鉛の初濃度には無関係であること, および重合速度はヨウ化亜鉛濃度とともに増加することなどより, この重合ではヨウ化水素より生成したCH₃-I末端結合をヨウ化亜鉛が求電子的に活性化してリビング生長反応が

起こると提案した。

Living Cationic Polymerization of a Vinyl Ether with a Malonic Ester Function

東村敏延, 榎 尚史, 澤本光男

Polym. J.

19, 515~521 (昭和62年)

ヨウ化水素/ヨウ素系開始剤により 2-(ビニルオキシ)エチルマロン酸ジエチル [$1; \text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOEt})_2)$] をトルエン中, -40°C でカチオン重合すると, ポリ(ビニルエーテル)を主鎖とし, マロン酸エステルを側鎖にもつリビングポリマーが生成することを見出した。生成ポリマーは非常に狭い分子量分布 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.1$) を示し, その数平均分子量 ($\bar{M}_n$) はモノマーの重合率に正比例して増加し, さらに重合がいったん完結した反応系に 1 を新たに加えても $\bar{M}_n$ は直線的に増大した。同様な条件下, 三フッ化ホウ素エーテル錯体を開始剤として 1 を重合した場合には, 分子量分布は広い ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$), 比較的高分子量 ($\bar{M}_n = 6 \times 10^4$) のポリマーが得られた。ポリマーの側鎖マロン酸エステルを加水分解し, 次いで中和することにより, 側鎖に 2 価カルボン酸をもつポリマーを合成し, さらにこの脱炭酸により 1 価カルボン酸側鎖をもつポリマーを得た。

Living Cationic Polymerization of 2-Phenoxyethyl Vinyl Ether and Its Ring-Substituted Derivatives: Effects of para-Substituents

崔 媛 玉, 澤本光男, 東村敏延

Polym. J.

19, 889~896 (昭和62年)

パラ置換フェノキシ基を側鎖にもつ 3 種のビニルエーテル [$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{-X})$; X: 1, H; 2, OCH_3 ; 3, Cl] をヨウ化水素/ヨウ素系開始剤によりカチオン重合し, トルエン中, -15°C , または塩化メチレン中, -40°C でリビングポリマーを得た。生成ポリマーの数平均分子量はモノマーの重合率に正比例して増加し, 重合率によらず狭い分子量分布 ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1 \sim 1.3$) が保たれていた。各モノマーの単独重合速度はパラ置換基 X により $\text{Cl} (3) < \text{H} (1) < \text{OCH}_3 (2)$ の順に増大した。程度は小さいものの同じ序列が 1 と 2 または 3 との共重合 (HI/I_2 系開始剤, トルエン中, -15°C) でも観測され, 生成物は分子量分布の狭いランダムリビング共重合体であった。モデル反応やモノマーの ^{13}C NMR スペクトルから, パラ置換基 X はモノマー自身の反応性をほとんど変化させないが, 生長種の反応性を変化させると考えられる。X がニトロ基のモノマー (4); $\text{X} = \text{NO}_2$) では, 単独重合は起こらなかったが, 1~3 と H/I_2 により共重合するとリビング共重合体が生成した。

Living Cationic Polymerization of a Vinyl Ether with a Triester Pendant

箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延

Polym. Bull.

17, 107~112 (昭和62年)

側鎖に 3 個のエステル基をもつビニルエーテル [$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOEt})_3)$] をトルエン中, -40°C でヨウ化水素/ヨウ素系開始剤によりカチオン重合すると, 分子量 ($\bar{M}_n = 10^3 \sim 10^4$) が規則され, 分子量分布が狭い ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1 \sim 1.2$) リビングポリマーが生成することを見出した。ポリマーの数平均分子量はモノマーの重合率に正比例し, またモノマーと開始剤(ヨウ化水素)の仕込みモル比にも比例して増大した。三フッ化ホウ素エーテル錯体を用いて得たポリマーは比較的高い分子量をもち, 分子量分布は広いものであった ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \cong 10^3$, $\bar{M}_n = 5 \times 10^4$)。このビニルエーテルは対応するアルキルビニルエーテルに匹敵する重合反応性を示し, 類似の構造で側鎖に 1 個または 2 個のエステル基をもつビニルエーテルより 10 倍程度反応性が高いことも明らかとなった。

Transport of Alkali Metal Ions by Comb-Like Poly(vinyl ethers) with pendant Poly(oxyethylene) Chains

東村敏延, 中村隆之, 青島貞人

Polym. Bull.

17, 389~395 (昭和62年)

ポリ(オキシエチレン)鎖を側鎖に有するビニルエーテルからヨウ化水素/ヨウ素系開始剤を用いたリビングカチオン重合により合成した櫛型ポリマー $(1) [\text{CH}_2-\text{CH}[\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n\text{Et}]]_m$ が, 塩化メチレン液膜を通してアルカリ金属イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) を輸送する能力を有することを見出した。1 側鎖あたり四つのオキシエチレン単位をもつポリマー 1 ($n=4$) は 4 種の金属イオンすべてを輸送し, また, 対応する低分子化合物(テトラグライム)よりも大きな輸送能を示した。これに対して, ポリ(エチルビニルエーテル) ($n=0$) は輸送能をもたなかった。この高分子効果は, 隣接する側鎖の協同作用によりイオン輸送能が増大したことを示唆している。また, ポリ(オキシエチレン)鎖と疎水性のフェノキシ基を有する共重合体は, 1 ($n=4$) ほど高いイオン輸送能をもたなかったが, 親水性のアルコールを側鎖に導入すると小さいイオン (Li^+ , Na^+) の輸送が促進された。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum Halides. 2. EtAlCl₂/Dioxane Initiating System for Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether

東村敏延, 岸本恭尚, 青島貞人
Polym. Bull.
18, 111~115 (昭和62年)

EtAlCl₂と過剰量の1,4-ジオキサン(5~10vol%)を組み合わせた開始剤系を用いて, 0℃, *n*-ヘキサン中でイソブチルビニルエーテルを重合するとリビングポリマーが生成した。生成ポリマーの数平均分子量は重合率に比例して増加し, 分子量分布は重合中つねに $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.1\sim1.25$ と狭い。これとは対照的に, 1,4-ジオキサンが存在しないEtAlCl₂単独の開始剤からは通常のカチオン重合しか進行せず, 広い分子量分布をもつポリマーが生成するのみであった。以上の結果から, 生長炭素カチオンは対イオンではなく, 添加塩基(1,4-ジオキサン)との強い相互作用により安定化されたと結論される。

End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization. 3. Ring-Substituted Anilines as Functional End-Capping Agents for the Synthesis of Poly(isobutyl vinyl ether) with a Terminal Amine, Carboxylic Acid, or Ester Group

澤本光男, 榎 尚史, 東村敏延
Polym. Bull.
18, 117~122 (昭和62年)

