

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 48 集

1991 年 11 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 48 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 48
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 48)

November 1991

1991 年 11 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第48集

〔第48回講演会：日時・平成2年12月6日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

1. 延伸PEEKフィルムの動的粘弾性	(1)
京大・生医工研センター 三井東圧化学株式会社	升 田 利史郎, 瀧 川 敏 算 松 村 秀 司
2. 高誘電性セルロース誘導体の合成とその電気的性質	(7)
京大・化学研究所	宮 本 武 明, 佐 藤 貴 哉 辻 井 敬 亘, 喜 多 保 夫
3. ポリビニルアルコールゲルのゲル化機構と構造	(17)
京大・化学研究所	梶 慶 輔, 金 谷 利 治 大 倉 正 寿
4. 超小角X線散乱法によるコロイド分散系の研究	(27)
京大工・高分子化学教室	松 岡 秀 樹, 垣 上 康 治 伊 勢 典 夫
5. 蛍光偏光解消法による高分子鎖の局所運動の研究	(35)
京大工・高分子化学教室	山 本 雅 英, 伊 藤 紳三郎
6. 血液と高分子	(43)
東洋紡績株式会社	一 志 道 生, 鷗 飼 哲 雄
7. 発ガンプロモーターの細胞への情報伝達機構に関する研究	(53)
京大工・高分子化学教室	今 西 幸 男, 木 村 俊 作
8. リビングカチオン重合による多分岐ポリマーの合成	(63)
京大工・高分子化学教室	東 村 敏 延, 沢 本 光 男 金 岡 鍾 局
積水化学工業株式会社	松 扉 初
9. 繊維高分子の構造	(75)
京大・化学研究所	片 山 健 一, 辻 正 樹 河 口 昭 義
University of California	印 教 鎮
徳山曹達株式会社	河 村 英 俊
研究報告抄録	(97)

延伸PEEKフィルムの動的粘弾性

升田 利史郎*¹, 瀧川 敏算*¹, 松村 秀司*²

T. Masuda T. Takigawa S. Matsumura

1. 緒 言

近年, 高分子材料に対する耐熱性をはじめ高性能特性への要求が高まりつつある. 例えば, ポリエチレンテレフタレートフィルムの特性を越えるフィルムとしてPoly (aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) が注目を集めている. PEEKは, 簡単な化学構造をもつ高分子であり, 融点は335℃, ガラス転移点は144℃と報告されている¹⁾. この材料は熱安定性と機械的安定性に優れ, 電気的ストレスおよび有機溶媒に対して高い抵抗性を持っている²⁾. また, PEEKは押出成形と射出成形が可能な熱可塑性高分子材料であり, 成形したフィルムに延伸を加えることによってその特性を向上させることが可能である. 延伸したPEEKフィルムの構造と力学的性質の関係を種々の延伸条件のもとで調べることは, 高性能高分子材料の開発と, 工業的プロセスの設計の観点から重要である.

本研究では, 延伸温度, 延伸倍率および熱処理条件を変化させて調整したPEEKフィルムの動的粘弾性の温度変化を測定し, その構造変化と粘弾性挙動の関係について検討した結果を報告する.

2. 実 験

試料としてPEEK (ICI 製380G)を用いた. 溶融押出しを行い, 直ちにキャストリングドラム上で急冷して非晶 (結晶化度の低い) フィルムを作製した. そのフィルムを一軸ロール延伸し, さらに

Table 1 試料および延伸, 熱処理条件

Sample Code	Stretching		Crystallinity/ %
	Temp./ °C	Ratio	
M - 0	—	1.0	1
M - 8	150	1.5	2
M - 9	150	2.0	3
M - 10	150	2.5	6

Sample Code	Orig. Sample	Annealing	
		Temp./ °C	Time/ min
MA - 1	M - 0	160	1
MA - 2	M - 0	200	1
MA - 3	M - 9	200	1
MA - 4	M - 10	160	1
MA - 5	M - 10	200	1

*¹ 京都大学生体医療工学研究センター

*² 三井東圧化学(株)名古屋研究所

熱処理を行った。延伸条件と熱処理条件および延伸試料の結晶化度をTable 1に示す。試料MA-1, 2は未延伸試料(M-0)を, MA-3~5は延伸試料(M-9, 10)を熱処理したものである。未延伸試料M-0の結晶化度は約1%と低く, 非晶試料と考えてよい。延伸倍率が高くなると結晶化度が増加する。動的粘弾性は, Rheometrics社製RSA IIを用いて測定した。試料のサイズは $22.6 \times 1 \sim 2$ mmである。測定温度範囲は30~350°C, 測定周波数は1 Hz, ひずみ振幅は0.1%, 昇温速度は1°C/minである。

3. 結果と考察

Fig. 1にM-0, MA-1およびMA-2の貯蔵弾性率(E'), 損失弾性率(E'')および損失正接($\tan \delta$)の温度分散を示す。MA-1およびMA-2は熱処理試料である。M-0とMA-1の動的粘弾性関数は, ほぼ同じ温度分散挙動を示している。非晶試料フィルムM-0のガラス状領域は30~140°Cの温度変化で観測され, $\tan \delta$ に見られる非晶鎖のガラス転移に対応する緩和は150°Cにシャープなピークを示す。試料MA-1の挙動はM-0のそれと同じであり, 166°C, 1 minの熱処理は結果に大きい影響を与えないことが分かる。X線回折によって測定したMA-2の結晶化度は16%である。この高い結晶化度のためにMA-2はMA-1とは全く異なる粘弾性挙動を示す。すなわち, ガラス状領域は150°Cまで伸び, $\tan \delta$ に見られる非晶鎖のガラス転移に対応する緩和は164°Cを中心

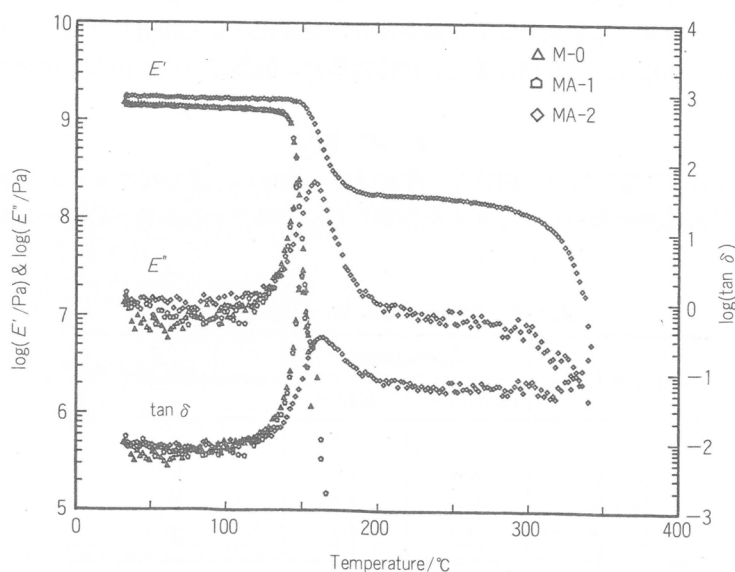


Fig. 1 未延伸試料とその熱処理試料の動的粘弾性関数の温度分散

にブロードなピークを示す。また, 非晶鎖が緩和した後も結晶の融解が起こらないために180~320°Cに革状領域が存在する。320°C付近で網目の結節点となっていた結晶の融解が始まる。M-0に見られる150°Cで起こる非晶鎖の緩和は, 結晶に拘束されない高分子鎖のガラス転移と考えられる。これを β_0 緩和と呼ぶことにする。それに対し, MA-2の164°C付近で起こるブロードな緩和は結晶に拘束された非晶鎖のガラス転移であると考えられる。これを β_1 緩和と呼ぶ。試料MA-1では, β_0 緩和だけが観測され, 160°Cでの熱処理条件は, M-0の結晶化に寄与しないことを示唆している。MA-2では β_0 緩和は観測されていない。これは結晶化度16%では, ほとんどの非晶鎖が結晶

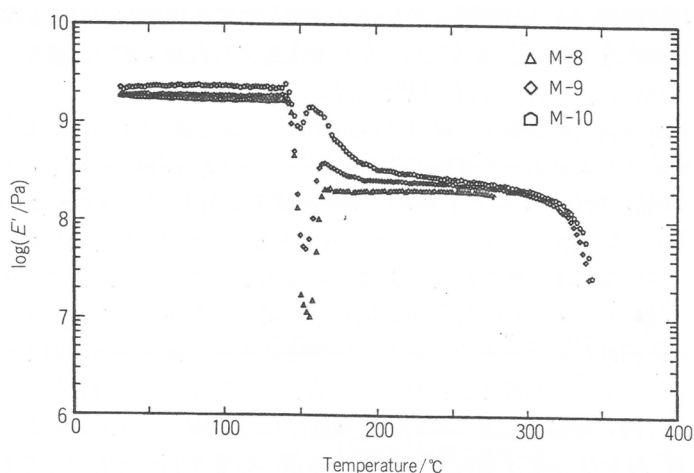


Fig. 2 延伸倍率の異なる試料の貯蔵弾性率の温度分散

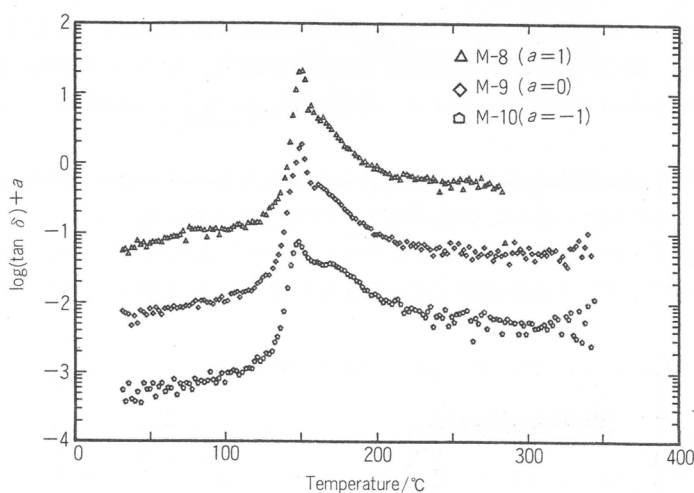


Fig. 3 延伸倍率の異なる試料の $\tan \delta$ の温度分散

に拘束されていることを意味している。 β_1 緩和は β_0 緩和より14°C高温で起こっている。

延伸倍率の異なる試料M-8～10の貯蔵弾性率の温度変化曲線をFig. 2に、同じ試料の $\tan \delta$ 曲線をFig. 3に示す。Fig. 1に示した試料の挙動とは大きく異なり、ガラス転移温度付近で E' 曲線に極小と極大が現われる。延伸倍率(λ)が高くなるに従い、ガラス状領域の E' は高くなり、転移領域の E' の極小値は浅く極大値は高くなる。また、この極小値に対応する温度は、延伸倍率の増加とともに158, 154, 150°Cと低下し、極大値は170, 166, 158°Cと低下する。革状領域の E'' は、延伸倍率の高い試料ほど高い値を示す。これは、延伸倍率の高い試料ほど革状領域における結晶化度が高いことを示している。Fig. 3の $\tan \delta$ の温度分散曲線には明らかに二つのピークが観察される。低温側のピーク位置は延伸倍率によらず一定(150°C)であり、高温側のピークは延伸倍率が高くなると高温側へシフトする。

図には示さないが試料M-8～10の複屈折(Δn)の値は、延伸ひずみ($\lambda - 1$)と線形の関係を示した。また、初期の結晶化度は2～6% (Table 1)である。したがって、Fig. 2で見られたガラス状領域の E' の高さの相違は、主として非晶鎖の配向に帰すことができる。

転移領域における延伸材料の複雑な挙動は、延伸により、非晶鎖が部分的に配列し結晶化のための核が生成すると考えることによって説明できる。Fig. 3の $\tan \delta$ 曲線の150℃のピークは β_0 緩和に、高温側のピークは β_1 緩和に対応している。試料温度が上昇しガラス転移温度付近になると、非晶鎖の運動性が増し、結晶化が始まる^{3, 4)}。さらに、転移領域において、結晶化に伴って、非晶鎖のある部分はガラス転移による緩和以前または緩和の途中で生成した結晶に拘束されると考えられる。これがこの領域で β_0 および β_1 緩和が連続して観測される理由である。転移領域での E' 曲線の増加は非晶鎖の再結晶化によるものである。延伸倍率が高いほど、非晶鎖の予備配向が進み結晶化のための核の数が多いため結晶化速度が速くなる。したがって、 E' 曲線の極小が浅くなり極大が高くなる。また、同じ理由から極大に対応する温度は低温側にシフトするようにみえる。

Fig. 4は、 E' 、 E'' および $\tan \delta$ 曲線に及ぼす熱処理の影響を調べたものである。M-10は2.5倍延伸フィルム、MA-4およびMA-5はそれぞれM-100を160℃および200℃で熱処理した試料である。ガラス状領域の E' は、熱処理温度が高いほど高くなる。転移領域の $\tan \delta$ 曲線には、M-10では150℃と168℃、MA-4では154℃と168℃にそれぞれ二つのピークが、MA-5では178℃に一つのピークが現われる。すなわち、M-10とMA-4では β_0 および β_1 緩和が、MA-5では β_1 緩和のみが観測されている。M-10の動的粘弾性関数の温度分散曲線は、MA-4の熱処理温度である160℃以上の温度範囲でMA-4の曲線に一致する。同様にM-10とMA-4の曲線は、200℃でMA-5の曲線と合一する。

Fig. 4におけるガラス状領域の E' の値が試料によって異なるのは、試料の結晶化度の相違による。これらを三つの試料の動的粘弾性関数が200℃以上の革状領域において、一致することは、この領域でこれら試料の結晶化度が等しいことを示している。未熱処理試料M-10の場合には、昇温による粘弾性測定中にガラス転移温度付近で結晶化が進み、 β_0 緩和に続き β_1 緩和が観測される。

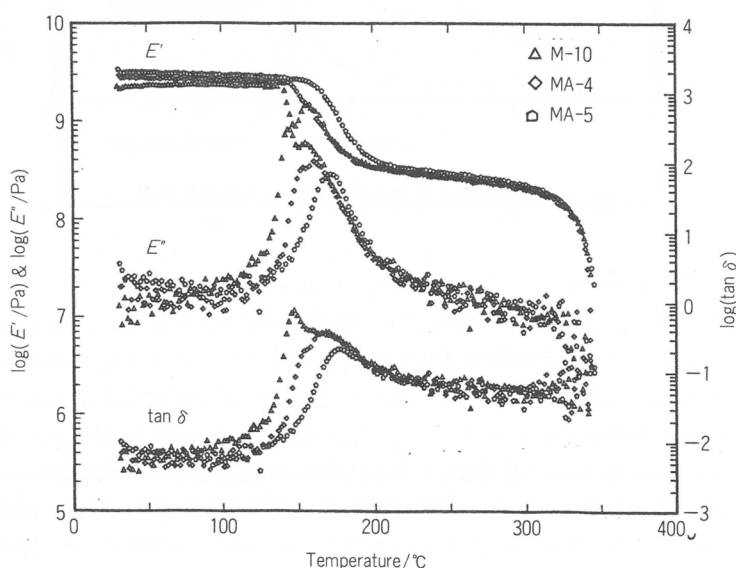


Fig. 4 熱処理温度の異なる試料の動的粘弾性関数の温度分散

160℃付近で、160℃熱処理試料MA-4の曲線に合一する。さらに、M-10およびMA-4の曲線が、200℃付近で、200℃熱処理試料MA-5の曲線に一致するのも同じ理由によっている。MA-5の曲線に見られる β_1 緩和は、200℃の熱処理により生成した結晶構造によって拘束された非晶鎖のガラス転移であり、M-10とMA-4の曲線に見られる β_1 緩和は、昇温中に生成した結晶構造に拘束された非晶鎖のガラス転移であるといえる。MA-5の β_1 緩和が、M-10およびMA-4のそれより高温で起こっていることは、MA-5における非晶鎖の結晶による拘束がより強いことを示唆する。

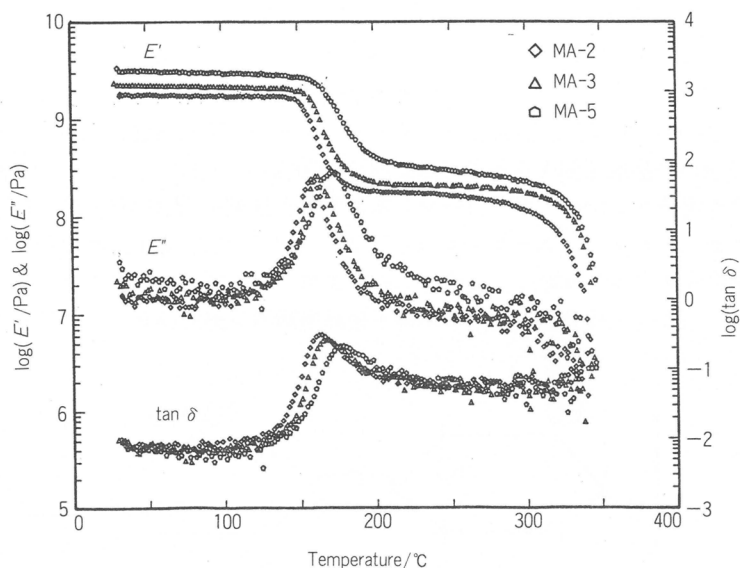


Fig. 5 同じ温度で熱処理した延伸倍率の異なる試料の動的粘弾性関数の温度分散

Fig. 5に延伸倍率の異なるフィルムを同一条件で熱処理したMA-2, MA-3およびMA-5の動的粘弾性を示す。MA-2は未延伸であり、MA-3およびMA-5の延伸倍率は、それぞれ2.0倍および2.5倍である。測定した全温度範囲において延伸倍率が高いほど E' は高くなる。また、 β_1 緩和の $\tan \delta$ のピーク位置は、延伸倍率が高くなるにしたがって164, 169, 178℃と増加する。

ガラス領域の E' の値は、非晶鎖の分子配向および結晶化度に依存し、革状領域の E' は結晶化度のみに依存する。この場合に β_1 緩和のピーク温度が高温側にシフトするのは、高い結晶化度のために非晶鎖の拘束が増加したためである。X線回折測定からは、延伸倍率が高いほど熱処理によって小さい結晶が多数形成されることが確かめられている。

参考文献

- 1) P. C. Dawson, D. J. Blundell, *Polym.*, **21**, 577(1980).
- 2) D. J. Blundell, B. N. Osborn, *Polym.*, **24**, 953(1983).
- 3) T. Sasuga, N. Hagiwara, *Polym.*, **26**, 501(1985).
- 4) T. Sasuga, N. Hagiwara, *Polym.*, **27**, 821(1985).

高誘電性セルロース誘導体の合成とその電氣的性質

宮本武明*¹, 佐藤貴哉*², 辻井敬亘*¹, 喜多保夫*¹

T.Miyamoto T.Sato Y.Tsujii Y.Kita

1. はじめに

高誘電性ポリマーは、有機分散型エレクトロルミネッセンス(EL)用バインダー、キャパシター、コンデンサー用ポリマーとしてなど、高誘電性が要求される電気・電子部品への応用が期待されている¹⁻⁷⁾。代表的な合成方法は、水酸基を有するポリマーにシアノ基のような大きな双極子モーメントを有する置換基を導入する方法^{3, 4)}で、ポリビニルアルコール、プルラン、セルロース、デンプンなどのシアノエチル化誘導体が上市されている。しかし、いずれの高分子も要求特性を十分満たしている訳ではなく、より高性能な誘電性高分子材料の開発が望まれている。

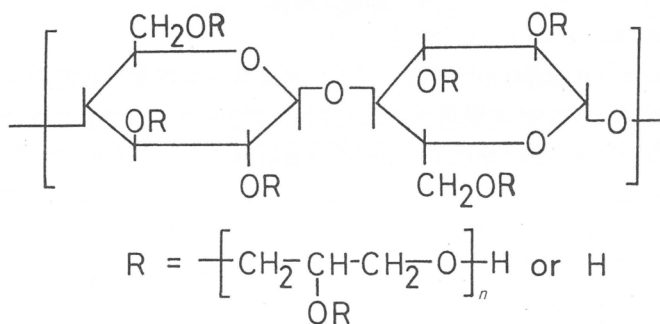


図1 DHPCの化学構造

O-2,3-ジヒドロキシプロピルセルロース(DHPC)(図1)は、セルロースに2,3-エポキシ-1-プロパノール(グリシドール)を反応させることによって得られる多価アルコール型のセルロース誘導体で、反応条件を制御すれば、グルコース残基当り多数の水酸基を有する誘導体となる^{8, 9)}。したがって、DHPCは機能性セルロース誘導体として興味ある誘導体であるのみならず、上記した誘電性高分子合成用素材としても有用である。また、セルロースに適当な大きさの屈曲鎖を導入すると、サーモトロピック液晶を形成することが知られているが¹⁰⁻¹³⁾、DHPCに大きな双極子モーメントを有する極性基を導入した誘導体は高い誘電性を示すとともに、サーモトロピック液晶を形成することが期待される。そこで、本研究では、置換度(DS)ならびにモル置換度(MS)の異なる種々のDHPCを調製し、これにシアノ基、ニトロ基、トリフルオロ基などの極性基を導入して高誘電性のDHPC誘導体を合成し、その電氣的性質、特に液晶構造と誘電特性との相関性、ならびに分子の運動性について検討した。

*¹ 京都大学化学研究所

*² 日清紡(株)東京研究センター

2. 実験

DHPCは、ジメチルアセトアミド(DMA) LiCl溶媒を用いて2%のセルロース溶液を調製し、これにグルコース残基当り4倍モル量の微粉末NaOHを加えて活性化した後、所定量の2,3-エポキシ-1-プロパノール(グリシドール)を50℃で12時間反応させることによって合成した¹⁴⁾。生成物は、アセトンで再沈回収し、酢酸で中和した後、透析法によって精製した。

DHPCのシアノエチル化¹⁵⁾、*p*-ニトロ、3,5-ジニトロ、*p*-シアノベンゾイル化¹⁶⁾、ならびにトリフルオロアセチル化¹⁷⁾誘導体はそれぞれ常法に従って調製し、反応の度合い(置換度)は赤外吸収スペクトルにより確認した。誘電測定用試料の精製は透析法を用いて行い、イオン性不純物の除去に留意した。

液晶形成挙動は、DSC測定およびホットステージを装備した偏光顕微鏡観察によって検討した。誘電率の測定は、HEWLETT PACKARD 4284-A PRECISION LCR METERと液晶用に設計された3端子電極を用い、周波数20Hz~1MHz、温度-150~130℃の領域で行った。動的粘弾性測定は、直径2.5cm、コーンアングル0.1radのコーンプレート型測定機を装備したRHEOMETRICS社製 DYNAMIC SPECTROMETER RDS-IIおよび固体短冊型試料測定機を装備した同社製 SOLID ANALYZER RSA-IIを用いて行った。誘電率測定用セルおよび実験の詳細は、いずれも既報の論文¹⁸⁾に述べてあるので、ここでは省略する。

3. 結果と考察

3.1 DHPCの合成とキャラクタリゼーション

DHPCのようなセルロース誘導体の性質は、(i)グルコース残基当り置換された水酸基の数(置換度, DS)や、(ii)グルコース残基当り導入されたグリシドールのモル数(モル置換度, MS)のみならず、(iii)セルロース分子鎖内での置換基分布に依存する。(iii)の問題は言うまでもな

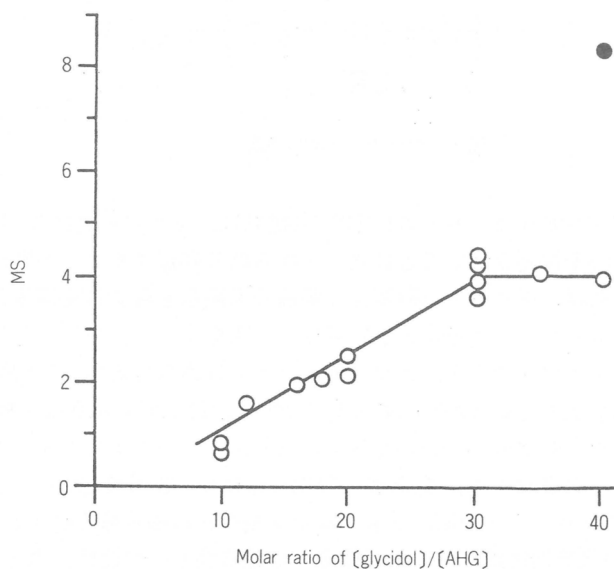


図2 DHPCのMS値とグリシドール添加量の関係。

●: グリシドールの逐次添加により合成された誘導体

く、セルロースが結晶と非晶部とを有しているため、不均一系で反応させると、反応は非晶部で起こり易いことに起因する。既報のDHPCはいずれもアルカリセルロース法を用いて合成されているため^{8, 9)}、得られる誘導体の分子内置換基分布は不均一なものとなるが、本研究目的には、できるだけDS値が高く、MS値の低い誘導体、すなわち、できるだけグラフト重合反応度が低く、置換基分布の均一な誘導体が望ましい。そこで、本研究では代表的な非水系セルロース溶媒であるDMA/LiCl系溶媒を用い、均一反応系でのDHPCの合成を試みた。

図2に、DMA/LiCl系セルロース溶媒を用いて合成したDHPCのMS値とグリシドールの添加量との関係を示す。グルコース残基当り30倍モル量までは、グリシドール添加量に比例してMS値は増加する。しかし、これ以上グリシドールを添加しても、MS値の増加は認められず、グリシドールの単独重合によるホモポリマーの生成量が増加するに過ぎなかった。図中、黒丸印の試料(MS $\approx$ 8)は、40倍モルのグリシドールを4回に分けて逐次添加する方法で合成した。表1に、¹³C-NMR

表1 DHPC誘導体のモル置換度(MS)、置換度(DS)、および置換基分布

Sample Code	MS	Total DS	DS at position		
			C - 2	C - 3	C - 6
DH - 1	0.70	0.60	0.20	0.10	0.30
DH - 2	2.25	1.25	0.50	0.20	0.55
DH - 4	4.18	1.45	0.60	0.25	0.60
DH - 8	8.45	1.55	0.55	0.35	0.65

法で求めた各試料のMSとDS値、およびC-2, C-3, C-6位水酸基での相対置換度をまとめてある。これらの試料はいずれも完全に水溶性で、DHPCの場合も、均一系で合成した誘導体はDS=0.6以上で水溶性となることがわかった。また、グリシドールの反応はC-6とC-2水酸基への付加反応が支配的であることを示す。しかし、DS=1.5程度になると、グリシドールの付加反応はほとんどグラフト反応となり、DS=1.6以上のDHPC誘導体を合成することは均一系といえども困難であることが判明した。

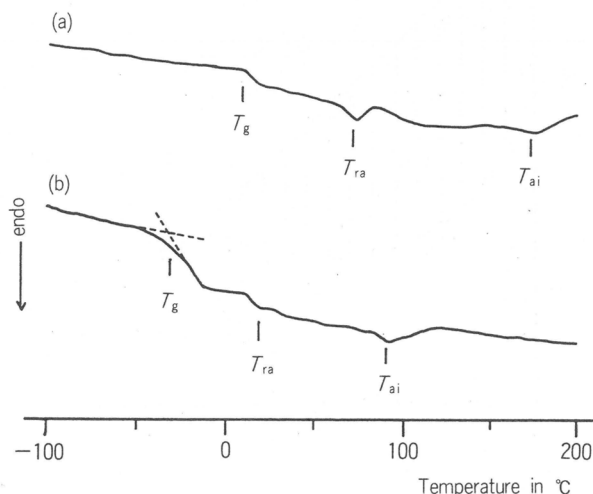


図3 昇温モードで測定されたシアノエチル化 DHPC 誘導体の DSC 曲線.

(a) DH-1-CN, (b) DH-4-CN

3.2 DHPC誘導体の熱的性質

代表的なシアノエチル化DHPC誘導体のDSC曲線を図3に示す。いずれの試料にも、3つの転移温度が観測された。低温度側より、ガラス転移温度(T_g)、ゴム状-液晶相転移温度(T_{ra})、液晶相-等方相転移温度(T_{ai})であることが、偏光顕微鏡観察により確認された。形成される液晶相はコレステリック液晶である。表2に合成されたシアノエチル化DHPC誘導体のMS値と転移温度を、図4に転移温度ならびにコレステリック液晶形成温度領域のMS依存性を示してある。図5にMS=4.2の誘導体(DH-4-CN)のCDスペクトルの温度変化を示す。測定は、所定温度で2時間液晶相を熟成した後行った。負のCDスペクトルを示し、選択反射光の中心波長 λ_m が温度とともに長波長シフトすることは、DH-4-CN誘導体の液晶相が右巻きのコレステリックらせん構造を有し、らせん

表2 シアノエチル化DHPC誘導体の相転移温度^{a)}

Sample Code	MS	T_g	T_{ra}	T_{ai}
		°C		
DH-1-CN	0.70	14	68	170
DH-2-CN	2.25	-27	30	130
DH-4-CN	4.18	-28	17	90
DH-8-CN	8.45	-40	—	25 ^{b)}

^{a)} T_g , glass transition temperature; T_{ra} , rubbery solid-to-anisotropic phase transition temperature; T_{ai} , anisotropic-to-isotropic transition temperature.

^{b)} Rubbery solid-to-isotropic transition temperature.

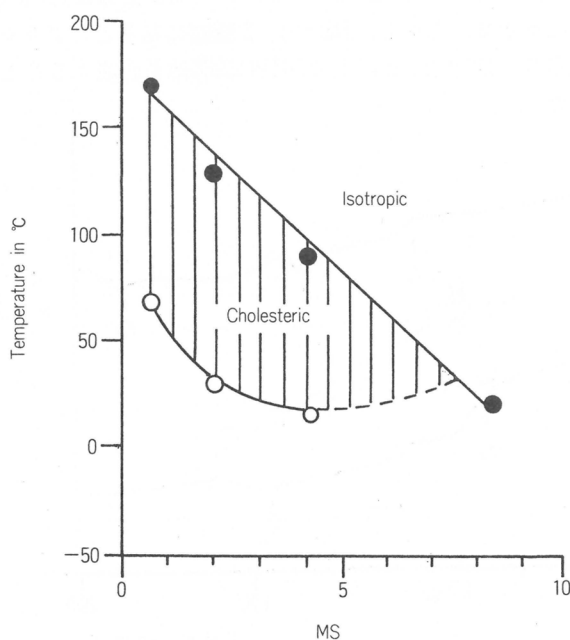


図4 シアノエチル化DHPC誘導体の液晶形成温度領域のMS依存性。 T_{ai} (●), T_{ra} (○)

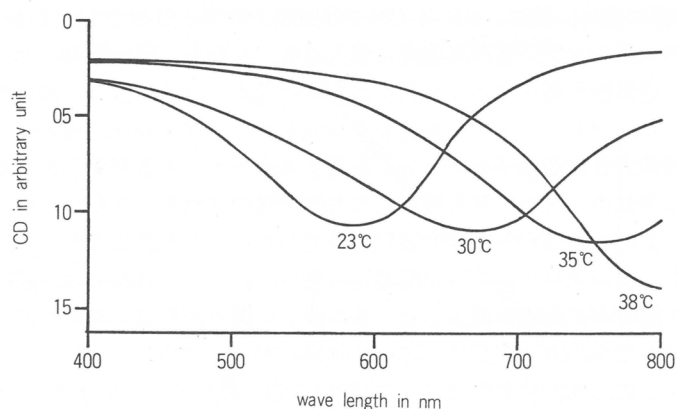


図5 DH-4-CN 誘導体の CD スペクトルの温度依存性

ピッチが温度とともに増大することを示している。

一方、他の誘導体(DH-4-NB, DH-4-DN, DH-4-CB)では、明瞭な液晶相の形成を確認することはできなかった。DSC測定では、ガラス転移に対応するピークが観測されるに過ぎなかった。これら誘導体の熱的性質は、シアノエチル化誘導体とは異なるが、これは、導入された置換基がかさ高く、化学的性質も異なることによることは明らかである。トリフルオロアセチル化誘導体(DH-4-TF)も、明確な異方相を形成しなかったが、これは、トリフルオロアセチル基が熱で容易に脱離するためであり、この誘導体は、化学的に不安定であることがわかる。

3.3 DHPC誘導体の誘電的性質

表3に、合成したDHPC誘導体の誘電率(ϵ')と誘電正接($\tan \delta$)を示す。これまでに報告されている高誘電性ポリマーの誘電率はたかだか10~20程度であるが、シアノエチル化DHPC誘導体の

表3 DHPC誘導体の誘電率(ϵ')および誘電正接($\tan \delta$)

Sample Code	Substituent	Dielectric constant(ϵ') ^{a)}	Dielectric loss tangent($\tan \delta$) ^{a)}
DH-1-CN	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	18	0.01
DH-2-CN	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	27	0.07
DH-4-CN	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	31	0.04
DH-8-CN	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	26	0.13
DH-4-CB	$-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	5	0.02
DH-4-NB	$-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	4	0.01
DH-4-DN	$-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	7	0.09
DH-4-TF	$-\text{OCCF}_3$	17	0.09

^{a)} Measured at 1 kHz and 27 °C

ϵ' はいずれも非常に高く、特に、DH-4-CNでは30以上の値となることがわかった。これは、双極子モーメントの大きいシアノ基が高濃度に導入され、しかも、屈曲性のスパーサーを介しているため、シアノ基の運動性が高いことに起因するものと考えられる。他方、他の誘導体は、予期に反して低い値であった。シアノベンゾイル化およびニトロベンゾイル化誘導体には、シアノ基やニトロ基以外に、比較的大きな双極子モーメントを有するカルボニル基が導入されるが、双極子モーメントの方向が異なるため、互いに打ち消されるものと推測される。また、これらの誘導体では、置換基がかさ高く、側鎖の回転がある程度制限されていることも低誘電率を示す要因の一つとも考えられる。一方、トリフルオロアセチル化誘導体の場合、バージン試料では比較的高い誘電率を示すが、時間とともに誘電率は急激に減少した。この著しい経時変化は、先にも述べたように、トリフルオロアセチル基が化学的に不安定で、容易に脱離が起こるためである。

表2に示したように、相転移温度は試料のMS値に強く依存する。例えば、DH-1-CNおよびDH-2-CNは室温でゴム状の固体であるが、DH-4-CNは液晶状態(コレステリック相)、DH-8-CNは室温ですでに等方性流体である。しかし、いずれもほぼ類似の非常に高い誘電性を示し、誘電率は試料の相構造にはあまり依存しないことが判明した。

3.4 シアノエチル化DHPC誘導体の誘電緩和と分子運動性

本節ではシアノエチル化DHPC誘導体の誘電特性ならびに分子鎖の運動性について検討した結果について述べる。図6に、50と500Hzおよび5 kHzの周波数で測定したDH-4-CN誘導体の誘電率(ϵ')と誘電損失率(ϵ'')の温度依存性を示す。図に見られるように、明瞭な3つの緩和が観測されたが、これらの緩和は試料のMS値によらず存在することが判明した。

図7は ϵ'' が極大となる周波数のアレニウスプロットである。最も低温に現われる β 緩和は、試

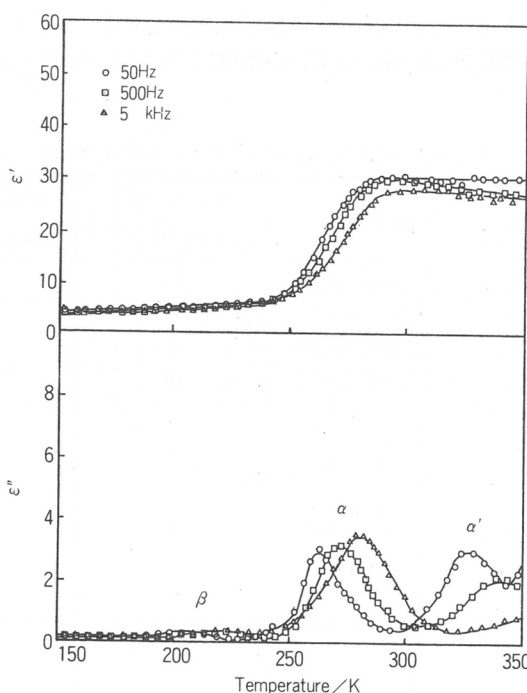


図6 DH-4-CN 誘導体の誘電率(ϵ')および誘電損失率(ϵ'')の温度依存性

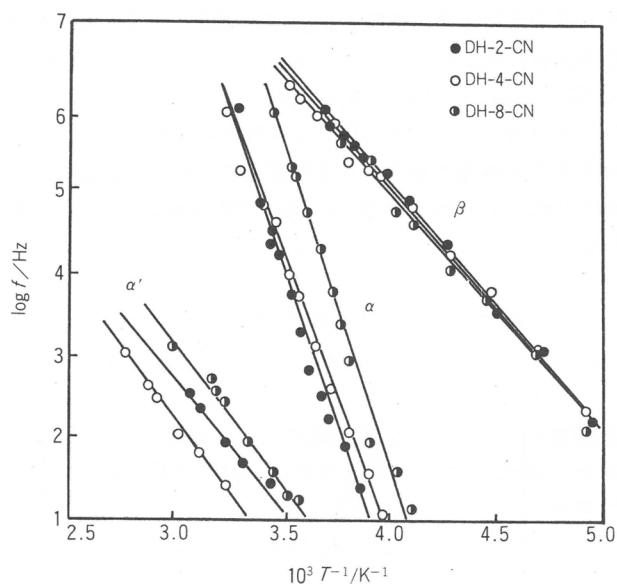


図7 β , α , α' 緩和の ε'' の極大周波数のアレニウスプロット

料のMS値によらずほぼ同じで、直線の勾配から見積もられた活性化エネルギーは約56kJ/molであった。この β 緩和は、 T_g 以下の温度でも観測される。したがって、この緩和はジヒドロキシブ

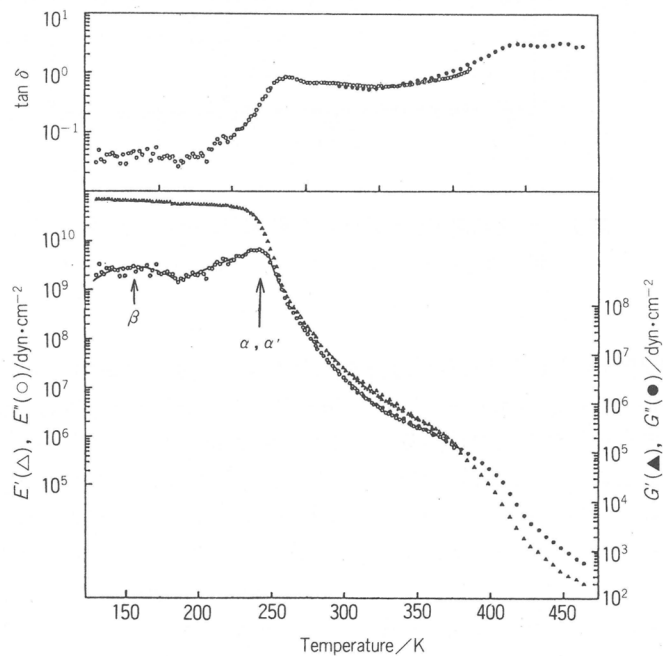


図8 DH-4-CN 誘導体の複素弾性率の温度依存性
(測定周波数 $\omega = 1 \text{ rad/s}$)

ロピル基とシアノエチル基を含む屈曲性側鎖の局所的な運動に由来するものと考えられる。これは、動的粘弾性測定からも確認された。

図8に、DH-4-CN誘導体の複素弾性率の温度依存性を示すが、 -100°C 付近に β 緩和が観測される。観測周波数が異なるため、図6の誘電測定の結果と直接対応させることはできないが、この温度は、誘電測定におけるアレニウスプロットの extrapolation より、 $\omega = 1 \text{ rad/s}$ ($f = 1/2\pi \text{ Hz}$) で観測されるであろう β 緩和に対応している。一方、 T_g 以上で観測される α と α' のアレニウスプロットを、DH-4-CNの T_g を基準として書き直したのが図9である。横軸の補正值 c_T は $(T_{g0}^{-1} - T_g^{-1})$

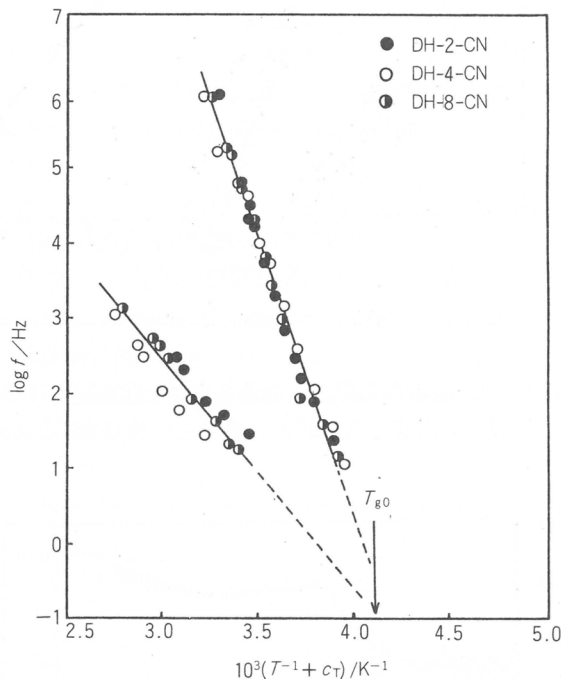


図9 T_g で補正された α および α' 緩和のアレニウスプロット。
補正量: $c_T = (T_{g0}^{-1} - T_g^{-1})$ (T_{g0} : DH-4-CNの T_g)

で、ここで T_{g0} は基準としたDH-4-CN誘導体の T_g である。いずれの緩和も1本のMaster Curveで与えられ、 α 緩和の活性化エネルギーは 146 kJ/mol であり、 α' 緩和(72 kJ/mol)の約2倍となっている。両者の温度領域は観測周波数が減少するにつれて近づき、 $f = 10^{-1} \text{ Hz}$, $T = T_g$ 付近で交差する。すなわち、 α および α' 緩和はいずれも T_g に関連した主鎖の運動モードによる緩和である。観測周波数が低い動的粘弾性測定(図8)では、両者は互いに重なって観測されているものと考えられる。活性化エネルギーの大きい α 緩和は、緩和時間分布も広いことから、主鎖のミクロブラウン運動による緩和であることは明らかである。一方、 α' 緩和は α 緩和よりもさらに高温側で、系が液晶または等方性流体として明確な流動性を示す温度領域で観測され、その緩和時間分布は比較的狭い。現在のところ、これはセルロース主鎖の軸まわりの比較的大規模な回転運動に由来するものと考えている¹⁸⁾。このように主鎖の運動に由来して2種類の緩和(α および α' 緩和)が明確に観測されたのは、セルロース主鎖の半剛直性のためであろう。

4. まとめ

セルロースに2,3-エポキシ-1-プロパノールを反応させて得られる多価アルコール型セルロース誘導体, ジヒドロキシプロピルセルロース(DHPC)に双極子モーメントの大きな極性基を導入し, その誘電特性ならびに分子鎖の運動性について検討し, 以下の結果を得た.

(i) 非水系セルロース溶媒を用いて得られる分子内置換基分布の均一なDHPC誘導体は, 比較的低い置換度(DS=0.6)で水溶性となるが, 均一反応系を用いても, $DS > 1.6$ の誘導体を合成することは困難である.

(ii) 合成したシアノエチル化DHPC誘導体(DS=0.6~1.6, MS=0.7~8.5)の誘電率はいずれも非常に高く, 1 KHzの周波数, 室温で30に近い値となる.

(iii) 誘導体の相転移温度は試料のDSとMS値に強く依存するが, 誘電率は試料の相構造(固体, 液晶状態, 等方性流体など)にはほとんど依存しない.

(iv) シアノエチル化DHPC誘導体の分子運動性に関して, 3つの誘電緩和が観測された. 1つは, T_g 以下で観測される側鎖の局所運動に由来する β 緩和で, 他の2つは T_g 以上で観測され, 主鎖の分子運動に起因する緩和(α および α')である. α および α' が明確に分離して観測されたことは特筆すべき結果で, これはセルロース主鎖の半剛直性に由来するものと考えられる.

文 献

- 1) T.Hara, *Kobunshi*, **13**, 186(1964).
- 2) Y.Oshiro, Y.Shirota, H.Mikawa, *Polymer J.*, **3**, 217(1972).
- 3) JP.79/93, 557(1979), Shin-Etsu Chemical Ind. Co. Ltd.; Y.Onda, H.Mutoh, H.Suzuki, *Chem. Abstr.*, **94**, 193997c(1981).
- 4) JP.82/149, 449(1982), Sumitomo Chemical Co. Ltd.; I.Murase, F.Fujita, T.Ohnishi, T.Tamura, *Chem. Abstr.*, **99**, 54128k(1982).
- 5) S.Tasaka, N.Inagaki, S.Miyata, T.Chiba, *J. Soc. Fib. Sci. Technol. Jpn.*, **44**, 546(1988).
- 6) T.Chiba, I.Fukui, Y.Onda, *Polym. Prep. Jpn.*, **38**, 1298(1989).
- 7) S.Kobayashi, Y.Taguchi, H.Uyama, *Polym. Prep. Jpn.*, **38**, 2124(1989); S.Kobayashi, Y.Taguchi, H.Uyama, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 267(1990).
- 8) Ger.2, 415, 155(1975), Henkel und Cie. G.m.b.H.; E.Konrad, G.Joachim, *Chem. Abstr.*, **84**, 19479u(1976).
- 9) Y.-X.Zhang, J.C.Chen, D.Patil, G.B.Butler, T.E.Hogen-esch, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A25**(8), 955(1988).
- 10) T.Yamagishi, T.Fukuda, T.Miyamoto, J.Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **172**, 17(1989).
- 11) T.Yamagishi, T.Fukuda, T.Miyamoto, J.Watanabe, *Polym. Bull.*, **20**, 373(1988).
- 12) T.Yamagishi, T.Fukuda, T.Miyamoto, J.Watanabe, in "Cellulose: Structural and Functional Aspects", J.F.Kennedy et al., Eds., Ellis Horwood, p.391(1989).
- 13) T.Yamagishi, T.Fukuda, T.Miyamoto, T.Ichizuka, J.Watanabe, *Liquid Crystals*, **7**, 155(1990).
- 14) T.Sato, Y.Tsujii, M.Minoda, Y.Kita, T.Miyamoto, *Makromol. Chem.* in press.
- 15) W.H.Daly, A.Munir, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 975(1984).
- 16) C.J.Malm, J.W.Mench, D.L.Kendall, D.G.Hiatt, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 684(1951).
- 17) S.M.Aharoni, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 495(1981).
- 18) T.Sato, Y.Tsujii, Y.Kita, T.Fukuda, T.Miyamoto, *Macromolecules*, **24**, 4691(1991).

ポリビニルアルコールゲルのゲル化機構と構造

梶 慶輔*, 金谷 利治*, 大倉 正寿

K.Kaji T.Kanaya M.Ohkura

1. 緒 言

ポリビニルアルコール(PVA)ゲルは、強度、高含水性、生体適合性などに優れており、高強力高弾性率繊維の製造法の1つであるゲル紡糸法、コンタクトレンズなどの医療用材料やバクテリアの培養媒体として用いられるハイドロゲル、アクチュエーターなどに用いられる電荷を導入した高分子電解質ゲルなど、応用面の重要性から最近注目されているが、本講演では、それらの基礎になると考えられるPVAゲル自体のゲル化機構と構造についての我々の研究結果を紹介する。

一般に、ゲルは分子間架橋によって系全体につながった三次元網目構造物の溶媒膨潤体と考えられる。架橋点の種類は、化学架橋と物理架橋に大別されるが、後者はいくつかのタイプに分類される^{1, 2)}。すなわち、生体ゲルに多く見られるもので、2本ないしそれ以上の分子が部分的に互いにらせん状に巻きつき、対イオンを介したイオン結合によって安定化された多重らせん部分が架橋点となるもの³⁾、結晶性高分子の場合で、微結晶および微結晶間に閉じ込められたからみあい点が架橋点となるもの^{4~6)}、無定形高分子の場合で、一部のセグメントが分子間で溶媒分子とコンプレックスを作ったものが架橋点となるもの²⁾、ブロック共重合体の場合で、例えば、ABA型共重合体をAに対しては貧溶媒、Bに対しては良溶媒となるような選択的溶媒に溶かすと分子の両端Aが分子間で凝集し、球状粒子(ノジュール)を作り、それが架橋点となるものなどが知られている。ここで取り扱うPVAは結晶性高分子であり、第二の微結晶とからみあい部分が架橋点となってゲルが形成されると考えられる。

本研究では、 -60°C 付近まで凍結しないジメチルスルホキシド(DMSO)/水(体積比60/40)の混合溶媒⁷⁾のPVA溶液について、濃度-温度に関するゾル-ゲル転移曲線の様子およびゲルの生成機構と構造との関係について調べた。

2. PVAのゾル-ゲル転移曲線(濃度-温度図)

PVA水溶液のゲル化に関する濃度-温度図は、小松、井上、宮坂⁸⁾によってはじめて報告され、ゲル化と相分離の関係が議論された。また、松沢、山浦ら⁹⁾は、シンディオリッチなPVA水溶液ゲルの融解と再ゲル化挙動を詳細に調べた。一方、玄、車、筏¹⁰⁾は、DMSO/水の混合溶媒中で、 -20°C 以下の低温でゲル化させると、透明かつ強いゲルが生成することを初めて発見した。

著者らは、これらの複雑なゲル化の現象を理解するために、広い範囲で濃度および温度を変えることのできるDMSO/水(体積比60/40)混合溶媒を用いて系統的な実験を行い、ゾル-ゲル転移曲線を作成した¹¹⁾。ゲル化の判定は、 95°C のPVA均一溶液を所定の温度 T_0 に急冷し、24時間放置後、傾斜法によって行った。長時間放置した理由は、ゲル化速度がポリマー濃度 C 、重合度 P 、温度 T_0 に依存するため、その影響を避けるためである。試料は、重合度が約200~20,000のアタクチックPVA(at-PVA)を用いた。図1は、その結果をまとめたものである。一見複雑な形をしているが、

* 京都大学化学研究所

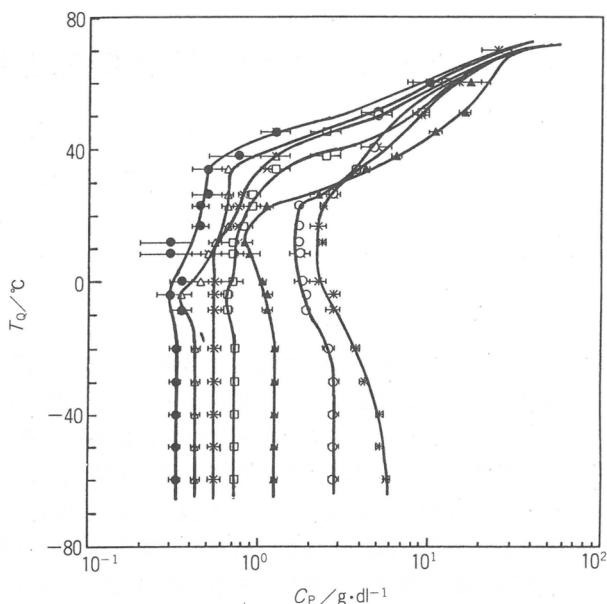


図1 at-PVAのDMSO/H₂O(60/40vol%)溶液に対するゾル-ゲル転移曲線。T₀: 急冷温度, PVAの重合度 P_n=186(*), 590(○), 1640(▲), 5430(□), 10700(×), 11900(△), 20200(●)。

いずれの重合度の場合にもよく似た形をしており、いくつかの特徴が見られる。すなわち、(1) T₀ < 約-20°Cのときには、ゲル化臨界濃度C*は、低分子量のものを除いてT₀に依存しない。(2) 約-20~40°Cの温度領域で最小のC*が-20°C以下のC*より低くなる。(3) 約40°C以上では、T₀の上昇と共にC*は急激に増大し、約75°C以上ではゲル化は起こらない。以下に、これらの特徴の説明を試みよう。

まず、-20°C以下のゾル-ゲル転移曲線を考える。この領域では、転移濃度C*はT₀に依存せず実験誤差内で一定と見なされる。このC*は、PVAの重合点P_nの大きいほど小さくなっているの、分子鎖の広がり関係すると思われる。図2は、C*とP_nとの関係をプロットしたもので

$$C^* = K (P_n)^{-0.5} \quad (1)$$

なる関係が得られる。ここでKは比例定数でK≒50g/dlである。式(1)より、C*はPVA分子がガウス鎖形態のときの接触濃度に関係することを暗示している。このことを確かめるために、ガウス鎖近似の場合の回転半径接触濃度C*_{R_e}を理論的に計算した。すなわち¹²⁾,

$$C_{R_e}^* = \frac{M_w}{(4/3) \pi \langle R_g^2 \rangle^{3/2}} \quad (2)$$

ここで、M_wは重量平均分子量、⟨R_g²⟩はポリマー鎖の回転半径の二乗平均で、

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{2U+1}{U+1} \frac{bL}{3} \quad (3)$$

で与えられる¹³⁾。U=M_w/M_n-1は、分子量分布を表すパラメータで、本実験ではM_w/M_n≒2.0、bおよびLはポリマーの持続長および鎖長で、b≒7 Åと仮定した。式(2)、(3)より

$$C_{R_e}^* = K_{R_e} (P_n)^{-1/2} \quad (4)$$

が得られ、K_{R_e}≒47g/dlであった。K_{R_e}の値は、実験式(1)のK≒50g/dlの値と非常によく一致する。このことから、C*は回転半径接触濃度C*_{R_e}によって決まっていると結論できる。ただし、重合度が600以下の低重合度の場合には、C*はC*_{R_e}よりかなり高くなり、上の議論は成り立たない。

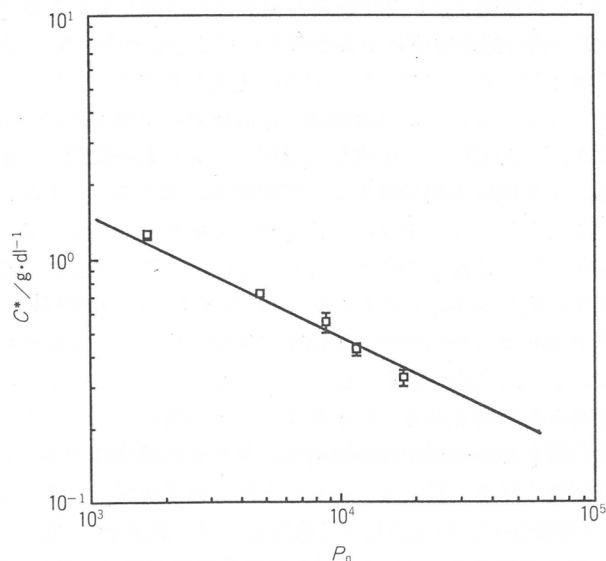


図2 at-PVAのゲル化臨界濃度 C^* の重合度 P_n 依存性。急冷温度範囲 $T_q = -60 \sim -20^\circ\text{C}$ 。

次に、 -20°C から 40°C までの温度領域で転移曲線が低濃度側に突出している理由について考察する。もし、溶液が均一であれば、 $C_{R_g}^*$ より低い濃度でゲル化が起こるとは考え難い。したがって、この温度領域では、溶液は不均一になっていると考えられる。事実、 -20°C 以下で生じるゲルは、透明であるのに対し、 -20°C 以上では半透明から白濁ゲルとなる。この不均一化の原因は、液-液相分離すなわちスピノダル分解であろうと思われる。スピノダル分解によって、溶液は濃厚相と希薄相に分かれるが、各相は系全体に渡って連続的に網目のように繋がっている。この場合、系の平均濃度がたとえ $C_{R_g}^*$ よりも小さくても、濃厚相の濃度はそれよりも大きくなりうる。その結果、濃厚相でゲル化が起こり、系全体もゲル化すると考えられる。したがって、相分離を起こす場合には、相分離を起こさない場合のゾル-ゲル転移曲線を低濃度側にずらした形になると思われる。それでは、最低のゲル化臨界濃度 C_{min}^* に対応する温度以上では、 C^* は T_q と共に増大し、S字形を示すのは何故であろうか。一般的には、温度が高いほど分子間相関が減少するためということになるが、この場合、PVAゲルの架橋点が微結晶であることから、Floryの共重合体の結晶化理論¹⁰⁾によって説明できる。at-PVAは、立体規則性の異なる異性体の共重合体と考えられるが、そのうち、シンジオタクチックの多い連鎖のみが核形成にあずかると思われる。Floryによれば、この連鎖の長さが、その温度で安定な最小の微結晶厚さよりも長ければ、その連鎖は結晶化できるが、最小微結晶厚さは温度と共に増大するので、結晶化可能な連鎖の数が温度上昇と共に減少する。したがって、架橋点となる微結晶の数も温度上昇と共に減少することになり、 C^* と T_q と共に増大すると説明される。また、 40°C 以上でゾル-ゲル曲線がレベルオフする理由は不明であるが、シンジオタクチック連鎖の鎖長分布に関係するか、微結晶の形態変化(例えば、ふさ状ミセル構造から折りたたみラメラへの変化)に関係するかも知れない。なお、PVA結晶のDMSO/水中における平衡溶解温度(融点)は、 75°C 以上と思われる。

これまでのゾル-ゲル転移曲線の説明で、液-液相分離を仮定したが、以下にその仮定を検討した。まず、相分離を起こすスピノダル曲線がどこにあるかを調べた。臨界共溶点に対応するポリマー濃

度($\sim C_{R*}$)では、 $T_0 > 75^\circ\text{C}$ で透明ゾルになり、それ以下では白濁してくるので、 $75\sim 80^\circ\text{C}$ に高温臨界共溶温度(UCST)をもつ相分離曲線を有すると考えられる。したがって、この曲線より低い温度では、相分離が起こると予想される。しかしながら、上述したように -20°C 以下では生成ゲルは透明であり、相分離が起こっていない。この温度は、低温臨界共溶温度(LCST)をもつ相分離曲線に対応するものであろうか。 -20°C 以下で生成した透明ゲルを長期間放置しておくと、かすかに濁りはじめる。この現象は、ゲル網目の相分離によって説明されている¹⁵⁾。すなわち、網目が形成されていても部分的な折りたたみによって濃厚相と希薄相に分離するわけである。しかし、このような相分離は通常の溶液の相分離に比較して極めて遅く、弾性率の高い網目ほど時間がかかる。いずれにしても、 -20°C 以下でも相分離を起こすわけで、LCSTをもつ相分離曲線は存在しない。以上の考察から、 -20°C 以下で透明ゲルを生成する理由は、低温ではゲル化速度が相分離速度に比べて速くなるため、ゲル化によって相分離が抑えられたためと思われる。このような考え方は、後述するゲルの生成過程の研究からも支持される。

