

京都大学  
日本化学纖維研究所

講 演 集

第 49 集

1992年11月





京 都 大 学  
日 本 化 学 纖 維 研 究 所  
講 演 集

第 49 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu  
Vol. 49  
(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 49)

November 1992

1992年11月



# 財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第49集

〔第49回講演会：日時・平成3年11月20日，場所・大阪科学技術センター〕

## 目 次

1. 蛍光法による高分子LB膜の層構造に関する研究…………… (1)  
京大工・高分子化学教室 山本雅英, 伊藤紳三郎
2. 糖鎖高分子オリゴマーのカラムナー型ディスコティック液晶…………… (9)  
京大・化学研究所 宮本武明, 福田 猛  
箕田雅彦
3. 天然由来多糖類の疎水性化による種々の機能発現…………… (19)  
京大工・高分子化学教室 砂本順三, 秋吉一成  
森口信弘, 出口 茂  
山口茂彦
4. PVA溶液のゲル化点近傍での粘度および弾性率の臨界挙動…………… (27)  
京大・生医工研センター 升田利史郎, 瀧川敏算
5. ラテックス分散系における構造形成…………… (37)  
——共焦点レーザー顕微鏡による内部構造の研究——  
京大工・高分子化学教室 伊勢典夫, 伊藤研策  
吉田博史
6. オイルショックから新合繊へ…………… (43)  
帝人株式会社 瀧澤春樹
7. リン酸修飾型オリゴヌクレオチドの合成と分子認識…………… (53)  
京大工・分子工学専攻 清水剛夫, 北村昌紀  
基礎化学研究所 福井謙一(京大名誉教授)
8. 細胞融合に及ぼすポリエチレングリコールの効果…………… (63)  
京大・生医工研センター 中島直喜, 筏 義人
9. アルコキシスチレンのリビングカチオン重合…………… (73)  
——末端官能ポリマーと多分岐ポリマー合成への展開——  
京大工・高分子化学教室 東村敏延, 澤本光男  
鄧 海, 松扉 初
- 研究報告抄録…………… (97)



# 蛍光法による高分子LB膜の層構造に関する研究

山本 雅英\*, 伊藤紳三郎\*, 菅野公一\*  
M. Yamamoto S. Ito K. Kanno

## 1. 緒言

近年, 分子レベルで組織構造を構築する方法としてLangmuir-Blodgett (LB) 膜が盛んに研究されている<sup>1)</sup>. 我々は高分子を材料とするLB膜について励起エネルギー移動・伝達などの光物理過程における高分子の特性を明らかにすると共に, 高分子LB膜を用いて光物理過程を制御し, 高分子超薄膜による光機能材料を開発する基礎的研究を行っている. その一部を既に本講演会において報告した<sup>2)</sup>. 本報告では, 蛍光法による高分子LB膜の層構造に関する研究の一環として, ポリイミドLB累積膜の分子配向の評価およびLB累積膜の液晶配向誘起効果について報告する.

ポリイミドは, 熱的, 電氣的, 機械的性質に優れており, 電気・電子材料として重要である. またその薄膜は液晶表示素子の液晶配向膜として重要な材料となっている<sup>3,4)</sup>. またそのLB膜は液晶配向膜としての利用が検討されている<sup>5~8)</sup>. この方法は従来のラビング法に比べて素子中の薄膜トランジスターの汚染や静電破壊を防げるという特徴をもっている. 本研究のポリイミドのLB累積膜の調製は今井ら<sup>5,6)</sup>により開発された方法に従って行った. すなわちポリアミド酸アルキルアミン塩の累積膜を作成し, これをピリジン/無水酢酸で処理しイミド化を行い, 高温処理することなくポリイミドのLB累積膜を調製した. 蛍光プローブはポリイミド主鎖中に導入し, 蛍光偏光法を用いてLB膜の累積時における垂直引き上げ方向への高分子鎖の配向を評価した.

## 2. 実験方法

本研究で用いたLB膜材料の分子構造を図1に示す. 3, 4, 3', 4'-biphenyl tetracarboxylic

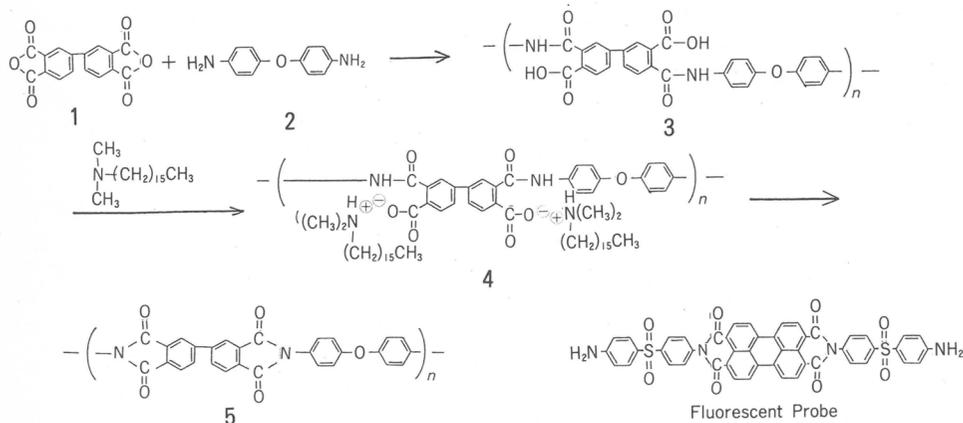


図1 ポリイミドを合成する経路. 蛍光プローブはペリレンのジアミン誘導体

\* 京都大学工学部高分子化学教室

dianhydride(1)と4, 4'-diaminodiphenyl ether(2)からポリアミド酸(3)を合成した. このとき蛍光プローブとしてペリレン誘導体をジアミン成分としてわずかに共重合した(2の0.5mol%). ポリアミド酸(3)はジメチルヘキサデシルアミンと反応させポリアミド酸アルキルアミン塩(4)を得た.

LB膜の調製は, 水面上にポリアミド酸アルキルアミン塩(4)の単分子膜を展開し, 垂直引き上げ法により石英基板上にY膜として累積することにより行った. すなわち水面展開はベンゼン-ジメチルアセトアミド(1 : 1)を溶媒としたポリアミド酸アルキルアミン溶液を水面上に展開し, 10°C

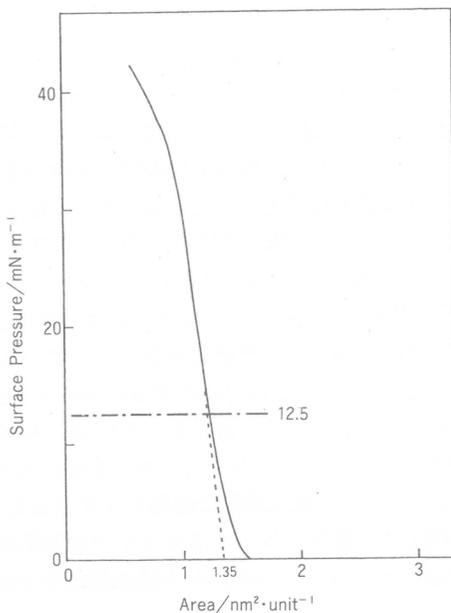


図2 ポリアミド酸ジメチルヘキサデシルアミン塩の水面展開膜の表面圧-面積曲線. 10°C

において12.5mN m<sup>-1</sup>の表面圧で石英基板上に累積した. 図2は10°Cにおける表面圧-面積曲線である. 上昇, 下降とも累積比は良好で, 1回目の上昇でZ型とし, そのあとY型として累積した. 1回積層毎に空气中で乾燥し, 得られた累積膜はデンシケーター中で1夜乾燥した後, 無水酢酸・ピリジン・ベンゼン混合液(1 : 1 : 3)に12時間浸せきすることによりイミド化し, ポリイミドLB累積膜を得た.

ここに用いた蛍光プローブは新規に合成したものであり, ジメチルアセトアミド, DMF, DMSOに可溶である. 吸収スペクトル, 蛍光スペクトルはperylene-dicarboximides<sup>9)</sup>のものとはほぼ同じである. この蛍光プローブの偏光特性はポリカーボネートフィルム中に分子分散して測定した結果, 異方性比0.33が得られ, 十分高い光学的異方性をもつことが分かった. しかし, 量子収率は0.03と低い値を示した. 本蛍光プローブは蛍光の量子収率は低いものの, 分子吸光係数が十分高い(526 nm : 8.2×10<sup>4</sup> l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) ため1層でも検出可能な発光量を示した.

得られた累積膜の吸収スペクトルを図3に示す. 290nmの吸収ピークはビフェニル基によるものである. イミド化により長波長側の吸収が大きくなる. 図4(a), (b)にはLB膜の蛍光スペクトルを示す. ポリアミド酸アミン塩のLB膜では蛍光がかなり消光されているが, ポリイミド膜にすると

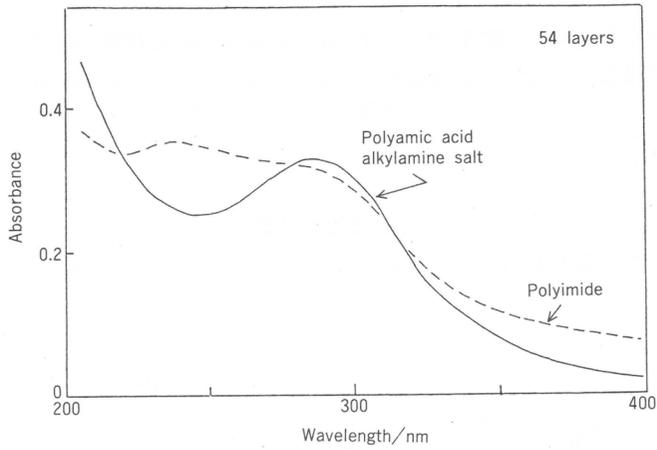


図3 ポリアミド酸ジメチルヘキサデシルアミン塩およびポリイミドの吸収スペクトル. 54層

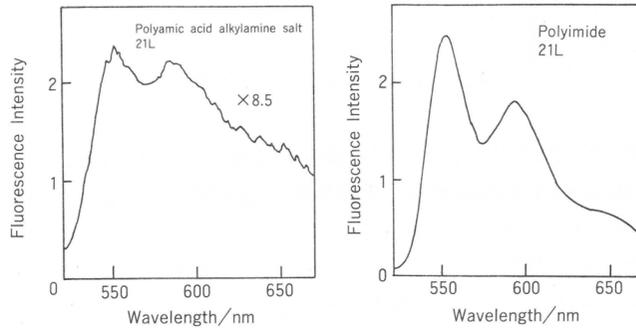


図4 累積膜の蛍光スペクトル. 励起490nm. (a)ポリアミド酸ジメチルヘキサデシルアミン塩, (b)ポリイミド

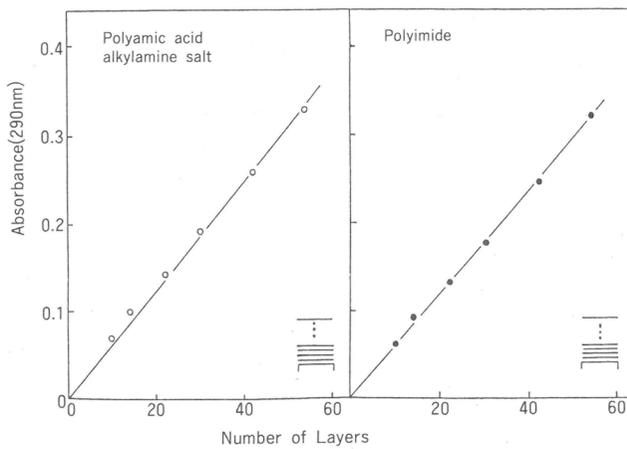


図5 累積膜の吸光度Aと累積層数との関係. (a)ポリアミド酸ジメチルヘキサデシルアミン塩, (b)ポリイミド

強い蛍光スペクトルが得られた。図5(a), (b)はこのようにして調製したポリアミド酸塩累積膜およびポリイミド累積膜の吸光度と累積層数との関係を示す。いずれの累積膜についても原点を通るよい直線性を示し、この方法で良好にLB累積膜が調製されていることを示している。なお1層の厚さは約5Åである<sup>6)</sup>。

### 3. 結果と考察

まず高分子鎖が2次元配向しているか3次元配向しているかを吸収二色法により、図6に示す光

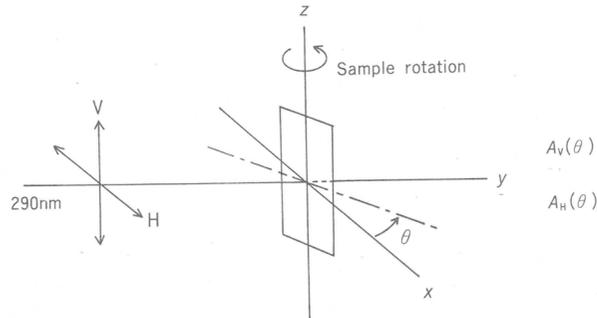


図6 吸収二色法における光学系

学系を用いて決定した<sup>7,10)</sup>。垂直引き上げ方向を基板の長軸にして試料軸とする。そして試料軸をz方向におく。入射光(290nm)を垂直偏光として吸光度 $A_V$ を測定し、入射光を水平にして $A_H$ を測定する。このとき試料をz軸まわりに $\theta$ だけ回転して $A_V(\theta)$ ,  $A_H(\theta)$ を測定する。測定は島津分光光度計UV-200にグラン-トムソン偏光子をつけて測定した。吸収軸が2次元分布すなわち基板平面内に

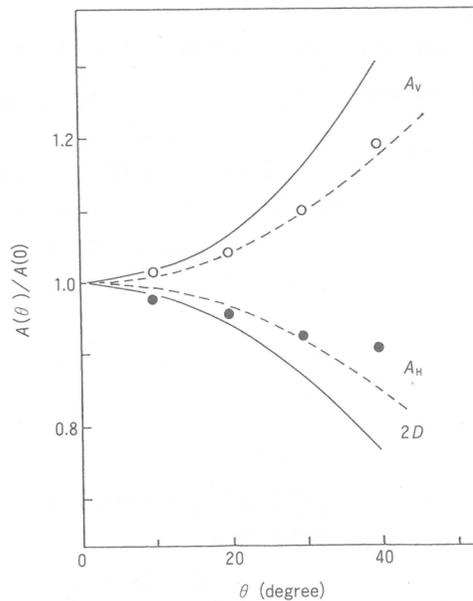


図7  $A_V(\theta)/A_V(0)$ ,  $A_H(\theta)/A_H(0)$ と回転角 $\theta$ との関係。実線は理論曲線

分布しているとき吸光度 $A$ は次式で与えられる.

$$A_v(\theta)/A_v(0) = (\cos \theta)^{-1} \quad (1)$$

$$A_H(\theta)/A_H(0) = \cos \theta \quad (2)$$

$$\sin \theta' = \sin \theta / n \quad (3)$$

吸収軸が3次元ランダム分布のときは $A_v(\theta)/A_v(0)$ ,  $A_H(\theta)/A_H(0)$ ともに $(\cos \theta)^{-1}$ となる. 実験値の角度 $\theta$ は式(3)により膜の屈折率 $n$ を補正した角度 $\theta'$ となる. 結果を図7に示す.  $A_H$ は●のようになり, したがって吸収軸は2次元分布すなわち基板平面内に分布していることが明らかとなった.

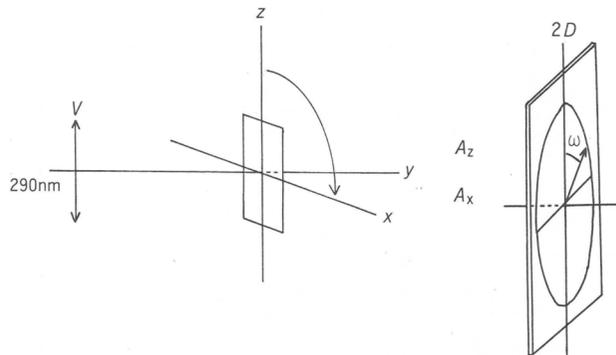


図8 配向測定のための吸収二色法の光学系

次に垂直引き上げ方向にポリミド鎖が配向している程度を吸収二色法および蛍光偏光法により定量的に評価した<sup>7,10)</sup>. まず吸収二色法における光学系を図8に示す. 入射光を垂直偏光とし, 試料軸が $z$ 軸方向のときの吸光度を $A_z$ , 試料軸が $x$ 軸方向のときの吸光度を $A_x$ とする. 吸光度と配向度との間には次の関係がある.

$$\langle \cos^2 \omega \rangle = A_z / (A_z + A_x) \quad (4)$$

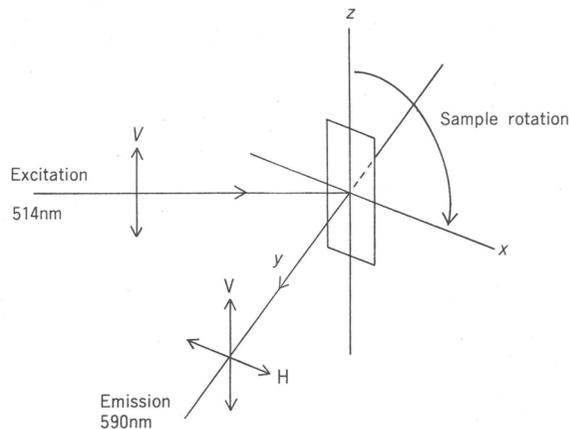


図9 配向度測定のための蛍光偏光法の光学系

次に蛍光偏光法における光学系を図9に示す。試料軸(引き上げ方向)がz軸に平行のときの蛍光強度を $I_{ZV}$ ,  $I_{ZH}$ , 試料軸がx軸に平行のときの蛍光強度を $I_{XV}$ ,  $I_{XH}$ とすると, 配向の2次モーメント $\langle \cos^2 \omega \rangle$ は次式で与えられる。

$$\langle \cos^2 \omega \rangle = (I_{ZV} + I_{ZH}) / (I_{ZV} + I_{ZH} + I_{XV} + I_{XH}) \quad (5)$$

蛍光偏光測定はアルゴンイオンレーザー(Spectra Physics社, 2020型, 5 W)からの514nm光(10 mW)をグラントムソン偏光子を通して試料膜に照射し, 発する蛍光を偏光板(HNP'B), カットオフフィルター(東芝, SC-56), 散乱板, 分光器(リッター, MC-10N)を通し, 光電子増倍管(浜松ホトニクス, R3234)で検出した。測定波長590nm, バンド幅20nmとした。シグナルは単一光子計数法で計測した。得られた結果を図10に示す。○は蛍光プローブを導入したポリイミド膜について蛍光偏

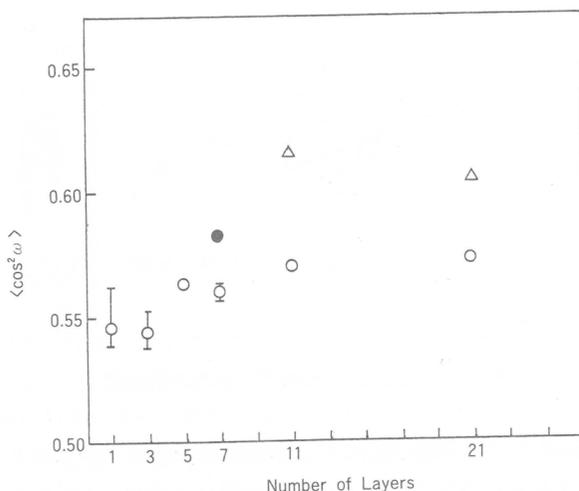


図10 配向の2次モーメント $\langle \cos^2 \omega \rangle$ と累積層数との関係。○蛍光偏光法, △吸収二色法。●は蛍光プローブを含まない5層の上に蛍光プローブを含む2層を累積したLB膜。

光法により得られた結果である。また△は, ○と同じ試料について吸収二色法により得られた結果である。全体的にみて垂直引き上げ法のみでは配向度はあまり高くなく,  $\langle \cos^2 \omega \rangle = 0.53 \sim 0.63$ である。ちなみに完全1軸配向ではこの値は1であり, ランダム配向では0.5である。まず同じ試料についてみると, 蛍光法で求めた値は吸収法で求めたものよりも小さい。蛍光法で観測しているペリレン基と吸収法で見ているピフェニル基の配向が幾分異なることが考えられる。1~3層では配向がやや低いが5層以上ではほぼ一定となる。また●は層数7層であるが, 下5層は蛍光プローブの導入されていない膜であり, 表面には蛍光プローブが導入されている膜が2層累積されている。この結果は表面2層が7層全体の平均値よりもよく配向すること, したがって累積は表面の平滑化に役立つことを示している。

なおここで測定法について比較すると, 本実験では配向の2次モーメントを問題としているため蛍光偏光法でも吸収二色法でも差異はなく, ただ感度だけが大きく異なる。すなわち吸収二色法では約10層の累積膜まで測定可能であるが, 蛍光偏光法を用いると単分子膜でも測定可能となる。さらに蛍光偏光法は配向の4次モーメントを測定できるという特徴をもつ<sup>11)</sup>。

次にこのようにして得られた配向ポリイミド累積膜の液晶配向基板としての効果を検討した。上述のようにして得られた累積(2枚)配向膜基板を, 引き上げ方向が逆平行になるように重ね, その

間に液晶分子(ネマチック液晶 EBBA : 38~80°C)を挟み込んだサンドイッチ型セルを作成した。これを図11に示すように直交偏光子の間に置いて試料の回転角 $\phi$ に対する透過光強度を測定すること

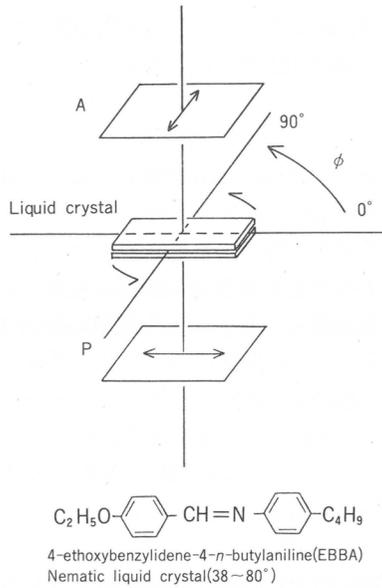


図11 液晶配向を測定するための光学系

とにより液晶の配向の程度を評価した。完全1軸試料では透過光強度 $I(\theta)$ は $\sin^2 2\phi$ に比例する。一方、完全ランダム試料では $I(\theta)$ は $\phi$ によらず一定である。いま配向度の一つの尺度として $I(0^\circ)/I(45^\circ)$ をとる。このとき完全1軸配向試料では $I(0^\circ)/I(45^\circ)=0$ であり、完全ランダム試料では1である。45°Cで得た結果を図12に示す。この結果はポリイミド膜1層でもかなり配向していることを示している。顕微鏡観察でもドメインが大きく成長していることが観察された。層数が増加すると配向度も高くなり、ドメインサイズも大きくなる。一方、ポリイミド膜をラビングした

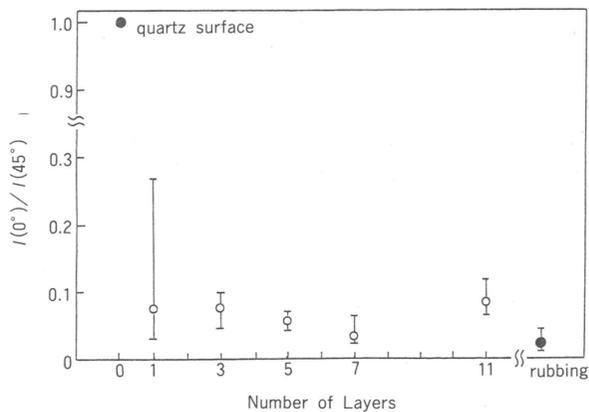


図12 液晶配向の程度と累積層数との関係

試料では $I(0^\circ)/I(45^\circ)$ は0に近い値となり、モノドメインを形成することが見られた。また石英基板のみでは液晶はもちろん配向しなかった。結論としてLB膜の配向の程度はあまり高くないが液晶分子の配向をよく誘起していることが分かった。このことは逆に液晶分子は基板配向を大きく増幅して配向することを意味している。なお、液晶の配向度はポリイミド膜7層が一番良く、11層ではむしろ低下している。この理由としてはイミド化処理の際に長鎖アルキルが脱離するが、多層累積膜ではこの長鎖アルキルの脱離が表面層の乱れを大きくしていることが考えられる。

#### 4. 結 論

蛍光偏光法は感度の良い分子配向の評価法として確立されている。本研究ではこれをLB膜に適用することによりその分子配向を評価した。ここで得られた主な点は次の通りである。まず蛍光偏光法を用いると単層膜でも配向評価が可能であることである。LB膜の配向評価法として重要な方法となろう。第二に垂直引き上げ法でもポリイミドLB膜は配向することである。この配向の機構については今後詳細に検討する必要がある。第三にLB単層膜の配向でも液晶を配向させることが可能である。この点は基板配向の誘起による低分子液晶の配向機構を考える上で重要となる。基板表面と低分子液晶との相互作用、液晶による配向の増幅効果など今後の興味ある課題である。

#### 文 献

- 1) A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films : from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic Press(1991).
- 2) 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(1990).
- 3) 小林駿介, "液晶, 応用編", 岡野光治, 小林駿介編, 培風館(1985), p.52.
- 4) 松本正一, 角田市良, "液晶の基礎と応用", 工業調査会(1991), 第5章.
- 5) M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto, T. Hino, *Chem. Lett.*, 823 (1986).
- 6) 西片康成, 森川敦司, 滝口康之, 金本明彦, 鈴木正明, 柿本雅明, 今井淑夫, 日化誌, 1987, 2174.
- 7) S. Ito, K. Kanno, S. Ohmori, Y. Onogi, M. Yamamoto, *Macromolecules*, 24, 659(1991).
- 8) T. Sasaki, H. Fujii, M. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, L632(1992).
- 9) (a) A. Rademacher, S. Markle, H. Langhals, *Chem. Ber.*, 115, 2927(1982); (b) I. Lukac, H. Langhals, *ibid.*, 116, 3524(1983).
- 10) S. Ohmori, S. Ito, Y. Onogi, Y. Nishijima, *Polym. J.*, 19, 1269(1987).
- 11) Y. Nishijima, in "Progress in Polymer Science, Japan", (Eds. S. Onogi and K. Uno), Vol. 6, Kodansha(1973), p.199.

# 糖鎖オリゴマーのカラムナー型ディスコティック液晶

宮本 武明\*, 福田 猛\*, 箕田 雅彦\*  
T. Miyamoto T. Fukuda M. Minoda

## 1. はじめに

近年、豊富な天然資源であるセルロースが機能性材料の素材として改めて見直され、活発な研究が行われている。その一つとして、セルロースに適当な屈曲鎖を導入するとサーモトロピック液晶化が可能なが見いだされ<sup>1)</sup>、セルロース誘導体液晶の研究により大きな発展性を与えることとなった。当研究室においても、セルロースのアルキルエステル誘導体が、各種エーテル誘導体においてしばしば観測されるコレステリック液晶相とは別のカラムナー液晶相を形成することが見いだされた<sup>2)</sup>。しかし、形成される液晶構造の分子量依存性など、未解決の問題もまだ数多く残っており、現在、構造の明確なセルロース誘導体を各種調製して、セルロース誘導体特有の構造特性と液晶構造との相関性についてさらに検討を進めている<sup>3)</sup>。

一方、セロビオース(二糖)やセロトリオース(三糖)といったセロオリゴ糖は、高重合体であるセルロースとは、繰り返し単位および結合様式( $\beta$ -1,4結合)は同じであるが、分子特性や反応特性は大きく異なる。最近、生理活性などオリゴ糖の有する多様な機能の有用性が注目されているが、オリゴ糖のサーモトロピック液晶化とその構造特性に関する研究は、高分子量体との比較において重要であるのみならず、オリゴ糖の機能化という観点からも興味ある研究課題の一つである。

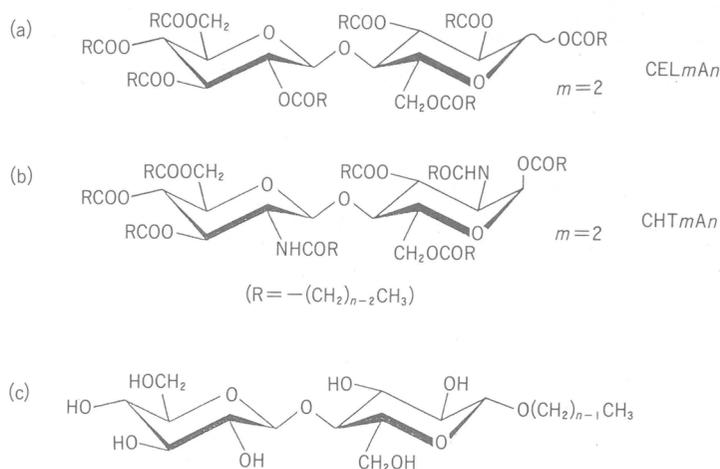


図1 オリゴ糖を出発原料とするサーモトロピック液晶分子の構造

本稿では、セロオリゴ糖およびキトオリゴ糖(キトサンのオリゴマー)のアシル化誘導体(図1(a)と(b))のサーモトロピック液晶性に関する一連の研究の中から、置換基の立体配置、重合度および

\*京都大学化学研究所

オリゴ糖間の分子構造の差が液晶構造に与える影響について検討した結果を報告する<sup>4-11)</sup>。さらに、セロビオースの還元性末端にのみアルキル鎖をエーテル結合で導入した誘導体、1-O-アルキル- $\beta$ -D-セロピオシド〔図1(c)〕の形成するサーモトロピック液晶構造についても言及する<sup>11)</sup>。

## 2. セロオリゴ糖のアシル化誘導体<sup>4-7, 11)</sup>

セロオリゴ糖は還元性末端を有するため、誘導体にはアノマー炭素の置換基の立体配置により $\alpha$ 体と $\beta$ 体が存在し、誘導体の性質を左右する重要な構造因子の一つとなっている。そこで、本研究ではまずはじめに、二糖のセロビオースを出発物質とし、長鎖脂肪酸と無水トリフルオロ酢酸を高温で長時間反応させることにより $\alpha$ 体を、また、ピリジンの存在下で対応する酸クロリドを低温で反応させることにより $\beta$ 体を合成した。<sup>1</sup>H NMRによる分子構造解析より、それぞれ93%以上の純度で各アノマーが得られたことが確認された。以後、合成したセロオリゴ糖誘導体を $CEL_mAn$  ( $m=2\sim 5$ ,  $n=7\sim 14$ )と略記するが、ここで $m$ は繰り返し単位であるグルコースユニットの数(重合度)を、 $n$ はアルキル側鎖の総炭素数を示す。

まずDSC測定により、合成した $CEL_2An$ の熱的性質を調べたところ、すべての誘導体で等方化温度( $T_i$ )と融点( $T_m$ )に相当する二つの明瞭なピークが観測され、偏光顕微鏡観察の結果と併せて、両ピークに挟まれた温度領域でサーモトロピック液晶が形成されることが判明した(図2)。なお、

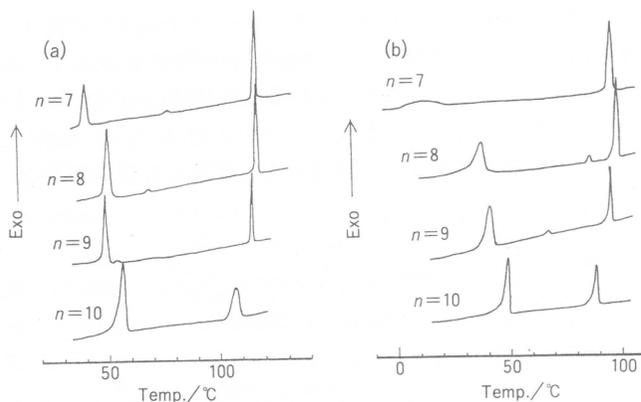


図2  $CEL_2An$ で得られたDSC曲線。(a) $\alpha$ アノマー、(b) $\beta$ アノマー。

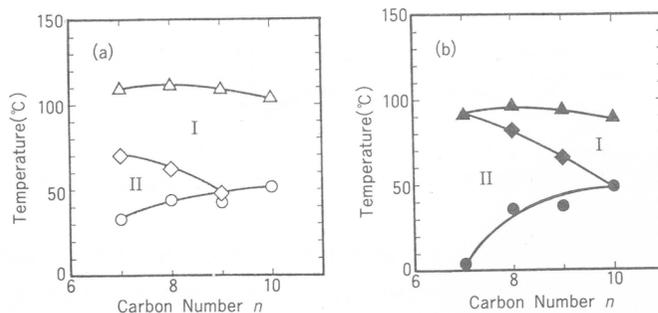


図3  $CEL_2An$ で得られた転移温度と側鎖の総炭素数 $n$ との関係。(a) $\alpha$ アノマー、(b) $\beta$ アノマー。

側鎖の総炭素数 $n$ が $7 \leq n \leq 9$ の試料では、中間相領域にこれらとは別の小さな転移点が観測されたが、これについては後述する。各誘導体の転移温度と $n$ の関係を図3に示す。両アノマーともに、側鎖長の増大とともに液晶形成温度領域が狭くなっている。なお、図には示されていないが、 $n=14$ に至る試料まで液晶相が存在することを確認した。図が示すように、 $\alpha$ 体と $\beta$ 体で転移温度に差が認められる。例えば、等方化温度はいずれの側鎖長においても、 $\alpha$ 体の方が $\beta$ 体に比べて約 $20^\circ\text{C}$ 程度高い値を示し、液晶相はより高温まで安定であることが判明した。また、転移温度は両異性体間で異なるものの、前述したように、液晶相には2種類の構造(図3中、IとII)が存在することが示唆された。

そこで、液晶相IおよびIIにおける配向試料の構造をX線回折法を用いて検討した。図4には、

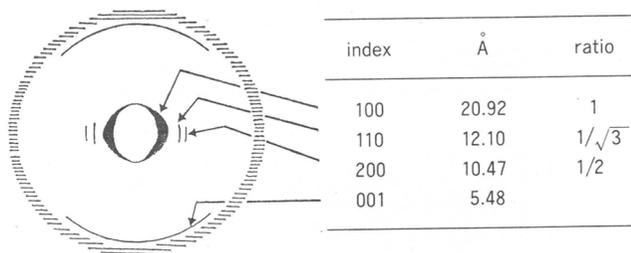


図4 CEL 2 A10( $\alpha$ アノマー)の液晶相I(図3)で観測されたX線回折像

より高温領域で観測される液晶相IにおけるCEL 2 A10( $\alpha$ 体)のX線回折像を示す。赤道線上に観測される強い100反射の面間隔は分子径の目安になるが、この値が側鎖長に比例して増大することより、層状の構造、すなわちカラム構造の存在が示唆される。さらに、赤道線上の100, 110, および200反射の面間隔の比は、 $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$ となり、これはヘキサゴナルな充填構造に対応している。加えて、子午線上に観測される鋭い001反射は、カラム軸方向の周期性を示している。これらの結果より、液晶相Iは図5に示すように、分子がその法線を揃えて積層したカラムが二次元格子上でヘキサゴナルに充填した、ディスコティック液晶の一種である $D_{ho}$ 相であると結論される。なお、液晶形成領域は $\alpha$ 体より狭いものの、 $\beta$ 体が同様の $D_{ho}$ 相を形成することも確認された。

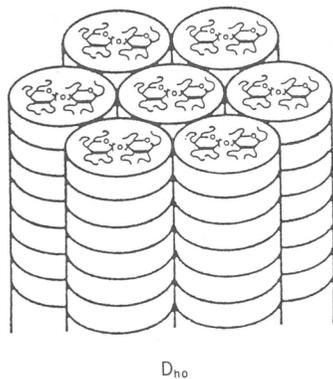


図5 ディスコティックカラムがヘキサゴナルパッキングした $D_{ho}$ 相の構造

ここで、すべての置換基がエカトリアル配置である $\beta$ 体の方がカラムナー型ディスコティック液晶形成には有利であろうという予想に反して、上述のように、 $\alpha$ 体は熱的により安定な $D_{h0}$ 相を形成する。この解釈として、ここには示していないが、 $\alpha$ 体の方がより大きな転移エンタルピーを有することから、 $\alpha$ 体では分子形態の効果以上に強い分子間力がカラム構造の安定化に寄与しているものと考えられる。

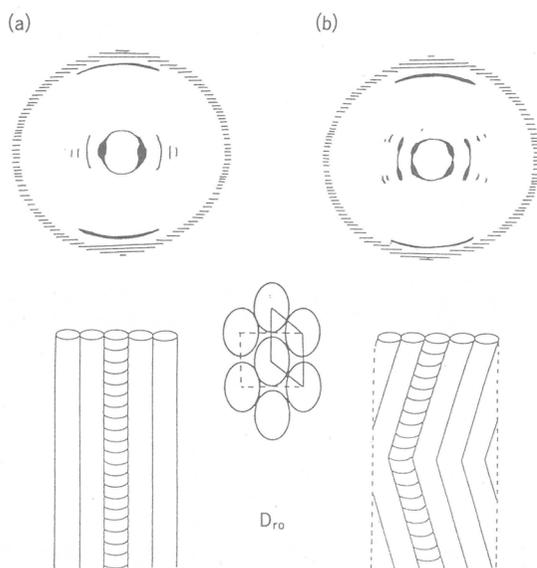


図6 CEL 2 A 9の(a) $\alpha$ アノマーと(b) $\beta$ アノマーの液晶相II(図3)でそれぞれ観測されたX線回折像およびそれらの液晶構造の相違

次に、低温領域で観測される液晶相IIの構造について述べる。図6に示すように、 $\alpha$ 体と $\beta$ 体の配向試料より得られたX線回折像には明らかな差が見られ、液晶相IIの構造は両アノマー間で異なることが判明した。すなわち、広角領域の鋭い反射から、カラム内での分子の規則性は共通しているものの、 $\beta$ 体は赤道線上の反射がスプリットしており、これは図に示すように、グルコース環の法線方向に対してカラム軸が一定角度の傾きを有することに対応している。さらに、観測された反射面間隔の比から、両アノマーはともにヘキサゴナル型よりも対称性の低い矩形(レクタンギュラー)型の構造であると推論した。以上の結果をまとめると、両異性体ともにカラム軸方向に周期性を持ったディスコティック・レクタンギュラー型の $D_{h0}$ 相であるが、分子の法線がカラム軸と一致しない点で $\beta$ 体は $\alpha$ 体とは異なる構造を形成する。アノマー間で液晶相IIの構造が異なることは、偏光顕微鏡下で観察された組織構造を比較することでも確認された。

最後に、側鎖長を $n=10$ に固定し、三糖から五糖までのアシル化セロオリゴ糖誘導体を合成し、サーモトロピック液晶形成に及ぼす重合度の影響について検討した。この場合、誘導体の合成は無水トリフルオロ酢酸法を用いて行ったが、比較的大きな重合度のオリゴ糖では還元性末端に導入する置換基の立体配置の厳密な規制が困難となるため、両異性体の混合物を試料として用いた。その結果、四糖誘導体ではもはや約 $10^{\circ}\text{C}$ の温度幅でしか液晶性を示さず、X線回折による構造決定は困難であったが、三糖誘導体については二糖誘導体と同様の $D_{h0}$ 相の形成が確認された。

### 3. キトオリゴ糖のアシル化誘導体<sup>8~11)</sup>

二糖から六糖までのキトオリゴ糖を原料とし、ピリジンあるいはジメチルアミノピリジン存在下で、対応する脂肪酸クロリドを反応させることにより目的とするアシル化誘導体を合成した。得られた誘導体は、次に挙げる構造上の特徴を有している。一つは、出発原料のアミノ基がモノアシル化された結果、C-2位に第二アミド基を有しており、これは水素結合に由来する強い分子間相互作用をもたらし、したがって液晶構造に少なからぬ影響を与えるものと予想される。さらにもう一点、この反応条件下では、還元性末端には非常に高い立体選択性でアシル基が導入されており、98%以上のアノマー比で $\alpha$ 体が生成していることが分かった。以上の点を考慮し、セロオリゴ糖誘導体と比較することにより、C-2位の置換基の相違が液晶性に及ぼす影響を検討すると共に、重合度に応じて変化する分子形態が液晶の構造特性に与える影響についても検討を加えた。なお、得られたキトオリゴ糖のアシル化誘導体は、セロオリゴ糖誘導体と同様に以後 $\text{CHT}m\text{An}$  ( $m=2\sim6$ ,  $n=6\sim18$ )と略記する。

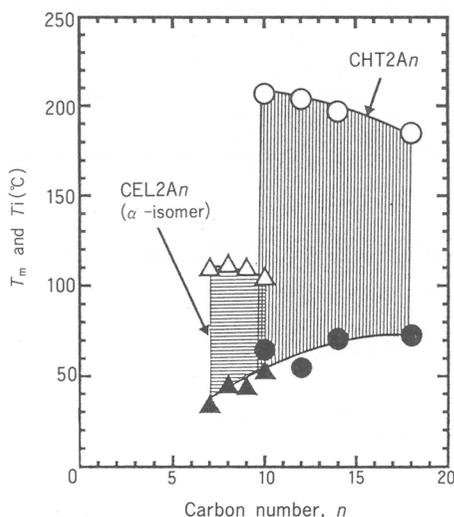


図7  $\text{CHT}2\text{An}$ と $\text{CEL}2\text{An}$ で得られた転移温度と側鎖の総炭素数 $n$ との関係の比較

DSC測定の結果、六糖までの誘導体はサーモトロピック液晶を形成することが判明した。図7には、二糖誘導体である $\text{CHT}2\text{An}$ の等方化温度( $T_i$ )と融点( $T_m$ )を側鎖長 $n$ に対してプロットした。なお、セロビオースの $\alpha$ アノマー誘導体も比較のために示してある。図7は、キトビオース誘導体がセロビオース誘導体に比べて非常に高い $T_i$ 点を有し、結果として、より広い温度領域で液晶を形成することを示している。これは、キトビオース誘導体の有する第二アミド基のもたらす強い分子間水素結合が液晶相を安定化していることを示すものである。

次に、得られたアシル化キトオリゴ糖の液晶性に及ぼす重合度の影響を調べるために、誘導体の転移温度を重合度に対してプロットしたのが図8である。これより、 $T_m$ は65°C付近でほぼ一定であるのに対して、 $T_i$ 点は重合度の増加と共に直線的に低下し、重合度の高い誘導体ほど液晶形成温度領域が狭くなることが分かる。しかし、キトオリゴ糖誘導体の場合、セロオリゴ糖系に比べてより高い重合度まで安定な液晶を形成しており、上述の第二アミド基に基づく分子間相互作用が非常に強いことを示している。一方、側鎖長 $n$ は重合度ほど熱的性質に大きな影響を与えなかった。

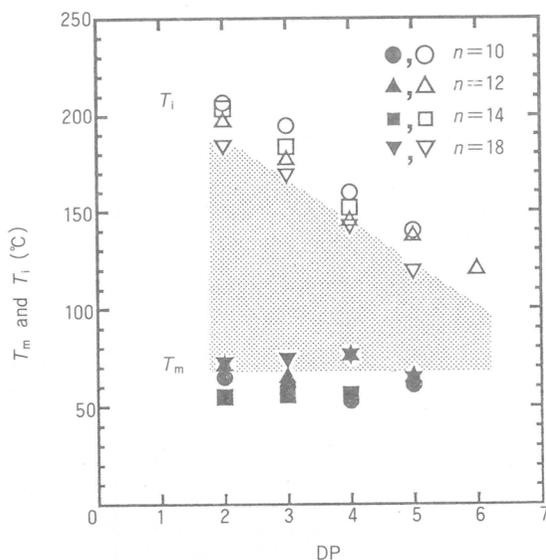


図8 CHTmAnで得られた転移温度の重合度(DP)依存性

液晶相の安定化に、第二アミド基に起因する分子間水素結合が重要な役割を演じていることを確認するために、誘導体のIRスペクトルの温度変化を観測した。すなわち、分子間水素結合の強さの指標となる第二アミド基のN-H伸縮振動由来の吸収波数(図9(a),  $3300\text{cm}^{-1}$ 付近)を温度に対して

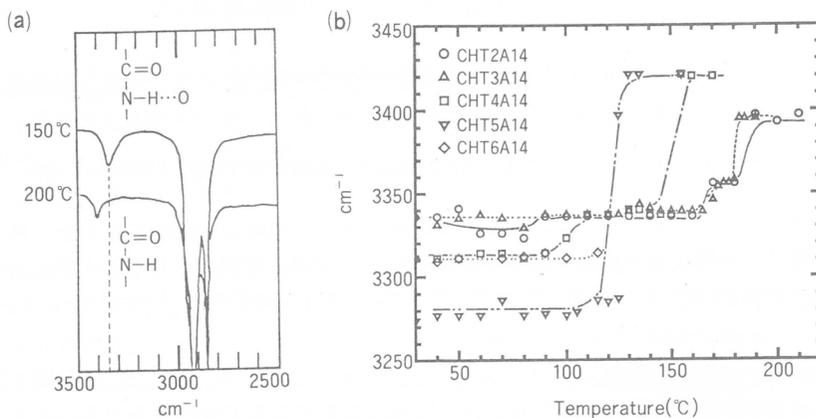


図9 CHTmA14で観測された(a)IRスペクトルの一部, および (b)第二アミド基のN-H伸縮振動の吸収波数の温度依存性

プロットした[図9(b)]. 各誘導体ともに、結晶相および液晶相では波数の温度変化はほとんど認められなかったが、等方化温度を境にして高波数側へ大きくシフトした。これは明らかに、液晶相を安定化していた分子間水素結合が消失したことを示している。

次に、分子形態と液晶構造との関連について検討した。ディスコティック液晶を形成するために

は、分子の良好な円盤性が重要な構造因子の一つとなっているが<sup>12)</sup>、オリゴ糖誘導体の重合度が大きくなることは、分子の軸比の増大による円盤性の低下をもたらす。したがって、セロオリゴ糖誘導体でも観測されたように、 $D_{ho}$ 相の形成は不利になると予想される。しかし、図8に示したように、キトオリゴ糖は六糖誘導体までがサーモトロピック液晶性を示す。そこで、セロオリゴ糖の場合と同様に、X線回折法による構造解析を行った。

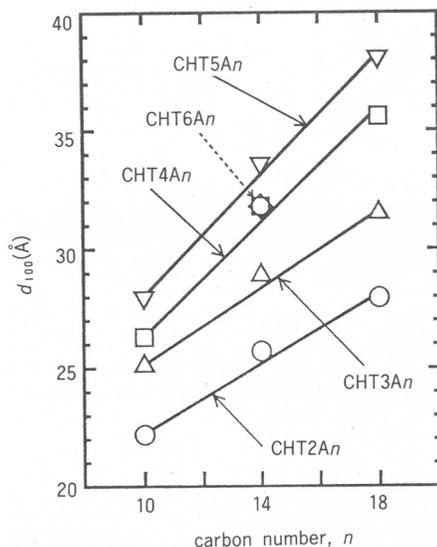


図10 CHT $m$ Anで観測された100反射の面間隔と側鎖の総炭素数 $n$ との関係

X線回折パターンのうち、まず分子径の目安になる100反射の面間隔を側鎖長 $n$ に対してプロットしたのが図10である。二量体から五量体まではいずれの誘導体も直線性を示し、かつ重合度に対応して面間隔(すなわち分子径)は増大する。ここで、六糖誘導体は五糖誘導体よりも小さな値を示すことから、五糖誘導体までがディスコティックカラム構造を形成することが判明した。さらに、小角領域に観測される面間隔の比より、これらの誘導体の形成するディスコティックカラムはいずれもヘキサゴナルに充填していることが明らかとなった。しかし、カラム内の周期性を示す広角領域の鋭い001反射は、五糖誘導体においては観測されず、この重合度を境にしてカラム軸方向の秩序が崩壊することを示している。すなわち、アシル化キトオリゴ糖の場合、四糖誘導体までは分子が周期性をもって積層してできたカラムがヘキサゴナルに充填した $D_{ho}$ 相で、五糖誘導体になるとカラム内の秩序が乱れた $D_{ho}$ 相となり、六糖誘導体ではもはやカラムナー型の液晶を形成しない。なお、重合度が同じセロオリゴ糖誘導体と比較した場合、キトオリゴ糖誘導体の形成するカラムはセロオリゴ糖系に比べて、径は若干大きく、カラム軸方向の充填度はより密になるという結果であった。

偏光顕微鏡下では、扇状(ファンシェイプ)の組織構造が主として観察されたが、特に、等方相の試料をゆっくりと降温した時に現れる組織構造は、図11に示すように、一点から放射状に成長する花卉様の構造であった。これはヘキサゴナルな充填構造に特徴的な組織構造である。重合度が増大すると、偏光顕微鏡下で光学異方性の著しい低下が観察され、これは熱的性質の変化と同じく、分子の円盤性の減少により、カラムナー型ディスコティック液晶の形成能が低下したことに起因している。

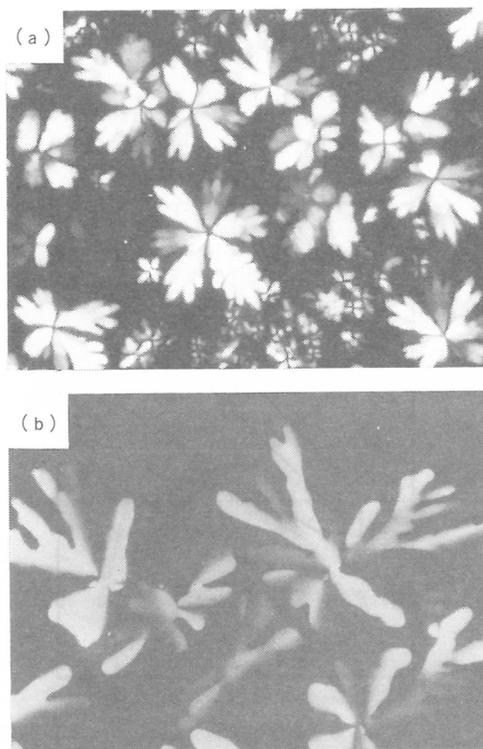


図11 偏光顕微鏡下で観察された(a)CHT 2 A10と(b)CEL 2 A10の組織構造

#### 4. 1-O-アルキル- $\beta$ -D-セロピオシド<sup>10)</sup>

誘導体の合成は、D(+)-セロピオースオクタアセテートを出発原料とし、i)還元性末端のプロム化、ii)対応するアルコールによるグリコシル化、iii)脱アセチル化という3段階の反応で行った<sup>10)</sup>。この誘導体は、構造的にはスメクチックA<sub>d</sub>相を形成する単糖誘導体である1-O-アルキル- $\beta$ -D-グルコピラノシド<sup>10)</sup>と類似しており、サーモトロピック液晶形成の駆動力も分子の両親媒性、つまり糖残基に存在する水酸基間の分子間水素結合と疎水性アルキル基の融解によるものと考えられる。したがって、前節のアシル化オリゴ糖のサーモトロピック液晶形成とは本質的に異なっている。事実、アノマー位に導入したアルキル鎖の総炭素数 $n$ が $7 \leq n \leq 18$ の誘導体は、サーモトロピック液晶を形成し、 $n \geq 12$ の場合は200°C以上の分解温度まで液晶状態が保たれる。例えば $n=8$ の試料は、図12に示すように、等方相から降温した場合、batonnets構造がまず出現し、これは速やかにより安定なホメオトロピック相に移行し、さらに正の温度ジャンプを与えることでポリゴナル組織を呈した。これらの知見から、この誘導体はカイラルスメクチックC相を形成している可能性があるが、これを結論づけるのに十分な証拠は未だ得られていない。

#### 5. おわりに

これまで知られているディスコティック液晶分子が、円盤状の分子構造から成るものが多いことを考えると<sup>12)</sup>比較的大きな軸比を有するセロ-およびキトオリゴ糖の高重合度誘導体がカラムナー型ディスコティック液晶を形成することはたいへん興味深い結果といえる。また、両オリゴ糖誘導

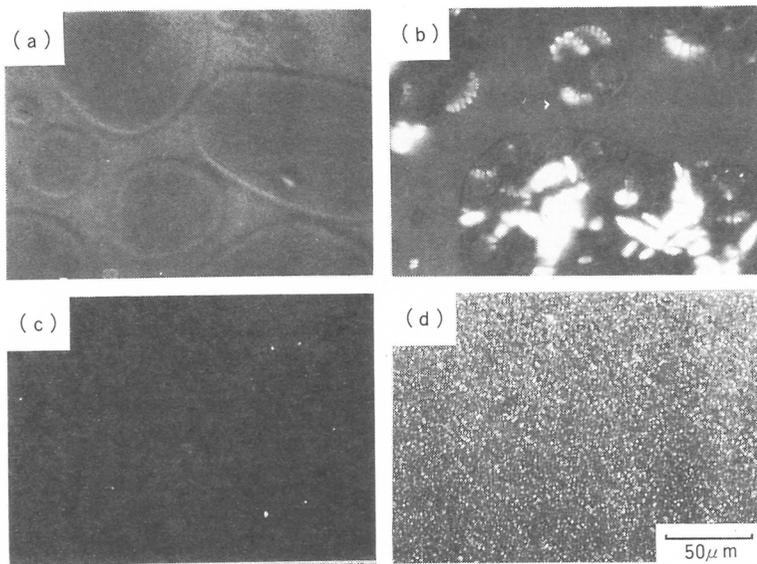


図12 1-O-octyl- $\beta$ -D-cellobiosideで得られた偏光顕微鏡写真  
 (a)ホメオトロピック／アイソトロピック共存相(171°C)  
 (b)transient bâtonnets構造(168.5°C)  
 (c)ホメオトロピック相(135°C)  
 (d)ホメオトロピック相(c)に正の温度ジャンプを与えて得られたポリゴナル構造(150°C)

体およびアノマー異性体のサーモトロピック液晶性と液晶構造の比較より、分子構造のわずかな違いが液晶形成およびその構造に大きな影響を与えることが判明した。

#### 参考文献

- 1) a) K. Shimamura, J. L. White, J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2165(1981);  
 b) S. -L. Tseng, A. Valente, D. G. Gray, *Macromolecules*, **14**, 715(1981).
- 2) T. Yamagishi, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, Y. Takashina, J. Watanabe, *Liq. Crystals*, **10**, 467(1991).
- 3) T. Fukuda, M. Sugiura, A. Takada, T. Sato, T. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **69**, 211(1991).
- 4) T. Itoh, A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, J. Watanabe, *Liq. Crystals*, **9**, 221(1991).
- 5) A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, J. Watanabe, *Liq. Crystals*, **12**, 337(1992).
- 6) A. Takada, T. Itoh, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **69**, 77(1991).
- 7) 高田晃彦, 福田 猛, 宮本武明, 山形健太, 渡辺順次, 高分子学会予稿集, **41**(3), 868(1992).
- 8) M. Sugiura, M. Minoda, T. Fukuda, T. Miyamoto, J. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1939(1992).
- 9) M. Sugiura, M. Minoda, T. Fukuda, T. Miyamoto, J. Watanabe, *Liq. Crystals*, **12**, 603(1992).

- 10) 杉浦 誠, 箕田雅彦, 宮本武明, 渡辺順次, 高分子学会予稿集, 41(3), 867(1992).
- 11) 福田 猛, 杉浦 誠, 高田晃彦, 伊藤高廣, 箕田雅彦, 宮本武明, 纖維学会誌, 47, 452(1991).
- 12) S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.*, **53**, 57(1990).
- 13) A. Takada, Y. -D. Ma, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **68**, 21(1990).
- 14) J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 205(1984).
- 10) 杉浦 誠, 箕田雅彦, 宮本武明, 渡辺順次, 高分子学会予稿集, 41(3), 867(1992).
- 11) 福田 猛, 杉浦 誠, 高田晃彦, 伊藤高廣, 箕田雅彦, 宮本武明, 纖維学会誌, 47, 452(1991).
- 12) S. Chandrasekhar, G. S. Ranganath, *Rep. Prog. Phys.*, **53**, 57(1990).
- 13) A. Takada, Y. -D. Ma, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **68**, 21(1990).
- 14) J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 205(1984).

