

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 47 集

1990 年 12 月

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 47
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 47)

December 1990

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 47 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 47
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 47)

December 1990

1990 年 12 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第47集

〔第47回講演会：日時・平成元年11月21日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

1. エピタクシーを利用したポリオレフィン薄膜上への長鎖化合物の配向膜の形成.....	(1)
京大・化学研究所 ○河 口 昭 義, 沖 原 巧 小 原 正 義, 片 山 健 一	
2. 高分子液晶の変形・流動機構と組織構造の発現.....	(29)
京大工・高分子化学教室 ○浅 田 忠 裕	
3. 極低温における高分子材料の機械的特性.....	(39)
京大・原子炉実験所 ○山 岡 仁 史, 宮 田 清 美	
4. 高分子LB膜における励起エネルギー移動.....	(45)
京大工・高分子化学教室 ○山 本 雅 英, 伊 藤 紳三郎 大 森 智	
5. PVAのゲル紡糸.....	(55)
京大・生医高研 玄 丞 然, 車 源 日 ○筏 義 人	
6. 有機導電高分子超薄膜.....	(65)
京大工・分子工学教室 ○清 水 剛 夫, 彌 田 智 一 基礎化学研究所 福 井 謙 一 (京大名誉教授)	
7. モリブデン系触媒による置換アセチレンのリビング重合.....	(73)
京大工・高分子化学教室 ○東 村 敏 延, 増 田 俊 夫 三 島 和 宏, 秋 吉 一 徳	
研究報告抄録.....	(95)

エピタクシーを利用したポリオレフィン薄膜上への 長鎖化合物の配向膜の形成

河口 昭義*, 沖原 巧*, 小原 正義*, 片山 健一*
A. Kawaguchi T. Okihara M. Ohara K. Katayama

1. はじめに

近年のエレクトロニクスをはじめあらゆる科学の分野での技術革新には驚くばかりであるが、それを支えている、またそれによって推進されているのが新素材の開発であろう。既存の有機材料の中にも光学的、電氣的に優れた物性を備えたものが数多くあり、それらは軽いという利点もあって、(分子)デバイス化しようと盛んに研究されている。他方、このような機能を有した新しい有機物質の開発研究が各方面で試みられている。例えば、非線形光学有機材料の開発やその薄膜化によるデバイス化を目的としての研究がその最もよい例である。現実には、有機分子を配向させ厚さ数nmの薄膜とし、それによって分子が本来もっている機能を実用化させようとするのである。

配向有機薄膜の作成には、Langmuir-Blodgett法(LB法)や蒸着法がよく用いられていることは周知のことであろう。ここでわれわれが注目したいのは、これらの方法を用いて薄膜すると言っても、多くの場合長いアルキル鎖をもつ長鎖化合物が用いられている点である。長鎖化合物は、その分子鎖の方向に著しい構造上の異方性をもっており、それが諸々の物性の異方性にも反映し、目的

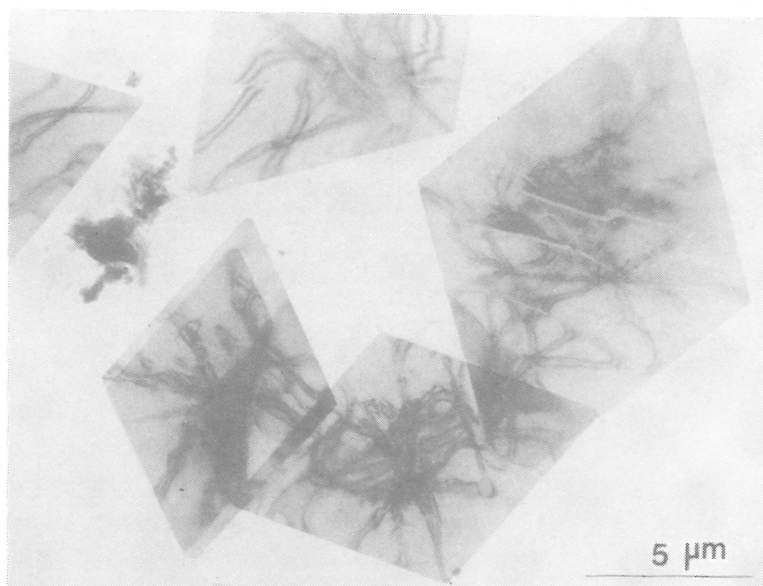


図1 n -ヘプタン溶液から徐冷結晶化させた n - $C_{44}H_{90}$ 結晶。
菱形の辺は(110)面に相当する。

*京都大学化学研究所

に適っているためにこれらを用いるのであるが、この構造上の異方性があるがために分子配向の制御がしやすい点を見逃がしてはならない。LB法によって薄膜を作製するとき、長鎖化合物が鎖軸を平行にして凝集し、分子配向が達成させる機構を考えれば、その重要性は明らかであろう。しかし、これはその手法そのものに凡てがあるのではなく、長鎖分子そのものが自ら凝集(結晶化)するときに、薄い板状結晶を形成する本質があることも1つの理由であろう(図1)。蒸着法の場合には、蒸着分子と基板との間の相互作用を利用し分子を配向させるのである。しばしばこの手法も長鎖化合物に適用されるが、この場合には蒸着分子-基板間の相互作用に加えて、長鎖化合物が薄板状結晶を形成しやすいという分子本来の結晶化挙動を利用しているのである。基板も蒸着分子も共に結晶性であるときには、界面で接触している両結晶の結晶格子間の整合性、すなわちエピタクシーによって配向関係は決まる。多くの場合、機能性有機薄膜を作製するにあたって長鎖化合物が用いられているが、それは上の構造上の特徴に由来するところが大きい。

われわれは、一軸ポリオレフィン(ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン(ipp)、ポリブテン-1など)膜の上に各種長鎖化合物がエピタクシャル成長することを報告した¹⁾。上述のような長鎖化合物の結晶化挙動を考えれば、この現象は何ら不思議でもなく当然のことであるかも知れないが、ポリオレフィン基板の上にエピタクシャル成長したことは、実的な点においてその意義は大きいと思う。通常、アルカリハライドなど無機基板が用いられるが、これらは堅いがために基板を作製するとき、また蒸着後に加工するときなどに、それらの取扱いに難しさがある。それに対し、ポリオレフィンは薄いフィルムとして成形することができ、また、その基板の上に有機薄膜を形成した後でも、柔軟性があるために加工性に富んでいて、実用上利点がある。われわれがエピタクシーを活用するときに、留意しておかなければならない重要なことがある。それは、結晶学的に規定できて、しかも分子・原子のレベルで滑らかな面になるように基板面そのものを調製することである。そのような基板面上でなければ、配向のよい膜は形成されない。アルカリハライドなどでは、劈開し易い面があり、その面は原子レベルで滑らかな面であるために、これを基板面として利用することができる。しかし、高分子フィルムの表面は分子レベルで滑らかなものでもなく、また、結晶学的に定義できるような面で構成されているのでもないと思われる。ここでは、結晶学的に定義できるような滑らかな面をもつ高分子フィルムを作製し、その面上に長鎖化合物を配向結晶化させることができることを見出したので、それについて述べる。この方法が高分子薄膜を基板として用い、エピタクシーを利用して、その上に有機薄膜を作成する一方法となることを期待するものである。

2. 実験

はじめに透過型電子顕微鏡(TFM)観察のため延伸超薄膜の作り方について述べる。それらはPetermann-Gohilの方法を用いて作成した²⁾。まず、ポリエチレン(PE)の1~2%キシレン溶液を作り、その数滴を130~140℃に保ったガラス板に滴下する。しばらくすると溶液が蒸発するが、その後にポリマーの融液が残る、これをピンセットですばやく延伸し薄膜を作製した。このポリマー薄膜を小片に切り、TEM観察用の銅グリッドに載せる。このグリッドを長鎖化合物の*n*-ヘプタン、ペンゼンなどの溶液に浸して取り出した後に、溶液を蒸発させる。そのとき、ポリマー薄膜表面上にエピタクシー結晶化する。さらに、長鎖化合物をポリマー薄膜に載せた後で、その融点以上に加熱・冷却し、融液から結晶化させた試料も作った。このようにしてポリマー薄膜上に長鎖化合物をエピタクシャル成長させた試料をTEMで観察した。

上のようにして作製したポリマー基板は一軸延伸膜であるので、その表面の構造がどのようなになっているかを明らかにすることはできない。そこで、結晶学的に規定できる表面をもつ試料が要求さ

れ、PEについてはそのような試料を作ること成功した。

1) (100)表面をもつPEフィルム

Paul Smithらによって開発された方法により³⁾、超高分子ポリエチレンの“dry gel”フィルムを作成し、それを130℃で超延伸し、超高分子量ポリエチレン(UD-UHMW PE)フィルムを作製した。これは、よく知られているように、分子鎖軸が延伸方向に平行になるのはもちろんのことであるが、*b*軸がフィルム面に平行になるような二軸配向フィルムとなる。すなわちフィルム表面が(100)面となっており、これをそのまま基板として用いた。この試料の表面に長鎖化合物の*n*-ヘプタンまたはベンゼンの希薄溶液、たとえば、室温での飽和溶液を滴下し溶媒を蒸発させることにより結晶化を行った。また、これを加熱することにより融液からも結晶化させた。このようにして作製した試料をX線回折法、走査型電子顕微鏡法(SEM)により観察した。

2) (110)表面をもつPEフィルム

ポリエチレンが溶液からNaCl結晶の(001)劈開面上に結晶化するとき、(110)面をNaCl(001)面と接しエピタクシャル成長する⁴⁾。このエピタクシーを利用して、図2に示したような手続きに従っ

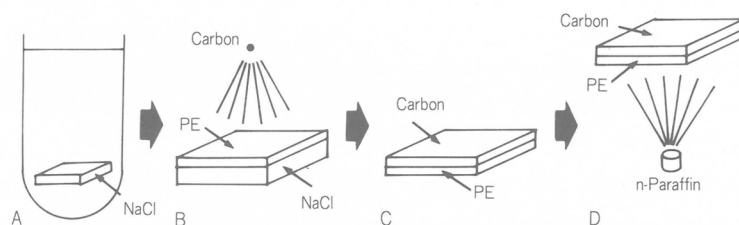


図2 (110)面を表面とするポリエチレン薄膜の作成手順. 詳細は本文参照

て(110)面を表面とするPEフィルムを作製した。劈開したばかりの(001)面をもつNaCl結晶片を、80℃のPEの0.1wt%p-キシレン溶液に1時間浸し、その表面にPEをエピタクシャル成長させる(A)。同じ温度の*p*-キシレンで洗って、乾燥させた後にカーボンを薄く蒸着する(B)。このカーボン蒸着は2つの点で重要な処置である：1) PEフィルムそのものを補強する、そして2) 次の段階での結晶化に際して、溶液側にあったPEフィルムの面上への結晶化を妨げる。次に、このNaCl結晶を水面に載せる。このときNaCl結晶は水に溶解し、水面にはPEの薄膜のみが残り、これをTEM観察用の銅グリッドの上に吸い上げる(C)。このようにしてグリッドに張ったPE薄膜のNaClと接していた側の面上に長鎖化合物を蒸着した(D)。作製した試料をTEMで観察した。

上に述べたようにして、PEについてはいろいろの結晶学的な面をもつ試料を作製することができたが、他のポリオレフィンについては現在のところ未だ成功していない。本稿においては、したがってPEを中心に述べる。

主に用いた長鎖化合物は、炭素数22～50までの直鎖パラフィン($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$, $n\text{-C}_n$ と略記する)、炭素数23～30までの直鎖アルコール($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $n\text{-C}_n\text{OH}$ と略記する)、炭素数17～26までの直鎖カルボン酸($n\text{-C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, $n\text{-C}_{n-1}\text{COOH}$ と略記する)である。これらの化合物は東京化成(株)から購入し、そのまま用いた。

3. 結果

3.1 一軸延伸ポリエチレン上へのエピタクシー

図3は、PEをiPP薄膜の上に融液から結晶化させたときのTEM像とそれに対応する電子線回折

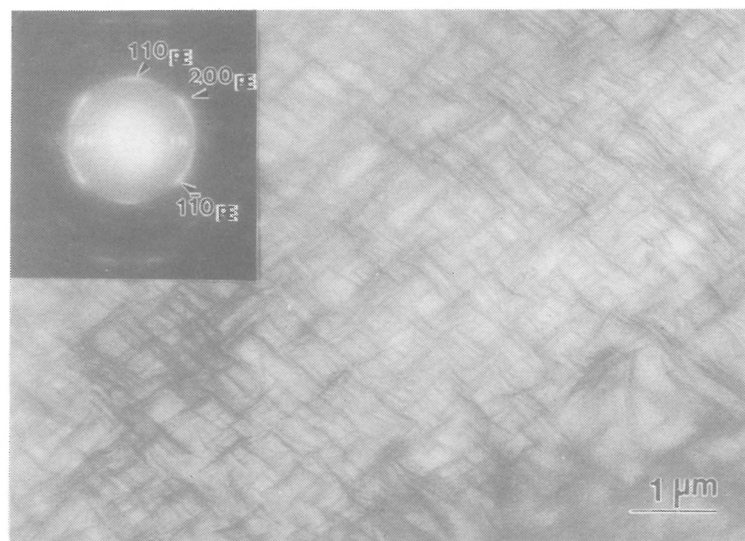


図3 (a)融液から延伸 iPP上にエピタクシャル成長したPEのTEM像と(b)対応する電子線回折図. iPPの延伸方向(分子鎖軸)は上下方向

図である。PE薄膜の薄片をiPP薄膜上に載せ、PEの融点以上に加熱融解させた後に冷却することによって試料を作製した。PEの板状結晶が井桁状(cross hatched)の網目構造を形成している。PE分子鎖はその板状結晶の長軸に対して垂直に、そしてiPPの分子鎖方向(延伸方向)と50℃の角度を成して配向していることがその電子線回折図からわかる。明らかに、PEはiPP基板の影響を受けて特殊な配向をとって結晶化-エピタクシー成長している⁵⁾。PE結晶とiPP分子鎖軸との関係、PE分子とiPP分子との配向関係はモデル的に図4に示したようになる。このPE/iPPエピタクシーがどのような機構で起きるのがわれわれの大きい関心となったところである。このエピタクシーは、本稿とは直接関係はないが、本研究推進の原動力となった点、また、逆に本研究の結果によって、その機構が解明された点を考えてここに示した。

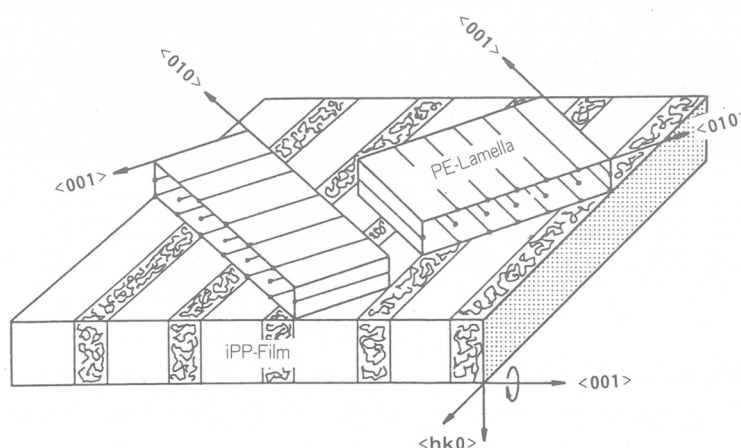


図4 PE/iPPエピタクシーの模式図

PEと直鎖パラフィン分子鎖長が異なるだけで化学構造的には全く同じであり、また、PEは結晶内で“分子鎖が折りたたむ”ということを除けば、両者は共に板状晶を形成し、結晶構造的にも極めて類似している。したがって、*n*-パラフィンとポリオレフィンの間のエピタクシー挙動を研究すれば、PE/iPPエピタクシーの機構を解明できるものと考えたのである。図5は、延伸PE薄膜の上に*n*-ヘキサatriaコンタン(*n*-C₃₆)を融液から結晶化させたときの電子線回折図である。模式図

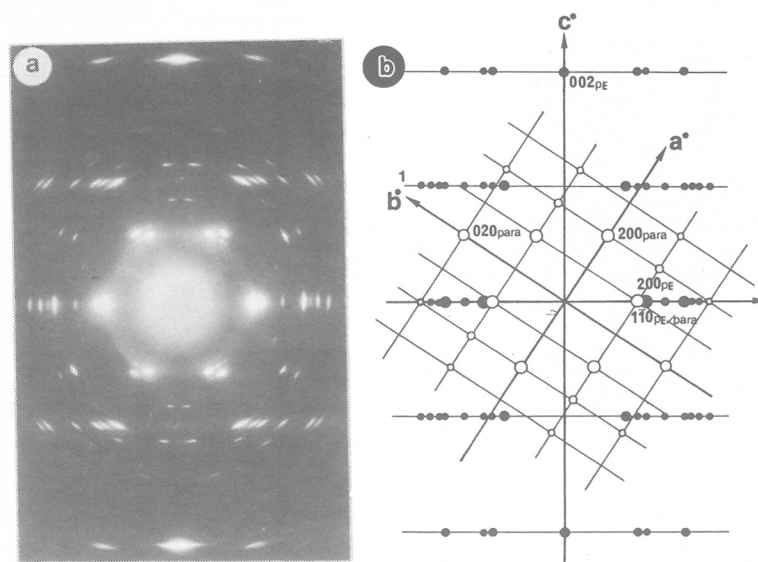


図5 (a)融液から延伸PE上に*n*-C₃₆H₇₄をエピタクシャル成長させたときの電子線回折図と(b)その模式図

に示したように、PEの繊維図形の上に*n*-C₃₆のhk0のN斑点図形が観察された。*n*-C₃₆分子はPE基板の上に垂直に立っているのである。驚くべき配向関係である。しかも、そのhk0図形はPE繊維図形と特定の方向関係にあり、*n*-C₃₆結晶は明らかにエピタクシャル成長している。Wulffの原理⁶⁾を基に、このエピタクシーは次のような様式であることを導いたのである¹⁾；

$$(001)_{C_{36}} // (110)_{PE}, [110]_{C_{36}} // [001]_{PE}$$

PEと*n*-C₃₆は、上述のように化学構造的にも、結晶構造的にも類似しているにもかかわらず、なぜ*n*-C₃₆分子は分子鎖をPE分子鎖と平行に並べて、結晶格子が整合するようにして結晶化しないのかという疑問が起きる。われわれは、そこで、炭素数が22~50といろいろの直鎖パラフィンについて同様な実験を行い、鎖長の違いによりエピタクシー挙動が異なることを見出した。それらは文献1)にまとめたので、参考にしていただきたい。

以上の実験を通して、直鎖パラフィンやPEのように、-(CH₂)_{*n*}-の長いメチレン連鎖を有する他の長鎖化合物は、ここで用いたPEなどポリオフィンの表面上でどのような結晶化挙動を示すのか、また、ポリマー基板の表面を結晶学的に定義でき、しかも分子・原子の次元で滑らかな面にしたとき、その上ではこれら長鎖化合物のエピタクシーはどのようにになるのか、種々の問題が提起されたのである。

3.2 ポリエチレンの(110)面上でのエピタクシャル成長

PE結晶の外形を形作る代表的な結晶学的な面は、溶液から成長した単結晶に見られるように、

(110)面である(図1の n -C₄₄単結晶を参照)。2節で示したような方法により、この(110)面を表面とするPEフィルムを作成し、その上に1) 蒸着法、2) 溶媒を蒸着する方法による溶液からの結晶化、および3) 融液からの結晶化によって各種長鎖化合物をエピタクシャル成長させた。

3.2.1 直鎖パラフィン

まず最初に用いたPE基板フィルムの構造を明らかにする。図6は、そのPEフィルムのTEM像とそれに対応する電子線回折図である。細長い棒状の構造物が上下、左右方向に配列しているが、そ

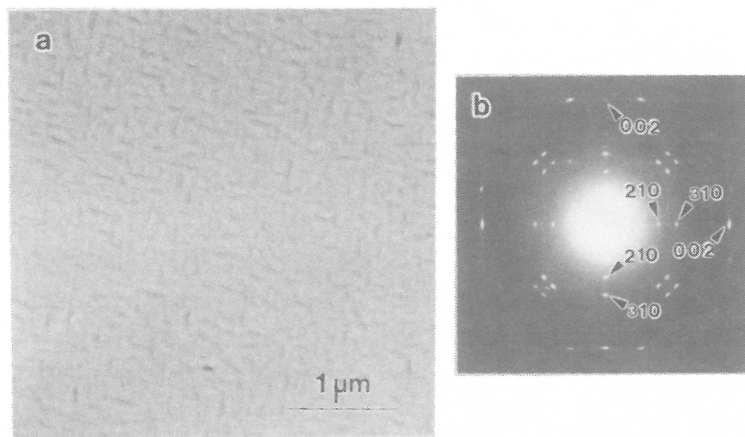


図6 (a)図2の手順で作成したPE薄膜のTEM像と(b)それに対応する電子線回折図

れはPEの板状晶がその端を基板面と接して垂直に立って配向(edge-on)を採っている。PE分子鎖は板状晶の表面に垂直に配列しているので、結果として、基板面に平行で、しかも、図6に即して言えば、上下、左右に配向している。図6bの電子線回折図では、002反射が上下、左右の方向に

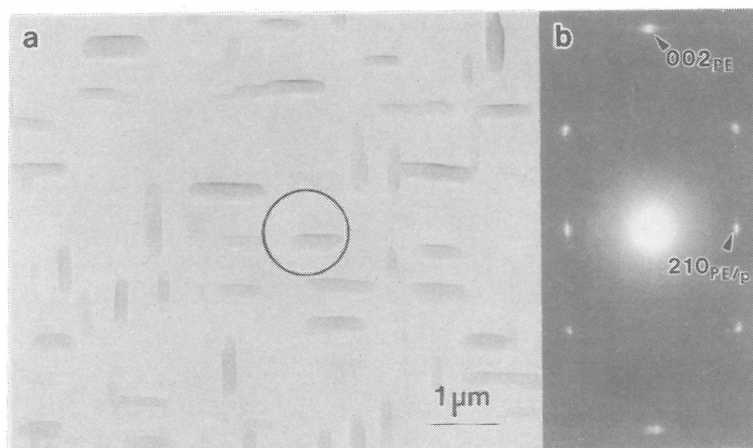


図7 (a)(110)PEフィルム表面(図2の手順で作成したPEフィルムの表面)上に蒸着した n -C₃₆H₇₄のTEM像と(b)丸で囲んだ部分から得られた電子線回折図. PE分子鎖は上下・左右に向いている. 図中, Miller指数の添字pは n -パラフィンを表わす.

観測され、上の分子鎖の配向が正しいことがわかる。上の電子線回折図において、強い210および310反射が観測される。すなわち、210面および310面がこのフィルム面に垂直になるように、言い換えるとそれにほとんど垂直な面(110)面がこのPEフィルムの表面となるように微結晶が配列していることを示している。このように、このPEフィルムの表面は(110)面で区切られていることが明らかとなったが、これから話を進めて行くにあたって、このフィルム内では分子鎖軸がお互いに直角な2方向に配向していることを注意しておきたい⁷⁾。

図7は、室温に保ったPE基板の上に n -C₃₆を蒸着させたときのTEM像とそれに対応する電子線回折図である。細長い微結晶が、その長軸をお互いに直角にして規則正しく並んでいるのが観察される。この配向はエピタクシーの結果であることは明らかである。図6bには、001の長周期反射が列を成しているのが観察される。それらから長周期が4.7nmと実測され、この n -パラフィン結晶が斜方晶であることがわかる。また、その一列になっている方向がPEの002反射と平行になっていることから n -パラフィンの分子鎖とPEの分子鎖は平行になっていることもわかる。 n -パラフィンの $hk0$ 反射を調べてみると、210反射(図中添字Pを付して区別した)が強く観察されるだけである。これらの観察事実を考え合わせて次のようなエピタクシーの型を決めることができた。

$$(110)_P \parallel (110)_{PE}, [001]_P \parallel [001]_{PE}$$

ここでPは n -パラフィンを表わす。このエピタクシー様式をB₁と名付ける。図8には、40℃の基板の上に n -ペンタコンタン(n -C₅₀)を蒸着したときのTEM像であり、直角に交叉した微結晶が井桁状(cross-hatched)構造を形成しているが、電子線回折によって結晶構造は斜方晶で、そのエピタクシー様式はB₁であることがわかっている。

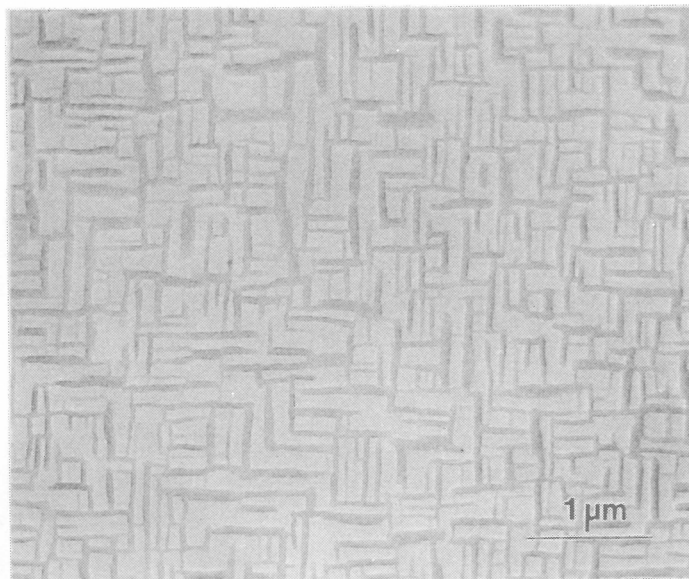


図8 (110)PEフィルム表面に蒸着した n -C₅₀H₁₀₂のTEM像。PE分子鎖は上下、左右に向いている。

蒸着によってエピタクシャル成長させる場合に、エピタクシーの様式は n -パラフィンの長さによって変わる。図9には、 n -ヘキサコサン(n -C₂₆)を室温のPE基板上に蒸着したときの電子線回折図である。図7bとは全く異なって001反射は見られず、代わりに $hk0$ のN斑点図が現われている。しか

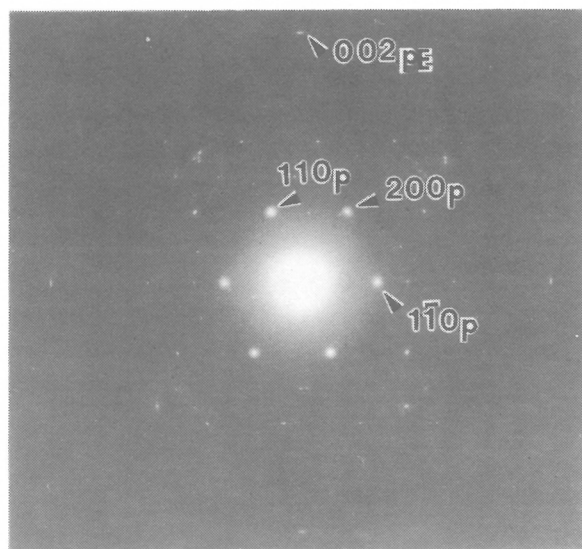


図9 (110)PEフィルム表面上に $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ を融液から結晶化させたときの電子線回折図。図中、添字Pは n -パラフィンを表わす。

もその配向の特徴は 110_P 反射が 002_{PE} 反射と直交して観察されることである。これらの回折の特徴から、われわれは、まず第1に n -パラフィンの分子鎖はPE基板面に垂直に立って並んでいること、次に、 n -パラフィン $[110]$ 軸がPEの $[001]$ 軸と平行になっていることを知ることができる。すなわち、次のようなエピタクシー様式を採りながら、 n -パラフィン結晶はPE基板の上に成長したことがわかる；

$$(001)_P \parallel (110)_{PE}, [110]_P \parallel [001]_{PE}$$

上で述べたように、一軸延伸PEフィルムの上に融液から n -パラフィンを結晶化させるときに観察されるエピタクシーは、これと全く同じである。様式 A_1 と名付けた⁶⁾このエピタクシーは、 (110) 面が関与して達成されることをWulffの原理から演繹されたのであったが、ここではじめて実験的に確かめられたのである。この A_1 型のエピタクシーは $n\text{-C}_{26}$ のように短いパラフィンにのみ観察されるのではなく、基板の温度に依るのである。 $n\text{-C}_{36}$ の場合でも、基板の温度を、例えば、 40°C に上げて蒸着すると、この型のエピタクシーが観察される。 $n\text{-C}_{26}$ と $n\text{-C}_{36}$ とで A_1 型のエピタクシーの出現する温度が異なることは、基板の絶対的な温度ではなく、おそらくその温度が各物質の融点以下何度であるか、すなわち過冷却度によるものと思われる。このことを支持するように、 n -パラフィン結晶が分子鎖を基板面に平行にして成長した(B_1 型エピタクシー)試料でも、それをその n -パラフィンの融点以上に加熱・融解させ、融液から結晶化を行ったとき、 A_1 型のエピタクシーに変わる。また、炭素数が22から50までの鎖長の異なるパラフィンの蒸着を行い、出現するエピタクシーの型を調べると、基板温度が比較的低い(例えば室温)のときには、短い分子では A_1 型が形成されやすいのである。 A_1 の現われやすい条件の下では、分子鎖垂直型の別型 A_2 $[(001)_P \parallel (110)_{PE}, [010]_P \parallel [001]_{PE}]$ も観察された。詳しくは、文献1)を参照していただきたい。

3.2.2 直鎖アルコール

図10は、奇数個の炭素からなる直鎖アルコール(奇数アルコール) n -トリコサノール($n\text{-C}_{23}\text{OH}$)を蒸着によってPE基板上に結晶化させたときのTEM像である。図の上下、左右方向に成長した微結

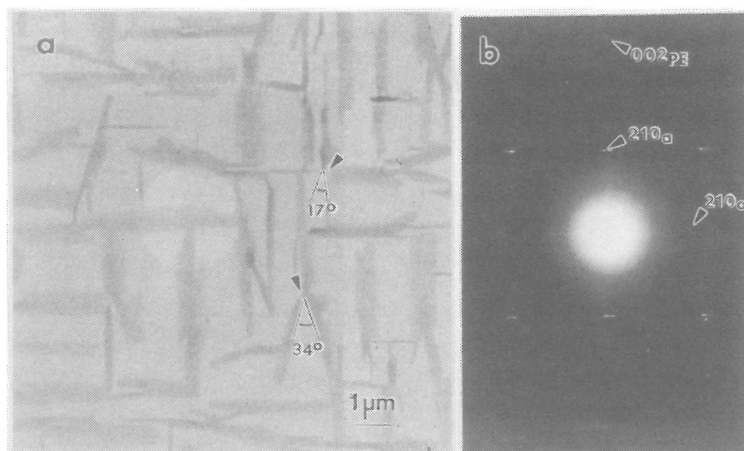


図10 (a)(110)PEフィルム表面上に蒸着した n -C₂₃OHのTEM像と(b)丸で囲んだ部分からの電子線回折図. PEの分子鎖軸は上下, 左右方向に向いている. 図中, 添字aはアルコールを表わす.

晶と, それとは17°の角度を成して枝分かれ, あるいは, 細長い微結晶の端で34°の角度で二又に分かれた微結晶が観察される. 図10bは, 図10aの丸で囲んだ部分からの電子線回折図である. この電子回折図に見られる002長周期反射は6.2nmの長周期を与え, 成長した結晶は β 型結晶であることを示す⁸⁾. また, それらの反射は基板PEの002反射と平行な方向に観察され, アルコール分子鎖はPE分子鎖と平行に並んでいることがわかる. アルコールの210反射が観測されることから, このアルコール結晶とPE基板の接触面の配向関係は $(110)_a \parallel (110)_{PE}$ であることがわかる. これらのことから, 次のようなエピタクシャル様式を結論できる;

$$(110)_a \parallel (110)_{PE}, [001]_a \parallel [001]_{PE}$$

ここでaは n -アルコールを表わす. このエピタクシーは n -パラフィン/PE系のB₁様式に相当する.

17°あるいは34°の角度で枝分かれしている結晶の長周期は長軸に垂直な方向に見られ, その値は6.09nmである. 周期は長軸に垂直な方向に見られ, その値は6.09nmである. 長周期が α 型結晶の長周期5.982nmに極めて近いことからこの結晶の晶形は α 型であることがわかる. この結晶構造では, 分子鎖は単位格子の底面に対しては傾斜しており, 長周期の観察される方向から推して, 分子鎖はやはりPE分子鎖と平行に並んでいることもわかる. 分子鎖を基板PEの分子鎖と平行にしながらも, 微結晶の長軸が傾く配向は, 偶数個の炭素数からなる直鎖アルコール(偶数アルコール)に明確に見られるので, それについては次の偶数アルコールの項で詳しく述べる.

図11に, PE基板上に蒸着した n -テトラコサノール(n -C₂₄OH)のモルホロジーとそれに対応する電子線回折図を示す. 図においてPE分子鎖上下と左右方向に配向している. 図11aには, リボン状微結晶の長軸は無配向であるように一見思えるが, 詳しく調べてみるとその主方向は6個に分類できる. それらは図中, P, P', T₁, T₁', T₂, T₂'として区別した. 基板内では, PE分子鎖はお互いに直角に配向しているので, これらの6つに分類された微結晶は, 一方向のPE分子鎖に対しては基本的には3方向の微結晶のみがエピタクシャル成長したと考えられる. ここでは, 上下方向のPE分子によって誘起された結晶リボンはP, T₁, T₂であり, 左右方向に向いたPE分子からはプライムの付した結晶が成長したのである. T₁-T₁', T₂-T₂'の微結晶はお互いに直角になっていることがそのことを示す. この3つの結晶のうち, P, P'結晶はその長軸をPE分子鎖に直角にして成長

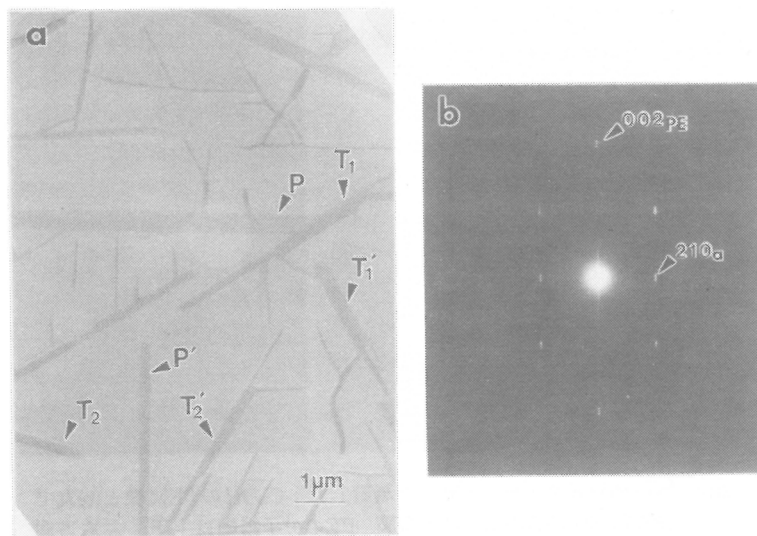


図11 (a)(110)PEフィルム表面上に蒸着した $n\text{-C}_{24}\text{OH}$ のTEM像と(b)丸で囲んだ部分からの電子線回折図

している。 (T_1, T_2) および (T_1', T_2') の組の結晶は、それぞれPE分子鎖に $\pm 120^\circ$ の角度で配向している。図11bの電子線回折は、p結晶から得られたもので、その特徴は002長周期反射が002_{PE}と平行な方向に現われていること、210反射が強く観察されることである。長周期の値は6.49nmであり、このp結晶は β 型結晶である⁸⁾。 β 型結晶は、分子鎖が単位格子の底面にほとんど垂直(格子定数 $\beta = 91^\circ$)に立った構造であり、上の長周期反射の方向がPEの002反射と平行であることは、アルコール分子鎖がPE分子鎖と平行であることを示す。また、210反射が強く観察されることから、そのエピタクシアル様式は B_1 であると結論できる。

図12a, bは、 n -ヘキサコサノール($n\text{-C}_{26}\text{OH}$)を 40°C に保ったPE基板の上に蒸着したときのTEM

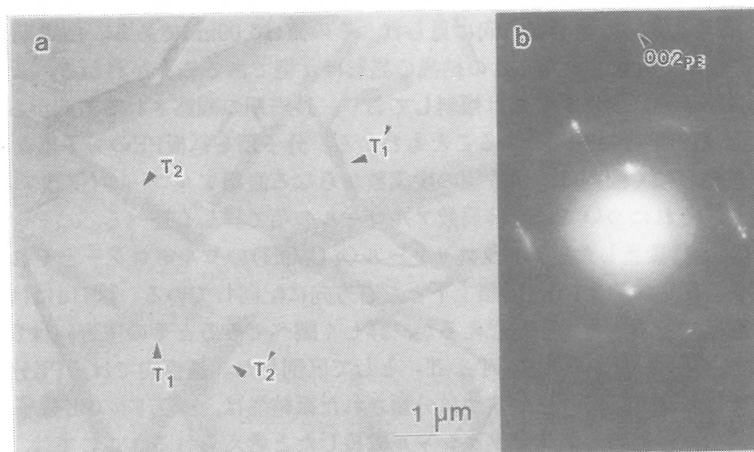


図12 (a)(110)PEフィルム表面上に蒸着した $n\text{-C}_{26}\text{OH}$ のTEM像と(b)丸で囲んだ部分からの電子線回折図。この場合には、T-配向をもつリボン状結晶のみが観察された。

像と電子線回折図である。図12bの回折図で、00 l 長周期反射は、リボン状結晶の長軸方向に直角に列を成しているが、PEの002反射とは60°の角度で傾いている。長周期6.14nmが実測され、その値は γ_1 型結晶について報告されている値(5.8nm)に相当している⁸⁾。すなわち、この斜めに傾いて成長しているリボン状結晶は、 γ_1 型結晶であることがわかる。 γ_1 型結晶では、分子鎖は単位格子の底面に対し約120°の角度で傾いており^{8,10)}、この結晶形の結晶が分子鎖を基板PEの分子鎖に平行にし、しかも(110)を基板に接して成長すると、その結晶表面は約120°の角度で傾くことになり、観察されるモルホロジーと一致する。

n -アルコールの(110)PE表面上での結晶化の場合にも、分子配向はその表面温度に大きく依存する。50°のPE基板の上に蒸着した n -C₂₄OHの電子線回折図には、図9に見られるようにhk0のN斑点図形が観察される。hk0のN斑点図は、分子鎖が基板面に垂直に立って配列していることを示し、また110反射がPEの002反射と直角になっていることから、そのエピタクシャル様式は n -パラフィン/PE系で考察したようなA₁型である。他に、A₂型のエピタクシーも観測されており、高温の基板の上ではA系列のエピタクシャル成長が起こるのである。これと軌を一にしているのであるが、融液からの結晶化では、A系列のエピタクシーのみが観察された。

3.2.3 直鎖カルボン酸

直鎖のカルボン酸には、構成炭素の数、また、その数が偶数か奇数かによって多数の結晶変態が存在する。斜方晶のsubcellを有するカルボン酸結晶は、奇数個の炭素数から成る直鎖カルボン酸(奇数カルボン酸)のB'¹¹⁾とC'¹²⁾形、偶数個の炭素数から成る直鎖カルボン酸(偶数カルボン酸)のB¹³⁾とC¹⁴⁾形である。subcellや単位格子内での分子鎖のstaggering(ずれた配列)などの構造的特徴は、 n -アルコールの α および γ_1 型結晶と類似しており、したがって、これらカルボン酸のエピタクシーも n -パラフィンや n -アルコールと同じようにして解釈することができるので、ここでは観察されたエピタクシーの型についてのみ述べる。図13は、 n -テトラコサン酸(n -C₂₂COOH)を40°CのPE基板上に蒸着したときのTEM像である。 n -アルコールの場合と同様な命名法に従って分類すると、(T₁,

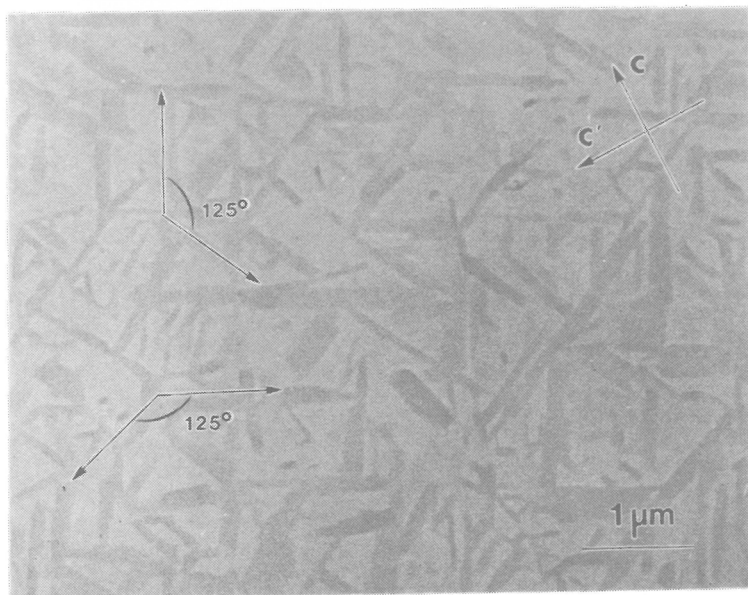


図13 (110)PEフィルム表面上に蒸着した n -C₂₂COOHのTEM像。図中、C、C'はPEの分子鎖の方向を表わす。

T_2)と(T_2 , T_2')の2組の結晶が成長していることがわかる。これら微結晶は、その長軸が 125° の角度で交叉するように配列している。すなわち、結晶の長軸はPE分子鎖軸と 117.5° の角度を成していることになる。B型の結晶では、単位格子の底面に対して分子鎖は 117.2° の角度で傾いており、したがって、この型のカルボン酸結晶が分子鎖をPE分子鎖と平行にするようにして、(110)面を基板面に接して成長すると、結晶底面はPE分子鎖とこの角度に近い角度で傾くことになる。実際の角度と予想される角度とが極めて近いことは、このエピタクシーが γ_1 形 n -アルコールで観察されたエピタクシー-B₁と同じであることを物語っている。 $n=18, 19, 26, 30$ の長鎖カルボン酸についても同様なモルホロジーを観察している。

3.2.4 溶液からの結晶化

図14には、溶液から溶媒を蒸発させることによって、(110)PE基板上に成長させた n -パラフィン、 n -アルコールおよび n -カルボン酸結晶の代表的な例を示す。板状の結晶が端を接し、衝立状に立って成長している(edge-on)モルホロジーが観察される。これら結晶の基本的な形は、図14bに見るように平行四辺形である。一般に、これらの長鎖化合物は菱形の薄い板状晶として結晶化するが(図1参照)¹⁵⁾、それは均一核生成速度が不均一核生成速度より、また後者の核形成である二次核形成を通しての結晶成長速度より極めて小さいことの結果なのである。本研究の場合にも、一次核がedge-onの形でPE表面に形成され、それが通常で成長するのに対し、その一次核は容易に形成されない結果である。

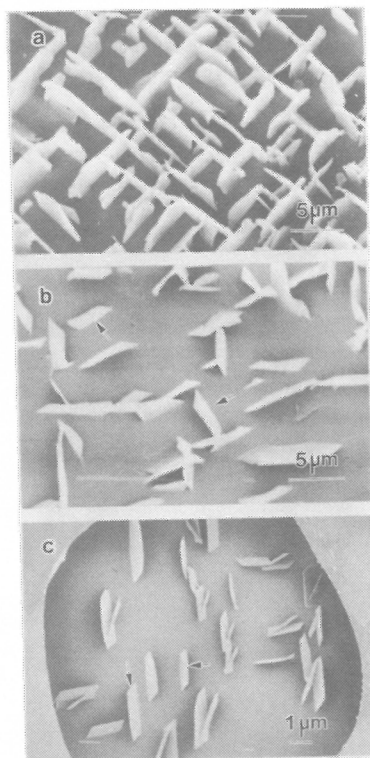


図14 溶媒を蒸発させることによって溶液から(110)PEフィルム表面にエピタクシャル成長した長鎖化合物結晶。(a) n -C₃₅H₇₂, (b) n -C₂₄OH, (c) n -C₁₈COOH. これらのedg-onで成長した結晶の基本形は平行四辺形であることが、矢印で示した結晶からわかる。

3.3 ポリエチレンの(100)面上でのエピタクシャル成長

3.3.1 直鎖パラフィン

図15には、UD-UHMWPEフィルムの上に n -C₃₆の n -ヘプタン溶液を滴下し、溶媒が蒸発するとき析出した n -C₃₆結晶のSEM像とそれに対応するX線回折を示した。このX線回折図は、X線をPEフィルムの表面に垂直に入射して撮影したもので、通常われわれはこれをthrough図と呼ぶ。図中、PEの添字を付して指数付けしたPEの反射では、110と020反射が強く、200反射は非常に弱い。X線をPEフィルムの端から入射して撮影した回折図、いわゆるedge図形では、これらの反射の現われ方は全く逆になっている。これらのことから、PEの結晶は(010)面がフィルムの表面に垂直になるような配向、言い換えると(100)面が表面に平行になるように配向していることがわかる。X線回折法による実験だけでは十分でないけれども、ここに用いたUD-UHMWPEの表面は(100)面がそれに平行に優先配向していると考えられる。本研究で基板として用いたUD-UHMWPEフィルムすべてが、図14に見られるような鋭い二軸配向を示した訳ではないが、through X線図では020反射が200反射より強く、(100)面が表面に平行になるように優先配向したものであった。

図15では、 n -C₃₆結晶がその長軸をPEの延伸方向に対して斜めにし、平行に規則正しく配列している。この美しい形態的特徴は、 n -C₃₆結晶がPE基板の影響を受け、エピタクシャル成長した結果であることは明らかである。 n -C₃₆結晶の長周期反射がX線回折図の中心部分にX文字状に列を成し

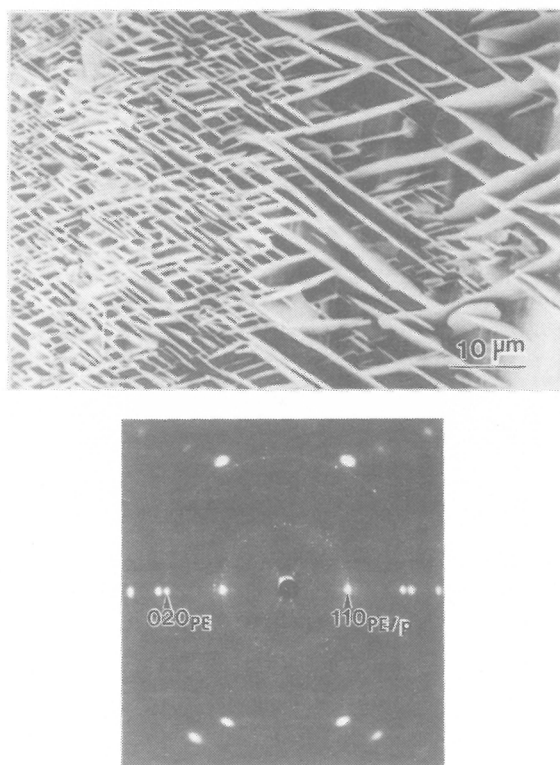


図15 (a) n -ヘプタン溶液から溶媒を蒸発させることによってUD-UHMWPEフィルム表面にエピタクシャル成長した n -C₃₆H₇₄結晶のSEM像と(b)それに対応するthrough X線回折図。図aの右の部分に、 n -C₃₆H₇₄の薄い板状結晶がedge-onの状態で成長しているのが明確に見られる。PEの分子鎖は上下方向である。

て並んでいるのが見られる。それらから求めた長周期4.2nmであり、この n -C₃₆結晶は単斜晶である。長周期反射が点状に列を成している方向は、ちょうど図15のSEM像に見られる結晶の長軸方向に直角である。これらのことから n -C₃₆の分子鎖がPEの分子鎖と配列していることがわかる。重要なことはPEの反射と同様に n -C₃₆の200反射が弱いことである。すなわち、 n -C₃₆結晶は(100)面をPE基板面と接して成長していることである。

PE基板表面が(100)面であることを考え、次のエピタクシー様式が導かれた；

$$(010)_{C_{36}} // (100)_{PE}, [001]_{n-C_{36}} // [001]_{PE}$$

(110)PE基板面上のエピタクシーと同様に、この場合にも n -パラフィンの分子鎖は基板面に平行に並んではいるが、その接触面が(100)であるので、この型のエピタクシーを B_2' と名付ける。

図16は、同じようにして作製した試料をその試料面を傾けて撮影したSEM像である。これから明らかなように、エピタクシャル成長した n -C₃₆結晶は、板状結晶(図1参照)が端を基板に接し、“衝立て”のように立ってedge-on成長している。

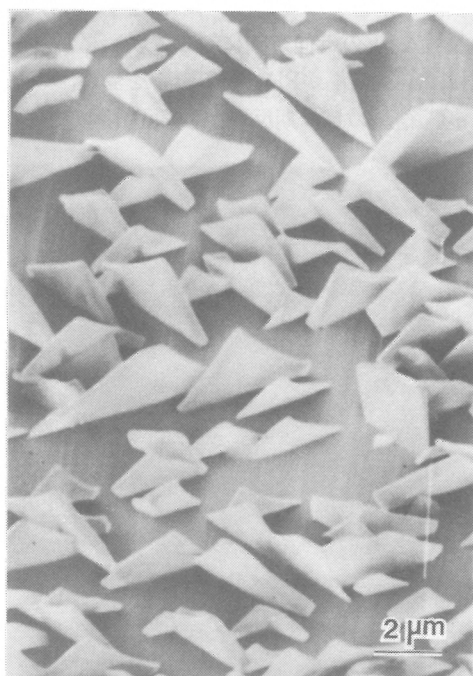


図16 UD-UHMWPEフィルム表面上に希薄溶液からエピタクシャル成長した n -C₃₆H₇₄結晶の傾斜SEM像。フィルム面の垂線からPEの延伸方向(上下方向)に約30°試料を傾けて撮影した。

図17は、同様な方法により、40°Cに保ったPE基板の上に成長した n -C₅₀結晶の傾斜SEM像である。この図から、 n -C₅₀板状結晶がedge-on形態で成長しているのがはっきりと認められる。X線回折法により、この結晶は斜方晶であり基板と接している結晶面は(100)面であることがわかる。これらから、次のエピタクシーの様式が導かれた；

$$(100)_P // (100)_{PE}, [001]_P // [001]_{PE}$$

このエピタクシーを B_2 と名付ける(B_2' 、 B_2 の命名において、番号順が出現順と逆になっているが、これは文献と統一するためである)。 B_2 、 B_2' のいずれの様式においても、直鎖パラフィンの分子

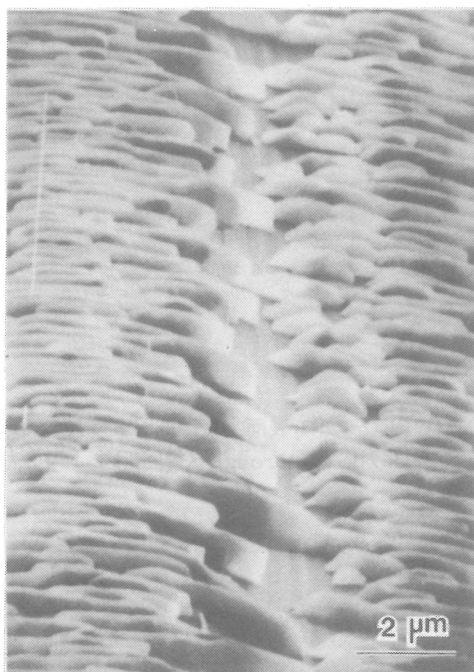


図17 UD-UHMWPEフィルム表面上に溶液からエピタクシャル成長した $n\text{-C}_{50}\text{H}_{102}$ 結晶の傾斜SEM像。フィルム表面の垂線からPEの延伸方向(上下方向)に約 30° 試料を傾けて撮影した。

鎖はパラフィンの分子鎖はPE基板の分子鎖と平行になっている。しかし、図17の $n\text{-C}_{50}$ 結晶の長軸は、図15、図16の $n\text{-C}_{36}$ 結晶の斜めの配列とは異なり、PE分子鎖軸に直角になっている。 B_2 と B_2' のエピタクシーの間にはこのようなモルホロジーの違いがある。炭素数22から50までの分子鎖長の違う幾種類もの直鎖パラフィンについて同様な溶媒蒸発による結晶化を行い、エピタクシャル挙動を調べた結果、次のようにまとめられる。

- 1) 奇数パラフィンでは、すべて斜方晶で結晶化し、そのエピタクシー様式は B_2 である。
- 2) 偶数パラフィンでは、炭素28以下の短いパラフィンはエピタクシー成長と思われるような顕著な配向結晶成長の現象を示さなかった。
- 3) 炭素数30以上の偶数パラフィンが斜方晶で結晶化するときにはそのエピタクシー様式は B_2 である。基板温度が高い場合とか、より長い同族で観察された。
- 4) 単斜晶で成長したときには、 B_2' 様式で、比較的短い同族とか基板温度が低い場合に現われやすい。

以上が溶液からの直鎖パラフィン類の結晶のエピタクシャル成長の特徴であるが、融液からの結晶化では、このような多様性は見られない。図18は、溶液結晶化によってPE基板の上に載せた $n\text{-C}_{36}$ を加熱融解させ、冷却によって融液から結晶化させたときのSEM像とX線回折図である。このX線回折図の解析結果、このエピタクシーは B_2 であることがわかった。炭素数26以上の n -パラフィン融液から結晶化したとき、その数の奇・偶を問わずすべてこのエピタクシー様式で結晶化した。(110)面の上では、融液からの結晶化の場合には分子鎖が垂直に立った配向を採るが、(100)面上では基板PE分子鎖と平行になる。(110)面と(100)面のように結晶学的に異なるPE基板面上では、 n -パラフィンのエピタクシーの挙動が異なることに注意していただきたい。

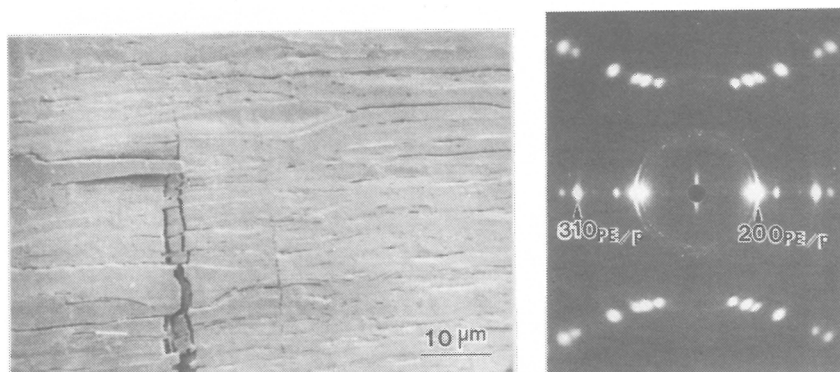


図18 (a)UD-UHMWPEフィルム表面上に融液から成長した $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ のSEM像と(b)それに対応するthrough X線回折図. 図中, 添字Pは $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ を表わす.