なお、これまでの相分離とゲルの透明性の議論は、ポリマー濃度 C_p が $5\sim 10\text{g/dl}$ の低い濃度の場合であったが、濃度が高くなると温度を下げるのと同じ効果が現われる。図3は、重合度 $P_n = 1640$ の*at*-PVAの溶液を高温(95°C)から 23°C まで急冷し、24h放置後、種々の波長のUV透過度を C_p の関数として測定したものである。 4g/dl 以下の低濃度領域では、 C_p の増大と共に透過度が低下しているのが、これは合理的な結果である。しかし、 7g/dl 以上になると透過度が増しはじめ、 C_p と共に透明度が増す。これは C_p が増大すると分子の拡散速度が低下する結果、相分離速度が低下するのに対し、ゲル化速度が急激に増大するため、相分離を起こす前にゲル化が起こり、相分離が抑えられるとして説明できる。

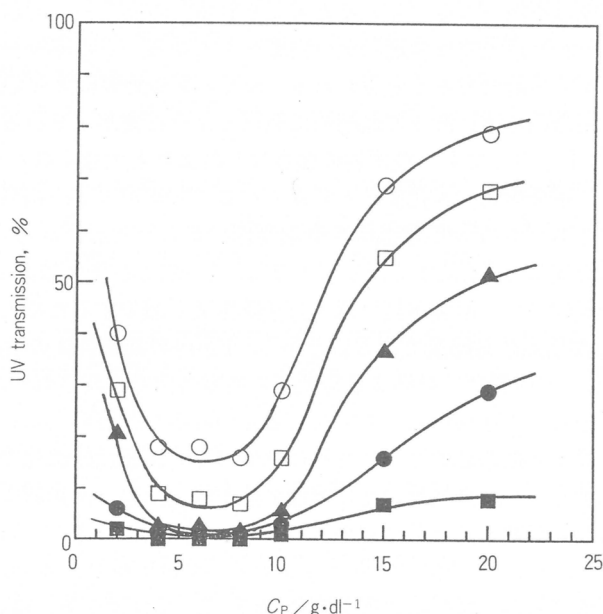


図3 *at*-PVA($P_n=1640$)溶液のUV透過度のポリマー濃度 C_p 依存性。測定は、 23°C 急冷後24h経過後行った。UV波長：800nm(○)，700nm(□)，600nm(▲)，500nm(●)，400nm(■)。

3. ゲルの生成過程

前項では、ゲルの構造が系の相分離速度とゲル化速度の兼ね合いによって決まり、低温になるほどまた高濃度になるほどゲル化速度がより大きくなり、相分離が抑制されるという考えを述べた。ここでは、ゲル化と相分離の関係をもう少し定量的に調べた。

(1) 低温でのゲル化¹⁶⁾

低温でのゲル化は相分離を伴わず均一に起こると考えられるので、ゲル化速度を定量的に調べることができる。ゲル化速度を表わすパラメータとして、ゲル化に要する時間の逆数 t_{gel}^{-1} をとった。ゾル-ゲルの判定は、直径3 mmの鋼球を落下させ、メニスカス付近で止まるものをゲルとした。図4は、重合度1640のPVA溶液のゲル化速度のポリマー濃度 C_p および急冷温度 T_q (ゲル化温度)依存性を示したものである。図より明らかなように、ポリマー濃度の高いほど、また急冷温度の低いほどゲル化速度は大きくなる。しかし、ゲル化速度をゼロに外推したときのポリマー濃度、すなわち、ゲル化の平衡臨界濃度は T_q に無関係に一定の値を示し、ポリマー鎖の回転半径接触濃度 $C_{R_g}^*$ と一致する。このことは、図1の低温部分のゾル-ゲル転移曲線に対応している。

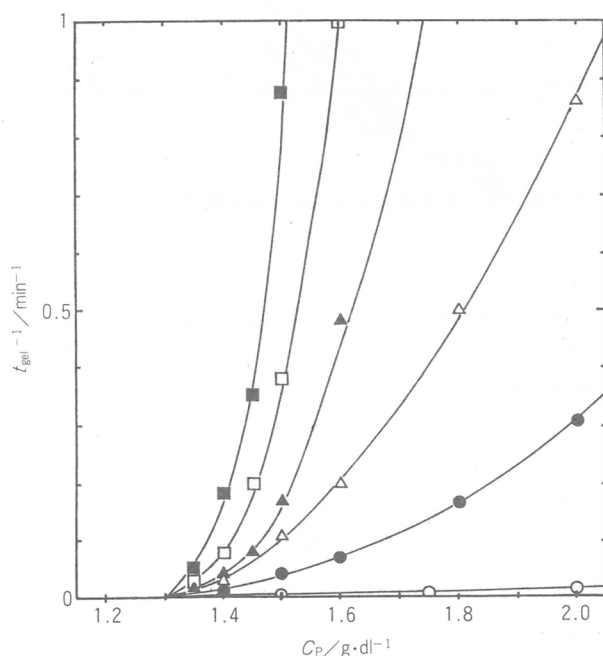


図4 at-PVAのDMSO/H₂O(60/40vol%)溶液のゲル化速度 t_{gel}^{-1} のポリマー濃度 C_p 依存性。重合度 $P_n=1640$ 、急冷温度 $T_q=0^{\circ}\text{C}$ (○), -20°C (●), -30°C (△), -40°C (▲), -50°C (□), -60°C (■)。

つぎに、ゲル化速度に及ぼす C_p と T_q の影響を分離することを試みた。図4より、 t_{gel}^{-1} は $(C_p - C_{R_g}^*)$ の指数乗に比例すると予想されるので、換算濃度

$$\phi = (C_p - C_{R_g}^*) / C_{R_g}^* \quad (5)$$

を定義し、 t_{gel}^{-1} と ϕ の関係を各 T_q について対数プロットした。図5は、その結果を示したものである。いずれの T_q でも良い直線関係が得られ、しかもその勾配は等しく約2であった。したがって、

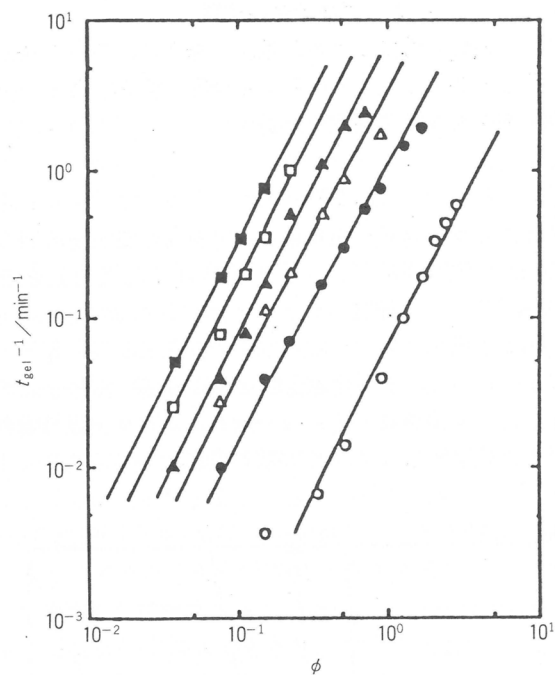


図5 ゲル化速度 t_{gel}^{-1} と換算濃度 ϕ に対する対数プロット(図4のデータ)。

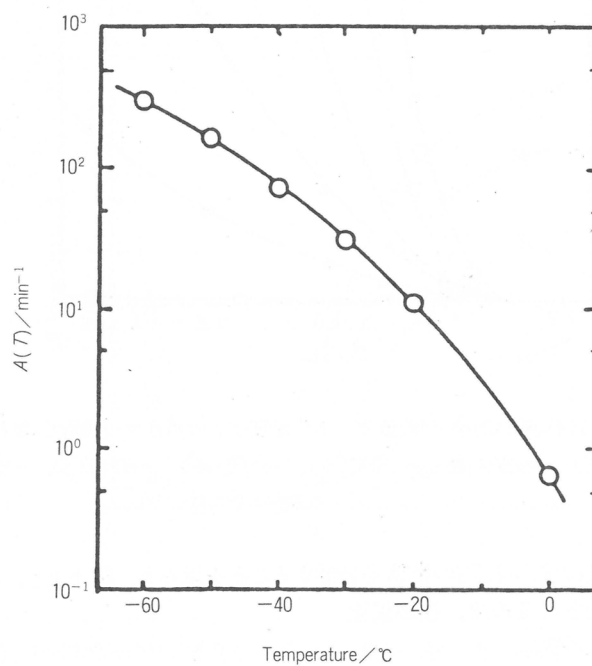


図6 ゲル化速度の温度因子 $A(T)$ (図4のデータ)。

ゲル化速度 t_{gel}^{-1} は濃度因子 $A(T_0)$ と濃度因子に分離することができる。すなわち、実験式として次式が得られる。

$$t_{gel}^{-1} = A(T_0) \cdot \phi^2 \quad (6)$$

図5から得られる $A(Q)$ の値を図6に示す。図より、 $A(T_0)$ は T_0 と共にほぼ指数関数的に変化していることがわかる。以上の結果から、ゲル化速度は T_0 と C_p に大きく依存することがわかる。

(2) 室温でのゲル化¹⁷⁾

図1のゾル-ゲル転移曲線から室温では相分離後、ゲル化が起こることが予想された。このことを確かめるために、室温でのゲル化の過程を若干詳細に観測すると共に、小角中性子散乱(SANS)の時間分割測定を行った¹⁷⁾。中性子散乱では、ポリマーと溶媒のコントラストを強くするためにド

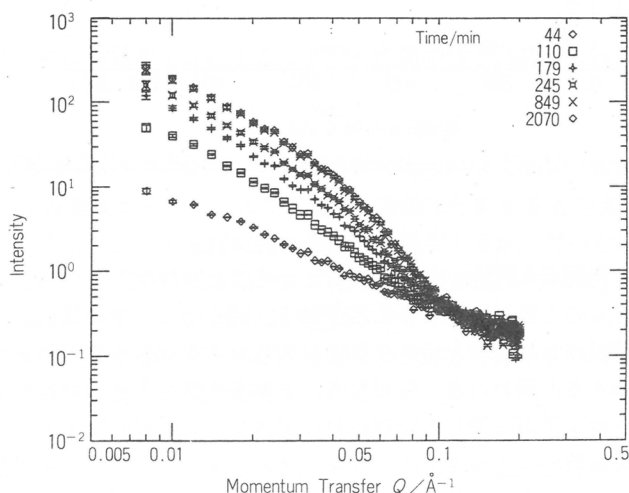


図7 at-PVAのDMSO- d_6 /D $_2$ O(60/40vol%)溶液からのゲル化過程の小角中性子散乱曲線の時間変化。重合度 $P_n=1640$ ，ポリマー濃度 $C_p=5$ g/dl，急冷温度 $T_0=23^\circ\text{C}$ 。

ちらかを重水素化しなければならないが、本実験では溶媒を重水素化した。SANS測定は、 $P_n=1640$ ， $C_p=5$ g/dl， $T_0=23^\circ\text{C}$ の場合について行った。その結果を図7に示す。縦軸は散乱強度 $I(Q)$ ，横軸は散乱ベクトルの値 $Q(=4\pi\sin\theta/\lambda)$ を示している。ゲルの散乱曲線は、 Q の範囲によって、通常3つに区分されるが、 Q が小さい領域(図では $Q \leq 0.02 \text{ \AA}^{-1}$)では、ゲルのもつ相関長 ξ が現われ

$$I(Q) \propto \frac{\xi^2}{1 + \xi^2 Q^2} \quad (7)$$

なる式で解析される。 Q がそれより大きい領域では、フラクタル構造が現われるとされている。すなわち、中間領域では質量フラクタル構造が、 Q の大きい領域(図では $0.05 \text{ \AA}^{-1}$)では表面フラクタル構造が現われる。ここでは、中間領域については明瞭でないので解析を行わなかった。 Q の大きい領域から表面構造(表面積)を表わすフラクタル次元 D_s を次式に従って求めることができる。

$$I(Q) \propto Q^{D_s-6} \quad (8)$$

D_s の値は、2と3の間にあり、表面が滑らかなときは2に、粗い極限では3に近づく。

図8は、式(7)を用いて求めた相関長 ξ を経過時間 t に対してプロットしたものである。室温では、最初 ξ は時間と共に増大し、極大値を経た後、減少し一定の値に近づいていく。また、系の失透開始時刻およびゲル化時刻を矢印で示してある。まず、初期の ξ の増大は、相分離の開始によ

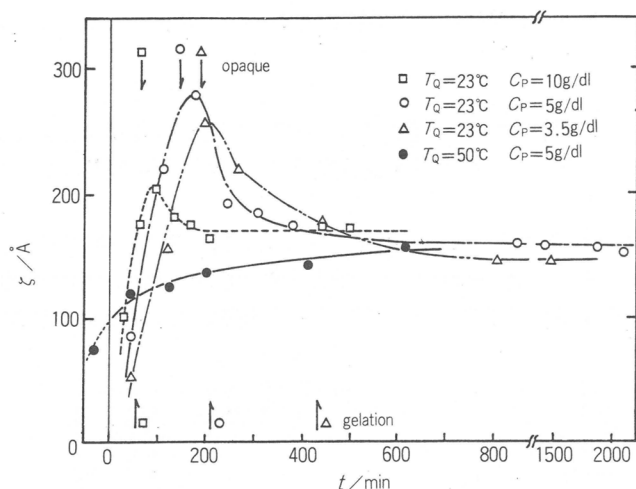


図8 at-PVAのDMSO- d_6 /D $_2$ O(60/40vol%)溶液からのゲル化過程における相関長さの時間変化。重合度 $P_n=1640$ 。

るもので、密度揺らぎの相関長が時間と共に増大していくことを反映している、この ξ が可視光の波長に匹敵する位大きくなると系は失透すると思われる。図8では、 ξ の値は高々300Å程度であるが、これは小角散乱装置の分解能のため、それより大きい ξ を測定できないからで、実際には極大値のところで ξ は発散すると思われる。なぜなら、 ξ が極大値をとる点で系が失透するからである。ここで、重要なことは、系が失透した時刻には、ゲル化がまだ起こっておらず、室温では相分離が先行するという予想が確かめられている。また、ゲル化速度は、ポリマー濃度と共に大きくなるので、濃度が高いほど、失透とゲル化の時刻差が小さくなることも図8からわかる。つぎに、系の失透後、 ξ は値が減少し、一定の値に近づく理由について考えよう。2相分離後は、濃厚相における濃度の増大のため微結晶の生成速度が増大し、多くの微結晶が生じる。このとき、 ξ は相分離による密度ゆらぎの相関から、微結晶に基づくより強い相関へと移行すると考えられる。また、 ξ の値が一定の値に近づくのは、この値がPVA固体の長周期にほぼ対応する値であることから、微

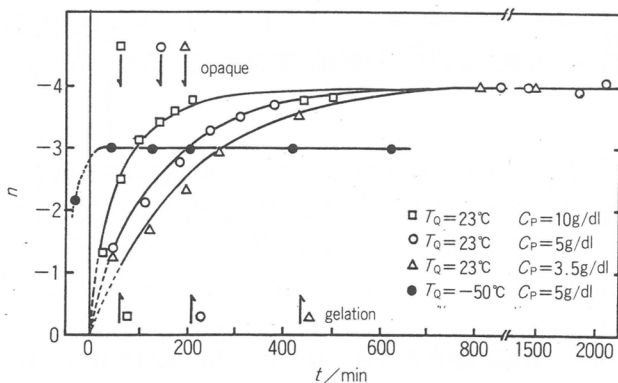


図9 PVAゲルの表面フラクタルに対する強度関数 $I(Q) \sim Q^n$ の指数 n の時間変化(図8のデータ)

結晶の最近接相関距離が一定になるためと思われる。また、図には、参考のために $T_g = -50^\circ\text{C}$ のデータも示してあるが、この場合、 ξ は極大値をとらず単調に増大して一定値に近づいている。これは、この系のゲル化速度(微結晶生成速度)が極めて速く、相分離を起こさないこととよく対応している。

図9は、表面フラクタルの解析結果を示したものである。 n は、強度関数 $I(Q) \sim Q^n$ の指数であり

$$n = D_s - 6 \quad (9)$$

とおける。したがって、 n は -4 と -3 の間の値をとり、この範囲内でしか意味を持たない。すなわち、微結晶の生成後(ほぼゲル化時刻以後)しか意味をもたない。図からわかるように、室温で形成される微結晶は表面が滑らかなものに発達する(n が -4 に近づく)が、 -50°C でのゲル化で形成される微結晶は、表面が極めて乱れている($n = -3$ に対応)と思われる。このことは、低温で生成する微結晶がふさ状ミセル状で、高温ではラメラ状になるというKellerの考えを支持するのもかもしれない。なお、ゲル中に微結晶が存在することは、広角中性子回折によって確認している。

4. PVAゲルの構造

最後に、PVAゲルの構造と物性についてごく簡単に触れる。これまで述べてきたように、PVAをDMSO/水混合溶媒溶液からゲル化させる場合、高温で作製すると白濁ゲルが生じ、低温で作製すると透明ゲルが生じる。この境界温度は濃度にも依存するが、だいたい -20°C 前後と思われる。白濁ゲルの場合、2相分離後、高濃度相がゲル化し、低濃度相はゲル化しないと思われるので、3次元的につながった複雑な網目状のゲル相と類似のつながりをもつゾル相の複合体からなると考えられる。各相の体積分率は急冷温度とポリマー濃度に依存する。いずれにしても、このような複合体の強度は、均一なゲルに比べて弱いと考えられる。

他方、透明ゲルは、相分離を起こす前に系全体がゲル化したものであるから、均一な構造をもち、強度も強いと思われる。また、急冷温度の低いほど、架橋点の数は多くなるのでより微密なゲルができると考えられる。しかし、このゲルは、長期間放置した場合、ゆっくりと網目の相分離を起こすので長期使用には注意を要する。

文 献

- 1) P.G.de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ.Press, Ithaca (1979), p.128.
- 2) J.Francqis, Y.S.Gan, D.Sarazin, J.M. Guenet, *Polymer*, **29**, 898(1988)および引用文献.
- 3) 筏 義人, 高分子, **37**, 742(1988).
- 4) A.Keller, "Structure-Property Relationships of Polymeric Solids" (Polymer Science and Technology, Vol.22), ed.by A.Hiltner, Plenum, N.Y.(1983), p.25.
- 5) L.Mandelkern, C.O.Edwards, R.C.Domszy, M.W. Davidson, "Microdomains in Polymer Solutions" (Polymer Science and Technology, Vol.30), ed. by P.Dubin, Plenum, N.Y. (1985), p.121.
- 6) 梶 慶輔, 金谷利治, 大倉正寿, 高分子加工, **38**, 2 (1989).
- 7) D.H.Rasmussen, A.P.Mac Kenzie, *Nature*, **220**, 1315(1968).
- 8) M.Komatsu, T.Inoue, K.Miyasaka, *J. Polymer Sci.*, **24**, 303(1986).
- 9) 山浦和男, 黒瀬生雄, 谷上哲也, 松沢秀二, ポバール会記録, **92**, 84(1988)および引用文献.
- 10) 玄 丞然, 車 源日, 筏 義人, ポバール会記録, **89**, 1(1986); S.-H.Hyon, W.-I.Cha, Y.Ikada, *Polym. Bull.*, **22**, 119(1989).

- 11) 梶 慶輔, 金谷利治, 大倉正寿, *Polym. Prepr. Japan*, **38**, 3811(1989)および引用文献.
- 12) K.Kaji, H.Urakawa, T.Kanaya, R.Kitamaru, *J. Phys.(France)*, **49**, 993(1988).
- 13) R.Oberthur, *Makromol. Chem.*, **179**, 2693(1978).
- 14) P.J.Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 848(1955).
- 15) K.Sekimoto, K.Kawasaki, *Phys. Rev.*, **A39**, 4912(1989).
- 16) 大倉正寿, 金谷利治, 梶 慶輔, *Polym. Prepr. Japan*, **38**, 3808(1989).
- 17) 大倉正寿, 金谷利治, 梶 慶輔, 古坂道弘, *Polym. Prepr. Japan*, **39**(1990).

超小角X線散乱法によるコロイド分散系の研究

松岡 秀樹, 垣上 康治, 伊勢 典夫

H. Matsuoka K. Kakigami N. Ise

1. はじめに

われわれは、イオン性高分子溶液、コロイド分散液における構造形成現象について系統的に研究を進めてきた¹⁾。それぞれ主として小角X線散乱法(SAXS)、限外顕微鏡法により調査してきたが、その結果、溶質がある程度規則的に配列した領域と、不規則な領域の共存するいわゆる「二状態構造」が観察されることを報告してきた。しかしながら、その構造領域(クラスター)の大きさについては、信頼できる情報が得られておらず、また、ラテックス分散液について顕微鏡法によって観察される構造が分散液内部まで形成されているかどうかの確証は得られていなかった。これらはいずれもミクロンオーダーあるいはそれ以上の密度揺らぎに関するものである。

従来、このように巨大な密度揺らぎは、おもに光散乱法(LS)および顕微鏡法によって調査されてきた。しかしながら、光散乱法はその対象が透明物質に限られ、不透明物、懸濁物には適用できなかった。顕微鏡法は直接観察できる点で優れているが、得られる情報は比較的少数の粒子を対象とする局所的な二次元情報であり、しかも電子顕微鏡法では対象が固体物質に限られる。透過力に優れたX線を用いた散乱法であれば、これらの制約は一気に克服される。しかし、X線は波長が短いため、散乱法によればその小角分解能を飛躍的に向上させる必要がある。このためには、単純にはカメラ長(サンプルから検出器までの距離)を長くすれば良いが、ミクロンオーダーに対応させるには数百メートルにしなければならない。そこでわれわれは、従来のSAXS法とは全く異なる原理で、飛躍的に高い小角分解能を達成し得るBonse-Hart型³⁾の超小角X線散乱装置(Ultra-Small-angle X-ray Scattering, USAXS)を試作した^{4~6)}。ミクロンオーダー程度の密度揺らぎに関しては、ポリマーアロイ、金属合金などの分野でも注目され始めており、液体-固体、低分子-高分子、金属-非金属、透明-不透明の別にかかわらず適用できるUSAXS装置は、高い可能性を秘めたものといえる。ここでは、装置の概略と、コロイド系を中心とした応用例について述べる。

2. USAXSの原理と特徴

図1にUSAXS装置の原理の模式図を示す。この装置の心臓部は、その(220)面に平行に溝を掘った二つのシリコン単結晶である。入射X線はまずシリコン第一結晶に入射する。このとき、第一結晶の位置は入射X線に対して厳密にBragg条件を満たすように調整されているので、X線は溝の内部で5回のBragg反射を繰り返し、その過程で極度に単色化された平行ビームとなり、試料に入射する。試料により散乱されたX線は、第二結晶の溝に入射する。このとき、種々の散乱角度を持つ散乱X線が含まれるが、この溝から5回のBragg反射を繰り返し、検出器に達するのは第二結晶の(220)面に対して厳密にBragg条件を満たす散乱角を有するもののみである。したがって、第二結晶を微小角度(最小回転ステップ: 0.01秒)回転をさせることにより、非常に小さな散乱角における散乱X線をダイレクトビームの影響なく検出することができる。ダイレクトビームのロッキングカー

*京都大学工学部高分子化学教室

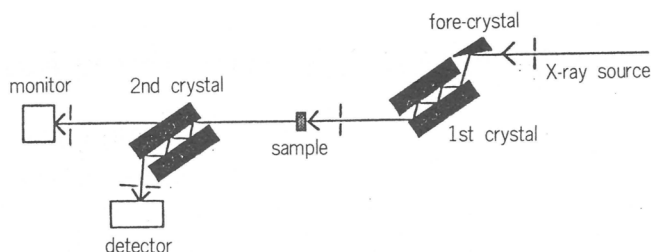


Fig.1 The optical system of the Ultra-Small-Angle X-ray Scattering (USAXS) apparatus.

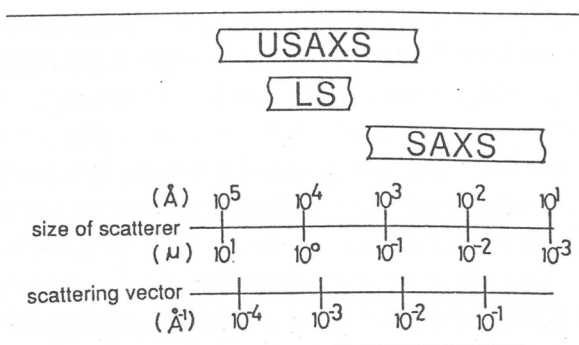


Fig.2 Comparison of measurable ranges by USAXS, LS, and conventional SAXS.

ブの半値幅は4秒以下であり、このことは最大8ミクロンの大きさに対応する散乱角における散乱X線を検出し得ることを意味する。USAXSにより測定可能な領域をLS、通常のSAXSと比較したものが図2である。LSの領域を十分カバーし、通常のSAXSともオーバーラップする広い測定領域を持つことが分かり、USAXSの有用性は明らかである。さらに詳細は総説を参照されたい⁵⁾。

3. コロイド粒子によるUSAXS装置の較正

ポリスチレンラテックスなどのコロイド粒子は、電子顕微鏡などでその大きさ、形状を確認できるので、USAXSの性能の確認には最適の試料といえる。図3に示したのは、研究室で合成したSS-80ラテックスの粉末、およびそのエタノール分散系に対するUSAXS曲線である。SS-80ラテックスは電顕法により粒径が0.3μmといわれており、これに対応する孤立球の理論散乱曲線も合わせて示してある〔横軸の 2θ は散乱角、 q は散乱ベクトルで、 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ 、 λ はX線の波長(1.5406Å)である〕。粉末試料にみられるピークAは、最密充填効果による粒子間干渉ピークで、そのBragg距離はほぼ粒径(半径の2倍)に等しい。粉末、分散液ともに観察される極大Bは孤立球に特有の極大であり、その位置は粒径に依存する(粒径が大きいほど小角側に現われる)⁷⁾。理論曲線の極大位置の一致は満足すべきものである。しかし詳細にみると、粉末と分散液でその位置は微妙に異なっており、分散状態の方が若干粒径が大きくなる。これは分散媒による膨潤効果を反映しているものと思われ、電顕法では得られない微小な変化がUSAXSでは測定できている点に注目したい。

図4に示したものは、限外顕微鏡により粒径が約1.2μmと見積もられたラテックス粉末のUSAXSパターンである。このように巨大なラテックス球に対しても孤立球に特有の極大が明瞭に現わ

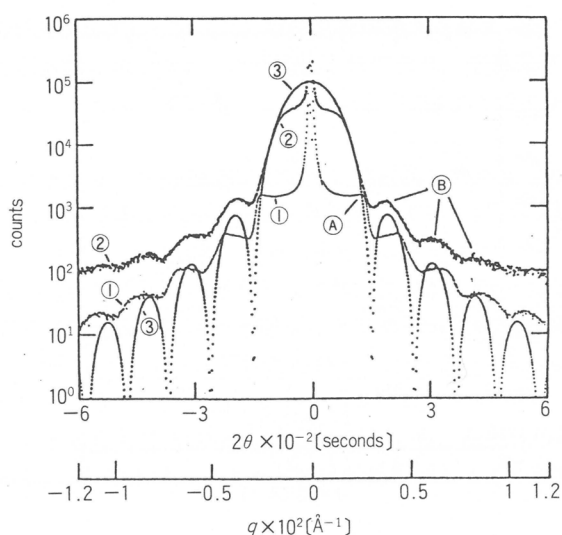


Fig.3 USAXS curves of SS-80 latex (stated diameter=3000Å) and theoretical curve of a sphere (diameter=3000Å). The peak (A) results from an interparticle interference, and maxima (B) from the shape of the latex.

- 1 : powder sample, cps.
- 2 : suspension (in ethanol) sample, cps×100.
- 3 : theoretical curve of a sphere.

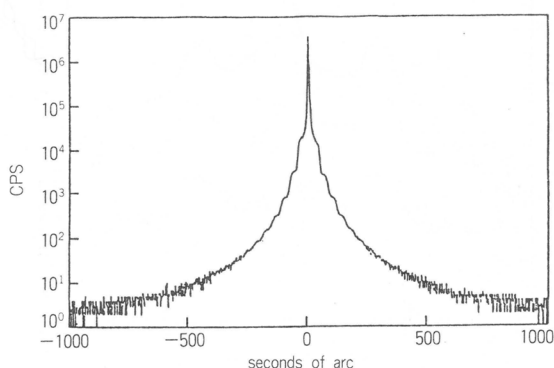


Fig.4 USAXS curve of SS-83 latex powder. Stated diameter=12000Å.

れており、本USAXS装置がミクロンオーダーの密度揺らぎに十分対応できていることは評価されるべきである。なお極大位置より求められる正確な粒径は8900Åである。

4. コロイド分散液の構造形成への応用

図5は、沈降前後のシリカコロイド分散液のUSAXSパターンである。シリカコロイド粒子は比重が大きいため、静置しておくとコロイド粒子は沈降し、分散液下部の沈降層内では排除体積効果により粒子が結晶様の規則的配列をとり、可視光のBragg反射による虹彩色(iridescence)を示すよ

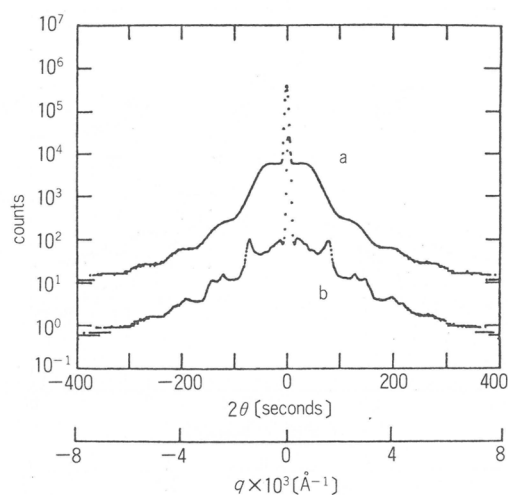


Fig.5 USAXS curves of colloidal silica dispersion.

a : before sedimentation, cps $\times$ 100.

b : after sedimentation, cps.

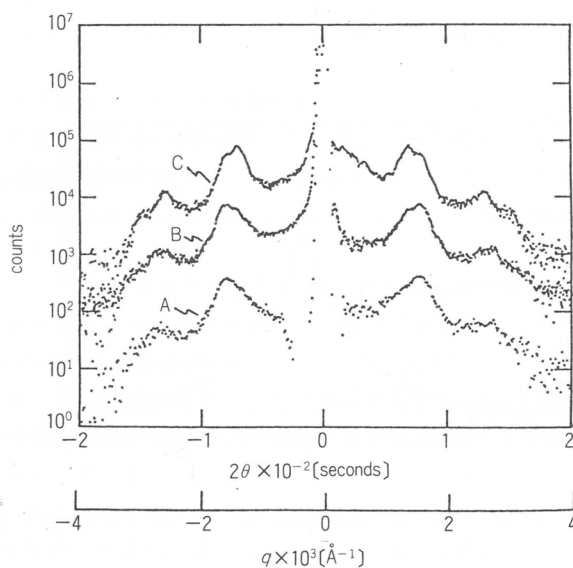


Fig.6 Time evolution of the scattering curve of SS-121 latex dispersed in water-ethanol mixture. The curves A, B, and C are of 1 week, 2 weeks, and 4 weeks after sample preparation, respectively. Curves B and C are shifted vertically by an order of 10.

Latex concentration = 3.7 vol%.

Water:ethanol = 3:2 in volume.

Accumulation time = 30 seconds.

うになる。分散状態のUSAXSパターン (a) は独立球の極大を示すのみであるが、沈降層のパターン (b) にはそれに加え多数のBraggピークが観察されており、結晶様構造がセル壁面のみならず内部まで形成されていることを示している。ピークの相対位置より結晶系は面心立方格子 (fcc) と判断される。

図6は、ポリスチレンラテックス分散液にイオン交換樹脂を共存させた系のUSAXSパターンの経時変化である。樹脂により系中の不純イオンが除去されていくにつれ、粒子間の静電的相互作用により、ラテックス粒子が規則的に配列していく様子が、Braggピークの成長として現われている。ピーク位置比より、最終的に(4週間以降)形成された格子系はfccと判断できる。注意を要するのは4週間以前の時点では格子系の断定が困難なことである。顕微鏡観察で認められたように局所的にfcc様の微小な構造が形成されている可能性もあり⁸⁾、あるいはKossel線解析によって明瞭にされたように⁹⁾、構造形成初期では立方格子系の形成までにはいたらず、層状構造にとどまっていることも考えられる。いずれにしてもUSAXSを以ってしても、結晶化の初期段階では格子系の特定は困難である。しかし、USAXSは、コロイド結晶成長に関しても、試料内部を含めた三次元情報を与える。

図7は、より散乱強度の強いPMMAラテックス分散液のUSAXSパターンの濃度依存性である。低濃度領域をのぞいてやはり明瞭な解析ピークが観察される。それぞれの曲線のピーク位置より求められる最近接粒子間距離は、いずれも濃度より計算される値とほぼ等しい。これら比較的高濃度領域では、この傾向は顕微鏡観察と一致する。低濃度領域では明瞭なピークは観察されていないが、構造形成がまだ十分進んでいないと考えられる。これらはいずれもセル投入後3時間以内の測定結果である。

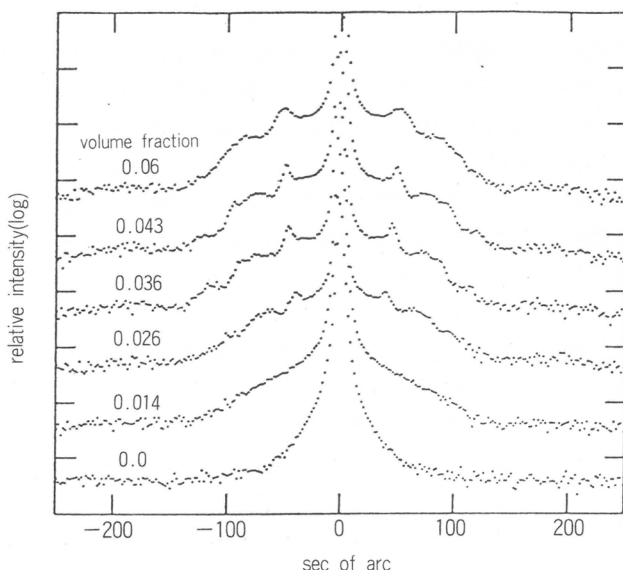


Fig.7 USAXS curves of MC-8 latex dispersed in water. Accumulation time = 30 seconds.
Particle diameter = 3000 Å

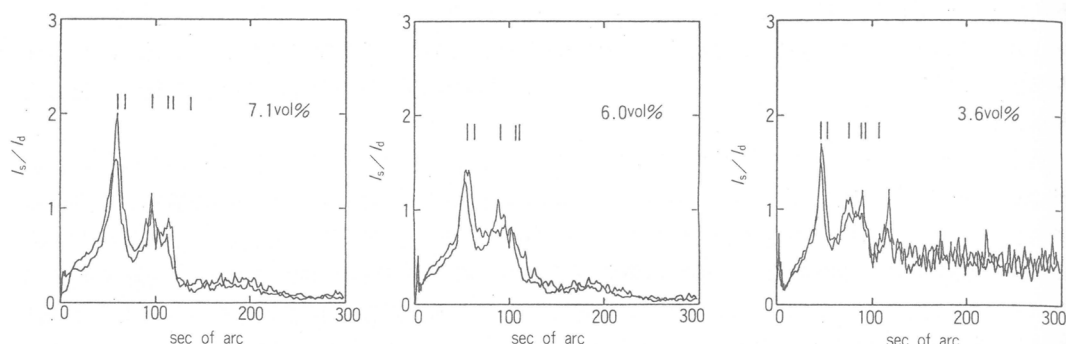


Fig.8 $I_{\text{sample}} / I_{\text{dilute sample}}$ plots of MC-8 latex dispersions.

Accumulation time = 30 seconds.

これら散乱曲線より、粒子内散乱因子を用いて粒子分布をより正確に反映する粒子間構造因子 $S(q)$ が求められるが、現在の時点では散乱強度が十分でなく正確な評価はできていない。ここでは対応するものとして、散乱曲線を、ほぼピークの観察されていない1.4vol.%の散乱曲線で割ったものを示した(図8)〔正確な $S(q)$ を求めるためには、溶媒、セルからの散乱を差し引いた後、 $q \rightarrow \infty$ で $S(q) = 1$ となるように規格化して粒子内散乱因子で除することが必要である〕。図中の立て線はfccの場合に期待されるピーク位置である。いずれもfcc構造が形成されているものと判断できる。さらに正確な $S(q)$ の評価は現在検討中である。

5. ポリマーアロイへの応用

図9は、モンサント化成社のABS樹脂TEX-210の電顕写真(a)とUSAXSデータのGuinierプロット(b)である。写真で黒く写っているのはポリブタジエン相であり、大小2種の球状ドメインとなってポリスチレン-ポリアクリロニトリロール相中に分散していることが分かる。このような球状ドメインの場合、電顕写真の断面は必ずしも球状ドメインの直径を含む断面となっているとは限らないため、ドメインの正確な粒径、そしてその分布を評価することは難しい。また、得られる情報は局所的なものにならざるを得ないので、統計的に信頼性のあるデータとするには、膨大な量の情報を蓄積する必要がある。さらには、試料をスライスする際、力学的歪が加わり、本来球状のものが楕円形状に見えてしまうこともしばしば起こる。これに反し、USAXSでは試料を加工することなく試料の構造に関する三次元情報を容易に得ることができる。図9(b)は、USAXSデータのGuinierプロットであるが、このプロットには直線部分が2カ所見られる。それぞれの傾きから回転半径を求め、球状ドメインの半径を評価すると、それぞれ2840 Åおよび1220 Åとなる。これらは電顕写真から見積もられた値とよい一致を示している。これらポリマーアロイ系、ブロックコポリマー系のミクロ相分離現象においては、しばしばドメインが格子様に配列する現象が報告されており¹⁰⁾、この場合にはさらにドメイン間の干渉によるBraggピークが期待され、USAXSが威力を発揮する対象となるであろう。

Al-Znなどの金属合金(メタルアロイ)においても、Zn成分がドメインを形成する現象が観察される。筆者らの予備的USAXS測定によれば、通常のSAXSでは測定できなかった超小角領域に顕著なupturn挙動が見いだされている¹¹⁾。詳細は現在検討中であるが、USAXS装置が種々の系に応用し得る高い可能性を持つことを強調したい。

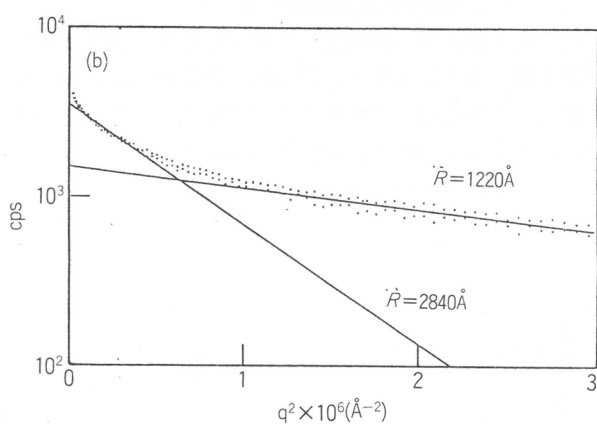
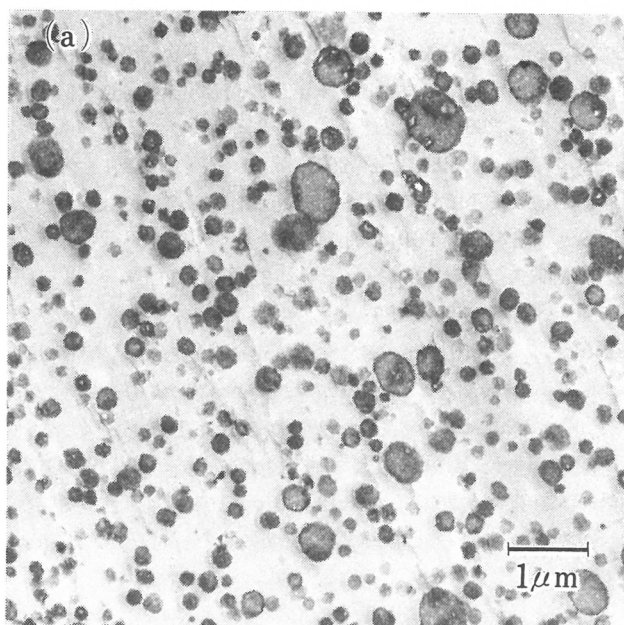


Fig.9 (a) Electronmicrograph of TFX210. (b) Guinier plot of USAXS data for TFX210.

6. おわりに

以上、USAXSの概略といくつかの応用例を示した。筆者らは最近、長尺中性子小角散乱装置を用いてポリスチレンスルホン酸ナトリウム重水溶液の小角領域に顕著なupturn挙動¹²⁾を見出したが、本報に示した以外にも、超小角領域が測定可能となれば多くの系において新たな知見が得られる可能性がある。今回われわれが試作したUSAXS装置は、それらの要求に十分対応し得る性能を有している。本装置は本邦においては第一号機であるが、現在、世界においてもフランス、アメリカで試作が進行しているとのことで、USAXS法は液体論、金属物理学、コロイド科学、材料科学をはじめとする種々の分野で新規な、かつ重要な知見をもたらす手法であると言えよう。

文 献

- 1) N. Ise, T. Okubo, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 393(1980); N. Ise, *Angew. Chem.*, **25**, 323(1986).
- 2) N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura, Y. Hiragi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 7901(1980).
- 3) U. Bonse, M. Hart, *Z. Phys.*, **189**, 151(1966).
- 4) H. Matsuoka, K. Kakigami, N. Ise, Y. Kobayashi, Y. Machitani, T. Kikuchi, T. Kato, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **88**, 6618(1986).
- 5) 松岡秀樹, 垣上康治, 伊勢典夫, 理学電機ジャーナル, **22**, 8(1991).
- 6) 松岡秀樹, 伊勢典夫, 高分子, **40**, 462(1991).
- 7) A. Guinier, G. Fournet, "Small-angle Scattering of X-rays", Wiley, NY, 1955.
- 8) K. Ito, H. Nakamura, N. Ise, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6136(1986).
- 9) I. S. Sogami, T. Yoshiyama, *Phase Transitions*, **21**, 171(1990).
- 10) T. Hashimoto, M. Fujimura, H. Kawai, *Macromolecules*, **13**, 1660(1980).
- 11) H. Matsuoka, N. Ise, K. Osamura, unpublished result.
- 12) H. Matsuoka, D. Schwahn, N. Ise, *Macromolecules*, **24**, 4227(1991)

蛍光偏光解消法による高分子鎖の局所運動の研究

山本 雅英*, 伊藤 紳三郎*
M.Yamamoto S.Ito

1. はじめに

高分子鎖の動的性質は高分子物性を支配する重要な因子であり、これを理解することは応用上のみならず基礎的観点からも重要である。実験的には高分子鎖の分子運動は中性子散乱、誘電緩和、NMR, ESR, 動的光散乱などの新しい測定手段¹⁾により研究され、次第にその様相が明らかにされつつある。また、理論的にも高分子鎖のミクロブラウン運動を記述するモデルがいくつか提出され、実験との対応がなされている。我々は高分子鎖のミクロブラウン運動を蛍光法、すなわち偏光解消法、蛍光消光、エキシマー蛍光などを用いて研究を進めているが、本報告では特に蛍光偏光解消法を用いて希薄溶液における高分子鎖の局所運動について研究した結果について報告する。

2. 蛍光偏光解消法

一般に蛍光性分子は光学的に異方性であり、吸収軸、発光軸をもつ²⁾。例えばアントラセン、ペリレンの最長波長吸収帯および蛍光帯の遷移軸は一致しており、図1に示す吸収軸、発光軸をもつ。したがって、高分子鎖に結合した蛍光性分子を線偏光で励起すると、発する蛍光は偏光している。それゆえ、蛍光性プローブの発する蛍光の異方性比を測定することにより蛍光分子の回転拡散を通して、高分子鎖のミクロブラウン運動についての知見がえられる。

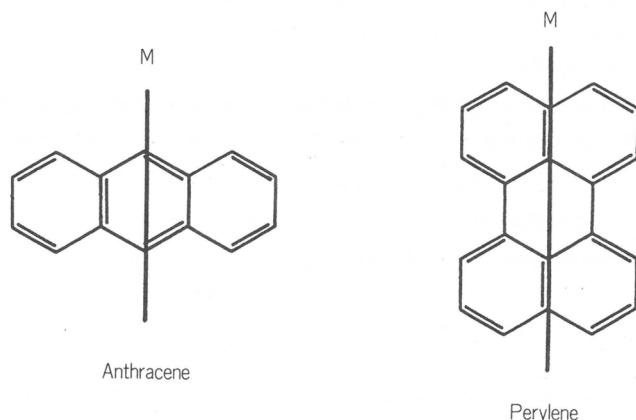


図1 アントラセン、ペリレンの S_1-S_0 遷移の吸収軸、発光軸

* 京都大学工学部高分子化学教室

蛍光の異方性比 R は次式で定義される。

$$R = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp}) \quad (1)$$

ここで $I_{\parallel}$, $I_{\perp}$ は励起線偏光と平行および垂直蛍光成分強度である(図2)。

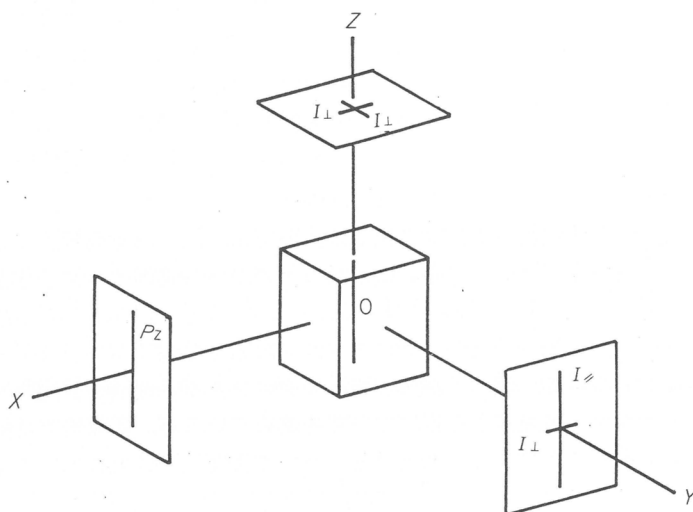


図2 蛍光偏光測定的光学系

系中の回転ブラウン運動が等方回転であるとき、 R は単一の緩和時間 ρ で表わされる。

$$R_0/R = 1 + 3\tau/\rho \quad (2)$$

ここで R_0 は $\rho \rightarrow 0$ のときの異方性比、 τ は励起寿命である。

また、時間分解したときの異方性比 $r(t)$ も同様に定義できる。

$$r(t) = [i_{\parallel}(t) - i_{\perp}(t)] / [i_{\parallel}(t) + 2i_{\perp}(t)] \quad (3)$$

$$= r_0 \cdot \Phi(t) \quad (4)$$

ここで $\Phi(t)$ は遷移モーメントの角度自己相関関数、 r_0 は $t=0$ における異方性比である。

時間分解測定より得られる異方性比 $r(t)$ の解析は、 $r(t)$ を2つの緩和時間 T_1 , T_2 をもつ指数関数の和で表わした式(5)を用いて行った。 x は T_1 成分の分率である。この式(5)は $r(t)$ の減衰曲線をよく再現することが経験的に分かっている。実験データとの対応は式(5)を用いて非線形最小二乗法によるdeconvolutionにより行った。

$$r(t) = r_0 \cdot [x \cdot \exp(-t/T_1) + (1-x) \cdot \exp(-t/T_2)] \quad (5)$$

平均の緩和時間 T_m は、式(6)で定義される。

$$T_m = r_0 \int_0^{\infty} r(t) dt \quad (6)$$

したがって、式(5)を用いると T_m は式(7)で与えられる。

$$T_m = x \cdot T_1 + (1-x) \cdot T_2 \quad (7)$$

蛍光偏光解消法の特徴は、角度相関関数を直接的に時間の関数として測定できることである。短所は、励起プローブを用いるために問題とするセグメントの運動性に影響を与える可能性のあること、蛍光減衰の時間範囲しか緩和時間を測定できないこと、試料高分子の合成が困難なことが多いことなどである。蛍光偏光解消法の原理の詳細な解説は本講演会でも既に西島によりなされている

ので参照されたい³⁾.

3. 実験

3.1 測定装置

時間分解蛍光偏光解消測定のための装置の概略図を図3に示す. 励起パルスは水素放電管 (L, PRA model 510B) からのフラッシュパルスであり, パルス幅は約2 ns (FWHM) である. その発光波長は230~500nmの連続した光となっている. 2枚のカットオフフィルター (F_1), UVD-36 A, SC-37を通した光を励起光とした. 蛍光はカットオフフィルター (F_2), SC-42を通して受光する. 偏光板 (P_1 , P_2) としてPolaroid HNPBを用いた. 信号は単一光子計数法^{4~6)}により測定した. データカウントは平行成分強度のピーク値で約 10^5 個を集積して処理した.

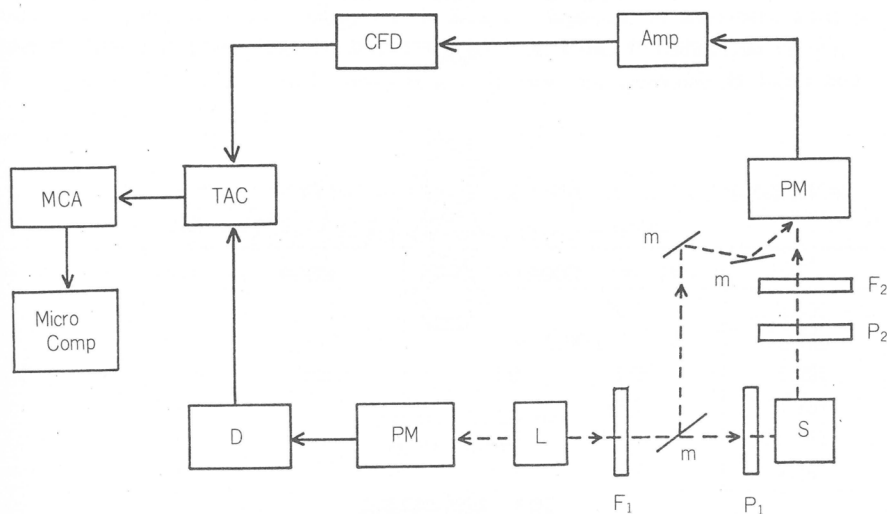


図3 測定装置の概略図. S: 試料, L: 水素放電管, PM: 光電子増倍管, TAC: 時間振幅変換器, D: 波高弁別器, CFD: 定比率波高弁別器, MAC: 波高分析器, Amp: 増幅器, P_1 , P_2 : 偏光板, F_1 , F_2 : フィルター, m: 鏡面, Micro Comp: マイクロコンピュータ

3.2 試料の調製

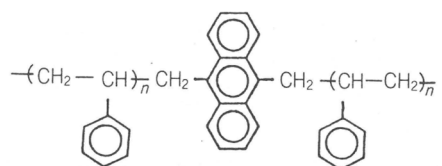
試料は, 各種モノマーのリビングアニオン重合を9,10-ジブロモメチルアントラセンで停止して鎖の中央にアントラセンを結合して調製した(図4)⁶⁾. 蛍光性プローブ, アントラセンの励起寿命は約10nsであり, 高い光学的異方性を示す.

表1に試料, Polystyrene (PS), Poly(α -methylstyrene)(P α MS), Poly(ethyl methacrylate)(PEMA), Poly(methyl methacrylate)(PMMA)の数平均分子量 M_n , 重量平均分子量 M_w , M_w/M_n およびラセミ分率 f_r を示す.

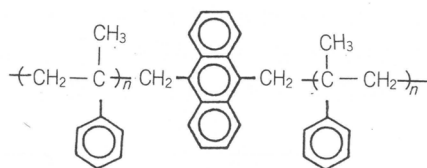
4. 高分子鎖の局所運動

4.1 局所運動の解析

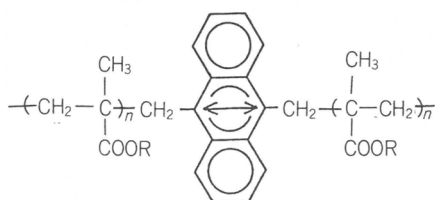
Monnerieらは, アントラセンプローブをポリスチレン⁷⁾, ポリブタジエン⁷⁾, cis-ポリイソプレン⁸⁾の主鎖に導入し, $r(t)$ を測定し, 主鎖ボンドの角度相関について研究した. そして様々な試



PS



P α MS



R = -CH₃, -CH₂CH₃
 PMMA PEMA

図4 試料の構造式

表1 試料のキャラクタリゼーション

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	f_r
PS	9.2	9.7	1.05	0.54
P α MS	20.5	21.5	1.05	0.67
PEMA	12.8	15.0	1.18	0.89
PMMA	15.7	17.7	1.12	0.93

みの結果, Hall-Helfandの相関関数を修正したGeneralized diffusion and loss model (GDL) に基づく式が最も実験結果を説明できるとした. Edigerら⁹⁾はホログラフィックグレイティング法を用いてポリイソブレン鎖について同様にGDLモデルが適用できることを示した. 我々もPMMA鎖について, 提案されているいくつかの角度相関関数(表2)の適応性を調べた⁶⁾. 表3は各モデルの角度相関係数を $r(t)$ の減衰曲線にフィットしたときに得られる r_0 , T_1 , T_2 および χ^2 (1に近いほど適合性がよい) の値を示した. 表3に示すようにどのモデルが最適かということは微妙な問題であり, 今後様々な条件下での検討が必要であるが, 現在のところGDLモデルはPMMA鎖についてもよく合うといえる. 図5は, PMMA鎖について $r(t)$ と時間との関係をGDLモデルでシミュレー

表2 提案されている各種モデルの角度相関関数

Model	Ref.	$\Phi(t)$
VJGM	1	$\exp(-t/T_1) \exp(t/T_2) \operatorname{erfc}(\sqrt{t/T_2})$
JS (5 bonds)	2	$0.578 \exp(-t/T_1) + 0.422 \exp(-t/T_2)$
BY	3	$0.5\sqrt{\pi} \{ \operatorname{erfc}(\sqrt{t/T_1}) - \operatorname{erfc}(\sqrt{t/T_2}) \} / (\sqrt{t/T_2} - \sqrt{t/T_1})$
SY	4	$0.5\sqrt{\pi} \exp(-t/T_2) \sqrt{T_1/t} \operatorname{erf}(\sqrt{t/T_1})$
HH	5	$\exp(-t/T_1) \exp(-t/T_2) I_0(t/T_2)$
WH	8	$(1 - T_3) \exp(-t/T_1) \exp(-t/T_2) I_0(t/T_2) + T_3$
GDL	8	$\exp(-t/T_1) \exp(-t/T_2) \{ I_0(t/T_1) + I_1(t/T_1) \}$

1) B. Valeur, J. P. Jarry, L. Monnerie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 667, 675 (1975),

2) A. A. Jones, W. H. Stockmayer, *J. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 847 (1977), 3) J. T. Bender, R.

Yaris, *Macromolecules*, **11**, 650 (1978), 4) J. Skolnick, R. Yaris, *ibid.*, **16**, 266 (1983), 5) C. K.

Hall, E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3275 (1982), 6) T. A. Weber, E. Helfand, see ref. 8),

7) See ref. 8), 8) J. L. Viovy, L. Monnerie, J. C. Brochon, *Macromolecules*, **16**, 1845 (1983).

表3 各種モデルのPMMA鎖に対する適応性. T_1 , T_2 は表2の中の緩和時間.

溶媒: メチルセロソルブ, 26°C

Model	r_0	T_1/ns	T_2/ns	χ^2
VJGM	0.304	29.1	20.1	1.191
JS	0.272	$\tau_h = 6.38 \text{ ns}^{\text{a})}$		1.101
BY	0.268	3.0	175	1.231
SY	0.269	2.9	69.0	1.187
HH	0.266	158	9.0	1.316
GDL	0.271	56.4	4.2	1.143

a) $\tau_h = 2 / (T_1 + T_2)^{-1}$

$\chi^2 = \sum_i w_i [F^{\text{obs}}(t_i) - F^{\text{calc}}(t_i)]^2 / (n - m)$

w_i は*i*番目のデータ点の重み, n はデータ点の総数, m は変数.

