

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 50 集

1993年11月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 50 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 50
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 50)

November 1993

1993年11月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第50集

〔第50回講演会：日時・平成4年11月20日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

1. 置換アセチレンポリマーの放射線照射効果.....	(1)
京大工・高分子化学教室 山 岡 仁 史	
京大・原子炉実験所 松 山 奉 史	
2. ジヒドロキシプロピルセルロース／ボラックス／水溶液系のゲル化機構.....	(9)
京大・化学研究所 宮 本 武 明, 佐 藤 貴 哉	
辻 井 敬 亘, 福 田 猛	
3. 繊維の異方性力学特性の研究.....	(17)
京大工・高分子化学教室 川 端 季 雄	
4. セグメント化ポウエタンの力学特性.....	(25)
京大・生医工研センター 升 田 利史郎, 瀧 川 敏 算	
5. スチレンおよび α -メチルスチレンのリビングカチオン重合と末端官能性ポリマーの合成.....	(31)
京大工・高分子化学教室 東 村 敏 延, 澤 本 光 男	
6. 繊維形成術の変遷.....	(39)
ユニチカ株式会社 松 谷 浩 一	
7. キメラペプチドホルモンによる異種レセプターの同時活性化.....	(51)
京大工・高分子化学教室 今 西 幸 男, 木 村 俊 作	
矢 野 勝 彦	
8. 高分子LB膜の熱的構造緩和.....	(59)
京大・高分子化学教室 山 本 雅 英, 伊 藤 伸三郎	
上 野 貴 由	
研究報告抄録.....	(81)

置換アセチレンポリマーの放射線照射効果

山岡 仁史^{*1}, 松山 奉史^{*2}
H. Yamaoka T. Matsuyama

1. はじめに

アセチレンを重合して得られるポリマーに適当なドーパントを添加すると高い導電性を示すことはよく知られており、近年、ポリアセチレンに関しては多くの研究が報告されている。しかし、置換アセチレンのポリマーについては高分子量の重合物を得ることが困難であったために、その物性や応用に関する実験はまだほとんど行われていない。

本研究においては、まず脂肪族および芳香族の炭化水素系置換ポリアセチレンの照射効果について検討し、主鎖に二重結合をもたないビニル系ポリマーとの比較を行った。さらに、原子番号の高い元素を含むポリマーは放射線を効率よく吸収することが知られているので¹⁾、ケイ素や塩素などのヘテロ原子を含む置換ポリアセチレンを試料として照射効果について検討するとともに、新しい電子線レジストとしての可能性を探索するために、これらのポリマーにおける熱安定性と放射線感受性との関係についても検討した。

2. 実験

種々の置換アセチレンの重合は、5族あるいは6族の遷移金属系触媒を用いて、平均分子量が5～200万のポリマーを調製した²⁾。粉末状あるいはフィルム状試料の放射線照射はCo-60 γ 線源により、空気中あるいは真空中において40℃で行った。照射前後のポリマーの分子量および分子量分布(MWD)は、GPC測定によりポリスチレン換算の値として決定した。

照射後、ゲルが生成しない系での主鎖切断のG値(G_s : 系に吸収された放射線エネルギー100 eV当りにおこる主鎖切断数)および架橋のG値(G_x)は式(1)および(2)によって求めた³⁾。

$$1/M_n = 1/M_{n,0} + (G_s - G_x)D/100N \quad (1)$$

$$1/M_w = 1/M_{w,0} + (G_s - 4G_x)D/200N \quad (2)$$

ここで、 $M_{n,0}$ と $M_{w,0}$ は照射前ポリマーの数平均および重量平均分子量、 M_n と M_w は総線量 D の放射線を吸収した後のポリマーにおける数平均および重量平均分子量であり、 N はアボガドロ数である。また、照射後、ゲルが生成するような系におけるG値の決定はCharlesby-Pinner式として知られる次式によって行った⁴⁾。

$$s + s^{1/2} = G_s / 2G_x + 100N / DG_x M_{w,0} \quad (3)$$

$$\alpha_t = m / (1/M_n - 1/M_{n,0}) \quad (4)$$

ここで、 s は可溶部分の分率(ゾル分率)である。

各ポリマーの熱分解性を推定するために α_t 値(主鎖切断の確率)を導入し、式(4)によってその値を算出した⁵⁾。ここで、 M_n は空气中120℃で20時間加熱した後の数平均分子量であり、 m はモノマー単位の分子量である。

^{*1} 京都大学工学部高分子化学教室

^{*2} 京都大学原子炉実験所

3. 結果および考察

3.1 炭化水素系ポリマー⁶⁾

置換基の異なる炭化水素系ポリマーについて、照射前および照射後にGPC測定を行った1例を図1に示す。照射効果は置換基の種類によって著しく異なり、脂肪族系ポリマーの分子量変化が顕著

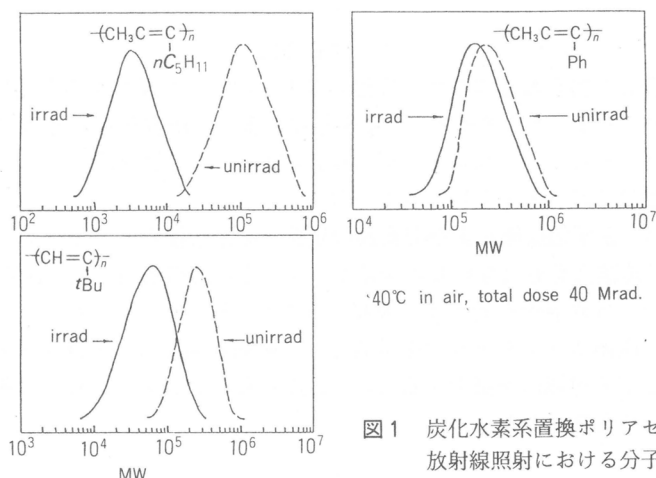


図1 炭化水素系置換ポリアセチレンの放射線照射における分子量変化

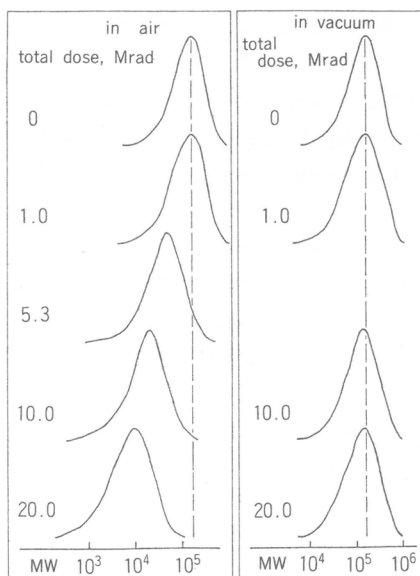


図2 ポリ-2-オクテンの真空中および空气中照射における分子量変化

であるのに対して、芳香族系ポリマーの場合は放射線に比較的安定であることがわかる。これは主鎖に二重結合をもたないビニル系ポリマーの場合と同様の傾向であり、吸収された放射線エネルギーが芳香環によって非極在化されることによる安定化効果である。ここで放射線分解性の大ききことが確かめられたポリ-2-オクテンについて詳細に検討した結果、図2に見られるように、空气中照射

において照射線量の増加とともにMWDのピークは低分子量側に移行するが、初期のMWDをほぼ保ったままで分解が進行するという特徴を示す。一方、真空中照射ではMWDのピーク位置は照射線量によらずほとんど一定であった。すなわち、この分解においては放射線により誘起される酸化反応が重要な過程であることは明らかであり、これは照射ポリマーのIR測定において、線量の増加とともにC=O基による吸収が増大し、大線量照射の試料ではOH基に基づく吸収が増加することからも確認されている。ここで興味のあることは、分子量の低下とこれら極性基の導入によってポリマーの溶解性が著しく変化することで、大線量照射を受けたポリマーは非溶媒であったメチルエチルケトンやアセトンに容易に溶解することが見いだされた。また、このポリマーの G_s 値は、10Mrad以上の照射において10程度の一定値となることが確かめられ、従来から放射線分解しやすいポリマーとして知られているメタクリル酸メチル(G_s : 1.8~3.7)^{7~10)}やポリイソブテン(G_s : 2.8~5.0)^{11~13)}よりも大きい G_s 値を示した。しかし、後述するように、脂肪族系の置換ポリアセチレンは熱安定性に乏しいので、実用的な観点からは問題が多いと考えられる。