# 天然由来多糖類の疎水性化による種々の機能発現

砂本順三\*<sup>1</sup>, 秋吉一成\*<sup>1</sup>, 森口信弘\*<sup>1</sup>, 出口 茂\*<sup>1</sup>, 山口茂彦\*<sup>2</sup>  
J.Sunamoto K.Akiyoshi N.Moriguchi S.Deguchi S.Yamaguchi

## 1. 緒言

多糖は天然にかつ多種多様に存在し、その構造特性として水素結合を形成し得る水素基を多数有すること、一つの糖単位中に親水性・疎水性両面が存在すること、さらには複数の不斉点を持つことなどがあげられる。またヒドロゲルや、液晶を形成するなど種々の興味ある特性を有するものもある<sup>1)</sup>。我々は、疎水化水溶性多糖類を合成し、それによってリポソームを被覆することにより構造安定性の強化や細胞特異性の付与などが達成されうること<sup>2~5)</sup>、またO/W型エマルションを被覆することによりそのコロイド安定性が向上すること<sup>6)</sup>などを報告してきた。最近ではこれら疎水化多糖誘導体自身の水溶液物性に興味を研究を進めている。なかでもプルランに疎水性基としてコ

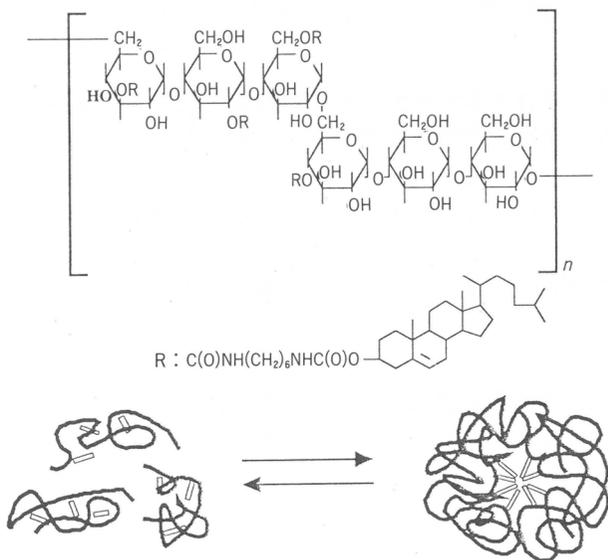


Fig. 1 Chemical structure of cholesterol pullulan (CHP) and a formation of self-aggregate in aqueous medium.

レステロールを導入したコレステロール-プルラン誘導体(CHP, Fig. 1)については、水溶液中で複数分子が会合した高分子集合体を形成することを見出し<sup>7)</sup>、この集合体が種々の疎水性低分子だけでなく蛋白質などの高分子をも取り込むこと<sup>8)</sup>、また抗腫瘍活性を示す不飽和脂肪酸の薬物運搬体として有用なこと<sup>9)</sup>など新しい機能性高分子集合体としての特性について報告してきた。本研究では、CHP集合体の水溶液中での会合特性および疎水性低分子との相互作用について基礎的検

\*<sup>1</sup> 京都大学工学部高分子化学教室

\*<sup>2</sup> 日本油脂(株)筑波研究所

討を行った結果を報告する。

## 2. 実験

CHPは $M_w=5.5 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.54$ のプルランにコレステロールを、ヘキサメチレンジイソシアネートをスペーサーとして100単糖当り1.6~4.7個導入したもの(CHP-55-1.6~4.7)および $M_w=3.5 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n=1.38$ のプルランに100単糖当り2.2~4.9個のコレステロールを導入したもの(CHP-35-2.2~4.9)を用いた。CHP溶液は0.1wt%の濃度で0.02%NaN<sub>3</sub>あるは超純水に分散し、50℃で加熱、攪拌し膨潤させた後、超音波照射(probe型、出力40W、室温)を行って調製した。

水溶液中でのCHPの会合特性については、<sup>1</sup>H-NMR、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)、光散乱法、透過型電子顕微鏡、蛍光プローブ法により検討を行った。またCHP集合体とビリルビンとの相互作用を吸収スペクトルおよびCDスペクトルにより検討した。この実験に用いたCHPストック溶液は溶媒として0.1Mリン酸緩衝液(pH6.8)を用い、1wt%の濃度で調製した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 CHPの水溶液中での会合挙動と物質取り込み能

DMSO-*d*<sub>6</sub>および重水中でCHP-55-1.6の<sup>1</sup>H-NMRを測定すると、DMSO-*d*<sub>6</sub>中ではコレステロール基由来のシグナルが観測されたのに対し、重水中ではそのシグナルは広幅化し観測されなかった

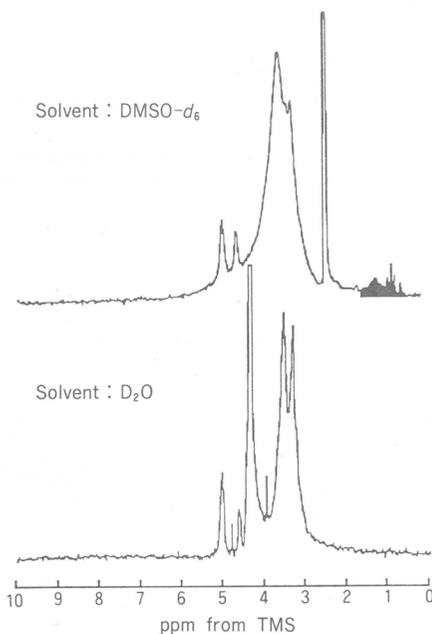


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of CHP-55-1.6 in DMSO-*d*<sub>6</sub> and D<sub>2</sub>O

(Fig. 2). 一方プルラン由来のピークについてはシグナルの広幅化は認められなかった。一般に両親媒性分子がミセルや2分子膜を形成すると疎水性基の運動性が抑制されNMRピークが広幅化を起こす<sup>9)</sup>。したがって重水中でのコレステロール基由来のピークの消失はコレステロール基の会合による分子運動性の抑制によるものと考えられた。この時プルラン主鎖の運動性はほとんど変化しないことから、CHPが水溶液中でrigidに固定されたコレステロール基の核と、比較的自由的な運

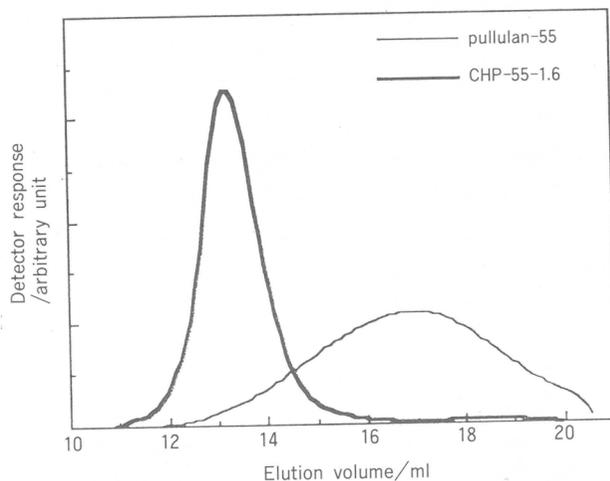


Fig. 3 SEC chromatograms of pullulan-55 and CHP-55-1.6 aggregate measured by TSK-Gel G4000SW<sub>XL</sub>+G3000SW<sub>XL</sub> (0.02wt%NaN<sub>3</sub>, 1 ml/min, 40°C, RI detection)

動性を示すプルラン主鎖の殻を持った2相構造体であることが示唆される。水中でのCHP-55-1.6および基盤となったプルランのSECクロマトグラムをFig. 3に示す。CHPはプルランよりも少ない溶出容量で溶出し、複数分子が会合してより大きな集合体を形成していることがわかった。静的光散乱法により多糖集合体の分子量を測定した結果、一つのCHP集合体は約10個のCHP分子からなることがわかった。またこのクロマトグラムからCHP集合体の回転半径は17 nmと見積もることができた。この値は静的光散乱測定により得られた値13 nmと実験誤差範囲内で良く一致する。さらに基盤となったプルランは $M_w/M_n=1.54$ と広い分子量分布を持ち、ブロードなピークとして溶出しているのに対しCHPはシャープなピークで溶出している。CHP集合体の粒度分布の目安としてクロマトグラムについて $M_w/M_n$ を求めてみると1.17と概算され、元来広い分子量分布を持つ

Table 1 Radii of gyration and apparent  $M_w/M_n$  of various CHP aggregates evaluated by SEC<sup>a)</sup>

	$R_g$	apparent $M_w/M_n$
CHP-35-2.2	14.7nm	1.18
CHP-35-4.9	13.8nm	1.30
CHP-55-1.6	16.5nm	1.17
CHP-55-2.0	15.6nm	1.19
CHP-55-2.5	11.5nm	1.19
CHP-55-4.7	11.5nm	1.32

<sup>a)</sup> measured by TSK-Gel G4000SW<sub>XL</sub>+G3000SW<sub>XL</sub> (0.02%NaN<sub>3</sub>, 1 ml/min, 40°C, RI detection)

ルランでさえ疎水化することによりサイズのそろった集合体を形成することがわかった。つぎにSECを用いてコレステロールの導入量がえられるCHP集合体の粒子サイズに与える影響を検討した。結果をTable 1に示す。多糖集合体の粒子サイズはコレステロール導入量とプルラン分子量のいずれにも依存し、これらの両因子を変えることによって狭い分布で粒子サイズを制御できることがわかった。コレステロール置換度の高い試料ではやや粒度分布が広がっているが、これは集合体が完全に分散していないものが含まれているためと考えられる。また、透過型電子顕微鏡(リンタングステン酸、ネガティブ染色)によりCHP集合体は球状であることも確認された。

つぎに蛍光プローブ類とCHPとの相互作用について検討した。蛍光プローブとしては N-phenyl-

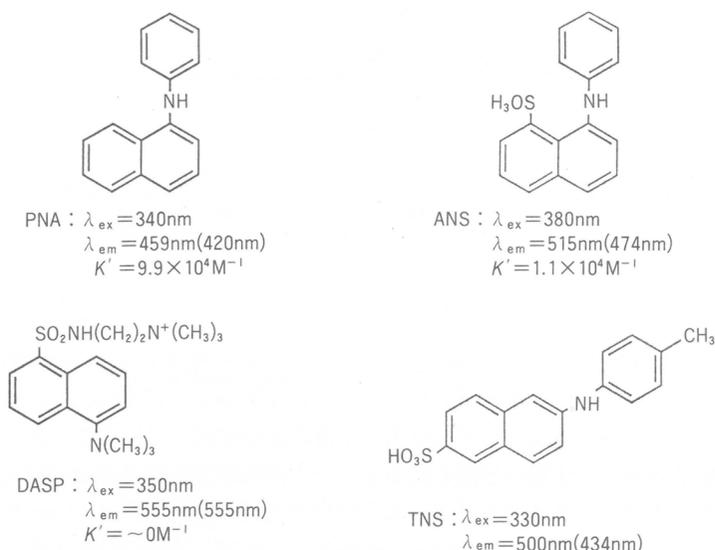


Fig. 4 Chemical structures of fluorescent probes employed in this work and their binding constants to CHP aggregate

1-naphthylamine(PNA), magnesium 1-anilidonaphthalene-8-sulfonate(DASP), および potassium-2-p-toluidinylnaphthalene-6-sulfonate(TNS)の4種を用いた。各プローブの化学構造およびCHP集合体への結合定数をFig. 4に示す。求めた結合定数の大きさはPNA>ANS≫DASPの順であり、疎水性の高いものほど強く取り込まれた。ANSの取り込みにおけるコレステロール導入量の影響を調べるとコレステロール導入量の多いものほどANSを強く取り込み、ANSの取り込みに際し疎水性基として導入したコレステロールが強く影響していることもわかった。PNAおよびTNSの蛍光強度のCHP濃度依存性をFig. 5に示す。PNAとCHPとの相互作用はCHP濃度が $10^{-2}\text{mg/ml}$ 以上で強くなった。これはCHPがこの濃度以上で集合体を形成するために疎水性PNAとより強く相互作用するようになったものと考えられ、この濃度が低分子界面活性剤に見られるCMCに相当する臨界濃度であると思われる。ANSを用いた場合にもPNAの場合と同様CHPが $10^{-2}\text{mg/ml}$ に屈曲点を持つ臨界濃度の存在が観測された。一方TNSを用いた場合には、その蛍光強度はCHP濃度と共に直線的に増加し、先に見られたような屈曲点は認められなかった。TNSがプルラン自身と相互作用することはすでに報告されていることから<sup>10)</sup>、TNSはCHPの糖鎖部分と強く作用しているために、会合状態の変化が蛍光強度のCHP濃度依存性に反映されなかったものと考えられる。

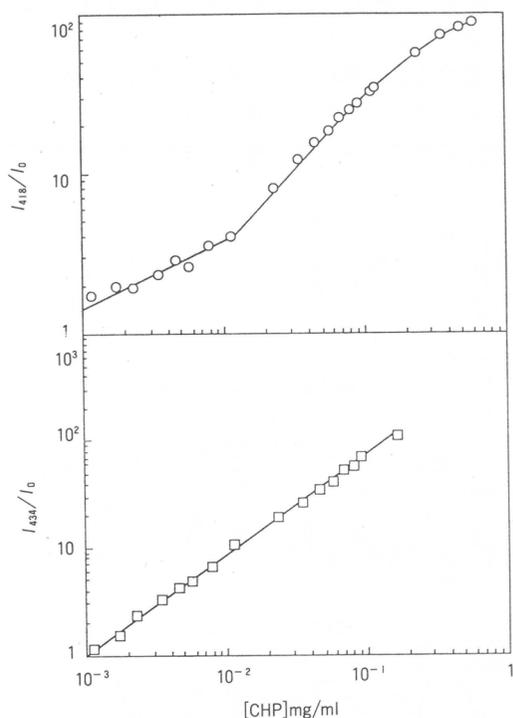


Fig. 5 Change of relative fluorescence intensity of PNA (Top) and TNS (Bottom) as a function of CHP concentration at 25°C.  
 [PNA] =  $1 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{ex}$  = 350nm  
 [TNS] =  $1 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{ex}$  = 330nm

またPNAとANSはその化学構造から平板状の分子であると考えられるが、TNSは比較的直線平板状である。そのような分子の形態の違いがCHP集合体への取り込みに影響しているのかも知れない。

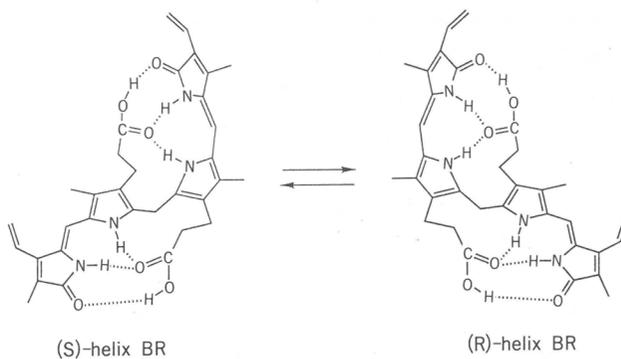


Fig. 6 Two enantiometric conformations of bilirubin IX- $\alpha$

### 3.2 CHP集合体とビリルビンとの相互作用

さらに胆汁色素であるビリルビン(BR)とCHP集合体との相互作用を調べた。BRは分子内水素結合により二つの鏡像異性なコンフォメーションをとることができる(Fig. 6)。水溶液中では二つのコンフォメーション間に動的平衡が存在するために光学活性を示さないが、血清アルブミン、デオキシコール酸ミセル、シクロデキストリン、種々の非環状オリゴ糖と相互作用すると異性化の平衡が移動し、光学活性を示すようになる。特に糖によるBRの光学活性の誘起においては糖とBR

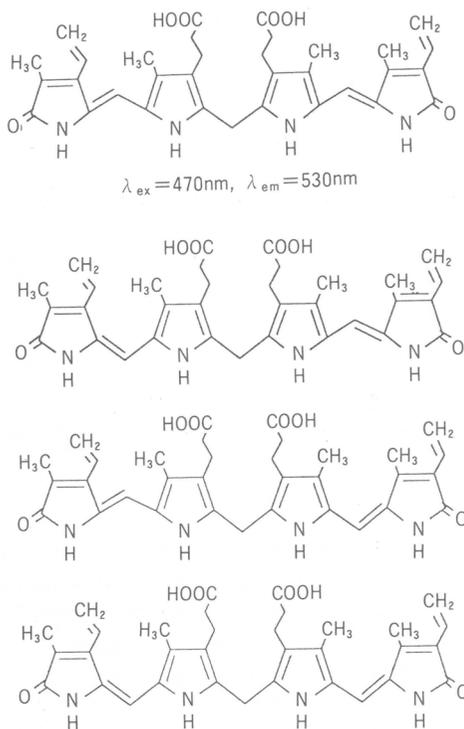


Fig. 7 Chemical structures of bilirubin IX- $\alpha$  and its photoisomers

間の分子間水素結合が重要な役割を果たすことも報告されており<sup>11)</sup>、BRはCHP集合体の物質取り込み能における多糖主鎖の水素結合寄与能力を調べるのに有用である。

まずCHPの存在下BRの蛍光を測定すると530nm付近に極大を持つ蛍光が観測された。BRは容易に光異性化を起こすため(Fig. 7)、通常の溶液中では発光しないこと<sup>12)</sup>からBRがCHP集合体中では運動が強く束縛された環境に在ることを示唆している。またBRのCHP集合体への取り込みの結合定数は $1.7 \times 10^5 \text{M}^{-1}$ と求まり、BRがCHPと強く相互作用することがわかった。つぎにBRの吸収およびCDスペクトルをCHP存在下で測定した。結果をFig. 8に示す。Fig. 8には同時にプルランおよびPEG-コレステロール存在下での結果も示した。PEG-コレステロールは疎水性部がコレステロールで親水性部がポリエチレングリコールからなる両親媒性物質でありコレステロールの作る疎水場のモデル化合物として用いた。Fig. 8に示したようにCHP存在下では470nm付近に負、420nm付近に正のピークを持つ誘起CD(ICD)が観測され、CHPがBRの取り込みに対して不斉な場を提供することが明らかになった。またプルランおよびPEG-コレステロール共にBRの光学活性を誘起した。CHPおよびPEG-コレステロールによるICDを比較すると、PEG-コレステロール存在下でのICDは

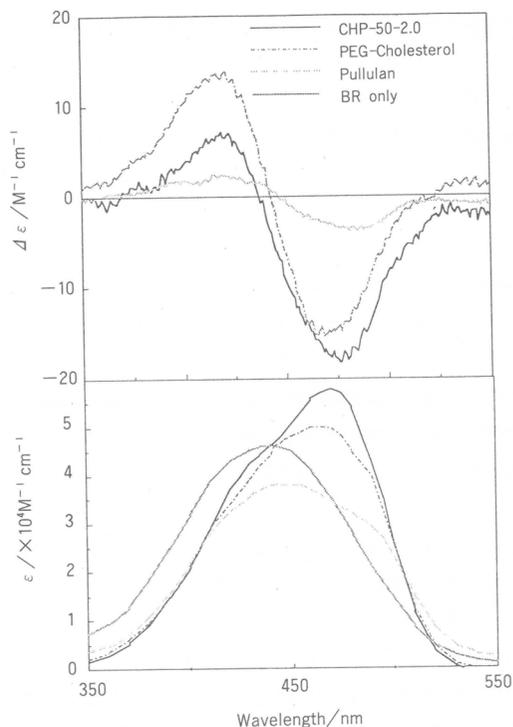


Fig. 8 CD and UV-vis absorption spectra of bilirubin in the presence of CHP, pullulan and PEG-Cholesterol in 0.1M phosphate buffer (pH6.8) at 25°C  
 $[BR] = 1 \times 10^{-5} M$ ,  $[CHP] = 0.4 \text{ wt\%}$ ,  
 $[PEG\text{-Cholesterol}] = 3.9 \times 10^{-3} M$ ,  
 $[pullulan] = 20 \text{ wt\%}$

正負二つのピーク強度がほぼ等価であるのに対し、CHP存在下でのそれは負側のピーク強度が強い。このようなスペクトルの違いはCHPによるBRの光学活性誘起においてコレステロールの分子不斉のみならず多糖主鎖との分子間水素結合が大きな役割を果たしていることを示すものと考えられる。またプルランを用いてBRの光学活性を誘起する場合にはCHPの約50倍量が必要であることから、CHP集合体においてはBR近傍の多糖が局部的に非常に密な状態にあるものと推察される。

#### 4. まとめ

以上のように天然由来の水溶性多糖であるプルランにコレステロールを導入したコレステロールプルラン誘導体は水溶液中で直径20~30nmの均一な多糖集合体を形成し、そのサイズはコレステロール導入量およびプルラン分子量によって制御できることがわかった。またこの多糖集合体は種々の疎水性物質を強く取り込むこと、さらにゲスト分子に対して不斉を誘起するなど新しい機能性分子集合体として働きうるということが明らかとなった。

#### 参考文献

- 1) M. Yalpani, Polysaccharides, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- 2) 砂本順三, 佐藤智典, 日化誌, 1989, 161.
- 3) 砂本順三, 秋吉一成, 佐藤智典, *BIOMedica* 5, 31(1990).
- 4) K. Akiyoshi, H. Takanabe, T. Sato, H. Kondo, J. Sunamoto, *Chem. Lett.*, 1990, 473
- 5) J. Sunamoto, T. Sato, T. Taguchi, H. Hamazaki, *Macromolecules*, in press(1992).
- 6) 山口茂彦, 福井洋樹, 秋吉一成, 佐藤智典, 砂本順三, 日化誌, 1992, 186.
- 7) K. Akiyoshi, S. Yamaguchi, J. Sunamoto, *Chem. Lett.*, 1991, 1263.
- 8) K. Akiyoshi, K. Nagai, T. Nishikawa, J. Sunamoto, *Chem. Lett.*, in press(1992).
- 9) C. H. A. Seiter, S. I. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7541(1973); P. A. Kroon, M. Kainosho, S. I. Chen, *Nature(London)*, 256, 582(1975).
- 10) H. Nakatani, K. shibata, H. Kondo, K. Hiromi, *Biopolymers*, 16, 2363(1977).
- 11) K. Kano, K. Yoshiyasu, S. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 801.
- 12) C. D. Tran, G. S. Bebbard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6741(1982).

# PVA 溶液のゲル化点近傍での粘度および弾性率の臨界挙動

升田利史郎\*, 瀧川 敏算\*

T. Masuda T. Takigawa

## 1. はじめに

近年高分子ゲルの構造と物性が注目を集めている。ゲルは、微結晶やヘリックスドメインなどが架橋点となり網目構造を形成する物理ゲルと、化学結合により網目構造が形成される化学ゲルとに分類することができる。アガロース、ゼラチンなどが物理ゲルを形成することはよく知られている<sup>1)</sup>。ポリビニールアルコール(PVA)の水溶液もまた物理ゲルを形成することも以前から知られている<sup>2)</sup>。玄らは<sup>3)</sup>、ジメチルスルフォキシド(DMSO)と水との混合溶媒にPVAを溶解した後その溶液を冷却することにより透明性が良く高強度なゲルが得られることを報告している。このゲルはその優れた透明性と力学強度のためコンタクトレンズなどの医用材料に広く応用できるものと考えられている。しかし、この系でのゲル化の機構やゲルの力学特性の詳細な研究はまだ行われていない。種々の濃度の溶液から作成したゲルの力学物性を詳細に調べることはゲルを医用材料として使用するための基礎的研究として非常に重要であり、また学問的にも興味深い。ゲルの力学特性を調べるためには、ゲル化の機構を解明することも必要である。我々は、PVAの希薄溶液を冷却することにより作成したPVAゾルの粘度の濃度依存性、および高濃度溶液を冷却して得られたゲルの弾性率の濃度依存性を詳細に調べた。本報告では、これらの結果とゾル-ゲル転移の際の系の弾性的性質の濃度依存性を記述するモデルについて述べる。

## 2. 理論的背景

従来ゾル-ゲル転移点近くで物理量の変化は、Flory-Stockmayer(FS)理論により記述できると考えられていた<sup>4)</sup>。しかし、de GennesやStaufferらは、パーコレーション理論に基づきゲル化点近傍での物理量の挙動はFS理論からの予想とは大きく異なることを指摘した<sup>4,5)</sup>。パーコレーション理論は、ゾル-ゲル転移を一種の臨界現象として捉えた新しい理論である<sup>4-6)</sup>。比粘度( $\eta_{sp}$ )、固有粘度( $[\eta]$ )はおおの、次のように定義される<sup>7)</sup>。

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = [\eta]c + k'[\eta]^2c^2 \quad (1)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2)$$

ここで、 $\eta_0$ と $\eta$ はおおの溶媒と溶液の粘度であり、 $c$ は濃度である。 $k'$ は、Hugginsの定数である。ゲルの平衡弾性率( $E$ )は、

$$E = \lim_{\omega \rightarrow 0} E'(\omega) \quad (3)$$

で定義することができる。ここで、 $E'(\omega)$ は角周波数 $\omega$ での貯蔵弾性率である。上記の物理量は、ゲル化点近傍では、次のように書くことができる<sup>4,5)</sup>。

$$\eta_{sp} = A \varepsilon^{-k} \quad (4)$$

\*京大大学生体医療工学研究センター

$$[\eta] = B \varepsilon^{-x} \quad (5)$$

$$E = C \varepsilon^t \quad (6)$$

ここで、 $\varepsilon$ はゲル化点からの相対距離であり、 $k$ 、 $x$ および $t$ は各物理量に対する臨界指数である。 $A$ 、 $B$ および $C$ は定数である。パーコレーション理論によれば、これらの指数は空間次元だけに依存し、系の詳細には依らないことが知られている。また、ゲル化点より低い濃度領域では定常状態コンプライアンス( $J_0^c$ )は貯蔵コンプライアンス $J'(\omega)$ を用いて

$$J_0^c = \lim_{\omega \rightarrow 0} J'(\omega) \quad (7)$$

で定義される。 $J_0^c$ はゲル化点近傍では弾性率に対する指数( $t$ )と定数 $C'$ を用いて次式のように書くことができることも知られている<sup>8,9)</sup>。

$$J_0^c = C' \varepsilon^{-t} \quad (8)$$

パーコレーション理論では、 $k$ の値は超伝導体-伝導体系での伝導度に対する臨界指数と同じであり、 $k \sim 0.7$ と考えられている<sup>5)</sup>。指数 $x$ は、0(対数発散)あるいは1.4と予想されている<sup>5)</sup>。また、 $E$ に対する臨界指数 $t$ は、伝導体-絶縁体系の伝導度とのアナロジーから $t \sim 2$ と考えられている<sup>4,5)</sup>。一方、実験では $k$ および $t$ の値は系により異なる値が報告されている<sup>10-14)</sup>。濃度を変数とした場合、 $\varepsilon$ は

$$\varepsilon = |c - c_G| / c \quad (9)$$

で表わされる。式(4)~(6)および(8)は $\varepsilon$ の代わりに濃度差の絶対値 $|c - c_G|$ を用いても同じ形に書くことができる。

### 3. 実験

実験に使用したPVAはユニチカ(株)より提供されたものである。重合度およびけん化度はおのおの1700および99.5mol%である。溶媒にはDMSOと水の混合溶媒(DMSO : 水 = 4 : 1)を用いた。粘度測定には、溶液調製直後の試料(PVA17U)、およびその溶液を $-20^\circ\text{C}$ で20時間冷却した後さら

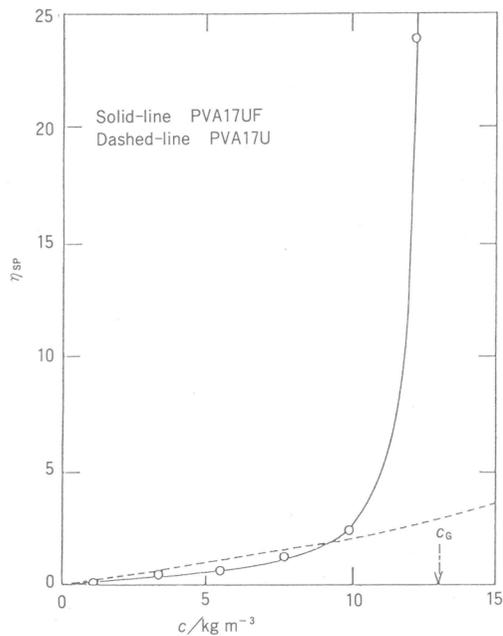


Fig.1 Plots of the specific viscosity ( $\eta_{sp}$ ) against concentration ( $c$ ) for PVA17UF (solid curve) and PVA17U (dashed).

に30°Cで24時間静置した試料(PVA17UF)を用いた。溶液の粘度測定にはウペローテ型毛管粘度計を使用した。測定温度は30°Cである。PVAゲルの作成は、溶液を-20°Cで24時間冷却することにより得た。ゲルの動的弾性率( $E'$ )および、損失弾性率( $E''$ )はRheometrics Solids Analyzer (RSA II)を用いて測定した。測定周波数( $\omega$ )範囲は0.1~100s<sup>-1</sup>である。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 比粘度の臨界挙動<sup>15)</sup>

Fig. 1 は、PVA17UおよびPVA17UFの $\eta_{sp}$ の $c$ 依存性曲線である。約9 kg/m<sup>3</sup>以下の濃度では、PVA17UFの $\eta_{sp}$ はPVA17Uのそれよりも低い値を示す。これは、PVA17UFでは、この濃度領域では冷却により分子内水素結合が形成されて分子全体が収縮しているためである。また、この濃度領域では、分子間水素結合によるクラスター形成の $\eta_{sp}$ に対する寄与がまだ小さいこともわかる。一方、 $c_G$ に近い高濃度領域では、PVA17UFの $\eta_{sp}$ は $c$ の増加と共に急激に増加することがわかる。これは、この濃度領域では、分子間水素結合によるクラスター形成の影響が大きいためである。高濃度領域での $\eta_{sp}$ の挙動を調べるため、以下の解析を行った。式(4)とその導関数および式(9)を用いると、次式が得られる。

$$-\eta_{sp}^{-1} \left( \frac{d}{dc} \eta_{sp}^{-1} \right)^{-1} = \frac{1}{k} (c_G - c) \quad (10)$$

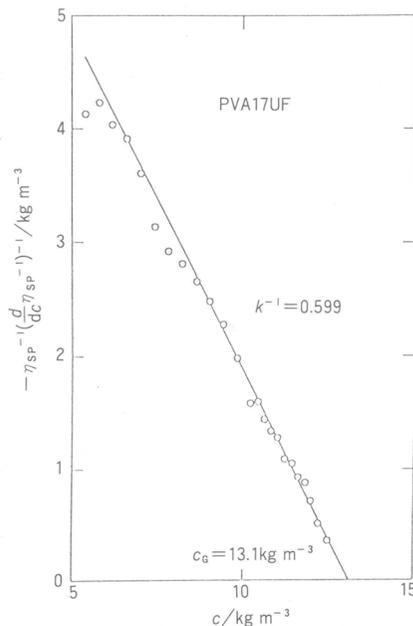


Fig. 2 Plots of the quantity,  $-\eta_{sp}^{-1} (d\eta_{sp}^{-1}/dc)^{-1}$  against concentration ( $c$ ) for PVA17UF.

左辺の量を $c$ に対してプロットするとFig. 2のようになる。ここで左辺の量は、 $5.50 \text{ kg/m}^3 < c < 12.2 \text{ kg/m}^3$ の範囲でのFig. 1の曲線を数値微分することにより求めた。この直線の勾配と切片から $k=1.67$ と $c_G=13.1 \text{ kg/m}^3$ が得られた。これらの値を用いて $\eta_{sp}$ を $(c-c_G)$ に対して両対数プロットした結果をFig. 3に示す。図からわかるように、Fig. 1に示したデータのうち高濃度側の5点のデータはこの直線に乗ることがわかる。この $k$ の値はパーコレーション理論で超伝導体-伝導体系で

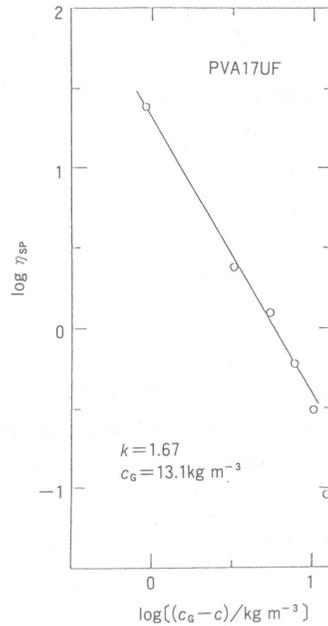


Fig. 3 Double-logarithmic plots of the specific viscosity ( $\eta_{sp}$ ) against the concentration difference ( $c_g - c$ ).  $c$  and  $c_g$  represent the concentration, and the concentration at the gelation point, respectively.

の伝導度とのアナロジーから予想されている値<sup>5)</sup>( $\sim 0.7$ )よりもかなり大きいことがわかる。

#### 4.2 固有粘度の臨界挙動<sup>6)</sup>

Fig. 4 は, PVA17UF の  $[\eta]$  の  $c$  依存性を示したものである。  $c$  は始めに作成した試料溶液の濃度である。  $[\eta]$  は  $c$  の増加と共に増加するが, その増加の程度は比較的ゆるやかである。 Fig. 5 は  $[\eta]$  を  $(c - c_g)$  に対して両対数プロットした結果である。 ここで,  $c_g$  は  $13.1 \text{ kg/m}^3$  とした。 この直線の傾きから  $[\eta]$  の臨界挙動を特徴づける指数  $x$  は,  $0.20$  と見積もることができる。 この値は,  $\eta_{sp}$  対

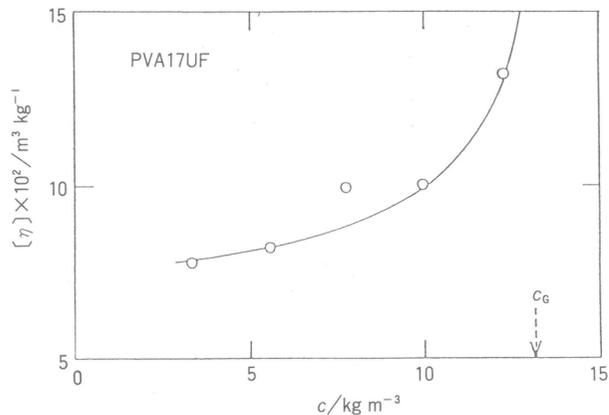


Fig. 4 The intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) plotted against the concentration ( $c$ ) at which the solutions were prepared and cooled.

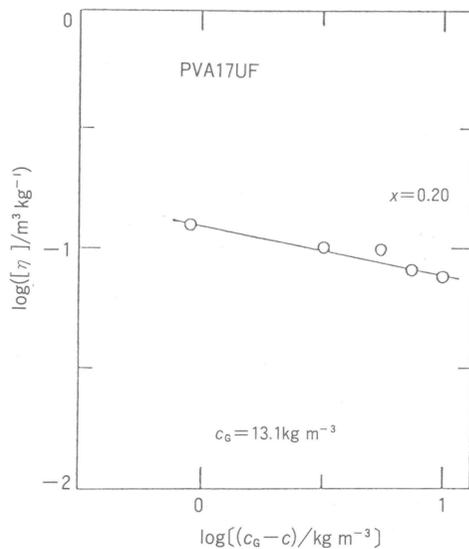


Fig. 5 Double-logarithmic plots of the intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) against the concentration difference ( $c_0 - c$ ).  $c_0$  stands for the concentration at the gelation point, and  $c$  the polymer concentration at which the solutions were prepared and cooled.

する臨界指数( $k$ )の値よりもかなり小さいことがわかる。パーコレーション理論では、 $x$ の値は流体力学的相互作用を考えないRouse近似では、1.4と予想されている<sup>5)</sup>。一方、クラスターを剛体球と見なしたZimm近似の結果では、 $[\eta]$ は対数発散すると予想されている<sup>5)</sup>。対数発散の場合 $x$ は0となる。このPVA系で得られた $[\eta]$ の臨界指数 $x$ は、上に述べた理論の予想とは厳密には一致しない。しかし $[\eta]$ の発散挙動は、弱い発散という点ではパーコレーション理論でのZimm近似による予想に近い。

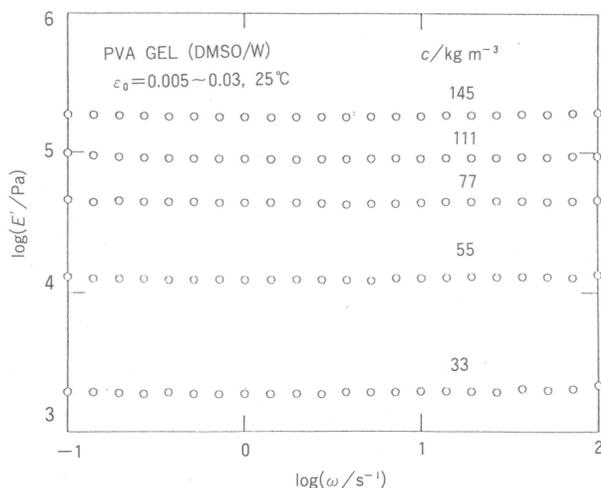


Fig. 6 The frequency dependence of dynamic Young's modulus ( $E'$ ) of PVA gels.

### 4.3 平衡弾性率の臨界挙動<sup>17)</sup>

Fig. 6 は, PVAゲルの動的ヤング率( $E'$ )の周波数分散曲線を示したものである. 測定周波数領域では,  $E'$  は $\omega$ にほとんど依存しないことがわかる.  $E'$  の値は,  $c$ の増加と共に増加することもわかる. Fig. 7 は,  $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ での $E'$ の値を,  $c$ および $(c-c_0)$ に対して両対数プロットしたものである.

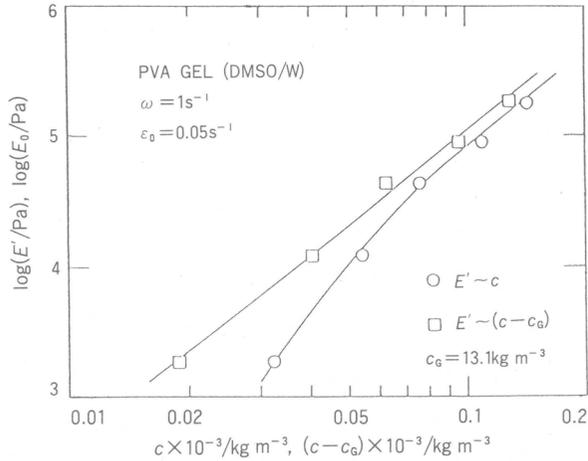


Fig. 7 Double-logarithmic plots of dynamic Young's modulus ( $E'$ ) against concentration ( $c$ ), and against the concentration difference, ( $c-c_0$ ), from the critical concentration for gelation ( $c_0$ ) of PVA gels.

$E'$  対 $(c-c_0)$ のプロットの直線の傾きから $t \sim 2.4$ となることがわかる. アガロースゲルなどでは, 弾性率に対する指数 $t$ は,  $\epsilon \leq 2 \sim 3$ の領域では, パーコレーション理論からの予想値とほぼ同じ値をとるが, さらに $\epsilon$ が増加すると,  $t$ は, より大きな値を示すようになることが報告されている<sup>18,19)</sup>. このクロスオーバーは, 弾性率がスカラーからベクトルの性質へ変化するためであると考えられている<sup>18,19)</sup>. Fig. 7の $E'$  対 $(c-c_0)$ プロットでの $(c-c_0)$ の範囲を $\epsilon$ に換算するとそれはだいたい $1.5 < \epsilon < 10$ に対応する. この領域ではPVAゲルの $E'$  対 $(c-c_0)$ のプロットは1本の直線で表されることから, PVAゲルではこの $t$ のクロスオーバーは見られないこともわかる. 一方, Fig. 7の $E'$  対 $c$ のプロットからわかるように $c < 75 \text{ kg/m}^3$ の領域では $E'$  は,  $c$ の増加と共に急激な増加を示すが,  $c > 75 \text{ kg/m}^3$ での $E'$  は,

$$E' \sim c^{2.4} \quad (11)$$

と書くことができる. この $E'$  対プロットで見られる $c$ 依存性の変化は, 後で述べるようにゲルの架橋構造の変化に対応しているものと考えられる.

### 4.4 ゾルおよびゲルのコンプライアンスの濃度依存性<sup>20)</sup>

PVA系で見られた $E'$  の $c$ 依存性の変化は以下に述べるようなモデルで説明できるように思われる. ここでは, 物理架橋によるゲル化の静的モデルを提示し, そのモデルに基づきゾル-ゲル系の弾性的性質の濃度依存性を広い濃度範囲で考察する. ヘリックスドメインや微結晶などの物理的な架橋によりゲル化する系は理想的には, Fig. 8で示すような相図を有すると考えられる.  $T_0$ は, ゲル化温度である. ゲルは,  $T > T_0$ かつ $c > c_0$ の溶液状態から温度を下げることにより作成される. このモデルでは, ゲル化前の溶液の絡み合い点が冷却によりゲルの架橋点に変化すると仮定する. この場合架橋点のサイズは非常に小さい. 以下では, このような系の $T < T_0$ での弾性的性質の $c$ 依存性

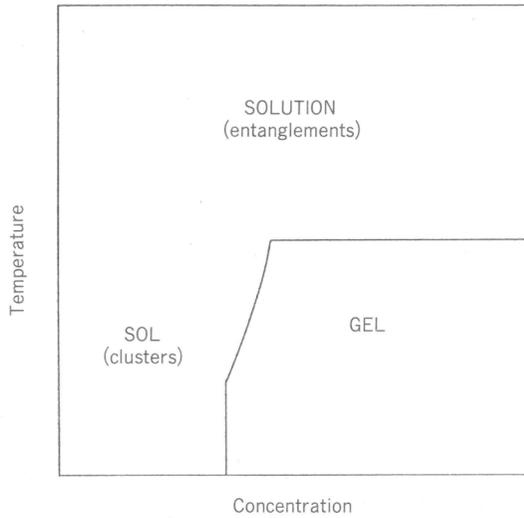


Fig. 8 A phase diagram for ideal physical gels.

を考える。系の弾性的性質を記述する量として次式で定義されるゲルのコンプライアンス( $J$ )を用いる。

$$J = \lim_{\omega \rightarrow 0} J'(\omega) \quad (12)$$

ここで、 $J'(\omega)$ は貯蔵コンプライアンスである。ゲル相では、 $J$ は平衡弾性率( $E$ )と $J \sim (1/E)$ の関係がある。 $c > c_G$ の領域では、パーコレートした(無限大)クラスターが1個存在している。このクラスターはフラクタルであり、そのフラクタル次元( $D$ )は、 $D=2.5$ である<sup>5,6)</sup>。この領域では直径 $\xi$ 程度のクラスターも系中に存在する。 $\xi$ は系の相関長に対応している。この直径 $\xi$ のクラスターも $D=2.5$ のフラクタルである。このようなゲル(パーコレートしたクラスター)の弾性的性質は、伝導度の問題と同様にそのフラクタル上で定義されるマルチフラクタル<sup>21)</sup>のある一つの次元により決定されているように思われるが、詳細はまだ不明である。このため、ここでは簡単のためゲルの弾性的性質はクラスターのフラクタル次元のみにより決定されると仮定する。この系の $J$ は、パーコレートしたクラスターを被覆するために要する、大きさ $\xi$ 、フラクタル次元 $D$ の球の数( $N$ )に逆比例すると考えることができる。この場合、 $J$ は $J \sim (1/N)$ のように書くことができる。 $N$ は系のサイズ( $L$ )と $\xi$ を用いて

$$N \sim L^D / \xi^D \sim \xi^{-D} \quad (13)$$

と書ける。ここで、系のサイズ $L$ を固定とした。これらの式から $J \sim \xi^D$ 、あるいは $(1/J) \sim E \sim (1/\xi^D)$ が得られる。 $\xi$ はゲル化点近傍で $\xi \sim \varepsilon^{-\nu}$ のように発散する<sup>5,6)</sup>。ここで、 $\nu$ は $\xi$ の発散を特徴づける臨界指数である。これらのことから、 $J$ は $c > c_G$ 側の臨界点近傍で、

$$J \sim \varepsilon^{-D\nu} \quad (14)$$

のように発散する。 $D$ と $\nu$ に対してパーコレーション理論の予想値 $D=2.5$ および $\nu=0.9$ を用いると $t=\nu \sim 2.25$ となる。これは、 $J$ が臨界点近傍で $J \sim \varepsilon^{-2.25}$ 、あるいは $(1/J) \sim E \sim \varepsilon^{2.25}$ のように変化することも示している。

$c > c_G$ の領域でさらに増加すると、ある臨界濃度付近でパーコレートしたクラスターのフラクタ

次元 $D$ が空間次元( $d=3$ )に移り変わるようになる。これは、 $c$ の増加と共に系が臨界領域からはずれ、系の弾性的性質を決める網目構造が $D=2.5$ のフラクタルから三次元的な構造( $D=d=3$ )に変化したことに対応する。この領域では、 $J$ は $J \sim \xi^d$ 、あるいは $(1/J) \sim E \sim 1/\xi^d$ と書ける。このクロスオーバーが起こる濃度は、冷却前のPVA溶液中で均一な絡み合いの形成される臨界濃度( $c_c$ )に対応する。 $\xi$ は良溶媒中では

$$\xi \sim c^{-0.75}$$

とスケールされるので<sup>4)</sup>、 $J$ は $c$ の関数として、 $J \sim c^{-2.25}$ 、あるいは $(1/J) \sim E \sim c^{2.25}$ と書くことができる。

一方、 $c < c_G$ の臨界領域では系中には、パーコレートしたクラスターは存在しないが、比較的大きなクラスターは存在している。このゾルに対してもコンプライアンスは、式(12)で定義できる。 $c < c_G$ の濃度領域でも $c$ が $c_G$ に近づくとき $J$ は発散する。臨界現象では、転移点の両側で物理量が発散する場合、その発散挙動を特徴づけるおのおのの臨界指数は等しいか、あるいはほぼ等しいと考えられている<sup>22)</sup>。このことから、 $c < c_G$ での $J$ の発散も $c > c_G$ での臨界指数とほぼ同じ指数で発散するものと考えられる。 $c \ll c_G$ ではクラスター形成の影響がほとんど見られないため、 $J$ は $J \sim c^{-1}$ となると考えられる。

$J$ の $c$ 依存性を模式的に示したのがFig. 9である。 $J$ は $c_G$ の近傍では $\lambda$ 型の転移を示す。この $J$ の発散を特徴づける指数 $t$ は $t \sim D\nu \sim 2.25$ となる。 $c$ がさらに高くなると $J$ の $c$ 依存性は、ゲル化前の溶液の $c_c$ 付近で $J \sim c^{-2.25}$ となる。また $c \ll c_G$ の領域では、 $J \sim c^{-1}$ となる。

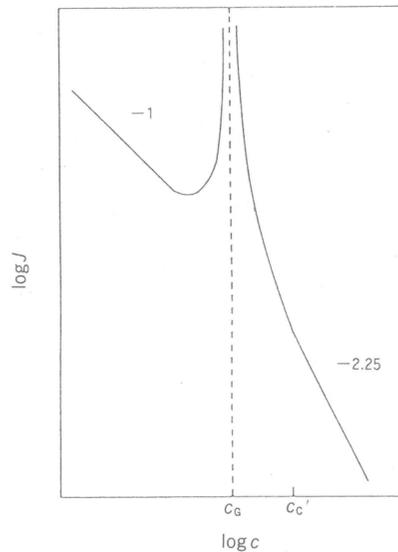


Fig. 9 Predicted concentration dependence of  $J$  in physical gels.

このモデルでは、 $J$ は $c > c_G$ の臨界領域では、 $J \sim (1/E) \sim \varepsilon^{-t} \sim (c - c_G)^{-t}$ となり、 $c \gg c_G$ では $J \sim (1/E) \sim c^{-2.25}$ となる。この $J$ の $c$ 依存性のクロスオーバーは $c_c$ 付近で起こる。ここで $t$ は2.25である。この $t$ の値はFig. 7に示したPVAゲルの $t$ に近い値を示している。 $c_c$ より高濃度の領域での $J$ の $c$ 依存性を決める指数に関しても、PVAゲルに対して得られた値はモデルの予想値に近いことがわかる。このモデルは $E'$ 対 $(c - c_G)$ プロット上では、見かけ上 $t$ のクロスオーバーは見られないことも示唆

している。これはFig. 7に示した結果と一致している。このモデルは、ゲルの構造が $c_c$ 付近で変化することも示している。先に述べたPVAゲルでは、Fig. 7の結果より $c_c$ は、約 $75\text{kg/m}^3$ と見積もることができる。このモデルから、 $75\text{kg/m}^3$ より低濃度域でのPVAゲルはフラクタル構造を形成しており、その濃度より高濃度側ではゲルは三次元的な構造を形成していると推定できる。

#### 参考文献

- 1) W. Burchard, S. B. Ross-Murphy eds., "Physical Networks", Elsevier Applied Science, London and New York(1990).
- 2) S. -H. Hyon, W. -I, Cha, Y. Ikada, *Polym. Bull.*, **22**, 119(1989).
- 3) M. Watase, K. Nishinari, M. Nambu, *Polym. Comm.*, **24**, 52(1982).
- 4) P. G. de Gennes, "Scaling Concept in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca and London(1979).
- 5) D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103(1982).
- 6) D. Stauffer, "Introduction to Percolation Theory", Taylor and Francis, London and Philadelphia(1985).
- 7) F. W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science", 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1984).
- 8) J. E. Martin, D. Adolf, J. P. Wilcoxon, *Phys. Rev.*, **A39**, 1325(1989).
- 9) M. Rubinstein, R. H. Colby, J. R. Gillmor, *Polym. Prepr.*, **30**, 81(1989).
- 10) M. Adam, M. Delsanti, D. Durand, G. Hild, J. P. Munch, *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 1489 (1981).
- 11) J. Dumas, J. Bacri, *J. Phys. (Paris)*, **L41**, 279(1980).
- 12) D. Adolf, J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, *Macromol.*, **23**, 527(1990).
- 13) M. Djabourov, J. Leblond, P. Papon, *J. Phys. (Paris)*, **49**, 333(1988).
- 14) D. F. Hodgson, E. J. Amis, *Macromol.*, **23**, 2512(1990).
- 15) T. Takigawa, K. Urayama, T. Masuda, *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 259(1990).
- 16) T. Takigawa, K. Urayama, T. Masuda, *J. Chem. Phys.*, **93**, 7310(1990).
- 17) T. Takigawa, H. Kashihara, K. Urayama, T. Masuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 2589(1990).
- 18) M. Tokita, R. Niki, K. Hikichi, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2589(1985).
- 19) M. Tokita, K. Hikichi, *Phys. Rev.*, **A35**, 4329(1987).
- 20) T. Masuda, T. Takigawa, M. Takahashi, K. Urayama, in "Theoretical and Applied Rheology I", Elsevier, Amsterdam(1992).
- 21) T. Vicsek, "Fractal Growth Phenomena", World Scientific, Singapore(1989).
- 22) H. E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Clarendon Press, Oxford(1971).



# ラテックス分散系における構造形成

## —共焦点レーザー顕微鏡による内部構造の研究—

伊勢典夫\*, 伊藤研策\*, 吉田博史\*

N. Ise K. Ito H. Yoshida

### 緒言

直径が約 $0.2\mu\text{m}$ 以上の粒子は、光学顕微鏡法で、もう少し小さな粒子でも限外顕微鏡を用いれば観察できる。顕微鏡がコロイド分散系の研究で果たした最大の貢献の一つは、Perrinによるガンボージ粒子分散液の観察であり<sup>1)</sup>、その沈降平衡の研究によりアボガドロ数が決定され、この実験によって原子や分子の存在が確定的なものとなった。またZsigmondyは限外顕微鏡法を確立し<sup>2)</sup>、光の波長よりはるかに小さい粒径のものでも、粒子と媒体の屈折率の差が大きいとき、十分に観察できることを示した。以上の方法は、蓮らにより高分子ラテックス分散系の研究に応用され<sup>3)</sup>、構造形成の研究に威力を発揮していることは衆知の事実である。筆者らもこの方法によって、コロイド結晶内における格子振動、格子面振動、格子欠陥、結晶成長過程におけるOstwald熟成則の成立<sup>4,5)</sup>、自由粒子のBrown運動<sup>6)</sup>、さらに粒子の衝突過程におけるSmoluchowski理論の検討<sup>7)</sup>など、種々の現象の解析を行ってきたが、特筆すべき予期せざる結果として、第一に分散系内部に、いわゆる二状態構造が存在すること、第二に粒子が存在しないVoid構造が存在することである。巨視的には完全に均一に見える分散系内部に、このような微視的不均一性が存在することは容易には受け入れ難いのであって、その結果、これらの現象が何らかのartifactではないかとの懸念が生まれている。容易に考えられるのは、筆者らの用いたスチレン系ラテックス—水の組み合わせの場合、分散系が白濁するため、容器のガラス壁の近傍の粒子(たかだか器壁から $10\mu\text{m}$ 、普通は $2\mu\text{m}$ 程度離れた粒子)のみが研究できるにすぎない。したがって、器壁の影響(wall effect)が一見奇妙な結果を引き起こしているのではないかということである。この問題に対する答を見いだすべく、本研究では共焦点レーザー स्क্যান顕微鏡(LSM)を採用し、分散系の内部の観察を行った。結論を先に書けば、二状態構造やVoid構造に関してはwall effectはないと主張できる。

### 実験

積水化学社製のポリスチレン系ラテックス(N1000; 粒径= $0.96\mu\text{m}$ , 電荷密度= $12.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , N300; 粒径= $0.32\mu\text{m}$ , 電荷密度= $0.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )を用いた。分散媒としては、 $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 混合系を用い、density-matching条件下で測定を行った。LSMはCarl Zeiss社製(Oberkochen, Germany)のもので、油浸対物レンズ(100x)および5 mWのArレーザーを用いた。なお、このLSMは正立型反射顕微鏡を用いており、その結果、分散液の上部から内部に向かって観察を行うことになる。従来我々が用いていた倒立型のものでは分散液底部あるいは側面から内部に向かって測定を行っていたため、沈降の影響を完全には除外できなかった。この点でLSMは有利である。

構造の形成過程の検討に際しては、顕微鏡写真情報を画像処理装置IBAS(Carl Zeiss)およびWorkstation SUN 4を用いて処理した。本研究では解像度は約 $0.1\mu\text{m}$ である。ラテックス分散液は既報<sup>8)</sup>に従い十分に精製した。すなわち、アミコン限外濾過装置によりMilli-Q水で洗浄し、次に

\*京都大学工学部高分子化学教室

良く精製したイオン交換樹脂でイオン交換を行い、最後にBio-Radイオン交換樹脂と共に測定容器に導いた。この容器はバイレックス製(直径22mm, 高さ10mm)であり、上部は(分散液に接して)カバーガラスで覆われている。3日間顕微鏡ベンチに放置後測定を行った。粒子間距離  $2D_{\text{exp}}$  は、粒子数2000~3000の顕微鏡写真像の二次元Fourier変換により決定した。結晶過程の研究は、構造形成が確認されている分散液にNaClを加え( $10^{-4}\text{M}$ )、構造をいったん破壊した後、一定量のBio-Radのイオン交換樹脂を加え、その脱塩作用により構造を再形成させた。この形成過程をLSMにより時間分割して観察した。

Void構造の研究に当たっては、精製した分散液をイオン交換樹脂とともに測定容器に導入した後よく振とうし、粒子分布が一様であることを確認し、その後24時間静置した。この時点でVoidの形成が確認されたが、いま一度振とうによってVoidを消失させ、再び24時間ベンチ上に静置後撮影を行った。ラテックス(比重: 1.047)の沈降の影響を避けるため、溶媒として $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 混合系を選び、density-matching条件で実験を行った。

### 実験結果と考察

**結晶成長:** 表1に構造領域内での粒子間距離  $2D_{\text{exp}}$  が界面からの距離  $D_z$  によっていかに依存しないかを示す。40  $\mu\text{m}$ に至るまで、 $2D_{\text{exp}}$  は  $D_z$  には依存しないことは明瞭である。

表1 粒子間距離  $2D_{\text{exp}}$  の深さ依存性

$D_z(\mu\text{m})$	$2D_{\text{exp}}(\mu\text{m})$
1	1.3
10	1.3
20	1.3
30	1.3
40	1.3

ラテックス: N300, 濃度: 0.8%

図1には、イオン交換樹脂投入後6時間後における六つの深さにおける結晶化の程度を示す。Fourier変換で決定された  $2D_{\text{exp}}$  を用い、相互に  $2D_{\text{exp}}$  だけ離れた三つの粒子をコンピューターにより拾い上げ、直線で(1辺を  $2D_{\text{exp}}$  とする正三角形)結んだものである<sup>9)</sup>。  $2D_{\text{exp}}$  は界面からの距離(深さ)によらず一定で1.3  $\mu\text{m}$ であるが、界面(分散液の最上部)に最も近い第1層ではこの時点でほぼ完全に結晶化が完了しているのに対し、第22層(深さ約30  $\mu\text{m}$ )では、結晶化は初期段階である。明らかに結晶化の程度は、界面からの距離が大きくなると低くなっている。この事実は、分散液-ガラス界面に沿って二次元的な第1層の規則構造が形成され、これが第2層、第3層という風に伝播していくことを物語っている。詳細は省略するが、この段階では、面と面との間(すなわち  $D_z$  方向の)相関はまだ完成していない。このような成長様式は、Prieveらが認めている<sup>10)</sup>界面近傍での粒子の拡散の異方性由来するものと思われる。Sogami-Yoshiyama<sup>11)</sup>はKossel線解析により、ラテックス結晶が層構造の形成に始まりこれが集積され最後に三次元的な構造(fccあるいはbcc)を完成することを見いだしている。LSMによる上述の観測は、Sogamiらの結果と矛盾していない。またMatsuokaらによる超小角X線散乱(USAXS)測定によれば、[分散媒がエタノール-水(2:3)混合系ではあるが]fcc構造に特有な散乱パターンが観測できるのは、結晶化開始後4週間を要し、その間第一、第二ピークの高さの逆転が認められる。今後より組織的な検討を要するが、LSM, Kossel線, USAXSによる観測事実は、コロイド結晶成長が、一つの結晶系の単純な幾何学的成長によるものではないことを示している。

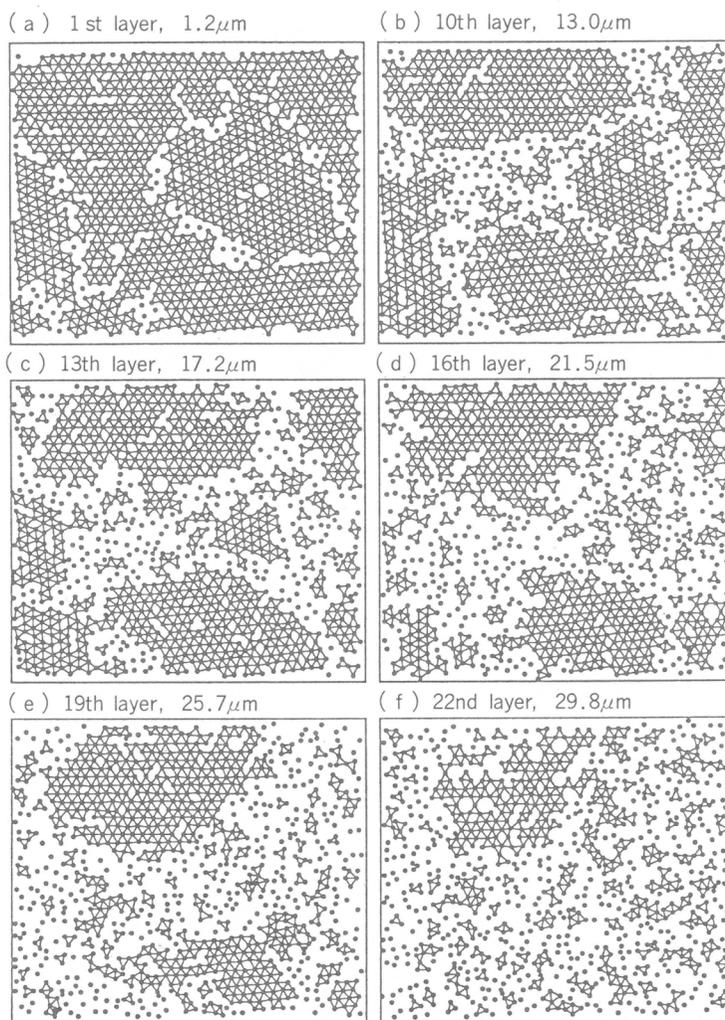


図1 脱塩後6時間における粒子分布と結晶化を示すcomputer-assisted顕微鏡写真  
 $N300$ , 濃度0.7%,  $2D_{exp}=1.3\mu\text{m}$ ,  $2D_o=1.5\mu\text{m}$ , 溶媒:  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ 混合系

Void構造の確認: ラテックス分散系中にVoidの存在することに最初に言及したのはHachisuら<sup>3)</sup>である. その後, 筆者ら<sup>13)</sup>およびKesavamoorthy<sup>14)</sup>が報告しているが, これらの実験はいずれも顕微鏡法によるものであった. この結果, Voidの形成がこの実験法に固有な因子によるartifactではないかとの懸念が生じる. この一つの因子として, 上述したwall効果があり, これを検討するため本報ではLSMを使用した.