トしたときの曲線である。できるだけ物理的イメージの明確なモデルが望ましい。我々は実験データを整理するためにGDLモデルを用いるか、あるいは緩和時間 T_1 , T_2 をもつ2個の指数関数の和の形、式(5)を用いている。後者でも実験データをよく再現できる。

4.2 分子鎖の動的剛直性

時間分解異方性比 $r(t)$ の測定から平均の緩和時間 T_m が求められる。これは高分子鎖の動的剛直性を表わすパラメーターと考えられる。また、 $r(t)$ の時間減衰曲線の形から、モデルを仮定すると運動の挙動についての知見を得ることができる。いま、Hall-Helfandモデルによると相関関数 $c(x, t)$ は次式で与えられる。

$$c(x, t) = \exp(-t/T_1) \exp(-t/T_2) I_{|x|}(t/T_2) \quad (8)$$

$$I(x) = \int_0^\infty c(x, t) dt = T_2 [(1 + T_2/T_1)^2 - 1]^{-1/4} \cdot \exp(-s|x|) \cdot (\sinh s)^{-1/2} \quad (9)$$

$$s^{-1} = 1 / [\cosh^{-1}(1 + T_2/T_1)] \quad (10)$$

したがって、 s^{-1} は運動の相関する範囲を表わすパラメーターと考えられる。ここで T_1 , T_2 は孤立運動モード、協同運動モードの緩和時間である。

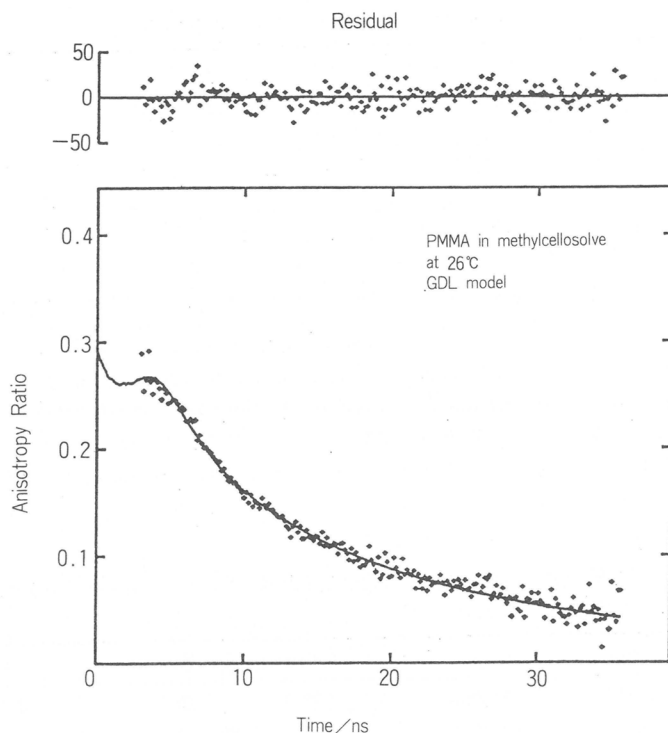


図5 PMMA鎖について $r(t)$ vs. 時間との関係をGDLモデルでシミュレートしたときの曲線。各点は測定点

表4 各種ポリマーの平均の異方性比 $\bar{r}$, T_m および s^{-1}

	$\bar{r}$	T_m/ns	s^{-1}
PS	0.099	5.91	1.24
P α MS	0.116	7.21	1.09
PEMA	0.123	8.06	1.40
PMMA	0.136	10.82	1.67

表4にはPS, P α MS, PEMA, PMMAについての動的剛直性を示すパラメーター T_m および運動のカプリング範囲を示すパラメーター s^{-1} の値を示す。表4の結果は T_m と s^{-1} とはほぼパラレルな関係にあることを示している。我々は、ポリメタクリル酸アルキルの T_m が、Poly(isopropyl methacrylate)(PiPMA)>PMMA>PEMAの順序であることを報告したが¹⁰⁾、この結果も含めて表4の結果は T_m の大きさが同一溶媒、同一温度で次の順序であると結論される。

PiPMA> PMMA>PEMA>P α MS>PS

なぜこのような順序になるかについては詳細な分子論的検討が必要である。高分子鎖の分子構造と形態については、山川¹¹⁾によりHelical Wormlike Chainの理論が展開され、それに基づいた溶液の静的および動的性質の研究が進められている。そのなかで山川らは、静的剛直性と動的剛直性との間に正の関係があることを示している¹²⁾。我々は、ポリメタクリル酸アルキルについて、Hel-

ical Wormlike Chainの理論に基づいて、これらの試料の静的剛直性パラメーター λ^{-1} を評価して、実験で得られた T_m と計算で得られた λ^{-1} との関係には正の関係があることを示した。上述の結果からバルキーな基や二置換型主鎖はポリマー鎖の動的剛直性を増すことが分かる。さらに理論的考察からは立体規則性が高分子鎖の剛直性を支配する重要な因子であることが分かっているので、今後この点については実験的検討が必要である。

なおここで測定している高分子鎖の局所運動を明らかにするために T_m の温度依存性を測定した¹³⁾。図6、表5にその結果を示す。 T_m の活性化エネルギーは溶媒粘度の活性化エネルギーよりも約1～3 kcal/mol大きい。 T_m の活性化エネルギーが大きいほど T_m が大きくなっており、緩和時間 T_m は運動の障壁の高さに支配されていることを示している。

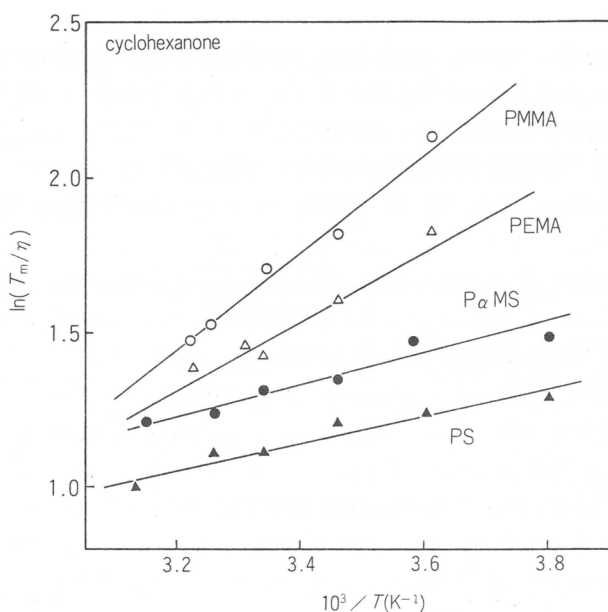


図6 T_m/η のアレニウスプロット、溶媒：シクロヘキサノン

表5 T_m/η の活性化エネルギー、 $E-E_\eta$ と300Kにおける T_m 。溶媒：シクロヘキサノン

Sample	$E-E_\eta$ (kcal/mol)	T_m at 300K(ns)
PS	0.8	5.85
$P\alpha MS$	1.1	7.06
PEMA	2.3	8.30
PMMA	3.1	10.1

5. 結 び

ビニルポリマーの主鎖に蛍光性プローブを結合し、蛍光偏光解消法によりビニルポリマーの局所運動について調べた結果の一端を紹介した。4種のポリマーについて動的な剛直性を比較して、 $PMMA > PEMA > P\alpha MS > PS$ の順序になることを示した。分子構造と動的剛直性との関係につい

ては、さらに詳細な実験的、理論的検討が必要である。実験的には分子構造の異なる多くのポリマーについてデータを集積すること、立体規則性の効果などを検討することが必要である。また高分子鎖の局所運動の解析には適当なモデルが必要であるが、分子鎖を特性づけるパラメーターが入るモデルを用いて、実験データの解析を積み重ねていくことが必要であろう。

またピコ秒からマイクロ秒の時間範囲の高分子鎖の局所運動の全容的観測が望ましい。このような研究はいま緒についたばかりである。

文 献

- 1) R.T.Bailey, A.M.North, R.A.Pethrick, "Molecular Motion in High Polymers", Clarendon Press, Oxford(1981).
- 2) J.Michl, E.W.Thulstrup, "Spectroscopy with Polarized Light", VCH Pub., New York (1986).
- 3) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, 29, 77(1972).
- 4) 木下一彦, 御橋広真編, "蛍光測定—生物化学への応用", 学会出版センター(1983).
- 5) D.V.O'Conner, D.Phillips, 平山 鋭, 原 清明訳, "ナノ・ピコ秒の蛍光測定と解析法", 学会出版センター(1988).
- 6) T.Sasaki, M.Yamamoto, Y.Nishijima, *Macromolecules*, 21, 610(1988).
- 7) L.Monnerie, J.-L.Viovy, in "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science", M.A.Winnik Ed., D.Reidel Pub., Dordrecht(1988).
- 8) V.Veissier, J.-L.Viovy, L.Monnerie, *Polymer*, 30, 1262(1989).
- 9) P.D.Hyde, D.A.Waldow, M.D.Ediger, T.Kitano, K.Ito, *Macromolecules*, 19, 2533(1986).
- 10) T.Sasaki, H.Arisawa, M.Yamamoto, *Polym. J.*, 23, 103(1991).
- 11) H.Yamakawa, in "Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems", M.Nagasawa, Ed., Elsevier(1988), p.21.
- 12) H.Yamakawa, T.Yoshizaki, M.Fujii, *J. Chem. Phys.*, 84, 4693(1986).
- 13) S.Yokotsuka, Y.Okada, Y.Tojo, T.Sasaki, M.Yamamoto, *Polym. J.*, 23, 95(1991).

血液と高分子

一志 道生*, 鶴飼 哲雄*

M. Isshi T. Ukai

1. はじめに

古来「血はいのち」といわれ、血液の循環やはたらきが全くわからなかった時代から、血液の尊さと体の中での重要性が認識されていた。医学、生化学の急速な発展により血液の分析とそのはたらきがかなり詳細にわかってきたとはいえ、まだまだ全貌が解明されきっていないわけではないが、この20年の新たな発見・解明は目をみはるものがある。

血液をめぐる高分子の分野からのアプローチが精力的におこなわれ、特に循環維持、治療などの人工臓器、臨床検査などの領域では、高分子が大きな役割を果たしてきた。

ここでは血液と高分子のかかわりについて、われわれが開発に携わっているものを中心に最近の進歩について概説する(図1)。

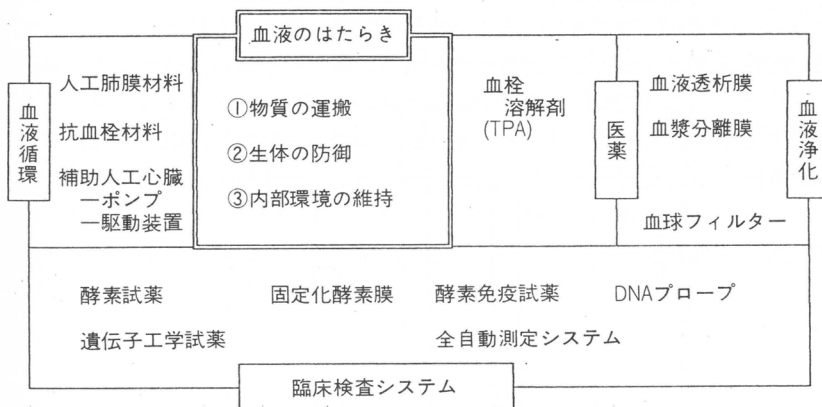


図1 東洋紡の「血液関連」材料・システム

2. 血液循環

血液循環は血液による生命維持機能の中で最も重要なはたらきであり、なかでも心臓と血管のはたらきはその中心である。血液循環を維持しえない心臓疾患に対する治療で外科的な技術進歩とともに、高分子の果たした役割は極めて大きい。人工血管、人工弁や各種血液回路、カテーテル類、さらには大動脈バルーンポンピング(IABP)などの循環系の治療において用いられる高分子はきわめて多岐にわたっている。

これらの治療用具に加えて、急性心筋梗塞、先天性心疾患などによって低下した心機能の回復をはかるため、心機能の一部または全てを一時的に、あるいは半永久的に代行することを目的として、

*東洋紡績株式会社

人工心臓の開発が行われてきた。

ここでは人工臓器の開発プロセスの例として、当社が開発した補助人工心臓ポンプの開発経緯を若干詳しく紹介する^{1,2)}。

人工心臓を開発するに当たっては、心臓の主機能である血液の循環に加えて、血液と高分子が接触することによって、血液凝固系が活性化され、血栓が形成されるのを防ぐ(抗血栓性)必要がある。

抗血栓性を付与する手段としては、表面不活性化(マイクロ相分離構造や親水性物質の表面グラフト)あるいは生理活性物質(ヘパリンなど)を固定化するか徐放化などが検討されている。

当社のポンプの開発において、セグメント化ポリウレタンが機械的強度、耐屈曲疲労性などの物性にすぐれ、かつマイクロ相分離構造を発現して抗血栓性にもすぐれる点に着目してこの詳細な分子設計と機能評価をおこなった。

ポリウレタンの分子骨格として、ジイソシアネート成分は物性面から4-4ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を、ポリエーテルジオール成分はポリテトラメチレングリコール(PTMG)を選び、種々の鎖延長剤を用いて重合したポリマーの抗血栓性を桜井法(カラム法)によって評価した。また材料表面への血小板粘着性ならびに粘着した血小板の形態変化をSEMで観察評価した。図2に示したようにエチレンジアミン(EDA)ならびに1,2-プロピレンジアミン(PDA)が血小板の粘着抑制効果にすぐれていることを見出した。粘着血小板の形態変化の抑制に関してはSEM観

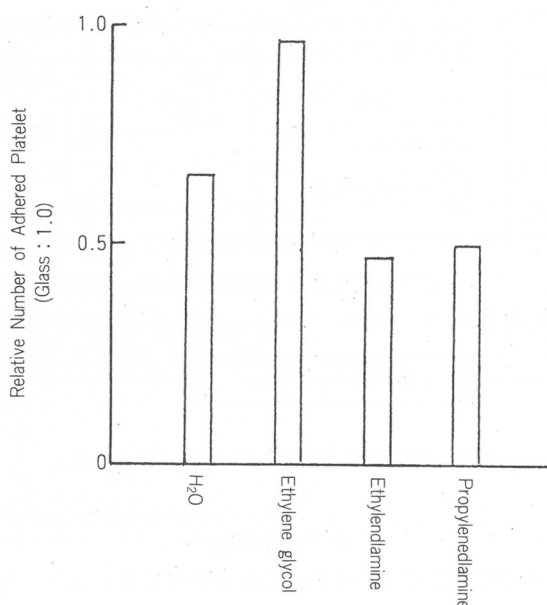


図2 ポリウレタン鎖延長剤の種類と血小板粘着性に及ぼす影響

察結果からPDAがすぐれていることがわかった。さらに形成加工性の観点からの評価、例えばポリマーの溶剤に対する溶解性、成形皮膜の表面平滑性などの評価を加えて総合評価として、PDMを鎖延長剤とした。

次いでMDI-PTMG-PDAポリマー系において、PTMGの分子量を最適化するため、分子量の異なるPTMGを用いて重合したポリマーをカラム法で評価し、血小板の粘着性が分子量1300付近で

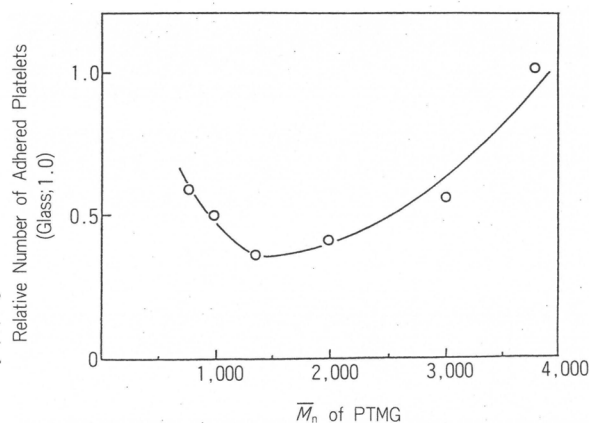


図3 PTMG分子量の血小板粘着性に及ぼす影響

最小になることがわかった。この結果にもとづき、MDI-PTMG(1300)-PDA系ポリマーをポンプの血液接触面のコーティングに用いることとし、TM-3と命名した(図3)。

なおポンプのハウジングはさらに高い硬度が必要なことからPTMG(850)系ポリマーを用い、ダイヤフラム基材としては柔軟性ならびに耐屈曲疲労性が必要なことからPTMG(200)系ポリマーを開発した。これらはそれぞれTM-1, TM-5として機能毎に使い分けている。

次にこれらの材料を医療用具に用いるためには、モノマーならびにオリゴマーを極限まで除去精製した医用グレードにする必要があり、このための精製ノウハウを確立した。精製後のTM-3は既存の人工心臓用ポリウレタンと比較して大幅にオリゴマーが除去されている(図4)。

またこの精製工程で生物学的安全性の面から好ましくないとする芳香族アミノ末端基量も既存のものに比して1/7に減少している。

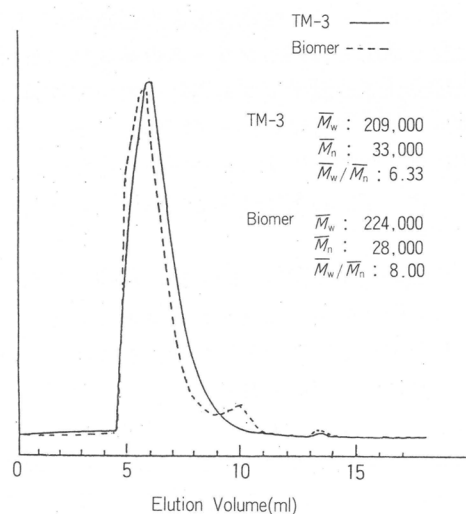


図4 TM-3の溶出物分析結果

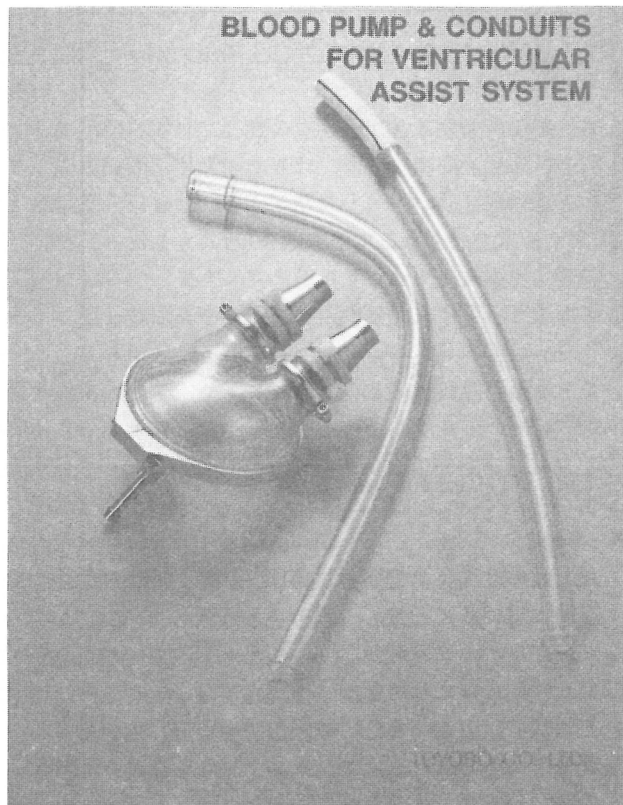


図5 補助人工心臓ポンプ

精製したTM-3は新規医療用具材料として必要な安全性試験(溶出物, 急性毒性, 発熱性物質, 溶血性, 皮内反応, 移植, 変異原性および亜急性毒性の各試験)を実施して, 全項目に合格を確認した。このようにして安全性を確認したTM-シリーズのポリマーを用いて, 図5に示した国立循環器病センターで開発された補助人工心臓ポンプを当社において作製し, 同センター内において山羊に装着した動物実験を10例, 1~3ヶ月にわたって実施し, ポンプ内への血栓付着, ポンプ機能に損傷のないことおよび山羊にポンプ装着による副作用が生じないことを確認した。

ポンプの開発と平行して, ポンプを心機能に模して駆動させるための補助人工心臓駆動装置の開発も進められた。

TM-シリーズ製補助人工心臓の臨床試験は, 国立循環器病センターならびに埼玉医科大学を主幹施設として, 通常の補助循環の限界を越えた高度心不全患者に対して, 1986年4月から1988年7月にわたって適用され, その有用性ならびに安全性が確認された。この結果にもとづき厚生省に製造承認申請をおこない1990年1月に製造認可された。

補助人工心臓に続くものとして, 現在, 米国ならびに日本を中心に完全置換型の人工心臓の開発も進められており, 経済的エネルギー伝達システム, 材料の長期耐久性ならびに抗血栓性などの諸課題の解決が研究の焦点となっている。これらの諸課題が解決されれば, 重症の心不全患者の救命も移植に頼るだけでなく, 治療の選択肢が増えて, より救命率も向上するものと, 今後の進歩が期待されている。

3. 人工腎臓(血液透析)

血液は各臓器ならびにからだの末端まで送り込まれ、栄養分などの補給と代謝老廃物を運び去るキャリアーの役割を果たしている。この老廃物を含んだ血液を浄化する腎臓が機能不全になると、水分、尿素、クレアチニンの代謝老廃物が対内に蓄積して、重篤な場合にはきわめて短時間に死にいたる。この血液浄化の代表的な治療として、中空糸膜を用いた血液透析による人工腎臓がある。この治療法は1975年ころから、高分子の中空糸膜の発達によって本格的に普及しはじめ、現在では週2～3回の透析を受けている患者数は日本で10万人、世界では30万人にのぼっている。この治療法は完全に定着しており、透析を受けているほとんどの患者が社会復帰するにいたっている。

このような人工腎臓の発達は、血液のアクセスとしての内シャント、血液回路、循環装置システムなどの周辺技術開発に加えて、すぐれた性能の透析膜、特に高分子の中空糸膜が次々と開発され、

表1 中空糸膜の種類と用途

膜の分類	孔径 対象粒子径	分子量	分離モジュール	用途(例)
	100,000	(nm)		
ろ過	10,000	白血球	(血球フィルター)	免疫疾患治療 輸血
		赤血球		
		血小板		
精密ろ過	100	1,000	バクテリア	採血漿
		1,000,000	血漿分離フィルター 血漿分画フィルター	血漿交換 免疫疾患治療
限外ろ過	10	100,000	グロブリン	高性能 人工腎臓
		10,000	アルブミン β 2-ミクログロブリン	
透析	1	1,000	V B ₁₂	従来タイプ 人工腎臓
		100	クレアチニン	
逆浸透	0.1	10	尿素 NaCl	超純水 海水淡水化 有機液体分離
		10	水	
液体透過			He, H ₂	人工肺
ガス透過			O ₂ , N ₂ , CO ₂	ガス分離

これらの大量生産技術の確立によって品質ならびに経済性の面でも大幅な進歩がなされたことによっている。

しかし、このような人工透析によって救命、延命、社会復帰が可能になると、長期の透析治療による各種の合併症が問題となり出した。1978年ころから膜の生体適合性についての問題提起がなされ、また単なる低分子物質の除去だけでは不十分で、漠然とながら分子量が数千の中分子量の老廃物の蓄積が問題視された。

さらに1986年、下条らによって³⁾、長期の透析患者に多発する手首のしびれなどの手根管症候群に代表されるに及んで、この分子領域までの老廃物除去に焦点が絞られてきた。

これらの諸問題に対して、当社で進めてきた中空糸膜技術の開発について紹介する。当社では、ガス分離膜、逆浸透膜から血液透析血漿分離にいたる、幅広い膜孔径カバーする各種の中空糸膜を開発している(表1)。

図6に中空糸膜ならびにモジュールの設計の概念的なコンセプトを示したが、血液透析膜においては特にモジュール設計を考慮した中空糸膜設計が最終製品性能を支配することから、これは高分子化学、繊維紡糸、流体流れ工学などを複合した技術といえる。

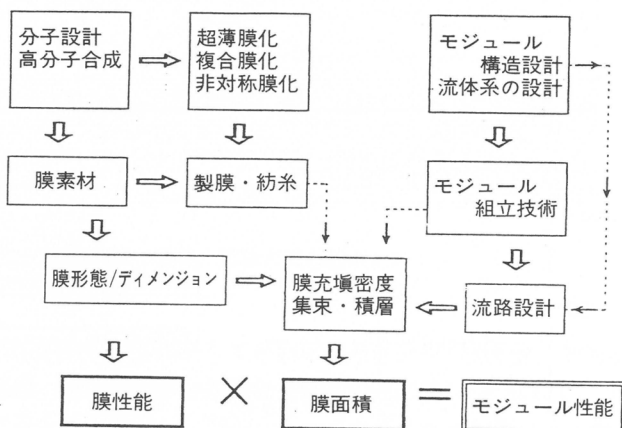


図6 中空糸膜ならびにモジュールの設計フロー

当社の血液透析膜は、膜素材としてアセテートを用いており、これは従来主流の再生セルロース(キュプロファン、アセテートから再生したセルロース)と比べて、透析性能面では同レベルで、生体適合性の指標とされる白血球の変動ならびに補体活性化も少なく、凝血や残血の少ない特長をもっている(FB-T膜)。

この中空糸膜の技術的なポイントは、シャープな孔径、15 μ mと薄い膜厚で均一、真円であり、さらに中空糸にクリンプを付与することによって透析液側の液流れの均一性と表面更新性を高めて、高い透析性能が得られている(図7、図8)⁴⁾。

さらに最近注目されている β 2MG除去についても、新しいコンセプトの中空糸膜を開発している。これは膜素材としてさらに生体適合性にすぐれているトリアセテート(CTA)を用い、透析膜としての極限まで膜孔径を高めることによって、 β 2MGの除去性が高くしかもタンパク質(アルブミン; 分子量67000)のリークの少ない中空糸膜となっている(FB-U膜)。

方式							
工程	紡糸後処理	紡糸ノズル	紡糸後工程	組立工程	組立工程	組立工程	無処理

図7 血液透析用中空糸膜モジュールの透析効率向上方策

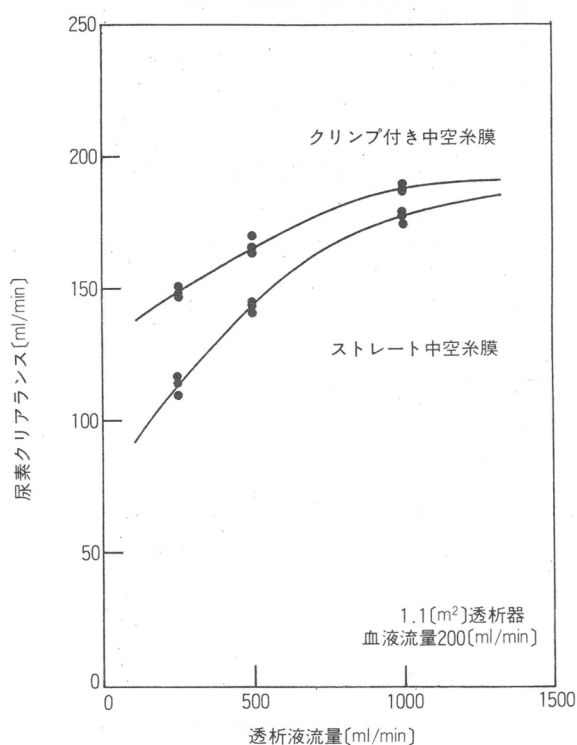


図8 血液透析効率に及ぼすクリンプの効果

従来、 $\beta 2$ MGを除去するためには、単なる分子の拡散による透析法によるものでは分子サイズの大きさから原理的に不可能であり、ろ過法である程度のタンパク質をリークさせながらしか $\beta 2$ MGは除去できないとされてきた。

これに対して当社のFB-U膜では、透析膜としての極限まで膜孔径を大きくしてあり、これに血液を通すと膜表面にアルブミンが吸着して単分子膜を形成し、膜の孔径分布がさらにシャープになるので、 $\beta 2$ MGは透析機構で透過するがアルブミンは透過しない特性が発現するのである。またこの中空糸膜でも上述したようにクリンプを付与しているので、低分子量成分の透析効率もきわめ

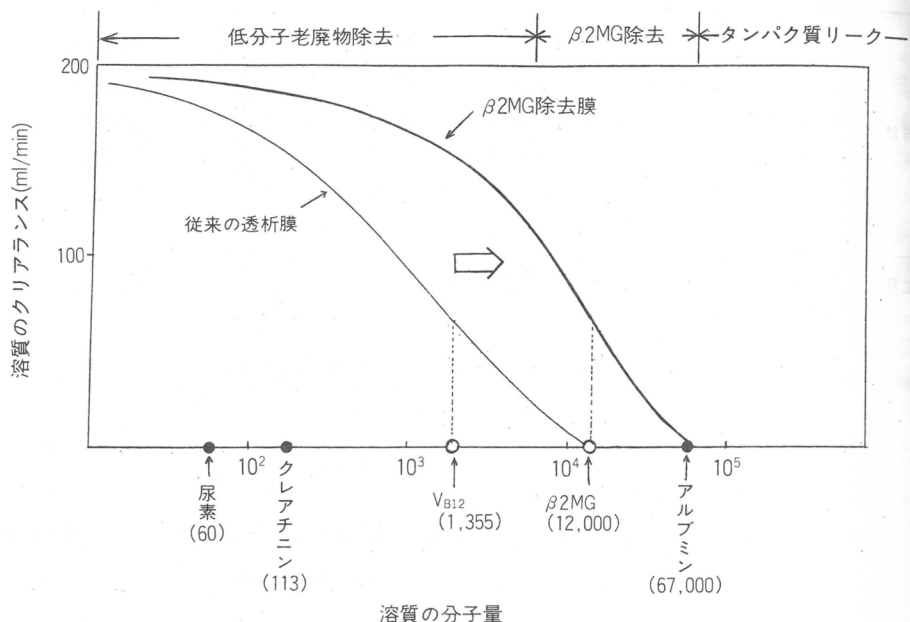


図9 FB-U膜の孔径分布と透析効率

て高い(図9)⁶⁾。

従来から行われている通常の透析操作法でも、アルブミンのリークがほとんどない状態で、 $\beta 2$ MGを高レベルで除去できることが、臨床面でも工学的な解析でも確かめられており、この分野で注目されている^{6, 7)}。

このように $\beta 2$ MG除去透析膜は、人工高分子膜とタンパク質との巧みなハイブリッドによって新たな機能付与できたもので、今後もこのようなアプローチに加えて表面の積極的な化学修飾、形態修飾などによって、一歩ずつ工学面からも生体機能膜に近づく努力がなされるものと期待される。

4. 血漿分離

血液はリンパ球、白血球、赤血球ならびに血小板などの固形成分と、脂質、タンパク質、ホルモン、塩類ならびに各種の代謝老廃物を含んだ溶液部分つまり血漿からなっている。

献血などによって採取された血液は、そのまま輸血に使用される場合もあるが、大部分は赤血球、血小板や血漿などの各成分に分けて、それぞれの目的に応じて成分輸血の形で使用される。またさらに血漿を分画してアルブミン、グロブリン、第Ⅷ凝固因子などの血液製剤として使用されるようになってきている。このような血球成分と血漿成分とを分離する方法としては、従来、成分の比重差による遠心分離法が主として用いられてきた。しかしながら、遠心法では、血球と血漿とを完全に分離することは不可能で、どうしても血球の混入、汚染は避けられなかった。

これに対しては血球と血漿とをサイズで単純に分離できるように、 $0.3\mu\text{m}$ 付近の膜孔径の大きい血漿分離用中空糸の研究が各方面で進められてきた。

しかしながら、*in vitro*でのモデル評価では血球と血漿の分離が可能な中空糸膜が得られても、実際に新鮮な血液を通してみると、タンパク質の膜表面への急速な付着、めづまりにより透過速度

の低下や血漿成分の透過率の低下などが著しいものが多いことがわかった。特に血友病の治療に欠くことのできない第Ⅷ凝固因子の透過率が低いものが多いため、せっかく採取した血漿も利用価値が低く、献血のような採血漿に広く実用化されるには至らなかった。

当社では膜素材としてトリアセートを用い、従来の中空糸膜形成条件と異なる新中空糸膜紡糸法を採用することによって、第Ⅷ凝固因子を90%以上透過させ、かつ目づまりや溶血性の少ない血漿分離を初めて開発した(PEF膜)。

この新しい血漿分離膜は、採血漿用膜システムとして我が国ではじめて厚生省の認可取得をしたもので、すでに日赤の献血による成分採血に採用されている(図10)⁸⁾。

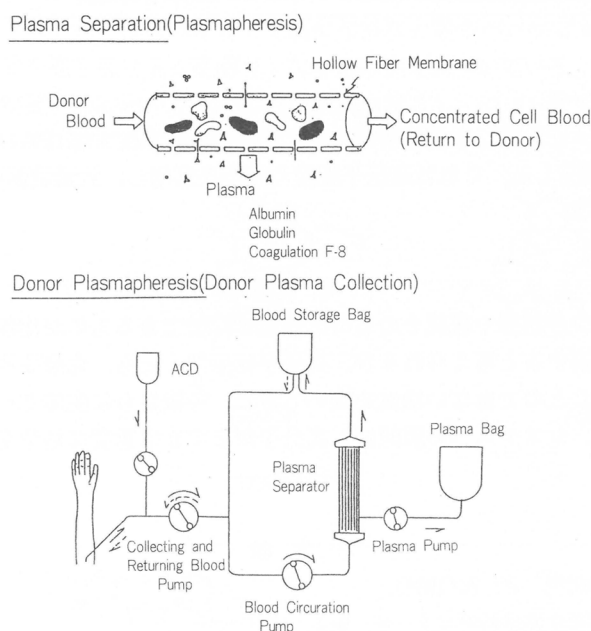


図10 血漿分離膜と成分採血漿

なお、この膜は、上でのべた、採血漿用に止まらず、自己免疫疾患における免疫抗体タンパク質の除去にも有効なことから、これらの疾患の治療用としても使用されている。

今後は、このような単純なサイズによる膜分離技術と、特定の免疫吸着性のリガンドを固定化した吸着材による吸着除去技術との組合せシステム化により、さらに進んだ治療ならびに予防法が発達するものと期待される。

5. バイオテクノロジー

当社のバイオテクノロジーの歴史は古く、昭和23年(1948年)から、レーヨンパルプ工場の廃水対策の一貫として、亜硫酸パルプ廃液中の糖分の有効利用が計画され、酵母の生産研究が開発された。その後、持続的な開発と変遷を経て、各種酵母、診断薬用高純度酵素、各種の酵素、酵素免疫(EIA)診断薬などを事業化した。さらに遺伝子工学や細胞工学の研究に必要な遺伝子組換え用制限酵素や成長因子を開発、上市している⁹⁾(表2)。

また、これらの酵素から出発した生化学事業の基盤技術をさらに発展させて、遺伝子工学による

表2 東洋紡の生化学事業

要素技術	製品
菌株の育種	診断薬用酵素
菌体培養	生化学診断薬
酵素精製	遺伝子工学用酵素
免疫	EIAボール, プレート
高分子固定化	膜センサー
機器システム	DNAプローブ
遺伝子工学	生化学分析機器

医薬の開発も進めている。

この最初のアイテムとして、血栓溶解剤として最近注目されているtPA(組織プラスミノーゲンアクチベーター)を開発した。これは遺伝子組換え技術を応用し、大量培養技術を確立し、現在臨床試験を実施している。

6. むすび

合成高分子そのものが臓器や医薬そのものに完全に代替できるものが出現するにはまだ多くの年月と研究開発努力を要すると考えられるが、高分子は少なくとも、血液を通して生体と深い関わりをもち、もはや欠くことのできない地位を築いてきた。今後さらに生体とハイブリッド化する高度に機能化された材料、システムへの展開に、高分子がますます重要な地位を占めるものと期待される。

文 献

- 1) 村山 健, 生体材料, 2, 25(1984).
- 2) 村山 健, 多相系生医学材料ニュース No.9, 171(1985).
- 3) F. Gejyo, T. Yamada et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 129, 701(1985); 下条文武, ほか, 臨床透析, 2, 61(1986).
- 4) 宮城 守雄, ほか, 化学工学協会第17回秋季大会研究発表講演要旨集, 581(1983).
- 5) 大野 仁, ほか, 膜(Membrane), 13, 248(1988).
- 6) 平沢 由平, 腎と透析, 23(1), 59(1987).
- 7) M. Mineshima et al., *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 33(3), 103(1987).
- 8) 福井 清, 膜分離技術マニュアル(㈱アイピーシー), 362(1990).
- 9) 依田賢太郎, 繊維と工業, 43(9), 360(1987).

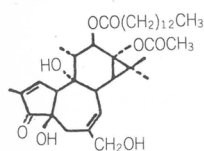
発ガンプロモーターの細胞への情報伝達機構に関する研究

今西 幸男*, 木村 俊作*

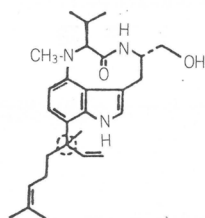
Y. Imanishi S. Kimura

1. 緒 言

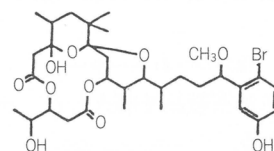
化学発ガンはイニシエーションとプロモーションの2段階で引き起こされるという考えが提案されている。これは、マウスの背中にそれだけでは癌にならない量のベンツピレンを塗布した後、発ガン性のないクロトン油を塗り続けると皮膚ガンになる事実に基づいている。すなわち、イニシエーション段階では発ガン物質が細胞内の遺伝子に突然変異を起こし、つづいて発ガンプロモーターの刺激を受けることによって、はじめて癌が発生する。



TPA

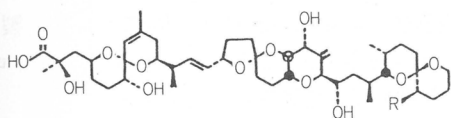


Telecin

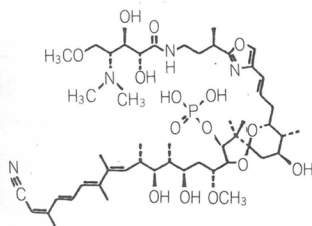


Aplysiatoxin

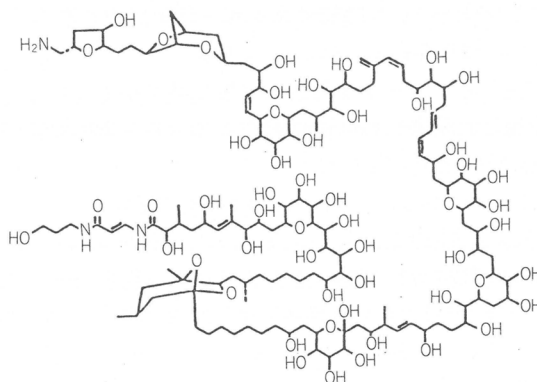
TPA-type



Okadaic acid



Calyculin A



Palytoxin

non-TPA-type

図1 TPAおよび非TPA型の発ガンプロモーターの分子構造

*京都大学工学部高分子化学教室

現在、種々の発ガンプロモーション活性を示す化学物質が見出されており、それらはTPA(12-O-テトラデカノイルホルボール-13-アセテート)型と非TPA型の2種類に分類できる(図1)。TPA型発ガンプロモーターとしては、テレオシジンやアプリシアトキシンなどが見出されており、タンパク質リン酸化酵素、プロテインキナーゼCを活性化する。一方、非TPA型としては、オカダ酸、カリキュリンAやパトリキシンなどがあり、プロテインキナーゼCの活性化を誘導しない。しかし、オカダ酸はプロテインホスファターゼ1や2Aの酵素活性を阻害することが示されており、いずれの型の発ガンプロモーターにおいても、細胞膜において情報伝達に關与する酵素活性を調節することにより、プロモーション活性を発現すると考えられている。

これらの情報伝達に關与している酵素は膜結合性酵素であり、酵素活性は一般に脂質膜構造の影響を強く受ける。発ガンプロモーターは膜結合性酵素に直接結合してその酵素活性を変えるが、脂質膜領域に分配されることにより脂質膜構造の変化を誘起し、間接的に酵素活性に影響を与えることも予想される。ここでは、発ガンプロモーションの機構を解明するために、発ガンプロモーターと脂質膜との相互作用や、膜結合性酵素の活性と脂質膜構造との關係について検討した。

2. 実験

2.1 発ガンプロモーター

TPAは市販品を購入した。テレオシジンやオカダ酸は国立がんセンター藤木博太博士からの恵による。

2.2 FT-IR測定

FT-IR測定は、CaF₂セル(光路長50 μ m)を用いて、Digilab社のFTS-15Eフーリエ変換分光光度計により行った。ジバルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)で構成される多重層ベシクルを重水緩衝液に分散させ、発ガンプロモーターなどを添加して測定した。

2.3 膜融合の評価

ホスファチジルセリン(PS)とコレステロールの混合膜(6/4, mol/mol)でリポソームを調製し、Tb³⁺/ビリジンジカルボン酸(DPA)法あるいは7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazo-4-yl(NBD)からローダミン(Rho)への励起エネルギー移動効率を測定する方法を用いて膜融合を評価した。

2.4 脂質膜を通してのCa²⁺の移動

Ca²⁺とキレートを形成して蛍光強度が上昇するQuin 2を、DPPCリポソームに内包し、外水相にCa²⁺を配置した。発ガンプロモーター添加による蛍光強度の変化を、励起波長339nm、モニター波長510nmで追跡した。

2.5 ホスホリパーゼA₂(PLA2)の酵素活性

2.4と同様にQuin 2を内包したDPPCリポソームを調製し、外水相にCa²⁺を配置した。この分散液にPLA 2を添加し、PLA 2による脂質分子の加水分解が起こると、脂質膜を通してのQuin 2あるいはCa²⁺の移動が起こりQuin 2の蛍光強度が増大する。したがって、PLA 2添加に伴う蛍光強度の変化を各発ガンプロモーター存在下で比較し、酵素活性に及ぼす発ガンプロモーターの効果を検討した。

2.6 オカダ酸の脂質膜透過性

オカダ酸と多重層リポソームとをインキュベートし、遠心してリポソームを沈降させたのち上澄みに残存するオカダ酸を定量して、脂質膜を透過してリポソーム内に取り込まれたオカダ酸を算出した。オカダ酸の濃度を決定するため、オカダ酸とアントリルジアゾメタンと反応させ、得られたアントリル基でラベルされたオカダ酸をHPLCで分離し蛍光法で定量した。

2.7 プロティンホスファターゼ2Aの酵素活性

ヒストンH1をプロティンキナーゼCでリン酸化することにより、 ^{32}P でラベルした基質を得た。ホスファターゼと30℃、10分間インキュベートし、基質に残存する ^{32}P を定量して酵素活性を求めた。

3. 結果および考察

3.1 TPA型発ガンプロモーターの脂質膜への分配と膜流動性の変化¹⁾

DPPCベシクルのC-H対称およびC=O伸縮振動に基づく吸収の線幅の温度依存性について解析した。図2にC-H対称伸縮振動に基づく吸収の線幅の温度依存性を示した。相転移温度である41℃以下になると線幅が減少している。これは、二重層膜が液晶状態からゲル状態に変化し、脂質分子の運動性が減少するためである。発ガンプロモーターであるTPAを添加して線幅の温度依存性を調べたところ、ゲル状態ではプロモーター添加による影響は見られなかったが、液晶状態の膜に対しては、線幅がプロモーターの存在により減少しており、TPAは膜に分配して脂質分子の運動性を抑制することがわかった(図2)。一方、C=O伸縮振動の線幅については、TPAの添加効果は認められなかった(図2)。

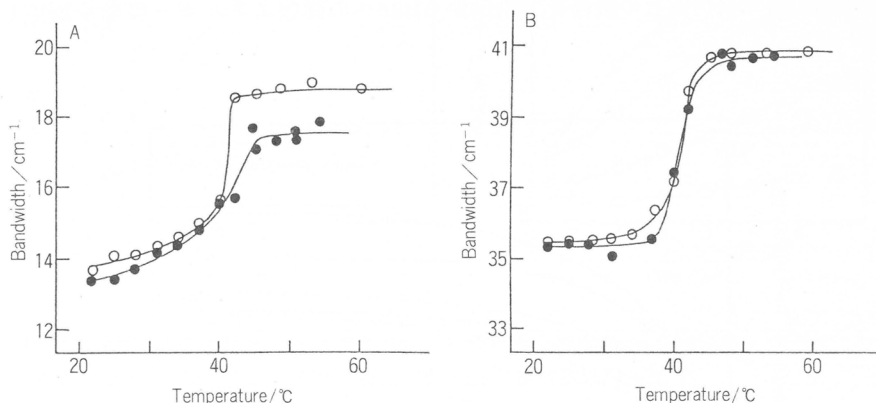


図2 DPPCリポソームのFT-IR測定でのA;C-H対称伸縮振動およびB;C=O伸縮振動に帰属される吸収の半値幅の温度依存性。○はDPPCリポソーム、●はTPA存在下([TPA]/[DPPC]=1/50)。

テレオシジン添加によるC-H対称およびC=O伸縮振動の吸収の線幅の変化を調べたところ、相転移温度以上、以下の全温度範囲においてテレオシジン添加により線幅の減少が観測された。C=O伸縮振動吸収にも変化が見られたことより、テレオシジンは脂質膜表面の極性領域に取り込まれることが示された。テレオシジンと脂質分子の極性基との相互作用により、極性領域での脱水和が起こり脂質分子の運動性が抑制されると考えられる。

発ガンプロモーターの脂質膜流動性に及ぼす効果を、蛍光プローブを用いた定常光による蛍光偏光消度を測定して調べた。TPAはDPPCベシクルの相転移温度以上において膜深部に分配されるジフェニルヘキサトリエン(DPH)の偏光度を増大させた。一方、膜表面に分配される8-アニリノナフタレンスルホン酸(ANS)の偏光度にはそれほど顕著な影響は観測されなかった。これに対し、テレオシジンは、DPHおよびANS両者の偏光度を相転移温度以上および以下で増大させた。蛍光プローブの偏光度の増大は、脂質膜流動性の減少を意味しており、蛍光法からもFT-IRから得た結

果と同様に、TPAは膜深部に、テレオシジンは膜表面に分配されて、脂質分子の運動性を抑制することが示された。

これらの結果は、発ガンプロモーターが脂質膜に分配されて膜の物理的状态を変えることを示している。また、発ガンプロモーターの種類によって脂質膜に及ぼす効果の程度が異なり、このことは発ガンプロモーターの種類によって生理活性が異なることと対応していることを示唆する。

3.2 Ca^{2+} によって誘起される脂質膜融合に及ぼす発ガンプロモーターの影響²⁾

テレオシジンは膜表面に分配される脂質膜の脱水和を引き起こすのに対し、TPAは膜深部に分配され膜を横切つての欠陥を誘導することが示唆された¹⁾。TPAとテレオシジンとで脂質膜構造に与える影響は異なると考えられる。このことを、さらに調べるため、酸性脂質を含むベシクルの Ca^{2+} による融合に及ぼす発ガンプロモーターの効果について検討した。一般に、脂質膜の融合は脂質膜の欠陥に大きく影響されることが知られている。

Tb^{3+} とDPAをそれぞれ内包するリボソームを、PSとコレステロール混合膜を用いて調製し、 Ca^{2+} によって誘起される膜融合を Tb^{3+} /DPA錯体の蛍光を測定して評価した。図3に Ca^{2+} 添加に伴う錯体の蛍光強度の時間変化を示した。TPA存在下では蛍光強度の増大が抑制されるのに対し、テレオシジン存在下では逆に増大した。このように、TPAとテレオシジンとでは膜融合に対しての逆の作用を示した。TPAの膜融合抑制効果は、NBD脂質とRho脂質とからなるリボソームとプローブを含まないリボソームとの融合を、NBDからRhoへの励起エネルギー移動を測定しても確認された。

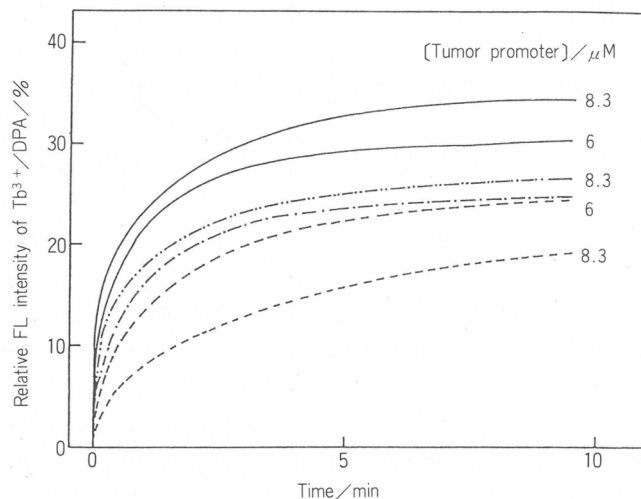


図3 PS/コレステロール(6/4)混合膜の Ca^{2+} 添加による膜融合に対する発ガンプロモーターの添加効果。
 ……: TPA, —: テレオシジン, — · —: ホルボール, および — · —: 添加物なしの各場合。
 縦軸は、 Tb^{3+} /DPA法による蛍光強度の変化を表す。

膜融合は膜表面に欠陥があると促進される。テレオシジンは膜表面に分配され脱水和を引き起こすことから、膜融合を促進したと考えられる。一方、TPAの場合、膜深部に分配され膜融合を促進するような欠陥を膜に誘導しなかった。膜表面に結合する Ca^{2+} 量を定量したところ、TPA存在下では結合量が減少した。したがって、TPAは Ca^{2+} と脂質膜との相互作用を弱めることにより、

膜融合を抑制したと考えられる。

3.3 テレオシジンによる脂質膜を通しての Ca^{2+} の移動³⁾

DPPCリポソームを調製し、脂質膜を通しての Ca^{2+} の移動をテレオシジンの濃度を変えて測定した(図4)。テレオシジンが数 μM の濃度で存在するとQuin 2の蛍光強度が増大した。相転移温度以下では、蛍光強度の増大速度は外相の Ca^{2+} 濃度が高い方が大きくなった。一方、テレオシジンを添加しても実験範囲の濃度ではリポソームの破壊は起こらないことを、次のような2種類の方法で確認した。

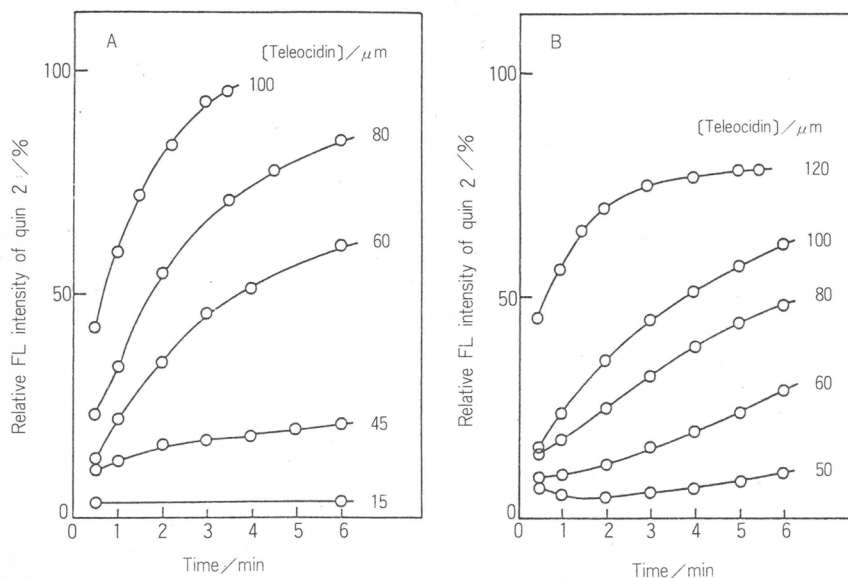


図4 Quin 2を内包したDPPCリポソームでの、テレオシジン添加による膜を通しての Ca^{2+} の移動。Aは26°C、Bは47°Cでの結果。リポソーム外水相の Ca^{2+} 濃度は10mM。

i) リポソームのGPCカラムからの溶出曲線を、テレオシジン添加前後で比較したところ、ほとんど変化は認められなかった。ii) 蛍光プローブでラベルしたデキストランを閉じ込めたリポソームを調製し、これにテレオシジンを添加しても、内水相からのデキストランの放出はほとんど観測されなかった。以上のことから、テレオシジンは数10 μM の濃度で存在すると、 Ca^{2+} が透過できるような欠陥を脂質膜に誘起することがわかった。

2価イオンの種類を変えて同様の実験を行ったところ、テレオシジンは Ca^{2+} を一番良く透過させ、続いて、 Ba^{2+} の順となった。このことは、イオン透過がイオン半径ではなく、脂質膜表面への2価イオンの吸着量と関係付けられることを示している。すなわち、膜表面に吸着されやすいイオンほど、テレオシジンによって誘起される欠陥を介して膜を透過すると考えられる。

相転移温度以下で、テレオシジンによって誘起される膜の欠陥については、脂質膜の相分離にともなう境界領域での“crack”と考えられる。他の発ガンプロモーターとしてTPAや、膜構造を変化させると報告されているコレステロールやホスファチジン酸を数10 μM の濃度で添加しても、テレオシジンのような効果は観測されなかった。したがって、テレオシジンは膜構造に大きな変化を誘起することがわかった。

3.4 ホスホリパーゼA₂(PLA₂)の酵素活性に及ぼす発ガンプロモーターの効果⁴⁾

PLA₂はリン脂質の2位のアシル鎖を切断して、プロスタグランジンの前駆体であるアラキドン酸を遊離することにより、皮膚の炎症過程に関係していると考えられている。TPA型の発ガンプロモーターはプロスタグランジンE₂の産生を促進することから、PLA₂を活性化させると予想されている。そこで、Quin 2を内包したDPPCリポソームを用いて、PLA₂の酵素活性に及ぼす発ガンプロモーターの効果を解析した。

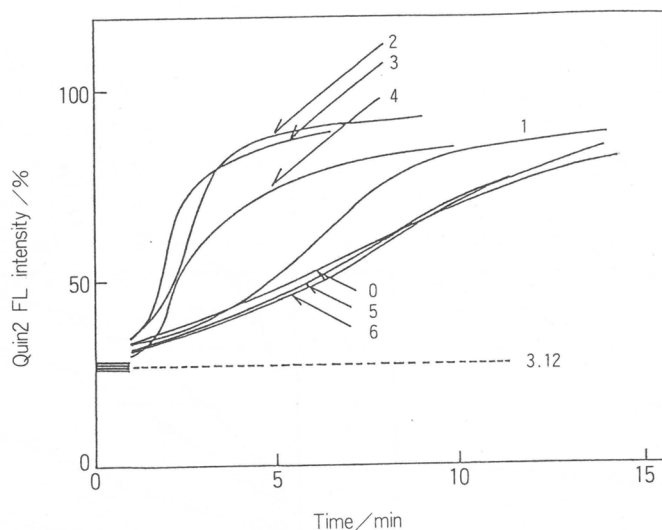
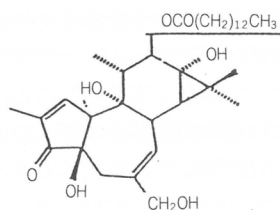
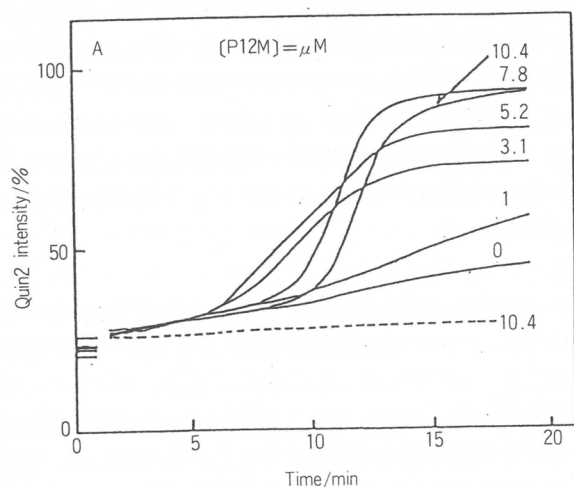


図5 PLA₂による相転移温度以下のDPPCリポソームの加水分解に及ぼすTPAの添加効果。温度は30℃。TPAの濃度：0, 0 μM；1, 1 μM；2, 2.1 μM；3, 3.1 μM；4, 5.2 μM；5, 7.8 μM；6, 10.4 μM。縦軸は、Quin 2を内包したリポソームで、外水相にCa²⁺を配置した系でのPLA₂添加に伴う蛍光強度の変化を表わす。

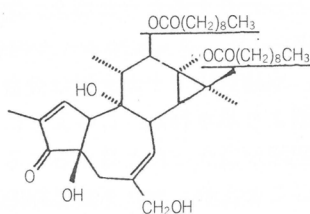
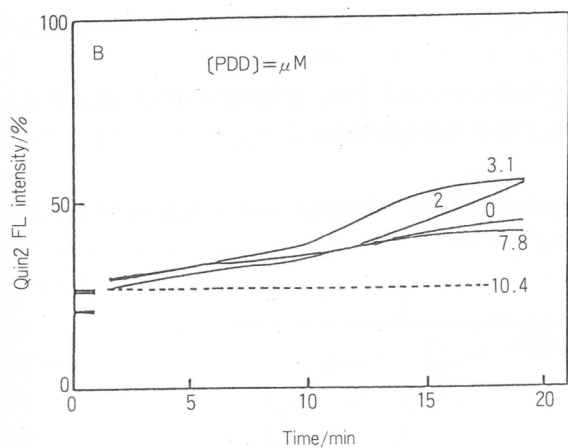
図5にPLA₂の酵素活性に及ぼすTPAの濃度効果を示した。TPAを2～3 μM添加すると酵素活性が増大したが、さらにTPAを添加すると効果が消失した。テレオシジンの場合も、酵素活性は低濃度でのテレオシジン添加では増大したが、高濃度においては阻害効果を示した。図5の実験では、発ガンプロモーターとリポソームとをインキュベートした後に、PLA₂を添加している。しかし、添加する順序を変え、PLA₂と発ガンプロモーターとをまずインキュベートし、これをリポソームに添加した場合、発ガンプロモーターの阻害効果は弱くなった。このことは、発ガンプロモーターがPLA₂に直接結合して作用を表わすのではないことを示している。3.1～3.3の結果と合わせて考えると、発ガンプロモーターは脂質膜に分配され膜に欠陥を誘起し、PLA₂はこのような欠陥近傍の脂質分子に対して高い酵素活性を示したと結論される。なお、リポソームに非常に多くの欠陥が存在するとPLA₂の酵素活性は減少することが知られており、高い濃度での発ガンプロモーターの存在でその効果がなくなることと矛盾しない。

他のホルボールエステル類についても検討した(図6)。TPAと同じく1本の長鎖アシル基を有するP12Mは、TPAと同様に膜に欠陥を誘起しPLA₂の酵素活性を増大させた。一方、2本の長鎖アシル基を有するPDDや4αPDDは脂質膜構造に及ぼす効果が小さく、PLA₂の酵素活性も上昇



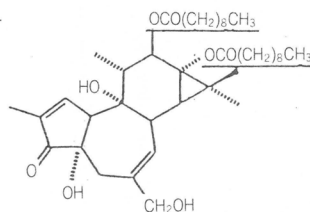
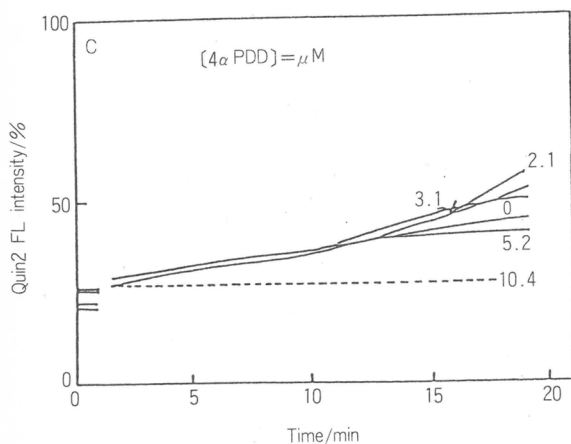
PK-C.....X

Inflammation.....X



PK-C.....O

Inflammation...O



PK-C.....X

Inflammation...X

図6 PLA 2 による相転移温度以下のDPPCリボソームの加水分解に及ぼすホルボールエステル類の添加効果
縦軸は、Quin2を内包したリボソームで、外水相に Ca^{2+} を配置した系でのPLA 2 添加に伴う蛍光強度
の変化を表わす。

しなかった。これらの結果も、PLA 2の酵素活性が脂質膜に存在する欠陥に強く影響されることを示している。しかし、ホルボールエステル類の生理活性に着目すると、TPAとPDDが強い炎症作用と発ガンプロモーション作用を有しているのに対し、P12Mと 4α PDDはこれらの活性を有していない。したがって、PDDの炎症作用と発ガンプロモーション作用は、脂質膜構造の変化を通して表われるのではなく、PDDが他のリン酸化酵素活性を調節して情報伝達が起こるためと考えられる。したがって、PLA 2の酵素活性は、脂質膜の欠陥生成およびリン酸化酵素の活性化の、両者によって調節されることが示された。

3.5 オカダ酸と脂質膜との相互作用⁵⁾

オカダ酸のオクタノールやクロロホルム溶媒への抽出実験を行うと、水溶液中のオカダ酸の90%以上が有機溶媒中に抽出された。このように、オカダ酸は疎水性が高いが、脂質膜への分配率を求めたところ大変低い値となった。したがって、DPPCリポソームにオカダ酸を添加しても膜流動性の変化や膜構造の乱れは、ほとんど観測されなかった。しかし、オカダ酸の脂質膜透過性を調べたところ、相転移温度以上の膜に対してはオカダ酸は自由に透過することが示されたが、相転移温度以下の膜を透過することはできなかった。このことは、脂質分子の運動性が高く、アシル鎖がkink構造をとったりするような場合、脂質膜に分配されたオカダ酸は膜中を拡散して透過できることを示唆する。

一方、水溶液中でオカダ酸は会合体を形成していることが、UV測定や疎水性蛍光プローブを用いた実験より示された。このように、水溶液中で会合体形成により安定に存在できるため、脂質膜への分配率が低かったと考えられる。

以上のことより、オカダ酸は細胞膜を自由に透過し、細胞質に存在するタンパク質に直接作用してその効果を発現することが示唆された。

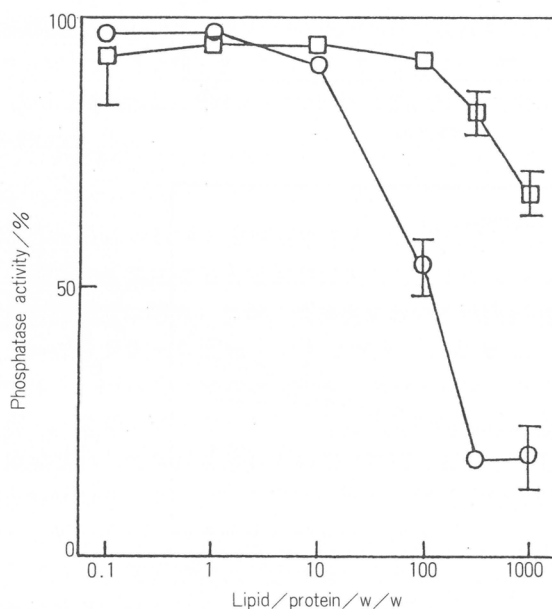


図7 プロテインホスファターゼ2Aの脱リン酸化反応に及ぼすDPPC多重層膜(□)およびDPPC単層膜(○)の阻害効果。基質は、プロテインホスファターゼCでリン酸化したヒストンH1。

3.6 プロティンホスファターゼ 2 Aに及ぼすオカダ酸と脂質膜の効果

オカダ酸はプロティンホスファターゼ 2 Aに作用してその酵素活性を阻害することが示されている。しかし、プロティンホスファターゼ 2 Aの酵素活性の調節機構などについては、まだ不明な点が多い。プロティンホスファターゼ 2 A類は、膜結合性酵素であることが指摘されている。そこで、牛脳からプロティンホスファターゼ 2 Aを抽出、精製し、その酵素活性を脂質膜存在下で調べた。図 7 に酵素活性と添加したリボソームの濃度との相関関係を示した。明らかに、脂質膜が存在するとホスファターゼ活性は阻害された。このことは、脂質膜に結合した酵素は活性を失うことを示している。プロティンホスファターゼ 2 Aの脂質膜への分配率を求めたところ大変低く、このため阻害効果が表われるにはかなり高い脂質濃度を要したと考えられる。一方、脂質の種類を変えても特異的に阻害効果の表われるものは見出されなかった。また、オカダ酸を添加すると、オカダ酸のホスファターゼ阻害効果が相加的に観測された。このことも、前述したようにオカダ酸が細胞質に存在するホスファターゼに直接相互作用して阻害効果を発現することを支持する。

4. おわりに

細胞情報伝達に関する酵素に及ぼす発ガンプロモーターの影響について、発ガンプロモーターと脂質膜との相互作用に重点をおいて解析した。このような基礎研究の集積により、ガン予防の方法が開発されるものと期待される。

文 献

- 1) K.-Y. Nam, S. Kimura, Y. Imanishi, H. Fujiki, *Biophys. Chem.*, **34**, 43(1989).
- 2) K.-Y. Nam, S. Kimura, H. Fujiki, Y. Imanishi, *Biochem. Biophys. Commun.*, **165**, 1256(1989).
- 3) K.-Y. Nam, S. Kimura, H. Fujiki, Y. Imanishi, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 1052(1990).
- 4) K.-Y. Nam, A. Morino, S. Kimura, H. Fujiki, Y. Imanishi, *Biochem. J.*, **268**, 169 (1990).
- 5) K.-Y. Nam, M. Hiro, S. Kimura, H. Fujiki, Y. Imanishi, *Carcinogenesis*, **11**, 1171 (1990).