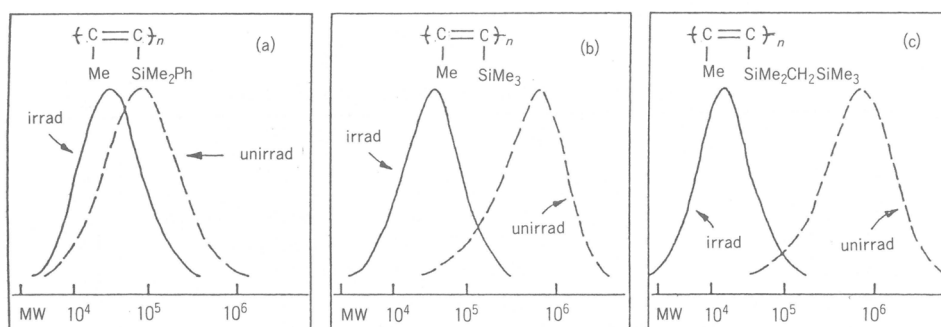


図3 含ケイ素2置換ポリアセチレンの放射線照射における分子量変化

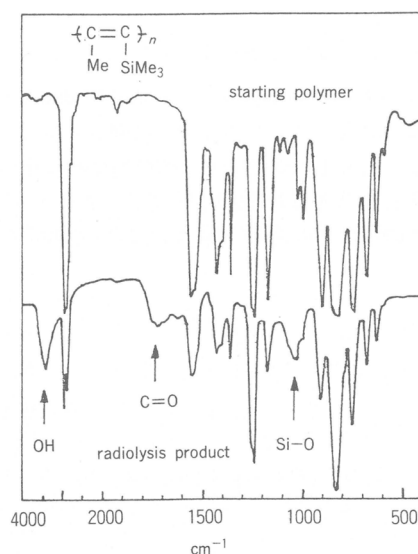


図4 ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]における照射前および照射後のIRスペクトル

3.2 含ケイ素系ポリマー¹⁴⁾

応用面から見ると、上述の脂肪族系ポリマーは熱的に不安定であるため、熱安定性に優れる含ケイ素系ポリマーについて検討した。3種類の代表的な含ケイ素2置換ポリアセチレンの照射前および照射後におけるMWDの変化を、図3に示す。いずれかの系においても、空气中照射により分子量は低下するが、MWDはほとんど変化しなかった。しかし、真空中照射では分子量変化が認められないことから、炭化水素系ポリマーの場合と同様に酸素の存在が重要であることは明らかである。たとえば、ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン] [図3(b)] の場合には、図4に示すように照射量の増大とともに分解ポリマーのIRスペクトルに、OH基、C=O基およびSi-O結合に基づく吸収があらわれ、また、未照射ポリマーが溶けないジエチルエーテル、アニソール、ジクロロメタンなどの極性溶媒に溶けるようになることから、段階的に酸化反応が進行するものと考えられる。種々の含ケイ素置換ポリアセチレンにおける G_S 値を表1に示す。1置換体と2置換体との間には明確な差は観測されず、一般に、長いアルキル基をもつポリマーの G_S 値は大きく、フェニル基を含むポリマーの G_S 値は小さいという傾向が認められた。

表1 種々の含ケイ素置換ポリアセチレンにおける G_X 値

$(-CR=CR'-)_n$		G_S	$(-CR=CR'-)_n$		G_S
R	R'		R	R'	
Me	SiMe ₃	1.2	H	CH(<i>n</i> -C ₈ H ₇)SiMe ₂ - <i>n</i> -C ₈ H ₁₃	2.3
Me	SiMe ₂ - <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1.7	H	CH(<i>n</i> -C ₈ H ₇)SiMe ₂ Ph	1.2
Me	SiMe ₂ Ph	0.6	H	CH(<i>n</i> -C ₈ H ₁₁)SiMe ₃	1.6
Me	SiMe ₂ CH ₂ SiMe ₃	1.7	H	SiMe ₃	0.3
Me	SiMe ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SiMe ₃	1.7			
Me	SiEt ₃	1.9			

40°C in air, total dose 40 Mrad.

3.3 含塩素系ポリマー¹⁵⁾

$(-CCl=CR-)_n$ の一般式で表わされる含塩素系ポリマーの照射効果は、置換基の種類によって大きく異なる。置換基がアルキル基の場合、*n*-C₄H₉ポリマーは図5に見られるように空气中で主鎖切断がおこり、その G_S 値は5.4であった。しかし、真空中では部分的なゲル化が観測された。このゲル化反応はメチレン鎖長の増加とともに顕著となり(表2)、*n*-C₆H₁₃ポリマーでは大線量の照射でほぼ完全なゲルが生成した(図6)。この結果をもとに、式(3)を用いて解析を行い、 G_X および G_S としてそ

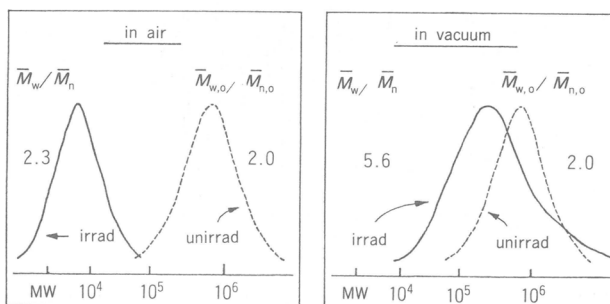


図5 ポリ(1-クロロ-1-ヘキシン)の放射線照射における分子量変化

表2 含塩素置換ポリアセチレンの放射線照射
におけるゲル形成分率

$(-\text{CCl}=\text{CR}-)_n$ R	Gel fracion(Wt%)	
	In air	In vacuo
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0	14
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	20	50
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	45	97
Ph	0	0

40°C, total dose 40 Mrad.

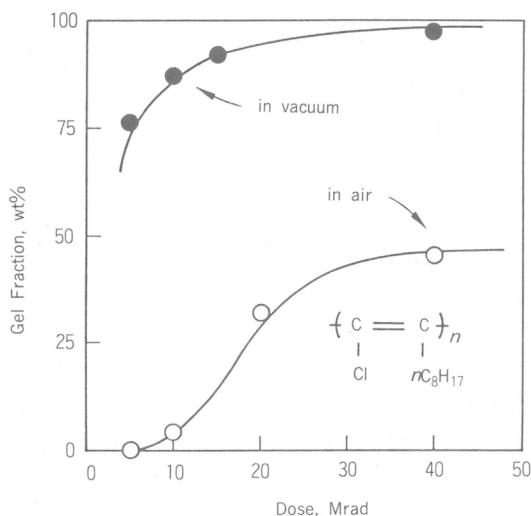


図6 ポリ(1-クロロ-1-デシン)の放射線照射におけるゲル形成挙動

れぞれ1.1および0.2が得られたことから、この系列は架橋型に属するポリマーであると結論される。また、この G_x 値は、ポリ塩化ビニル($G_x: 0.33$)¹⁶⁾よりも大きく、天然ゴム($G_x: 1.3$)¹⁷⁾とほぼ同等の値であり、比較的架橋しやすいポリマーである。照射後のポリマーについて元素分析を行った結果は、いずれの場合にも塩素含有量が減少していることから、これらの反応には塩素の脱離をともなう素過程が関与するものと考えられる。ただ、ポリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)の場合は、空气中照射における分子量変化はほとんど認められず、真空中でのゲル化も観測されなかった。これは、他の芳香族ポリマーの場合と同様にフェニル基の安定化効果によるものであり、たとえ塩素の脱離がおこっても後続反応が抑制されるものと推測される。

4. 放射線分解性と熱分解性との比較

図7は、含ケイ素系ポリマーを中心に放射線分解性(G_s)と熱分解性(α_1)との関係を示しものである。図中の点線は、炭化水素系ポリマーの傾向をあらわすが、ヘテロ原子の導入によって熱安定性が向上することは明らかであろう。また、一般に、放射線分解しやすいポリマーほど熱分解も受けやすいが、その傾向は置換基の種類によって大きく異なることが確認された。とくに、 $[-\text{CCl}=\text{CR}-]_n$