ヨウ化水素/ヨウ素系開始剤により得たイソブチルビニルエーテルのリビングポリマーに種々の核置換アニリン(H₂N-C₆H₄-X, *p*または*m*; X=NH₂, COOH, COOEt)を反応させ, 末端にアミン, カルボン酸, またはエステルをもつポリマーを合成した。反応はすべて塩化メチレン中, -15℃で行った。生成ポリマーは狭い分子量分布($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.1\sim1.2$)をもち, ¹H NMR分析により1分子あたり1個の末端官能基(アニリン残基)を有することもわかった。

Selective Vinyl Cationic Polymerization of Monomers with Two Cationically Polymerizable Groups. I. *p*-Isopropenylphenyl Glycidyl Ether: An Epoxy-Functionalized α -Methylstyrene

橋本 保, 澤本光男, 東村敏延, 斎藤憲明
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
25, 1073~1084 (昭和62年)

2種のカチオン重合性基(イソプロペニルフェニル基とエポキシ基)をもつ*p*-イソプロペニルフェニルグリシジル

エーテル(IPGE)を種々のカチオン重合開始剤で重合し, IPGEのビニル基の選択重合に最適な条件を確立した。ヨウ化水素/ヨウ素(HI/I₂)開始剤またはヨウ素はCH₂Cl₂中, 低温(-78℃)でIPGEのビニル基を選択的に重合し, エポキシ基を側鎖にもつ可溶性ポリ(IPGE)を生成した。この条件ではポリマーの数平均分子量は開始剤濃度の逆数に比例し, 長寿命の生長種が生成していることが示された。可溶性ポリ(IPGE)はHI/I₂あるいはヨウ素による-15℃または-40℃の重合でも得られたが, これらの温度では移動や停止反応が起こり, ポリマー中のエポキシ基が一部消費された。BF₃OEt₂やCF₃SO₃Hを開始剤として用いると, IPGEのエポキシ基とイソプロペニルフェニル基が両方とも重合し, 架橋した不溶性ポリマーが生成した。

Selective Vinyl Cationic Polymerization of Monomers with Two Cationically Polymerizable Groups. II. *p*-Vinylphenyl Glycidyl Ether: An Epoxy-Functionalized Styrene

橋本 保, 澤本光男, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
25, 2827~2838 (昭和62年)

エポキシ基をもつスチレン誘導体である*p*-ビニルフェニルグリシジルエーテル(VPGE)を種々のカチオン重合開始剤で重合し, そのビニル基の選択重合を-15℃以下の低温で検討した。BF₃OEt₂やCF₃SO₃HはVPGEのビニル基とエポキシ基をともに重合し, 架橋した不溶性ポリマーを生成した。HI/I₂開始剤とヨウ素による極性溶媒(CH₂Cl₂やニトロメタン)中での重合ではVPGEのビニル基が選択的に重合し, エポキシ基をもつ可溶性スチレンポリマーが得られた。しかしこの条件でも, ポリマー中の10~15%エポキシ基が生長種との反応により消費された。HI/I₂によるCH₂Cl₂中の重合では数平均分子量が重合率とともに増加し, 生成ポリマーの分子量分布がかなりせまい($\bar{M}_w/\bar{M}_n\sim1.6$)ことから, 長寿命の生長種が生成していることがわかった。VPGEと*p*-イソプロペニルフェニルグリシジルエーテルの重合挙動の違いを, 後者のモノマーの α -メチル基の効果に注目して議論した。

Selective Vinyl Cationic Polymerization of Monomers with Two Cationically Polymerizable Groups. III. 2-Vinyloxyethyl Glycidyl Ether: An Epoxy-Functionalized Vinyl Ether

澤本光男, 竹内江津, 橋本 保, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
25, 2717~2727 (昭和62年)

エポキシ基をもつビニルエーテルである2-ビニロキシエチルグリシジルエーテル(VPGE)のカチオン重合を種々

の開始剤を用いて CH_2Cl_2 中、 $+15^\circ\text{C}$ から -78°C の温度領域で行い、そのビニル基の選択重合の可能性を検討した。 BF_3OEt_2 はVPGEのビニル基とエポキシ基をともに重合し、有機溶媒に一部不溶なポリマーを生成した。 HI/I_2 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ は側鎖にエポキシ基をもつ可溶性の低分子量オリゴマーを与えた。 $^1\text{H NMR}$ による構造解析から、これらの可溶性生成物の側鎖のエポキシ/ビニル基存在比はつぎの順に減少することがわかった。 $100\%\text{epoxy} \sim \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} > \text{HI}/\text{I}_2 \sim \text{I}_2 \gg \text{BF}_3\text{OEt}_2$ 。 HI/I_2 または I_2 は主としてビニル基を重合するが、ビニルエーテル型の生長種がVPGEのエポキシ基との反応を起こし、重合は重合率約40%で停止した。

Synthesis and Properties of Poly [3-(trimethylsilyl)-1-alkynes]

増田俊夫, 田島 浩, 吉村利夫, 東村敏延
Macromolecules
20, 1467~1472 (昭和62年)

3-(トリメチルシリル)-1-アルキン $[\text{HC}\equiv\text{CH}-(\text{SiMe}_3)\text{R}]$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ は Mo , W , Nb 触媒により高収率で重合し、新規高重合体が生成した。 R が CH_3 や $n\text{-C}_3\text{H}_7$ のポリマーは一部不溶性であったが、 R が $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ や $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ のものはトルエンやクロロホルムなどの溶媒に完全に可溶であった。ポリ[3-(トリメチルシリル)-1-オクチン]の最高重量平均分子量は Mo 触媒では 4.5×10^5 , W 触媒では 1.6×10^5 , Nb 触媒では 1.0×10^5 であった。生成ポリマーはいずれも黄色固体で種々のスペクトルにより $-\text{CH}=\text{CCH}(\text{SiMe}_3)\text{R}-$ という構造を有することがわかった。ポリ[3-(トリメチルシリル)-1-オクチン]やポリ[3-(トリメチルシリル)-1-デシン]は、極性の低い種々の溶媒に可溶、製膜可能、空气中で比較的安定であり無定形であった。電気伝導率は約 $10^{-18}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 不対電子対密度は $1 \times 10^{15}\text{スピン}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下であった。

Synthesis and Properties of Poly (1-chloro-1-alkynes)

増田俊夫, 吉村利夫, 田村一貴, 東村敏延
Macromolecules
20, 1734~1739 (昭和62年)

1-クロロ-1-ヘキシン, -1-オクチンおよび-1-デシン $[\text{ClC}\equiv\text{CR}]$; $\text{R}=n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ は Mo 触媒(MoCl_5 , $\text{MoCl}_5\text{-}n\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{Mo}(10)_6\text{-CCl}_4\text{-}h\nu$)により高い収率で重合し、高分子量($\bar{M}_w/2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$)の新規ポリマーを生成した。さらに長いアルキル基をもつ1-クロロ-1-ヘキサデシン($\text{R}=n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$)も同様に重合した。一方、2級アルキル基をもつ1-クロロ-3-プロピル-1-ヘキシン $[\text{R}=\text{CH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2]$ は、立体障害によりほとんど重合しなかった。