3.2
4.1
5.3
6.5
7.7
8.9
9.1
10.3
11.5
12.7
13.9
14.1
15.3
16.5
17.7
18.9
19.1
20.3
21.5
22.7
23.9
24.1
25.3
26.5
27.7
28.9
29.1
30.3
31.5
32.7
33.9
34.1
35.3
36.5
37.7
38.9
39.1
40.3
41.5
42.7
43.9
44.1
45.3
46.5
47.7
48.9
49.1
50.3
51.5
52.7
53.9
54.1
55.3
56.5
57.7
58.9
59.1
60.3
61.5
62.7
63.9
64.1
65.3
66.5
67.7
68.9
69.1
70.3
71.5
72.7
73.9
74.1
75.3
76.5
77.7
78.9
79.1
80.3
81.5
82.7
83.9
84.1
85.3
86.5
87.7
88.9
89.1
90.3
91.5
92.7
93.9
94.1
95.3
96.5
97.7
98.9
99.1
100.3
101.5
102.7
103.9
104.1
105.3
106.5
107.7
108.9
109.1
110.3
111.5
112.7
113.9
114.1
115.3
116.5
117.7
118.9
119.1
120.3
121.5
122.7
123.9
124.1
125.3
126.5
127.7
128.9
129.1
130.3
131.5
132.7
133.9
134.1
135.3
136.5
137.7
138.9
139.1
140.3
141.5
142.7
143.9
144.1
145.3
146.5
147.7
148.9
149.1
150.3
151.5
152.7
153.9
154.1
155.3
156.5
157.7
158.9
159.1
160.3
161.5
162.7
163.9
164.1
165.3
166.5
167.7
168.9
169.1
170.3
171.5
172.7
173.9
174.1
175.3
176.5
177.7
178.9
179.1
180.3
181.5
182.7
183.9
184.1
185.3
186.5
187.7
188.9
189.1
190.3
191.5
192.7
193.9
194.1
195.3
196.5
197.7
198.9
199.1
200.3
201.5
202.7
203.9
204.1
205.3
206.5
207.7
208.9
209.1
210.3
211.5
212.7
213.9
214.1
215.3
216.5
217.7
218.9
219.1
220.3
221.5
222.7
223.9
224.1
225.3
226.5
227.7
228.9
229.1
230.3
231.5
232.7
233.9
234.1
235.3
236.5
237.7
238.9
239.1
240.3
241.5
242.7
243.9
244.1
245.3
246.5
247.7
248.9
249.1
250.3
251.5
252.7
253.9
254.1
255.3
256.5
257.7
258.9
259.1
260.3
261.5
262.7
263.9
264.1
265.3
266.5
267.7
268.9
269.1
270.3
271.5
272.7
273.9
274.1
275.3
276.5
277.7
278.9
279.1
280.3
281.5
282.7
283.9
284.1
285.3
286.5
287.7
288.9
289.1
290.3
291.5
292.7
293.9
294.1
295.3
296.5
297.7
298.9
299.1
300.3
301.5
302.7
303.9
304.1
305.3
306.5
307.7
308.9
309.1
310.3
311.5
312.7
313.9
314.1
315.3
316.5
317.7
318.9
319.1
320.3
321.5
322.7
323.9
324.1
325.3
326.5
327.7
328.9
329.1
330.3
331.5
332.7
333.9
334.1
335.3
336.5
337.7
338.9
339.1
340.3
341.5
342.7
343.9
344.1
345.3
346.5
347.7
348.9
349.1
350.3
351.5
352.7
353.9
354.1
355.3
356.5
357.7
358.9
359.1
360.3
361.5
362.7
363.9
364.1
365.3
366.5
367.7
368.9
369.1
370.3
371.5
372.7
373.9
374.1
375.3
376.5
377.7
378.9
379.1
380.3
381.5
382.7
383.9
384.1
385.3
386.5
387.7
388.9
389.1
390.3
391.5
392.7
393.9
394.1
395.3
396.5
397.7
398.9
399.1
400.3
401.5
402.7
403.9
404.1
405.3
406.5
407.7
408.9
409.1
410.3
411.5
412.7
413.9
414.1
415.3
416.5
417.7
418.9
419.1
420.3
421.5
422.7
423.9
424.1
425.3
426.5
427.7
428.9
429.1
430.3
431.5
432.7
433.9
434.1
435.3
436.5
437.7
438.9
439.1
440.3
441.5
442.7
443.9
444.1
445.3
446.5
447.7
448.9
449.1
450.3
451.5
452.7
453.9
454.1
455.3
456.5
457.7
458.9
459.1
460.3
461.5
462.7
463.9
464.1
465.3
466.5
467.7
468.9
469.1
470.3
471.5
472.7
473.9
474.1
475.3
476.5
477.7
478.9
479.1
480.3
481.5
482.7
483.9
484.1
485.3
486.5
487.7
488.9
489.1
490.3
491.5
492.7
493.9
494.1
495.3
496.5
497.7
498.9
499.1
500.3
501.5
502.7
503.9
504.1
505.3
506.5
507.7
508.9
509.1
510.3
511.5
512.7
513.9
514.1
515.3
516.5
517.7
518.9
519.1
520.3
521.5
522.7
523.9
524.1
525.3
526.5
527.7
528.9
529.1
530.3
531.5
532.7
533.9
534.1
535.3
536.5
537.7
538.9
539.1
540.3
541.5
542.7
543.9
544.1
545.3
546.5
547.7
548.9
549.1
550.3
551.5
552.7
553.9
554.1
555.3
556.5
557.7
558.9
559.1
560.3
561.5
562.7
563.9
564.1
565.3
566.5
567.7
568.9
569.1
570.3
571.5
572.7
573.9
574.1
575.3
576.5
577.7
578.9
579.1
580.3
581.5
582.7
583.9
584.1
585.3
586.5
587.7
588.9
589.1
590.3
591.5
592.7
593.9
594.1
595.3
596.5
597.7
598.9
599.1
600.3
601.5
602.7
603.9
604.1
605.3
606.5
607.7
608.9
609.1
610.3
611.5
612.7
613.9
614.1
615.3
616.5
617.7
618.9
619.1
620.3
621.5
622.7
623.9
624.1
625.3
626.5
627.7
628.9
629.1
630.3
631.5
632.7
633.9
634.1
635.3
636.5
637.7
638.9
639.1
640.3
641.5
642.7
643.9
644.1
645.3
646.5
647.7
648.9
649.1
650.3
651.5
652.7
653.9
654.1
655.3
656.5
657.7
658.9
659.1
660.3
661.5
662.7
663.9
664.1
665.3
666.5
667.7
668.9
669.1
670.3
671.5
672.7
673.9
674.1
675.3
676.5
677.7
678.9
679.1
680.3
681.5
682.7
683.9
684.1
685.3
686.5
687.7
688.9
689.1
690.3
691.5
692.7
693.9
694.1
695.3
696.5
697.7
698.9
699.1
700.3
701.5
702.7
703.9
704.1
705.3
706.5
707.7
708.9
709.1
710.3
711.5
712.7
713.9
714.1
715.3
716.5
717.7
718.9
719.1
720.3
721.5
722.7
723.9
724.1
725.3
726.5
727.7
728.9
729.1
730.3
731.5
732.7
733.9
734.1
735.3
736.5
737.7
738.9
739.1
740.3
741.5
742.7
743.9
744.1
745.3
746.5
747.7
748.9
749.1
750.3
751.5
752.7
753.9
754.1
755.3
756.5
757.7
758.9
759.1
760.3
761.5
762.7
763.9
764.1
765.3
766.5
767.7
768.9
769.1
770.3
771.5
772.7
773.9
774.1
775.3
776.5
777.7
778.9
779.1
780.3
781.5
782.7
783.9
784.1
785.3
786.5
787.7
788.9
789.1
790.3
791.5
792.7
793.9
794.1
795.3
796.5
797.7
798.9
799.1
800.3
801.5
802.7
803.9
804.1
805.3
806.5
807.7
808.9
809.1
810.3
811.5
812.7
813.9
814.1
815.3
816.5
817.7
818.9
819.1
820.3
821.5
822.7
823.9
824.1
825.3
826.5
827.7
828.9
829.1
830.3
831.5
832.7
833.9
834.1
835.3
836.5
837.7
838.9
839.1
840.3
841.5
842.7
843.9
844.1
845.3
846.5
847.7
848.9
849.1
850.3
851.5
852.7
853.9
854.1
855.3
856.5
857.7
858.9
859.1
860.3
861.5
862.7
863.9
864.1
865.3
866.5
867.7
868.9
869.1
870.3
871.5
872.7
873.9
874.1
875.3
876.5
877.7
878.9
879.1
880.3
881.5
882.7
883.9
884.1
885.3
886.5
887.7
888.9
889.1
890.3
891.5
892.7
893.9
894.1
895.3
896.5
897.7
898.9
899.1
900.3
901.5
902.7
903.9
904.1
905.3
906.5
907.7
908.9
909.1
910.3
911.5
912.7
913.9
914.1
915.3
916.5
917.7
918.9
919.1
920.3
921.5
922.7
923.9
924.1
925.3
926.5
927.7
928.9
929.1
930.3
931.5
932.7
933.9
934.1
935.3
936.5
937.7
938.9
939.1
940.3
941.5
942.7
943.9
944.1
945.3
946.5
947.7
948.9
949.1
950.3
951.5
952.7
953.9
954.1
955.3
956.5
957.7
958.9
959.1
960.3
961.5
962.7
963.9
964.1
965.3
966.5
967.7
968.9
969.1
970.3
971.5
972.7
973.9
974.1
975.3
976.5
977.7
978.9
979.1
980.3
981.5
982.7
983.9
984.1
985.3
986.5
987.7
988.9
989.1
990.3
991.5
992.7
993.9
994.1
995.3
996.5
997.7
998.9
999.1
1000.3
1001.5
1002.7
1003.9
1004.1
1005.3
1006.5
1007.7
1008.9
1009.1
1010.3
1011.5
1012.7
1013.9
1014.1
1015.3
1016.5
1017.7
1018.9
1019.1
1020.3
1021.5
1022.7
1023.9
1024.1
1025.3
1026.5
1027.7
1028.9
1029.1
1030.3
1031.5
1032.7
1033.9
1034.1
1035.3
1036.5
1037.7
1038.9
1039.1
1040.3
1041.5
1042.7
1043.9
1044.1
1045.3
1046.5
1047.7
1048.9
1049.1
1050.3
1051.5
1052.7
1053.9
1054.1
1055.3
1056.5
1057.7
1058.9
1059.1
1060.3
1061.5
1062.7
1063.9
1064.1
1065.3
1066.5
1067.7
1068.9
1069.1
1070.3
1071.5
1072.7
1073.9
1074.1
1075.3
1076.5
1077.7
1078.9
1079.1
1080.3
1081.5
1082.7
1083.9
1084.1
1085.3
1086.5
1087.7
1088.9
1089.1
1090.3
1091.5
1092.7
1093.9
1094.1
1095.3
1096.5
1097.7
1098.9
1099.1
1100.3
1101.5
1102.7
1103.9
1104.1
1105.3
1106.5
1107.7
1108.9
1109.1
1110.3
1111.5
1112.7
1113.9
1114.1
1115.3
1116.5
1117.7
1118.9
1119.1
1120.3
1121.5
1122.7
1123.9
1124.1
1125.3
1126.5
1127.7
1128.9
1129.1
1130.3
1131.5
1132.7
1133.9
1134.1
1135.3
1136.5
1137.7
1138.9
1139.1
1140.3
1141.5
1142.7
1143.9
1144.1
1145.3
1146.5
1147.7
1148.9
1149.1
1150.3
1151.5
1152.7
1153.9
1154.1
1155.3
1156.5
1157.7
1158.9
1159.1
1160.3
1161.5
1162.7
1163.9
1164.1
1165.3
1166.5
1167.7
1168.9
1169.1
1170.3
1171.5
1172.7
1173.9
1174.1
1175.3
1176.5
1177.7
1178.9
1179.1
1180.3
1181.5
1182.7
1183.9
1184.1
1185.3
1186.5
1187.7
1188.9
1189.1
1190.3
1191.5
1192.7
1193.9
1194.1
1195.3
1196.5
1197.7
1198.9
1199.1
1200.3
1201.5
1202.7
1203.9
1204.1
1205.3
1206.5
1207.7
1208.9
1209.1
1210.3
1211.5
1212.7
1213.9
1214.1
1215.3
1216.5
1217.7
1218.9
1219.1
1220.3
1221.5
1222.7
1223.9
1224.1
1225.3
1226.5
1227.7
1228.9
1229.1
1230.3
1231.5
1232.7
1233.9
1234.1
1235.3
1236.5
1237.7
1238.9
1239.1
1240.3
1241.5
1242.7
1243.9
1244.1
1245.3
1246.5
1247.7
1248.9
1249.1
1250.3
1251.5
1252.7
1253.9
1254.1
1255.3
1256.5
1257.7
1258.9
1259.1
1260.3
1261.5
1262.7
1263.9
1264.1
1265.3
1266.5
1267.7
1268.9
1269.1
1270.3
1271.5
1272.7
1273.9
1274.1
1275.3
1276.5
1277.7
1278.9
1279.1
1280.3
1281.5
1282.7
1283.9
1284.1
1285.3
1286.5
1287.7
1288.9
1289.1
1290.3
1291.5
1292.7
1293.9
1294.1
1295.3
1296.5
1297.7
1298.9
1299.1
1300.3
1301.5
1302.7
1303.9
1304.1
1305.3
1306.5
1307.7
1308.9
1309.1
1310.3
1311.5
1312.7
1313.9
1314.1
1315.3
1316.5
1317.7
1318.9
1319.1
1320.3
1321.5
1322.7
1323.9
1324.1
1325.3
1326.5
1327.7
1328.9
1329.1
1330.3
1331.5
1332.7
1333.9
1334.1
1335.3
1336.5
1337.7
1338.9
1339.1
1340.3
1341.5
1342.7
1343.9
1344.1
1345.3
1346.5
1347.7
1348.9
1349.1
1350.3
1351.5
1352.7
1353.9
1354.1
1355.3
1356.5
1357.7
1358.9
1359.1
1360.3
1361.5
1362.7
1363.9
1364.1
1365.3
1366.5
1367.7
1368.9
1369.1
1370.3
1371.5
1372.7
1373.9
1374.1
1375.3
1376.5
1377.7
1378.9
1379.1
1380.3
1381.5
1382.7
1383.9
1384.1
1385.3
1386.5
1387.7
1388.9
1389.1
1390.3
1391.5
1392.7
1393.9
1394.1
1395.3
1396.5
1397.7
1398.9
1399.1
1400.3
1401.5
1402.7
1403.9
1404.1
1405.3
1406.5
1407.7
1408.9
1409.1
1410.3
1411.5
1412.7
1413.9
1414.1
1415.3
1416.5
1417.7
1418.9
1419.1
1420.3
1421.5
1422.7
1423.9
1424.1
1425.3
1426.5
1427.7
1428.9
1429.1
1430.3
1431.5
1432.7
1433.9
1434.1
1435.3
1436.5
1437.7
1438.9
1439.1
1440.3
1441.5
1442.7
1443.9
1444.1
1445.3
1446.5
1447.7
1448.9
1449.1
1450.3
1451.5
1452.7
1453.9
1454.1
1455.3
1456.5
1457.7
1458.9
1459.1
1460.3
1461.5
1462.7
1463.9
1464.1
1465.3
1466.5
1467.7
1468.9
1469.1
1470.3
1471.5
1472.7
1473.9
1474.1
1475.3
1476.5
1477.7
1478.9
1479.1
1480.3
1481.5
1482.7
1483.9
1484.1
1485.3
1486.5
1487.7
1488.9
1489.1
1490.3
1491.5
1492.7
1493.9
1494.1
1495.3
1496.5
1497.7
1498.9
1499.1
1500.3
1501.5
1502.7
1503.9
1504.1
1505.3
1506.5
1507.7
1508.9
1509.1
1510.3
1511.5
1512.7
1513.9
1514.1
1515.3
1516.5
1517.7
1518.9
1519.1
1520.3
1521.5
1522.7
1523.9
1524.1
1525.3
1526.5
1527.7
1528.9
1529.1
1530.3
1531.5
1532.7
1533.9
1534.1
1535.3
1536.5
1537.7
1538.9
1539.1
1540.3
1541.5
1542.7
1543.9
1544.1
1545.3
1546.5
1547.7
1548.9
1549.1
1550.3
1551.5
1552.7
1553.9
1554.1
1555.3
1556.5
1557.7
1558.9
1559.1
1560.3
1561.5
1562.7
1563.9
1564.1
1565.3
1566.5
1567.7
1568.9
1569.1
1570.3
1571.5
1572.7
1573.9
1574.1
1575.3
1576.5
1577.7
1578.9
1579.1
1580.3
1581.5
1582.7
1583.9
1584.1
1585.3
1586.5
1587.7
1588.9
1589.1
1590.3
1591.5
1592.7
1593.9
1594.1
1595.3
1596.5
1597.7
1598.9
1599.1
1600.3
1601.5
1602.7
1603.9
1604.1
1605.3
1606.5
1607.7
1608.9
1609.1
1610.3
1611.5
1612.7
1613.9
1614.1
1615.3
1616.5
1617.7
1618.9
1619.1
1620.3
1621.5
1622.7
1623.9
1624.1
1625.3
1626.5
1627.7
1628.9
1629.1
1630.3
1631.5
1632.7
1633.9
1634.1
1635.3
1636.5
1637.7
1638.9
1639.1
1640.3
1641.5
1642.7
1643.9
1644.1
1645.3
1646.5
1647.7
1648.9
1649.1
1650.3
1651.5
1652.7
1653.9
1654.1
1655.3
1656.5
1657.7
1658.9
1659.1
1660.3
1661.5
1662.7
1663.9
1664.1
1665.3
1666.5
1667.7
1668.9
1669.1
1670.3
1671.5
1672.7
1673.9
1674.1
1675.3
1676.5
1677.7
1678.9
1679.1
1680.3
1681.5
1682.7
1683.9
1684.1
16

リビングカチオン重合による多分岐ポリマーの合成

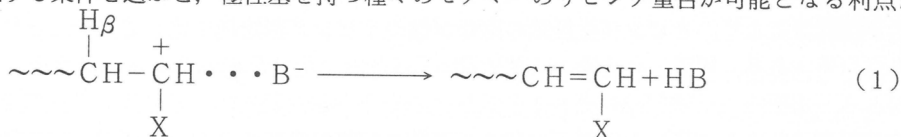
東村 敏延*¹, 沢本 光男*¹, 金岡 鍾局*¹, 松原 初*²
T. Higashimura M. Sawamoto S. Kanaoka H. Shohi

1. はじめに

高分子の用途が広まるにつれて、構造が高度に規制されたポリマーに対する要求が一層強まってきた。分子量分布や末端基の規制されたビニルポリマーの合成には、現在のところリビング重合が最も有効な手段である。リビング重合は停止反応も移動反応もない重合反応であり、スチレンのアニオン重合においてSzwarcにより最初に見出された¹⁾。

アニオン重合においては、生長炭素アニオンは極性化合物が存在しないと一般に安定であり、リビングアニオン重合を利用して種々のポリマーが合成され、実用にも供されている。しかし、炭素アニオンの極性物質との高い反応性のため、極性基を持つモノマーのリビング重合は困難である。また、反応系中の水や酸素を除去する必要があるため、高純度の系で操作しなければならず、高真空系での操作を必要とすることが多い。このようにリビングアニオン重合では、モノマーの種類が限定され、操作が複雑であるという困難がある。

一方、カチオン重合においては、生長炭素カチオンは式(1)に示すように、 β 位の水素が酸性であるため、対イオンなどの塩基によって引き抜かれて移動反応を起こしやすく、リビングカチオン重合は不可能であった。我々是对イオンまたは添加塩基を適当に選ぶことによって生長炭素カチオンを安定化すると、リビングカチオン重合が可能となることを見出した²⁾。カチオン重合では酸素が反応を阻害しないので、アニオン重合より操作がずっと容易であり、さらに生長炭素カチオンを安定化する条件を選ぶと、極性基を持つ種々のモノマーのリビング重合が可能となる利点がある。



リビング重合を利用すると、長さの揃った枝からなる多分岐(星型)ポリマーを合成できることが、アニオン重合において見出されている³⁾。このような多分岐ポリマーは、物質の吸着・分離剤、相溶化剤などへの応用が期待され、最近多分岐ポリマーや球状ポリマーの合成とその性質に興味を持たれている⁴⁾。

本研究においては、リビングカチオン重合で極性基を持つ種々のモノマーの重合が可能であることに着目し、鎖長の規制された多分岐ポリマーの合成と生成ポリマーの二、三の特性について検討した。多分岐ポリマーは種々の方法で合成されるが、本研究では多官能性開始剤による重合とジビニル化合物のブロック鎖を反応させる二つの方法で合成を試みた。

2. 3官能性開始剤による3本鎖ポリマーの合成

多官能性開始剤によるリビングアニオン重合では、開始剤合成の困難さとその有機溶媒への難溶性のため、枝の数の多いポリマーの合成は困難であるが、数本程度の枝を持つ星型ポリマーの合成

*¹ 京都大学工学部高分子化学教室

*² 積水化学工業(株)総合研究所

b) 3本鎖ポリマーの合成⁹⁾

4を開始剤, EtAlCl₂を活性剤として, ジオキサン存在下, 0℃でIBVEの重合を行った. 図1に時間-重合率曲線(A), 重合率とポリマーの分子量との関係(B), ポリマーの分子量分布(C)を示した. 図1には, 比較のため1官能性開始剤5を用いた重合の結果も示した.

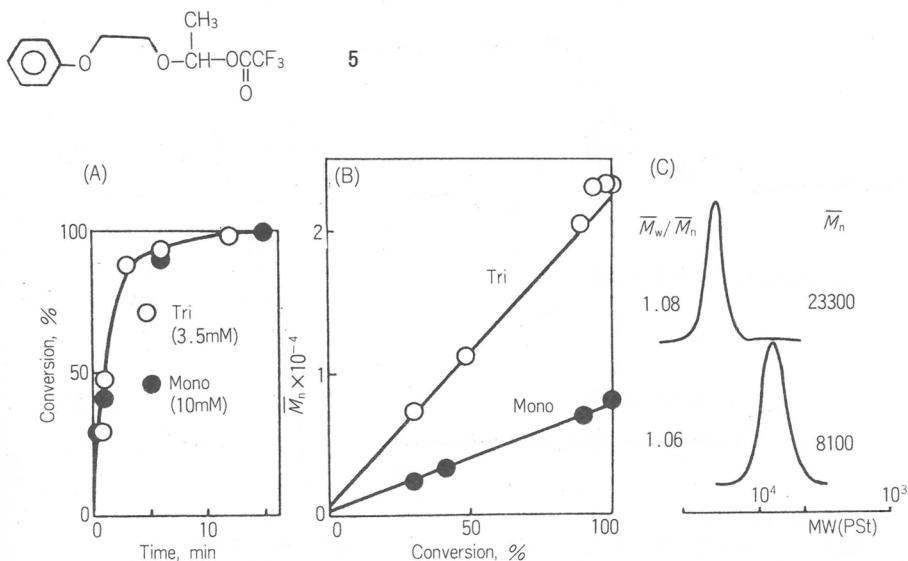


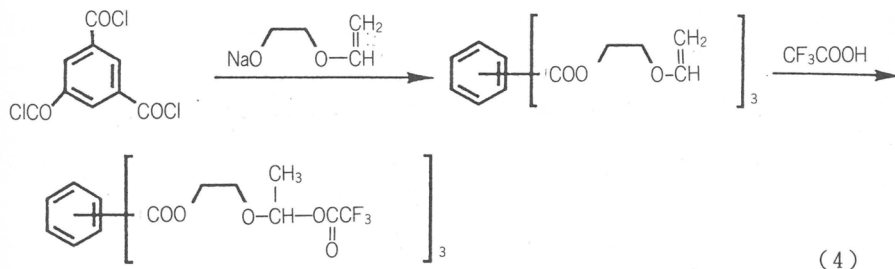
図1 3官能性開始剤4によるIBVEの3本鎖ポリマーの合成

[開始剤] Tri 4, 3.5 mM, Mono 5, 10.0 mM. [IBVE]=0.76M,

[EtAlCl₂]=10.0 mM, [ジオキサン]=1.2 M, *n*-ヘキサン溶媒, 0℃

同じモル濃度では, 4の重合開始点の濃度は5の3倍であるので, 4の3倍量の5を用いて重合したところ, 図1Aに示すように, 両者の重合速度はほぼ同じとなった. また, 生成ポリマーの分子量は重合率に比例して増加し(図1B), 分子量分布も狭い(図1C)ことから, 4も5もリビング重合を開始したことが明らかとなった. さらに, 3官能性開始剤4から生成したポリマーの分子量が, 5からのポリマーの3倍であることは, 4から3本のポリマー鎖が生長したことを示している.

3本鎖ポリマーの枝の長さをより直接的に確認するため, 式(4)に従って開始剤6を合成し,



6

開始剤 4 と全く同様の条件で IBVE を重合した。図 2 に見られるように、開始剤 6 を用いて重合したポリマーは、塩基の存在でエステル結合が容易に加水分解されるため、枝ポリマーの長さを直接測定することが可能である。これに対して、開始剤 4 を用いると、安定なエーテル結合でポリマー鎖と開始剤とが結合しているため、枝の長さを直接測定することは困難である。

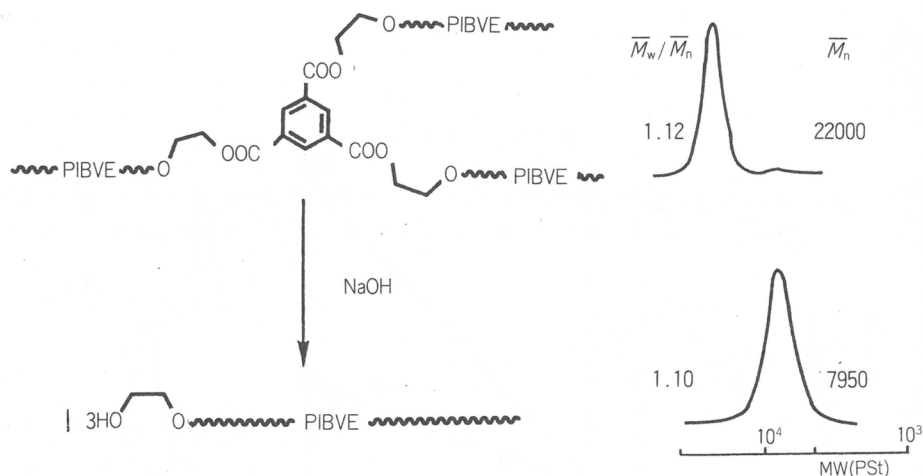
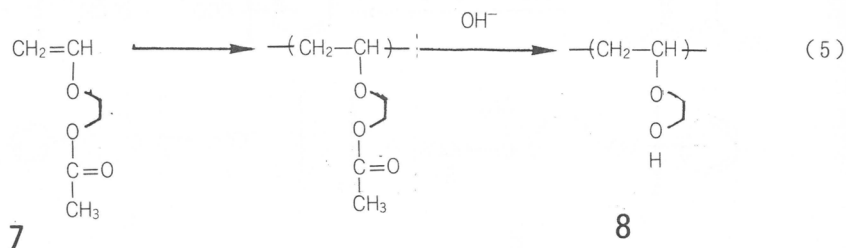


図 2 エステル基で結合した IBVE 3 本鎖ポリマーの加水分解による分子量の変化。
枝の重合度(計算値)=78

図 2 に、6 による生成ポリマーとそれをアルカリ加水分解した後の生成物の GPC 曲線を示した。加水分解により分子量が $1/3$ に低下すると共に、その分子量分布がほぼ単分散に近いことから、開始剤 6 から同じ鎖長を持つ 3 本鎖星型ポリマーが生成したことが明らかとなった。したがって、立体的に 6 よりも混み合いの少ない 4 からは、同じ鎖長の 3 本鎖ポリマーが生成したと結論して誤りはないであろう。

2.2 両親媒性 3 本鎖ポリマーの合成

ビニルエーテルのリビングカチオン重合の大きな特徴の一つは、種々の官能基を持つビニルエーテルからも容易にリビングポリマーが得られることである。また、高収率でブロックポリマーを合成することもできる¹⁰⁾。したがって、ここでは両親媒性 3 本鎖ポリマーの合成を試みた。疎水性ポリマーとしてはポリ(IBVE)、親水性ポリマーとしては 2-アセトキシエチルビニルエーテル(AcOVE) 7 のポリマーを加水分解して得られる 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(HOVE) のポリマー 8 を用いた〔式(5)〕。



重合は前節で述べたIBVEの3本鎖ポリマーの合成と同じ条件で行った。ただし、モノマー7のカチオン重合性はIBVEより小さいため、7を重合する場合は+40℃に昇温して重合した。すなわち、枝の内側がIBVE、外側が7の3本鎖ポリマー10を合成する場合は、最初にIBVEを0℃で、続いて7を加えた後40℃に昇温して重合した。逆に、内側が7、外側がIBVEのポリマー12を合成する場合は、モノマー7を40℃で重合し、そのままIBVEを加えて重合した。

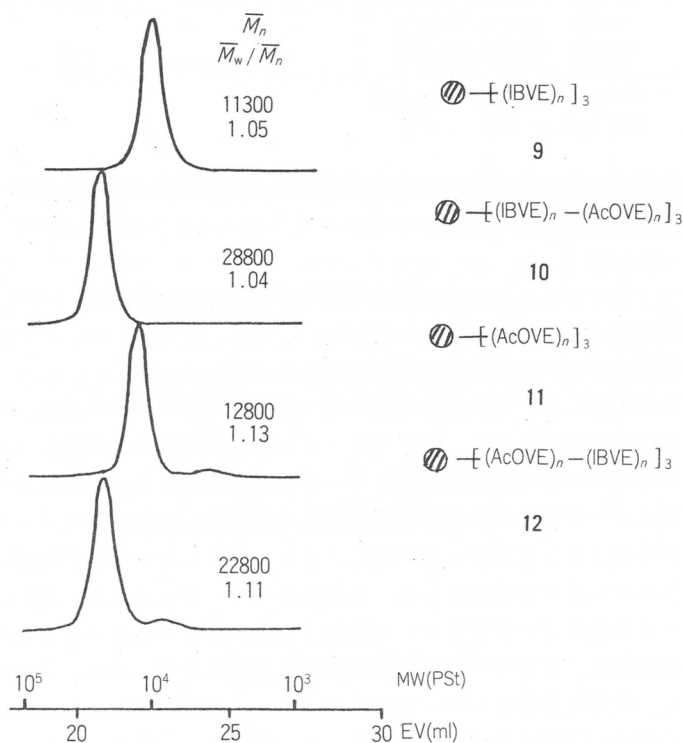


図3 3本鎖ブロックポリマーのGPC曲線[IBVE]=[7]=0.38 M, [開始剤4]=3.5 mM, [EtAlCl₂]=10.0 mM, [ジオキサン]=1.2 M, 溶媒: トルエン)

図3に、このようにして生成したポリマーの分子量分布を示した。最初の3本鎖ポリマー9または、11に新しくモノマーを加えて枝がブロックポリマーとなっても、生成ポリマー10および、12の分子量分布は狭く、リビング重合により定量的に3本鎖ブロックポリマーが生成したことを示している。また、¹H NMRで測定したところ、ポリマーの組成([IBVE]/7)は添加したモノマー量と同じく1/1であり、目的とする3本鎖ポリマーの生成が確認された。生成ポリマー10および12をアルカリ加水分解するとアセトキシ基が完全に消失し、両親媒性ブロックポリマー $[(\text{IBVE})_m - (\text{HOVE})_n]$ を枝とする3本鎖ポリマーが得られた。

表1に、両親媒性ポリマーの溶解性を示した。比較のため、IBVEおよびHOVEのホモポリマーを枝とする3本鎖ポリマーの溶解性も併せて示した。外側に親水性のHOVEセグメントを持つ3本鎖ポリマーは、HOVEの3本鎖ポリマーと同様に、アルコールおよび水に可溶であった。これに対して、内側が親水性のポリマーは、直鎖状のブロックポリマーと同様に、エタノールや水に溶解せ

表1 ポリ(IBVE)₃₈-ポリ(HOVE)₃₈ブロック鎖を枝とする
両親媒性3本鎖ポリマーの溶解性^{a)}

ポリマー		溶媒 ^{b)}			
形態	外側/内側	トルエン	EtOH	MeOH	H ₂ O
3本鎖	IBVE	○	×	×	×
3本鎖	HOVE	×	○	○	○
3本鎖	HOVE/IBVE	×	○	○	○
3本鎖	IBVE/HOVE	×	△	○	△
直鎖状	IBVE/HOVE	×	△	○	△

a) ポリマー濃度 0.50 wt%, 室温

b) ○ 可溶, △ 膨潤, × 不溶

ず膨潤するのみであった。このように3本鎖ポリマーの溶解性には、外側のセグメントが大きく影響することが明らかとなった。

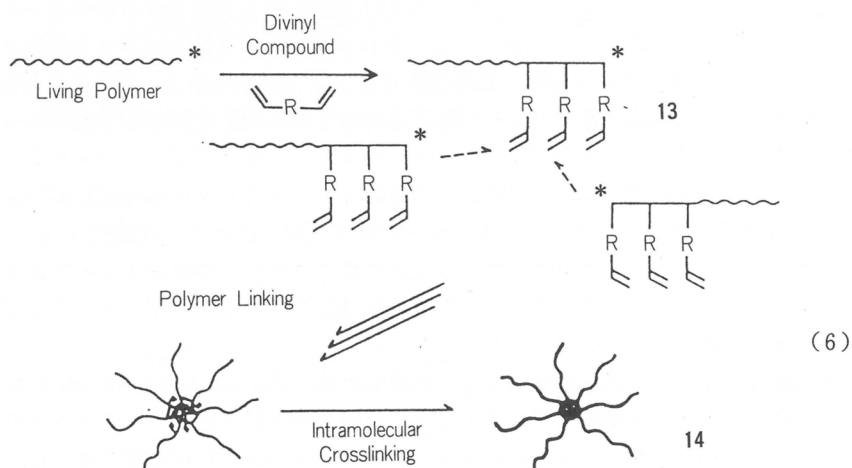
3. 多分岐星型ポリマーの合成

3.1 合成の原理とIBVEの多分岐ポリマーの合成

a) 合成の原理とジビニル化合物の検討

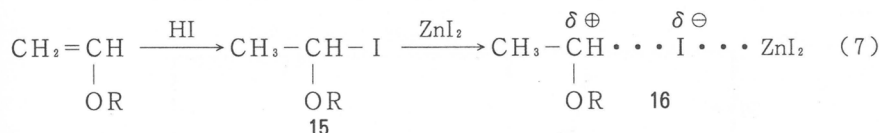
リビング重合を利用した一定の長さの枝を持つ多分岐ポリマーの合成は、スチレンなどのアニオン重合において研究されてきた³⁾。我々はアニオン重合と同様の合成法がカチオン重合においても可能と考え、ビニルエーテルの多分岐ポリマーの合成を検討した。さらにカチオン重合の特徴を活かし、3本鎖ポリマーで見られたような両親媒性の枝を持つ多分岐ポリマーの合成を試みた。

ビニルエーテルのリビング重合においても、リビングアニオン重合と同様に、重合の終了した系に少量のジビニルエーテルを添加すると、多分岐ポリマーが生成した。式(6)に示すように、少量のジビニルエーテルをリビングポリマーに添加すると、ジビニルエーテルがブロックしたリビングポリマー13が得られる。ポリマー13は別のポリマー末端のジビニルエーテルに由来する二重結合とカップリングし、多分岐星型ポリマー14を生成する。この反応では、リビングポリマーを使用しているため枝の長さは一定であるが、式(6)のような反応では、生成した多分岐ポリマー1分子あた



りの枝の数は統計的に分布しており、枝の数を揃えることは困難である。しかし、この方法は、多官能性開始剤による方法に比べて、より多数(数十本)の枝を持つポリマーを一度に合成できる点で有利である。

ここでは、開始剤としてHI、活性化剤としてZnI₂を用い、-40℃で重合した。HI/ZnI₂系開始剤では式(7)に示すように重合が進行する^{2, 11)}。HIの付加体15は不活性でビニルエーテルの重合を開始できないが、ZnI₂で活性化する16と重合が進行する。この際、対イオンI⁻はカチオンとの強い相互作用で炭素カチオンを安定化し、リビング重合が進行する。



まず多分岐ポリマーの生成には、どのようなジビニルエーテルが適当かを検討した¹²⁾。図4に、IBVEのリビングポリマーに4種のジビニルエーテルを添加した場合の生成物のGPC曲線を示した。図中aは式(6)の13に対応するブロックポリマーのピークであって、ビニル基が柔いメチレン鎖で結ばれたジビニル化合物19,20を用いると多量のポリ(IBVE)が核に結合せず残存していることがわかる。これに対し、硬いフェニル基で結ばれたジビニル化合物17,18を用いると、ポリ(IBVE)が全部核に結合しており、目的とする多分岐ポリマーが定量的に得られた。

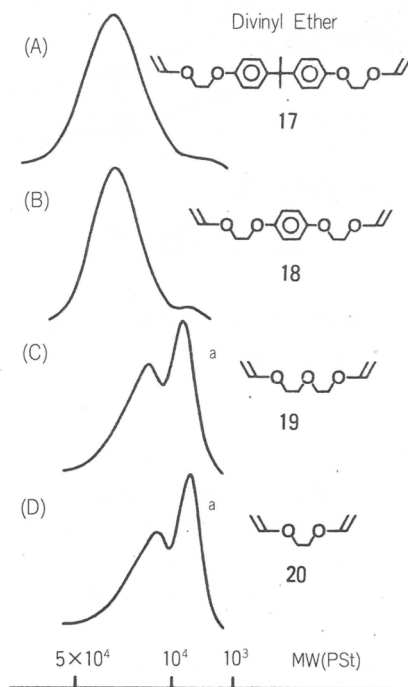


図4 IBVEの多分岐ポリマーの生成におよぼすジビニルエーテルの構造の影響〔枝の $\overline{P}_n=38$, [ジビニルエーテル]/[P*]=5, [P*]=8.3mM, 溶媒: トルエン(18のみ塩化メチレン), -40℃〕

b) IBVEの多分岐ポリマーの合成¹²⁾

枝としてIBVEのリビングポリマーを、ジビニル化合物として17を用い、HI/ZnI₂系開始剤により多分岐ポリマーを合成した、生成ポリマーの分子量は光散乱法で求めた。

図5に、ジビニル化合物の濃度([17]/[P*])および枝の長さと多分岐ポリマーの枝の数との関係を示した。ジビニル化合物の量が増加すると、ブロック鎖が長くなって多くのポリマー間での反応が可能となり、核が大きく枝の数が多い多分岐ポリマーが生成する。枝ポリマーが長くなると枝の立体障害が大きくなるため、同じ[17]/[P*]の濃度比でも枝の数は減少した。

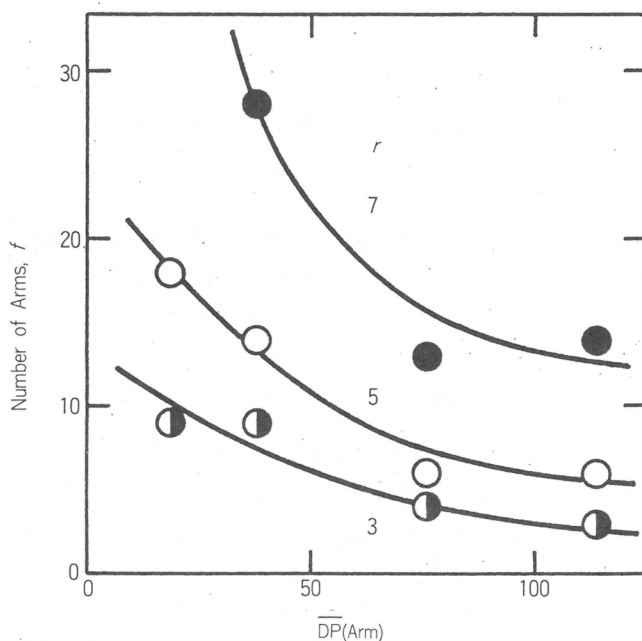


図5 IBVEの多分岐ポリマーの枝の数におよぼす反応条件の影響(HI/ZnI₂系開始剤, [P*]=8.3mM, $r=[17]/[P^*]$, 溶媒: ドルエン, -40°C)

3.2 両親媒性多分岐ポリマー

a) 両親媒性多分岐ポリマーの合成¹³⁾

エステル基を持つビニルエーテル7をHI/ZnI₂系開始剤により重合し、引き続いてIBVEを添加してブロックポリマー21を合成した。この系にジビニル化合物17を生長鎖濃度の5倍量加えて十分反応させると、平均8本の枝を持つ多分岐ポリマー22が生成した[式(8)]。ポリマー22をアルカリ加水分解することにより、外側が親水性のポリアルコール鎖である両親媒性ポリマー23が得られた。

最初ブロック重合において、モノマー7とIBVEの添加順序を逆にすると、外側が疎水性、内側が親水性である枝を平均8本もつポリマー24が得られた。

b) 両親媒性多分岐ポリマーの溶解性と低分子との相互作用

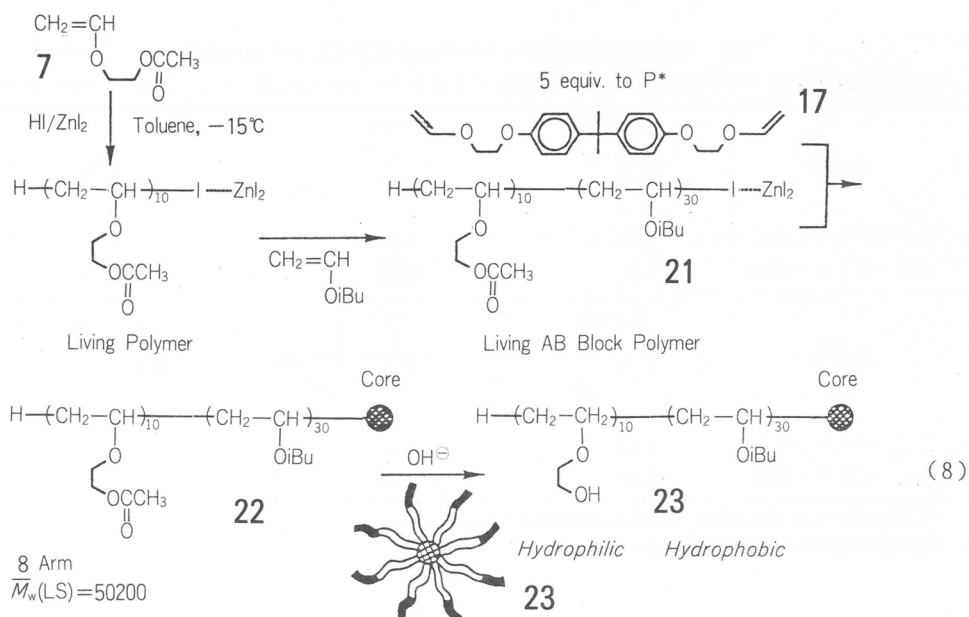
表2に両親媒性多分岐ポリマー23と24の溶解性を比較した。外側が疎水性の多分岐ポリマー24は、直鎖状のブロックポリマー25と溶解性に差がなかった。しかし、外側が親水性である多分岐ポリマー

表2 ポリ(IBVE)₃₀-ポリ(HOVE)₁₀ブロック鎖を枝とする
両親媒性多分岐ポリマーの溶解性^{a)}

ポリマー		溶媒 ^{b)}			
形態	外側/内側	トルエン	CHCl ₃	MeOH	H ₂ O
8本鎖	HOVE/IBVE 23	○	○	○	×
8本鎖	IBVE/HOVE 24	○	○	×	×
直鎖状	IBVE/HOVE 25	○	○	×	×

a) ポリマー濃度 3.0 wt%, 室温

b) ○ 可溶, × 不溶



23はメタノールに可溶となり、3本鎖ポリマーと同様に、外側のセグメントの性質が多分岐ポリマーの溶解性に大きく影響することが認められた。

さらに、両親媒性多分岐ポリマーは極性化合物と相互作用を持つことが期待される。低分子がポリマー分子に取り込まれると、低分子の運動が抑制される。したがって、ここでは分子の運動を比較するため、取り込まれた分子の¹³C NMRスペクトルの緩和時間を比較した。一般に分子の運動が制限されるほど、¹³Cのスピン-格子緩和時間(T₁)が短くなることが知られている。

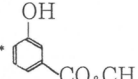
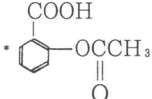
表3に、重クロロホルム溶液中での安息香酸の*m*位炭素の緩和時間におよぼすポリマー構造の影響を要約した。ポリマーが存在しない場合T₁は3.77秒であるのに対し、ポリマーが存在するとT₁は減少し、特に両親媒性多分岐ポリマーが存在すると1.7~1.9秒と約1/2に減少した。減少の程度は、内側に親水性基(OH基)を持つ両親媒性多分岐ポリマー24において最も著しかった。

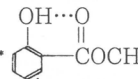
表4には外側に親水性基を持つポリマー23の重クロロホルム溶液に、種々の芳香族化合物を溶解した場合の*o*位炭素の緩和時間(T₁)を示した。遊離のカルボキシル基または水酸基を持つ化合物はポリマー23との相互作用によりT₁が減少する。一方、エステル基を持つ26、水酸基を持つが分子

表3 両親媒性多分岐ポリマーと安息香酸との相互作用
 ([安息香酸] = 0.30 M, [安息香酸] / [OH] = 2, CDCl₃ 溶媒, 30 °C)

ポリマー	安息香酸 $m-C(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H})$ 緩和時間 (T_1), sec
	3.77
(IBVE) ₃₈ 鎖状	3.07
(IBVE) ₃₈ 星型(11本鎖)	2.60
(HOVE) ₁₀ -(IBVE) ₃₀ 鎖状	2.18
(HOVE) ₁₀ -(IBVE) ₃₀ (外-内)星型(8本鎖)	1.92
(IBVE) ₃₀ -(HOVE) ₁₀ (外-内)星型(8本鎖)	1.67

表4 両親媒性多分岐ポリマー^{a)}と各種低分子との相互作用
 ([芳香族化合物] = 0.30 M, [芳香族化合物] / [ポリマー中の OH 基] = 2, CDCl₃ 溶媒, 30 °C)

化合物			
T_1 ^{b)} ポリマーなし	3.84	1.88	1.32
sec ポリマー添加	2.01	0.83	0.74

化合物	 26	 27	
T_1 ^{b)} ポリマーなし	5.63	6.15	5.26
sec ポリマー添加	5.64	6.01	5.20

a) (HOVE)₁₀ - (IBVE)₃₀ (外側-内側)星型8本鎖ポリマー-23

b) 芳香族化合物の*印を付けた炭素の緩和時間

内で水素結合をする27などでは、 T_1 の変化は認められなかった。この結果は、両親媒性ポリマーとこれら化合物との相互作用は水素結合に帰因することを示している。

4. むすび

リビングカチオン重合が可能になったことにより、構造の規制された種々のポリマーの合成ができるようになってきた。種々の極性基を持つビニルエーテルおよびスチレン類からリビングポリマーが得られるので、今後興味のある特性を持つ多分岐ポリマーが合成できると期待される。

文 献

- 1) M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168(1956); *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656(1956).
- 2) 総説として, 東村, 沢本, 高分子論文集, **46**, 189(1989).
- 3) 総説として, B. J. Bauer, L. J. Fetters, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 406(1978); S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.*, **30**, 90(1979)
- 4) 総説として, D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard III, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 138(1990).

- 5) M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **18**, 123(1985); T. Yoshida, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, in press.
- 6) M. K. Mishra, B. Wang, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **17**, 307(1987), 以下一連の研究.
- 7) T. Higashimura, Y. Kishimoto, S. Aoshima, *Ploym. Bull.*, **18**, 111(1987)
- 8) W. O. Choi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 2937(1990).
- 9) H. Shohi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, in press.
- 10) M. Minoda, M. Sawamoto, T. Higashimura, *ibid.*, **20**, 2045(1987), 以下一連の研究.
- 11) M. Sawamoto, C. Okamoto, T. Higashimura, *ibid.*, **20**, 2693(1987); K. Kojima, M. Sawamoto, T. Higashimura, *ibid.*, **22**, 1552(1989).
- 12) S. Kanaoka, M. Sawamoto, T. Higashimura, *ibid.*, **24**, 2309(1991).
- 13) S. Kanaoka, M. Sawamoto, T. Higashimura, *ibid.*, in press.

繊維高分子の構造

片山健一^{*1}, 辻 正樹^{*1}, 河口昭義^{*1}, 印 教鎮^{*2}, 河村英俊^{*3}
K.Katayama M.Tsuji A.Kawaguchi K.J.Ihn H.Kawamura

1. 序

鎖状高分子は通常繊維形成能を持っているが、屈曲性高分子では、折りたたみ鎖の延伸による解きほぐしによって、また剛直性高分子では液晶相の伸長流動によって、繊維の構造的特徴である分子鎖の一軸配向性が付与される。本論文は屈曲性高分子繊維の出発点である分子鎖の折りたたみ構造に関する考察と、透過型電子顕微鏡[TEM]によって得られた繊維構造に関する知見との2部からなる。

2. 折りたたみ鎖構造

ポリエチレンのラメラ状単結晶を構成する分子鎖の折りたたみ構造が1957年に Keller によって報告されて以来、この構造は結晶性高分子固体の基本構造の一つとして一般に受け入れられている。しかし、折りたたみ部分の構造については“Switch board”モデル(random re-entry)を標榜する Flory およびその流れをくむ研究者たちと“adjacent re-entry”(理想的な場合は regular re-entry)を主張する Frank, Keller, Hoffman らの研究者との間に激しい論争が続いて双方が相譲らぬ状態のまま時間が経過した。モルホロジー的な観点から、この膠着状態を破ったのは1985年の Wittmann ら¹⁾の実験である。

多くの高分子は真空中で加熱すると、鎖の部分的な切断と共に蒸発する。Wittmann らは、高分子単結晶にポリエチレン [PE]や *n*-パラフィンを真空蒸着させることによって表面をデコレーショ

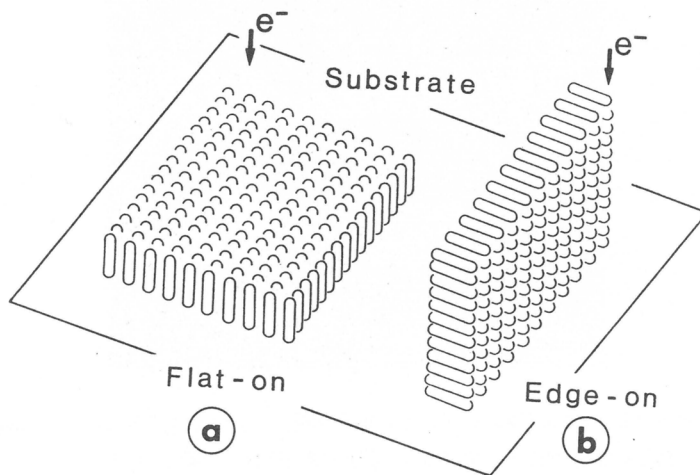


図1 flat-on 結晶(a)と edge-on 結晶(b)

^{*1} 京都大学化学研究所

^{*2} 現在の所属: Materials Department, University of California at Santa Barbara(USA)

^{*3} 徳山曹達(株)分析・解析センター

ンする方法を開発した。彼らはPE単結晶の{110}や(100)セクターにおいて蒸着PE分子鎖が成長面と平行に配向することから、たとえば{110}セクターでは{110}折りたたみの存在の可能性を提示した。われわれは、シクロパラフィン[CP]を規則的な折りたたみ構造を持つモデル物質として、PEの折りたたみ構造の規則性の度合いについて、さらに詳細な検討を加えた。

2.1 実験

PEとシクロパラフィン(CH_2)₁₂₀ [C120]のedge-on結晶(図1)はそれぞれの溶液中でNaCl結晶の(001)面上に等温結晶化させることによって得た。またPE, (CH_2)₃₆ [C36], (CH_2)₆₀ [C60], およびC120の単結晶は常法によって、それぞれの溶液から析出させた。これらの結晶の表面構造を調べるために、PEを真空蒸着させることによって表面の修飾を行った。^{2,3)}

2.2 結果と考察

C36, C60の単斜晶の折りたたみ表面をPEの真空蒸着によって修飾すると、棒状のPE結晶がその長軸をCPのb軸に垂直にして並ぶ(図2, 図3)。電子回折から棒状のPE結晶はedge-onで分子鎖軸はCPのb軸に平行であることが分かる。C36の結晶構造はすでに解析されており⁴⁾、分子鎖の折りたたみ方向はb軸方向であることが分かっているので、PEの分子鎖は基板の分子の折りたたみ方向に並んでいるとの結論を得た(図4)。また、吸着エネルギー計算からも同じ結論に到達する⁵⁾。

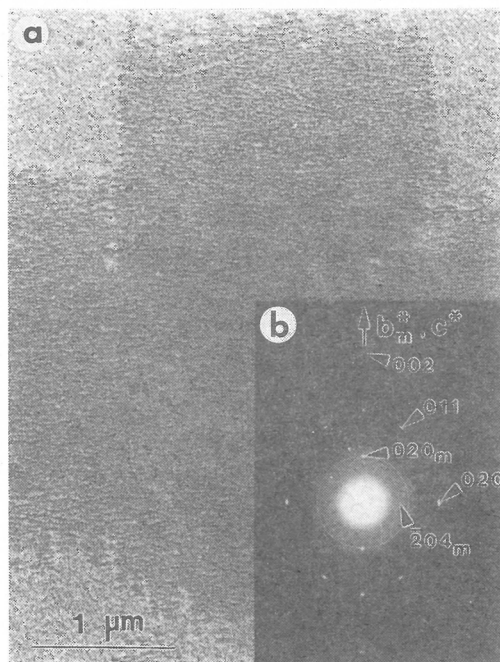


図2 蒸着PEで表面修飾したC36単結晶(a)とその電子回折(b)。(b)中の下添字mは母結晶(C36)を、c*および添字のない指数は蒸着PEを示す。C36の回折反射の指数は文献3)による。

Wittmannらは、PE単結晶の表面修飾から蒸着PEの分子鎖は基板PEの各セクターで成長面である(110)面に平行であることから、(110)-foldを主張しているが、CPでの実験結果は彼らの推測を強く支持する。しかし、PE単結晶の修飾では蒸着されたPEの002反射はアーク状であり(図5)CPの場合は点状である(図2, 図3)ことから見て、PE単結晶の折りたたみ方向は、蒸着されたPE

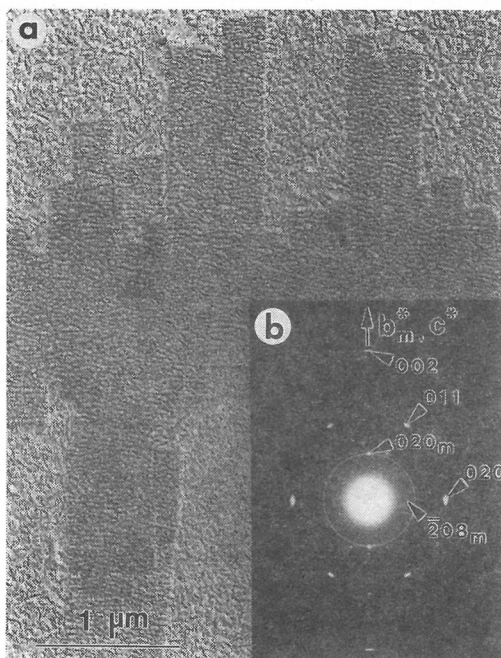


図3 蒸着PEで表面修飾したC60単結晶(a)とその電子回折(b). (b)中の下添字mは母結晶(C60)を、 c^* および添字のない指数は蒸着PEを示す. C60の回折反射の指数は文献3)による.