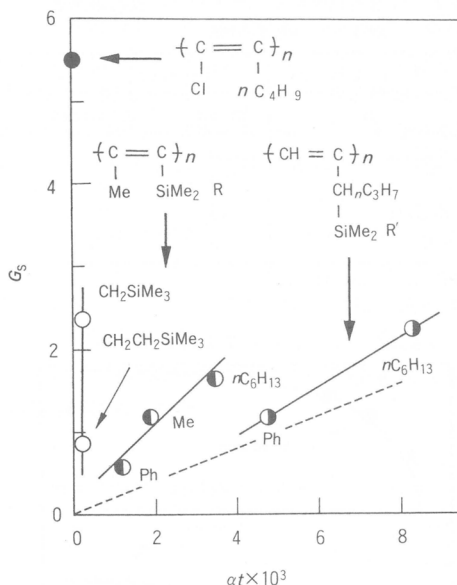


図7 種々の置換ポリアセチレンにおける放射線分解性と熱分解性との関係

$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-})_n$, $[-\text{CMe}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{-}]_n$, $[-\text{CMe}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{-}]_n$ などのポリマーでは、大きい G_s 値をもつにもかかわらず熱安定性に優れ、しかもこれらのポリマーのガラス転移温度はいずれも 200°C 前後と高い値を示すことから、電子線レジスト材料として有望であると期待される。

5. おわりに

このように置換アセチレンポリマーの照射効果においては、含まれる元素や置換基の種類を変えることによって誘起される反応が著しく異なることから、放射線ビームの種類を変化させることによって特異な反応の起こることが予測され、放射線加工の観点から今後の発展が期待される新しい高分子素材である。

謝 辞

本研究においては、試料として用いた各種の置換ポリアセチレンを提供していただいた京都大学工学部高分子化学教室の東村敏延、増田俊夫両先生に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) W. Schnabel, H. Sotobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **9**, 297(1983).
- 2) T. Masuda, T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121(1986).
- 3) W. Schnabel, "Polymer Degradation", Chap. 5, Hanser, Munchen, 1981.
- 4) A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", Chap. 11, Pergamon Press, London, 1960.
- 5) T. Masuda, B. -T. Tang, T. Higashimura, H. Yamaoka, *Macromolecules*, **18**, 2369(1985).
- 6) T. Higashimura, B. -T. Tang, T. Masuda, H. Yamaoka, T. Matsuyama, *Polym. J.*, **17**,

393(1985).

- 7) L. A. Wall, D. W. Brown, *J. Phys. Chem.*, **61**, 129(1957).
- 8) S. Okamura, Y. Oishi, S. Ijichi, *Isotopes Radiat.*, **2**, 392(1959).
- 9) A. R. Schultz, P. I. Roth, *J. M. Berge, J. Polym. Sci., A*, **1** 1651(1963).
- 10) C. David, D. Fuld, G. Geuskens, *Makromol. Chem.*, **139**, 269(1970).
- 11) A. Alexander, R. M. Black, A. Charlesby, *Proc. Roy., Soc., London, Ser. A*, **232**, 31 (1955).
- 12) J. Dannon, *J. Chem. Phys.*, **62**, 281(1965).
- 13) D. T. Turner, *J. Polym. Sci., A*, **2**, 1699(1964).
- 14) B. -T. Tang, T. Masuda, T. Higashimura, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci., Pt. A, Polym. Chem.*, **27**, 1197(1989).
- 15) B. -T. Tang, T. Masuda, T. Higashimura, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci., Pt. B, Polym. Phys.*, **28**, 281(1990).
- 16) A. Charlesby, S. H. Pinner, *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A*, **289**, 367(195).
- 17) A. Chapiro, "Polymer Handbook(Eds. J. Brandrup, E. H. Immergut)", 2nd Ed., p. II-481, Wiley, New York, 1975.

ジヒドロキシプロピルセルロース/ボラックス/ 水溶液系のゲル化機構

宮本 武明^{*1}, 佐藤 貴哉^{*2}, 辻井 敬巨^{*1}, 福田 猛^{*1}
T. Miyamoto T. Sato Y. Tsujii T. Fukuda

1. はじめに

直鎖状高分子に化学的または物理的な架橋を導入すると、その溶液はしばしばゲル化する。この現象に関する最も基本的な問題は、ゲル化に要する最小の架橋密度(臨界架橋密度)と高分子の濃度および分子特性(分子量と分子量分布、分子鎖の広がりなど)の相関である。この問題に対する理論的・実験的研究は古くから極めて数多く報告されてきたが、未だ十分な理解は得られていない¹⁻⁵⁾。

(2,3-ジヒドロキシ)プロピルセルロース(DHPC)の水溶液はボラックス, $B(OH)_3$ の存在下で熱可逆性ゲルを形成するが、このゲル化はDHPC側鎖末端の1,2-ジオールサイトとホウ酸イオンの2:1錯体を架橋点として進行するものと考えられている。本研究は、この錯体形成という微視的な現象とゲル化という巨視的な現象の相関を定量的に明らかにすることを通じて、上記の問題に一つの解答を与えることを試みたものである^{6,7)}。研究の主な特色は2点ある。第1は、 ^{11}B -NMR法により2:1錯体の数、したがって架橋点数を正確に評価し得たこと、第2は、同一分子内の環形成に伴う複雑化を避けるため、比較的低重合度のDHPC試料を使用したことである。セルロース誘導体はかなり剛直な高分子であり、このため分子内環化が生じにくいこともこれをモデル系に選定した理由である。

2. 実験

2.1 平衡定数の決定

試料として用いたDHPCの合成は、分子鎖内置換基分布が均一な誘導体とするために、非水系セルロース溶媒であるジメチルアセトアミド-LiCl系溶媒を用い、2-エポキシプロパノール(グリシドール)を反応させることによって合成した^{8,9)}。試料の置換度(DS)およびモル置換度(MS)は ^{13}C -NMR、分子量および分子量分布はGPC法(ポリエチレンオキサイド基準)により評価した⁹⁻¹²⁾。用いた試料の特性化結果をTable 1に示す。

Table 1 Molecular characteristics of DHPC samples(I)

Sample code	$10^{-4} M_n^{a)}$	MS	DS	$\bar{l}^{b)}$	DE ^{c)}
DHPC-4	0.8	4.4	1.2	3.7	1.5
DHPC-6	1.2	6.3	1.2	5.1	1.8
DHPC-1	1.2	1.0	0.9	1.1	(1.0) ^{d)}

a) Values estimated by a poly(ethyleneoxide)-calibrated GPC analysis.

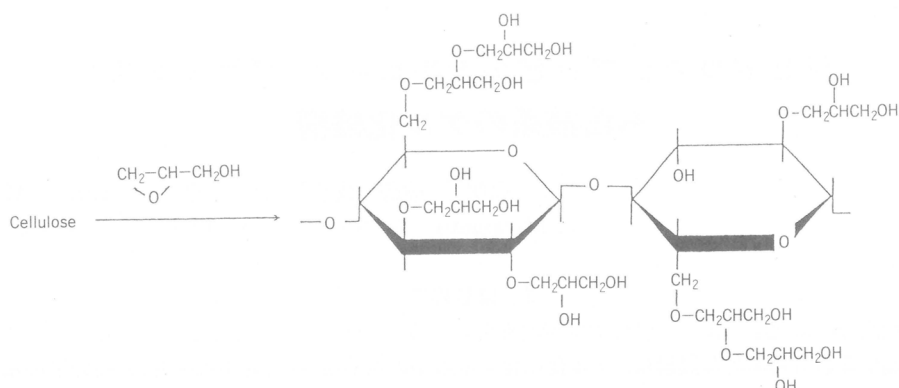
b) Mean length of side chains; $\bar{l} = MS/DS$.

c) Number of side-chain α , β -diol sites per anhydroglucose unit.

d) Assumed value.

^{*1} 京都大学化学研究所

^{*2} 日清紡(株)東京研究センター



系の平衡定数は、ボラックス濃度を $[B_T]=0.01M$ とし、試料を所定濃度になるように溶解した後、 ^{11}B -NMR法により算出した。

2.2 ゲル-ゾル状態図の作成

試料として分子量の異なる3種類のDHPCを用いた。これらの試料のDS, MS, グルコース残基当りの1,2-ジオールサイトの数(DE), 数平均分子量(M_n), 固有粘度 $[\eta]$, および $[\eta]$ より算出した臨界ポリマー濃度(C^*)をTable 2に示す。分子量に関しては、超遠心法によりP2試料の重量平均分子量 M_w を直接測定した結果、GPC測定より算出した M_w 値(39,100)とほぼ一致する($M_w=40,800$)ことが確認された。種々のDHPCおよびボラックス濃度でのゾル-ゲル転移点は試験管倒置法により決定した。

Table 2 Molecular characteristics of DHPC samples(II)

Code	MS	DS	DE	$M_n^{a)}$	$M_w M_n^{a)}$	$[\eta]$	$C^{*b)}$
P 1	4.4	1.2	1.5	8000	2.0	0.48	29.0
P 2 ^{c)}	4.4	1.3	1.4	17000	2.3	0.53	26.1
P 3	2.2	1.2	1.3	22000	2.3	0.83	16.7

^{a)} Estimated by poly(ethylenoxide)s calibrated GPC.