生成ポリマーは種々のスペクトルにより $-(\text{CCl}=\text{CR})_n-$ という構造を有していることがわかった。1-クロロ-1-ヘキシン, -1-オクチン, -1-デシンより得たポリマーは白色固体であり、1-クロロ-1-ヘキサデシンから得たポリマーはゴム状であった。生成ポリマーはいずれも有機溶媒に可溶、空气中で安定、無定形、製膜可能、絶縁体、非常磁性であった。

Polymerization of *tert*-Butylacetylene Catalyzed by the Bromides of Molybdenum (III) and Tungsten (V)

岡野善道, 増田俊夫, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.
25, 1181~1185 (昭和62年)

モリブデン(III)とタングステン(V)の臭化物を触媒として用いて、*t*-ブチルアセチレンの重合を検討した。三臭化モリブデン単独では*t*-ブチルアセチレンは重合しなかったが、これと HI や PBr_3 などのプロトン酸あるいはルイス酸との1:1混合物により高い収率で重合が進行した。生成ポリマーの数平均分子量は10万~100万の範囲にあった。トルエン中で得られたポリマーのシス含率は約51%であり、一方二塩化エチレン中で生成したポリマーでは95%を超えた。*t*-ブチルアセチレンは五臭化タングステン単独で重合し、高い収率で数平均分子量が1万~10万のポリマーが得られた。ポリマーのシス含率は溶媒の種類により、60%~95%の範囲で変化した。

Polymerization of 1-Silyl-1-propynes by TaCl_5 -Based Catalysts

増田俊夫, 磯部英二, 濱野俊之, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.
25, 1353~1362 (昭和62年)

1-(トリメチルシリル)-1-プロピレン $[\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]$ 同族体の重合を検討した。 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2(n\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (I)は TaCl_5 と有機金属(例えば, Ph_4Sn Ph_3Bi)の1:1混合触媒により重合し、好収率で重量平均分子量($\bar{M}_w$) 1×10^6 以上のポリマー生成した。 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ (II)と $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (III)は TaCl_5 系触媒により $\bar{M}_w \sim 5 \times 10^5$ のポリマーがある程度の収率で生成した。それに対して、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2(i\text{-C}_3\text{H}_7)$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2(t\text{-C}_4\text{H}_9)$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ および $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ は重合しなかった。これは、モノマーの立体効果によるものと考えられる。(I)~(III)から生成した3種の新しいポリマーはIR, $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルから $-\text{CCH}_3=\text{C}(\text{SiRR}'\text{R}'')-$ という構造をもつことがわかった。これらのポリマーは、白色固体で極性の低い溶媒(例えば、トルエン, クロロホルム)に可溶であり空气中、室温で十分

に安定であった。

Effects of Organometallic Cocatalysts on the Polymerization of Disubstituted Acetylenes by TaCl₅ and NbCl₅

仁本章博, 増田俊夫, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part. A., Polym. Chem.
25, 1553~1562 (昭和62年)

二置換アセチレンの重合に対する種々の有機金属化合物の共触媒効果について研究した。ジフェニルアセチレンは、TaCl₅単独では重合しなかったが、適当な共触媒(Et₃SiHなど)の存在により定量的にポリマーを生成した。生成ポリマーは黄色固体であり、有機溶媒に不溶であった。1-フェニル-1-アルキン(1-フェニル-1-ブチン, -1-オクテン)は、TaCl₅あるいはNbCl₅単独でポリマーを生成し、その重量平均分子量($\bar{M}_w$)は約50万であった。種々の共触媒(*n*-Bu₄Snなど)の添加により重合は加速され、ポリマーの分子量は150万にまで増大した。生成ポリマーは可溶性の白色固体であった。内部オクテン(2-, 3-, 4-オクテン)はTaCl₅単独で、ポリマーと環状三量体の混合物を生成した。共触媒の存在下では、ほぼ選択的に環状三量体を生成した。このように、モノマーの種類により有機金属化合物の様々な共触媒効果が観察された。

Polymerization of Silylacetylenes by W and Mo Catalysts

田島 浩, 増田俊夫, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.
25, 2033~2042 (昭和62年)

タングステンとモリブデン触媒により、トリメチルシリルアセチレン(HC≡CHSiMe₃)の同族体(HC≡CSiMe₂R; R=*n*-C₆H₁₃, CH₂CH₂Ph, CH₂Ph, Ph, *t*-Bu)の重合を検討した。タングステン触媒を用いた場合、すべてのモノマーから良好な収率でポリマーが得られた。モリブデン触媒では、HC≡CSiMe₂-*t*-Buからは主としてポリマーが得られたが、立体的により障害の少ないモノマー(R=*n*-C₆H₁₃, CH₂CH₂Ph, CH₂Ph, Ph)からは、ほぼ環状三量体のみが得られた。柔軟なR(*n*-C₆H₁₃, CH₂CH₂Ph, CH₂Ph)をもつポリマーは完全に可溶で、数平均分子量は7×10³~18×10³であった。固いR(Ph, *t*Bu)をもつポリマーは一部不溶であった。いずれのポリマーも黄色で、ゴム状あるいは粉末状であり、-[CH=C(SiMe₂R)]-の構造をもっていた。これらの結果を、トリメチルシリルアセチレンの重合とその生成ポリマーとの比較の下に考察した。

Living Polymerization of Substituted Acetylenes by MoCl₅-and MoOCl₄-Based Catalysts

増田俊夫, 吉村利夫, 藤盛淳一, 東村敏延
J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1805~1806 (昭和62年)

MoCl₅あるいはMoOCl₄と*n*-Bu₄Sn, EtOH(モル比1:1:0.5)からなる新しい触媒系が、1-クロロ-1-オクテンおよび*o*-(トリメチルシリル)フェニルアセチレンのリビング重合に有効であることを見いだした。この触媒を用いた場合、生成ポリマーの数平均分子量は重合率に比例して増大し、重合中分子量分布は常に狭かった(分散比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.2$)。本重合系は、アセチレン類からの初めてのリビング重合の例である。

イオン注入による置換ポリアセチレンの構造変化

武野明義, 宮田清蔵, 和田達夫, 岩木正哉
雀部博之, 増田俊夫, 東村敏延
高分子論文集
44, 259~265 (昭和62年)

主鎖にポリエテン構造を有する種々の置換ポリアセチレンにイオン注入し、構造変化に対する置換基の影響について検討した。置換ポリアセチレンに、Na⁺, Ar⁺をイオン注入したところ導電率が上昇した。しかし、イオン種により差異がほとんど認められず、ドーピング効果に比べ注入イオンの運動エネルギーによる構造変化が支配的であった。イオン注入中の放出ガス中には試料の側鎖に起因する成分および主鎖に起因する成分が見られた。また、イオン注入に対し安定な置換基、不安定な置換基が存在した。イオン注入したポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)では表面付近でCl原子の減少が見られ、構造変化層はポリアセチレンに比べ非常に深い部分にまで達することが分かった。イオン注入による構造変化は側鎖の存在とその種類に大きく依存する。また、置換基により電子が局在化した置換ポリアセチレンに対し、長い共役系をもつポリアセチレンの主鎖は安定性が高い。