図2<sup>15)</sup>, 図3<sup>16)</sup>に, VoidのLSM写真を示す. 図2(a), (b)はそれぞれ分散液の上端から $10\mu\text{m}$ ,  $20\mu\text{m}$ の深さにおける粒子分布を示す. 中心部に差し渡し $30\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ におよぶ巨大なVoidが見られる. 顕微鏡と分散液との相対的な位置は固定されているので, (a)と(b)のVoidは一つの巨大な三次元的なVoidの断面を示していることになる.

図3はさらに深い内部にまで観測を拡張した結果である. 図2, 図3に共通したことは, 前者で

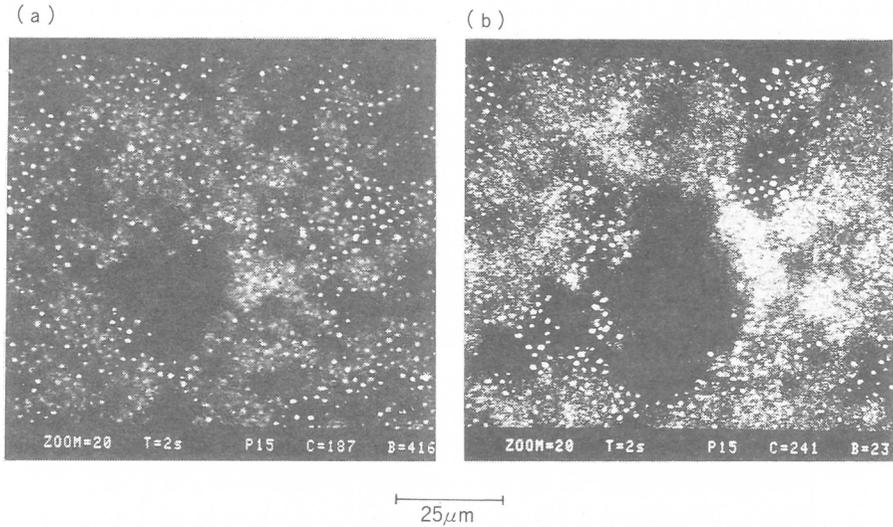
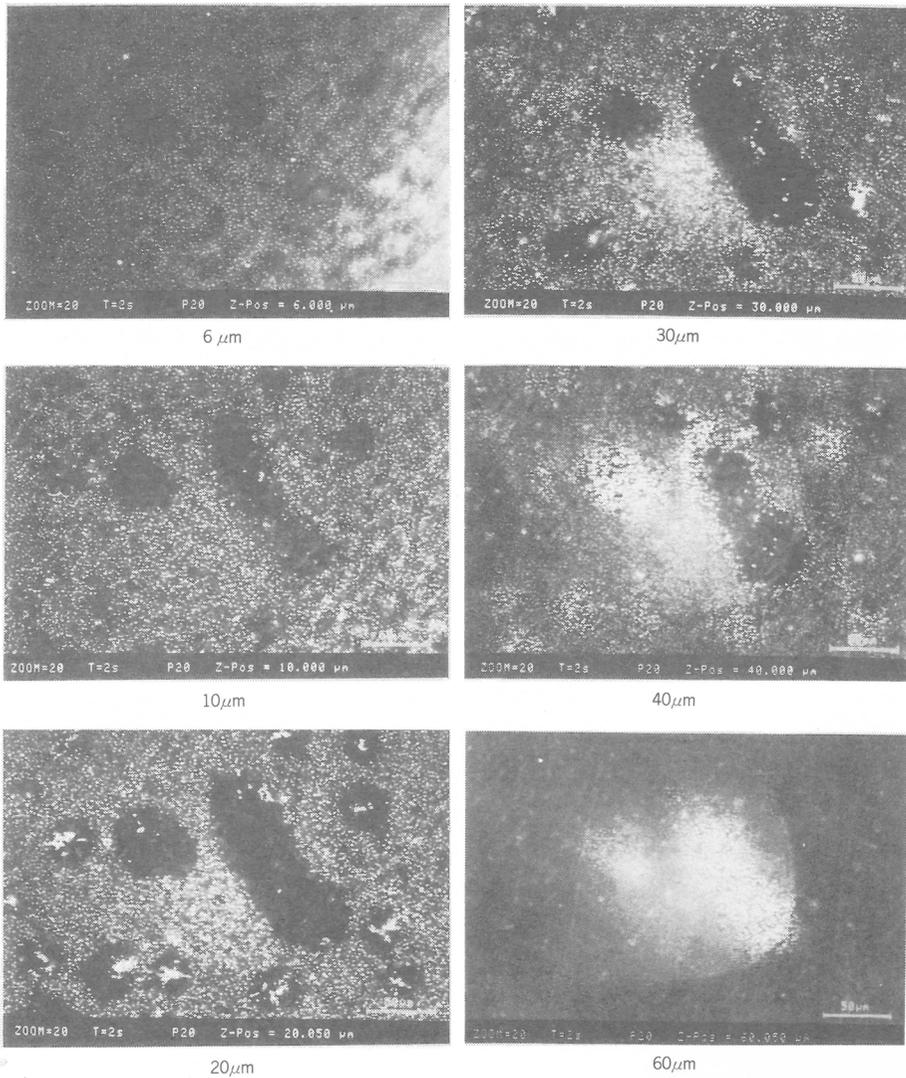


図2 共焦点レーザースキャン顕微鏡により観察されたコロイド分散系内部のVoid構造  
ラテックス：N100，濃度3%，溶媒：H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O混合系，(a)，(b)は分散系上端から10μm，  
20μmの深さにおける構造を示す。

は10μmから20μmの間で，後者では6μmから30μmの間で，Voidの断面が大きくなっていることである。Voidの形成がwall効果によるものであれば，より深い場所ではVoidは小さくなくても良いと思われるが事実は逆である。つまり，Voidはwall効果による何らかのartifactではなきと結論される。またさらに図3を観察すると，断面は30μmを過ぎると小さくなり，60μmでは見られなくなっている（この深さではVoidがあった部分が非常に明るく写っているが，これはVoid内に粒子が存在しなかったため入射光が粒子に反射されること無く到達したためである）。この写真から，当該のVoidは長さが約60μm最大直径130μmにも達する巨大なものであることがわかる。次にVoidの寿命についてである。非常に明確な数値による解答を与えられる段階ではない。条件によって大きく変化するものと思われる。たとえば，既報のケース<sup>5)</sup>では，同一場所で反射型顕微鏡で観察されたが，撮影開始後少なくとも4秒間はVoidが維持されたが，53秒後には消失していた。レーザースキャン法では，一つの画面を走査するのに2秒を要し，一定の間隔で水平面を次々に走査していく方法が採用されているため，図2の場合の二つの画面の撮影時刻には30秒程度のずれがある。また図3においては，6μmと40μmの間のずれは150秒程度である。これらの数値が二つのVoidの寿命であるとは即断できないけれども，10<sup>-6</sup>や10<sup>-9</sup>秒のオーダーで生成消滅を繰り返している様子ではないことは確かである。

今後さらに詳細かつ系統的な研究が必要な問題であるが，現段階で指摘しておきたいことは，Voidの持つ意外性であろう。巨視的には明らかに均一に見える分散系の中に，かなり巨大かつ安定なVoidが顕微鏡法で確認できることは重要である。仮りに，図3の大きさが典型的であるとすると，とうていX線散乱法によって検知できるサイズではない。つまり，従来の散乱法ではこのような巨大な構造的不均一性を検出することは不可能である。このことは，これまでVoid構造が全く留意されなかった理由の一つと思われる。今後，コロイド分散系のみならず，溶液・液体一般において，特に相互作用の強い系において，Voidの存在を考慮することが肝要であろう。

コロイド系のこれまでの理論によれば，粒子間には静電的斥力のみが作用するとされているが，



**図3** 共焦点レーザースキャン顕微鏡による分散液内部のVoid構造  
 ラテックス：N1000，濃度 2%，溶媒：H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O。6枚の写真は分散液上端から  
 6，10，20，30，40，60 μmの深さで撮影された。写真の下に50 μmのスケールを示した。

仮りにこの説明が正しいとすると，Voidの界面の粒子はVoid内部に突き飛ばされるはずであり，Voidは存在できない。Voidの存在はラテックス粒子間に引力が存在することの証明である。

#### 文 献

- 1) J. Perrin, Les Atomes, Libraire Felix Alcan, Paris 1913.
- 2) R. Zsigmondy, Nobel賞受賞講演(1925).
- 3) A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, K. Kobayashi, S. Hachisu, *J. Coll. Interface Sci.*, **44**,

330(1973).

- 4) N. Ise, *Angew. Chem.*, **25**, 323(1986).
- 5) N. Ise, H. Matsuoka, K. Ito, H. Yoshida, *Faraday Discuss.*, **90**, 153(1990).
- 6) N. Ise et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8974(1985).
- 7) H. Kitano, S. Iwai, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1867(1987).
- 8) K. Ito, H. Nakamura, H. Yoshida, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6955(1988).
- 9) この方法の詳細については次の文献を参考にされたい。K. Ito, H. Okumura, H. Yoshida, N. Ise, *Phys. Rev.*, **B41**, 5403(1990).
- 10) D. C. Prieve, S. G. Bike, N. A. Frej, *Faraday Discuss.*, **90**, 209(1990).
- 11) I. Sogami, T. Yoshiyama, *Phase Transition*, **21**, 171(1990).
- 12) H. Matsuoka et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **88**, 6618(1991).
- 13) N. Ise, Proc., 19th Yamada Conference on Ordering and Organizations, N. Ise and I. Sogami ed., World Scientific, Singapore, **1988**, p.624.
- 14) R. Kesavamoorthy, M. Rajalakshimi, C. B. Rao, *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 7149 (1989).
- 15) K. Ito, H. Yoshida, N. Ise, *Chemistry Lett.*, **1992**, 2081.
- 16) S. Dosho et al., *Langmuir* in press.

# オイルショックから新合繊へ

瀧沢 春樹\*

H.Takizawa

## 1. はじめに

オイルショック後の世界経済に変化は、世界の合繊3大地域の合繊企業に対しても大変革を迫るものであった。その最大の変革はNIES, ASEANおよび中国に代表されるアジアにおいて設備の大増設が進行し、自給のみならず高い輸出力を造成したことである。最近の統計ではアジアにおけるポリエステル繊維の生産能力は1983年の135万トン/年から1995年には525万トン/年へと約4倍もの超飛躍的拡大がなされるものと見られる。これは世界シェアにおいて24%から46%へとその重みを格段に増すことを意味する。これに対してアメリカやヨーロッパでは合併の推進や不採算事業からの撤退、また逆に得意繊維への集中といったむしろ後向きの対応に迫られ生産を縮小して行った。

一方、日本の合繊企業はこれら欧米の行き方とは全く異なった道を進めることにより体質改善を成し遂げてきた。

すなわち、日本の合繊企業においては、

- ① 高速製糸などワンステップ生産方式への積極的投資による合理化の推進
- ② 量の拡大を求めず高付加価値による利益の拡大(新合繊の創出)
- ③ 新合繊によるテキスタイル事業の拡充

など独自の対応策に成功し、合繊のテキスタイル素材としての価値を世界に認識させた。これは製糸から糸加工、織編そして染加工に至る一貫した新技術開発が緊密な連携の下に行われる日本独自の業界システムと、もちろんこれに係わる個々の企業の懸命な技術・商品開発に邁進した努力と着実な合繊に関する基礎研究が結実したことにはかならない。繊維産業は発展途上国にとの国際分業論もあったが、日本の合繊産業は先進国型として生き残り、さらには「合繊新時代の創出」という将来への明るい灯が見えてきていると言えよう。

## 2. オイルショックからの再生(日・米・欧の合繊メーカーの対応)

1973年の第1次オイルショックから1979年の第2次に至るオイルショックは日・米・欧の合繊メーカーが嫌が上にも大変革を促した。この変革の1st Stageはいずれにおいても過剰設備の削減で始まった。米国においてはこれが第1にそれぞれの競争力判断による構造調整により寡占化の進行(例: Hoechst社によるCelanese社の買収、またごく最近においてはDu Pont社によるICI社のN-66の統合など)、第2は不採算事業からの撤退(例: Du Pont社によるPET産業資材分野からの撤退など)、第3にはそれぞれの得意繊維分野への特化(例: Allied社によるPET産業資材分野への重点化など)という具体策で実施された。

また、欧州においてはダビニオン協定に基づいて第1次('78~'81)、第2次('81に~'85)の2回にわたって共同設備削減が合計35%にわたって実施された。さらに、日本においても特定不況産業安定臨時処置法('78~'82)によって各社一律14%の削減の実施がなされたことは記憶に新しい。

1st Stageの削減に続く2nd Stageの対策はそれぞれの事情に基づく競争力の強化である(表1)。

\* 帝人株式会社

表1 日・米・欧 化合繊メーカーの対応(復権)

環境変化	対応	米国化合繊メーカー	西欧化合繊メーカー	日本化合繊メーカー
オイルショック 第1次 '73年 第2次 '79年	設備削減	・競争力判断による構造調整 →寡占化 不採算事業からの撤退 得意繊維・用途に特化	・ダビニオン協定による共同削減 第1次削減('78~'81) (一律17%削減) 第2次削減('81~'85) (目標18%削減)	・特定不況産業安定臨時処置法 ( '78~'82) 各社一律削減→14%削減達成
円高不況(日本) '86年  景気上昇 住宅・自動車好調 ( '87年~)	競争力強化	①特定分野へのシフト→大量生産による低コスト化 研究開発の効率化 ②衣料→カーペット・家庭用品・産業資材比率アップ ③MFA(輸入増加抑制)		①高付加価値, 機能製品の 積極的開発・投入(異業種協力) ②不採算輸出の内需転換 (工業用途等) ③近代化投資 新鋭設備の導入→コストダウン (高速紡糸, 自動化・無人化)
	リストラク チャリング		事業, 工場の縮小, 撤退 生産設備, ラインの統廃合 従業員の削減 組織, 費用の合理化	
	その他	<div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;">化合繊事業のグローバル化(韓台, アセアンの台頭)</div> <div style="text-align: center;">↓</div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 45%; text-align: center;">一般化合繊では再び競争力にかけり</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 45%; text-align: center;">先進国型化合繊産業として 生き残れるか</div> </div> </div>		

欧米では、①特定分野へのシフトを図り大量生産によるコストダウンと研究開発の効率化を狙う、②従来の衣料用途からカーペット、産業資材分野へのシフト、③繊維以外の化学品への注力、④人員の削減、⑤MFAによる輸入増加への規制、などが取られた。特徴的なのはいずれも現状の能力の中での変革であって決して前向きの対策ではないということである。

これに対して日本の化合繊メーカーでは特にNIES諸国の量産型生産体制による激しい追い上げの状況に直面しつつ、①高速紡糸、自動化、無人化、などによる新鋭設備の導入、②不採算輸出の内需転換策による収益性の改善、③そして何よりも新化合繊に代表される高付加価値商品の開発および異業種との協力による新機能商品・新用途の開発などの対策が取られ、欧米に比して積極的に競争力の強化が図られていることが大きな特徴である。

欧米方式による従来価値観に止まる一般化合繊の中での再構築(リストラクチャリング)では再び新たな再構築を必要とするであろう。日本的な新しい技術・商品による他との差別化が初めて先進国型化合繊産業の実現を可能にするものと考えられ、これが実現して化合繊産業は真に確固たる地盤を築き、生き残りを越えて再び新たな成長を始めるものと信じるものである。

本論文ではこのようにオイルショックからの再生を見事に果たした日本の化合繊産業が、大学などにおける合成繊維の基礎研究の蓄積の上に立って、化合繊メーカー・テキスタイルメーカーとのたゆまざる技術開発・商品開発への努力によって築き上げた“新化合繊”の誕生から現状そして将来の課題・展望について帝人の例を挙げながら述べ、今後の化合繊の一層の発展の一助になればと纏めたものである。

### 3. 新化合繊の誕生

#### (1) 新化合繊の開発背景

2度にわたるエコノミーショック、すなわち、オイルショックと円高不況に対する日本の繊維産業が選んだ再生の道は、他の先進国と全く異なったものであることをすでに述べた。

それは、韓台の追い上げにも負けない高付加価値(素材・商品)化であり、高度な消費者ニーズが求められる内需指向であった。もちろんその背景には、高速製糸技術などの革新技术開発がミートされ、この結果、今までの合繊感性では得られなかった新感性素材「新合繊」が誕生した。時に1987年であった。

(2) 新合繊とは

新合繊の定義は、今までのシルクライク・ウールライクなどの天然繊維への模倣とは異なり、合繊素材の個性を主張し、その結果、天然にない新感性、新機能性を表現したものである。その技術開発思想は図1のごとく、従来合繊糸開発手段と異なり、特に異業種との協力

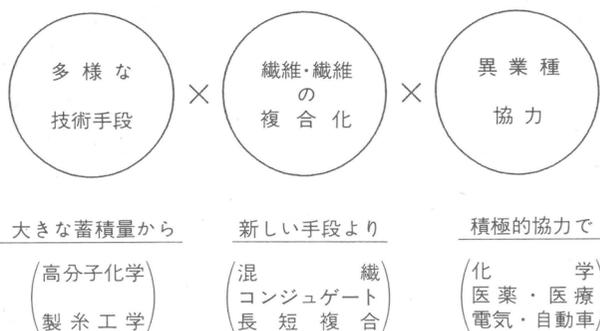


図1

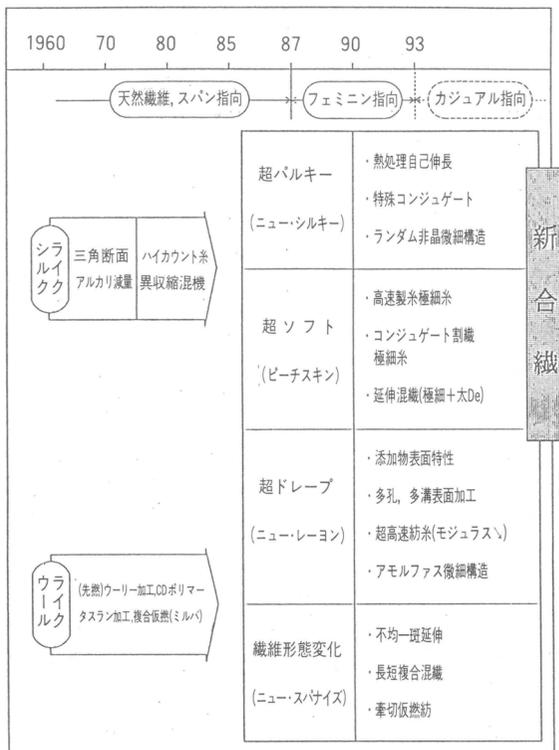


図2 新合繊の技術内容

による開発が特徴的である。

(3) 新合織の技術内容

「新合織」は、合織の要素技術のたゆまざるレベルアップとその複合化による新感性・機能性の追求であり、特に感性面での開発については(図2)に示される4フィールドの構築に成功した。また、各フィールドにおける感性の特徴は表2の通り。

表2 新合織の素材タイプ

	分類	織物の品質管理
1	超バルキー素材	絹のふくらみを越えた高バルキー、ウォーム感
2	超ソフト素材	天然繊維には存在しない細さによるファイントッチ
3	超ドレープ素材	無機微粒子による合織ならではの高ドレープシルエット
4	形態変化素材	繊維表面を変化させた、天然素材的な触感、ドレープ性

この結果、1988年より各メーカーから「新合織」の開発が本格化し、現在までの新合織マップを作成すると表3の通りとなる。

表3 合織8社の新合織

フィールド メーカー	超バルキー (ニューシルキー)	超ソフト (ニューピート)	超ドレープ (ニューレーヨン)	形態変化 (ニュースパナイズ)
クラレ	ニンファス	ランプ シャイン・アップ	XY-E	デフォール
東洋紡	ジーナリビエラ	スーパーシルフローラ	クリスベルループロ	
カネボウ	レジェール	ザビーナPS クラウゼン ナスカ		トレビュー
帝人	アジェンティ	アスティ イーゼル ミクセルVI	エムールII	フェプロテブラa
東レ	シルックシルデュー	サミア リーバークP ピセーム	シルックシャトレース	シルックロイヤルS
ユニチカ		マイクロラス ロミーナ プロップセーム		ミキシーL
三菱	オーディ	ミクループ		クリセタ
旭化成	デュオII	コンセプト21	ベアニー	フォンタナム

(4) 新合織開発事例

A. アジェンティ®(1987年発表；帝人)

アジェンティ®は、帝人の超バルキー素材の代表であり、絹の特性(発色性、光沢、ドレー

ブ性)に新しい感性(高い反発性能, 高バルキー性)を複合化させた新感性素材であり, 製造技術として業界初の弾性差混織技術を開発した. 他社の超バルキー化技術が高収縮差混織技術使用に対し, アジェンティ®の収縮によらない弾性差混織バルキー技術は, 「マイクロウェーブ構造」による高反発性とナチュラルな織物表面乱れを与え(図3, 図4), 薄地から厚地用途への幅広い商品対応ができています.

{ '89年 織研合織賞, 日経優秀製品賞 受賞 }  
 { '92年 繊維学会賞 受賞 }

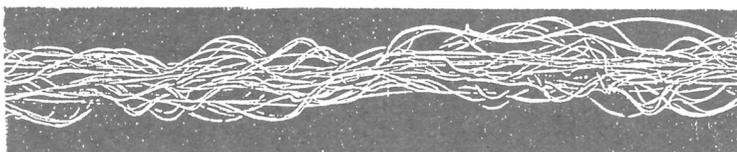


図3 アジェンティ®マイクロウェーブ構造



アジェンティ®

高収縮差混織糸

図4 アジェンティ®の織物表面形態

#### B. テプラα(1990年; 帝人)

テプラαは, 帝人のニュースパナイズ素材の代表であり, ファッションの流れがフェミニンからスパンカジュアル指向するに当たり, 他社に先がけて開発したスパナイズ素材である(図5). 従来の新合織特性に, フィラメントに欠如していたスパン調タッチを与えた, スパナイズド・ドレープ風合い素材であり, 繊維表面を多孔, 多溝化する特殊ポリマーおよびその表面形態制御技術, およびスパナイズドタッチを付与する均一分散延伸技術により開発された. 折からの「ハリ, コシ, ドライ」ブーム対応素材として最適であり, 現在の新合織主力素材に成長しつつある.

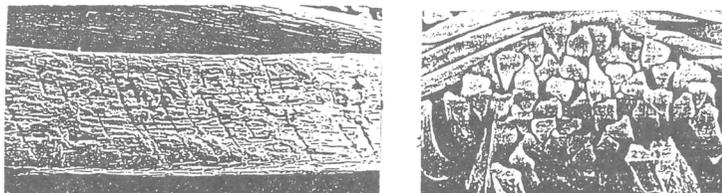


図5 テプラα®の表面形態と斑分散断面形態

#### 4. 新合繊時代実現への、残された課題

##### (1) 「新合繊時代」構築のための課題

日本の繊維産業を「先進国型繊維産業」に変革するのが、日本繊維産業の生き残りの道であることは前にも述べたが、この必要条件の一つが「新合繊時代の構築」である。このための開発目標として次の二つのコンセプトを提案することができる。

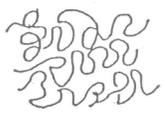
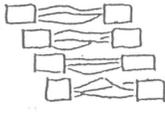
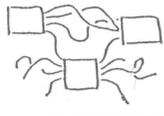
合 繊 の 未到達である天然 繊維の本質への肉薄	合繊でしかできない 新しい感性・機能 を作り、新しいファッ ション・アメニティ ーを作り出す。
MORE NATURAL (BIO-MIMETIC)	SUPER SYNTHETIC (INTELLIGENT)

##### (2) 「新合繊時代」のための革新技術

「新合繊時代」を構築するためには、技術的なジャンピング(革新化)が伴わなければならない。帝人(株)としては、現在このための技術開発として二つの方向で検討を行っている。

一つは「高速製糸技術(HOY)」の駆使であり、ポリエステルにおける高速製糸(5,000~7,000m/分)による新しい物性挙動に注目し表4のような新しい感性、機能を開発している。

表4 ポリエステル高速製糸(HOY)の物性特性

		FOY (SDY)	HOY (特 徴)	
構 造	未延伸糸			<ul style="list-style-type: none"> <li>濃染化</li> <li>PETの耐フィブリン性向上(⇒スポーツ衣料)</li> </ul>
	延伸糸			
	結晶サイズ	小 (35Å)	大 (40~100)	
	非晶配向	高 (0.14)	低 (0.04~0.11)	
力学特性	ヤング率	高 1,250kg/mm <sup>2</sup>	低~高 900~1,200	<ul style="list-style-type: none"> <li>ソフト感のコントロール</li> </ul>
	応力10%	高 4.2g/de	低~高 2.0~4.0	<ul style="list-style-type: none"> <li>易起毛性</li> </ul>

もう一つは、「コンジュゲート技術」の駆使である。

コンジュゲート紡糸は、「新合繊」における極細繊維製造技術に広く利用され、薄起毛調感性を送り出してきた。しかし図6にみられるごとく、コンジュゲート技術により、新機能性や今までとは異なる新感性表現の可能性があり、今後の有力な技術手段となるであろう。

##### (3) 「新合繊時代」への芽(PET中心)

'87年より始まった「新合繊」ブームは、すでに4年を経過し、かつ流行の変化の兆しも現われてきており、新しい「新合繊」開発ステップに入りつつある。「新合繊時代」構築の

割織極細 (マイクロファイバー)			機能性付与 (制電, 吸湿...)			新感性付与 (高外觀, きしみタッチ...)		
組成	形態	技術手段	組成	形態	技術手段	組成	形態	技術手段
PET / NY		分割型	PET		エーテルア (芯) /Reg	PET		三花弁スリット
PET / ST		海島型	PET		エーテルア (芯) /Reg	PET		Reg/CD ミキ ング
PET / NY		分割型	PET		エバ ール (芯) /Reg	PET		熱収縮差 ↓ 潜在ネジレ
PET / NY		分割型	PET		PBT / PET			
PET / ST		分割型						

図6 新しいコンジュゲート技術の拡大

ためにも現在は大変重要な時期と思われ、我々も新しい開発技術を駆使して新素材開発を進めている。

「シルドール®」は、「ランダムスピニング」という高速特殊製糸で造られるニューシルキー素材であり、図7のような非晶部ポリマーがミクロランダム配向を示す。

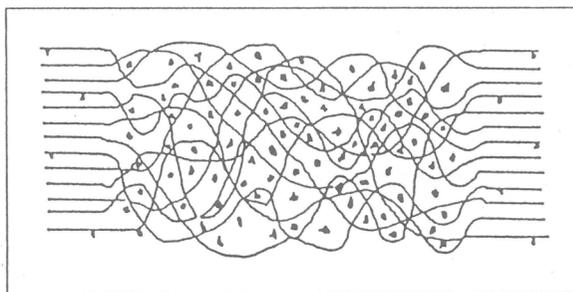


図7 シルドール®の非晶構造ゲル

この結果、極めて高い発色性および低結晶構造からの“軽量感”が得られる。同じような低結晶構造特性を追求し、コンパクトなアモルファス構造による高反発性と防皺性を求めたのが「ルカロ®」(図8)であり、着用機能を生かしてユニフォーム用途での展開を実施中である。

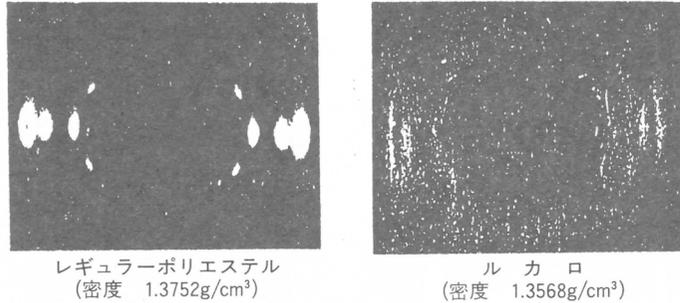


図8 ルカロ®のアモルファス構造

快適機能性についても「レクセ®」と「ウェルキィ®」の開発を実施している。

「レクセ®」は、ポリエーテル・エステル系弾性糸であり、ウレタン系弾性糸とほぼ同等の弾性機能を持ちながらポリエステル機能を有するもので、ポリエステルによる弾性布帛(ストレッチフィット性)の可能性を求めたものである(図9)。

「ウェルキィ®」は、HOY製糸技術による多孔型中空繊維であり(図10)、かつ繊維表面の微細孔は中空糸の中心迄貫通している。このため、繊維表面の細孔による毛細管現象により吸汗作用が働き、表面の多孔質は「ドライタッチ」風合いを与える。

特に、これまで開発された「新合繊」に盛夏用清涼素材が少なかったために「ウェルキィ®」は高いユーザー評価を受けつつある。

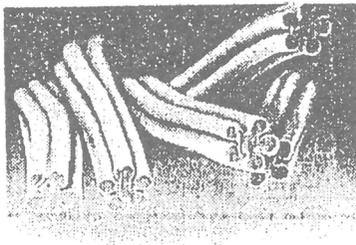


図9 レクセ®

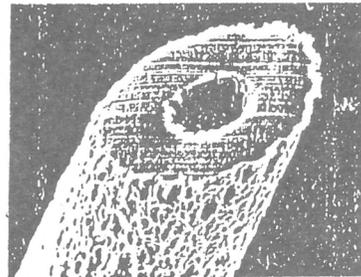


図10 ウェルキィ®

## 5. 今後への期待

- (1) 本論文の主旨である「新合繊時代の構築」は、日本繊維産業が先進国型産業として発展するための必要条件である。この実現のためには、異業種技術との交流、産学との一層の協力が必要であり、技術の蓄積(深化および幅の広がり)、複合化により他の先進国にない、特徴のある繊維産業に育ててゆきたい。
- (2) 「新合繊」の将来としては「新合繊文化」を培ってゆきたい。その思想は「天然繊維に学ぶ」

と共に「合繊個性を追求」することにある。前者としては発色性、着用疲労、快適性などの課題が、後者としては合繊独自の新感性、新機能の追求があり、新ファッション、新機能ニーズに立ち所に対応できる「新合繊商品システム」を確立し、カスタマーニーズへの根強い浸透を図ってゆきたい。



# リン酸修飾型オリゴヌクレオチドの合成と分子認識

清水 剛夫<sup>\*1</sup>, 北村 昌紀<sup>\*1</sup>, 福井 謙一<sup>\*2</sup>  
T. Shimidzu M. Kitamura K. Fukui

## 1. はじめに

DNAやRNAは生体における情報伝達高分子である。このDNAやRNAのフラグメントともいべきオリゴヌクレオチドを化学的に修飾することにより、オリゴヌクレオチド本来のDNAあるいはRNAの塩基配列を認識する性質に立脚した新しい機能をもつオリゴヌクレオチド誘導体の設計が数多く行われている。

本研究では、遺伝子発現において、DNAやRNAの塩基配列を特異的に認識して結合し、遺伝子発現を制御する酵素耐性を有するオリゴヌクレオチド誘導体、いわゆるアンチセンス<sup>1)</sup>の合成とその性質、ならびに新規な光機能基であるP(V)ポルフィリンを導入したオリゴヌクレオチドによりDNAやRNAの塩基配列を、電子移動を利用した蛍光プローブ法による超微量検出する試みの二つを行った。

## 2. リン酸ジエステル修飾型オリゴヌクレオチドの合成とその性質

リン酸ジエステル結合を化学修飾したオリゴヌクレオチド誘導体は生化学的に安定であり、アンチセンス法による遺伝子発現の制御に適用できる可能性が注目されている。そのため、その合成法ならびに相補鎖とのハイブリッド形成能などの化学的性質に関する研究が重要となっている。しかしながら、リン酸ジエステル結合に置換基を導入することによって生じるジアステレオマーによる立体的配向に起因する性質については十分な理解が得られていない。本研究では、これを明らかにするために被修飾リン原子のchiralityを評価して、被修飾リン原子における絶対的配置を制御したリン酸修飾型オリゴヌクレオチド誘導体を合成し、相補鎖とのハイブリッド形成能を明らかにすることによって、リン酸修飾型オリゴヌクレオチド誘導体のアンチセンスDNAとしての有用性を検討した。

### 2.1 被修飾リン原子における絶対配置を制御したチミジル酸 11 量体[(dT)<sub>11</sub>]誘導体の合成

絶対配置が制御された修飾リン酸ジエステル結合を導入するための方法として、(1)不斉反応、(2)修飾リン酸基をもつヌクレオチドを反応剤として用いる反応、(3)修飾リン酸ジエステルをもつ二量体誘導体を反応剤として用いる反応、が挙げられる。本研究では、現在まで(3)の方法に固相法を適用して、絶対配置が制御されたホスホロモルホリデート結合をもつ(dT)<sub>11</sub>誘導体を合成した。ホスホロモルホリデート結合は新規な修飾リン酸ジエステル結合であり、酸性・塩基性条件でもそのP-N結合は安定であり、また、耐ヌクレアーゼ活性を有することをすでに確認した<sup>2)</sup>。具体的な合成方法を図1に示す。これまで(3)の方法に用いられた二重体誘導体の多くは、そのジアステレオマーの分離が逆相HPLCによって行われていたが、本研究で合成したジチミジンホスホロモルホリデートはシリカゲルカラムによって容易に分離することが可能であり、大量合成を可能にする。ジチミジンホスホロモルホリデート各ジアステレオマーを逆相HPLCにおける溶出順序にし

<sup>\*1</sup> 京都大学工学部分子工学専攻

<sup>\*2</sup> 基礎化学研究所

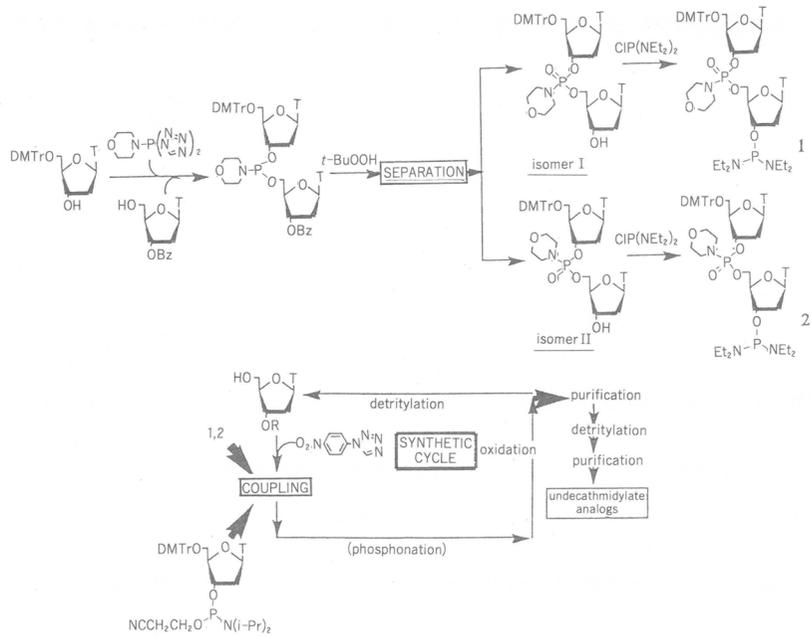


図1 チミジン 11 量体誘導体合成スキーム。  
出発 2 量体分子の合成(上)と 11 量体合成法(下)

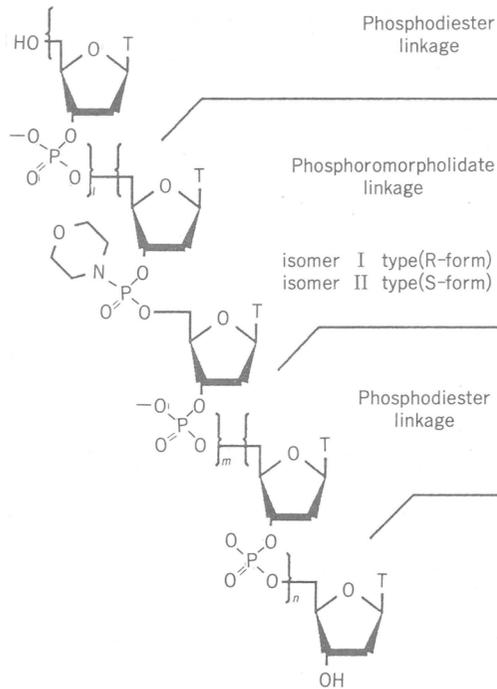


図2 チミジン 11 量体誘導体の構造模式図

たがって isomer I 型, isomer II 型と呼称した. これらの 11 量体 [(dT)<sub>11</sub>] への導入において, リン酸化にはビスジエチルアミノホスホクロリダイトを用い<sup>3)</sup>, カップリング反応はホスホロアミダイト法に準じて行った. 反応は迅速・定量的に進行した. アンセチセンスにおける修飾リン酸基の効果を評価は, この方法で絶対配置, 位置および異なったホスホロモルホリデート結合をもつチミジンのみからなる (dT)<sub>11</sub> 誘導体をそれぞれ合成して行った. それらを図 2 ならびに表 1 に示す.

## 2.2 (dT)<sub>11</sub> と poly (dA) のハイブリッドの安定性

表 1 Poly(dA) と各種チミジン 11 量体誘導体のハイブリッドの融解温度 ( $T_m$ )

	1	m	n	Sequence of undecathymidymidylate analogs	$T_m$ (°C)
I-1 (e)	0	1	8	T <sub>p</sub> T	24.8
II-1 (e)	0	1	8	T <sub>p</sub> T	28.6
I-1 (c)	5	1	3	T <sub>p</sub> T	22.0
II-1 (c)	5	1	3	T <sub>p</sub> T	29.7
I-3 (e)	0	3	4	T <sub>p</sub> T	9.2
II-3 (e)	0	3	4	T <sub>p</sub> T	29.1
I-5	0	5	0	T <sub>p</sub> T	not observed
II-5	0	5	0	T <sub>p</sub> T	28.4
	0	0	10	T <sub>p</sub> T	30.4

$T_m$ 's were measured in 10mM phosphate buffer (pH 7.2) containing 150mM sodium chloride at total nucleoside concentration of  $4 \cdot 10^{-5}$  M. **p** and **p** represent isomer I (R-form) and isomer II (S-form).

各 (dT)<sub>11</sub> 誘導体とその相補鎖である poly (dA) が形成するハイブリッドの安定性を評価するため, その融解温度 ( $T_m$ ) による熱的安定性を求めた. 表 1 にそれを示す.

ホスホロモルホリデート結合が isomer I 型である (dT)<sub>11</sub> 誘導体 [I-1 (e), I-1 (c), I-3 (e), I-5] と poly (dA) とのハイブリッドの  $T_m$  は, 天然型の (dT)<sub>11</sub> と poly (dA) のハイブリッドの  $T_m$  より低く, isomer I 型ホスホロモルホリデート結合の導入数とともに低下した. 導入数が一つおきに 5 個入ると, もはや測定温度域で  $T_m$  を示さなかった. このように, isomer I 型ホスホロモルホリデート結合の導入はハイブリッド形成能の低下の要因となった. これに対して, ホスホロモルホリデート結合が isomer II 型である (dT)<sub>11</sub> 誘導体 [II-1 (e), II-1 (c), II-3 (e), II-5] と poly (dA) とのハイブリッドの  $T_m$  はいずれも約 30°C であり, 天然型の (dT)<sub>11</sub> と poly (dA) のハイブリッドの  $T_m$  とほぼ同じであった.

ハイブリッドの安定性は, 一般にイオン強度の影響を大きく受ける. この isomer II 型誘導体のハイブリッドのイオン強度に対する安定性を, II-5 と poly (dA) の系を例にとって検討した. この系ではイオン強度を低下させても, 天然型の (dT)<sub>11</sub> と (dA) のハイブリッドに見られるほど  $T_m$  の大きい低下はなく, イオン強度変化に対する大きい安定性を示した. これは, モルホリノ基の導入により poly (dA) との電荷反発が減少したことに起因すると考えられる. このように isomer II 型誘導体は, 修飾リン酸基の数や位置によらず天然と同様のハイブリッド形性能を有し, むしろイオン強度の影響を受けにくい特徴を示した.

ハイブリッドの安定性と被修飾リン原子における絶対配置との関係については, これまで, メチルホスホネート型の誘導体の研究があり,  $T_m$  は S 体では低く R 体では高いと報告されている<sup>4)</sup>. それには S 体では置換基がハイブリッドの主溝側に近い配向もち, ハイブリッド構造に立体効果をもつものに対し, R 体では置換基はハイブリッドの外側を向いており立体効果をもたない, と結論して

いる。しかし、本研究のホスホロモルホリデート型では、二次元NMRによりそれぞれR体によりそれぞれR体・S体と推定した<sup>5)</sup>。isomer I, isomer IIのリン原子における絶対配置によると、ハイブリッド構造の安定性と修飾リン原子における絶対配置との関係がメチルホスホネート型誘導体の場合と逆であった。このことは今後、このアンチセンス法による遺伝子発現制御分子の設計に対して、修飾リン原子におけるコンホメーションや置換基の立体効果のみならず、新たに置換基の物理化学的性質の関与の必要性を指摘するものである。

### 2.3 ハイブリッド構造

次に、ハイブリッドの構造について、修飾リン酸基が一つおきに5個入った(dT)誘導体I-5, II-5とについて、poly(dT)とのハイブリッドについて、天然型の(dT)<sub>11</sub>とpoly(dA)のハイブリッド構造との比較において、円二色性スペクトル(CD)により評価した。CD測定はT<sub>m</sub>測定と同じ条件でおこなった。

I-5とpoly(dA)ハイブリッドのCDスペクトルは、それぞれ単独で測定したCDペクトルを重ねたものに等しく、また測定温度による変化が見られなかった。これはI-5とpoly(dA)が測定温度域でハイブリッドを形成していないことを示している。

一方、II-5とpoly(dA)のCDスペクトルの形状は、天然型の(dT)<sub>11</sub>とpoly(dA)のそれぞれと類似していた。オリゴチミジル酸はpoly(dA)とB型二重らせんを形成することから、II-5とpoly(dA)のハイブリッドがB型二重らせんを形成していると結論した。また、II-5とpoly(dA)、天然型の(dT)<sub>11</sub>とpoly(dA)のハイブリッドともに、そのCDスペクトルは、T<sub>m</sub>である30℃前後で大きく変化した。これは、ハイブリッドの解離に起因する変化である。

### 2.4 結論

この研究では、リン酸を化学修飾したオリゴヌクレオチド誘導体のハイブリッド形成において、修飾リン原子における絶対配置が重要であるのみならず、リン酸ジエステル結合の置換基の物理化学的性質もまた重要であることが明らかとなった。今後、これを踏まえて、絶対配置を制御してリン酸ジエステル結合に導入するめより簡便な方法について、2.1の(2)に示した方法を検討するとともに、他の塩基配列をもつホスホロモルホリデート型誘導体を用いて、相補鎖とのハイブリッド形成能およびアンチセンスDNAとしての有用性の検討を行う。

## 3. オリゴヌクレオチドのP(V)ポルフィリン誘導体の合成と塩基配列認識のための電子移動による蛍光プローブ法への応用

光機能分子のうちでもポルフィリン系の化合物は、DNAと強い親和性をもつことや、さらには可視光照射によりDNA切断を引き起こすことが知られており、光治療への適用が近年検討されている。このようなポルフィリン系化合物をオリゴヌクレオチドに固定することは、塩基配列特異的光機能分子を設計する上で極めて重要である。しかしながら合成上の困難により、これまでそのような研究はほとんど報告されていない。

最近、われわれは、ポルフィリン系化合物のうち中心にリン原子を配位したP(V)ポルフィリン誘導体が水酸基と容易に反応し、リン原子の軸結合を介してアルキル基を容易に導入できることを見出した<sup>7, 8)</sup>。本研究では、これを利用してP(V)ポルフィリンをオリゴヌクレオチドに導入した新規な二つのタイプの核酸誘導体を合成した(図3)。すなわち、オリゴヌクレオチド誘導体として、スパーサーにエチレングリコールやその3量体の2種のリンカーを用いて、P(V)テトラフェニルポルフィリンの誘導体とピレンの誘導体を合成した。また、これらには、二つのジアステレオマーがある。さらに、これらの化合物の機能の一つとして、電子移動による蛍光プローブ法によるDNA塩基配列の微量検出について検討した。その原理を図4に模式的に示した。

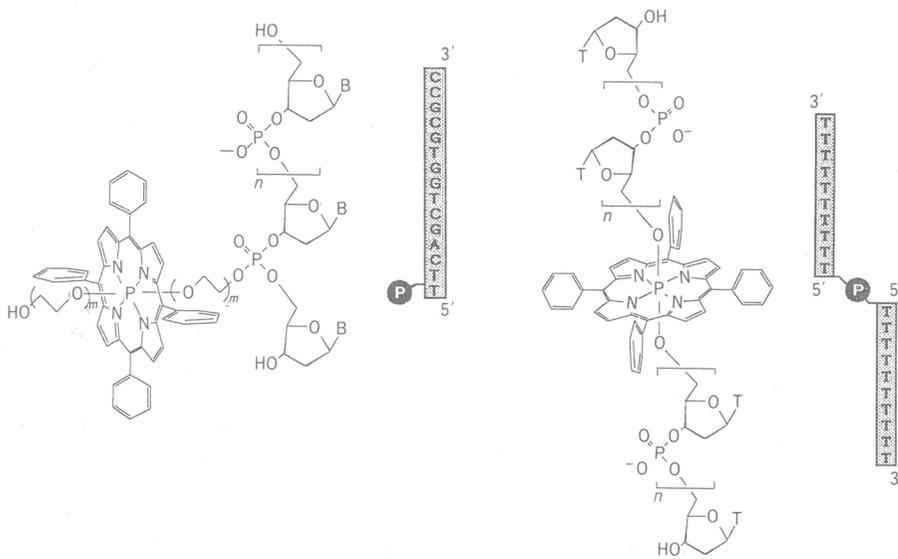


図3 オリゴヌクレオチドのP(V)ポルフィリン誘導体

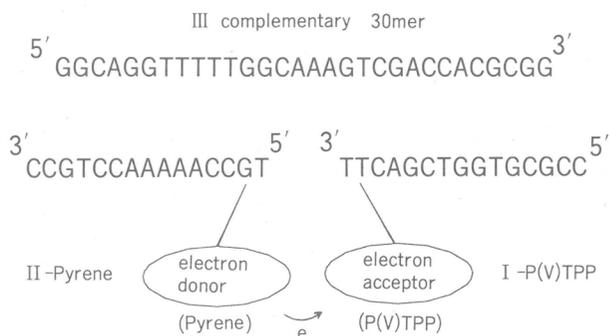


図4 電子移動型蛍光消光法による塩基配列検出

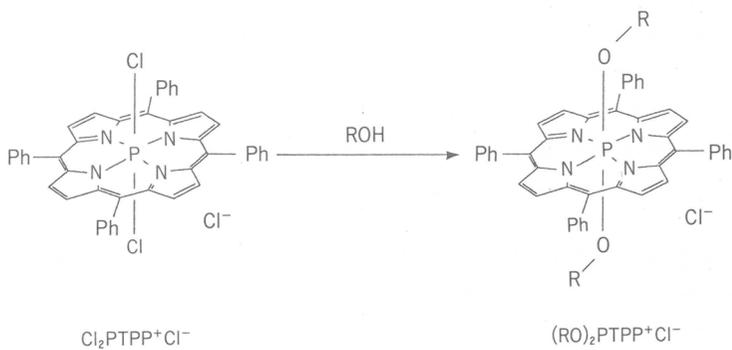


図5 ジクロロP(V)テトラフェニルポルフィリンの反応

### 3.1 リン酸ジエステル部にP(V)ポルフィリンをもつオリゴヌクレオチドの合成

P(V)テトラフェニルポルフィリン[P(V)TPP]の中心リン原子の軸方向に対称に塩素原子が結合したジクロロP(V)TPP( $\text{Cl}_2\text{PTPP}^+\text{Cl}^-$ )はアルコールの水酸基と容易に反応し、アルキル基を安定な軸共有結合の形で導入できる(図5)。この基本的反応とオリゴヌクレオチドの自動合成原理を適用して、以下に述べる塩基配列をもつ、オリゴヌクレオチドのP(V)ポルフィリン誘導体を合成した(図3)。

#### 3.2 P(V)TPPの蛍光消光による1本鎖DNAの認識

DNAの塩基配列を認識することは、遺伝子診断などにおいて重要である。現在は、成分のリンなどに放射性元素を利用する方法が主に用いられているが、被爆の危険をとめない、しかも均一系で認識できないといった欠点をもっている。

本研究においては、蛍光ラベルオリゴヌクレオチドとの相互作用によりDNAハイブリダイゼーションを検出する方法を検討した。蛍光ラベル間の相互作用として、分子間エネルギー移動を原理とする方法と分子間電子移動を原理とする方法の2種類が考えられる。エネルギー移動を原理とするハイブリダイゼーション検出の実験についてはすでに報告されているが<sup>10)</sup>、距離依存性が小さく、検出するDNAの塩基配列にミスマッチが存在するときでも正常な塩基配列として検出されてしまう。それに対して、本研究では距離依存性が大きい分子間電子移動を原理とするもので、それについて検討を行った。

原理を図4に示す。異なる蛍光ラベルをそれぞれ導入した二つの修飾オリゴヌクレオチドは、これらのみ存在するときは二つの蛍光ラベル間の距離が離れているので相互作用はあまりないが(A)、これらの修飾オリゴヌクレオチドと相補的な塩基配列を持つテンプレートDNAを加えることにより三つのオリゴヌクレオチドのハイブリッドが形成され、それにより2種の蛍光ラベル間の距離が接近し相互作用が生じ、電子移動による蛍光消光がみられる。この蛍光消光を観察することによってDNAのハイブリダイゼーションが検出できる。

本研究では、二つの異なる蛍光ラベルのうち、電子受容体としてP(V)TPPを、電子供与体としてピレンを用いた。P(V)TPPの励起状態の還元電位はおおよそ1.50 V、ピレンの基底状態での酸化電位はおおよそ1.16 Vであるので、P(V)TPPを励起することによりピレンからP(V)TPPへの分子間電子移動は十分に起こり得る。

二つの蛍光ラベル修飾オリゴヌクレオチドと相補的な塩基配列をもつテンプレートDNA(Ⅲ)は、DNA自動合成機により合成した。この場合、ヒト発ガン遺伝子フラグメントをモデルに選んだ。

蛍光強度の測定は、島津製作所のRF-503を、蛍光寿命の測定には堀場製作所のMAES-550を用いた。

蛍光スペクトル測定のサンプルの溶媒は、150mMの塩化ナトリウムを含む10mMの $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 緩衝液(pH=7.2)を用いた。サンプルの濃度については特に定めない限り、I-P(V)TPP、II-pyreneについては $2.5 \times 10^{-6} \text{ M/dN}$ 、Ⅲについては $5 \times 10^{-6} \text{ M/dN}$ を当量とした。

##### 3.2.1 P(V)TPPの蛍光消光によるDNAハイブリダイゼーションの認識

I-P(V)TPP・II-pyrene・Ⅲの3分子系によるP(V)TPPの蛍光強度を、Ⅲが存在するときと調べ比較した(図6)。(A)は系中にI-P(V)TPP・II-pyrene(それぞれ $2.5 \times 10^{-6} \text{ M/dN}$ )のみでⅢが存在しないときのP(V)TPPの蛍光強度である。これはI-P(V)TPPのみでII-Pyreneが存在しないときの蛍光強度とほとんど同じであった。それに対して(B)はI-P(V)TPP・II-PyreneにⅢを当量加えたときのP(V)TPPの蛍光強度である。(B)の蛍光強度は(A)の蛍光強度に比べてかなり低下しており、蛍光が大きく消光されていることが確認された。また、Ⅲの代わりにI-P(V)TPP・II-Pyreneにハイブリッドを形成しないオリゴヌクレオチド[poly(dA)またはpoly(dC)]を