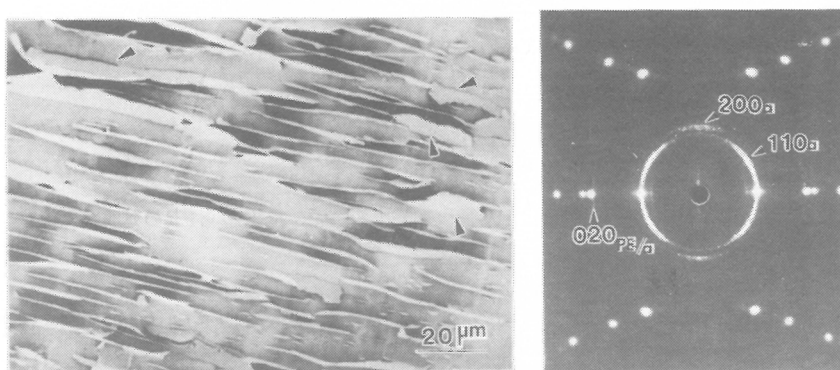


図19 (a)UD-UHMWPEフィルム表面上に溶液から結晶化させた $n\text{-C}_{23}\text{OH}$ のSEM像と(b)それに対応するthrough X線回折図.
図aで, 板状結晶がedge-onの状態 で成長しているが, ところどころ, 矢印で示したように倒れかかっているのが見られる.
図bに指数付けされたアルコールのhk0反射(添字aを付した反射)は, edge-onの板状晶では説明できず, a 軸をPE分子鎖軸に平行にした板状晶(flat-on)の存在を示す. おそらく, 図aに矢印で示したように, edge-on結晶が倒れたため現われたものと思われる.

3.3.2 長鎖アルコール

図19a, bには, $n\text{-C}_{23}\text{OH}$ を n -ヘプタン溶液から溶媒蒸発法によってUD-UHMWPE上に結晶化させたときのSEMとthrough X線回折図を示した. 図17で見たように, 図19aにおいても衡立様に立った $n\text{-C}_{23}\text{OH}$ 板状晶が, その長軸をPE分子鎖軸に直角に配向して積み重なったモルホロジーが見られる. 図19bの子午線方向に, 00 l 長周期反射が並んでおり, それらから β 型結晶に相当する6.2nmの長周期が求められた. この結晶の単位格子内では分子鎖は底面に垂直であるので, 長周期反射が図中子午線方向に現われていることは, $n\text{-C}_{23}\text{OH}$ 分子鎖とPE分子鎖が平行に並んで配列していることを示す. これらの観察をもとに, n -パラフィン/PE系のB₂と同様なエピタクシャルの様式が導かれる;

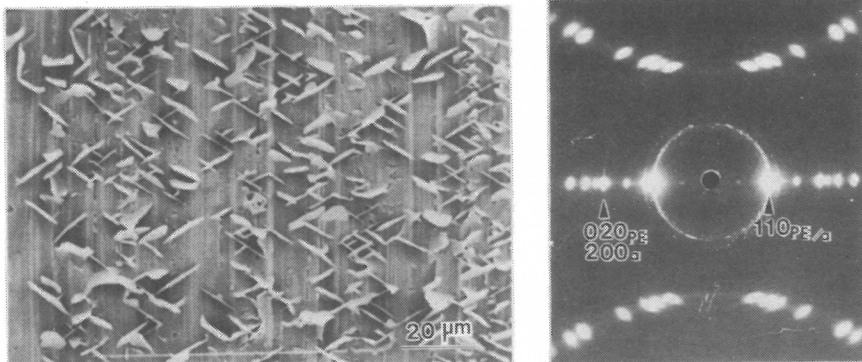


図20 (a)UD-UHMWPEフィルム表面上に溶液から成長した α -型の n - C_{24} OH結晶のSEM像と(b)それに対応するthrough X線回折図. PE分子鎖軸は上下方向である.

$$(100)_a \parallel (100)_{PE}, [001]_a \parallel [001]_{PE}$$

図20aには、 n - C_{24} OH板状晶がやはり立っているが、その長軸はPE分子鎖軸と $\pm 122.5^\circ$ の角度で配列している様子が見られる。このモルホロジーは、単斜晶の偶数パラフィンの結晶化(図15)に見られたものと全く同じである。図20bのX線回折図には、同様に長周期反射はX文字形に一系列に並んでいる。それから6.28nmの長周期が求められ、この結晶は α 型結晶であることがわかる。そのエピタクシーの様式は下のように決められ、これはちょうど n -パラフィン/PE系の B_2' に相当する。

$$(010)_a \parallel (100)_{PE}, [001]_a \parallel [001]_{PE}$$

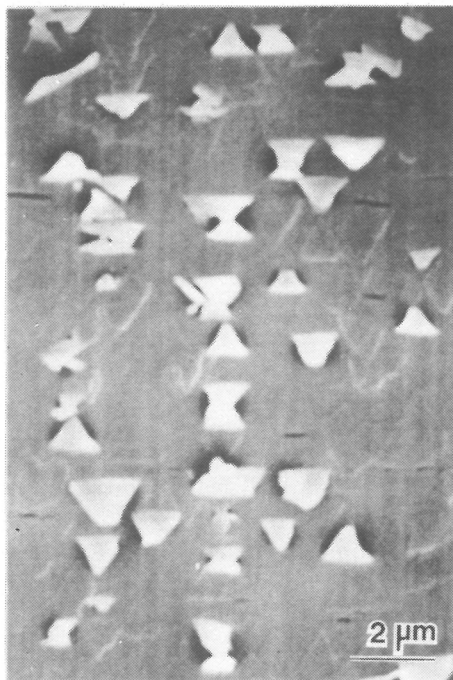


図21 UD-UHMWPEフィルム表面上に溶液から成長した γ 型の n - C_{24} OH結晶のSEM像. PE分子鎖軸は上下方向である.

偶数アルコールの場合には、他に γ 型結晶が存在する。図21は、その γ_1 型結晶がPEフィルム上にエピタクシャル成長したときのモルホロジーを示す。菱形の結晶(図1参照)を長軸に直角に切り取り(truncate)、その切断面を長辺がPE分子鎖軸と直角になるようにしてPE表面に接して並べた形態となっている(図16参照)。この結晶配向において、アルコールの分子鎖は、PE分子鎖と平行に並んでいる。この γ_1 型結晶のエピタクシャル成長様式は次のようである。

$$(100)_a \parallel (100)_{PE}, [001]_a \parallel [001]_{PE}$$

この表現は、斜方晶 n -パラフィン、 β 型アルコールのエピタクシーと同じであるので、このエピタクシーは B_2 と名付けられる。

以上の観察から、直鎖アルコールには多形が存在し、その構成炭素の数、また、その数が奇数か偶数かにより形成される結晶形が異なる。それぞれの変態の結晶のエピタクシーが起こり、それに対応してモルホロジーが異なることが観察された。しかし、どのエピタクシーが現われやすいかを決める条件は今のところわかっていない。重要なことは、いずれの場合にもアルコールの分子鎖がPE分子鎖と平行に配向して、PE基板表面に横たわることである。

3.3.3 直鎖カルボン酸

図22aはベンゼン溶液から室温で溶媒を蒸発させることによってUD-UHMWPEの上に成長した n -

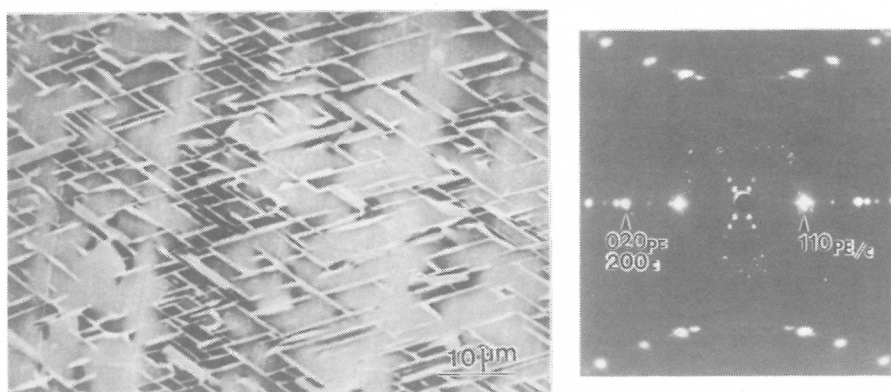


図22 UD-UHMWPEフィルム表面上に溶液から成長した n - $C_{18}COOH$ のSEM像と(b)それに対応するthrough X線回折図。PE分子鎖軸は上下方向である。図中、添字 c はカルボン酸を表わす。

ノナデカン酸(n - $C_{18}COOH$)結晶のSEM像を示す。図22bは、それに対応するthrough X線回折図である。図22aには、PE分子鎖軸と $\pm 120^\circ$ の角度で n - $C_{18}COOH$ 板状結晶が斜めに平行に規則正しく並んでいる井桁構造が見られ、これらの結晶はPE基板によって配向制御を受けていることがわかる。この構造は、単斜晶 n - C_{36} 結晶の構造と全く同じであることに注目したい。X線回折図形には、00 l の長周期反射がX字状に現われており、その長周期は4.58nmであることから結晶形は B' 形である¹¹⁾。 B' 結晶変態は、サブセル構造とか、単位格子内での隣接する分子鎖間のstaggeringなどの構造的な特徴において、単斜晶の直鎖パラフィンと類似している。図15と図22に見られるエピタクシー成長した結晶のモルホロジーの類似性は、この結晶構造の類似性を反映したものであろう。図22bのX線回折を解析し、下のような B_2' 型のエピタクシー様式を導いた。

$$(010)_c \parallel (100)_{PE}, [001]_c \parallel [001]_{PE}$$

ここで c はカルボン酸を表わす。

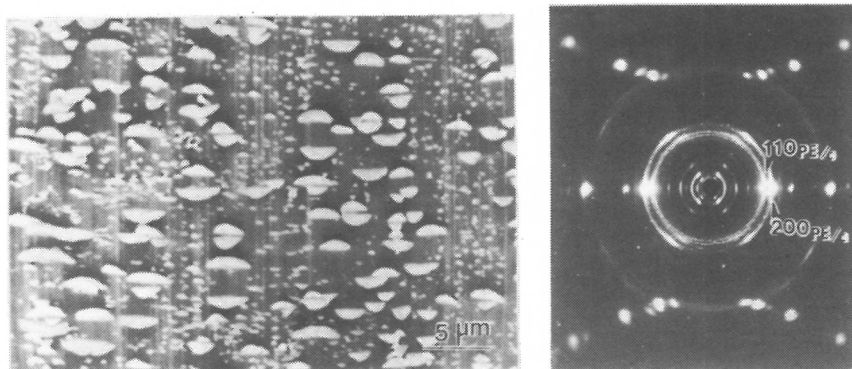


図23 (a)UD-UHMWPEフィルム表面上に溶液から成長した $n\text{-C}_{17}\text{COOH}$ 結晶のSEM像と(b)それに対応するedge X線回折図である。PE分子鎖軸は上下方向である。

代表的な偶数カルボン酸としてステアリン酸($n\text{-C}_{17}\text{COOH}$)を n -ヘプタン溶液からUD-UHMWPE上に結晶化したときのSEM像を図23aに示した。すでに図21の γ_1 型の $n\text{-C}_{24}\text{OH}$ 結晶で見たように、菱形の板状結晶を長軸に直角にtruncateして形造られる三角形の板状晶が、その底面をPE基板面に接してedge-onの状態で規則正しく配列しているのが観察される。図23bには、より厚く結晶化した試料のedge X線回折図である。中央部にX文字状の長周期反射が現われておりその一列に並ん

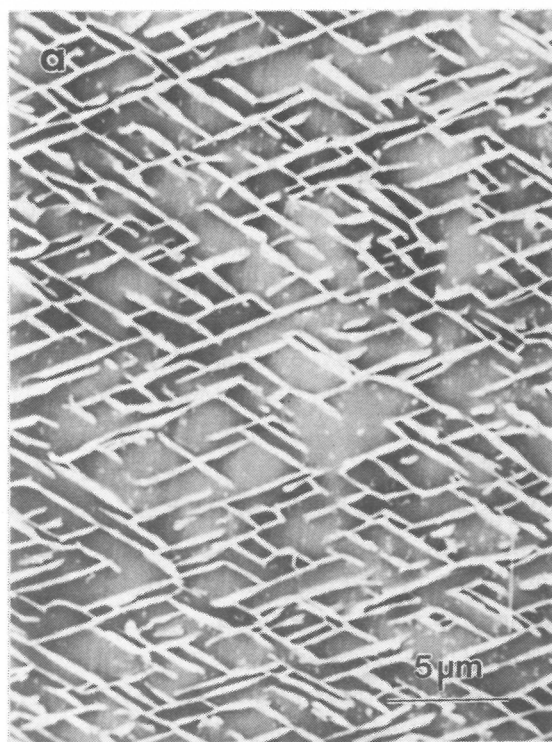


図24 UD-UHMWPEフィルム表面上に溶液から成長した $n\text{-C}_{23}\text{H}_{47}\text{COO C}_2\text{H}_5$ 結晶のSEM像。PE分子鎖は上下方向である。

でいる方向は結晶の長軸に直角になっている。それから4.07nmの長周期が求められたことから、この結晶形はC型であることがわかる¹⁴⁾。through X線回折図には、このような長周期反射は観察されず、そして、図中に指数付けされたhk0反射の配向関係からB₂型のエピタクシー様式を導くことができた。

$$(100)_c \parallel (100)_{PE}, [001]_c \parallel [001]_{PE}$$

ステアリン酸の場合には、他にB型変態が存在するが、その結晶型でもってエピタクシャル成長するときには、単斜晶の*n*-パラフィンやα型の偶数アルコールの場合と同様なモルホロジーを示したことを述べておく。

3.3.4 他の化合物

上の実験結果から、直鎖の長い炭化水素鎖をもつ化合物であるならば、ここで用いたPE基板の上にやはりエピタクシャル成長するのではないかと推論した。そのような化合物で、PEの単位格子と類似の斜方晶のサブセル構造をもっているもの、例えば、カルボンのメチル、あるいはメチルエステルは、予想通りエピタクシャル成長した。その一例を図24に示した。

4. 考察

3.2節に示したように、(110)PE基板は厚さが1～2 nmで長さが0.1 μmにもなる細長い微結晶から構成されており、しかもそれらはお互いに垂直な2つの方位を採りながら不規則に配列している(図6参照)。このような表面上に、長鎖化合物の結晶は、長さ数μmにも及ぶリボン状、あるいは、edge-onの板状晶様に基板のPE分子と配向関係を保ちながら、すなわちエピタクシャル成長している。基板のPE微結晶と長鎖化合物のリボン状結晶の大きさの差を考えると、両結晶が接している界面全体に渡ってはエピタクシーの関係が成立していないことは容易に理解できる。ある部分では、PE分子鎖と長鎖分子鎖が直交しており、エピタクシーを引き起こすような配位関係にない。このことを考えると、このエピタクシャル成長は、“核生成律速”であることがわかる。結晶の成長核が基板PEとのエピタクシャル的な相互作用によって形成され、それがそのままの方位関係を保持しながら成長すると考えれば、全接触界面でエピタクシーが必ずしも成立していないことは理解できる。(100)PE基板面も、その表面が分子の次元で滑らかな(100)面で区切られている訳ではなく、おそらく微結晶サイズ(広角X線回折図の回折斑点の拡がりからその大きさは数十nmと推定される)で凸凹があるであろう。それにもかかわらず、長鎖化合物が規則正しく並んだエピタクシャル成長するのは、やはりこの成長が“核生成律速”であるからである。高分子基板表面上でのエピタクシーは、このような核生成律速であるので、いろいろの結晶学的な面で構成されるような表面上では、それぞれの面に対応するエピタクシーに基づいて結晶核が形成され、結果的にはいろいろの分子配向をもった結晶が成長することになる。この点で、分子配向を揃えるためには、原子・分子の次元でできるだけ滑らかな面から成る基板を用いてエピタクシーを行う必要があることが理解できる。

PE基板の(110)面と(100)面の両面上への長鎖化合物のエピタクシーは、基板の温度があまり高くないときには、いずれの場合にも、分子鎖をPE分子鎖と平行にして起きることは共通している。しかし、接触している面が異なるので、若干構造上差異があり、その機構について考察する。

1) 低温における(110)面上でのエピタクシーの機構

3.2節で述べたように、低温の(110)PE基板表面にエピタクシャル成長した結晶には、その長軸がPE分子鎖に直角に向いた形態と斜めに傾いた形態の2種類がある。基板のPE分子鎖に対する結晶の配向関係と結晶内における分子鎖の配向を図25にまとめた。図中、結晶の長軸がPE分子鎖に対して直角になっているモデルは斜方晶の結晶を表わし、他方傾いているのは単斜晶結晶に相当する。角度θは化合物の種類・結晶形によって異なり、単位格子の底面での分子鎖の傾き角に依存す

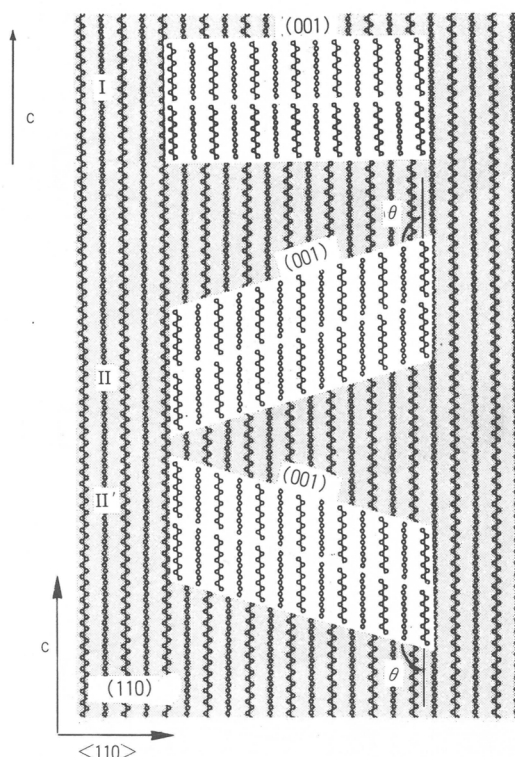


図25 エピタクシャル成長した各種長鎖化合物結晶を(110)PE表面上に投影したときの結晶配向と分子配向の関係を示す模式図

る。図25には基板面に投影した微結晶の形を示したが、立体的に観ると、図14の n -アルコールや n -カルボン酸の結晶にみるように、その基本的な形は平行四辺形(理想的には菱形になる；図1参照)である。それを考慮に入れ、(110)PE面上での長鎖化合物結晶のエピタクシャル成長を立体的に図示すると図26のようになる。 n -C₃₆結晶(図7)、 n -C₅₀結晶(図8)、 n -C₂₃OH β 型結晶(図11)の形態が図25、図26のタイプIに対応する。 n -C₂₃OH α 型結晶(図10)、 n -C₂₄OH γ_1 型結晶(図11)、 n -C₂₆OH γ_1 型結晶(図12)、 n -C₁₈COOHB型結晶(図13)、がタイプIIあるいはII'の形態に対応する。

エピタクシャル成長をした長鎖化合物はすべて斜方晶のsubcellを有し、その構造は格子定数の大きさに若干の差異はあるけれどもPEの単位格子と極めてよく似ている。エピタクシャル成長した結晶とPE基板とをPEの分子鎖軸に垂直な面でみると、両者の界面で分子鎖軸が側方に充填する方法には、図27に示したように2種類あることがわかった；1) 長鎖化合物結晶とPE基板のsubcellが整合性をもって連続した格子を形成する場合と2) 両者の界面で(110)面双晶を形成する場合である。1)と2)の充填の仕方の差異が、単斜晶結晶のII'とIIの形態の違いとなって現われているのである。この関係は、上に述べたすべての長鎖化合物の(110)面上でのエピタクシーに成立している。subcellを基に考えれば、この2つの関係は次のように統一される；

$$(110)_{SC} \parallel (110)_{PE}, [001]_{SC} \parallel [001]_{PE}$$

ここでSCはsubcellを表わす。この格子の整合性が、B₁様式のエピタクシーの駆動力となっている。われわれは化合物の種類、また結晶形の違いにより、エピタクシーにいろいろの様式があり、そしてその結果生じる結晶の形態が異なることを観てきた。しかし、それらをそのsubcellに立脚して

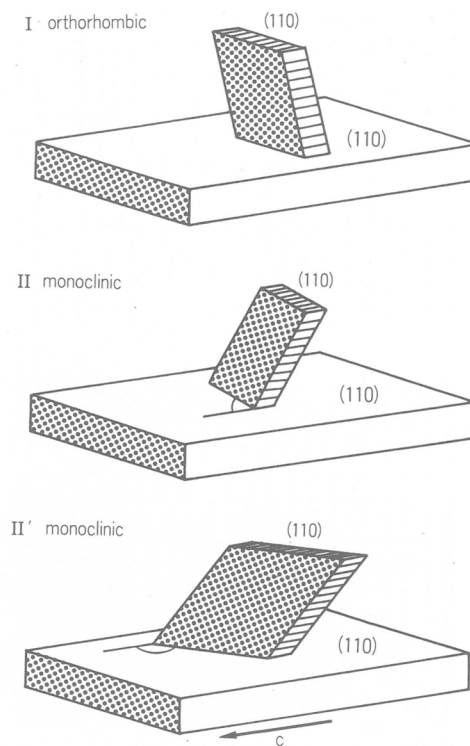


図26 図25の I, II, II' の投影図に対応する結晶形態を立体的に表わした模式図

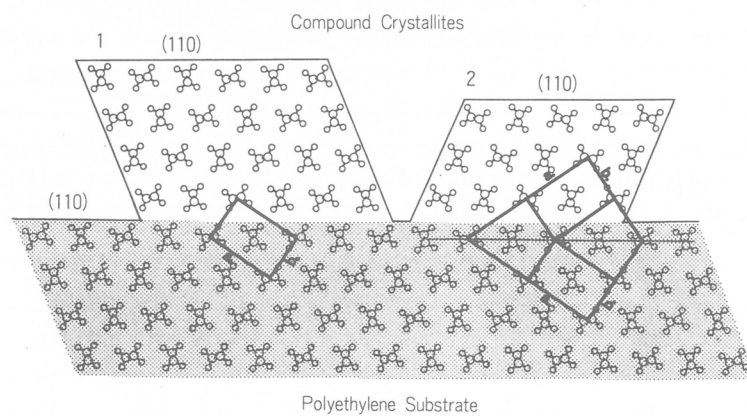


図27 図25, 図26に示したようないろいろの配向を採っている長鎖化合物の結晶をPEの分子鎖軸に垂直な断面(001)面に投影したとき, 炭化水素鎖のメチレン基が充填している様子を表わす模式図. a_0 , b_0 は単位格子を表わす.

解析するとき、上のように単純化されたことは驚くべきことである。逆に、次のような重要な結論に到達する。すなわち、長いアルキル基をもつ化合物の結晶が斜方晶のsubcellを有するならば、その結晶は(110)PE面上では上の関係を満たすようなエピタクシャル成長をする。短いアルキル基をもつ長鎖化合物は、多くの場合三斜晶のsubcellをもつ。三斜晶のsubcellは基板PEの単位格子とは整合性をもたないので、事実、このような長鎖化合物例えば鎖長の短い*n*-パラフィンにはPE基板の上にはエピタクシャル成長しない。

2) 低温における(100)面上でのエピタクシャル成長

(100)面上にエピタクシャル成長した長鎖化合物結晶をその面上に投影したとき、図28に示した3つの形態に分離できる。この図の角度 θ は、結晶形に依存し、単位格子内での底面に対する分子

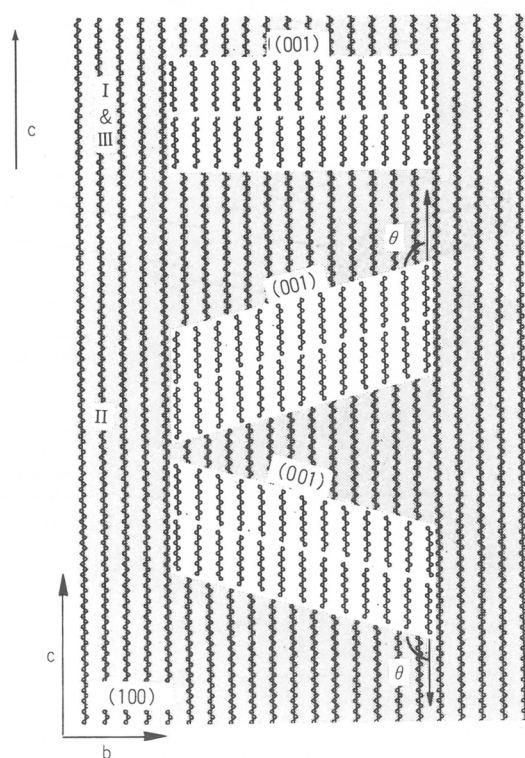


図28 エピタクシャル成長した各種長鎖化合物結晶を(100)PE表面上に投影したときの結晶と其中での分子配向の関係を示す模式図

鎖の傾き角度(格子定数 β)に相当している。実験結果のところで見てきたように、これら長鎖化合物結晶の立体的な形態は、菱形結晶を長軸に垂直な面で先端を切り取り、その面を基板面に接着させてedge-onの状態に配列したものである。その形態は結晶の変態、エピタクシーの様式により、図29にモデル的に示した3種類に分類できる。表1には、それぞれの形態が観察された化合物の種類と、そのときの結晶系とエピタクシーの様式をまとめた。

長鎖化合物の結晶変態間に見られる主な構造上の差異は、直鎖パラフィンの変態間のそれと同じで、次の2つの特徴をもとに表わすことができる；1) 単位格子内での分子鎖のstaggering(ずれた配列)と2) 直鎖アルキル基の側方の充填の方法(subcell)。分子鎖のstaggeringの仕方により、

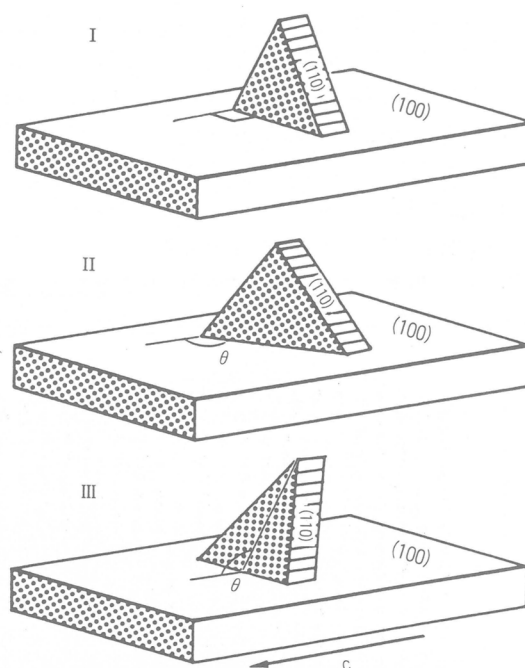


図29 図28の I, II, III の投影図に対応する結晶形態を立体的に表わした模式図

表 1 Morphology types, unit cell forms and epitaxial modes of various compounds

Morphology (cf. Fig. 29)	Compounds	Unit cell	Epitaxial mode	Fig.
I	<i>n</i> -pentacontane	orthorhombic	B_2	17
	<i>n</i> -hexatriacontane			18
	<i>n</i> -tricosanol			19
II	<i>n</i> -hexatriacontane	monoclinic	B_2'	15, 16
	<i>n</i> -tetracosanol	monoclinic α		20
	<i>n</i> -nonadecanoic acid	monoclinic B'		22
III	<i>n</i> -tetracosanol	monoclinic γ_1	B_2	21
	stearic acid	monoclinic C		23

2つの型の単斜晶が形成される¹⁶⁾。この2つの型の単斜晶はいずれも*n*-パラフィンの斜方晶から誘導される。その1つは、斜方晶*n*-パラフィン結晶の*b*軸方向に並んでいる隣接分子を分子鎖に平行な方向に-CH₂-繰り返し単位2個分ずらすことによって導かれる。このようにして形成された単位格子の(001)底面は、subcellを基に指数付けすると(011)面となり、したがってこの型の単斜晶をM₀₁₁と名付ける。他の型も、同様に斜方晶*n*-パラフィン結晶から導かれるが、今度は*a*軸方向に並んでいる隣接分子を分子鎖に平行な方向に-CH₂-繰り返し単位4個分ずらすことによって形成される。この場合には、単位格子の(001)底面は、subcellの立場から観ると(201)面となり、そのためわれわれはこの型の単斜晶をM₂₀₁と呼ぶのである。上の考察からこの2つの単斜晶の構造上の主

表2 Crystallographic data of various compounds studied here

Compounds	Modi.	a(nm)	b(nm)	c(nm)	(α°)	(β°)	(γ°)	Type	Ref.
$n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$	ortho.	0.742	0.496	9.514	90	90	90	M_{011}	(23)
	mono.	0.557	0.742	4.835	90	119.6	90		(24)
		(0.4945)	0.742	0.2546)					
$n\text{-C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH}$	mono. (α)	—	0.744	6.278	90	122.5	90	M_{011}	(8)
$n\text{-C}_{23}\text{H}_{47}\text{OH}$	mono. (β)	0.496	0.737	9.45	90	91.20	90		
	(or ortho.)								
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	mono. (γ_1)	0.895	0.493	8.81	90	122.23	90	M_{201}	(9)
		(0.742)	0.493	0.253)					
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	mono.	0.5587	0.7386	4.933	90	117.24	90	M_{011}	(13)
	(B-form)	(0.496)	0.739	0.250)					
	mono.	0.936	0.495	5.07	90	128.15	90		
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{COOH}$	(C-form)	(0.740)	0.495	0.250)				M_{201}	(14)
	tri.	0.5543	0.8061	4.258	114.18	114.15	80.37		
	(B' -form)	(0.507)	0.735			90.23)			
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{31}\text{COOH}$	mono. (C' -form)	0.9622	0.4915	3.418	90	131.17	90	M_{201}	(12)

な違いは分子鎖が傾斜している方向の違いであることがわかる。表2に、各種長鎖化合物について報告されている結晶系、格子定数、subcellの大きさ、および単斜晶ではその型をまとめた。

結晶学上の命名法によれば、単斜晶単位格子の特異軸(unique axis)を b 軸に採り、それに対応する角を β とする。したがって、subcellの軸も単位格子と一致するように命名される。表2において、 M_{011} 型の単斜晶のsubcellの格子定数の大きさは、他の型のものとは a 、 b が入れ換わっていることがわかる。これは上の命名法によるのであって、現実のsubcell内でのメチレン鎖の充填の仕方は全く同じである。しかも、重要なことは、その構造がPE単位格子の構造と同じである点である¹⁷⁾。今仮りに、 M_{011} 型のsubcellの格子定数の a と b を入れ換えると単位格子の形には無関係に長鎖

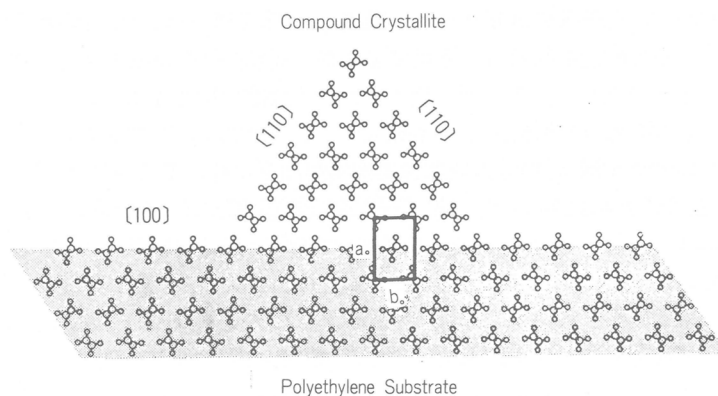


図30 図28、図29に示したように、いろいろの配向で成長している結晶をPEの分子鎖軸に垂直な断面(001)面に投影したときに、炭化水素鎖のメチレン基が充填している様子を表わす模式図。 a_0 、 b_0 は統一された単位格子を表わす。

化合物の結晶は1つの統一された斜方晶subcellを有していることになる。この統一されたsubcellの立場に立って、エピタクシャル成長した長鎖化合物結晶と基板のPE結晶の配列関係を観ると、両結晶の境界面での格子の繋りは唯1つの関係に統一されることがわかった；

$$(100)_{UC} // (100)_{PE}, [001]_{UC} // [001]_{PE}$$

ここでUCは統一されたsubcellを表わす。その関係を分子鎖に垂直な断面への投影図として図30に示した。この図からわかるように、長鎖化合物結晶は(統一された)subcellの(100)をPEの(100)面に平行にするように、また別の言い方をするとsubcellの010格子をPEの010格子をPEの010格子と整合させるようにしてエピタクシャル成長するのである。

上に観察してきた長鎖化合物のエピタクシーについての数々の特徴；1) 化合物の種類が異なるにもかかわらず似た成長形態を示すこと、2) 長鎖化合物分子は基板PE分子と平行に並んでいるがその結晶形態が異なること、3) 三斜晶subcellをもつ長鎖化合物はエピタクシャル成長し難いこと、これらは上の構造的な関係から容易に理解できる。ここでわれわれは再び重要な結論に到達する。もし、長いアルキル基をもつ化合物がPEの斜方晶の単位格子と同じsubcellをもつ結晶を形成するならば、それらは(100)面を表面とするPE基板の上に(100)面を接してエピタクシャル成長する。

3) 温度によるエピタクシーの変化

(110)面上では、長鎖化合物を低温で結晶化させたとき、分子鎖を基板PEの分子鎖と平行にして結晶化するが、基板温度が高いときには、分子鎖鎖を基板面に立って結晶化するA系列のエピタクシーが起きる。この分子配向の変化は、ある特定の温度で一次転移様に突然起きるのではなく、温度が高くなるにつれてA系列のエピタクシーの割合が増加し、融液からの結晶化の場合のようにA系列のみになるのである。この変化は、PE基板上でのエピタクシーに特有な現象ではなく、例えばアルカリハライドの上に*n*-パラフィン、*n*-カルボン酸を蒸着したときにも観察されている¹⁸⁾。しかし、(100)面でのエピタクシーの場合には、たとえ融液から結晶化したときでもB系列のエピタクシーのみが起きる。このことは、分子鎖の垂直配向は、長鎖化合物の結晶化挙動だけで決まるものではなく、基板との界面での相互作用が大きく作用していることは確かである。この機構を明らかにするためには、長鎖化合物結晶の(110)、(100)、(001)の表面自由エネルギーの温度変化を知る必要があり、今後の検討課題である。

図31に、*n*-パラフィン/PE系のエピタクシー様式A₁の模式図を示した。X線あるいは電子線回折図から結晶および分子の配向を決めることはできるが、長鎖分子結晶と基板との界面での分子の接触の状態を知ることはできない。そこで、境界での分子鎖間の相互作用エネルギーを計算し、それが最小になる分子配列をもって界面での分子配列とした。それが図31である。*n*-パラフィンの(001)底面で、分子末端のメチル基は[110]方向に最も密に並んでおり、そのメチル基の列がPEの(110)面の[001]方向に沿うポテンシャルの谷に嵌め込むような構造となっている。*n*-アルコールの場合にも、A₁様式のエピタクシーが起きることを観察しており、電子線回折からその分子配向を明らかにすることはできた。しかし、界面での分子鎖の配向、例えば、PEと接しているのは*n*-アルコール分子のメチル末端なのか、水酸基末端なのかについての知見は得ることはできない。分子配向が*n*-パラフィン/PE系の場合と全く同じであること、また*n*-アルコールは水酸基間で水素結合を結び結晶内に納まっていることから推して、*n*-アルコール系の場合にもメチル末端基をPE基板と接していると考えている。カルボン酸のA系列のエピタクシーについてはほとんど触れてこなかったけれど、現実に起きることは確認している。その構造にはなお明らかにしなければならない点があるが、PE界面では、*n*-アルコールの場合と同じようにメチル末端を接触して配列しているものと考えている。

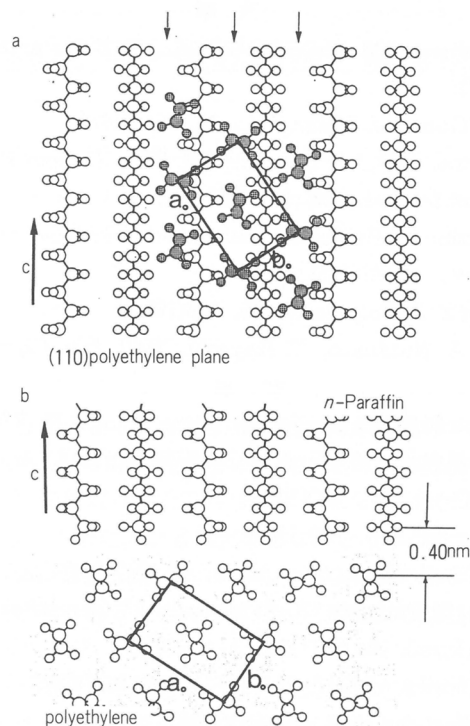


図31 長鎖分子が(110)PE面上で垂直配向で結晶化(A_1 様式のエピタクシー)するときの分子配向の模式図. (a)(110)PE面上への投影図と(b)(001)PE面上への投影図

以上、ポリエチレン上へのエピタクシャル成長した各種長鎖化合物の結晶の構造とその形成の機構について述べた。しかし、紙面の都合上略記した部分もあり、詳細については文献^{20~22)}を参照されたい。

5. おわりに

長い炭化水素鎖を有する各種長鎖化合物は、その鎖部分の充填構造、subcellがPEの単位格子と同じ斜方晶であるとき、そして、基板PEの表面を結晶学的に定義できるような滑らかな面にしたとき、長鎖化合物の結晶は基板との間の格子の整合性を保つような配位すなわちエピタクシーによって配向結晶化することが明らかとなった。これらのことは、このエピタクシーが高分子フィルムの表面に長鎖化合物の配向薄膜を作るための一つの手法となること、しかも、その表面構造を変えることによって分子配向の制御も可能であることを示唆している。この手法を用いて長鎖有機化合物の薄膜を作るといっても、例えば、厚さをどのようにして制御するかなど未解決の問題はあるなかで、最も重要な点は、高分子フィルムの表面を結晶的に定義できるような分子・原子の次元で滑らかな面にすることである。これまで、このような表面をもつ高分子フィルムについては余り注意が払われていなかったけれど、今後は実用的にも意味をもつようになるものと期待している。

文 献

- 1) A. Kawaguchi, T. Okihara, M. Ohara, M. Tsuji, K. Katayama, J. Petermann, *J. Cryst. Growth*, **94**, 867(1989).
- 2) J. Petermann, R. M. Gohil, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2260(1979).
- 3) P. Smith, P. J. Lemstra, J. P. L. Pijpers, A. M. Kiel, *Colloid Polymer Sci.*, **259**, 1070(1981).
- 4) J. Willems, *Disc. Faraday Soc.*, **25**, 111(1958).
- 5) J. Petermann, G. Broza, U. Rieke, A. Kawaguchi, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1477(1987).
- 6) C. Herring, *Phys. Rev.*, **82**, 87(1951).
- 7) E. W. Fisher, *Kolloid Z. Z. Polymere*, **159**, 108(1958).
- 8) K. Tanaka, T. Seto, A. Watanabe, T. Hayashi, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **37**, 28(1959).
- 9) S. Abrahamsson, Glarsson, E. von Sydow, *Acta Cryst.*, **13**, 770(1960).
- 10) K. Fujimoto, T. Yamamoto, T. Hara, *Polymer Preprints, Japan*, **34**, 805(1987).
- 11) E. von Sydow, *Acta Cryst.*, **7**, 823(1954).
- 12) E. von Sydow, *Acta Cryst.*, **8**, 810(1955).
- 13) M. Goto, E. Asada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 2456(1978).
- 14) V. Malta, G. Gelvtti, R. Zannetti, A. F. Martelli, *J. Chem. Soc.*, **B**, 548(1971).
- 15) S. Amelinckx, *Acta Cryst.*, **9**, 217(1956).
- 16) P. K. Sullivan, J. J. Weeks, *J. Res. N. B. S.*, **74A**, 203(1970).
- 17) C. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482(1939).
- 18) Y. Ueda, M. Ashida, *J. Electron Microsc.*, **29**, 38(1980).
- 19) 岡田紀夫, 井上貴仁, 八瀬清志, 応用物理, **58**, 38(1989).
- 20) A. Kawaguchi, T. Okihara, K. Katayama, *J. Cryst. Growth*, **99**, 1028(1990).
- 21) T. Okihara, A. Kawaguchi, M. Ohara, K. Katayama, *J. Cryst. Growth*, **106**, 318(1990).
- 22) T. Okihara, A. Kawaguchi, M. Ohara, K. Katayama, *J. Cryst. Growth*, **106**, 333(1990).
- 23) P. W. Teare, *Acta Cryst.*, **12**, 294(1959).
- 24) H. M. M. Shearer, V. Vand, *Acta Cryst.*, **9**, 379(1956).

高分子液晶の変形・流動機構と組織構造の発現

浅田 忠裕*

T. Asada

1. 緒 言

液晶性高分子が液晶温度にもたらされても必ずしも系全体が液晶相であるとはかぎらない。系全体が液晶相であることを確認することは、高分子の場合、それほど容易なことではない¹⁾。力学的手段と光学的手段を用いて、可能な限り追求しなければならない。ただ、溶液液晶(リオトロピック)の場合、濃度相転移であるので系全体が液晶相であるかどうかを比較的確認しやすいといえる。

液晶を取り扱う場合、系全体が液晶状態であっても、さらに次のような点を考慮しなければならない。典型的な低分子の液晶状態にあるとき、必ずしも系全体が単結晶状(すなわち、モノドメイン)であることは少なく、一般に、多くのディスクリネーションを含んだポリドメインの状態にあるのが普通である。高分子の場合は軸比あるいは分子長が極めて大であるため、よほど長期間かけないかぎりディスクリネーションの自然消滅はほとんど期待できない。したがって、ここで問題にする“高分子液晶”はディスクリネーションを多数残存しているであろうバルクな状態の“高分子液晶”であるとう理解いただきたい。現状では、微量な試料ではレオロジー的性質を測定することは不可能である。また、光学的方法(光散乱など)で液晶である部分の力学量を求めることはできるが、それが必ずしもバルク状の高分子液晶の性質に結びつかないのが現状である(その努力が今なされつつあるところである)。

上述したように複雑な高分子液晶系のレオロジー特性と構造との関連いかえればディスクリネーションの挙動との関連を把握することは、単に科学的興味だけではなく、液晶紡糸^{2,3)}・成型・加工その他液晶状態を利用する応用上からも重要である。

2. 液晶の流動特性

高分子液晶の流動特性を述べるに先立ち、一般の典型的な低分子液晶の流動特性についてのべる。液晶の流動は一般に非ニュートン流動であるので、せん断応力とせん断速度の比である見掛けの粘度⁴⁾を用いて、流動特性を表現する。以下において特に断わらない限り、見掛けの粘度を単に粘度と略称し、記号(η)を用いる。低せん断速度域の流動特性は、液晶のテクスチャー(texture: 組織)やバルク構造(bulk structure)に強く影響される。したがって、試料の調整の条件や試料の履歴によって大きく変化する。その一例として、図1に典型的な低分子サーモトロピック・コレステリック液晶の粘度挙動を示す^{5,6)}。

同図で処女試料(virgin sample)と示してあるのは、等方性液体状態(40℃)から徐冷して得られたコレステリック液晶試料であり、その組織像はポリドメイン・フォーカルコニック・テクスチャーである。また、経せん断試料(experienced sample)と記してあるのは、高せん断速度側のshear thinning領域(第Ⅲ領域)のせん断速度の定常流動を一度与えた後、流動を停止し、室温(25℃)で1

*京都大学工学部高分子化学教室

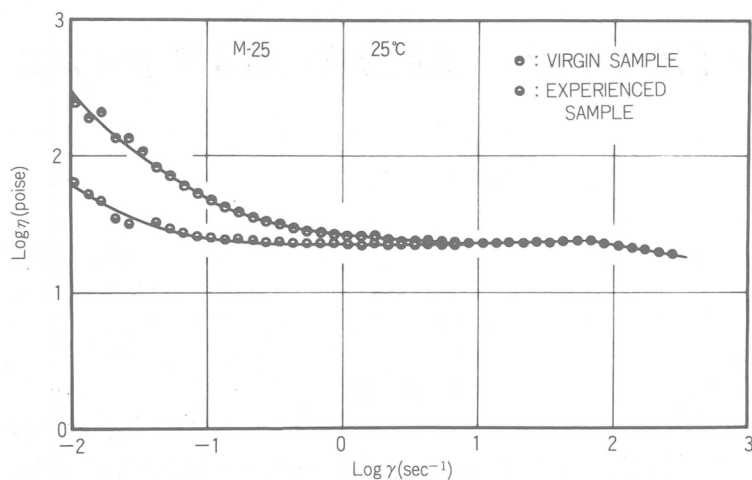


図1 典型的なサーモトロピック・コレステリック液晶の流動挙動の履歴による差異

処女試料：等方性液体状態(40℃)から液晶温度まで徐冷して得られた(測定装置内で)試料

経せん断試料：第Ⅲ領域の一定せん断速度で定常流動を与えた後、流動を停止し、室温で1時間放置し再び測定を始めたもの

時間放置し、再び測定を開始した試料に対する結果である。図1からも明らかなように、処女試料と経せん断試料の流動挙動は異なり、差異が低せん断速度域(第Ⅰ領域)にはっきり現われている⁶⁾。

ところで、各種の流動曲線のうち、原点を通らない直線になるビンガム流動(塑性流動)は、式(1)で表わすことができる⁷⁾。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta_p} (\sigma - \sigma_y) = m(\sigma - \sigma_y) \quad (1)$$

ここで、 η_p は塑性粘度(plastic viscosity)、 m は移動度(mobility)、 σ_y は降状値(yield value)である。この流動を見掛けの粘度(η)の対数とせん断速度($\dot{\gamma}$)の対数の形で図示すると、図2のようになる。

図2の曲線はビンガムの式(1)からの計算曲線であるが、 η として図1の実験値を用い、降状値を8, 4, 1 [dyn/cm²]とした場合の曲線を示している。 σ_y が大きいほど、低せん断速度で、 $\log \eta$ の低下が激しい。

図2と図1を比べてわかることは、液晶の流動が高せん断速度領域を除くと、ほぼビンガムの式で表わされること、また図1における粘度曲線の低せん断速度領域に現われた経せん断試料と処女試料の差異は、図2における降状値の大小に対応していることがわかる。

処女試料では、容器全体に十分安定な組織構造が成長している(壁面から壁面まで)と考えられるが、経せん断試料においてはすでに壊れた組織が等方性状態を経ないでは元の状態に戻らず、より壊れやすい組織にしか成長しないことを示しているといえよう。

図1の粘度曲線は、コレステリック液晶について得られたものであるが、Porterら^{8~10)}が発表しているネマチック、スメクチック、およびコレステリック液晶の粘度挙動も高せん断速度側の第Ⅲ領域を欠くが、図1のそれと同様なものとなり、多くの実測例から結局バルクの液晶の粘度曲線はどのタイプの場合も、模式的には図3の実線の形に帰納されるのである。

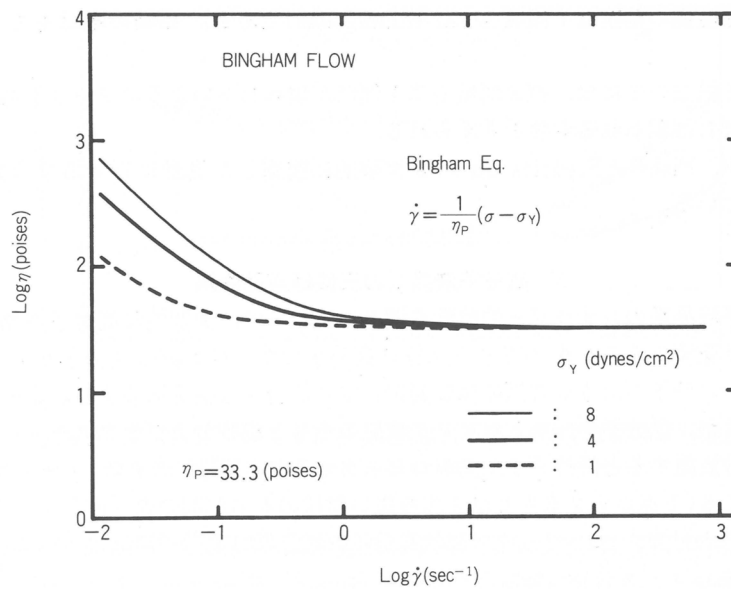


図2 ビンガム流動(塑性流動)の粘度曲線〔ビンガムの式(1)による計算曲線と種々の降状値の場合を比較〕

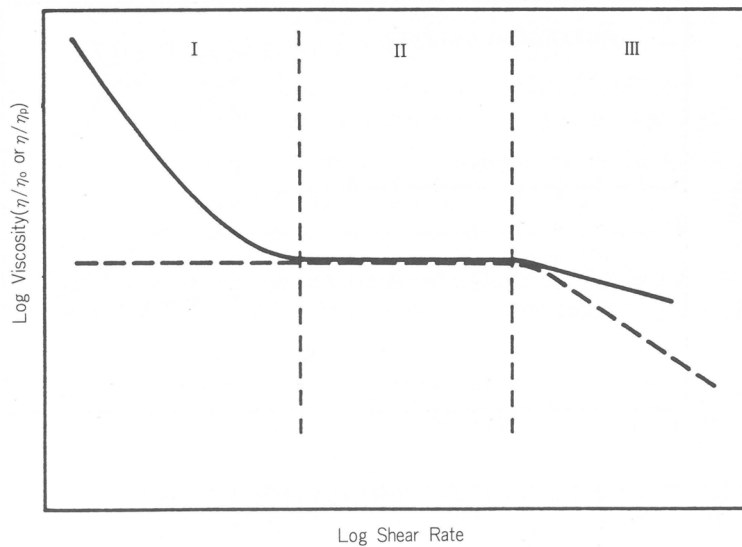


図3 液晶の粘度挙動の模式図

実線：液晶相，破線：等方性相または一般高分子の濃厚系(メルトを含む)
 η_0 ：ゼロせん断粘度， η_P ：プラトー(Region II)粘度

結論として，一般に低分子液晶(サーモトロピック液晶)の見掛けの粘度とせん断速度の関係を模式的に示すと，図3の実線のように表わされる。そして，せん断速度に対して特徴的な3つの領域にわけられる。第I領域は見掛けの粘度がせん断速度の増加とともに急激に低下する領域，第II領域は見掛けの粘度がせん断速度に対して変化しないプラトー領域(ニュートン領域ともいう)，第III

領域は高せん断速度側の粘度低下領域(shear thinnig領域)である。領域の幅はもちろん系によって異なる。

報告されている結果の中には、第Ⅲ領域や第Ⅰ領域が現われないようなデータもあるが、これは測定範囲を広げれば現われるものと考えられる。

図示は略したが、FisherとFredricksonら¹¹⁾が実験的に観測した流動に対する壁面効果は、第Ⅰ領域にあらわれている。

3. 高分子液晶系の三領域流動曲線

一般的な高分子液晶系のレオロジー的特性を観るに先だて、典型的な高分子液晶のレオロジー特性を知ることは重要である。 α -ヘリックス棒状高分子の系では1個の高分子がちょうど低分子液晶における1つの分子のような液晶の構成要素となり高分子液晶を形成する。この場合リオトロピック液晶であるが、低分子サーモトロピック液晶のそれと構成およびテクスチャーなどが相似である。また、十分放置すると低分子サーモトロピックのそれと相似なポイント・ディスクリネーションの組織像を与える(1点から2本または4本の黒い帯状のものが別の点へ達している偏光顕微鏡像¹²⁾)。このようなわけで、 α -ヘリックス棒状高分子の液晶系は高分子液晶の1つのモデルとみてよいと考えられる。

ポリペプチドの α -ヘリックス棒状高分子であるラセミ化・ポリ- γ -ベンジル・グルタメート[PBG]の*m*-クレゾール溶液の種々の濃度の定常流粘度挙動の実例を図4に示す¹³⁾。3, 5, 7(%)の等