活性カルボン酸アルミニウム塩の合成ゴムに対する配合効果

山田英介, 稲垣慎二, 岡本 弘, 古川淳二
日本ゴム協会誌
60, 463~468 (昭和62年)

水酸基やアミノ基をもつカルボン酸アルミニウム塩を塩化アルミニウムとカルボン酸ナトリウムの水溶液における反応により調製した。これらをNBR, SBR, BRおよびEPDMに配合し、加硫物の諸物性を検討した。*p*-アミノ安息香酸アルミニウム塩を配合した加硫物の引張り物性、耐摩耗性および耐屈曲疲労性は、いずれのゴムにおいても向

上することを認めた。特にカルボキシル化NBR加硫物の場合には、これらのアルミニウム塩の配合効果が他のゴムに比較して顕著であった。また、加硫ゴムの応力-歪曲線の解析および網目密度の測定結果から、用いたアルミニウム塩の作用機構を考察した。

不飽和カルボン酸アルミニウム 塩による合成ゴムの改質

山田英介, 稲垣慎二, 岡本 弘, 古川淳二
日本ゴム協会誌
60, 584~591 (昭和62年)

α , β -不飽和カルボン酸ナトリウム塩と塩化アルミニウムの反応による、分子中に不飽和結合をもつ活性充填剤を調製した。これらをSBR, NBRおよびEPDMに配合した結果、少量(10phr)の配合においても加硫物の引張り応力, 引裂き強さおよび引張り強さが無配合物に比較し2~5倍以上に向上することを認めた。特にアクリル酸およびメタクリル酸アルミニウムの補強効果が顕著であった。これらの活性充填剤の補強効果は、応力-歪曲線の解析および網目密度の測定結果から、ゴム分子鎖と活性充填剤との反応および擬似的な結合の生成によるものと考えられる。

Effect of Strain Amplitude on Viscoelastic Properties of Concentrated Solutions of Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers

太田靖彦, 小島孝彦, 瀧川敏算, 升田利史郎
J. of Rheology
31, 711~724 (昭和62年)

星形スチレン-ブタジエンブロック共重合体溶液の粘弾性的性質に及ぼす変形履歴の影響について調べた。用いた試料は分子構造が(S-B) $_n$ であるSBH1と、その逆の分子構造をもつBSH1である。これらの試料の30%塩素化ジフェニル溶液および80℃でのジブチルフタレート30%溶液では、系の G' と G'' は最大歪振幅が変わってもほとんど変化しない。しかし60℃より低温でのジブチルフタレート溶液系では、 G' と G'' は最大歪振幅に大きく依存することがわかった。

Viscoelastic Properties of Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers in a Selective Solvent

太田靖彦, 森川明彦, 瀧川敏算, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
15, 141~146 (昭和62年)

スチレン-ブタジエン星形ブロック共重合体のフタル酸ジブチル(DBP)の50%, および30%溶液の貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' を測定した。星形高分子の分子構造は

MA系は(S-B) $_n$ でありAM系は(S-S) $_n$ である。MA系の50%溶液, および60℃より低温でのAM系の30%溶液の G' は、二つのPlateauを示した。ゴム状領域よりも低周波数側でのAM系に見られる緩和はPBDメインからのPB鎖の引き抜きによることがわかった。

Effect of Rubber Particles on Entanglement Relaxation of Matrix Polymer in ABS Resins

升田利史郎, 李林, 来田村実信, 青木雄二
日本レオロジー学会誌
15, 158~163 (昭和62年)

マトリックスの分子量が異なるABS樹脂の粘弾性を測定し、ゴム粒子のからみ合い緩和に及ぼす影響について調べた。この高分子の緩和時間は、ゴム粒子の分率が増加するにつれて、増加することがわかった。ABS樹脂の緩和時間の、純粋なマトリックス高分子のそれに対する比は、 ϕ を粒子の分率とすると $\exp(A\phi + B\phi^2)$ で表わされることがわかった。

Rheological Properties of Concentrated Solutions of Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers

升田利史郎, 太田靖彦, 森川明彦, 瀧川敏算, 小野木重治
日本レオロジー学会誌
15, 40~47 (昭和62年)

星形スチレン-ブタジエンブロック共重合体の粘弾性に対する温度, 変形履歴, 枝の長さ, 濃度および一次構造の影響について調べた。ブロックの構造が(S-B) $_n$ であるMA系の塩素化ジフェニル(KC-4)溶液の粘弾性関数の周波数分散には、第2平坦部が見られた。しかしこれとは逆のブロック構造をとるAM系のKC-4溶液の粘弾性関数の周波数分散には、それは見られない。これらの系のゴム状平坦部の高さをうまく説明できる新しい考えを提案した。

Viscoelastic Properties of Multi-Branched Polystyrenes

升田利史郎, 太田靖彦, 小野木重治
Current Topics in Polymer Sci.
II, 109~121 (昭和62年)

枝の本数が7以上の星形ポリスチレンの粘弾性的性質を、線状および枝の数が6以下のポリスチレンのそれと比較し、検討した。枝の本数が7以上のポリスチレン(Multi-Branched Polystyrene)の粘弾性には、分子の中心部に存在する屈曲性の少ない高分子鎖, およびセグメントの非ガウス分布が大きく影響を与えていることがわかった。また、修正した分子量で μ_0 と J_e^0 のデータを換算する方法, およびMulti-Branched星型高分子の平均二乗慣性半径を求める

新しいレオロジーの手法を提案した。

Aqueous Gel Permeation Chromatography of Electrolytes and Polyelectrolytes. III. Determination of Selectivity in Counterion Binding to Polyelectrolytes

門倉 暁, 宮本武明, 稲垣 博
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
65, 75~82 (昭和62年)

高分子電解質への金属イオン結合選択性を測定する手段としてのGPCの有用性を検討した。実験はセファデックスG-25ゲルカラムを用い、ヘパリンによるアルカリ金属イオンの結合選択性を測定することにより行った。得られた結果をIwasaの高分子電解質-混合塩系の理論を採用して解析し、ヘパリンに結合した金属イオンの分率を評価した結果、(i)GPCは高分子電解質への金属イオンの結合選択性を調べる上で、簡便かつ信頼し得る方法である、(ii)ヘパリンへのアルカリ金属イオンの結合選択性は $K^+ > Na^+ > Li^+$ の順である。および(iii) $K^+ - Na^+$ 混合塩系におけるヘパリンへの K^+ の相対結合量は温度の上昇と共に増大することがわかった。

延伸—緩和法による羊毛繊維の人工捲縮加工(II) 力学的性質に及ぼす影響

梅原 亮, 柴田 豊, 増田善彦
伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博
繊維学会誌
43, 438~443 (昭和62年)