$C^*=1.4[\eta](g/l)$

^{b)} The M_w of this sample evaluated by sedimentation equilibrium

^{c)} ultracentrifuge is 40800.

3. 結果と考察

3.1 錯体形成の平衡定数

ボラックスの解離および1,2-ジオール/ホウ酸イオン錯体の形成反応は式(1)から式(4)で示される一連の平衡反応で、4つのボロン種 B , B^- , AB^- , A_2B^- を含む。各式の平衡定数はおのの式(5)から式(8)で与えられる。



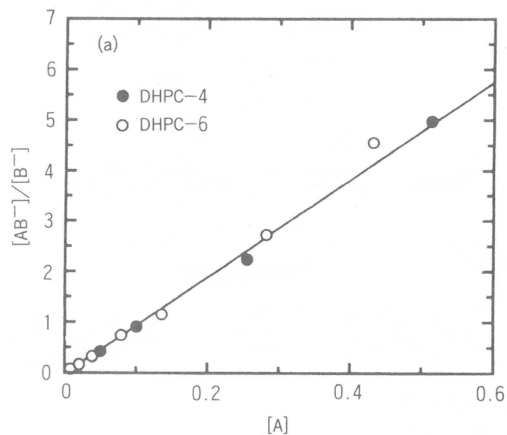


Fig. 2 Plot of $[AB^-]/[B^-]$ vs $[A]$ for the DHPC/borax systems.

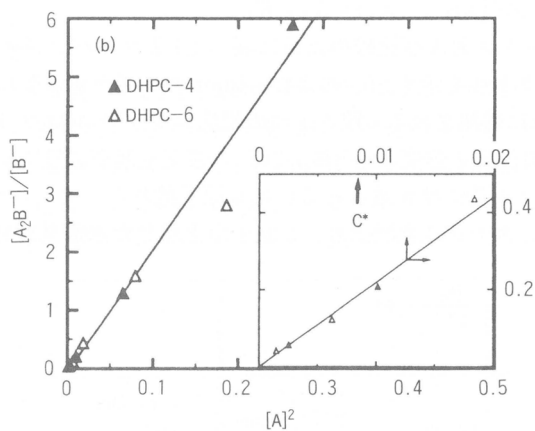


Fig. 3 Plot of $[A_2B^-]/[B^-]$ vs $[A]^2$ for the DHPC/borax system. The overlap concentration C^* for DHPC-4 is indicated in the figure.

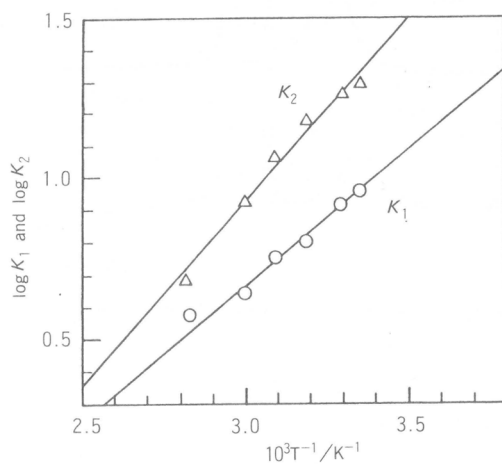


Fig. 4 Plots of $\log K_1$ and $\log K_2$ vs inverse temperature for the DHPC-6/borax systems ; $[B_T]=0.01M$, and $[A_T]/[B_T]=28.3$.

DHPCの低濃度領域でも良好な直線性を示している。これは分子内での A_2B^- 錯体の形成すなわち分子内架橋の生成はほとんど起こっていないことを意味する³⁾。試料として比較的分子量のDHP Cを用いたことおよびセルロース誘導体の半剛直性のゆえに分子内架橋によるループ形成が起こらなかったものと考えられる³⁾。また、Fig. 4 に示す K_1 と K_2 の温度依存性から、それぞれの錯体形成のエンタルピー ΔH とエントロピー ΔS を評価した。結果を低分子モデル化合物であるPGに対する値と比較してTable 3 に示してある。DHPCはPGに比べて大きな K_1 および K_2 を有するが、この差異はエントロピー項のみ由来することをTable 3 の結果は示している。

Table 3 Comparison of equilibrium constants^{a)} K_1 , K_2 and k_2 , enthalpies ΔH_1 and ΔH_2 , and entropies ΔS_1 and ΔS_2 of PG-borax and DHPC-borax 1 : 1 and 2 : 1 complexations.

Compound	Equilibrium constants			Thermodynamic functions			
	K_1 (M^{-1})	K_2 (M^{-2})	k_2 (M^{-1})	ΔH_1 (kJ/mol)	ΔH_2 (kJ/mol)	ΔS_1 (J/mol·K)	ΔS_2 (J/mol·K)
PG	5.6	4.3	0.8	-17.1	-21.5	-43.1	-60.0
DEPC	9.0	21.2	2.4	-16.3	-21.8	-36.4	-47.6

^{a)} Mean values over all different diol concentrations examined, $T=25^\circ\text{C}$ and $[B_T] = 0.01\text{ M}$; $k_2 = K_2/K_1$.

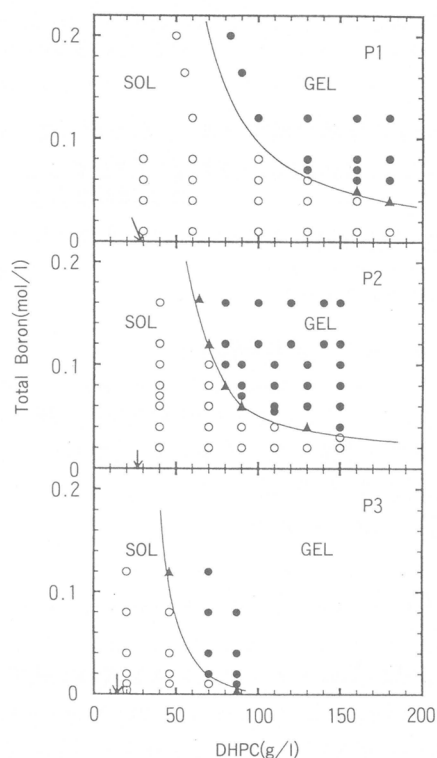


Fig. 5 Phase diagrams of DHPC-borax aqueous solutions at 15°C .

3.3 ゾル-ゲル転移²⁾

Fig. 5 に分子量の異なる各試料の15℃における状態図を示す。黒丸印がゲル相，白丸印はゾル相で，図中の矢印はオーバーラップ濃度 C^* である。ゲル化は $C > C^*$ の領域で起こることを示している。 C^* はPezronら⁴⁾によりグアーガムに対して得られた関係式 $C^* = 1.4 / [\eta]$ より求めたが，適用の可否を確認するためにはP2試料について水溶液の固有粘度 $[\eta]$ を測定し，検討した結果(Fig. 6)，D HPCに対しても実験誤差内で適用可能であることが判明した。

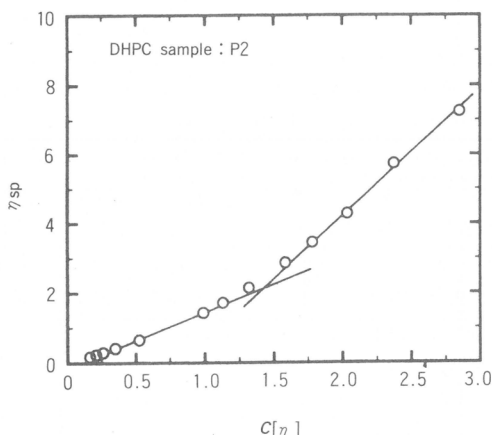


Fig. 6 Plot of specific viscosity η_{sp} vs $C[\eta]$ for the aqueous solution of sample P2($[\eta] = 0.53 \text{ dL/g}$).