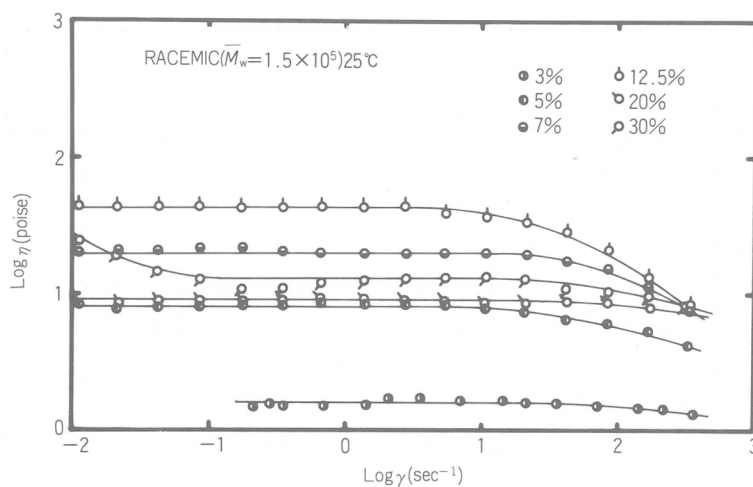


図4 PBG(ラセミ化・ポリ- γ -ベンジル・グルタメート)の*m*-クレゾール溶液の粘度挙動
3, 5, 7(%) : 等方相
12.5(%) : 両相系
20, 30(%) : 液晶相

方性溶液では、ゼロせん断粘度 η_0 が決定できる型をしている。高濃度の液晶溶液では図3に示すところのRegion Iが現われている。

各濃度の溶液について、異なった温度での測定結果はVinogradovの方法¹⁴⁾によって1本の統一曲線にまとめることができる¹³⁾。重ね合わせは等方性溶液の場合非常に良好であるが、溶液液晶相

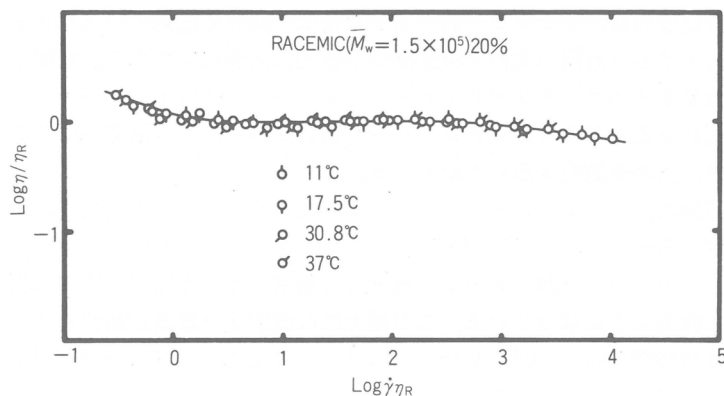


図5 PBG 20(%)の溶液すなわち液晶試料の種々の温度における粘度曲線をVinogradovの方法によって合成したマスターカーブ

の場合やや不良である。液晶相の場合の例を図5に示す。図5の溶液液晶相の挙動は図3の実線に示すように、Region I, Region II, Region IIIの3つの領域に分けることができる。上述したのはほんの一例であるが、高分子¹⁵⁾、低分子を問わず多くの液晶系の流動挙動が、図3の実線で模式的に示されるといえる。今日では、液晶の三領域流動曲線と称されている¹⁵⁾。

一方、等方性溶液の挙動は図3(破線)のように模式的に表わされ、ニュートン領域と高せん断速度側のshear thinning領域からなっている。濃度との関係あるいは、温度、分子量などとの関係を比較するためには、等方性溶液の η_0 に相当するものとして、液晶相については、 η_P (プラトー粘度)を用いざるを得ない。ここでは、 η_0 および η_P を η_R という記号で表わす。

濃度との関係は一般に、 η_R は等方相-液晶相転移濃度 ϕ^* (体積分率)で極大をとり、液晶濃度範囲では濃度と共に一旦急減し、極小をとったのち、再び濃度と共に幾分増加するようである¹³⁾。

ϕ^* で極大をとるような粘度と濃度の関係は、Papkovら¹⁶⁾も[PBA]剛直性高分子の系について報告しており、液晶性高分子の溶液について広く一般にみられるものである。

異なった濃度溶液の粘度挙動に対しても、Vinogradovの方法を適用できる。ただし、その際は、濃度の領域を、等方性溶液濃度、等方相-液晶相共存濃度、完全液晶相濃度というように区分する必要がある¹³⁾。

液晶相の η_R の分子量依存性は、 $M_w^{5.5}$ を得ている。Bairdら¹⁷⁾はPPTに対して6.8乗、Papkovら¹⁶⁾はPBAに対して8乗の依存性を得ている。ちなみに、Doiの理論¹⁸⁾では6乗を予想している。

4. 流動光学的手段による三領域流動曲線の解明

4.1 レオ・オプティクス(流動光学)の手法

高分子液晶の変形・流動過程で構造(組織)上のような変化が生じているかを知ることは、液晶紡糸の機構を明らかにする上で極めて重要であり、また、高性能材料として用いられつつある液晶性高分子の性能発現機構を解明する上でも重要である。通常はポリドメイン的な高次組織を形成する液晶系の構造(組織)の変化を追跡することは、顕微鏡観察のみでは限界があり、また、レオロジー量の測定から推測することは不可能に近い。そこで、結晶性高分子固体やブレンド、ブロック共重合体の変形機構の解明に有効であったレオ・オプティクス法(Rheo-optics)¹⁹⁾の応用が考えられる。

液晶系の研究のためにスペクトル法²⁰⁾と偏光法²¹⁾の二つのレオ・オプティクス法が開発されてきた。それらの詳細は紙数の都合で成書²²⁾に譲るが、ここではそのあらましだけを紹介する。

スペクトル法というのは、レオロジー的性質と同時に、試料の透過光のスペクトルを測定するものであり、コレステリック液晶の変形・流動機構の解明に大変有用である。装置は石英製コーン・プレートを備えたレオメーターとスペクトロ・フォトメーター(Jasco UVIDEC-1)の組合せである。この装置を用いることにより、レオロジー的性質と同時に、せん断変形中あるいは停止後の試料の透過光のスペクトルを測定することができる。

偏光法の測定装置は、石英コーン・プレートを備えたレオメーターと直交または平行偏光子系の透過光強度を測定する光学系から成る(図6)。コーン・プレートの回転軸に平行に進行する単色の光束が、偏光子、プレート、試料、コーン、検光子を通過して、光電子増倍管に受光され、その透過光強度が測定されるようになっている。この偏光法の流動光学量測定装置によって、主に3つの光学量(I_x , I_ϕ , I_E)が測定される(図6参照)。ここに、 I_x および I_ϕ はそれぞれ流動方向が対角位に

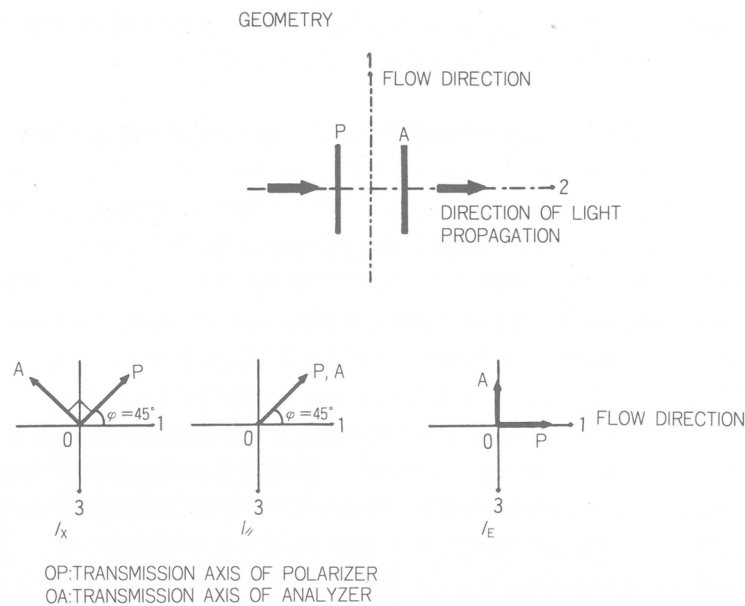


図6 液体および液晶用の流動光学測定装置(偏光法)の光学系
1: 流動方向, 2: 光の進行方向, 3: コーン・プレートの半径方向
OP: 偏光子の透過軸, OA: 検光子の透過軸

なるように光学系を配置した単色光の直交偏光子系および平行偏光子系透過光強度である。 I_E は流動方向と検光子の透過軸が一致するように配した消光位の直交偏光子系透過光強度である。系がネマチックのモノドメインの連続相である場合には、 I_x と I_ϕ はせん断速度などに伴う試料のレターデーション Γ の変化により、次式に基づいた対称的な波形を描くはずであり、 I_E は0に近い値になるはずである²¹⁾。

$$I_x = k \sin^2(\pi \Gamma / \lambda)$$

$$I_\phi = k \{1 - \sin^2(\pi \Gamma / \lambda)\}$$

ここで、 k は散乱などの効果を考慮した係数であり、 λ は光の波長(今の場合、6,328 Å)である。

4.2 高分子液晶の変形機構と流動中の構造

測定結果の一例として、図7にPBG20(%)*m*-クレゾール溶液の定常の I_x , I_ϕ , I_E をせん断速度に

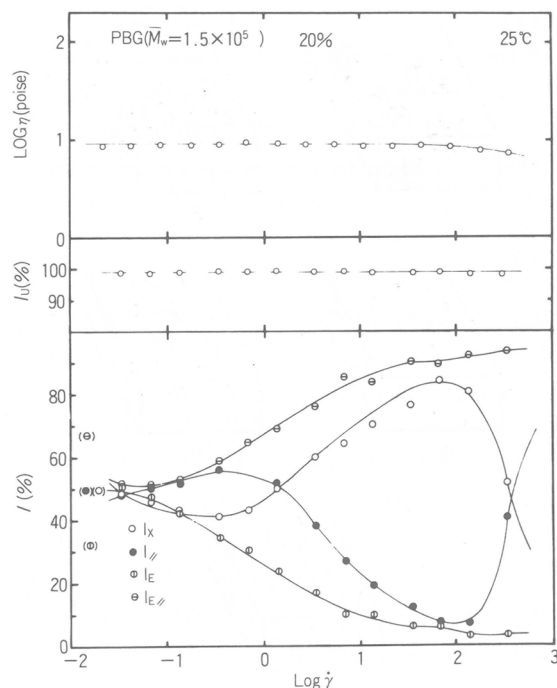


図7 高分子液晶の流動光学的挙動(下図)

定常流動中の I_x (○), I_x' (●), I_e (⊙) を測定せん断速度 ($\dot{\gamma}$) に対してプロットした図。() 内は未変形時の値。試料: PBG 20% 溶液(ネマチック液晶)

対して示した。 I_x , I_x' が対称的な波形変化を示すのは, 系のレターデーション (Γ) がせん断速度に対して変化しているからであると考えられる。Region II の最高せん断速度付近で I_e が 0 に近く I_x , I_x' の振幅が 100 (%) に近いのは, 系がほぼ完全な配向連続相として流動していることを暗示している。なお, 図示は略したが 30 (%) 溶液の光学的挙動もほぼ同様である。

高分子液晶のバルク構造として図 8 に模式的に示されるような 3 つの存在状態を考えると, レオ・オプティカルな挙動とレオロジー的挙動とが合理的に説明できることがわかった^{6, 21, 22})。図の左側は高分子ネマチック液晶の, 右側は高分子コレステリック液晶の構造モデルである。未変形の液晶は, 第 1 節で述べたように一般にはポリドメイン構造をとっている。それを模式的に表わしたのが図 8 の [I] である。ネマチック液晶の場合は, disclination point あるいは disclination line によって, 局所的にディレクターの方向の多様性を発現している。このような静止状態の構造に, ある一定以上のせん断力を定常的に与えると, 分子が一定方向に配向しようとするため, disclination point や line の影響は弱まり, 配向連続相マトリックスが実現するが, 必ずしも完全ではなく, そのマトリックス中にディレクターの方向が必ずしも全体の配向方向に一致しない部分(未順応ドメイン)が残存する。このような状態になると I_e はやや小さくなり, I_x , I_x' の波形変化が観測されることが考えられる(図 8 の [II] の状態)。

せん断力による配向効果が, disclination に完全に打ち勝つと, 系はほぼ完全な配向連続相となって流動する(図 8 の [III])。また, コレステリック液晶の場合には, 未変形状態はポリドメイン・フォーカルコニックあるいは球晶的組織が積み重なっているような多結晶的な組織(図 8 の [I])をしているが, せん断力によってドメインの接合・拡大が進むと, 配向ネマチック連続相が実現する。し

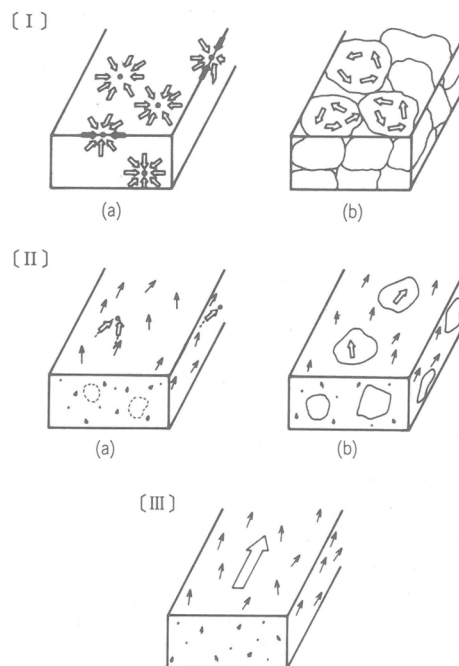


図8 高分子液晶の三つの存在状態の模式図(説明本文参照)

かし、せん断力が充分大きくない間は、やはり、配向連続相マトリックス中に未順応ドメインが分散して残存した状態(図8の〔II〕)になる。このとき、 I_x 、 $I_{\parallel}$ の波形変化は観測されるが、振幅は制限されたものとなり、また、 I_e も有限になると考えられる。さらに、せん断速度が大きくなると、系全体が配向連続相(図8の〔III〕)となり、 I_x 、 $I_{\parallel}$ の波の振幅は大きく、 I_e は0に近づくと考えられる。

レオ・オプティカルな挙動とレオロジー的挙動の変化を、逐一对応させることは現在のところ、必ずしも成功していないが、全体的な構造変化と粘度曲線の各Regionとは概略対応している。対応がこまかくつけられない大きな理由は、光学量が局所的な構造変化に非常に鋭敏であるのに対して、レオロジー量は全体的平均をつかんでいるからである。しかし、両者の結果は決して矛盾するものではなく、本来、補完的なものである。現段階では、Region II(ニュートン領域)が現われるのは、不完全ながらも配向連続相(図8の〔II〕)が形成されたことと対応していると言える²²⁾。そして、Region IIの最高のせん断速度ではほぼ図8の〔III〕のような構造が実現すると考えられる(I_x 曲線の波の振幅は最大となっている)。

参考文献

- 1) 浅田忠裕(飯村, 浅田, 安部編), 液晶高分子, 第三章および第五章, p.41およびp.156, シグマ出版(1988).
- 2) S. L. Kwolek, U. S. Patent No. 3, 671, 542(1972).
- 3) L. L. Chapoy, R. W. Duke, *Rheol. Acta*, 18, 537(1979).
- 4) 浅田忠裕(日本学術振興会第142委員会編), 液晶デバイスハンドブック, p.55, 日刊工業新聞社(1989).
- 5) 浅田忠裕, 芝原嘉彦, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 10, 39(1982).

- 6) 浅田忠裕, 日本レオロジー学会誌, **10**, 51(1982).
- 7) E. C. Bingham, "Fluidity and Plasticity", McGraw-Hill, New York(1922).
- 8) R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1826(1962).
- 9) R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **34**, 51(1963).
- 10) R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **34**, 55(1963).
- 11) J. Fisher, A. G. Fredrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 267(1969).
- 12) T. Asada, S. Onogi, *Polymer Eng. Review*, **3**, 323(1983).
- 13) T. Asada, T. Tanaka, S. Onogi, *J. Appl. Polym. Sci., Symp.*, **41**, 229(1985).
- 14) G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, *J. Polym. Sci., A 2*, **4**, 135(1966).
- 15) K. F. Wissbrun, *J. Rheology*, **25**, 619(1981) ; Paper presented at the ACS Topical Workshop on Flow-Deformation and Molecular Reorganization in Polymers with Crystalline and Liquid Crystalline Order, Montreal, April(1986).
- 16) S. P. Papkov et al., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **12**, 1753(1974).
- 17) D. G. Baird, *J. Rheol.*, **24**, 465(1980).
- 18) M. Doi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **19**, 229(1981).
- 19) 浅田忠裕, 工業化学雑誌, **73**, 1303(1970).
- 20) T. Asada, K. Toda, S. Onogi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **68**, 231(1981).
- 21) T. Asada, H. Muramatsu, R. Watanabe, S. Onogi, *Macromolecules*, **13**, 867(1980).
- 22) T. Asada, "Polymer Liquid Crystals", A. Ciferri et al., Ed., pp.247~273, Academic Press, New York(1982).

極低温における高分子材料の機械的特性

山岡 仁史*, 宮田 清美*

H. Yamaoka K. Miyata

1. はじめに

最近, 極限状態において用いられる諸材料の研究が注目されるようになり, 高分子材料についてもその傾向は顕著である。一般に, 高分子材料に対する極限条件として, もっとも考慮しなければならない因子は温度である。ここで対象となる広い温度領域の中で, 高温側で用いることのできるポリマーについては, 長い研究の歴史とともに優れた耐熱性を示す種々の高分子材料が開発されてきた。しかし, 低温における高分子材料についての研究は少なく, また, 実用面でも低温用高分子材料に対する要求はあまり多くなかった。ところが, 最近のめざましい技術開発とともに, 超伝導工学, 宇宙工学あるいは核融合工学の分野において, 極低温で用いることのできる高分子材料に対する関心が急激に高まってきた。

本研究においては, 各種ポリマーのフィルムを試料として, 極低温における機械的特性の測定を行った結果について報告し, ポリマーの低温特性と化学構造との関係について考察する。

2. 実験

試験としては, ポリフェニレンスルフィド(PPS, 東レ), 化学構造の異なる3種類のポリイミド(Upilex-Sおよび-R, 宇部興産; Kapton, du Pont)およびポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート(PEN, 帝人)のフィルムを用いた。結晶化度の異なるPENフィルムは, 2軸延伸の熱処理時間を調節することにより作製した。各試料の結晶化度は, 密度測定の結果から決定した。ポリマーの機械的特性は引張り試験法により測定し, 試料片の形状は, 5 mm×90 mm, 厚さ50 μmで標点間距離は50 mmであった。測定は主として77 Kで行い, 得られた荷重-伸び曲線より, 引張り強度, 弾性率および破断伸びを求めた。

3. 結果および考察

3.1 PPS

PPSフィルムにおける荷重-伸び曲線の温度依存性を図1に示す。他のポリマーの場合と同様に, 温度の低下にともない引張り強度が増加し破断伸びは減少するが, 77 Kで約12%, 4.2 Kでも約7%の伸びが観測された。弾性率の変化はあまり顕著ではないが, 温度の低下とともにやや増大する傾向が認められた¹⁾。

図2から明らかなように, 77 KにおけるPPSの引張り強度は歪み速度に依存せず一定の値となる。また, 弾性率や破断伸びについてもほぼ同様の関係が成立し, 低温におけるPPSの機械的特性は, 実験を行った範囲内では歪み速度に依存しないことが確認された。

これらの結果から, PPSフィルムは低温でもある程度の柔軟性をもつ優れた低温用高分子材料で

*京都大学・原子炉実験所

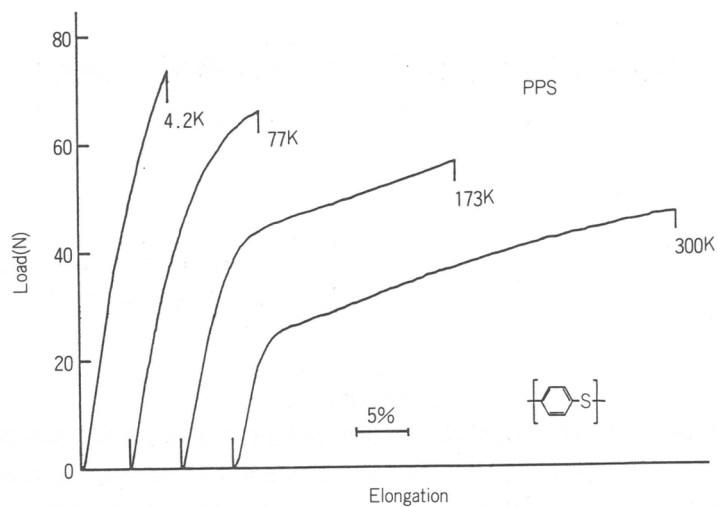


図1 PPSの荷重-伸び曲線における温度依存性

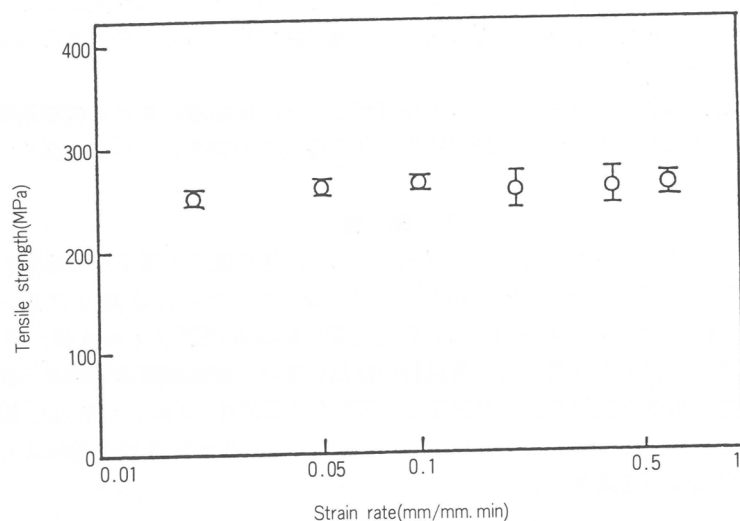


図2 77KにおけるPPSの引張り強度と歪み速度との関係

あると結論できる。

3.2 芳香族ポリイミド

代表的な芳香族ポリイミドであるKaptonの引張り弾性率が4～300Kの温度範囲でほとんど変わらず、4Kにおいても約10%の破断伸びを示すことはすでに知られている²⁾。図3に、本研究で取り上げた3種類のポリイミドの77Kにおける荷重-伸び曲線を示す。図から明らかなように、低温における機械的特性も室温の場合と同様に、ポリマーの化学構造に大きく依存する。本実験で得られた77Kおよび300Kでの特性値を、表1に示す。Kaptonについては文献とほぼ同じ値が得られ、実験の再現性が確認された。Upilexについては、室温測定の場合と同様に、-Rよりも-Sの方が引張

表1 芳香族ポリイミド類の77Kおよび300Kにおける機械的特性値

Sample	Temp. (K)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)
Upilex-S	77	499	12.0	11.9
	300	419	9.3	34.0
Upilex-R	77	311	5.5	84.8
	300	254	3.8	107
Kapton	77	313	5.7	19.4
	300	201	3.5	77.1

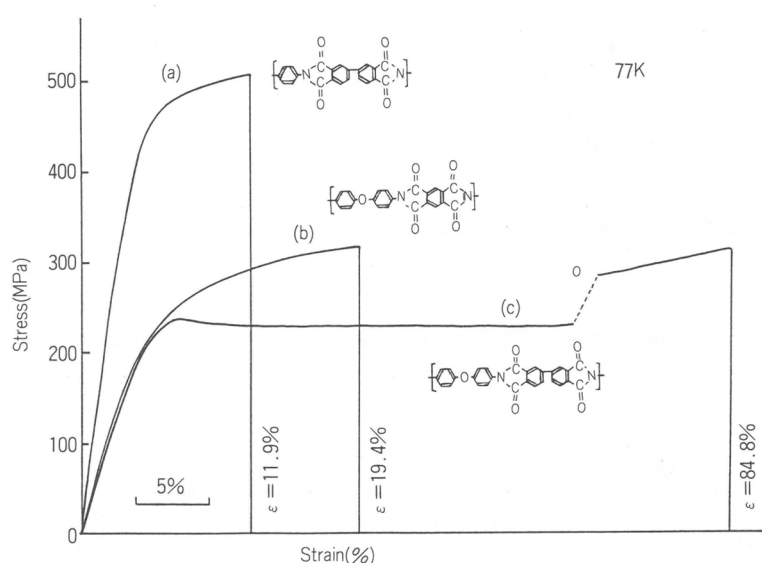


図3 芳香族ポリイミド類の77Kにおける荷重-伸び曲線

(a) Upilex-S, (b) Kapton, (c) Upilex-R

り強度や弾性率は大きいですが、伸びはその逆となることが認められるとともに、いずれのポリマーもKaptonと同じように優れた低温特性をもつことが確かめられた。

3.3 PEN

現在のところ、ポリマーの低温特性に対する結晶化度の影響については、まだほとんど実験が行われていない。

図4に、結晶化度の異なるPENフィルムの77Kにおける荷重-伸び曲線を示す。結晶化度29%の試料は、降伏点をすぎても一定の伸びを示したのち破壊するのに対して、44%の試料は、明確な降伏点示すことなく脆性破壊に近い形で破断する。表2に、77Kでの機械的特性値と結晶化度との関係を示す。非晶性ポリマーの場合を除くと、破断強度と伸びは、結晶化度の増加とともに減少する。室温測定では、破断強度は結晶化度の増加とともに減少するが、反対に伸びが増加することが認められ、これは結晶領域中の折りたたまれた分子鎖がほぐれていくためであると考えられる。77Kでの破断伸びが結晶化度の増加とともに減少することは、この温度では結晶領域の分子鎖は凍結されて、非晶領域のポリマー鎖のみが分子運動に関与することを示す。また、非晶部分の少ない試料は

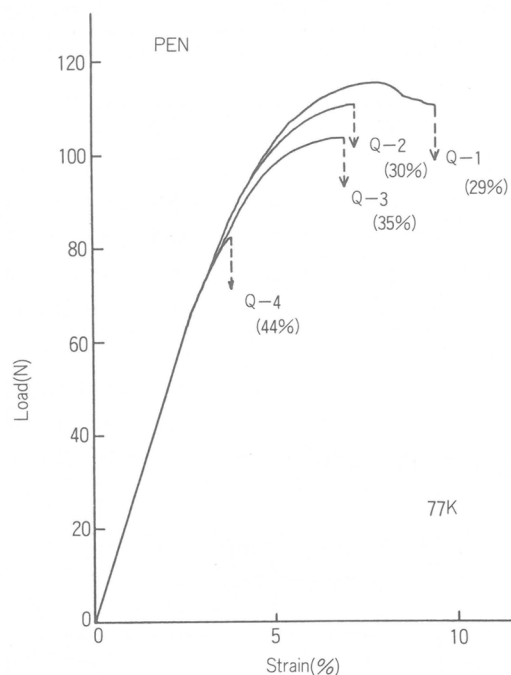


図4 結晶化度の異なるPENの77Kにおける荷重-伸び曲線
(カッコ内の数値は各試料の結晶化度をあらわす)

表2 77KにおけるPENの機械的特性値と結晶化度との関係

Crystallinity (%)	Yield Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at Yieldpoint (%)
0	110	4.7	2.7
29	459	10.4	7.9
30	443	11.0	7.0
35	427	11.4	6.9
44	325	11.1	3.8

ど脆性破壊の形となる事実は、低温では非晶領域のタイ分子の部分に応力集中がおこるためと解釈される。さらに、室温では結晶化度の増加とともに増大する弾性率が、77Kではその影響をほとんど受けないという事実も、これらの推論を裏付けるものであると考えられる。

表2において、非晶性ポリマーに関する特性値が、他のいずれの試料の値よりも低いことについては、現在のところ明確な説明はできない。おそらく、ポリマー鎖の適当な配列が低温での機械的特性に対しても有利に働くものと予測されるが、どのような形態が望ましいかについては、今後の検討課題である。

3.4 高分子の化学構造と低温特性との関係

一般に、高分子化合物は、そのガラス転移温度(T_g)以下の温度領域ではポリマー鎖のセグメント運動が凍結されて脆くなるために、高分子特有の粘弾性的挙動を示さなくなることが多い。しかし、

観点を変えると、 T_g が常温より高いポリマーの場合には、常温から低温への冷却過程において極端な物性変化が起こらないので、低温特性という面からは有利であると予測される。上に述べたPPS ($T_g \sim 90^\circ\text{C}$)、Kapton ($T_g \sim 410^\circ\text{C}$)、Upilex-S ($T_g > 500^\circ\text{C}$)、-R ($T_g \sim 285^\circ\text{C}$)は、その典型例であろう。

ポリマーの化学構造と低温特性との関係については、現在のところ、ほとんどわかっていないが、経験的には、結合角を変化し得るような主鎖骨格をもつポリマーが、より優れた低温特性を示すように見受けられる。すなわち、分子鎖セグメントが完全に凍結された場合には、変形は主としてポリマー鎖中に存在する原子価角の曲げによって生ずるから、酸素やイオウなどの原子を主鎖に含むものや、フェニル環を主鎖に含む場合には、パラ位置の結合よりもオルトあるいはメタ位置に結合がある方が有利である。主鎖に複素環結合をもつポリマーも、同様の理由から有望であると考えられる^{3, 4)}。

すでに述べたように、 T_g 以下の温度では、ポリマー鎖のセグメント運動は凍結されるので、分子の局所的な運動や結晶中の欠陥などに起因する種々の緩和現象が、ポリマーの低温物性に大きな影響を与える⁵⁾。たとえば、ねじれ振子法により測定されたポリエチレンテレフタレート⁶⁾の力学物性の温度依存性の実験において、結晶化度の増加とともに、209Kに極大をもつ γ 緩和は減少し、22 Kの ϵ 緩和が増大する。さらに、延伸試料においては、46Kに延伸条件によって変化する δ 緩和が観測されている⁶⁾。このような T_g 以下における緩和現象が、ポリマーの低温における機械的特性と密接な関係をもつものと考えられるが、まだ実験的には証明されておらず、今後に残された興味深い問題である。

4. おわりに

以上に、比較的最近に開発された高分子材料の低温における機械的特性について述べてきたが、これらの材料を電気絶縁材、熱絶縁材、圧力絶縁材(シール材)として用いるときには、誘電特性、絶縁破壊特性、熱伝導性、気体透過特性などの温度依存性も考慮する必要があり、使用目的に合う材料を選択する場合の条件は、さらに複雑になる。

一方、利用面においては、すでに述べた宇宙開発の分野において、人工衛星やスペースシャトルには多くの低温用材料が使われており、さらに、現在計画中のリニアモーターカーが実現すれば、極低温用高分子材料は不可欠の構成要素となるであろう。また、超高密度記憶を実現する可能性のある光化学ホールバーニングのための機能素材として利用されることも提案されており、そのほかにも応用分野が拡大する方向にある。

したがって、今後は、基礎的な低温物性の面からの着実なデータの蓄積と、分子設計の概念を取り入れた系統的な材料合成が必要であると考えられ、これらを総合的に結び付けることによって、近い将来、より優れた極低温特性を有する新しい高分子材料が開発されることを期待したい。

文 献

- 1) H. Yamaoka, K. Miyata, *Adv. Cryog. Eng. Mater.*, **26**, 161(1986).
- 2) R. P. Reed et al., *Cryogenics*, **13**, 67(1973).
- 3) 山岡仁史, 機能材料, **9**(6), 35(1988).
- 4) 矢野興紀, 山岡仁史, 高分子, **39**, 596(1990).
- 5) 和田八三久, “高分子の固体物性”, 培風館, p.260(1971).
- 6) C. D. Armeniades, E. Baer, *J. Polym. Sci., A-2*, **9**, 1345(1971).

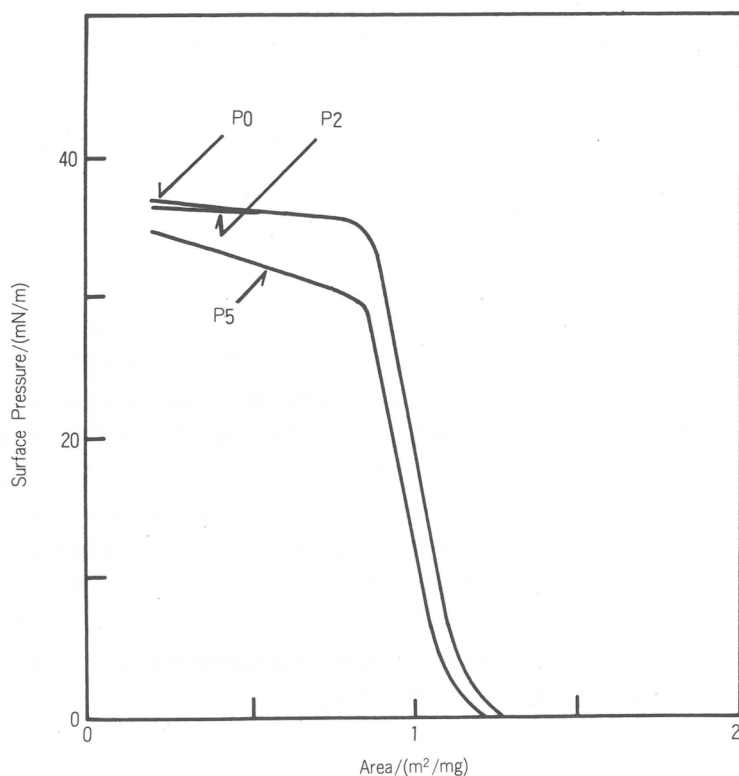


図2 P系列の表面圧-面積曲線

た試料の組成および固体試料の T_g を表1に示す。P2, P5ではピレン基は疎水性側鎖基の約2モル%, 13モル%導入されている。得られた高分子を0.01wt%のベンゼン溶液とし, 純水上に展開した。図2に表面圧-面積(π -A)曲線を示す。水面膜を圧縮していくと約 $1 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ で表面圧が急激に上昇する。さらに圧縮すると膜は崩壊し圧力は平坦になる。極限占有面積は π -A曲線を圧力ゼロに外挿することによって得られる。P0では $1.13 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ であるが, P5では $1.09 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ と幾分低くなる。ピレン基はオクチル基よりも分子量が大きいので, ピレンを多く含む試料は極限占有面積は幾分小さくなる。PVAの極限占有面積を $0.12 \text{ nm}^2 \text{ unit}^{-1}$ と仮定すると, アセタール部分の極限占有面積はピレン基の濃度のいかんに関わらず $0.36 \text{ nm}^2 \text{ unit}^{-1}$ と計算される。この値はポリビニルアセタールについて緒方らにより報告されている値^{7, 8)}とほぼ一致する。累積膜は石英板を基板として垂直引き上げ法によりY膜として作成した。累積膜はその上下に蛍光性分子を含まないP0を4層累積して保護膜とした。いずれのポリマーの π -A曲線もクロモフォアの導入と共に崩壊圧, 極限占有面積が若干減少するが累積性は良好であった。図1, 図8の試料では 19°C , $20 \sim 25 \text{ mN/m}$ で, 基板上に累積比1で積層することができた。図3(a)はP2累積膜の蛍光強度と累積層数との関係, 図3(b)はP5累積膜の吸光度と累積層数との関係である。ここで累積層数は基板の片面での層数であり, 膜は基板の両面に累積されているので, 累積層の総数はその2倍である。図3の結果は基板への累積が良好に行われていることを示している。Poly(vinyl octal) (PVO)の膜厚は緒方らによりエリプソメトリーを用いて測定されており, 1層当り 1.05 nm の値が得られている^{7, 8)}。

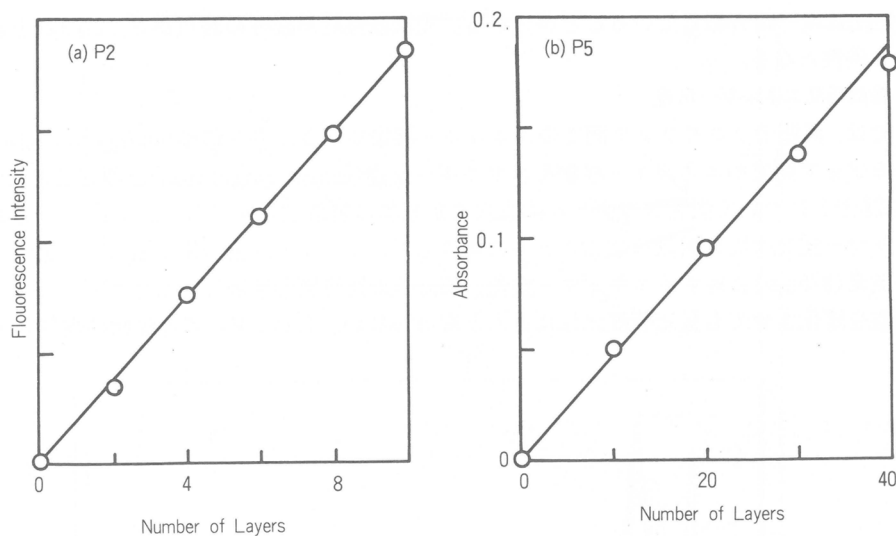


図3 (a)P 2 累積膜の蛍光強度と累積層数との関係
(b)P 5 累積膜の吸光度と累積層数との関係

2.1 発色団の均一分布性

図4は、試料P2とP5の6層の蛍光スペクトルを示す。P2では全くエキシマー蛍光が見られない。ピレン基が数%以下では発光スペクトルはP2 [$X/(X+Y)=2.0\%$]と同じであり、エキシマー蛍光は認められない。ピレン基を含む低分子LB膜では著しいエキシマー蛍光がみられるので⁹⁾、この点は顕著な相違点である。ピレン基濃度が高いP5 [$X/(X+Y)=12.5\%$]でも、2層ではエキシマー発光は見られない。しかし多層に累積すると、例えば図4に示すように6層に累積すると、480nm付近にエキシマー蛍光(E2)が、400~440nmに別種のエキシマー蛍光(E1)がみられる⁹⁾。P5の励起スペクトルはモノマー蛍光、エキシマー蛍光でモニターしても、ピレンの励起スペクトルと同じであるので、エキシマーは励起状態で形成されているものと考えられる。したがって、累積層数が十分少ない試料についてみると、発色団はポリマー主鎖に結合され、凝集が抑えられてお

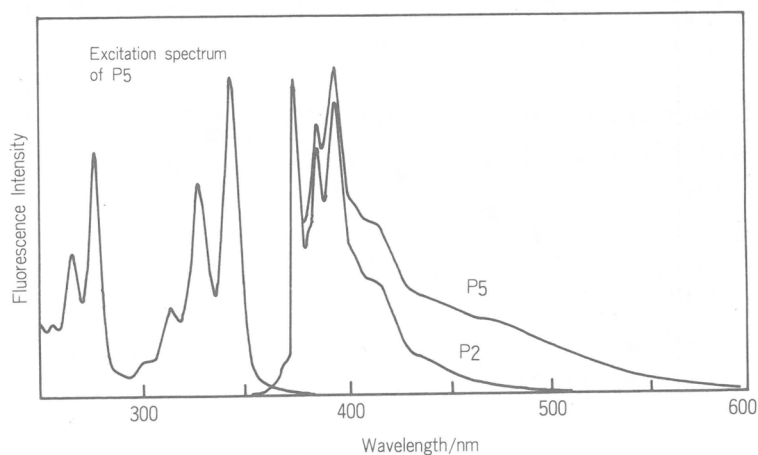


図4 P2(6層)とP5(6層)の蛍光スペクトルおよびP5の励起スペクトル

り、発色団は均一に分布していることが分かる。光機能性材料設計の観点から、このことは高分子の優れた特性となる。

2.2 層間励起エネルギー伝達

ここでは、異種のクロモフォア間でのエネルギー移動をエネルギー移動(energy transfer)、同種のクロモフォア間でのエネルギー移動をエネルギー伝達(energy migration)と呼ぶことにする。図5は、試料P5について蛍光スペクトルに及ぼす累積膜の層数依存性である。モノマー蛍光に対するエキシマー蛍光の比は層数の増加とともに増大し、スピコート膜の値に近づく。図6には、モノマー蛍光(375nm)に対するエキシマー蛍光(480nm)の比を累積層数に対してプロットした。P2では層数を変化させても蛍光強度比はほとんど変わらない。しかしP5では層数の増加とともに著

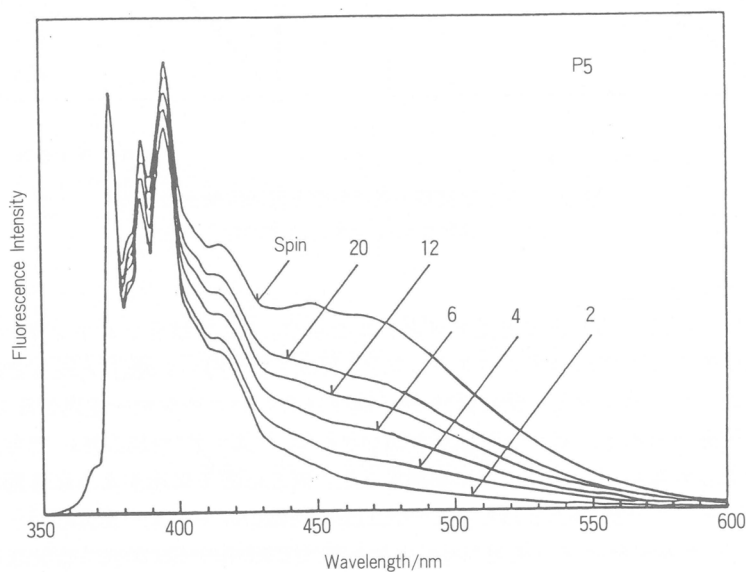


図5 P5の蛍光スペクトルに及ぼす累積膜の層数依存性。図中の数字は層数

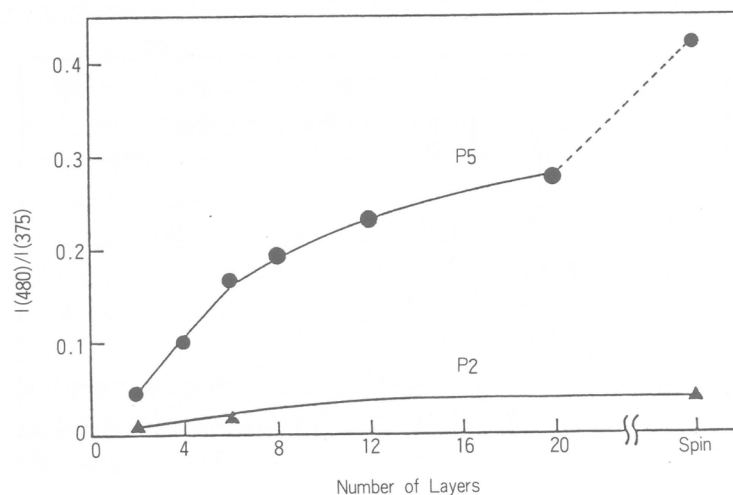


図6 モノマー蛍光強度375nmに対するエキシマー蛍光強度480nmの比の累積膜層数依存性

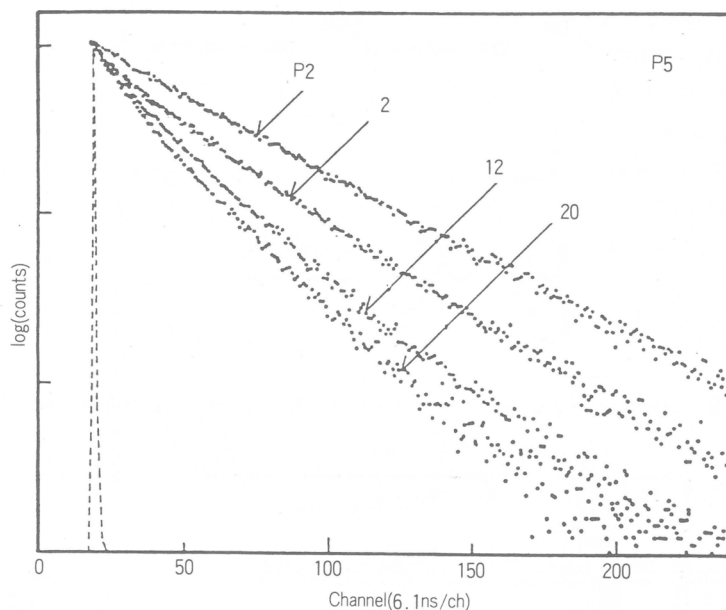


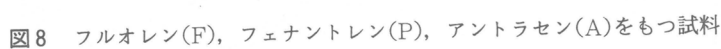
図7 ピレンモノマー蛍光の時間減衰の累積膜層数依存性. 図中の数字は層数

しく増大し、10層を越えてもまだ増大する。図6に対応して、ピレン濃度が高い試料では、モノマー蛍光減衰も累積膜層数の増加とともに速くなる。試料P5についての結果を図7に示す。比較としてエキシマー形成部位をもたないP2の時間減衰曲線も示すが、これはピレン固有の蛍光寿命280nsを示す。このエキシマー蛍光は次のような機構によるものと考えられる。すなわち膜内でもエキシマー形成部位へのエネルギー伝達は存在するが、ピレン濃度は高くなく、エキシマー蛍光として観測されるほどエネルギー伝達は効率的でない。しかし累積膜では層間で起こるエネルギー伝達のために、わずかのエキシマー形成部位へ励起エネルギーが流入し、膜層数が増大するに従って3次元エネルギー伝達に近づくものと考えられる。すなわちエキシマー形成部位へのエネルギー伝達は膜中のピレン濃度が高いときは、累積膜層数に依存してよく起こりスピコート膜に近づくが、ピレン濃度が低いときは累積層数に依存せず、ほとんどエキシマー蛍光を出さないものと考えられる。ピレン基間のFörster型励起エネルギー移動の臨界距離は約1.1nmであり、本実験における高分子LB膜厚とはほぼ同程度である。

ここで注意すべきことは、この現象は膜中でのクロモフォア濃度、励起エネルギー移動の臨界距離および膜厚に関係する点である。高分子LB膜では膜厚が薄く、励起エネルギー移動の臨界距離に近いために容易に膜厚方向のエネルギー移動・伝達が起こるが、低分子LB膜ではエネルギー移動の臨界距離に比べて膜が厚いために面内エネルギー移動・伝達が主要な過程となる。分子素子などにおいて、層間でのエネルギー移動・伝達を利用したいとき、高分子LB膜が有利となろう。

2.3 層間励起エネルギー移動

試料の分子構造を図8に示す。図1の試料と同様にPVAにオクチル基と蛍光性基を高分子反応で導入したものである。蛍光性基にはフルオレン(F)、フェナントレン(P)、アントラセン(A)を選んだ。試料の組成を表2に示すが、クロモフォア濃度は約15mol%である。実験の項で述べたと同様な方法で水面膜を展開し、石英板上に累積した。試料は表面の影響を避けるために、Poly(vinyl octal) (PVO)を基板上4層、表面に4層累積し保護膜とした。F累積膜、A累積膜の吸収スペクト



試 料	l	m	n	$l/(l+m)$
2-fluorenyl (F)	0.067	0.57	0.35	0.12
9-phenanthryl (P)	0.12	0.56	0.32	0.17
9-anthryl (A)	0.073	0.53	0.39	0.12

図10は、エネルギードナー層にFを2層、エネルギーアクセプター層にAを2層用い、層間にPV Oを n 層挟んだ試料(F n Aと略記)についての蛍光スペクトルである。励起光を280nmとしてFを選択的に励起した。F10Aに比べてF2Aでは著しく層間でエネルギー移動が起きていることが分かる。LB膜の膜厚は約1nmであり、FとAの間のFörsterの臨界距離は2.2nmである。明らかにエネルギー

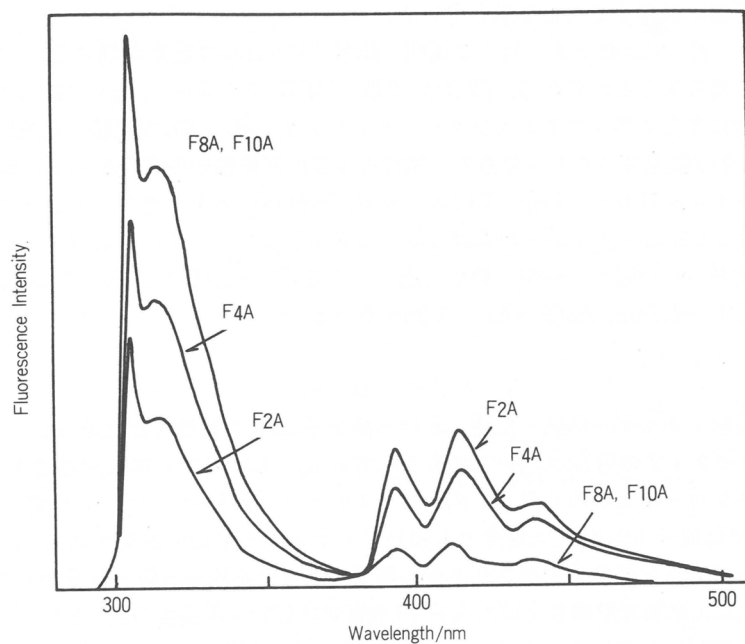


図10 F_nA の蛍光スペクトルの層数依存性

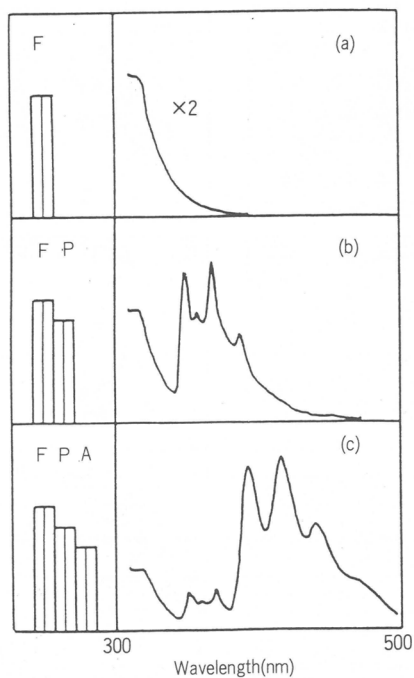


図11 F層(2層)の系(a), F層にP層(2層)を累積した系(b), F層, P層の上にさらにA層(2層)を累積した系(c)の蛍光スペクトル. (a), (b), (c)とも励起はF層

移動効率が層間距離に依存することを示している。

以上より、ドナー層、アクセプター層の2層間の距離をFörsterの臨界距離に近づけると層間でエネルギー移動が起こることが分かる。図11は、F層(2層)のみの系(a)、F層にP層(2層)を累積した系(b)、F層、P層にさらに第3のアクセプター、アントラセン層(2層)を累積した系(c)において、F層を励起したときの蛍光スペクトルである。図11の左側に累積層の模式図を示す。縦軸は励起エネルギー準位を示す。図11(b)ではP層へ励起エネルギー移動が効率よく起こっていること、さらに図11(c)ではA層にまで励起エネルギーが到達しているを示している。このことはクロモフォアの適当な配置により段階的な励起エネルギー移動を起こしうることを示している。なおFörsterの臨界距離 R_0 は $R_0(\text{F-P}) = 1.7\text{nm}$, $R_0(\text{P-A}) = 2.3\text{nm}$ である。

3. 高分子LB膜の特性

以上に述べた励起エネルギー移動・伝達における高分子LB膜の特性をまとめる。

第一には、クロモフォアの分布が均一であることである。クロモフォアを分散させた低分子LB膜では著しいエキシマー蛍光がみられる。例えば、ステアリン酸にピレンヘキサデカン酸(PHA)を分散したLB膜では数モル%のPHA濃度でも顕著なエキシマー蛍光が観測される⁹⁾。これは図12の右図に示すようにピレン基の分布がフラクタル構造をもった不均一分散となるからである¹⁰⁾。これらの系と対照的に、本報告で取り上げた高分子LB膜ではピレン基濃度の高いP5(13モル%)でもエキシマー蛍光が抑制されている。したがって高分子LB膜では図12左図に示すようにクロモフォアは均一分布をもつものと考えられる。エキシマー形成部位は一種の励起エネルギートラップであり、光機能性材料を設計する上では望ましくない。この点で高分子LB膜により励起エネルギー

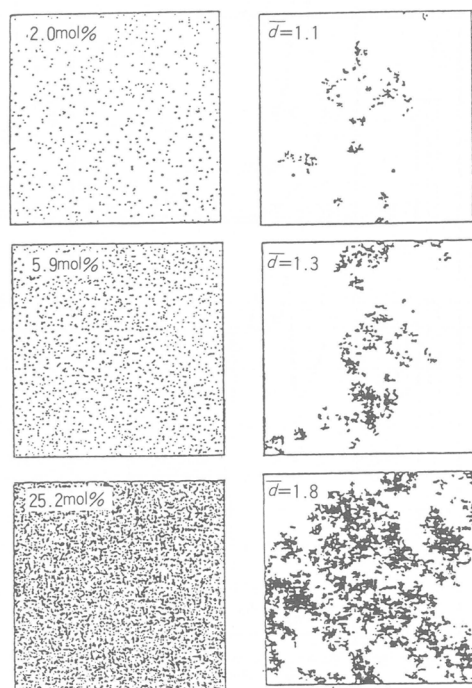


図12 均一分散およびフラクタル構造による不均一分散の計算機シミュレーション図形

右図ではフラクタル次元は $\bar{d}=1.1$, 1.3および1.8〔山崎 巖, 玉井尚登, 応用物理, 57, 1842(1988)から転載〕

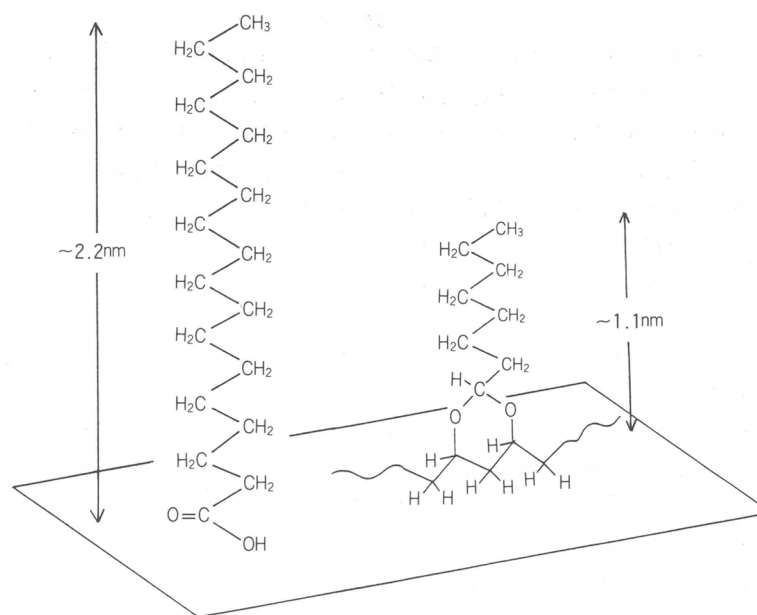


図13 PVOとステアリン酸のLB膜の膜厚

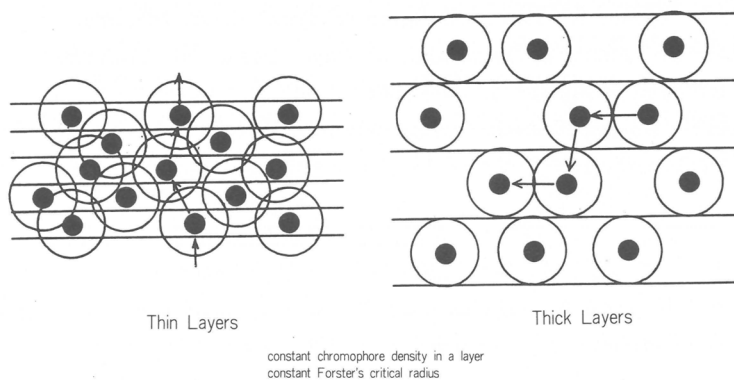


図14 LB膜の膜厚が厚い場合(Försterの臨界距離に比べて)と薄い場合における励起エネルギー伝達の模式図

ラップの少ない系を実現できることは光物理的観点から重要な性質である。

第2の特性は高分子LB膜では膜厚が低分子LB膜に比べて薄いことである。図13にステアリン酸とpoly(vinyl octal) (PVO)とを比較して示す。PVOの一層の膜厚はステアリン酸の膜厚の約半分である。図14にLB膜の膜厚が厚い場合(Försterの臨界距離に比べて)と薄い場合において起こる励起エネルギー伝達を比較して模式的に示す。いま面内でのクロモフォアの密度が一定の場合を考えると、膜厚が薄いほど膜厚方向のクロモフォア濃度が高くなるので層間でのエネルギー移動・伝達が容易になる。したがって、高分子LB膜の膜厚がFörsterの臨界距離に比べて薄いということは励起エネルギー移動・伝達にとり重要である。

4. 結 語

以上、エキシマー蛍光、励起エネルギー移動・伝達などの光物理的過程における高分子LB膜の特徴を述べた。高分子LB膜は光物理的機能発現の点から低分子LB膜では達成しえない特性をっており、これらの特性を有効に利用することにより、高分子超薄膜に様々な光機能を付与できるものとする。一方、励起エネルギー移動の現象を用いて高分子LB膜の組織構造についての、例えば構造の乱れや構造緩和についての知見を得ることも可能であり、この観点からの研究も現在進めている。高分子LB膜は基礎的にも応用上も興味ある研究対象である。

文 献

- 1) H. Kuhn, D. Möbius, H. Böcher, "Physical Methods of Chemistry", A. Weissberger, B. W. Rossiter, Ed., Vol. 1, Part 3 B, Wiley, New York(1972), p.577.
- 2) H. Kuhn, *Thin Solid Films*, **178**, 1 (1989).
- 3) 福田清成, 中原弘雄, 繊維と工業, **46**, p.334(1990).
- 4) S. Ohmori, S. Ito, M. Yamamoto, Y. Yonezawa, H. Hada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1293.
- 5) S. Ohmori, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **23**, 4047(1990).
- 6) S. Ito, H. Okubo, S. Ohmori, M. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **179**, 445(1989).
- 7) M. Watanabe, Y. Kosaka, K. Oguchi, K. Sanui, N. Ogata, *Macromolecules*, **21**, 2997 (1988).
- 8) K. Oguchi, T. Yoden, K. Sanui, N. Ogata, *Polym. J.*, **18**, 887(1986).
- 9) I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3572(1987).
- 10) 山崎 巖, 玉井尚登, 応用物理, **57**, 1842(1988).
- 11) I. B. Berlman, "Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds", Academic Press, New York(1973).