最近著者らは捲縮に乏しい羊毛に安定な捲縮を高度に賦与する人工捲縮法を開発したが、実用化には、加工処理に伴う力学的強度低下の度合いを明らかにしておくことが重要である。本研究では、一連の捲縮加工工程における最適処理条件を設定するために、それぞれの工程における処理条件と繊維の力学的性質との関係を検討し、以下の結果を得た。加工処理に伴う繊維の力学的強度低下はクチクルの損傷、ケラチン分子鎖の変性、非ケラチンタンパク質の溶出などによるものではなく、延伸と捲縮の安定化のために行うシスチン結合の還元-酸化処理条件に強く依存することがわかった。得られた結果を基に、(i)シスチン結合の5~10%を還元、(ii)繊維の30%延伸、(iii)緩和後5分間スチーミング、(iv)85℃で2分間湯洗い(酸化処理)、を最適処理条件と設定した。この処理条件で得た捲縮羊毛の力学的強度低下は高々5~10%程度で、実用性の高い捲縮加工羊毛が得られた。

延伸—緩和法による羊毛繊維の人工捲縮加工(III) 防縮加工との組合せ効果

梅原 亮, 柴田 豊, 増田善彦
伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博
繊維学会誌
43, 444~449 (昭和62年)

著者らが先に開発した人工捲縮法に防縮加工を組み合わせると、高粘性、耐圧縮性、可紡性、防縮性に優れ、かつ、高度の捲縮を具備した羊毛繊維が得られることが期待される。本研究ではその組合せ法を検討し、以上の結果を得た。防縮加工法として実際に実用化されているChlorination/Hercosett樹脂加工法を用いたが、捲縮加工法と組み合わせることにより、予期された通り、高度の防縮性と捲縮性とを兼ね備えた羊毛繊維が得られた。しかし、力学的性質、防縮性、捲縮性、いずれの点からも捲縮後、防縮加工を施す方法が優れていることがわかった。そこで、捲縮-防縮加工を連続的に施し得る装置を試作し、実際に加工した結果、耐洗濯性の非常に高い羊毛繊維が得られ、実用化が可能であることがわかった。

Role of Nonkeratinous Proteins in Crimp Formation of Wool Fibers by Draft and Immediate Relaxation

梅原 亮, 柴田 豊, 増田善彦
伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博
Textile Res. J.
58, 22~26 (昭和62年)

最近著者らは捲縮の乏しい羊毛繊維に安定な捲縮を高度に賦与する人工捲縮法を開発したが、この方法は湿潤時における力学的変形応答の度合いがオルソとパラコルテックス細胞間で異なることを利用したもので、バイラテラル構造を有する羊毛に対して特に有効な方法である。しかしながら、捲縮発生原理の詳細は不明であった。本研究では、量的には少ないが、細胞間を接合する役目を果たしている細胞膜複合体(CMC)の存在に着目し、その役割を検討した結果、予期されたごとく、CMC、特にCMC中に存在する非ケラチンタンパク質は両コルテックス細胞間の力学的変形応答の差異に重要な役割を演じていることを見出した。

States of Water Sorbed on Wool as Studied by Differential Scanning Calorimetry

坂部 寛, 伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博
Textile Res. J.
57, 66~72 (昭和62年)

DSCを用いて羊毛繊維中の水の構造を検討した。羊毛繊維に吸着された水には、木綿や絹の場合と同様に、構造の

異なる3種の水, すなわち, 自由水, 氷結-融解可能な束縛水及び不凍水が存在するが, 結合水量は木綿や絹に比べて非常に多いこと, また, 結合水量は細胞の種類, すなわち, 組織成分間でかなり異なり, コルテックス細胞のそれはクチクル細胞の約2倍弱, 非ケラチン細胞のそれはケラチン質の約3倍量であることを見出した。さらに, 細胞間を接合する役目を果たしている細胞膜複合体(Cell membrane complex)は量的には少なく, 結合水量という観点からみるとその寄与は非常に小さいが, 羊毛繊維における水の浸入通路として非常に重要な役割を果たしていることを実証した。

The Phase Transition in α -Keratin Fibers

宮本武明, 坂部 寛, 稲垣 博
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
65, 109~119 (昭和62年)

1930年, 羊毛ケラチンの α - β 転移がAstburyらによって見い出されて以来, β -ケラチンの構造およびその転移機構に関する研究は数多く行われてきたが, 未解決の問題がまだ数多く残されていた。本報告は, 新しい視点に立って羊毛ケラチンの α - β 転移機構を再検討した一連の研究成果をまとめたものである。羊毛を構成する成分タンパク質を分離し, その構造特性を明らかにして, α - β 転移における役割を考察した。

Biocompatibility of cellulose-containing composite materials

宮本武明, 伊藤 啓, 高橋伸一, 稲垣 博, 野一色泰晴
"Wood and Cellulosics"
Chapter 53, 483~489 (昭和62年)

最近著者らはセルロース誘導体間で形成されるポリイオンコンプレックス(PIC)の生体適合性を*in vivo*および*in vitro*での評価法を用いて検討し, セルロース系PICは非常に優れた抗血栓性と生体内分解吸収性を示すことを見出した。また, 側鎖にポリアミノ酸を有するセルロースグラフト共重合体を合成し, その生体適合性を検討した結果, 共重合体の親水-疎水性バランスを制御すると優れた生体適合性材料となり得ることを見出した。本報告はこれら一連の研究成果をまとめたものである。さらに, 種々のセルロース誘導体を調製して, 生体内分解吸収性と異物反応性を検討した結果, セルロース系材料は化学構造あるいは結晶性を制御すれば生体親和性の優れた生体内分解性材料となり得ることを見出し, その結果についても言及した。

Effect of Excess Charge in Cellulosic Polyelectrolytes Complexes on the Blood Compatibility

伊藤 啓, 宮経武明, 稲垣 博, 岩田博夫, 松田武久
J. Bioactive and Compatible Polymers
2, 193~205 (昭和62年)

我々は先に, セルロース誘導体間で形成されるポリイオンコンプレックス(PIC)が優れた抗血栓性を示すことを報告したが, 本研究では, コンプレックス形成がほぼ化学量論的な系を選び, 電荷バランスと全血凝固時間, 血小板粘着能および接触相活性化能との関係を詳細に検討した。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ことを示した。一方, 全血凝固に関しては, 本実験を行った範囲内では電荷の偏りとはほぼ無関係に良好な抗血栓性を示した。しかし, これらの結果をより明確にするために, "Quenched Lee-White"法を用いて詳細に検討した結果上記の差異は測定時間の違いに基因し, 全血凝固を測定する時間範囲内では血小板粘着能および凝固系の活性化は表面電荷の偏りにはほとんど依存しないことがわかった。

Relationship between Distribution of Substituents and Water Solubility of O-Methyl Cellulose