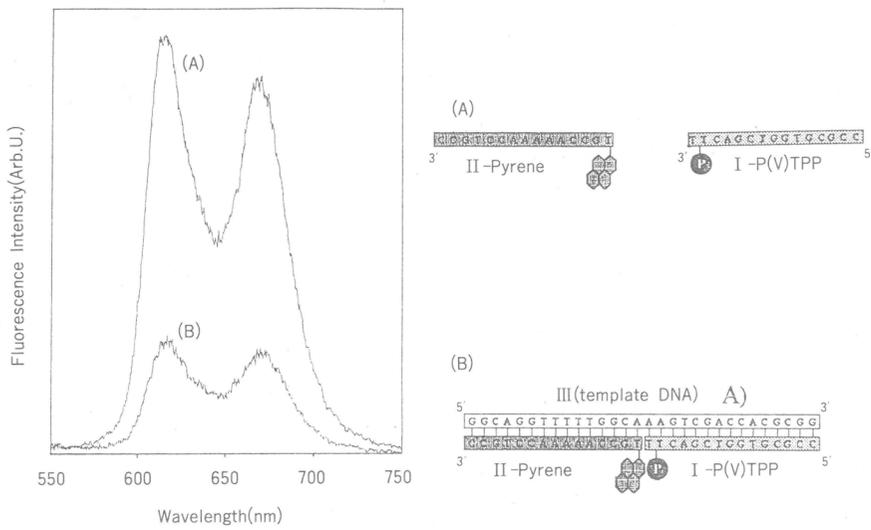
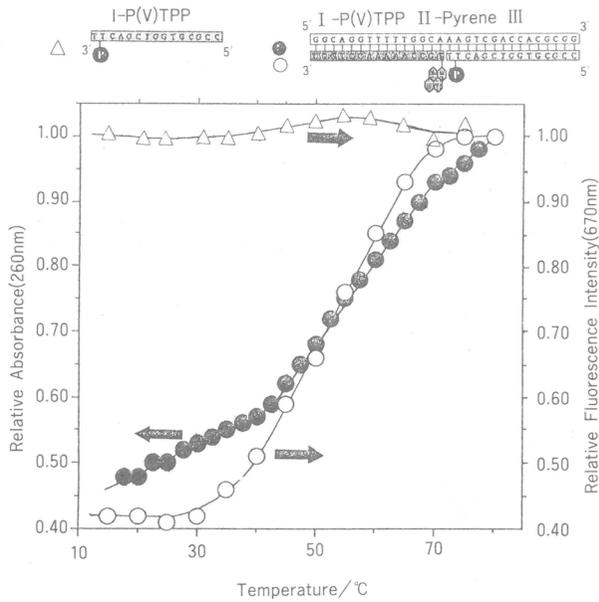


図6 P(V)TPPの蛍光消光



Melting curve of absorbance and fluorescence  
 ● I-P(V)TPP II-Pyrene III, Absorbance  
 ○ I-P(V)TPP II-Pyrene III, Fluorescence  
 △ I-P(V)TPP, Fluorescence

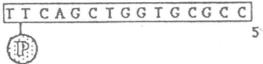
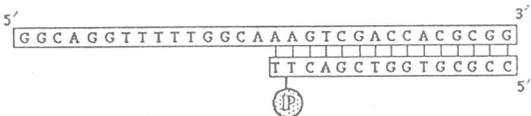
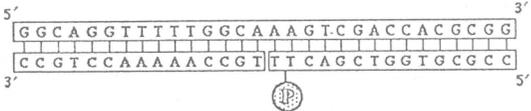
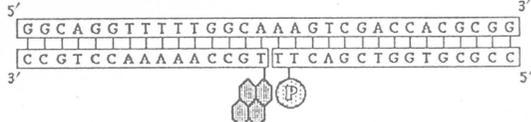
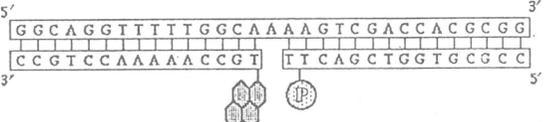
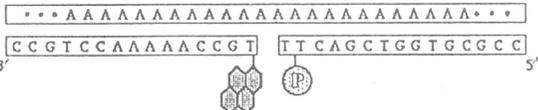
図7 I-P(V)TPP・II-Pyrene・IIIの吸光度と蛍光強度の温度依存性

加えた場合においても蛍光消光はほとんど起こらなかった。以上のことより、I-P(V)TPP・II-PyreneにIIIを加えたときのみP(V)TPPの大きな蛍光消光が起こることが確認された。

次に、この蛍光消光がI-P(V)TPP・II-Pyrene・IIIのハイブリダイゼーションによるものであ

るかどうかを確認するために、蛍光強度の温度依存性について検討した(図7)。まず I-P(V)TPP・II-Pyrene・IIIが当量で依存する3分子系の吸光度の温度依存性と蛍光強度温度依存性はほぼ一致

表2 各種組み合わせ系における相対蛍光強度

	TEG linker isomer		EG linker isomer	
	1	2	1	2
P(V)TPP 	1.00		1.00	
I-P(V)TPP 	0.63	0.62	0.53	0.48
I-P(V)TPP III 	0.70	0.68	0.33	0.36
I-P(V)TPP II III 	0.95	0.91	0.47	0.50
I-P(V)TPP II-Pyrene III 	0.44	0.42	0.19	0.24
I-P(V)TPP II-Pyrene III 	0.59	0.54	—	
I-P(V)TPP II Pyrene Poly(dA) 	0.62	0.61	0.51	0.50

し、 $T_m$  は約 55°C となり、ハイブリッドを形成していることが確認された。これに対し、I-P(V)TPP 単独の蛍光強度の温度依存性は 10°C から 80°C の間では見られず、その値は 3 分子系においてオリゴヌクレオチドがほぼ 100% 解離している温度での蛍光強度の値とほとんど同じであった。この結果は、P(V)TPP の蛍光消光が、I-P(V)TPP・II-Pyrene・III の三つのオリゴヌクレオチドがハイブリッドを形成することによって引き起こされることを示している。

### 3.2.2 分子間電子移動消光

以上の結果より、DNA がハイブリッドを形成することによって P(V)TPP の蛍光が消光されることが確認された。しかしながらこの結果だけでは、P(V)TPP の蛍光消光がピレンによって引き起こされたかどうかはわからず、ピレン以外にも核酸の塩基によって消光されている可能性も十分ある。そこで、この蛍光消光が実際にピレンから P(V)TPP への分子間移動によるものであるかどうかについての検討を滴定実験により詳しく行い、蛍光消光の主たる過程がピレンから P(V)TPP への電子移動であることを確認した。

また、オリゴヌクレオチドと結合している P(V)TPP の寿命はすべて長寿命成分と短寿命成分の 2 成分となった。これら 2 成分の比率はいずれにおいてもほぼ 7 : 3 となっている。さらに、長寿命成分についてはいずれにおいても余り大差なくほぼ単独の P(V)TPP の寿命に近く、短寿命成分については寿命の大小が相対蛍光強度の大小にほぼ一致しているという興味深い結果が得られた。このことは次のように考えることができる。オリゴヌクレオチドと結合している P(V)TPP は、コンホメーションなどさまざまな要因によって、相互作用のある状態とない状態の二つの状態が共存している。長寿命成分は相互作用のない状態、短寿命成分は相互作用のある状態を反映しているものと考えられる。

表 2 は、各種の組み合わせに対して、詳細な滴定法による定量実験の結果から得られる蛍光強度比の飽和値を相対値として、一覧したものである。

定量実験の様相、ならびに結果として得られた傾向の相対強度から、次の結論が導けた。

- (1) P(V)TPP 誘導体とピレン誘導体の間にはピレンからの電子移動による P(V)TPP の蛍光消光がおこる。
- (2) この蛍光消光は、塩基配列が相補的に合致したとき最大となる。
- (3) 1 塩基対分だけ塩基配列を乱すと蛍光消光は減少し、相補的でない塩基配列の場合や DNA プローブのない場合、あるいは、ピレン誘導体の存在しない場合と同様となる。
- (4) リンカーが短いほど、蛍光消光が鋭敏である。
- (5) ジアステレオマーの間に大きい差はない。

### 3.3 結論

この研究では、可視光に吸収帯をもち、軸方向に共有結合する 3 中心 4 電子型の P(V)ポルフィリンが、オリゴヌクレオチドの主鎖のリン酸ジエステル結合の光機能化に対して極めて興味深い修飾基でなることを示した。また、これを利用して、オリゴヌクレオチドの P(V)TPP 誘導体の塩基配列に特異的なハイブリダイゼーションに基づく蛍光消光を、距離依存性の大きい電子移動で行わせる方法が、核酸の塩基配列の検出に有用であることを示した。

今後、電子移動距離を厳密に制御することにより、本方法の有用性がより確かなものになろう。

### 文 献

- 1) M. Matsukura, K. Shinozuka, G. Zon, H. Mitsuya, M. Reitz, J. S. Cohen, S. Broder, *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S. A.*, **84**, 7706(1987).

- 2) H. Ozaki, M. Kitamura, K. Yamana, T. Shimidzu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1929 (1990).
- 3) K. Yamana, Y. Nishijima, A. Oka, H. Nakano, O. Sangen, H. Ozaki, T. Shimidzu, *Tetrahedron*, **45**, 4135(1989).
- 4) C. C. Smith, L. Aurelian, M. P. Reddy, P. S. Miller, P. O. P. Ts'o, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **83**, 2787(1986).
- 5) H. Ozaki, K. Yamana, T. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5899(1989).
- 6) H. Ozaki, M. Kitamura, K. Yamana, T. Shimidzu, *Nucleic Acids Res., Symp. Ser.*, **21**, 35(1989).
- 7) H. Segawa, K. Kunimoto, K. Nakamoto, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, in press.
- 8) K. Kunimoto, H. Segawa, T. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.*, in press.
- 9) M. Kitamura, A. Nimura, K. Kunimoto, H. Segawa, T. Shimidzu, *Nucleic Acids Res. Symposium Series*, **25**, 13(1991).
- 10) R. A. Cardullo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **85**, 8790(1988).

# 細胞融合に及ぼすポリエチレングリコールの効果

中島 直喜\*, 筏 義人\*  
N. Nakajima Y. Ikada

## 1. 緒言

近年のバイオテクノロジーの著しい進歩の中で、その中核を担っている技術に、遺伝子組み替えと細胞融合法が挙げられる。細胞融合法は、雑種細胞を作り出す技術であり、免疫学や細胞工学、遺伝子工学などの分野で頻りに用いられている。細胞融合によるハイブリッド形成には、現在、ポリエチレングリコール(PEG)などの化学融合剤、およびセンダイウイルス(HVJ)のような生物融合剤を融合促進物質として用いる方法、そして電気刺激による方法が行われている。

細胞融合法は、今日、モノクローナル抗体を半永久的に生産するハイブリドーマの作成<sup>1)</sup>、植物の品種改良<sup>2)</sup>、などに用いられている。現在までに、数種類の処理法による融合が報告されており<sup>3~10)</sup>、特にPEGは種々の利点を持ち、研究も盛んである<sup>4,11~14)</sup>。しかし、細胞膜同士の相互作用の結果である細胞融合は、生物学的に非常に興味深い現象であるにもかかわらず、その詳細はいまだに明らかではなく、融合の機構もほとんどわかっていない。さらに、PEG分子の物理化学的性質と細胞融合の関係についての報告は現在までほとんどされていない。

本研究では、高分子化合物と細胞との相互作用を調べ、細胞融合に関する基礎的知見を集積することを目的としている。本報では、化学融合剤として広く用いられているPEGを取り上げ、融合時の処理条件を詳しく調べ、またPEGの分子量、および溶液濃度が細胞の融合に与える影響について検討を行った結果を報告する。

## 2. 実験

細胞には、マウス由来の樹立系であるLおよびL929を用いた。培養はEagle's MEM(炭酸水素ナトリウム0.25w/v%, L-グルタミン0.03w/v%, 牛胎児血清10v/v%添加)中で、37°C, 5% CO<sub>2</sub>下で行った。PEGは第一工業製薬(株)製の数平均分子量200~5,000のPEGであり、両末端に水酸基を有する単分散試料である。このPEGは、酸化防止剤などの添加物を混入していないため、精製は行わずに無血清培地に溶解させ、種々の濃度(10~60wt%)に調製して用いた。PEGの分子量分布の影響を調べるために、単分散試料のPEG400とPEG5,000の50wt%溶液を種々の割合で混合して用いた。

細胞融合実験は、Davidsonなどの方法<sup>15)</sup>に従い、単層培養系で以下の方法で行った。

- 24穴の培養用dishに  $3 \times 10^5$  個の細胞を含む細胞懸濁液 2 ml を加え、37°C で 24 時間培養する。
- 上清を除去した後、0.2 ml の PEG 溶液を加える。
- 所定時間経過後、PEG 溶液を除き、血清無添加培地で細胞を 3 回洗浄する。
- 培地を 2 ml 加え、所定時間培養する。
- 細胞を 2.5% グルタルアルデヒド溶液により 4°C で一夜固定し、ヘマトキシリンで染色、包埋後顕微鏡観察する。

\* 京大生体医療工学研究センター

この方法においては、細胞をwellに均一にまくことが実験の再現性を得るために必要であり、今回の実験では、細胞懸濁液をmagnetic stirrerで攪拌しながら、dishにまくという方法を用いた。融合率の算出は、1サンプル当り3個のwellを用い、1well当り2視野を非復元無作意的に選んで顕微鏡写真(1視野当り約500の細胞を含む)を撮り、融合細胞を数えた。なお、細胞融合率は次式で定義した。

$$\text{細胞融合率(\%)} = (\text{融合細胞の核数の総和} / \text{全細胞の核数の総和}) \times 100$$

また、2核細胞の割合を、全融合細胞の核数に対する2核細胞の核数の比で定義した。本実験では、データのばらつきを標準偏差(S.D.)と標準誤差(S.E.M.)の2種類で評価した。

本実験では $n=6$ であり、母平均値が平均値 $\pm$ S.E.M.の範囲に含まれる確率は、63.7%である。また、有意差検定はt検定を採用し、危険率5%で試行した。

### 3. 結果および議論

用いたLとL929細胞は、両者ともマウス由来の繊維芽系の細胞である。L細胞はL929と比べ、細長く偽足も長い。倍化時間はともに約21時間であるが、基質に付着し伸展するまでの時間はL細胞

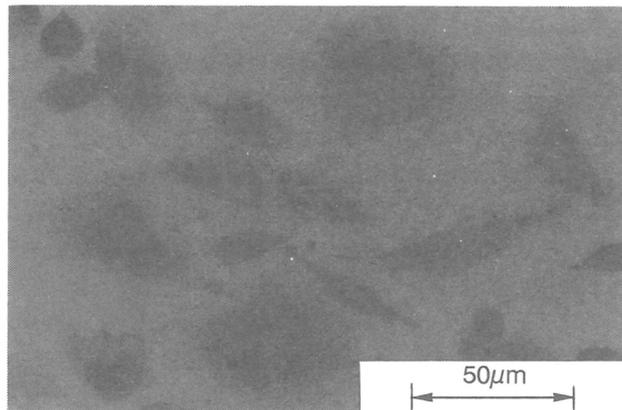


図1 Light micrograph of L929 cells treated with 40wt% PEG3,000 at  $3 \times 10^5$  cells/well for 1 min after 2 hr postincubation. Cells were fixed with 2.5% glutaraldehyde and stained with Mayer's hematoxylin.

のほうがはるかに短かった。L929細胞の膜融合の様子を図1に示す。細胞はヘマトキシリン染色により核が特異的に染まり、融合細胞と未融合細胞を容易に識別できる。しかし、HeLaや3T3などの他の樹立系ではこれほど明瞭に染色されなかった。実際の細胞融合では、この後、核同士が融合が起こり、雑種形成が行われるが、本研究では膜融合の段階で、架橋反応により形態変化を停止させた。

細胞融合には次の三つの要素が強い影響を与える、と考えられる。まず、L929細胞の融合に及ぼす細胞数の影響の結果を図2に示す。実験では分子量3,000のPEGを40wt%に調製して用いた。PEGを40wt%に調製して用いた。PEG溶液の処理時間は1分であり、処理後の培養時間は2時間とした。図より、細胞数を増やすにつれて融合率も増加し、 $4 \times 10^5$ をピークにその後低下しているのがわかる。これは、細胞数を増やすことで、細胞膜間の接触機会が増して融合は促進されるが、細

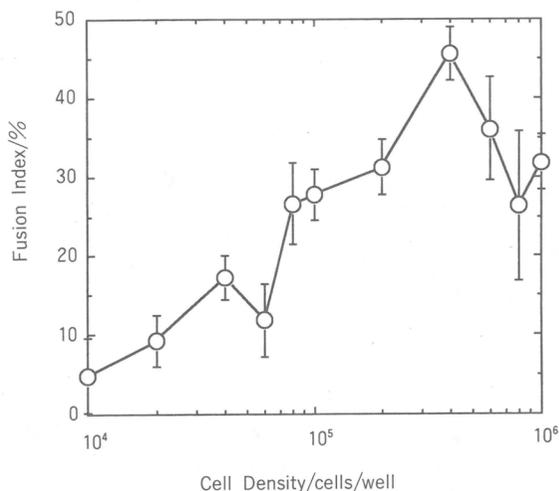


図2 Effect of the L929 cell density on fusion when seeded in 24 well tissue culture dish and treated with 40wt% PG3,000 for 1 min after 2 hr postincubation. Error bar shows the standard deviation.

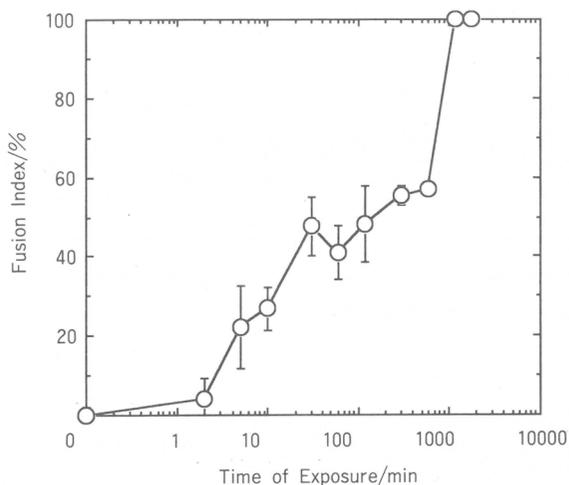


図3 Effect of the time of exposure on fusion of L929 cells treated with 40wt% PEG3,000 at  $3 \times 10^5$  cells/well after 2 hr postincubation. Error bar shows the standard deviation.

胞密度が高すぎると細胞膜の運動性が阻害され、逆に融合しにくくなるためと考えられる。図3にPEG暴露時間の細胞融合に対する影響を示す。実験では、細胞数を  $3 \times 10^5$  個にしたこと以外は、上記と同じ条件である。この図からわかるように、PEG処理時間が長くなるに伴って融合率が上昇している。これは、細胞膜とPEG分子の相互作用が経時的に強くなるためと考えられるが、5秒程度の暴露でも細胞融合は誘起されるので、この相互作用はかなり短時間で起こるのであろう。また、暴露時間が20分を越えると、図4に示すように融合率は100%に達し、全細胞が融合した。しかし、このような過度の融合をおこす条件は、同時に顕著な細胞障害性を示した。図5には、PEGで処理

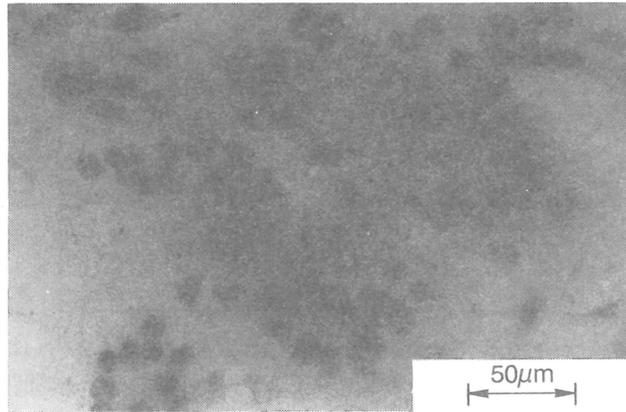


図4 Excess membrane fusion of L929 cells treated with 40wt% PEG3,000 at  $3 \times 10^5$  cells/well for 20 min after 2 hr postincubation. Cells were fixed with 2.5% glutaraldehyde and stained with Mayer's hematoxylin.

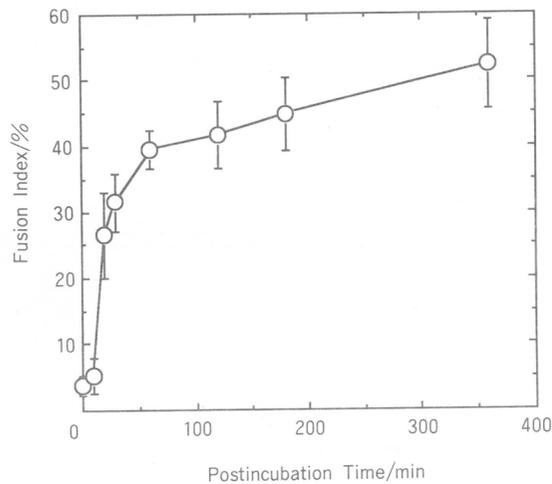


図5 Effect of the postincubation time on fusion of L929 cells treated with 40wt% PEG3,000 at  $3 \times 10^5$  cells/well for 1 min. Error bar shows the standard deviation.

した後の培養時間の影響を示す。実験の条件は、上記と同様であり、グルタルアルデヒド溶液を用いて細胞を固定することにより、さらなる変化を停止させた。図6に、経時的な細胞の形態変化の様子を示す。図5から、培養時間とともに融合率は増加していることがわかる。さらに、図6より顕著な形態変化には少なくとも10分間を要することがわかる。これらのことは、細胞の融合が、PEG溶液を加えた瞬間に起こって完了するわけではなく、徐々に進行して行くことを示している。

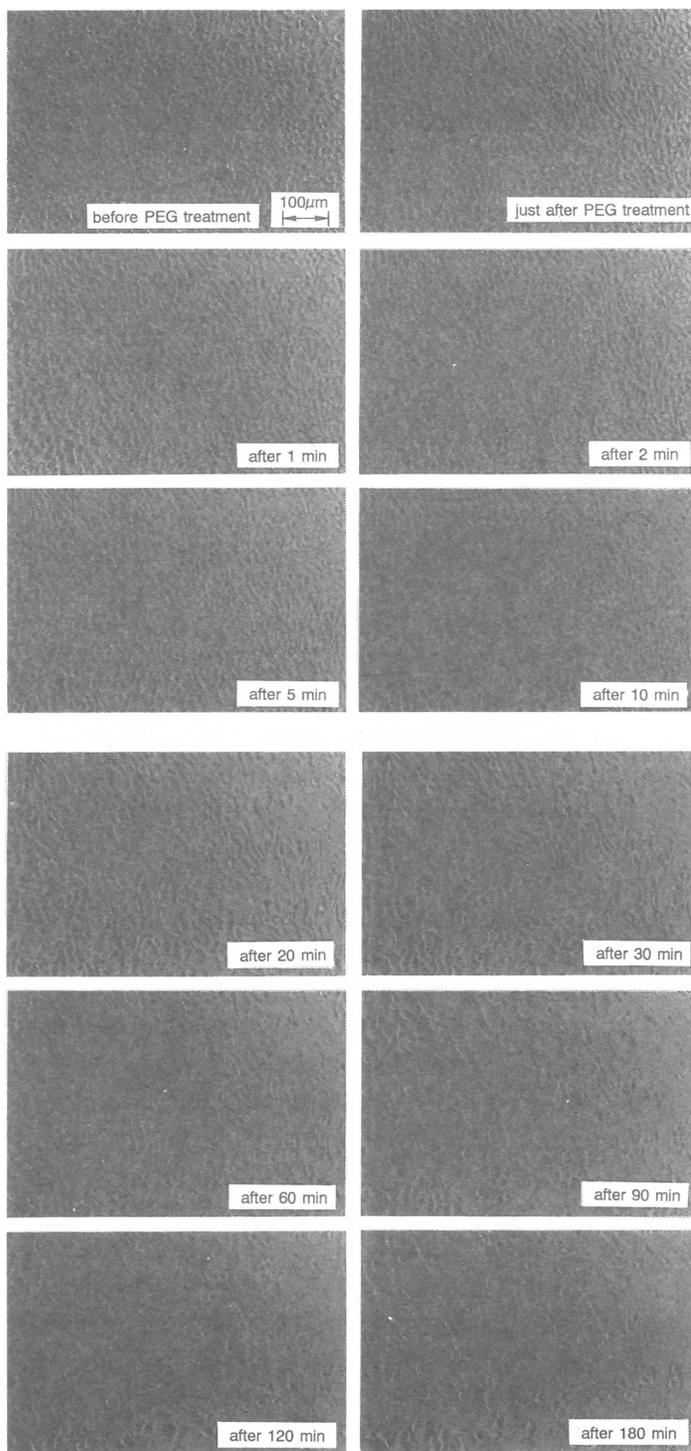


图6 Continuous morphological changes of L929 cells treated with 60wt% PEG3,000 for different periods of postincubation. The same field was taken at room temperature except “before treatment”.

次に、LおよびL929細胞を用いて、種々の分子量のPEGの融合誘起性を検討した。実験では初期細胞数を  $3 \times 10^5$  個(両者の細胞の面積の間に有意な差が認められなかったため)、PEG暴露時間を1分間、処理後の培養時間を2時間に統一して行った。図7、図8には、それぞれLおよびL929細胞についての結果を示す。この図から、どちらの細胞に関しても、またいずれの分子量のPEGを用いても溶液濃度が高いほど融合率も高くなっていることがわかる。しかし、30%未満では融合は起こらなかった。これは、溶液濃度が高いほど、PEG分子と細胞との接触機会が多くなるためである

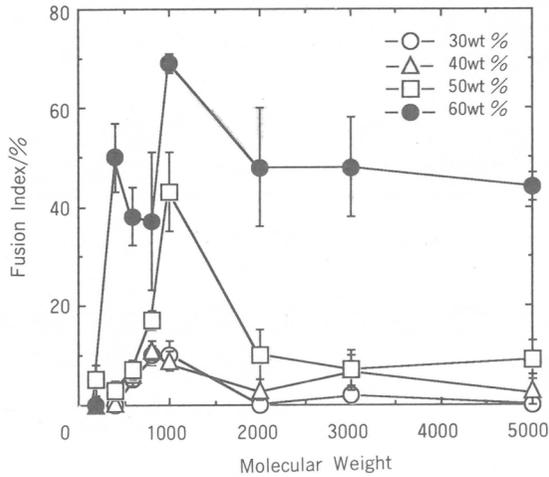


図7 Effects of the molecular weight and concentration of PEG on fusion of L cells treated at  $3 \times 10^5$  cells/well for 1 min after 2 hr postincubation. Error bar shows the standard deviation.

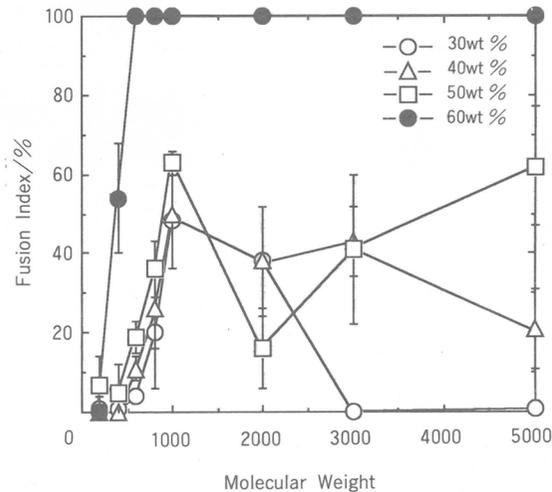


図8 Effects of the molecular weight and concentration of PEG on fusion of L929 cells treated at  $3 \times 10^5$  cells/well for 1 min after 2 hr postincubation. Error bar shows the standard deviation.

と考えられる。そして、このような高濃度でのみ融合が誘起されることから、膜の融合は、細胞の生物学的な要素によるものとは考え難く、単なる物理化学的な作用によるものと考えられる。また、PEGの融合に及ぼす反応は、分子量1,000付近にピークが存在し、融合を起こすピーク分子量が存在することがどちらの細胞についても示された。しかしながら、融合率はL929細胞のほうが全体的に高いことから、融合のしやすさは細胞によって異なることがわかった。これは、細胞の形態・細胞骨格の違いなどに起因していると考えられる。図9に、L929細胞の融合率とその融合細胞中の2

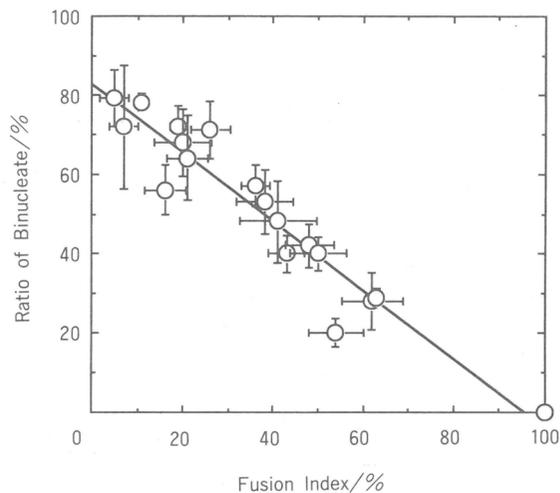


図9 Relationship between the fusion index of L929 cells and the ratio of binucleate to all of the fused cells. Data from Fig. 8. Error bar shows the standard error of mean.

核細胞の割合との関係を示す。この図から両者の間には負の相関のあることが認められた。したがって、PEGにより融合を始めた細胞は、2核細胞の状態で留まらず、隣接する細胞との間で徐々に融合が進行していき、やがては図4のようにすべての細胞が融合して一つになると考えられる。

PEGの分子量の影響については、すでにDavidsonなどの報告がある<sup>16)</sup>。彼らはPEG1,000で50wt%が最適条件であると報じているが、我々の結果では最適濃度は存在しなかった。これは、上述のように適度の融合を起こす条件では細胞障害が顕著であり、彼らの実験では結果として融合率が低く評価されたためではないかと考えている。

PEGの分子量分布の影響について、単分散試料とPEG400-PEG5,000混合物の比較を行った。融合の条件は上記と同様である。混合物の組成を変化させたときの融合率を図10に示す。図から、単分散試料の場合とは全く異なった結果を示すことがわかった。すなわち、低分子量PEGと高分子量PEGの協奏効果は認められず、図8、図9の結果はその分子量のPEG分子のもつ性質に起因していることが示された。以前に、市販PEGに混入されている酸化防止剤などの不純物の影響が報告され、PEG分子自身に融合誘起性はないと結論された<sup>17)</sup>。しかし、他の報告ではPEGの誘起性が確認されている<sup>18)</sup>。我々も精製したPEGを用いて調べたが、融合性は確認された。さらに、精製と未精製PEGとの間に有意な差はなく、本報の結果はPEG分子そのものの性質を反映していると考えられる。

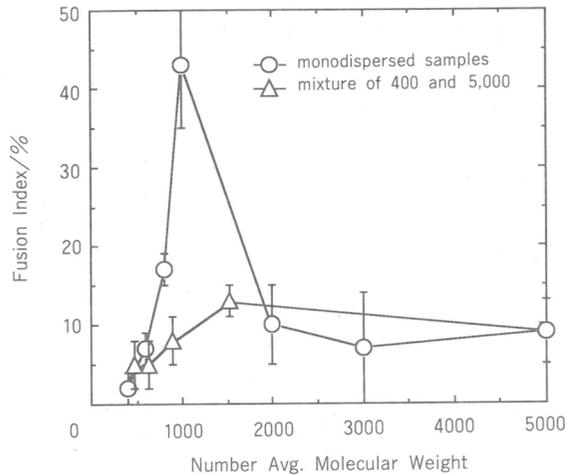


図10 Comparison of monodispersed PEG and mixture of PEG400 and PEG5,000 at the concentration of 50wt% for the fusion of L cells treated at  $3 \times 10^5$  cells/well for 1 min after 2 hr post-incubation.

#### 4. まとめ

PEGによる細胞融合では、初期細胞数、PEG溶液の暴露時間、処理後の培養時間が融合率に強い影響を与えた。用いる細胞によって、融合のしやすさは異なるが、高濃度のPEG溶液ほど融合を引き起こし易い。融合率は、PEGの分子量に大きく依存し、分子量1,000のPEGを用いた場合、溶液濃度、細胞とは無関係に高い融合率が得られた。低分子量PEGと高分子量PEGの協奏効果は認められず、PEG1,000の高い融合誘起性はその分子自身のものであることが確かめられた。また、溶液濃度が30wt%未満では細胞融合はほとんど起こらないことから、細胞融合は生物学的現象ではなく、PEGの物理化学的性質により引き起こされている可能性が示唆された。

#### 文献

- 1) 山本一彦, 中内啓光, 奥村 康, 日本臨床, **39**(12), 178(3788)(1981).
- 2) L. G. Nickell, J. G. Torrey, *Science*, **166**, 1068(1969).
- 3) Q. F. Ahkong, D. Fisher, W. Tampion J. A. Lucy, *Biochem. J.*, **136**, 147~155(1973).
- 4) A. M. J. Blow, G. M. Botham, D. Fisher, A. H. Goodall, C. P. S. Tilcock, J. A. Lucy., *FEBS Lett.*, **94**, 305~310(1978).
- 5) K. V. Holms, P. W. Choppin, *J. Exp. Med.*, **124**, 510~520(1966).
- 6) M. J. Kullbe, M. G. Mancuso, *Somatic Cell Genet.*, **7**, 473~488(1981).
- 7) Y. Okada, *Exp Cell Res.*, **26**, 98~107(1962).
- 8) L. S. Oshiro, J. H. Schieble, E. H. Lennette, *J. Gen. Virol.*, **12**, 161~168(1971).
- 9) G. Poste, C. A. Pasternak, *Cell Surf. Rev.*, **5**, 305~367(1978).
- 10) F. Scuber, K. Hong, N. Düzgünes, D. Papahadjopoulos, *Biochemistry*, **22**, 6314~6140(1983).
- 11) S. Knutton, *J. Cell Sci.*, **36**, 61~72(1979).
- 12) J. M. Robinson, D. S. Roos, R. L. Davidson, M. J. Karnovsky, *J. Cell Sci.*, **40**, 63~75(1979).
- 13) C. P. S. Tilcock, D. Fisher, *Biochim. Biophys. Acta*, **577**, 53~61(1979).

- 14) J. W. Wojcieszyn, R. A. Schlegel, K. Lumery-Sapanski, K. A. Jacobson, *J. Cell Biol.*, **96**, 151~159(1983).
- 15) R. L. Davidson, P. S. Gerald, *Somatic Cell Genet.*, **2**, 165~176(1976).
- 16) R. L. Davidson, K. A. O'Malley, T. B. Wheeler, *Somatic Cell Genet.*, **2**, 271~280(1976).
- 17) K. Honda, Y. Maeda, S. Sasakawa, H. Ohno, E. Tsuchida, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **101**, 165~171(1981).
- 18) C. L. Smith, Q. F. Ahkong, D. Fisher, J. A. Lucy, *Biochim. Biophys. Acta*, **692**, 109~114 (1982).



# アルコキシスチレンのリビングカチオン重合 ——末端官能性ポリマーと多分岐ポリマー合成への展開——

東村 敏延\*<sup>1</sup>, 澤本 光男\*<sup>1</sup>, 鄧 海\*<sup>1</sup>, 松原 初\*<sup>2</sup>  
T. Higashimura M. Sawamoto H. Deng H. Shohi

## 1. はじめに

カチオン重合によりビニルエーテル(VE)からリビングポリマーが生成すること<sup>1)</sup>が見出されて以来, リビング重合を利用して分子量や分子量分布, 構造の規制されたポリマーがVEから合成できるようになってきた<sup>2)</sup>. 一方, スチレン誘導体はVEに比してカチオン重合性が低く, VEよりもリビング重合は困難と予想される.

VEの重合で明らかにされたように, カチオン重合では生長炭素カチオンを, 対イオンまたは弱い塩基で安定化することによってリビング重合が可能となる<sup>2)</sup>. この原理に基づき, 我々は適当な開始剤を選ぶことにより, *p*-アルコキシスチレン, *p*-メチルスチレン, スチレンなどのリビングカチオン重合が可能なることを見出した<sup>3)</sup>, また, 最近 $\alpha$ -メチルスチレンのカチオン重合においても, リビングポリマーを合成することに成功した<sup>4)</sup>.

スチレン誘導体についても, VEと同様にリビングカチオン重合によって構造の規制されたポリマーが合成できるならば, スチレン誘導体のポリマーが新しい分野で利用できる可能性があり興味を持たれる. それゆえ, 本報告においては, スチレン誘導体の中でもカチオン重合性が大きく, リビングポリマーの生成が比較的容易な*p*-メトキシスチレン(MeOSt)をモノマーに選び, 末端に官能基を持つポリマーおよび多分岐(星型)ポリマーの合成について検討した. 比較のため, 一部*p*-ブトキシスチレン(BuOSt)をモノマーとして使用した.

## 2. 末端官能性ポリマーの合成

### 2.1 合成の原理

ポリマーの末端に官能基を導入するため, VEのリビングカチオン重合と同様に二つの方法が用いられた<sup>2)</sup>. 一つは官能基(X)を持つVE 1とHIの付加体 2を開始剤, ルイス酸(MX<sub>n</sub>)を活性化剤とする重合(式1)であり, 今一つは官能基(Y)を持つ求核性試薬(:Nu-Y) 3で重合を停止する方法(式2)である. さらにこの二つの反応を組み合わせることで, ポリマーの両末端に官能基を導入することができる.

本報告では, MeOStのリビング重合に有効であることが見出されているZnI<sub>2</sub>を活性化剤として使用した<sup>5)</sup>. 重合はトルエンを溶媒として-15°Cで, 乾燥チッ素中で行った. ポリマーの末端基は,<sup>1</sup>H NMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>溶媒, +40°C, 270MHz)により定量した.

### 2.2 末端官能性ポリ(MeOSt)の合成<sup>6)</sup>

#### (a) 開始剤法による末端官能基の導入

種々の官能基(アセチル基, マロン酸エステル基, フタルイミド基)を持つVE 1とHIの付加体 2を開始剤としてMeOStを重合した. 図1に時間と重合率, 重合率と生成ポリマーの分子量および

\*<sup>1</sup> 京都大学工学部高分子化学教室

\*<sup>2</sup> 積水化学工業(株)総合研究所



表1 開始剤法による末端官能基を持つポリ(MeOSt)の合成  
(重合条件は図1と同じ, 重合停止剤: メタノール)

開始剤1の置換基(X)	生成ポリマー	導入率
アセチル基	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)}$	1.01
マロン酸エチルエステル基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC(=O)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)}$	0.99
フタルイミド基	$\text{Phthalimide-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)}$	0.99

表2 停止剤法による末端官能基を持つポリ(MeOSt)の合成.  
[M]<sub>0</sub>=0.38 M, [HI]=19 mM, [ZnI<sub>2</sub>]=6.0 mM,  
[停止剤]=190 mM, 溶媒: トルエン, -15°C

停止剤	末端基	導入率
NaCH(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-CH(COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0
HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0
HOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.98
HOCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	0.99
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	0.98
HOCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	0
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.82

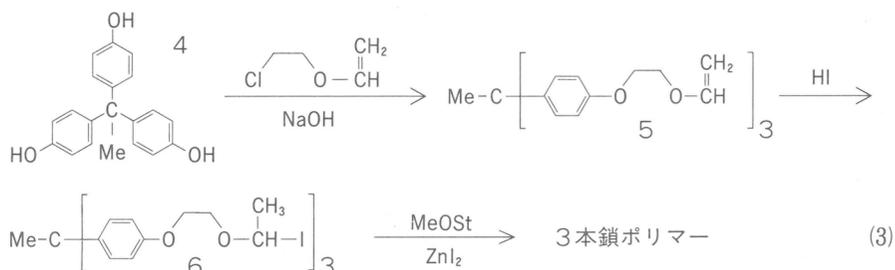
を生成する<sup>8)</sup>. MeOStと同様に, 開始剤法と停止剤法により定量的にポリマー末端に官能基を導入することができる. 例えば, 開始末端にはアセチル基, マロン酸エステル基, 停止末端にはメタクリレート基, アセチル基などが導入された.

BuOStのポリマーのブトキシ基は, 酸により容易にHO基に変換することが可能であり, このポリマーは種々の分野で利用できると思われる.

### 3. 3本鎖ポリマーの合成<sup>9)</sup>

#### 3.1 合成の原理

式(1)に示したように、官能基を持つVEを開始剤としてMeOStを重合すると、官能基がポリマーの開始末端に定量的に導入されることを明らかにした。したがって、式(1)と類似の構造を持つ開始剤5によりMeOStを重合すると、式(3)に示す反応により、トリフェニルメチル基を核とする



MeOStの3本鎖ポリマーが生成する可能性がある。3官能性開始剤5は、市販の4と2-クロロメチルビニルエーテルの反応により合成した。

重合は5とHIの付加体6を開始剤とし、 $ZnI_2$ を開始剤とし、乾燥チッ素下でトルエン溶媒中、 $-15^\circ C$ で行った。メタノールを重合体に添加して重合を停止した。

#### 3.2 3本鎖ポリマーの生成と確認

3官能性開始剤によるMeOStの重合における重合率と分子量および分子量分布の関係を図2に示した。図2に見られるように、重合の進行に伴いポリマーの分子量は直線的に増加し、モノマーの消費された系に再びモノマーを加えると、さらに重合が進行して分子量が増加すること、分子量分布は常に狭いことからリビング重合が進行したことが確認された。

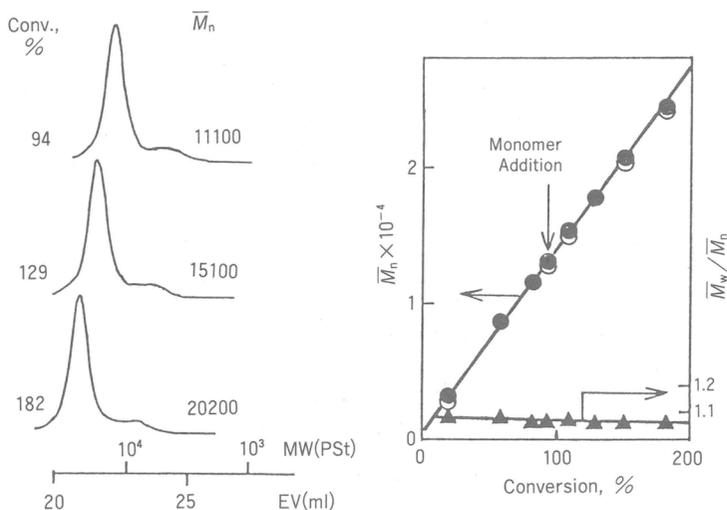
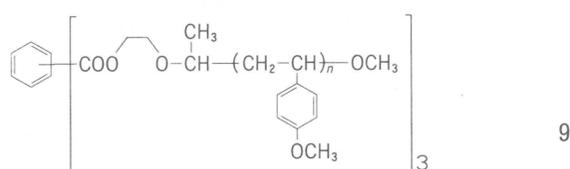
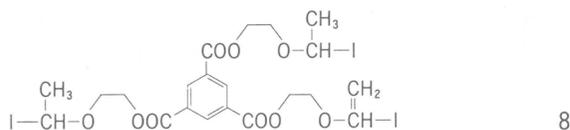
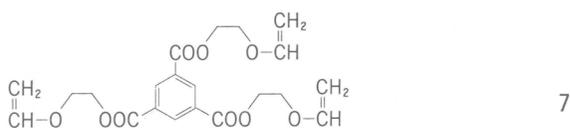
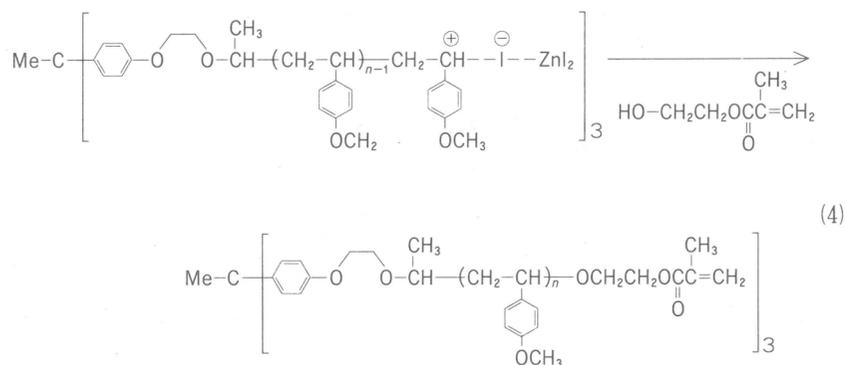


図2 3官能性開始剤6により生成したMeOStポリマーの分子量と分子量分布。[M]<sub>0</sub>=[M]<sub>added</sub>=0.38 M, [6]=3.3 mM, [ZnI<sub>2</sub>]=3.3 mM, 溶媒:トルエン,  $-15^\circ C$

3本鎖ポリマーの生成は次の二つの実験により確認した。一つは、式(4)に示す反応でメタクリレート基をポリマー末端に導入し、その数がポリマー1分子当たり3個であることを<sup>1</sup>H NMRで確認した。



今一つは、フェニル基と重合開始点がエステル基で結合した、7のHIの付加物8を開始剤としてMeOStを重合し、生成ポリマー9をアルカリ加水分解し、加水分解の前後におけるポリマーの分子量分布を測定した。結果の1例を図3に示した。加水分解によりポリマーの分子量は1/3に減少し、分子量分布は加水分解前後で共に狭いものであった。この結果は、3官能性開始剤により枝の長さの等しい3本鎖ポリマーが生成していることを示している。

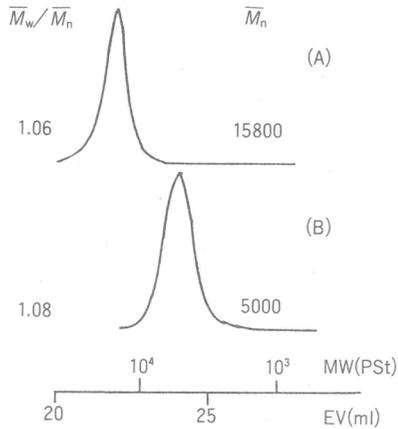


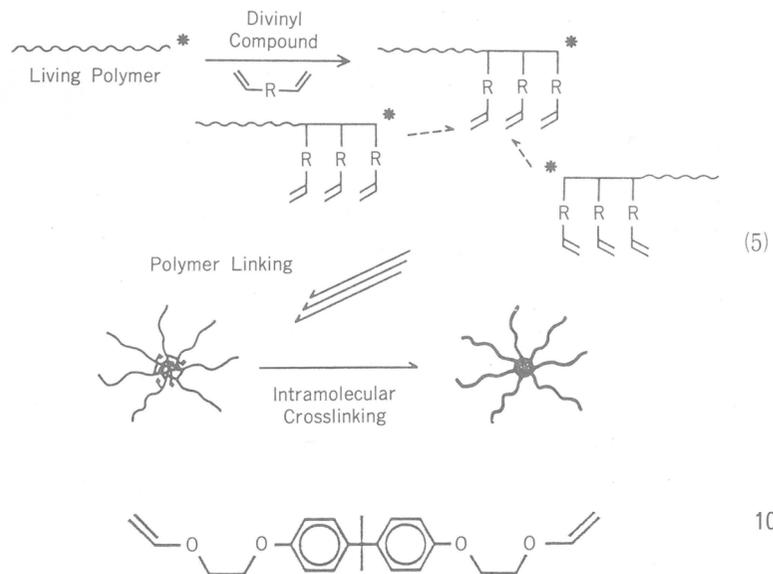
図3 3官能性開始剤8で生成したMeOStの3本鎖ポリマー(A)とAの加水分解で得られるポリマー(B)の分子量分布(重合条件は図2と同じ).

#### 4. 多分岐(星型)ポリマーの合成

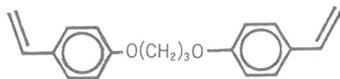
##### 4.1 合成の原理

VEではリビングポリマーに重合を停止することなく少量のジビニルエーテルをブロックさせると、ブロックしたジビニルエーテルのビニル基が他のリビング生長鎖と反応し、ポリマー鎖どうしが結合して多分岐(星型)ポリマーが生成する<sup>10)</sup>. MeOStでも全く類似の反応が進行するものと考えられる(式5).

ここでは、MeOStから多分岐ポリマーを得るため、HI/ZnI<sub>2</sub>系開始剤を使用し、-15°Cで重合を行った。ポリマー間の反応を促進するため、溶媒としてCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いた。ただし、生長鎖の解離を抑制するため、共通イオン塩として*n*Bu<sub>4</sub>NIを重合系に少量添加した。



10



#### 4.2 多分岐ポリマーの生成<sup>1)</sup>

##### (a) ジビニル化合物の選択

MeOStのリビングポリマーに、生長鎖の3倍の濃度のジビニル化合物10と11を加え、式(5)に示すポリマー間のカップリング反応が進行するかどうか検討した。10はVEのポリマー間のカップリング反応に有効であったが、図4に見られるように、MeOStでは長時間反応しても星型ポリマーの生成量は少なかった。これに対して、MeOStと反応性が近いと考えられる11を重合が完結した系に添加すると、多分岐ポリマーがほぼ定量的に生成した。光散乱法で分子量を測定することにより、このポリマーは7本のポリマー鎖が結合した多分岐ポリマーであることが明らかとなった。

ジビニル化合物10を用いると、VE基の反応性が大きい分子内で反応し、分子間での反応が進行しないのであろう。

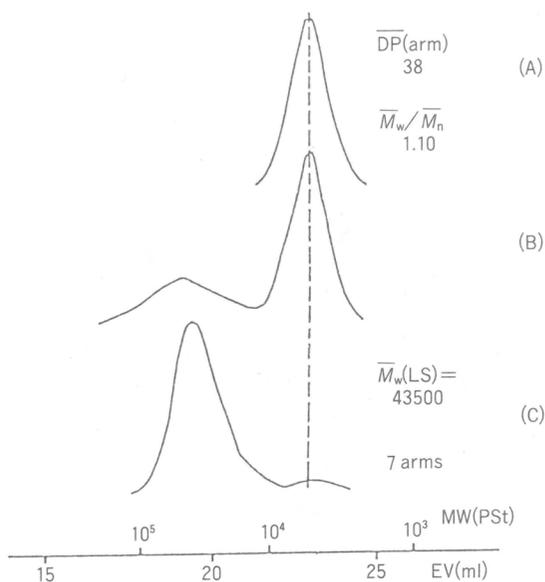


図4 MeOSt生長鎖のカップリングによる多分岐ポリマーの合成。[M]<sub>0</sub> = 0.38 M, [HI] = 10 mM, [ZnI<sub>2</sub>] = 5.0 mM, [nBu<sub>4</sub>NI] = 0.080 mM, 溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -15°C, A: MeOStの枝のポリマー, B: 10 (30 mM)との反応生成物, C: 11 (30 mM)との反応生成物。

##### (b) 枝の数を規制する因子

VEから多分岐ポリマーを生成する場合<sup>10)</sup>と同様にMeOStの重合においても添加するジビニル化合物と生長鎖の濃度比( $r = [DV]/[P^*]$ )とポリマー鎖の長さ(分子量)が、生長鎖のカップリングの数、すなわち枝の数を規制すると予想される。これらの値と生成した枝の数の関係を表3に示した。一般に、ジビニル化合物の濃度が増加すると( $r = [DV]/[P^*]$ の増加)、多分岐ポリマーの枝の数

表3 多分岐ポリ(MeOSt)の枝の数におよぼす枝ポリマーの重合度およびビニル化合物11の濃度の影響(試薬濃度以外の重合条件は図4と同じ).

枝ポリマーの重合度	[11] (mM)	[11]/[P*]	枝の数
38	25	3	7
38	42	5	13
38	58	7	42
76	42	5	12
114	25	3	7
114	42	5	15
114	58	7	29

が増加する。これはジビニル化合物の濃度が増加すると、核が大きくなり多くのポリマー鎖が結合できるためである。一方、リビングポリマーの鎖長と枝の数には規則的な関係は認められなかった。

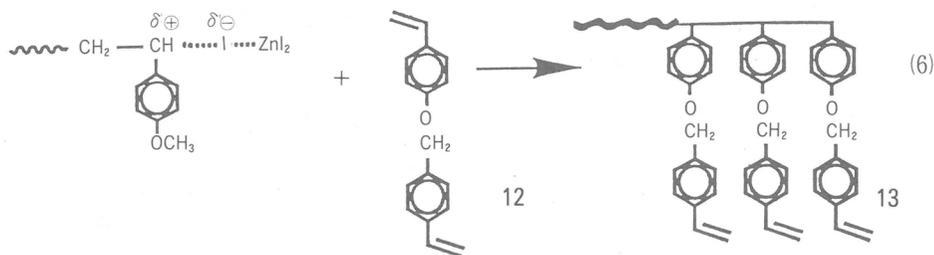
このように、試薬濃度によって、多分岐ポリマーの枝の数を数本から40本まで規制できることが明らかとなった。

MeOStと全く同様に、BeOStのリビング重合がほぼ終了した系に、少量のジビニル化合物11を添加すると、MeOStと同様の多分岐ポリマーが得られた。

#### 4.3 2段階反応による多分岐ポリマーの合成—多官能性マクロモノマー法

リビングカチオン重合により、多分岐ポリマーを生成する経路として、式(5)を仮定した。ここでの重要な点は、生長鎖にジビニル化合物がブロック鎖として結合し、それが分子間で反応して生長鎖間のカップリングを進行させることである。

この仮定を解明し、さらに多分岐ポリマーの新しい合成手段を見出すため、生長鎖に反応性の異なる二つのビニル基を持つ化合物を反応させることを試みた。すなわち、式(6)に示すように、MeOStの生長鎖にジビニル化合物12を反応させた。12の一方はMeOSt構造、他方は*p*-メチルスチ



レン構造であり、カチオンに対する反応性は前者の方が圧倒的に大きい。したがって、反応を初期に停止するとMeOSt基のみがポリマーと反応し、*p*-スチレン基が未反応で側鎖に存在する多官能性マクロモノマー13が生成する。

このマクロモノマー13を単離し、活性化剤としてZnI<sub>2</sub>よりルイス酸性の大きいZnCl<sub>2</sub>を用い、HIを開始剤としてポリマー間のカップリング反応を試みた(B法)。図5に、ジビニル化合物として11

を用いて1段階で多分岐ポリマーを生成した場合(A法)と結果を比較した。多官能性マクロモノマー13の側鎖の二重結合はカチオン重合性が低いためか、同一条件では重合法Aに比してB法ではポリマーの収率、分子量共にやや小さく、HI/ZnCl<sub>2</sub>系開始剤では5~13本の枝を持つポリマーが生成した。これに対して酸強度の大きいCCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/SnCl<sub>4</sub>系開始剤を用いると、13から10~25本の枝から成る多分岐ポリマーが得られた。

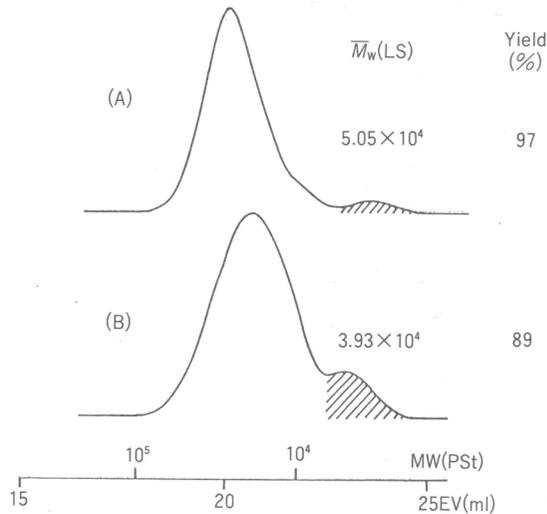


図5 リビング生長鎖とジビニル化合物11との反応(A法)と多官能性マクロモノマー13[(MeOSt)<sub>38</sub>(11)<sub>3</sub>]のカップリング(B法)により生成したMeOSt多分岐ポリマーの分子量分布(AはA法, BはB法で生成したポリマー, 重合条件は図4と同じ)。

この結果は、リビング生長鎖にジビニル化合物をブロックして反応を進めるA法では、式(5)に示した経路で多分岐ポリマーが生成することを支持すると共に、13のような多官能性マクロモノマーが、多分岐ポリマーを生成するためのプレポリマーとして利用できることを示すものとして重要である。

#### 文献

- 1) M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **17**, 165(1984).
- 2) 総説として, 東村敏延, 澤本光男, 高分子論文集, **46**, 189(1989).
- 3) 総説として, 東村敏延, 澤本光男, 小島和重, 石浜由之, 有合研講演集, **5**, 11(1991).
- 4) T. Higashimura, M. Kamigaito, M. Kato, T. Hasebe, M. Sawamoto, *Macromolecules*, 投稿中; 高分子学会予稿集, **41**, 239(1992).
- 5) T. Higashimura, K. Kojima, M. Sawamoto, *Polym. Bull.*, **19**, 7(1988); *Macromolecules*, **23**, 948(1990).
- 6) H. Shohi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **25**, 53(1992).
- 7) H. Shohi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **193**, 1783(1992).
- 8) T. Higashimura, K. Kojima, M. Sawamoto, *Makromol. Chem., Suppl.*, **15**, 127(1989).
- 9) H. Shohi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **193**, 2027(1992).