PVAのゲル紡糸

玄 丞然*, 車 源日*, 筏 義人*
S.-H. Hyon W.-I. Cha Y. Ikada

1. 緒 言

近年、新素材の重要性が唱えられる中で、金属や無機材料よりも軽くて強い有機高分子材料の開発が注目されている。それらの中でも高強度・高弾性率繊維に関する市場のニーズが高いので研究開発が進められている。高強度・高弾性率繊維としては、すでに全芳香族ポリアミド系繊維のアラミド繊維が存在し、工業的にも利用されている。しかし、これは高価であるため、用途に限度があり、より安価な高強度・高弾性率繊維の開発が望まれている。そのことから、汎用高分子素材であるポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリオキシメチレン(POM)、あるいはポリビニルアルコール(PVA)などの高強度・高弾性率繊維化に関する開発が進められている。これらの可とう性高分子の中で、PPとPOMの結晶はラセン構造をとっているために理論弾性率が低く、高強度・高弾性率繊維としてはあまり期待できない。ところが、PEとPVAは平面ジグザグ構造であるので理論弾性率も非常に高く、興味をもたれている。最近、PEのゲル紡糸によって、これまで最も高い強度を示していたアラミド繊維の2倍以上の強度で、しかも初期弾性率の極限に近い性能を有する繊維が開発され、一部工業化されている^{1, 2)}。しかし、PEは、融点が130℃付近と比較的低くて耐熱性に欠け、さらに化学構造も単純で極性が低いので、接着性に劣る欠点を有している。そのため、表面処理をしない限り、実用的には用途が限定される。これに対して、PVAは融点が230℃と高く、アラミド繊維に匹敵するような高強度・高弾性率が得られたならば、非常にその意義は大きいと思われる。

PVA繊維は、工業的には一般に水溶液からの湿式紡糸によって製造され、産業材料として広く使用されている。しかし、アラミド繊維と比較すると強度も弾性率もはるかに低い。そこで、水以外の有機溶媒、例えば、グリセリン(GC)、エチレングリコール(EG)、あるいはジメチルスルホキシド(DMSO)などを溶媒とした紡糸原液からの乾式または湿式紡糸法が、1960年代に試みられ、強度は10数g/dであり、強い繊維は得られなかった^{3, 4)}。ところが1980年になって同じくGC、EG、またはDMSOなどの有機溶媒を用いたゲル紡糸によって比較的高い強度が得られるようになり、一段と開発研究に拍車がかけられるようになった。

最近の企業における高強度・高弾性率PVA繊維の開発状況を表1にまとめた。このように、PVA繊維の高強度・高弾性率化に関する開発は主として企業において精力的に行われているが、一方、大学の研究室においても研究が進められている。米国コーネル大学のGrubbらは⁵⁾、EGと水との混合溶媒系を用いるゲル延伸法を報告しているが、初期弾性率は174g/dと非常に低い値である。また、東京理科大学の金元らは⁶⁾、高重合度PVAの単結晶マットの固相押し出し法、および延伸法により523/dという初期弾性率を報告している。また、信州大学の山浦らは⁷⁾、水/EG溶液から作製したゲルフィルムの一軸延伸法を検討している。さらに、山梨大学の功刀らは⁸⁾、高重合度PVA繊維のゾーン延伸により80GPaというPVA繊維ではこれまでの最高である弾性率を得ている。さらに、京都工芸繊維大学の野村らは⁹⁾、ホウ酸添加ゲル状湿式紡糸法により1,800という比較的低い重

*京都大学生体医療工学研究センター

表1 Development of high strength and modulus PVA fibers

Producer	Spinning condition		Degree of polymerization	Fiber properties	
	Methods	Solvents		Tensile strength(g/d)	Young's modulus(g/d)
Kuraray CO., LTD	• gel spinning	add. boric acid EG, GC, DMSO	1,700~12,000	17.8~21.9	481~628
	• dry-wet	add. thiocyanat	3,400	17.2~19.5	445~533
	• gel spinning	ethylen copolymer EG, DMSO	1,700~12,000	16.9~21.9	425~600
Toray Industries, INC.	• dry-wet spinning	DMSO	1,800~ 4,000	15.5~19.6	350~445
	• dry-wet spinning	DMSO	1,260,000 ^{a)} ~2,200,000	25.4~29.4	
	• dry-wet spinning	DMSO GC	1,500~ 3,100	15.6~18.0	410~415
	• dry-wet spinning	DMSO GC	6,000	15	380
	• dry-wet spinning	DMSO	1,200~ 4,000	11.5~19.6	265~445
Allied Corporation USA	• gel spinning	GC	2,700,000 ^{a)} ~3,300,000	14.5~19.2	426~546
DSM Netherlands	• gel spinning	EG DMSO	2,600	16.6	392

^{a)} $\overline{M}_w$

合度のPVAでも22g/dの引張り強度を報告している。

以上のように、ここ数年間で大きな進展がみられるものの、超高分子量PE繊維と比べるとまだまだ低い引張り性能しか得られていない。

われわれは、水/有機溶媒系にPVAを溶解させて低温結晶化させることにより透明なハイドロゲルが得られ、その機械的特性は従来のPVAハイドロゲルに比べて強度で2倍、伸度で1.5倍の値を有することを報告した¹⁰⁾。そこで今回、われわれは、種々の水/有機溶媒混合溶媒系からPVAの乾燥ゲルフィルムを作製した後、溶媒の種類に対する乾燥ゲルフィルムの延伸性について検討した。次に、そこで最も延伸性に優れていた溶媒系を紡糸ドープとして用いてゲル紡糸を行った。それらの結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料および乾燥ゲルフィルムの作製

試料には重合度が1,700および5,000の市販PVAを用いた。そのケン化度は99.5mol%以上である。有機溶媒にはGC, EG, およびDMSOを用いた。PVAゲルシートは、種々の混合比の水/有機溶媒を用いて高温で調整した5~15wt%のPVA濃厚溶液をガラス板上に流延し、-20℃のフリーザー内に24時間放置することにより低温結晶化させた。乾燥PVAゲルフィルムは、得られたゲルシートをメタノール中にて脱溶媒した後、さらに真空乾燥器を用いて40℃で乾燥させることにより得た。

2.2 ゲル繊維の作製

ゲル繊維は、図1に示した紡糸装置を用い、乾湿式法により-20℃のメタノール中に押し出すことにより得た。

2.3 フィルムおよび繊維の延伸

延伸は手回し延伸機を用い、シリコンオイル中にて160℃と200℃の二段延伸を行った。

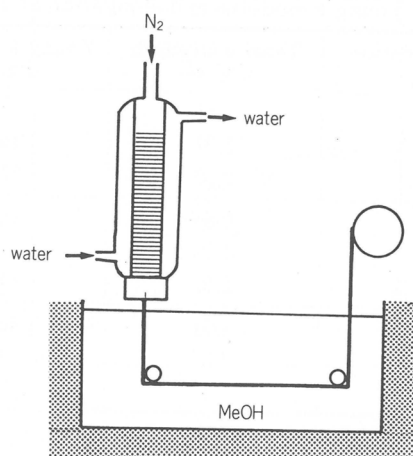


図1 Apparatus of dry-wet spinning process

2.4 フィルムおよび繊維の物性と構造測定

フィルムおよび繊維の強度は株式会社島津製作所製オートグラフS型S-100を用い、引張り速度100%/min、温度25℃、相対湿度65%にて測定した。融点と融解熱は株式会社島津製作所製熱分析装置DSCを用いて10℃/minの昇温速度で測定した。繊維の表面形態は日立製S450走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、理学電気株式会社製ロータフレックスRU-300X線発生装置とフラットカメラを用いてNiフィルターCu-K α 線(50kV, 200mA)よりX線回折像を室温にて撮影した。繊維の密度は、ベンゼン-四塩化炭素系の密度勾配管法により30℃にて測定した。得られた密度 ρ から次式を用いて結晶化度 X を求めた。

$$1/\rho = X/\rho_c + (1-X)/\rho_a$$

ここで、 ρ_c は結晶の密度で1.345、 ρ_a は非晶の密度で1.296とした¹¹⁾。

3. 結果および考察

3.1 未延伸乾燥ゲルフィルムの特性

われわれはすでに、水と親和性があり、かつPVAの溶媒である種々の有機溶媒、すなわち、GC、EG、およびDMSOと水との混合溶媒を用いたPVA溶液の低温結晶化を行うことにより得られたPVAハイドロゲルシートの力学特性について報告した¹²⁾。今回、その前報にて得られた結果に基づき、GC、EG、およびDMSOを用いた混合溶媒系中で最も高い強度を有するハイドロゲルが得られた水/GC=4/6、水/EG=4/6、および水/DMSO=2/8の混合溶媒系を用いた。用いたPVAの重合度は1,700である。表2に水/GC=4/6、水/EG=4/6、および水/DMSO=2/8の混合溶媒より作製した未延伸PVA乾燥ゲルフィルムの引張り強度、弾性率、および伸度を示す。強度、弾性率、および伸度は、いずれの溶媒系においても、PVA濃度の増大に伴って増加するが、増加の程度は用いた有機溶媒の種類によって異なる。GC系とEG系においてはPVA濃度の増加に伴う強度、弾性率および伸度の増加は顕著であり、PVA濃度が5%では、ゲルフィルムは得られたが、強度は低かった。しかし、DMSO系ではGC系、EG系とは少し異なり、濃度の増加に伴う強度、弾性率、および伸度の増加は少なく、PVA 5%でも比較的高い値を示した。

表2 Tensile strength. Young's modulus and elongation of undrawn PVA films

Solvent	PVA concentration (%)	Tensile strength (kg/mm ²)	Young's modulus (kg/mm ²)	Elongation (%)
GC 60%	5	1.41	8.6	120
	10	1.97	40.2	843
	15	2.59	37.7	1085
EG 60%	5	0.86	15.7	544
	10	1.59	40.4	815
	15	2.29	44.5	1023
DMSO 80%	5	1.91	46.7	202
	10	2.36	54.2	1328
	15	2.50	56.9	1130

表3 Some properties of undrawn PVA films

Solvent	PVA concentration (%)	T_m (°C)	ΔH (cal/g)	Crystallinity (%)
GC 60%	5	207	7.09	19.0
	10	211	8.02	21.5
	15	212	9.27	24.9
EG 60%	5	205	7.68	20.6
	10	212	8.86	23.8
	15	212	8.86	23.8
DMSO 80%	5	208	9.12	24.5
	10	213	11.17	29.9
	15	215	10.05	29.9

DSCより求めた未延伸フィルムの融点および融解エンタルピーの結果を表3に示す。融点はすべての溶媒系でPVA濃度の増大とともに増加しているが、DMSO系で最高値を示した。また、融解エンタルピーも融点と同じ傾向を示し、PVA濃度が増大するにつれて増大し、DMSO系で最も高く、表2に示した強度の結果によく対応していた。

3.2 乾燥ゲルフィルムの延伸性

一般に高分子フィルムの延伸性は、分子量とその物理構造に依存する。高強度・高弾性率のフィルムや繊維を得るためには、高分子鎖をできるだけ引き延ばした状態で結晶化させなければならない。そこで、水と種々の有機溶媒との混合溶媒より得られた乾燥ゲルフィルムの延伸性を比較検討した。図2に水/GC=4/6の混合溶媒系より調製したPVAフィルムの延伸倍率と引張り強度の関係を示す。図に示すように、PVAフィルムの最高延伸倍率はPVA濃度が低下するにつれて低くなっている。5%のPVA濃度から得られたフィルムでは160°Cでの一段延伸しかできず、最高延伸倍率も8倍と低く、強度は0.2GPa以下であった。それに対し、15%のPVA濃度からの乾燥フィルムでは、160°Cでの延伸倍率は5%濃度と同じ8倍であるが、200°Cで2.5倍の延伸が可能であり、合計20倍の延伸倍率を示し、強度は約0.6GPaと比較的高い値を示した。図3に水/EG=4/6の混合溶媒系より得られたフィルムの結果を示したが、EG系もGC系と同じ傾向であることがわかる。EG系においても、PVA濃度の増大とともに延伸倍率と強度は増大し、15%のPVA濃度から得られ

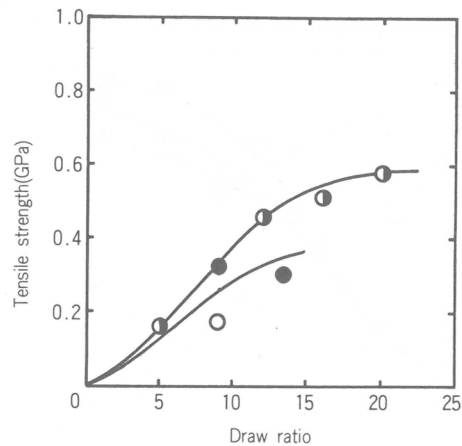


図2 Relation between tensile strength and draw ratio for PVA films
H₂O : GC = 4 : 6, ○ : 5%, ● : 10%, ◐ : 15%

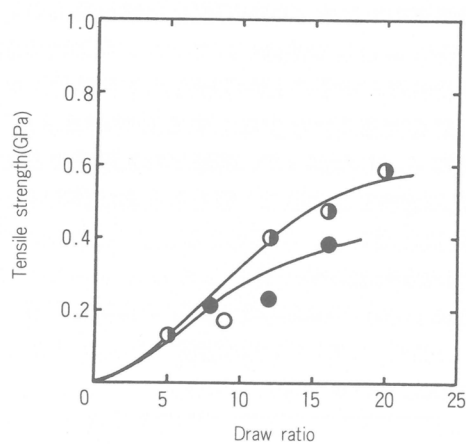


図3 Relation between tensile strength and draw ratio for PVA films
H₂O : EG = 4 : 6, ○ : 5%, ● : 10%, ◐ : 15%

たPVAフィルムでは延伸倍率は20倍、強度は約0.6GPaであった。水/DMSO = 2 / 8 の混合溶媒系より得られたフィルムの結果を図4に示したが、DMSO系はGC系やEG系とは異なる傾向にある。DMSO系においてはPVA濃度に関係なくほぼ同程度の延伸倍率を示し、GC系とEG系でPVA濃度が5%から得られたフィルムでは最高延伸倍率が8倍であるのに対し、DMSO系では24倍という高い値を示した。また、強度においてもGC系とEG系ではPVA濃度の増大につれて増大するのに対し、DMSO系ではPVA濃度の低下とともに増大し、PVA濃度が5%から調製したフィルムでは最高が0.8GPaという高い値を示した。また弾性率は強度と同じ傾向を示し、GC系とEG系では濃度の増大とともに増大し、15%のPVA濃度から調製したフィルムで最高12GPaであるのに対し、DMSO系ではPVA濃度の最も低い5%から調製したフィルムで最も高く、弾性率は20GPaの高い値を示した。

このように水/有機溶媒混合溶媒系より調製したPVAゲルフィルムの延伸性は用いた有機溶媒

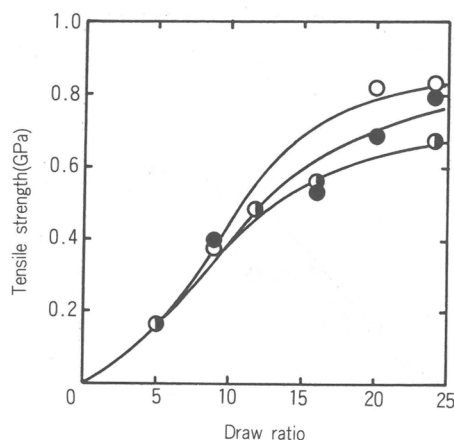


図4 Relation between tensile strength and draw ratio for PVA films
 $H_2O : DMSO = 2 : 8$, ○ : 5%, ● : 10%, ◐ : 15%

の種類に依存し、今回用いた有機溶媒中では水/DMSO混合溶媒が最良の延伸性を示し、また強度も最も高いことが認められた。フィルムの延伸性はゲルフィルム作製時の濃度に依存することがわかり、高延伸性を得るには最適濃度の存在することが示唆される。高分子フィルムが高倍率で延伸されるには、分子間の“からみあい”をできるだけ少なくする必要があるが“からみあい”が全く存在しなくなると逆に延伸できなくなる。したがって、高延伸性を達成するためには適度の分子鎖の“からみあい”が必要となる。すでに報告したように、種々の有機溶媒と水との混合溶媒系より得られたPVAハイドロゲルの機械的性質と同じような傾向を示し、水/DMSO混合溶媒系より得られたPVAゲルシートの引張り破断強度が最も高かった。このことは、EGやGCに比べてDMSOの場合、水とある割合で混合することにより水とDMSOとが分子会合体を形成し、水およびDMSOの単独溶媒とは異なる全く新しいPVA溶媒としてPVAへの溶解性を高めるとともに、溶媒の凝固点を大きく低下させるなどの特徴と関係していると考えられる。

3.3 ゲル繊維の特性

低温結晶化により得られた乾燥PVAフィルムの延伸性が最も良かった水/DMSO = 2 / 8 を紡糸ドープとして用い、ゲル紡糸を行った。得られたPVA繊維のSEM写真を図5に示す。未延伸繊維

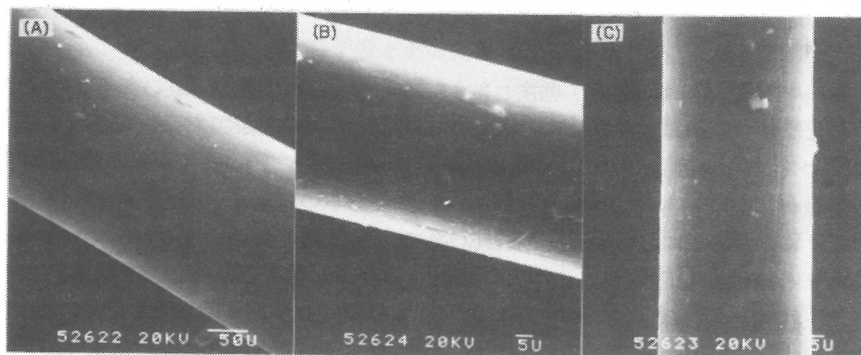


図5 SEM photographs of PVA fibers
 (A) : undrawn, (B) : $\times 16$, (c) : $\times 45$

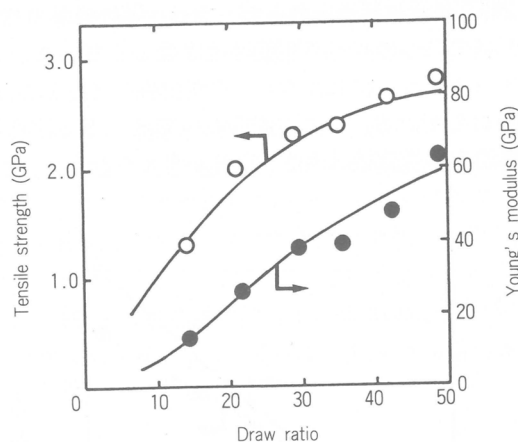


図6 Relation between tensile strength, Young's modulus and draw ratio for PVA fibers

維と延伸繊維の両者ともに均一な繊維の得られていることがわかる。図6にゲル紡糸より得られた繊維の延伸倍率と強度および弾性率の関係を示す。一般的に強度も弾性率も延伸倍率の増大とともに高くなる。そのことから繊維の高延伸性は、高強度・高弾性率繊維を得るために必要な特性の一つであると考えられる。図6に示したように、水/DMSO = 2/8の混合溶媒系より得られた繊維の延伸倍率は従来のPVA繊維の延伸倍率よりはるかに高く、最高48倍という高い値を示した。また、強度も弾性率も延伸倍率に大きく依存し、延伸倍率が増大するにつれて急激に増大し、48倍の延伸率において強度は2.8GPa、弾性率は60GPaであった。

これらのゲル紡糸によって得られたPVA繊維のDSC曲線を図7に示す。融点は延伸倍率が高くなるにつれて高くなっている。未延伸繊維は230℃付近にピークをもつ単純な融解曲線を示すが、延伸繊維では延伸倍率が高くなるにつれて融解ピークは高温側にシフトし、さらに245℃付近に新

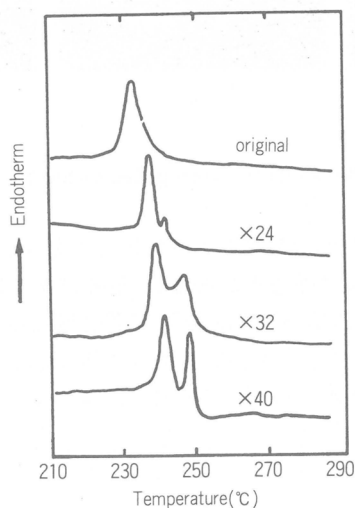


図7 DSC thermograms of PVA fibers

たなピークが認められる。245℃付近に認められるピークは、延伸倍率の増大とともにそのピーク面積も増大し、延伸倍率が40倍で二つのピーク面積はほぼ等しくなった。このようにPVA繊維の高延伸倍率に伴って、DSCサーモグラムに二つのピークが出現してくるのは、繊維に高次構造の異なるものが出現したことを意味している。その可能性としては、PEで認められるシシカバ構造¹³⁾、すなわち、折りたたみ結晶構造と伸長鎖結晶構造の存在が考えられる。

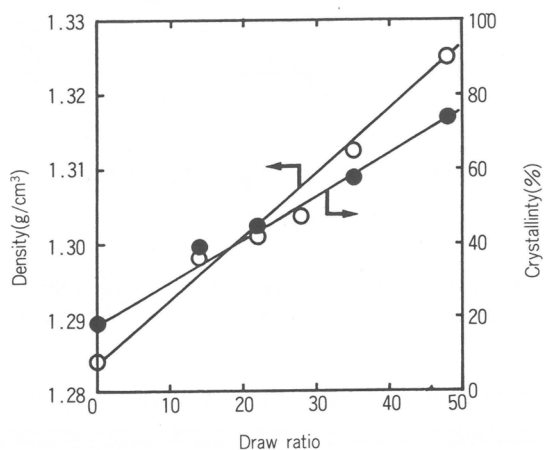


図8 Relation between density, crystallinity and drw ratio for PVA fibers

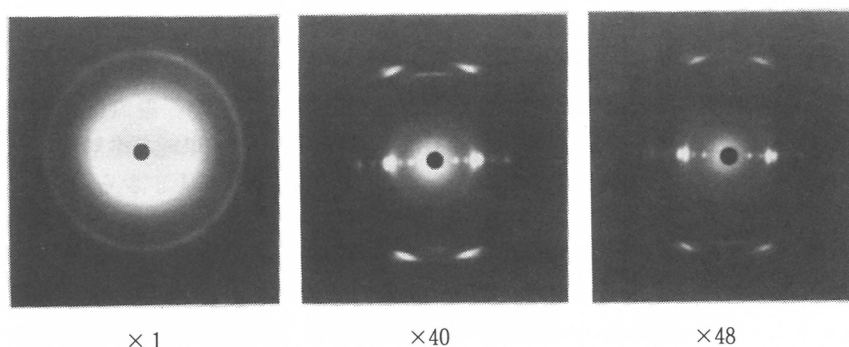


図9 Wide angle X-ray diffraction patterns for the PVA fibers

図8にゲル紡糸によって得られたPVA繊維の延伸倍率と密度およびその密度より求めた結晶化度の関係を示す。密度と結晶化度は延伸倍率に依存し、延伸倍率が高くなるにつれてほぼ直線的に増大し、48倍の延伸倍率の延伸繊維では密度は1.325、結晶化度は75%であった。図9に未延伸繊維および延伸繊維の広角X線写真を示す。未延伸繊維には結晶の配向性はほとんど認められないが、延伸倍率が増大するにつれて結晶の配向性が高くなり、延伸倍率が48倍のPVA繊維は高い結晶配向をもつことがわかる。

4. 結 論

以上のように水と種々の有機溶媒との混合溶媒を用いたPVA溶液を低温結晶化することにより

透明ゲルフィルムが得られ、それらの中で水/DMSO混合溶媒系から得られたフィルムが最も良好な延伸性を示した。この水/DMSO = 2 / 8 の混合溶液を紡糸ドープとして用い、ゲル紡糸を行うことによって高強度・高弾性率繊維が得られた。水/DMSO = 2 / 8 の混合溶媒系を紡糸ドープとして用いることにより高強度・高弾性率繊維が得られた要因として次のようなことが考えられる。一般に、結晶性高分子の結晶化において温度が低いほど微結晶の核生成速度が高く、またそのサイズも小さくなる。水/DMSO = 2 / 8 の混合溶媒系は、他の水/有機溶媒混合溶媒系と比較してPVAに対する良溶媒性と低い凝固点をもつため、PVA分子鎖間がより広がった状態で低温下でのゲル紡糸が可能になる。その結果、低温下でPVA溶液の相分離よりもゲル化を優先的に起こすことができ、結晶サイズが小さく、また微結晶の数も多い高次構造をもつ未延伸ゲル繊維が得られる。そのためにPVA繊維の高延伸性が可能となり、高強度・高弾性率繊維が得られたものと考えられる。

文 献

- 1) P. Smith, P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, **15**, 505(1980).
- 2) P. Smith, P. J. Lemstra, *Polymer*, **21**, 1341(1980).
- 3) 中保治郎, 坪井 清, “繊維の形成と構造の発見(Ⅱ)” p.111, 1970年, 繊維学会編, 化学同人.
- 4) 松林寛治, 瀬川博之, 特公昭43-16675.
- 5) P. Cebe, D. Grubb, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4465(1985).
- 6) 金元哲夫, 岡部 徹, 佐野洋文, *Polym. Prep. Japan*, **35**, 1014(1986).
- 7) K. Yamaura, M. Tada, T. Tanigami, S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 493(1986).
- 8) 功刀利夫, 鈴木章泰, *Polym. Prep. Japan*, **38**, 4391(1989).
- 9) 野村春治, 柴山充文, 佐藤政弘, 藤原弥史, 繊維学会予稿集, p.35(1987).
- 10) S. -H. Hyon, W. -I. Cha, Y. Ikada, *Polym. Bull.*, **22**, 119(1989).
- 11) 桜田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫, 高分子化学, **12**, 506(1955).
- 12) 車 源日, 玄 丞然, 筏 義人, *Polym. Prep. Japan*, **36**, 2945(1987).
- 13) A. Keller, P. J. Barham, *Plast. Rubber Int.*, **6** 19(1981).



有機導電高分子超薄膜

清水 剛夫^{*1}, 彌田 智一^{*1}, 福井 謙一^{*2}

T. Shimidzu T. Iyoda K. Fukui

要 約

電位走査下電解重合(PPEP)法¹⁾によって合成された組成変調積層構造を有するポリピロール-ポリ(3-メチルチオフェン)複合薄膜の膜厚方向組成分析をイオンスパッタリング下の2次イオン質量分析(SIMS), オージェ電子分光(AES)および膜断面TEM像のEPMA線分析によって行った。これらの分析より, 設計どおりの深さ方向人工構造が明らかとなった。さらに, このような導電性高分子薄膜の分析に対するSIMS, AESの有効性が示された。

1. はじめに

EsakiとTsuの提唱以来²⁾, 人工超格子は, 現在の半導体物理や工学に強い影響を与え, 広い領域にわたる新現象を提供してきた。分子線エピタキシーなどの先端的真空蒸着技術による結晶生長の進歩は, この概念の具体化, そして人工構造をもつ半導体の魅力的現象を実現してきた。メゾスコピック領域の構造設計の動向は, アモルファスシリコン系物質^{3~5)}, 金属⁶⁾, 特異な磁性挙動をもつ希土類元素^{7~9)}, さらに, 高温超電導体¹⁰⁾や膨大な種類の有機材料など他の材料への展開に向けられている。超格子構造材料の構成要素としてこれらのグループ間の組み合わせも認めるならば, ほとんど無限の組み合わせが可能となる。

無機半導体に対して電氣的・光学的・磁氣的に類似性と特異性を兼ね備えている導電性高分子¹¹⁾は有望な有機超格子材料のひとつに挙げられる。最近, いくつかの理論グループが超格子構造を有する導電性高分子の物性について議論している^{12~15)}。われわれは, 導電性高分子の深さ方向の構造設計法として電位走査下電解重合法(PPEP)を創案し¹⁾, ポリピロール(PPy)-ポリ(3-メチルチオフェン)(PMTh)複合薄膜において, 適当な電位走査関数を印加することにより, 種々の深さ方向構造を実現した。膜断面のTEM像観察とEPMA線分析により, 設計どおりの積層構造・傾斜構造の実現を定性的に確認した。最も高い制御分解能として, 250 Å ポリピロール層と100 Å 共重合層の10周期積層構造を実現している¹⁾。この組成変調周期は, すでに確立している半導体超格子の周期に近づいている。また, 期待している構造特異的機能は, 周期のみならず導電性高分子の電子状態にも大きく依存するが, この制御分解能は, 最近の理論グループが用いている500 Å 周期の導電性高分子のドーピング超格子構造を上回るものである¹³⁾。われわれの目的は, 理論グループのモデルに対する実験的検証を含めて, 構造化された導電性高分子薄膜の構造特異的な電氣的・光学的・磁氣的機能の探求とこれらの機能の自在制御にある。

本報では, 矩形波走査によって得られる積層PPy-PMTh薄膜のイオンスパッタリング下のSIMS・AESおよび膜断面TEM像のEPMA線分析によって, 独立に, より定量的な深さ方向組成分析を行っ

^{*1} 京都大学工学部分子工学教室

^{*2} 基礎化学研究所

た。特に、AES分析では、組成変調構造に同期したドーパントの濃度変調が確認され、導電性高分子のドーピング超格子構造をはじめて実現した。

2. 方法

ピロール(Py)および3-メチルチオフェン(MTh)は、使用直前に減圧蒸留して精製した。作用電極の白金板の調製は、前報にしたがった¹⁾。PPEP法は、Py, MTh, これらの誘導体のような導電性高分子のモノマー混合系の電解重合を単独系の重合電流-電位曲線からプログラムされた電位走査関数にしたがって行うものである。SIMS分析は、1次イオン源としてCs⁺スパッタリング(7~12kV)下、AtomicaのA-DIDA 3000により行った。400 μ m四方のスパッタ領域の2次イオンは、20%ゲートを通して集め、付属の四重極質量分析で分別定量した。窒素プロファイルは¹³Cで補正した²⁶CN⁻で、硫黄プロファイルは質量数32の2次イオン強度でモニターした。これは、質量数32のプロファイルが¹⁸O⁻プロファイルと異なること、質量数32と34の2次イオン強度比が³²Sと³⁴Sの天然存在比に等しいことによる。スパッタリング速度は、分析後の膜の触針式表面粗さ計(Sloan DN-475)によって検量した。膜断面像は、日立H-800TEMにより直接観察した。この視野におけるEPMA元素分析およびイオウの線分析は、日立EPMAH-8010により測定した。これらの試料の作製は、SorvallのミクロトームMT-6000による超薄切片法を用いて行った。AES分析は、Ar⁺スパッタエッチングと組み合わせたオージェマイクロプローブJEOL JAMP-1 OSを用いて行った。Ar⁺ガンは、3 kVに設定し、10 μ m直径、3 kV加速電圧の電子ビームを入射角70°で照射した。

3. 結果と考察

図1に0.1M LiClO₄を含むアセトニトリル溶液における25mM Pyと50mM MThの電解重合の重

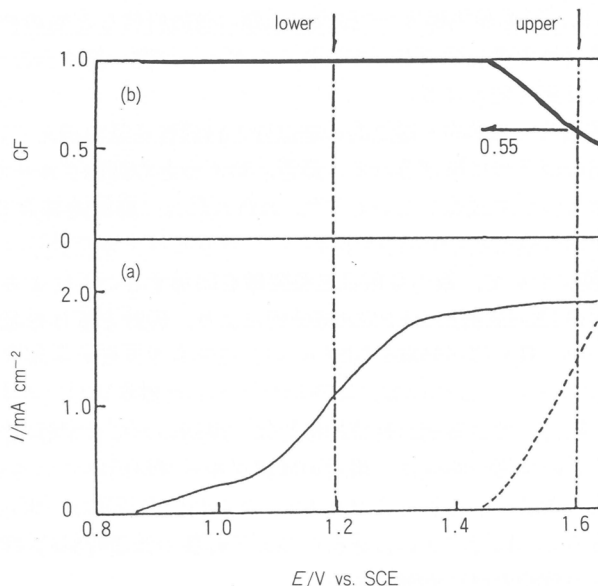


図1 (a) 0.1M LiClO₄-アセトニトリル溶液における25mM Py(実線)と50mM MTh(波線)の電解重合の重合電流-電位曲線(電位走査速度=8.3mV/s)
(b) (a)より得た電流分率(CF)-電位曲線

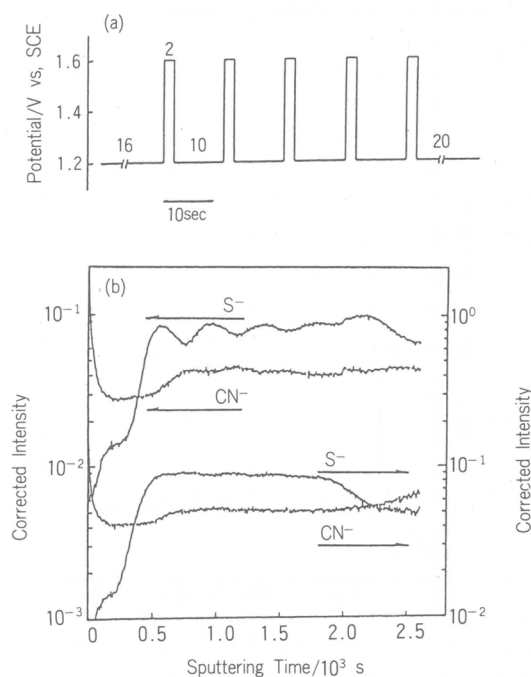


図2 (a) 印加した電位走査関数
(b) SIMSプロファイル. Cs^+ 加速電圧=12kV (50nA). 剥離した膜の電極側表面からの分析を上記2つに、溶液側表面からの分析結果を下2つに示す

合電流-電位曲線を示す¹⁾. PPEPにおける電位走査関数(PSF)は、1.2V, 1.6Vに設定した。これは共重合体の式量 $[(\text{Py})_x(\text{MTh})_{1-x}]_n$ において $x=1.00$ と $x=0.55$ が期待されるものである。

図2(b)に矩形波[図2(a)]により作製した膜のSIMSプロファイルを示す。溶液側表面からのプロファイルには周期的構造がほとんど見られなかったのに対して、電極側表面からの測定では、 S^- と CN^- の2次イオン強度が小さく変調されていた。この違いは、電極側の方がより平坦な表面をもち、また積層構造の面内品位が高いためと考えられる。以後、SIMSならびにAES分析は、電極側表面から行った。図3に同じ膜のSIMS分析を加速電圧を下げ(7kV)行い、リニアスケールで表示した。イオウのプロファイルは、5個のピークと6個の谷をもつ振動的挙動を示し、窒素は振幅が小さいものの相補的プロファイルを示した。このことから、PPy層(A)とPy-MTh共重合層(B)の交互積層構造が少なくともラスタ領域以上にわたって保持されていると結論できる。平均的周期を各層を表わすピークの半値幅と各ピーク(バレー)間距離より求め表1に示した。

図4に同じ膜の膜断面TEM像とイオウのEPMA線分析結果を示す。断面像には、前報同様、膜厚方向に垂直な縞模様が観察され、それに対応してイオウ濃度の高い層が5層線分析結果に現われた。この結果より算出した平均的周期を表1に示す。

図5に同じ膜のAESプロファイルを示す。イオウと窒素の未補正強度に積層構造を示唆する振動的プロファイルが見られ、両者を規格化したプロファイルでは、相補的振動プロファイルがより明確に確認された。 Ar^+ によるスパッタリング速度は SiO_2 と同じ値を採用しているが、各層を表わすピークの半値幅と各ピーク(バレー)間距離より求めた平均的周期は、SIMS分析で得られた値とよ

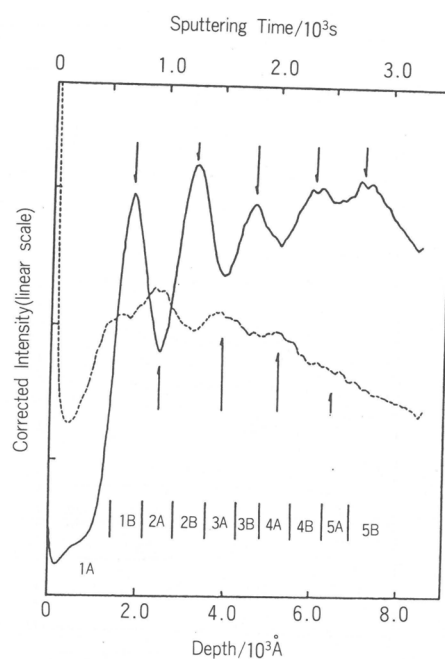


図3 図2(b)と同じ膜について、低い加速電圧(7kV)によるSIMS分析結果をリニアスケールで表示したもの。下方の短い線分列は、イオウのピークの半値幅より求めた見かけの層境界を表わす。

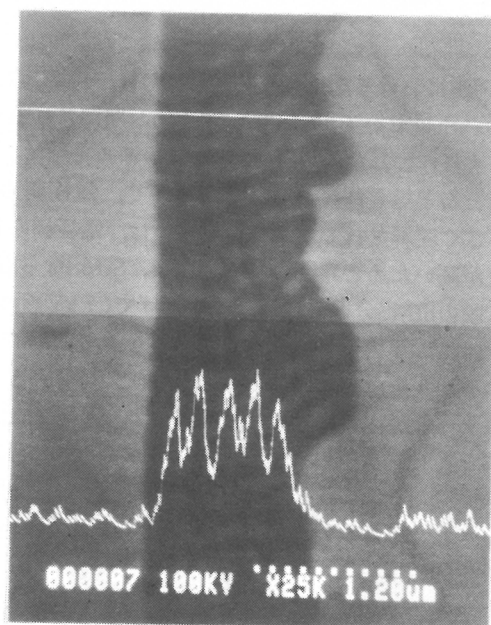


図4 図2(a)と同じPSFで作製した膜の膜断面TEM像とイオウのEPMA線分析結果(分析ラインを白線で示す)

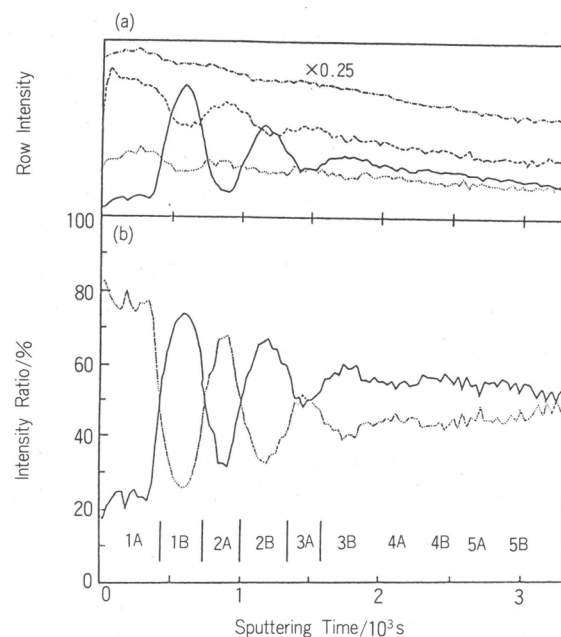


図5 図2(a)と同じPSFで作製した膜のAESプロファイル. Ar^+ は3 kVに設定. 上図にオージェ信号の生強度を, 下図にイオウと窒素について規格化した信号強度を示す.
一点鎖線: 炭素, 点線: 窒素, 実線: イオウ, 波線: 塩素

表1 Summary of structural parameters obtained from the SIMS and the AES depth profiles and the EPMA line analysis on sulfur (in 100 Å unit)

SIMS depth profile					AES depth profile					EPMA line analysis	
layer ^{a)}	width ^{b)}		distance ^{c)}		width ^{b,c)}		distance ^{c,d)}			distance ^{e)}	
	W_A	W_B	$W_A + W_B$	d_{p-p}	d_{v-v}	W_A	W_B	$W_A + W_B$	d_{p-p}	d_{v-v}	
1 A											
1 B		7.3					7.5				
			14.2					14.2			
2 A	6.9			14.4		6.7			14.9		14.6
			14.4					15.2			
2 B		7.5			14.4		8.5			13.4	18.3
			14.5					14.5			
3 A	7.0			13.8		6.0			13.1		18.0
			12.4								
3 B		5.4			12.9					16.4	18.5
			12.5								
4 A	7.1			13.8							16.4
			14.4								
4 B		7.3			12.2						15.1
			13.5								
5 A	6.2			11.3							13.2
5 B											
Periodicity ^{d)}			13.7±0.8	13.3±1.1				14.6±0.4	14.5±1.3		16.3±1.9

^{a)}The PPY and the copolymer layers are abbreviated to A and B with the ordinal number of periodicity, respectively. ^{b)}The W_A , the W_B , and the $W_A + W_B$ are widths of PPY(A) and Py-MTh copolymer layers (B), and the sum of neighboring two layers, respectively. Each width was estimated from the distance between half intensities of neighboring peak and valley. ^{c)}The d_{p-p} and d_{v-v} are peak-to-peak and valley-to-valley distances of the depth profiles, respectively. ^{d)}The periodicity are estimated from the averaged $W_A + W_B$ and from an average of d_{p-p} and d_{v-v} .

^{e)}The width and the distance were measured in AES depth profile, based on the sputtering rate of SiO_2 at 3 kV of accelerating voltage.

く一致した(表1)。この規格化強度は、式量 $[(\text{Py})_x(\text{MTh})_{1-x}]_n$ における x 値に対応すると考えられるが、PPy層(A)においても $x < 1$ 、Py-MTh層(B)においても電流分率曲線(図1)より予想される $x = 0.55$ に達していない。この偏差は、電極側表面から深くなるにしたがって大きくなった。比較的厚い膜においては、重合電極電位における電流分率と重合組成が良く一致するのに対して、このような薄膜においては、不完全な組成制御性があらわとなる。これは、初期重合における非定常性のためと考えられ、今後明らかにすべき課題である。

一方、塩素のプロファイルは、組成変調に同期してその深さ方向濃度分布が変調されている。従来、過塩素酸イオンをドーパントとするPPy、PMThのドーピング率がそれぞれ0.30、0.18と報告されているが^{16,17)}、共重合層(B)のクロリン濃度は両者の間の値(0.26)を示している。興味深いことに、この塩素プロファイルの変調構造は、導電性高分子のドーピング超格子構造の最初の実現例と考えられる。

より短周期の積層構造薄膜のAES分析を図6(b)に示す。電極側より第3周期までながら、その周期構造が確認された。前報で述べた250 Åポリピロール層と100 Å共重合層の10周期積構造膜につい

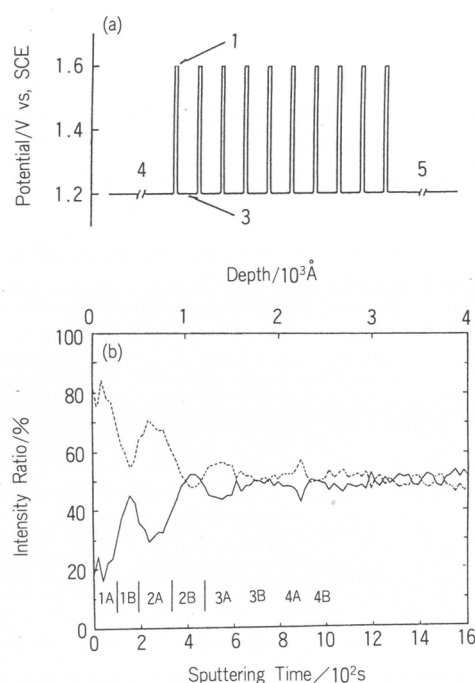


図6 (a) 印加した電位走査関数
(b) イオウ(実線)と窒素(波線)に関する規格化されたAESプロファイル。下方の短い線分列は各プロファイルのピークの半値幅より求めた見かけの層境界を表わす

てのSIMSプロファイルを図7(b)に示す。第2周期までながら約400 Åの周期がピーク間距離より算出され、膜断面TEM像の縞模様から求めた周期(350 Å)に近い値が読み取れた。

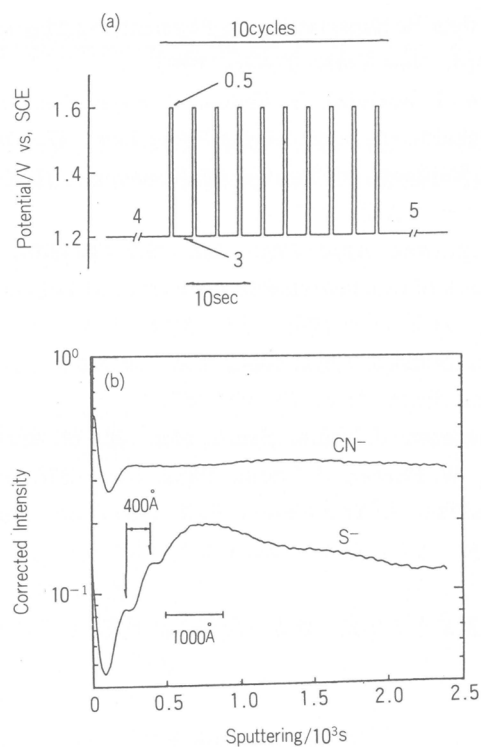


図7 (a)印加した電位走査関数
(b)SIMSプロファイル

4. 結 論

多角的な深さ分析によってPPEP法で設計された構造が得られた薄膜に反映していることが信頼性高く実証できた。また、本報は、このような分析が導電性高分子構造薄膜の分析に極めて有効であることも証明した。このPPEP法は、定性的には、100 Å オーダーの深さ方向構造制御に有効であるが、不連続的に変調周期と変調組成振幅を独立に制御する必要がある。さらに、矩形波周期と積層構造周期の相関および矩形波振幅と組成変調振幅の相関について定量的検討を加えつつある。

5. 謝 辞

膜厚方向組成分析は、日東技術情報センターの土屋肇氏、東レリサーチセンターの富田茂久氏、佐々木弥生氏により測定して頂いた。ここに、感謝する。

参考文献

- 1) *J. Phys. Chem.*, 投稿中
- 2) L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Develop.*, **14**, 61(1970).
- 3) B. Abeles, T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2003(1959).
- 4) S. Miyazaki, Y. Ihara, M. Hirose, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, (1987).
- 5) K. Hattori, T. Mori, H. Omoto, Y. Hamakawa, *Phys., Phys. Rev. Lett.*, **60**, 825(1988).

- 6) T. Shinjo, T. Takada, *Metallic Superlattices in Physical and Theoretical Chemistry* 49 (Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1987).
- 7) T. Shinjo, N. Nakayama, I. Moritani, Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 2512(1986).
- 8) P. F. Carcia, A. D. Meinhaldt, A. Suna, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 178(1985).
- 9) A. Maeda, T. Satake, T. Fujimori, H. Tajima, M. Kobayashi, H. Kuroda, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3845(1989).
- 10) M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 198(1990).
- 11) T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers* (Marcel Dekker, Inc. : New York and Basel, 1986).
- 12) A. K. Bakhshi, J. Ladik, M. Seel, *Phys. Rev.*, **B35**, 704(1987).
- 13) A. Saxena, J. D. Gunton, *Synth. Met.*, **20**, 185(1987).
- 14) A. K. Bakhsoi, C. M. Liegener, J. Ladik, *Synth. Met.*, **30**, 79(1989).
- 15) M. Seel, C. M. Liegener, W. Förner, J. Ladik, *Phys. Rev.*, **B37**, 956(1988).
- 16) T. Yamamoto, K. Sanachika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497(1983).
- 17) S. Hotta, 学位論文(1988).