高橋伸一, 藤本徹哉, 宮本武明, 稲垣 博
J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry
25, 987~994 (昭和62年)

市販のメチルセルロース(MC)は水溶液中で熱可逆的なゲル-ゾル転移を示す代表的なセルロース誘導体であるが, これは通常不均一系で合成されるため, 分子鎖に沿った置換基分布が不均一なことに帰因することが考えられる。本研究では, アルカリセルロース法による市販のMC試料に加えて, 合成法は異なるが, いずれも均一反応系を用いて分子鎖内置換基分布が一樣であるMCを数種類調製し, 分子鎖内およびグルコース残基内置換基分布と溶解性との関係を検討した結果, いずれのMCも低温溶解型であるが, 均一系で合成したMCはゾル-ゲル転移を示さず, 部分結晶性ポリマーと類似の溶解-沈殿挙動を示すことおよびその溶解性はグルコース残基内置換基分布にも強く依存することを見出した。特に, MCの水溶性という観点からはC-6位よりもC-3位水酸基を封鎖することが重要であることを明らかにした。

¹³C-NMR Studies of Some Cellulose Derivatives

宮本武明, 藤本徹哉, 高橋伸一
山岸忠明, 長谷川修, 稲垣 博
"Wood and Cellulosics"
Chapter 66, 597~603 (昭和62年)

本研究では、グルコース残基内での置換基分布の定量法の確立とセルロースの反応特性の解明を目的として、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(Ts-Cell), セルロース-ザントゲン酸ナトリウム(Cell-Xan)およびギ酸セルロース(CF)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ていること、(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こと、(iv)Cell-XanではC-3位水酸基が主として置換されていること、(v)フォルミル化の反応性はC-6>C-2>C-3の順であるが、低DS領域(DS<1)ではC-6位が主として反応することを明らかにした。

Sedimentation Analysis of Proteins

鈴木秀松
"Physical Chemistry of Colloids and Macromolecules",
B. Rånby, Ed.

101~109 (昭和62年)

超遠心機と超遠心法が開発された初期の頃の研究をみると、Svedbergと共同研究者達は超遠心機の能力を十分に理解し、密度勾配の手法を除いてすべての超遠心法の基礎を確立したことに気づく。彼らの理論はしばしば均一系の理想溶液に限定されてはいるが、それは当然のことである。その当時、活動度係数をいかに分子パラメータで書きあらわすかが知られていなかったのだから。ここでは、分子量決定と化学反応系の沈降解析という二つのトピックスにおいて、非理想性と不均一性の効果のとりあつかいの最近の進歩を述べる。前者については低速度実験の重要性を特に広い分子量分布をもつ試料について説明する。また、超遠心機で決定できる分子量の上限についてもふれる。後者には二つのアプローチがある：一つは平均分子量のグラフ解析であり、他方は観測される濃度-距離関係のコンピュータ解析である。それぞれのアプローチに対して解析例を挙げ、この分野の研究の現状を示す。

On the Estimate of the Size and the Optical Anisotropy of Polyethylene Crystals Growing in Dilute Solution

鈴木秀松, 村岡雅一郎
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
65, 83~95 (昭和62年)

光の波長より大きく、うすい円板のサイズと光学異性を評価するための、光散乱法が考案された。この方法をp-キシレンを溶媒とする希薄溶液から等温結晶化する線型ポリエチレンのデータに適用した。得られた結果は、形成された結晶のサイズ、光学異性、質量および濃度といった量の時間変化である。結晶成長の動力学を直接追跡することが可能となった。

Light Scattering from Polymer Blend Solutions. 4. Data Analysis for Asymmetrical Dilute Systems

福田 猛, 永田 実, 稲垣 博
Macromolecules
20, 654~658 (昭和62年)

異種の高分子1および2の間の第2ビリアル係数 B_{12} がFlory-Krigbaum理論の示唆に従い、 B_{12} =定数 $\times h_0(z_{12})$ の形で表わされると仮定する。ここに h_0 は同種高分子間の第2ビリアル係数の表式に現われるものと同じ関数である。独立変数 z_{12} は B_{12} に関する一次の摂動理論に矛盾しないように決める。このように決めた z_{12} は、特に非対称性の強い系に関し、Flory-Krigbaum理論の z_{12} と非常に異なる。 h_0 関数として修正倉田・山川式を採用する。この取扱いは、分子量のみを異にする同種高分子のブレンドに関し、Tanaka-Solcが得たPadé近似による結果と数値的にはほぼ一致する。この B_{12} 関数に基づき、異種高分子のブレンド溶液の光散乱データを解析し"正味の"異種高分子間相互作用パラメータ χ_{12}^0 を求める方法を提案する。そしてこの方法を、非対称度の異なる各種ブレンド系の実験データに適用し、従来のどの方法にも勝る結果が得られることを示す。

Light Scattering from Polymer Blend Solutions. 6. Temperature Dependence of Interaction parameter

福田 猛, 永田 実, 宮下 拓, 稲垣 博
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
65, 67~73 (昭和62年)

3種の高分子ブレンド、すなわちポリスチレン/ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン/ポリイソブレン、およびポリスチレン/ポリイソブチレンのプロムベンゼン希薄溶液を"光学的 θ 条件"の下での光散乱実験に供し、異種高分子間相互作用パラメータ χ_{12} を温度の関数として評価し

た。この χ_{12} の値とその他の情報に基づいて評価したセグメント間相互作用パラメータ χ_{12}^0 はすべての系で温度の増加とともに減少した。これは目下の温度範囲(約20℃～約80℃)で、これらブレンドの無溶媒系がUCST挙動を示すことを示唆する。

Light Scattering from Polymer Blend Solution. 5. Characterization of Systems of Relatively High Incompatibility

永田 実, 福田 猛, 稲垣 博
Macromolecules
20, 2173~2178 (昭和62年)

3種の高分子ブレンド, すなわちポリスチレン/ポリエチレンオキッド, ポリスチレン/ポリイソブレン, およびポリスチレン/ポリイソブチレンの溶液を“光学的 θ 溶媒”を用いる光散乱法で調べた。希薄溶液中の異種高分子間相互作用パラメータ χ_{12} を各系について決定し, 希薄溶液の排除体積理論に基づき, 異種セグメント間相互作用パラメータ χ_{12}^0 を評価した。この χ_{12}^0 値は, 溶解度パラメータ法で評価した値と良い相関を示し, さらに, オリゴマーブレンドの無溶媒系や関連共重合体系の実験データと矛盾しない。いくつかの3成分溶液はスピノーダル点に近い高濃度まで調べたが, その結果は, 少なくとも相溶性の非常に悪い限られた系において, 脱混合がいわゆる“希薄領域”で起こることを示唆する。スピノーダル濃度の分子量指数はすべての系でほぼ同一の値(約-0.6)であった。

Free-Radical Copolymerization V. Rate Constants of Propagation and Termination for a Styrene / Methyl Methacrylate / Toluene System