- 10) S. Kanaoka, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **24**, 2309(1991).
- 11) 鄧海, 金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延, 第37回高分子研究発表会(神戸)(1991).

# 研究報告抄録目次

1. 人工材料の抗血栓性—微小径人工血管の開発の可能性—  
Antithrombogenicity of Man-Made Materials —Possibility of  
Development of Small-Caliber Vascular Grafts—  
筏 義人…………… 97
2. DDSの分子設計  
筏 義人…………… 97
3. Membranes as Biomaterials  
筏 義人…………… 97
4. Augmentation of Antitumor Activity of Macrophages through  
Chemical Modification with Gelatin  
田畑泰彦, 筏 義人…………… 97
5. Surface Modification of Poly(methyl metacrylate) by Graft  
Copolymerization  
市島英司, 岡田敏行, 宇山良公, 筏 義人…………… 98
6. Surface Grafting for Bioadhesion  
岡田敏行, 筏 義人…………… 98
7. Modification of Silicone Surface by Graft Polymerization  
Acrylamide with Corona Discharge  
岡田敏行, 筏 義人…………… 98
8. Effects of Recombinant  $\alpha$ -Interferon-Gelatin on *in vivo* Murine Tumor  
Cell Growth  
田畑泰彦, 宇野賀津子, 山岡啓二, 筏 義人, 村松 繁…………… 98
9. Corneal Cell Adhesion and Proliferation on Hydrogel Sheets  
Bound with Cell-Adhesive Proteins  
小林尚俊, 筏 義人…………… 99
10. Covalent Immobilization of Proteins onto the Surface of Poly-  
(vinyl alcohol) Hydrogel  
小林尚俊, 筏 義人…………… 99
11. Collagen-Immobilized Hydrogel as a Material for Lamellar Kerato-  
plasty  
小林尚俊, 筏 義人, 森寺威之…………… 99
12. Initiation of Radical Polymerization by Glucose Oxidase Uti-  
lizing Dissolved Oxygen  
岩田博夫, 筏 義人, 松田武久…………… 99
13. Antistatic Properties of Surface-Modified Polyester Fabrics  
内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人…………… 99

14. Low-frictional catheter materials by photo-induced graft polymerization  
宇山良公, 田所英記, 筏 義人…………… 100
15. Comparison of Different Methods for Contact Angle Measurement  
宇山良公, 井上博行, 伊藤和志, 岸田晶夫, 筏 義人…………… 100
16. Preparation of temperature-sensitive membranes by graft polymerization  
onto a porous membrane  
岩田博夫, 大館昌也, 宇山良公, 雨宮 浩, 筏 義人…………… 100
17. プラズマ処理高分子の経時変化 朴 東旭, 宇山良公, 筏 義人…………… 100
18. プラズマ処理により高分子表面に生成した過酸化物の空間分布  
朴 東旭, 宇山良公, 筏 義人…………… 100
19. 再凍結乾燥処理した2層性人工皮膚  
Re-freeze Dried Bilayer Artificial Skin  
松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦, 筏 義人…………… 101
20. ポリビニルアルコールハイドロゲルへのタンパク質の吸着  
車 源日, 玄 丞然, 筏 義人…………… 101
21. New modified cellulose 膜透析器生体適合性の評価  
木野恭子, 新倉一彦, 秋沢忠男,  
越川昭三, 岸田晶夫, 筏 義人…………… 101
22. 生体内吸収性cuff血管吻合法を用いたBlood accessの作製  
川西秀樹, 新宅究典, 繁田直史, 高橋直子, 土谷太郎, 筏 義人…………… 101
23. DDSと工学 筏 義人…………… 102
24. 歯周治療用テトラサイクリン固定化ポリ乳酸マイクロスフェアの有効性に  
関する臨床的検討  
竹内佳世, 三辺正人, 斉藤数宏, 矢沢 裕, 飯田正人, 児玉利朗,  
茂木信道, 堀 俊雄, 梅本俊夫, 玄 丞然, 筏 義人…………… 102
25. アクリルビシン含有乳酸オリゴマーマイクロスフェアのリンパ指向性と持続性  
—乳酸オリゴマーの分子量およびマイクロスフェアのサイズの影響—  
赤見坂聖土, 村上正裕, 吉川広之, 高田寛治, 村西昌三,  
和田良一, 田畑泰彦, 玄 丞然, 筏 義人…………… 102
26. Cell Behaviour on Polymer Surfaces Grafted with Non-Ionic and  
Ionic Monomers  
岸田晶夫, 岩田博夫, 玉田 靖, 筏 義人…………… 102
27. Protein Permeation through Polymer Membranes for Hybrid-type  
Artificial Pancreas  
K.Burczak, 藤里俊哉, 畑田元義, 筏 義人…………… 103
28. 歯周炎治療を目的としたテトラサイクリン固定化ポリ乳酸マイクロスフェア  
の開発  
三辺正人, 飯田正人, 竹内佳世, 堀 俊雄, 玄 丞然, 筏 義人…………… 103
29. 軟部組織のAugmentationを目的とするコラーゲンスポンジの皮下埋植実験  
Augmentation of Soft Tissue with biodegradable Materials:  
Experimental Investigation  
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…………… 103

30. <i>In Vitro</i> Evaluation of Sustained Drug Release from Biodegradable Elastomer	和田良一, 玄 丞然, 中村隆之, 筏 義人……………	103
31. ポリ乳酸およびポリグリコール酸繊維の尿中における加水分解	島本偉志, 白木兼人, 玄 丞然, 筏 義人……………	104
32. Microspheres of Biodegradable Polymers as a Drug-Delivery System in the Vitreous	森寺威之, 小椋祐一郎, 本田孔士, 和田良一, 玄 丞然, 筏 義人……………	104
33. Water-curable and Biodegradable Prepolymers	小林尚俊, 玄 丞然, 筏 義人……………	104
34. Salt Formation of Lactic Acid Oligomers as Matrix for Sustained Release of Drugs	和田良一, 玄 丞然, 筏 義人……………	104
35. A bilayer “artificial skin” capable of sustained release of an antibiotic	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……………	105
36. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s 3. Calorimetric Studies on Blend films Cast from Dilute Solution	辻 秀人, 玄 丞然, 筏 義人……………	105
37. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 2. Stereocomplex Formation in Concentrated Solutions	辻 秀人, 堀井文敬, 玄 丞然, 筏 義人……………	105
38. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s 4. Differential Scanning Calorimetric Studies on Precipitates from Mixed Solution of Poly(D-lactic acid) and Poly(L-lactic acid)	辻 秀人, 玄 丞然, 筏 義人……………	105
39. Guided Tissue Regeneration Using Lactide/Glycolide Copolymer-Atelocollagen Complex Membranes	三辺正人, 児玉利朗, 伏見 肇, 堀 俊雄, 辰巳順一, 栗原徳善, 池田克己, 玄 丞然, 筏 義人……………	106
40. Protease Immobilization onto Porous Chitosan Beads	林 壽郎, 筏 義人……………	106
41. Enzymatic Hydrolysis of Water-Soluble Random Copolypeptides	林 壽郎, 飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠……………	106
42. 多成分系ポリアミノ酸ハイドロゲル膜の <i>in vitro</i> 酵素分解	林 壽郎, 飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠……………	106
43. ポリペプチドの生体機能材料としての分子設計	飯塚靖子, 若松 馨, 大屋正尚, 林 壽郎, 岩月 誠, 山本隆夫……………	106
44. 絹フィブロンブレンドによるフィブリン糊の接着強度増加の実験的研究	岩月 誠, 林 壽郎, 船木治雄……………	107

45. Synthesis and Cell Attachment Activity of Bioactive Oligopeptides: RGD, RGDS, RGDV, and RGDY  
平野義明, 勘藤芳弘, 林 壽郎, 後藤邦夫, 中島章夫…………… 107
46. Synthesis and Evaluation of Oligopeptide RGDS Exhibiting Cell-attachment Activity  
平野義明, 林 壽郎, 後藤邦夫, 中島章夫…………… 107
47. オリゴペプチドの細胞接着活性の画像処理による評価  
平野義明, 勘藤芳弘, 林 壽郎, 後藤邦夫, 中島章夫…………… 107
48. Mechanical Properties of Copoly(N-hydroxyethyl L-glutamine-co-N-hydroxypentyl L-glutamine)Hydrogels  
中西英二, 杉山栄吾, 清水良弘, 日比貞雄, 前田松夫, 林 壽郎…………… 108
49. Estimation of Effective Crosslink Density in Poly(N-hydroxyalkyl-L-glutamine)Hydrogels  
中西英二, 浜田功一, 杉山栄吾, 日比貞雄, 林 壽郎…………… 108
50. Effects of Side Chain Length on Membrane Properties of Copoly-(N-hydroxyalkyl L-glutamine)Hydrogels  
中西英二, 清水良弘, 小椋清幸, 日比貞雄, 林 壽郎…………… 108
51. Small-Angle X-ray Scattering Study on Sol-Gel Transition of Mixture of Colloidal Silica and Organic Polymer  
松岡秀樹, 陳 声栄, 石井 洋,  
伊勢典夫, 中西和樹, 曾我直弘…………… 108
52. Ultra-small-angle X-ray Scattering Study: Preliminary Experiments in Colloidal Suspension  
松岡秀樹, 垣上康治, 伊勢典夫,  
小林勇二, 町谷芳郎, 菊池哲夫, 加藤寿之…………… 109
53. Observation of Cluster Formation in Polyelectrolyte Solutions by Small-angle Neutron Scattering. 1. A Steep Upturn of the Scattering Intensity from Solutions of Sodium Poly(styrenesulfonate) at Scattering Vectors below  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$   
松岡秀樹, Dietmar Schwahn, 伊勢典夫…………… 109
54. Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. 3. Viscosity Behavior of Ionic Polymer Latices in Ethylene Glycol/Water Mixtures  
山中淳平, 松岡秀樹, 北野博己, 伊勢典夫, 山口拓治,  
佐伯 進, 坪川正和…………… 109
55. Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. 4. Viscosity Behavior of Ethylene Glycol/Water Solutions of Sodium Poly(styrenesulfonate)  
山中淳平, 新家英正, 松岡秀樹, 北野博己, 伊勢典夫,  
山口拓治, 佐伯 進, 坪川正和…………… 109
56. Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. 5. Further Studies on Solution Viscosity of Sodium Poly(styrenesulfonates)  
山中淳平, 新家英正, 松岡秀樹, 北野博己, 伊勢典夫,  
山口拓治, 佐伯 進, 坪川正和…………… 110

57. Ultra-small-angle X-ray Scattering Study of the Structure of Colloidal Dispersions.  
松岡秀樹, 垣上康治, 伊勢典夫…………… 110
58. 超小角X線散乱法による構造解析  
松岡秀樹, 伊勢典夫…………… 110
59. 高分子イオン溶液の粘度挙動と電気粘性効果  
松岡秀樹, 北野博己, 伊勢典夫, 山中淳平…………… 110
60. Cholesteric Pitch of Aqueous Hydroxypropylcellulose in the Presence of Synthetic Polyelectrolytes  
大久保恒夫…………… 110
61. Counter-ion Specificity in Colloidal “Crystals” and “Liquids” as Studied by Transmitted-light Spectroscopy  
大久保恒夫…………… 111
62. Melting Temperature of Colloidal Crystals of Polystyrene Spheres  
大久保恒夫…………… 111
63. Interaction of poly(sodium vinyl sulfonate) and its surface graft with antithrombin III  
伊藤嘉浩, 劉 麟書, 今西幸男…………… 111
64. *In vitro* non-thrombogenicity of a thrombin-substrate-immobilized polymer surface by the inhibition of thrombin activity  
伊藤嘉浩, 劉 麟書, 今西幸男…………… 111
65. Cell Interactions of Enkephalin/Polypeptide Conjugates  
塚田躬彦, 佐々木(八木)良子, 木村俊作, 今西幸男…………… 111
66. pH-responsive permeability of polyamide capsule membrane coated with lipid molecules and amphiphilic polypeptides  
河野健司, 木村俊作, 今西幸男…………… 112
67. Biosynthesis of Mutant  $\beta$ -D-Galactosidases Containing Non-natural Aromatic Amino Acids by *Escherichia coli*  
上田岳彦, 植田充美, 田中渥夫, 宍戸昌彦, 今西幸男…………… 112
68. Synthesis and antithrombogenicity of heparinized polyurethanes with intervening spacer chains of various kinds  
劉 麟書, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 112
69. Enhancement of cell growth on growth factor-immobilized polymer film  
伊藤嘉浩, 劉 書欽, 今西幸男…………… 112
70. Biological activity of urokinase immobilized to crosslinked poly(2-hydroxyethyl methacrylate)  
劉 麟書, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 113
71. Efficiency of Photoenergy Trapping by Anthryl Groups Doped in Vesicular Assemblies Carrying Naphthyl Groups  
佐々木広樹, 宍戸昌彦, 今西幸男…………… 113
72. Efficiency of Photoenergy Trapping by Anthryl Groups Doped in a Vesicular Assembly Carrying Phenanthryl Groups  
佐々木広樹, 宍戸昌彦, 今西幸男…………… 113

73. Distribution and Excimer Configurations of Pyrenyl Amphiphiles in Bicomponent Bilayer Membranes of Chiral Aromatic Amino Acid Amphiphiles  
佐々木広樹, 穴戸昌彦, 今西幸男…………… 113
74. Computer Simulation of Energy Trapping on a Two-Dimensional Square Lattice  
穴戸昌彦, 佐々木広樹, 今西幸男…………… 114
75. Materials for enhancing cell adhesion by immobilization of cell-adhesive peptide  
伊藤嘉浩, 梶原匡子, 今西幸男…………… 114
76. Synthesis and nonthrombogenicity of polyetherurethaneurea film grafted with poly(sodium vinyl sulfonate)  
伊藤嘉浩, 井口雄一朗, 柏木 尚, 今西幸男…………… 114
77. Photoinduced Electron Transfer on a Single  $\alpha$ -Helical Polypeptide Chain. Evidence of a Through-Space Mechanism  
稲井嘉人, 穴戸昌彦, 今西幸男…………… 114
78. 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…………… 115
79. Local Motions of *cis*-1, 4-Polybutadiene in the Melt. A Quasielastic Neutron-Scattering Study  
金谷利治, 梶 慶輔, 井上和彦…………… 115
80. Low-Energy Excitations in Amorphous Polymers  
井上和彦, 金谷利治, 池田 進, 梶 慶輔,  
柴田 薫, 三沢正勝, 鬼柳善明…………… 115
81. 高分子非晶状態のダイナミックス  
金谷利治…………… 115
82. Local Structure of Polyethylene Melt Studied by Pulsed Neutron Total Scattering  
三沢正勝, 金谷利治, 福永俊晴…………… 115
83. A High Resolution Neutron Spectrometer Using Mica Analysers and Pulsed Cold Source  
井上和彦, 金谷利治, 鬼柳善明, 池田 進, 柴田 薫,  
岩佐浩克, 神山 隆, 渡辺 昇, 和泉義信…………… 116
84. High Resolution Neutron Spectrometer LAM-80ET and Rotational Tunneling in 4-Methyl-Pyridine N-Oxide  
池田 進, 渡辺 昇, 井上和彦, 鬼柳善明, 稲葉 章,  
武田 定, 金谷利治, 柴田 薫, 神山 隆, 和泉義信,  
尾崎義明, C. J. Carlile…………… 116
85. An Application of a New X-ray Diffraction System with Imaging Plates to Studies on the Deformation Behavior of Ultra-high Molecular Polyethylene  
河口昭義, 村上昌三, 片山健一, 三步一真彦, 太田利彦…………… 116
86. Crystal Structure of Stereocomplex of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide)  
冲原 巧, 辻 正樹, 河口昭義, 片山健一, 辻 秀人,  
玄 丞然…………… 116

87. Crystallization Behavior of Normal Long Chain Compounds on a Uniaxially Drawn Film of Isotactic Polypropylene	沖原 巧, 小原正義, 河口昭義, 片山健一	116
88. ポリマーのエピタクシー	河口昭義	117
89. Epitaxial Growth of Isotactic Polypropylene on Oriented Polyethylene from Solution	河口昭義, 沖原 巧, 村上昌三, 小原正義, 片山健一, Jürgen Petermann	117
90. 電子顕微鏡を用いる高分子研究	片山健一	117
91. 電子顕微鏡(TEM, SEM, STEM)	辻 正樹	117
92. A TEM study on poly(tetrafluoroethylene) heat-treated on alkali halides	山口貞充, 辻 正樹	117
93. High-resolution observation of polymer single crystals with a superconducting cryo-TEM	辻 正樹, 登阪雅聡, 河口昭義, 片山健一, 岩槻正志	118
94. 繊維高分子の構造	片山健一, 辻 正樹, 河口昭義, 印 教鎮, 河村英俊	118
95. 電子顕微鏡で見た高分子(上)	辻 正樹	118
96. 電子顕微鏡で見た高分子(下)	辻 正樹	118
97. 溶液から生長した合成高分子結晶	辻 正樹, 磯田正二	119
98. Functionalized Conducting Polymers : Toward Molecular Devices	清水剛夫	119
99. Photo-Induced and Electrochemical Redox Molecular Systems	清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 本多健一	119
100. A Donor-Crown-Acceptor Triad : Effect of Cations Included to the Triad on Photo-Induced Electron Transfer Rate	彌田智一, 森本 稔, 川崎典起, 清水剛夫	119
101. The 100-Å-Order Depth Profile Control of Polypyrrole-Poly(3-methylthio-phenylene) Composite Thin Film by Potential-Programmed Electropolymerization	彌田智一, 豊田英雄, 藤塚 守, 中原玲子, 土屋 肇, 本多健一, 清水剛夫	119
102. Cationic Polypyrrole Composites with Anionic Functional Molecules	彌田智一, 相場雅次, 雑賀哲行, 本多健一, 清水剛夫	119
103. Synthesis and properties of oligonucleotide derivative with P(V) porphyrin	北村昌紀, 二村敦人, 國本和彦, 瀬川浩司, 清水剛夫	120
104. Oligonucleotides with bis-pyrene adduct in the backbone : syntheses and properties of intramolecular excimer forming probe	北村昌紀, 二村敦人, 山名一成, 清水剛夫	120

105. Priming for *in vitro* and *in vivo* Anti-human T Lymphotropic Virus Type 1 Cellular Immunity by Virus-related Protein Reconstituted into Liposome  
野口雄司, 野口哲郎, 佐藤智典, 横尾吉春, 伊藤精華, 吉田光明, 吉城隆司, 秋吉一成, 砂本順三, 中山睿一, 珠玖 洋…………… 120
106. コレステロール-プルラン誘導体によって形成されるO/W-エマルジョン  
山口茂彦, 福井洋樹, 秋吉一成, 佐藤智典, 砂本順三…………… 120
107. 糖鎖修飾による細胞特異性リポソームの形成 後藤光昭, 砂本順三…………… 121
108. Polysaccharide-Coated Oil Droplets in Oil-in-Water Emulsions as Targetable Carriers for Lipophilic Drugs  
岩本 清, 加藤隆司, 河原雅弘, 小山則年, 渡部純夫, 三宅康雄, 砂本順三…………… 121
109. Induction of *in vitro* and *in vivo* Anti-Tumor responses by Sensitization of Mice with Liposomes Containing a Crude Butanol Extract of Leukemia Cells and Transferred Inter-Membranously with Cell-Surface Proteins  
柴田龍二郎, 野口哲郎, 佐藤智典, 秋吉一成, 砂本順三, 珠玖 洋, 中山睿一…………… 121
110. Self-aggregates of Hydrophobized Polysaccharide Derivatives  
秋吉一成, 山口茂彦, 砂本順三…………… 121
111. Cholesteryl-pullulan and Cholesteryl-amylopectin Interactions with Egg Phosphatidylcholine Monolayers  
アダム バスキン, ヴェロニク ロジリオ, ジェネビーブ アルプレヘト, 砂本順三…………… 122
112. ガラクトース残基を有する多糖被覆リポソームを用いた肝癌化学療法への基礎的検討  
山本正幸, 瀬川 徹, 岩田 亨, 門原留雄, 井沢邦英, 角田 司, 土屋涼一, 権藤禎彦, 大畑教昭, 石井伸子, 小路敏彦, 森口信弘, 佐藤智典, 秋吉一成, 砂本順三…………… 122
113. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomer : New Initiators and Functional Polymer Synthesis  
澤本光男, 東村敏延…………… 122
114. Block Copolymers of *p-tert*-Butoxystyrene with Isobutyl Vinyl Ether or Styrene Derivatives via Sequential Living Cationic Polymerization : Synthesis of Amphiphilic Macromolecules with a Poly(*p*-vinylphenol) Segment  
小島和重, 澤本光男, 東村敏延…………… 122
115. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by RCOOH/Lewis Acid Initiating Systems : Effects of Carboxylate Ions and Lewis Acid Activators  
上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延…………… 123
116. Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization.  
1. Synthesis of Star-Shaped Polymers of Alkyl Vinyl Ethers  
金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延…………… 123

117. Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization.  
2. Synthesis of Amphiphilic Star-Shaped Block Polymers of Vinyl Ethers with Hydroxyl Groups  
金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延…………… 123
118. Tri-armed Star Polymers by Living Cationic Polymerization.  
1. Trifunctional Initiators for Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether  
松扉 初, 澤本光男, 東村敏延…………… 123
119. Tri-armed Star Polymers by Living Cationic Polymerization. 2.  
Synthesis of Tri-armed Amphiphilic Block Copolymers of Isobutyl and 2-Hydroxyethyl Vinyl Ethers  
松扉 初, 澤本光男, 東村敏延…………… 124
120. Selective Vinyl Cationic Polymerization of Monomers with Two Cationically Polymerizable Groups. IV. New Initiating Systems for Selective and Living Polymerization of *p*-Isopropenyl Glycidyl Ether  
橋本 保, 佐野嘉行, 澤本光男, 東村敏延,  
齊藤憲明, 金川修一…………… 124
121. Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers by Electrophile/Lewis Acid Initiating Systems. VII. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Trimethylsilyl Halide/Zinc Halide Initiating Systems in the Presence of *p*-Methoxybenzaldehyde : Effects of Halide Anions and Zinc Halides  
上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延…………… 124
122. Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum Halides. 7. Effect of Basicity and Steric Hindrance of Added Esters on the Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with  $C_2H_5AlCl_2$   
青島貞人, 社地賢治, 小林英一, 東村敏延…………… 125
123. Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Bifunctional Initiator  
吉田達弘, 澤本光男, 東村敏延…………… 125
124. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with Hydrogen Iodide/Metal Acetylacetonate as Initiating System  
澤本光男, 小島和重, 東村敏延…………… 125
125. Tractable Silicon-Containing Poly(diphenylacetylenes) : Their Synthesis and High Gas Permeability  
土原健治, 増田俊夫, 東村敏延…………… 125
126. Chain Transfer Reaction by Trimethylvinylsilane in the Polymerization of Substituted Acetylenes  
増田俊夫, 香西博明, 東村敏延…………… 126
127. Metathesis Copolymerisation of Cycloalkenes with Substituted Acetylenes  
増田俊夫, 吉田達弘, 槇尾晴之,  
Mohd. Zaki Ab. Rahman, 東村敏延…………… 126
128. Polymerization of (Pentafluorophenyl) acetylene and (*p*-Butyl-*o*, *o*, *m*, *m*-tetrafluorophenyl)acetylene and Polymer Properties  
吉村利夫, 増田俊夫, 東村敏延, 奥原邦夫, 植田昭男…………… 126

129. Polymerization of 1-Methylthio-1-alkynes and Polymer Properties  
松本辰彦, 増田俊夫, 東村敏延…………… 126
130. Polymerization of 1-(*m*-(Trimethylsilyl)phenyl-1-propyne) and  
Polymer Properties  
土原健治, 尾下竜也, 増田俊夫, 東村敏延…………… 127
131. Study on the Geometric Structure of Poly[1-(trimethyl-silyl)-1-propyne]  
by  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopies  
泉川 洋, 増田俊夫, 東村敏延…………… 127
132. Effects of Ultraviolet Irradiation on Substituted Polyacetylenes  
土原健治, 増田俊夫, 東村敏延…………… 127
133. Glow-Discharge Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid onto  
Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] Film  
増田俊夫, 琴浦正晃, 土原健治, 東村敏延…………… 127
134. Photogenerated Solitons in Poly(phenylacetylene) : Confinement by  
Short Polyenes  
Y. H. Kim, K. Choi, 増田俊夫, 東村敏延…………… 127
135. Stiff-Chain Nature of Poly(1-phenyl-1-propyne) in Dilute Solution  
平尾隆行, 寺本明夫, 佐藤尚弘,  
則末尚志, 増田俊夫, 東村敏延…………… 128
136. Rheological Properties of a Thermotropic Liquid Crystalline Copoly-  
ester  
藤原健一, 升田利史郎, 高橋雅興…………… 128
137. Rheological Properties of a Homogeneous Thermotropic Liquid-Crys-  
talline Polyester : Dynamic Viscoelastic and Interrupted-Flow  
Measurements  
ポール・ドリスコール, 升田利史郎, 藤原健一…………… 128
138. Effect of Molecular Association on Rheological Properties of Chitosan/  
Acetic Acid Aqueous Solutions  
松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎…………… 128
139. Effect of Thermal History on Viscoelastic Properties of Thermotropic  
Liquid Crystalline Copolyester  
升田利史郎, 藤原健一, 高橋雅興…………… 128
140. Molecular Orientation and Modulus of a Thermotropic Liquid Crys-  
talline Copolyester  
藤原健一, 高橋雅興, 升田利史郎…………… 128
141. Comparison between Uniaxial and Biaxial Elongational Flow  
Behavior of Viscoelastic Fluids as Predicted by Differential Constitutive  
Equations  
伊崎健晴, 高橋雅興, 瀧川敏算, 升田利史郎…………… 129
142. Preparation of Cellobiose Octa(*n*-alkanoate)s and Their Thermal  
Properties  
高田晃彦, 伊藤高廣, 福田 猛, 宮本武明…………… 129

143. Light Scattering from Ternary Polymer Solutions : An Analysis of the Apparent Radius of Gyration  
C. Kappeler, L. Schaefer, 福田 猛…………… 129
144. Fluorescence Spectroscopy for a Cellulose Trioctadecanoate Monolayer at the Air/Water Interface  
伊藤高廣, 辻井敬巨, 福田 猛, 宮本武明,  
伊藤紳三郎, 浅田智之, 山本雅英…………… 129
145. Thermotropic Liquid Crystals Based on Oligosaccharides  
福田 猛, 杉浦 誠, 高田晃彦, 伊藤高廣,  
馬 永大, 箕田雅彦, 宮本武明…………… 129
146. Thermotropic Cellulose Derivatives with Flexible Substituents IV. Columnar Liquid Crystals from Ester-Type Derivatives of Cellulose  
山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明,  
谷古宇祥行, 高品佳正, 渡辺順次…………… 130
147. Columnar Liquid Crystals in Oligosaccharide Derivatives I. Discotic Columnar Liquid Crystals in Cellobiose Octadecanoate and Cellotriose Hendecadecanoate  
伊藤高廣, 高田晃彦, 福田 猛,  
宮本武明, 谷古宇祥行, 渡辺順次…………… 130
148. Dielectric Relaxation of Liquid Crystalline Cyanoethylated O-(2, 3-Dihydroxypropyl) cellulose  
佐藤貴哉, 辻井敬巨, 喜多保夫, 福田 猛, 宮本武明…………… 130
149. Characteristics of Cellulosic Thermotropics  
福田 猛, 杉浦 誠, 高田晃彦, 佐藤貴哉, 宮本武明…………… 130
150. Thermotropic Cellulose Derivatives Blended with Low-Mass Molecules  
近藤 敬, 福田 猛, 浅沼 正, 宮本武明…………… 130
151. Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems. 1. Segmental Orientation in Weakly Deformed Systems  
福田 猛, 高田晃彦, 宮本武明…………… 131
152. Penultimate-Unit Effect in Free-Radical Copolymerization  
福田 猛, 馬 永大, 久保敬次, 稲垣 博…………… 131
153. Shrink-Resist Treatments for Wool Using Multifunctional Epoxides  
梅原 亮, 柴田 豊, 伊藤 啓, 坂本宗仙, 宮本武明…………… 131
154. 天然繊維の機能変換によるスポーツ用衣料素材の開発  
宮本武明, 辻井敬巨, 小野木禎彦, 水谷千代美, 坂部 寛…………… 131
155. Conformation of Linear Aggregates of Thermally Denatured Ovalbumin  
福田 猛, 辻井敬巨, 小関泰平, 北畠直文, 土井悦四郎…………… 131
156. Swelling of Poly(glycidyl Methacrylate) Gel Particles by Organic Solvents  
福田 猛, 小原則行, 小野木禎彦, 稲垣 博…………… 132
157. Electron Microscopic Observation of Suprastructure Constructed by Inorganic Rod Molecule, Imogolite  
三海信雄, 星野裕之, 梶原莞爾, 宮本武明, 稲垣 博…………… 132

158. 高誘電セルローズ誘導体の合成とその電氣的性質 宮本武明, 佐藤貴哉, 辻井敬巨, 喜多保夫……………	132
159. 放射線分解性高分子材料 山岡仁史……………	132
160. Chemical Structure of Iodine-Doped Polyisoprene 瀬戸 誠, 前田 豊, 松山奉史, 山岡仁史, 酒井 宏, 増淵伸一, 風間重雄……………	133
161. Alignment of Iodine Species in Stretched Polyacetylene Films 瀬戸 誠, 前田 豊, 松山奉史, 山岡仁史, 酒井 宏, 増淵伸一, 風間重雄, 溝口憲治, 久米 潔……………	133
162. Effects of Radiation on Hetero-atom-containing Polyacetylenes 山岡仁史, 松山奉史, 増田俊夫, 東村敏延……………	133
163. More on the Scattering Function of Helical Wormlike Chains 長阪匡介, 吉崎武尚, 島田次郎, 山川裕巳……………	133
164. Scattering Function of Oligo- and Polystyrenes in Dilute Solutions 小山 均, 吉崎武尚, 榮永義之, 林 久夫, 山川裕巳……………	133
165. Intrinsic Viscosity of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s 藤井靖久, 玉井良則, 小西利樹, 山川裕巳……………	134
166. Intrinsic Viscosity of Oligo- and Polyisobutylenes. Treatments of Negative Intrinsic Viscosities 阿部文明, 榮永義之, 山川裕巳……………	134
167. On the “Universal Constants” $\rho$ and $\Phi$ of Flexible Polymers 小西利樹, 吉崎武尚, 山川裕巳……………	134
168. Activation Energy of Local Polymer Motions Estimated from the Fluorescence Depolarization Measurements 横塚俊亮, 岡田康雄, 東条泰久, 佐々木隆, 山本雅英……………	135
169. Fluorescence Depolarization Study on Local Motions of Anthracene- Labeled Poly(alkyl methacrylate)s in Dilute Solutions and Evaluation of Their Chain Stiffness 佐々木隆, 有沢治幸, 山本雅英……………	135
170. Fluorescence Polarization Method for Studying Molecular Orientation of Mono- and Multilayered Polyimide Films Prepared by the Langmuir- Blodgett Technique 伊藤紳三郎, 菅野公一, 大森 智, 小野木禎彦, 山本雅英……………	135
171. Triplet Energy Transfer of the Intramolecular System Having Benzo- phenone and Dibenz [ <i>b,f</i> ] azepine at the Chain Ends : Chain Length Dependence 片山秀昭, 丸山昭吾, 伊藤紳三郎, 辻井敬巨, 土田 亮, 山本雅英……………	135
172. Layered Structure of Langmuir-Blodgett Polymer Films Measured by Interlayer Energy Transfer 大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………	136

173. Excited Triplet State in Polymer Matrix—Poly(benzyl methacrylate) Film  
片山秀昭, 伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 136
174. Two-Photon Ionization of Aromatic Molecules in Polymer Matrices  
土田 亮, 坂井 互, 三宅宗博, 山本雅英…………… 136
175. Photochemical Reaction of Polymers Having Arylketone and Tertiary Amine as Pendant Groups  
椿山教治, 葛葉昌彦, 吉村和秀, 山本雅英, 西島安則…………… 136
176. Temperature Dependence of Probe Diffusion in Bulk Polymer Matrices  
Hongdoo Kim, Dean A. Waldow, Charles C. Han,  
トランコンクイ, 山本雅英…………… 137
177. Laser Photolysis Studies on the Intramolecular Dimer Radical Cations Formed in 1,3-Di-pyrenylpropanes  
土田 亮, 辻井敬巨, 大岡正孝, 山本雅英…………… 137
178. Structure and Stability of Dimer Radical Cations of Poly(vinylnaphthalene)s Studied by Charge-Resonance Band Measurement and Radical-Cation-Transfer Method  
辻井敬巨, 土田 亮, 伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 137
179. Fluorescence Spectroscopy for a Cellulose Tri(octadecanoate) Monolayer at the Air/Water Interface  
伊藤高廣, 辻井敬巨, 福田 孟, 宮本武明,  
伊藤紳三郎, 浅田智之, 山本雅英…………… 137
180. Studies of Conformation and Electronic Structure of the Radical Cations of 2,4-Di(N-carbazolyl)pentane and 1,3-Dinaphthylpropanes in Fluids and in Rigid Matrices by Optical Spectroscopy and Molecular Orbital Analyses  
辻井敬巨, 土田 亮, 山本雅英, 百瀬孝昌, 志田忠正…………… 138
181. Laser Photolysis Studies on [2+2]-Photocycloreversion and Photoisomerization Reactions of *trans*- and *cis*-1,2-Di(1-pyrenyl)cyclobutane Dimers through Radical Ion Intermediates  
土田 亮, 山本雅英, 西島安則…………… 138
182. 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…………… 138
183. Energy Transfer and Migration in Polymer LB Films  
山本雅英, 伊藤紳三郎, 大森 智…………… 138



# 研究報告抄録

## 人工材料の抗血栓性—微小径人工血管の 開発の可能性—

Antithrombogenicity of Man-Made Materials  
—Possibility of Development of Small-Cali-  
ber Vascular Grafts—

筏 義人  
脈管学

31, 743~747 (平成3年)

現在, 3種の生体材料が微小径人工血管に使われている。すなわち, 非吸収性材料, 吸収性材料および内皮細胞を植えた材料である。その非吸収性材料は, さらに多孔性および非多孔性材料に大別される。多孔性材料は主としてセグメント化ポリウレタンあるいは延伸ポリ4フッ化エチレンからつくられており, いずれもそれら自身は抗血栓性ではない。その血液適合性は擬内膜形成によって獲得されている。この種類の人工血管の最大の欠点は, 擬内膜過剰形成である。一方, 非多孔性材料の血液適合性は, 擬内膜形成に依存するのではなく, 生体由来代用血管のように薄い吸着タンパク質層の被覆に頼っている。しかし, このタイプの人工血管は長期埋入後に吻合部内膜過剰形成に悩まされ吸収性ポリウレタンからの人工血管は, 内径8mmのように大きく, しかも, 管理された餌の投与のもとでは良い結果報告されている。内皮細胞を植えた人工血管の動物実験例はまだ少ない。

## DDSの分子設計

筏 義人

Drug Delivery System  
6, 151~158 (平成3年)

高分子を用いたDDSの分子設計について述べられている。DDSに用いられる高分子材料は生体吸収性と非吸収性とに分類され, さらに吸収性材料は天然材料と合成材料に分類される。ここでは, 最近のトピックスであるプロテイン製剤のDDS, 経口製剤のDDSおよび制がん剤の徐放化に関して簡単にまとめられている。さらに能動ターゲティングと受動ターゲティングの基礎に関しても簡単にふれられている。

ここでは特に投与された高分子材料の体内動態に関する研究の重要性が強調され, この分野における最近の研究結

果が紹介されている。

## Membranes as Biomaterials

筏 義人

Polymer Journal

23, 551~560 (平成3年)

高分子膜がいかに生体材料として用いられているかを示すために本総説においては5つの人工臓器あるいは組織がとりあげられている。それらは人工腎臓, 人工肺, 人工皮膚, 人工膀胱および人工角膜である。これらの人工臓器における高分子膜は, ある物質の選択的透過のために用いられている。これらは高分子膜の工業用途と同じである。しかし, これらの高分子膜を医療目的に用いる場合は生体適合性が必要である。ここではその生体適合性の例として人工腎臓に用いられるセルロース膜へのポリエチレングリコールのカップリング反応, および人工肺に用いられるシリコーン膜へのアクリルアミドのグラフト重合が紹介されている。このシリコーン膜は, 損傷した皮膚の保護にも多孔質コラーゲン膜と共に用いることで有効であることが示されている。さらにコラーゲンを固定化したPVA膜は角膜治療に有効であり, コラーゲンを固定化していないPVA膜は人工膀胱に有効であることが指摘されている。

## Augmentation of Antitumor Activity of Macro- phages through Chemical Modification with Gelatin

田畑泰彦, 筏 義人

Polymers and Biomaterials, H. Feng, Y. Han,  
L. Huang, eds Elsevier Sci. Publishers B. V.

317~323 (平成3年)

マクロファージ(M $\phi$ )活性化剤であるムラミルジペプチド(MDP)をゼラチンで化学修飾することにより, MDPのM $\phi$ へのターゲティングを試みた。ゼラチンの比較用タンパク質として, ウシ血清アルブミン(BSA)あるいはM $\phi$ に取り込まれやすい性質をもつウシ免疫グロブリン(IgG)およびヒトフィブロネクチン(FN)を用いた。それぞれのタンパク質とMDPとの結合体をマウス腹腔内に投与した後の, M $\phi$ への結合体の取り込みおよびM $\phi$ の抗腫瘍活性を調べた。その結果として, M $\phi$ に取り込まれたMDP量

は結合タンパク質の種類に依存しておりその順序は、ゼラチン $\gg$ IgG=FN>BSAであった。この順序は、M $\phi$ の活性化の順序とよい一致を示していた。MDPをゼラチンで結合体化することにより、MDPによるM $\phi$ の抗腫瘍活性化作用は増強され、MDP単独の場合と比較して、より少ないMDP量でしかもより短い時間で、M $\phi$ を抗腫瘍活性化することが可能であることがわかった。

### Surface Modification of Poly (methyl methacrylate) by Graft Copolymerization

市島英司, 岡田敏行, 宇山良公, 筏 義人

Makromol. Chem.

192, 1213~1221 (平成3年)

表面改質のため板状のポリメタクリル酸メチル (PMMA) にグラフト重合をした。PMMA表面にペルオキシドを導入するため、光照射、コロナ放電、グロー放電、オゾン酸化の4つの方法で前処理した。接触角度測定によれば、未処理PMMAが $66^\circ$ であったが、5分間、コロナおよびグロー処理した後ではそれぞれ $45^\circ$ 、 $38^\circ$ に減少した。しかし光照射とオゾン処理では接触角度化はみられなかった。コロナ、グロー、光で前処理後、リボフラビン存在下で近紫外線を用いアクリルアミドをグラフト重合を行ったところ、グラフト量は $20\sim 25\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ になり、接触角は $20^\circ$ にまで減少した。しかし、オゾン処理したPMMAへのグラフト化はほとんど認められなかった。一方、紫外光を用いず脱気下 $50^\circ\text{C}$ での熱重合を試みた結果、4種の前処理の方法によっても、アクリルアミドのグラフト量は $10\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下の少ないものであった。

### Surface Grafting for Bioadhesion

岡田敏行, 筏 義人

Polymers and Biomaterials, H. Feng, Y. Han, L.

Huang, eds Elsevier Sci. Publishers B. V.

353~360 (平成3年)

生体材料表面を組織接着性にするためにコラーゲン、ゼラチンおよびフィブロンectinのような細胞接着性タンパク質のグラフト化が試みられた。それに用いた高分子材料と生体軟組織との間の接着性を調べるために、これらの表面修飾材料を動物の皮下に埋め込み、ある時間後におけるそれらの材料の皮下組織からの引き抜き力を測定した。さらに、これらのタンパク質固定化材料をウサギに経皮的に埋め込み、上皮細胞のダウングロウスを検討した。

### Modification of Silicone Surface by Graft Polymerization Acrylamide with Corona Discharge

岡田敏行, 筏 義人

Makromol. Chem.

192, 1705~1713 (平成3年)

シリコンの表面をバルクの性質を変えずに親水性にするためにアクリルアミドをグラフト重合した。まず、シリコンシートを空气中でコロナ処理し、その表面にパーオキシドを導入した。表面に導入されたパーオキシドの濃度はDPPHを用いて測定した。コロナ処理を9あるいは15kVで行った場合、パーオキシドの最大濃度は $1.8 \times 10^{-8}/\text{mol}/\text{cm}^2$ であった。グラフト重合はコロナ処理したシリコン膜をモノマー水溶液に浸漬してから加熱することによって行った。もっとも重要なことは、コロナ処理前後においてシリコン膜を十分に脱気することである。もし十分に脱気していない場合は、加熱に無関係にグラフト重合は進行しなかった。ポリアクリルアミドをグラフトしたシリコン膜の摩擦係数は、グラフト量が少ない場合でも急激に減少した。グラフト化ポリアクリルアミド鎖をアルカリ加水分解によってポリアクリル酸に交換してカルボキシル基を導入することにより、そのシリコン表面にコラーゲンを固定化することができた。水溶性カルボジイミドを用いて固定化したときのコラーゲンの最大結合量は $4\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

### Effects of Recombinant $\alpha$ -Interferon-Gelatin on *in vivo* Murine Tumor Cell Growth

田畑泰彦, 宇野賀津子, 山岡哲二, 筏 義人, 村松 繁

Cancer Research

51, 5532~5538 (平成3年)

ヒト遺伝子組み換え型インターフェロン $\alpha$ A/D (IFN) を水溶性カルボジイミド法によりゼラチンで化学修飾した。IFN-ゼラチン結合体は、未結合IFNと比較して、より強くマクロファージ(M $\phi$ )を活性化し、IFN抵抗性マウス線維肉腫細胞の増殖を抑制した。結合体の腹腔内投与により、腹腔内および脾臓内のM $\phi$ およびナチュラルキラー(NK)細胞は、IFN投与と比較してより強く活性化された。結合性の腹腔内投与後の体内分布を測定したところ、ゼラチンで結合することでIFNのM $\phi$ への親和性の向上と腹腔内でのIFNの保持時間の延長が見られた。結合体の腹腔内投与は、IFNのみの投与と比較して、より強く腫瘍細胞の腹腔内での増殖を抑制した。結合体投与は、腹腔内へのM $\phi$ への浸出ならびにそのM $\phi$ の抗腫瘍作用を活性化した。これらの効果は、IFN単独と比較して、より少ないIFN投与量

で認められた。このことは、IFN大量投与によるIFNによる副作用の軽減に有効であると考えられる。

### Corneal Cell Adhesion and Proliferation on Hydrogel Sheets Bound with Cell-Adhesive Proteins

小林尚俊, 筏 義人

Current Eye Research

10, 899~908 (平成3年)

ハイドロゲル表面に角膜上皮細胞に対する高い親和性を付与するためにタンパク質の固定化を行った。用いたタンパク質はコラーゲンとフィブロネクチンであり、さらに細胞接着性のオリゴペプチドとしてRGDSを用いた。いずれもポリビニルアルコール表面に共有結合によって結合することができた。これらの表面上で角膜上皮細胞とL-929細胞を培養したところ、多数の細胞が接着し、増殖した。これらはタンパク質を固定していないポリビニルアルコールとは大いに異なる結果であった。

### Covalent Immobilization of Proteins onto the Surface of Poly-(vinyl alcohol) Hydrogel

小林尚俊, 筏 義人

Biomaterials

12, 747~751 (平成3年)

ポリビニルアルコールハイドロゲルの表面へのコラーゲンやフィブロネクチンのような細胞接着性タンパク質の共有結合による固定化をジイソシアネート、ポリイソシアネートおよびシアノーゲンプロマイド化を用いて行った。その結果、ヘキサメチレンジイソシアネートをを用いた場合は $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のコラーゲンが固定化され、シアノーゲンプロマイドを用いた場合は $12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のコラーゲンが固定された。この2つの材料における固定化量の大きな相違は表面修飾に用いた反応媒体の違いに基づくと思われる。すなわち、ヘキサメチレンジイソシアネートをを用いた反応では疎水性のトルエンを用い、シアノーゲンプロマイドの反応の場合には媒体として水を用いたことによるためと考えられる。

### Collagen-Immobilized Hydrogel as a Material for Lamellar Keratoplasty

小林尚俊, 筏 義人, 森寺威之

J. Applied Biomaterials

2, 261~267 (平成3年)

透明なポリビニルアルコールゲルにタイプIコラーゲン、フィブロネクチンおよび細胞接着性オリゴペプチドを共有

結合によって固定化した後、角膜上皮細胞を植えた。これらを層状角膜形成術を用いてウサギの角膜に埋め込み、その組織反応を顕微鏡および顕微鏡によって調べた。コラーゲンを固定化した場合は角膜上皮細胞がよく付着して増殖することが認められた。*in vivo*の実験によって細胞の埋め込みはハイドロゲルへの感染を防止することがわかった。しかし、埋め込んだハイドロゲルは上皮細胞の *down growth* によって角膜から排除されてしまった。また、植え込んだ細胞と宿主角膜の上皮細胞との置換が認められなかった。ハイドロゲルの拒絶反応は、宿主角膜へのゲルの固定化が不十分なためであったと思われる。

### Initiation of Radical Polymerization by Glucose Oxidase Utilizing Dissolved Oxygen

岩田博夫, 筏 義人, 松田武久

J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.

29, 1217~1218 (平成3年)

酸素はラジカル重合の強力な禁止剤であり、酸素が消費されるまでは重合は進行しない。本研究はラジカル重合の開始に溶存酸素が不可欠であるという重合開始系を開発するために行ったものである。この開始系においてはグルコースオキシダーゼの酵素反応と重合の開始反応とを組み合わせた。その結果、酸素の欠乏した条件下では重合の起こらないことを認めた。

### Antistatic Properties of Surface-Modified Polyester Fabrics

内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人

Textile Res. J.

61, 483~488 (平成3年)

ポリエステル本来の力学特性をそこなうことなく、永久的親水化表面をつくるために、光重合法を用いて、親水性モノマーをポリエステル(PET)布にグラフト重合した。用いたモノマーは、非イオン性、アニオン性、カチオン性のものである。改質されたPET布の静電特性を、木綿布でこすって得られるまさつ帯電圧、静電気帯電圧の半減期および、電気抵抗値を測定することによって検討した。グラフト重合することによって顕著に静電特性が向上した。グラフト重合したモノマーの中で、オキシエチレン基の数が9のメタクリル酸ポリエチレングリコールエステルでグラフトしたPET布が一番帯電量が小さく、その減衰も短時間であった。また、得られた非帯電性は洗濯堅牢性も高く、経時変化もみとめられなかった。

## Low-frictional catheter materials by photo-induced graft polymerization

宇山良公, 田所英記, 筏 義人  
Biomaterials

12, 71~75 (平成3年)

摩擦抵抗の小さいカテーテルを開発するため、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)やポリ塩化ビニル(PVC)のフィルムおよびチューブにジメチルアクリルアミド(DMAA)を光グラフト重合した。低圧水銀灯により前照射した高分子表面に少量のリボフラビンを加え光照射したところ、モノマー溶液の脱気を行うことなくグラフト重合が進行し、滑りやすい表面になった。フィルムとチューブではグラフト化の効果は同じであったが、チューブの場合には内面に付着した空気を取り除く必要があった。EVAやPVC表面の湿潤下でのシリコン樹脂に対する摩擦力を測定したところ、未処理の場合では10~20Nであったのに対し、DMAAを表面グラフト化した場合には約0.5Nの低摩擦力を示した。

## Comparison of Different Methods for Contact Angle Measurement

宇山良公, 井上博行, 伊藤和志, 岸田晶夫, 筏 義人  
J. Colloid and Interface Science

141, 275~279 (平成3年)

各種高分子フィルムの水に対する接触角測定を、通常のセサイルドロップ法、レーザー光を利用したゴニオメトリ、ウィルヘルミー法の3つの方法で行い比較した。通常の望遠鏡視野でのセサイルドロップ法は最も簡単であるが精度においては不利であった。一方、レーザー光線を利用したセサイルドロップ法では、ウィルヘルミー法と同程度の高い精度を保っていた。しかし、ウィルヘルミー法と違い、前進-後退接触角のヒステレシスを把握するのは困難であった。

## Preparation of temperature-sensitive membranes by graft polymerization onto a porous membrane

岩田博夫, 大館昌也, 宇山良公, 雨宮 浩, 筏 義人  
J. Membrane Science

55, 119~130 (平成3年)

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(poly IPAAm), あるいは他の高分子との共重合体を多孔性ポリフッ化ビニリデン膜にグラフト重合して温度応答膜を作成した。poly IPAAmは水溶性だが31~33℃に下限臨界共溶温度(LCS

T)を有する。poly IPAAmをグラフトした膜ではグラフト鎖のコンフィギュレーション変化に基づき、LCST前後で水の透過量が10倍以上も変化した。膜の温度応答性は可逆的で再現性は良好だった。LCSTを有するグラフト鎖が温度センサーとして孔を塞ぐ弁の役割をはたしているようである。アクリルアミドのような親水性、あるいはメタクリル酸メチルのような疎水性モノマーをIPAAmに混合して共重合体としてグラフト化すると、水の透過量を急変させる温度(LCST)を高くしたり低くすることが可能であった。これらの温度応答膜はすべてサイズが変化せず、しかも温度変化に対して敏速に応答した。

## プラズマ処理高分子の経時変化

朴 東旭, 宇山良公, 筏 義人  
高分子論文集

48, 529~534 (平成3年)

ポリエチレンテレフタレート(PET), ポリエチレン, シリコンなどの疎水性高分子にアルゴンプラズマ処理した後、XPSスペクトル測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察のほか接触角測定などにより、表面性状の分析を行った。プラズマ処理の後、空気と接触させると効果的に表面酸化が起り、親水性の極性基が導入されることがXPS測定によりわかった。しかし、表面親水化されたPETフィルムは時間とともに再び疎水性表面に変化した。これは、表面に導入された極性基がしだいにバルクへ移行するためと考えられる。親水化PET表面の疎水化速度は、放置雰囲気や温度に影響され、空气中放置の場合、温度が高いほど大きくなり、水中とか弱アルカリ性の水溶液に浸漬して放置した場合には極めて小さかった。20分間プラズマ処理したPETの力学的強度変化はほとんどなく、またSEM観察ではプラズマ処理による表面の形態変化は認められなかった。

## プラズマ処理により高分子表面に生成した過酸化物の空間分布

朴 東旭, 宇山良公, 筏 義人  
高分子論文集

48, 535~539 (平成3年)

アルゴンプラズマ処理によりポリエチレンテレフタレート(PET)布に導入されたペルオキシドの定量を行うことによりプラズマの空間分布の診断を試みた。電極から $x$ の距離に置かれたPET布に導入されたペルオキシド量( $P_m$ )とその最大値( $P_m(\max)$ )との比より空間分布関数 $A(x)$ を定義し放電管の内部のプラズマ効果の均一性を評価した。 $A(x)$ が1に近いほどプラズマ効果は均一である。 $A(x)$ は二電極間の距離、ガスの流れ方向により大きな影響を受け

た。空間分布 $A(x)$ は電極間距離が大きいほど均一であること。 $P_m$ 値はガス圧が低いほど大きい。分布状態はガス圧には因らないこと、プラズマ効果は周辺に存在する他の高分子集合体により著しく抑制されることなどがわかった。

### 再凍結乾燥処理した2層性人工皮膚

#### Re-freeze Dried Bilayer Artificial Skin

松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦, 筏 義人

日本熱傷学会誌

17, 77~83 (平成3年)

われわれはYannas, Dagalakisの方法を一部変更し, コラーゲンスポンジとシリコン膜よりなる2層性人工皮膚を開発し, 臨床的に全層皮膚欠損創に用いて良好な結果を得ている。

しかし人工皮膚の現在の滅菌方法および保存方法は70%のエチルアルコールに浸す方法であり, 他施設で使用する場合その輸送方法には不便があった。さらに使用前には1昼夜滅菌生食に浸しアルコールを除去する操作が必要であり, 臨床使用上からも繁雑な面を持っていた。

以上の問題を軽減するため, 人工皮膚本来の性質を損なわないようその保存方法と滅菌方法に工夫を加え, 乾燥状態で保存可能な再凍結乾燥人工皮膚を作成した。再凍結乾燥人工皮膚の物理的性質の検討を行った後, 動物実験で移植部面積測定による拘縮度の検討および組織学的検討を行った。その結果, 従来の人工皮膚と変わらない良好な結果を得たので若干の考察を加え報告する。

### ポリビニルアルコールハイドロゲルへのタンパク質の吸着

車 源日, 玄 丞然, 筏 義人

高分子論文集

48, 425~430 (平成3年)

透明および不透明ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルに対する種々のタンパク質の吸着量を比較した。タンパク質としてはクロラミン-T法で $^{125}$ Iラベル化した免疫グロブリンG(IgG), 牛血清アルブミン(BAS)およびリゾチームを用い,  $^{125}$ Iの放射能を測定することにより吸着量を求めた。透明PVAハイドロゲルに対するタンパク質の吸着量は不透明PVAハイドロゲルとポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(PHEMA)ハイドロゲルより少なく, その値は $1/2 \sim 1/30$ であった。また, 透明PVAハイドロゲルにおいてはIgGとBSAの吸着量がPVAハイドロゲルの含水率に関係なく一定の値を示したが, 分子量が14,600と低いリゾチームではPVAハイドロゲルの含水率に依

り, 含水率が低くなるにつれて低下した。

### New modified cellulose

#### 膜透析器生体適合性の評価

木野恭子, 新倉一彦, 秋沢忠男

越川昭三, 岸田晶夫, 筏 義人

人工臓器

20, 35~38 (平成3年)

セルロース膜表面に polyethylene glycol (PEG) 鎖を graft した new modified cellulose membrane (New MC) の血液膜間相互作用に及ぼす効果を臨床的に検討した。hollow fiber 1g 当り 180,100,60  $\mu$ g の PEG を graft した透析器 New MC-1, 2, 3 と従来のセルロース膜透析器 (OC) を用い, crossover 試験を行ったところ, New MC では OC に比し補体活性化, 白血球・血小板減少, 血小板放出因子, G-elastase の上昇が有意に抑制された。透析後の膜への蛋白吸着は PEG の graft 量に逆相関して減少, 血球付着も LDH 量, 走査電顕所見とも New MC で低下した。最低ヘパリン必要量 (MD) は OC で  $2000 \pm 794$ , New MC で  $667 \pm 207$  U/HD と減少, OC の MD 下で透析中の thrombin-antithrombin III complex (TAT) 上昇は New MC で軽度であった。New MC 透析器は PG 鎖の形成する散漫層により血液膜間相互作用が抑制され, 生体適合性に優れ, ヘパリン必要量が少ないなどの臨床的特徴を持つといえる。

### 生体内吸収性 cuff 血管吻合法を用いた

#### Blood access の作製

川西秀樹, 新宅究典, 繁田直史,

高橋直子, 土谷太郎, 筏 義人

人工臓器

20, 39~41 (平成3年)

ポリ乳酸グリコール酸 (P-LA-GA) にて生体内吸収性 cuff を作製, 透析患者の内シャント吻合に使用した。前腕での外シャントの内シャント化術を対象とし 16 例に行った。16 例中 2 例が 1 週間以内に閉塞したが, 残りは術直後より内シャントとして使用可能であり平均  $4.1 \pm 2.7$  カ月の観察期間中十分な血流量を確保できた。血管造影による吻合狭窄度をみると, 術 1 週では吻合内径は動脈内径の  $50 \pm 11\% *$  であったが経時的に拡張し 15 週には  $78.4 \pm 8.8\% *$  となり, また内面の連続性が増大し安定した内シャントとなった。Blood access における吸収性 cuff の使用は外シャントの内シャント化術が最もよい適応になると考えられる。流量の得られた症例では, 経過とともに cuff が吸収さ吸口の拡張と連続性が増大し, この吻合法の有効性が示された。(\* mean  $\pm$  SD)

## DDSと工学

筏 義人  
治療

73, 27~30 (平成3年)

DDSは、医薬の体内濃度の経時変化に関係するものと、身体の投与場所とか体内のいずれの組織へ医薬を送り込むかという部位的要素の強いものとに大別できる。このいずれにも工学技術を必要とする場合が多い。工学の中でDDSに応用される可能性の高いのは、材料工学、機械工学、電子工学である。材料工学は医薬を結合したり包み込むキャリアとかマトリックス材料においてDDSとの係わり合いが生じ、機械工学は医薬連続注入ポンプなどの設計に欠かすことができない。電子工学は、情報工学やコンピュータ工学も含むものであり、注入ポンプによってインスリンを糖尿病患者に投与する場合には、ミニコンピュータによる制御が必要である。

### 歯周治療用テトラサイクリン固定化ポリ乳酸マイクロクロスフェアの有効性に関する臨床的検討

竹内佳世, 三辺正人, 斉藤数宏, 矢沢 裕, 飯田正人  
児玉利朗, 茂木信道, 堀 俊雄, 梅本俊夫, 玄 丞休  
筏 義人

日本歯周病学会誌

33, 199~206 (平成3年)

親水性ワセリンおよびアテロコラーゲン溶液を基材としたテトラサイクリン固定化ポリ乳酸マイクロクロスフェア(TC-PLA-MS)を歯周疾患患者14名の4ミリ以上の歯周ポケットを有する57抜検歯部位に1回局所投与し、その臨床的效果について検討を行った。その結果、プロービング時の出血、培養可能な総菌数および黒色色素産生バクテロイデスの比率については、TC-PLA-MS投与群は、Control群(アテロコラーゲン水溶液投与群)と比較して、14日目迄有意な減少が認められたが、Probing depth, Sulcus Bleeding Index, スピロヘータの比率は、試験期間中を通して、Control群との間に有意差は認められなかった。また、ポケット内微生物密度は、7日目以降、Control群との間に有意差は認められなかった。基材の相違による明確な治療効果の差異は認められなかった。

### アクリルピシ含有乳酸オリゴマーマイクロクロスフェアのリンパ指向性と持続性—乳酸オリゴマーの分子量およびマイクロクロスフェアのサイズの影響—

赤見坂聖士, 村上正裕, 吉川広之, 高田寛治,  
村西昌三, 和田良一, 田畑泰彦, 玄 丞休, 筏 義人

Drug Delivery System

6, 35~39 (平成3年)

癌化学療法において、選択毒性のすぐれた新規抗癌剤の開発が進まない現在、既存の抗癌剤を標的部に集中させ、長期間作用させることができるとすれば、効果的な抗癌作用と副作用の軽減が期待できることになる。癌治療では、手術後に患者を死に至らしめるリンパ行性転移が臨床上也も重要な課題の一つとなっており、これまで抗癌剤の投与方法あるいは剤形変換によるリンパ系へのtargetingが種々に研究されてきた。これに用いられてきた材料としては、エマルジョンやカーボンコロイドがあるが、筆者らの研究室ではコントロールリリースが可能であり、生体内分解吸収性である乳酸オリゴマーマイクロクロスフェア(MS)について着目した。すでに、アクリルピシ含有乳酸オリゴマーマイクロクロスフェア(ACR-MS)を開発し、*in vitro*におけるすぐれたACRの徐放性とラット腹腔内投与におけるすぐれたリンパ指向性を報告した。今回、筆者はラットを用い、腹腔内注射以外の実験的な注射経路である皮下および筋肉内注射からのACR-MSのリンパ指向性を検討するとともに、筋肉内注射における乳酸オリゴマーの分子量およびMSのサイズが、どのように徐放性およびリンパ指向性に影響を与えるかについて検討を行った。

### Cell Behaviour on Polymer Surfaces Grafted with Non-Ionic and Ionic Monomers

岸田晶夫, 岩田博夫, 玉田 靖, 筏 義人  
Biomaterials

12, 786~792 (平成3年)

ポリエチレンフィルムにパーオキシドを導入するためにコロナ処理してから種々の水溶性モノマーをグラフト重合した。用いたモノマーはアクリルアミド(非イオン性)、アクリル酸(アニオン性)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(アニオン性)、スチレンスルホン酸ナトリウム塩(アニオン性)およびN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(カチオン性)である。これらのグラフト化表面へのHeLa-S<sub>3</sub>細胞の付着と増殖に関する研究を行った。スチレンスルホン酸をグラフト重合したポリエチレン表面は、高い細胞付着性とタンパク質吸着性を示したが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合した表面へは細胞は付着しなかった。これらの表面

は共に高い負のゼータ電位を示した。アクリルアミドをグラフト重合させた場合は、ゼータ電位はほぼ0となり、細胞の付着は認められなかった。それに反し、カチオン性のN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドをポリエチレン表面にグラフト重合させた場合には高い細胞接着性を示した。しかし、グラフト量が高すぎると付着した細胞は死滅した。もしも、細胞が死滅せずに材料表面に付着した場合は、表面のゼータ電位に無関係に、細胞は高い速度で増殖することができた。

### Protein Permeation through Polymer Membranes for Hybrid-type Artificial Pancreas

K.Burczak, 藤里俊哉, 畑田元義, 筏 義人

Proc. Japan Acad.