モリブデン系触媒による置換アセチレンのリビング重合

東村 敏延, 増田 俊夫, 三島 和宏, 秋吉 一徳
T. Higashimura T. Masuda K. Mishima K. Akiyoshi

1. はじめに

置換アセチレン 1 のポリマー 2 は, 主鎖が交互二重結合からなり, 主鎖に不飽和結合をもたないビニルポリマーと異なる性質を有することが期待される。これまで 1 から高重合体を合成すること



は困難であったが, 我々は 5 および 6 族遷移金属触媒を用いると, 適当な条件を選ぶことにより高重合体を合成できることを見出した¹⁾。

このような新規ポリマー 2 は, 置換基の種類により, 次のような種々の特性を示すことが, 多くの研究者によって明らかにされつつある。

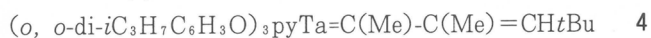
- (i) 大きい気体透過性²⁾
- (ii) 水/アルコール系からのアルコールの選択透過³⁾
- (iii) 光導電性⁴⁾
- (iv) エレクトロクロミズム⁵⁾
- (v) 非線形光学特性⁶⁾

置換アセチレンのポリマーはこのように興味のある特性を示すので, さらに分子量分布や末端構造, 主鎖の幾何構造などの規制されたポリマーの合成法が望まれている。ビニル重合と同様に, 分子量分布や末端構造の規制はリビング重合によって初めて可能になり, 置換アセチレンのリビング重合は高分子合成における未解決の問題の 1 つであった。

最近, 我々と Schrock らにより次の 2 つの触媒系 3 および 4 で置換アセチレンのリビング重合が見出された。



モノマー例: $\text{ClC}\equiv\text{CR}$ (R: *n*-アルキル)^{7, 8)}



モノマー: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ⁹⁾

5, 6 族遷移金属触媒による重合は式(2)に示すように金属カルベン 5 を生長種として進行する¹⁾。したがって, 生長末端のカルベンをある程度安定化し, モノマーに選択的に付加させて, 生成ポリ



マーの不飽和結合などとの副反応を抑制できると, リビング重合が可能となることが期待される。金属カルベンは置換基や配位子の種類により安定となるので, ラジカル重合などに比してリビング

*京都大学工学部高分子化学教室

重合を実現できる可能性は大きい。

本報告においては、我々の見出したMo系触媒を用いた重合について、1-クロロ-1-アルキンのリビング重合を詳しく検討し、さらにどのようなモノマーのリビング重合が可能かを検討した。

2. 1-クロロ-1-アルキン(CIC≡CR)のリビング重合

2.1 触媒成分の影響

図1に、MoCl₅系触媒により得られるポリ(1-クロロ-1-オクチン)の分子量分布を示す。重合はトルエン中、30℃で行っている。MoCl₅単独やこれらに有機金属共触媒として当量の*n*Bu₄Snを加えた触媒を用いた場合は、生成ポリマーの分散比($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)はそれぞれ2.2, 1.7であり、分子量分布が狭いとは言えない。それに対して、触媒の第3成分としてエタノールをMoCl₅の1/2当量加えると分散比1.27と1にかなり近いポリマーが生成し、リビング重合がおこなっていることを示唆している。実際、この重合系ではポリマーの数平均分子量($\overline{M}_n$)は重合率に比例して増大し、リビング重合がおこなっていると言える。ただし、モノマーが消費された重合系に新たにモノマーを加えた場合、分子量分布は2峰性を示し、リビング性は必ずしも良くない。

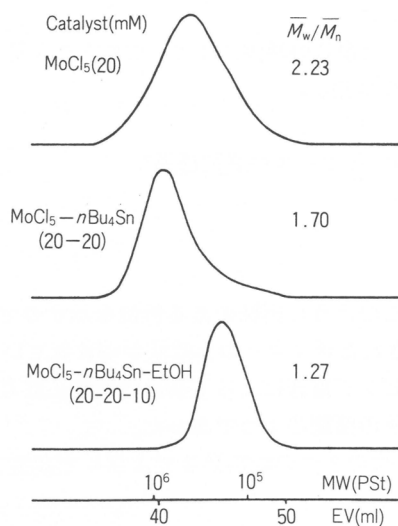


図1 MWD of $\text{-(CCl=CnC}_6\text{H}_{13}\text{)-}_n$ obtained with MoCl₅-based catalysts
(in toluene, 30℃, 1 h, $[M]_0=0.50\text{M}$)

図2は、対応するMoOCl₄系触媒により得られるポリマーの分子量分布を示したものである。この重合は5分以内で完了し、モノマーが消費された時点でモノマーの再添加を3回繰り返している。MoOCl₄単独の場合、分子量はモノマー消費量とともに増大するが、分散比は2以上と大きい。MoOCl₄-*n*Bu₄Sn(1:1)の場合分散比は1.4前後とかなり小さくなる。さらにMoOCl₄-*n*Bu₄Sn-EtOH(1:1:0.5)の場合分散比は1.1~1.2と小さく、分子量はモノマーの添加を繰り返すごとに増加している。対応するMoCl₅系触媒と比較するとMoOCl₄-*n*Bu₄Sn-EtOH触媒は、分散比およびモノマー再添加実験の結果よりリビング重合触媒としてより優れていると言える。

表1は、MoOCl₄-共触媒-含酸素化合物系における共触媒および含酸素化合物の種類の効果を示したものである。共触媒として*n*Bu₄Sn, Me₄Snなどテトラアルキルスズを用いた場合分散比が1

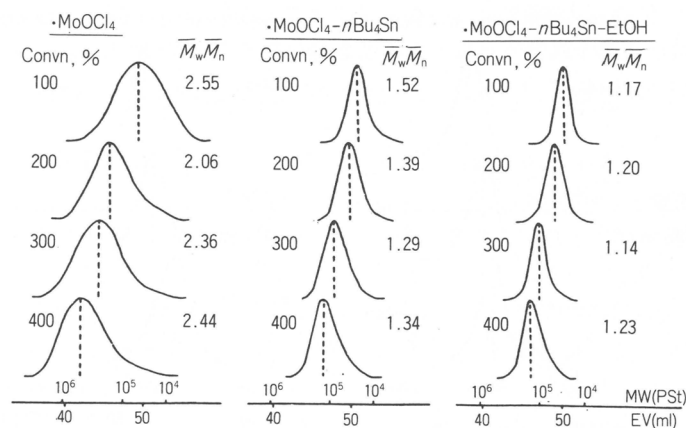


図2 Polymn of $\text{ClC}\equiv\text{CnC}_6\text{H}_{13}$ by MoOCl_4 -based catalysts
(in toluene, 30°C , 5 min each, $[\text{M}]_0 = [\text{M}]_{\text{add}} = 0.10\text{M}$, $[\text{Cat}] = 20\text{mM}$)

表1 Effects of Cocat and ROH on the Polymn of $\text{ClC}\equiv\text{C}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$ by MoOCl_4 -Cocat-ROH (1 : 1 : 1)
(in toluene, 30°C , 1 h, $[\text{M}]_0 = 0.50\text{M}$, $[\text{Cat}] = 20\text{mM}$)

Cocat	ROH	Polymer			
		Yield (%)	$\bar{M}_n/10^3$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$[\text{P}^*]/[\text{Cat}]$
$n\text{Bu}_4\text{Sn}$	EtOH	92	79	1.13	0.09
Me_4Sn	"	93	143	1.26	0.05
Ph_4Sn	"	0	—	—	—
Et_3SiH	"	0	—	—	—
$n\text{Bu}_4\text{Sn}$	EtOH	92	79	1.13	0.09
"	$i\text{PrOH}$	88	66	1.15	0.11
"	$t\text{BuOH}$	91	255	2.99	0.03
"	AcOH	95	140	1.58	0.05

に近いポリマーが生成するが、 Ph_4Sn 、 Et_3SiH などの他のものでは重合自身が進行しない。触媒の第3成分としてエタノールやイソプロピルアルコールでは分散比は1.1余りと小さいが、*tert*-ブチルアルコールのようなかさ高いアルコールや酢酸では分散比は大きくなる。

2.2 ブロック共重合

上述のように、 MoOCl_4 - $n\text{Bu}_4\text{Sn}$ -EtOH触媒の場合はモノマーの再添加により分子量分布が広がることなく分子量が増大し続ける。またこの触媒系は $\text{ClC}\equiv\text{C}-n\text{C}_6\text{H}_{13}$ だけでなくアルキル基の長さに拘わらず1-クロロ-1-アルキンを生ビング重合させる。

図3は、上記の結果に基づいて、長さの異なるアルキル基を有する1-クロロ-1-アルキンのブロック共重合を検討した結果を示したものである。 $\text{ClC}\equiv\text{C}-n\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{ClC}\equiv\text{C}-n\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 、 $\text{ClC}\equiv\text{C}-n\text{C}_4\text{H}_9$ の順にモノマーを添加した場合生成ポリマーの分散比は1.1~1.2に保たれたまま分子量が増大している。したがってトリブロックコポリマーが生成していると考えられる。図3の右側のように、モノマーの添加順序を変えても同様に共重合が進行する。

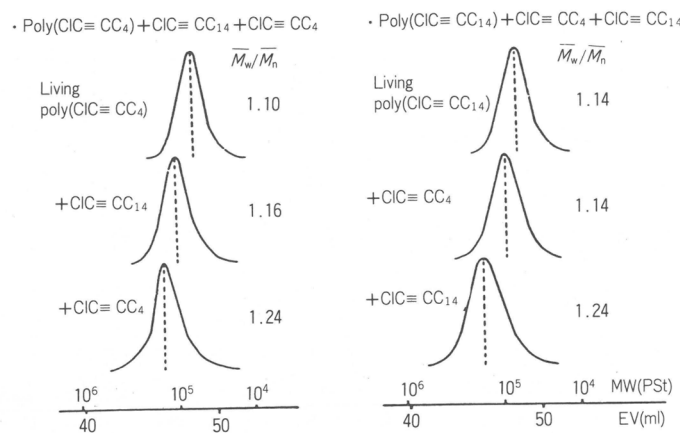


図3 Triblock copolymn of $\text{ClC}\equiv\text{CnC}_4\text{H}_9$ and $\text{ClC}\equiv\text{CnC}_{14}\text{H}_{29}$ by MoOCl_4 - $n\text{Bu}_4\text{Sn}$ - EtOH (1 : 1 : 0.5) (in toluene, 30°C , 5 min each, $[\text{M}]_0 = [\text{M}]_{\text{add}} = 0.10\text{M}$, $[\text{Cat}] = 20\text{mM}$)

3. 1-クロロ-2-フェニルアセチレンの重合

1-クロロ-1-アルキン($\text{ClC}\equiv\text{CR}$)と同様の構造を有する1-クロロ-2-フェニルアセチレン($\text{ClC}\equiv\text{CPh}$)が MoOCl_4 - $n\text{Bu}_4\text{Sn}$ - EtOH によりリビング重合するかどうかを検討した。図4に示すように、生成ポリマーの分子量は重合率に比例して増大しているが、分散比は1.5程度である。したがって長寿命の活性種の存在を示唆しているが、リビング重合であると言い難い。アルキルとフェニルの違いによりなぜこのような差が生じるかは興味深い問題であるが、その原因については現在のところ不明である。

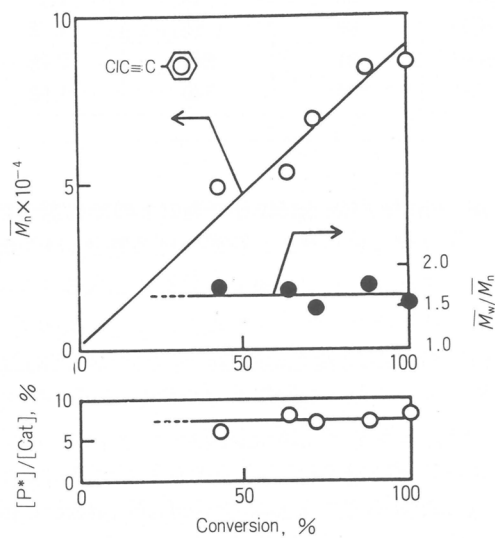


図4 Polymn of $\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ by MoOCl_4 - $n\text{Bu}_4\text{Sn}$ - EtOH (1 : 1 : 1) (in toluene, at 30°C , $[\text{M}]_0 = 0.5\text{M}$, $[\text{Cat}] = 10\text{mM}$)

4. *tert*-ブチルアセチレンのリビング重合

脂肪族一置換アセチレンの中でMo系3成分触媒によりリビング重合するものがあるかどうかを討したところ、*tert*-ブチルアセチレンがリビング重合することが以下のように明らかになった。

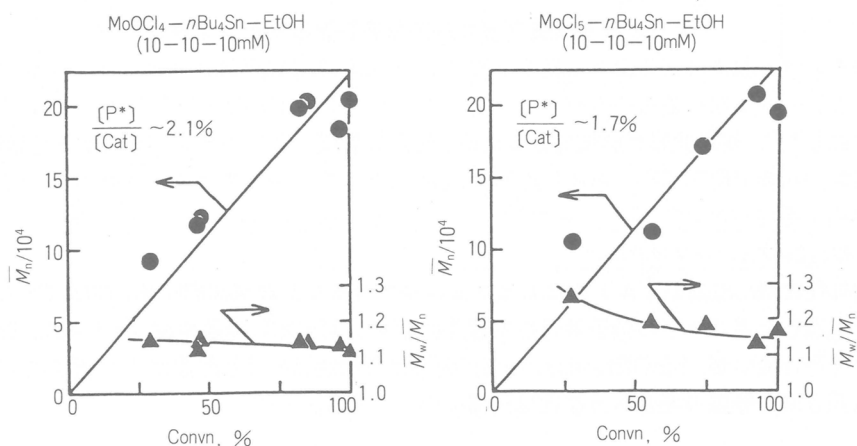


図5 Convn- $\bar{M}_n$ curves for the polymn of HC≡CtBu
(in toluene, -30°C, [M]₀=0.5 M, [Cat]=10mM)

図5は、-30°Cでの重合における分子量および分散比の重合率依存性を示したものである。MoOCl₄系3成分触媒の場合、分子量は重合率に比例して増大しており、分散比は重合率に拘わらず1.1余りと小さく、リビング重合が進行していることが分かる。触媒に対する生長鎖の割合(開始剤効率)は約2%と小さい。一方、対応するMoCl₅系触媒では、分子量はやはり重合率に比例して増大しているが、分散比が重合初期にやや広がっている。

tert-ブチルアセチレンは他のモノマーより反応性が大きく-30°Cでリビング重合挙動を示した

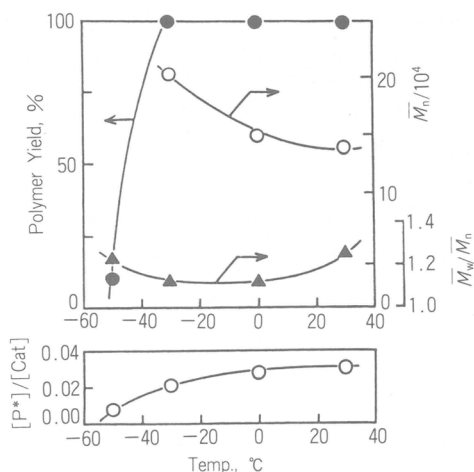


図6 Temperature effect on the polymn of HC≡CtBu by MoOCl₄-*n*Bu₄Sn-EtOH
(1 : 1 : 1) (in toluene, 10min., [M]₀=0.50M, [Cat]=10mM)

ので、次にリビング重合性の温度依存性を検討した。図6に示す条件下で、 -30°C 以上のときポリマー収率は定量的であり、 -30°C および 0°C において分散比1.1程度のリビングポリマーを生成した。一方、 30°C での分散比は1.2以上であり、リビング重合にはより低温の方が好ましいと言える。

5. オルト置換フェニルアセチレンのリビング重合

上記のモノマー以外にどのような置換アセチレンがMo系3成分触媒によりリビング重合するかを検討した。オルト位に置換基を有するフェニルアセチレンは WCl_6 や MoCl_5 により高分子量ポリマーを生成し^{10, 11)}、移動反応が無視できるため、適当な触媒によりリビング重合する可能性がある。検討の結果、 $o\text{-Me}_3\text{Si}$ 、 $o\text{-CF}_3$ 、および $p\text{-Bu}$ 、 o 、 m 、 $m\text{-F}_4$ -フェニルアセチレンがリビング重合することが明らかとなった。

5.1 $o\text{-Me}_3\text{Si}$ -フェニルアセチレン

電子供与性の Me_3Si 基をオルト位にもつフェニルアセチレンの MoOCl_4 および MoCl_5 系触媒による重合で生成したポリマーの分子量分布を図7に示す。 MoOCl_4 単独や $\text{MoOCl}_4\text{-}n\text{Bu}_4\text{Sn}$ でも比較的分子量分布は狭いが、 $\text{MoOCl}_4\text{-}n\text{Bu}_4\text{Sn-EtOH}$ では分散比は1.07と非常に1に近くなる。対応する MoCl_5 系3成分触媒の場合も分散比は同様に小さくなる。

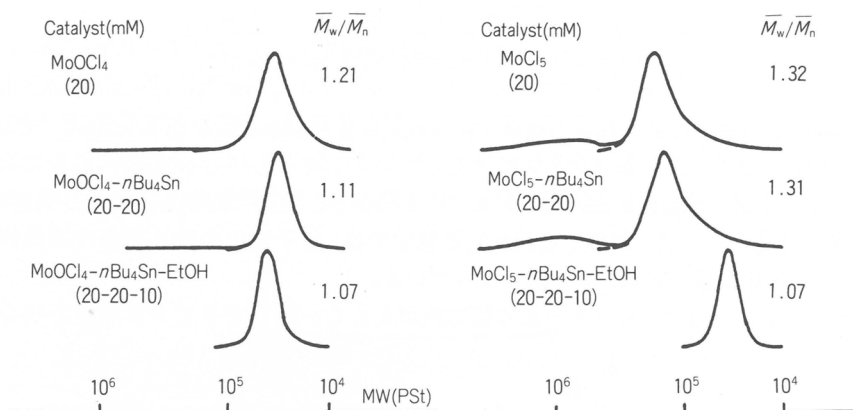


図7 MWD of $\text{-(CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-)}_n$ obtained with Mo catalysts
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_3$
 (in toluene, 30°C , 1 h, $[\text{M}]_0 = 0.50\text{M}$; Convn 100%)

この重合がリビング重合であることを確認するために分子量および分子量分布の重合率依存性およびモノマー再添加実験を検討した(図8)。図8の左側に見られるように、 $\text{MoOCl}_4\text{-Bu}_4\text{Sn-EtOH}$ の場合分子量は重合率とともに、さらにモノマー再添加後も増加し、その間分散比は常に1.1以下に保たれている。したがって、リビング重合が進行していることが分かる。開始剤は約13%で比較的小さい。 MoCl_5 系3成分触媒を用いた場合も、分散比がやや大きいですが、同様の重合挙動を示していることが分かる。

5.2 $o\text{-CF}_3$ -フェニルアセチレン、 $p\text{-}n\text{Bu-F}_4$ -フェニルアセチレン

MoOCl_4 系および MoCl_5 系触媒により電子吸引性の置換基を有する $o\text{-CF}_3$ -フェニルアセチレンから生成したポリマーの分子量分布を図9に示す。 MoOCl_4 のみを触媒として生成するポリマーの分散比は約2と大きいのにに対して、 $\text{MoOCl}_4\text{-}n\text{Bu}_4\text{Sn-EtOH}$ では分散比は1.06と非常に小さくなる。

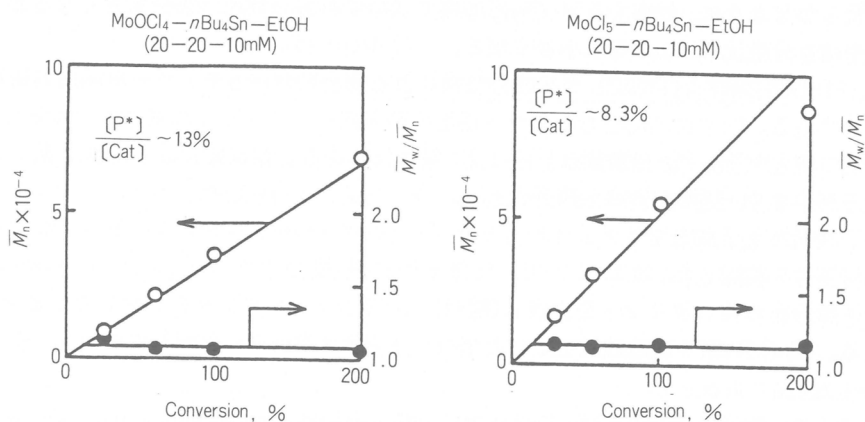


图8 Polymn of $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ by Mo catalysts
(in toluene, 30°C, $[M]_0 = [M]_{\text{add}} = 0.50\text{M}$)

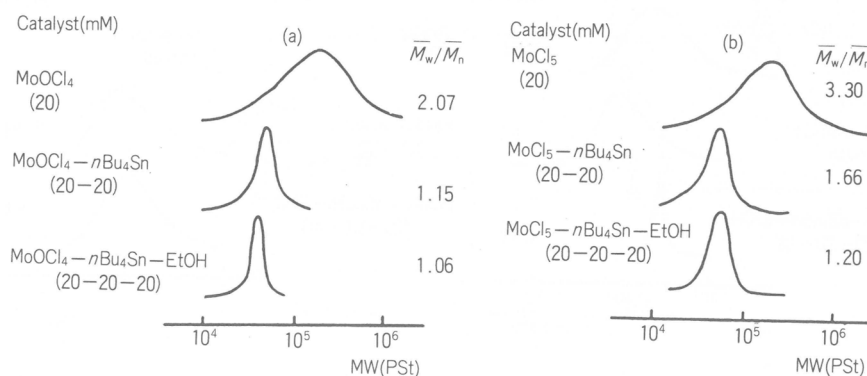


图9 MWD of $\text{-(CH}_2\text{-C(SiMe}_3\text{)=CH)-}_n$ obtained with Mo catalysts
(in toluene, 30°C, 3 h, $[M]_0 = 0.50\text{M}$; Convn > 95%)

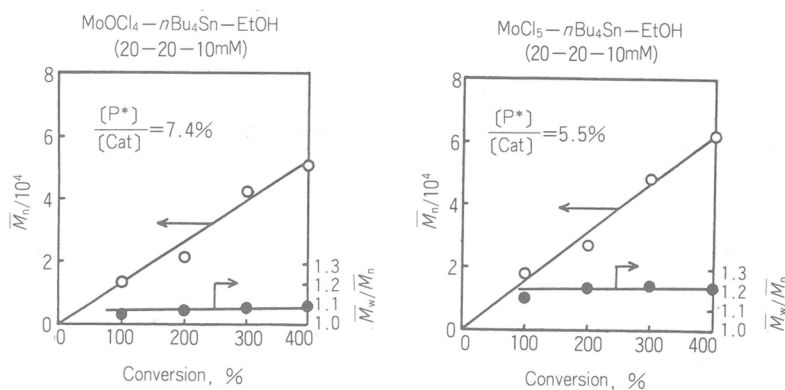


图10 Polymn of $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ by Mo catalysts
(in toluene, 30°C, 5 min each, $[M]_0 = [M]_{\text{add}} = 0.10\text{M}$)

図9から明らかなように、対応するMoCl₅系触媒ではいずれも分散比が幾分大きくなるが、3成分触媒ではやはり分散比1.20とかなり小さくなる。

図10は、MoOCl₄系およびMoCl₅系3成分触媒による重合におけるモノマー再添加実験の結果を示したものである。いずれの場合もモノマー添加5分以内にモノマーは消費され、再添加を繰り返すと分子量の増大が見られ、分散比は1.1~1.2に保たれている。MoOCl₄系とMoCl₅系を比較すると前者の方が小さく、開始剤効率も幾分大きい。

別の電子吸引性置換基をもつフェニルアセチレンとして

-nBu-F₄-フェニルアセチレンのリビング重合の可能性を検討した。このモノマーは種々のMo触媒の中でMoOCl₄-nBu₄Sn-EtOHによってのみ分子量分布の狭いポリマーを生成し(図11)、o-CF₃-フェニルアセチレンよりリビング性が劣ると言える。MoOCl₄系3成分触媒を用いた場合、分子量は重合率に比例して増大し、分散比はその間1.1~1.2程度である。

以上のように、電子供与性のo-Me₃Siだけでなく電子吸引性のo-CF₃基およびo-, o-F₂基を有するフェニルアセチレンもリビング重合する点は興味深い。

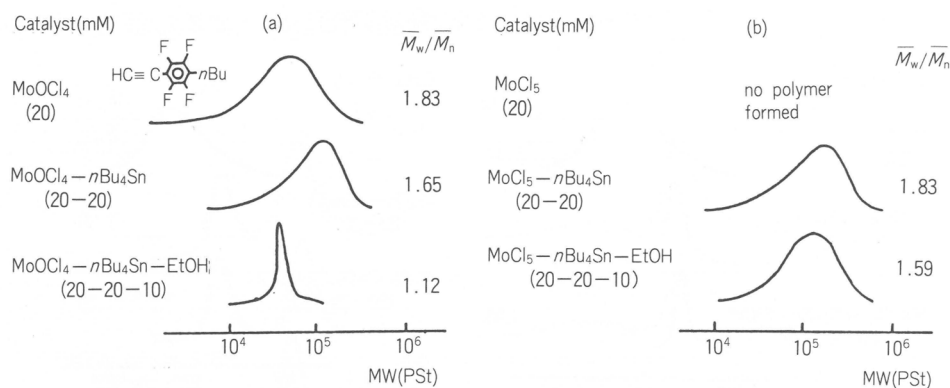


図11 MWD of $\text{-(CH}_2\text{-C(F}_5\text{)=))}_n$ obtained with Mo catalysts (in toluene, 30°C, 3 h, [M]₀=0.50M)

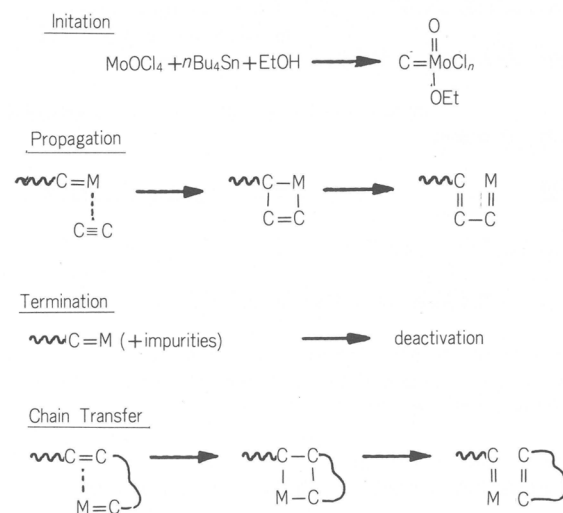
6. リビング重合についての考察

MoOCl₄-nBu₄Sn-EtOHによるリビング重合の結果を表2に要約して示す。モノマーとしては、二置換アセチレンである1-クロロ-1-アルキンだけでなく芳香族一置換アセチレンであるo-Me₃Si, o-CF₃, およびp-nBu-F₄-フェニルアセチレンや脂肪族一置換アセチレンであるtert-ブチルアセチレンもリビング重合することが明らかになった。いずれも分散比は1.1前後、開始剤効率は数%~約10%である。

スキーム1に、考えられる素反応を示した。開始反応は、MoOCl₄, nBu₄Sn, EtOHの3者の反応によるEtO基を含有する金属カルベンの生成と考えられる。生長反応については先に述べた通りである。停止反応としては金属カルベンの1分子的または不純物との反応による分解が考えられるが、EtO基の存在が金属カルベンを安定化させこのような分解を防いでいると推定される。移動反応の1つとして生長末端が主鎖中の炭素炭素二重結合を攻撃するバックバイティング反応が考えら

表2 Living Polymn of R(H)C≡CR' by MoOCl₄-
nBu₄Sn-EtOH (1 : 1 : 0.5-1)
(in toluene, 3 h, [C≡C]₀=0.5M, [MoOCl₄]=20mM)

Monomer	Temp ℃	$\overline{M}_n$ 10 ³	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	$\frac{[P^*]}{[Cat]}$
ClC≡C-nC ₆ H ₁₃	30	30	1.13	0.09
HC≡C-tBu	0	150	1.12	0.03
Me ₃ Si HC≡C- 	30	50	1.07	0.09
F ₃ C HC≡C- 	30	40	1.06	0.11
HC≡C-  -nBu	30	84	1.16	0.07



スキーム 1

れるが、モノマーの置換基がかさ高いほどの移動反応はおこりにくくなるものと推定される。このようにして停止および移動反応を抑制することによってリビング重合が達成されたものと考えられる。

置換アセチレンのリビング重合における今後の課題としては、リビング重合機構の詳細な検討とともに、開始剤効率が定量的となる触媒の開発、特定のモノマーがリビング重合する理由の解明などを挙げることができる。

文 献

- 1) T. Masuda, T. Higashimara, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121(1986).
- 2) 増田俊夫, 膜, **13**, 195(1988).

- 3) T. Masuda, M. Takatsuka, B.-Z. Tang, T. Higashimura, *J. Membrane Sci.*, **49**, 69(1990).
- 4) E. T. Kang, K. G. Neoh, T. Masuda, T. Higashimura, M. Yamamoto, *Polymer*, **30**, 1328 (1989).
- 5) 是本敏宏, 末崎 穰, 藤坂朋弘, 井上 健, 増田俊夫, 東村敏延, 高分子学会予稿集, **38**(7), 2256(1989).
- 6) D. Neher, A. Wolf, C. Bubeck, G. Wegner, *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 116(1989).
- 7) T. Yoshimura, T. Masuda, T. Higashimura, *Macromolecules*, **21**, 1899(1988).
- 8) T. Masuda, T. Yoshimura, T. Higashimura, *Macromolecules*, **22**, 3804(1989).
- 9) K. C. Wallace, A. H. Liu, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics*, **8**, 644(1989).
- 10) T. Masuda, T. Hamano, T. Higashimura, T. Ueda, H. Muramatsu, *Macromolecules*, **21**, 281(1988).
- 11) T. Masuda, T. Hamano, K. Tsuchihara, T. Higashimura, *Macromolecules*, **23**, 1374(1990).

研究報告抄録目次

1. Dependence of the Packing Structure of Mesogenic Groups on the Flexible Spacer Length of Liquid Crystalline Side-Chain Polymers 山口登造, 浅田忠裕, 林 久夫, 中村尚武……………	95
2. Influence of Ionic Strength on Rheological Properties of Concentrated Aqueous Silica Colloids 松本孝芳……………	95
3. Morphology and Viscoelasticity of Bilayer Aqueous Colloids of Low-molecular and Macromolecular Amphiphiles 松本孝芳, 堀内隆博, 堀江浩司……………	95
4. Interaction between Amphiphiles and Water Molecules in concentrated Bilayer Aqueous Colloids 松本孝芳, 伊藤大介, 河野 弘……………	95
5. キトサン-弱酸溶液における分子会合とレオロジー特性 松本孝芳, 善光洋文……………	95
6. 地震における液状化土壌の非定常レオロジー 松本孝芳……………	96
7. Rheo-optical Properties of Polyethylene Films in the Nonlinear Viscoelastic Region 田中 皓, 福田光博, 長井弘行, 篠原正之, 小野木重治……………	96
8. Ultrasonic Velocity and Attenuation of Polymeric Solids under Oscillatory Deformation: Apparatus and Preliminary Results 田中 皓, 新田晃平, 小野木重治……………	96
9. Evaluation of Dynamic Density by Simultaneous Measurement of Ultrasonic Velocity and Elastic Modulus Under Oscillatory Deformation 新田晃平, 田中 皓……………	96
10. ポリエチレングリコールによる酵素医薬の修飾 筏 義人……………	96
11. 医用高分子の過去・現在・未来 筏 義人……………	96
12. 他分野の人達のためのバイオマテリアル入門 筏 義人……………	97
13. 新素材 筏 義人……………	97
14. 医療と接着 筏 義人……………	97
15. 新しい高分子表面 筏 義人……………	97
16. Synthesis of Gelatin Microspheres Containing Interferon 田畑泰彦, 筏 義人……………	98

17. Protein Precoating of Polylactide Microspheres Containing a Lipophilic Immunopotentiator for Enhancement of Macrophage Phagocytosis and Activation
田畑泰彦, 筏 義人………… 98
18. *In vivo* Effects of Recombinant Interferon Alpha A/D Incorporated in Gelatin Microspheres on Murine Tumor Cell Growth
田畑泰彦, 宇野賀津子, 村松 繁, 筏 義人………… 98
19. Effect of Surface Wettability of Microspheres on Phagocytosis
田畑泰彦, 筏 義人………… 98
20. 免疫賦活剤含有ポリ乳酸微粒子を貪食したマクロファージの活性化
田畑泰彦, 筏 義人………… 98
21. New Veno-Venous Bypass Without Systemic Anticoagulation in Canine Liver Transplantation
金 京史, 上田淳一, 阿曾沼克彦, 田中紘一,
小澤和恵, 湊 真雄, 藤本啓二, 筏 義人………… 99
22. 新生食道の再生を目指したコラーゲン被覆シリコン人工食道の検討
池 修, 清水慶彦, 岡田敏行, 夏目 徹,
渡部 智, 人見滋樹, 筏 義人………… 99
23. Targeted and Sustained Delivery of Aclarubicin to Lymphatics by Lactic Acid-Oligomer Microsphere in Rat
吉川広之, 中尾康裕, 高田寛治, 村西昌三,
和田良一, 田畑泰彦, 筏 義人………… 99
24. Traumatic Sternal Segment Dislocation in a Child
渡部 智, 中村達雄, 清水慶彦, 人見滋樹, 筏 義人………… 99
25. Effect of Poly (D,L-lactide) Addition to 2-Cyanoacrylates on Their Physical Properties and Toxicity
曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人………… 99
26. Medical Application of Cyanoacrylates as Surgical Adhesives –Effects of Thickened Cyanoacrylates on Healing of Skin Wounds–
曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人, 清水慶彦, 田村康一,
河原崎茂孝, 人見滋樹………… 100
27. Evaluation of Polyvinyl Alcohol Hydrogel as a Sustained-Release Vehicle for Rectal Administration of Indometacin
森本一洋, 永易 篤, 深野木信一, 森坂勝昭,
玄 丞然, 筏 義人………… 100
28. ポリビニルアルコール濃厚水溶液の低温結晶化によるゲル生成
玄 丞然, 車 源日, 筏 義人………… 100
29. Bioabsorption of Polylactides with Different Molecular Properties
中村達夫, 人見滋樹, 渡部 智, 清水慶彦,
ホスロー・ジャムシディ, 玄 丞然, 筏 義人………… 100
30. Preparation of Transparent Poly(vinyl alcohol)Hydrogel
玄 丞然, 車 源日, 筏 義人………… 101
31. 合成ポリアミノ酸ハイドロゲル膜の*in vitro*および*in vivo*挙動
林 寿郎, 中村達雄, 清水慶彦, 筏 義人………… 101

32. Surface Graft Polymerization of Acrylamide onto Poly(Ethylene Terephthalate) Film by UV Irradiation	内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人……………	101
33. On the Distortion at an Ordered Structure of Ionic Particles in Suspension or Solution	伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策……………	101
34. Ordering and Organization in Ionic Solutions and Emulsions	伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策……………	102
35. Life Span of Local Structure in Colloidal Suspensions	伊藤研策, 奥村浩也, 吉田博史, 伊勢典夫……………	102
36. Small-angle X-ray Studies on Nonionic Microemulsions	下房地剛, 松岡秀樹, 伊勢典夫, 及川日出男……………	102
37. Raman Spectroscopic Study on the Ionization of Polystyrenesulfonic Acid and Polyethylenesulfonic Acid	田中直毅, 北野博巳, 伊勢典夫……………	102
38. Direct Examination of Chemical Kinetic Laws by Visual Imagery. IV. Association Processes between Antigen- and Fragmented Antibody-Carrying Fluorescent Latex Particles	北野博巳, 巖 昌虹, 前田 寧, 伊勢典夫……………	102
39. Mutual Recognition between Polymerized Liposomes: Macrophage Model System by Polymerized Liposomes	北野博巳, 加藤典昭, 伊勢典夫……………	103
40. Microscopic Observation of Gas-like, Liquid-like, and Crystal-like Distributions of Deionized Colloidal Spheres and the Importance of the Debye-screening Length	大久保恒夫……………	103
41. Elastic Modulus of Crystal-like Structures of Deionized Colloidal Spheres in Sedimentation Equilibrium As Studied by the Reflection-Spectrum Method	大久保恒夫……………	103
42. Brownian Movement of Deionized Colloidal Spheres in Gaslike Suspensions and the Importance of the Debye Screening Length	大久保恒夫……………	103
43. 脱塩系高分子コロイド溶液の特異的挙動	大久保恒夫……………	103
44. Extraordinary Properties of Synthetic and Biological Polyelectrolytes in Deionized Solution. 1. Extended Conformation of Poly(acrylic acid)	大久保恒夫……………	104
45. Rotational Relaxation Time and Conformational Transition of Poly(acrylic acid) As Studied by the Conductance Stopped-Flow Technique	大久保恒夫……………	104
46. Alkaline Hydrolyses of Ester-linked Detergents in the Solution Phase and at the Air-Water Interface As Studied by Surface-Tension Measurements	大久保恒夫, 大山康彦……………	104

47. Inclusional Association of Phenolphthalein with Cyclodextrins in the Presence of Polyelectrolytes and Ionic Detergents As Studied by Temperature-Jump Technique
大久保恒夫, 黒田光則………… 104
48. Inclusion Process of Ionic Detergents with Cyclodextrins As Studied by the Conductance Stopped-Flow Method
大久保恒夫, 前田 寧, 北野博巳………… 104
49. Kinetic Study of the Effects of Solvation on the Dimerization Process of α -Chymotrypsin
北野博巳, 前田 寧, 大久保恒夫………… 105
50. Efficiency of Second Harmonic Generation from Amino Acids, Peptides, and Polypeptides Carrying Polarizable Aromatic Groups
徳竹重明, 今西幸男, 穴戸昌彦………… 105
51. Adsorption of Anti-human C-Reactive Protein Immunoglobulin on Phospholipid-Coated Microcapsules
上田寿男, 木村俊作, 今西幸男………… 105
52. Photoinduced Electron Transfer on a Single α -Helical Polypeptide Chain
穴戸昌彦, 田中 亮, 稲井嘉人, 今西幸男………… 105
53. An Insulin-Releasing System that is Responsive to Glucose
伊藤嘉浩, Mario Casolaro, 河野健司, 今西幸男………… 106
54. Platelet Adhesion on to Polyamide Microcapsules Coated with Lipid Bilayer Membrane
河野健司, 伊藤嘉浩, 木村俊作, 今西幸男………… 106
55. Dynamics of Exciplex Formation in Cholesteric Liquid Crystals Containing Carbazolyl and Terephthaloyl Group
川口浩二, 穴戸昌彦, 今西幸男, 木口雅史, 谷口彬雄………… 106
56. Lipid-Coating on Polyamide Microcapsules Having Long Alkyl Chains and the Characterization of the Lipid-Coated Surface
河野健司, 木村俊作, 今西幸男………… 106
57. Ca^{2+} Binding Cyclic Octapeptides Having an Alternating Sar and a Hydrophobic Amino Acid in the Sequence
木村俊作, 小関英一, 今西幸男………… 106
58. Ca^{2+} Transport Through Lipid Membrane by Diastereomer Cyclic Octapeptides
木村俊作, 小関英一, 今西幸男………… 107
59. Cyclic hexapeptides bearing carboxyl groups
Interaction with metal ions and lipid membrane
小関英一, 宮津貴子, 木村俊作, 今西幸男………… 107
60. Synthesis and interaction with metal ions of cyclic oligopeptides bearing carboxyl groups
房岡良成, 小関英一, 木村俊作, 今西幸男………… 107
61. Conformational properties and metal ion transport by synthetic cyclic octapeptide cyclo(D-Leu-L-Pro)₄
小関英一, 木村俊作, 今西幸男………… 107

62. Hydrolytic reaction catalyzed poly[N-(substituted)glycine]s having imidazolyl groups in side chains in the presence of liposome	八木良子, 木村俊作, 今西幸男	108
63. Conformation and complexation with metal ions of cyclic hexapeptides: cyclo(L-Leu-L-Phe-L-Pro) ₂ and cyclo[L-Cys-(Acm)-L-Phe-L-Pro] ₂	小関英一, 木村俊作, 今西幸男	108
64. Distribution of tumor promoters in lipid membranes and changes in membrane structure	南 基烈, 木村俊作, 今西幸男	108
65. Platelet adhesion onto protein-coated and uncoated poly-etherurethaneurea having tertiary amino groups in the substituents and its derivatives	伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男	108
66. Attachment and growth of fibroblast cells on polypeptide derivatives	姜 仁圭, 伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男	109
67. Synthesis and non-thrombogenicity of polyurethanes with poly(oxyethylene)side chains in soft segment regions	劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男	109
68. Effects of phorbol ester and teleocidin on Ca ²⁺ -induced fusion of liposomes	南 基烈, 木村俊作, 藤木博太, 今西幸男	109
69. ゲル中の微結晶	梶 慶輔	109
70. 高分子電解質溶液の構造に関する中性子・X線散乱研究	梶 慶輔, 金谷利治, 浦川 宏, 北丸竜三	109
71. Vibrational Modes of <i>trans</i> -1,4-Polychloroprene by Neutron Incoherent Inelastic Scattering	金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔	110
72. Dynamics of Polyelectrolyte Solutions by Neutron Spin Echo: Molecular Weight Dependence	金谷利治, 梶 慶輔, 北丸竜三, Julia S. Higgins, Bela Farago	110
73. 高分子材料と高分解能電子顕微鏡	片山健一	110
74. Epitaxial crystallization of polyoctenamer on uniaxially oriented polypropylene films	Y. Xu, A. Kawaguchi, U. Rieck, J. Petermann	110
75. Electron Microscopy	辻 正樹	110
76. Microstructural study of as-polymerized and isomerized fibrils of <i>trans</i> -polyacetylene	島村 薫, 山下祐彦, 横山文義, 物延一男, 井川時實, 辻 正樹, 植村明夫, 片山健一	110
77. TEM Soubies on Solution-Grown Crystals of Poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK)	辻 正樹, 河村英俊, 河口昭義, 片山健一	111

78. Crystallization of polyethylene from its vapour phase on cycloparaffin single crystals
印 教鎮, 辻 正樹, 磯田正二, 河口昭義, 片山健一, 田中康之, 佐藤寿弥………… 111
79. Morphology of cycloparaffins crystallized epitaxially on NaCl
印 教鎮, 辻 正樹, 磯田正二, 河口昭義, 片山健一, 田中康之, 佐藤寿弥………… 111
80. A Dynamical Study of the Melting Behavior of Polypivalolactone Single Crystals by the X-ray Diffraction Method
A. Kawaguchi, S. Murakami, K. Kajiwaru, K. Katayama………… 112
81. Ultra-Anisotropic Conducting Polymer LB Multilayer
清水剛夫, 彌田智一, 安藤昌儀, 本多健一………… 112
82. Multi-mode Signal Transducer and 3-D Fabrication of conducting Polymers
清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 雜賀哲行, 本多健一………… 112
83. Effective Doping of Polymer Anion during Chemical Polymerization of Pyrrole Using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Oxidant
大谷 彰, 清水剛夫………… 112
84. A Novel Photo-sensitized Polymerization of Pyrrole
瀬川浩司, 清水剛夫, 本多健一………… 112
85. Derivatization of Conducting Polymers with Functional Molecules Directed via Molecular Structural Control towards a Molecular Device
清水剛夫………… 112
86. 電解共重合による導電性高分子のサブミクロンヘテロ積層薄膜
清水剛夫, 彌田智一, 豊田英雄, 本多健一, 福井謙一………… 113
87. Electrochromic Behaviors of Nitrobenzene Derivatives
雜賀哲行, 本多健一, 清水剛夫………… 113
88. A Multi-mode Chemical Transducer 1. New Conjugated Function of Photochromism and Electrochromism of Azo-quinone Compound
彌田智一, 雜賀哲行, 本多健一, 清水剛夫………… 113
89. Depression of Disproportionation of π -Radical Anion of Gold Porphyrin Electrostatically Fixed in a Polymer Matrix
瀬川浩司, 彌田智一, 清水剛夫, 本多健一………… 113
90. Hetero-aggregation between Gold Porphyrins and Zinc Porphyrins through Charge Transfer Interaction
瀬川浩司, 西野 仁, 上川 卓, 本多健一, 清水剛夫………… 113
91. A Phosphorabisamidite Approach to the Synthesis of Oligodeoxyribonucleotides and Their Analogues
山名一成, 西嶋佳考, 中野英彦, 三軒 齊, 尾崎広明, 清水剛夫………… 113
92. Syntheses and Properties of Oligodeoxyribonucleotide Analogues Having Diastereochemically Pure Phosphoramidate Linkages
尾崎広明, 北村昌紀, 山名一成, 清水剛夫………… 114

93. Synthesis of Bis(deoxyribonucleoside)Phosphoromorpholidate
Derivatives for Oligodeoxyribonucleotide Preparation by use of a
Selective Phosphitylating Reagent
尾崎広明, 矢本修平, 毎熊誠一郎, 本多健一, 清水剛夫………… 114
94. A Simple Preparation of 5'-O-Dimethoxytrityl Deoxyribonucleoside
3'-O-Phosphorbisdiethylamidites as Useful Intermediates in the
Synthesis of Oligodeoxyribonucleotides and Their
Phosphorodiethylamidate Analogs on a Solid Support
山名一成, 西嶋佳考, 岡 篤, 中野英彦, 三軒 齊,
尾崎広明, 清水剛夫, …… 114
95. Synthesis, Isolation and Characterization of Diastereochemically
Pure Dithymidine Phosphormorpholidate Derivatives
尾崎広明, 山名一成, 清水剛夫………… 114
96. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers:
Control of Propagating Species with Added Bases
東村敏延, 澤本光男, 青島貞人, 岸本恭尚, 竹内江津………… 114
97. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum
Halides. 3. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by EtAlCl₂
in the Presence of Ester Additives 青島貞人, 東村敏延………… 115
98. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum
Halides. 4. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by EtAlCl₂
in the Presence of Ester Additives 岸本恭尚, 青島貞人, 東村敏延………… 115
99. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Hydrogen
Iodide/Lewis Acid Initiating Systems: Effects of Lewis Acid Activa-
tors and Polymerization Kinetics 小島和重, 澤本光男, 東村敏延………… 115
100. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum
Halides. 5. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by EtAlCl₂
in the Presence of 2,6-Dimethylpyridine and Related Amines
東村敏延, 岡本 茂, 岸本恭尚, 青島貞人………… 115
101. Synthesis of End-functionalized Polymers by Living Cationic
Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with EtAlCl₂
松扉 初, 澤本光男, 東村敏延………… 116
102. Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Functional
Group. VII. Polymerization of Vinyl Ethers with a Silyloxyl Group
and Synthesis of Polyalcohols and Related Functional Polymers
東村敏延, 江原賢司, 青島貞人………… 116
103. Living Cationic Polymerization of Ethyl 2-(Vinyloxy)ethoxyacetate
A Vinyl Ether with an Ether and an Ester Function in the Pendant
竹内江津, 橋本 保, 澤本光男………… 116
104. Living Cationic Polymerization of 4-*tert*-Butoxystyrene and
Synthesis of Poly(4-vinylphenol) with Narrow Molecular Weight
Distribution 東村敏延, 小島和重, 澤本光男………… 116
105. Polymerization of 3-Silyl-hexynes and Polymer Properties
増田俊夫, 土原健治, 大豆生田浩二, 東村敏延………… 117

106. Living Polymerization of 1-Chloro-1-alkynes by MoOCl_4 - $n\text{Bu}_4\text{Sn}$ -EtOH Catalyst	増田俊夫, 吉村利夫, 東村敏延…………… 117
107. Radiation Effects on Silicon-containing Polyacetylene	唐 本忠, 増田俊夫, 東村敏延, 山岡仁史…………… 117
108. Polymerization of(o-Methylphenyl)acetylene and Polymer Characterization	阿部吉晴, 増田俊夫, 東村敏延, …………… 117
109. Permeation of Oxygen Dissolved in water through Substituted Polyacetylene Membranes	唐 本忠, 増田俊夫, 東村敏延…………… 118
110. Photoconductivity in Poly[[o-(trimethylsilyl)phenyl]acetylene]	E.T.Kang, K.G.Neoh, 増田俊夫, 東村敏延, 山本雅英…………… 118
111. Structure and Dielectric Properties of Vinylidene Fluoride Copolymers	久保内良彦, 米谷 穰, 八木俊治, 升田利史郎, 中島章夫…………… 118
112. ポリスチレン-ポリエチレン系ブレンドの動力学的性質	劉 瑞林, 李 林, 升田利史郎…………… 118
113. ポリスチレン溶融物の動的粘弾性に及ぼす CaCO_3 粒子の影響	李 林, 升田利史郎…………… 118
114. Rheology and Phase Transition in 30% Solutions of Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers	升田利史郎, 瀧川敏算, 小島孝彦, 太田靖彦…………… 118
115. Nonlinear Viscoelasticity of ABS Polymers in the Molten State	高橋雅興, 李 林, 升田利史郎…………… 119
116. 二様分子量分布をもつ高分子からみ合い系の粘弾性	高橋雅興, 升田利史郎…………… 119
117. Free-Radical Copolymerization VII. Reinterpretation of Velocity-of-Copolymerization Data	福田 猛, 馬 永大, 久保敬次, 高田晃彦…………… 119
118. 羊毛繊維のオルソおよびパラコルテクスの分離と特性化	坂部 寛, 伊藤 啓, 鈴木秀松, 宮本武明…………… 119
119. <i>In Vivo</i> Blood Compatibility of Regenerated Silk Fibroin	坂部 寛, 伊藤 啓, 宮本武明, 野一色泰晴, 河 完植…………… 119
120. Tissue biocompatibility of cellulose and its derivatives	宮本武明, 高橋伸一, 伊藤 啓, 稲垣 博, 野一色泰晴…………… 120
121. Thermotropic Cellulose Derivatives with Flexible Substituents. I. Preparation of Tri-O-(β -methoxyethoxy)ethyl Cellulose and its Cholesteric Mesophase Properties	山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 渡辺順次…………… 120
122. セルロース系材料の分子集合状態制御	宮本武明, 山岸忠明, 伊藤高廣, 稲垣 博…………… 120

123. 機能性セルロース〔Ⅰ〕サーモトロピック液晶	宮本武明, 山岸忠明……………	120
124. 機能性セルロース〔Ⅱ〕LB膜	宮本武明, 伊藤高廣……………	120
125. 機能性セルロース〔Ⅲ〕生医学材料	宮本武明, 伊藤 啓, 佐々木正富……………	120
126. 化学修飾によるセルロースの機能化	宮本武明, 福田 猛, 馬 永大……………	121
127. Effects of substituents on thermotropic behaviour of cellulose derivatives	山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 渡辺順次……………	121
128. Adhesion behaviour of fibroblasts on oligopeptide-grafted cellulose derivatives	長谷川修, 福田 猛, 宮本武明, 赤池敏宏……………	121
129. Structural studies on cellulose derivative monolayers	伊藤高廣, 鈴木秀松, 松本陸郎, 宮本武明……………	121
130. Role of substituents in lyotropic mesophase formation of water-soluble cellulose derivatives	高橋伸一, 鈴木秀松, 宮本武明, 稲垣 博……………	121
131. Development of Blood-Compatible Cellulose Membranes for Hemodialysis	佐々木正富, 高橋 晃, 伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博, 野一色泰晴……………	122
132. An Insight into the Barton Equation for Copolymer Glass Transition	鈴木秀松, V.B.F.Mathot……………	122
133. Copolymer Glass Transition : Isotactic Poly(Methyl/Ethyl Methacrylate) as a Random Copolymer	鈴木秀松, 村岡雅一郎……………	122
134. Thermal Study on Polymerization through Phase Transition in Carbazolyl Substituted Diacetylenes	松山奉史, 山岡仁史, 大岡正孝, 山本雅英……………	122
135. Self-Regulating Characteristic of a Cold Neutron Source with a Closed-Thermosiphon	河合 武, 宇津呂雄彦, 前田 豊, 海老沢徹, 秋吉恒和, 山岡仁史, 岡本 朴……………	122
136. 超高延伸高密度ポリエチレンの極低温絶縁材料としての電気的, 機械的特性	吉野勝美, 朴 大熙, 宮田清美, 山岡仁史, 伊藤 實, 市原祥次……………	123
137. Liquid Deuterium Cold Source in Graphite Thermal Column	宇津呂雄彦, 河合 武, 前田 豊, 山岡仁史, 秋吉恒和, 岡本 朴……………	123

138. 極低温における高分子材料の機械的特性
山岡仁史…………… 123
139. A Self-Trapped Hole in Alkali Silver Halide Crystals
淡野照義, 難波孝夫, 池沢幹彦, 松山奉史, 山岡仁史…………… 123
140. Optical Properties of Electron Trapped Center in Layered
Ionic Crystals $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ and $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$
Irradiated with X-Rays at 15 K
吉成武久, 松山奉史, 山岡仁史, 青柳 淳…………… 124
141. Characterization and Optical Anisotropy of Oligo- and
Polystyrenes in Dilute Solutions
小西利樹, 吉崎武尚, 島田次郎, 山川裕巳…………… 124
142. Determination by ^1H and ^{13}C NMR of Stereochemical
Compositions of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s
Prepared by Group Transfer Polymerization
小西利樹, 玉井良則, 藤井基治, 榮永義之, 山川裕巳…………… 124
143. Dynamics of Helical Worm-like Chains. X. Oscillatory
Flow Birefringence
長阪匡介, 吉崎武尚, 山川裕巳…………… 124
144. Intrinsic Viscosity of Oligo- and Polystyrenes
榮永義之, 小山 均, 小西利樹, 山川裕巳…………… 125
145. Dynamics of Helical Worm-like Chains. XI. Translational
Diffusion with Fluctuating Hydrodynamic Interaction
山川裕巳, 吉崎武尚…………… 125
146. Formation and Torsion Dynamics of Stereocomplex of Isotactic
and Syndiotactic Poly(methyl methacrylates) Studied by the Fluorescence
Depolarization Method
佐々木隆, 山本雅英…………… 125
147. Local Chain Dynamics of Poly(methyl methacrylate) in
Non-entangled Concentrated Solutions Studied by the
Fluorescence Depolarization Method
佐々木隆, 那和一成, 山本雅英, 西島安則…………… 125
148. Local Motion of Polystyrene Chain Studied by the
Fluorescence Depolarization Method
内田正明, 山本雅英…………… 126
149. Role of Cysteine Residues in Tryptophanase for
Monovalent Cation-induced Activation
徳重正信, 辻本信晴, 小田恒夫, 本多利幸, 湯元 昇,
伊藤紳三郎, 山本雅英, ユーホーキム, 終 弓紘…………… 126
150. Excimer Formation in a Polymer with Sterically Hindered
Carbazole Chromophores
伊藤紳三郎, 高見和清, 山本雅英…………… 126
151. Trap-site Formation and Trap-controlled Triplet Energy
Migration in Phenanthrene Copolymer Films
伊藤紳三郎, 沼田憲男, 片山秀昭, 山本雅英…………… 126