前章で述べたように，本系では分子内架橋は無視できる。したがって，分子間にかかる架橋密度は2：1錯体の数密度 $[A_2B^-]$ に等しく，高分子濃度を $C(\text{g/L})$ とすると，1分子当りの平均架橋点数 L は次式で与えられる。

$$L = \frac{[\text{cross-link density}]}{[\text{polymer number density}]} = \frac{[A_2B^-]}{C/M_n} = K_2[B^-][A]^2(M_n/C) \quad (9)$$

各測定点での $[A_2B^-]$ の値は式(5)，(6)，(7)と下記の5つの式を解くことによって求められる。式(10)と式(11)はジオール濃度とボロン濃度に関するもので， $[A_T]$ および $[B_T]$ はそれぞれ全ジオー

$$[A_T] = [A] + [AB^-] + 2[A_2B^-] \quad (10)$$

$$[B_T] = [B] + [B^-] + [AB^-] + [A_2B^-] \quad (11)$$

$$[Na^+] = [B_T]/2 \quad (12)$$

$$[Na^+] + [H^+] = [OH^-] + [B^-] + [AB^-] + [A_2B^-] \quad (13)$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (14)$$

ル濃度および全ボロン濃度である。式(13)はイオンバランスを表わす式で，式(14)の K_w は水の解離定数である。 K_a と K_w の値は文献値を採用した($K_a = 1 \times 10^{-9.28}$ ， $K_w = 4.51 \times 10^{-15}$)。平衡定数 K_1 および K_2 は¹¹B-NMRデータから求めた値を用い，コンピューター計算により L 値を算出した。

Fig. 7 は上記の計算結果を1枚の図にまとめたものである。縦軸は試料の分子量分布を考慮する

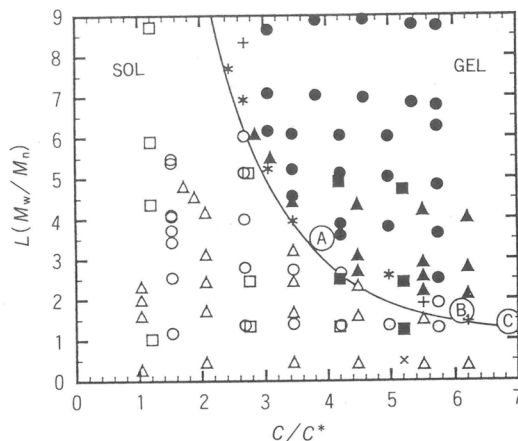


Fig. 7 Master phase diagram of DHPC-borax aqueous solutions.

め M_w/M_n で規格化し、また横軸は分子量の差異を考慮するため臨界濃度 C^* で規格化したDHPC濃度 C/C^* で示してある。Lの値は前述したように、ゾル領域の ^{11}B -NMRのデータに基づいて求めた値である。そこで、ゲルの融解温度におけるL値を ^{11}B -NMR測定で直接評価してみることにした。図中の点A, B, Cは ^{11}B -NMR測定から直接 $[\text{A}_2\text{B}^-]$ を求めた結果である。計算値との一致は良好で、ゾル-ゲル転移点は1本のマスターカーブで表わされることを示す。

Fig. 7 から、この系のゲル化は $C > C^*$ の領域で起こり、LはCとともに減少することが明らかである。この濃度依存性は高分子濃度の空間的不均一性を反映したものと考えられる。

Flory-Stockmayer理論によると^{13,14)}、ゾル-ゲル転移点では $L(M_w/M_n) = 0.5$ が成立する。図は十分に高い濃度領域(例えば $C/C^* > 10$)でこの関係が成り立つことを示唆する。いずれにせよ、古典的ゲル化理論にこの程度まで近い実験結果が得られたのはこれが最初である。また、Flory-Stockmayerのモデルの成立する高濃度領域においては、Eldridge-Ferryの式¹⁵⁾が成り立ち、ゲル化の活性化エネルギーは 23KJ/mol と求まった。この値は、前節での K_2 のエンタルピー変化 $\Delta H(K_2)$ とほぼ一致し、両者の相関が確認された⁷⁾。

参考文献

- 1) E. Pezron, L. Leibler, F. Lafuma, *Macromolecules*, **22**, 2656(1989).
- 2) M. Shibayama, H. Yoshizawa, H. Kurokawa, H. Fujiwara, S. Nomura, *Polymer*, **29**, 336, 2066(1988).
- 3) E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, F. Lafuma, R. Audebert, *Macromolecules*, **22**, 1169(1989).
- 4) E. Pezron, L. Leibler, A. Ricard, R. Audebert, *Macromolecules*, **21**, 112, 1126(1988).
- 5) E. Pezron, A. Ricard, L. Leibler, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2445(1990).
- 6) T. Sato, Y. Tsujii, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Macromolecules*, **25**, 3890(1992).
- 7) T. Sato, Y. Tsujii, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Macromolecules*, **25**, 5970(1992).
- 8) T. Fukuda, T. Sato, T. Miyamoto, *J. Fiber Sci. Technol., Jpn.*, **48**, 320(1992).
- 9) T. Sato, Y. Tsujii, M. Minoda, Y. Kita, T. Miyamoto, *Makromol. Chem.*, **193**, 647(1992).
- 10) T. Sato, Y. Tsujii, Y. Kita, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Macromolecules*, **24**, 4691(1991).

- 11) S. Takahashi, T. Fujimoto, T. Miyamoto, H. Inagaki, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **25**, 987(1987).
- 12) Y. Tezuka, K. Imai, M. Oshima, T. Chiba, *Polymer*, **30**, 2288(1989).
- 13) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press : Ithaca, NY (1953).
- 14) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **12**, 125(1944).
- 15) J. E. Eldridge, J. D. Ferry, *J. Phys. Chem.*, **58**, 992(1954).

繊維の異方性力学特性の研究

川端 季雄*

S. Kawabata

1. 緒 言

繊維は一般にその繊維軸方向に分子鎖が強く配向するために力学的性質に強い異方性をもつ。簡単のために繊維を弾性体として線形弾性理論を適用すると、図1のように5つの弾性定数で力学的特性が記述される。すなわち、弾性コンプライアンスマトリックス $S_{ij}(i, j=1, 2, 3)$ は、これらの弾性定数を用いて式(1)のようになる。換言すれば、繊維の力学特性は少なくとも線形弾性体とみなしてもこの5つの特性値がないとその全容がつかめない。繊維の応用において、たとえば、複合材料への応用においてその精密な設計には上記マトリックスは欠かせないが、繊維の内部構造の研究

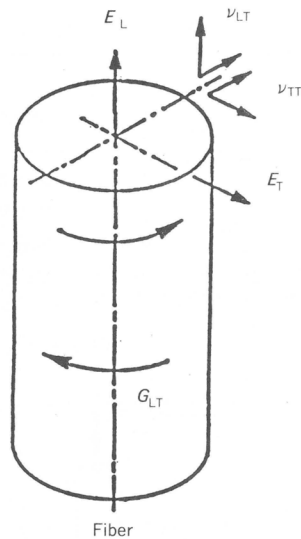


図1 繊維対称異方性体の弾性パラメータ

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} 1/E_T & -\nu_{TT}/E_T & -\nu_{LT}/E_L & 0 & 0 & 0 \\ & 1/E_T & -\nu_{LT}/E_L & 0 & 0 & 0 \\ & & 1/E_L & 0 & 0 & 0 \\ & & & 1/G_{LT} & 0 & 0 \\ \text{Symmetric} & & & & 1/G_{LT} & 0 \\ & & & & & 2(1+\nu_{TT})/E_T \end{bmatrix} \quad (1)$$

* 京都大学工学部高分子化学教室

にも力学的性質の全容の把握は必要である。しかしこれまで、繊維の繊維軸方向の引張り特性を除くと他の特性は極めてあいまいにしかつかめていない。

繊維は一般には粘弾塑性体であり、また非線形の性質をもつ。上記弾性定数は実際には定数ではなく変形や時間の関数である。したがって、これら定数に対応する変形様式においてたとえば破壊に至るまでの特性を観測する必要がある。

また、できる限り、単繊維の直接測定が望ましい。これはたとえば繊維束での測定になると集合体効果という外乱が加わって物質特性は結局推定値になってしまうからである。こうした理由で次のように単繊維直接測定システムを開発した¹⁾。単繊維の測定が困難な変形様式に対してはマイクロコンポジット法を用いた。これは、なるべく寸法の小さい1軸配向繊維コンポジットをつくり、繊維充填分率を高めて測定した。