67, 83~88 (平成3年)

ポリビニルアルコール(PVA)水溶液を放射線架橋することによりハイドロゲル膜を作成し、グルコース、インスリン、および免疫グロブリンの透過度を測定した。架橋の際にPVA濃度、重合度、放射線照射量を変化させ、透過度におよぼす影響を調べた。架橋密度を変化させると、ゲルの高分子網目のサイズに影響を与えるとともに、ゲルの含水率を変化させ、その結果として物質の透過度が変化することがわかった。そしてゲルの含水率を上げるとすべての物質透過度が直線的に上昇することから、物質の透過はおもに高分子網目中に含まれる水相を通して行っていることがわかった。PVAの重合度を上げることによってゲルの架橋密度を高めると、ゲルの高分子網目サイズを小さくすることができる。したがって、分子サイズの大きい免疫グロブリンの透過は阻止するが、サイズの小さいインスリンやグルコースは透過させるゲル膜を作成できることが示唆された。

### 歯周炎治療を目的としたテトラサイクリン固定化ポリ乳酸マイクロスフェアの開発

三辺正人, 飯田正人, 竹内佳世

堀 俊雄, 玄 丞休, 筏 義人

Drug Deliver System

6, 201~205 (平成3年)

テトラサイクリン(TC)を含むポリL乳酸マイクロスフェア(TC-PLA-MS)は歯周炎治療のために実験的に作製し、TCの徐放を検査した。TC放出の*in vitro*試験はUV法を用い、*in vivo*徐放試験には、S.aureusを検定菌としたbio-assay法を用いた。後者については、TC-PLA-ML(含有率10%,  $M_w=5,400$ )を親水性ワセリン(VH)および3%アテロコラーゲン水溶液を基材としてゲル状に調製し、歯周

ポケット内に注入した。positive controlとしては、TC水溶液(50mg/ml, 200mg/ml)の歯周内irrigation処理を行った。*in vitro*におけるTC放出試験では処理後1日で約50%のTCが放出され、それ以後抑えられた。*in vivo*の徐放においては2~3日までに阻止円出現率は約50%に減少し、14日後まで一定値を保持した。基材の相違によるTC徐放パターンには差異は認められなかった。irrigation処置グループにおいては、4日目まで阻止円の出現が認められ、TC濃度は経時的に減少した。

### 軟部組織のAugmentationを目的とするコラーゲンスポンジの皮下埋植実験

Augmentation of Soft Tissue with biodegradable Materials : Experimental Investigation

松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦, 吉岡和男,

岡田敏行, 玄 丞休, 筏 義人

日本形成外科学会誌

11, 629~641 (平成3年)

筆者らは主にコラーゲンから成る生体内分解性材料による軟組織の増殖を研究して来た。予備の実験で0.0075%, 0.2%, および1.0%のグルタルアルデヒド(GA)によって架橋された3つの異なるコラーゲンスポンジ(CS)は使用された。それらは極所組織学的所見を研究するためにratの背部に埋入し、軟組織の増殖した体積を定期的に測定した。GAによるCSの架橋が強くなれば組織学的所見においてCS周囲の組織反応は強くなる。増殖した体積の測定で3つの材料は埋入2から4ヶ月で触診することはできなかった。CSによる軟組織の増殖は永久的に保持することはできなかった。筆者らは材料付近の組織反応を減させ、fibroblastの明らかな侵入があるまで材料のスポンジ構造を保持することが重要であると考え、長期間増殖を保持するために他の材料の添加は要求されるだろう。

### In Vitro Evaluation of Sustained Drug Release from Biodegradable Elastomer

和田良一, 玄 丞休, 中村隆之, 筏 義人

Pharmaceutical Res.

8, 1292~1296 (平成3年)

ポリD, L乳酸(PLA)ポリ-ε-カプロラクトン(PCL)と種々のモノマー組成を有するそれらの共重合体(PLA-CL)を合成し、薬剤の徐放のためのマトリックスとしての特性を評価した。共重合は弾性的性質の低下なしに薬剤を結合したとてもソフトなfilmを調製した。シスプラチンとMD-805は薬剤を含んだポリマー溶液のキャストングによっ

て film 中に含有された。PLA-CL film から放出された薬剤の割合は初期の含有率、film の厚み、およびポリマーの分子量によって決定された。薬剤の放出プロファイルは少なくとも初期の段階では古典 Fickian diffusion 式に従うが、その後明らかなポリマーマトリックスの加水分解が生じ、加水分解は薬剤放出の速度論に影響した。共重合体のモノマー組成はポリマーの初期分子より強く放出プロファイルに影響した。

#### ポリ乳酸およびポリグリコール酸繊維の尿中における加水分解

島本偉志, 白木兼人, 玄 丞然, 筏 義人  
生体材料

9, 280~287 (平成3年)

泌尿器科領域でのポリグリコール酸(PGA)とポリ乳酸(PLLA)繊維の実際応用のためには人の尿中における吸収性繊維の加水分解の知見が要求される。われわれは、繊維が尿中で著しく分解されるが生食中ではそうでないことを明らかにするため種々の溶液中に繊維を浸漬させることによってそれらの加水分解作用を研究した。この特殊な分解の識見を得るため、研究は *Escherichia*, *Streptococcus faecalis* および *Proteus mirabilis* によって汚染された人の尿を用いて行った。3日で *Proteus mirabilis* は尿中でPGAを分解したが、合成培地では分解しなかった。他の微生物のいずれも繊維の引張り強度の減少に影響しなかった。さらに、*Proteus mirabilis* はアンモニアを産生するためのウレアーゼ酵素活性を経て尿中に尿素を構成することを見出した。結果として、PGAとPLA繊維は、高いアルカリ性 pH の環境のため非常に早く加水分解された。

これらのことから、尿が *Proteus mirabilis* のようなバクテリアによって簡単に汚染される場合、PGAおよびPLA縫合糸は用いるべきでないと結論される。

#### Microspheres of Biodegradable Polymers as a Drug-Delivery System in the Vitreous

森寺威之, 小椋祐一郎, 本田孔一,  
和田良一, 玄 丞然, 筏 義人

Investigative Ophthalmology & Visual Science  
32, 1785~1790 (平成3年)

生体内分解性高分子であるポリ乳酸およびグリコール酸と乳酸の共重合体から調製したマイクロスフェアは薬剤の放出制御が可能なシステムとして硝子体内で評価した。in vitro においてポリ乳酸マイクロスフェアは7日でトータル5-FUの70~85%を放出し、低分子量を有するポリ乳酸はさらに早く薬剤を放出した。共重合体マイクロスフェア

は2日で5-FUの98%を放出し、薬剤の放出速度は用いたポリマーの分子量の変化と共重合体を用いることによって制御可能であった。in vivoの実験にはうさぎを用い、5匹の正常眼の硝子体と5匹の硝子体切除を行った眼に対しマイクロスフェア懸濁液を注入した。注入48±5.2後、5匹の正常眼においてマイクロスフェアは消失し硝子体腔からのクリアランスは硝子体切除を受けた5匹のうさぎで促進された(14±2.4 day,  $P<0.001$ )。また、注入後と前の網膜電位図のb波の違いは認められず、組織学的研究においても異常は認められなかった。これらの結果は、生体内分解性高分子から調製したマイクロスフェアは硝子体内での薬剤放出制御のための可能な放出システムであることを示唆する。

#### Water-curable and Biodegradable Prepolymers

小林尚俊, 玄 丞然, 筏 義人  
J. Biomed. Mater. Res.

25, 1481~1494 (平成3年)

その場で形づくられ、生体を接着することのできる生体内分解性高分子の開発の試みにおいて、われわれは生体中の水によって硬化されるエステルウレタンプレポリマーを合成した。まず、末端水酸基分解性ポリエステルを得るため、D,L乳酸の重合またはDL乳酸-ε-カプロラクトン(50:50)の共重合は開始剤としてエチレングリコールあるいはポリエチレングリコールを用いて行われた。それらはさらにポリエステルの両方の末端に活性イソシアネート基を導入するためヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニールジイソシアネートのような過剰のジイソシアネートによって反応された。末端イソシアネートポリエステルは水の存在で硬化し、in vitro と in vivo の両方で加水分解によって分解される。主鎖中の適当な量の親水ユニットの存在は高い硬化速度と生分解性ウレタンプレポリマーに高い分解速度を与えるために非常に重要であることを明らかにした。硬化したポリマーに対する組織反応は厳しくなかった。

#### Salt Formation of Lactic Acid Oligomers as Matrix for Sustained Release of Drugs

和田良一, 玄 丞然, 筏 義人  
J. Pharm. Pharmacol.

43, 605~608 (平成3年)

D, L乳酸オリゴマーのカルシウムとナトリウム塩は室温(22°C)でCaCl<sub>2</sub>またはNaCl水溶液中に粉末状のオリゴマー( $M_w=3,000\sim 10,000$ )を浸漬することによって得られ

た。塩形成は原子吸光測定によって分析した。ガラス転移点、融点、および軟化点などの熱的性質はそれらの塩におけるオリゴマー末端のフリー酸の収率によって変わる。オリゴマービーズからの抗がん剤の *in vitro* 放出試験はカルシウムとナトリウムイオンを含まないメディウム中で放出試験を試みた時、薬剤は塩より調製したビーズより塩処理を行っていないオリゴマーから調製したビーズから、より早く放出されることを示した。

#### A bilayer "artificial skin" capable of sustained release of an antibiotic

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

British J. Plastic Surgery  
44, 142~146 (平成3年)

前報において述べたシリコンシートとコラーゲンスポンジから成る二相構造“人工皮膚”の最もよく起こる合併症は人工皮膚下の感染である。この論文ではシリコンシート下に抗生物質を含むマイクロスフェアを取り付け、抗生物質の連続的放出を可能にした新しいタイプの“人工皮膚”を述べる。

#### Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 3. Calorimetric Studies on Blend films Cast from Dilute Solution

辻 秀人, 玄 丞然, 筏 義人  
Macromolecules

24, 5651~5656 (平成3年)

ブレンドフィルムはポリD-乳酸(PDLA)とポリL-乳酸(PLLA)の混合溶液のキャストによって得られた。これらフィルムでの結晶化はDSCによって研究された。キャスト溶液が希薄(1g/dl)である時、PDLAとPLLAのラセミ結晶はPDLAまたはPLLAが低分子量、例えば $5 \times 10^3$ であれば優先的に生成される。それに対し、PDLAまたはPLLAホモポリマーの結晶は両方のポリマーの分子量が、例えば $1 \times 10^5$ のように高い時、優先的に生じる。しかし、キャスト以前に10g/dlで長時間溶液をエイジングした時、高分子量を有するPDLAとPLLAのペアでもホモポリマーの結晶化よりもラセミ結晶化がさらに優先的に起こる。DSCの結果に基づき希薄溶液からキャストされた時の鏡像体ポリ乳酸の結晶化に対するメカニズムを示す。

#### Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 2. Stereocomplex Formation in Concentrated Solutions

辻 秀人, 堀井文敬, 玄 丞然, 筏 義人  
Macromolecules

24, 2719~2724 (平成3年)

ポリD乳酸の濃厚クロロホルム溶液とポリL乳酸の濃厚クロロホルム溶液を混合した時、不可逆ゲルはステレオコンプレックス形成により形成される。ポリマーコンプレックスは混合比が1:1に近づくにつれて、また、高いポリマー濃度でより早く形成される。ゲル化点でポリマーのコイルがかさなり合うとの仮定下で求められたポリマーのコイル半径は固有粘度より求めた流体力学的半径より小さい。NMRの結果はポリ乳酸の分子鎖の運動性はゲル化の間、ほとんど変化しないが、1ヶ月のような長い期間で次第に低下することを示した。ゲル化点でのポリマー鎖の運動性のわずかな低下は極く微量のセグメントがポリマー溶液をゲル化するのに十分であることを示唆する。DSCの研究はコンプレックス微結晶から構成された架橋であることを示唆した。

#### Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 4. Differential Scanning Calorimetric Studies on Precipitates from Mixed Solution of Poly(D-lactic acid) and Poly(L-lactic acid)

辻 秀人, 玄 丞然, 筏 義人  
Macromolecules

24, 5657~5662 (平成3年)

ポリD乳酸(PDLA)とポリL乳酸(PLLA)のポリマーブレンドは、攪拌下でメタノール中の1g/dl塩化メチレン混合溶液からの沈澱法によって得られ、DSCによって研究した。DSCの結果はPDLAとPLLA間のラセミ結晶化(ステレオコンプレックス結晶化)はポリ乳酸の分子量に関係なくそれぞれのホモポリマーの結晶化より優先的に起きる。それに対比して高分子量を有するPDLAとPLLAの混合溶液のキャストによって得られたポリマーブレンドではホモポリマーの結晶化が優先的である。しかし、高分子量を有するPDLAとPLLAの混合溶液を攪拌しない時、または5g/dl濃度で貧溶媒中に注いだ時、ラセミ結晶の形成が困難となりホモポリマー結晶も形成される。これらの結果はラセミ結晶化は希薄溶液中で生じないが沈澱過程で生じることを示唆する。ラセミ結晶は混合溶液のPDLA濃度が0に近づく時、融解エンタルピーは1.4cal/molとなる。

## Guided Tissue Regeneration Using Lactide / Glycolide Copolymer-Atelocollagen Complex Membranes

三辺正人, 児玉利朗, 伏見 肇, 堀 俊雄, 辰巳順一,  
粟原徳善, 池田克己, 玄 丞然, 筏 義人

Bull. of Kanagawa Dent. Col.  
(平成3年)

この研究では, 生体内分解性のクラチド/グリコリド共重合体-アテロコラーゲンの複合体膜を用いた再健外科手術によって歯周の回復が高まるかどうかを評価した。実験には6匹の雑種犬を用い, 1)複合体を使用しないコントロールグループ, 2)フラップの内表面に複合体が並べられた実験グループに対し研究された。創傷治癒4週間後犬を屠殺し, 治癒反応は組織学的に評価した。実験グループに対し, 膜の構造は明らかに支持され, 新しいセメント形成は著しく増大した。この結果は, 複合体膜が歯周組織再生を促進するための閉塞作用のバリアーとして機能的であることを示す。

## Protease Immobilization onto Porous Chitosan Beads

林 壽郎, 筏 義人

J. Appl. Polym. Sci.  
42, 85~92 (平成3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活性化キトサン多孔性粒子(直径300 $\mu\text{m}$ )を選び, その表面に直接あるいは適当な長さのスペーサーを介してパバイン, フィシン, プロメライ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耐久性などの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, 長期反復使用耐久性は, 本実験の範囲内においては, 少なくとも実質的な活性低下は認められず, 酵素の脱離も生じていないことが示された。

## Enzymatic Hydrolysis of Water-Soluble Random Copolypeptides

林 壽郎, 飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠

J. Appl. Polym. Sci.

43, 2223~2230 (平成3年)

酵素分解型の生分解吸収性医用高分子材料としての可能

性を調べるために, N-ヒドロキシエチル-L-グルタミンを一成分とし, L-アラニン, L-ロイシン, L-フェニルアラニン, L-バリンなどの疎水性アミノ酸との水溶性ランダム共重合体を合成し, *in vitro*でのプロメラインによる酵素分解性に及ぼすアミノ酸の種類や共重合組成の影響について定量的な考察を試みた。これらの試料はプロメラインにより分子鎖がランダムに切断されて分解が進行することが示された。さらに, 分解過程が典型的な Michaelis-Menten型で示され, 酵素濃度に一次の相関性が得られた。プロテアーゼによる酵素分解は, アミノ酸の種類, 共重合組成, および共成分配列分布が極めて重要な因子となり, それらを適当に選択することにより分解速度を制御することが可能となることが示された。

## 多成分系ポリアミノ酸ハイドロゲル膜の *in vitro* 酵素分解

林 壽郎, 飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠  
生体材料

9, 181~187 (平成3年)

生分解吸収性医用ハイドロゲル膜として, N-ヒドロキシアシル-L-グルタミン, L-アスパラギン酸, およびL-ロイシンからなる三成分系ランダムコポリペプチドのハイドロゲル膜を調製し, 膨潤度, 力学性能, 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, アルキル鎖の種類, あるいは側鎖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の混合組成に基づく膜の架橋度と膨潤度との間には強い相関性が認められた。ハイドロゲル膜の力学性能, 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が示された。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。

## ポリペプチドの生体機能材料としての分子設計

飯塚靖子, 若松 馨, 大屋正尚,

林 壽郎, 岩月 誠, 山本隆夫

高分子論文集

48, 239~246 (平成3年)

酵素分解型生体内吸収性医療用材料への応用を目指して, 吸収性を付与させたハイドロゲルを調製するため, ポリアミノ酸多成分系ランダム共重合体を合成した。この場合, 所望の割合で三次元的網目構造を形成するための橋かけ構

造を形成しうるポリマーの分子設計が重要な鍵となる。本研究では、骨格アミノ酸をグルタミン酸、アラニンとし、それに加え、鎖内あるいは鎖間でジスルフィド結合を形成しうるシステインを選び、NCA法で共重合体を得た。

NCA共重合反応はビニル系モノマーの共重合速度式に適用できることから、この積分式を用いてモノマー反応性比を求め、橋かけを形成する前段階の保護基のついた共重合体のアミノ酸残基の配列を検討した。これらの共重合体は理想的ランダム共重合で進行し、システイン残基も分散して意図するような三次元的網目構造を形成しやすい配列を持つ共重合体であることを明らかにした。

### 絹フィブロインのブレンドによるフィブリン糊の 接着強度増加の実験的研究

岩月 誠, 林 壽郎, 船木治雄

日本接着学会誌

27, 410~415 (平成3年)

フィブリン糊の問題点の1つである接着力の弱さを改良するために搾蚕由来の可溶性絹フィブロインを混合することを試み、従来法との比較検討を行った。本研究の結果、可溶性絹フィブロインをマイクロに混合させることによって、未添加の場合に比べて、接着面での最大破断時強度(剪断応力)は約2倍まで増大し、剥離に要するエネルギーは5~10倍となることが示された。また、フィブリン糊形成速度を高めるとともに、より均質な接着面を構築するために、超音波処理を短時間行うことが接着力の増大に有効であることが明らかとなった。

### Synthesis and Cell Attachment Activity of Bioactive Oligopeptides: RGD, RGDS, RGDV, and RGDT

平野義明, 勘藤芳弘, 林 壽郎, 後藤邦夫, 中島章夫

J. Biomed. Mater. Res.

25, 1523~1534 (平成3年)

細胞接着性糖タンパク質の細胞接着部位のアミノ酸配列のモデル化合物として、Arg-Gly-Asp-X(X=Ser, Val, Thr)テトラペプチドを溶液法により大量の化学合成を試みた。次いで、これらのオリゴペプチドを適当な高分子膜上に化学固定し、マウス上皮由来繊維芽細胞(L-929)を用いてそれらの細胞接着活性の比較検討を行った。さらに、オリゴペプチドと細胞との相互作用を調べるために、ペプチド浮遊液に細胞を加え、高分子材料への付着阻害効果を検討した。高分子膜試料としてはエチレン-アクリル酸共重合体膜を用い、カルボジイミド法によりオリゴペプチドの共有結合を行った。細胞接着活性の実験からは、第4番

目のアミノ酸残基の存在によって接着活性の高まることが示された。また、細胞付着阻害実験では、第4番目のアミノ酸残基の存在により阻害効果が大きくなった。

### Synthesis and Evaluation of Oligopeptide RGDS Exhibiting Cell-attachment Activity

平野義明, 林 壽郎, 後藤邦夫, 中島章夫

Polymer Bulletin

26, 363~370 (平成3年)

細胞接着性糖タンパク質の一つであるフィブロネクチンの細胞接着部位のアミノ酸配列のモデル化合物として、Arg-Gly-Asp-Ser (RGDS)を固相合成法により試料合成を行った。このオリゴペプチドを生体適合性に優れた高分子膜表面に化学固定し、マウス上皮由来繊維芽細胞(L-929)の接着性を検討した。高分子としてはポリビニルアルコール(PVA)を用い、固定法としてCNBr法およびHMDI法により共有結合させた。RGDS固定化PVA膜上には未固定PVA膜よりも大量のL-929細胞が結合した。また、オリゴペプチドと細胞との相互作用を調べるために、所定濃度のRGDS浮遊液にL-929細胞を加え、ポリスチレン膜上への細胞付着阻害効果を検討した。その結果、RGDSとL-929細胞とをあらかじめ混合させた系ではポリスチレン膜上への細胞付着が顕著に阻害されることが明らかとなった。

### オリゴペプチドの細胞接着活性の画像処理による評価

平野義明, 勘藤芳弘, 林 壽郎,

後藤邦夫, 中島章夫

生体材料

9, 188~192 (平成3年)

細胞接着性糖タンパク質の細胞接着部位アミノ酸配列のモデルオリゴペプチドとして、フィブロネクチンに対応するArg-Gly-Asp-Ser(RGDS)およびArg-Gly-Asp(RGD)を溶液法により化学合成を行い、その細胞接着活性を検討した。ここでは、細胞接着に関する動的な考察を行うために、新たに画像処理法を導入することにより、細胞の変形率を数値的に処理し、経時変化に伴う細胞の接着伸展を定量的に評価することを試みた。

画像処理法としては、位相差顕微鏡写真または顕微鏡からの直接画像を日本アイオビクスTVIP-2000型画像処理装置に取り込み、画像解析用ソフトImage Command 98を用いて取り込んだ画像を二値化し、画像解析を行うことにより変形率(楕円率)を計測した。その結果、オリゴペプチドと反応した細胞は高分子膜上への付着が阻害される

だけでなく、伸展も大きく抑制されることが明らかとなった。

### Mechanical Properties of Copoly (N-hydroxyethyl L-glutamine-co- N-hydroxypentyl L-glutamine) Hydrogels

中西英二, 杉山栄吾, 清水良弘,  
日比貞雄, 前田松夫, 林 壽郎

Polymer J.

23, 983~990 (平成3年)

ポリ(L-グルタミン酸 $\gamma$ -ベンジル)(PBLG)をNCA法により合成し、ベンジル側鎖末端を2-アミノ-1-エタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、あるいはそれらの混合体で置換させることにより、適度な親水基を導入した。いずれの場合も、反応系中に架橋剤として適当量のオクタメチレンジアミン(OMDA)を共存させてハイドロゲル膜を得た。ポリ(N-ヒドロキシエチルL-グルタミン)(PHEG)、ポリ(N-ヒドロキシベンチルL-グルタミン)(PHPeG)およびそれらのランダム共重合体(PHEG-co-PHPeG)ハイドロゲル膜について、生体擬似液(PECF)中での分子鎖コンホメーション、膜の膨潤度および膨潤時力学特性(クリープ、応力緩和、ヒステリシスなど)に及ぼす側鎖末端の親疎バランスの影響について実験的考察を行った。適当な共重合組成をもつPHEG-co-PHPeGハイドロゲル膜は生体軟組織と類似の力学特性を示し、軟組織用医用材料としての有用性が示唆された。

### Estimation of Effective Crosslink Density in Poly (N-hydroxyalkyl-L-glutamin) Hydrogels

中西英二, 浜田功一, 杉山栄吾,  
日比貞雄, 林 壽郎

Polymer J.

23, 1053~1060 (平成3年)

NCA法で合成されたポリ(L-グルタミン酸 $\gamma$ -ベンジル)(PBLG)の側鎖末端を種々のアミノアルコールで置換させて親水性化させた。試料としては、それぞれ、ポリ(N-ヒドロキシエチルL-グルタミン)(PHEG)、ポリ(N-ヒドロキシプロピルL-グルタミン)(PHPG) ポリ(N-ヒドロキシベンチルL-グルタミン)(PHBG)およびポリ(N-ヒドロキシベンチルL-グルタミン)(PHPeG)であり、架橋剤として種々の濃度組成でオクタメチレンジアミン(OMDA)を共存させてハイドロゲル膜を調製した。同じ濃度のOMDA共存下での有効架橋率はPHBG>PHPG>PHEGの順となることが示された。PHPeG膜以外のそれぞれの系では

ハイドロゲル膜の吸水率とOMDA濃度との間には、ゴム弾性理論で近似される相関性が得られた。PHPeGのみは、水中においてほとんど $\alpha$ -ヘリックス形態をとっており、OMDA濃度と架橋率の間には明確な相関性が得られなかった。

### Effects of Side Chain Length on Membrane Properties of Copoly (N-hydroxyalkyl L-glutamine) Hydrogels

中西英二, 清水良弘, 小椋清幸, 日比貞雄, 林 壽郎  
Polymer J.

23, 1061~1068 (平成3年)

ポリ(L-グルタミン酸 $\gamma$ -ベンジル)(PBLG)の側鎖末端を種々のアミノアルコールで置換させて親水性化させた。試料としては、ポリ(N-ヒドロキシエチルL-グルタミン)(PHEG)、ポリ(N-ヒドロキシプロピルL-グルタミン)(PHPG)、ポリ(N-ヒドロキシベンチルL-グルタミン)(PHPeG)およびそれらのランダム共重合体(PHEG-co-PHPeG)および(PHPG-co-PHPeG)であり、架橋剤として種々の濃度組成のオクタメチレンジアミン(OMDA)を共存させてハイドロゲル膜を調製した。模擬生体液(PECF)中でのそれぞれのハイドロゲル膜について、吸水率、分子鎖コンホメーション、力学特性、水分透過性、およびパペインによる酵素分解速度などの膜性能の実験的検討を行った。PHPeG成分はPECF中で $\alpha$ -ヘリックス形態をとり、膜の吸水率を小さくし、力学性能を顕著に増大させることが示された。適当な共重合組成をもつPHPG-co-PHPeGハイドロゲル膜は生体皮膚組織と類似の力学特性を示し、軟組織修復用医用材料としての有用性が示唆された。

### Small-Angle X-ray Scattering Study on Sol-Gel Transition of Mixture of Colloidal Silica and Organic Polymer

松岡秀樹, 陳 声栄, 石井 洋, 伊勢典夫,  
中西和樹, 曾我直弘

Bull. Chem. Soc. Jpn.

64, 1283~1288 (平成3年)

シリカコロイドと水溶性有機高分子(ポリスチレンスルホン酸ナトリウム)の混合系のゾル-ゲル転移をX線小角散乱法により調査した。ゲル化が進行するにつれ、小角領域の散乱強度の増加が観察され、これよりGuinier法により回転半径( $R_g$ )を評価した。ゲル化にともなう $R_g$ の増加は、高分子の添加により、より顕著となり、ゾル-ゲル反応は、高分子の存在により加速されることが判明した。このことは、曾我-中西により提唱されているシリカ相と高分子相

の2相にマイクロ相分離しているというモデルと矛盾しない。フラクタル解析により、最終ゲルの構造は、ランダムコイル状の線状高分子および膨潤枝分かれ高分子に類似したものであることが分かった。

#### Ultra-small-angle X-ray Scattering Study: Preliminary Experiments in Colloidal Suspension

松岡秀樹, 垣上康治, 伊勢典夫, 小林勇二,  
町谷芳郎, 菊池哲夫, 加藤寿之  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA  
88, 6618~6619 (平成3年)

Bonse および Hart より提唱された原理に基づく超小角 X線散乱装置を試作した。超小角 X線散乱法によれば、光散乱法や顕微鏡法では不可能であった懸濁系における粒子の分布状態を調査することが可能であり、数千 Å から数 μm のオーダーの密度揺らぎが検出できる。装置の性能を、ラテックス粒子により確認し、さらにラテックス分散液における規則構造の解析を行った。

#### Observation of Cluster Formation in Polyelectrolyte Solutions by Small-angle Neutron Scattering. 1. A Steep Upturn of the Scattering Intensity from Solutions of Sodium Poly(styrenesulfonate) at Scattering Vectors below $0.01 \text{ \AA}^{-1}$

松岡秀樹, Dietmar Schwahn, 伊勢典夫  
Macromolecules  
24, 4227~4228 (平成3年)

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) 重水溶液の非常に低い角度における散乱挙動を中性子小角散乱 (SANS) により調査した。散乱曲線には、以前の SAXS 測定と同様な単一でブロードな、しかし明瞭なピークが観察され、溶質がある程度規則的な分布をしていることを示した。以前の SAXS 測定では測定不可能であった散乱ベクトル  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$  以下の領域には、明瞭な upturn 挙動が現われた。このことは、系内に大きなスケールの密度揺らぎが存在することを示しており、いわゆる二状態構造モデルの妥当性を示すものである。Guinier 法により規則構造クラスターの大きさを見積もると  $600 \sim 900 \text{ \AA}$  となり、高分子濃度の増加とともに大きくなる傾向が見いだされた。

#### Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. 3. Viscosity Behavior of Ionic Polymer Lattices in Ethylene Glycol/Water Mixtures

山中淳平, 松岡秀樹, 北野博巳, 伊勢典夫,  
山口拓治, 佐伯 進, 坪川正和  
Langmuir  
7, 1928~1934 (平成3年)

イオン性ラテックス粒子の水およびエチレングリコール (EG)-水混合溶媒への分散液の還元粘度を低分子イオンの共存および非共存下において測定した。測定された粘度は、明確な shear-thinning な挙動を示した。還元粘度はアインシュタイン式による値より大きく、ラテックスの体積分率 ( $\phi$ ) の増加と共に大きくなった。また、塩濃度の増加とともに粘度は減少した。混合溶媒系では EG の割合が大きくなるほど粘度は減少した。フリーな逆イオンの分率は EG の増加と共にわずかに減少するのみであった。還元粘度の濃度依存性の解釈を厳密に検討したところ、還元粘度はデバイ長とは直接相関がないことが明らかとなった。水溶液系、混合溶媒系ともに  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ M}$  の KCl の濃度領域では、Booth の一次の電気粘性効果に関する理論値と良い一致を示したが、より薄い濃度領域では満足のいく一致はみられなかった。

#### Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. 4. Viscosity Behavior of Ethylene Glycol/Water Solutions of Sodium Poly(styrenesulfonate)

山中淳平, 新家英正, 松岡秀樹, 北野博巳,  
伊勢典夫, 山口拓治, 佐伯 進, 坪川正和  
Macromolecules  
24, 3206~3208 (平成3年)

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムの水溶液およびエチレングリコール (EG)-水混合溶媒系の粘度を添加塩系および無添加塩系においてせん断速度  $100 \sim 1350 \text{ sec}^{-1}$  の範囲で測定した。いずれの溶媒系においても無添加塩系においては shear-thinning 効果が明瞭に観察され、粘度自身は低下するものの、この効果は EG の割合にはほとんど依存しなかった。塩濃度が増加すると、粘度および shear-thinning 効果は低下した。注目すべきことは、フレキシブルな線状のイオン性高分子でも堅いイオン性高分子ラテックスでも同様の濃度依存性、せん断速度依存性を示すことで、このことは、線状イオン高分子の粘度挙動を説明するために用いられてきたコンホメーションの変化は、重要な役割を演

じていないことを物語っている。

### Revisit to the Intrinsic Viscosity-Molecular Weight Relationship of Ionic Polymers. 5. Further Studies on Solution Viscosity of Sodium Poly (styrenesulfonates)

山中淳平 新家英正, 松岡秀樹, 北野博巳,  
伊勢典夫, 山口拓治, 佐伯 進, 坪川正和

Macromolecules

24, 6156~6159 (平成3年)

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) 水溶液の固有粘度 ( $[\eta]$ ) のせん断速度依存性および還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) の濃度 ( $C, g/ml$ ) 依存性を調査した。NaPSS (分子量  $1.7 \times 10^6$ ,  $1.1 \times 10^6$ ) の無塩水溶液の  $[\eta]$  は測定したせん断速度範囲 ( $0 \sim 300 s^{-1}$ ) において常に非イオン性の剛体棒に関する Kirkwood-Plock の理論値より大きくなった。分子量  $1.7 \times 10^6$  の試料について前報よりさらに広い高分子濃度範囲で測定を行った。その結果,  $\eta_{sp}/C$  vs  $C$  のプロットには明瞭な極大が観察された。また, 測定濃度範囲内では, 明確な shear-thinning 挙動がみられた。プロットの結果は, 極大の前後で式  $\eta_{sp}/C_p = AC_p^{\beta}$  ( $C_p$  はモル濃度) によりよく表わされた。ラテックス分散液でも同様な極大は電気粘性効果によるものと考えられる。

### Ultra-small-angle X-ray Scattering Study of the Structure of Colloidal Dispersions.

松岡秀樹, 垣上康治, 伊勢典夫

Proc. Japan Academy

67, 170~175 (平成3年)

ポリメチルメタクリレートラテックス粒子の水分散系における規則構造を Bonse-Hart 型超小角 X 線散乱 (USAXS) 法により調査した。散乱パターンは, いわゆる粉末回折パターンに似ており, 散乱曲線には明瞭な回折ピークが観察された。ピークの相対位置より格子系は面心立方と結論できた。これらの知見は, 規則構造は有限の大きさを有しており, それぞれは分散液内でランダムに配向していることを示している。

### 超小角 X 線散乱による構造解析

松岡秀樹, 伊勢典夫

高分子

40, 462~465 (平成3年)

最高  $8 \mu m$  の構造性を調査し得る Bonse-Hart 型超小角 X 線散乱装置の概要と特徴, およびそのコロイド系, 高分子系の構造解析への応用例について述べた。  $1 \mu m$  程度の

粒径を有するコロイド粒子の正確な平均粒径を評価できた。また, ラテックス分散液内に形成された規則構造に由来する Bragg ピークが検出され, 正確な粒子間距離, および格子系が決定できた。マイクロ相分離構造を有する高分子アロイに対しては, そのドメインサイズが容易に評価可能であった。また, ポリスチレンスルホン酸ナトリウム重水溶液中の中性子小角散乱実験の結果, 従来測定不可能であった超小角領域に明瞭なアップター現象が観察されることを見だし, 溶液中の規則構造クラスターの大きさを評価することに成功した。

### 高分子イオン溶液の粘度挙動と電気粘性効果

松岡秀樹, 北野博巳, 伊勢典夫, 山中淳平

生物物理

31, 27~32 (平成3年)

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液およびラテックス分散液の粘度挙動を細心の注意を払い測定した結果を述べた。いわゆる shear-thinning 効果が明瞭に観察され, 還元粘度の濃度依存性曲線には極大を考慮して固有粘度を評価したところ, 関係式  $[\eta] = KM^{\alpha}$  の指数  $\alpha$  は, 従来信じられていた 2 にはならず,  $1.2 \sim 1.6$  となり, 高分子イオンは無限希釈条件においても完全には伸びきっていないことが分かった。同様の極大は, 形態の変化し得ないラテックスに関しても観察され, このようなイオン性高分子に特徴的な粘度挙動は従来信じられていたような高分子自身の形態変化によるのではなく, 電気粘性効果によるものであるとえられる。

### Cholesteric Pitch of Aqueous Hydroxypropylcellulose in the Presence of Synthetic Polyelectrolytes

大久保恒夫

J. Chem. Soc. Faraday Trans.

87, 670~609 (平成3年)

ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) 液晶のコレステリックピッチ ( $D$ ) を低分子および高分子電解質の存在下で, 反射スペクトル法により測定した。NaCl や  $Na_2SO_4$  は  $D$  値を減少させた。これは HPC 分子に対する脱水の効果として理解された。また, 高分子カチオンもまた  $D$  値を減少させ, その効果の大きさはポリブレン > ポリ-4-ビニル-N-ベンジルピリジニウムクロライド > 4-ビニル-N-ベンジルピリジニウムクロライド > 4-ビニル-N-ヘキサデシルプロマイドの共重合体の順位であった。これは, HPC に高分子が結合して HPC 分子のヘリコイド構造が収縮したためと理解された。他方, 高分子アニオンは  $D$  値を増加させた。そ

の程度はポリスチレンスルホン酸ナトリウム>ポリエチレンスルホン酸ナトリウムの順位であった。これはHPCの分子鎖空間に高分子が疎水性相互作用によってインターカレートするためであると理解された。

### Counter-ion Specificity in Colloidal "Crystals" and "Liquids" as Studied by Transmitted-light Spectroscopy

大久保恒夫

J. Chem. Soc. Faraday Trans.  
87, 1361~1363 (平成3年)

単分散ポリスチレン粒子やコロイダルシリカ粒子を用いて、コロイド粒子の結晶状および液体状分布に及ぼす対イオンの影響を初めて検討した。これまで、対イオンは $H^+$ イオンのみであったが、本報告では $Na^+$ 、テトラメチルアンモニウムイオン( $TMA^+$ )、テトラブチルアンモニウムイオン( $TBA^+$ )に置き換えることに成功した。粒子濃度が一定でも粒子間距離は $H^+ < Na^+ < TMA^+ < TBA^+$ の順位になった。対イオンが $H^+$ でない場合にもコロイド粒子のまわりには厚い電気二重層が形成され結晶構造や液体構造が同様に発現された。静電的な粒子間斥力は長距離的に働くために、対イオンの差異の影響が小さいことが判明した。

### Melting Temperature of Colloidal Crystals of Polystyrene Spheres

大久保恒夫

J. Chem. Phys.

95. 3690~3697 (平成3年)

ポリスチレン球のコロイド結晶の融解温度(融点,  $T_m$ )を反射スペクトル法により、種々の粒子濃度で測定した。粒子が85から212nmで、単分散度が0.014から0.26の7種類のポリスチレン球を用いた。液体構造および結晶構造(体心立方格子構造と面心立方格子構造)からなる相図が $T_m$ 対粒子濃度プロットとして求められた。 $T_m$ はWilliams-Crandall-Wojtowiczの理論と良く合致し、融解熱と融解のエントロピーが評価された。また、 $T_m$ 値はRobbinsらの粒子間に湯川ポテンシャルを与えた理論と良く一致した。

### Interaction of poly (sodium vinyl sulfonate) and its surface graft with antithrombin III

伊藤嘉浩, 劉 麟書, 今西幸男

J. Biomed. Mater. Res.  
25, 99~115 (平成3年)

ポリ(ビニルスルホン酸ナトリウム)(PVS)が、アンチトロンビンIII(ATIII)のコンホメーション変化と活性化を起こす上で、ヘパリンの1/14の活性をもつことが示された。ATIIIのコンホメーション変化を、Trp残基の固有蛍光と、蛍光プローブの1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエンの外部蛍光と、フーリエ変換赤外分光法によって検討した。PVSは、ヘパリンと同様、ATIIIのアミノ基と相互作用することによってATIIIを活性化することが、2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸塩を用いる実験によって明らかになった。

ポリエーテルウレタン(PEU)膜の表面をあらかじめグロー放電処理し、PVSをグラフト重合させた。PVSを表面にグラフト化したPEU膜は、PVSと同様に、ATIIIのコンホメーション変化と活性化をひき起こした。しかしながら、PVSグラフト鎖とATIIIの相互作用の機構は、溶液中でのPVSの相互作用機構と完全には同じでない。

### In vitro non-thrombogenicity of athrombin-substrate-immobilized polymer surface by the inhibition of thrombin activity

伊藤嘉浩, 劉 麟書, 今西幸男

J. Biomater. Sci. Polymer Edn.

2, 123~138 (平成3年)

トロンビン基質の誘導体を合成し、ポリアクリル酸をグラフト化したポリウレタン膜の上に固定化した。トロンビン活性の阻害効果を高めるには、トロンビン基質の末端を保護しておくことが必要であった。トロンビン基質ペプチドを固定化すると膜へのトロンビンの吸着が増加し、活性の低下が激しくなってフィブリン網目の形成に長時間を要するようになった。さらに、血小板の膜への粘着と変形も抑制された。その結果、高分子膜上での*in vitro*血栓形成は著しく抑制された。

### Cell Interactions of Enkephalin/Polypeptide Conjugates

塚田躬彦, 佐々木(八木)良子, 木村俊作, 今西幸男

J. Molecular Recognition

4, 35~41 (平成3年)

エンケファリン分子をポリリシン(poly-K)やポリ(Ala-Lys-Ala-Leu)(poly-A)に担持し、これらの複合体とNG

108-15細胞, 血小板, 赤血球, および繊維芽細胞との相互作用を研究した. 蛍光プローブのローダミンもまた複合体に結合し, 複合体と細胞との相互作用をモニターした. NG

108-15細胞, 血小板, および繊維芽細胞は複合体によってラベルされるが, 赤血球はされないことが, 蛍光顕微鏡による観察で明らかになった. 担体に用いたポリペプチドは, これらの細胞に緩やかに結合するだけであるので, エンケファリン/ポリペプチド複合体が細胞膜にあるレセプターに, 特異的に結合していることが明らかになった. 興味深いことに, エンケファリン/poly-K複合体がNG 108-15細胞や繊維芽細胞に結合すると, 細胞膜に蛍光性パッチが現われた. このようなパッチ形成は, エンケファリン/ローダミン複合体やエンケファリン/poly-A複合体では明瞭には観察されなかった. 繊維芽細胞の場合, 蛍光は大きいクラスターに収斂し, 最終的には細胞に内在化した. これらの結果は, 細胞膜中でのレセプターのクラスター化は担体ポリマーの影響を受けることを示し, その原因はレセプターの橋架けか, カチオン性ポリペプチドの効果にあると思われる.

#### pH-responsive permeability of polyamide capsule membrane coated with lipid molecules and amphiphilic polypeptides

河野健司, 木村俊作, 今西幸男  
J. Membrane Sci.  
58, 1~9 (平成3年)

ポリアミドマイクロカプセル(平均半径1.9 $\mu$ m)の表面を脂質膜で被覆したところ, カプセル膜の透過性は少し低下しただけであった. ところが, 両親媒性ポリペプチド, ポリ(Lys-Aib-Leu-Aib)(Aibは2-アミノイソ酪酸を表す), を予め吸着させておいてから脂質膜で被覆したところ, カプセルからのNaClの放出が完全に阻止された. その原因として, 脂質膜に対して高い親和性をもつ両親媒性ポリペプチドの作用により, カプセルの表面が脂質膜によって均一に被覆されたことが考えられる. カプセルの外側の水溶液のpHを低下させると, ポリペプチドと脂質膜で覆われたカプセルからのNaClの放出が再開された.  $\alpha$ -らせん状の両親媒性ポリペプチドが, 媒体のpHの低下により, Lys残基のアミノ基にプロトン化を受け, コンホメーションを変えるため脂質膜の構造が乱れ, NaClの放出が起こったと考えられる.

#### Biosynthesis of Mutant $\beta$ -D-Galactosidases Containing Nonnatural Aromatic Amino Acids by *Escherichia coli*

上田岳彦, 植田充美, 田中渥夫,  
穴戸昌彦, 今西幸男  
Bull. Chem. Soc. Jpn.  
64, 1576~1581 (平成3年)

非天然芳香族アミノ酸を含む変異 $\beta$ -D-ガラクトシダーゼが, 大腸菌によるタンパク質の過剰生産における取り込み違いによって合成された. 3-(1-ビレニル)-L-アラニンの取り込みが起きていることは, 生産された酵素の蛍光測定によって確かめられた. しかし, 置換頻度は低かった. 変異酵素のあるものは通常より高い熱安定性を示した.

#### Synthesis and antithrombogenicity of heparinized polyurethanes with intervening spacer chains of various kinds

劉 麟書, 伊藤嘉浩, 今西幸男  
Biomaterials  
12, 390~396 (平成3年)

異なる鎖長と異なる末端官能基を有するスペーサー鎖を介して, 共有結合あるいはイオン結合により, ヘパリンをポリエーテルウレタン尿素膜に固定化した. ヘパリンの固定化量と固定化ヘパリンの放出速度は, スペーサー鎖の性質と結合様式によって変化した. ヘパリン化ポリエーテルウレタン尿素膜は, 固定化量が増えるほど高い *in vitro* 抗凝血性を示し, 血小板の粘着と活性化をより強く阻害した. ヘパリンの低分子量画分を固定化した膜の方が, 血小板への刺激が弱かった.

#### Enhancement of cell growth on growth factor-immobilized polymer film

伊藤嘉浩, 劉 書欽, 今西幸男  
Biomaterials  
12, 449~453 (平成3年)

ポリメタクリル酸メチル膜の表面を加水分解して, インシュリン, トランスフェリン, およびコラーゲンを固定化した. マウス繊維芽細胞STOをタンパク質を固定化した膜上で培養した. 成長因子は脱着することなく膜に固定化されており, 非固定化あるいは吸着した成長因子よりも高度に細胞の成長を促進した. 固定化コラーゲンは, 細胞接着の初期段階において, 接着細胞の扁平化を促進したが, 細胞の成長はそれほど増進しなかった.

Biological activity of urokinase immobilized to crosslinked poly(2-hydroxyethyl methacrylate)

劉 麟書, 伊藤嘉浩, 今西幸男

Biomaterials

12, 545~549 (平成3年)

フィブリン分解酵素ウロキナーゼを, ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)の網目にカプセル化あるいは橋架けすることによって固定化した。固定化ウロキナーゼは通常のウロキナーゼより耐熱性が高く, pH変化に対する抵抗性や血漿プロテアーゼ阻害剤による不活性化に対する抵抗性が高かった。これらの安定性は橋架けの程度を高めるほど向上した。一方, 固定化ウロキナーゼの酵素活性は, 架橋度が高いと低下した。固定化ウロキナーゼが長期にわたって高い生物活性を維持するためには, 適度の橋架けが必要であることが明らかになった。

Efficiency of Photoenergy Trapping by Anthryl Groups Doped in Vesicular Assemblies Carrying Naphthyl Groups

佐々木広樹, 穴戸昌彦, 今西幸男

Langmuir

7, 1944~1948 (平成3年)

*N*-[6-(トリメチルアンモニオ)ヘキサノイル]-D-1-あるいはD-2-ナフチルアラニン*N,N*-ジオクタデシルアミドプロミド(1N18あるいは2N18)のベシクルに, 1 mol%以下の*N*-[6-(トリメチルアンモニオ)ヘキサノイル]-D-9-アントリルアラニン*N,N*-ジオクタデシルアミドプロミド(9A18)を混合した。ナフチル基からアントリル基への光エネルギー捕捉効率を, 定常状態蛍光スペクトルを解析して評価した。9A18/1N18および9A18/2N18ゲスト/ホスト系の両方において, 1 mol%のアントリルゲスト基が, ナフチル基によって吸収された光エネルギーの約50%を集めることが示された。ホスト基の間をエネルギーが移動することなくナフチル基からアントリル基への直接のエネルギー移動だけを考えて, エネルギー移動効率の理論値を計算したところ, 実測値より小さい値になった。二つの値の差は, ホスト間のエネルギー移動によって, エネルギートラップが増進されていることを示すものである。

Efficiency of Photoenergy Trapping by Anthryl Groups Doped in a Vesicular Assembly Carrying Phenanthryl Groups

佐々木広樹, 穴戸昌彦, 今西幸男

Langmuir

7, 1949~1952 (平成3年)

*N*-[6-(トリメチルアンモニオ)ヘキサノイル]-DL-9-フェナントリルアラニン*N,N*-ジオクタデシルアミドプロミド(Phn18)のベシクルに, 1.5 mol%以下の9-アントリルアナログ(9A18)を混合した。アントリル基による光エネルギートラップの効率を, 定常状態蛍光スペクトルと, フェナントリル基およびアントリル基の蛍光の増大と減衰曲線とから評価した。ホストベシクルに1 mol%のアントリル基をドーブしたとき, 25°Cにおける効率は45%であった。実測の効率は, フェナントリル基間でエネルギー移動が存在しないと仮定して求めた値より高かった。定常状態蛍光から決定した効率は, 遷移状態蛍光から求めた値と一致した。本系の効率は, 大量のエキシマーが形成されるアントリル/ナフチル(ゲスト/ホスト)系における値とほぼ同じであった。したがって, エキシマー形成はアクセプターによるエネルギートラップに著しい影響を与えないことがわかる。

Distribution and Excimer Configurations of Pyrenyl Amphiphiles in Bicomponent Bilayer Membranes of Chiral Aromatic Amino Acid Amphiphiles

佐々木広樹, 穴戸昌彦, 今西幸男

Langmuir

7, 1953~1957 (平成3年)

$\text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_9\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CON}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{Br}^-$  (P18, D異性体)の二重層膜に混合した両親媒性ピレニル化合物,  $\text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_9\text{CONHCH}(\text{CH}_2\text{Py})\text{CON}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{Br}^-$  (1P18, D異性体), の分布をピレニル基のエキシマー蛍光をプローブとして研究した。エキシマー/モノマー蛍光強度比の温度依存性から, 1P18のモル%が50を超えるのと相分離の起こることが示された。円偏光蛍光スペクトルから, 高濃度の1P18を分子分散させた状態で, 異なるコンフィグレーションのエキシマーが生成することが示された。ホスト分子(Ph18)の掌性が, 相分離を起こすゲスト分子の臨界濃度やゲスト分子の配列度に及ぼす影響が考察された。

## Computer Simulation of Energy Trapping on a Two-Dimensional Square Lattice

大戸昌彦, 佐々木広樹, 今西幸男

Langmuir

7, 2788~2793 (平成3年)

51×51=2601個の格子点を有する2次元(2D)正方格子の上で, 時間分解型エネルギートラップ過程をシミュレートした。格子点のそれぞれに, エネルギードナー(ホスト)あるいはエネルギーアクセプター(ゲスト)を置いた。アクセプターの格子点の位置は乱数によって決定した。ドナー基間のエネルギー移動とドナーからアクセプターへのエネルギー移動に関する2601個の微分方程式を, 2個の初期条件の下に解いた。まず,  $t=0$ においてただ1個のドナー基が光励起され, 2D格子点の光エネルギーの拡散がシミュレートされた。次に, すべてのドナー基が $t=0$ において等しい確率で励起されるとして, 光エネルギーの2D分布を時間の関数として追跡した。第2のシミュレーションから, ドナー基の蛍光減衰曲線とエネルギートラップ効率が求められた。効率の計算値は, 格子間隔を7Åとした場合にアントリル(ゲスト)/フェナントリル(ホスト)二重層膜の実測値と矛盾なく一致した。

## Materials for enhancing cell adhesion by immobilization of cell-adhesive peptide

伊藤嘉浩, 梶原匡子, 今西幸男

J. Biomed. Mater. Res.

25, 1325~1337 (平成3年)

細胞接着タンパク質の活性部位シーケンスであるArg-Gly-Asp-Ser (RGDS)ペプチドを膜表面に高密度に固定化することにより, 細胞接着を増進する材料が合成された。そのためポリスチレン膜をグロー放電処理し, アクリル酸をグラフト重合させた。RGDSペプチドは, このようにして膜表面にグラフト化したポリアクリル酸に, 水溶性カルボジイミドを用いて固定化された。RGDSを固定化した膜の細胞接着活性は, ペプチドの固定化量と共に増大し, フィブロネクチン(FN)固定化膜の活性に近付いた。RGDS固定化膜はFN固定化膜より熱処理やpH変化に対して高い抵抗力を示した。さらに, RGDS固定化膜はFN固定化膜よりも, 細胞の成長を強く促進した。

## Synthesis and nonthrombogenicity of poly-etherurethaneurea film grafted with poly-(sodium vinyl sulfonate)

伊藤嘉浩, 井口雄一朗, 柏木 尚, 今西幸男

J. Biomed. Mater. Res.

25, 1347~1361 (平成3年)

生理活性物質を使用せずに, 非凝血性材料を合成する方法を研究した。ポリ(ビニルスルホン酸ナトリウム)は水溶性合成高分子であり, アンチトロンビンIIIを活性化して, 分子量依存性の非凝血性を発現する。ポリエーテルウレタン尿素膜をプラズマで処理して, ビニルスルホン酸ナトリウムをグラフト重合させた。グラフト膜は, 血漿タンパク質や血小板との相互作用を抑制し, さらに血液凝固因子を不活性化することにより, 優れた*in vitro*および*ex vivo*非凝血性を発揮した。

## Photoinduced Electron Transfer on a Single $\alpha$ -Helical Polypeptide Chain. Evidence of a Through-Space Mechanism

稲井嘉人, 大戸昌彦, 今西幸男

J. Phys. Chem.

95, 3847~3851 (平成3年)

ひと組のL-p-(ジメチルアミノ)フェニルアラニンとL-1-ピレニルアラニンを含む $\alpha$ -らせん状ポリペプチドが合成された。ジメチルアミノフェニル(D)基とピレニル(P)基の間の距離ならびに配向は, これら2個の非天然芳香族アミノ酸の間のL-アラニン単位の数( $m$ )を変えると変化した。D基とP基の端間距離をコンホメーションエネルギー計算によって予測すると,  $m=0$ の場合5.4Å,  $m=1$ の場合9.4Å,  $m=2$ の場合5.5Åであった。この結果は,  $m=2$ のポリペプチドにおいては, D-P対は $m=1$ ポリペプチドより多数の結合によって隔離されているにもかかわらず, 近くに存在することを示すものである。 $m=0$ ポリペプチドにおいて, D-P対は頭-尾型配列をとっているが,  $m=2$ ポリペプチドにおいては面-面型配列をとる。リン酸トリメチル溶液中-20°CにおけるD基からP基への光誘起電子移動(ET)速度をP\*の減衰時間から評価したところ, 毎秒 $1.9 \times 10^7$  ( $m=0$ ),  $6.6 \times 10^5$  ( $m=1$ ),  $2.1 \times 10^7$  ( $m=2$ )であった。これらの結果は, ETは空間を通して起こっており, 少なくとも本研究における短距離ETでは, らせん状ポリペプチド鎖が電子移動の媒体となる可能性は否定された。ETはD-P対の配向にはあまり影響されなかった。

## 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  
化繊講演集

48, 17~26 (平成3年)

-60°Cまで凍結しないジメチルスルホキシド/水(体積比60/40)の混合溶媒を用いて, ポリビニルアルコール(PVA)のゾル-ゲル転移曲線を決定し, 温度と濃度に関する相図を広い範囲に渡って作成し, その特徴と理由を述べた. 1つは, 低温では透明ゲルができるが, 高温では白濁ゲルになることで, 失透の原因が相分離であることを示した. すなわち, 高温では相分離が優先し, 白濁後, ゲル化が起こるが, 低温ではゲル化が優先し相分離が抑えられる結果, 透明ゲルができることを示した. つぎには, 低温の転移曲線が高分子鎖の回転半径接触濃度と一致することを示した. さらに, このような相分離とゲル化速度との兼ね合いによって, ゲル構造が決まるという概念を確かめるために, ゲルの透明度とゲル化速度の測定を行うと共に, 中性子小角散乱法を用いてゲル構造についても調べた.