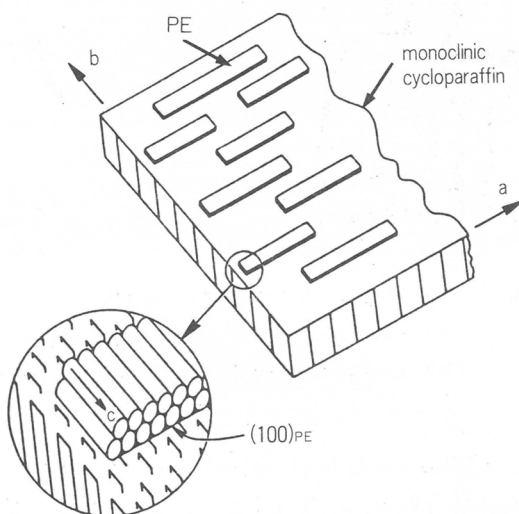


図4 単斜晶シクロパラフィンの折りたたみ表面上での蒸着PE分子鎖の配向方向を示す模式図

分子の平均的な方向を決定する程度には規則的ではあるが、CPの単結晶の折りたたみ構造ほどには規則正しくないことが分かる。

図6はPEのedge-on結晶の形態と002回折を用いた暗視野像を示す。細長い結晶の長軸に垂直に

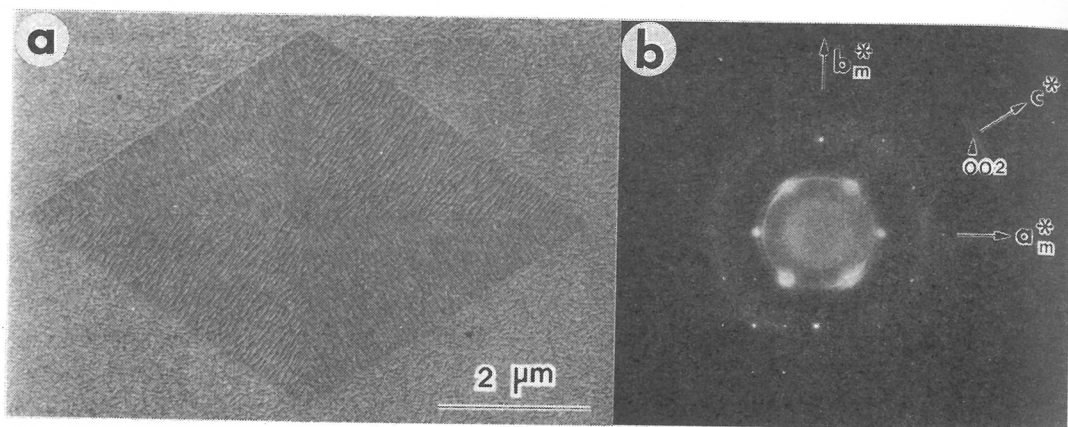


図5 蒸着 PE で表面修飾した PE 単結晶(a)と右下のセクターからの電子回折(b). (b)中の下添字mは母結晶(PE 単結晶)を示す.

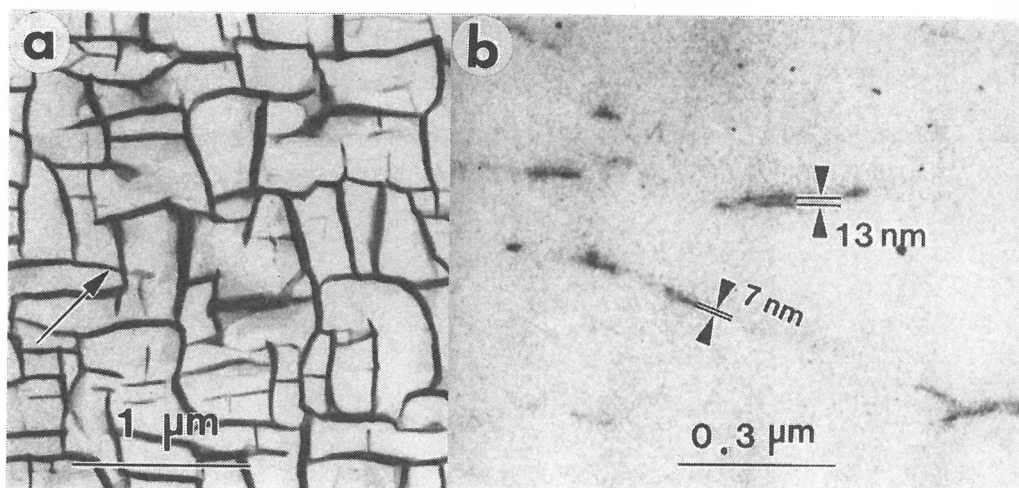


図6 岩塩上に成長した PE の edge-on 結晶

(a) モルホロジー(矢印は岩塩の[100]方向).

(b) 002反射による暗視野像(コントラストは反転).

分子鎖は充填されている。暗視野での明るい縞は結晶ブロックの厚さよりはずっと薄く、2, 3枚平行に重なった個所が随所に見られる。これは1枚のedge-on結晶の結晶芯の厚さに相当する。RuO₄による染色⁹⁾で測定したラメラの厚みから結晶芯の両側に存在する表面層の厚みを求めると約3 nmである。熱処理などでラメラを厚化させても、結晶芯の厚みは変化するが、表面層の厚みは変化しない。

鎖長の短いCPの結晶は単斜晶であるが、C120では斜方晶であり、時として単斜晶も現われるが熱処理によって斜方晶に変化する。C120の斜方晶の単結晶は外観がPE単結晶に酷似しており、分子鎖の充填はPEと同一と考えられる。C120のedge-on結晶をNaCl表面上に作製し、この試料の

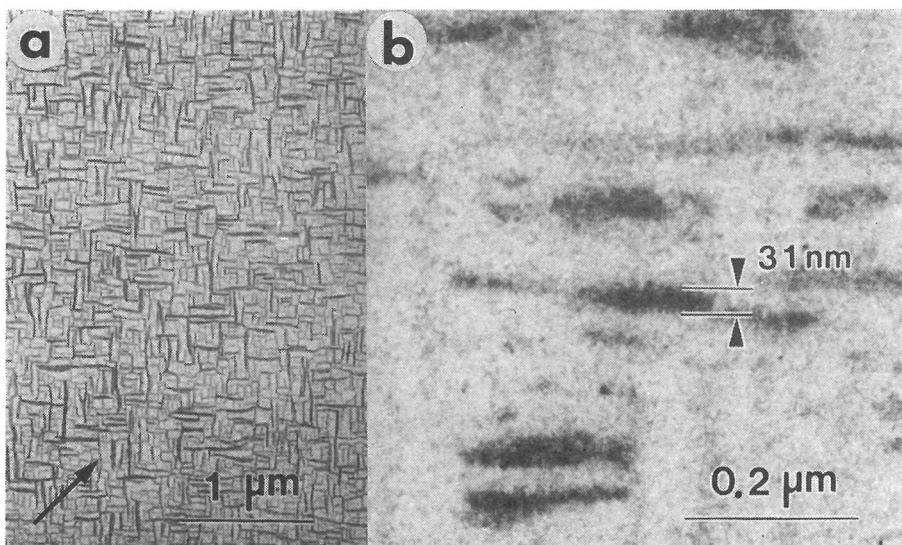


図7 岩塩上に成長したC120のedge-on結晶

(a) モルホロジー(矢印は岩塩の[100]方向).

(b) PEの002反射に相当する反射を用いた暗視野像(コントラストは反転).

図6に対応するものを図7に示した. 一つの結晶ブロックはC120の数分子層で構成されているが, 暗視野像では結晶ブロック全体が光り, 一分子層に対応する細い縞は現われない. すなわち, 表面層に相当する個所は極めて薄いことを示している.

2.3 結論

以上のような実験事実からPE単結晶の折りたたみ鎖構造について, つぎの結論を得た. 「PE単結晶には結晶芯とその両側には表面層が存在し, 結晶芯は002反射を与えるが, 表面層は与えない. これは表面層にある程度の乱れが存在することによる. しかし, 表面層は“switch board”モデルで考えられているような完全に乱れた層ではなくて, 基本的にはadjacent re-entryではあるが折りたたみ部分の径路長とコンホメーションにゆらぎがあり, このため3 nm程度の厚さの表面層が形成されている」.

イソタクチックポリスチレン(i-PS)のラメラ晶でも同じような厚みの表面層が見出されているので⁹⁾, 3 nm程度の表面層が存在することは屈曲性高分子のラメラ晶が持つ共通の特徴と考えられる.

3. 繊維構造

繊維軸方向への分子鎖の一軸配向を特徴とする繊維構造については, TEM, SEM(走査型電子顕微鏡), X線その他様々な方法によって研究が行われ, その構造的イメージも一応は確立されている. ここでは, 最近の進歩した透過型電子顕微鏡法によってえた繊維構造のより詳細なイメージ⁷⁾について述べる.

3.1 屈曲性高分子の繊維構造

PE

最初にPEの配向薄膜を取り上げる. 試料は熱水上に作成した膜を4~5倍に延伸し, 126℃で

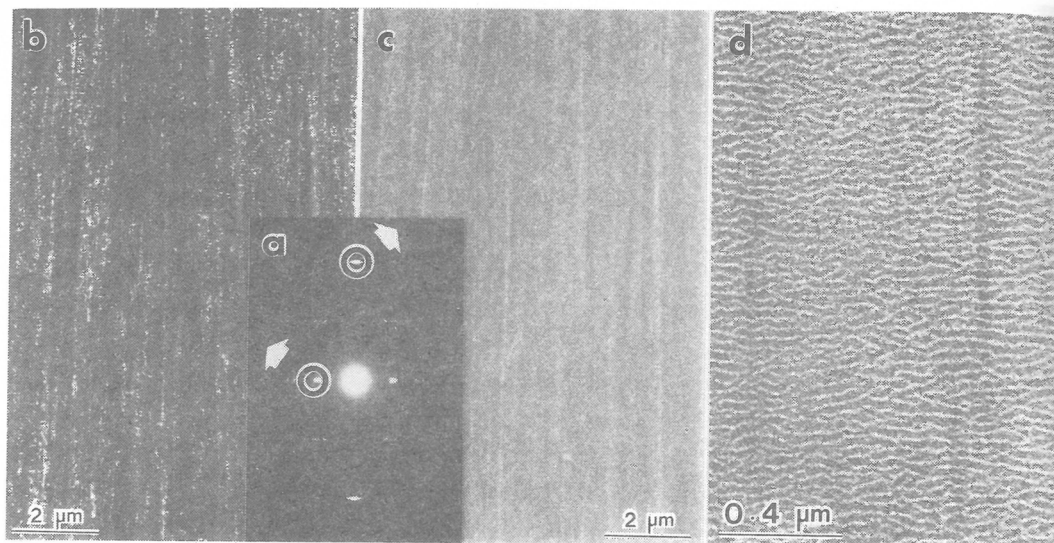


図8 PEの電子回折(a), 暗視野像(b, c)と位相コントラスト像(d)

熱処理したものである。図8のb図は赤道上の110と200反射を用いた暗視野像で、微結晶の長さ、幅はともに20nm程度である。これらの微結晶は繊維軸方向に列を作って並ぶ傾向のあることから、マイクロフィブリルの存在を示唆している。非晶部分で隔てられている微結晶は200~300nmにわたって、配向の相関を持っている個所がしばしば見出される。c図は赤道上の002反射による暗視野像で、一軸配向性であることから全体が明るく、コントラストは低い。

つぎに、焦点をずらせること(defocus)によって得られた同じ試料の位相コントラスト像をd図にあげたが、この図はうねったラメラが繊維軸方向に堆積している様を示している。このラメラの横幅は微結晶の幅よりずっと大きいことから、一つのラメラは微結晶のモザイク的な集合と考えられ

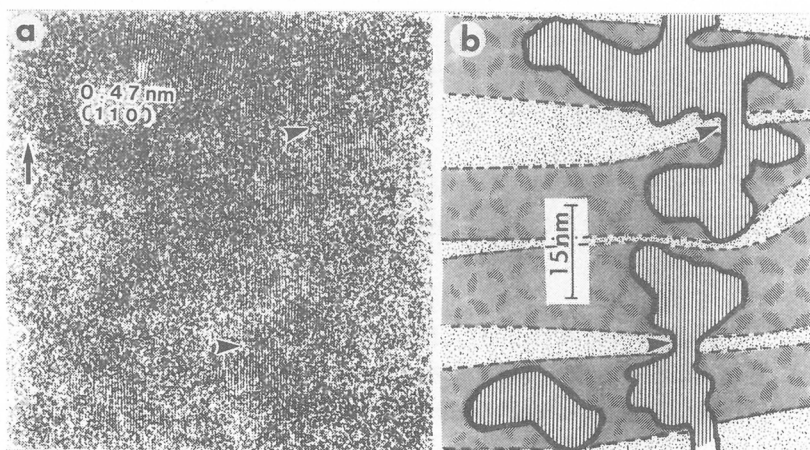


図9 PEEKの高分解能像とtie-crystallite(矢印の個所)

(a) 110格子像(左端の矢印はずりの方向を示す)。

(b) 110格子縞の見える部分の輪郭とラメラ構造を示す。(a)に相当する模式図。

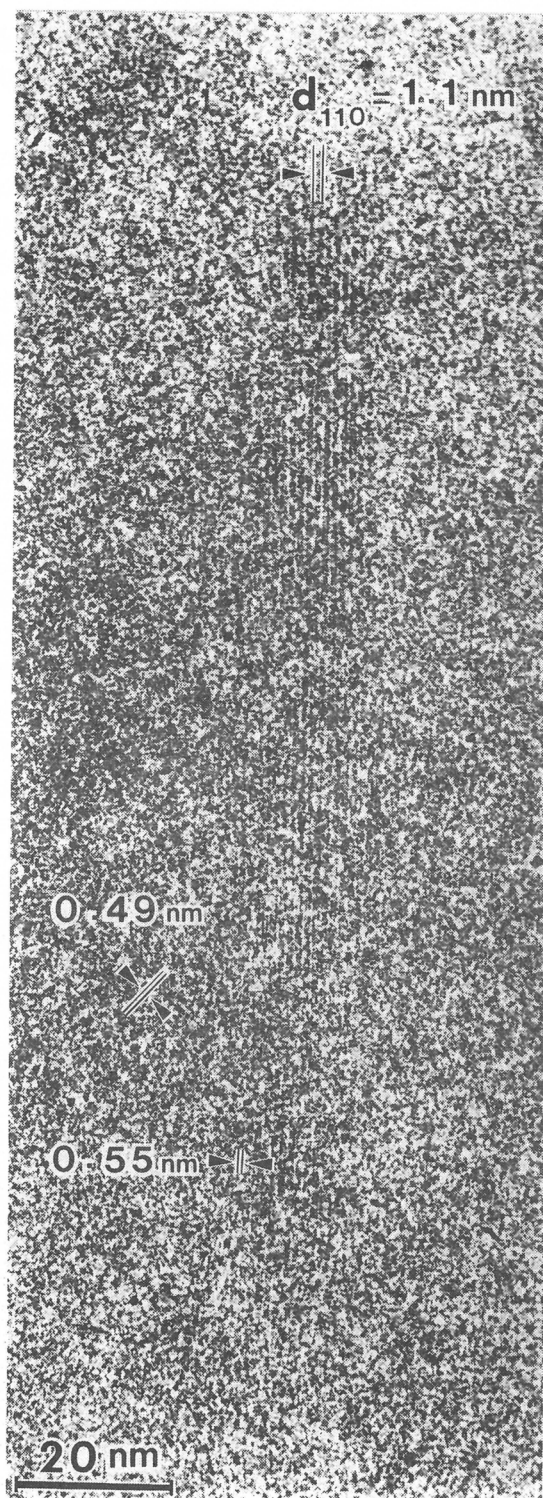


図10 i-PS の配向薄膜の構造

る。すなわち、PEの配向試料はフィブリル構造とラメラ構造の二つの側面を持っていることになる。高分解能電子顕微鏡法によってこの一見矛盾した構造の由来を解明するには、PEは電子線照射に対して弱すぎる。

PEEK

つぎに PEEK⁸⁾ ($-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO})_n-$) の配向薄膜を取り上げる。PEEKは比較的電子線照射に強く、格子像を得るのに適している。PEEKの α -クロロナフタレン溶液を温度300℃の2枚のガラス板に挟み、溶媒が蒸発するのを見計らって、ガラス板を相対的にずらせると配向結晶化した薄膜が得られる。図9のa図は110格子像であり、b図は110格子縞の見える領域の輪郭と、ラメラ構造を示す。このラメラ構造は、110格子像を撮影した後、大きく under-focus の側に焦点をずらせた位相コントラスト像をもとに描いたものである。ラメラとラメラを連結する微結晶が見られるが、これを“tie-crystallite”と名付けた。一つのマイクロフィブリルに属する微結晶間の配向の相関はこの tie-crystallite の存在によるものと考えれば納得がいく。この tie-crystallite が幾層ものラメラを貫通する場合もある。

i-PS

図10は Petermann 法で作成した i-PS 配向薄膜の高分解能像⁹⁾であり、110格子縞が繊維軸方向に平行に並んでいる。格子縞を示すコヒーレントな領域は幅15nmで長さは200nmにも及ぶ。格子縞は少し曲がったような個所もあるが、この領域内で格子欠陥は見当たらない。これが配向結晶化のさいに現われるシシカバブ構造のシシに相当し、tie-crystallite の一種と考えられる。

PEの項で繊維構造はラメラ構造とフィブリル構造の両側面を持つことを述べた。超高分子量PEの超延伸物では、ラメラ構造の側面が薄れ、tie-crystalliteを多量に含むフィブリル構造の側面が強調され、高弾性、高強力の物性が発現する。

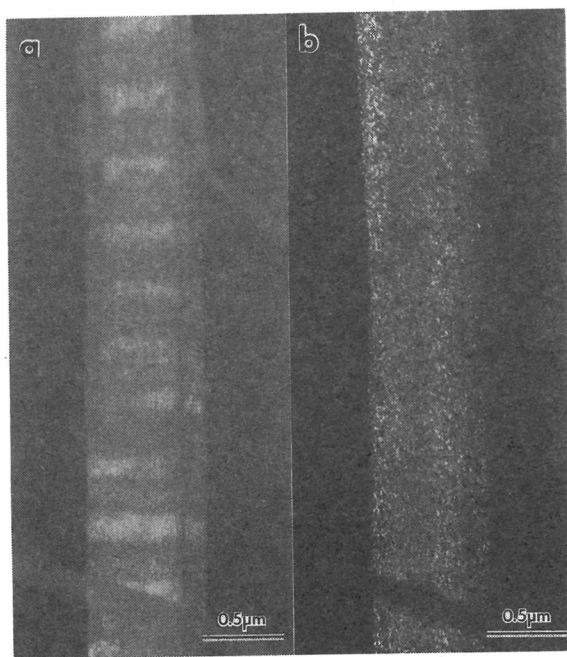


図11 PPTA 薄膜の暗視野像 [(a)006, (b)110と200]

3.2 剛直性高分子の繊維構造

剛直性高分子の繊維の製造は、通常伸びきり鎖が平行に集合した液晶の個々のドメインを伸長流動によって、分子鎖を一軸方向に引き揃えつつ凝固させることによって達成される。この種の繊維の代表として PPTA, poly(*p*-phenylene terephthalamide)をとりあげる。

PPTA

Kevlar を400℃で定長熱処理後、その表面から薄片をはぎとり試料とした。図11の a 図は子午線上の006反射によってえた暗視野像である。この図は周期が約500nm の明暗の交替した縞を示す。これは、すでに繊維軸に平行な切片や^{10,11)}、フィブリル状破砕物¹²⁾で観測されたものであるが、よく見ると、ミクロフィブリルがこれらの縞を貫いて、繊維軸方向に走っているのが分かる。縞は分子鎖の周期的な屈曲によって現われる。同一の試料部分について、赤道上的110および200反射を用いてえた暗視野像が b 図である。一見110ないしは200反射を与える微結晶がランダムに分布しているように見えるが、注意深く見ると、ミクロフィブリルに沿って並んでいる個所が観察される。微結晶の大きさは幅、長さとも10~20nm であるが、剛直性分子の性質から予想されるよりも微結晶のサイズが分子鎖方向で小さいのは、ミクロフィブリルの分子鎖軸まわりの捩れに起因すると考えられる。110格子縞のコヒーレントな領域も微結晶と同程度の大きさを持っていることも確かめられている。

文 献

- 1) J.C.Wittmann, B.Lotz, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **23**, 205(1985).
- 2) K.J.Ihn, M.Tsuji, S.Isoda, A.Kawaguchi, K.Katayama, Y.Tanaka, H.Sato, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 185(1989).
- 3) K.J.Ihn, M.Tsuji, S.Isoda, A.Kawaguchi, K.Katayama, Y.Tanaka, H.Sato, *Macromolecules*, **23**, 1781(1990).
- 4) T.Trzebiatowski, M.Dräger, G.R.Strobl, *Makromol. Chem.*, **183**, 731 (1982).
- 5) K.J.Ihn, M.Tsuji, S.Isoda, A.Kawaguchi, K.Katayama, *Macromolecules*, **23**, 1788(1990).
- 6) K.J.Ihn, M.Tsuji, A.Kawaguchi, K.Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **68**, 30(1990).
- 7) K.Katayama, S.Isoda, M.Tsuji, M.Ohara, A.Kawaguchi, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **62**, 198(1984).
- 8) H.Kawamura, M.Tsuji, A.Kawaguchi, K.Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **68**, 41(1990).
- 9) M.Tsuji, A.Uemura, M.Ohara, A.Kawaguchi, K.Katayama, J.Petermann, *織学誌*, **42**, T-580(1986).
- 10) M.G.Dobb, D.J.Johnson, B.P.Saville, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **58**, 237(1977).
- 11) M.G.Dobb, D.J.Johnson, B.P.Saville, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2201(1977).
- 12) T.Takahashi, M.Miura, K.Sakurai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 579(1983).

研究報告抄録目次

1. バイオマテリアルにおける天然高分子	筏 義人……………	97
2. 高分子化学の医学への応用	筏 義人……………	97
3. 人工臓器開発の現状	筏 義人……………	97
4. 医用材料の生体適合性—力学的適合性と界面的適合性	筏 義人……………	97
5. Evaluation of Collagen-Immobilized Percutaneous Implants	岡田敏行, 筏 義人……………	98
6. Physical Modification of α -Cyanoacrylate for Application as Surgical Adhesives	曾英超, 玄丞休, 筏義人……………	98
7. 脳血管外科領域に適した人工血管の開発 —構造の設計と物理的特性の改善—	宮本 享, 菊地晴彦, 筏 義人, 湊 真雄, 藤本啓二, 岡田正夫, 阪井和彦, 永田 泉, 山形 専, 金子隆昭, 久保洋昭……………	98
8. バイオマテリアル総論	筏 義人……………	98
9. 人工臓器と高分子材料	筏 義人……………	99
10. Electrostatic Properties of UV-Irradiated and Surface-Grafted Polymers	宇山良公, 筏 義人……………	99
11. Surface Lubrication of Polymer Films by Photoinduced Graft Polymerization	宇山良公, 田所英記, 筏 義人……………	99
12. A Novel Method for Graft Polymerization onto Poly(ethylene Terephthalate) Film Surface by UV Irradiation without Degassing	内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人……………	99
13. XPS Analysis of the Poly (ethylene Terephthalate) Film Grafted with Acrylamide	内田恵美子, 宇山良公, 岩田博夫, 筏 義人……………	99
14. 高分子材料とコラーゲンの複合化	岡田敏行, 筏 義人……………	100
15. Drug Delivery Systems for Antitumor Activation of Macrophages	田畑泰彦, 筏 義人……………	100
16. Macrophage Activation for Antitumour Function by Muramyl Dipeptide-protein Conjugates	田畑泰彦, 筏 義人……………	100
17. Phagocytosis of Polymer Microspheres by Macrophages	田畑泰彦, 筏 義人……………	100

18. 細胞培養法による生体適合性の評価試験法に関する研究
立石哲也, 牛田多加志, 伊藤敦夫, 青木秀希, 赤尾 勝,
筏 義人, 田畑泰彦, 中村正明, 武田昭二…………… 100
19. 人口臓器用材料に対する生体反応
筏 義人…………… 101
20. ハイブリッド型人工臓器の進歩
筏 義人…………… 101
21. Experimental Study of a newly Developed Bilayer Artificial Skin
鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦, 玉田 靖, 筏 義人…………… 101
22. Influence of Glycosaminoglycans on the Collagen Sponge
Component of a Bilayer Artificial Skin
松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦,
吉岡和也, 岡田敏行, 筏 義人…………… 101
23. Clinical Evaluation of a New Bilayer “Artificial Skin” Composed
of Collagen Sponge and Silicone Layer
鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦,
玉田 靖, 吉岡和也, 筏 義人…………… 102
24. Poly(vinyl alcohol) Hydrogel for Microvascular Prosthesis
Implanted in Rat Carotid Artery
金 京史, 田中紘一, 小沢和恵, 玄 丞然, 筏 義人…………… 102
25. PVAゲルの紡糸
玄 丞然, 車 源日, 筏 義人…………… 102
26. シスプラチン封入乳酸オリゴマー小球体によるマウス癌性腹膜炎に対する
治療効果増強
萩原明於, 高橋俊雄, 笹部恒敏, 伊藤通敏, 米山千尋, 下間正隆,
岩本昭彦, 和田良一, 玄 丞然, 筏 義人, 草ノ井蓉子, 村西昌三…………… 102
27. Modified Ethoxyethyl Cyanoacrylate for Therapeutic Embolization
of Arteriovenous Malformation
曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人,
滝 和郎, 宇野 晃, 米川泰弘…………… 103
28. *In Vitro* Toxicity Test of 2-Cyanoacrylate Polymers by Cell Culture
Method
曾 英超, 田畑泰彦, 玄 丞然, 筏 義人…………… 103
29. Modification of Synthesis and Investigation of Properties for
2-Cyanoacrylates
曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人…………… 103
30. *In vivo* Evaluation of 2-Cyanoacrylates as Surgical Adhesives
曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人, 清水慶彦,
田村康一, 人見滋樹…………… 103
31. 2層性人工皮膚を用いた広範囲色素性母斑の治療
松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦, 吉岡和男, 岡田敏行,
玄 丞然, 筏 義人…………… 104
32. Lactic Acid Oligomer Microspheres Containing Hydrophilic Drugs
和田良一, 玄 丞然, 筏 義人…………… 104
33. シスプラチン封入小球体体腔内投与による癌性腹水の治療-臨床応用-
萩原明於, 高橋俊雄, 山口俊晴, 谷口弘毅, 岩本昭彦, 米山千尋,
伊藤通敏, 笹部恒敏, 李 政樹, 和田良一, 玄 丞然, 筏 義人…………… 104

34. PVAハイドロゲルのコンタクトレンズ
喜多美穂里, 小椋祐一郎, 本田孔土, 玄 丞然,
車 源日, 筏 義人………… 104
35. Synthesis and Properties of Hydrophilic Copolypeptide Membranes
Containing L-Aspartic Acid as One Component
林 寿郎, 岩月 誠, 大屋正尚………… 104
36. Protease Immobilization onto Copoly(ethylene/Acrylic Acid) Fiber
江見慎悟, 村瀬康弘, 林 寿郎, 中島章夫………… 105
37. Enzymatic Hydrolysis of Copoly(N-hydroxyalkyl L-glutamine
/ γ -methyl L-glutamine) Fibers
林 寿郎, 筏 義人………… 105
38. Protease Immobilization onto Polyacrolein Microspheres
林 寿郎, 筏 義人………… 105
39. Lipoprotein Lipase Immobilization onto Polyacrolein Microspheres
林 寿郎, 筏 義人………… 105
40. Biodegradation of Copoly(L-Aspartic Acid/L-Glutamic Acid) *in vitro*
林 寿郎, 岩月 誠………… 106
41. Lipoprotein Lipase Immobilization onto Copolypeptide Fibers
林 寿郎, 岩月 誠………… 106
42. Enzyme-Catalyzed Synthesis of a Bioactive Oligopeptide in Nearly
Anhydrous Solvents with Polyethylene Glycol-Modified Proteases
中島章夫, 平野義明, 寺井忠正, 後藤邦夫,
林 寿郎, 筏 義人………… 106
43. Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship
of Ionic Polymers. Part I. Viscosity Behavior of Dilute
Suspensions of Ionic Polymer Latexes
山中淳平, 松岡秀樹, 北野博巳, 伊勢典夫………… 106
44. Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship
of Ionic Polymers. Part II. Viscosity Behavior of Dilute Solutions of
Sodium Polystyrene Sulfonate
山中淳平, 松岡秀樹, 北野博巳, 伊勢典夫………… 107
45. Elastic Scattering from Cubic Lattice Systems with
Paracrystalline Distortion. II
松岡秀樹, 田中秀明, 飯塚憲夫, 橋本竹治, 伊勢典夫………… 107
46. Ordering of Latex Particles and Ionic Polymers in Solutions
伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策, 吉田博史, 山中淳平………… 107
47. Microscopic observation and quasielastic light-scattering
measurements of colloid crystals. Determination of the radial
distribution function and structure factor for the two-state structure
吉田博史, 伊藤研策, 伊藤典夫………… 107
48. Growth of Local Structure in Colloidal Suspensions
伊藤研策, 奥村浩也, 吉田博史, 伊藤典夫………… 107
49. Inhomogeneity of Solute Distribution in Ionic Systems
伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策, 吉田博史………… 108

50. Centrifugal Compression of Crystal-like Structures of Deionized Colloidal Spheres 大久保恒夫………… 108
51. Extraordinary Viscosity Behavior of Binary Mixtures of Highly Deionized Colloids 大久保恒夫………… 108
52. Extraordinary Properties of Synthetic and Biological Polyelectrolytes in Deionized Solution. 2. Expansion of Carboxylic Acid Type Gels 大久保恒夫………… 108
53. Elastic Modulus of Crystal-like Structures of Deionized Colloidal Spheres in Aqueous Organic Solvent Mixtures 大久保恒夫………… 109
54. Phase Transition between Liquid-like and Crystal-like Structures of Deionized Colloidal Suspensions 大久保恒夫………… 109
55. Highly Elastic “Crystals” of Deionized Colloidal Spheres 大久保恒夫………… 109
56. Refractometric Studies of “Liquid-like” and “Crystal-like” Colloids in Deionized Solution 大久保恒夫………… 109
57. Rotational Brownian Movement of Poly(tetrafluoroethylene) Colloids as Studied by the Conductance Stopped-Flow Technique 大久保恒夫, 清水哲男………… 109
58. Reply to the Letter by R. Buscall 大久保恒夫………… 109
59. Adsorption of Synthetic Polyelectrolytes on Colloidal Spheres 大久保恒夫………… 110
60. Amorphous Solid-like Distribution of Polydisperse Particles of Colloidal Clay and Microcrystalline Cellulose in Deionized Suspension 大久保恒夫………… 110
61. Alloy Structures in Binary Mixtures of Highly Deionized Colloids at Sedimentation equilibrium 大久保恒夫………… 110
62. Adsorption of plasma proteins and adhesion of platelets onto novel polyetherurethaneureas—relationship between denaturation of adsorbed proteins and platelet adhesion 伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男………… 110
63. Synthesis, Structure, and Excimer Formation of Vesicular Assemblies Carrying 1- or 2-Naphthyl Chromophores 穴戸昌彦, 佐藤靖彦, 佐々木広樹, 今西幸男………… 110
64. Switching of Excimer/Monomer Ratio in Chiral Bilayer Membranes Containing Pyrenyl groups 佐々木広樹, 穴戸昌彦, 今西幸男………… 111
65. Synthesis, Structure, and Excimer Formation of a Vesicular Assembly Carrying Chiral 9-Anthryl Chromophores 佐々木広樹, 穴戸昌彦, 今西幸男………… 111
66. Polypeptide Carrying a Periodic Arrangement of Naphthyl and *p*-Dimethylaminophenyl Groups. Two Chromophoric Arrays along a Single α -Helical Polypeptide Chain 稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男………… 111

67. A Polypeptide Carrying *p*-(Dimethylamino)phenyl and 1-Naphthyl Chromophores Periodically Arranged to Induce Efficient Electron Transfer and Exciplex Formation
 穴戸昌彦, 稲井嘉人, 今西幸男…………… 111
68. Strong Circular Polarization in the Excimer Emission from a Pair of Pyrenyl Groups Linked to a Polypeptide Chain
 稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男…………… 112
69. Interaction of α -Helical Glycopeptides with Lipid Bilayer Membrane
 音田和也, 木村俊作, 今西幸男…………… 112
70. pH-Dependent Interaction of Amphiphilic Polypeptide Poly (Lys-Aib-Leu-Aib) with Lipid Bilayer Membrane
 河野健司, 木村俊作, 今西幸男…………… 112
71. Modulation of phospholipase A₂ activity by the tumor promoters phorbol esters and teleocidin
 南 基烈, 盛野昭彦, 木村俊作, 藤木博太, 今西幸男…………… 112
72. Permeability of a non-TPA-type tumor promoter, okadaic acid, thorough lipid bilayer membrane
 南 基烈, 広 昌彦, 木村俊作, 藤木博太, 今西幸男…………… 113
73. Receptor selectivity of enkephalin analogs carrying artificial address peptides
 木村俊作, 佐々木(八木)良子, 今西幸男…………… 113
74. Interaction of gramicidin S analogs with lipid bilayer membrane
 八木良子, 木村俊作, 今西幸男…………… 113
75. Preparation and Characterization of Lipid Membranes Coated on Polyamide Microcapsules
 河野健司, 木村俊作, 今西幸男…………… 113
76. Distance and Orientation Dependence of Electron Transfer and Exciplex Formation of Naphthyl and *p*-Dimethylanilino Groups Fixed on a Helical Polypeptide Chain
 稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男…………… 113
77. Excimer Formation on a Polypeptide Carrying Two Pyrenyl Groups in the Middle of an α -Helical Main Chain
 稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男…………… 114
78. Control of pore size of polycarbonate membrane with straight pores by poly(acrylic acid) grafts
 伊藤嘉浩, 小寺省吾, 稲葉雅弘, 河野健司, 今西幸男…………… 114
79. Intensity Function for Crystallites with Non-Integral Number of Unit Cells
 今井正幸, 梶 慶輔…………… 114
80. Small Angle Neutron Scattering from Poly(vinyl alcohol)Gels
 金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔, 古坂道弘…………… 114
81. Local Motions of *cis*-1,4-Polybutadiene in the Melts
 金谷利治, 梶 慶輔, 井上和彦…………… 115
82. ポリテトラフルオロエチレンのマイクロフィブリル構造と融点近傍におけるその挙動
 山口貞充, 建元正祥, 辻 正樹…………… 115

83. 高分解能TEMによる高分子結晶の直接観察 辻 正樹…………… 115
84. Comparative Study on the Folded-Chain Structure in Polyethylene and Cycloparaffins.1.TEM Study on Molecular Orientation of Polyethylene on a Decorated Surface of Polyethylene and 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…………… 115
85. Comparative Study on the Folded-Chain Structure in Polyethylene and Cycloparaffins.2.Energy Calculation on the Surface Decoration of $(CH_2)_{36}$ and $C_{36}H_{74}$ with Polyethylene
印 教鎮, 辻 正樹, 磯田正二, 河口昭義, 片山健一…………… 115
86. TEM Measurement of Lamellar Thickness in Polyethylene and Cycloparaffins by Staining with RuO_4
印 教鎮, 辻 正樹, 河口昭義, 片山健一…………… 116
87. TEM Study on Oriented Thin Films of Poly (aryl-ether-ether-ketone)(PEEK)
河村英俊, 辻 正樹, 河口昭義, 片山健一…………… 116
88. 高分解能電子顕微鏡法による繊維の構造評価 辻 正樹, 片山健一…………… 116
89. Subcell-Matched Epitaxy of Normal Long Chain Compounds on Polyethylene II. on the (100) plane
沖原 巧, 河口昭義, 小原正義, 片山健一…………… 116
90. Subcell-Matched Epitaxy of Normal Long Chain Compounds on Polyethylene I. on the (110) plane
沖原 巧, 河口昭義, 小原正義, 片山健一…………… 117
91. 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…………… 117
92. Oriented Crystallization of Normal Long Chain Compounds on Polyolefins
河口昭義, 沖原 巧, 片山健一…………… 117
93. Syntheses and Properties of Oligothymidylate Analogs Containing Stereoregulated Phosphoromorpholidate and Phosphodiester Linkages in an Alternating Manner
尾崎広明, 北村昌紀, 山名一成,
村上 章, 清水剛夫…………… 117
94. Synthesis and Interactive Properties of an Oligonucleotide with Anthraquinone at the Sugar Fragment
山名一成, 西島佳孝, 池田 正, 後々田忠夫,
尾崎広明, 中野英彦, 三軒 斉, 清水剛夫…………… 117
95. Structure and Properties of Oligonucleotide Analogs Having Phosphoramidate Linkages
北村昌紀, 尾崎広明, 山名一成, 清水剛夫…………… 118
96. Oligonucleotides with Pyrene Fluorophore at the Sugar Fragment: Synthesis and Properties in Binding to Complementary Polynucleotide
山名一成, 後々田忠夫, 大橋由人, 尾崎広明,
北村昌紀, 中野英彦, 三軒 斉, 清水剛夫…………… 118

97. Monolayer of Poly(styrene-block-oxyethylene) on Water Surfaces
吉川正和, Denis J. Worsfold, 松浦 剛,
木村 昭, 清水剛夫………… 118
98. Functionalized Conducting Polymer Materials toward Molecular Device
清水剛夫………… 118
99. Syntheses and Spectroelectrochemistry of 2-Cyanobipyridinium
Derivatives
雑賀哲行, 彌田智一, 清水剛夫 …… 118
100. 有機導電性高分子超薄膜
清水剛夫, 彌田智一, 福井謙一………… 118
101. Construction of Redox Molecular Relay Systems for High
Efficient Synthesis of Energy Storage Material.
清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 本多健一………… 118
102. 機能分子デバイスの構築
清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司………… 118
103. The Effect of Polysaccharide Adsorption on Surface Potential
of Phospholipid Monolayers Spread at Water-Air Interface
アダム バシュキン, ベロニック ロジリオ,
フランシス プジェ, ジェネビエブ アルブレヒト,
砂本順三………… 119
104. Cell Specificity of Polysaccharide Derivatives on Liposomal
Surface
秋吉一成, 高鍋英信, 砂糖哲也, 佐藤智典,
近藤寛樹, 砂本順三………… 119
105. リポソーム封入シスプラチンによる脳腫瘍ターゲティング療法
—— 1. 構造変換リポソームと脳腫瘍指向性 ——
柴田尚武, 陣内敬文, 越智 章, 森 和夫,
佐藤智典, 砂本順三………… 119
106. Synthesis and Characterization of 1,2-Dimyristoylamido-1,2-
deoxyphosphatidylcholine as an Artificial Boundary Lipid
砂本順三, 後藤光昭, 岩本 清, 近藤寛樹,
佐藤智典………… 119
107. Deuterium Nuclear Magnetic Resonance Studies on the Interaction
of Glycophorin with 1,2-Dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidylcholine
砂本順三, 長井和則, 後藤光昭,
ビヨルン リンドマン………… 119
108. Effective Transfer of Membrane Proteins from Human
Erythrocytes to Artificial Boundary Lipid-Containing Liposomes
砂本順三, 後藤光昭, 秋吉一成………… 120
109. Lysis of Egg Phosphatidylcholine Vesicles by Tricyclic
Carboxamide Antitumor Agents
シャミアン J. オコーナー, ダイアン P. エメリー,
ホルガー タンク, ウイリアム A. デニー,
砂本順三………… 120
110. Structural Stability of Lecithin Liposomes as Improved by
Adding an Artificial Boundary Lipid
砂本順三, 後藤光昭, 秋吉一成………… 120

111. リボソーム封入シスプラチンによる脳腫瘍ターゲティング療法
—2. プルラン被覆リボソームと脳腫瘍指向性
越智 章, 柴田尚武, 森 和夫, 佐藤智典,
砂本順三…………… 120
112. Thermal Characterization of a Polyethyleneglycol (PEG)-
Derivative Induced Vesicle Fusion as Revealed by High Sensitivity
Differential Scanning Calorimetry
児玉美智子, 土屋滋人, 中山一男, 高市恭弘,
崎山 稔, 秋吉一成, 田中弘司, 砂本順三…………… 120
113. The Neurotoxin 1-Methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine
(MPTP) Induces Changes in The Heme Spin State of Microsomal
Cytochrome P-450
グリンダー S. シャヒ, シャビール M. モクハラ,
ナガラトナム P. ダス, 砂本順三, 田島邦彦…………… 121
114. Living Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene by the
HI/ZnI₂ and HI/I₂ Initiating Systems: Effects of Tetrabutyl-
ammonium Halides in a Polar Solvent
小島和重, 澤本光男, 東村敏延…………… 121
115. Amphiphilic Block Copolymers of Vinyl Ethers by Living
Cationic Polymerization. 3. Anionic Macromolecular Amphiphiles
with Pendant Carboxylate Anions
箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延…………… 121
116. Sequence-Regulated Oligomers and Polymers by Living Cationic
Polymerization. 2. Principles of Sequence Regulation and Synthesis
of Sequence-Regulated Oligomers of Functional Vinyl Ethers and
Styrene Derivatives
箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延…………… 121
117. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by
Me₃SiL/Lewis Acid Systems in the Presence of Acetone: Initiation
via a Silyloxycarbocation
上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延…………… 122
118. Lifetime of Living Polymers in Cationic Polymerization.
1. Methodology and Application to the HI/I₂-Initiated Living
Cationic Polymerization
崔 媛玉, 澤本光男, 東村敏延…………… 122
119. Lifetime of Living Polymers in Cationic Polymerization.
II. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Initiated by
the Hydrogen Iodide/Zinc Halide Systems
崔 媛玉, 澤本光男, 東村敏延…………… 122
120. Lifetime of Living Polymers in Cationic Polymerization.
III. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Initiated by a
Cationogen/EtAlCl₂ System in the Presence of 1,4-Dioxane as an
Added Base
崔 媛玉, 澤本光男, 東村敏延…………… 122
121. Amphiphilic Block Copolymers of Vinyl Ethers by Living
Cationic Polymerization. II. Synthesis and Surface Activity of
Macromolecular Amphiphiles with Pendant Amino Groups
金岡鍾局, 箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延…………… 123

122. End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization.
IV. Poly (vinyl Ethers) with Acidic or Basic Terminal Groups by
Functional Initiator Method
橋本 保, 竹内江津, 澤本光男, 東村敏延…………… 123
123. Living Cationic Polymerization of *p*-Methylstyrene by Hydrogen
Iodide/Zinc Halide Initiating Systems
小島和重, 澤本光男, 東村敏延…………… 123
124. Design and Initiators of Living Cationic Polymerization
of Vinyl Monomers
澤本光男, 東村敏延…………… 123
125. Sequence-Regulated Oligomers by Living Cationic Polymerization.
1. Synthesis of Sequence-Regulated Trimers and Tetramers of
Functional Vinyl Ethers
箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延…………… 124
126. Synthesis of Block Copolymers of *p*-Methoxystyrene and Vinyl
Ethers by the Hydrogen Iodide/Zinc Iodide Initiating System
小島和重, 澤本光男, 東村敏延…………… 124
127. Living Cationic Polymerization of Styrene by the Methanesulfonic
Acid/Tin Tetrachloride Initiating System in the Presence of
Tetra-*n*-butylammonium Chloride
石浜由之, 澤本光男, 東村敏延…………… 124
128. Living Cationic Polymerization of Styrene by the 1-Phenylethyl
Chloride/Tin Tetrachloride Initiating System in the Presence of
Tetra-*n*-butylammonium Chloride
石浜由之, 澤本光男, 東村敏延…………… 124
129. Synthesis and Characterization of Poly ([*o*-(trimethylsilyl)phenyl]
acetylene)
増田俊夫, 浜野俊之, 土原健治, 東村敏延…………… 125
130. Synthesis and Properties of Poly (1-*n*-alkylthio-1-propynes)
増田俊夫, 松本辰彦, 吉村利夫, 東村敏延…………… 125
131. Synthesis and Properties of Silicon-Containing Polyacetylenes
増田俊夫, 東村敏延…………… 125
132. Polymerization of [2,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl]acetylene and
Polymer properties
土原健治, 増田俊夫, 東村敏延, 西田雅一, 村松広重…………… 125
133. Pervaporation of Organic Liquid/Water Mixtures through
Substituted Polyacetylene Membranes
増田俊夫, 高塚旨寛, 唐本 忠, 東村敏延…………… 125
134. Radiation Effects on Poly(1-chloro-1-alkynes)
唐本 忠, 増田俊夫, 東村敏延, 山岡仁史…………… 125
135. Elongational Flow Behavior of ABS Polymer Melts
李 林, 升田利史郎, 高橋雅興…………… 126
136. 高分子溶融物の大変形応力緩和測定による微分型構成方程式の検討
高橋雅興, 多久 香, 升田利史郎…………… 126

137. サーモトロピック液晶性コポリエステルのレオロジー的性質に
及ぼす流動履歴の影響
藤原健一, 高橋雅興, 升田利史郎…………… 126
138. ポリウレタン-ポリアクリルアミド・IPNの合成と水膨潤性
瀧川敏算, 富永幸男, 升田利史郎…………… 126
139. The Effects of Aging and Solvent-Vapor Treatments on the
Viscoelastic Properties of Star-Shaped Styrene-Butadiene Radial
Block Copolymers
瀧川敏算, 太田靖彦, 升田利史郎…………… 126
140. A Comparison of Optical Light Transmission and Dynamic
Viscoelastic Properties for Determining Transitions in Thermo-
tropic Liquid Crystalline Polymers
Poul Driscoll, 升田利史郎, 古川 彰,
Robert W. Lenz, Subrata Bhatta charya…………… 127
141. 高密度ポリエチレン溶融物の動的粘弾性,
大変形応力緩和および伸長流動挙動
吉川克行, 刀祢明信弘, 茂木義博, 高橋雅興, 升田利史郎…………… 127
142. カラム分別した高密度ポリエチレン溶融物の動的粘弾性と大変形応力緩和
吉川克行, 刀祢明信弘, 茂木義博, 高橋雅興, 升田利史郎…………… 127
143. Critical Behavior of Modulus of Poly(vinylalcohol) Gels near the
Gelation Point
瀧川敏算, 柏原久彦, 浦山健治, 升田利史郎…………… 127
144. Effect of Dispersion of Particles on Viscoelasticity of CaCO_3 -
Filled Polypropylene Melts
李 林, 升田利史郎…………… 127
145. The Long Time Relaxation of the Microheterogeneous Polymer
Liquids. 1, General Model
瀧川敏算, 升田利史郎…………… 128
146. Critical Behavior of the Specific Viscosity of Poly
(vinyl alcohol) Solutions near the Gelation Threshold
瀧川敏算, 浦山健治, 升田利史郎…………… 128
147. Critical Behavior of the Intrinsic Viscosity of Poly
(vinyl alcohol) Solutions near the Gelation Point
瀧川敏算, 浦山健治, 升田利史郎…………… 128
148. 高分子濃厚溶液・溶融物の定常せん断流動と流動停止後の
応力緩和に対するLeonovモデルの適用性
高橋雅興, 小川健一郎, 升田利史郎…………… 128
149. CaCO_3 粒子充填ポリスチレン溶融物のせん断および伸長流動挙動
李 林, 升田利史郎…………… 128
150. サーモトロピック液晶性コポリエステルの粘度と分子量の関係
藤原健一, 升田利史郎, 高橋雅興…………… 128
151. Swelling and Mechanical Properties of Polyvinylalcohol Hydrogels
瀧川敏算, 柏原久彦, 升田利史郎…………… 129
152. 最近のブロック・グラフト共重合体の研究動向
福田 猛, 馬 永大…………… 129

153. Thermotropic Cellulose Derivatives with Flexible Substituents III.
Temperature Dependence of Cholesteric Pitches Exhibiting a
Cholesteric Sense Inversion
山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 市塚利宏, 渡辺順次………… 129
154. サーモトロピック液晶性セルロース誘導体の動的粘弾性
山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 八尾 滋, 亀井衛一………… 129
155. Cellobiose-Based Liquid Crystals. (*n*-Alkyl β -D-Cellobioside)
Hepta-*n*-alkanoates
高田晃彦, 馬 永大, 福田 猛, 宮本武明………… 129
156. Preparation and Monolayer Films of Cellobiose Alkyl Esters
伊藤高廣, 松本陸朗, 鈴木秀松, 宮本武明………… 130
157. Glass Transition Temperatures of Compatible Block Copolymers
鈴木秀松, 宮本武明………… 130
158. Crimp Formation and Stabilization of Wool Fibers by Draft
and Immediate Relaxation
梅原 亮, 柴田 豊, 宮本武明, 伊藤 啓,
小野木禎彦, 稲垣 博………… 130
159. Separation of Simple Ions by Gel Chromatography I. Simple
Model of Separation for Single-Salt Systems
福田 猛, 小原則行, 小野木禎彦, 稲垣 博………… 130
160. Recent Developments in Novel Cellulose Derivatives
宮本武明, 辻井敬亘, 福田 猛………… 130
161. Effects of Chain Length and Its Distribution on Thermotropic
Mesophase Structure of Tri-O-heptyl Cellulose
高田晃彦, 福田 猛, 宮本武明, 渡辺順次………… 131
162. セルロースのキラリティーを利用した新しい材料
福田 猛………… 131
163. セルロース系液晶
福田 猛………… 131
164. 高分子反応——セルロースの化学修飾反応——
宮本武明, 箕田雅彦………… 131
165. Main Chain Motions of a Liquid Crystalline Cellulose Derivative
as Revealed by Dielectric Measurements
喜多保夫, 花井哲也, 佐藤貴哉, 辻井敬亘, 宮本武明………… 131
166. 中性子散乱法の高分子材料への応用
山岡仁史………… 132
167. 高分子の低温物性
矢野興紀, 山岡仁史………… 132
168. Radiation Chemistry of Polymers Containing Heteroatoms
山岡仁史………… 132
169. Pulse Radiolysis Study on Formation of Poly(phenylacetylene)
Ions in Solution
山岡仁史, 加藤和男, 小笠原正明, 田中 琢………… 132
170. Magnetic Resonance Studies on Cross-links Produced in
Irradiated *n*-Eicosane as a Model Compound of Polyethylene
田畑昌祥, 相馬純吉, 横田和明, 山岡仁史, 松山奉史………… 132

171. Color Centers in Superionic Conductors of RbAg_4I_5 and KAg_4I_5
淡野照義, 池沢幹彦, 松山奉史, 山岡仁史…………… 133
172. Mean-Square Radius of Gyration of Oligo- and Polystyrenes
in Dilute Solutions
小西利樹, 吉崎武尚, 齊藤利也, 榮永義之, 山川裕巳…………… 133
173. Mean-Square Radius of Gyration of Oligo- and Poly
(methylmethacrylate)s in Dilute Solutions
玉井良則, 小西利樹, 榮永義之, 藤井基治, 山川裕巳…………… 133
174. Excimer Formation in Sterically Hindered Poly
(9-vinylcarbazole) and Its Dimer Model Compounds
伊藤紳三郎, 高見和清, 辻井敬亘, 山本雅英…………… 133
175. Excimer Formation and Energy Trapping in Langmuir-Blodgett
Films of Poly(vinyl octal) Containing Pyrene Chromophore
大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 134
176. Stabilization of Carbazole Radical Cation Formed in Poly
(N-vinylcarbazole) by Charge Delocalization
辻井敬亘, 土田 亮, 小野木禎彦, 山本雅英…………… 134
177. Steric Effect on Dimer Radical Cation Formation of Poly
(3,6-di-*tert*-butyl-9-vinylcarbazole) and Its Dimeric Model
Compounds Studied by Laser Photolysis
辻井敬亘, 高見和清, 土田 亮, 伊藤紳三郎,
小野木禎彦, 山本雅英…………… 134
178. アゾベンゼンの光異性化によるアゾベンゼン混合液晶系の液晶形成の制御
小野木禎彦, 林 隆紀, 山本雅英…………… 135
179. アゾベンゼン構造の光異性化による高分子-液晶混合系の液晶形成能の制御
小野木禎彦, 林 隆紀, 水嶋康之, 山本雅英…………… 135
180. 高分子LB膜における励起エネルギー移動
山本雅英, 伊藤紳三郎, 大森 智…………… 135
181. 高分子ラジカルイオンの関与する反応解析
山本雅英…………… 135
182. Photochromism of Aromatic Molecules Dispersed in Polymer
Solids through Two Photon Ionization
土田 亮, 中野 充, 山本雅英…………… 135

研究報告抄録

バイオマテリアルにおける天然高分子

筏 義人

ポリファイル

27, 30~32 (平成2年)

バイオマテリアルという見地から眺めたときの天然高分子には二つの特徴がある。その一つは生分解性である。狭義の生分解性は、生物学的な作用によってのみ、例えば酵素によって初めて比較的容易に加水分解される性質である。したがって、必ずしもヒトの体内で速やかに分解されて生体に吸収されてしまうとは限らない。もう一つの天然高分子の特徴は、一般に親水性であることである。そのよく知られた例外は、キチンとPHBである。いずれも結晶性高分子である。含水しやすい親水性高分子からは高強度の材料が得られないため、その用途は限られてしまう。天然高分子は、タンパク質、多糖類、核酸、ポリエステル、およびプロテオグリカンのようなそれらの複合体とに大きく分類できる。それらのうちで、現在、医療分野に用いられている、あるいはこれから使用される可能性のある天然高分子とその用途をまとめた。

高分子化学の医学への応用

筏 義人

BIO medica

5, 16~17 (平成2年)

今日の医用材料の問題点を列挙し始めると、その範囲があまりにも広いためきりが無い。短期間の使用では生体に受け入れられても、長期間となると交換しなければならない場合がほとんどである。それは材料の物理的劣化あるいは生体の寛容度以上の人工材料の大きな生体異物性のためである。今後のバイオマテリアルの研究は、これらの問題点の本質をよく知り、それらを改良していく方向に進めなければならない。今日のバイオマテリアルに大きく望まれているのは、優れた力学特性と生体適合性である。例えば、コラーゲンは、生体の重要な構成要素であるため、コラーゲンはバイオマテリアルとしても重要と考えられている。しかし、実際にはコラーゲンはバイオマテリアルとしてはほとんど用いられていない。コラーゲンは生体吸収性であり、それだけでも興味のある材料であるが、生体吸収性材料には、今後、ポリグリコール酸のようなポリラクチド系のほうがより多く用いられるであろう。しかし、これらはコラーゲンのような特異な細胞接着性はもち合わせていない。真

に高分子化学と医学との接点を目指すのならば、何をにおいても、まず医学側のニーズをよく知り、ひとりよがりの無駄な研究を行わないことである。また、臨床医学との密接な協同研究および動物実験なくしてはバイオマテリアルの開発はあり得ない。

人工臓器開発の現状

筏 義人

医療 '90

80~84 (平成2年)

今日では、^{なまみ}生身の生体に接触する材料をバイオマテリアルと総称している。狭義の人工臓器の中心部を構成しているのもバイオマテリアルである。人工心臓や人工腎臓のような、いくつかの人工臓器はバイオマテリアルのみでは作動せず、コンピュータや機械ポンプを内蔵した駆動装置、制御装置、計測装置なども必要である。しかし、今日の人工臓器の問題点は、これらの付属物理装置よりもバイオマテリアル側にその原因がある場合がほとんどである。人工臓器の開発当初は、救命が主目的のうえに人工材料に対する生体反応の本質もよく理解されていなかったため、短期間のみの使用でも、単純な生体機能しか代行できなかったこともやむを得なかった。しかし、助からない生命が助かり、短期でも使用が可能になると、当然、単なる救命のみでなく、加療後のQuality of Lifeや、より長期間にわたる使用が望まれるようになる。その結果、種々の問題が生じてきた。最大の理由は、今日のバイオマテリアルに生体適合性が欠けているためである。生体適合性はバルク適合性と界面的適合性に大別できる。それらについて概説した。

医用材料の生体適合性—力学的適合性と界面的適合性

筏 義人

現代化学

58~62 (平成2年)

人工材料に目的とする機能を与えるとともに、無毒性にすることは比較的容易である。実際、すでに臨床使用されている生体材料は、機能性や耐久性に多少の不満はあるものの、この二つの条件を満足している、というよりも、既存の工業材料の中から目的とする機能性をもつ材料を選び出し、それを精製して無毒性となるように手を加えている

にすぎない、というべきかもしれない。しかし、二つの基本条件を満たしただけでは、生体適合性に欠けており、真の生体材料とはならない。そのため、世界における生体材料に関する研究の大部分は、生体適合性材料の開発に向けられている。しかし、現在はまだ、生体と材料との界面における相互作用や人工材料の表面分析などに多くの労力が注がれ、生体適合性の付与を目的とした研究はまだごく一部で始まったばかりである。小文では、生体適合性を付与するためのわれわれの方法を簡単に述べる。

Evaluation of Collagen-Immobilized Percutaneous Implants

岡田敏行, 筏 義人
Progress in Biomedical Polymers Ed. C. G. Gebelein
and R. L. Dunn Plenum Press, New York
97~105 (平成2年)