以下に特にアラミド繊維を中心にして繊維の力学特性の異方性に関する測定結果を報告する。

2. 測定方法と測定結果

表1に測定システムを示した。簡単に測定方法を説明しつつ、繊維の特性をそれぞれの変形様式

表1 測定システム

変形様式	測定対象	方 法
1. 繊維軸方向伸長	E_L	単繊維測定
2. 繊維軸方向圧縮	E_L	MC (マイクロ コンポジット) 法
3. 繊維軸直角方向圧縮	E_T	単繊維測定
4. 繊維軸振り測定	G_L	単繊維測定
5. 繊維軸方向ポアッソン比	ν_{LT}	単繊維測定
6. 繊維軸直角ポアッソン比	ν_{TT}	MC法

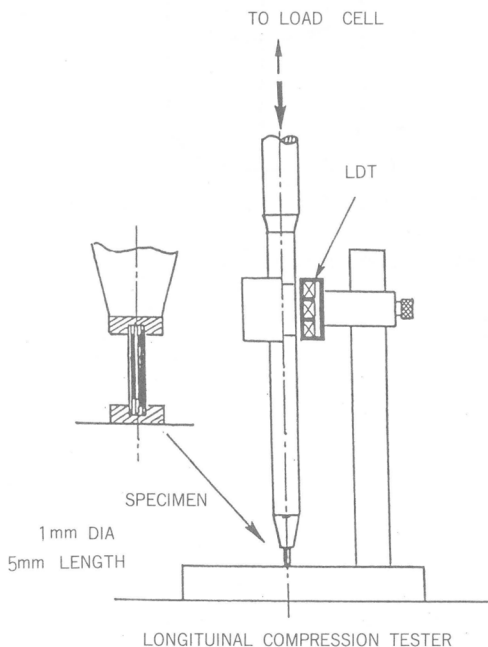


図2 繊維軸方向圧縮測定

について説明する。

(1) 繊維軸方向伸長

極めて機械ノイズの少ない引張り測定機を用いた。引張りはサーボ機構で行い、微小変形を拡大して精密なサーボ動作ができる機構をもつ。変位分解能 $1\ \mu\text{m}$ 。

(2) 繊維軸方向圧縮²⁾

直径約 $1\ \text{mm}$ の円筒型 1 軸配向コンポジットで、繊維充填率 0.8 付近のものが容易に成型できる。この充填率になると繊維が接触し圧縮による繊維のバックリングを防止できる。これを精密圧縮装置で圧縮する。図 2 に装置の外観を示す。

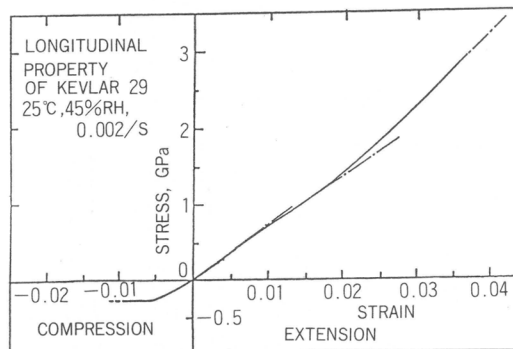


図 3 伸長特性と圧縮特性をつないだ繊維軸方向全特性

図 3 に繊維軸方向の伸長と圧縮の両変形における特性をつないだ軸方向特性の全容を示している。試料は Kevlar 29 である。圧縮側では伸長破断応力に比較してはるかに低い応力において降伏現象が観察される。降伏応力の付近で、繊維軸に対し 45° 程度傾いた斜めのバンドが単繊維表面に多く観察され、繊維内部で軸圧縮に伴うせん断力による断層現象が生じるらしい。

(3) 繊維軸直角方向の特性³⁾

この方向の繊維の特性は非常に延性的で顕著な応力降伏を示す。良く磨いたスチールの板上に横たえた単繊維を、やはりよく磨いた $0.2\ \text{mm}$ 角のスチールの加圧面で加圧する。繊維の直径は $15\ \mu\text{m}$ 程度として、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の分解精度で圧縮変位 U を加圧力 F の関数として測定し、降伏応力以下の直線部分によって下記の式で弾性率の測定ができる。EL が大きい場合はこの式は簡略化でき、 U と F のみから E_T の算出ができる。図 4 に装置の原理図を示す。

$$U = \frac{4F}{\pi} \left(\frac{1}{E_T} - \frac{\nu_{LT}^2}{E_L} \right) (0.19 + \sinh^{-1} \frac{R}{b}) \quad (2)$$

ここで

$$b^2 = \frac{4FR}{\pi} \left(\frac{1}{E_T} - \frac{\nu_{LT}^2}{E_L} \right) \quad (3)$$

図 5 に 3 種の KEVLA 繊維の繊維軸直角方向の圧縮特性を示した。29~49~149 と配向の強くなるほど降伏が鋭くなる。弾性率は後で示すように軸方向のその $1/30$ と極めて小さい。

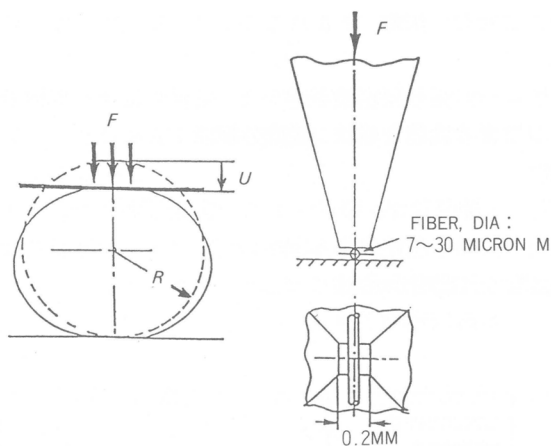


図4 繊維軸直角方向圧縮測定原理図

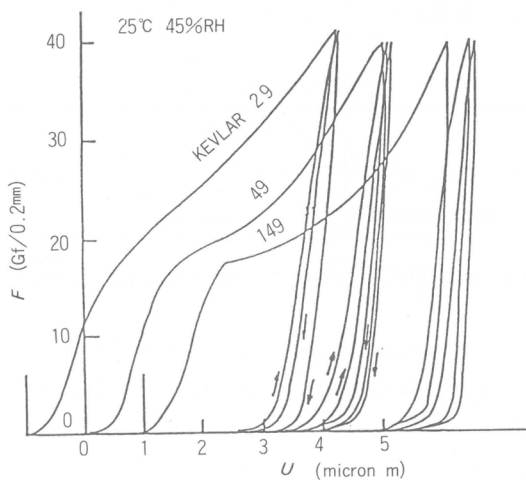


図5 3種のKEVLAR繊維の繊維軸直角方向の圧縮特性

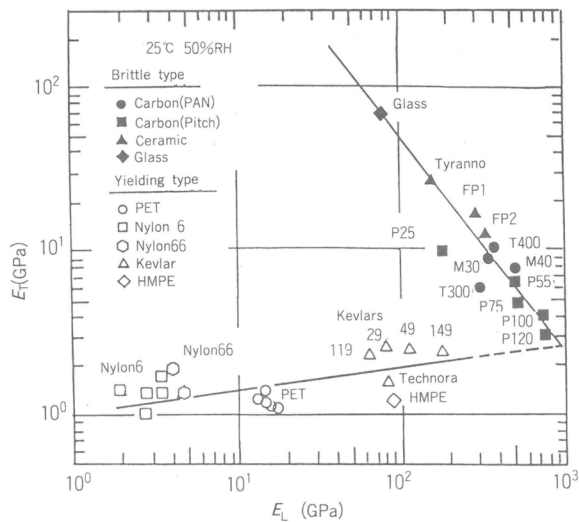


図6 各種繊維の E_L と E_T との関係

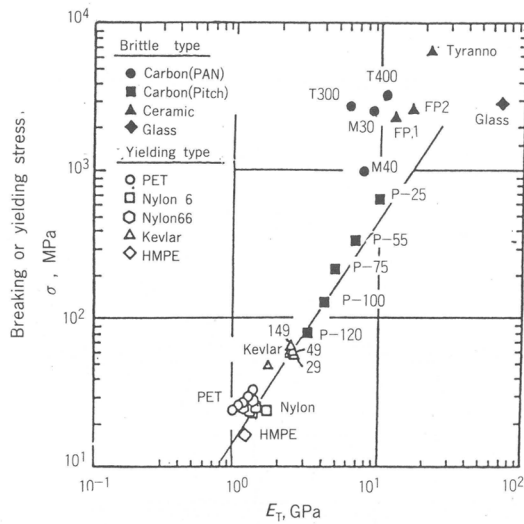


図7 各種繊維の横方向圧縮強度と E_T との関係

図6に各種繊維の E_L と E_T との関係を示している²⁾。また図7は繊維軸直角方向の圧縮強度 σ と E_T との関係を示す。ここで σ は F/D で求めた値で、 D は繊維直径である。