152. Energy Transfer and Excimer Formation in Layered Polymer
Films Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique
伊藤紳三郎, 大久保博正, 大森 智, 山本雅英………… 126
153. Uniform Chromophore Distribution in Langmuir-Blodgett
Films of Poly(vinyl octanal acetal)
大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 米沢義朗, 羽田 宏 …… 127
154. Efficient Singlet Energy Migration in Amorphous Copolymer
Film Having No Excimer Forming Site: Poly[2-(9-carbazolyl)
ethyl methacrylate-co-methyl methacrylate]
大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英………… 127
155. Conformations of Naphthalene Dimer Cation Radicals
Studied by Laser Photolysis
土田 亮, 辻井敬亘, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 和田善男………… 127
156. Near-infrared Charge Resonance Band of Intramolecular
Carbazole Dimer Radical Cations Studied by Nanosecond
Laser Photolysis
山本雅英, 辻井敬亘, 土田 亮………… 127
157. カルバゾール基またはテレフタレート基を側鎖に有する高分子
エキシプレックス— 隣接基効果
辻井敬亘, 土田 亮, 山本雅英………… 128
158. 近赤外領域のレーザー光分解測定による分子内・分子間ビレン二
量体カチオンラジカルの挙動
土田 亮, 辻井敬亘, 大岡正孝, 山本雅英………… 128
159. Photochromism via Photoionization of Aromatic Dopants
Dispersed in Polymer Solids
山本雅英, 土田 亮, 中野充………… 128
160. Photocyclomerization of Bis(9-anthrylmethyl)ether in
Solid Polymers
吉沢浩明, 足利一男, 山本雅英, トラン コン クィ………… 128

研究報告抄録

Dependence of the Packing Structure of Mesogenic Groups on the Flexible Spacer Length of Liquid Crystalline Side-Chain Polymers

山口登造, 浅田忠裕, 林 久夫, 中村尚武
Macromolecules
22, 1141~1144 (平成1年)

側鎖型液晶高分子であるポリ[コレステリル ω -(メタクリロイルオキシ)アルカノエート](pChMO- n , $n=1\sim5, 7, 9\sim11, 15$, n は側鎖のアルキル鎖炭素数)を合成し, それらの熱的性質, および, 小角X線散乱性により側鎖の配向構造を調べた。クリアリングポイント($S_A\rightarrow$ 等方性相, T_C)は, n が7までは n と共に奇偶効果を示しながら低下し, n が7以上ではほぼ一定となる。 T_C での転移エントロピー(ΔS_C)は, n が1から7では m と共に増加するが, $n=9$ で一旦急激に減少し, $n=9$ 以上で再び n と共に増加する。X線回折実験の結果, $n=1\sim7$ のポリマーと n が9以上のポリマーでは, 液晶状態での側鎖のpacking構造が異なることが明らかになった。熱測定の結果を考えると, n が7以下のポリマーで観察される構造も n が9以上のポリマーで観察される構造も, それぞれ n が大きいほど安定であると思われる。

Influence of Ionic Strength on Rheological Properties of Concentrated Aqueous Silica Colloids

松本孝芳
J. Rheology
33, 371~379 (平成1年)

シリカコロイド(粒子直径8, 15, 45nm)の定常流動特性および動的粘弾性を, 脱塩状態および塩(NaCl)添加状態において測定した。45nmの粒子系では, 脱塩状態では高粘性および典型的な降伏値を示すが, 添加塩系では低粘性およびニュートン流動を示す。これらの両状態の転移は比較的鋭く, 粒子径および静電ポテンシャルが重要な役割を果たしていることが示された。

Morphology and Viscoelasticity of Bilayer Aqueous Colloids of Low-molecular and Macromolecular Amphiphiles

松本孝芳, 堀内隆博, 堀江浩司
Coll. Polym. Sci.
267, 71~79 (平成1年)

ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド(DMA), アリルビスドデカノイルオキシカルボニルエチルメチルアンモニウムブロマイドおよびその高分子化物(PADM)の水コロイド系におけるミセル形態およびレオロジー特性について研究した。PADMは光重合によって得られ, その分子量は 16.3×10^4 である。ミセルおよび二分子膜構造は濃度および温度に依存し, 特にPADMにおいてその構造は変化に富む。

Interaction between Amphiphiles and Water Molecules in Concentrated Bilayer Aqueous Colloids

松本孝芳, 伊藤大介, 河野 弘
Coll. Polym. Sci.
267, 946~952 (平成1年)

セミルおよび二分子膜構造における水分子と両親媒性分子間相互作用について, レオロジー特性およびNMRを用いて研究した。高弾性および高粘性の原因となる十分発達したミセルおよび二分子膜構造内においても, 水分子の運動性は必ずしも束縛されない。しかし, 両性の両親媒性物質あるいは比較的強い静電場をつくり得る原子団を有する両親媒性物質のコロイド系については, 水分子の運動性はかなり束縛される。

キトサン-弱酸溶液における分子会合とレオロジー特性

松本孝芳, 善光洋文
日本レオロジー学会誌
17, 43~47 (平成1年)

キトサン(脱アセチル化度74.8%)の85%ギ酸/0.5Mギ酸はトリウム(F/FNa)および2%酢酸(AC)溶液の光散乱, レオロジー特性を測定した。F/FNa系の光散乱強度は時間経過とともに増大し, 20~30分後に一定値に達する。これは分子量 87.3×10^4 から 625×10^4 の変化に相当する。すなわち, キトサン分子はF/FNa系では布薄状態($\sim10^{-5}$)

g/ml)でも分子会合を起こすと思われる。一方、AC系では分子会合は観察されない。

零せん断粘度はF/FNa系ではキトサン濃度 c ($c < 0.1\%$)および $c^{0.4}$ ($c > 70.5\%$)に比例しAC系では $c \sim 1.29\%$ 以下と以上でそれぞれ $c^{0.8}$, $c^{0.4}$ に比例する。F/FNa系における見掛けの分子量はAC系におけるそれより大きいにもかかわらず、希薄系の粘度は前者の方が低い。

地震における液状化土壌の非定常レオロジー

松本孝芳

日本レオロジー学会誌
17, 166~168 (平成1年)

千葉県東方沖地震における液状化土壌の非定常レオロジー特性を、平行平板型粘度計を用いて測定した。土壌粒子の大きさは30~300 μm にわたり、平均95 μm である。この土壌は降伏応力をもつ典型的な不均質系の流動挙動を示し、降伏応力は粒子濃度 c が71wt%以下では $c^{0.7}$ に、液状化を示す濃度領域では $c^{0.7}$ に比例する。一方、動的剛性率は振動とともに初期値の1/10~1/40に低下する。

Rheo-optical Properties of Polyethylene Films in the Nonlinear Viscoelastic Region

田中 皓, 福田光博, 長井弘行, 篠原正之, 小野木重治
J. Polymer Science : Part B : Polymer Physics
27, 2283~2293 (平成1年)

高分子固体、特に結晶性高分子固体の動的非線形粘弾性を解析するための装置および解析方法について、ならびに高密度ポリエチレンフィルムの測定結果について報告している。本装置には応力-ひずみの関係のみならず複屈折-ひずみの関係が同時に測定できるように光学系が付属されている。測定は30, 40, 50°Cで行われた。大きな力学的非線形性が30°Cに観測された。しかし、同一温度で光学的非線形性は極めて小さかった。この結果は配向機構の非線形性が極めて小さいことを示す。また、非線形性に及ぼす無定形相の影響について調べるために四塩化炭素で膨潤したフィルムについても測定した。得られた結果は、膨潤していないフィルムの結果と大差はなかった。非線形性に及ぼす無定形相の影響は極めて小さいものと思われる。以上、高密度ポリエチレンフィルムの低温における非線形性の原因が延伸に伴う結晶ラメラの崩壊のような塑性変形であろうことが推論された。

Ultrasonic Velocity and Attenuation of Polymeric Solids under Oscillatory Deformation : Apparatus and Preliminary Results

田中 皓, 新田晃平, 小野木重治
Polymer Engineering and Science
29, 1124~1130 (平成1年)

超音波の音速ならびに減衰係数を振動変形下で測定できる装置を開発した。本装置を用いて予備実験を行い、動的音速、動的減衰係数が満足できる精度で測定できることを確かめた。また、これらのパラメータが塑性変形に対する有用な情報を提供することを例示した。

Evaluation of Dynamic Density by Simultaneous Measurement of Ultrasonic Velocity and Elastic Modulus Under Oscillatory Deformation

新田晃平, 田中 皓
Polymer Engineering and Science
29, 1131~1135 (平成1年)

動的音速と動的弾性率との同時測定により振動変形下での密度の変化(動的密度と称する)が決定できることを理論的かつ実験的に立証した。予備実験の結果は動的密度が塑性変形の解明に極めて有用なパラメータであることを暗示した。

ポリエチレングリコールによる酵素医薬の修飾

筏 義人
化 学

44, 136~137 (平成1年)

医薬としてのタンパク質は、今後もますますバイオテクノロジーによって生産されると予想される。しかし、タンパク質製剤は血中寿命があまりにも短すぎる。その延長にはPEGによる修飾が有望である。しかし、PEG修飾タンパク質にはまだ不明な点が多い。たとえば、血栓塊のような固相基質になぜPEG修飾タンパク質が反応できるのか。また、PEG鎖を結合したほうがタンパク質が細胞内によく取り込まれるというのも驚きである。今後は、高分子化学および酵素化学の研究者からの地道な基礎研究が必要であらう。

医用高分子の過去・現在・未来

筏 義人
生体材料

7, 29~31 (平成1年)

ここでいう過去は、ほんの30年ほど前の話である。この頃に医療に用いられた高分子は、全くの工業用からの転用であった。その頃には世界に医用高分子の専門グループが

存在しなかったため、当然であろう。約20年ほど前から高分子材料もわずかながらバイオマテリアルとして本格的に使用され始めた。しかし、そうなると、既存の工業材料の転用では済まなくなってきた。

今日の緊急課題は、材料への生体適合性の付与である。体内に埋め込む場合には、隣接生体組織と材料との弾性率が一致することが望ましく、周囲に過度の刺激を与えないためにはデザインも重要である。生体と材料との界面においては、両者が接着して一体となる生体活性や、生体に異物の存在を認識させない生体非活性が求められている。今後の医用高分子研究においては、何を求めているのか、何が重要となるのか、何を自分ではできるのか、などをよく把握しなければならない。

他分野の人達のためのバイオマテリアル入門

筏 義人
生体材料
7, 97~102 (平成1年)

バイオマテリアルの基本は、あくまでも材料である。その各素材の基礎をしっかりと身につけて初めてバイオマテリアルに必要な生体機能性や生体適合性を付与することができる。一方、バイオマテリアルは生体あつての材料であるため、材料に関連した生体の基本的性質も習得しておく必要がある。本解説教室においては、その中の基礎にしかふれない。いわば、ゲームにおける基本ルール集のようなものであり、相手チームをいかにして打ち負かすかという秘策は一切教示しない。材料にいかにより優れた機能を与えるか、どのようにして生体適合性のあるバイオマテリアルを開発するか、ということは、それこそ読者諸賢の腕の振るいどころである。むしろそこまで踏み込んだならば、まさに「生体材料」編集委員会の越権行為というものである。バイオマテリアル学は典型的な実学であり、その目的はきわめて明白である。優れたバイオマテリアルの1日も早い開発を待っている世界の多くの患者および患者予備軍のため、本解説教室が少しでも貢献できることを願ってやまない。

新素材

筏 義人
月刊薬事
31, 2361~2365 (平成1年)

多くの技術分野において種々の新素材が活用されている。はたして薬学においてはどうかであろうか。ここでいう新素材は、新薬創製のためではなく、製剤技術のために用いられる材料である。1950年代にはフタル酸セルロース系の腸溶性コーティング剤が出現し、低pHの胃内で経口剤の崩壊するのが防止できるようになった。

今さらいうまでもなく、医療がその本来の目的を達成するためには、多くの体内関所をくぐり抜けなければならない。また、一方、襲いかかる攻撃から自己防衛したり、新しい突破口を見つけることも必要である。これらの難関を新素材の援助によって越えられれば、それは患者にとってありがたいことである。新素材が力強い援軍となれるのは21世紀に入ってからであろうが、現在でもいくつかの新しい芽は出かかっている。すでによく知られている例も含めてそれらをまとめた。

医療と接着

筏 義人
日本接着協会誌
25, 414~417 (平成1年)

生物においても接着が重要であるように、生体を対象とする医療においても接着は重要である。その最もよく知られた例が外科手術に用いる生体用接着剤であるが、それ以外でも、体内に埋め込まれた材料と生体組織との接着と非接着が生体材料においては重要な課題となっている。この小文においては、この分野における最近の動向を紹介するというよりも、その根底に横たわる問題を指摘する。

生体においては必ず水が存在するにもかかわらず、骨一腱や歯一顎骨などの例からもわかるように、優れた接着があちこちで認められる。また、異物表面に接着しなければならない場合には、自ら接着剤を合成し、それを分泌する。最近、生体組織同士の接着機構、人工材料と生体組織との接着機構、毒性の原因などが分子レベルで解明されつつあるため、近い将来には、医療においても接着が利用されていくものと思われる。

新しい高分子表面

筏 義人
表面
27, 777~782 (平成1年)

高分子表面の研究は大きく二つに分けられる。一つは表面改質研究である。表面分析はXPS(あるいはESCA)の出現により飛躍的に発展した。例えば、通常のポリエチレン表面はかなり酸化されているとか、高分子成型品の表面には離型剤として用いたシリコンの残存していることなどがわかってきた。表面改質は接着性や表面硬度の向上、あるいは撥水化などが今も昔も大きな目的である。

ここで紹介する表面は、散漫層をもつ表面およびそれから誘導される表面である。このような表面は、これまでの合成高分子表面にはほとんど存在せず、新しいタイプの表面ということが出来る。ところが、生物界においては、むしろ普遍的にみられる表面である。

Synthesis of Gelatin Microspheres Containing Interferon

田畑泰彦, 筏 義人
Pharmaceutical Research
6, 422~427 (平成1年)

ゼラチンをグルタルアルデヒドで架橋することにより粒子径が2 μm 以下のゼラチン微粒子を作製した。これらの微粒子は、コラゲナーゼにより分解され、その分解速度は、微粒子の架橋程度を変化させることによりコントロールできた。インターフェロン $\alpha\text{A}/\text{D}$ (IFN)のゼラチン微粒子への包含を試みたところ、高いトラップ率でIFNは微粒子内に包含され、包含されたIFNの徐放速度を微粒子の架橋程度変化で制御可能であった。IFN含有ゼラチン微粒子は、容易にマクロファージ(M ϕ)に貪食された。貪食された微粒子は、M ϕ 内で徐々に消化分解をうけ、それにつれて包含されているIFNの細胞内での徐放が認められた。IFNの徐放速度は微粒子の架橋程度を変化させることで、コントロール可能であった。

Protein Precoating of Polylactide Microspheres Containing a Lipophilic Immunopotentiator for Enhancement of Macrophage Phagocytosis and Activation

田畑泰彦, 筏 義人
Pharmaceutical Research
6, 296~301 (平成1年)

親油性のムラミルジペプチドであるMDP-B30を含有したL-乳酸/グリコール酸共重合体微粒子を調製し、それらの微粒子のマウス腹腔マクロファージ(M ϕ)による貪食およびM ϕ の抗腫瘍活性化を調べ、両者の相関性について検討した。種々の水溶性高分子により微粒子を前コーティングすることで、微粒子のM ϕ による貪食をコントロールすることができた。M ϕ による微粒子の貪食とそれによるM ϕ の活性化との間にはよい相関性が見られ、微粒子貪食数の増加とともにM ϕ の抗腫瘍作用は上昇した。その中で、ゼラチンコーティングが、M ϕ 貪食ならびにM ϕ の抗腫瘍活性を著しく増加させることを見出した。

In vivo Effects of Recombinant Interferon Alpha A/D Incorporated in Gelatin Microspheres on Murine Tumor Cell Growth

田畑泰彦, 宇野賀津子, 村松 繁, 筏 義人
Jpn. J. Cancer Res.
80, 387~393 (平成1年)

インターフェロンの $\alpha\text{A}/\text{D}$ (IFN)を包含したゼラチン微粒子(平均粒子径1.5 μm)を作製した。種々の担癌マウスを用いた治療実験により、それらのIFN含有ゼラチン微粒子

の*in vivo*での有効性を評価した。正常あるいは担癌マウス腹腔内へIFN含有ゼラチン微粒子を投与した後、腹腔内より回収したマクロファージ(M ϕ)の抗腫瘍作用を調べたところ、微粒子に包含することにより、遊離IFN投与に比較して、より少ないIFN投与量でM ϕ を効率よく活性化することができた。さらに、IFN含有ゼラチン微粒子の癌局所内投与あるいはそれらの静脈内投与による実験的癌の肺転移抑制効果などについても検討を加えた。いずれの場合にも、遊離IFN投与に比較して、IFN含有微粒子投与では、より少ないIFN投与量で治療効果が現われた。以上のことから、IFN含有ゼラチン微粒子は、*in vivo*においても有効にM ϕ を活性化でき、担癌マウスを用いた癌治療効果にも優れ、IFNの宿主免疫系を介した間接抗腫瘍作用を増強できる新しい投与剤形であると考えられる。

Effect of Surface Wettability of Microspheres on Phagocytosis

田畑泰彦, 筏 義人
J. Coll. Interface Sci.
127, 132~140 (平成1年)

鎖長の異なるアルキル鎖を表面に固定化することにより、種々の表面疎水性度をもつセルロース誘導体微粒子(平均粒子径1.5 μm)を調製した。これらの微粒子のマウス腹腔マクロファージ(M ϕ)による貪食を調べ、M ϕ 貪食に与える微粒子表面の疎水性の影響について検討した。その結果、水に対する接触角が50~60°の表面をもつ微粒子が、M ϕ にもっともよく貪食され、表面の疎水性度がそれよりも大きくても小さくても、微粒子の貪食数は減少した。さらに、微粒子表面の ζ 電位もM ϕ 貪食挙動に大きく依存し、 ζ 電位の増加とともに、微粒子貪食数は増加した。これらのことから、M ϕ による高分子微粒子の貪食挙動を、それらの微粒子とM ϕ との物理化学的相互作用という観点から説明できることがわかった。

免疫賦活剤含有ポリ乳酸微粒子を貪食したマクロファージの活性化

田畑泰彦, 筏 義人
生体材料
7, 79~86 (平成1年)

親油性のムラミルジペプチドであるMDP-B30を含有したポリ-L-乳酸微粒子を貪食したマクロファージ(M ϕ)の活性化度を、M ϕ の伸展度、グルコース消費、および O_2^- 産生量などを指標として評価した。MDP-B30を微粒子に包含させてM ϕ に与えることにより、遊離MDP-B30に比較して、より少ない投与量で、しかも短時間でM ϕ の活性化度は上昇した。しかしながら、MDP-B30を包含していない空の微粒子を貪食したM ϕ においても同様の活性化度

が認められ、微粒子に包含されたMDP-B30によるMφの活性化と微粒子貪食による活性化との分離に問題が残った。しかし、今回、用いた指標の中では、 O_2^- 産生量による評価が、上述の2者間の分離を可能にし、MDP-B30含有微粒子によるMφの活性化の評価法としては優れていることがわかった。

New Venous Bypass Without Systemic Anticoagulation in Canine Liver Transplantation

金 京史, 上田淳一, 阿曾沼弘, 田中紘一, 小澤和恵
湊 真雄, 藤本啓二, 筏 義人
Surg. Res. Comm.
6, 287~298 (平成1年)

通常の肝臓移植において、バイパスの血流量が1000ml/minより多いときは全身的な抗血液凝固剤の投与をすることなく静-静脈バイパスをするのが一般的である。しかし、何らかの理由で血流がコンスタントに維持できなくなった、何度も乱されたりすると、バイパス手術は少し厄介になる。今回の研究では、ヘパリン含有ポリビニルアルコールで内面をコーティングしたバイパス回路を低血流域下で、犬の肝臓移植の実験に試用した。肝臓移植中のこの回路の効果を評価するため、血小板数、フィブリノゲン、プロトロンボプラスチン時間、走査型電顕像、などを測定した。

新生食道の再生を目指したコラーゲン被覆シリコン人工食道の検討

池 修, 清水慶彦, 岡田敏行, 夏目 徹, 渡部 智
人見滋樹, 筏 義人
人工臓器
18, 315~318 (平成1年)

ナイロン布で補強したシリコンチューブの周りを放電処理した後、凍結乾燥によりコラーゲンスポンジで被覆した、直径2.5cm、長さ5cmの人工気管を作製し、犬を用いて頸部食道の全周置換実験を行った。術後3週間はIVHにて管理し、その後経口摂取を開始した。経口摂取に伴い、人工食道は胃内に脱落し、感染や縫合不全を生じることなしに新生人工食道は完成した。コラーゲンをを用いることにより術後3~4時間で新生人工食道内腔は完全に重層扁平上皮で覆われていたが、狭窄傾向も認められた。これは、新生食道の外側に筋層を欠くため内腔保持が不十分であり、張力によって狭窄が生じたものと思われた。

Targeted and Sustained Delivery of Aclarubicin to Lymphatics by Lactic Acid-Oligomer Microsphere in Rat

吉川広之, 中尾康裕, 高田寛治, 村西昌三, 和田良一
田畑泰彦, 筏 義人
Chem. Pharm. Bull.
37, 802~804 (平成1年)

抗癌剤アクリルビシン(ACR)のリンパ系への標的指向化送達システムを生体内分解性で無毒性のL-乳酸オリゴマー(分子量3600)からなる微粒子にACRを含有させることにより開発した。異なるサイズ(1~5μmおよび1μm以下)をもつ2種の微粒子からのリン酸緩衝液中37℃におけるACR放出は、20日以上期間にわたってほぼ一定の量がみられた。5mg/kgの投与量でラット腹腔内に投与されたACR含有微粒子は、両サイズとも胸腔リンパにおけるACR濃度を10日間以上の期間にわたり高値に保ったが、その間の血中ACR濃度は極めて低かった。それに対しACRを単独でラット腹腔内に投与した場合には、ACRのリンパ内濃度は血中濃度よりも低く12時間以内に消失した。

Traumatic Sternal Segment Dislocation in a Child

渡部 智, 中村達雄, 清水慶彦, 人見滋樹, 筏 義人
CHEST
96, 684~686 (平成1年)

小児における外傷性胸骨横断変位の非常にまれなケースを報告する。この胸骨横断変位に対して、10wt%のハイドロキシアパタイトを含むポリ-L-乳酸より新規に作製したピンを用いて処置した。このピンは取り出す必要はない。それは約1年間で体内で分解吸収されてしまうからである。この症例を2年間追跡したところ、臨床的に良好な結果を得た。

Effect of Poly (D, L-lactide) Addition to 2-Cyanoacrylates on Their Physical Properties and Toxicity

曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人
J. Bioactive and Compatible Polymers
4, 101~109 (平成1年)

外科用接着剤としてのシアノアクリレート(CA)の物理的性質を改良するため、CAに種々の分子量をもつポリ-D, L-ラクチド(PLA)を添加した。用いたCAとしては、エチルシアノアクリレート、イソブチルシアノアクリレート、およびエトキシエチルシアノアクリレートである。分子量420,000PLAを添加した場合、PLAの濃度が大きくなるにつれてCAの粘度とセットタイムが増大し、接着強度には極大値が認められた。CAのPLA混合物の毒性を評価する

ためマイクロスフェアを調製し、3T3細胞の培養液に加えた。エトキシエチルシアノアクリレート単独では細胞増殖の抑制があったが、PLA添加物では細胞増殖抑制の減少が認められた。イソブチルシアノアクリレートの場合は、3T3細胞増殖に著しい抑制は認められなかった。

Medical Application of Cyanoacrylates as Surgical Adhesives

—Effects of Thickened Cyanoacrylates on Healing of Skin Wounds—

曾 英超, 玄 丞休, 筏 義人, 清水慶彦, 田村康一
河原崎茂孝, 人見滋樹
人工臓器
18, 409~413 (平成1年)

外科用接着剤として、ポリ-D, L-ラクチド(P-D, L-LA)で増粘したエトキシエチルシアノアクリレート(EECA)とイソブチルシアノアクリレート(IBC A)の組織接着後の組織毒性、および組織接着強度の評価を行った。EECAとIBC Aは5と15重量%のP-D, L-LAを添加した。家兎の背部を剃毛し、体の正中線に沿って2cmの皮膚を切開した。10 μ lの接着剤を真皮と皮下組織に塗布して皮膚を接着後、経時的に組織を摘出し接着周囲の組織反応を観察した。P-D, L-LAで増粘したEECAとIBC Aは、無添加のものと比較して組織反応とCAの消滅速度に顕著な差は認められなかった。また、接着後の強度はEECAとIBC Aとの間にほとんど差がなく、7日目までは糸糸によって縫合した場合より優っていた。増粘した接着剤では、ELCAが1週目に若干の低い値を示したものの、接着強度にはほとんど差がみられず、IBC Aも同じような傾向を示した。増粘した接着剤は、未増粘のものに比べて接着操作が容易であり、硬化物も柔軟であった。CAをP-D, L-LAで増粘することにより、外科用接着剤としての応用が可能となった。

Evaluation of Polyvinyl Alcohol Hydrogel as a Sustained-Release Vehicle for Rectal Administration of Indometacin

森本一洋, 永易 篤, 深野木信一, 森坂勝昭
玄 丞休, 筏 義人
Pharmaceutical Research
6, 338~341 (平成1年)

非ステロイド系消炎鎮痛剤であるインドメタシンの持続性直腸投与型製剤の開発を試み、坐剤基剤として高含水率で成型性に優れたポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルを用い製剤を作製し、*in vitro*における薬物放出性、および直腸投与後の血漿中薬物濃度を測定し製剤の持続性の評価を行った。インドメタシン含有PVAハイドロゲルは、低温結晶化法によって調製した。対照実験として、Witepsol

sol H-15基剤を用いて同様の実験を行った。PVAハイドロゲルからの薬物の放出は、10時間Fickの拡散モデルに一致した。ラットの直腸投与実験では、PVAゲル坐剤の場合、Witepsol製剤でみられる投与直後の血漿中薬物濃度の急激な立ち上がりを抑え、約9時間の持続性を示した。犬を用いた動理実験でも同様な結果が得られたが、血漿中薬物濃度は比較的低い値があった。

以上の結果より、PVAハイドロゲル製剤は持続性直腸投与型製剤として有用であることが示唆された。

ポリビニルアルコール濃厚水溶液の低温結晶化によるゲル生成

玄 丞休, 車 源日, 筏 義人
高分子論文集
46, 673~680 (平成1年)

ポリビニルアルコール(PVA)濃厚水溶液を凍結させた後、0℃付近の低温にて徐々に解凍させることにより高含水率で高強度なPVAハイドロゲルが得られる。重合度1750、ケン化度99.5mol%のPVA濃度30wt%の水溶液を-20℃で24時間凍結させた後、5℃にて10時間かけて徐々に解凍させて得られたPVAハイドロゲルの強伸度はそれぞれ約60kg/cm²と500%を示すのに対し、同じ条件で凍結させたPVAハイドロゲルの強伸度は35kg/cm²と400%であった。PVAハイドロゲルはPVA濃厚水溶液の凍結の際、水相とPVA相とに相分離され、その後の低温結晶化により多孔質構造が形成される。X線回折とSEM観察から、PVAハイドロゲルは微結晶をもつマイクロ多孔質構造であることが認められた。

Bioabsorption of Polylactides with Different Molecular Properties

中村達雄, 人見滋樹, 渡部 智, 清水慶彦
ホスロー・ジャムシディ, 玄 丞休, 筏 義人
J. Biomed. Mater. Res.
23, 1115~1130 (平成1年)

ポリラクチドの生体内吸収速度を支配するファクターの影響を研究するため、化学組成、残存モノマー含量、および分子配向性が異なる種々のサンプル(20×10×2mm)を用いて家兎に埋入することにより評価した。高い乳酸含量を有する共重合体サンプルは、低い吸収速度を示した。一方、高い未反応モノマー含量をもつサンプルは速く吸収し、また、分子量も急激に減少した。これらに対して、精製ポリマーの分解性は遅く、精製したポリ-L-ラクチドは埋入6ヶ月後、重量変化はなく分子量は50%減少した。モノマーを含むサンプルの走査型電子顕微鏡観察では埋入後、数日で表面から内部へとマイクロ多孔質構造が広がっていくのが示された。一方、精製したポリ-L-ラクチドでは、埋入10ヶ

月後でさえマイクロ多孔質構造は認められなかった。

Preparation of Transparent Poly (vinyl alcohol) Hydrogel

玄 丞然, 車 源日, 筏 義人
Polymer Bulletin
22, 119~122 (平成1年)

透明ポリビニルアルコール含水ゲルを水とジメチルスルホキシド(DMSO)からなる混合溶媒を用いたPVA溶液から作製した。水/DMSO混合溶媒のPVA溶液を室温以下の低温に冷却することにより、PVA分子鎖の結晶化が起こり、ゲルが形成される。得られたゲル中のDMSOを水と置換することで含水ゲルとなり、そのゲルは高強度で、しかも透明性に優れていた。機械的性質と透明性は、水とDMSOの混合割合に依存した。透明PVA含水ゲルの引張り破断強伸度は、水100%から得られる不透明PVA含水ゲルの約2~3倍の高い値であった。PVA含水ゲルの表面構造を走査型電子顕微鏡で観察したところ、不透明PVA含水ゲルは不均一な多孔質構造であったが、透明PVA含水ゲルにはそのような多孔質構造が認められなかった。

合成ポリアミノ酸ハイドロゲル膜の*in vitro*および*in vivo*挙動

林 寿郎, 中村達雄, 清水慶彦, 筏 義人
生体材料
7, 131~138 (平成1年)

種々の橋かけ度のポリアミノ酸ハイドロゲルを合成し分子鎖間橋かけ度、側鎖末端アルキル鎖長、および構成アミノ酸の種類などが、ハイドロゲルの含水率、水分透過度、含水ゲルの力学的性質、およびプロテアーゼによる分解性などにどのような影響を及ぼすかを調べるとともに、実験動物の皮下にそれらを埋植させたときの分解と生体組織反応も調べた。ハイドロゲル膜の含水率は架橋剤としてのオクタメチレンジアミンの混合組成比で制御できた。力学的性質はゲルの含水率に強く依存したがL-アラニンブロック成分とするブロックポリマーが最も柔軟性が高かった。水分透過性も含水率に依存するが、ブロックポリマーは一般に高い値が得られた。パバインによる*in vitro*加水分解性は、側鎖の疎水性基が分解を促進することが明らかとなった。ウサギ背部皮下埋植によるゲル膜の材料劣化挙動および生体組織反応を調べた結果、本試料は緩慢な生命内分解を受けること、生体側の炎症反応は極めて軽微であることが明らかとなった。

Surface Graft Polymerization of Acrylamide onto Poly(ethylene Terephthalate) Film by UV Irradiation

内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人
J. Polym. Sci., Polym. Chem.
27, 527~537 (平成1年)

ポリエステル(PET)フィルムに親水性モノマーであるアクリルアミド(AAm)をグラフト重合することにより、表面親水化することを試みた。ナイロン、ポリプロピレンなどは紫外線前照射法により、AAmをグラフト重合することができるが、PETの場合はこの方法ではグラフト重合できない。そこで我々は、AAm水溶液にPETフィルムを浸漬して減圧脱気後、UVを同時照射したところ、PAAmがフィルム表面近傍にグラフトされ、高い水濡れ性をもつPETフィルムを得ることができた。AAm濃度が高いほど、UV照射時間が長いほど、重合温度が高いほど、グラフト重合量は増大し、水に対する接触角は20°まで低下した。なお、PAAmフィルムの接触角は約20°である。また、前処理としてベンジルアルコールに含浸することにより、グラフト重合量はさらに増加した。このUV同時照射によるグラフト化PETフィルムは100℃の蒸留水中に20時間浸漬攪拌した後でも表面親水性は失われておらず、AAmがPETフィルム表面に真のグラフト重合していることを示している。

On the Distortion of an Ordered Structure of Ionic Particles in Suspension or Solution

伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策
Macromolecules
22, 1~7 (平成1年)

タンパク質や核酸、ミセル、合成高分子などのイオン性希薄溶液は、X線や中性子散乱測定の結果得られる散乱曲線に単一で幅広のピークを示した。また、光学顕微鏡で個々の粒子が観察可能な高分子ラテックス分散液からも2~3個の散乱ピークが得られた。粒子分布像を示す顕微鏡写真を2次元フーリエ変換することにより散乱像を計算した結果、局所的規則構造と不規則分布領域が共存する粒子分布像からは、単一で幅広のピークが得られた。バラクリスタル理論に基づいて計算した格子因子と散乱測定から得た構造因子との比較を行った。

以上のことから、高度に歪んだ格子様構造がイオン性溶液または分散液中に存在することが判明した。

Ordering and Organization in Ionic Solutions and Emulsions

伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策
Die Angewandte Makromolekulare Chemie
166/167, 111~130 (平成1年)

溶液中および分散中におけるイオン性溶質の分布に関する最近の研究について総括した。光学顕微鏡により観察可能なラテックス粒子の分布を2次元フーリエ変換法により解析した。高度に配列した規則構造を示す粒子分布像からは散乱スポットが得られ、不規則な粒子分布像からはスポットもハローも得られなかった。「二状態構造」を示す分布像から2~3個のハローリングが得られ、散乱測定の結果と良い一致を示した。また構造形成過程を解析した結果、Ostwald熟成則が成立することが判明した。バラクリスタルの乱れをもつ格子に対して構造因子を計算した結果、乱れが増加するにつれて散乱ピーク強度は減少するがピーク位置はあまり変化しなかった。これは従来我々が行ってきた単一で幅広の散乱ピークに対するBraggの式の適用を支持する。

実験から得られた散乱曲線と計算結果を比較することにより、乱れの程度を評価した。

Life Span of Local Structure in Colloidal Suspensions

伊藤研策, 奥村浩也, 吉田博史, 伊勢典夫
J. Am. Chem. Soc.
111, 2347~2348 (平成1年)

単分散で表面に多数の電荷を有する高分子ラテックス粒子は分散媒中の低分子濃度を減少させると規則的に配列する。添加塩濃度をイオン交換樹脂を用いてシフトさせることにより粒子が分散媒中で配列する過程を光学顕微鏡により直接観察し構造の寿命を解析した。

顕微鏡観察像を画像処理し粒子分布を決定した。一辺の長さが最近接二粒子間距離 $2D_{exp}$ の正三角形を構造の最小単位、それらが辺を共有しつながった構造をクラスターと定義した。 $2D_{exp}$ は粒子分布の2次元フーリエ変換により決定した。イオン交換樹脂導入後、時間とともにクラスターの平均の大きさは増加した。1/30秒間隔で連続した粒子分布像を解析したところ、クラスターの寿命は大きなものの方が小さなものより長いことが判明した。クラスターの寿命が主にそのサイズに依存することは、ラテックス分散系における規則構造の形成過程が金属の溶融からの結晶成長と同様な過程をとることを示している。つまり粒子間相互作用として短距離斥力に加え長距離引力を考慮する必要があると考えられる。

Small-angle X-ray Studies on Nonionic Microemulsions

下房地剛, 松岡秀樹, 伊勢典夫, 及川日出男
Physical Review A
39, 4125~4131 (平成1年)

n -ドデシルテトラオキシエチレングリコールモノエーテル($C_{12}E_4$)-ヘキサデカン系のマイクロ構造を、小角X線散乱(SAXS)法により、水とヘキサデカンの比が一定の下で、種々の界面活性剤濃度と溶液温度で調査した。25℃では、SAXS曲線に鋭い明瞭なピークが観察された。ピーク位置の界面活性剤濃度依存性からラメラ構造が形成されていると結論された。45℃では、散乱曲線は単一のブロードなピークを示し、 $C_{12}E_4$ 濃度の増加とともにピーク位置は広角側へシフトした。ピーク位置から、oil-in-water(o/w)型のマイクロエマルジョンが形成されていることを示唆している。より界面活性剤濃度の低い領域ではw/o液滴が形成され、bicontinuousな構造が中間濃度で形成されている可能性が指摘された。散乱のプロファイルは多分散性を考慮に入れると理論から得られるそれと矛盾しない。ピークから液滴は規則的な分布をしていると考えられ、ピークの位置はBraggの式で粒子間距離と関連づけられる。界面活性剤濃度に依存して、液滴の半径は13~17Å、会合数は35~1400と見積られた。

Raman Spectroscopic Study on the Ionization of Polystyrenesulfonic Acid and Polyethylenesulfonic Acid

田中直毅, 北野博巳, 伊勢典夫
Macromolecules
22, 2652~2656 (平成1年)

高分子強電解質であるポリスチレンスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸の水溶液における解離挙動を、レーザーラマン分光法によって調べた。これらの高分子酸は完全に解離しておらず、その低分子モデルに相当する化合物よりも小さな解離度を示す。さらに高分子酸の解離度は濃度の上昇とともに減少することが明らかになった。

Direct Examination of Chemical Kinetic Laws by Visual Imagery. IV. Association Processes between Antigen- and Fragmented Antibody-Carrying Fluorescent Latex Particles

北野博巳, 蔵 昌虹, 前田 寧, 伊勢典夫
Biopolymers
28, 693~702 (平成1年)

画像処理装置と連結させた蛍光顕微鏡を用いる直接視覚観察法および分光法により二粒子会合過程を調査した。本

論文では高い感度の獲得と、会合生成物の再解離による妨害の排除のためにヒト血清アルブミン担持、およびフラグメント化した抗ヒト血清アルブミン抗体担性ラテックス粒子を用いた。30°C, pH7.6において二粒子会合過程の速度定数は $6.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ と算出された。会合過程の活性化パラメーターも得られた。会合過程に及ぼすpHや媒質粘度の影響も検討された。

Mutual Recognition between Polymerized Liposomes : Macrophage Model System by Polymerized Liposomes

北野博巳, 加藤典昭, 伊勢典夫
J. Am. Chem. Soc.
111, 6809~6813 (平成1年)

高分子化リポソームを用いるマクロファージモデル系が検討された。ビオチンおよびホスホリパーゼ A_2 を担持した高分子化リポソームによる、アビジンを担持した部分高分子化リポソームの認識と、それに続く攻撃の挙動を、濁度法と蛍光法を用いて調査した。基質ジミリスチルホスファチジルコリン(DMPC)分子の加水分解速度が減少するものの、アビジンとビオチンをリポソーム表面に導入することにより、アビジン担持リポソームの限られた領域中のDMPC分子へのホスホリパーゼ A_2 の集中的な攻撃が促進された。こうしてアビジン担持リポソームの効果的な穴あけが実現した。表面形状や、相補的リガンドの表面密度がリポソーム同士の認識現象に及ぼす影響が検討された。

Microscopic Observation of Gas-like, Liquid-like, and Crystal-like Distributions of Deionized Colloidal Spheres and the Importance of the Debye-screening Length

大久保恒夫
J. Chem. Phys.
90, 2408~2415 (平成1年)

ポリスチレン球(粒径605nmおよび780nm, 比率=1.05)の脱塩した水および水-有機溶媒混合系分散液の沈降平衡における粒子分布(気体状, 液体状および結晶状)を金属顕微鏡を用いて直接観察した。これらの3つの相構造に対する2次元動径分布関数が得られた。液体状および結晶状構造での粒子間距離(D)は有効剛体球モデル: コロイド球が電気二重層でおおわれている、で良く説明できた。 D は粒子の仕込濃度の増加とともに減少した。減少の程度から剛性率が液体構造で1.1および0.67Pa, 結晶構造で8.3および5.8Paと評価された。 D の濃度変化はこれら気体状, 液体状, 結晶状構造の発現が粒子間の静電的斥力と長いデバイ長に由来することを明らかに示している。

Elastic Modulus of Crystal-like Structures of Deionized Colloidal Spheres in Sedimentation Equilibrium As Studied by the Reflection-Spectrum Method

大久保恒夫
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1
85, 455~466 (平成1年)

単分散ポリエスチレン球(粒径85~264nm)の脱塩水分散液の沈降平衡下における結晶構造の格子定数の高さ依存性を反射スペクトル法により調査した。格子定数は重力圧縮により上部ほど大きかった。格子定数の高さ依存性から評価された結晶構造の弾性率(G)は1~100Paであった。 G は濃度や粒径の増加とともに増加した。これらの結果は結晶構造の発現が粒子間の静電的斥力に由来することを示している。

Brownian Movement of Deionized Colloidal Spheres in Gaslike Suspensions and the Importance of the Debye Screening Length

大久保恒夫
J. Phys. Chem.
93, 4352~4354 (平成1年)

気体状分散液中での単分散ポリエスチレン球の並進自己拡散定数を顕微鏡法により直接測定した。拡散定数はNaClの添加とともに急激に増加し、粒径を変えても(120~1020nm)あまり変化しなかった。これらの実験事実は有効剛体球モデルとEinstein-Stokesの式により美事に説明できる。

脱塩系高分子コロイド溶液の特異的挙動

大久保恒夫
日本レオロジー学会誌
17, 116~122 (平成1年)

種々の高分子コロイド溶液が脱塩系において気体状, 液体状および結晶状の特異な構造性を示すことについてレビューした。(1)沈降平衡下における高分子コロイド結晶の光学顕微鏡観察や(2)高分子コロイド結晶の外場応答性, (3)特異的粘度挙動, (4)高分子コロイド結晶の分光スペクトル, (5)高分子コロイド溶液の構造緩和時間, (6)気体, 液体および結晶状高分子コロイド溶液の弾性率, (7)コロイド粒子の回転緩和時間などに関する系統的な調査から、これらの特異的構造性は粒子間の静電的斥力に由来すること、さらに有効剛体球モデルが正しいことを支持している。

Extraordinary Properties of Synthetic and Biological Polyelectrolytes in Deionized Solution. I. Extended Conformation of Poly (acrylic acid)

大久保恒夫
J. Phys. Chem.
93, 6860~6833 (平成1年)

分子量が 9×10^4 , 2.5×10^5 および 2×10^6 のポリアクリル酸 (HPAA) の脱塩系および NaCl 共存系水溶液の粘度を検討した。脱塩条件での還元粘度は異常に高く、高分子濃度プロファイルは高電荷密度高分子 (ポリアクリル酸ナトリウムなど) の粘度挙動に類似している。中和度 = 0 で脱塩された HPAA 分子はセグメント間の静電的斥力相互作用と非常に長いデバイ長のために著しく伸びていることが判明した。

Rotational Relaxation Time and Conformational Transition of Poly (acrylic acid) As Studied by the Conductance Stopped-Flow Technique

大久保恒夫
Macromolecules
22, 1818~1821 (平成1年)

種々の pH での水溶液中でのポリアクリル酸の回転緩和時間 (τ_r) をコンダクタンス・ストップフロー法により決定した。分子鎖の有効長が緩和時間, τ_r から評価された。この高分子鎖のコンホメーションは NaOH 存在下では高度に引き伸ばされていることが判明した。中和度 (α) 零での脱塩されたポリアクリル酸分子はセグメント間の斥力相互作用により伸びており、高分子イオンのまわりに形成される電気二重層の重要性が指摘される。この分子は負の α 値の領域で α の減少とともに顕著に収縮することが判明した。

Alkaline Hydrolyses of Ester-linked Detergents in the Solution Phase and at the Air-Water Interface As Studied by Surface-Tension Measurements

大久保恒夫, 大山康彦
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1
85, 749~760 (平成1年)

アニオン性 (エロゾール OT, AOT) およびカチオン性界面活性剤エステル (3-ラウロキシ-N-トリメチルアニリニウムヨウダイド, LANTI) の液相における加水分解反応、さらには単分子膜エステル (N, N-ジメチル-m-アミノフェニルウレート (DAPL) の空気-水界面における加水分解反応を表面張力測定法という新しい手法で調査した。AOT および LANTI のアルカリ加水分解反応の 2 次速度定数

は $0.018 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (22°C) および $4.6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C) であった。LANTI の反応速度は分光法によると $4.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、表面張力法と良く合致した。また DAPL の表面張力は反応の進行と共に零に近づいた。DAPL の 1 次および 2 次速度定数は 1 mol dm^{-3} の塩の共存により $\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{NaCl} < \text{NaI}$ の順位で増加した。塩が単分子膜中に浸透し反応性が上昇すると考えられる。本手法は従来の分光法では測定不能な界面活性剤タイプエステルの動力学的解析に道を開くものである。

Inclusional Association of Phenolphthalein with Cyclodextrins in the Presence of Polyelectrolytes and Ionic Detergents As Studied by the Temperature-Jump Technique

大久保恒夫, 黒田光則
Macromolecules
22, 3936~3940 (平成1年)

フェノールフタレイン (PP) 染料分子の α および β -シクロデキストリン (CD) 分子への包接的会合反応の正反応 (k_f)、逆反応速度定数 (k_b) および会合平衡定数 (K) を温度ジャンプ法により調査した。PP が CD に包接されると PP の吸収が零にまで低下するのでこれらのパラメータは非常に正確に決定できた。 k_f および K 値は疎水性の高い高分子イオンや長鎖の界面活性剤分子の添加により減少し、 k_b は逆に増加した。PP 分子や疎水性の高い高分子カチオンが包接される駆動力はこれらゲスト分子とシクロデキストリン分子の空洞内部の疎水性基間のファンデルワールス力および疎水性相互作用であると解釈される。

Inclusion Process of Ionic Detergents with Cyclodextrins As Studied by the Conductance Stopped-Flow Method

大久保恒夫, 前田 寧, 北野博巳
J. Phys. Chem.
93, 3721~3723 (平成1年)

イオン性界面活性剤分子の α -, β -および γ -シクロデキストリン分子への包接的会合反応をコンダクタンス・ストップフロー法により解析した。界面活性剤分子はドデシル硫酸ナトリウムおよび 1-アルキルスルホン酸ナトリウム (アルキル基: テトラデシル, ドデシル, デシル, オクチル, ヘプチルおよびヘキシル) である。界面活性剤溶液と過剰量のシクロデキストリン溶液とを混合すると鮮明な緩和曲線が観察された。正反応 (k_f) および逆反応速度定数 (k_b) および会合定数 (K) が擬 1 次速度定数対シクロデキストリン仕込濃度プロットから求められた。活性化および熱力学的パラメータから本包接反応の駆動力は界面活性剤分子とシクロデキストリン内部間のファンデルワールス力および

疎水性相互作用であると判明した。シクロデキストリンの空洞サイズ、界面活性剤のアルキル鎖長およびエタノールの添加の影響などが検討された。

Kinetic Study of the Effects of Solvation on the Dimerization Process of α -Chymotrypsin

北野博巳, 前田 寧, 大久保恒夫
Biophys. Chem.
33, 47~54 (平成1年)

α -キモトリプシンの2量化反応をストップフロー分光法により種々の温度およびpHで測定した。正反応速度定数(k_f)および平衡2量化定数(K_D)の温度依存性から本反応はエントロピー駆動であると結論された。エントロピーの増加は活性サイトおよび酵素分子の表面部位両者からの脱水和が2量化の過程で生ずることに由来する。 k_f および K_D のpH依存性から結論されることは、本反応はアスパラギン酸のカルボキシル基とヒスチジン部のイミダゾール基間の解離性(低pH側で)、さらにはヒスチジン部のイミダゾール基とチロシンのカルボキシル基間の解離性(高pH側で)によって反応性が大きく変動することがわかった。

Efficiency of Second Harmonic Generation from Amino Acids, Peptides, and Polypeptides Carrying Polarizable Aromatic Groups

徳竹重明, 今西幸男, 穴戸昌彦
Mol. Cryst. Liq. Cryst.
170, 245~257 (平成1年)

分極率の高い置換基をもつ光学活性アミノ酸、その誘導体、線状および環状ジペプチド、トリペプチドおよびポリペプチドの第2高調波発生(SHG)効率を研究した。検討した91種類の試料のうちで、L-バリンP-ニトロアニリド(Val-NA)が最高のSHGを示した(9.2×10^{-10} W(尿素))。Val-NAは位相整合可能で、420nmまで透明であった。p-ニトロフェニルアラニンのモノペプチドとジペプチド誘導体も高いSHG効率を示し、420nmまで透明であった。

Adsorption of Anti-human C-Reactive Protein Immunoglobulin on Phospholipid-Coated Microcapsules

土田寿男, 木村俊作, 今西幸男
J. Membr. Sci.
45, 1555~165 (平成1年)

抗ヒトC反応性タンパク質(CRP)免疫グロブリンG(IgG)分子のポリテフタロイルビベラジンマイクロカプセルへの等温吸着を研究した。マイクロカプセルがジミリストイルホスファチジルコリン(DMPC)で被覆されたときと、非被覆の場合について検討した。どちらの場合にも平

衡吸着特性が観測された。吸着IgG一分子の占有面積は、DMPC被覆の場合3120 Å²、非被覆の場合3020 Å²であった。スカッチャードプロットにより決定した平衡結合定数Kは、DMPC被覆マイクロカプセルの場合620L/mmol、非被覆の場合460L/mmolであった。結合定数から計算したIgG分子の吸着の ΔG は、平衡状態において、DMPC被覆マイクロカプセルへの場合-8.4kcal/mol、非被覆の場合-8.0kcal/molであった。これらの ΔG 値から、IgG分子のマイクロカプセルへの吸着には、疎水性相互作用が支配的であると考えられる。吸着パラメーターは両方の型のマイクロカプセルについて同様であった。DMPCで被覆したマイクロカプセル上に吸着された抗ヒトCRPIgG分子とCRP分子の相互作用を、フルオレッセンソチオシアンアト共役抗ヒトCRPF(ab')₂フラグメントを用いる蛍光免疫法で研究した。

Photoinduced Electron Transfer on a Single α -Helical Polypeptide Chain

穴戸昌彦, 田中 亮, 稲井嘉人, 今西幸男
J. Am. Chem. Soc.
111, 6790~6796 (平成1年)

α -らせん状ポリ(γ -ベンジルL-グルタメート)鎖の中央部に、L-p-(ジメチルアミノ)フェニルアラニン(dmaPhe)-L-アラニン-L-1-ピレニルアラニン(pyrAla)配列を有する α -らせん状ポリペプチド上の電子移動が研究された。側鎖の配向に関するコンホメーションエネルギー計算から、dmaPheとpyrAlaの両残基に対して、唯一種の配向が許容されることが予測された。2個の発色団の中心間(末端間)距離は13.2(9.4) Åと評価された。蛍光スペクトルはポリペプチドのエキシプレックス発光を示さなかった。この事実は、同じdmaPhe-Ala-pyrAa配列を有するトリペプチドが強いエキシプレックス発光を示すことと対照的であった。リン酸トリメチルとテトラヒドロフラン溶液中での電子移動速度をポリペプチドのピレニル基の蛍光の減衰時間から計算したところ、 10^8 s⁻¹のオーダーであった。活性化エネルギーはリン酸トリメチル中で1.4 kcal mol⁻¹で、極性の低い溶媒中では1 kcal mol以下であった。活性化エントロピーは-25eu以下であり、非断熱的電子移動を意味している。ポリペプチド中の電子移動が遅いのに対し、モデルペプチドは 10^7 - 10^8 s⁻¹のオーダーであり、活性化エネルギーもポリペプチドの場合より高かった。

An Insulin-Releasing System that is Responsive to Glucose

伊藤 嘉浩, Mario Casolaro, 河野健司, 今西幸男
J. Controlled Release
10, 195~203 (平成1年)

グルコース濃度に応答してインシュリンを放出するために、ポリアクリル酸グラフト化多孔性セルロース膜とグルコースオキシダーゼから成る膜システムを合成した。原理は、pHに応答したグラフト鎖のコンホメーション変化に基づいている。グルコースのない中性pHでは、カルボキシラート基(ポリアクリル酸)が負に帯電する。負電荷同士の反発で高分子鎖は伸び、膜の孔径をせばめている。グルコースオキシダーゼは、グルコースのグルコン酸への酸化を触媒し、グラフト膜のカルボキシラート基をプロトン化する。ポリアクリル酸側鎖間の静電反発が減少すると、グラフト鎖はコイル状になり、膜の孔を開け、インシュリンが通るようになる。

Platelet Adhesion on to Polyamide Microcapsules Coated with Lipid Bilayer Membrane

河野健司, 伊藤嘉浩, 木村俊作, 今西幸男
Biomaterials
10, 455~461 (平成1年)

ポリアミドマイクロカプセル(直径3~4 μm)を脂質二分子膜で被覆し、イス血小板との相互作用を調べた。マイクロカプセルへの血小板粘着は、脂質被覆により非常に抑制された。37°Cでは、ジミリストイルホスファチジルコリン(液晶状態)を被覆するとジバルミトイルホスファチジルコリン(ゲル状態)被覆の場合より、高くマイクロカプセルへの血小板の粘着を抑制した。血漿タンパク質が吸着したマイクロカプセルの表面性質も脂質被覆によって変化した。脂質被覆により γ -グロブリンやフィブリノーゲンの吸着はわずかに減少したが、アルブミン吸着量は増加した。脂質被覆マイクロカプセルへの血小板粘着は γ -グロブリンの存在下非常に抑制された。見掛け上、ポリアミドマイクロカプセルへの血小板粘着は、脂質膜の種類と吸着した γ -グロブリンによって制御できた。

Dynamics of Exciplex Formation in Cholesteric Liquid Crystals Containing Carbazolyl and Terephthaloyl Group

川口浩二, 穴戸昌彦, 今西幸男, 木口雅史, 谷口彬雄
Bull. Chem. Soc. Jpn.
62, 2146~2151 (平成1年)