感染の心配のない経皮デバイスを得るために、Silastic®チューブの周囲にシリコンディスクおよびポリエチレンスポンジのカフを装着した。これにコロナ放電を照射した後、カフ表面にアクリル酸をグラフト重合した。この後、生成したポリアクリル酸鎖のカルボキシ基にコラーゲンを共有結合で固定化した。コラーゲンを固定化したのは、カフ表面に結合組織を伸展しやすくさせることにより、カフと表皮組織の隙間に細菌性の感染が起こらないようにするためである。デバイスを兎の背側皮下に埋入し、細胞性感染および表皮組織のダウングロースを観察した。表面にコラーゲンを固定化していない場合は、埋入後直ちに細胞性の感染が発生した。これに対して、コラーゲンを固定化した場合は上皮組織のダウングロースが起こらなかった一例を除いてすべて感染は生じなかった。これよりコラーゲンの固定化は経皮デバイスの細胞性感染に対する防御策として有用であることが示唆された。

Physical Modification of α -Cyanoacrylate for Application as Surgical Adhesives

曾英超, 玄丞然, 筏義人
Progress in Biomedical Polymers, Ed. C.G. Gebelein
and R.L.Dunn Plenum Press, New York
53~63 (平成2年)

α -シアノアクリレート (CA) の増粘と、そのポリマーの可塑化のため、ラクチド- ϵ -カプロラクトン共重合体 [P (LA-co-CL)] をCAに添加した。P (LA-co-CL) を混合したCAの粘度、セットタイム、血液中での広がり、接着強度、およびCAポリマーの硬さを測定した。CAを塗付した雑種成犬の動脈血管の膨張化と内圧比との関係を測定し、CAポリマーの硬さパラメーターとした。さらに、3T3細胞の増殖抑制について混合物の微小球を

用いることによりテストした。CAの側鎖が長いほど、そのポリマーの硬さは低くなった。混合物中のP (LA-co-CL) の割合が増えるにつれて硬さパラメーターは減少したが、CAの粘度とセットタイムは増大した。CAとP (LA-co-CL) を15wt%まで添加した混合物の *in vivo* 接着強度はほとんど差が認められなかった。CAに共重合体を添加することにより細胞増殖抑制は減少した。

脳血管外科領域に適した人工血管の開発 —構造の設計と物理的特性の改善—

宮本 享, 菊地晴彦, 筏 義人, 湊 真雄, 藤本啓二,
岡田正夫, 阪井和彦, 永田 泉, 山形 専, 金子隆昭,
久保洋昭
NEUROLOGICAL SURGERY (脳外)
18, 253~258 (平成2年)

頸動脈、椎骨動脈などの頭蓋外脳血管に応用可能な軟らかさを持つ人工血管を開発するために、素材としてポリウレタンを選び、有孔性構造を持ちその壁の中に動脈圧に耐えるための内部補強材としてポリウレタン製弾性繊維のSpanDEX (直径90 μ m) を編み込んだ。有孔性構造についてはその孔の平均孔径を0から1.7, 4.4, 5.5, 7.4, 30.0 μ mのものまで合計6種類作り、各々を雑種成犬の総頸動脈に移植実験を行い、移植後4週目に創部を再開創してその開存を確認した後に、取り出して組織学的検索を行った。移植した人工血管の組織学的検索では開存していた人工血管はいずれも両端の吻合部を生体側から内皮様細胞が覆っており中央部ではごく薄い疎性結合組織から成る偽性内膜が人工血管内腔面を覆っていた。また、閉塞していた人工血管は吻合部血栓が閉塞の主原因であった。

バイオマテリアル総論

筏 義人
眼科手術
3, 457~468 (平成2年)

生体組織に直接的に接触するバイオマテリアルの基本的条件、そのこれからの問題、および具体的な研究例について述べた。とくに基本的条件については、いまだに定義のはっきりしないバイオマテリアルの生体適合性の本質に焦点をあてた。一般的な話のみでは理解しがたいところがあるため、具体的な例として筆者らの研究を簡単に紹介した。本章でとりあげたトピックスは、疎水性高分子材料の表面グラフト重合による永続的な親水化と潤滑化、軟組織へのミクロな接着をめざしたコラーゲン固定化による高分子材料表面の化学修飾、内皮細胞などの角膜細胞がよく増殖するような高分子表面の創生、吸収性材料を利用した医薬の徐放化、およびウサギの角膜を利用した高分子材料の毒性試験法、などである。最後に、PMMAやPHEMAから一

歩進んだ次世代の生体適合性をもつバイオマテリアルがようやくこれからつぎつぎに世に現われるであろうと予想した。

人工臓器と高分子材料

筏 義人
BME

4, 15~22 (平成2年)

体外循環型の人工腎臓, 人工心臓, 補助人工肝臓や補助人工心臓などには血液と接触するバイオマテリアル以外に, 駆動, 計測, 制御などの物理装置も必要である。今日の人工臓器の問題点は, これらの物理装置よりもむしろバイオマテリアルに存在する。ここでは, 広義の人工臓器, つまり人工器官も人工組織も人工細胞もすべて含めた人工代行の主要部を構成しているバイオマテリアルについて述べた。素材別にバイオマテリアルを分類すると, 金属材料, 無機材料, 高分子材料に分かれるが, ここでは, それらのなかでもとくに高分子材料に焦点をしばって話を進めた。

Electrostatic Properties of UV-Irradiated and Surface-Grafted Polymers

宇山良公, 筏 義人
J. Appl. Polym. Sci.
41, 619~629 (平成2年)

ポリスチレンやポリエステルフィルムおよびポリエステル布をUV照射して, あるいは種々の親水性モノマーを表面グラフト化して, それぞれの静電特性を評価した。静電特性の評価には, 摩擦帯電圧を測定や高電位に帯電させた試料の帯電圧の減衰率を求めることによって行った。同一条件下で木綿布と摩擦させたときの帯電圧はUV照射フィルムは低い値を示した。摩擦帯電圧は試料表面の親水性や過去の経歴により依存することがわかった。UV照射だけを行った試料は, 導入された親水性基は少なく, 静電気量の減衰は大きくなかったが, 水溶性高分子でグラフト化した高分子材料は良好な静電特性を示した。水溶性高分子としてイオン性を選んだときには, 特にその効果は高かった。

Surface Lubrication of Polymer Films by Photoinduced Graft Polymerization

宇山良公, 田所英記, 筏 義人
39, 489~498 (平成2年)

ナイロン6, ポリプロピレン, エチレン酢酸ビニル共重合体フィルムにアクリルアミドやジメチルアクリルアミドをグラフト重合して, 湿潤下で表面潤滑性をもたせた。空気中でUV照射した後, フィルムをモノマー水溶液に浸し, 脱気下あるいは脱気することなく少量のリボフラビン存在下でUV照射により, 50℃で重合を進行させた。疎水性

かつ非潤滑性であったフィルム表面は, グラフト重合することにより親水性かつ潤滑性になった。表面潤滑性を評価するため, 引張強度試験機を用いて, 水中ガラス表面との間の摩擦係数(μ)を求めた。グラフト量が $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であれば, 基質の高分子材料の種類によらず, 摩擦係数は, 0.05以下にまで減少した。

A Novel Method for Graft Polymerization onto Poly(ethylene Terephthalate) Film Surface by UV Irradiation without Degassing

内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人
J. Appl. Polym. Sci.
41, 677~687 (平成2年)

適量のメタ過ヨウ素酸ナトリウム(NaIO_4)を含むモノマー水溶液にポリエステル(PET)フィルムを浸漬して光照射すれば, あらかじめ脱気しなくても, また, 増感剤や開始剤を添加しなくても親水性モノマーがポリエステル表面にグラフト重合して, 表面親水化ポリエステルを得ることができる。この方法でアクリルアミド(AAM)をグラフト重合すれば, オリジナルPETフィルムの接触角が 75° であるのに対し, グラフト化PETフィルムの接触角は 20° になった。この値は, ポリアクリルアミドフィルムの接触角と等しい。添加 NaIO_4 の濃度が, $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 以下および $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 以上では重合はおこらず, $3 \times 10^{-4} \text{M}$ から $5 \times 10^{-3} \text{M}$ の間で, モノマー中の溶存酸素が消費されて, 重合が進行することがわかった。これらの結果から, この反応のメカニズムを明らかにした。

XPS Analysis of the Poly(ethylene Terephthalate) Film Grafted with Acrylamide

内田恵美子, 宇山良公, 岩田博夫, 筏 義人
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chemistry
28, 2837~2844 (平成2年)

光開始剤や光増感剤を添加せずに, かつ脱気操作も行わないで, 同時UV照射法によってポリエステル(PET)フィルム表面にアクリルアミド(AAm)をグラフト重合した。この時のグラフト層が表面近傍に限定されていることを確かめるために, XPSによる表面分析を行った。この結果, グラフト重合がフィルムの最表面だけでなく, 表面近傍のうすいバルク層に限定して起こっていることが確認された。さらに, ポリアクリルアミドのグラフト量が, $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であっても, PETの成分は, 0.1から0.05のモル比でグラフト表面層に存在することがわかった。

高分子材料とコラーゲンの複合化

岡田敏行, 筏 義人
生体材料

8, 194~198 (平成2年)

コラーゲンは生体由来のタンパク質であり, 細胞外マトリックスとしての機能も明らかにされており, 医用材料として興味ある素材である。これを生体内で用いる場合には, 高分子材料表面に化学結合により固定化することが, 安全性や強度の点で有効と考えられる。

高分子基材としてシリコンを用い, その表面にプラズマ処理やオゾン処理で活性種を導入した後, それを利用してアクリル酸をグラフト重合した。次に, カルボジイミド法によりコラーゲンを化学結合で固定化した。

コラーゲン固定化シリコンは, 未処理のシリコンに比べて, 著しく高い生体軟組織接着性を示した。

コラーゲン固定化シリコンを経皮的に埋植した場合には, 上皮のダウングロウズや炎症は認められなかった。この場合, 基材の形状により, 組織の侵入を早めたり, 感染の発生を抑えることが可能であった。

コラーゲン・シリコン複合体は, 組織との接着性を要求される医用材料, あるいは, 経皮デバイスとして有用であるといえる。

Drug Delivery Systems for Antitumor Activation of Macrophages

田畑泰彦, 筏 義人
Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems
7, 121~148 (平成2年)

免疫能力を持ち, 自己免疫システムにおいて中心的な役割を果たす細胞の1つであるマクロファージは, 種々の免疫賦活物質で刺激されることにより抗癌作用を発現することができる。しかしながら, 免疫賦活物質を用いて効果的に癌の免疫療法を行うためには, その物質の大量投与に伴う重大な副作用などの問題を考慮しなければならない。それゆえ, 用いる物質の投与量がより少量で済むようなキャリアーシステムを発展させることが不可欠である。この総説では, 効果的な免疫増強作用, 特にマクロファージの抗癌作用の活性化のための薬物のキャリアーシステムについて述べる。この分野における研究は始まってまだ日が浅いため, 我々のものを含めてもほんのわずかの論文しか報告されていないのが現状である。

Macrophage Activation for Antitumor Function by Muramyl Dipeptide-protein Conjugates

田畑泰彦, 筏 義人
J. Pharm. Pharmacol.
42, 13~19 (平成2年)

ムラミルジペプチド (MDP) を水溶性カルボジイミド法により, 種々のタンパク質と結合し, MDP-タンパク質結合体によるマウス腹腔マクロファージの抗癌活性の増強を検討した。マクロファージの *in vitro* における腫瘍細胞増殖抑制活性は, 遊離のMDPに比較して, 免疫グロブリン (IgG), フィブロネクチン (FN) あるいはゼラチンと結合したMDPによって強く活性化された。結合体によりマクロファージ活性化が認められる最低濃度は, 遊離のMDPに比較して約2000分の1であった。MDP-ゼラチン結合体によって誘導された活性化は, 用いたゼラチンの等電点にかかわらず, MDP-IgG結合体の場合に比べて高い値を示した。遊離のMDPの場合も結合体の場合も, 活性化処理時間が長くなるにしたがって, 高い活性を示したが, MDP-ゼラチン結合体は, 遊離のMDPに比較して短時間でマクロファージを活性化し, その活性は長時間持続した。ゼラチンは, MDPをマクロファージにターゲティングし, 活性化できる有効な薬物担体である。

Phagocytosis of Polymer Microspheres by Macrophages

田畑泰彦, 筏 義人
Advances in Polymer Science
94, 107~141 (平成2年)

マクロファージによる高分子微粒子の貪食に及ぼす微粒子径, および, その表面性状の影響について概説した。性状の明らかな高分子微粒子を用いた研究は, これまでにほとんど報告がないため, 得られた実験結果は, ドラッグデリバリーシステム用の高分子微粒子薬物担体の開発に有用なものである。

細胞培養法による生体適合性の評価試験法に関する研究

立石哲也, 牛田多加志, 伊藤敦夫, 青木秀希, 赤尾 勝,
筏 義人, 田畑泰彦, 中村正明, 武田昭二
機械技術研究所報
44, 166~172 (平成2年)

1982年のベルサイユサミットで先端材料標準化プロジェクト (VAMAS) が提案された。VAMASは先端材料の標準規格を定める上での国際的な共同研究を進めるための組織である。VAMASの数多くの作業部会 (TWP) の中で生体工学材料部会は, 生体工学用材料の認可を容易にし,

これらを用いた製品の貿易摩擦を取り除くために、材料の生体適合性や摩耗特性、接着性の評価試験法の標準化を進めている。このうち、TWP7は細胞培養法を用いる細胞増殖能と細胞付着能の評価試験法に関する試案を発表した。この試験法に従い、1989年にTWP7の副部会が日本各地において同一の評価試験を行った。この結果、細胞付着率は評価した各研究機関によって異なり、さらに研究機関内においてもばらついていた。これに対して細胞増殖曲線からは、コントロールである水酸アパタイトとTi-6Al-4Vは細胞毒性を示さないというよく知られた事実が示され、これは培養初日から4日目までの対数増殖期からも示された。細胞増殖率に関する限り、この評価試験法に従えば再現性のある結果の得られることがわかった。

人工臓器用材料に対する生体反応

筏 義人
化学と生物
28, 522~529 (平成2年)

人工臓器を開発する上では人工材料に対する生体反応を知らなければならない。そこで人工材料を生体内に埋入したときに起こると考えられる反応を順を追って紹介する。一般に、人工材料が生体と接触したときに最初に起こる反応は、血漿タンパク質の吸着であると考えられる。種々の高分子材料にタンパク質を吸着させたとき、水に対する接触角が約70°の表面に最もよく吸着する。タンパク質の接着仕事と水-高分子間での界面自由エネルギーとの関係を計算してみると、ほぼこの結果に一致する。タンパク質の吸着に続いて起こる重要な生体反応は細胞の付着であるが、この場合もタンパク質の吸着と同様の結果を示す。これはフィブロネクチンなど細胞接着性タンパク質がよく吸着する表面に細胞が最もよく付着するためであると考えられる。マクロファージによる貪食も同様である。これらの生体反応を回避する方法としては現在、表面に水溶性高分子鎖を固定化したタンパク質非吸着性表面がある。また、表面にコラーゲンなどを固定化し、組織接着性を付与した表面も有効である。

ハイブリッド型人工臓器の進歩

筏 義人
化学
45, 204~205 (平成2年)

臓器移植における提供臓器の不足を解決するためには、人工臓器、特に生体成分を組み込んだハイブリッド型人工臓器が有望である。現在、ハイブリッド型人工臓器が臨床に用いられている例は直径6 mm以上の大口径人工血管などごく少数であるが、実験例は多く以下にその例を紹介する。人工皮膚や人工食道では培養細胞を植え付けたコラーゲン

が用いられており、人工血管では内皮細胞を人工チューブへコートすることが試みられている。人工膀胱については最も多くの研究がなされており、膀胱から分離したランゲルハンス島を合成高分子膜に包んで患者の体内に埋め込む型が一般的である。人工肝臓については現在主として、体外での一時的な使用を目的に研究がなされている。このほか、人工胸線においては動物から分離した胸線上皮細胞を高分子膜に包み込んだものが報告されている。今後の課題としては、細胞や組織の大量採取と高速増殖および長寿命化、増殖しやすく細胞の剥離しにくい培養基材の開発、さらに体内での高分子膜表面へのコラーゲン繊維性被包化結合組織の生成防止が挙げられる。

Experimental Study of a newly Developed Bilayer Artificial Skin

鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦, 玉田 靖, 筏 義人
Biomaterials
11, 356~360 (平成2年)

我々は、Yannasらの方法(1980)を改良することにより、外層がシリコン層、内層がコンドロイチン6-硫酸含有コラーゲンスポンジ層から成る二層型人工皮膚を開発した。この人工皮膚を、ラットの背部の皮膚欠損部に装着し、組織学的観察を行った。この結果、細孔内に繊維芽細胞や毛細血管が侵入して結合組織マトリックスが生成し、結果的にコラーゲンとコンドロイチン6-硫酸から成るスポンジは吸収された。また創傷部の端から人工皮膚の2層間への表皮細胞の侵入が観察された。なお、この人工皮膚を用いた場合の創傷部の術後の拘縮はコントロールに比べて極めて軽微であった。

Influence of Glycosaminoglycans on the Collagen Sponge Component of a Bilayer Artificial Skin

松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦, 吉岡和也, 岡田敏行, 筏 義人
Biomaterials
11, 351~355 (平成2年)

YannasとBurkeは、シリコン膜層とグリコサミノグリカン(GAGs)を含有するコラーゲンスポンジ層からなる二層型人工皮膚を考察したが、彼らは、GAGsが存在することにより人工皮膚としての機能性が向上したと報告している。そこで種々のGAGsを含むコラーゲンスポンジの*in vitro*での電顕像、力学的強度および細胞の増殖性を評価することによりコラーゲンスポンジ層に及ぼすGAGsの影響について検討を行った。試料としてはGAGs未含有、コンドロイチン6-硫酸(CGS)含有、デルマトン硫酸(DER)含有およびヒアルロン酸(HYA)含有コラーゲン

スポンジを用いた。結果は以下の通りであった。

- (1) GAGsはコラーゲンスポンジの機械的構造にはほとんど影響を及ぼさない。
- (2) CGSやDERを加えることにより力学的強度は増強されたがHYAについては増強されなかった。
- (3) CGSやDERを加えることにより細胞の増殖性が著しく減少した。

Clinical Evaluation of a New Bilayer "Artificial Skin" Composed of Collagen Sponge and Silicone Layer

鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦, 玉田 靖,
吉岡和也, 筏 義人
British J. Plastic Surgery
(平成2年)

我々は, Yannasらの方法(1980)を改良することにより, 外層がシリコン層, 内層がコンドロイチン硫酸を含むコラーゲンスポンジ層から成る二層型人工皮膚を開発した。この人工皮膚は, 動物実験の段階ですでに良好な結果をおさめており, 今回は臨床応用を試みた。10人の患者の皮膚欠損部にこの人工皮膚を装着した。3週間後に外層のシリコンシートをはがし, 新生した皮膚状組織の上に皮膚の薄片を移植した。この結果, すべての患者について移植皮膚は完全に生着し, 術後の状態は良好であった。

Poly(vinyl alcohol) Hydrogel for Microvascular Prosthesis Implanted in Rat Carotid Artery

金 京史, 田中紘一, 小沢和恵, 玄 丞然, 筏 義人
Surg. Res. Comm.
7, 231~242 (平成2年)

ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルチューブの血液適合性の*ex vivo*, および*in vitro*評価を犬とラットを用いて行った。ハイドロゲルのポリマー含量は15~25wt%の範囲であった。内径1.0mmの微小血管ハイドロゲル補綴の開存率を評価するため, ラットの頸動脈にインプラントした。グラフトの開存率はAcland's法により測定した。吻口部近辺を除いてPVAハイドロゲル表面上には偽内膜の形成がないことを走査型電顕により確認できた。より高いPVA含量をもつハイドロゲル補綴の開存率と不活性は高かった。これらのグラフトは微小血管の修復への応用が可能である。

PVAゲルの紡糸

玄 丞然, 車 源日, 筏 義人
日本繊維研究所講演集
47, 55~63 (平成2年)

水/有機溶媒系にポリビニルアルコール(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既に明らかにした。本研究では, 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。さらに, 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。

水/グリセリン(GC)=4/6重量%, 水/エチレングリコール(EG)=4/6, および水/ジメチルスルホキシド(DMSO)=4/6の種々の混合溶媒より作製したPVAゲルフィルムの延伸性は水/DMSO=2/8の系が最も優れていた。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, 最高延伸倍率48倍, 引張り破断強度2.8GPa, および引張り弾性率60GPaの高い値が得られた。

シスプラチン封入乳酸オリゴマー小球体によるマウス癌性腹膜炎に対する治療効果増強

萩原明於, 高橋俊雄, 笹部恒敏, 伊藤通敏, 米山千尋, 下間正隆, 岩本昭彦, 和田良一, 玄 丞然, 筏 義人, 草ノ井蓉子, 村西昌三

医学のあゆみ
152, 613~614 (平成2年)

乳酸オリゴマーマイクロスフェア中に封入したシスプラチンの新しい投与形態を開発し, マウスの癌性腹膜炎に対する治療効果を検討した。BDF雄マウスに対して卵巣癌M5076 10^6 cell/mouseを腹腔内移植した後7日目に, シスプラチン5mg/kgのシスプラチン水溶液, およびCDDPマイクロスフェアを腹腔内に投与した。CDDPマイクロスフェアで処置したマウスは数時間でT/C%の187%であった。また, シスプラチンの水溶液で処置したマウスのそれは, 151%であった。

Modified Ethoxyethyl Cyanoacrylate for Therapeutic Embolization of Arteriovenous Malformation

曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人, 滝 和郎, 宇野 晃
米川泰弘
J. Biomed. Mater. Res.
24, 65~77 (平成2年)

脳動静脈奇形 (AVM) の人工塞栓剤として α -シアノアクリレート (α -CA) が用いられているが, 重合物の硬度が高く, また, 接着力が強すぎるなどの欠点がある。本研究は, これらを改良する目的でエトキシエチルシアノアクリレート (EECA) およびEECAに乳酸- γ -カプロラクトン共重合体 [P(LA-co-CL)] を添加したブレンド物の物理-化学的性質を検討した。

造影剤としてリビオドール, およびテトラフルオロディプロモエタン (FEB₂) を用いた, EECA50wt%-造影剤50wt%の比で造影効果が認められた。[P(LA-co-CL)] 5wt%ブレンドしたEECA50wt%と造影剤 (リビオドール25wt%, FEB₂) 50wt%混合物は, 13.8cPの粘度, 14.9kg/cm²の接着力, 6 sのセットタイム, および33mmの犬血管中での広がりを示した。これらは, 従来の塞栓剤である α -CAより優れていることを意味している。また, 犬を用いた *in vivo* テストの結果も良好であった。

In Vitro Toxicity Test of 2-Cyanoacrylate Polymers by Cell Culture Method

曾 英超, 田畑泰彦, 玄 丞然, 筏 義人
J. Biomed. Mater. Res.
24, 1355~1367 (平成2年)

種々の α -シアノアクリレート (CA) より合成した, 分子量は異なるポリシアノアクリレート (PCA) を用いて微粒子を調整した。それらのPCA微粒子, あるいは微粒子加水分解後の上清とともに3T3細胞を培養し, その増殖抑制率を求め, PCAの毒性を評価した。さらに, PCA微粒子の加水分解に伴うホルムアルデヒドの生成について調べ, その生成量と毒性との相関性を比較検討した。PCA微粒子の加水分解に伴うホルムアルデヒドの生成量は, 用いたPCAの種類に依存し, その生成量はポリエトキシエチルCA>ポリメチルCA>ポリエチルCA>ポリイソブチルCAの順であった。PCA微粒子懸濁液中での3T3細胞の増殖抑制率は, 用いたPCAの種類に関係なく, 加えたPCA微粒子量, および加水分解時間の増加とともに上昇した。加えたPCA微粒子量の増加に伴い, 培養液中に生成するホルムアルデヒド量が多くなることから, PCA微粒子による細胞増殖抑制活性は微粒子分解によって生成したホルムアルデヒドの量と相関性が認められた。

Modification of Synthesis and Investigation of Properties for 2-Cyanoacrylates

曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人
Biomaterials
11, 73~79 (平成2年)

2-シアノアクリレート (CA) 合成法の改良を行い, 得られたモノマーの接着性とポリマーの性質を調べた。メタノールを用いる一般的なCA合成法より, トルエンを反応溶媒として用いた系の方が良い結果が得られた。熱分解前の縮合オリゴマーのより高い分子量, および分子量分布のより狭い方が, CAモノマーのより高い収率であった。側鎖にエステル結合を有するエトキシエチル (EE) CAは硬化物が柔らかく, 生体内分解性の接着剤であった。EECAポリマーの軟化点とガラス転移点はメチル, イソブチル側鎖をもつCAポリマーのそれらより最も低かった。ポリEECAの加水分解に伴うホルムアルデヒドの発生と質量減少はエチル, およびイソブチルCAポリマーのそれより速かった。EECAポリマーの加水分解はポリマーの分子量に大きく依存した。CAポリマーフィルムの形態変化を走査型電顕により調べた。

In vivo Evaluation of 2-Cyanoacrylates as Surgical Adhesives

曾 英超, 玄 丞然, 筏 義人, 清水慶彦
田村康一, 人見滋樹
J. Applied Biomaterials
1, 111~119 (平成2年)

外科用接着剤としての2-シアノアクリレート (CA) の評価をするため, メチル-, エチル-, イソブチル-, およびエトキシエチル-CAを用い, *in vivo* 接着強度と組織反応性を調べた。加えて, そのセットタイムと血液上での広がりを研究した。CAを家兎皮膚の切開部位に適用した場合, 約1週間, 縫合することなく皮膚閉鎖を保ち, 2週間後には接着強度が増大した。メチル-とエトキシエチル-CAで接着した皮下組織周囲には強い組織反応が観察され, 約1週間持続した。CAポリマーはすべて吸収され, また, 処置組織は術後2週で治癒していた。エチル-とイソブチル-CAで処置した組織中における炎症反応は緩やかであり, また, それらのポリマーは術後2週間でも傷部位にわずかに残存していた。CAポリマーの消失速度は炎症組織応答に比例していた。エトキシエチルCAは他のCAに比べて組織上でより広く広がったが, そのセットタイムはメチル-, エチル-CAのそれより短かった。

2 層性人工皮膚を用いた広範囲色素性母斑の治療

松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦, 吉岡和男, 岡田敏行
玄 丞然, 筏 義人
日本成形成外科学会雑誌
10, 627~635 (平成2年)

われわれは従来よりコラーゲンスポンジ層とシリコン膜からなる2層性人工皮膚を臨床的に全層皮膚欠損創に対して用い, 良好な結果を得ている。

人工皮膚を用いた場合, 植皮前に真皮様組織が構築されるため, 通常に分層植皮術で使用する約半分の厚さの皮片を移植しても, 通常に分層植皮術を行った場合と同様の効果が得られる。一方, 薄く採皮を行うため採皮部の表皮形成は早く, 肥厚性瘢痕化することも少なく, 繰り返し同じ部位より植皮片を採取することも可能である。

以上の利点を生かして現在までに5症例6ヶ所の巨大色素性母斑の治療に人工皮膚を使用し, 満足のできる結果を得た。また臨床例で, 人工皮膚移植部に薄い分層植皮を行った領域の10ヶ月後の組織を得たので, 若干の考察を加えた。

Lactic Acid Oligomer Microspheres Containing Hydrophilic Drugs

和田良一, 玄 丞然, 筏 義人
J. Pharmaceutical Sciences
79, 919~924 (平成2年)

疎水性薬物を含有する生体内分解吸収性の乳酸オリゴマーマイクロスフェアの新しい調製法を開発した。マイクロスフェアは, オイルインオイル(O/O)エマルジョンからの蒸発に伴う溶媒の除去によって得られる。分散相のために用いた溶媒はアセトニトリル:水の混合物であり, 一方, 連続相の媒体は綿実油であった。アドリアマイシン(ADR)とインシュリンを80~90%の高い取り込み効率でマイクロスフェア中に包埋でき, その放出挙動は, 初期バーストが抑えられた。マイクロスフェアからの薬物の放出速度は, 薬物の初期ローディングと用いた乳酸オリゴマーの分子量に大きく依存した。

シスプラチン封入小球体体腔内投与による癌性腹水の治療—臨床応用—

萩原明於, 高橋俊雄, 山口俊晴, 谷口弘毅, 岩本昭彦
米山千尋, 伊藤通敏, 笹部恒敏, 李 政樹, 和田良一
玄 丞然, 筏 義人
癌と化学療法
17, 1575~1578 (平成2年)

癌性漿膜炎に対するシスプラチン(CDDP)の新剤型であるシスプラチン封入乳酸オリゴマー小球体(CDDP-ms)は, 含有CDDPの約70%を徐放する性質を有する。その腹膜内投与時の急性毒性はCDDP水溶液の57%と低く, またマウス卵巣肉腫による癌性腹膜炎に対する延命効

果はCDDP水溶液に癖べて有意に大きい。臨床応用は癌性腹水10例(胃癌6, 腹膜偽粘液腫2, 大腸癌1, 肺癌1)と肺癌による胸水1例で, CDDPとして100mgのCDDP-msを体腔液貯留体腔内に1回投与した。固形がん化学療法効果判定基準の癌性体腔液に対する判定方法で効果を測定した。腹水では著効7例, 有効2例, 無効1例, また胸水例では有効で, 奏効率は91%であった。副作用は嘔気と嘔吐, 38℃以上の熱発がともに11例中5例に認められたほかは, 肝腎機能障害や骨髄抑制所見はまったく認めず, CDDPとして比較的多量の投与されたにもかかわらず副作用は軽微であった。

PVAハイドロゲルのコンタクトレンズ

喜多美穂里, 小椋祐一郎, 本田孔土, 玄 丞然
車 源日, 筏 義人
日本眼科学会雑誌
94, 480~483 (平成2年)

我々は, 独自の方法にて, 透明性に優れたポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルを得ることに成功した。本素材は, メチルメタクリレート/ビニルピロリドン(VP)共重合体と同等の酸素透過性, ポリヒドロキシエチルメタクリレート(PHEMA)ハイドロゲルに比して極めて低い蛋白質吸着性を示した。また両者に比して高強度であった。本素材で試作したソフトコンタクトレンズを家兎各膜に装着した際, 観察期間(12週)を通じて, 細隙灯顕微鏡検査, 角膜厚計測, 組織学的検査において異常を認めなかった。以上のことより, PVAハイドロゲルは, ソフトコンタクトレンズの新しい素材として応用可能な物質であることが示唆された。

Synthesis and Properties of Hydrophilic Copolypeptide Membranes Containing L-Aspartic Acid as One Component

林 寿郎, 岩月 誠, 大屋正尚
J. Appl. Polym. Sci.
39, 1803~1814 (平成2年)

生体内分解吸収性医用高分子材料として, N-ヒドロキシプロピル-L-グルタミン, L-アスパラギン酸, およびL-リジンからなる3成分系ランダム共重合体膜を調製し, ハイドロゲル膜の膨潤度, 膨潤時力学特性, 水分透過性, およびプロテアーゼによる膜の酵素分解挙動などの膜性能に及ぼす共重合組成や電荷の影響などについて実験的考察を行った。架橋剤としてオクタメチレンジアミンを用いたが, 膜内の架橋度に基づく膜の膨潤度は共存させたジアミンのモル組成比に比例した。これらのハイドロゲル膜の膨潤時力学特性, 水分透過性およびパバインによる加水分解性は膜の膨潤度に大きく依存すること, 膜の酵素分解がMicha-

elis-Menten型で進行することが明らかに示された。また、荷電型アミノ酸の共存が膜の膨潤度に大きく影響し、単一の電荷の場合には膨潤度を高めるのに対して、両性電解質型の膜では膨潤度が低下し、それに伴って力学性能が向上した。酵素分解性については、負電荷型の膜では分解速度の低下が観測された。

Protease Immobilization onto Copoly(ethylene/Acrylic Acid) Fiber

江見慎悟, 村瀬康弘, 林 寿郎, 中島章夫
J. Appl. Polym. Sci.
41, 2753~2767 (平成2年)

酵素の固定化用担体としてコポリ(エチレン/アクリル酸)繊維を選び、その表面にババインおよびキモトリプシンなどのヒドロラーゼを化学結合法により固定化させ、それらの酵素活性および熱安定性、尿素などの変性剤に対する安定性、保存安定性、および長期反復使用に対する耐久性などの酵素安定性変化について検討した。一般に、物理吸着法やイオン結合法などによる酵素固定化では、共有結合法の場合よりも高い相対活性を維持したが、後者では、スペーサーの介在が有効であることが示された。特に、高分子基質に対しては、立体障害などの理由により相対活性が極めて低いが、スペーサーを介在させることによって活性を増大させることができた。また、低分子基質に対して最高の活性を得るためには、スペーサー長さに最適値が存在した。固定化に伴う酵素の熱安定性や保存安定性は、物理吸着法やイオン結合法などでも若干高くなるが、共有結合法では顕著に向上することが明らかとなった。後者では長期反復使用に際して実質的な活性低下が認められなかった。

Enzymatic Hydrolysis of Copoly(N-hydroxy-alkyl L-glutamine/ γ -methyl L-glutamine) Fibers

林 寿郎, 筏 義人
Biomaterials
11, 409~413 (平成2年)

生分解吸収性縫合糸としての可能性を検討するために種々の組成比からなるN-ヒドロキシアシル-L-グルタミンと γ -メチル-L-グルタメートとのランダム共重合体繊維を調製した。合成法としては、まず、母試料となるポリ(γ -メチル-L-グルタメート)をNCA法により合成し、湿式紡糸法によりマルチフィラメントを得た後、アミノアルコール化反応により部分的に親水性化させた。架橋剤としてはオクタメチレンジアミンを用いた。繊維の膨潤時力学特性およびプロテアーゼによる*in vitro*酵素分解性は繊維の膨潤度に大きく依存した。膨潤度は、アミノアルコール化分率

と架橋剤組成によって制御された。酵素分解の動力学的研究から、繊維の分解が繊維表面から次第に進行して行くことが示唆された。また、分解に伴う繊維の破断時強度の劣化挙動が繊維重量の減少と良く対応しており、ポリグリコリドなどで代表される非酵素分解型の吸収性材料とは異なる分解挙動を示した。

Protease Immobilization onto Polyacrolein Microspheres

林 寿郎, 筏 義人
Biotech. Bioeng.
35, 518~524 (平成2年)

固定化酵素の有用性を評価するために、固定化用担体としてポリアクロレイン微粒子(直径 $0.4\mu\text{m}$)を選び、その表面に直接あるいは適当な長さのオリゴグリシンをスペーサーとして介在させてババインやキモトリプシンなどのプロテアーゼを共有結合法で固定化させ、それらの酵素活性および熱安定性、保存安定性、および長期反復使用に対する耐久性などの酵素安定性変化について検討した。一般に共有結合法による酵素固定化に際しては相対活性が著しく低下することが指摘されてきたが、適当なスペーサーを介在させることによって活性が増大することが明らかとなり、とりわけ高分子基質に対して極めて有効であることが示された。固定化に伴う酵素の熱安定性や保存安定性は顕著に向上することが明らかとなった。また、長期反復使用に対する耐久性は、本実験の範囲内においては、活性の実質的な低下は全く観測されず、酵素の脱離も起こらないことが示された。

Lipoprotein Lipase Immobilization onto Polyacrolein Microspheres

林 寿郎, 筏 義人
Biotech. Bioeng.
36, 593~600 (平成2年)

バイオリアクターとしての可能性を検討するために、酵素固定化用担体としてポリアクロレイン微粒子(直径 $0.4\mu\text{m}$)を選び、その表面に直接あるいは適当な長さのオリゴグリシンをスペーサーとして介在させてリポプロテインリパーゼを共有結合法で固定させ、その酵素活性および熱安定性、保存安定性、および長期反復使用に対する耐久性などの酵素安定性に及ぼす効果を調べた。その結果、低分子基質の加水分解活性はスペーサーを介在させることにより増大することが示された。しかし、最高の活性を得るためには、スペーサーの長さにある最適値の存在することが示唆された。担体表面に直接固定化された酵素ではその固定化濃度によって相対活性が変化し、表面濃度が極めて小さくなると相対活性が顕著に低下したが、スペーサーが介

在するとそのような傾向は認められなかった。固定化に伴う酵素の熱安定性や保存安定性は顕著に向上した。また、長期反復使用に対する耐久性は、本実験の範囲内では実質的な活性低下もなく、酵素の脱離も認められなかった。

Biodegradation of Copoly(L-Aspartic Acid /L-Glutamic Acid) *in vitro*

林 寿郎, 岩月 誠

Biopolymers
29, 549~557 (平成2年)

酵素分解型の生体内分解吸収性医用材料としての可能性を調べるために、L-アスパラギン酸とL-グルタミン酸とからなる水溶性ポリアミノ酸ランダム共重合体を合成し、*in vitro*でのパバインによる酵素分解性に及ぼす共重合組成比や共成分配列分布の影響について定量的な考察を試みた。母試料として、種々の組成比からなるコポリ(β -ベンジル-L-アスパルテート/ γ -ベンジル-L-グルタメート)をNCA法により合成し、HBr処理により水溶性ポリマーを得た。これらの試料はパバインにより分子鎖がランダム切断されて分解が進行することが示された。さらに、分解過程が酵素分解に特有のMichaelis-Menten型であり、酵素濃度に一次の相関性が得られた。パバインなどのプロテアーゼによる酵素分解性には、アミノ酸の種類、すなわち側鎖の性質がきわめて重要な因子となり、分解速度を制御するためには、共重合組成比だけでなく、共成分配列分布も強く影響することが示唆された。

Lipoprotein Lipase Immobilization onto Copolypeptide Fibers

林 寿郎, 岩月 誠

繊維学会誌
46, 470~478 (平成2年)

種々の異なる共重合組成からなるコポリペプチド繊維の表面にリポプロテインリパーゼを共有結合法により固定化させ、それらの酵素活性および安定性について検討した。繊維素材としては、コポリ(L-グルタミン酸/L-ロイシン)およびコポリ(L-グルタミン酸メチル/L-ロイシン)を選び、前者はカルボジイミド法で、後者は酸アジド化法で、それぞれ酵素分子を共有結合させた。また、適当な長さのオリゴグリシンをスペーサーとして用いた。共有結合法による固定化にもかかわらず酸アジド化法によるものでは、未固定の場合に対する相対活性が極めて高く、一方、カルボジイミド法によるものでは、スペーサー効果が顕著に示された。固定化に伴い、ミカエリス定数が変化した。また、固定化することにより、酵素活性のpH依存性が変化した。さらに、耐熱性、反復使用に対する耐久性、保存安定性などは、いずれも、固定化によって大きく改善された。

Enzyme-Catalyzed Synthesis of a Bioactive Oligopeptide in Nearly Anhydrous Solvents with Polyethylene Glycol-Modified Proteinases

中島章夫, 平野義明, 寺井忠正, 後藤邦夫, 林 寿郎
筏 義人

J. Biomater. Sci. Polym. Ed.
1, 183~190 (平成2年)

蛋白質分解酵素は、非水系では本来の逆反応であるペプチド合成反応を触媒したり、転位反応や交換反応を触媒する性質を持つ。この特性に着目して、修飾剤としてポリエチレンオキシド(PEO)をプロテアーゼのアミノ基に結合させ、有機触媒可溶性酵素を調製し、これを用いてフィブロネクチンなどの細胞接着機能をもつ糖蛋白質の細胞接着部位のモデルペプチドであるRGDSシーケンスを含むオリゴペプチドの合成を試みた。プロテアーゼとしては、キモトリプシン、パバイン、トリプシンを選び、PEOのカルボキシル基と酵素のアミノ基とを水溶性カルボジイミドにより共有結合させた。溶媒系としてはクロロホルムあるいはトリクロロエタンを使用した。生成したオリゴペプチドの確認はTLC分析から行った。オリゴペプチド合成収率は、PEO修飾分率、PEO分子量および用いる有機溶媒の種類によって影響された。

Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. Part I. Viscosity Behavior of Dilute Suspensions of Ionic Polymer Latices

山中淳平, 松岡秀樹, 北野博巳, 伊勢典夫

J. Colloid Int. Sci.
134, 92~106 (平成2年)

イオン性高分子ラテックス水分散系の粘度を種々の粘度計により測定した。低塩濃度条件では、還元粘度は明瞭なせん断速度依存性を示した。塩濃度が増加するにつれ、せん断速度依存性は消失してゆき、Einsteinの予言する挙動に近づく。低塩濃度、低ラテックス濃度条件における還元粘度は、電荷密度の低いラテックス分散系では、ラテックス濃度の増加にともない増加したが、高電荷密度ラテックスの分散液では、単調に減少する傾向が観察された。ラテックス粒子上の有効電荷数はラテックス濃度に依存せず一定であることが判明し、このような粘度挙動が、有効電荷の変化によるものではないことが示唆された。さらに、一次の電気粘性効果の寄与をBoothの理論と比較したところ、ある程度高塩濃度条件において良い一致が得られた。

Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. Part II. Viscosity Behavior of Dilute Solutions of Sodium Polystyrene Sulfonate

山中淳平, 松岡秀樹, 北野博巳, 伊勢典夫
J. Amer. Chem. Soc.
112, 587~592 (平成2年)

分子量分布の非常に狭いポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液の低塩濃度条件下における粘度挙動を厳密に測定した。特に低濃度領域においてせん断速度依存性が顕著であったが、ゼロ外挿により還元粘度を評価した。還元粘度は高分子濃度の増加にともない、まずいったん増加した後、極大を経て減少する傾向が観察された。この極大を考慮して、高分子濃度ゼロへ外挿し、固有粘度 $[\eta]$ を評価した。関係式 $[\eta] = KM^\alpha$ (K : 定数, M : 分子量) における指数 α として、1.6~1.2の値が得られた。このことは、この関係式がイオン性高分子溶液に対して適用できると仮定すると、無限希釈において高分子イオン鎖は棒状に完全に伸びきっているわけではなく、ある程度丸まった形態を取っていることを示唆している。

Elastic Scattering from Cubic Lattice Systems with Paracrystalline Distortion. II

松岡秀樹, 田中秀明, 飯塚憲夫, 橋本竹治, 伊勢典夫
Phys. Rev. B
41, 3854~3856 (平成2年)

以前提唱した三次元立方格子系に拡張したHosemannのバラクリスタル理論における不十分な点を修正し、より厳密な理論とした。主な改良点は、回転平均の際の積分範囲、および乱れ因子 $|Fh(q)|$ の精密化である。この新理論による散乱曲線のプロフィールは旧理論と大きな違いはなく、実験データとの一致はより良くなる結果が得られた。

Ordering of Latex Particles and Ionic Polymers in Solutions

伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策, 吉田博史, 山中淳平
Langmuir
6, 296~302 (平成2年)

高分子イオン間の引力相互作用を支持する実験データについて総括した。高分子イオン間距離の溶媒の誘電率依存性、および温度依存性に関するデータは、高分子イオン間の反発だけでは説明できず、高分子イオン間の引力を考慮しなければならないことが示された。高分子イオン溶液やコロイド分散液に対して観察される散乱ピークが単一でブロードであることは、規制構造性がバラクリスタルの乱れを有すること、熱振動の影響、および構造が有限の大きさを有することを考慮すると説明できることが判明した。さ

らに、コロイド結晶の成長過程は、いわゆるオストワルドの熟成則に従うことが判明しているが、これは、まさに、高分子イオン間の相互作用がトータルでは引力であることを示している。

Microscopic observation and quasielastic light-scattering measurements of colloid crystals. Determination of the radial distribution function and structure factor for the two-state structure

吉田博史, 伊藤研策, 伊藤典夫
J. Am. Chem. Soc.
112, 592~596 (平成2年)

高分子ラテックス粒子が分散媒中で形成する溶液構造を顕微鏡による直接観察および準弾性光散乱(QELS)測定により検討した。蛍光染料を含有した小粒径ラテックス粒子を蛍光顕微鏡により観察する事により同一のサンプルに対し両方法を適用することが可能となった。蛍光顕微鏡観察により二状態構造(粒子が分散媒中で規則的配列する領域と不規則に分布する領域が共存する構造)の存在が確認された。顕微鏡観察から動径分布関数を決定し、そのフーリエ変換から算出した構造因子と、QELS測定により決定した構造因子は良い一致を示した。顕微鏡による直接観察はセル表面近傍に限定され、対象とする粒子数も限られる。一方、QELS測定では溶液内部の多数の粒子からの情報が得られる。両者から求めた構造因子が一致したことは二状態構造が溶液内部においても存在することを示す。また測定された最近接2粒子間距離は粒子が分散媒中で均一に分布したと仮定した距離よりも短くなった。これらの結果は粒子間相互作用として斥力に加えて引力が重要であることを示している。

Growth of Local Structure in Colloidal Suspensions

伊藤研策, 奥村浩也, 吉田博史, 伊藤典夫
Phys. Rev. B
41, 5403~5406 (平成2年)

高分子ラテックス分散系において形成される局所的規則構造のサイズおよび形状の時間変化を、顕微鏡画像処理システムを用いて解析した。最近接粒子間の距離および配置を考慮して規則構造の基本ユニットを定義した。

局所的規則構造の発現とともに基本ユニット数(N_u)は増加し、その後一定値に達した。一方、規則構造のサイズは単調に増加した。これは、比較的サイズの小さい規則構造が初期段階で多数形成され、 N_u が一定値に達した後、よりサイズの大きい規則構造が成長し、逆により小さい規則構造が消滅したことに対応している。以上のことから、

規則構造の形成過程がOstwaldの熟成則を満足していることは明確であり、規則構造表面に張力が存在することが判明した。これは粒子間の引力の存在を支持するものである。

Inhomogeneity of Solute Distribution in Ionic Systems

伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策, 吉田博史
Faraday Discuss. Chem. Soc.
90, 153~162 (平成2年)

高分子ラテックス粒子の希薄分散系における規則構造形成現象を、ビデオ画像処理装置を用いて調査した。粒子の不規則分布領域と規則構造領域が共存する二状態構造に加えて、粒子がほとんど存在しない領域が点在する長寿命のボイド構造が顕微鏡により直接観察された。規則構造における隣接格子面内の粒子の振動を解析した結果、個々の粒子の振動が完全に独立ではなく協調的であることが判明した。種々の格子欠陥のうち、特に点欠陥周辺粒子の振動を解析し、その異方性を直接測定した。最近接粒子間距離および粒子配置から定義される規則構造の基本ユニットの解析から、成長過程がOstwald熟成則に従うことが明らかになった。以上の結果は、粒子間の近距離静電斥力に加え、長距離静電引力が存在することを支持するものである。

Centrifugal Compression of Crystal-like Structures of Deionized Colloidal Spheres

大久保恒夫
J. Amer. Chem. Soc.
112, 5420~5424 (平成2年)

脱塩したコロイド粒子(粒径85~173nm)の結晶構造の弾性率を遠心力下で反射スペクトル測定することにより求める新しく便利な手法を開発した。円板セルに入ったコロイド結晶は遠心圧縮されて美しいカラーの虹状の帯が発現した。これより粒子間距離(D)が中心からの距離の関数として求められた。結晶の弾性率が種々の粒子濃度の関数として得られた。弾性率は50~800Paであり、粒子濃度の増加とともに、また粒径の減少とともに増加した。コロイド結晶内での粒子のゆらぎを示すパラメータである g 値は0.01と0.1の間であった。弾性率や g 値は粒子間には静電的斥力が働いていることを明確に示しており、デバイ長が重要な役割を演じていることが明らかになった。

Extraordinary Viscosity Behavior of Binary Mixtures of Highly Deionized Colloids

大久保恒夫
J. Phys. Chem.
94, 1962~1966 (平成2年)

種々の粒径のコロイダルシリカ(粒径8~45nm)と単分散ポリスチレン球(粒径85~109nm)を用いて脱塩水溶液で、かつ2種粒子混合系の粘度を調査した。「気体状態」の混合液の比粘度(η_{sp})は混合比(x)に対して直線的に変化した。「液体状態」の混合液の η_{sp} 値は η_{sp} 対 x 曲線において直線から負方向にずれた。これはボイド空間の減少したがって平均粒子間距離の増加で矛盾なく説明できる。「結晶状態」の混合液の粘度は顕著な正方向へずれた。これらの実験結果は剛体球モデルにおいて粒子間に静電的斥力が働いており、電気二重層が重要な役割を演じていることと良くつじつまが合っている。

Extraordinary Properties of Synthetic and Biological Polyelectrolytes in Deionized Solution. 2. Expansion of Carboxylic Acid Type Gels

大久保恒夫
J. Phys. Chem.
94, 3210~3214 (平成2年)

カルボン酸型のゲルの定常流粘度が脱塩溶液中や少量のNaOHやNaClの共存中で測定された。網目構造のゲルのひずみ応力(S)をひずみ速度(q)に対してプロットすると次のような特徴が観察された。(1) q が 1 s^{-1} より小さい所で S は q の増加とともに急激に増加した。 S 対 q の2プロットより弾性率が決定され、260および730Paであった。(2) q がある値をすぎると S は減少し、再び増加に転じた。(3) $\log \eta$ を $\log q$ に対してプロットすると-1の勾配で直線的に減少し、ゲルが網目状であることを支持した。(4)脱塩したゲルの粘度はNaOHで部分中和したゲルの粘度を比べて思いの外に高かった。これは電気二重層の寄与を裏づける。(5)NaOHを加えるとゲルは液体状構造へ部分的ながら転移した。(6)NaClの添加によりゲルは縮んだ。このようにゲルが広がる現象は脱塩系にすると静電的な斥力効果がデバイ長の増大とともに生ずることを示している。

Elastic Modulus of Crystal-like Structures of Deionized Colloidal Spheres in Aqueous Organic Solvent Mixtures

大久保恒夫

J. Chem. Soc., Faraday Trans.
86, 151~156 (平成2年)

脱塩したポリスチレン粒子(粒径109nm, 濃度2.14および2.32vol%) 分散液の結晶構造の弾性率(G)を沈降平衡下で反射スペクトル測定した。分散液は水-有機溶媒混合系であり、メタノール、エタノール、プロパノール、1,4-ジオキサン、エチレングリコールについて検討した。沈降平衡状態の達成には20日間を要した。 G 値は一般に有機溶媒分率の増加とともに一度増加し、ついで減少した。これは水-有機溶媒系での粒子の有効解離電荷数の変化により矛盾なく説明できる。コロイド結晶の発現には粒子間の静電的斥力相互作用と広がったデバイ長(電気二重層)が重要であることを示している。

Phase Transition between Liquid-like and Crystal-like Structures of Deionized Colloidal Suspensions

大久保恒夫

J. Chem. Soc., Faraday Trans.
86, 2871~2876 (平成2年)

結晶構造と液体構造を発現している単分散ポリスチレン粒子(粒径85~173nm)分散液の透過光スペクトルを測定し、相平衡を検討した。液体構造での粒子間距離(D)は粒子濃度の増加とともに連続的に減少した。そして、液体から結晶構造に移る濃度の所で D 値はジャンプして上昇した。この相転移濃度は粒径が85nm, 91nm, 109nm, 173nmの時それぞれ、 ϕ (体積分率) = 0.005, 0.002, 0.005, 0.025であった。またNaClを添加して結晶を融解させると D 値が転移的に減少した。液体、面心立方格子型結晶、体心立方格子型結晶、両格子型の共存結晶領域から成る相図が得られた。粒子のまわりに形成される H^+ イオンからなる電気二重層が重要な役割を果たしていることが明白になった。

Highly Elastic "Crystals" of Deionized Colloidal Spheres

大久保恒夫

J. Colloid Interface Sci.
135, 259~262 (平成2年)

単分散ポリスチレン粒子(粒径85~109nm; 濃度12.5~16.8vol%) 結晶の粘度および弾性的性質を回転粘度計を用いて調査した。粘度の対数値はひずみ速度($\dot{\gamma}$)の対数値の増加により-1の勾配で減少した。また得られた弾性

率は330Paおよび1900Paでこれまでの報告例の中で最大であった。デバイ長の重要性は明白である。

Refractometric Studies of "Liquid-like" and "Crystal-like" Colloids in Deionized Solution

大久保恒夫

J. Colloid Interface Sci.
135, 294~296 (平成2年)

コロイダルシリカ粒子(粒径8nm) および単分散ポリスチレン粒子(85nm) 分散液の屈折率を脱塩系および少量のNaClを入れた系で測定した。還元屈折率増分(屈折率増分を濃度で割った値)の値は脱塩した液体状態の方がNaCl添加系よりも大きかった。また還元屈折率増分対粒子濃度プロットをした場合、液体-結晶転移濃度の所でどいピークが出現した。これらの異常な屈折率特性は粒子間斥力相互作用で矛盾なく説明できる。

Rotational Brownian Movement of Poly(tetrafluoroethylene) Colloids as Studied by the Conductance Stopped-Flow Technique

大久保恒夫, 清水哲男

J. Colloid Interface Sci.
135, 300~303 (平成2年)

回転楕円体状のコロイド粒子であるポリ(テトラフルオロエチレン)の水分散液中での粒子の回転緩和時間および回転拡散定数(D_r)をコンダクタンス・ストップフロー法により正確に求めた。実測された D_r 値は $13 \sim 21 \text{ s}^{-1}$ でありペランの式から計算される値(80 s^{-1})よりも小さかった。この差異は粒子が厚い電気二重層でおおわれていることを如実に示している。

Reply to the Letter by R. Buscall

大久保恒夫

J. Colloid Interface Sci.
138, 589~589 (平成2年)

本報告は最近、著者の論文 "Highly Elastic Crystals of Deionized Colloidal Spheres" に対する手紙に対する返答である。まず、Goodwinらの論文を引用しなかったことをわびた。しかし、Goodwinらの論文は脱塩系でなく引用しないでもそう不当ではない。Buscallの手紙はほとんど添加塩系であり、粒子濃度も極端に高い(体積分率0.3~0.6)。粒子濃度が上昇するとコロイド結晶の弾性率が飛躍的に増加することが原著論文の主旨であることを述べている。

Adsorption of Synthetic Polyelectrolytes on Colloidal Spheres

大久保恒夫
Polymer Bulletin
23, 211~218 (平成2年)

単分散ポリスチレン粒子やコロイダルシリカ粒子の表面上への合成高分子電解質の吸着現象を電気泳動実験により調べた。NaCl, CaCl₂, LaCl₃, Na₂SO₄, ポリエチレンスルホン酸ナトリウム(NaPES), ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS), ポリブレン(PB), ポリ-4-ビニル-N-エチルピリジニウムブロミド(C₂PVP), ポリ-4-ビニル-N-ベンジルピリジニウムクロリド(BzPVP), などを調べた。易動度(u)や粒子表面の有効電荷数(α)はPB<C₂PVP<BzPVPの順で増加し、多量の添加により粒子の電荷は負から正に転じた。NaPESやNaPSSは u や α をさらに減少させた。高分子のコロイド粒子表面への吸着は静電的相互作用以外に疎水性相互作用や双極子間相互作用も重要であった。低分子電解質が弱く粒子表面に吸着されることも判明した。

Amorphous Solid-like Distribution of Poly-disperse Particles of Colloidal Clay and Microcrystalline Cellulose in Deionized Suspension

大久保恒夫
Colloid Polymer Sci.
268, 1159~1166 (平成2年)

金属顕微鏡を用いて、多分散性コロイド粒子により発現される無定形固体状構造を沈降平衡下で調査した。用いた粒子はベントナイト粒子とマイクロクリスタリンセルローズ(MCC)である。無定形固体状構造の二次元動径分布関数は球状粒子の液体構造のそれに類似している。ベントナイトやMCC粒子のまわりに形成される電気二重層の最大厚さ(デバイ長)は1 μ mであった。ベントナイトおよびMCC粒子の無定形固体の弾性率は0.12Paおよび0.09Paであった。ベントナイト分散液の粘度の対数値はひずみ速度の対数値の増加とともに-1の勾配で直線的に減少した。これは無定形固体状であることを支持する。この場合にも粒子間の静電的斥力と広がった電気二重層の効果が重要な役割を演じていることがわかった。

Alloy Structures in Binary Mixtures of Highly Deionized Colloids at Sedimentation equilibrium

大久保恒夫
J. Chem. Phys.
93, 8276~8283 (平成2年)

粒径の異なる2種類の単分散ポリスチレン粒子混合分散液が発現する合金構造を沈降平衡下での反射スペクトル測定および光学顕微鏡観察により調査した。DIC25(粒径85nm)とDIC27(粒径91nm)の混合では、置換型固溶体構造になった。85nm粒子と109nm粒子の混合では、置換型固溶体、MgCu₂型超格子、大粒子単独の面心立方格子型結晶および小粒子だけの結晶がまざった共晶になった。85nm粒子と173nm粒子の混合ではNaZn₁₃型超格子を含む共晶が得られた。これら合金構造の劇的な変化は電気二重層を含む粒子の有効径の比によりうまく説明できる。合金構造の弾性率として18Paから180Paの値が求められた。合金構造の発現は剛体球モデルできわめて良好に説明できる。

Adsorption of plasma proteins and adhesion of platelets onto novel polyetherurethane-ureas—relationship between denaturation of adsorbed proteins and platelet adhesion

伊藤嘉浩, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Biomed. Mater. Res.
24, 227~242 (平成2年)

著者達が初めて合成した新規なポリエーテルウレタン尿素に対する血小板の粘着について研究した。ポリマーおよびタンパク質でコートしたポリマーへの血小板の粘着数と、粘着血小板からのセロトニンの放出量を測定した。両方とも、ポリマー中の尿素結合の割合が増えると増えた。吸着に伴う血漿タンパク質の変性をFT-IR法で測定し、血小板粘着との関係を検討した。タンパク質の変性率が上昇するほど、血小板の粘着数もセロトニンの放出量も増加した。この関係は、アルブミンを吸着したポリマーについて特に顕著であった。基材ポリマーの表面性質がタンパク質の吸着に影響し、それが血小板の粘着に影響することが示された。

Synthesis, Structure, and Excimer Formation of Vesicular Assemblies Carrying 1- or 2-Naphthyl Chromophores

穴戸昌彦, 佐藤靖彦, 佐々木広樹, 今西幸男
Langmuir
6, 177~182 (平成2年)

2本の長鎖アルキル基とアンモニウムイオンを有する光学活性な1-あるいは2-ナフチルアラニンから成る、発色

基を有する新規な両親媒性化合物が合成された。これらの両親媒性化合物は、水に分散してベシクルを形成し、2本のオクタデシル鎖を有するものは室温付近でゲル-液晶転移を示した。UVおよびCDスペクトルから、2-ナフチル基を有する両親媒性化合物が高エネルギー励起状態でエキシトン型相互作用を示し、基底状態ではナフチル基のダイマーやそれ以上の会合体が形成されないことを示した。蛍光スペクトルではモノマーおよびエキシマー発光が観測された。円偏光蛍光スペクトルはエキシマー発光波長において正の信号を与え、エキシマーの配置が不斉であることを示した。

Switching of Excimer/Monomer Ratio in Chiral Bilayer Membranes Containing Perylene Groups

佐々木広樹, 穴戸昌彦, 今西幸男
Langmuir
6, 1008~1012 (平成2年)

四級アンモニウム基と2個のオクタデシル基を有するD-1-ピレニルアラニンの不斉な両親媒性誘導体(1P18)を合成した。1P18を水に分散すると層状構造が観察された。この分子集合体は35.2°Cでゲル-液晶相転移を起こした。CDスペクトルによると、ピレニル基はゲル相では規則的に配列しているが、液晶相ではランダムな配向をとっていることが示された。この発色基の配向の変化は蛍光スペクトルの著しい変化をもたらした。モノマー発光はゲル相では強いが、液晶相ではほとんど観測されなかった。これと反対に、エキシマー発光は液晶相では強度を増した。このような相の状態に依存した蛍光の変動は、1P18のラセミ混合物では観測されなかった。円偏光蛍光スペクトルから、2種類のエキシマーの存在が示された。一方は450nm付近で左円偏光蛍光を放射し、他方は500nmより長波長領域で右円偏光蛍光を放射した。

Synthesis, Structure, and Excimer Formation of a Vesicular Assembly Carrying Chiral 9-Anthryl Chromophores

佐々木広樹, 穴戸昌彦, 今西幸男
Langmuir
6, 1265~1269 (平成2年)

D-9-アントリルアラニンから出発して、2個のオクタデシル鎖と9-アントリル基をもつ新規な不斉両親媒性化合物が合成された。この物質を水に分散するとベシクル状集合体を形成し、集合体は26.5°Cでゲル-液晶相転移を起こした。吸収およびCDスペクトルによると、アントリル基の基底状態における強い相互作用は存在しない。蛍光スペクトルは548nmに強いエキシマー発光を示した。エキシマー発光とモノマー発光の強度の比は降温により単調に増加し

た。エキシマーは光励起度1ns以内に形成されることが示された。エキシマー発光は右円偏光を示し、その強度は温度の影響をほとんど受けなかった。これらの実験事実は、アントリル基の2次元配列に沿って急速なエネルギー移動が起こり、比較的少数のエキシマー形成点へトラップされることを示している。

Polypeptide Carrying a Periodic Arrangement of Naphthyl and *p*-Dimethylaminophenyl Groups. Two Chromophoric Arrays along a Single α -Helical Polypeptide Chain

稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男
Polymer J.
22, 223~232 (平成2年)

L-*p*-ジメチルアミノフェニルアラニン(D)- γ -メチル-L-グルタマイト(G)-L-1-ナフチルアラニン(N)- γ -ベンジルL-グルタマイト(G)の反復単位をもつ定序配列ポリペプチドを合成した。HFIP/TMP混合溶媒中のCDスペクトルはポリペプチド主鎖が右巻き α -らせんを形成していることを示した。発色基の空間配列を経験的コンホメーションエネルギー計算に基づいて予測した。ナフチル基と最近接ジメチルアミノフェニル基の距離は1.2nmと見積もられた。ポリペプチドの蛍光スペクトルにはD基のモノマー発光と、ごく少量のエキシプレックス発光とが観測された。電子移動による消光は起こらなかった。これらの蛍光挙動は、予測された発色基の配列と矛盾するものではなかった。

A Polypeptide Carrying *p*-(Dimethylamino)-phenyl and 1-Naphthyl Chromophores Periodically Arranged to Induce Efficient Electron Transfer and Exciplex Formation

穴戸昌彦, 稲井嘉人, 今西幸男
Macromolecules
23, 1665~1671 (平成2年)

定序配列ポリペプチド、ポリ[dmaPhe-napAla-Glu(O-Bzl)]が合成された。トリメチルリン酸溶液中のポリペプチド主鎖のコンホメーションは右巻き α -らせんであった。側鎖発色基の配向をコンホメーションエネルギー計算によって予測したところ、ジメチルアニリノ基とナフチル基の最近接対の間の距離が6.1Åと見積もられた。ナフチル基の蛍光はほとんど消光されており、弱いエキシプレックス発光が観測された。この事実は、本発色系における主要な光物理過程が電子移動消光とエキシプレックス形成であることを示している。ポリペプチド中のエキシプレックス形成の活性化エネルギーは極めて低く、ポリペプチド中の発色団の配列が電子移動とエキシプレックス形成にとって特別に好都合なものであると結論される。

Strong Circular Polarization in the Excimer Emission from a Pair of Pyrenyl Groups Linked to a Polypeptide Chain

稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Phys. Chem.
94, 2734~2735 (平成2年)

α -らせん状ポリペプチド, $\text{H-Glu(Obzl)}_n\text{-pyrAla-Ala-pyrAla-Glu(Obzl)}_n\text{-Obzl}$, 中の一対のピレニル基からのエキシマー発光で, 極めて強い円偏光が観測された. $g_m = -0.016$ の強い右円偏光が $m = 0$ のポリペプチドについて観測された. 一方, $g_m = 0.016$ の強い左円偏光が $m = 2$ のポリペプチドについて観測された. エキシマーの配置におけるねじの巻き方と円偏光の符号との関係が, ピレニル基の基底状態コンホメーションに基づいて検討された. その結果, 左巻きのらせん配置をもつエキシマーが, 左円偏光蛍光を放射することが結論された.