(4) 振りの特性

繊維軸を軸とする振り軸方向せん断弾性率を与える。極めて高感度のトルク検出計をもつ単繊維振り装置を用いる。振りはサーボドライブのカップによって行う。感度の分解能は0.1nNである。KEVLAR29の特性を図8に示す^{3~5)}。この特性も顕著な応力降伏を比較的小さな応力水準で示す。図は1サイクルの特性を示すが降伏後は大きなヒステレシスを示す。また、降伏点をこえるひずみまでの繰り返し振りを与えると、繊維には45度付近の斜線のバンドが透過型光学顕微鏡で観測される。

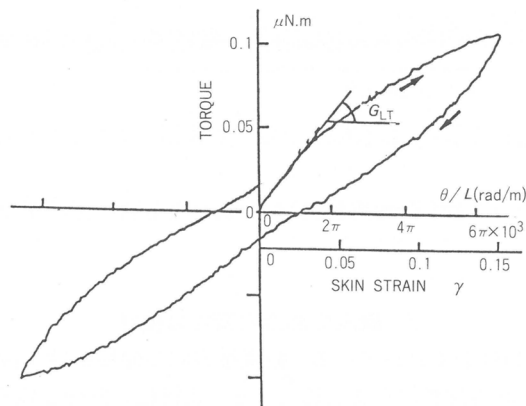


図8 Kevlar29単繊維のねじり特性, 25°C45%RH

(5) ポアッソン比 ν_{LT}

単繊維を台上で両方向に伸長し直径の減少を測定する。直径測定は繊維に上方から接する検出針の動きを差動トランスに伝えて行い、検出精度は高く、 $0.01\mu\text{m}$ の分解能をもつ。図9に装置の検

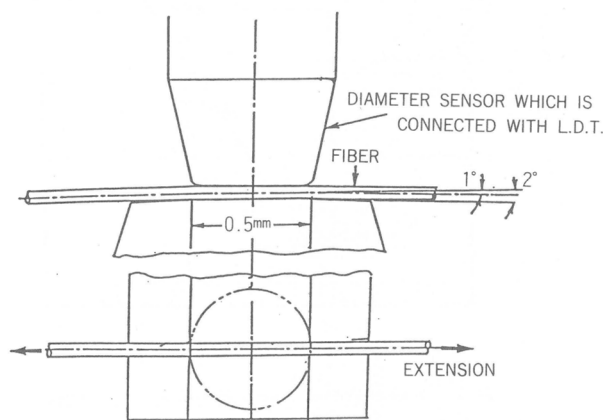


図9 ポアッソン比 ν_{LT} の測定

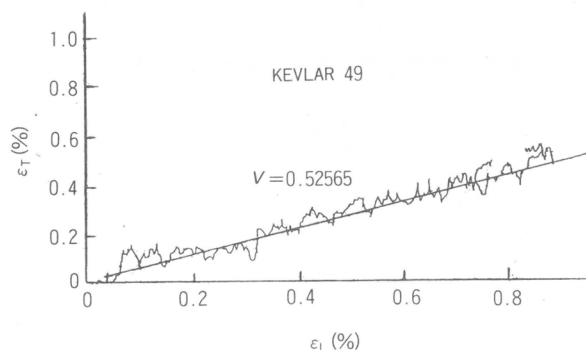


図10 KEVLAR49の ν_{LT} の測定結果。傾斜がポアッソン比を与える。

出部分を示し、図10に測定例を示す。雑音成分が多いが傾斜がポアッソン比を与える。

(6) ν_{TT} の測定

繊維の1軸配向コンポジット板(2cm角程度)を作成し小型貼り付け型ひずみゲージによって測定した。

3. 繊維の異方性特性の検討

表2にKEVLAR29の全特性をまとめている。繊維軸方向の伸長特性を除けばすべて応力降伏現象がみられ、表3に強度の異方性特性をまとめている。繊維軸方向伸長以外は、すべて応力降伏現象を示し極めて延性的性格が強い。降伏応力の定義を図11に示す。繊維の45度斜線の現象や、最近に明らかになってきている粘弾性の異方性特性の結果^{6,7)}などをみると、結晶部分間を繋ぐと思われる非晶部分の破壊またはそれらの界面層の破損がこの降伏現象の主原因と思われる。

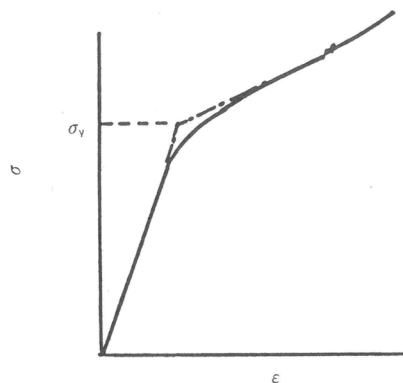


図11 降伏応力の定義

表2 KEVLAR 29 の弾性パラメータ, 25°C, 45%RH

E_L (GPa)	
Tensile	79.8(initial strain zone, strain<0.005) 69.5(at strain 0.02%) 98.4(near breaking strain zone, strain $\simeq$ 0.038)
Compression	60.0(at strain -0.001) 45.0(at strain -0.002) 12.0(at strain -0.004)
E_T (GPa)	2.59
G_{LT} (GPa)	2.17
ν_{LT}	0.63
ν_{TT}	0.43

表3 KEVLAR 29 の強度異方性. 25°C, 45%RH. 繊維軸方向伸長以外は, すべて応力降伏現象を示し極めて延性的性格が強い.

	Stress(GPa)	Strain
Longitudinal Tensile(GPa)	2.55	0.037
Longitudinal Compression(GPa)	0.3(yielding)* ¹	0.007
Transverse Compression(GPa)	0.056(yielding)* ²	0.091
Longitudinal shear	0.101(yielding)* ²	0.047

*¹ Maximum stress, *² See Fig. 11, *³ ΔD /initial D , D : fiber diameter

文 献

- 1) S. Kawabata, Proc. 4th US-Japan Conf. on Composite Materials at Washington, DC, June 27~29, 1998, Technomic, Lancaster, PA, USA, 1989, p.253.
- 2) T. Kotani, S. Kawabata, Proc. 15th Composite Materials Symposium, Soc. Composite

Mat Japan, 113, 1990.

- 3) S. Kawabata, *J. Text. Institute*, Vol. 81, 432(1990).
- 4) S. Kawabata, M. Niwa, Proc. 9th ICCM, Madrid, 1993, Vol. 6, p.671.
- 5) S. Kawabata, M. Sera, Proc. Advanced Composites, Woolongong, Australia, 1993(in press).
- 6) S. Kawabata, K. Katsuma, Proc. 21st Textile Res. Symposium at Mt. Fuji, 1-4, 1992.
- 7) S. Kawabata, N. Amino, K. Katsuma, T. Kotani, M. Kakiuti, 22nd Textile Res. Symposium at Mt. Fuji, August 1993.

セグメント化ポリウレタンの力学特性

升田 利史郎*, 瀧川 敏算*

T. Masuda T. Takigawa

1. 緒 言

セグメント化ポリウレタン(SPU)は、生体適合性が良く力学特性にも優れているため、人工心臓や人工血管などに使用されている。SPUは、ソフトセグメントブロックとハードセグメントブロックからなる(AB)_n型のマルチブロック共重合体であり、溶液キャスト法により作製された試料は二相構造を形成する。SPUの力学的性質は高次構造に大きく影響されるため、力学物性と構造との間の関係が多くの研究者により調べられてきた^{1~6)}。特に、SPUの引張強度や疲労特性と高次構造の間の関係は詳細に研究されている。ソフトセグメントブロックの分子量の異なる2種類のSPUからなるポリマーブレンドは、成分のSPUとは異なる力学特性を示すと考えられる。ブレンドにより単独のSPUより優れた力学特性を持つSPU系医用高分子材料ができるかも知れない。本研究では、SPUおよびそれらのブレンドの動的粘弾性を詳細に調べ、構造について考察した。

2. 実 験

実験に用いた2種類のSPUは東洋紡績(株)から提供されたポリエーテルウレタンウレアである。これらの試料のソフトセグメント部は主にポリテトラメチレングリコール(PTMG)から、ハードセグメントブロックはジイソシアナート(MDI)とジアミノプロパン(DAP)からなる。表1に試料名

表1 Sample code name, number-average molecular weight (M_s) of poly (tetramethylene glycol) (PTMG) and PTMG content (W_s).