コレステリル3-(9-エチル-3-カルバゾイル)プロパノエート(3Cz-2), コレステリル5-フェニルペンタノエート(Ph-4), とコレステリルメチルテレフタレート(CMT)

から成るコレステリル液晶のエキシプレックス形成の動力学について研究した。エキシプレックス発光のトランジェントけい光や減衰の解析から、低温では2つのタイプのエキシプレックスが存在することがわかった。エキシプレックス形成速度定数が、コレステリックと等方相で異なる温度で求められた。コレステリック相での活性化エネルギーはゼロに近かったが、等方相では3~6 Kcal mol^{-1} であった。この相違は、それら2つの相でのエキシプレックス形成機構の違いで説明された。

Lipid-Coating on Polyamide Microcapsules Having Long Alkyl Chains and the Characterization of the Lipid-Coated Surface

河野健司, 木村俊作, 今西幸男
Bull. Chem. Soc. Jpn.
62, 3587~3592 (平成1年)

テレフタロイルジクロライドと、L-リシンとピペラジンとの混合物との重縮合で1~5 μm のポリアミドマイクロカプセルを調製した。ポリアミドマイクロカプセル中のL-リシンのカルボキシル基にアルキルアミンを、水溶性カルボジイミドをカップリング剤として反応させた。アルキル化ポリアミドマイクロカプセルをリポソーム中に浸漬し、ポリアミドマイクロカプセルを脂質二分子膜で被覆した。オクチル基を有するポリアミドマイクロカプセルへの脂質被覆量は、オクチル基のないポリアミドマイクロカプセルの場合の1.5倍になった。合成糖ペプチドをポリアミドマイクロカプセル表面に吸着した脂質膜に導入した。ポリアミドマイクロカプセル上での糖ペプチドの脂質膜との相互作用や、ポリアミドマイクロカプセル上の脂質膜中の糖ペプチドとレクチンとの相互作用が調べられた。

Ca^{2+} Binding Cyclic Octapeptides Having an Alternating Sar and a Hydrophobic Amino Acid in the Sequence

木村俊作, 小関英一, 今西幸男
Biopolymers
28, 1235~1246 (平成1年)

サルコシン(Sar)と疎水性アミノ酸を交互に配列した環状オクタペプチド、シクロ[Lys(2)-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar] (C8KE)およびシクロ[Lys(Sue)-Sar-Leu-Sar] (C8KE), およびシクロ[Lys(Suc)-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar-Leu-Sar] (C8K(Suc)L, Sucはサクシニル酸を表わす)を合成した。これらの環状オクタペプチドは Ca^{2+} と選択的に錯体を形成した。錯体を形成するとSar残基のトランスペプチド結合は、シスペプチド結合になった。C8KLとC8KEは似通った Ca^{2+} 結合能を有し、 Ca^{2+} を水溶液からクロロホルム溶液へ抽出し、液膜(クロロホルム)

を介して Ca^{2+} を輸送した。C8KLは、相転移温度以上で、脂質二分子膜を介する Ca^{2+} 輸送を行ったが、C8KEとC8K(Suc)Lはしなかった。ゆえに、脂質二分子膜を介する Ca^{2+} の輸送は、キャリア分子の疎水性に非常に敏感である。

Ca^{2+} Transport Through Lipid Membrane by Diastereomer Cyclic Octapeptides

木村俊作, 小関英一, 今西幸男
Biopolymers
28, 1247~1257 (平成1年)

環状オクタペプチドの側鎖の性質や配向が Ca^{2+} 輸送に及ぼす効果を、シクロ[L-Lys(z)-Sar-L-Leu-Sar]₂ (C8-L), シクロ[L-Lys(z)-Sar]₄ (C8KS), およびそれらのジアステレオマー環状オクタペプチド, シクロ[L-Lys(z)-Sar-D-Leu-Sar]₂ (C8-D)およびシクロ[L-Lys(z)-Sar-D-Lys(z)-Sar]₂ (C8Kk)を用いて調べた。すべての環状オクタペプチドが CDCl_3 中で単一のコンホメーションをとることがわかり、C8-LとC8-Dは C_2 対称、C8KSとC8Kkは C_4 対称であった。 Ca^{2+} と錯体を形成した。錯体を形成すると、C8KSはペプチド結合の異性化を伴ったが、C8-Dはそのままであった。L型環状ペプチドによる Ca^{2+} の水溶液からクロロホルムへの抽出量は Na^+ の2倍であったが、D型を含むC8-DやC8Kkの1/6~1/8であった。これら環状ペプチドは、相転移温度以上で液膜で Ca^{2+} 輸送が可能で、輸送速度は次の順に減少した。C8Kk>C8KS>C8-D>C8-L。

Cyclic hexapeptides bearing carboxyl groups Interaction with metal ions and lipid membrane

小関英一, 宮津貴子, 木村俊作, 今西幸男
Int. J. Peptide Protein Res.
34, 97~103 (平成1年)

カルボキシル基を有する3つの環状ヘキサペプチド, シクロ(L-Asp-L-Phe-L-Pro)₂, シクロ(L-Aad-L-Phe-L-Pro)₂ (Aadは α -アミノアジピン酸を表わす), およびシクロ(D-Asp-D-Phe-L-Pro)₂を合成し、コンホメーション, 金属イオンとの錯体形成, 脂質膜との相互作用について検討した。これら環状ヘキサペプチドはいくつかの異なるコンホメーションをとった。シクロ(D-Asp-D-Phe-L-Pro)₂は Ba^{2+} や Ca^{2+} と錯体を形成し、シクロ(L-Asp-L-Phe-L-Pro)₂やシクロ(L-Aad-L-Phe-L-Pro)₂はしなかった。後者の2つは両親媒性構造を有し、シクロ(D-Asp-D-Phe-L-Pro)₂より容易に脂質膜へ分散した。シクロ(D-Asp-L-Phe-L-Pro)₂は脂質膜上で Ca^{2+} と結合した。

Synthesis and interaction with metal ions of cyclic Ologopeptides bearing carboxyl groups

房岡良成, 小関英一, 木村俊作, 今西幸男
Int. J. Peptide Protein Res.
34, 104~110 (平成1年)

カルボシルあるいはカルボキシラート基を有する環状ジ-およびテトラペプチド, シクロ[Glu(OBzl)-Glu(OMe)], シクロ[Glu-Glu(OMe)], シクロ(Glu-Glu), シクロ[Glu(OMe)-Pro]₂およびシクロ(Glu-Pro)₂を合成し、金属イオンとの錯体形成で生じるカルボキシル側鎖の分子内相互作用について、コンホメーションの関係から検討した。3種類の環状ジペプチドは、フラッグボールのボート型コンホメーションをとった。側鎖の折りたたまれたコンホメーションは、シクロ[Glu(OBzl)-Glu(OMe)]やシクロ[Glu-Glu(OMe)]で支配的であった。しかしながら、シクロ(Glu-Glu)は開いたコンホメーションをとった。カルボキシル基の分子内相互作用は、金属イオンとの錯体形成時も、そうでない時も観測されなかった。分子内相互作用は、金属イオンがない時、シクロ(Glu-Pro)₂の場合にだけ観測された。シクロ[Glu-Pro]₂は、側鎖とは関係なく Ca^{2+} や Ba^{2+} と錯体を形成した。

Conformational properties and metal ion transport by synthetic cyclic octapeptide cyclo(D-Leu-L-Pro)₄

小関英一, 木村俊作, 今西幸男
Int. J. Peptide Protein Res.
33, 14~20 (平成1年)

シクロ(D-Leu-L-Pro)₄を合成し、コンホメーション, 液膜を介してのカチオン輸送について検討した。シクロ(D-Leu-L-Pro)₄は CDCl_3 溶液中では C_2 -対称コンホメーションをとった。しかしながら、分子内変換が早く、n.m.r.の測定時間スケールでは、 C_4 -対称コンホメーションのようにみえた。シクロ(D-Leu-L-Pro)₄は Ba^{2+} と選択的に錯体を形成し、結合定数はそのジアステレオマー、シクロ(L-Leu-L-Pro)₄と類似していた。しかしながら、シクロ(D-Leu-L-Pro)₄の Ba^{2+} との錯体形成速度は、シクロ(L-Leu-L-Pro)₄よりかなり速かった。これはシクロ(L-Leu-L-Pro)₄がペプチド結合の異性化を伴わないで錯体を形成するためである。シクロ(D-Leu-L-Pro)₄によるクロロホルム液膜を介するカチオン輸送効率率は、シクロ(-Leu-L-Pro)₄と類似しており、輸送の律速段階は水相と有機相の間の境界層での拡散であることが推測された。

Hydrolytic reaction catalyzed poly[N-(substituted)glycine]s having imidazolyl groups inside chains in the presence of liposome

八木良子, 木村俊作, 今西幸男
Biophys. Chem.
34, 35~42 (平成1年)

リポソーム存在下でのポリ[N-(3-アミノプロピル)グリシン]の側鎖に導入したN^ε-ベンジルオキシカルボニルヒスチジン基によって触媒される加水分解反応について研究した。側鎖にドデシル基を導入することによりポリペプチド触媒の疎水性を高めると、ジバルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)二分子膜の存在下では、*p*-ニトロフェニルパルミテート(PNPP)は*p*-ニトロフェニルアセテート(PNPA)より迅速に分解された。脂質二分子膜にコレステロールあるいはホスファチジルセリンを加えると、ポリペプチド触媒によるPNPPの加水分解をPNPAより加速した。基質特異性や触媒効率には脂質二分子膜の物理状態によって制御された。

Conformation and complexation with metal ions of cyclic hexapeptides : cyclo(L-Leu-L-Phe-L-Pro)₂ and cyclo(L-Cys-(Acm)-L-Phe-L-Pro)₂

小関英一, 木村俊作, 今西幸男
Int. J. Peptide Protein Res.
34, 111~117 (平成1年)

環状ヘキサペプチド、シクロ(L-Leu-L-Phe-L-Pro)₂とシクロ(L-Cys(Acm)-L-Phe-L-Pro)₂(Acmはアセトアミド-メチル基を表わす)を合成し、コンホメーションと金属イオンとの錯形成について検討した。錯形成に伴う環状骨格のカルボニル基とCys(Acm)側鎖のカルボニル基の協同効果について特に検討した。シクロ(L-Leu-L-Phe-L-Pro)₂は側鎖官能基がないので参照物質とした。¹³C-と二次元n.m.r.測定により、シクロ(L-Leu-L-Phe-L-Pro)₂とシクロ(L-Cys(Acm)-L-Phe-L-Pro)₂は、クロロホルムとアセトニトリル中でシスL-Phe-L-Pro結合を有するC₂-対称コンホメーションをとることがわかった。両者とも、アセトニトリル中でBa²⁺やCa²⁺と選択的に錯体を形成した。錯体形成に伴い各々の環状ヘキサペプチドは類似の1つのコンホメーションをとるようになった。しかしながら、シクロ(L-Leu-L-Phe-L-Pro)₂の結合定数は、シクロ(L-Cys(Acm)-L-Phe-L-Pro)₂より低かった。

Distribution of tumor promoters in lipid membranes and changes in membrane structure

南 基烈, 木村俊作, 今西幸男
Biophys. Chem.
34, 43~53 (平成1年)

分子構造の異なる発がんプロモーター、12-O-テトラデカノイルホルボール13-アセテート(TPA)とテレオシジンとジバルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)ベシクルとの相互作用を検討した。フーリエ変換赤外分光法による研究で脂質二分子膜との相互作用においてプロモーター間に違いがあることが明らかになった。発がんプロモーター共存下と不在下での脂質分子のC-HあるいはC=O伸縮に基づく吸収バンドの幅の温度依存性コアから、TPAは二分子膜の疎水性と相互作用し、テレオシジンは膜表面に結合しやすいことがわかった。同様の結論が定常状態けい光偏光法の測定からも得られ、発がんプロモーターが膜流動性を低下させることがわかった。一方、ベシクルからのカルボキシフルオレッセンの濡れは、相転移温度以下で、TPA添加により促進されたが、テレオシジンの場合はそうでなかった。この相違は、各々の発がんプロモーターの膜中の結合部位が異なるためと考えられた。

Platelet adhesion onto protein-coated and uncoated polyetherurethaneurea having tertiary amino groups in the substituents and its derivatives

伊藤嘉浩, 大戸昌彦, 今西幸男
J. Biomed. Mater. Res.
23, 191~206 (平成1年)

新規なポリエーテルウレタン尿素とそのヘパリン化誘導体と血小板との相互作用を調べた。血小板粘着、セロトニン放出域はアデノシンホスフェート放出は、ポリエーテルウレタン尿素にアミノ基を導入、さらに四級化、ヘパリン化することにより減少した。材料をあらかじめ主要な血漿タンパク質で被覆して、洗浄血小板を接触させると、血小板粘着と活性化の材料依存性は富血小板血漿を用いた実験の結果とは異なった。アルブミン<γ-グロブリン<フィブリノーゲンの順に、また被覆タンパク質の変性度の上昇とともに血小板の粘着、活性化は促進されるようになった。2成分のタンパク質水溶液に材料を浸漬してから、洗浄血小板の粘着・活性化は、富血小板血漿と材料との相互作用に類似していた。これらの実験事実、タンパク質被覆材料への血小板選択性は、単一種のタンパク質を被覆した材料と洗浄血小板との相互作用からは評価できないことを示す。アルブミンが変性せずに選択的に吸着する材料が、粘着血小板の放出反応を刺激しないと結論された。

Attachment and growth of fibroblast cells on polypeptide derivatives

姜 仁圭, 伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Biomed. Mater. Res.
23, 223~239 (平成1年)

水濡れ性の異なるポリペプチド誘導体へのマウス線維芽細胞の接着・成長を血清存在・不在下で調べた。血清存在下では、接触角が70°の際に最も高い接着性が観測された。しかしながら、血清不在下では、細胞接着と接触角には関係がなかった。血清不在下の疎水性ポリペプチド上では、Ca²⁺依存性接着がみられた。このことはCa²⁺依存性タンパク質が、疎水性ポリペプチドへの細胞接着に関与していることを示す。血清存在下では、細胞接着は、代謝・Ca²⁺・細胞骨格系に影響されることがわかった。親水性ポリペプチド上での細胞成長速度は中程度あるいは疎本性ポリペプチド上より高かった。このことは、細胞と基質との強い相互作用は細胞分裂の際のデウェブ過程には好ましくないことを示唆している。

Synthesis and non-thrombogenicity of polyurethanes with poly(oxyethylene) side chains in soft segment regions

劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男
J. Biomater. Sci. Polymer Edn.
1, 111~122 (平成1年)

エポキシ化ポリブタジエン-ウレタンを合成し、ポリ(オキシエチレン)をグラフト化した。グラフトポリウレタンの非凝血性を、ポリ(オキシエチレン)の含有率と関係づけて検討した。ポリ(オキシエチレン)のグラフト化は、血漿タンパク質の吸着・変性、血小板の粘着を抑制した。最も高い非凝血性を付与するためには最適のポリ(オキシエチレン)含有率が存在することも見いだされた。

Effects of phorbol ester and teleocidin on Ca²⁺-induced fusion of liposomes

南 基烈, 木村俊作, 藤木博太, 今西幸男
Biochem. Biophys. Res. Commun.
165, 1256~1261 (平成1年)

ホスファチジルセリン(PS)を有するリポソームのCa²⁺-誘起融合に及ぼす発がんプロモーターの影響をけい光プローブを用いて行った。テレオシジンはリン脂質のベシクルの融合を促進することが、融合に伴うベシクルの内水相の混合をテルビウム/ジピコリン酸を用いたアッセイ系によってわかった。12-O-テトラデカノイルホルボール-13-アセテート(TPA)は融合を抑制した。後者の現象は励起エネルギー移動を測定することによっても観測された。テレオシジンによる膜融合の促進は、膜表面の脱水和に、TPAに

よる抑制は膜表面からのCa²⁺の脱着に、各々起因するものと考えられた。このように、PSベシクルのCa²⁺誘起融合は膜表面の欠陥に敏感であったが、脂質膜の疎水性コアの欠陥には不感であることがわかった。

ゲル中の微結晶

梶 慶輔
高分子ゲルアニュアルレビュー
1989, 7~15 (平成1年)

高分子ゲルのうち、微結晶が架橋点となる物理架橋ゲルについて、ゾル-ゲル転移曲線の形や微結晶のモルホロジーについて考察した上で、著者らの行っているポリビニルアルコール(PVA)のジメチルスルホキシド(DMSO)/水(60/40)混合溶媒系からのゲル化についてかなり詳細に述べた。まず、温度-60~+60℃、濃度0.1~20g/dlの範囲でゲルの相図を作成し、そのゾル-ゲル転移曲線の説明を行った。つぎに、ゲル化速度の温度、濃度依存性に対する実験式を提出すると共に、ゲル化過程を小角中性子散乱(SANS)を用いて調べた結果について述べた。最後に、SANS曲線から得られる距離分布関数を用いて、ゲルの構造について議論した。

高分子電解質水溶液の構造に関する中性子・X線散乱研究

梶 慶輔, 金谷利治, 浦川宏, 北丸竜三
化繊講演集
46, 9~22 (平成1年)

高分子電解質水溶液の静的構造および分子運動について中性子およびX線散乱を用いて研究してきた著者らの成果をまとめたものである。

まず、高分子電解質溶液の特徴を述べた後、高分子の重合度と濃度に関する相図について説明した。小角X線散乱(SAXS)曲線に見られるピーク位置と濃度の関係から、相図の希薄-準希薄クロスオーバー曲線を確認した。つぎに、SAXS曲線を逆フーリエ変換することによって距離分布曲線(動径分布関数)に対応を求め、準希薄領域に現われる等方レジームと転移レジームの構造モデルを提出した。

中性子準弾性散乱により凝集対イオンの運動を、中性子スピネコー法によりポリイオンセグメントの見掛けの拡散運動を調べた。後者では、その重合度依存性を見ることによって、希薄領域と準希薄溶液で運動が大きく変化することを明らかにした。

Vibrational Modes of trans-1,4-Polychloroprene by Neutron Incoherent Inelastic Scattering

金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
67, 68~76 (平成1年)

中性子非干渉性非弾性散乱によりトランス-1,4-ポリクロロプレンの基準振動モードについて調べた。中性子散乱データより振動数分布を計算した。またPetcavichとColemanの基準振動計算を基にし、理論的にも振動数分布を求め、実験と比較した。それにより、 900cm^{-1} 以下の振動数領域において、その帰属が確定していなかった振動モードの帰属を行うことができた。

Dynamics of Polyelectrolyte Solutions by Neutron, Spin Echo: Molecular Weight Dependence

金谷利治, 梶 慶輔, 北丸竜三, Julia S. Higgins
Bela Farago
Macromolecules
22, 1356~1359 (平成1年)

高分子電解質溶液の動的構造を中性子スピネコー法により調べた。高分子電解質溶液の濃度を一定にし、分子量を広範囲にわたり変化させて測定を行った。以前我々が提出した濃度-重合度に関する高分子電解質の相図によれば、今回測定した重合度範囲は希薄-準希薄の遷移領域を含んでいる。波長依存のみかけの拡散定数 $D_{\text{eff}}(Q)$ をもとにして、この遷移を動的に確認した。また相図における等方相での、拡散定数 $D_{\text{eff}}(Q)$ の波長依存性をHayterらの理論の予想と比較し、理論の改善点を指摘した。

高分子材料と高分解能電子顕微鏡

片山健一
金属
59, 73~79 (平成1年)

高分子の固体構造に高分解能電子顕微鏡法を応用する際の問題点と、その解決法を概説的に述べ、また得られた電子顕微鏡像の数例を示した。高分子の分子像の解像度を決定する要因は、顕微鏡そのものの電子光学的分解能よりも、高分子試料の電子線損傷であることが多く、したがって、使用する顕微鏡もこの観点から選ぶ必要がある。結論として、なるべく低い加速電圧で 0.2nm 程度の分解能を達成し、極低温の試料ステージを備えたものが、理想的であることを示した。

Epitaxial crystallization of polyoctenamer on uniaxially oriented polypropylene films

Y. Xu, A. Kawaguchi, U. Rieck, J. Petermann
J. Mater. Sci. Lett.
8, 675~677 (平成1年)

ポリオクテナマー(TOP)を一軸延伸アイソタクチックポリプロピレン(iPP)上に結晶化させたとき、TORラメラ晶がその長軸をiPPの分子鎖軸と約 40° の角度を成しエピタクシャル成長した。電子線回折図から、TOR結晶は(010)面をiPP基板面に垂直にしており、また、分子鎖軸はiPP分子鎖軸と 44° の角度を成していることがわかった。このTOR分子とiPP分子の配向関係は、ポリエチレン/iPPのエピタクシーの場合と全く一致しており、TORのジグザグ分子鎖がiPP(010)面に配列しているメチル側鎖の列に沿って配向していることを示す。

Electron Microscopy

辻 正樹
"Comprehensive Polymer Science"
1 (Chapt. 34), 785~840 (平成1年)

電子顕微鏡(電顕と略す)による高分子の固体構造研究について、透過型電顕(TEM)を中心に包括的に解説した。まずTEMでの像形成において、振幅コントラストの違いを略述した。次に、原子や分子の解像を目指す高分解能TEMでの像形成をやや詳しく述べた。さらに、高分子の高分解能観察において分解能を制限する種々の問題点を列挙するとともに、それらに対する具体的解決法も示した。高分解能観察で不可欠な光学回折や画像処理についても概説した。

走査型電顕(SEM)や透過走査型電顕(STEM)について略述するとともに、高分子への応用例もいくつか紹介した。材料科学の分野で最近脚光を浴びている走査トンネル顕微鏡(STM)についても言及した。

最後に、各種高分子の単結晶や結晶性薄膜を試料としたTEM観察の結果を実例としてまとめて紹介した。

Microstructural study of as-polymerized and isomerized fibrils of trans-polyacetylene

島村 薫, 山下祐彦, 横山文義, 物延一男, 井川時實
辻 正樹, 植村明夫, 片山健一
Polymer
30, 425~428 (平成1年)

透過型電子顕微鏡観察用の試料として、2種類のトランス・ポリアセチレン(PA)を作製した。試料Aでは、 150°C での熱処理によってシスPAをトランスPAに異性化させた。試料Bでは、アセチレンを 80°C で重合し直接にトランス型にした。電子回折によると、試料Aの格子定数(特に b

軸)は試料Bの格子定数よりも大きかった。この格子定数の増加は、トランス型結晶が残留シス部を欠陥として内包することに起因している。フィブリル状結晶内では微結晶がかなり広い配向分布を有することが試料Aの格子像から示されたが、これはシスからトランスへの異性化による分子鎖の伸長によって生じたものである。分子鎖軸方向での微結晶サイズは横方向すなわち分子鎖軸と垂直な方向のサイズよりも小さかった。これらの構造情報に基づいて、ヨウ素をドーブしたPAの電気伝導性に対する分子内hopping機構が提案された。

TEM Studies on Solution-Grown Crystals of Poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK)

辻 正樹, 河村英俊, 河口昭義, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
67, 77~88 (平成1年)

希薄溶液から等温析出させたポリアリルエーテルエーテルケトン(PEEK)結晶のモルホロジーを、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果を基にして議論した。典型的な2つのモルホロジーが観察された。1つは、見掛けはフィブリル状であるが実際には幅の狭いラメラ晶から成る粗な球晶であり、他方は、やや幅の広いラメラ晶から成る厚い球晶である。これら2つの中間的なものも観察された。ラメラ晶の成長方向はPEEK結晶のb軸方向であり、この軸まわりに微結晶の配向分布があることがわかった。そのようなラメラ晶は先端に向かうにつれて高い頻度で分枝するとともに、徐々に幅が狭くなっていた。

200keVの電子線に対するPEEK結晶のtotal end-point dose, すなわち結晶性が完全に失われる電子線量は室温で約0.1クーロン/cm²であった。この値は、PEEKが比較的電子線損傷を受けにくい高分子の一つであり、高分解能TEM像を得るに充分な耐電子線性を有することを示している。実際、(020)格子面間隔に相当する0.296nmの分解能を有する像が得られたが、それらのうちにはab面投影(分子鎖システムに沿う投影)において、刃状転位の連続による小傾角粒界が認められるものもある。ラメラの分枝や細化、および隣接する微結晶相互間の配向のずれの原因の一つはこのタイプの刃状転位であると考えられる。また、この転位のバーガス・ベクトルが $\frac{1}{2}[100]$ である可能性も示された。

Crystallization of polyethylene from its vapour phase on cycloparaffin single crystals

印 教鎮, 辻 正樹, 磯田正二, 河口昭義, 片山健一
田中康之, 佐藤寿弥
Makromol. Chem., Rapid Commun.
10, 185~188 (平成1年)

シクロパラフィン(CH₂)₈と(CH₂)₁₀のラメラ状単結晶を作製し、その折りたたみ表面を、真空中で蒸発させたポリエチレン(PE)で修飾した。(CH₂)₈の結晶構造は既に解析されており、その(001)面すなわち折りたたみ表面では、折りたたみの方向はb軸に平行である。(CH₂)₈も分子鎖システムの長さが異なる以外は(CH₂)₁₀と同様の結晶構造を有すると予想されている。これら2種類のシクロパラフィン単結晶をPEで表面修飾したところ、PEの棒状結晶が両シクロパラフィンのb軸に垂直な方向に生長した。さらにその棒状結晶内では、PEの分子鎖軸(c軸)はシクロパラフィンのb軸に平行に配向しており、蒸着PE分子鎖がシクロパラフィンの折りたたみ方向に配向することがわかった。したがって、PE単結晶の折りたたみ表面を蒸着PEで修飾した場合との比較から、PE単結晶の{110}セクターでの{110}折りたたみが確認された。

Morphology of cycloparaffins crystallized on epitaxially NaCl

印 教鎮, 辻 正樹, 磯田正二, 河口昭義, 片山健一
田中康之, 佐藤寿弥
Makromol. Chem.
190, 837~847 (平成1年)

シクロパラフィン(CH₂)₈と(CH₂)₁₀を、種々の温度でNaClの(001)面に溶液からエピタクシー結晶化させた。2つのタイプの結晶、すなわちedge-on結晶とflat-on結晶とが結晶化温度によってそれぞれ独立に得られた。両シクロパラフィンについて、edge-on結晶が得られる温度はflat-on結晶を得る温度よりも約10℃高かった。flat-on結晶とedge-on結晶の両方において、長い側縁(b軸に平行)はNaClの<110>方向に配向した。flat-on結晶の(001)面あるいはedge-on結晶の(202)面は、ともに基板表面すなわちNaClの(001)面と平行である。 $c' \equiv -a+c$ で定義されるベクトル c' は単斜晶系シクロパラフィンの分子軸に平行である。種々の単斜晶系シクロパラフィンにおいて、ベクトル c' の長さ c' が分子中の炭素原子数に比例して増加するのに対して、 c' がa軸となす角 β' は約119°ではほぼ一定である。 a, b, c', β' を格子定数として単位胞を定義し直すと、空間群はAaからIaへと変わる。

A Dynamical Study of the Melting Behavior of Polypivalolactone Single Crystals by the X-ray Diffraction Method

A. Kawaguchi, S. Murakami, K. Kajiwara
K. Katayama
J. Polym. Sci., Polym. Phys.
27, 1463~1476 (平成1年)

一定昇温速度で加熱したときに起きるポリビバロクトン単結晶の広・小角X線回折図の変化を温度の関数として記録した。長周期がある温度で突然増加する。その温度で結晶化度は減少するが、さらに加熱することにより再び増加する。DSC測定において、多重吸熱ピークが観察されるが、最初の吸熱ピーク温度が丁度、長周期の増加する温度と一致する。これらのデータから、DSCの最初の吸熱ピークは、もともとの板状結晶が融解、再結晶したものであると結論した。DSCにおける多重吸熱ピークは、このような考えのもとに、融解-再結晶の過程の繰り返しであると考えた。

Ultra-Anisotropic Conducting Polymer LB Multilayer

清水剛夫, 彌田智一, 安藤昌儀, 本多健一
MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats
1, 237~240 (平成1年)

両親媒性ピロール誘導体のラングミュア・プロジェクト(LB)異積膜を電解重合して新規な異方性導電性薄膜を合成した。重合LB膜断面の透過電子顕微鏡観察により、膜内で導電性ポリピロール層と絶縁性アルキル鎖層の交互積層構造が膜面内方向で少なくとも数マイクロメートル以上の領域にわたって連続的に存在することを明らかにした。これより、重合LB膜の、膜面に平行方向と垂直方向の10桁におよぶ非常に大きな電導度異方性は導電層と絶縁層の交互積層構造により発現したものと結論した。本研究で得た超異方性導電性ポリピロールLB膜は新規な電子材料としてのみならず機能性LB膜の構造を安定化するためにも有用であると期待される。

Multi-mode Signal Transducer and 3-D Fabrication of Conducting Polymers

清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 雑賀哲行, 本多健一
MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.
12, 261~266 (平成1年)

分子素子構築に関連した2つのトピックスについて報告する。1つは、多次元情報変換機能分子であり、一方、絶縁体も含むあらゆる基板上に導電性高分子を光化学的に合成した。

Effective Doping of Polymer Anion during Chemical Polymerization of Pyrrole Using $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Oxidant

大谷 彰, 清水剛夫
Bull. Chem. Soc. Japan
62, 234~238 (平成1年)

Fe^{3+} と電解質の様々な組み合わせにより、ピロールの化学重合を行い、ポリピロールを得た。得られたポリピロールの粒径は、高分子量のポリアニオンを用いることで小さくなった。 FeCl_3 とポリアニオンの組み合わせでは、 Cl^- とポリアニオンがドーブされたのに対して、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とピロールでは、ポリアニオンが効率良くドーブされた。

A Novel Photo-sensitized Polymerization of Pyrrole

瀬川浩司, 清水剛夫, 本多健一
J. Chem. Soc. Commun.
132~133 (平成1年)

導電性高分子の作成は、有機電子材料の構築において重要な課題である。導電性高分子のなかでポリピロール(ppy)は、その酸化還元過程における安定性と卓越性によりさまざまな応用面において広く研究されてきている。これまで、ppyの合成のためには、化学的重合および電気化学的重合が用いられてきたが、光化学的重合はppyの微細な作成にとって大きな利点をもつものである。本報では、われわれはトリス(2, 2'-ビピリジン)ルテニウム(II)を光増感剤として用いた水中ならびにポリマーマトリックス中でのピロールの新規な光増感酸化重合を報告する。

Derivatization of Conducting Polymers with Functional Molecules Directed via Molecular Structural Control towards a Molecular Device

清水剛夫
Reactive Polymers
11, 177~189 (平成1年)

反応性高分子に基づく先端の分子素子構築をめざした3つのアプローチについて記述する。(a)機能分子で誘導化した導電性高分子、特に膜内固定電荷制御膜、(b)異方性導電性高分子多層膜と電解重合法による深さ方向組成制御された導電性高分子薄膜、(c)機能分子を導入した導電性高分子の多重機能化。

電解共重合による導電性高分子のサブミクロンヘテロ積層薄膜

清水剛夫, 彌田智一, 豊田英雄, 本多健一, 福井謙一
日本化学繊維研究所講演集
46, 23~27 (平成1年)

有機薄膜のより高度な機能の発現のためには, 構成分子の設計ばかりでなく, 膜構造の制御も重要である。本研究では, 電解重合法によって, 複数の重合性モノマー混合液から膜厚方向に組成変化を有する導電性高分子複合薄膜を合成し, その組成制御性を評価することを目的とする。本報では, 電位走査下電解重合法を導電性高分子膜に適用し, その膜厚方向組成の制御性について各種デブスプロファイル測定法により評価した。

Electrochromic Behaviors of Nitrobenzene Derivatives

雑賀哲行, 本多健一, 清水剛夫
電気化学
57, 1178~1181 (平成1年)

カルボニル基, シアノ基を有するニトロベンゼン誘導体が, 可逆的で多彩なエレクトロクロミズムを示した。この誘導体のラジカルアニオンの吸収帯は, ニトロ基との共鳴効果のためバシクロミックシフトした。これらの電子吸引基は, ラジカルアニオンを安定した。

A Multi-mode Chemical Transducer 1. New Conjugated Function of Photochromism and Electrochromism of Azo-quinone Compound

彌田智一, 雑賀哲行, 本多健一, 清水剛夫
Tetrahedron Lett.
30, 5429~5432 (平成1年)

複数の外部刺激に誘起される共役の応答機能を示す多次元情報変換機能分子の概念を確立した。特に2-(4'-メトキシフェニル-アゾ)-アントラキノンは, エレクトロクロミズムとフォトクロミズムを示した。さらに, アゾ領域のフォトクロミック過程が, キノン領域のエレクトロクロミック機能に依存した。

Depression of Disproportionation of π -Radical Anion of Gold Porphyrin Electrostatically Fixed in a Polymer Matrix

瀬川浩司, 彌田智一, 清水剛夫, 本多健一
Macromol. Sci.-Chem.
A26, 621~629 (平成1年)

金メソテトラキス-4-ピリジルポルフィンの完全にメチル化された誘導体(AuTMPyP)の, 均一溶液中における電気化学的還元および光化学的還元は, π -ラジカルアニオ

ンだけでなくその後続反応生成物であるフロリンを不均化反応により与える。ナフィオンマトリックスへのAuTMPyPの静電的固定は, 効率的電荷分離に対し望ましくない後者の反応を抑制したが, それはマトリックス内の拡散係数が均一水溶液のそれに比べAuTMPyPの電解還元においては8桁小さくなることにより説明される。

Hetero-aggregation between Gold Porphyrins and Zinc Porphyrins through Charge Transfer Interaction

瀬川浩司, 西野 仁, 上川 卓, 本多健一, 清水剛夫
Chem. Lett.
1917~1920 (平成1年)

金属ポルフィリン会合体に関する研究は, 効率的光誘起電子移動反応が達成されている自然界の光合成のクロロフィルダイマーの機能と関連して, 重要である。この観点から, 多くの研究者によってさまざまな会合体システムが研究されてきた。これまでは, 水溶性ポルフィリンから成る多くの自己会合システムが報告されてきたが, ヘテロ会合システムに関する研究は, ポルフィリン会合体内の電子移動を理解するため, また, 金属ポルフィリンを使った人工光合成システムを開発するために重要であるにもかかわらず, 報告例は多くない。本報では, われわれは, アニオン性の亜鉛と金ポルフィリンのポルフィリン部分の電荷移動相互作用により形成された新しいタイプのヘテロ会合体を報告する。

A Phosphorabisamidite Approach to the Synthesis of Oligodeoxyribonucleotides and Their Analogues

山名一成, 西嶋佳考, 中野英彦, 三軒 斉
尾崎広明, 清水剛夫
Nucleic Acids Res.
21, 31~32 (平成1年)

トリス(ジエテルアミノ)ホスフィンあるいはビス(ジエテルアミノ)ホスホクロリダイトをリン酸化剤として用いることによって, デオキシリボヌクレオシド3'-O-ホスホビスアミダイトを簡便に得た。このビスアミダイト誘導体を用いてオリゴデオキシリボヌクレオチドの合成を高収率で行うことができ, ホスホロアミデート誘導体の合成にも高収率で適用可能である。

Syntheses and Properties of Oligodeoxyribonucleotide Analogues Having Diastereochemically Pure Phosphoramidate Linkages

尾崎広明, 北村昌紀, 山名一成, 清水剛夫
Nucleic Acids Res.
21, 35~36 (平成1年)

一方の絶対配置のみからなるホスホロモルホリデート結合とホスホジエステル結合とを交互にもつオリゴチミジル酸誘導体を合成した。合成はジチミジンホスホロモルホリデート各ジアステレオマーを合成ブロックとし、ホスホロビスアミダイト法によって行った。ホスホロモルホリデート結合は耐スクレアーゼ活性を示し、またホスホジエステル結合はスクレアーゼによって緩やかに切断された。poly(dA)とのハイブリッド形成能は、誘導体の構造に大きく依存した。

Synthesis of Bis (deoxyribonucleoside) Phosphoromorpholidate Derivatives for Oligodeoxyribonucleotide Preparation by Use of a Selective Phosphitylating Reagent

尾崎広明, 矢本修平, 毎態誠一郎, 本多健一, 清水剛夫
Bull. Chem. Soc. Jpn.
62, 3869~3876 (平成1年)

オリゴデオキシリボヌクレオチドを合成するための安定中間体としてビスデオキシリボヌクレオシドホスホロモルホリデート合成した。合成は、1)モルホリノジ(1-テトゾリル)ホスフィンによる5'保護デオキシリボヌクレオシドのリン酸化、2)デオキシリボヌクレオシドとの反応、3)*t*-BuOOHによる無水酸化、から成り立っている。カップリングは5'OH基に選択的に起こった。またホスホロモルホリデートのP-N結合は酸性・塩基性条件下で安定であった。

A Simple Preparation of 5'-O-Dimethoxytrityl Deoxyribonucleoside 3'-O-Phosphorbis-diethylamidites as Useful Intermediates in the Synthesis of Oligodeoxyribonucleotides and Their Phosphorodiethylamidate Analogs on a Solid Support

山名一成, 西嶋佳考, 岡 篤, 中野英彦, 三軒 斉
尾崎広明, 清水剛夫
Tetrahedron
45, 4135~4140 (平成1年)

アミン・テトラゾール存在下、5'-O-ジメトキシトリチルデオキシリボヌクレオシドをトリス(ジエチルアミノ)ホスフィンによって選択的リン酸することにより、5'-O-ジメトキシトリチルデオキシリボヌクレオシド3'-Oホスホロビスジエチルアミダイトを合成した。このビスアミダイト

誘導体を5-(*p*-ニトロフェニル)テトラゾールで活性化することにより、オリゴデオキシリボヌクレオチドを高収率で得た。また中間体であるホスホロジエチルアミダイトを*t*BuOOHで無水酸化することにより、ホスホロジエチルアミデートを得た。

Synthesis, Isolation and Characterization of Diastereochemically Pure Dithymidine Phosphormorpholidate Derivatives

尾崎広明, 山名一成, 清水剛夫
Tetrahedron Lett. 3
30, 5899~5902 (平成1年)

5'-O-ジメトキシトリチルジチミジンホスホロモルホリデートをone-pot操作で合成した。また、その不斉リン原子に由来するジアステレオマーをクロマトグラフィにて分離した。¹H-NMR法によって各ジアステレオマーのリン原子における絶対配置を推定した。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers: Control of Propagating Species with Added Bases

東村敏延, 澤本光男, 青島貞人, 岸本恭尚, 竹内江津
"Frontiers of Macromolecular Science"
(Blackwell, Oxford)
67~72 (平成1年)

重合系の弱い求核試剤(:Nu)を存在させると、ハロゲン化金属によるビニルエーテルのリビングカチオン重合が可能となることを見出した。求核試剤は反応系に新たに添加しても、モノマーの側鎖置換基に導入してもよく、いずれも生長カチオンを $\sim C^{\oplus} \cdots Nu$ のように安定化すると考えられる。たとえば、外部添加塩基として、カルボン酸エステル、エーテル、2,6-ジメチルピリジンなどのルイス塩基を用いると、 $CH_3CH(OiBu)OCOCH_3/EtAlCl_2$ 開始剤系により、*n*-ヘキサン中、0~+40℃でイソブチルビニルエーテルのリビング重合が起こった。この場合、弱いルイス塩基(1,4-ジオキサン、ジエチルエーテルなど)はモノマーに対し大過剰に用いる必要があるが、THFなどの強い塩基はごく少量で十分であった。モノマーがその側鎖中に生長炭素カチオンを分子内溶媒和により安定化しうる塩基性置換基をもつ場合は、外部添加塩基を用いなくても、三フッ化ホウ素エーテル錯体により-78℃で、同様なリビング重合が可能なることも明らかにした。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum Halides. 3. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by EtAlCl_2 in the Presence of Ester Additives

青島貞人, 東村敏延

Macromolecules

22, 1009~1013 (平成1年)

3種のカルボン酸エステル($\text{R}-\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5 , OC_2H_5)を重合系中に過剰に存在させ、イソブチルビニルエーテルをその酢酸付加体 [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOC}$ $\text{H}_3(1)$] と EtAlCl_2 とから成る開始剤系により、 n -ヘキサン中、 $0\sim 70^\circ\text{C}$ で重合すると、リビングカチオン重合が可能となることを見出した。これらのエステルを用いない場合には、このようなリビング重合は起こらなかった。上記の条件下で、ポリマーの数平均分子量は重合率に比例して増加し、開始剤(1)の初濃度に反比例したが、 EtAlCl_2 の初濃度には無関係であった。またポリマーは、常にきわめて狭い分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.1$)を示した。添加エステル存在下での $1/\text{EtAlCl}_2$ による重合速度は、エステルを用いない場合よりはるかに小さく、しかもエステルのカルボニル基の置換基Rにより変化した($\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5$)。これらのエステルは、生長炭素カチオンを求核的相互作用により安定化すると推定した。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum Halides. 3. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by EtAlCl_2 in the Presence of Ester Additives

岸本恭尚, 青島貞人, 東村敏延

Macromolecules

22, 3877~3882 (平成1年)

エーテル(1, 4-ジオキサン, テトラヒドロフラン, ジエチルエーテル)を存在させると、酢酸1-(イソブトキシ)エチル [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCCH}_3$; 1]/二塩化エチルアルミニウム(EtAlCl_2)開始剤系により、イソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合が n -ヘキサン中、 $0\sim 40^\circ\text{C}$ で起こることを見出した。とくに、1, 4-ジオキサンを添加エーテルに用いると、 $+70^\circ\text{C}$ においてもリビング重合が起こった。リビング重合に要する添加エーテルの最適量はその塩基性の順に変化した($\text{THF}(1-2) < 1, 4\text{-ジオキサン}(5-10) < \text{Et}_2\text{O}(70)$)。ジエチルエーテルより塩基性が低く、よりかさ高い置換基をもつジイソプロピルエーテルは、たとえ溶媒として 0°C で用いても、リビング重合は起こらなかった。上記のリビング重合の条件下では、ポリマーはきわめて狭い分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.1$)を示し、

その数平均分子量は重合率に比例して増加し、カチオン源1の初濃度に反比例した。また、重合が完了した反応溶液にモノマーを加えると、再び重合が起こり、ポリマーの分子量が増加した。

Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Hydrogen Iodide/Lewis Acid Initiating Systems: Effects of Lewis Acid Activators and Polymerization Kinetics

小島和重, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

22, 1552~1557 (平成1年)

ヨウ化水素とハロゲン化金属から成る8種類のHI/MX_n開始剤系(MX_n=ZnI₂, ZnBr₂, ZnCl₂, SnI₂, SnCl₂, MgCl₂, BF₃OEt₂, SnCl₄)を用いて、イソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合の可能性を検討した。亜鉛および2価のスズのハロゲン化物を用いると、いずれの場合もリビング重合がトルエンまたは塩化メチレン中、 -40°C で進行した。とくにハロゲン化亜鉛により、トルエン中では室温($+25^\circ\text{C}$)においてもリビング重合が可能となった。これらの重合では、生成ポリマーの数平均分子量は重合率に正比例し、ヨウ化水素の初濃度に反比例したが、MX_nの濃度には無関係であった。 $+25^\circ\text{C}$ におけるリビング生長末端の安定性は、わずかではあるが $\text{ZnI}_2 > \text{ZnBr}_2 > \text{ZnCl}_2$ の順に低下した。一方、MgCl₂を用いると重合はほとんど進行せず、またより強いルイス酸(BF₃OEt₂およびSnCl₄)を用いるとリビング重合は不可能であった。HI/ZnX₂(X=I, Br, Cl)開始剤系によりリビング重合を速度論的に検討した結果、重合速度はモノマー、ヨウ化水素、ZnX₂のいずれについても1次であることを示した。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum Halides. 5. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by EtAlCl_2 in the Presence of 2, 6-Dimethylpyridine and Related Amines

東村敏延, 岡本 茂, 岸本恭尚, 青島貞人

Polymer Journal

21, 725~732 (平成1年)

添加塩基として2, 6-ジメチルピリジンを存在させると、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCCH}_3(3)/\text{EtAlCl}_2$ 開始剤系により、 $0\sim 40^\circ\text{C}$ 、 n -ヘキサン中においてイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合が起こることを見出した。2, 6-ジメチルピリジンは、カチオン源3(すなわち生長末端)の濃度の4倍程度の低濃度でリビング重合を進行させるのに十分であるが、この添加塩基が存在しないと重合は瞬間的に終了し、リビングポリマーは生成しなかった。添加塩

基にトリエチルアミンあるいは立体障害の小さいピリジン誘導体(ピリジン, 2-メチルピリジン, 2, 4-ジメチルピリジン)を用いても, やはりリビング重合は起こらず, むしろ停止反応が併発した。一方, 立体障害の大きい2, 6-ジ-*t*-ブチルピリジンは不安定な生長炭素カチオンを安定化してリビング重合を可能にし, このようなカチオンの安定化においては, ピリジンの塩基性ではなく, その窒素原子近傍の立体障害の大小が重要であると結論した。

Synthesis of End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with EtAlCl₂

松原 初, 澤本光男, 東村敏延
Polymer Bulletin
21, 357~363 (平成1年)

末端基として水酸基, カルボキシ基, またはアミノ基をもつ種々の末端官能性ポリマーをイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合により合成した。用いた開始剤系は, EtAlCl₂ および X-CH₂CH₂OCH(CH₃)OCH(C₂H₅)OOCCH₃ (2) [X=OOCCH₃, CH(COOC₂H₅)₂, N(COOC(CH₃)₂)] より成り, 2 は側鎖に保護された官能基Xをもつビニルエーテルにトリフルオロ酢酸を付加させて得た。*n*-ヘキサン中, 0~40°C, 1, 4-ジオキサンの存在下, これらの開始剤系はいずれもイソブチルビニルエーテルのリビング重合を開始し, 生成ポリマーは, 開始剤2に由来する官能基Xを開始末端(α -末端)に有していた。次いで, これらのポリマーの末端基Xを脱保護し, 上記の末端官能基に変換した。合成したポリマーは, いずれもきわめて狭い分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.07\sim1.18$)をもち, その数平均分子量は $10^3\sim10^4$ の範囲にあって, モノマーと開始剤2との仕込みモル比で規制可能であり, しかもポリマー1分子あたり1個の末端官能基を有することも明らかになった。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Functional Group. VII. Polymerization of Vinyl Ethers with a Silyloxy Group and Synthesis of Polyalcohols and Related Functional Polymers

東村敏延, 江原賢司, 青島貞人
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
27, 2937~2950

ケイ素を含有する2種のビニルエーテル, 2-(*t*-ブチルジメチルシリルオキシ)エチルビニルエーテル(*t*BuSiVE)および2-(トリメチルシリルオキシ)エチルビニルエーテル(MeSiVE), のリビングカチオン重合を検討した。酸で分解しやすいシリルオキシ基を側鎖にもつにもかかわらず, これらのビニルエーテルは, いずれもヨウ化水素/ヨウ素

(HI/I₂)開始剤系により, -15から-40°C, トルエン中でリビング重合することを見出した。リビング重合が進行することは, 生成ポリマーの数平均分子量が重合率に正比例して増加し, 重合完了時に新たにモノマーを添加するときさらに増加することから確認した。これらの重合中, ポリマーの分子量分布は終始 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比が1.1以下ときわめて狭いものであった。生成ポリマーの側鎖は, 温和な条件下(MeSiVEにはH⁺, *t*BuSiVEにはF⁺)で脱シリル化でき, 分子量分布の狭いポリ(2-ヒドロキシエチルビニルエーテル)が得られた。同様なリビング重合により, 両親媒性ABブロックポリマーや水溶性のメタクリレート型マクロモノマーも合成した。

Living Cationic Polymerization of Ethyl 2-(Vinylloxy)ethoxyacetate: A Vinyl Ether with an Ether and an Ester Function in the Pendant

竹内江津, 橋本 保*, 澤本光男, 東村敏延 (*滋賀県立短大)
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
27, 3303~3314 (平成1年)

側鎖にカルボン酸エステルとオキシエチレン基を併せもつビニルエーテルである, 2-(ビニルオキシ)エチル酢酸エチル(4; CH₂=CH-OCH₂CH₂OCH₂COOC₂H₅)を, ヨウ化水素/ヨウ素(HI/I₂)開始剤系により, トルエン中, -40°Cで重合すると, 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, 分子量分布が狭く($\overline{M}_w/\overline{M}_n\leq 1.15$), その数平均分子量($\overline{M}_n$)は重合率あるいはモノマーとヨウ化水素の仕込みモル比に正比例して増大した。重合の完了した反応系に新たにモノマーを添加しても $\overline{M}_n$ は増大した。BF₃OEt₂によりトルエン中, -40°Cで重合を行うと, 分子量分布は広いが, 高分子量($\overline{M}_n>5\times10^3$)のポリマーが生成した。HI/I₂によるモノマー4の重合速度は対応するアルキルビニルエーテルの約100倍であり, ビニルエーテル中最も反応性が高いこともわかった。生成ポリマーの側鎖エステル基の加水分解により, 分子量分布がせまい, ビニルエーテル型ポリカルボン酸も合成した。

Living Cationic Polymerization of 4-*tert*-Butoxystyrene and Synthesis of Poly(4-vinylphenol) with Narrow Molecular Weight Distribution

東村敏延, 小島和重, 澤本光男
Makromol. Chem., Suppl.
15, 127~136 (平成1年)

4-*t*-ブトキシスチレンをヨウ化水素/ヨウ化亜鉛(HI/ZnI₂)開始剤系により重合し, トルエンまたは塩化メチ

レン中、+25℃までの温度でリビング重合が起こることを見出した。塩化メチレン中では、少量のテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロリド($n\text{Bu}_4\text{NI}/\text{HI} = 1/100$)を共存させる必要があった。生成ポリマーの数平均分子量は重合率に正比例して増加し、重合が完結した時点で新たにモノマーを添加してもさらに増大した。このようなモノマー添加の前後で、ポリマーの分子量分布は終始きわめて狭い($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.1$)のものであった。一方、アンモニウム塩 $n\text{Bu}_4\text{NI}$ を含まない塩化メチレン中の重合では、生成ポリマーは、とくに低重合率で二峰性の分子量分布を示し、このような極性溶媒中でリビング重合が進行するには $n\text{Bu}_4\text{NI}$ が不可欠なこともわかった。また、ポリマーを臭化水素酸で処理することにより、分子量分布が狭く、分子量が規制されたポリ(4-ビニルフェノール)を合成した。

Polymerization of 3-Silyl-1-hexynes and Polymer Properties

増田俊夫, 土原健治, 大豆生田浩二, 東村敏延
Macromolecules
22, 1036~1041 (平成1年)

3-(ジメチル-*n*-ヘキシルシリル)-1-ヘキシンおよび3-(ジメチルフェニルシリル)-1-ヘキシン[$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{SiMe}_2\text{R})\text{-}n\text{-C}_6\text{H}_7$; $\text{R}=\text{n-C}_6\text{H}_{13}$, Ph ; 新規化合物]は Mo , W 触媒存在下でほぼ定量的にポリマーを生成した。ポリ[3-(ジメチル-*n*-ヘキシルシリル)-1-ヘキシン]の最高の重量および数平均分子量($\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$)はそれぞれ約 4×10^5 , 2×10^5 ($\text{MoCl}_5\text{-Ph}_3\text{Sb}$ 触媒)で、対応するフェニル置換体の最高 $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ は約 2×10^5 , 8×10^4 ($\text{WCl}_6\text{-Ph}_3\text{Sb}$)であった。5族遷移金属であるNb系触媒もこれらのモノマーを重合した。これらのポリマーはいずれも黄色固体であり、 $-\{\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{R-}n\text{-C}_6\text{H}_7\}_n$ の構造を有していた。生成ポリマーはトルエンやクロロホルムなど多くの有機溶媒に可溶で、溶液からキャスト法により製膜可能であった。ポリマーの力学的、熱的その他の性質についても検討した。

Living Polymerization of 1-Chloro-1-alkynes by $\text{MoOCl}_4\text{-}n\text{Bu}_4\text{Sn-EtOH}$ Catalyst

増田俊夫, 吉村利夫, 東村敏延
Macromolecules
22, 3804~3806 (平成1年)

$\text{MoOCl}_4\text{-}n\text{Bu}_4\text{Sn-EtOH}$ (1 : 1 : 0.5)三成分触媒により、トルエン中、30℃で、1-クロロ-1-オクテンがリビング重合した。生成ポリマーの分子量($\overline{M}_n$)は、モノマーを再添加するたびに増大し、その間分散比($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)は1.15程度の小さい値を保った。

また、異なる長さのアルキル基をもつ1-クロロ-1-アルキン類も同様にリビング重合したので、1-クロロ-1-

ヘキシン(A)と1-クロロ-1-ヘキサデシン(B)からABAあるいはBAB型のトリブロックコポリマーを合成することが可能であった。これは置換アセチレンを用いたブロック重合の最初の例である。

Radiation Effects on Silicon-containing Polyacetylene

唐 本忠, 増田俊夫, 東村敏延, 山岡仁史
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
27, 1197~1209 (平成1年)

ケイ素を含有する一置換および二置換アセチレンのポリマーは空气中で γ 線照射により分解した。主鎖切断の収率(G_s 値)は、多くのポリマーの場合、1以上の値を示した。長いアルキル基を有するポリマーの G_s 値は通常大きかった(~ 2)。それに対し、真空中ではポリマーの分解が起こらず、分解に酸素が必要であることが明らかになった。空气中での分解生成物は $\text{C}=\text{O}$ 基と Si-O 基を有しており、もとのポリマーの非溶媒である極性溶媒に可溶となった。放射線分解性と熱分解性の比較により、二置換で、ケイ素で含量の高いポリマー(例: $-\{\text{CMe}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\}_n$, $-\{\text{CMe}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\}_n$ など)は放射線分解を受けやすく、しかも、熱安定性が高いことが明らかとなった。