Interaction of α -Helical Glycopeptides with Lipid Bilayer Membrane

音田和也, 木村俊作, 今西幸男
Bull. Chem. Soc. Jpn.
63, 489~496 (平成2年)

ポリマー鎖の一端に糖残基をもち, 他端に蛍光プローブをもつ α -らせん状ポリペプチドが合成され, 脂質二重層膜との相互作用が研究された. ポリアラニンとマルトースから成る糖ペプチドは, 脂質膜の相転移温度以上の温度では, 糖を水相に向け, ペプチド鎖を膜内部に埋めて油質膜に取り込まれる. しかしながら, 相転移温度以下の温度では, 糖ペプチドDMPC SUVの会合を誘起した. ポリ(γ -ベンジルグルタメイト)とグルコースから成る別の糖ペプチドも, DMPC SUVの会合をひき起こした. そしてこのことは, 疎水性ポリペプチドが膜に結合すると膜構造を大幅に乱すことを示している. 膜中での糖ペプチドの配列を, ペプチド鎖の一端に結合した蛍光プローブを用いて調べたところ, 末端は脂質膜の疎水性コア部分に存在した. しかしながら, 25個のAla残基から成る糖ペプチドは15個のものよりも, 膜に垂直に配向するものの割合が低かった. 25個のAla残基から成る糖ペプチドの一部は膜の表面に存在し, 会合していると結論された.

pH-Dependent Interaction of Amphiphilic Polypeptide Poly(Lys-Aib-Leu-Aib) with Lipid Bilayer Membrane

河野健司, 木村俊作, 今西幸男
Biochemistry
29, 3631~3637 (平成2年)

定序配列ポリペプチド, ポリ(Lys-Aib-Leu-Aib)を合成し, 脂質膜との相互作用を研究した. このポリペプチドは α -らせんを形成すると両親媒性構造をとるように設計されている. ポリペプチドの水溶液中のCDスペクトルは α -らせんに由来する負のコットン効果を示した. α -らせんの割合はpHを7.5以上に上げたり, 卵黄レシチンのSUVの存在下で増加した. 一方, α -らせん構造は溶液のイオン強度を増すと破壊された. DPPCベシクルの膜にポリペプチドを取り込ませるとカルボキシフルオレセンが洩れるが, 洩れはアルカリ性溶液中や低イオン強度の溶液中で促進された. これらの現象はポリペプチドの α -らせんの割合と関連させて考察できる. さらにこのポリペプチドがアルカリ性溶液中で膜の相転移温度以下の温度で, DPPCベシクルの融合をひき起こすことが示された. また中性の脂質膜のポリペプチドによる会合や融合が, 溶液のpHによって調節できることが示された.

Modulation of phospholipase A₂ activity by the tumor promoters phorbol esters and teleocidin

南 基烈, 盛野昭彦, 木村俊作, 藤木博太, 今西幸男
Biochem. J.
268, 169~173 (平成2年)

発ガンプロモーター, ホルボールエステルとテレオシジン, のブタ膵臓由来のPLA₂の活性に対する影響をDPPC SUVを用いて研究した. クイン2含有DPPCベシクルをCa²⁺を含む媒体に懸濁させ, PLA₂を添加すると, その加水分解活性によってリン脂質二重層の透過性が増加し, Ca²⁺とクイン2のキレート生成が起こり, クイン2の蛍光強度が増加した. ホルボール12-ミリストイル13-アセテート(PMA)とテレオシジンを少量加えると, 膜の相転移温度以下の温度でPLA₂の活性が増大したが, 高濃度に加えるとPLA₂の活性は低下した. ホルボール12-ミリストイト(PM)も同様の効果を示した. PMAとPMは膜構造を大幅に変化させた. ほかのホルボールエステルは膜構造をそれほど変えず, PLA₂の活性に大きい影響をもたらさなかった. したがって, PLA₂は適度の欠陥をもつ脂質二重層の脂質分子を加水分解すると結論される. しかしながら, PLA₂活性に対する発ガンプロモーターの効果は, それらの炎症あるいは発ガン促進能力とは関係づけられなかった.

Permeability of a non-TPA-type tumor promoter, okadaic acid, thorough lipid bilayer membrane

南 基烈, 広 昌彦, 木村俊作, 藤本博太, 今西幸男
Carcinogenesis
11, 1171~1174 (平成2年)

オカダ酸と脂質二重層膜の相互作用を研究した。オカダ酸はカルボキシル基をもつポリエーテル構造を有し、水溶液から CHCl_3 や n -オクタノールによって抽出され、疎水性が高いことが示された。しかしながら、オカダ酸はDPPC膜に取り込まれて膜構造を大幅に乱すようなことはなかった。一方、オカダ酸は液晶状態の脂質膜を自由に透過した。したがって、オカダ酸は細胞膜を通過して、細胞膜あるいは細胞質に存在するプロテインホスファターゼなどのレセプターに結合すると考えられる。

Receptor selectivity of enkephalin analogs carrying artificial address peptides

木村俊作, 佐々木(八木)良子, 今西幸男
Int. J. Peptide Protein Res.
35, 550~556 (平成2年)

鎮痛ホルモンのレセプターとの結合における膜親和性の役割を研究するために、ロイシンエンケファリンアナログ、 $\text{YGGFLGP}(\text{KSSS})_2\text{-OMe}(\text{ENK-S8})$ 、 $\text{YGGFLGP}(\text{KPPP})_2\text{-OMe}(\text{ENK-S8})$ 、および $\text{YGGFLGP}(\text{KALA})_2\text{-OMe}(\text{ENK-A8})$ を設計し合成した。エタノール溶液のCDスペクトルからENK-S8がランダムコイル構造をとり、ENK-P8とENK-A8がそれぞれ、部分的な 3_1 -および α -らせん構造をとることが示された。ENK-A8は、両親媒性 α -らせん構造のため脂質二重層膜に取り込まれることが示された。一方、ENK-S8とENK-P8は水相に留まり、レセプター親和性はロイシンエンケファリンアミドと同じであった。すなわち、ホルモンペプチドのC末端に親水性ペプチドを連結しても、レセプターの親和性に影響がない。一方、ENK-A8の δ -および μ -レセプター親和性は、ロイシンエンケファリンアミドのそれぞれ1/20と1/6であった。ENK-A8はロイシンエンケファリンアミドより高い μ -レセプター親和性を示した。これらの結果は膜区画概念によって説明される。

Interaction of gramicidin S analogs with lipid bilayer membrane

八木良子, 木村俊作, 今西幸男
Int. J. Peptide Protein Res.
36, 18~25 (平成2年)

グラミシジンS(GS)の2個のOrn残基の側鎖のひとつに、Ala(AGS)、Sar(SGS)、あるいはHis(HGS)を結合し、

GSの膜親和性を利用した膜活性人工酵素の開発を目指した。上記のGSアナログのコンホメーションはGSと同様であった。しかしながら、それらのDPPCベシクル親和性は $\text{GS} > \text{SGS} > \text{HGS} \approx \text{AGS}$ の順に低下した。GSアナログ(10 μM)をDPPCベシクルに添加すると、膜流動性が低下し、膜構造は破壊されないことが示された。一方、GSアナログはDPPCベシクル内包物の洩れを促進した。したがって、GSアナログは脂質二重層膜の相分離を誘起することが示された。DPPCベシクルの存在下でHGSは N -メチルインドキシルアルカノアートの加水分解だけを、相転移温度以下の温度で接触した。HGSの基質特異性は、相転移温度以下の温度での相分離により、HGSが膜中の基質の近傍に濃縮されるためと考えられる。

Preparation and Characterization of Lipid Membranes Coated on Polyamide Microcapsules

河野健司, 木村俊作, 今西幸男
J. Membr. Sci.
50, 85~96 (平成2年)

ポリ(1,4-ピペラジンジイルテレフタロイル)マイクロカプセルの表面をDMPCでコートした。マイクロカプセルの単位表面積当りに吸着されるDMPCの量は一定であった。示差走査熱量法と16-アントロイルバルミチン酸の蛍光偏光解消法で調べると、吸着されたDMPCは二重層膜構造を形成していた。DMPCをコートしたマイクロカプセルの特性を、脂質二重層に埋め込んだ合成糖ペプチドの挙動を通して解析した。マイクロカプセル表面での糖ペプチドとレクチンの相互作用は、マイクロカプセルを脂質でコートすると促進され、糖ペプチドのレクチンによる高度な橋かけが観測された。脂質でコートしたマイクロカプセルの表面は、脂質二重層との裸のポリアミド相から成るが、ポリアミドマイクロカプセルの脂質二重層膜によるコートが、生理活性物質に対して機能を損うことなく機能発現の環境を与えることが示された。

Distance and Orientation Dependence of Electron Transfer and Exciplex Formation of Naphthyl and *p*-Dimethylanilino Groups Fixed on a Helical Polypeptide Chain

稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Phys. Chem.
94, 6237~6243 (平成2年)

α -ヘリックス鎖の中央に p -(ジメチルアミノ)フェニル基(D)とナフチル基(N)をもつポリペプチドを合成し、DとNの間に、種々の数(m)のアラニン残基を挿入し、DとNの距離を変えた。発色基の中心間距離ならびに端間距

離は m と共に次のように変化した。(単位Å) 8.3と5.4($m=0$), 12.0と9.3 ($m=1$), 8.0と5.7($m=2$). DとNの対は $m=0$ のポリペプチド中では、頭尾型配向をとり、 $m=2$ のポリペプチド中では対面型配向をとる。 $m=0$ と2のポリペプチドでは、DあるいはNからの蛍光は大いに消光され、エキシプレックスが形成されたが、 $m=1$ のポリペプチドでは、消光もエキシプレックス形成も観測されなかった。 $m=1$ のポリペプチドで電子移動型相互作用が起こらないことは、空間を通して電子移動が起こることを意味する。消光の効率はD-N対の配向にあまり影響されないが、エキシプレックスの形成は、頭尾型配向のものよりも対面型配向の方が容易であった。 $m=2$ ポリペプチドのTHF中のエキシプレックス発光は円偏光($g_m=1.5 \times 10^{-3}$)であり、エキシプレックスの特異な不斉配置を示している。

Excimer Formation on a Polypeptide Carrying Two Pyrenyl Groups in the Middle of an α -Helical Main Chain

稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男
J. Phys. Chem.
94, 8365~8370 (平成2年)

連続した2個、あるいは2個のAla残基を介在させた2個のpyrAla残基を含む α -らせん状ポリペプチドを合成した(I-0, I-2)。蛍光スペクトルにはごくわずかのエキシマー発光しか見られず、剛直ならせん状コンホメーションの存在を示している。エキシマーのピーク波長およびエキシマーとモノマーの量子収率の比から、I-0ポリペプチドにおいては1種類のエキシマー配置だけが許容され、I-2ポリペプチドにおいては数種類の配置が許容されることが示された。この結論は円偏光蛍光のスペクトル形状の温度依存性によっても支持された。コンホメーションエネルギー計算の結果、基底状態とエキシマー形成状態でのポリペプチドのコンホメーションが提案された。エキシマー発光の立ち上がり曲線を解析して、エキシマー形成速度を求めたところ、エキシマー発光の立ち上がり時間(30~70ns)は側鎖の配向の局所ゆらぎの立ち上がり時間よりずっと短いことがわかった。

Control of pore size of polycarbonate membrane with straight pores by poly(acrylic acid) grafts

伊藤嘉浩, 小寺省吾, 稲葉雅弘, 河野健司, 今西幸男
Polymer
31, 2157~2161 (平成2年)

ポリアクリル酸をグラフト化した直孔性のポリカーボネート膜の孔径のpH依存性の変化について研究した。グロー放電処理によりポリカーボネート膜の表面に過酸化物を生

成させ、膜をアクリル酸の水溶液に浸漬、加熱してグラフト共重合を行った。グラフト鎖の密度と重合度は、グロー放電処理やグラフト重合の際のモノマー濃度によって変化した。ポリアクリル酸をグラフト化した膜の水透過性は、pHが4以下になると急激に増加した。このことは孔が大きくなったことを示す。しかしながら、グラフト鎖の密度が高過ぎたり、鎖長が長過ぎると、グラフト鎖の運動性が下がり、孔径はpHに依存しなくなった。

Intensity Function for Crystallites with Non-Integral Number of Unit Cells

今井正幸, 梶 慶輔
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.
68, 63~70 (平成2年)

非整数個の単位格子を含む微結晶に対するX線強度関数を誘導した。この新しい強度関数では、2つの実際的な問題を考慮している。1つは、微結晶自体の粒子散乱を除くことであり、もう1つは、非整数個の単位格子を含む微結晶の強度を計算することである。その結果、全強度関数を整数部分の強度関数、非整数部分の強度関数および両者の交換項の和として表わすことができた。

この強度関数をナイロン12の子午線反射に適用し、020反射の異常な形の原因を調べた。それによると、この異常性は微結晶の非整数単位格子によるものではないことが明らかになった。したがって、何か他の結晶変態が共存している可能性がある。

Small Angle Neutron Scattering from Poly(vinyl alcohol)Gels

金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔, 古坂道弘
KENS Report
8, 191~193 (平成2年)

ジメチルスルホキシド/水混合溶媒中で生成するポリビニルアルコール(PVA)ゲルの構造を中性子小角散乱を用いて調べた。散乱ベクトル Q の絶対値が $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ より大きい範囲では散乱曲線 $I(Q)$ は Q^{-4} に従い減少し、PVAゲルの架橋点である微結晶の表面が滑らかであることが分かった。 Q が $0.008 \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲から微結晶間の相関距離を評価したところ、約200Åであることが明らかとなった。また、散乱曲線を逆フーリエ変換することにより、距離分布関数 $P(r)$ を計算した。これより微結晶サイズとして70~80Åの値が得られた。

Local Motions of *cis*-1,4-Polybutadiene in the Melts

金谷利治, 梶 慶輔, 井上和彦
KENS Report
8, 195~197 (平成2年)

中性子準弾性散乱により溶融状態にあるシス-1,4-ポリブタジエンの局所運動について調べた。10⁻¹³~10⁻¹⁰秒の時間領域に2つの運動モードが存在することが明らかになった。1つは10⁻¹³秒程度の緩和時間を持ち、ほとんど温度に依存しない運動であり、もう1つは5×10⁻¹¹秒程度の緩和時間を持つ活性化エネルギーが2~3 kcal/molの運動であった。散乱データの解析の結果、前者はC-Cねじれ振動の減衰した揺動運動、後者は1つのC-Cボンド回転によるコンホメーション遷移に帰属された。またこれらの結果はHelfandらの計算機シミュレーションの結果とよい一致を示した。

ポリテトラフルオロエチレンのマイクロフィブリル構造と融点近傍におけるその挙動

山口貞充, 建元正祥, 辻 正樹
高分子論文集
47, 105~108 (平成2年)

乳化剤の量を多くし、攪拌速度を非常に遅くした重合条件下で得られるポテトラフルオロエチレン (PTFE) の棒状粒子は幅の広い形状を示すが、この棒状粒子中に、透過型電子顕微鏡 (TEM) によって約6 nm径のマイクロフィブリルが直接に観察された。高分解能TEM観察によって、棒状粒子の(100)格子像が得られたが、この像より、粒子中のマイクロフィブリルが密に充填されていることが示唆された。このマイクロフィブリルは、融点近傍での焼成後の再結晶化によって再びほぼ同径のマイクロフィブリルに戻ると考えられる。

高分解能TEMによる高分子結晶の直接観察

辻 正樹
海外高分子研究
36, 107~108 (平成2年)

近年、種々の高分子結晶で透過型電子顕微鏡 (TEM) による高分解能像が報告されるようになってきたが、本稿では、国内外でのここ2~3年 (1987年~1989年) の研究例を10数報紹介した。

Comparative Study on the Folded-Chain Structure in Polyethylene and Cycloparaffins. 1. TEM Study on Molecular Orientation of Polyethylene on a Decorated Surface of Polyethylene and 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
Macromolecules
23, 1781~1787 (平成2年)

折りたたみ面を蒸着ポリエチレン (PE) で表面修飾する方法を用いて、PE単結晶とシクロパラフィン結晶の折りたたみ面の構造を比較検討した。蒸着PEの分子鎖は、結晶構造が既に解析されている単斜晶シクロパラフィン (CH₂)₈ や、これと類似の構造を有する (CH₂)₁₀ のb軸方向、すなわち折りたたみの方向に配向した。PE単結晶を蒸着PEで表面修飾すると、蒸着PEの分子鎖は各(110)セクターで、(110)成長面に平行に配向した。これらのことは、PE単結晶の(110)セクターでは(110)折りたたみであることを強く支持している。斜方晶シクロパラフィン (CH₂)₁₂ の菱形単結晶の表面を蒸着PEで修飾すると、上記のPE単結晶の表面修飾の場合と同等の形態を示した。このことは、斜方晶 (CH₂)₁₂ 単結晶では(110)折りたたみであることを示しているが、その折りたたみ構造がPEと同じであるかどうかについてはまだ疑問が残っている。蒸着したPEと種々の下地結晶との配向関係については、PEや (CH₂)₁₀ の単結晶を下地とした場合蒸着PEからの002反射がアーク状であるのに対して、(CH₂)₈ や (CH₂)₁₀ を下地とした場合にはアークとならず、ほとんど点状であった。この結果は、PEや (CH₂)₁₂ の単結晶上に生長した蒸着PE結晶の分子鎖軸 (c軸) 方向に配向分布があることを示唆している。

Comparative Study on the Folded-Chain Structure in Polyethylene and Cycloparaffins. 2. Energy Calculation on the Surface Decoration of (CH₂)₈ and C₃₆H₇₄ with Polyethylene

印 教鎮, 辻 正樹, 磯田正二, 河口昭義, 片山健一
Macromolecules
23, 1788~1793 (平成2年)

ポリエチレン (PE) を蒸着し表面修飾する際に、単斜晶シクロパラフィン (CH₂)₈ や斜方晶n-パラフィンC₃₆H₇₄ の(001)面においてPE分子鎖が吸着されやすい場所を知るためにエネルギー計算を行った。9個のメチレン単位から成る平面ジグザグ連鎖の配向を示すため、5個の変数を導入した。エネルギー計算の結果は、(CH₂)₈ にPEを蒸

着するとき、分子鎖軸が $(\text{CH}_2)_x$ の $[001]$ 方向、すなわち「折りたたみの方向」に配向するという実験結果と良く一致した。また、 $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ についての計算結果も、PEの分子鎖軸が $\langle 110 \rangle$ 方向には安定に、 $[010]$ 方向にはやや安定に配向する傾向があるという実験結果と一致した。蒸着したPE結晶が下地結晶と安定に接触する面を知るために、10数本の平面ジグザグ連鎖から成る小さなPE結晶を仮想し、計算に用いた。その結果は、 $(\text{CH}_2)_x$ の (001) 面上でのPE結晶の接触面は (100) 面であり、 $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ 上では (110) 面であるという実験結果を説明することができた。可能な接触面を考察する上で、格子の整合性も考慮に入れた。

TEM Measurement of Lamellar Thickness in Polyethylene and Cycloparaffins by Staining with RuO_4

印 教鎮, 辻 正樹, 河口昭義, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
68, 30~40 (平成2年)

NaCl の (001) 劈開面でのエピタクシャル結晶化によって、ポリエチレン(PE)のedge-on結晶(ラメラ晶を横向きにしたもの)を溶液から作製した。その結果、透過型電子顕微鏡内でPEラメラ晶の折りたたみ面に平行に電子線を入射させることが可能となった。PEのedge-on結晶はKBrやKCl上でも、 NaCl と同じく斜方晶で、かつ同様の配向で生長した。それらのedge-on結晶を RuO_4 で染色し、形態を観察した。edge-on結晶は1つ1つが数枚の平行に重なったラメラ晶から成り、そのラメラ晶の厚さは、同じ温度で同じ溶液から自由生長する単結晶の厚さとはほとんど同じであることがわかった。規則的な折りたたみを持つシクロパラフィンのedge-on結晶や n -パラフィンのedge-on結晶も同様に NaCl 上にエピタクシー生長させ、 RuO_4 で染色した。PEのedge-on結晶中のラメラ厚さと、シクロパラフィンや n -パラフィンのedge-on結晶中の単分子層の厚さとは、 RuO_4 による隣り合う細い縞の間の距離を測ることによって測定された。この縞の1本1本がラメラ間や単分子層間の界面領域に相当し、それらが RuO_4 による染色によってコントラストが増した。

TEM Study on Oriented Thin Films of Poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK)

河村英俊, 辻 正樹, 河口昭義, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
68, 41~52 (平成2年)

透過型電子顕微鏡(TEM)により、ポリアリルエーテルエーテルケトン(PEEK)の配向した結晶性薄膜を高分解能観察した。

PEEKの溶液を熱いまま2枚の加熱したスライドガラスの間にはさみ、溶媒の蒸発直後スライドガラスを互いにずらすことによって、配向結晶化させたPEEK薄膜を得た。これらの薄膜は約15nmかそれ以上の長周期を有する積層ラメラ構造を呈した。高分解能TEMにより、これらの薄膜で (110) や (200) の格子像が得られた。像中では、0.47nmの間隔の (110) 格子縞や、0.39nmの (200) 格子縞がはっきりと確認できた。いくつかの写真には、0.50nm間隔の (002) 格子像も認められた。これらの格子像から直接に次のことが示された。1. edge-onラメラ(横向きのラメラ晶)における結晶芯の厚さは6~7nmで、長周期の半分以下である。2. その結晶芯、すなわち微結晶は b 軸方向に長い。

さらに、繊維軸方向に並ぶ結晶ラメラ間を繋ぐ“tie-crystallite”の存在が直接に示された。

高分解能電子顕微鏡法による繊維の構造評価

辻 正樹, 片山健一
Sen-i Gakkaishi (繊維と工業)
46, P-388~P-394 (平成2年)

透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて繊維構造の高分解能観察を行う際に最も大きな障害となるのは試料の電子線損傷であり、これによって制限される解像限界について考察した。

繊維構造の高分解能観察の実例として、ポリアリルエーテルエーテルケトン(PEEK)の配向薄膜、ポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)繊維から剥ぎ取り法で得た薄膜、過冷却メルトから強延伸したイソタクト・ポリスチレン(*i*-PS)やナイロン12(N-12)の延伸薄膜、ポリ窒化硫黄 $[(\text{SN})_x]$ の繊維状試料などの構造研究の結果を紹介した。

Subcell-Matched Epitaxy of Normal Long Chain Compounds on Polyethylene II. on the (100) plane

沖原 巧, 河口昭義, 小原正義, 片山健一
J. Cryst. Growth
106, 333~348 (平成2年)

超高分子量ポリエチレンを溶液から結晶化させ、マットを作り、それを超延伸することによって (100) 面を表面とするポリエチレンフィルムを作製した。報文Iで研究したと同じ長鎖化合物を、このポリエチレンフィルムの上に溶液から溶剤を蒸発することによって、または、融液から結晶化させた。これらの化合物は、ポリエチレンと同じ斜方晶でエピタクシャル結晶化した。このエピタクシャル結晶化において、長鎖化合物は、その種類および結晶系には無関係に、ポリエチレンの (100) 面とそれら化合物のサ

ブセルの相当する面との間で格子を一致させ、しかも、長鎖化合物のアルキル鎖はポリエチレンの分子鎖と平行に配列している。

Subcell-Matched Epitaxy of Normal Long Chain Compounds on Polyethylene I. on the (110) plane

沖原 巧, 河口昭義, 小原正義, 片山健一
J. Cryst. Growth
106, 318~332 (平成2年)

(110) 面を表面とするポリエチレンフィルムを作成した。その表面上に、炭素数23から50までのアルカン ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$), 長鎖アルコール ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$), 長鎖カルボン酸 ($n\text{-C}_{n-1}\text{C}_{2n-1}\text{COOH}$) を溶液、融液および気相からエピタクシャル結晶化させた。低温の場合には、いろいろの結晶系を示すけれども、長鎖化合物はその分子鎖軸を基盤のポリエチレン鎖に平行にして結晶化した。化合物の性質には無関係に、このエピタクシャル成長には、長鎖化合物のサブセルとポリエチレンの斜方晶の単位格子との間に $(110)_{\text{SC}} \parallel (110)_{\text{PE}}$, $[001]_{\text{SC}} \parallel [001]_{\text{PE}}$ の配向関係が成立している。ここで、添字SC, PEはそれぞれ長鎖化合物のサブセル、ポリエチレンを表わす。対照的に、気相および融液から高温で結晶化させたときには、長鎖化合物の分子鎖は基盤面に立って配列する。その場合、(001) 面をポリエチレンの (110) 面と平行にし、[110] 方向をポリエチレンの [001] 方向に平行にするような結晶配向を採る。

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
繊維講演集
47, 1~28 (平成2年)

(110) および (100) 面を表面とするポリエチレンフィルムを作製し、その表面に長いアルキル鎖を持つ化合物を溶液・融液から、また蒸着によって結晶化させたとき、エピタクシャル結晶化が起きるが、その結晶配向と結晶化の挙動について解説した。長鎖化合物の種類、結晶系には無関係に、これら化合物の長鎖のアルキル基が形成するサブセルとポリエチレン格子との間の格子の整合によってのみ、エピタクシーは起きる。すなわち、(110) 面を表面とするポリエチレンフィルム上では、サブセルの (110) 面を基盤面に平行にして、また、(100) 面を表面とする場合には、(100) 面を平行にして、基盤と長鎖化合物結晶との間で格子を整合せせるようにしてエピタクシャル結晶化が起きる。このエピタクシャル結晶化が、長鎖化合物の配向制御に利用できることについて検討した。

Oriented Crystallization of Normal Long Chain Compounds on Polyolefins

河口昭義, 沖原 巧, 片山健一
J. Cryst. Growth
99, 1028~1032 (平成2年)

(110) 面を表面とするポリエチレンの薄膜をつくり、その表面上に減圧下で蒸着することによって、また、融液から長鎖の脂肪族化合物を結晶化させた。そのとき、これらの化合物結晶は、ポリエチレンの表面で格子を一致させて成長した。このエピタクシャル結晶化は、結晶化温度が異なると違った配向関係となる。すなわち、低温での結晶化では、長鎖化合物は分子鎖を基盤のポリエチレン鎖と平行に配列するが、高温の場合には、基盤面に立って結晶化する。

Syntheses and Properties of Oligothymidylate Analogs Containing Stereoregulated Phosphoromorpholidate and Phosphodiester Linkages in an Alternating Manner

尾崎広明, 北村昌紀, 山名一成, 村上 章,
清水剛夫
Bull. Chem. Soc. of Jpn.
63, 1929~1936 (平成2年)

立体制御されたホスホロモルホリデート結合と天然型ジエステル結合を交互にもつチミジン11量体誘導体を合成した。同誘導体各ジアステレオマーはヌクレアーゼ類に対して、天然型よりも高い耐性を示した。またその分解速度は修飾リン原子の立体配置に依存した。分光学的検討により、一方のジアステレオマーが天然型とほぼ同じ熱的安定性及び構造をもつ二重鎖を形成するのに対しもう一方のジアステレオマーは二重鎖形成能をもたないことが明らかとなった。

Synthesis and Interactive Properties of an Oligonucleotide with Anthraquinone at the Sugar Fragment

山名一成, 西島佳孝, 池田 正, 後々田忠夫,
尾崎広明, 中野英彦, 三軒 斉, 清水剛夫
Bioconjugate Chem.
1, 319~324 (平成2年)

5'-ジメトキシトリチル-2'-アントラキノニルメチルウリジン-3'-ホスホロジエチルアミダイトを合成しこれを用いて特定糖部位にアントラキノニルメチル基を有するオリゴヌクレオチドを合成した。このアントラキノニル-オリゴヌクレオチドは、天然型よりも高い二重鎖形成能を示した。CDスペクトルにより、アントラキノニルが二重鎖にインタカレートしていることが明らかとなった。

Structure and Properties of Oligonucleotide Analogs Having Phosphoramidate Linkages

北村昌紀, 尾崎広明, 山名一成, 清水剛夫
Nucleic Acids Res.
S22, 65~66 (平成2年)

立体制御されたホスホロアミデート結合をもつオリゴヌクレオチド誘導体を合成した。同誘導体と相補鎖との二重鎖の熱的安定性を分光学的方法により検討した。その結果、二重鎖の熱的安定性は修飾リン原子の不斉性に大きく影響をうけることが明らかとなった。

Oligonucleotides with Pyrene Fluorophore at the Sugar Fragment: Synthesis and Properties in Binding to Complementary Polynucleotide

山名一成, 後々田忠夫, 大橋由人, 尾崎広明, 北村昌紀, 中野英彦, 三軒 斉, 清水剛夫

Nucleic Acids Res.
S22, 103~104 (平成2年)

5'-ジメトキシトリチル-2'- (1-ビレニルメチル) ウリジン-3'-ホスホロジエチルアミダイトを用いて特定糖部位に1-ビレニルメチル基を有するオリゴヌクレオチドを合成した。このビレン-オリゴヌクレオチドは相補鎖との二本鎖形成において天然型よりも高い親和性を示した。さらに、その二本鎖形成によって、ビレン-オリゴヌクレオチドの蛍光強度および蛍光寿命が劇的に増大した。

Monolayer of Poly (styrene-block-oxyethylene) on Water Surfaces

吉川正和, Denis J. Worsfold, 松浦 剛, 木村 昭,
清水剛夫
Polymer Commun.
31, 414 ~415 (平成2年)

ポリ (スチレン-ブロック-オキシエチレン) 共重合体のLB膜を調製した。ポリマー単分子膜の占有面積はポリスチレン鎖長の疎水セグメントによって支配されている。

Functionalized Conducting Polymer Materials toward Molecular Device

清水剛夫
Mol. Cryst. Liq. Cryst.
190, 75 ~83 (平成2年)

分子素子をめざして、分子機能材料の構築法をまとめた。
(1) 導電性高分子マトリックスへの機能分子の複合材料化、
(2) 導電性高分子のマイクロファブリケーション、(3) 多次元情報変換機能分子。

Syntheses and Spectroelectrochemistry of 2-Cyanobipyridinium Derivatives

雑賀哲行, 彌田智一, 清水剛夫
Chem. Lett.
1955~1958 (平成2年)

アノード方向にレドックスポテンシャルがシフトした新規2-シアノピオロゲン誘導体を合成した。カチオンラジカルのは、対応するピオロゲンのそれと同じであった。

有機導電性高分子超薄膜

清水剛夫, 彌田智一, 福井謙一
日本化学繊維研究所講演集
47, 65~72 (平成2年)

電位走査下電解重合 (PPEP) 法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ペクトリング下の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。

Construction of Redox Molecular Relay Systems for High Efficient Synthesis of Energy Storage Material.

清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 本多健一
Energy Conversion and Utilization with High Efficiency

285~ 288 (平成2年)

高効率光エネルギー変換システムを構築するために、低エネルギー光の利用と光誘起電荷分離・電子移動過程を、適当なレドックス分子リレーによって最適化する必要がある。(I) 近赤外線吸収に適したポルフィリン誘導体、(II) 金属ポルフィリンドナーとアクセプターを用いた光誘起電子移動システムの設計、(III) 異方導電性高分子LB膜、(IV) 導電性高分子と光機能色素のハイブリッド。

機能分子デバイスの構築

清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司
長瀬科学技術振興財団研究報告集
1, 95 ~104 (平成2年)

分子素子をめざして、(1) 機能分子の導電性高分子マトリックスを用いた材料化、(2) ラングミュアープロジェクト法や電位走査下電解重合法を用いた導電性高分子の極微細構造構築、(3) 機能分子の機能多重化を行った。

The Effect of Polysaccharide Adsorption on Surface Potential of Phospholipid Monolayers Spread at Water-Air Interface

アダム バシュキン*, ペロニック ロジリオ*,
フランスス ブジェ*, ジェネビエブ アルブレヒト*,
砂本順三 (*パリ大学)
Chem. Lett.
299~302 (平成2年)

表面ポテンシャルの測定を卵黄レシチン/コレステリルアミロペクテンと卵黄レシチン/コレステリルプルランの系で行った。水相への多糖誘導体への添加によるリン脂質単分子膜の表面ポテンシャル変化をリン脂質の表面密度と多糖濃度を变化させて測定した。リン脂質の表面濃度が 10^{14} 分子/平方センチメートル以上で、単分子膜の表面ポテンシャルはプルランよりもアミロペクテンで高かった。

Cell Specificity of Polysaccharide Derivatives on Liposomal Surface

秋吉一成, 高鍋英信*, 佐藤哲也*, 佐藤智典*,
近藤寛樹*, 砂本順三 (*長崎大学)
Chem. Lett.
473~476 (平成2年)

コレステロールとヘキサミンや1-アミノヘキソースのような単糖を末端に有した種々のプルラン誘導体を合成し、リボソームの被覆に用いた。そのような多糖被覆リボソームのレクチン誘起凝集と貧食細胞への取り込みは多糖誘導体導入した単糖の種類を変えることで効果的に制御された。

リボソーム封入シスプラチンによる脳腫瘍ターゲティング療法

—1. 構造変換リボソームと脳腫瘍指向性—

柴田尚武*, 陣内敬文*, 越智 章*, 森 和夫*,
佐藤智典, 砂本順三 (*長崎大学)
Drug Delivery System
5, 83~87 (平成2年)

脳腫瘍に対するリボソームの passive targeting の効果をみる目的で、表面電荷や膜流動性の異なるリボソームの組織指向性と抗腫瘍効果を検討した。臓器分布はリボソームを ^{14}C で標識し、9Lグリオーマ移植ラットに静注あるいは動注して各臓器の放射活性を測定した。抗腫瘍効果は脳腫瘍にもっとも移行が良好であった低い膜流動性をもつ中性リボソームに抗癌剤シスプラチンを封入し、*in vitro*では9Lグリオーマ細胞培養液に添加し細胞障害活性を、*in vivo*では9Lグリオーマ移植ラットの尾静脈より投与して生存率を調べた。

Synthesis and Characterization of 1,2-Dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidylcholine as an Artificial Boundary Lipid

砂本順三, 後藤光昭*, 岩本 清*, 近藤寛樹*,
佐藤智典* (*長崎大学)
Biochim. Biophys. Acta
1024, 209~219 (平成2年)

人工境界脂質、1,2-dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidylcholine(DDPC)を合成し、そのキャラクタリゼーションを行った。DDPCは1,2-dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC)のエステル結合の代わりにアミド結合を有している。示差熱分析の測定では、DDPCは 180°C ($\Delta H = 10.74 \text{ kJ mol}^{-1}$)と 23.0°C ($\Delta H = 12.91 \text{ kJ mol}^{-1}$)に2つの吸熱ピークを示した。前者のピークはシャープで炭化水素鎖の相転移に相当し、後者はDDPCのアミド結合によって形成された水素結合帯の融解であると帰属された。DDPCをDMPCに添加するとDMPC膜は表面領域での流動性が低下し、グリコホリンの膜への再構成率を顕著に向上させた。この効果は、天然由来の脂質であるスフィンゴミエリンよりも優れていた。

Deuterium Nuclear Magnetic Resonance Studies on the Interaction of Glycophorin with 1,2-Dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidylcholine

砂本順三, 長井和則*, 後藤光昭*,
ビヨルン リンドマン** (*長崎大学, **ルンド大学)
Biochim. Biophys. Acta
1024, 220~226 (平成2年)

グリコホリンと人工境界脂質、1,2-dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidylcholine (DDPC)を含んだ1,2-dimyristoylphosphatidylcholine(DMPC)脂質二分子膜の膜ダイナミックスを ^2H -NMRにより検討した。このために、DMPCとDDPCの両方共アシル基の8位の炭素を重水素化した。DMPC二分子膜に比べて、DDPC二分子膜は2 kHzほど大きな重水素四重極分裂($\Delta\nu_Q$)を示した。これは強い水素結合の形成による膜の安定化として説明できる。DMPCやDDPC単独膜へのグリコホリンの添加により $\Delta\nu_Q$ 値は増加した。DMPC/DDPC混合膜では単独膜に対して $\Delta\nu_Q$ は減少していた。DMPC/DDPC混合膜中でDDPCは均一分散をしていた。グリコホリンを再構成した、DMPC/DDPC膜では、DMPCは単なるマトリックス脂質として存在し、DDPCはグリコホリンを取り巻き境界脂質として働いていることが明らかになった。

Effective Transfer of Membrane Proteins from Human Erythrocytes to Artificial Boundary Lipid-Containing Liposomes

砂本順三, 後藤光昭*, 秋吉一成 (*長崎大学)
Chem. Lett.
1249~1252 (平成2年)

ヒト赤血球膜から人工境界脂質 (1,2-dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidylcholine, DDPC) を含んだ1,2-dimyristoylphosphatidylcholine(DMPC)リポソームへのいくつかのタンパク質の直接の移行が効果的に行われた。膜タンパク質のうち、アセチルコリンエステラーゼ (AChE) 活性を観察した。AChE活性と全タンパク質量はDMPCに対してDDPCが40モル%添加された時に最大であった。

Lysis of Egg Phosphatidylcholine Vesicles by Tricyclic Carboxamide Antitumor Agents

シャミアン J. オコーナー*, ダイアン P. エメリー*,
ホルガー タンク*, ウィリアム A. デニー*,
砂本順三 (*オークランド大学)
Chem.-Biol. Interactions
75, 93~104 (平成2年)

卵黄ホスファチジルコリンより形成された小さな1枚膜リポソームの安定性が38のトリサイクリックカルボキシアミドDNA-インターカレーター (19のフェニルキノリン, 17のフェニルベンズイミダゾール, アクリジンおよびアントラセン) の存在下で検討された。ベシクルの崩壊は時間依存で、また細胞毒性試薬の濃度に依存していた。6-カルボキシフルオレッセン漏出実験より求められた一定時間で一定のベシクル崩壊を誘起する試薬の相対濃度は、試薬の相対的な疎水性と直接に相関していた。

Structural Stability of Lecithin Liposomes as Improved by Adding an Artificial Boundary Lipid

砂本順三, 後藤光昭*, 秋吉一成 (*長崎大学)
Chem. Lett.
2141~2144 (平成2年)

ホスファチジルコリンリポソームのリン脂質分解酵素A₂とDによる酵素的分解は人工境界脂質, 1,2-dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidylcholine (DDPC) を添加することで顕著に抑制された。DDPCはリン脂質分解酵素DとA₂に対して基質とならなかった。

リポソーム封入シスプラチンによる脳腫瘍ターゲティング療法——2. プルラン被覆リポソームと脳腫瘍指向性

越智 章*, 柴田尚武*, 森 和夫*, 佐藤智典,
砂本順三, (*長崎大学)
Drug Delivery System
5, 261~265 (平成2年)

治療薬の脳腫瘍への運搬体としてプルランのコレステロール誘導体で被覆した卵黄レシチンリポソームを用いた。¹⁴Cで標識したプルラン被覆リポソームの9 Lグリオーマ移植ラットでの組織分布を検討したところ、動注後30分において未被覆リポソームに比較して脳腫瘍へ約4.5倍の分布の増加がみられ、脾臓へは4分の1に減少していた。シスプラチンをプルラン被覆リポソームに封入して9 Lグリオーマ移植ラットに投与することで、ラットの平均生存日数は35.3日で、無処置の20.3日に比較して有意な延命効果が観察された。

Thermal Characterization of a Polyethylene glycol (PEG)-Derivative Induced Vesicle Fusion as Revealed by High Sensitivity Differential Scanning Calorimetry

児玉美智子*, 土屋滋人*, 中山一男*, 高市恭弘*,
崎山 稔**, 秋吉一成, 田中弘司***, 砂本順三
(*岡山理科大, **大阪大学, ***長崎大学)
Thermochimica Acta
163, 81~88 (平成2年)

ポリエチレングリコール(PEG)により誘起された超音波照射した大きなベシクルの融合現象を高感度示差熱分析により観察した。この研究において、PEG誘導体はホスファチジルコリン二分子膜の疎水性部分に入り込み、ゲル状態よりも液晶状態における二分子膜のパッキングをルーズにすることが示された。PEG誘導体を組み込んだベシクルは単純なベシクルとの融合を誘起し、ベシクルサイズを大きくし、ゲル-液晶の相転移エンタルピーを減少させた。熱分析データをもとに、融合したベシクルの脂質膜内でのPEG誘導体-脂質間および脂質-脂質間相互作用のエネルギー的見地から融合過程が議論された。

The Neurotoxin 1-Methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine(MPTP)Induces Changes in The Heme Spin State of Microsomal Cytochrome P-450

グリーンダー S.シャヒ*, シャビール M.モクハラ*,
ナガラトナム P.ダス, 砂本順三, 田島邦彦**
(*シンガポール大学, **愛媛大学)

Biochem. Int.
22, 895~902 (平成2年)

神経毒MPTPと肝ミクロソームP-450との*in vitro*での相互作用に関する研究が行われた。分光的な検討では、423nmとブロードな400nmのピークを有するP-450とMPTPとの間の結合は窒素配位子型であることを示していた。MPTPとサイトクロームP-450結合のスキッチャード分析では、MPTPは少なくとも2分子のP-450と結合しており、高親和性の方はみかけの解離定数は372 μ Mで低親和性の方は37.6mMであった。EPR実験において、MPTPはサイトクロームP-450にとってtype IIの基質であり、相互作用によりP-450の高スピン状態は低スピン状態へシフトすることが明らかになった。このように、MPTPはサイトクロームP-450の効果的な阻害剤である。

Living Cationic Polymerization of *p*-Methoxystyrene by the HI/ZnI₂ and HI/I₂ Initiating Systems: Effects of Tetrabutylammonium Halides in a Polar Solvent

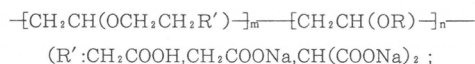
小島和重, 澤本光男, 東村敏延
Macromolecules
23, 948~953 (平成2年)

ヨウ化水素/ヨウ化亜鉛(HI/ZnI₂)およびヨウ化水素/ヨウ素(HI/I₂)開始剤系による*p*-メトキシスチレンのカチオン重合を-15および+25°C, 極性溶媒の塩化メチレン中で行い, 添加塩(*n*Bu₄NX; X:I, Br, Cl)の影響を検討した。塩を用いない場合, 生成ポリマーは二峰性分子量分布を示し, その高分子量部はリビングではないが, 低分子量部は長寿命であった。一方, 開始剤系中のHIに対し1mol%の*n*Bu₄NIを添加すると, この二峰性分子量分布の高分子量部が全く生成しなくなり, 低分子量部に対応する非常に狭い分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.1$)をもつポリマーが得られた。このポリマーはリビングであり, その数平均分子量は重合率に比例して増加した。全く同様のリビング重合は, 添加塩として*n*Bu₄NBrまたは*n*Bu₄NClを用いても可能であったが, *n*Bu₄NClO₄では不可能であった。添加塩存在下では, その求核性の高いハロゲンアニオンが解離したりリビングでない生長種の生成を抑制し, 非解離のリビング生長種による重合が選択的に起こると考えられる。

Amphiphilic Block Copolymers of Vinyl Ethers by Living Cationic Polymerization. 3. Anionic Macromolecular Amphiphiles with Pendant Carboxylate Anions

箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延
Macromolecules
23, 1897~1901 (平成2年)

親水性側鎖がカルボン酸またはそのアニオン, 疎水性側鎖がアルキル基であるビニルエーテル(VE)のアニオン型両親媒性ブロック共重合体を合成した:



R: *n*-C₈H₁₈, *i*-C₈H₁₇, *n*-C₄H₉; *m*~20, *n*=1~17)

これらのポリマーは, ヨウ化水素/ヨウ素開始剤系により, マロン酸エステルを側鎖にもつVE[CH₂=CHOCH₂-CH₂-CH(COOEt)₂]とアルキルVEとを逐次リビングカチオン重合し, 生成するブロックポリマーのマロン酸エステルを加水分解/脱炭酸することにより得た。これらは優れた界面活性を示し, 水の表面張力を25°Cで25.8dyn/cmにまで減少させた。表面張力の低下能は, 疎水性アルキルVE鎖の総炭素数が20~40個, *m*~20のとき最大であり, 疎水性アルキル基の種類には依存しなかった。表面張力低下能をこれらのポリマーの構造, 側鎖の置換基などに関連させて検討した。

Sequence-Regulated Oligomers and Polymers by Living Cationic Polymerization. 2. Principles of Sequence Regulation and Synthesis of Sequence-Regulated Oligomers of Functional Vinyl Ethers and Styrene Derivatives

箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延
Macromolecules
23, 4889~4895 (平成2年)

ヨウ化水素/ヨウ化亜鉛(HI/ZnI₂)開始剤系によるリビングカチオン重合を用いて, くり返し単位の配列が規制されたオリゴマーを合成した。合成ではまずビニルエーテルにヨウ化水素を定量的に反応させて付加体[HCH₂CH(OR)-I]とし, これをZnI₂で活性化した後, 付加体と等モル量の他のモノマーを次々と添加した。ビニルエーテル(CH₂=CHOR)として, Rがアルキル基のものだけでなく, RがCH₂CH₂CH(COOEt)₂, CH₂CH₂OCOPh, CH₂CH₂OCO(CH₃)=CH₂, CH₂CH₂Clのように官能基をもつものも用いた。また*p*-メトキシスチレンを1成分とする配列の規制された三量体も合成した。このような定序配列オリゴマーの収率は, 反応性の低下する順にモノマーを添加すると最大となり, またサーモスプレー型質量分析によりこれらのオリゴマーの配列順序を決定した。

Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Me_3SiI /Lewis Acid Systems in the Presence of Acetone: Initiation via a Silyloxycarbocation

上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延
Macromolecules
23, 4896~4901 (平成2年)

アセトンの存在下, トリメチルシリクロリド/ヨウ化亜鉛 ($\text{Me}_3\text{SiI}/\text{ZnI}_2$) 開始剤系により, トルエン中, 0°C 以下でイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合が進行した. 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, 重合終了時に再びモノマーを加えても増加し, 1分子の Me_3SiI から1分子のリビングポリマーが生成すると仮定して計算値とよく一致した. よって数平均分子量 (重合率100%) は, Me_3SiI の初濃度に反比例したが, ZnI_2 の濃度には無関係であり, その分子量分布は非常に狭かった ($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.1$). 全重合速度はモノマー, Me_3SiI , ZnI_2 それぞれについて1次であることもわかった. この重合は, シリロキシ炭素カチオン ($\text{Me}_3\text{SiOC}^+\text{Me}_3 \cdot \text{I}^-$) を開始種とする新しいタイプのリビング重合であることが明らかとなった.

Lifetime of Living Polymers in Cationic Polymerization. 1. Methodology and Application to the HI/I_2 -Initiated Living Cationic Polymerization

崔 媛玉, 澤本光男, 東村敏延
Macromolecules
23, 48~53 (平成2年)

トルエンまたは塩化メチレン中, $0 \sim -40^\circ\text{C}$ でのヨウ化水素/ヨウ素開始剤系によるイソブチルビニルエーテルのリビング重合において, マロン酸エチルのナトリウム塩を停止剤とする末端基定量法により, リビング生長種の濃度 ($[\text{P}^*]$) が決定できることがわかった. この方法では, ポリマー末端にマロン酸エステル基が結合し, これを ^1H NMR分光法で定量して $[\text{P}^*]$ を決定した. 重合中, $[\text{P}^*]$ は重合率によらず一定でヨウ化水素初濃度に等しく, 重合が完了した系に新たにモノマーを添加して重合を再開しても, 同様に $[\text{P}^*]$ は一定であった. しかし, 重合が完了し, モノマーが存在しない状態でリビングポリマーの溶液を放置すると, $[\text{P}^*]$ は徐々に減少し, その速度は $[\text{P}^*]$ に関し1次であった. この $[\text{P}^*]$ の減少からリビング生長種の寿命を決定すると, モノマーが存在しなくても生長種の寿命は比較的長く, その半減期は40~1000分 (17時間) の範囲にあった. 生長種の失活は低温ほど遅く, またヨウ素濃度が高いほど加速されることもわかった.

Lifetime of Living Polymers in Cationic Polymerization. II. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Initiated by the Hydrogen Iodide/Zinc Halide Systems

崔 媛玉, 澤本光男, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
28, 2923~2935 (平成2年)

ヨウ化水素/ハロゲン化亜鉛開始剤系 (HI/ZnX_2 ; X: I, Br, Cl) によるイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合において, マロン酸エチルのナトリウム塩を停止剤としてリビング生長種の濃度 ($[\text{P}^*]$) を決定した. マロン酸エステルアニオンによる停止反応は副反応がなく, 定量的かつ瞬間的に進行し, こうしてポリマー末端に導入されたマロン酸エステル基を ^1H NMRで定量して $[\text{P}^*]$ を求めた. トルエン中, $+25^\circ\text{C}$ 以下の温度での重合では, 重合中 $[\text{P}^*]$ は一定でヨウ化水素初濃度に等しく, 重合率あるいは ZnX_2 の初濃度に対しては変化しなかった. 重合が完了すると, 0 または $+25^\circ\text{C}$ では生長種は直ちに失活を始めたが, 一方, -15°C 以下ではある時間 (条件によっては1時間) はさらに一定で, その後失活した. 失活速度は $[\text{P}^*]$ に関し1次であり, これから求めたリビング生長種の寿命 (半減期) は, 低温あるいは ZnX_2 初濃度が低いほど長かった. これらの結果を HI/I_2 による重合 (第1報) と比較した.

Lifetime of Living Polymers in Cationic Polymerization. III. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Initiated by a Cationogen/ EtAlCl_2 System in the Presence of 1,4-Dioxane as an Added Base

崔 媛玉, 澤本光男, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
28, 2937~2948 (平成2年)

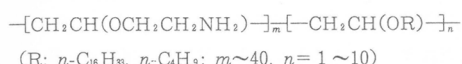
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{O}i\text{Bu})\text{CH}_3$ (1)/ EtAlCl_2 開始剤系によるヘキサン中, $0 \sim +70^\circ\text{C}$, 過剰の1,4-ジオキサン存在下でのイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合における生長種の濃度 ($[\text{P}^*]$) と寿命 (半減期) を測定した. (ここで1は EtAlCl_2 の存在下で開始カチオンを生成するカチオン源である). $[\text{P}^*]$ の測定は, 重合をマロン酸エステルのナトリウム塩で停止し, 生長末端と結合したマロン酸エステル基を ^1H NMRで定量して行った. $[\text{P}^*]$ は重合中は一定であるが, モノマーが完全に消費されると減少しはじめ, その速度は $[\text{P}^*]$ の1次に比例した. $[\text{P}^*]$ の減少速度から求めた生長種の寿命 (半減期) は低温ほど, また EtAlCl_2 濃度が低いほど, あるいはジオキサン (生長種の安定化剤) の濃度が高いほど, 増大した. とくに, このような添加塩基で安定化されたリビング生長末端は 0°C

では寿命が非常に長いことが明らかとなった(モノマーが存在しない場合、半減期5日以上)。

Amphiphilic Block Copolymers of Vinyl Ethers by Living Cationic Polymerization. II. Synthesis and Surface Activity of Macromolecular Amphiphiles with Pendant Amino Groups

金岡鍾局, 箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
28, 1127~1136 (平成2年)

親水性基として一級アミノ基, 疎水性基としてアルキル基を側鎖とする, ビニルエーテル(VE)の両親媒性ブロックポリマーを合成した:



これらのポリマーは, まずフタルイミド基を側鎖とするVEとアルキルVEとをHI/I₂開始剤系による逐次リビング重合し, ついで側鎖イミド基をヒドラジン分解してアミノ基に変換することにより得た。ポリマーの分子量および組成(セグメントの重合度比 m , n)は, モノマーとヨウ化水素の仕込み比により規制できた。これらのポリマーは水の表面張力を30dyn/cmにまで減少させ(25°C, 0.1wt%溶液, R: $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n = 4 \sim 9$), このような界面活性は溶液のpHが大きい(より塩基性)ほど大きくなった。これは側鎖アミノ基のイオン化($\text{---NH}_2 \rightleftharpoons \text{---NH}_3^+$)を抑制すると界面活性が増大することを示している。

End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization. IV. Poly(vinyl Ethers) with Acidic or Basic Terminal Groups by Functional Initiator Method

橋本 保*, 竹内江津, 澤本光男, 東村敏延
(*滋賀県立短大)
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
28, 1137~1148 (平成2年)

側鎖に官能基Xをもつビニルエーテル($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{X}$; X: $\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, フタルイミド)とヨウ化水素の付加体 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{I})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}]$ を開始剤とするリビングカチオン重合により, 末端にカルボン酸または一級アミンを有するポリ(イソブチルビニルエーテル)を合成した。これらの開始剤はヨウ素の存在下にイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合を開始し, 開始末端に開始剤由来の官能基Xをもち, 分子量分布が狭く($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.15$), 数平均分子量がモノマーと開始剤の仕込み比で規制されたポリマーを与えた。末端官能基Xは, 次いで適当な脱保護基反応により, カルボン酸またはアミンに

変換できた。¹Hおよび¹³C NMRによる分析によれば, これらのポリマーは1分子あたりほぼ1個の末端官能基を有していた。

Living Cationic Polymerization of *p*-Methylstyrene by Hydrogen Iodide/Zinc Halide Initiating Systems

小島和重, 澤本光男, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
28, 3007~3017 (平成2年)

トルエンまたは塩化メチレン溶媒中, ヨウ化水素/ハロゲン化亜鉛開始剤系(HI/ZnX₂; X: I, Cl)を用いて

-メチルスチレンのリビングカチオン重合を検討した。重合温度を0°C以下とし, ヨウ化水素に対し5当量のZnCl₂から成るHI/ZnCl₂開始剤系を用いると, 最も理想に近いリビング重合が進行し, 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, 重合完時に新たにモノマーを添加すると分子量はさらに増加し, ヨウ化水素1分子から1分子のポリマーの生成を仮定した計算値と良く一致した。これらの重合中, ポリマーは比較的狭い分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1 \sim 1.3$)を示した。ヨウ化水素とZnX₂との等モル混合物を用いると, 重合は室温, 塩化メチレン中でもきわめて遅く, このとき生成ポリマーは二峰性の分子量分布を示した。この重合をHIに対し1/200当量の*n*Bu₄NIの存在下で行うと, 二峰性分布の低分子量部のみからなるリビングポリマーが生成した。

Design and Initiators of Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers

澤本光男, 東村敏延
Makromol Chem., Macromol. Symp.
32, 131~144 (平成2年)

本論文では次の3点に注目して, ビニル化合物のリビングカチオン重合の最近の展開を述べた:(a)新しい開始剤系, (b)リビングカチオン重合の速度論と機構, (c)規制された高分子合成。まず新しい開始剤系として, 生長炭素カチオンを対アニオン(例: リン酸エステル/ZnI₂, Me₃SiI/ZnI₂系など)あるいは添加塩基(例: EtAlCl₂を用いた場合の2, 6-ジメチルリジン)で安定化したものを取り上げ, 速度論ではとくに生長種の寿命の測定に焦点をあて, 最後に, 規制された高分子合成の例として, 末端または側鎖に官能基をもち分子量分布の狭いポリマー, 星型ポリマー, およびモノマーの配列順序が規制された高分子・オリゴマーの合成について述べた。

Sequence-Regulated Oligomers by Living Cationic Polymerization. 1. Synthesis of Sequence-Regulated Trimers and Tetramers of Functional Vinyl Ethers

箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延
Polym. Bull.
23, 133~139 (平成2年)

トルエン中, -40°C で, ヨウ化水素/ヨウ化亜鉛 (HI/ZnI_2) 開始剤系によるリビングカチオン重合を用いて, モノマーの配列順序の規制されたビニルエーテルの三量体および四量体を合成した. たとえば, 合成した定序配列四量体は次の配列から成る新しいメタクリレート末端マクロモノマーである: $\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OnBu})-\text{CH}_2\text{CH}[\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOEt})_2]-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{CH}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]-\text{OCH}_3$. 合成は, HI/ZnI_2 により生成したリビング生長末端に, 各々末端と当量量のビニルエーテルを逐次添加して行った. 第一段階では, ヨウ化水素を当量の *n*-ブチルビニルエーテルと反応させて生成する付加体を ZnI_2 で活性化し, 生成した定序配列オリゴマーの構造は $^1\text{H NMR}$ およびサーモスプレー質量分析により確認した.