## Local Motions of *cis*-1,4-Polybutadiene in the Melt. A Quasielastic Neutron-Scattering Study

金谷利治, 梶 慶輔, 井上和彦  
Macromolecules

24, 1826~1832 (平成3年)

シス-1,4-ポリブタジエンの融体中における局所揺動運動を準弾性中性子散乱法を用いて研究した. 測定温度範囲は, 23~100°Cであり, 測定に用いた中性子散乱分光器は, 高エネルギー物理学研究所のLAM-40およびLAM-80で,  $4 \times 10^{-13}$ ~ $4 \times 10^{-10}$ sの時間領域 (0.01~10meVのエネルギー領域に対応) を研究できる. その結果, 2つの運動モードを検出し, その帰属に成功した. 1つは,  $10^{-12}$ s程度の特性時間をもつ極めて速い運動で, その活性化エネルギーは0.5kcal/molと小さく, C-Cのねじれ振動が揺動を受けた減衰ねじれ振動であると考えられる. もう1つは,  $5 \times 10^{-11}$ sの特性時間をもつ少し遅い運動で, その活性化エネルギーは2~3kcal/molである. この値は, 1個のC-C結合のまわりの形態遷移の活性化エネルギーに相当し, 局所形態遷移によるジャンプ拡散運動として説明できる. また, これらの運動は, 極低温で観測される低エネルギー励起を考慮すると, 非対称二重底ポテンシャルを異性体間のポテンシャル障壁で連結したもので説明できる.

## Low-Energy Excitations in Amorphous Polymers

井上和彦, 金谷利治, 池田 進, 梶 慶輔, 柴田 薫,  
三沢正勝, 鬼柳善明  
J. Chem. Phys.

95, 5332~5340 (平成3年)

中性子準弾性散乱法を用いて, 非晶高分子固体の低エネルギー励起について研究した. まず, 2~3meVの低エネルギー励起が多くの非晶高分子のみならず無機ガラスにおいても見られ, 非晶固体共通の現象であることを示した. つぎに, ポリイソブチレン(PIB)について中性子スペクトルの詳細な解析を行い, 低エネルギー励起の原因が非晶固体の構造に基づく非対称2重井戸型ポテンシャルによるもので, 運動体が2つのポテンシャル極小位置間をフォノンに助けられてトンネル遷移するために起こることを示した. また, シュレデンガー方程式を数値解析的に解き, 運動体の質量が12~40, ポテンシャルの2極小位置間の距離が0.5~0.62Å, ポテンシャル障壁の高さが4~16meVであることなどを求めた.

## 高分子非晶状態のダイナミクス

金谷利治

日本物理学会誌

12, 1035~1036 (平成3年)

最近の中性子散乱を用いた高分子の研究について, 特に高分子非晶状態のダイナミクスに焦点を絞り, 概説した. ガラス状態での低エネルギー励起の問題, ガラス転移のダイナミクスの問題, 高分子鎖運動の素過程の問題, 管モデルの管直径の直接測定の問題などを取り上げた.

## Local Structure of Polyethylene Melt Studied by Pulsed Neutron Total Scattering

三沢正勝, 金谷利治, 福永俊晴  
J. Chem. Phys.

94, 8413~8419 (平成3年)

中性子全散乱法を用いて, 熔融状態におけるポリエチレン(PE)の構造因子 $S(Q)$ を広い $Q$ (散乱ベクトル)範囲( $0.55 \sim 25 \text{Å}^{-1}$ )で決定した. 高い $Q$ 領域のデータより結合長および結合角を決め, 低い $Q$ 領域のデータからはPE鎖のパッキングについて詳細に検討した. その結果, -CD<sub>2</sub>-単位がトランス結合で5つ連なった構造単位を考え, それがランダムに配向しているとする実験結果がよく再現できることが明らかとなった. その際, このセグメントの有効直径は4.34Åと求まった.

## A High Resolution Neutron Spectrometer Using Mica Analysers and Pulsed Cold Source

井上和彦, 金谷利治, 鬼柳善明, 池田 進, 柴田 薫,  
岩佐浩克, 神山 隆, 渡辺 昇, 和泉義信  
Nucl. Inst. Meth.

A 309, 294~302 (平成3年)

高エネルギー物理学研究所(つくば)中性子散乱施設に設置する高エネルギー分解能中性子スペクトロメーターLAM-80ETを設計, 製作した。このスペクトロメーターにおいては, エネルギー分析鏡にマイカ結晶をはじめ採用した。マイカ結晶はその面間隔が19.6Åと非常に大きいため, 解析エネルギーが充分低くなり, よって非常に高いエネルギー分解能(1.2μeV)を達成することができた。また, マイカ結晶の解析ピークは非常にすばやく, 微弱な散乱シグナルを検出するのに有効であった。本スペクトロメーターは現在, 高エネルギー物理学研究所で共同利用実験に供されている。

## High Resolution Neutron Spectrometer LAM-80 ET and Rotational Tunneling in 4-Methylpyridine N-Oxide

池田 進, 渡辺 昇, 井上和彦, 鬼柳善明, 稲葉 章,  
武田 定, 金谷利治, 柴田 薫, 神山 隆, 和泉義信,  
尾崎義明, C. J. Carlile  
J. Phys. Soc. Japan

60, 3340~3350 (平成3年)

マイカ結晶をエネルギー分析鏡に用いた高エネルギー分解能スペクトロメーターLAM-80ETを高エネルギー物理学研究所の Pulsed Cold Neutron Source に設置した。そのスペクトロメーターを用い, 4-メチルピリジン-N-オキシドのメチル基のトンネル励起の測定を行った。その結果, 60, 115, 190, 274μeVにトンネル励起によるピークが非常に明確に観測された。トンネルピークのQ(散乱ベクトル)依存性よりトンネルポテンシャルが3回対称であることが明らかになった。また, ピークの線幅と $T > 5K$ でのスピントランジション過程により説明されることが分かった。

## An Application of a New X-ray Diffraction System with Imaging Plates to Studies on the Deformation Behavior of Ultra-high Molecular weight Polyethylene

河口昭義, 村上昌三, 片山健一, 三歩一真彦, 太田利彦  
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.

69, 145~154 (平成3年)

短い時間間隔の時系列としてX線回折図形を記録するために, イメージングプレートを用いて新しいX線回折システムを製作した。これを用いて, 超高分子量ポリエチレンの延伸挙動を動的に研究した。室温で延伸したときには, 延伸に伴って配向が良くなるが, 同時に単斜晶の結晶を形成する。85°C以上の高温で延伸したときには, 単斜晶結晶を形成することなく, 繊維図形へと転換する。

## Crystal Structure of Stereocomplex of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide)

沖原 巧, 辻 正樹, 河口昭義,  
片山健一, 辻 秀人, 玄 丞依  
J. Macromol. Sci.-Phys.

B 30, 119~140 (平成3年)

ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の等モル混合物を結晶化させたときステレオコンプレックスを形成する。その結晶構造は空間群P1の三斜晶で, 格子定数は $a = 0.916\text{nm}$ ,  $b = 0.916\text{nm}$ ,  $c$ (分子鎖軸) =  $0.870\text{nm}$ ,  $\alpha = 109.2^\circ$ ,  $\beta = 109.2^\circ$ ,  $\gamma = 109.8^\circ$ である。単位格中の中にはポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸が1本ずつ対になって, 平行配列で充填している。ホモポリマーの結晶中では, 分子鎖は $10_3$ らせん形態をとっているが, コンプレックス中ではそれよりわずかに伸びた $3_1$ らせんを形成している。ホモポリマーでも, また $3_1$ らせん形態の $\beta$ 型結晶を形成する。 $\beta$ 型結晶中の $3_1$ らせんは不安定であり, 熱処理によってより安定な $10_3$ らせんの $\alpha$ 型結晶に転移する。

## Crystallization Behavior of Normal Long Chain Compounds on a Uniaxially Drawn Film of Isotactic Polypropylene

沖原 巧, 小原正義, 河口昭義, 片山健一  
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,

69, 101~110 (平成3年)

一軸延伸アイソタクチックポリプロピレン(iPP)上での長鎖化合物のエピタクシーの型が研究された。長鎖化合物が融液から, また蒸着によってiPP上に結晶化された。融液からの結晶化の場合には,  $n$ -アルコール結晶は(001)面を基板面に平行にして成長した。CおよびC'型の結晶構

造をもつ *n*-カルボン酸は、*n*-パラフィン/*i*PPの場合と同様な型でエビタクシャル結晶化した。蒸着からの場合には、*n*-カルボン酸はエビタクシャル結晶化を示さなかったが、*n*-アルコールは複数個の型のエビタクシャル結晶化を示した。それらの型は、*n*-アルコール分子と基板 *i*PP分子との間の配向関係の違いによって分類された。それらのうちの二つは分子鎖が基板面に平行に横切って配向している型で、その一つはPE/*i*PPのエビタクシーと同じ配向であり、他の一つは *n*-アルコール分子が基板 *i*PP分子に平行に並んだ配向である。その他の型では、融液からの場合と同様に、*n*-アルコール分子は基板面に立って配向している。

### ポリマーのエビタクシー

河口昭義

表面

30, 297~312 (平成3年)

無機塩、低分子化合物、高分子を基板として、その上に高分子が配向結晶化する現象(エビタクシー)、また、逆に高分子基板の上への金属、低分子化合物のエビタクシーを実例を挙げて説明している。エビタクシャル成長した結晶の配向をもとに、基板とその上に成長した結晶との界面での分子配列を明らかにし、エビタクシーを引き起こす機構を概説している。特に、ポリオレフィンと長いアルキル鎖を持つ長鎖化合物との間のエビタクシーは、両者のメチレン連鎖の間で結晶が何ら障害なく形成されるために起きることを明らかにしている。

### Epitaxial Growth of Isotactic Polypropylene on Oriented Polyethylene from Solution

河口昭義, 沖原 巧, 村上昌三, 小原正義, 片山健一,

Jügen Petermann

J. Polymer Sci. Polymer Phys.,

29, 683~690 (平成3年)

(100)面を表面とする配向ポリエチレン(PE)フィルムを作製する。その表面上に、アイソタクチックポリプロピレン(*i*PP)を溶液から結晶化させたとき *quadrates* が形成され、それらは側面をPE分子鎖軸に平行にしてエビタクシャル成長する。PEフィルムにX線を垂直に入射して得られる through 広角X線回折図では、*i*PPの111反射が子午線方向(基板PEの分子鎖に平行な方向)に観察された。PEフィルム面に平行にX線を入射して撮影した edge回折図では、*i*PPの040と060の反射が赤道に観察された。これらのX線回折図から、*i*PPとPEの間では、 $(010)_{iPP} \parallel (100)_{PE}$ ,  $[101]_{iPP} \parallel [001]_{PE}$ の格子の一致があることがわかった。小角X線回折図からは、*i*PP板状晶は edge-on で成長し、そ

の長軸は基板PEの分子鎖軸と40°の角度で配向していることがわかった。

### 電子顕微鏡を用いる高分子研究

片山健一

日本ゴム協会誌

64, 168~175 (平成3年)

電子顕微鏡、特に透過型電子顕微鏡〔TEM〕における像形成を概説し、さらに、電子線照射によって試料が被る放射線損傷が解像度に及ぼす影響を考察した。高分子結晶など電子線損傷を受易い有機結晶を試料とする場合、もしTEMの有する装置分解能が必要な水準を保持していれば高い加速電圧の使用は高分解観察法にとっては望ましくないことを示すとともに、このような試料では、試料を極低温に冷却する、いわゆる cryo-protection が解像度の向上に威力を発揮することを示した。また、高分子結晶における高分解能観察例として、ポリバラキシリレン〔PPX〕単結晶やポリバラフェニレンスルフィド溶液結晶化物での分子鎖の直接観察、PPX単結晶中の刃状転位やシンジオタクチックポリスチレン単結晶での積層欠陥の直接観察、アイソタクチックポリスチレン結晶性薄膜での横向きラメラ晶の格子像観察、ポリアリルエーテルエーテルケトン配向薄膜を用いた繊維構造の観察などを示した。

### 電子顕微鏡(TEM, SEM, STEM)

辻 正樹

高分子

40, 478~482 (平成3年)

透過型(TEM)、走査型(SEM)、走査透過型(STEM)電子顕微鏡について、それぞれの結像機構および特徴を概説した。特にTEMでは、振幅コントラスト法によるモルフォロジー観察や制限視野電子回折法を実例とともに説明した。また同じくTEMにおいて、位相コントラスト法の1つである高分解能観察法についても実例を示して説明した。これらTEM, SEM, STEMにオプションとして各種検出器を備えた分析電子顕微鏡については、特性X線検出器を例として概説した。

### A TEM study on poly(tetrafluoroethylene) heat-treated on alkali halides

山口貞充, 辻 正樹

Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.

69, 127~135 (平成3年)

NaClやKIなどアルカリハライド結晶上で、ポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕ワックスの微粉末粒子をその

融点近傍あるいは融点以上で熱処理し、それらのモルフォロジーを透過型電子顕微鏡を用いて観察した。「粒子」内部では、70~120 nm 幅のフィブリルが観察され、それらはアルカリハライド結晶の<110>方向に配向し、基板の目のように互いに直交した模様を呈した。さらにそのような「粒子」からは、長いフィブリルがアルカリハライド結晶の<110>方向に延び出ており、その断面形状は三角形(もしくは台形)であった。これらのフィブリルが平行に束状に並んだ個所の電子回折から、フィブリル中のPTFE分子鎖システムはそのフィブリル軸に垂直であり、さらにPTFE結晶の(100)面がアルカリハライドの(001)面と接していることが示された。基板結晶の<110>方向への、フィブリルの配向の程度は、基板がKIの方がNaClよりも顕著であった。

KI上で熱処理したPTFE「粒子」中には、単結晶様の薄板状結晶が観察された。この薄板状結晶の格子像が得られ、その光学回折図には3組の100反射から成る6回対称のパターンが現われた。

#### High-resolution observation of polymer single crystals with a superconducting cryo-TEM

辻 正樹, 登阪雅聡, 河口昭義, 片山健一, 岩槻正志  
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.  
69, 117~126 (平成3年)

電子線損傷を受易い高分子結晶を、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて高分解能観察する際には、試料を極低温に冷却するクライオプロテクション法が極めて有効である。この有効性は、4.2Kと室温のそれぞれにおける限界総照射線量(total end-point dose; ある結晶性試料が、電子線照射によって完全に結晶性を失うに至る電子線量)を比較することで示された。試料として、ポリエチレン単結晶、ポリ-4-メチル-1-ペンテンのⅢ型単結晶およびポリビスフェノキシホスファゼンのβ型単結晶が用いられた。クライオプロテクションによってtotal end-point doseが増加したことにより、これら3種の試料で、超伝導対物レンズを搭載したクライオTEMを用いて高分解能像を得ることができた。

#### 繊維高分子の構造

片山健一, 辻 正樹, 河口昭義, 印 教顕, 河村英俊  
化繊講演集  
48, 75~83 (平成3年)

鎖状高分子は通常繊維形成機能を持っているが、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ついてポリエチレン単結晶と環状パラフィン結晶の、透過型電子顕微鏡(TEM)によるモルフォロジー比較に基づいた考察と、TEMによる高分解能観察法とモルフォロジー観察法との併用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。

#### 電子顕微鏡で見た高分子(上)

辻 正樹  
高分子加工  
40, 522~526 (平成3年)

透過型電子顕微鏡(TEM)による有機物の高分解能観察において最も大きな障害となるのは電子線損傷である。これによって制限される分解能の限界について述べるとともに、試料を極低温に冷却するクライオプロテクションによって分解能が飛躍的に向上しうることを、高分子結晶が非晶化に至る総電子線量の測定データに基づいて示した。さらに、像を記録するための写真乳剤の粒状性と解像限界についても言及した。事例については、TEMによるモルフォロジー観察例として、環状パラフィン結晶とポリエチレン単結晶との折りたたみ鎖構造の比較研究の結果を紹介した。

高分解能TEMによる観察例は、同名総説の(下)で紹介した〔高分子加工, 40, 574~579 (1991)〕。

#### 電子顕微鏡で見た高分子(下)

辻 正樹  
高分子加工  
40, 574~579 (平成3年)

透過型電子顕微鏡(TEM)観察において電子線損傷によって制限される解像限界や像記録用写真乳剤の粒状性によって制限される解像限界、ならびにTEMによるモルフォロジー観察例については、同名総説(上)で述べた〔高分子加工, 40, 522~526 (1991)〕。

本稿では、室温における高分解能TEM観察例として、ポリパラフェニレンスルフィドならびにポリアリルエーテルエーテルケトンを用いた結果を示した。ポリエチレンなど電子線損傷を受け易い試料では室温での高分解能観察が困難であるが、(上)で述べたように、試料を極低温に冷却することにより試料の耐電子線性が向上する(クライオプロテクション)。超伝導マグネットの対物レンズを搭載した高分解能クライオTEMによる4.2Kでの観察例として、ポリエチレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリビスフェノキシホスファゼンの各々単結晶より得られた格子像、分

子像など高分解能像を示した。

### 溶液から生長した合成高分子結晶

辻 正樹, 磯田正二

「先端材料評価のための電子顕微鏡技法」(朝倉書店)

348~349 (平成3年)

一般に直鎖状の屈曲性合成高分子は、希薄溶液から析出させると厚さ10nm程度で幅 $\mu\text{m}$ オーダーの薄板状結晶となり、高分子鎖は板状晶の上下面で折りたたまれている。個々の分子鎖システムを高分解能電子顕微鏡を用いて解像することで、結晶構造すなわちシステムの充填状態を解析できるとともに、充填の不整も明らかにできる。本稿では、ポリパラキシリレン [PPX] とポリパラフェニレンスルフィド [PPS] の溶液から生長した結晶の高分解能電子顕微鏡像を示し、特にPPXではその像が $\beta$ 型結晶の構造解析の出発点となったこと、PPSでは異なった2つの方位から見た結晶構造の投影図が得られ、この結晶の3次元構造が観察できたことを略述した。

### Functionalized Conducting Polymers : Toward Molecular Devices

清水剛夫

Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics

653~657 (平成3年)

多くの機能分子の利用に対し、導電性高分子は、分子の機能と直接関係する電子構造と電子状態を調べることにその導電性を利用できるので、最適なマトリックスであると考えられる。分子素子を構築するためには、それらの機能分子を分子レベルで組織化し材料化することが、最も重要な課題の1つである。本研究では分子素子構築をめざし、次の3つのアプローチを展開した。

- (1) 導電性高分子への導入による機能分子の材料化
- (2) 導電性高分子の分子レベルの組織化
- (3) 導入分子としての機能分子の集積化

### Photo-Induced and Electrochemical Redox Molecular Systems

清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 本多健一

Photochemical Processes in Organized Molecular  
Systems

411~425 (平成3年)

分子素子をめざした光誘起ならびに電気化学レドックス分子システムのいくつかの展望を我々の最近の研究、すなわち、導電性高分子の組織化、金属ポルフィリンドナーアクセプターによる光誘起電子移動システム、導電性高分子

と機能色素の複合化、を中心に述べた。

### A Donor-Crown-Acceptor Triad : Effect of Cations Included to the Triad on Photo- Induced Electron Transfer Rate

彌田智一, 森本 稔, 川崎典起, 清水剛夫

J. Chem. Soc., Chem. Commun.

1480~1481 (平成3年)

電子移動反応における電子交換項は、長距離電子移動反応速度を支配する重要な因子のひとつである。しかしながら現在まで、その役割を実験的に理解するための、系統的な研究例は非常に少ない。そこで本研究では、電子交換項の役割をあらわにするために、クラウンエーテルをスペーサーとした、新規なドナー-クラウン-アクセプター分子を合成した。この分子は、ナトリウムカチオンを包接することにより、ドナーアクセプター間の分子内光誘起電子移動速度の加速をもたらし、包接によりドナー、アクセプター間の電子交換項へ摂動を与えることを示唆した。

### The 100-Å-Order Depth Profile Control of Polypyrrole-Poly (3-methylthiophene) Composite Thin Film by Potential-Pro- grammed Electropolymerization

彌田智一, 豊田英雄, 藤塚 守, 中原玲子,

土屋 肇, 本多健一, 清水剛夫

J. Phys. Chem.

95, 5215~5220 (平成3年)

ピロールおよび3-メチルチオフェンを含む電解液中で電位走査下電解重合法を行うことにより、交互積層構造ならびに傾斜構造を有する共重合薄膜の合成を行った。得られた薄膜の膜内組成変調を透過型電子顕微鏡像により評価した。

### Cationic Polypyrrole Composites with Anionic Functional Molecules

彌田智一, 相場雅次, 雑賀哲行, 本多健一, 清水剛夫

J. Chem. Soc. Faraday Trans.

87, 1765~1769 (平成3年)

4級ピリジン部位を有するピロール([1-methyl-3-(pyrrol-1-ylmethyl)pyridinium chloride, MPP] および [1-(5-pyrrol-3-ylpentyl)pyridinium bromide, PPP] を合成した。化学的および電気化学的に合成したMPPのポリマー(PMPP)は極性溶媒に可溶であり、アニオン交換可能であった。PMPPはアノードドーピングおよびピリジン部位の静電的結合により、ポリピロールの5倍

のアニオンを取り込むことが可能であった。アニオン性メタル錯体およびアニオン性ポリマーとPMPPの混合物はキャスティングおよびディッピングにより調整でき、さらにアニオン性機能分子を含む電解液中の電解重合によって合成が可能であった。得られたPMPP/FeBPS修飾電極は明確なエレクトロクロミズムを示し、またPMPP/RuBPS修飾電極は明瞭な電解発光を示した。これらの光学的物性は、アニオン性機能分子を多量に取り込むこと、さらにバックグラウンドのPMPPマトリックスの吸収を抑えることにより実現する。またPPPのカチオン性のポリマーは、高い電導性とアニオン性機能分子を高密度に取り込むことが示された。

### Synthesis and properties of oligonucleotide derivative with P (V) porphyrin

北村昌紀, 二村敦人, 國本和彦, 瀬川浩司, 清水剛夫  
Nucleic Acids Res.

25, 13~14 (平成3年)

P(V)テトラフェニルポルフィリンをインターヌクレオシドリン酸ジエステル結合に導入したオリゴヌクレオチド誘導体を合成した。同誘導体とその相補的配列体ならびにピレンを導入したオリゴヌクレオチドとの相互作用について検討した。相補的配列およびピレン導入オリゴヌクレオチドの存在下、ポルフィリンの蛍光は強く消光された。

### Oligonucleotides with bis-pyrene adduct in the backbone: syntheses and properties of intramolecular excimer forming probe

北村昌紀, 二村敦人, 山名一成, 清水剛夫  
Nucleic Acids Res.

25, 67~68 (平成3年)

N-ビス(2-ピレニルエチル)メチルアミノエタノール(BPAE)を合成し、DNAとの相互作用を検討し、分子内エキシマー形成プローブとしての性質を調べた。その結果、BPAEのエキシマー発光は、poly(dA)・poly(dT)の添加に伴って消失した。これらの結果は、BPAEが新しいタイプのプローブとして機能することを示唆している。

### Priming for *in vitro* and *in vivo* Anti-human T Lymphotropic Virus Type 1 Cellular Immunity by Virus-related Protein Reconstituted into Liposome

野口雄司, 野口哲郎, 佐藤智典, 横尾吉春,  
伊藤精華, 吉田光明, 吉城隆司, 秋吉一成,  
砂本順三, 中山春一, 珠玖 洋

The Journal of Immunology  
146, 3599~3603 (平成3年)

ヒト白血球ウイルス(HTLV-1)産生タンパク質抗原(g-eHP)を人工境界脂質(DDPC)を含むDMPCリポソーム中に再構成し、抗腫瘍免疫能を調べた。このものだけでは有意なワクチン効果が見られなかったが、g-eHP再構成リポソームをさらにマンナン多糖で被覆したワクチンを用いたところ顕著な抗腫瘍効果が発現された。マンナン被覆により、抗原提示細胞としてのマクロファージへの取り込みが増大したことから、マクロファージを経由する機序により免疫効果が発現したものと思われる。マンナン被覆g-eHP再構成リポソームは、マクロファージを経由したMH CクラスI由来のCD8<sup>+</sup>T<sub>H</sub>細胞を効果的に誘導していることが示された。

### コレステロール-プルラン誘導体によって形成されるO/W-エマルジョン

山口茂彦, 福井洋樹, 秋吉一成, 佐藤智典, 砂本順三  
日本化学会誌

1992, 186~190 (平成3年)

分子量30000, 50000, および137000のプルランに100単糖あたり2~6個のコレステロール残基を置換したコレステロール-プルラン誘導体(CHP)とトリオクタノイルグリセリド(TriC<sub>8</sub>)から形成されるO/W-エマルジョンのコロイド安定性について検討した。CHP存在下、TriC<sub>8</sub>は超音波処理することにより容易にエマルジョン化され、粒径100~200nmのO/W-エマルジョンが得られた。CHP中のコレステロール置換度と得られるエマルジョンの粒径との関係を調べたところ、コレステロール残基の置換度にかかわらず、形成されるエマルジョンの粒径は、ほぼ一定となることがわかった。しかし、コレステロール残基の置換度の高いCHPほど、より少量のCHP添加量で安定なエマルジョンを得ることができた。また、コレステロールの置換度が同程度のCHPの場合、分子量が大きいほど、より微細なエマルジョンが得られた。CHP安定化エマルジョンは、生理条件下濃度のCa<sup>2+</sup>イオンの存在下でも非常に安定であった。さらにCHPは、抗腫瘍効果を示す $\alpha$ -リノレン酸をエマルジョン化し得ることも明らかとなり脂溶性薬

物の新しい運搬体としての利用が期待された。

### 糖鎖修飾による細胞特異性リポソームの形成

後藤光昭, 砂本順三  
油化学

40, 384~391 (平成3年)

リポソームにより高い安定性および細胞特異性を付与する方法論を紹介した。そのような方法には、糖たんぱくあるいは糖脂質をリポソーム膜に再構成する方法、あるいはリポソームの最外相を天然由来多糖で被覆する方法がある。化学的、物理化学的および生化学的安定性あるいは細胞との親和性、特異性の観点から、これら修飾リポソームの *in vitro* および *in vivo* での評価についても述べた。

さらに、糖複合化リポソームを用いたレセプター介在型ドラッグターゲティング、あるいは医用分野でのリポソームワクチン、バイオテクノロジー分野での細胞の無血清培養への応用についても短く紹介した。

### Polysaccharide-Coated Oil Droplets in Oil-in-Water Emulsions as Targetable Carriers for Lipophilic Drugs

岩本 清, 加藤隆司, 河原雅弘,  
小山則年, 渡部純夫, 三宅康雄, 砂本順三  
Journal of Pharmaceutical Sciences

80, 219~224 (平成3年)

水中油滴型エマルジョンの油滴表面を部分的にコレステロールで化学修飾した天然由来多糖(マンナン, アミロペクチン, プルラン)で被覆した。多糖被覆することでコロイド粒子の平均粒径は余り変化しなかったが、表面電荷は減少した。マンナンおよびアミロペクチン誘導体で被覆したエマルジョンはコンカナバリンAの添加により凝集し、油滴表面の多糖の末端糖鎖がレクチンに認識されることが示唆された。エマルジョンをモルモットに静注後、マーカーとして [<sup>14</sup>C]コエンザイム Q<sub>10</sub> を含有した多糖被覆エマルジョンの組織分布や血中消失速度論を検討した。多糖被覆により、エマルジョンの血中滞在時間を延ばすことができ、さらに、静注30分後のマンナン誘導体で被覆したエマルジョンの肺への取り込みは多糖被覆を行っていない通常のエマルジョンの約15倍以上であった。

### Induction of *in vitro* and *in vivo* Anti-Tumor responses by Sensitization of Mice with Liposomes Containing a Crude Butanol Extract of Leukemia Cells and Transferred Inter-Membranously with Cell-Surface Proteins

柴田龍二郎, 野口哲郎, 佐藤智典, 秋吉一成,  
砂本順三, 珠玖 洋, 中山春一

International Journal of Cancer  
48, 434~442 (平成3年)

癌細胞から抗原提示タンパク質を直接リポソームに移行、再構成させたリポソームワクチン(IMPT-リポソーム)、および癌細胞から2.5%ブタノールで抽出される抗原性タンパク質をリポソームに再構成させたリポソームワクチン(CBE-リポソーム)を作成、これを用いて免疫誘導実験を行った。人工境界脂質を含むリポソームを放射線白血病ウイルス誘発白血病(BALB RVD)と1時間振盪培養して得たIMPT-リポソームワクチンおよびCBE-リポソームをCB<sub>6</sub>F<sub>1</sub>♂マウスもしくはBALB-C♀マウスに2週間間隔で2回皮下注射して免疫した。その後、2週間後にRVD細胞量を皮内に注入し、チャレンジした。その結果、IMPT-リポソームにおいてのみマウスあたり1回、1mgのタンパク質で免疫するだけでBALB RVDとの半同系であるCB<sub>6</sub>F<sub>1</sub>♂および、抗腫瘍性誘導のむずかしい同系のBALB-C♀においても、きわめて高い腫瘍拒絶効果が見られた。脾臓よりリンパ球を採取し、細胞障害試験を行ったところ、非常に高いキラー活性を有したCTLが検出された。我々の開発した方法は、従来法と比較して、より高い免疫能が認められた。

### Self-aggregates of Hydrophobized Polysaccharide Derivatives

秋吉一成, 山口茂彦, 砂本順三  
Chemistry Letters

1991, 1263~1266 (平成3年)

パルミトイルあるいはコレステロール基を有する疎水化多糖誘導体は水溶液中で自己会合体を形成する。高分子集合体形成の臨界濃度は疎水性基の置換度に依存した。コレステロール修飾プルランはパルミトイルで修飾したものと比較して、疎水性ゲスト分子をより強く取り込み、またより高いコロイド安定性を示した。

## Cholesteryl-pullulan and Cholesteryl-amylopectin Interactions with Egg Phosphatidylcholine Monolayers

アダム バスキン, ヴェロニク ロジリオ,  
ジェネビーブ アルブレヘト, 砂本順三  
Journal of Colloid and Interface Science

145, 502~511 (平成3年)

コレステロール-プルランおよびコレステロール-アミロペクチンの気-水界面への吸着の度合いを一定面積部分の表面張力測定より評価した。吸着したプルランおよびアミロペクチンのコレステロール誘導体の面積はそれぞれ0.40および0.19nm<sup>2</sup>であった。このような小さな値は多糖部分が完全に水相中に存在していることを示唆している。表面ポテンシャル測定の結果はプルラン誘導体ではコレステロール部位が気相に向かって突き出ており、一方、アミロペクチン誘導体では脂質表面に対して平行に存在していることを示唆した。卵黄フォスファチジルコリン単分子膜の表面張力、表面ポテンシャル等温線はコレステロール置換多糖の存在下では大きく変化し、両多糖誘導体が脂質単分子膜を貫通しうることがわかった。しかし、この効果はコレステロール-アミロペクチンの方が強く、強く脂質と相互作用した。この結果、コレステロール-アミロペクチンで被覆したリポソームがコレステロール-プルランで被覆したものに比べて安定性が低いのが説明できる。

## ガラクトース残基を有する多糖被覆リポソームを用いた肝癌化学療法への基礎的検討

山本正幸, 瀬川 徹, 岩田 亨, 門原留雄, 井沢邦英,  
角田 司, 土屋涼一, 権藤禎彦, 大畑教昭, 石井伸子,  
小路敏彦, 森口信弘, 佐藤智典, 秋吉一成, 砂本順三

Drug Delivery System

6, 355~359 (平成3年)

正常肝実質細胞はガラクトース特異的のアシアロ糖たんぱくレセプターを持っているが、非還元末端ガラクトース以外の規定因子についてはほとんど知られていない。我々は、*in vitro*でのプルラン、ガラクトサミンプルラン、1アミノラクトースプルランで被覆したリポソームのラット肝癌細胞(AH66)と単離したラット肝実質細胞への取り込みを検討した。1アミノラクトースプルランで被覆したリポソームのAH66細胞への取り込みはプルランで被覆したものの1.4倍、またガラクトサミンプルランで被覆したものの1.2倍であった。しかし肝実質細胞では取り込みに差は見られなかった。したがってガラクトース残基を有するプルランで被覆したリポソームのAH66細胞への取り込みの上昇はガラクトースレセプター介在型ではないと考えられる。し

かしながら *in vitro*でのAH66細胞と単離した肝実質細胞の生存率は異なっていると考えられる。多糖被覆リポソームが被覆していないリポソームよりも物理化学的にも生化学的にもより安定であることを考えると、1アミノラクトースプルランで被覆したリポソームは肝癌細胞の標的には有効である。

## Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomer: New Initiators and Functional Polymer Synthesis

澤本光男, 東村敏延

Makromol. Chem., Macromol. Symp.

47, 67~81 (平成3年)

この論文ではビニル化合物のリビングカチオン重合における最近の展開を以下の2点から概説した。(a)新規開始剤系の開発〔ビニルエーテルに対するRCOOH/ルイス酸、スチレンに対するCH<sub>3</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl/SnCl<sub>4</sub>/nBu<sub>4</sub>NCl〕と(b)形の規制されたビニルエーテルのポリマーの合成(三本鎖星型ポリマーと多分岐球状ポリマー)である。RCOOH開始剤系では、リビングカチオン重合の一般的な概念を対アニオンとルイス酸(ZnCl<sub>2</sub>とEtAlCl<sub>2</sub>)の効果に基づいて論じた。一方、CH<sub>3</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl開始剤系によりスチレンのリビングカチオン重合が可能となった。また、ビニルエーテルの三本鎖ポリマーや多分岐ポリマーには、特異なトポロジーを持つ新しい両親媒性ポリマーがある。

## Block Copolymers of *p*-*tert*-Butoxystyrene with Isobutyl Vinyl Ether or Styrene Derivatives via Sequential Living Cationic Polymerization: Synthesis of Amphiphilic Macromolecules with a Poly(*p*-vinylphenol) Segment

小島和重, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

24, 2658~2662 (平成3年)

*p*-*t*-ブトキシスチレン(*t*BOS)を一成分として、イソブチルビニルエーテル(IBVE)、*p*-メトキシスチレン(*p*-MOS)、*p*-メチルスチレン(*p*MS)とのブロックポリマーを、ヨウ化水素/ハロゲン化亜鉛開始剤系を用いた逐次リビングカチオン重合法により、トルエン中、-15°Cで合成した。*t*BOS-IBVEおよび*t*BOS-*p*MSブロックポリマーは、反応性の高いモノマー(IBVE>*t*BOS, *t*BOS>*p*MS)のリビングポリマーに、第二成分のモノマーと、重合を加速するため、さらにハロゲン化亜鉛を添加することにより得た。互いに反応性の近いモノマーの*t*BOSと*p*MOSについては、どちらを先に重合してもブロックポリマーの合成が可能で

あった。いずれの場合も、ホモポリマーの副生はなく、分子量および分子量分布の規制されたブロックポリマーが得られた ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.04\sim 1.22$ )。また、ポリ(*t*BOS)鎖は臭化水素酸によってポリ(*p*-ビニルフェノール)鎖に変換可能であった。変換後のブロックポリマーは、変換前に可溶であったベンゼン、塩化メチレンに不溶となった。

### Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by RCOOH/Lewis Acid Initiating Systems: Effects of Carboxylate Ions and Lewis Acid Activators

上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

24, 3988~3992 (平成3年)

一連の酢酸誘導体(RCOOH; R=CF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>3</sub>)に塩化亜鉛(ZnCl<sub>2</sub>)を組み合わせた開始剤系により、トルエン中、0℃で、イソブチルビニルエーテル(IBVE)のリビングカチオン重合が可能であった。ポリマーの数平均分子量( $\overline{M}_n$ )は、R=CH<sub>3</sub>の場合を除いて、重合率に比例して増加し、IBVEとRCOOHの付加体1分子から1分子のポリマーが生成すると仮定した計算値によく一致した。分子量分布はRの電子吸引性が小さくなる程、広くなった( $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.1\sim 1.3$ )。ZnCl<sub>2</sub>の代わりに二塩化エチルアルミニウム(EtAlCl<sub>2</sub>)を用いると、リビングでない通常のカチオン重合が進行したが、1,4-ジオキサンの存在下ではリビングポリマーが得られた。RCOOH(開始剤)とルイス酸(MX<sub>n</sub>: 活性化剤)の種類が重合に及ぼす影響から、生長炭素カチオンと対アニオン(⊖OCOR...MX<sub>n</sub>)の相互作用の重要性が示された。さらに、リビングカチオン重合の二つの別の原理である、「対アニオンによる炭素カチオンの安定化」と「添加塩基による炭素カチオンの安定化」の関係が明らかとなった。

### Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 1. Synthesis of Star-Shaped Polymers of Alkyl Vinyl Ethers

金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

24, 2309~2313 (平成3年)

HI/ZnI<sub>2</sub> 開始剤によるビニルエーテル(VE)のリビングカチオン重合を用いて、アルキルVEの星型ポリマーを合成した。まず、トルエン中、-40℃でイソブチルVE(IBVE)をHI/ZnI<sub>2</sub>により重合し、生成リビングポリマーと少量のジビニルエーテル[1; CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>]を反応させ

ると星型ポリマーが得られた。生成星型ポリマーは、1から成る核より長さの揃ったpoly (IBVE)鎖が伸びており、有機溶媒には完全に可溶だった。枝の数は反応条件により3~60本の範囲で変化し、枝の長さ、1とリビング末端の濃度比、リビング末端の濃度により規制できた。一方、柔軟なスパーサーを持つジビニルエーテル(CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>, etc.)を用いると、星型ポリマーの収率は著しく低下した。また、側鎖にかさ高い置換基を持つVE(CH<sub>2</sub>=CHONC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)を用いても収率は大きく低下した。

### Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 2. Synthesis of Amphiphilic Star-Shaped Block Polymers of Vinyl Ethers with Hydroxyl Groups

金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

24, 5741~5745 (平成3年)

HI/ZnI<sub>2</sub> 開始剤によるビニルエーテル(VE)のリビングカチオン重合を用いて、側鎖に水酸基を持つ親水性鎖とアルキルVEの疎水性鎖のブロックポリマーを枝とする両親媒性星型ブロックポリマーを合成した。トルエン中、-15℃でエステル側鎖のVE(CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO-CH<sub>3</sub>)とイソブチルVEの逐次リビング重合を行い、生成したリビングABブロックポリマーと少量のジビニルエーテル[1; CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>]を反応させると星型ブロックポリマーが得られた。この前駆体ポリマーの側鎖エステル基を加水分解して、外側に親水性鎖を持つ両親媒性星型ポリマーを得た。また、逐次重合の順序を逆にして、内側に親水性鎖を持つ星型ポリマーも合成した。親水性鎖と疎水性鎖の重合度がそれぞれ10と30の場合、枝に対応する直鎖状ポリマーおよび内側に親水性鎖を持つ星型ポリマーはメタノールに不溶だった。しかし、親水性鎖を外側にすると、メタノールにも溶解するようになった。

### Tri-armed Star Polymers by Living Cationic Polymerization. 1. Trifunctional Initiators for Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether

松原 初, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

24, 4926~4931 (平成3年)

イソブチルビニルエーテルの三本鎖星型高分子を、二塩化エチルアルミニウム、三官能性開始剤[CH<sub>3</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHMeOCOCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (1) または、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(COO-

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHMeOCOCF}_3)_3$  (2)]を用い、1,4-ジオキサソ(炭素カチオン安定剤)存在下、0℃でリビングカチオン重合により合成した。数平均分子量( $\bar{M}_n$ )は、モノマーの消費率に比例し、開始剤1分子からリビング生長種が生成すると仮定した計算値にほぼ一致した。重合中、分子量分布は非常に狭かった。開始剤1分子から3個のリビング生長種の生成を確認するために、対応する一官能性開始剤と比較した。また、マロン酸エステルのナトリウム塩を用いた、エンドキャップ法によっても解析を行った。2より得た、核にエステルを持つポリ(IBVE)をアルカリ性条件下で加水分解を行うと、 $\bar{M}_n$ は狭い分子量分布のまま、3分の1に減少した。これらの結果は、生成物が正確に単一で制御された長さの3本の鎖を持つ高分子であることを示している。

### Tri-armed Star Polymers by Living Cationic Polymerization. 2. Synthesis of Tri-armed Amphiphilic Block Copolymers of Isobutyl and 2-Hydroxyethyl Vinyl Ethers

松原 初, 澤本光男, 東村敏延

Polymer Bulletin

25, 529~536 (平成3年)

イソブチルまたは2-ヒドキシエチル基を持つビニルエーテル(それぞれIBVE, AcOVE)の三本鎖両親媒性ブロックポリマーを合成した。すなわち、目的とする高分子は、1分子中にトリフルオロ酢酸エステル基を3個持つ化合物 [ $\text{CH}_3\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCHMeOCOCF}_3)_3$ ]、二塩化エチルアルミニウム( $\text{EtAlCl}_2$ )と過剰の1,4-ジオキサソ(炭素カチオン安定剤)を組み合わせた三官能性開始剤を用いて、IBVEと2-アセトキシエチルビニルエーテル(AcOVE)の逐次リビングカチオン重合を行い、続いて、側鎖エステル基を加水分解して合成した。IBVEとAcOVEの重合順序により、三本鎖ポリマーの内側あるいは外側にHOVEセグメントを、導入することが可能となった。生成ポリマーの溶解性は、主として外側のセグメントの性質に依存していた。

### Selective Vinyl Cationic Polymerization of Monomers with Two Cationically Polymerizable Groups. IV. New Initiating Systems for Selective and Living Polymerization of *p*-Isopropenyl Glycidyl Ether

橋本 保\*, 佐野嘉行\*, 澤本光男,  
東村敏延, 齊藤憲明\*\*, 金川修一\*\*  
(\*滋賀県立短大,\*\*住友化学工業)

J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.

29, 339~346 (平成3年)

側鎖にエポキシ基をもつ $\alpha$ -メチルスチレン誘導体である

-イソプロペニルグリシジルエーテルを種々のカチオン重合開始剤により重合し、モノマーのビニル基のみを選択的にリビングカチオン重合するのに適した開始剤と反応条件を検討した。モノマーに2種のカチオン重合性基があるにもかかわらず、 $\text{ZnI}_2$ に基づく二成分開始剤系( $\text{RX}/\text{ZnI}_2$ ;  $\text{RX} : \text{HI}, \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{OCOCF}_3$ )およびスルホン酸( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}, \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ )は塩化メチレン中、-78℃でビニル基のみを選択的に重合し、側鎖にエポキシ基をもつ可溶性ポリマーを生成した。一方、ハロゲン化金属( $\text{BF}_3\text{OEt}_2, \text{AlEtCl}_2$ )を開始剤とすると、ビニル基とエポキシ基の両方が重合した不溶性ポリマーが得られるのみであった。また、とくに $\text{HI}/\text{Zn}$ 開始剤系により長寿命ポリマーが生成し、ポリマーの分子量は重合系に新たにモノマーを加えると増大した。このような重合は上記の他の開始剤系では進行しなかった。

### Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers by Electrophile/Lewis Acid Initiating Systems. VII. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Trimethylsilyl Halide/Zinc Halide Initiating Systems in the Presence of *p*-Methoxybenzaldehyde: Effects of Halide Anions and Zinc Halides

上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延

J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.

29, 1909~1915 (平成3年)

ハロゲン化トリメチルシリル( $\text{Me}_3\text{SiY}$ )とハロゲン化亜鉛( $\text{ZnX}_2$ )( $\text{Y}, \text{X} : \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ )から成る開始剤系により、トルエン中、-15℃、*p*-メトキシベンズアルデヒドの存在下で、イソブチルビニルエーテル(IBVE)のリビングカチオン重合を検討した。重合は、 $\text{Me}_3\text{SiY}$ とアルデヒドとIBVEとから開始種 [ $\text{Me}_3\text{Si-O-CHC}_6\text{H}_4(\text{OMe})\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{-Y}$ ]が生じ、このC-Y結合を $\text{ZnX}_2$ が活性化する( $\text{C}^{\oplus}\text{O}^{\ominus}\text{Y}^{\oplus}\text{...ZnX}_2$ )ことにより進行する。Y=I, Brの場合には、X=I,

Br, Clのいずれを用いても、分子量分布の狭いリビングポリマーが得られた( $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.1\sim 1.2$ )。一方、 $Y=Cl$ の場合には、理想的なリビング重合は進行せず、ポリマーの分子量分布がやや広くなった( $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.3\sim 1.5$ )。このように、 $Me_3SiY/ZnX_2$ による重合のリビング性は、主に $Y$ によって決められることが示された。ハロゲン $Y$ としてヨウ素だけでなく臭素も、IBVEのリビングカチオン重合に有効であることが明らかとなった。

### Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers by Organoaluminum Halides. 7. Effect of Basicity and Steric Hindrance of Added Esters on the Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with $C_2H_5AlCl_2$

青島貞人\*, 社地賢治\*, 小林英一\*, 東村敏延  
(\*東京理科大学)

Makromol. Chem.

192, 1749~1757 (平成3年)

1-(イソブトキシ)エチルアセテート(1)/EtAlCl<sub>2</sub>開始剤によるイソブチルビニルエーテル (IBVE) のリビングカチオン重合における添加塩基 (エステル) の影響について検討した。エステルの塩基性の影響を調べるために、無置換および3種の *p*-置換安息香酸エチル (*p*-置換基: CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>, Cl)存在下、ヘキサン中、+40°Cで1/EtAlCl<sub>2</sub>によりIBVEを重合させた。塩基性の大小によらず、いずれの場合もリビングポリマー ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.1$ ) が生成したが、重合速度は、Cl>H>CH<sub>3</sub>>CH<sub>3</sub>Oの順に遅くなった。次に、エステルの立体効果についても検討した。そこで、4種のエステル (R-COOCH<sub>3</sub>; R: Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu) 存在下、1/EtAlCl<sub>2</sub>によりIBVEを重合させると、重合速度は置換基Rのかさ高さとともに増大した (*t*-Bu>*i*-Pr>Et>Me)。これらの電子のおよび立体的効果は、添加塩基による生長炭素カチオンの安定化と矛盾しない。また、電子吸引性基を持つモノクロロ酢酸メチルを用いて、1/EtAlCl<sub>2</sub>によるIBVEの高速リビング重合も可能にした。

### Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Bifunctional Initiator

吉田達弘, 澤本光男, 東村敏延

Makromol. Chem.

192, 2317~2331 (平成3年)

ジビニルエーテルとトリフルオロ酢酸より、親規二官能性開始剤 [CF<sub>3</sub>COOCH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1)を合成した。1/二塩化エチルアルミニウ

ム(EtAlCl<sub>2</sub>)開始剤を用いて、1,4-ジオキサン存在下、40°C以下で、イソブチルビニルエーテル (IBVE) およびアセトキシビニルエーテル (AcOVE) の理想的なリビングカチオン重合を行うことができた。生成ポリマーの数平均分子量はモノマー重合率に比例して増加し、1とモノマーのモル比から計算した値に一致した。リビングポリマーの二官能性は、対応する一官能性開始剤による重合との比較や、重合をマロン酸エステルナトリウム塩で停止すると、両末端にマロネート基を有するテレケリックポリマーが生成したことから確認した。末端ジエステル基は、加水分解と脱炭酸によりカルボン酸に変換された。1/EtAlCl<sub>2</sub>/ジオキサン開始剤系によりIBVEとAcOVEの逐次リビング重合を行い、AcOVEの側鎖エステル基を加水分解して水酸基に変換すると、内側または外側に親水性セグメントを持つABA型両親媒性トリブロックポリマーが得られた。

### Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with Hydrogen Iodide/Metal Acetylacetonate as Initiating System

澤本光男, 小島和重, 東村敏延

Makromol. Chem.

192, 2479~2486 (平成3年)

イソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合がHI/金属アセチルアセトネート (HI/M(acac)<sub>n</sub>)系において、-40°C、トルエン、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中で可能となった。M(acac)<sub>n</sub>としては、Zn(acac)<sub>2</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub>, Al(acac)<sub>3</sub>が有効であった。ポリマーの数平均分子量( $\overline{M}_n$ )は、モノマーの重合率に比例して増加し、HIに対するモノマーの仕込み比([M]<sub>0</sub>/[HI]<sub>0</sub>)によって制御され、また、1分子のHIからポリマー1分子が生成すると仮定した場合の計算値と良く一致した。一方、ポリマーの分子量分布はかなり狭いものであった( $\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.2$ )。M(acac)<sub>n</sub>の濃度をあげると重合速度は加速されるものの、リビングポリマーの $\overline{M}_n$ には影響がないことから、M(acac)<sub>n</sub>は生長末端に対する活性化剤として作用していると示唆された。M(acac)<sub>n</sub>としてMg(acac)<sub>2</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub>, Sn(acac)<sub>4</sub>を用いると、-40°C、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中において、重合はほとんど起こらなかった。

### Tractable Silicon-Containing Poly(diphenyl acetylenes): Their Synthesis and High Gas Permeability

土原健治, 増田俊夫, 東村敏延

J. Am. Chem. Soc.

113, 8548~8549 (平成3年)

1-フェニル-2-*p*-(トリメチルシリル)フェニルアセチレ

ンおよび1-フェニル-2-*m*-(トリメチルシリル)フェニルアセチレンはTaCl<sub>5</sub>-共触媒系により収率よく重合し、高重合体( $M_w > 1 \times 10^5$ )を生成した。生成ポリマーは黄色固体で、トルエンやクロロホルムなどの種々の有機溶媒に完全に可溶、溶液からキャスト法により丈夫な膜を作製できた。空気中での重量損失開始温度は約400°Cであった。酸素透過係数は約1000barrerで、非常に高い気体透過性を示した。

### Chain Transfer Reaction by Trimethylvinylsilane in the Polymerisation of Substituted Acetylenes

増田俊夫, 香西博明, 東村敏延

J. Chem. Soc., Chem. Commun.

252~253 (平成3年)

トリメチルビニルシラン( $H_2C=CHSiMe_3$ )が、MoおよびW触媒による種々の置換アセチレンの重合において、有効な連鎖移動剤として働くことを初めて見出した。二置換アセチレン類の中では塩素のような電子吸引性置換基をもつもの、核置換フェニルアセチレン類の場合では、フッ素をもつものにおいてポリマーの分子量はそれぞれ20分の1ないし6分の1にまで低下した。これらのモノマーでは電子吸引性置換基の存在により、モノマーの成長末端への配位能力がやや劣るためオレフィンの移動作用が顕著に現われたものと考えられる。また、生成物のIRおよびNMRスペクトルにおいてMe<sub>3</sub>Si基が認められた。これらの結果より本重合が金属カルベン機構により進行し、鎖状オレフィンが移動剤となることが証明された。

### Metathesis Copolymerisation of Cycloalkenes with Substituted Acetylenes

増田俊夫, 吉田達弘, 榎尾晴之,

Mohd. Zaki Ab. Rahman, 東村敏延

J. Chem. Soc., Chem. Commun.

503~504 (平成3年)

シクロオレフィンと置換アセチレンとの遷移金属触媒による共重合を検討した。モノマーとしては主にノルボルネン(NBE)とフェニルアセチレン(PA)を用いた。生成ポリマーのGPC曲線は、RI, UV (330nm)いずれの検出器を用いた場合も単峰性であった。また、2次元NMR(H-H COSY)および他の分光学的手段によって生成物がホモポリマーの混合物ではなくコポリマーであることを明らかにした。兩種モノマーの相対反応性は、置換基の電子的性質や環の歪みの大きさによって変化した。これらの結果より遷移金属触媒による置換アセチレンの重合は、シクロオレ

フィンと同様に金属カルベン機構により進行することが証明された。

### Polymerization of (Pentafluorophenyl) acetylene and (*p*-Butyl-*o,o,m,m*-tetrafluorophenyl) acetylene and Polymer Properties

吉村利夫, 増田俊夫, 東村敏延, 奥原邦夫, 植田昭男

Macromolecules

24, 6053~6058 (平成3年)

(ペンタフルオロフェニル)アセチレン(F<sub>5</sub>PA)と(*p*-ブチル-*o,o,m,m*-テトラフルオロフェニル)アセチレン(*p*-BuF<sub>4</sub>PA)がW触媒により高収率で重合した。ポリ(F<sub>5</sub>PA)はC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>にのみ可溶で、その固有粘度は、0.2~0.6dL/gであった。一方ポリ(*p*-BuF<sub>4</sub>PA)はトルエン、クロロホルム、C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>などに完全に可溶で、その重量平均分子量は最高で約200万に達した。両ポリマーとも暗褐色の固体であり、交互二重結合からなる主鎖構造を有していた。これらのポリマーは熱的にかなり安定であり(重量損失開始温度は250°C)、非晶性、電気的には絶縁体であった。ポリ(*p*-BuF<sub>4</sub>PA)は製膜可能でそのP<sub>O<sub>2</sub></sub>は200barrer、P<sub>O<sub>2</sub></sub>/P<sub>N<sub>2</sub></sub>は3.5であった。

### Polymerization of 1-Methylthio-1-alkynes and Polymer Properties

松本辰彦, 増田俊夫, 東村敏延

J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.