Polymerization of(o-Methylphenyl)acetylene and Polymer Characterization

阿部吉晴, 増田俊夫, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
27, 4267~4279 (平成1年)

(*o*-メチルフェニル)アセチレンは W および Mo 触媒により高収率で重合した。この重合では W 触媒は Mo 触媒よりも活性が高かった。 $\text{W}(\text{CO})_6$ -光系触媒により得られたポリマーの重量平均分子量は 8×10^5 に達し、ポリ(フェニルアセチレン)の最大分子量(2×10^5)よりも大きな値であった。生成ポリマーは $-\{\text{CH}=\text{C}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\}_n$ なる構造をもち、その幾何構造を $^{13}\text{C-NMR}$ によって決定することができた。重合条件によりシス体の含有率が41~61%の範囲で変化した。本研究のポリマーは熱重量分析の結果、ポリ(フェニルアセチレン)より熱的に安定であることがわかった。またこのポリマーはポリ(フェニルアセチレン)より濃い色を呈しており、可視領域にかなり強い吸収をもつことがわかった。

Permeation of Oxygen Dissolved in Water
through Substituted Polyacetylene Membranes

唐 本忠, 増田俊夫, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.
27, 1261~1272 (平成1年)

置換ポリアセチレン膜における水中溶存酸素の透過について25°Cで酸素電極により調べた。多くの置換ポリアセチレン膜(膜厚: 約200 μm)は 10^{-9} ~ 10^{-8} (STP) $\cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ の範囲にある大きい見掛け透過係数(P)を示した。 P の膜厚依存性を調べることににより、境膜抵抗(r)と膜厚無限大における $P(P_{\infty})$ を求めた。一般に、含ケイ素ポリマーと脂肪族ポリマーにおける r 値は芳香族ポリマーにおける r 値より大であった。含ケイ素ポリマー-脂肪族ポリマーにおける P_{∞} はそれらのポリマーにおけるガス状酸素の透過係数(P_g)とほぼ一致した。それに対し、芳香族ポリマーにおける P_{∞} 値はそれらのポリマーにおける P_g 値より大であった。

Photoconductivity in Poly[*o*-(trimethylsilyl)phenyl]acetylene]

E. T. Kang, K. G. Neoh, 増田俊夫
東村敏延, 山本雅英
Polymer
30, 1328~1331 (平成1年)

SnO_2 と金属電極にはさまれた、ポリ(*o*-トリメチルシリルフェニルアセチレン)の薄膜における、定常状態光導電性について研究を行った。暗電流密度(J_d)および光電流密度(J_{ph})は共に、加えた電場に対して超線形に依存した。 J_{ph} はまた、光強度に対しても超線形な依存性を示した。しかし、 J_d および J_{ph} は、室温以下では温度の弱い関数にしかすぎなかった。我々は、これらの結果より次の様に結論づけた。すなわち、ポリ(*o*-トリメチルシリルフェニルアセチレン)における光導電性は、主に電極からの、トラップに支配されたキャリアの励起光に由来すること、またこのポリマーは、ホールを有効に輸送する能力があるということ、である。

Structure and Dielectric Properties of Vinylidene Fluoride Copolymers

久保内良彦, 米谷穰, 八木俊治, 升田利史郎, 中島章夫
Pure Appl. Chem.
61, 83~90 (平成1年)

フッ化ビニリデン(VDF)とトリフルオロエチレン(TrFE)の共重合体の分子構造を高分解能 ^{19}F NMRで調べた。この共重合体中のモノマーの配列は統計的にランダムであり、またhead-to-tail結合が支配的であった。DSC, NM

RおよびX線回折の結果から、この実験で調べた組成の範囲ではすべて同形の結晶状態にあることを示している。

ポリスチレン-ポリエチレン系ブレンドの動力学的性質

劉 瑞林, 季林, 升田利史郎
高分子論文集
46, 95~100 (平成1年)

ポリスチレン(PS)とポリエチレン(PE)からなる非相溶ポリマーブレンドの動的粘弾性を測定した。スチレン(S)-エチレン-プロピレン(ED)ブロックコポリマーを相溶化剤として用いた際のその影響についても調べた。 α および β 緩和には、相溶化剤の影響が強く現われた。ブレンド中のS-EPブロックコポリマーは、相転移挙動を示した。(PS+PE+S-EP)3成分系での α 緩和の温度は、(PS+PE)2成分系のそれよりもかなり低い。この緩和の温度は、熱履歴により大きく変化する。ポリエチレンの動的ヤング率(E')に比べ、3成分系のそれは低い値を示すが、2成分系のそれは高い値を示した。

ポリスチレン溶融物の動的粘弾性に及ぼす CaCO_3 粒子の影響

季林, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
17, 145~149 (平成1年)

CaCO_3 粒子を充てんしたポリスチレン(PS)溶融物の動的粘弾性を測定した。粒径は3 μm であり、粒子含有率(ϕ)20, 40および60%であった。粒子含有率の増加と共に、貯蔵剛性率(G')および損失剛性率(G'')は増加した。粒子含有率が60%の系では、低周波数領域に第2平坦部が見られた。高充てん試料では、粒子による構造形成のため非線形挙動が見られた。粒子を加えることにより弾性が抑制される。相対剛性率 $G'(\phi)/G'(0)$ の ϕ 依存性は周波数の増加と共に強くなる。高周波数のゴム状平坦部でのその相対剛性率は $\exp(2.78\phi)$ で表わされる。

Rheology and Phase Transition in 30% Solutions of Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers

升田利史郎, 瀧川敏算, 小島孝彦, 太田靖彦
J. Rheology
33, 469~480 (平成1年)

スチレン(S)-ブタジエン(B)星形ブロック共重合体の30%ジブチルフタレート(DBP)溶液の粘弾性を調べた。ジブチルフタレートは、Sの良溶媒でBの貧溶媒である。貯蔵剛性率(G')と損失剛性率(G'')の温度分散曲線には、66~68°Cにレオロジカルトランジションが見られた。この転移温

度以下では、 G'' は G' より大きい値を示すが、転移温度以上では、 $G'' > G'$ となることがわかった。転移温度以上では、系は均一溶液状態であるが、その温度以下では、系はミクロドメイン構造をとっていると考えられる。レオロジカルトランジションの見られる温度は、DSCの昇温曲線上での吸熱ピークの見られる温度と一致した。また、一度破壊されたミクロドメイン構造が回復するのに要する時間は、60℃で50分であることもわかった。

Nonlinear Viscoelasticity of ABS Polymers in the Molten State

高橋雅興, 季林, 升田利史郎
J. Rheology
33, 709~723 (平成1年)

ゴム粒子含有率が、5, 10, 15および20%の2系列のABS高分子のメルトの非線形粘弾性を測定した。粒子の緩和が支配的な長時間領域では、緩和弾性率の歪振幅依存性が消失する。一段応力緩和では、緩和弾性率は、マトリックス高分子のからみ合い緩和と粒子の緩和の2つの成分からなる。この2つの緩和を分離するため2段階力緩和実験を行った。

二様分子量分布をもつ高分子からみ合い系の粘弾性

高橋雅興, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
17, 211~217 (平成1年)

拡張tube modelに基づいた、からみ合い高分子の線形粘弾性に対する混合則が提案された。高分子量成分の鎖の間からみ合いが形成されている二成分系のからみ合い緩和に関して以下のような結論が得られた。

(1) 低分子量成分の鎖のconstraint releaseにより、(a) tube renewal, (b) tube dilation, および (c) large scale conformational rearrangementが起こる。

(2) tubeの半径が変わらないときは、large scale conformational rearrangementは起こらない。

(3) 半径の増加とtubeの長さの減少が、長い鎖のlarge scale conformational rearrangementにつながる。

(4) conformational rearrangementを実験的に確認するためには、拡張tube modelのRD boxに対応する限られた領域で、応力緩和実験を行う必要がある。

Free-Radical Copolymerization VII. Reinterpretation of Velocity-of-Copolymerization Data

福田 猛, 馬永 大, 久保敬次, 高田晃彦
Polymer J.
21, 1003~1009 (平成1年)

ラジカル共重合の絶対生長速度定数は一般に前末端基効果の影響下にあり(速度定数比=モノマー反応性比はこの限りでない)、停止過程は拡散律速、すなわち“正常”であるとする考えが近年確立されつつある。本報では、この考えに基づき、新しい重合速度式が導かれ、これを用いて文献データの再解釈が行われた。新しい式は一般に、交媒停止因子 ϕ を含む古典的な式に比べ実験データをより良く記述した。新しい式に含まれる前末端基効果のパラメータ s はモノマー反応性比の積 $r_1 r_2$ と強く相関することが示された。この結果は現象論的に導かれた関係式 $r_1 r_2 = s_1 s_2$ [福田ら, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 8, 495(1987)]を支持する。

羊毛繊維のオルソおよびパラコルテックスの分離と特性化

坂部 寛, 伊藤 啓, 鈴木秀松, 宮本武明
繊維学会誌
45, 388~393 (平成1年)

羊毛繊維の本体は化学的性質の異なる2種類のコルテックス(オルソとパラ)がパイメタルのように接合した構造をとっている。本研究では可及的に天然に近い状態での両コルテックスの分離を試み、構成する成分タンパク質の相違を検討した。まず、ガラス繊維細片を用いてプロパノール水溶液中で羊毛繊維を攪拌することにより、クチクルを除去した後、凍結-融解処理による両コルテックスの分割法を検討した結果、ギ酸を媒体に用い、凍結温度と繰返し回数を調整すれば両コルテックスの分割が可能であることを見出した。そこで、分離された両コルテックスをS-カルボキシメチル化し、ゲル濾過法を用いて成分タンパク質含量を評価した結果、オルソ側でマイクロフィブリル成分、パラ側にマトリックス成分タンパク質が多量に存在していることが判明した。

In Vivo Blood Compatibility of Regenerated Silk Fibroin

坂部 寛, 伊藤 啓, 宮本武明, 野一色泰晴, 河 完植
繊維学会誌
45, 487~490 (平成1年)

タンパク質変性剤水溶液で可溶化した後、再生した変性絹フィブロインの抗血栓性を成犬を用いたin vivoの動物実験により検討した。変性による試料の非水溶性化処理は

メタノールおよびギ酸を用いて行い、抗血栓性はポリエステルマルチフィラメントに被覆した試料を成犬の静脈内に留置する方法で評価した。静脈内留置2週間後の結果より、変性絹フィブロインは抗血栓性を有することを見出した。

Tissue biocompatibility of cellulose and its derivatives

宮本武明, 高橋伸一, 伊藤 啓, 稲垣 博, 野一色泰晴
J. Biomed. Mater. Res.
23, 125~133 (平成1年)

成犬の背筋内に試料を埋植する*in vivo*での動物実験法を用いて、種々のセルロース系材料の組織親和性、すなわち、生体内分解性と異物反応性を検討した結果、結晶性の高い再生セルロースや疎水性誘導体は非吸収性であるが、結晶性の低いセルロースや親水性誘導体はいずれも生体内分解吸収性で、その度合いは物理的あるいは化学的処理により容易に制御できることを見出した。また、異物反応度も軽度で、構造を制御すればセルロース系材料は組織親和性に優れた材料となり得ることを明らかにした。

Thermotropic Cellulose Derivatives with Flexible Substituents. I. Preparation of Tri-O-(β -methoxyethoxy)ethyl Cellulose and its Cholesteric Mesophase Properties

山岸忠明, 福田猛, 宮本武明, 渡辺順次
Mol. Cryst. Liq. Cryst.
172, 17~25 (平成1年)

トリ-O-(β -メトキシエトキシ)エチルセルロースは、再生セルロースにヨウ化ジエチレングリコールモノメチルエーテルを反応させて合成され、完全置換体であると同定された。本誘導体は、室温から等方化温度180℃までの広い範囲でサーモトロピック液晶を形成する。これは、(メトキシエトキシ)エチル側鎖が十分長くかつ柔軟なため、半剛直性セルロース鎖の結晶化を妨げ、液晶形成を容易にしているためである。このように、均一な側鎖を有するセルロース誘導体がサーモトロピック液晶を形成することが始めて見い出された。この液晶は、右巻きのらせん構造をもつコレステリック液晶である。コレステリックピッチは、120℃以下の温度で可視波長領域にあり、温度上昇とともに増加する。

セルロース系材料の分子集合状態制御

宮本武明, 山岸忠明, 伊藤高廣, 稲垣 博
組織講演集
46, 63~73 (平成1年)

セルロース誘導体の分子集合状態制御に関する研究はセルロースの高機能化・高性能化とその高度利用という観点

のみならず、セルロース分子の特性を理解する上にも非常に重要な課題である。

本報告では、セルロースに種々の屈曲性側鎖を導入したプラスチック化誘導体および疎水基を導入した両親媒性誘導体を合成し、それぞれ、誘導体のサーモトロピック液晶形成とその構造特性および水面単分子膜形成と膜の微細構造との関係について検討した結果を紹介した。

機能性セルロース〔I〕サーモトロピック液晶

宮本武明, 山岸忠明
高分子加工
38, 168~174 (平成1年)

セルロース誘導体のサーモトロピック液晶に関する研究は市販のヒドロキシプロピルおよびその誘導体に関する研究が報告されているに過ぎない。そこで、著者らは屈曲性側鎖としてアルキル鎖を選び、置換度(DS)=3の誘導体を合成して、これら誘導体のサーモトロピック液晶性と形成される液晶の構造特性をDSC、偏光顕微鏡およびX線回折法を用いて系統的に検討した結果、適当な長さのアルキル鎖をエーテル結合で導入すると、コレステリック液晶を形成し、これをエステル結合で導入すると相分離型のカラムナー液晶を形成することを見出した。さらに、適当な長さのアルキル鎖を有するエーテル誘導体は温度変化に伴ってらせんセンズの逆転現象が起こることも見出した。本稿ではこれらの研究成果の詳細を論述した。

機能性セルロース〔II〕LB膜

宮本武明, 伊藤高廣
高分子加工
38, 225~232 (平成1年)

本稿では、セルロース系水面単分子膜の微細構造を明・暗視野電子顕微鏡で観察した結果を紹介した。すなわち、セルロースに長鎖アルキル基をエステルとエーテル結合で導入した両親媒性誘導体を合成して、水面単分子膜を形成させ、表面圧(π)-面積(A)曲線を求めて、各点での膜面微細構造と膜厚をそれぞれ暗視野および明視野電子顕微鏡を用いて観察した結果、エステル誘導体では非常に均一な単分子膜が形成されるのに反し、エーテル誘導体で不均一な構造しか取り得ないことが判明した。誘導体間の両親媒性の相違に基因するものと考えられる。

機能性セルロース〔III〕生医学材料

宮本武明, 伊藤 啓, 佐々木正富
高分子加工
38, 269~274 (平成1年)

生医学材料という観点からみたセルロースの特徴は、(1)分子鎖は高度な規則性を有し、結晶性である、(2)親水性の

鎖状高分子である、(3)消化吸収性でなく、栄養源とはならないが、整腸作用などを有する、(4)誘導体の多くは低毒性で、粘度が高く、皮膜形成能、接着性などに優れている、(5)加工性、力学的強度に優れていることなどである。

本報告では、上記の機能に着目したセルロースの生医学材料化に関する最近の研究を概説し、また、著者らの行っている(1)血液適合性セルロース透析膜の試作ならびに(2)生体適合性セルロースグラフト共重合体に関する研究内容を詳述した。

化学修飾によるセルロースの機能化

宮本武明, 福田 猛, 馬永大
表 面
27, 764~775 (平成1年)

化学修飾によるセルロースの機能化に関する最近の研究の中から、特に、筆者らの研究室で行なっている(1)置換度および置換基分布制御によるセルロース誘導体の機能化、(2)血液適合性セルロース透析膜、(3)セルロース系材料の組織親和性、(4)生体適合性セルロースグラフト共重合の合成、(5)サーモトロピックセルロース液晶および(6)セルロース系LB膜の微細構造に関する最近の研究成果を概説した。

Effects of substituents on thermotropic behaviour of cellulose derivatives

山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 渡辺順次
“ Cellulose, structural and functional aspects ”
Ellis Horwood Publ.
391~396 (平成1年)

いくつかの完全置換セルロース誘導体が合成され、その熱的性質および構造特性が、DSC、CD、ORD、および偏光顕微鏡観察によって調べられた。用いられた誘導体は、トリ-O-2-(2-メトキシエトキシ)エチルセルロース(TM EC)、トリ-O-2-ブトキシエチルセルロース(TBC)、トリ-O-ヘプチルセルロース(THC)、セルローストリヘプタノエート(CTH)、およびTMECとTHCのオリゴマー(o-TM EC、o-THC)である。これらの新規誘導体は、ほぼ同じ大きさで、化学構造の異なる側鎖を有するため、異なる温度範囲で構造の異なるサーモトロピック・コレステリック液晶を形成することが見いだされた。TMECおよびTBCのコレステリックピッチは、可視波長域にある。o-TMECおよびo-THCについては、温度変化に伴いコレステリックのらせんセンズの逆転が観察された。

Adhesion behaviour of fibroblasts on oligopeptide-grafted cellulose derivatives

長谷川修, 福田 猛, 宮本武明, 赤池敏宏
“ Cellulose, structural and functional aspects ”
Ellis Horwood Publ.
465~472 (平成1年)

セルロース主鎖にポリペプチド側鎖をもつグラフト共重合体に対する、マウス由来の繊維芽細胞(L-細胞)の付着挙動が、細胞培養法および電子顕微鏡観察によって調べられた。用いられた高分子は、セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよび酢酸セルロースにポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)をグラフトしたもの、および、エチルセルロースにポリ(N⁵-2-ヒドロキシエチル-L-グルタミン)をグラフトしたものである。異なる種類の共重合体や、同じ種類でも組成の異なる共重合体では細胞付着の初期速度や付着した細胞の形態にかなりの差異が観測された。主鎖および側鎖の親水性および疎水性のバランスが、これらの問題において重要な役割を果たしていると予想される。

Structural studies on cellulose derivative monolayers

伊藤高廣, 鈴木秀松, 松本陸朗, 宮本武明
“ Cellulose, structural and functional aspects ”
Ellis Horwood Publ.
409~414 (平成1年)

アルキル置換基をもつエステルおよびエーテル誘導体をセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースより調製した。それらのベンゼン溶液を水面上に展開して得られた、単分子膜を表面圧-面積曲線の測定と電子顕微鏡観察により検討した。セルロースのエステル誘導体では、完全に均一な単分子膜が形成されることが見いだされた。

Role of substituents in lyotropic mesophase formation of water-soluble cellulose derivatives

高橋伸一, 鈴木秀松, 宮本武明, 稲垣 博
“ Cellulose, structural and functional aspects ”
Ellis Horwood Publ.
403~408 (平成1年)

カルバモイルエチルセルロース(CBEC)とカルボキシメチルセルロース(CMC)はともに、置換度(DS)の広い範囲にわたって水溶性であり、それらの水溶液は液晶を形成する。CBEC溶液のA点は、25℃にて50から35wt%とDSの増加とともに減少することが分かった。より濃厚な溶液はコレステリック液晶に特徴的な虹色を示し、そのヘリコイダルピッチはDSの増加とともに増大することが分かった。0.1

M-NaClのCMC溶液では、CBECのそれとは逆に、7.5と25 wt%の間にみつかったA点は、DSの増加とともに増大し、虹色は観察されなかった。

Development of Blood-Compatible Cellulose Membranes for Hemodialysis

佐々木正富, 高橋 晃, 伊藤 啓, 宮本武明
稲垣 博, 野一色泰晴
“Cellulose, structural and functional aspects”
Ellis Horwood Publ.
457~464 (平成1年)

塩基性と酸性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)が優れた血液適合性を有することに着目して、市販の血液透析用セルロース中空糸膜表面にPICを固定化させ、抗血栓性を有し、かつ補体活性化作用を持たない人工透析の調製を試みた。問題は中空糸膜の透析性能や機械的強度低下をもたらすことなくPICを固定化することにあるが、膜表面のカチオン化剤としてグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを用いると、比較的温和な条件でPICを固定化することが可能であることがわかった。そこで、実際にPIC固定化中空糸膜を試作し、抗血栓性を検討したところ、実用化するにはまだ十分な結果とは言い難いが、比較的良好な結果を得た。抗血栓性は血小板粘着能測定およびミニ透析器を用い、うさぎの新鮮血を循環し、血栓形成により閉塞した中空糸の数をカウントすることによって評価した。また、補体活性化能もPICの固定化によりかなり減少することが判明した。

An Insight into the Barton Equation for Copolymer Glass Transition

鈴木秀松, V. B. F. Matht
Macromolecules
22, 1380~1384 (平成1年)

コポリマーのガラス転移温度 T_g に対するパートン式を書き改め、そのもっている特性をあらわにすることができた。 T_g を組成でなくランナンバ R に対してプロットすると、(i)両ホモポリマーの T_g 値に算術平均と等モル組成のランダムコポリマーの T_g 値と相当する交互コポリマーの T_g 値は、同一直線上にあり、(ii)与えられた R 値をもつが、組成を異にする二つのランダムコポリマーの T_g 値は、その直線から等距離はなれている、ということが分かった。三つの異なる、典型的な文献値に、この新しい表式を適用し、パートン式の隠れた能力を、図によって示した。

Copolymer Glass Transition : Isotactic Poly (Methyl/Ethyl Methacrylate) as a Random Copolymer

鈴木秀松, 村岡雅一郎
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
67, 47~53 (平成1年)

コポリマーのガラス転移温度 T_g に対するジョーンストンの数学的特徴を明らかにする。この特徴を用いて、エステル基の無秩序置換により調製されたアイソタクチックポリ(メチル/エチル メタクリレート)の T_g データを解析した。これらのポリマーは、モノマー反応性比が1によって特性化される、ランダムコポリマーとみなされ、その相当する交互コポリマーの T_g 値は両ホモポリマーの T_g 値の平均より約38K低い、と予測された。

Thermal Study on Polymerization through Phase Transition in Carbazolyl, Substituted Diacetylenes

松山奉史, 山岡仁史, 大岡正孝, 山本雅英
Synthetic Metals
28, D705~D710 (平成1年)

共役ジアセチレン誘導体の放射線固相重合に関する一連の研究として、非対称性ジアセチレンモノマーである1-(N-カルバゾリル)-6-(4'-メチルテフタロイル)-2, 4-ヘキサジンおよび1-(N-カルバゾリル)-6-(2', 4'-ジニトロフェニルエーテル)-2, 4-ヘキサジンを合成した。これらのモノマーの単結晶を試料として、X線回折法により結晶構造の解析を行い、それぞれの格子定数を決定した。すでに報告したように、類似の対称性モノマーである1, 6-ジ(N-カルバゾリル)-2, 4-ヘキサジンの場合には、約148 Kの温度で一次相転移が観測され、適当な条件下において放射線固相重合のおこることが確認されたが、本研究で取り上げた2つのモノマー結晶においては、相転移現象も固相重合もともに観測されなかった。この原因は、結晶中におけるモノマー分子が重合反応を阻害する方向に配置されているためであると考えられ、それぞれのモノマーの結晶パラメータの値から、この推論の妥当性が確かめられた。

Self-Regulating Characteristics of a Cold Neutron Source with a Closed-Thermosiphon

河合 武, 宇津呂雄彦, 前田 豊, 海老沢徹
秋吉恒和, 山岡仁史, 岡本 朴
Nucl. Instr. Methods Phys. Res.
A276, 408~412 (平成1年)

本報告は、京都大学研究用原子炉に設置された密閉熱サイフォン型冷中性子源の自己制御特性について検討した結果について述べたものである。冷中性子源の主要部は、冷

減速材槽、冷減速材輸送管および凝縮器からなる水素低温系であり、水素系は貯槽を含めて密閉系である。冷却したヘリウムとの熱交換によって液体水素あるいは液体重水素をつくるこの系の冷却能力は、25Kで約300Wであることが確かめられた。この型の冷中性源は、原子炉の出力変動などにより冷減速材槽への熱負荷が変動しても、水素圧力の増減と凝縮器の液化能力の増減が連動しておこるので、冷減速材槽の液面が一定に保たれることが知られており、本装置においても、熱負荷の変動が冷却能力の30%以内であれば、原子炉の長時間にわたる運転中において液体水素の液量がほぼ一定となることが認められた。これは、冷減速材槽を通過した直後の冷中性子束の分布を測定することによっても明らかであり、本装置が十分の自己制御特性を有することが確認された。

超高延伸高密度ポリエチレンの極低温絶縁材料としての電気的、機械的特性

吉野勝美, 朴 大熙, 宮田清美, 山岡仁史
伊藤 實, 市原祥次
電気学会論文誌
109A, 125~130 (平成1年)

極低温で使用するのできる有絶縁材料を開発するための基礎的研究として、高密度ポリエチレンフィルムを加熱ロール法により3~14倍に延伸した試料を用い、それらの電気的および機械的性質を77Kと297Kにおいて測定した。その結果、次のことが明らかとなった。(1)比抵抗は延伸倍率の増加とともに高くなり、低温ではさらに増大する傾向になる。(2)延伸試料の絶縁破壊強度は未延伸試料よりも高く、その温度依存性は低温領域ではほぼ一定であり、室温より高い温度で低下する。(3)破断強度と弾性率は延伸倍率とともに増加するが、破断伸びは逆に減少する。また、この傾向は低温においてより顕著である。(4)77Kにおける試料の破壊挙動は、弾性領域内で破断がおこる脆性破壊である。(5)77Kおよび297Kのいずれの温度においても、じん性は延伸倍率が5倍付近までは増加するが、そのあとは減少し、約10倍からふたたび増大する。これらの結果から、超高延伸高密度ポリエチレンは、未延伸試料よりも優れた電気的特性を有し、極低温においても満足すべき機械的特性を示すことが確認された。

Liquid Deuterium Cold Source in Graphite Thermal Column

宇津呂雄彦, 河合 武, 前田 豊, 山岡仁史
秋吉恒和, 岡本 朴
Physica
B156/157, 540~543 (平成1年)

研究用原子炉から豊富に得られる熱中性子を、極低温に

冷却した媒体中を通過させることによってエネルギーの低いすなわち波長の長い冷中性子(約4 Å以上)に変える装置を冷中性子源という。京都大学原子炉実験所では、研究用原子炉の黒鉛設備の中に液体重水素を減速材とする冷中性子源設備を設置し、3本の冷中性子用導管と1本の極冷中性子用導管を取り付けた。予備実験として、液体水素を減速材に用いた場合のテスト運転が行われ、全般的に設計通りの満足すべき性能を有することが確かめられた。また、中性子スペクトルの測定結果から得られた冷中性子の利得因子は、6~10 Åの波長領域において約20であり、本装置が冷中性子源として十分に機能することが明らかとなった。なお、現在、液体重水素を用いた場合の中性子スペクトルの測定が進行中である。

極低温における高分子材料の機械的特性

山岡仁史
機能材料
9, 35~42 (平成1年)

高分子材料は、元来、極低温では使用できないという固定観念が強かった。ところが、最近のめざましい技術革新につれて、超伝導工学、宇宙工学あるいは核融合工学の分野において、極低温用高分子材料に対する関心が急激に高まってきた。ここでは、まず、高分子の力学物性の温度依存性について、動的粘弾性測定と誘電測定の結果を中心に述べた。次に、極低温における高分子材料の機械的性質について、(1)汎用高分子材料と(2)芳香族高分子材料に分けて、現在までに得られている実験結果を紹介し、極低温用高分子材料を設計するために必要な知見の整理を行った。さらに、極低温における複合材料の機械的性質に関する最近の研究例を示し、極限材料としての性質をもつ低温用高分子の今後の展望について述べた。

A Self-Trapped Hole in Alkali Silver Halide Crystalline

淡野照義, 難波孝夫, 池沢幹彦, 松山奉史, 山岡仁史
J. Phys. Soc. Jpn.
58, 2570~2577 (平成1年)

Rb₂AgI₃やK₂AgI₃のようなアルカリ銀ハライドを放射線照射する際に形成される色中心の構造と特徴について検討するために、これらの結晶を77Kでγ線照射を行い、ESRおよび光吸収スペクトルの測定を行った。照射試料のESR信号は、外部磁場を結晶のc軸方向に印加した場合にもっとも大きく分裂し、ヨウ素の核スピンによる等強度の6本の微細構造を示す。したがって、形成された色中心は、1個のヨウ素イオンに捕らえられた正孔であると推測される。この6本の信号は、さらに近傍のRb⁺あるいはK⁺の核スピンによる超微細構造を示す。この事実は、色中心の対称

軸がヨウ素イオンと最隣接のアルカリ原子とを結ぶ方向にあることを表わすものである。一方、結晶の a -, b -および c 軸方向に電気ベクトルをもつ直線偏光で測定した Rb_2AgI_3 の光吸収スペクトルは、それぞれ2.9, 2.5, および3.2eV付近に極大ピークを示し、 K_2AgI_3 においては2.9, 2.5, および3.1eVに極大ピークが存在した。これらのピークは、上に述べた正孔中心の吸収に対応するものと考えられる。

Optical Properties of Electron Trapped Center in Layered Ionic Crystals $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ and $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ Irradiated with X-Rays at 15K

吉成武久, 松山奉史, 山岡仁史, 青柳 淳
J. Phys. Soc. Jpn.
58, 4222~4227 (平成1年)

本研究の目的は、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ や $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ のような二次元性結晶に、放射線を照射することによって生成する電子捕獲中心について検討することである。これらの結晶を15KでX線を照射すると、赤外領域の10~20 cm^{-1} 付近に新しい吸収帯が見いだされた。この吸収強度は、照射線量の増加にともなう Cl_2^- 中心の吸収に比例して増大した。また、この吸収は、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ においては25K以上、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CdCl}_4$ では35K以上の温度で Cl_2^- の減少とともに減少した。さらに、いずれの結晶における吸収も15Kで赤外光の照射をうけることによって褪色することが確かめられた。これらの結果から、赤外領域の新しい吸収は、アルキルアンモニウム基に隣接する Cl_2^- が抜けた空孔に電子が入る形の電子捕獲中心に起因するものと結論された。

Characterization and Optical Anisotropy of Oligo- and Polystyrenes in Dilute Solutions

小西利樹, 吉崎武尚, 島田次郎, 山川裕巳
Macromolecules
22, 1921~1930 (平成1年)

異方性光散乱実験から、アタクチックポリスチレンの平均二乗光学異方性 $\langle\Gamma^2\rangle$ を、オリゴマーを含む広い分子量領域にわたり、シクロヘキサン中34.5°C(θ)および四塩化炭素中25.0°Cで測定した。2つの溶媒中の $\langle\Gamma^2\rangle$ の値に顕著な差異は認められなかった。回転異性体モデルに基づく予備的考察より、 a -PSの $\langle\Gamma^2\rangle$ が立体規則度に非常に敏感であることがわかったので、測定に先立ち、 ^{13}C NMRから試料のラセモダイアドの分率 f_r を決定したところ、分子量によらず0.59であった。らせんみみずモデルに基づく $\langle\Gamma^2\rangle$ のデータ解析から得られたモデル定数の値は、 $\lambda^{-1}\kappa_0=3.0$, $\lambda^{-1}\tau_0=6.0$, $\lambda^{-1}=22.7\text{Å}$, および $M_L=37.1\text{Å}^{-1}$ であった。ここで、 κ_0 および τ_0 はそれぞれ特性らせん

の微分幾何学的曲率および捩れ、 λ^{-1} は静的剛直性パラメータ、また M_L はシフト因子である。これらのモデル定数の値を用いて計算した $\langle\Gamma^2\rangle$ の理論値は、試料の重合度が5以上の領域で実験値をよく再現した。

Determination by ^1H and ^{13}C NMR of Stereochemical Compositions of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s Prepared by Group Transfer Polymerization

小西利樹, 玉井良則, 藤井基治, 榮永義之, 山川裕巳
Polym. J.
21, 329~340 (平成1年)

グループ移動重合(GTP)法を用いて重合したオリゴおよびポリメタクリル酸メチルの立体規則度を、 ^1H および ^{13}C NMR分光法と ^1H - ^{13}C および ^1H - ^{13}C 相関2次元NMR分光法を用いて決定した。GTPは、 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{Si}^+\text{SiMe}_3\text{F}_2^-$ を共開始剤とし、テトラヒドロフラン中0°Cで行った。測定結果より、ラセモダイアドの分率 f_r は、3量体以上で分子量によらずほぼ一定値(0.79 ± 0.01)であることがわかった。また、オリゴマーおよび高分子鎖でラセモおよびメソダイアドが完全に不規則に分布していること、すなわち、トリアド分布がベルヌイ統計に従うことがわかった。

Dynamics of Helical Worm-like Chains. X. Oscillatory Flow Birefringence

長阪匡介, 吉崎武尚, 山川裕巳
J. Chem. Phys.
90, 5167~5178 (平成1年)

離散化らせんみみずモデルに基づき、屈曲性高分子希薄溶液の動的流動複屈折に関する理論的研究を行った。時間相関関数表示を用いて力学光学係数 S を定式化し、「全角運動量量子数」 L が2であるような $(1, 1)$ -および $(1, 2)$ -体時間相関関数を用いて S に対する表記を得た。高次部分空間近似の場合と同様の手法を用いて、この $(1, 2)$ -体時間相関関数を評価した。その結果、粘弾性固有値スペクトルに含まれる3本の分枝と磁気固有値スペクトルに含まれる5本の分枝が S に寄与することがわかった。この結果に基づき、 S の位相角 θ_s の周波数依存性およびその局所分極率テンソル依存性を調べた。 θ_s の実験結果の高周波領域における挙動は、従来のZimm理論では説明できなかったが、上の理論結果において局所分極率テンソルの成分を適当に選べば矛盾なく説明できることを示した。さらに、アタクチックポリスチレンの θ_s の実験値と理論値の一致が良好であることを示した。

Intrinsic Viscosity of Oligo- and Polystyrenes

榮永義之, 小山 均, 小西利樹, 山川裕巳

Macromolecules

22, 3419~3424 (平成1年)

シクロヘキサン中34.5°C(Θ)およびベンゼン中25.0°Cにおける, 分子量分布の狭いアタクチックポリスチレン(a-P S)の固有粘度 $[\eta]$ を, 重量平均分子量 M_w が266から10,000の範囲で測定した。シクロヘキサン中では M_w が4,000以上で, またベンゼン中では M_w が1,500から5,400の範囲で, $[\eta] \propto M_w^{0.6}$ の関係に従う。らせんみみず(HW)接触ビーズモデルに基づく固有粘度理論を用い, 測定された $[\eta]$ の M_w 依存性を定量的に説明することができた。また, 2つの溶媒中におけるa-PSのHWモデル定数を決定することができた。得られたモデル定数から, 非摂動態でのa-PSの平均二乗回転半径は, シクロヘキサン中よりベンゼン中の方が約5%大きいことがわかった。ベンゼン中の $[\eta]$ のデータから評価した, 排除体積効果が現われ始める M_w の値5,500から, これに対応するKuhnセグメント数 n_K を計算したところ約6.5であった。この値は山川-島田によって理論的に予想された値とほぼ一致する。なお, みみずモデルに基づいて, $[\eta]$ の実験結果を合理的に説明することはできなかった。

Dynamics of Helical Worm-like Chains. XI. Translational Diffusion with Fluctuating Hydrodynamic Interaction

山川裕巳, 吉崎武尚

J. Chem. Phys.

91, 7900~7911 (平成1年)

流体力学的相互作用(HI)の揺らぎを考慮して, 離散化らせんみみずモデルに基づき, 非摂動高分子量高分子鎖の並進拡散係数 D に関する理論的研究を行った。普通実験で観測される, 十分長い時間スケールでの並進拡散係数 $D(\infty)$ を評価するため, 射影演算子法を用いて D の時間依存性を考慮した。得られた結果は, $D(\infty) = D^0(1 - \delta_0 - \delta_1)$ の形に整理できる。ただし, D^0 は前平均化されたHIを用いてZimmが計算した D の値, δ_0 は拘束によって生じる時刻 $t=0$ における D の相対減少量, また δ_1 は高分子鎖の並進運動と局所運動とのカップリングによって生じる時刻 $t=\infty$ における余分の相対減少量である。高分子の局所形態がコンパクトになるほど $D(\infty)$ が小さくなること, また剛直性高分子のコイル極限では $D(\infty) = D^0$ であることがわかった。したがって, 平方根平均二乗回転半径と, D から評価される流体力学的半径の比 ρ は, 従来考えられてきたような普遍常数ではなく, 高分子鎖の局所形態および剛直性に依存する係数である。

Formation and Torsion Dynamics of the Stereocomplex of Isotactic and Syndiotactic Poly (methyl methacrylates) Studied by the Fluorescence Depolarization Method

佐々木隆, 山本雅英

Macromolecules

22, 4009~4013 (平成1年)

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のステレオコンプレックスについて蛍光偏光解消法を用いてその動的挙動を研究した。蛍光プローブ, アントラセンはシンジオタクト型PMMA鎖に結合しており, これのトルエン希薄溶液をイソタクト型PMMA溶液と混合することによりステレオコンプレックスが形成された。コンプレックスの形成による異方性比の変化を3週間以上にわたり追跡した。コンプレックスはイソタクト/シンジオタクト=1/2の量比で形成された。時間分解異方性比は剛直な高分子に対する理論を適用することによりよく説明された。このことによりステレオコンプレックスが二重撚りヘリックス構造をもつという考えが支持された。ゲル状態におけるコンプレックスの振れ剛性率は25°Cで $\alpha = 2.4 \times 10^{-18} \text{ dyn} \cdot \text{cm}$ または $C = 6.0 \times 10^{-18} \text{ dyn} \cdot \text{cm}$ と見積もられた。この値はDNAについての値よりも大きい値である。

Local Chain Dynamics of Poly(methyl methacrylate) in Non-entangled Concentrated Solutions Studied by the Fluorescence Depolarization Method

佐々木隆, 那和一成, 山本雅英, 西島安則

Eur. Polym. J.

25, 79~83 (平成1年)

ナノ秒時間領域における時間分解蛍光偏光解消法により, からみ合いの起こっていないポリメタクリル酸メチル準濃厚溶液について, 高分子鎖の局所運動が研究された。蛍光プローブはアントラセンであり, 高分子鎖の真中に結合された。局所緩和時間の濃度依存性は真下による自由体積理論でよく説明された。GDLモデルに基づき実験的に決定される高分子鎖の剛直性を表わすパラメーター(s^{-1})は高分子濃度に関係であり, 水力学的ポリマー間相互作用は局所運動モードには影響を与えなかった。数種の理論的モデルの実験値への適応性がテストされた。また高分子の高濃度領域でコンホメーションの非拡散的ジャンプ過程が観測された。

Local Motion of Polystyrene Chain Studied by the Fluorescence Depolarization Method

内田正明, 山本雅英
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
66, 154~164 (平成1年)

光定常および時間分解蛍光偏光消光法によりポリスチレン稀薄溶液中のポリスチレン鎖の局所運動を研究した。蛍光プローブ、ペリレンを高分子鎖中にランダムにまたは高分子鎖末端に導入し、局所運動の緩和時間を測定した。いずれの試料とも時間分解異方性比は単一指数関数で近似できた。鎖の内部の緩和時間は末端の緩和時間の約2倍であった。緩和時間に対する分子量および溶媒の効果が調べられた。

Role of Cysteine Residues in Tryptophanase for Monovalent Cation-induced Activation

徳重正信, 辻本信晴, 小田恒夫, 本多利幸, 湯元 昇
伊藤紳三郎, 山本雅英, ユーホーキム, 終 弓紘
Biochimie
71, 711~720 (平成1年)

大腸菌トリプトファナーゼ(*E. coli* B/117-A)の活性部位構造と機能発現機構について、蛍光スペクトル、寿命測定により考察した。Cys-298部をSH試薬により修飾した場合のカチオンの安定化効果より、Cys-298が一価カチオンの効果発現に関与していることが明らかである。ホロ酵素の蛍光寿命測定を行ったところ、補酵素であるPLPの寿命は共存するカチオンによって影響されるのに対して、トリプトファン基のそれはアポ酵素でもホロ酵素でも変化しなかった。また、小角X線散乱測定による酵素の直径はK⁺イオンの存在に無関係であることもわかった。これらの結果は一価カチオンがPLP結合サイトに特異的に作用するが、カチオン結合にともなう酵素タンパク質のコンホメーション変化はその小領域に限定されていることを示している。またCys-298部がホロ酵素のカチオン結合サイト形成に関与しているという結果とも一致した。

Excimer Formation in a Polymer with Sterically Hindered Carbazole Chromophores

伊藤紳三郎, 高見和清, 山本雅英
Makromol. Chem., Rapid Commun.
10, 79~84 (平成1年)

光機能性高分子として、光物性が広く研究されているポリ(9-ビニルカルバゾール)の励起状態における特性を明らかにするため、カルバゾール基にかさ高い置換基である α -ブチル基を導入したポリ(3, 6-ジ- α -ブチル-9-ビニルカルバゾール) (PBVCz)およびその二量体モデル化合物であるメソ-およびラセミ-2, 4-ビス(3, 6-ジ- α -ブチル-9-カル

バゾリル)ペンタン(BCzPe)を合成し、それらの示すエキシマー形成過程について研究を行った。PBVCzとラセミ-BCzPeは通常のエキシマー発光より短波長域にブロードなエキシマー発光を示した。置換基の立体障害のため、この高分子はただ一種のエキシマーをシンジオタクト連鎖で形成し、それ以外の安定エキシマーが存在しない。このため、励起状態のスキームは単純なBirks機構で表わすことができた。これらの結果は、カルバゾール基が隣接基とのわずかの重なりで容易に安定化されエキシマー状態となることを示した。

Trap-site Formation and Trap-controlled Triplet Energy Migration in Phenanthrene Copolymer Films

伊藤紳三郎, 沼田憲男, 片山秀昭, 山本雅英
Macromolecules
22, 2207~2213 (平成1年)

高分子固体中における励起三重項状態とそのエネルギー移動について、ポリ(フェナンスリルメチルメタクリレート)の共重合体を用いて調べた。共重合法を用いることにより、クロモファであるフェナンスレン基を均一にかつ高濃度で高分子固体中に分散させることができる。150K以下の低温では、フェナンスレン基は深いトラップとなる三重項エキシマーを形成せず、相互作用の弱い浅いトラップを形成するため、リン光スペクトルが濃度増加とともに長波長にシフトした。1, 4-ジプロモナフタレンをエネルギーアクセプターとして三重項エネルギーの移動速度を求めたところ、顕著な温度依存性を示した。これらの事実より、フェナンスレン基の形成するトラップサイトで捕捉されたエネルギーが熱活性化により脱トラップしながら移動することがわかった。先に報告したエキシマー支配のカルバゾール系と異なり、この系はトラップ支配の光過程を示すことが明らかとなった。

Energy Transfer and Excimer Formation in Layered Polymer Films Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique

伊藤紳三郎, 大久保博正, 大森 智, 山本雅英
Thin Solid Films
179, 445~449 (平成1年)

種々の蛍光性プローブ(フルオレン、ナフタレン、フェナンスレン、ピレン、アントラセン)を導入したポリビニルオクタールを合成し、ラングミュア-プロジェクト(LB)膜として、固体基板上に多層超薄膜を作成した。このような薄膜構造により、光プロセスを人為的に制御することを試みた。これらの累積膜は、相互作用の強いピレン基を除いて、エキシマーを形成しないことから励起エネルギーの

移動過程を容易に観測することができる。累積構造から予想されるとおり、移動効率をドナー層、アクセプター層の層間距離や層の配列により変化させることができた。また、1層当りの膜厚が1 nmと薄いことから、効率の良い層間エネルギー移動が起こった。これらの結果から、高分子LB膜を用いてナノメートル単位で設計された高次構造を作成することが可能であり、制御された光機能を実現できることを示した。

Uniform Chromophore Distribution in Langmuir-Blodgett Films of Poly (vinyl octanal acetal)

大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 米沢義朗
羽田 宏
J. Chem. Soc., Chem. Commun.
1293~1294 (平成1年)

ピレンクロモファを含むポリビニルオクタールの単分子膜をラングミュア-ブロッジェット(LB法)により作成し、2次元あるいは擬3次元でのピレン基間エネルギー移動やエキシマー形成について蛍光法を用いて研究した。水面上の高分子単分子膜はYタイプフィルムとして石英基板上に累積できた。紫外吸収や蛍光強度は層数に比例し、単分子膜の累積が良好に行われていることがわかった。ステアリン酸のような低分子LB膜と異なり、この膜はほとんどエキシマーを形成せず、高分子化することでクロモファ分布が均一な欠陥の少ない膜が形成できることがわかった。また多層膜では層間でのエネルギー移動効果が観測された。この結果は高分子LB膜の膜厚が薄いことによると考えられ、均一分布とともに、高分子LB膜が有望な光機能性材料としての特質をもっていることが明らかとなった。

Efficient Singlet Energy Migration in Amorphous Copolymer Film Having No Excimer Forming Site : Poly [2- (9-carbazolyl) ethyl methacrylate-co-methyl methacrylate]

大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
93, 815~824 (平成1年)

高分子固体中で起る効率良いエネルギー移動過程を2-(9-カルバゾリル)エチルメタクリレートホモポリマーやMMAとの共重合体を用いて定量的に解析した。この系ではカルバゾール基が均一に固体中に分散し、かつエキシマーを形成しない。エネルギーアクセプターとしてペリレンをドーブした試料を作成し、ドナーの蛍光減衰曲線を測定することにより、励起エネルギーの拡散係数を求めることができる。解析モデルとして、ランダムホッピングモデル、Smoluchowski拡散モデル、横田-谷本(YT)モデルなどを

検討した結果、YTモデルが実験結果を良く再現することがわかった。これにより拡散係数 D のクロモファ濃度依存性を $0.14 \sim 4.4 \text{ mol/l}$ の広い濃度範囲で測定し、 D の濃度依存性が $4/3$ 乗則に従うことを見出した。またカルバゾール基濃度の最も高いホモポリマーでは、 D の値が $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、エネルギー拡散距離が27 nmにも達することが明らかになった。

Conformations of Naphthalene Dimer Cation Radicals Studied by Laser Photolysis

土田 亮, 辻井敬亘, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 和田善男
J. Phys. Chem.
90, 1244~1248 (平成1年)

溶液中におけるナフタレンクロモホアのダイマーカチオンラジカルコンホメーションを検討するため、ナノ秒レーザーホトリシスによる過渡吸収測定をおこなった。分子内に2つのナフタレン基をもつ、1, 3-ジ(2-ナフチル)プロパンのダイマーカチオンラジカルは、580と660 nmに吸収バンドをもつが、1-(1-ナフチル)-3-(ナフチル)プロパンのそれは、580 nmに見られるだけであった。前者は、ダイマーカチオンラジカル状態において、完全重なり型と部分重なり型の2つのコンホメーションをとれるが、後者は部分重なり型コンホメーションしかとれない。すなわち、580 nmの吸収バンドがナフタレンクロモホアが部分的に重なったもの、そして660 nmのバンドが完全に重なったものであると帰属された。さらに、分子内二量体化合物である2, 4-ジ(2-ナフチル)ペンタンのメソ体、ラセミ体についても過渡吸収測定をおこない、これらについても完全重なり型と部分重なり型の2つのコンホメーションが、ダイマーカチオンラジカル状態で存在することが示された。

Near-infrared Charge Resonance Band of Intramolecular Carbazole Dimer Radical Cations Studied by Nanosecond Laser Photolysis

山本雅英, 辻井敬亘, 土田 亮
Chem. Phys. Lett.
154, 559~562 (平成1年)

ダイマーカチオンラジカルは、その電荷共鳴に基づく吸収を近赤外領域にもち、この吸収位置が相互作用の指標となる。カルバゾールクロモホアにおけるダイマーカチオンラジカル相互作用を見積るために、ナノ秒レーザーホトリシスによる電荷共鳴吸収帯(CRバンド)の過渡吸収測定をおこなった。測定した試料は、カルバゾールクロモホア2個を分子内にもつ、各種の二量体である、2, 4-ジ(N-カルバゾイル)ペンタンのメソ体、そしてラセミ体、トランス-1, 2-ジ(N-カルバゾイル)シクロブタンのCRバンド

のピークは、それぞれ、1600nm, 1800nm, そして2000nmにみられた。これら二量体のダイマーカチオンラジカル状態における、カルバゾールクロモホアの重なりを検討すると、重なりが大きくなるほどCRバンドが短波長シフトしていることがわかった。すなわち、隣接のカルバゾールクロモホアの相互作用が増大するにつれ、CRバンドのバンドギャップが増加したわけである。

カルバゾール基またはテレフタレート基を側鎖に有する高分子エキシプレックス——隣接基効果

辻井敬亘, 土田 亮, 山本雅英
日本化学会誌
1304~1310 (平成1年)

ポリ(N-ビニルカルバゾール) (PVCz)とポリ(ビニルメチルテレフタレート) (PVMTp)およびそのモデル化合物が非極性溶媒で形成するカルバゾール(Cz)基-テレフタレート(Tp)基間エキシプレックスについて、その発光スペクトル、発光量子収率および蛍光寿命の測定を行い、また、それらの温度依存性について調べ、エキシプレックスに及ぼす隣接基効果について考察した。PVCz系は、隣接Cz基間相互作用により、2種類のCz-Cz-Tp型エクスタープレックスを形成し、その分率は温度依存性を示した。一方、PVMTp系において、エキシプレックス消光は観測されたが、エキシプレックス以外の新たな発光種は確認されなかった。隣接Tp基間相互作用は弱いものと考えられた。

近赤外領域のレーザー光分解測定による分子内・分子間ビレン二量体カチオンラジカルの挙動

土田 亮, 辻井敬亘, 大岡正孝, 山本雅英
日本化学会誌
1285~1291 (平成1年)

ビレン発色団の分子内化合物、1,3-ビス(1-ピレニル)プロパンが形成する二量体カチオンラジカルについて、近赤外領域(800~2500nm)におけるレーザー光分解測定を行った。この分子内で形成されるビレン二量体カチオンラジカルの過渡吸収スペクトルは、1600nmにピークをもつ電荷共鳴吸収帯(CRバンド)を示した。これは、分子間で生成したビレン二量体カチオンラジカルのCRバンドの吸収ピークから、約150nm長波長側にシフトしており、配座の違いによる安定化が分子間系よりも約1 kcal/mol小さいことが示された。また、ビレン単量体カチオンラジカルと、分子内二量体カチオンラジカルに対して、トリエチルアミンによるカチオンラジカル移動の測定を行い、分子内二量体カチオンラジカルの移動速度定数が小さいことから、二量体カチオンラジカル形成による安定化が示された。

Photochromism via Photoionization of Aromatic Dopants Dispersed in Polymer Solids

山本雅英, 土田 亮, 中野 充
Proc. MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.
12, 243~248 (平成1年)

ポリメタクリレートまたはポリアクリレート媒体中にドーブした発色団の多光子イオン化による発色および熱退色を研究した。発色は発色団のカチオンラジカルによるものであり、これは新規なホトクロミズムである。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)媒体中に発色団の種類を変えてドブし、その着色を研究した。また1つの発色団、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンについて、高分子の種類を変えて着色効率および生成イオンラジカルの寿命を調べた結果、室温ではPMMA媒体が最も長寿命のカチオンラジカルを与えることが分かった。

Photocyclomerization of Bis(9-anthrylmethyl)ether in Solid Polymers

吉沢浩明, 足利一男, 山本雅英, トラン コン クィ
Polymer
30, 534~539 (平成1年)

ポリスチレン(PS)およびポリ酢酸ビニル(PVAc)固体中でビス(9-アントリルメチル)エーテル(BAME)の光環化反応を広い温度範囲にわたって測定した。いずれの高分子媒体中でも T_g 以上では光環化速度はWLF型の温度依存性を示した。このことはBAMEのコンホメーション変化がポリマーの自由体積により支配されていることを示している。PS媒体中では光環化は T_g (~60°C)以上で起こり、室温での反応収率は媒体中に固定されたBAMEのコンホメーション分布により支配されている。PVAc媒体中でこの反応に伴う屈折率変化を測定し、BAME(39mmol l⁻¹)を含む系で屈折率差 $\eta_o=0.4 \times 10^{-22}$ (D線)が得られた。

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
平成元年3月29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、學術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は、前条の目的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。

理事長及び常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。

常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基づき日常の事務に従事し、及び評議員会の決議した事項を処理する。

第17条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第18条 監事は、民法第59条の職務を行う。

第19条 この法人の役員の任期は3年とする。

ただし、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が就任するまでは、なお、その職務を行う。

第20条 役員は、有給とすることができる。

第21条 この法人の事務を処理するため、書記その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第22条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」と読み替えるものとする。

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会 議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

ただし、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第25条 理事会は、理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。ただし、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

1. 予算及び決算についての事項
2. 不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第24条及び前条を準用する。

この場合において、第24条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるのは、「評議員会」及び「評議員」と読み替えるものとする。ただし、会議の議長はそのつど出席評議員の互選により定めるものとする。

第27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 賛 助 会 員

第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者
 2. 維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦されたる者
- 維持会員は、毎年度維持会費を納めるものと

する。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの3分の2以上の同意を経、かつ、文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

第30条 この法人の解散は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの4分の3以上の同意を経、かつ、文部大臣の許可を受けなければならない。

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3以上の同意を経、かつ、

文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所 維持会員

旭化成工業	株式会社
伊 藤 万	株式会社
鐘 紡	株式会社
株 式 会 社	ク ラ レ
株 式 会 社	興 人
住友化学工業	株式会社
帝 人	株式会社
東洋ゴム工業	株式会社
東 洋 紡 績	株式会社
東 レ	株式会社
三菱レイヨン	株式会社
明成化学工業	株式会社
ユ ニ チ カ	株式会社

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 47

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Vol. 47, 1990)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第47回講演集

1990年11月25日 印刷

1990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