Synthesis of Block Copolymers of *p*-Methoxystyrene and Vinyl Ethers by the Hydrogen Iodide/Zinc Iodide Initiating System

小島和重, 澤本光男, 東村敏延
Polym. Bull.
23, 149~156 (平成2年)

ヨウ化水素/ヨウ化亜鉛 (HI/ZnI_2) 開始剤系による逐次リビングカチオン重合により, *p*-メトキシスチレン (*p*MOS) とイソブチルまたはメチルビニルエーテル (VE) との両親媒性AB型ブロックポリマーをトルエン中, -15°C および $+25^{\circ}\text{C}$ で合成した. まずVEを HI/ZnI_2 によりリビング重合し, 次いで*p*MOSを重合すると, ほぼ完全なブロック効率で分子量分布の狭い ($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.05\sim1.25$) ブロックポリマーが得られた ($\overline{M}_n=6000\sim16000$). この場合, 二段階目の重合では, VEより反応性の低い*p*MOSの重合を加速するため, 新たに ZnI_2 を加えた. 一方, モノマーの重合順序を*p*MOS→VEと逆にすると, ブロックポリマーと*p*MOSの単独重合体の混合物が生成した.

Living Cationic Polymerization of Styrene by the Methanesulfonic Acid/Tin Tetrachloride Initiating System in the Presence of Tetra-*n*-butylammonium Chloride

石浜由之, 澤本光男, 東村敏延
Polym. Bull.
23, 361~366 (平成2年)

メタンスルホン酸/四塩化スズ ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{SnCl}_4$) 開始剤系を用い, 塩化テトラブチルアンモニウム ($n\text{Bu}_4\text{NCl}$) の存在下, 塩化メチレン中, 0°C 以下でスチレンのリビングカチオン重合を見出した. この開始剤系は, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{SnCl}_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}=20/100/40\text{mM}$; スチレン, 1.0Mから成り, 生成ポリマーの数平均分子量は重合率に正比例して増大し, 分子量分布も比較的狭い ($\overline{M}_w/\overline{M}_n<1.2$) ものであった. 重合が完了した時点で, 重合系に新たにスチレンを添加すると, 最初とほぼ同じ速度で二段階目の重合が起こり, 狭い分子量分布を保ちつつ, ポリマーの分子量が増大した. このリビング重合に $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ は不可欠であり, これを用いないと, 分子量分布の幅広いリビングでないポリマーが生成した.

Living Cationic Polymerization of Styrene by the 1-Phenylethyl Chloride/Tin Tetrachloride Initiating System in the Presence of Tetra-*n*-butylammonium Chloride

石浜由之, 澤本光男, 東村敏延
Polym. Bull.
24, 201~206 (平成2年)

塩化1-フェニルエチル, 四塩化スズ, および塩化テトラブチルアンモニウム [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{Cl}/\text{SnCl}_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}=20/100/40\text{mM}$]から成る開始剤系を用いると, 塩化メチレン中, -15°C でスチレンのリビングカチオン重合が可能なことを見出した. この重合がリビング重合であることは, ポリマーの数平均分子量が重合率に比例して増大し, 重合の完了した反応系にスチレンを新たに加えるとさらに分子量が増大することから確認した. ポリマーの数平均分子量の実測値は, 1分子の $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{Cl}$ から1分子のリビングポリマーを生成すると仮定した計算値によく一致し, 分子量分布も, 二段階目の重合でやや広がるものの, $\overline{M}_w/\overline{M}_n<1.1$ と非常に狭いものであった. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{Cl}/\text{SnCl}_4$ 開始剤系による重合を $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ を用いずに行うと二峰性分子量分布をもつポリマーが生成し, その低分子量部のみが長寿命であった. また, $\text{H}_2\text{O}/\text{SnCl}_4$ 開始剤系を用いても, $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ の存在下で長寿命生長種が生成した.

Synthesis and Characterization of Poly ([o-(trimethylsilyl)phenyl]acetylene)

増田俊夫, 浜野俊之, 土原健治, 東村敏延
Macromolecules
23, 1374~1380 (平成2年)

[o-(トリメチルシリル)フェニル]アセチレンは WCl_6 - Et_3SiH (1:1), $W(CO)_6 \cdot h\nu$, $MoCl_5$ - Et_3SiH (1:1)触媒の存在下, トルエンまたは CCl_4 中30°Cで定量的に重合し, 重量平均分子量100万以上の新規ポリマーを与えた。有機金属共触媒, 溶媒, あるいは温度の重合におよぼす影響を検討した。生成ポリマーは $[-CH=C(C_6H_4-o-SiMe_3)-]_n$ という構造を有し, 無定形であった。ポリマーは暗紫色固体(λ_{max} 542nm)で, トルエンのような一般の有機溶媒に完全に可溶, キャスト法により丈夫な膜を作ることができた。また空気中で280°Cまで重量損失がなく, 熱的にかなり安定であった。

Synthesis and Properties of Poly(1-n-alkylthio-1-propynes)

増田俊夫, 松本辰彦, 吉村利夫, 東村敏延
Macromolecules
23, 4902~4907 (平成2年)

1-n-アルキルチオプロピン($CH_3 \equiv CSR$; $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9, n-C_6H_{13}, n-C_8H_{17}, n-C_{10}H_{21}$)は $MoCl_5$ - Ph_3SiH (1:2)触媒を用いると, トルエン中80°Cで好収率(50~80%)で重合した。それに対して, W, Nb, Ta の同様な触媒は効果が小さかった。生成ポリマーは, $1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ の分子量のポリマーで, 従来合成されてきた含イオウポリアセチレンのいずれよりも高い分子量であった。分光学的なデータよりポリマーの構造は, $[-CCH_2=CSR-]_n$ であることが分かった。ポリ(1-メチルチオ-1-プロピン)を除いてこれらのポリマーは, トルエン, $CHCl_3$ などの通常の有機溶媒に完全に可溶であった。生成ポリマーは無色, 成膜性, 空気中でかなり熱的に安定, 絶縁性, 程度の気体透過性などの性質を有していた。

Synthesis and Properties of Silicon-Containing Polyacetylenes

増田俊夫, 東村敏延
Adv. Chem. Ser.
224, 641~661 (平成2年)

ケイ素を含有するポリアセチレンの合成, 構造, 性質および機能について検討した。一置換アセチレンである $HC \equiv CCH[Si(CH_3)_3](n-C_8H_{17})$ (2C) および $HC \equiv C(C_6H_4-o-Si(CH_3)_3)$ (3)は Mo, W 触媒により重合し, 二置換アセチレンである $CH_3C \equiv CSi(CH_3)_3$ (4a)は Nb, Ta 触媒により重合した。生成ポリマーの分子量は $10^5 \sim 10^6$ であった。ポリ

マー構造は, $[-CR=CR'-]_n$ で表わすことができる。ポリ(2C), ポリ(3), およびポリ(4a)の色はそれぞれ黄色, 紫, 無色であった。ポリアセチレンとは異なり, これらのポリマーは空気中で安定で, 種々の有機溶媒に可溶であった。ポリ(4a)は非常に高い気体透過性およびエタノール/水透過気化におけるエタノール選択透過性を示した。

Polymerization of [2,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl]acetylene and Polymer properties

土原健治, 増田俊夫, 東村敏延, 西田雅一, 村松広重
Polym. Bull.
23, 505~511 (平成2年)

[2,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アセチレン[BTFPA; $HC \equiv CC_6H_3-2,5-(CF_3)_2$]は W, Mo, Nb 触媒により重合し, メタノール不溶性ポリマーが高収率で生成した。 $W(CO)_6 \cdot h\nu$ 触媒により30°Cで生成したポリ(BTFPA)は $p-(CF_3)_2C_6H_4$ に可溶で, 比較的高分子量であった($p-(CF_3)_2C_6H_4$ 中で $[\eta] = 0.352 dL/g$)。ポリマーの主鎖は交互二重結合からなっており, ポリマーは暗褐色であった。熱重量損失開始温度は300°C以上であった。BTFPAの重合挙動およびポリマーの性質をフェニルアセチレン, [o-(トリフルオロメチル)フェニル]アセチレンと比較した。

Pervaporation of Organic Liquid/Water Mixtures through Substituted Polyacetylene Membranes

増田俊夫, 高塚旨寛, 唐 本忠, 東村敏延
J. Membrane Sci.
49, 69~83 (平成2年)

ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)(ポリTMSP)膜のエタノール/水混合物の分離では, 分離係数 $\alpha_{B/20}^{B/20}$ はエタノール10wt%混合溶液で17に達した。この値はポリ(ジメチルシロキサン)と類似している。またポリ(TMSP)膜の種々の有機物/水混合物の分離については, アセトニトリル, アセトンで $\alpha_{B/20}^{B/20} > 70$ となった。エタノール/水分離を芳香族置換ポリアセチレンであるポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)やポリ(1-フェニル-1-プロピン)を用いて行ったところ水選択性を示した。

Radiation Effects on Poly(1-chloro-1-alkynes)

唐 本忠, 増田俊夫, 東村敏延, 山岡仁史
J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.
28, 281~292 (平成2年)

ポリ(1-クロロ-1-アルキン) $[-CCl=CR-]_n$; $R = n$ -アルキル]の γ 線照射効果はアルキル基の長さや酸素の存在

により大きく変化した。空気中での γ 線照射によりポリ(1-クロロ-1-ヘキシン)($R=n-C_6H_9$)はオリゴマーとなり、その G 値は5.4と大であった。真空中で照射を受けると、このポリマーは部分的にゲル化した。それに対し、ポリ(1-クロロ-1-デシン)($R=n-C_8H_{11}$)は空気中でも γ 線照射により部分的にゲル化した。さらに、真空中では、このポリマーは大線量照射により定量的にゲル化した。空気中で照射を受けたポリマーは $C=O$ 基や OH 基を有しており、酸化反応の関与を示している。熱分解性との比較により、これらの含塩素ポリアセチレンは高い熱安定性を有しているにも拘わらず、放射線に敏感であることがわかった。

Elongational Flow Behavior of ABS Polymer Melts

李 林, 升田利史郎, 高橋雅興
J. Rheol.
34, 103~116 (平成2年)

種々のゴム粒子含有率のABS溶融物の伸長流動挙動をMeissner型伸長レオメーターを用いて調べた。ひずみ速度とゴム粒子含有率が伸長粘度に及ぼす影響について考察を加えた。ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)が十分低い領域では、線形粘弾性挙動が見られた。線形の伸長粘度 $[\eta^+(t)]$ に及ぼすゴム粒子含有率の影響は短時間域では小さいが、時間と共に増加した。短時間および長時間域で $\eta^+(t)$ から非線形粘度関数 $\eta^+(t, \dot{\epsilon})$ へはずれするような2種類の機構が提出された。これらのずれは、粒子が存在するため径方向への変形が起こりにくくなること、および伸長流動場でのマトリックス高分子の伸長のためである。

高分子溶融物の大変形応力緩和測定による微分型構成方程式の検討

高橋雅興, 多久 香, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
18, 18~26 (平成2年)

からみ合い高分子系の微分型構成方程式を実験的に評価した。Leonov, GiesekusおよびLarsonにより提出されたモデルをポリスチレンメルトに対する応力緩和実験に基づき調べた。ひずみに依存する緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ の理論による予想を単分散および二様分子量分布を持つ試料の実験値と比較した。この結果3種のモデルのどれも以下の2点を記述できないことがわかった。

- (1) からみ合い系では、短時間側に非線形領域が見られる。
- (2) 単分散および二様分子量分布を持つ試料の線形緩和スペクトルが長時間および中間時間領域で同じ形を示す場合でも、試料の $G(t, \gamma)$ 曲線の形状は、短時間および中間時間域では異なる。

これらのモデルは速い緩和過程を無視しているため、短時間域の $G(t, \gamma)$ を定量的に記述できない。

サーモトロピック液晶性コポリエステルレオロジーの性質に及ぼす流動履歴の影響

藤原健一, 高橋雅興, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
18, 33~38 (平成2年)

ポリエチレンテレフタレートと60mol%p-ヒドロキシ安息香酸から成る液晶性コポリエステルのレオロジー的性質に及ぼす流動履歴の影響を調べた。せん断応力の定常値と成長挙動、第一法線応力差および動的粘弾性関数はコーンプレート形レオメーターで測定した。この結果、サーモトロピック液晶性高分子の静止状態での構造は、せん断流動を受けたあとでは、別の構造に不可逆的に変化する。しかし、流動下での構造には変化がなくひずみ履歴の影響を受けないことがわかった。

ポリウレタン-ポリアクリルアミド・IPNの合成と水膨潤性

瀧川敏算, 富永幸男, 升田利史郎
高分子論文集
47, 433~437 (平成2年)

医用材料として広く使用されているセグメント化ポリウレタン(SPU)とポリアクリルアミド(PAAm)からなる相互侵入網目(IPN)を合成し、合成条件とIPN中のPAAm分率との間の関係、およびPAAm分率とIPNの水膨潤性の間の関係を検討した。ソフトセグメント部の分子量の異なる3種類のSPVを実験に使用した。IPNの合成は、SPUフィルムをアクリルアミド、重合開始剤および架橋剤を含む溶媒中で膨潤させた後、フィルム中のアクリルアミドを熱重合することにより行った。同一の重合条件下で合成したIPNのPAAm分率は、SPUの種類に依存した。膨潤溶媒中のアクリルアミドの濃度が高いほど、重合後のIPN中のPAAm分率も高いことが観測された。さらに、IPNの平衡含水量は、IPN中のPAAm分率が高くなるほど大きくなることも明らかになった。

The Effects of Aging and Solvent-Vapor Treatments on the Viscoelastic Properties of Star-Shaped Styrene-Butadiene Radial Block Copolymers

瀧川敏算, 太田靖彦, 升田利史郎
Polymer J.
22, 447~454 (平成2年)

エージングおよび溶媒蒸気処理の星形共重合体の粘弾性に及ぼす影響について調べた。6ヶ月エージングした後で

は, submolecularly heterogeneous phase(SMHP)はポリスチレンとポリブタジエンドメインに分離した, pinched-inラメラ相の生成は, エージングにより加速された. 溶媒蒸気処理により, エージングフィルム中でSMHPよりできたポリスチレンとポリブタジエンドメインは, 再び, 混合した. しかし, pinched-inラメラの生成は加速された.

A Comparison of Optical Light Transmission and Dynamic Viscoelastic Properties for Determining Transitions in Thermotropic Liquid Crystalline Polymers

Paul Driscoll, 升田利史郎, 吉川 彰,
Robert W. Lenz, Subrata Bhattacharya
Polymer J.
22, 609~613 (平成2年)

光透過および動的粘弾性の性質を2種類のサーモトロピック液晶性高分子について広い温度域で調べた. 平行ニコル下での光透過特性を転移過程を調べる有用な手段として用いた. このようにして得られたデータを以前の研究で得られた直交ニコル下でのデータと比較した. またDSCと顕微鏡観察で決めた液晶転移も報告する.

高密度ポリエチレン溶融物の動的粘弾性, 大変形応力緩和および伸長流動挙動

吉川克行, 刀祢明信弘, 茂木義博, 高橋雅興, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
18, 80~86 (平成2年)

高密度ポリエチレン溶融物のせん断および伸長流動特性を調べた. レオロジーの性質に及ぼす長鎖分岐と分子量分布の影響を異なる触媒系から合成した試料について検討した. この結果以下の結果が得られた.

- (1) 長鎖分岐による長時間緩和の寄与が動的粘弾性関数, 緩和弾性率, および伸長粘度に見られた.
- (2) 2種の試料間のせん断流動挙動の差異は, 測定を行ったせん断速度よりも低い領域で顕著であった.
- (3) 応力緩和実験より得られたdumping functionのひずみ依存性は2種類の試料共ほとんど同じであった.
- (4) 伸長粘度の急激な立上がりが見られた.

カラム分別した高密度ポリエチレン溶融物の動的粘弾性と大変形応力緩和

吉川克行, 刀祢明信弘, 茂木義博, 高橋雅興, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
18, 87~92 (平成2年)

カラム分別した高密度ポリエチレンの動的粘弾性および応力緩和挙動を調べた. この結果以下のことが明らかになった.

長鎖分岐を含む高分子のフラクションでは, 長時間緩和が見られた. 長鎖分岐は終端領域でのコンプライアンスと粘度に大きく影響した. 応力緩和実験から, 長鎖分岐と分子量分布のdumping functionに与える影響は高密度ポリエチレンでは小さいことがわかった.

Critical Behavior of Modulus of Poly(vinyl-alcohol) Gels near the Gelation Point

瀧川敏算, 柏原久彦, 浦山健治, 升田利史郎
J. Phys. Soc. Jpn.
59, 2598~2599 (平成2年)

ポリビニルアルコールゲルの弾性率の臨界挙動を調べた. ゲル化点近傍での弾性率の臨界挙動を記述する臨界指数は2.4となった. 弾性率のクロスオーバー挙動はこの系では見られなかった.

Effect of Dispersion of Particles on Viscoelasticity of CaCO₃-Filled Polypropylene Melts

李 林, 升田利史郎
Polym. Eng. Sci.
30, 841~847 (平成2年)

CaCO₃粒子分散ポリプロピレン溶融物の粘弾性の性質を調べた. 粒子サイズ, 含有量およびレオロジー履歴が粒子の分散性に及ぼす影響について検討した. 粒子の分散性はレオロジーに大きな影響を与えることがわかった. 粒径の大きい粒子を分散した系では, 安定なレオロジー挙動を示した. 粒径の小さい粒子を分散した系では, 粒子含有量の少ない場合には安定であるが, 30wt%の粒子を含む系では第2平坦部が貯蔵弾性率曲線に見られた. またその高さはレオロジー履歴に強く影響を受けた. これらの結果は, 粒子による構造形成によるものと考えられる. その構造は, せん断流動により破壊され, 分散状態が変化する.

The Long Time Relaxation of the Microheterogeneous Polymer Liquids. 1, General Model

瀧川敏算, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
18, 129~132 (平成2年)

Microheterogeneous高分子液体に特徴的な長時間緩和を記述するモデルを提出した。このモデルによれば、長時間緩和は調和ポテンシャル中での粒子の拡散によるものであると考えられた。このモデルは、ひずみ振幅が大きい場合に見られる非線形粘弾性も定性的に説明することができる。

Critical Behavior of the Specific Viscosity of Poly(vinyl alcohol) Solutions near the Gelation Threshold

瀧川敏算, 浦山健治, 升田利史郎
Chem. Phys. Lett.
174, 211~214 (平成2年)

ポリビニルアルコール溶液のゲル化点近傍での臨界指数を調べた。その指数の値は1.67であった。この値は、過去に報告されている値よりも大きいことがわかった。

Critical Behavior of the Intrinsic Viscosity of Poly(vinyl alcohol) Solutions near the Gelation Point

瀧川敏算, 浦山健治, 升田利史郎
J. Chem. Phys.
93, 7310~7313 (平成2年)

ポリビニルアルコール(PVA)溶液のゲル化点近傍での固有粘度 $[\eta]$ の臨界挙動を調べた。PVAクラスターの $[\eta]$ は低濃度領域では、PVAのそれよりも小さいことがわかった。 $[\eta]$ の臨界指数は0.20であることがわかった。この $[\eta]$ の弱い発散は3DパーコレーションのZimmクラスターか古典論でのRouseクラスターの臨界挙動に近い。しかし、 $[\eta]$ の臨界点近傍での挙動はZimmクラスターの考えた方がよいことから、PVAの $[\eta]$ は3DパーコレーションのZimmクラスターの挙動をすると結論される。

高分子濃厚溶液・溶融物の定常せん断流動と流動停止後の応力緩和に対するLeonovモデルの適用性

高橋雅興, 小川健一郎, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
18, 180~189 (平成2年)

高分子濃厚溶液および溶融物の定常せん断流動停止後の応力緩和に対するLeonovモデルの適用性を検討した。この結果以下の結論が得られた。

(1) Leonovらの方法とは別の方法で、基本式から

定常せん断流動と流動停止後の応力緩和での応力成分の解析解を得た。

- (2) 一定の τ_n/τ_{n+1} と G_n の組を用いて、離散型の緩和スペクトルを求めた。
- (3) 離散型の緩和スペクトルが決まれば、Leonovモデルでせん断流動下での、せん断応力と第一法線応力差が定量的に予測することができる。
- (4) せん断速度が高い時には、Leonovモデルは応力緩和の長時間部で実験よりも低い応力値を与える。第一法線応力差は、応力緩和過程で低く見積もられているため、流動復屈折および分子配向の推定には注意する必要がある。

CaCO₃粒子充填ポリスチレン溶融物のせん断および伸長流動挙動

李 林, 升田利史郎
日本レオロジー学会誌
18, 190~195 (平成2年)

CaCO₃粒子充填ポリスチレン溶融物のせん断流動および伸長流動挙動を調べた。粒子含有量は、20,40,60wt%であり、平均粒子径は3 μm である。一定のせん断応力(σ)での第一法線応力差は粒子含有量の増加と共に減少した。粒子の含有量に無関係に $N \sim \sigma^2$ の関係が得られた。一定のせん断速度($\dot{\gamma}$)でのせん断コンプライアンス(J_s)は、粒子含有量の増加と共に減少したが、 $\dot{\gamma}$ にはほとんど依存しなかった。押出物のダイスウェルは粒子含有量の増加と共に減少した。これは、弾性の減少を示唆している。固体粒子の添加は伸長粘度を増加させ、その増加の程度は粒子含有量に依存することがわかった。低ひずみでは粘度成長関数 η_E は、ひずみ速度に依存しない。ひずみがある臨界値を超えると、 η_E はひずみ速度とひずみの増加と共に増加する。ひずみ速度が低い時には、粒子を含まない高分子の η_E は定常値に近づく傾向を示すが、充填物ではひずみと共に η_E は増加しつづける。

サーモトロピック液晶性コポリエステルの粘度と分子量の関係

藤原健一, 升田利史郎, 高橋雅興
高分子論文集
47, 973~976 (平成2年)

ポリエチレンテレフタレート(PET)と60mol%のp-ヒドロキシ安息香酸から合成された重合度の異なる一連のサーモトロピック液晶性ランダム共重合ポリエステルについて、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(重量比1:1)混合溶媒中で固有粘度 $[\eta]$ と1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールの希薄溶液中で超遠心による沈降平衡法を用いて重量平均分子量 M_w を測定した。この結果、次に示

すMark-Houwink-Sakurada 式が求められた。[η]= $1.30 \times 10^{-3} M_w^{0.67}$ (30°C), Flory の K 値はStockmayer-Fixman の方法を用いて、 3.6×10^{-3} と算出された。また、本共重合体コポリエステルはPET に近い特性比を有することから、溶液中でのポリマー鎖はPET と同程度に柔軟性のあることが示唆された。

Swelling and Mechanical Properties of Polyvinylalcohol Hydrogels

瀧川敏算, 柏原久彦, 升田利史郎
Polym. Bull.
24, 613~618 (平成2年)

ポリビニルアルコールハイドロゲルの膨潤性と力学的性質を調べた。ハイドロゲルの水膨潤性はアニーリング温度に依存したが、初期高分子濃度には依存しないことがわかった。ハイドロゲルの力学的性質は膨潤度に大きく依存した。応力対ひずみの両対数プロットには肩が見られることがわかった。その肩はアニーリング温度の増加と共に鮮明になった。この肩は架橋点として働く微結晶の破壊に関連している。また応力-ひずみ曲線は伸長速度と共に形状が変化した。

最近のブロック・グラフト共重合体の研究動向

福田 猛, 馬 永大
高分子加工
39, 7~13 (平成2年)

分子構造規制の面から見た近年の高分子合成化学の発展は画期的ともいえる。これに伴い、従来は不可能または困難であると考えられていた各種のブロック・グラフト共重合体の合成が現実のものとなり、この分野の材料選択の幅が飛躍的な広がりを見せつつある。一方、アニオン重合を初めとする従来の合成技術を駆使した分子設計は精緻の度合いを深め、新しいタイプの共重合体の創製と新しいタイプのモルフォロジー/物性の発現へと展開しつつある。本文は、ブロック・グラフト共重合体合成の観点から最近の高分子合成の展開をながめ、次にモルフォロジーと応用面での最近の話題のいくつかを解説した。

Thermotropic Cellulose Derivatives with Flexible Substituents III. Temperature Dependence of Cholesteric Pitches Exhibiting a Cholesteric Sense Inversion

山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 市塚利宏, 渡辺順次
Liquid Crystals
7, 155~161 (平成2年)

重合度が約11のトリ-O-(β -メトキシエトキシ)エチルセルロースが示すサーモトロピックコレステリック液晶相に関し、そのコレステリックピッチを顕微鏡観察により正確に決定し、80°Cから140°Cの範囲でピッチの温度依存性を調べた。80°Cから106°Cの範囲でピッチは温度とともに増大し、106°Cで無限大に発散した後、更なる温度上昇に伴い、ピッチは減少した。このピッチの一見異常な温度依存性は、コレステリック性ヘリックス構造が温度変化に伴い、右巻きから左巻きに変化する現象に関連する。この種の現象がセルロース系で確認されたのはこれが最初である。

サーモトロピック液晶性セルロース誘導体の動的粘弾性

山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 八尾 滋, 亀井衛一
日本レオロジー学会誌
18, 27~32 (平成2年)

2種のサーモトロピック液晶性セルロース誘導体HEC-C5およびTBCに関し、動的粘弾性測定を行った。HEC-C5はヒドロキシエチルセルロース(DS=1.5, MS=3.0)のペンタン酸による完全アシル化物であり、化学構造的に不均一な高分子である。TBCはトリ-O- β -ブトキシエチルセルロース(DS=MS=3.0)の略で、化学構造の均一な高分子である。TBCは狭い温度範囲(<10°C)で異方-等方相転移を示し、相転移に伴う動的粘性率 η' の変化は極めて大きい(約10倍)。さらに、TBCの η' 対温度曲線は、この相転移のほか、ある種の構造変化を示唆する2種の特性温度の存在を示す。一方、HEC-C5の η' 対温度曲線はこの種の詳細な情報を与えず、約90°Cから145°Cに及ぶ広い異方-等方共存相の存在を示唆するのみである。これら両高分子の挙動の著しい差異は、両者の化学構造的均一性の差異に由来するものと信じられる。

Cellobiose-Based Liquid Crystals. (*n*-Alkyl β -D-Cellobioside) Hepta-*n*-alkanoates

高田晃彦, 馬 永大, 福田 猛, 宮本武明
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
68, 21~29 (平成2年)

D-セロビオースオクタアセテートを出発物質とする4段階の反応で、種々の長さのアルキル鎖とアルカノイル鎖を有する(*n*-アルキル- β -D-セロビオシド)ヘプタ-*n*-ア

ルカノエートを合成した。これら新化合物はアルキル鎖長とアルカノイル鎖長の適当な範囲で、スメクティック型とみられるサーモトロピック液晶相を形成した。1-O型の結合様式がエーテル型であるかエステル型であるかという微妙な化学構造の差異が、液晶相の安定性にかかなり大きな差異をもたらすことが示された。

Preparation and Monolayer Films of Cellobiose Alkyl Esters

伊藤高廣, 松本陸朗, 鈴木秀松, 宮本武明
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
68, 53~62 (平成2年)

以前, 著書らはセルロースの長鎖アルキルエステル誘導体が気水界面で均一な単分子膜を形成することを報告した。本研究では, セルロースの最小の構成単位であるセロビオース(二量体)の長鎖アルキルエステル誘導体[セロビオースオクタ(デカノエート)およびセロビオースオクタ(オクタデカノエート)]を合成し, その気水界面での単分子膜形成挙動ならびに膜の微細構造を調べた。表面圧-面積曲線は, 対応するセルロースエステル誘導体と類似であったが, 透過型電子顕微鏡の暗視野モードで膜構造を観察した結果, セロビオースエステル誘導体の単分子膜は, いずれの表面圧においても不均一であった。これは, セルロースエステル誘導体の単分子膜とは対称的であり, 膜の均一性に高分子性が大きく寄与していることがわかった。また, これらの結果は, ステアリン酸単分子膜の場合と比較検討された。

Glass Transition Temperatures of Compatible Block Copolymers

鈴木秀松, 宮本武明
Macromolecules
23, 1877~1879 (平成2年)

相溶性ブロック共重合体のガラス転移温度(T_g)が, 通常のランダム共重合体に対して用いられているダイアッドモデルに基づく理論の枠内で予測された。このモデルでは, 与えられた共重合体の連鎖分布を記述するための単位として, ダイアッド連鎖が採用されている。組成の異なる一連のスチレンと α -メチルスチレンのマルチブロック共重合体のガラス転移温度の文献値は, 連鎖分布を T_g の一変数とする時, ランダム共重合体とは組成の異なる共重合体の T_g として, 通常の理論の範囲内で理解することができた。

Crimp Formation and Stabilization of Wool Fibers by Draft and Immediate Relaxation

梅原 亮, 柴田 豊, 宮本武明, 伊藤 啓,
小野木禎彦, 稲垣 博
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
68, 11~20 (平成2年)

羊毛繊維は, 多少の差こそあれ天然の捲縮を備えているが, メリノ種のように高度の捲縮を有する羊毛は生産量の約40%に過ぎない。このため, 羊毛繊維に人工的に捲縮を賦与する技術の開発が望まれていたが, 最近, 著書らは「IWS スーパークリンプ」と呼ばれる人工捲縮法の開発に成功した。本捲縮法は, 羊毛繊維の延伸-緩和操作による捲縮の発生と, 羊毛内のSS結合の還元-酸化処理による捲縮の安定化の2つの基本的原理からなる。本報告では, この方法がシュロップシャーなどのバイラテラル構造を有する羊毛種に最もよく適用でき, しかも本加工による構造変化や力学性能の低下がほとんどないことが示された。

Separation of Simple Ions by Gel Chromatography I. Simple Model of Separation for Single-Salt Systems

福田 猛, 小原則行, 小野木禎彦, 稲垣 博
J. Chromatography
511, 59~68 (平成2年)

水系での高分子ゲルによる単純イオンのクロマトグラフィー分離に関し, これを液-液分配過程とみなすモデル化を試みた。このモデルは, 純粋な溶離液からなる移動相と若干量の固定静電荷を有する構造のない高分子濃厚溶液からなる固定(ゲル)相の, 共に「均一な」2つの相で構成される。熱力学的考察と近似的取扱により, 単一塩系の挙動を低濃度域から高濃度域まで統一的に説明する簡潔な記述を得た。特に, 本研究で導入した「イオンの固有分配係数」という概念は有用であることが判明した。高分子ゲルによる単純イオンの分離の主な機構は, サイズ排除や吸着ではなく, 個々のイオンの各相における熱力学的安定性の差にあると考えられる。

Recent Developments in Novel Cellulose Derivatives

宮本武明, 辻井敬亘, 福田 猛
韓国纖維工学会誌
27, 387~395 (平成2年)

セルロース系液晶や光学分割能を有するセルロース系吸着剤の発見を契機として, 近年, 天然資源としてセルロースが見直され, その機能化やプロセッシングに関する数多くの研究がなされてきた。これらは, また, 非水系セルロー

ス溶媒の発見に負うところが大きい。これにより、新しいレーヨン工程の開発、均一反応系での様々なセルロース誘導体の合成、あるいは高機能性セルロースブレンドの調製などが可能となった。本文では、まず、水溶性という観点から、セルロース誘導体の性質に大きく影響する置換基分布について触れ、さらに、両親媒性、液晶性を示す誘導体や、グラフト共重合体、あるいは様々な官能基を側鎖に導入した誘導体など、新規な機能性セルロース誘導体に関する近年の研究を概観する。

Effects of Chain Length and Its Distribution on Thermotropic Mesophase Structure of Tri-O-heptyl Cellulose

高田晃彦, 福田 猛, 宮本武明, 渡辺順次
Cellulose Chem. Technol.
24, 693~701 (平成2年)

比較的低分子量のトリ-O-ヘプチルセルロースを合成し、これをGPC法で分別して分布の狭い数区分を得た。これらの区分はコレステリック性のサーモトロピック液晶を形成し、特性温度 T_N を境にコレステリックらせんの向きが逆転する現象を示した。この現象は、隣接する擬ネマティック層間のねじれ角の様な温度変化として理解される。 T_N および等方化温度 T_I はともに分子量の増加関数であることが判明した。したがって分子量分布は液晶構造に大きな影響を及ぼすことが予測されるが、この点は未分別試料の観測結果により確認された。

セルロースのキラリティーを利用した新しい材料

福田 猛
化学と工業
43, 1737~1738 (平成2年)

セルロースはD-グルコースの $\beta(1\rightarrow4)$ 結合による重合体で、分子鎖は比較的剛直である。繰返し単位に3つの水酸基を有し、その反応性を利用して各種の置換基を導入することが可能である。本文ではセルロースのキラリティーの利用という観点から、光学分割能を有する誘導体および光学材料としての液晶性誘導体について簡単に解説した。

セルロース系液晶

福田 猛
繊維学会誌
46, 504~510 (平成2年)

セルロース系のリオトロピック液晶は、最初の高分子液晶の発見(ポリペプチド濃厚溶液)から約20年を経た1970年代後半になって初めてその存在が確認された。同系のサーモトロピック液晶が見つかったのは1980年代である。高分子科学・繊維科学がセルロース研究から発展した経緯に照

らし、この20年余りのギャップはセルロースが研究者の新規な興味の対象から外れていたことを物語るものであろうか。いずれにせよ、セルロース系液晶の研究は、近年活発に展開されつつあるものの、応用研究は未だ緒に就いたばかりであり、基礎研究においては多くの“特異”な現象が見い出され、混沌とした状況にあるように見受けられる。本文では、文献の網羅を意識的に避け、原理的な側面に重点を置いてセルロース系液晶の特質を整理した。

高分子反応——セルロースの化学修飾反応——

宮本武明, 箕田雅彦
高分子
39, 892~895 (平成2年)

代表的な高分子反応として、化学修飾によるセルロースの機能化に焦点をあて、筆者らの研究を紹介しながら、約30の報文を引用して最近の研究動向を概説した。まず、くり返し単位に3個の水酸基を持つセルロースは、平均置換度に加えて、グルコース残基内および分子鎖内置換基分布の制御により溶解性などの性質が異なり、これは多糖類に特徴的な機能化法として重要である。次に代表的な化学修飾反応であるエステル化とエーテル化に着目すると、それらの完全置換体の合成が可能となり、例えば両親導体の形成する液晶構造が結合様式の差を反映して異なることが明らかにされた。また詳細な分子特性解析(GPCや ^{13}C -NMRなど)を簡便に行うための化学修飾や、酵素反応を巧みに利用したセルロース繊維の風合い改質が行われた。このほか、高誘電性を示す、メチルセルロースやジヒドロキシプロピルセルロースのシアノエチル化誘導体や、非イオン性あるいはカチオン性の親水基を疎水基と同時に分子内に導入した新規両親媒性セルロース誘導体などについても紹介した。

Main Chain Motions of a Liquid Crystalline Cellulose Derivative as Revealed by Dielectric Measurements

喜多保夫, 花井哲也, 佐藤貴哉, 辻井敬巨, 宮本武明
Bull. Inst. Chem. Res.
68, 265~268 (平成2年)

シアノエチル化ジヒドロキシプロピルセルロース(CN-DHPC)は高い誘電率を有し、広い温度範囲でサーモトロピック液晶を形成するセルロース誘導体である。誘電緩和測定によりCN-DHPCの分子運動性に関する検討を行った。その結果、3つの誘電緩和が観測された。1つは、 T_g 以下で観測される側鎖の局所運動に由来する β 緩和で、他の2つは T_g 以上で観測され、主鎖の分子運動に起因する緩和(α および α')である。液晶状態下でのセルロース主鎖の分子運動が誘電的にとらえられたのは初めてであ

り、かつ α および α' が明確に分離して観測されたことは特筆すべき結果で、これはセルロース主鎖の反剛直性に由来するものと考えられる。

中性子散乱法の高分子材料への応用

山岡仁史
機能材料

10(6), 5~10 (平成2年)

中性子散乱法が、高分子の基礎物性を研究する上で欠かすことのできない測定手段であることはよく知られている。さらに、最近では、これを材料研究のために用いようとする気運が高まりつつあり、新しい情報を与える実験手段として注目されるようになってきた。ここでは、中性子散乱法の特徴について述べ、この方法を実用高分子の材料特性を検討するために応用した例として、汎用ポリマー、熱硬化性樹脂、エンジニアリングプラスチック、ポリマーエマルジョンなどを対象とした実験結果について紹介した。

高分子の低温物性

矢野興紀, 山岡仁史
高分子

39, 596~599 (平成2年)

従来、高分子の低温特性については、熱力学量、熱移動、熱膨張あるいは転移現象などを、主として学問的な関心から研究を進める傾向にあった。これら基礎的知見が増しつつあるにもかかわらず、実用的な観点からの実験が少なかったのは、高分子はガラス転移点以下の温度において特有の粘弾性的性質を失い、材料として使用できないという固定観念が強かったことが原因として挙げられる。ところが、最近、宇宙開発や超伝導機器の開発に関連した研究の発展とともに、低温で使用可能な高分子材料を求める声が急激に高まってきた。ここでは、高分子の低温物性について、実用材料を中心として、低温における熱的性質、低温における分子運動と緩和現象、低分子/高分子系の機能性と低温緩和、低温における材料特性、などについて解説し、さらに、基礎および応用の両面における残された課題について述べた。

Radiation Chemistry of Polymers Containing Heteroatoms

山岡仁史
"Polymers for Microelectronics—Science and Technology"(Kodansha, Tokyo)

131~141 (平成2年)

ヘテロ原子を含む種々のポリマーの放射線照射効果に関する最近の研究について概観した。前半においては、ケイ素や塩素を含有する置換ポリアセチレン類の照射効果につ

いて述べた。置換基にケイ素を含む10種類のポリアセチレンについて、いずれのポリマーも空気中では分解反応が進行するが、真空中においては安定であることが確かめられ、一方、塩素を含む置換ポリアセチレンでは、空気中あるいは真空中のいずれにおいても、分解反応と架橋反応が同時に進行することが認められた。このように、置換ポリアセチレンの照射効果は、置換基の種類に大きく依存し、その反応様式も著しく異なることが明らかとなった。本稿の後半においては、ヘテロ原子を含有する種々の芳香族ポリマーの照射効果について、耐放射線高分子材料の立場から検討した。これらのポリマーは、最近、核融合炉や宇宙衛星に用いられる高分子材料として注目されているので、その可能性と使用限界について考察を試みた。

Pulse Radiolysis Study on Formation of Poly(phenylacetylene) Ions in Solution

山岡仁史, 加藤和男, 小笠原正明, 田中 琢
"Polymers for Microelectronics—Science and Technology"(Kodansha, Tokyo)

143~147 (平成2年)

ポリフェニルアセチレン(PPA)およびポリ-1-フェニル-1-プロピン(PPPr)の放射線照射効果における初期過程を検討するために、パルス放射線分解法を用いて、各ポリマーの2-メチルテトラヒドロフラン(MTHF)あるいは1, 2-ジクロロエタン(DCE)溶液における過渡スペクトルの測定を室温で行った。PPAのMTHF溶液においては、ポリマーのラジカルアニオンに基づく比較的長寿命の吸収ピークが580nm付近に観測された。DCE溶液においては、400~700nmの範囲に広がる吸収帯が存在し、添加剤による実験から、これはPPAのラジカルカチオンに基づくスペクトルと同定された。PPPrについても同様の測定が行われ、このポリマーのラジカルアニオンおよびカチオンに基づく過渡スペクトルが観測された。

Magnetic Resonance Studies on Cross-links Produced in Irradiated *n*-Eicosane as a Model Compound of Polyethylene

田畑昌祥, 相馬純吉, 横田和明, 山岡仁史, 松山奉史
Radiat. Phys. Chem.
36, 551~558 (平成2年)

ポリエチレンのモデル化合物として直鎖状炭化水素である*n*-アイコサンを用いて、放射線照射によるポリマーの架橋反応における初期過程について検討した。アイコサンに γ 線あるいは中性子線を照射した場合に生成するラジカルをスピントラップ剤により捕捉し、ESR測定を行った結果、架橋反応の前駆体となるラジカルと2種類の架橋型ラジカルが観測された。これらのスペクトルの昇温変化から、

γ 線照射においては均一な架橋がおこるのに対して、中性子線照射の場合には局所的に密で全体としては不均一な架橋反応のおこることが確かめられた。さらに、照射生成物である3種類の架橋2量体をNMRと質量分析測定により詳細に検討することにより、アイコサンにおいては直鎖の末端よりも中央部分で架橋する比率が高いという結論が得られた。

Color Centers in Superionic Conductors of RbAg_4I_5 and KAg_4I_5

淡野照義, 池沢幹彦, 松山奉史, 山岡仁史
Solid State Ionics

40/41, 324~327 (平成2年)

RbAg_4I_5 および KAg_4I_5 の結晶においては、170K以下の温度でX線あるいは γ 線を照射することによって、格子欠陥の生成することが見いだされ、また、これらの結晶ではアルカリハライドよりもさらに低い温度領域において安定な着色中心の存在が観測された。これらの着色速度は、各結晶が超イオン伝導構造へと相転移するすぐ上の温度で急激に増大した。この現象は、超イオン伝導体の性質と構造とが密接に関係することを示すものである。

Mean-Square Radius of Gyration of Oligo- and Polystyrenes in Dilute Solutions

小西利樹, 吉崎武尚, 齊藤利也, 榮永義之, 山川裕巳
Macromolecules

23, 290~297 (平成2年)

小角X線散乱法を用いて、オリゴおよびポリスチレン(a-PS)の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を測定した。用いた試料は重量平均分子量 M_w が 5.78×10^2 から 9.73×10^4 までの12試料であり、測定はすべてシクロヘキサン中34.5°C (Θ 温度)で行った。測定から直接得られる見掛けの平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_{\text{st}}$ に、高分子鎖の有限断面による影響を取り除く補正を行って $\langle S^2 \rangle$ を評価した。 $\langle S^2 \rangle$ の重量平均重合度 X_w に対する比は X_w の増加と共にかなり急激に増加し、 X_w が 10^3 以上で一定値となった。らせんみみず(HW)鎖理論を用いてデータ解析を行ったところ、以前に行った平均二乗光学異方性 $\langle \Gamma^2 \rangle$ および固有粘度 $[\eta]$ の解析から決定したHWモデル定数を用いて、今回の $\langle S^2 \rangle$ の結果を定量的に説明できることがわかった。また、Flory-Fox係数を評価したところ、 X_w が 10^3 以下で X_w の減少に伴い急激に増加することがわかった。ガウス鎖では説明のできないこのような挙動も、HW鎖理論を用いて定量的に説明でき、この挙動が鎖長の短いa-PS鎖の非ガウス性によって生じることが明らかとなった。

Mean-Square Radius of Gyration of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solutions

玉井良則, 小西利樹, 榮永義之, 藤井基治, 山川裕巳
Macromolecules

23, 4067~4075 (平成2年)

小角X線散乱および光散乱法を用いて、オリゴおよびポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を測定した。用いた試料は重量平均分子量 M_w が 4.02×10^2 から 2.83×10^5 までの20試料であり、ラセモダイアドの分率 f_r は何れの試料についても0.79であった。測定はすべてアセトニトリル中44.0°C (Θ 温度)で行った。重量平均重合度 X_w の関数としての $\langle S^2 \rangle / X_w$ は、 X_w の増加と共に増加し、 $X_w \approx 50$ での極大を経て漸減しコイル極限値に近づくという、特異な挙動を示した。まず、今回得られた実験結果と3種類の回転異性体モデルに基づく理論結果を比較したところ、何れの場合も上記の極大を説明することはできなかった。次に、らせんみみず(HW)鎖理論との比較を行ったところ、パラメーター値が $\lambda^{-1}\kappa_0 = 4.0$ 、 $\lambda^{-1}\tau_0 = 1.1$ 、 $\lambda^{-1} = 57.9 \text{ \AA}$ 、および $M_L = 36.3 \text{ \AA}^{-1}$ の場合実験結果をよく説明できることがわかった。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。今回研究を行ったa-PMMA鎖は、以前に研究を行ったa-PS鎖に比べ、Kuhnセグメント長が小さいにも拘わらず固いことが明らかになった。こうした状況を視覚的に説明するために、HW鎖を用いてこれら2つの高分子鎖のモンテカルロ鎖を発生させその投影図を示した。

Excimer Formation in Sterically Hindered Poly(9-vinylcarbazole) and Its Dimer Model Compounds

伊藤紳三郎, 高見和清, 辻井敬亘, 山本雅英
Macromolecules

23, 2666~2673 (平成2年)

ポリ(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-ビニルカルバゾール)(PBVCz)と、そのダイマーモデル化合物である*meso*-, *rac*-2,4-ビス(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-カルバゾイル)ペンタン(*meso*-, *rac*-BCzPe)の蛍光挙動が、特にそれらのエキサイマー形成過程に注目して研究された。ポリ(9-ビニルカルバゾール)(PVCz)のコンホメーションを、嵩高い*t*-ブチル基をカルバゾール環に導入することによって変えられた。PBVCzと*rac*-BCzPeは、モノマー発光帯よりやや長波長側にシフトした幅広いエキサイマー発光帯を示した。このポリマーにおけるサンドイッチエキサイマー形成は、嵩高い置換基により妨げられているので、シンジオタクトダイアドにおけるエキサイマー形成が起こる。このエキサイマー形成過程を調べるため、*rac*-BCzPeについて ^1H NMR解

析と、コンホメーションエネルギー計算とがなされた。この結果として、カルバゾール環の部分重なり型配置は、安定なTTコンホメーションから二つの環を平行に回転することにより達成されることが示されたが、その重なり度合いは極めて小さいものである。これらの結果から、カルバゾールのエキサイマーは、芳香環の重なりに依存した、やや連続的なエネルギー準位をもつことが明らかとなった。PVCzの光物理において、このような弱く安定化されたエキサイマーがセカンドエキサイマーの短寿命前駆体と考えられた。

Excimer Formation and Energy Trapping in Langmuir-Blodgett Films of Poly(vinyl octal) Containing Pyrene Chromophore

大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英
Macromolecules
23, 4047~4053 (平成2年)

ピレン発色団を含むポリ(ビニルオクタール)の単層および多層膜が、ラングミュアプロジェクト(LB)法で作られた。このピレン発色団の二次元と擬三次元系における光物理過程、エキサイマー形成とエネルギー捕捉が、定常光法と時間分解分光法により研究された。純水上のポリマーの単層膜フィルムは、19°Cにおいて石英板の上にY膜として移された。作成されたフィルムの紫外吸光度と蛍光強度は、層数に比例した。得られたフィルムは、ほとんどエキサイマー発光を示さなかった。エキサイマー発光のモノマー発光に対する比は、通常の脂肪酸とピレン発色団とを同じ発色団濃度で混合して作られたフィルムのそれよりもずっと小さかった。二次元エネルギー移動モデルによる蛍光減衰解析により、エキサイマー形成サイトの密度が求まった。その結果は、高分子LB膜はピレン基の統計的均一分布を達成していることを指示した。多層膜においては、エネルギー伝達を含まないFörster機構による減衰曲線では解析できず、そのため励起ピレン基間のエネルギー伝達を含むYokota-Tanimoto Padeモデルにより解析された。エネルギー伝達の拡散係数は、 $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と求められた。観測された高分子LB膜の特性は、ピレン基の均一分散と各層の薄さとに帰属された。

Stabilization of Carbazole Radical Cation Formed in Poly(*N*-vinylcarbazole) by Charge Delocalization

辻井敬亘, 土田 亮, 小野木植彦, 山本雅英
Macromolecules
23, 4019~4023 (平成2年)

高分子中における電荷の非局在化を研究する目的で、ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)(PVCz)と、*N*-ビニルカルバゾール(VCz)とメタクリル酸メチルまたは酢酸ビニル

との共重合体の過渡吸収スペクトル[電荷共鳴(CR)吸収帯]が、レーザー閃光分解法で調べられた。これらの共重合体において、そのVCzの割合(f_{VCz})が0.4より小さいものについては、CR吸収帯は約1800nmに現われた。 $f_{VCz} > 0.5$ のものについては、CR吸収帯はその f_{VCz} の増加と共に長波長側に移動し、 $f_{VCz} = 0.83$ のものはPVCzと同じ過渡吸収スペクトルを示した。共重合体の発色団コンホメーション分布を考えるとPVCz中に形成された電荷は、2個よりも多い発色団の間で非局在化しているとわかった。電子移動速度定数(k_e)の反応自由エネルギー変化(ΔG)に対する依存を調べる目的で、隣接発色団における相互作用を示さない共重合体($f_{VCz} = 0.07$)について、一連のアミンへのラジカルカチオン移動が測定された。その結果、 $\log k_e$ と ΔG との間に直線関係が示された。この関係を用いることにより、PVCz中におけるカルバゾールラジカルカチオンの安定化エネルギーとして、 $0.5 \pm 0.1 \text{ eV}$ が見積もられた。この値は、カルバゾール二量体ラジカルカチオンのものよりも大きく、2個よりも多い発色団間での電荷非局在化による安定化が、二量体のものよりも大きいことを示す。

Steric Effect on Dimer Radical Cation Formation of Poly(3,6-di-*tert*-butyl-9-vinylcarbazole) and Its Dimeric Model Compounds Studied by Laser Photolysis

辻井敬亘, 高見和清, 土田 亮, 伊藤紳三郎,
小野木植彦, 山本雅英
Polym. J.
22, 319~325 (平成2年)

ダイマーラジカルカチオン形成における、嵩高い*t*-ブチル基の立体効果が研究された。ポリ(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-ビニルカルバゾール)(PBVCz)とその二量体モデル化合物の過渡吸収スペクトルが、レーザー閃光分解法により測定された。カルバゾール発色団の場合と比較するとその相互作用は弱かったけれども、これらのすべての化合物はダイマーラジカルカチオンを形成し、その吸収スペクトルは可視領域と約2000nm[電荷共鳴(CR)]に吸収帯を与えた。これは、2,4-ビス(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-カルバゾリル)ペンタンのメソ体と、1,3-ビス(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-カルバゾリル)プロパンとが分子内エキサイマーを形成しない結果と、対照的である。これらの化合物においては、二つの発色団は近接できないため、ダイマーラジカルカチオンはやや緩い配位を持っている。このことは、ダイマーラジカルカチオン形成が必要とする配位はややゆるく、安定化エネルギーもエキサイマーのそれよりも大きいことを意味する。PBVCzにおいてはポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の場合とは対照的に、二つより多い発色団間での相互作用は見られず、部分的に重なったダイマーラジカルカチオンが形成された。

アゾベンゼンの光異性化によるアゾベンゼン混合液晶系の液晶形成の制御

小野木 慎彦, 林 隆紀, 山本雅英
日本化学会誌
250~254 (平成2年)

カルボナート系, およびアゾメチン系液晶に, 液晶形成能を持たない化合物である *trans*-アゾベンゼン誘導体を混合することにより, 系の液晶形成がどのように変化するかを調べた。また *trans*-アゾベンゼン構造を *cis*-アゾベンゼン構造へと光異性化させることにより, 系の液晶形成能がさらにどのように変化するかを調べた。トランス構造のアゾベンゼン化合物の添加により, 系の液晶形成能は低下するが, 約20mol%以上の添加においても, 系は液晶形成能を有することがわかった。しかし, 折れ曲がったシス構造をとらせることにより, 系の液晶形成能は大きく低下し, 光により系の液晶形成が制御できることが確かめられた。

アゾベンゼン構造の光異性化による高分子-液晶混合系の液晶形成能の制御

小野木 慎彦, 林 隆紀, 水嶋康之, 山本雅英
日本化学会誌
815~819 (平成2年)

アゾベンゼン構造を側鎖に持つ感光性高分子を調製し, 低分子液晶と混合した系の液晶形成能を測定した。 *p*-メトキシアゾベンゼンと低分子液晶との混合系と同様に, アゾベンゼン構造の濃度と共に直線的に系の液晶形成濃度範囲が減少した。アゾベンゼン構造が液晶中に存在しうることにより, 柔軟な高分子鎖も液晶中に分散することがわかった。さらに, 高分子鎖の液晶阻害効果は, アゾベンゼンよりも大きいことが推測された。光照射によりアゾベンゼン構造をトランス体からシス体へと変化させると, 液晶形成温度領域が減少することが確認された。すなわち, 低分子混合液晶系と同様, 光により系の液晶形成を制御することが可能である。光マスクを用いて光記録を試みたところ, 記録像の経時安定性において, 低分子混合系よりも著しい改善が見られた。

高分子LB膜における励起エネルギー移動

山本雅英, 伊藤紳三郎, 大森 智
日本化学繊維研究所講演集
47, 45~54 (平成2年)

発色団を含むポリビニルオクタール (PVO) の単分子膜および累積膜中で起こる励起エネルギー移動・伝達を蛍光測定より明らかにした研究成果を述べている。まずビレン発色団を含むPVOの累積膜の蛍光スペクトルを測定した。エキシマー蛍光強度とモノマー蛍光強度の比と累積層数との関係から層内でビレン基は, ポリマー主鎖に結合し

ているために凝集が抑えられ, 均一に分布していることが示された。また本LB膜では1層当りの膜厚が薄いために, 容易に層間での励起エネルギー伝達が起こることも示された。次に, フルオレン, フェナントレン, アントラセンをドナーあるいはアクセプターとし, 層間での励起エネルギー移動を検討した結果, 発色団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が示された。最後に, 高分子LB膜の特性として, 発色団の均一分布, 膜厚が薄いこと, を指摘し, これらが高分子LB膜の光物理的機能発現に重要であることを述べている。

高分子ラジカルイオンの関与する反応解析

山本雅英
高分子
39, 528~531 (平成2年)

高分子鎖中に生成する芳香族ラジカルイオンは隣接基間相互作用により安定化する。本解説では, ナノ秒レーザー分光法を用いてイオンラジカル安定度を見積もる方法を2通り述べている。第一の方法はラジカルイオン移動法であり, 第二の方法は近赤外部に現われる電荷共鳴帯の位置により見積もる方法である。ここではまずナノ秒レーザー光分解法の装置上の概略を述べ, 次にラジカルイオン移動法の原理を説明し, 最後にポリ(*N*-ビニルカルバゾール) (PVCz) およびその二量体, 一量体モデル化合物を例にとり, それらに生成するカルバゾールカチオンの安定化エネルギーを見積もった例を紹介している。その結果は, 一量体よりも二量体が, 二量体よりもポリマーの方が安定化エネルギーが大きいことを示している。

Photochromism of Aromatic Molecules Dispersed in Polymer Solids through Two Photon Ionization

土田 亮, 中野 充, 山本雅英
"Polymers for Microelectronics--Science and Technology"
講談社
541~548 (平成2年)

高分子固体中にドーブされた芳香族発色団の, 多光子励起過程と, 生成したラジカルカチオンの減衰過程とが, いくつかの発色団と高分子媒体について調べられた。この系の持つ重要な特徴は, 高速の書き込み速度と, 光記録の光量敷居値の存在にある。生成したラジカルカチオンの減衰速度は, 高分子媒体の電子受容能力, 高分子鎖の分子運動, そしてドーブされた発色団のイオン化電位とによって影響された。

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、学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は、前条の目的達成するために次の事業を行う。

1. 化学繊維に関する研究者及び団体に対する研究資金の交付
2. 化学繊維に関する研究及び調査
3. 研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
4. 化学繊維に有用な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5. その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

1. この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金20万円
2. 資産から生ずる果実
3. 事業に伴う収入
4. 寄付金品及び補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種類とする。

基本財産は、別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産及び将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

ただし、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第7条 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の議決によって確実な有価証券を購入するか、又は確実な信託銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第8条 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。ただし、この法人の事業遂行上やむをえない事由があるときは、理事会の議決を経、かつ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り処分することができる。

第9条 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、及び事業に伴う収入等その運用財産をもって支弁する。

第10条 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

収支予算を変更した場合も同じである。

第11条 この法人の決算は、会計年度終了後2ヵ月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書、並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受けて文部大臣に報告しなければならない。

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

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

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

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

第4章 役員及び職員

第14条 この法人には次の役員を置く。

理事 11名以上17名以内（内理事長1名
常務理事3名）

監事 3名以上5名以内

第15条 理事及び監事は、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
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. 48

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Vol.48, 1991)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第48回講演集

1991年11月15日 印刷

1991年11月20日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者 西島安則

発行所 財団法人 日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 48
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 48)

November 1991