29, 295~301 (平成3年)

1-メチルチオ-1-アルキン(MeSC≡CR; R=Et, *n*-Bu, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)の重合を遷移金属触媒により検討した。MoCl<sub>5</sub>とPh<sub>3</sub>SiHの1:2混合物はこれらのモノマーから $M_w 1 \times 10^5$ 以上、収率30~50%でポリマーを与えた。アルキル基の長さは重合にほとんど影響しなかった。モノマーMeC≡C-*n*-C<sub>6</sub>は単独重合においては低い反応性しか示さなかったがMeC≡C-*n*-C<sub>8</sub>との共重合では高い反応性を示した。ポリ(1-メチルチオ-1-アルキン)は無色固体で、長いアルキル基(R=*n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)をもつものは種々の有機溶媒に可溶であった。生成ポリマーは熱的に対応する炭化水素ポリマーであるポリ(2-アルキン)より安定であった。

## Polymerization of 1-[*m*-(Trimethylsilyl)-phenyl-1-propyne] and Polymer Properties

土原健治, 尾下竜也, 増田俊夫, 東村敏延

Polym. J.

23, 1273~1278 (平成3年)

1-[*m*-(トリメチルシリル)フェニル]-1-プロピンはNbCl<sub>5</sub>, TaCl<sub>5</sub>系触媒によりトルエン中, 80°Cで好収率で重合し, 重量平均分子量数十万の新規ポリマーを与えた. 重合に及ぼす有機金属共触媒および溶媒の効果を検討した. NbCl<sub>5</sub>およびTaCl<sub>5</sub>単独により重合した時, 1-フェニル-1-プロピンの重合で見られたモノマー消費後のポリマーの分子量低下は見られなかった. 生成ポリマーは[C(CH<sub>2</sub>=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-SiMe<sub>3</sub>))<sub>n</sub>]という構造を有していた. このポリマーは白色で, トルエンなどの有機溶媒に可溶, キャスト法により丈夫な膜を生成した. 酸素透過性はポリ(1-フェニル-1-プロピン)より一桁高く, トリメチルシリル基の導入により気体透過性が向上した.

## Study on the Geometric Structure of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] by <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si NMR spectroscopies

泉川 洋, 増田俊夫, 東村敏延

Polym. Bull.

27, 193~199 (平成3年)

ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]の幾何構造を<sup>13</sup>C NMRおよび<sup>29</sup>Si NMRを用いて調べた. <sup>13</sup>C NMRによれば, 幾何構造は重合触媒により異なっていた(ポリマーのシス含率は, NbCl<sub>5</sub>により得たもので約60%, TaCl<sub>5</sub>により得たもので約38%). 一方, 溶媒, 温度, 共触媒などの重合条件は幾何構造にほとんど影響しなかった. <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si NMRスペクトルから, NbCl<sub>5</sub>により得られたポリマーはより長い幾何構造の連鎖を有していると推定した. TaCl<sub>5</sub>により得た-SiMe<sub>3</sub>基より大きい置換基(-SiMe<sub>2</sub>-*n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -SiMe<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)を有するポリマーのシス含率も, 約40%であった.

## Effects of Ultraviolet Irradiation on Substituted Polyacetylenes

土原健治, 増田俊夫, 東村敏延

J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.

29, 471~478 (平成3年)

種々の置換ポリアセチレンに対する紫外線照射の効果を検討した. 多くの置換ポリアセチレンは空気中では主として分子量が低下し, その分解性は置換基の種類に大きく依存した. 例えばポリ(2-アルキン)は非常に分解しやすい

のに対し, 芳香族-置換アセチレンから得られたポリマー(例: ポリ[*o*-(トリフルオロメチル)フェニルアセチレン])は十分に安定だった. 他のいくつかのポリアセチレン(例: ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン])は中間の分解性を示した. これに対し, 真空中ではポリマーの分解はほとんど進行しなかった. 空気中でのポリマーの分解生成物はC=OやO-H基を含み, 元のポリマーの非溶媒であった極性溶媒に可溶となった. 他のポリアセチレンとは違い, ポリ(1-クロロ-1-アルキン)は紫外線照射によりゲル化した. ゲル化量は空気中より真空中で, またポリマー中のアルキル側鎖が長くなるにつれて増加した. 光分解と熱分解の違いについても考察した.

## Glow-Discharge Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] Film

増田俊夫, 琴浦正晃, 土原健治, 東村敏延

J. Appl. Polym. Sci.

43, 423~428 (平成3年)

ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン][ポリ(TMSP)]膜へのアクリル酸のグラフト重合を検討した. ポリ(TMSP)膜の水に対する接触角はプラズマ処理により90°から15°へと大きく低下した. この接触角は数日間でも40°へと徐々に増大した. グロー放電処理した膜をアクリル酸水溶液中80°Cで24時間加熱すると膜上でグラフト重合が進行することがATR-IRおよびESCAスペクトルにより確認された. グラフト重合は80°C以上の温度でよく進行した. グラフト膜の水に対する接触角は約30°で, 時間により変化しなかった. 一方, 紫外線照射したポリ(TMSP)膜をアクリル酸水溶液中で加熱すると, グラフト重合は膜表面上だけでなく内部でも進行した.

## Photogenerated Solitons in Poly(phenylacetylene): Confinement by Short Polyenes

Y. H. Kim, K. Choi, 増田俊夫, 東村敏延

Solid State Commun

77, 207~212 (平成3年)

短いポリエチン系であるポリ(フェニルアセチレン)における限定され, 閉じこめられた荷電ソリトンに関する初めての実験結果について報告する. 分子間の電荷の分離から光により生ずる活性を観測した. ソリトン種の有効相関エネルギーははだかのクローンエネルギー $U_0 \sim 3.6\text{eV}$ に対して $\sim 0.6\text{eV}$ と評価した. 短いポリエチンにおいても格子緩和効果が重要であることがわかった.

## Stiff-Chain Nature of Poly(1-phenyl-1-propyne) in Dilute Solution

平尾隆行, 寺本明夫, 佐藤尚弘, 則末尚志, 増田俊夫,  
東村敏延

Polym. J.

23, 925~932 (平成3年)

トルエンおよびシクロヘキサン中で分子量分布の狭いポリ(1-フェニル-1-プロピン)(PPP)の光散乱と粘度測定を行った。シクロヘキサン中, 30°Cで第2ビリアル係数 $A_2$ が零となり, 平均二乗回転半径は $M_w$ とともに直線的に増加した。しかし固有粘度は $(M_w)^{0.6}$ に比例しなかった。この条件でPPPはやや柔軟な非摂動鎖である。トルエン中では $A_2$ は正の値を示し, 分子間排除体積効果が大いことがわかった。しかし分子的排除体積効果は $M_w$ が $3 \times 10^5$ より大きいときのみ観察された。みず鎖模型によるデータ解析によればシクロヘキサンおよびトルエン中での持続長はそれぞれ3.8および3.9 nmであった。非摂動コイル限界におけるフローリーの粘度因子はこれら2つの溶媒中でそれぞれ $2.17 \times 10^6$ および $2.35 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}$ であった。

## Rheological Properties of a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester

藤原健一, 升田利史郎, 高橋雅興  
日本レオロジー学会誌

19, 19~24 (平成3年)

60mol%*p*-ヒドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートから合成したサーモトロピック液晶性コポリエステルレオロジー挙動を調べた。定常流動特性は, 液晶状態での熱履歴には影響されないことがわかった。液晶状態では, このコポリエステルは非常に低いせん断速度域でも大きな粘度のshear-thinning性を示し, 第一法線応力差は, 28mol%*p*-ヒドロキシ安息香酸系試料とほぼ同じ値を示した。この液晶性コポリエステルの定常状態コンプライアンスは, 等応力状態で比較した場合には等方性状態にある時のそれに比べ約10倍高いことがわかった。

## Rheological Properties of a Homogeneous Thermotropic Liquid-Crystalline Polyester : Dynamic Viscoelastic and Interrupted-Flow Measurements

ポール・ドリスコール, 升田利史郎, 藤原健一  
Macromolecules

24, 1567~1574 (平成3年)

サーモトロピック液晶性高分子の動的粘弾性およびせん断応力を測定した。液晶状態および等方相状態の動的粘弾

性関数の値はおおの重ね合わせることができた。断続流動の実験から, 等方相状態にあるときには, この系は他の等方性物質と同じようにふるまうが, 液晶状態にあるときには, せん断応力がピークを持つことがわかった。粘弾性測定の結果と相構造の変化を対比し考察した。

## Effect of Molecular Association on Rheological Properties of Chitosan/Acetic Acid Aqueous Solutions

松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎  
日本レオロジー学会誌

19, 152~157 (平成3年)

キトサンの2%酢酸水溶液の光散乱とレオロジー挙動を調べた。脱アセチル化度の低い試料では, 非常に低い濃度でも分子会合が起こっていることがわかった。一方, 脱アセチル化度の最も高い試料では, 分子会合は起こらない。脱アセチル化度の最も低い試料および最も高い試料の溶液は, 均一溶液に見られるのと同様のレオロジー挙動を示すが, 脱アセチル化度が中程度のキトサン溶液は不均一系に特有な長時間緩和挙動を示した。

## Effect of Thermal History on Viscoelastic Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester

升田利史郎, 藤原健一, 高橋雅興  
Intern. Polym. Processing

6, 225~231 (平成3年)

ポリエチレンテレフタレートと*p*-ヒドロキシ安息香酸からなる2種類のコポリエステルの動的粘弾性を調べた。*p*-ヒドロキシ安息香酸の含有量の高い試料では, 270°C付近にレオロジカルトランジションが見られた。転移温度以下での粘弾性挙動は, 熱履歴に大きく影響されるが, 転移温度以上では粘弾性挙動は, 熱履歴には影響を受けない。この熱履歴現象は, 遅い結晶化と過冷却のために起こる。一方, *p*-ヒドロキシ安息香酸含有量の低い試料は液晶相を形成することではなく, 溶融状態では熱レオロジー的に単純である。

## Molecular Orientation and Modulus of a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester

藤原健一, 高橋雅興, 升田利史郎  
Intern. Polym. Processing

6, 232~238 (平成3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なるコポリエステルの弾性率, 分子配向および

加工条件の間の関係を調べた。キャピラリー中のせん断流動下で作製したフィラメントは、Hermansの配向関数が0.3程度の値を示したが、弾性率やモルフォロジー観察では、配向の影響が明らかではなかった。一方、紡糸による伸長流動下で作製したフィラメントでは、延伸倍率と初期径が、配向や弾性率に大きく影響を与えることがわかった。

### Comparison between Uniaxial and Biaxial Elongational Flow Behavior of Viscoelastic Fluids as Predicted by Differential Constitutive Equations

伊崎健晴, 高橋雅興, 瀧川敏算, 升田利史郎  
Rheologica Acta  
30, 530~539 (平成3年)

高分子溶解物の一軸および二軸伸長挙動を3種類の構成方程式を用いて調べた。2種の流動様式での粘度成長曲線と定常状態での伸長粘度を、GiesekusとLarsonモデルからひずみの関数として求めた。Leonovモデルでは、パラメーター( $\beta$ )が臨界値より小さい時のみ、定常粘度が得られた。Giesekusモデルでは、パラメーター( $\alpha$ )により定常粘度の値は変化した。Larsonモデルでは、定常粘度はパラメーター( $\xi'$ )が $\frac{1}{2}$ より小さい時 strain-softening 挙動を示した。

### Preparation of Cellobiose Octa(*n*-alkanoate)s and Their Thermal Properties

高田晃彦, 伊藤高廣, 福田 猛, 宮本武明  
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.  
69, 77~83 (平成3年)

セロビオースオクタ(*n*-アルカノエート)を合成し、その熱的および構造的特性を走査型示差熱分析、偏光顕微鏡および偏光赤外分光法で調べた。アシル基の長さが炭素数で6から14までの試料は熔融液晶を形成した。それらの熱的性質をセルローストリ(*n*-アルカノエート)と比較した結果、オリゴマー(セロビオース)誘導体とポリマー(セルロース)誘導体では中間相の構造が異なることが示唆された。オリゴマー誘導体の液晶構造は、ディスコティックカラムナー相と考えられるが、偏光赤外分光法のデータはこの構造と矛盾しない。

### Light Scattering from Ternary Polymer Solutions: An Analysis of the Apparent Radius of Gyration

C. Kappeler, L. Schaefer, 福田 猛  
Macromolecules  
24, 2715~2718 (平成3年)

無秩序位相差近似(RPA)くり込み群法により、ポリスチレン-ポリメタクリル酸メチル-プロモベンゼン3成分溶液の見かけの慣性半径に関する実験データを解析した。前方散乱光強度に関する既報の実験データに基づき、有限角度における散乱光強度をアジャスタブルパラメータなしに理論的に予測した。結果は実験と非常に良く一致した。くり込みの効果が重要であることが判明した。

### Fluorescence Spectroscopy for a Cellulose Trioctadecanoate Monolayer at the Air/Water Interface

伊藤高廣, 辻井敬巨, 福田 猛, 宮本武明,  
伊藤紳三郎, 浅田智之, 山本雅英  
Langmuir  
7, 2803~2807 (平成3年)

空気/水界面に展開された単分子膜の蛍光分光法による *in situ* な研究について報告する。電子顕微鏡法でそのモルフォロジーが良く研究されているセルローストリオクタデカノエートに関し、そのアルキル側鎖の一部を蛍光プローブであるビレニル基で置換し、その発光特性(エキサイマー形成など)を表面圧の関数として調べた。分光法による結果は電子顕微鏡観察の結果と矛盾なく説明される。単一光子計測法による減衰曲線の観測から、単分子膜中の励起ビレンが空気中の酸素により消光されることが判明した。界面近傍に位置する分子が大気に鋭敏に反応することを意味する。表面膜の光物理学的特性に関し、2, 3の興味深い点が明らかになった。

### Thermotropic Liquid Crystals Based on Oligosaccharides

福田 猛, 杉浦 誠, 高田晃彦, 伊藤高廣, 馬 永大,  
箕田雅彦, 宮本武明  
繊維学会誌  
47, 452~455 (平成3年)

セロおよびキトオリゴ糖のアシル化または位置選択的アルキル化により新しい一群のサーモトロピック液晶を合成し、これらの液晶組織と熱的性質を紹介した。

## Thermotropic Cellulose Derivatives with Flexible Substituents IV. Columnar Liquid Crystals from Ester-Type Derivatives of Cellulose

山岸忠明, 福田 猛, 宮本武明, 谷古宇祥行,

高品佳正, 渡辺順次

Liquid Crystals

10, 467~473 (平成3年)

セルロースのエステル型の全置換誘導体であるセルローストリ-*n*-アルカノエート(側鎖炭素数  $3 \leq n \leq 18$ )を合成し, その熱的挙動を調べた.  $n \geq 8$  の試料は新しい中間相を形成することが判明した. この相はエーテル型誘導体のコレステリック相に比べ, 複屈折性に乏しく高粘性であった. X線回折によると, この新しい中間相はヘキサゴナルカラムナー相に属し, 2次元ヘキサゴナルな単位格子に2本の高分子鎖を含む, 2種の可能な分子パッキングのモデルを提案した.

## Columnar Liquid Crystals in Oligosaccharide Derivatives I. Discotic Columnar Liquid Crystals in Cellobiose Octadecanoate and Cellotriase Hendecadecanoate

伊藤高廣, 高田晃彦, 福田 猛, 宮本武明,

谷古宇祥行, 渡辺順次

Liquid Cryst.

9, 221~228 (平成3年)

セロピオースオクタデカノエートおよびセロトリオースヘンデカデカノエートを合成し, それらの液晶性を調べた. 両誘導体とも100°C以下の温度で液晶相を形成した. 光学顕微鏡観察およびX線回折により, この中間相はヘキサゴナルカラムナー相に属し, セロピオースまたはセロトリオース骨格が規則的に積み重なってできたカラムが2次元ヘキサゴナル格子を形成していることが判明した. したがってこの中間相は, ディスコティック・ヘキサゴナル・オーダーカラムナー相(D<sub>ho</sub>)に分類される. セロピオースおよびセロトリオース骨格はディスコティックメソゲンとして機能することが明らかになった.

## Dielectric Relaxation of Liquid Crystalline Cyanoethylated O-(2,3-Dihydroxypropyl) cellulose

佐藤貴哉, 辻井敬巨, 喜多保夫, 福田 猛, 宮本武明,

Macromolecules

24, 4691~4697 (平成3年)

完全にシアノエチル化したジヒドロキシプロピルセルロー

スの誘電緩和挙動を調べた. この高分子は低いガラス転移温度  $T_g$  と非常に高い誘電率を有する液晶性高分子である. モル置換度および異方-等方相転移温度とは無関係に3つの緩和,  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  がすべての試料に観測された.  $\beta$ 緩和は主に  $T_g$  以下で観測され, 側鎖の極所運動に由来する.  $\alpha$  および  $\alpha'$  緩和は  $T_g$  以上で観測され, 前者は後者に比べ低い温度で現われ, その活性化エネルギーは後者の約2倍であった.  $\alpha'$  緩和は, 側鎖全体の主鎖のまわりの回転運動に,  $\alpha$  緩和はこれ以外の主鎖(および側鎖)の重心運動に由来すると考えられる. セルロース主鎖の半剛直性がこれら2つの明確に分離した緩和が観測される要因であろう. 分子鎖の液晶性秩序構造は緩和挙動に影響しない. 同じ系の動的粘弾性のデータにより誘電実験による結果の一部を補いつ確認した.

## Characteristics of Cellulosic Thermotropics

福田 猛, 杉浦 誠, 高田晃彦, 佐藤貴哉, 宮本武明

Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.

69, 211~219 (平成3年)

セルロース誘導体溶融液晶の主特性を要約した. 現在まで, セルロースおよびセロオリゴ糖誘導体の中間相として, コレステリック相, カラムナー相, およびスメクティック相(キラルスメクティックC相の可能性あり)の3種類が見ついている. セルロース系コレステリック相は主に分子鎖の剛直性に由来し, 他の相はエネルギー的な相互作用がその安定化に寄与するものと考えられる. コレステリック相の構造は, 側鎖の種類と長さ, 主鎖の長さ, ならびに温度によって鋭敏に変化する. 化学構造の均一性の効果および分子運動性についても概説した.

## Thermotropic Cellulose Derivatives Blended with Low-Mass Molecules

近藤 敬, 福田 猛, 浅沼 正, 宮本武明

繊維学会誌

47, 585~591 (平成3年)

コレステリック性液晶ポリマーであるトリ-O-デシルセルロースと *n*-ヘキサデカン(HD)の混合系の熱的挙動と構造を調べた. この系の相図は4つの領域, すなわち, 等方的液体相(I), 異方的液体相(A), A/I共存相および固体HDを含む領域に分けられる. A/I共存相は温度軸および濃度軸のかなり広い範囲にわたって存在し, したがって等方-異方相転移が温度と濃度の変化により誘起される. HD濃度の増加に伴い, コレステリックピッチPはいったん増加し, その後減少した. この現象は, 濃度変化に伴うらせんセンスの逆転現象を示すものと解釈される.

## Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems. 1. Segmental Orientation in Weakly Deformed Systems

福田 猛, 高田晃彦, 宮本武明

Macromolecules

24, 6210~6214 (平成3年)

弱く変形した高分子系のセグメント配向に及ぼす配向依存性相互作用の効果を格子モデルおよび棒状粒子の気体理論に基づき考察した。配向依存性排除体積効果(バックリング効果)により, かなり大きな過剰配向がもたらされることが一般的に予測される。例えば, 軸比2の棒状セグメントからなる自由連鎖の無溶媒系において, 相対過剰配向度は30%から100%に達するものと予測される。この軸比の値は汎用ビニルポリマーの屈曲度を近似するものと考えられ, この観点からすれば, 体積効果は屈曲性高分子の系においても重要である。各種の統計モデルの本質と差異を若干詳しく議論した。

## Penultimate-Unit Effect in Free-Radical Copolymerization

福田 猛, 馬 永大, 久保敬次, 稲垣 博

Macromolecules

24, 370~375 (平成3年)

ラジカル共重合に関する最近の主な研究結果に基づき, 成長反応および連鎖移動反応を再考した。多くの実験により前末端基効果(PUE)の存在が確認されたが, PUEには2つのタイプがある。1つは, 成長速度定数 $k_p$ および連鎖移動定数 $\lambda$ の絶対値のみに現われ, これらの比であるモノマー反応性比 $r_1, r_2$ や移動定数 $C(\lambda/k_p)$ には見掛け上現われない(IPUE)。もう1つは,  $k_p$ や $\lambda$ に加え,  $r_1, r_2$ や $C$ にも現われる(EPUE)。IPUEは前末端基による末端ラジカルの安定化に由来すると考えられ, 交互性の指標である積 $r_1 r_2$ は前末端基効果で決まること, ならびに $r_1 r_2 < 1$ が一般則であるのと同様にIPUEが一般的な現象であることが示唆される。これに対し, EPUEはより特殊な現象であり, 前末端基とモノマーの特別な相互作用に由来すると考えられる。

## Shrink-Resist Treatments for Wool Using Multifunctional Epoxides

梅原 亮, 柴田 豊, 伊藤 啓, 坂本宗仙, 宮本武明

Text. Res. J.

61, 89~93 (平成3年)

羊毛繊維のフェルト化は含水時に促進される。これは繊維の最表皮層に存在するクチクルの二相構造に起因し, 含

水時にはクチクルが立ち上がり, 繊維の摩擦係数異方性により大きくなることによる。このフェルト性を改良する試み(防縮加工)はその重要性のゆえに古くから数多く行われ, すでにいくつかの方法が実用化されている。しかし, いずれの方法もクチクルの有する撥水特性を犠牲にした方法である。そこで本研究では, クチクル間に存在する親水性のセメント質とクチクル内皮層を親水性の多官能エポキシ化合物を用いて架橋-固定化し, クチクルの立ち上りを抑制することを試みた。グリセロールポリグリシジルエーテル(GPE)を用いて処理条件を種々検討した結果, 還元剤として少量の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ を用い, 濃厚食塩水溶液中で反応を行うと, 良好な防縮性が賦与されることを見いだした。また, GPE架橋反応前に, GPE含浸繊維表面の水洗処理を施すと撥水性もほとんど低下しないことが判明し, 本防縮加工法は実用的にも有用な方法であることを示した。

## 天然繊維の機能変換によるスポーツ用衣料素材の開発

宮本武明, 辻井敬巨, 小野木禎彦, 水谷千代美,

坂部 寛

デサントスポーツ科学

12, 54~62 (平成3年)

本研究では, 羊毛繊維の有する撥水性と吸湿性という相反する性質を損うことなく, 防縮性を賦与する加工法ならびに綿繊維独特の自然の風合いや繊維性能を損うことなく, スポーツ用衣料素材として適した吸湿性に富む綿繊維の調製法について検討した。前者に関しては, クチクル細胞間に存在する親水性のタンパク質である細胞膜複合体を多官能エポキシ化合物を用いてクチクル間に架橋-固定化することにより含水時におけるクチクルの立ち上りを抑制することを試みた結果, この手法は羊毛繊維の撥水性を損うことなく防縮性を賦与する方法として非常に有用であることを見いだした。また, 後者に関しては, モノクロル酢酸を用い, 軽度カルボキシメチル化による可能性を検討した結果, 置換度を0.01~0.02に制御すると, 綿繊維の自然の風合いを損うことなく, 未処理綿に比べて含水率が50~60%高い高吸湿綿が得られることを見いだした。

## Conformation of Linear Aggregates of Thermally Denatured Ovalbumin

福田 猛, 辻井敬巨, 小関泰平, 北畠直文, 土井悦四郎

Macromolecules

24, 6786~6787 (平成3年)

水溶液中の卵白アルブミンを適当な条件下で熱変性すると直鎖状の会合体を形成する。この会合体は室温で安定で

あり、会合数は熱変性時のたんぱく濃度と変性時間に依存する。種々の会合数の試料を光散乱法、粘度法およびGPC法で解析し、会合体のコンホメーションを鎖状高分子のモデルと比較した結果、電子顕微鏡観察を含むすべての実験データが、らせんみみずモデルにより定量的に説明されることが判明した。このことは、粒状たんぱく分子の直鎖状会合体は必然的にらせん構造をとるとする Pauling の仮説を支持する。

### Swelling of Poly(glycidyl Methacrylate) Gel Particles by Organic Solvents

福田 猛, 小原則行, 小野木禎彦, 稲垣 博  
J. Appl. Polym. Sci.  
43, 2201~2205 (平成3年)

ポリグリシジルメタクリレートの微細粒子を懸濁重合法で調製し、これを辛酸によるエポキシ基の開環反応に供することにより架橋した。平均径が70  $\mu\text{m}$  の分粒区分の膨潤挙動を光学顕微鏡下で観測した。この方法により、各種の溶媒中における平衡膨潤度を迅速かつ正確に決定することができた。このゲル粒子は次のようにやや特異な溶媒親和性を有する。すなわち、多種の溶媒中で膨潤し(未架橋試料では、ほとんどの場合溶解し)、単一の溶解度パラメータでその膨潤挙動を表わすことができない。また、分子鎖中に水酸基を有するにもかかわらず、水や脂肪族アルコールに膨潤しない。

### Electron Microscopic Observation of Supra- structure Constructed by Inorganic Rod Molecule, Imogolite

呑海信雄, 星野裕之, 梶原亮爾, 宮本武明, 稲垣 博  
Sen-i Gakkaishi  
47, 412~416 (平成3年)

イモゴライトは天然に産出するアルミナ-シリケートの無機高分子物である。その分子形態が棒状であることに帰因して、酢酸水溶液中で Onsager の理論に従った相分離挙動を示し、リオトロピック液晶相を形成する。この液晶の高次構造を透過型(TEM)および、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。ウラニルアセテイトで液晶構造を固定した試料のTEM観察より、100  $\text{\AA}$  の周期構造を有する筏状の薄膜が見出された。また、B点近傍の液晶溶液を凍結乾燥した試料のSEM観察から、イモゴライトの薄膜が蜂巢構造を形成し、さらに、その薄膜上に鬚状の周期構造があることがわかった。液晶を形成している溶液より溶媒を蒸発してイモゴライトのキャスト・フィルムを作り、その構造についてもSEM観察を行った。規則的なラメラ構

造と、イモゴライト分子がジグザグ状に並んだ層状構造が見出された。

### 高誘電セルロース誘導体の合成とその電気的性質

宮本武明, 佐藤貴哉, 辻井敬巨, 喜多保夫  
化繊講演集  
48, 7~15 (平成3年)

O-2,3-ジヒドロキシプロピルセルロース(DHPC)はセルロースに2,3-エポキシ-1-プロパノ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ある。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誘導体を合成し、これにシアノ基、ニトロ基、トリフルオロ基など、大きな双極子モーメントを有する極性基を導入して、その誘電率( $\delta$ )を測定した結果、シアノエチル化DHPC、特に、MS値が2以上の誘導体は室温、1 kHzで $\delta$ が約30と非常に高い値を示すことを見いだした。また、これらの誘導体の多くはサーモトロピック液晶を形成する。そこで、液晶構造と電気的性質との関係、ならびに分子運動性について検討した結果、(i)誘電率は誘導体の相構造(固体、液晶状態、等方性流体)にはほとんど依存しないが、(ii)シアノエチル化DHPC誘導体には、側鎖の局所運動に由来する $\beta$ 緩和と主鎖の分子運動に起因する2つの緩和( $\alpha$ および $\alpha'$ )が存在することを見いだした。

### 放射線分解性高分子材料

山岡仁史  
繊維と工業  
47, 504~509 (平成3年)

分解性高分子材料に関する特集の一部として、放射線による高分子の分解について解説した。まず、高分子に対する放射線の作用を明らかにするために、初期過程、分解と架橋および分解ガスの生成について述べ、高分子材料の照射効果に影響を与える種々の要因について考察するとともに、現在までに得られている汎用高分子材料の放射線安定性に関する比較例を示した。つぎに、代表的な放射線分解型ポリマーとして知られているポリイソブチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリテトラフルオロエチレンおよびセルロースについて、より詳細に実験データの検討を行った。さらに、放射線分解性ポリマーの工業的応用の例について述べ、放射線利用についての最近の話題を紹介した。

## Chemical Structure of Iodine-Doped Polyisoprene

瀬戸 誠, 前田 豊, 松山奉史, 山岡仁史,  
酒井 宏, 増淵伸一, 風間重雄

Hyperfine Interactions

68, 213~216 (平成3年)

最近, 非共役系ジェンポリマーにヨウ素をドーブすることにより高い導電性を示すことが見出されたが, その詳細については不明な点が多い. 本研究においては, 放射性ヨウ素-129を用いて1,4-トランス-ポリイソプレン・ヨウ素系のメスバウア効果の測定を行い, ヨウ素の化学形について検討した. その結果, 添加ヨウ素量が低い場合にはほとんどのヨウ素がポリマーの二重結合に付加する形で消費されるが, 添加量の増加とともに  $I^-$ ,  $I^{-3}$  および  $I^{-5}$  の形で存在するアニオン種が多くなることが明らかにされた. また, さらに添加量が増加すると  $I_2$  分子の形で系中に存在するヨウ素量の増すことが確認された.

## Alignment of Iodine Species in Stretched Polyacetylene Films

瀬戸 誠, 前田 豊, 松山奉史, 山岡仁史, 酒井 宏,  
増淵伸一, 風間重雄, 溝口憲治, 久米 潔

Hyperfine Interactions

68, 217~220 (平成3年)

ヨウ素をドーブすることによって高い電導性を示すことが知られているポリアセチレンの導電機構を検討するために, ヨウ素-129を用いるメスバウア効果の測定を行った. ポリアセチレンの未延伸フィルムにおいて,  $I^-$ ,  $I^{-3}$  および  $I^{-5}$  のアニオン種が存在することが認められ,  $I^{-3}$  および  $I^{-5}$  の各原子は直線状に並ぶこと, その負電荷はそれぞれの中心原子に対して対称的に分布することが確かめられた. 同様の測定をポリアセチレンの延伸フィルムについて行った結果, 入射  $\gamma$  線の方向によりスペクトルに著しい異方性が観測され,  $I^{-3}$  と  $I^{-5}$  はフィルムの延伸方向に平行して直線状に配位していることが明らかになった.

## Effects of Radiation on Hetero-atom-containing Polyacetylenes

山岡仁史, 松山奉史, 増田俊夫, 東村敏延

Radiat. Phys. Chem.

37, 111~113 (平成3年)

塩素やフッ素のようなヘテロ原子を含有するいくつかの置換ポリアセチレンに対して放射線の効果を検討した. ケイ素を含むポリマーはすべて空気中では分解したが, 真空中では分解しなかった. 塩素を含むポリマーの場合, 空気

中および真空中のいずれにおいても分解と架橋が同時に進行した. これらのポリマーの反応様式は置換基の性質に強く依存することがわかった. 得られた結果に基づいて置換ポリアセチレンの放射線に対する反応性と熱安定性との関係について考察した.

## More on the Scattering Function of Helical Wormlike Chains

長阪匡介, 吉崎武尚, 島田次郎, 山川裕巳

Macromolecules

24, 924~931 (平成3年)

らせんみみず(HW)鎖の散乱関数の挙動, 特に散乱ベクトルの大きさ  $k$  が大きい領域での挙動について再検討を行った. まず, すでにHWモデル定数のわかっているラセモダイアドの分率  $f_r$  が0.79のアタクチックポリメタクリル酸メチルについて散乱関数を計算した. ただし, 散乱中心がHW鎖の中心線上に離散的に分布しているとして, 計算を行った. 得られた散乱関数のクラトキープロットには, シンジオタクチック鎖において見られるような第2極大あるいは極小は現われない. このことは, 回転異性体モデルに基づくモンテカルロ法を用いた計算からの予測と一致する. 次に, 散乱関数に対する, 鎖の中心線周りの電子分布の厚みの影響を調べるために, 電子分布モデルとして円筒および接触楕円体モデルを用いて計算を行った. 計算結果から,  $kd \geq 7$  の領域においては, 散乱関数の挙動が大きくモデルに依存することが明らかになった. ただし,  $d$  は円筒の直径である. したがって, 鎖の中心線の散乱関数を評価するために, 中心線周りの電子分布に対して近似的補正を施す従来の解析法には問題がある.

## Scattering Function of Oligo- and Polystyrenes in Dilute Solutions

小山 均, 吉崎武尚, 榮永義之, 林 久夫, 山川裕巳

Macromolecules

24, 932~937 (平成3年)

点収束小角X線散乱(SAXS)カメラを用い, ラセモダイアドの分率が0.59のアタクチックポリスチレン(a-PS)およびそのオリゴマーの散乱関数  $P_s(k)$  を測定した. ここで,  $k$  は散乱ベクトルの大きさである. 測定は, 重量平均分子量  $M_w$  が  $1.48 \times 10^3$  から  $4.0 \times 10^4$  の5試料について, シクロヘキサン中  $34.5^\circ\text{C}(\Theta)$  において  $k \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲で行った. また, 散乱関数に対する溶媒の影響を調べるため,  $M_w$  が  $1.01 \times 10^4$  の試料についてトランスデカリン中  $21.2^\circ\text{C}$  における測定も行った.  $k \leq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲においては, すべての実験データはすでに同じa-PS鎖について決定され

ているモデル定数を用いたらせんみみず(HW)鎖理論を用いて良く説明することができた。ただし、HW鎖の中心線周りの電子分布として円筒モデルを仮定して理論値を評価した。データ解析から得られた円筒の直径は、 $M_w$ が $1.0 \times 10^4$ 以下の範囲で $M_w$ の増加とともに増大する。このことは、1本の高分子鎖上の異なる繰り返し単位が互いに接近すると、散乱に寄与する鎖の有効直径が見掛け上大きくなることを意味する。 $k$ の大きい領域における $P_s$ の挙動は2種類の溶媒中で異なり、 $P_s$ が高分子鎖の周囲の状況に依存することがわかる。今回のSAXSデータをHuberらの小角中性子散乱の結果と比較したところ、予想通り2つの実験結果から評価される高分子鎖の有効直径は異なりSAXSからの値が大きいことが明らかとなった。

### Intrinsic Viscosity of Oligo- and Poly (methyl methacrylate)s

藤井靖久, 玉井良則, 小西利樹, 山川裕巳  
Macromolecules

24, 1608~1614 (平成3年)

ラセモダイアドの分率 $f_r$ が0.79のアタクチックオリゴおよびポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)について、重量平均分子量 $M_w$ が $3.02 \times 10^2$ から $2.83 \times 10^6$ の広い範囲にわたる22試料のアセトニトリル中44.0°C(θ温度)、塩化n-ブチル中40.8°C(θ温度)、およびベンゼン中30.0°Cにおける固有粘度 $[\eta]$ を求めた。2つのθ溶媒中のa-PMMAに対する $[\eta]$ 対 $M_w$ の両対数プロットは、らせんみみず(HW)理論の予測通り、 $M_w$ の小さい領域で1/2より小さい勾配をもち、変曲点を示す。この実験結果と理論との一致は半定量的であるが、アセトニトリル中のデータの解析から決定したHWモデル定数の値は平均2乗回転半径からの結果と一致している。 $M_w$ の大きいところでは塩化n-ブチル中の $[\eta]$ の値はアセトニトリル中の値に比べて約7%大きい。この $[\eta]$ の差はコイル極限での非摂動広がりではなく、Flory-Fox因子のコイル極限值 $\Phi_{\infty}$ の差から生じることがわかった。これはこの分野における定説とは異なる結果である。塩化n-ブチル中のデータはこの $\Phi_{\infty}$ の差を考慮して解析した。ベンゼン中の結果と塩化n-ブチル中の結果との比較から、排除体積効果は $M_w \geq 5000$ で生じることが示される。この $M_w$ の値は還元長約2.9に相当する。この結果は既報のポリスチレンの場合と同様、山川-Stockmayer-島田理論の予測を支持している。

### Intrinsic Viscosity of Oligo- and Polyisobutylenes. Treatments of Negative Intrinsic Viscosities

阿部文明, 榮永義之, 山川裕巳  
Macromolecules

24, 4423~4428 (平成3年)

重量平均分子量 $M_w$ が $1.12 \times 10^2$ から $1.79 \times 10^6$ の広い範囲にわたるオリゴおよびポリイソブチレン(PIB)19試料について、イソ吉草酸イソアミル(IAIV)中25.0°C(θ温度)とベンゼン中25.0°C(θ温度)における固有粘度 $[\eta]$ を求めた。これら2つのθ溶媒中のPIBに対する $[\eta]$ 対 $M_w$ のプロットは $M_w > 10^5$ では勾配1/2の同一漸近直線に従う。IAIV中のデータは $M_w$ が約 $6 \times 10^2$ から $10^4$ の範囲でこの直線からわずかに上にずれ、一方ベンゼン中のデータは $M_w$ が約 $6 \times 10^2$ から $10^5$ の範囲で下にかなり大きくずれる。この分子量範囲では $[\eta]$ の値はベンゼン中に比べIAIV中の方が明らかに大きく、その差は分子量にほとんどよらない。しかし、 $M_w$ (したがって $[\eta]$ )がさらに小さくなると、両者の差は小さくなり、3量体に対応する分子量付近で両者の大小関係は逆転し、最後に $[\eta]$ は両溶媒中とも負となる。この負の固有粘度は、溶媒中のある種の液体構造が溶質分子の近傍で破壊されるというような溶質-溶媒分子間の特殊相互作用によるものと考えられる。このような効果は古典流体力学の枠内では取り扱うことができない。そこで、新たに提案する経験的な方法によってそれらを取り除き、らせんみみず接触ビーズモデルに基づく $[\eta]$ の流体力学理論を用いて上記のデータを解析した。結果はPIB鎖が非常に細く、屈曲性に富み、希薄溶液中で8<sub>3</sub>ヘリックスに近い局所形態を取っていることを示す。

### On the "Universal Constants" $\rho$ and $\Phi$ of Flexible Polymers

小西利樹, 吉崎武尚, 山川裕巳  
Macromolecules

24, 5614~5622 (平成3年)

4種類の屈曲性高分子の高分子量非摂動鎖について、並進拡散係数 $D$ 、固有粘度 $[\eta]$ 、ならびに平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を決定した。用いた高分子ならびに測定溶媒は、シクロヘキサン中34.5°Cおよびトランスデカリン中21.0°Cにおけるアタクチックポリスチレン、アセトニトリル中44.0°Cおよびn-塩化ブチル中40.8°Cにおけるアタクチックポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)、イソ吉草酸イソアミル中25.0°Cにおけるポリイソブチレン、ならびに臭化シクロヘキサン中29.5°Cにおけるポリジメチルシロキサン(PDMS)である。なお、すべての温度はそれぞれの高分子-溶媒

系の $\theta$ 温度である。得られた実験データから、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と流体力学的半径の比 $\rho$ および流体力学的体積と $\langle S^2 \rangle^{3/2}$ の比(Flory-Fox因子) $\Phi$ を評価した。ただし、流体力学的半径および体積はそれぞれ $D$ および $[\eta]$ を用いて定義される量である。得られた結果は次の通りである。PDMSについては、 $\langle S^2 \rangle / M_w$ が重量平均分子量 $M_w$ に依存しなくなる。 $M_w$ の大きな領域においても、 $M_w$ の増加とともに $\rho$ は減少し $\Phi$ は増加する。このことは、いわゆる「素抜け効果」が存在することを意味する。他の高分子については、そのような $M_w$ の大きな領域では、 $\rho$ と $\Phi$ はともに $M_w$ に依存しない。しかし、PDMSについての $M_w$ が無限大における極限值を含め、(分子量分布に関する補正を行った) $\rho$ と $\Phi$ の値は、アセトニトリル中における $\alpha$ -PMMAを除いて、実験誤差範囲内で普遍的のようである。さらに詳しい理論的考察も行う。

#### Activation Energy of Local Polymer Motions Estimated from the Fluorescence Depolarization Measurements

横塚俊亮, 岡田康雄, 東条泰久, 佐々木隆, 山本雅英

Polymer Journal

23, 95~101 (平成3年)

蛍光偏光消滅法で測定した高分子鎖の局所運動の活性化エネルギーを検討した。蛍光プローブ、アントラセンを結合したポリスチレンおよびポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)の希薄溶液について、種々の溶媒中で平均の緩和時間およびその活性化エネルギーを測定した。データをKramersの理論に基づくHelfandの一般式で解析した。結果は、貧溶媒中の活性化エネルギーは良溶媒中よりも大きいことを示し、高分子-溶媒間の摩擦(近距離相互作用)だけでなく高分子の拡がり(遠距離相互作用)によっても影響されることが分かった。

#### Fluorescence Depolarization Study on Local Motions of Anthracene-Labeled Poly (alkyl methacrylate)s in Dilute Solutions and Evaluation of Their Chain Stiffness

佐々木隆, 有沢治幸, 山本雅英

Polymer Journal

23, 103~115 (平成3年)

主鎖の中央にアントラセンを結合したポリメタクリル酸アルキル(メチル(PMMA), エチル(PEMA), イソプロピル(PiPMA))の希薄溶液における局所運動を蛍光偏光消滅法により研究した。高分子鎖の動的剛直性を表わすパラメータ $T_m$ および静的剛直性を表わすパラメータ $S^{-1}$ を時間

分解蛍光異方性比から評価して、両者の間に正の相関があることを見出した。またらせんみみず鎖モデルの静的剛直性を表わすパラメータ $\lambda^{-1}$ を計算し、 $T_m$ との関係を調べたところ正の相関があることより、これらのポリマー鎖では動的に剛直なものは静的にも剛直であることが明らかとなった。PiPMAはPEMA, PMMAに比べて動的にも静的にも剛直である。

#### Fluorescence Polarization Method for Studying Molecular Orientation of Mono- and Multilayered Polyimide Films Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique

伊藤紳三郎, 菅野公一, 大森 智, 小野木禎彦,

山本雅英

Macromolecules

24, 659~665 (平成3年)

ポリイミド単分子膜および多層膜の分子配向を蛍光偏光法により測定した。微弱な光強度でも高感度で測定できるため、ナノメートル級の超薄膜の分子配向をこの方法でもとめることができた。まず蛍光プローブとしてペリレン系色素を合成してポリアミック酸に導入した。蛍光ラベルされたポリアミック酸をアルキル塩として水面上で単分子膜とし、ラングミュア-ブロッグレット法(LB法)により石英基板上に積層した。このようにして作成された膜は化学処理によりポリイミド化した後も基板上で2次元配向分布を示した。蛍光異方性より、分子配向の2次モーメント $\langle \cos^2 \omega \rangle$ は0.54~0.58と定められた。その配向軸は膜の引き上げ方向と一致していた。このLB膜表面をもつ基板は、通常のラビング処理をした基板と同じように、液晶分子を良く配向させることができた。その配向能は蛍光法により測定された表面分子配向と良い相関を示した。

#### Triplet Energy Transfer of the Intramolecular System Having Benzophenone and Dibenz [b,f]azepine at the Chain Ends : Chain Length Dependence

片山秀昭, 丸山昭吾, 伊藤紳三郎, 辻井敬亘,

土田 亮, 山本雅英

J. Phys. Chem.

95, 3480~3486 (平成3年)

励起三重項エネルギーの供与基としてベンゾフェノン(BP)基, 受容基としてジベンゾアゼピン(DBA)基をメチレン鎖の両末端にもつ化合物を合成して、分子内三重項-三重項エネルギー移動をリン光の時間減衰曲線およびナノ秒レーザーホトリシスにより研究した。剛体溶媒中および

PMMAマトリックス中において、メチレン鎖長  $n$  が 5 以下のものは 1 に近いエネルギー移動効率を示した。エネルギー移動速度について Dexter 式を適用し、コンホメーション解析によって得られる末端間距離を用いて計算すると、リン光の時間減衰の鎖長効果を良く再現することができた。エネルギー移動速度は鎖長に著しく依存し、メチレン基の数が一つ増加すると移動速度は約十分の一に減少した。これらの結果は分子内エネルギー移動が through-space 機構によることを示唆している。

### Layered Structure of Langmuir-Blodgett Polymer Films Measured by Interlayer Energy Transfer

大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英  
Macromolecules

24, 2377~2384 (平成3年)

ポリビニルオクタール(PVO)に励起エネルギーの供与基としてフェナントレン(P), 受容基としてアントラセン(A)を導入した。これらの高分子は純水上で単分子膜となり、ラングミュアプロジェクト法により基板上に累積することができる。また膜厚が層数に比例して増加することがエリプソメトリーでも確かめられた。 $n$ 層のPVOをPおよびAを含むPVOではさんだPnA試料を作成し、種々の $n(n=0\sim 8)$ の膜でエネルギー移動速度を解析することにより層構造を評価した。理想的な層構造から予想されるエネルギー移動速度と実験結果が一致しないことから、若干の構造緩和が膜中で起こっていることが予見された。層の垂直方向にクロモホアがガウス分布をしているとして移動速度を理論的にもとめ実験結果と比較したところ、良好一致が得られた。このようにエネルギー移動現象を利用して分子レベルでのミクロな構造変化を感度良く、しかも定量的に評価できることが明らかとなった。

### Excited Triplet State in Polymer Matrix— Poly(benzyl methacrylate) Film

片山秀昭, 伊藤紳三郎, 山本雅英  
J. Photopolymer Science and Technology

4, 217~220 (平成3年)

メチルメタクリレートとベンジルメタクリレートの共重合体をもちいて、フィルム中での励起エネルギー移動、エキシマー形成、光分解反応を調べた。このポリマーの三重項状態はベンジル基濃度によって大きく変化し、フィルム中で $1.75\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の濃い試料では三重項エキシマーを形成した。紫外線を照射した試料は強く短寿命のリン光発光を示し、そのスペクトルはエキシマーと異なり振動

構造を有していた。これらの結果より、ベンジルメタクリレート基が紫外線により光分解をおこし、フェニルケトン構造をもつ生成物を与えることが示された。

### Two-Photon Ionization of Aromatic Molecules in Polymer Matrices

土田 亮, 坂井 互, 三宅宗博, 山本雅英  
J. Photopolymer Science and Technology  
4, 221~224 (平成3年)

ペリレンをドーパントとして含む高分子キャスト皮膜における、2光子励起イオン化によるホトクロミズム現象が調べられた。この高分子皮膜は、強力なレーザーの励起により、紫色に着色する。紫色着色はその後、室温空气中で数時間をかけて消色するが、この現象は2光子イオン化によるペリレンカチオンラジカルの生成と、それに続く放出電子と親イオンとの再結合に起因する。再結合の速度は、用いた高分子のガラス転移温度、クロモホアのイオン化ポテンシャル、高分子の電子親和力、そして観測温度によって大きく変化した。本報告では、比較的強い電子親和力を持つ高分子皮膜が研究対象とされ、それぞれの電子親和性官能基の効果が検討された。芳香族ポリエステルであるU-ポリマーが脂肪族系の高分子より強い電子親和性を示し、2光子励起イオン化により500~600nmに芳香族エステルアニオンラジカルと帰属される吸収バンドが見られた。芳香族エステルの強い電子親和性が、放出電子をアニオンラジカルとして捕捉して安定化することにより、良好なホトクロミズムを起こした。

### Photochemical Reaction of Polymers Having Arylketone and Tertiary Amine as Pendant Groups

椿山教治, 葛葉昌彦, 吉村和秀, 山本雅英, 西島安則  
Polymer Journal

23, 781~788 (平成3年)

$M_1$ に4-ビニルベンゾフェノン(VBP)または4-(2-ナフチル)スチレン(NSt),  $M_2$ に2-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)または4-ジメチルアミノスチレン(DMASt),  $M_3$ にメタクリル酸メチルを用いて、二成分( $M_1/M_2$ )共重合体および三成分( $M_1/M_2/M_3$ )共重合体をラジカル重合した。得られた共重合体フィルムを光照射(300nm以上)し、ゲル分率を測定することにより光架橋を検討した。VBP( $n, \pi^*$ )を含むポリマーの光架橋はアミンの存在により著しく加速されるが、NSt( $\pi, \pi^*$ )ポリマーではその効果はわずかであった。アミンでも脂肪族アミン(DMAEMA)の方が芳香族アミン(DMASt)より

効果が大きかった。吸収および蛍光スペクトルは、芳香族ケトンが脂肪族アミンよりも芳香族アミンと強く相互作用していることを示したが、これはラジカル生成にはつながらないことが分かった。

### Temperature Dependence of Probe Diffusion in Bulk Polymer Matrices

Hongdoo Kim, Dean A. Waldow, Charles C. Han, トランコンクイ, 山本雅英  
Polymer Communications  
32, 108~112 (平成3年)

強制レイリー散乱法を用いて各種ポリマー中に分散した光退色性プローブの拡散係数の温度依存性を測定した。本法を用いることによりほとんど8桁の範囲の自己拡散係数を測定することができた。自己拡散係数の温度依存性はすべてのポリマーについてWLF式によってよく記述された。またおのおののポリマーのデータをシフトすることによりWLF式で記述される1本のユニバーサル曲線を得ることができた。

### Laser Photolysis Studies on the Intramolecular Dimer Radical Cations Formed in 1,3-Dipyrenylpropanes

土田 亮, 辻井敬巨, 大岡正孝, 山本雅英  
J. Phys. Chem.  
95, 5797~5802 (平成3年)

ビレン化合物において、分子内ならびに分子間で生成したダイマーカチオンラジカルの構造と安定化エネルギーとが、紫外・可視そして近赤外領域におけるナノ秒レーザーホトリシス測定により求められた。3種類のビレン2量体化合物、1,3-ジ(1-ビレニル)プロパン (1 Py 1 Py)、1-(1-ビレニル)-3-(2-ビレニル)プロパン (1 Py 2 Py)、1,3-ジ-(2-ビレニル)プロパン (2 Py 2 Py) は、アセトニトリル溶媒中の電子移動消光により、それぞれの分子内ダイマーカチオンラジカルを生成した。1 Py 1 Pyと2 Py 2 Pyとは、その電荷共鳴吸収帯(CRバンド)を1600nmに示し、これは2つのビレン環が完全に重なったコンホメーションをとったものと帰属された。これに対し、1 Py 2 Pyは2200nm以上にCRバンドを示し、部分重なり型のコンホメーションしかとれないことにより、完全重なり型よりも2.4kcal/mol不安定であることが示された。分子間で形成されたビレンダイマーカチオンラジカルは、1450nmにCRバンドを示し、これは完全重なり型より0.9kcal/mol安定で、環反発を軽減したコンホメーションであることがわかった。

### Structure and Stability of Dimer Radical Cations of Poly(vinylnaphthalene)s Studied by Charge-Resonance Band Measurement and Radical-Cation-Transfer Method

辻井敬巨, 土田 亮, 伊藤紳三郎, 山本雅英  
Macromolecules  
24, 4061~4066 (平成3年)

3種のジナフチルプロパン異性体と、ポリビニルナフタレンにおける分子内ダイマーカチオンラジカルの電荷共鳴吸収帯(CRバンド)が、レーザーホトリシス測定により求められた。1-(1-ナフチル)-3-(2-ナフチル)プロパンにおいては、2つのナフタレン基は部分重なり型のコンホメーションしかとれず、1050nmにCRバンドを示す。これに対し、1,3-ジ(1-ナフチル)プロパンと1,3-ジ(2-ナフチル)プロパンとは、そのナフタレン基が完全重なり型のダイマーカチオンラジカルを生成できるため、このCRバンドは1250nmに観測された。これは、部分重なり型が、互いの環をずらすことによってその反発力を軽減した結果である。この関係は、さらにレーザーホトリシスによるイオンラジカル移動法の実験で確認された。ポリビニルナフタレン鎖中に形成された分子内ダイマーカチオンラジカルのCRバンドは、そのダイマーモデル化合物のそれらと同じであった。これは、ナフタレン基においては3個以上の発色団が関与した電荷共鳴安定化が見られないことを示し、カルバゾール発色団とは異なった。

### Fluorescence Spectroscopy for a Cellulose Tri(octadecanoate) Monolayer at the Air/Water Interface

伊藤高廣, 辻井敬巨, 福田 孟, 宮本武明,  
伊藤紳三郎, 浅田智之, 山本雅英  
Langmuir  
7, 2803~2807 (平成3年)

気水界面に展開された単分子膜の構造変化を蛍光法を用いてその場観察することを試みた。試料として、電子顕微鏡により膜構造がよく調べられているセルローストリアルキルエステル、Cell-OCO(CH<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>CH<sub>3</sub>を用いた。本研究では主にn=18のエステルを用い、この側鎖の一部に蛍光基としてビレン基を導入した。種々の表面圧での発光強度、エキシマー形成、酸素消光などの蛍光現象は、電子顕微鏡で観察された膜構造と対応して説明することができた。とくに水面膜の特徴として、空気中の酸素により著しく消光されるということが挙げられる。界面そのものに存在している蛍光基は雰囲気の変化に鋭敏に反応することがわかった。これらの結果より、蛍光法が水面膜の有効な観測方法

であることが実証することができた。

### Studies of Conformation and Electronic Structure of the Radical Cations of 2,4-Di(*N*-carbazolyl)pentane and 1,3-Dinaphthylpropanes in Fluids and in Rigid Matrices by Optical Spectroscopy and Molecular Orbital Analyses

辻井敬亘, 土田 亮, 山本雅英, 百瀬孝昌, 志田忠正  
J. Phys. Chem.,  
95, 8635~8640 (平成3年)

前報で報告された2,4-ジ(*N*-カルバゾリル)ペンタンと、1,3-ジナフチルプロパンとにおける分子内ダイマーカチオンラジカルの構造と安定化エネルギーとの関連が、室温溶液中におけるレーザーホトリシスの結果と、低温剛体溶媒中における放射線による結果とを比較することにより確認された。これらの実験結果は、コンホメーションと電子遷移についてのエネルギー計算の結果と一致した。

### Laser Photolysis Studies on [2 + 2]-Photocycloreversion and Photoisomerization Reactions of *trans*- and *cis*-1,2-Di(1-pyrenyl)cyclobutane Dimers through Radical Ion Intermediates

土田 亮, 山本雅英, 西島安則  
Bull. Chem. Soc. Jpn.,  
64, 3402~3410 (平成3年)

1-ビニルピレンのシクロブタン2量体である。トランスまたはシス-1,2-ジ(1-ピレニル)シクロブタンの、光開裂ならびに光異性化における過渡イオンラジカル中間体が、ナノ秒レーザーホトリシス測定、反応生成物分析、反応量子収率測定から明らかにされた。電子受容体の添加により、シクロブタンダイマーのダイマーカチオンラジカルが生成し、これは1-ビニルピレンへと開裂をおこした。ところが、電子供与体の添加により生成させたアニオンラジカルはダイマーアニオンラジカルを生成せず、その電子は一方のピレン環に局在したままであり、開裂反応は大きく押さえられた。これは、カチオン状態におけるシクロブタン環の電子密度の減少が環開裂を促進したことを意味する。電子供与体も受容体も添加しない系においても、協奏的な環開裂が励起一重項状態ならびに励起三重項状態から観測されたが、励起状態に対する極性溶媒の安定化のため、アセトニトリル溶媒では開裂量子収率が非極性のベンゼン溶媒と比べて半分にまで低下した。

### 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  
日本化学繊維研究所講演集  
48, 35~42 (平成3年)

各種ビニルポリマーの主鎖中央に蛍光プローブ、アントラセンを化学結合した試料を合成し、これらのポリマーの希薄溶液における高分子鎖の局所運動を蛍光偏光解消法により測定した結果の概要を報告した。高分子鎖の局所運動はGDLモデルでよく記述できるが、緩和時間 $T_1$ 、 $T_2$ をもつ2個の指数関数の和の形で表わされることを明らかにした。得られた高分子鎖の動的剛直性の順序は次のようになった。ポリメタクリル酸イソブチル>ポリメタクリル酸メチル>ポリメタクリル酸エチル>ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン>ポリスチレン。また静的剛直性もこの順序になり、動的剛直性と正の相関をもつことが明らかとなった。緩和時間の温度依存性から、ポリマーの局所運動の緩和時間が長いほど活性化エネルギーが大きいことを明らかにした。

### Energy Transfer and Migration in Polymer LB Films

山本雅英, 伊藤紳三郎, 大森 智  
Photochemical Processes in Organized Molecular Systems (K. Honda Ed., North-Holland, Amsterdam)  
329~341 (平成3年)

発色団をもつポリ(ビニルオクタール)のラングミュアプロジェクト(LB)膜は層間で効率良く励起エネルギー移動・伝達を起こす。これは高分子LB膜の特徴であり、高分子鎖に結合した発色団が層内で均一に分布することおよび高分子LB膜の一層当りの厚さが薄いことに帰因することを明らかにした。また層間エネルギー移動効率の時間変化からLB累積膜が時間と共に構造緩和を起こすことを明らかにした。

# 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カ月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書、並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受けて文部大臣に報告しなければならない。

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

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

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

第18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. 49

(Annual Report of the Research Institute for  
Chemical Fibers, Vol.49, 1992)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

---

日本化学纖維研究所 第49回講演集

1992年11月15日 印刷

1992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 井村裕夫

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. 49  
(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 49)

November 1992