福田 猛, 久保敬次, 馬 永大, 稲垣 博
Polymer J.
19, 523~530 (昭和62年)

50重量%のトルエンの存在下, 40℃でスチレンとメタクリル酸メチルのラジカル共重合を厳密に調べた。実験は定常重合と非定常重合の両者について行い, 成長および停止反応速度定数をそれぞれモノマー組成の関数として決定した。結果は, 以前に報告した無溶媒系の結果とほとんど一致した。これは, 本系が末端モデルに従わない原因が前末端基効果にあることを明確に示す。数値的には, 前末端基が異種モノマーである場合, それが同種モノマーである場合に比べて末端ラジカルのモノマーへの付加速度が約0.3倍に減少することが判明した。一方, 共重合体組成に関しては, 無溶媒系と同様に前末端基効果は現われない。溶媒系の停止反応速度定数は実験誤差内で無溶媒系の結果と一致する。すなわち, 交差停止反応が特に起こりやすいとす

る従来の解釈は成立しない。

Free-radical copolymerization, 6. New interpretation for the propagation rate versus composition curve

福田 猛, 馬 永大, 稲垣 博
Makromol. Chem. Rapid Commun.
8, 495~499 (昭和62年)

前末端基効果の現象論的解釈を試みた。すなわち, 高分子ラジカルの安定化エネルギーは末端モノマーの種類のみならず, 前末端モノマーの種類にも依存すると仮定し, 成長反応の生成熱の大きい系ほど, 活性化エネルギーが低く, したがって速度定数が大きいとする半経験則を採用する。このモデルの予測はすべての点で共重合成長反応の最も一般的な特徴と一致する。すなわち, 共重合体組成が末端モデル(Mayo-Lewis-桜田式)と矛盾しないにもかかわらず, 絶対成長速度定数 k_p は末端モデルに従わない。この傾向はモノマー反応性比の積 $r_1 r_2$ が小さい系ほど著しい($r_1 r_2$ が小なるほど k_p が末端モデルの予測より小になる)。事実, このモデルはスチレン/メタクリル酸メチル, および p -クロルスチレン/アクリル酸メチル両系の k_p 対モノマー組成曲線の実測結果をアジャスタブル・パラメータの導入なしに大略, 記述することができる。

Correction of Collision-Induced Polarizabilities to the Depolarized Rayleigh Scattering by Dilute Solutions of Oligomers and Polymers

吉崎武尚, 山川裕巳
Chem. Lett.
1987, 2351~2354 (昭和62年)

オリゴマーおよび高分子の平均2乗光学異方性 $\langle r^2 \rangle$ を, 異方性光散乱から実験的に決定するには, 衝突誘起分極率による散乱光を除去し, 分子固有分極率による散乱光のみを取り出すための適当な補正を行う必要がある。Floryらは, レーザーを光源とする光度計を用いた測定結果を基にした補正法を確立した。本研究では, 水銀ランプを光源とする普通の光度計を用いても, 入射光分布幅が十分狭ければ, 同様の補正が行えることを示した。

Hole Transport of *Trans*-1,2-biscarbazolylcyclobutane Doped Poly(bisphenol A carbonate) Film

堤 直人, 山本雅英, 西島安則
J. Polym. Sci., Polym. Phys.
25, 2139~2148 (昭和62年)

ポリ(ビスフェノールAカーボネート)に*trans*-1,2-

biscarbazolylcyclobutane(CB)をドーブしたフィルムの正孔移動を研究した。ドーブしたCB濃度は12重量%から51重量%である。正孔移動度はCB濃度の増加とともに増加した。ランダムホッピングモデルに基づいて解析すると、局在半径0.19nmがえられた。これは*N*-イソプロピルカルバゾールをドーブしたフィルムの局在半径よりも大きい。CB濃度51重量%, $E=1.6 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$, $T=298\text{K}$ で、正孔移動度は最大値で $2.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、活性化エネルギーは0.31eVであった。正孔移動度はポリ(*N*-ビニルカルバゾール)(PVCz)の値の約10倍であり、活性化エネルギーはPVCzの値0.45eVよりも低かった。活性化エネルギーが低いのはエキシマー形成サイトがないためと考えられた。

Photoinduced [2 + 2] Cycloreversion Reactions of 1-Vinylpyrene-4-Dimethylaminostyrene Cycloadducts

土田 亮, 山本雅英, 西島安則
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II
507~512 (昭和62年)

シクロ付加体 *trans*-, *cis*-1-(4-dimethylaminophenyl)-2-pyren-1-ylcyclobutaneの光誘起[2 + 2]シクロ開裂の量子収率を測定して、その中間体をナノ秒分光法により調べた。非極性溶媒ベンゼン中では光開裂は効率よく起こるが、極性溶媒アセトニトリル中では光開裂の量子収率は著しく低下した。過渡吸収スペクトルから非極性溶媒中では分子内エキシプレックスを経由して開裂を起こすこと、極性溶媒中ではエキシプレックスがイオン対となり安定化して、分子内電荷再結合により失活すること、が明らかとなった。

The Photocycloaddition of *N*-Vinylcarbazole with 3-Cyanostyrene

土田 亮, 山本雅英, 西島安則
Bull. Chem. Soc. Jpn.
60, 2899~2903 (昭和62年)

N-ビニルカルバゾール(VCz, ドナー)と3-シアノスチレン(アクセプター)との光ヘテロシクロ付加反応を生成物分析とナノ秒分光法により研究した。非極性溶媒中ではシスシクロブタンとトランスシクロブタンが3:1の割合でえられた。シス体はサンドイッチ型エキシプレックスから生成しているものと考えられた。極性溶媒中ではVCzの二量体が主生成物としてえられた。これはエキシプレックスが解離して遊離ラジカルイオンとなり、連鎖反応でVCzの二量体を生成するものと考えられた。

Anisotropic Rotation of Perylene Studied by Fluorescence Depolarization Method

佐々木隆, 広田勘治, 山本雅英, 西島安則
Bull. Chem. Soc. Jpn.
60 1165~1167 (昭和62年)

蛍光偏光解消法によりプロピレングリコール媒体中のペリレンの回転拡散係数を測定した。時間分解異方性比は非対称回転体近似でよく説明された。分子主軸まわりの拡散係数の比 $D_x : D_y : D_z$ を理論値と比較することにより部分的滑り境界条件を考慮すべきことが明らかとなった。

Photodimerization of Dibenz [*b,f*]azepine Derivatives and Their Reaction Intermediates

足利一男, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則
J. Photochem.
38, 321~329 (昭和62年)

Dibenz[*b,f*]azepine(DBA)の5-アシル化物の光二量化反応を、ナノ秒レーザーホトリシスによる中間状態の同定、励起三重項状態からの反応速度の決定、さらに生成物の定量分析などにより詳細に調べた。

DBAは励起一重項状態への直接光励起では反応性を示さないが、三重項増感剤からのT-Tエネルギー移動により三重項状態を生成し、これより効率良く二量化反応を行うことがわかった。ベンゾフェノンを増感剤として用いた光反応では、アンチ型シクロブタンダイマーのみを与えた。その量子収率は[DBA] = $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度で0.15と高い値を示した。さらに三重項状態の失活速度、二量化反応速度などの素過程の反応速度をレーザーホトリシスにより定量的に決定することができた。

High Sensitive Photopolymers Containing Dibenz[*b,f*]azepine Group

足利一男, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則
J. Polym. Sci., Polym. Lett.
25, 223~227 (昭和62年)

光反応性基としてdibenz[*b,f*]azepine(DBA)を側鎖にもつ高分子薄膜を試料として増感光架橋反応を行い、その感度をグレースケール法により評価した。分子量や側鎖構造の異なる種々の高分子を試験した結果、光感度は高分子鎖の重合度や側鎖の運動性により大きく依存していることがわかった。この高分子は光反応性高分子としてよく知られているポリ桂皮酸ビニルに比較しても約3倍も高い感度を有しており、これはDBAがかさ高いクロモフォアであるにもかかわらず高い光二量化反応効率をもつためであるとえられた。

Stepwise Photopolymerization of Bichromophoric Chains by Cycloaddition of Dibenz[*b*, *f*]azepine Groups

足利一男, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則

Polym. J.
19, 727~735 (昭和62年)

メチレン鎖の両末端に光反応性基をもつ二官能性分子を用いて逐次光重合を行った。光反応基としてベンゾフェノンによる三重項増感で効率良く二量化反応をするジベンゾアゼピンを用いた。この重合反応では、分子内環化して閉環化合物を生成する経路と、鎖状に重合が進行し高分子量生成物を与える経路との分岐点があり、重合度 $P_n=3$ に現われた。この重合度より成長した分子は光励起により逐次的に重合する。しかし反応率が99%を越えると、官能基濃度の減少により急速に反応速度が低下する。これらの現象をレーザーホトリシスにより反応中間体を直接測定することにより動力学的に解釈することができた。

Fluorescence of the Tryptophyl Residues of the Constant Fragment of the Immunoglobulin Light Chain

菊地洋比古, 後藤裕児, 浜口浩三
伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則

J. Biochem.
102, 651~656 (昭和62年)

Immunoglobulin light chain(type- λ)のconstant fragment(C_L)は2個のトリプトファン基(150, 187)をもっていることが知られている。このうち150は内部のSS基の近傍に位置しているので蛍光消光を強く受けている。本研究では C_L およびSS基を還元した C_L 、さらに還元後アルキル化した C_L の3種の試料について蛍光収量、蛍光寿命、アクリルアミドによる外部消光効果を調べることにより、高次構造を検討した。

還元後アルキル化した C_L は分子鎖のコンホメーションは解かれており、アクリルアミドにより強い消光を受ける。還元 C_L の場合は、他の種々の測定を用いて静的構造は元の C_L と変わらず、還元反応により影響されないことがわかっているが、蛍光測定による動的構造は変化しており外部消光剤の効果を受けやすくなっていることが示された。

Inherent Phase Transition and Polymerization Mechanism in Irradiated Diacetylene Crystal ; 1, 6- (*N*-Carbazolyl)-2, 4-hexadiyne (DCH)

松山奉史, 阿知波紀郎, 山岡仁史, 大岡正孝, 山本雅英
Synthetic Metals
18, 453~458 (昭和62年)

1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne結晶は相転移点をもつ。DSCによるとその温度は148K、転移熱は1.2kcal/molである。結晶を室温で γ 線照射すると、発熱ピークはその強度を低下しながら148Kから次第に低温側にシフトする。同様な変化は77K γ 線照射とそれに続くパルスアニーリングによってもみられた。転移点のシフトはポリマーの生成によって引き起こされる歪んだ場を考えることにより説明された。またシグナル強度の低下は、相転移点で生成ポリマーにより放出される過剰な歪エネルギーによって説明された。

Fluorescence Method for Studying Surface Orientation of Polymer Film Using Vacuum-Deposition Technique

大森 智, 伊藤紳三郎, 小野木植彦, 西島安則

Polym. J.
19, 1269~1278 (昭和62年)

高分子フィルムの表面の性はバルクのそれと異なる場合が多く見られる。表面層における分子配向もその一つであり、その評価法として蛍光法を適用し、有用性を確かめた。

真空蒸着により蛍光性分子の1,6-ジフェニルヘキサトリエン(DPH)をポリ塩化ビニル(PVC)フィルムの表面に導入し、その配向度を蛍光偏光度より測定した。PVC表面のDPH分子は未延伸の場合、3次元ランダムに分布した配向性を示した。この試料を T_g 以上の温度で延伸すると表面の配向性はバルクのそれよりやや高いことが示された。また表面複屈折を用いた測定でも同様の結果が得られた。

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
日本化学繊維研究所講演集
44, 23~33 (昭和62年)

高分子固体中での芳香族分子の光イオン化とそれにより生成するイオンの挙動を高分子媒体の物性との関連において研究した。対象とした系は、1分子的2光子過程により起こる系と2分子的1光子過程の系である。前者ではイオン化ポテンシャルの低い芳香族分子をポリマー中にドーピングして、ナノ秒分光学法により生成イオンの挙動を調べた。その結果、光イオン化は段階的2光子過程で起こること、ポ

リメタクリル酸メチルは放出電子を捕捉すること、消失は親イオンと捕捉電子との対再結合により起こること、が明らかになった。後者の系ではカルバゾール(Cz)基とアクセプター基をシクロヘキサン環で結合した分子内ドナー・アクセプター型分子をポリマー中にドーブし、Cz基の光励起によるナノ秒分光法により生成イオンの挙動を調べた。その結果、効率良く1光子分子内光イオン化が起こること、生成イオンの対再結合は高分子媒体の分子運動の影響を強くうけること、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日改正
昭和15年8月2日改正
昭和19年3月20日改正
昭和28年9月4日改正

第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田本町京都大学内に置く。

第2章 目的及び事業

第3条 この法人は、化学繊維工業に関し、学界と業界との関係を密にし、学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は、前条の目的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、会計年度終了後2カ月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書、並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受けて文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剰余金があるときは、理事会の議決を経て、その一部若くは全部を基本財産に編入し、又は翌年度に繰越すものとする。

第12条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、かつ、文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため、その会計年度内の収入をもって償還する一時金以外の借入金についても同じである。

第13条 この法人の会計年度は、毎年4月1日に始まり、翌年3月31日に終る。

第4章 役員及び職員

第14条 この法人には次の役員を置く。

理事 11名以上17名以内（内理事長1名
常務理事3名）

監事 3名以上5名以内

第15条 理事及び監事は、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。

理事長には、京都大学学長の職にある者を充てる。

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られているものの外、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ぬ。

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。

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 45

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Vol.45, 1988)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第45回講演集

1988年11月25日 印刷

1988年12月1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 財団法人 日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 45
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 45)

December 1988