Sample	M_s	W_s
SPU-1	850	0.60
SPU-5	2000	0.78
SPU-1/5(1/1)	1270	0.69

とソフトセグメントを構成するPTMGの数平均分子量(M_s)、およびその重量分率(W_s)を示す。動的粘弾性の測定に使用した各SPUのフィルム試料は、溶液キャスト法により作製した。また、ブレンド試料は2種類のSPUのジメチルホルムアミド(DMF)溶液を所定の重量比で混合した後、溶液キャスト法により作製した。表1中のサンプルコード、SPU-1/5(m/n)はSPU-1とSPU-5の重量比が $m:n$ であるブレンド試料を表わす。SPU-1/5(m/n)Hは、試料厚 m のSPU-1と試料厚 n のSPU-5のフィルムを熱プレス法により張り合わせて作製した試料である。試料の動的粘弾性の測定にはRheometrics Solids Analyzer(RSA II)を用いた。試料を急冷した後、昇温しながら動的

* 京大大学生体医療工学研究センター

粘弾性を測定した。測定角周波数は 10s^{-1} である。ATR-FTIRスペクトルの測定にはShimadzu FTIR-8100を使用した。

3. 結果と考察

図1はSPU-1の貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')および損失正接($\tan \delta$)の温度分散曲線である。低温度域では、 E' は高い値を示しており、試料はガラス状態にあることがわかる。0℃よりも高い温度領域では、 E' はほぼ一定の値を示している。 $\tan \delta$ の温度分散曲線には、-25℃付近にピークが見られる。このピークは、ソフトセグメント中のPTMGのガラス転移温度(T_g)に対応する。

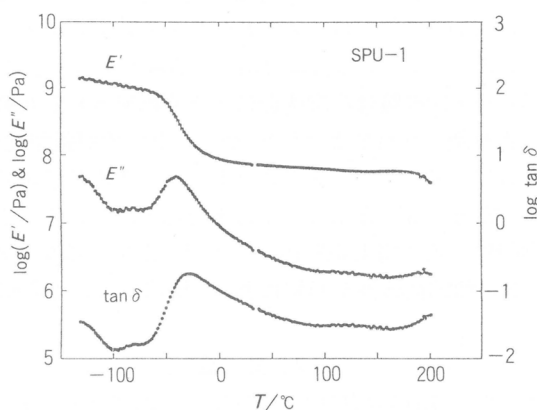


図1 Temperature dispersions of dynamic Young's Modulus(E'), loss modulus(E'') and loss tangent($\tan \delta$) of SPU-1.

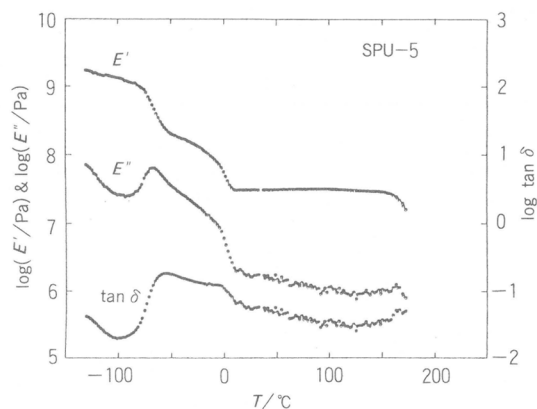


図2 Temperature dispersions of dynamic Young's Modulus(E'), loss modulus(E'') and loss tangent($\tan \delta$) of SPU-5.

SPU-5の E' 、 E'' および $\tan \delta$ の温度分散曲線を図2に示す。低温度領域では、 E' は高い値を示しているが、-80℃付近から E' は急激に低下し始める。この温度分散曲は-50～0℃肩を持つこともわかる。0℃以上の温度領域では、 E' はほぼ一定の値を示す。一方、 $\tan \delta$ の温度依存性曲線は-60～0℃に台形状の分散を示す。これは-55℃付近のピークと0℃付近のピークが重なり合ったも

のと思われる。-55℃付近のピークはSPU-5のPTMGの T_g に対応するものである。この T_g はSPU-1のPTMGのそれよりも約30℃低い。PTMGホモポリマーの T_g は-85℃である⁶⁾。ハードセグメント部分の T_g は不明であるが、ハードセグメント部分は剛直は分子構造を持っているため、高い T_g を示すことが予想される。また、SPUでは、ソフトセグメント中のPTMGの分子量の増加と共に、ソフトセグメントとハードセグメントとの間の相分離がより完全になる^{2,3)}。このため、相分離が進行するとPTMG部の T_g が低下することになる。SPU-1のPTMGの T_g がSPU-5のPTMGのそれより高いのは、SPU-1のPTMG部中にハードセグメントがかなり含まれているためである。SPU-5の $\tan \delta$ の温度分散曲線の0℃付近の分散は、PTMGの微結晶の融解に対応している。これは動的測定を行うために試料を急冷したときに形成されたものである。SPU-1の $\tan \delta$ の温度分散にこの融解によるピークは見られないのは、SPU-1のPTMGの分子量が低いためPTMGの結晶化が起こらないためである^{2~4)}。

図3にSPU-1/5(1/1)Hの E' 、 E'' および $\tan \delta$ の温度分散曲線を示す。先に述べたように、この試料はSPU-1とSPU-5のフィルムを張り合わせて作製した試料である。 $\tan \delta$ の温度分散曲

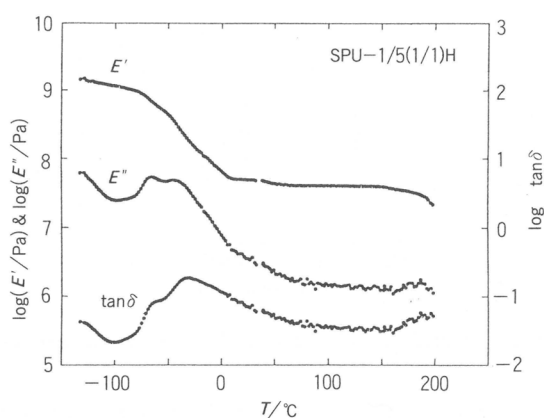


図3 Temperature dispersions of dynamic Young's Modulus(E'), loss modulus(E'') and loss tangent($\tan \delta$) of SPU-1/5(1/1)H.

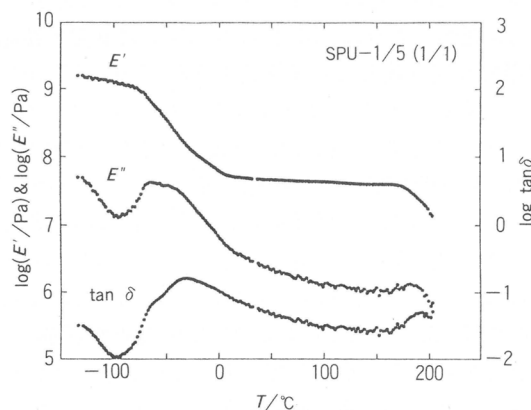


図4 Temperature dispersions of dynamic Young's Modulus(E'), loss modulus(E'') and loss tangent($\tan \delta$) of SPU-1/5(1/1).

線には、 -30°C 付近のピークと共に、 -65°C 付近に肩も見られる。このピーク温度はSPU-1のPTMGの T_g に、肩が現われる温度はSPU-5のPTMGの T_g に対応している。

図4はSPU-1/5(1/1)の動的粘弾性関数の温度分散曲線である。この試料の $\tan \delta$ の温度分散曲線にはSPU-1/5(1/1)Hの温度分散曲線(図3)のそれと同じように、低温領域に2種類のPTMGの T_g が見られる。これから、それぞれのPTMGは低温領域では局在化していることがわかる。

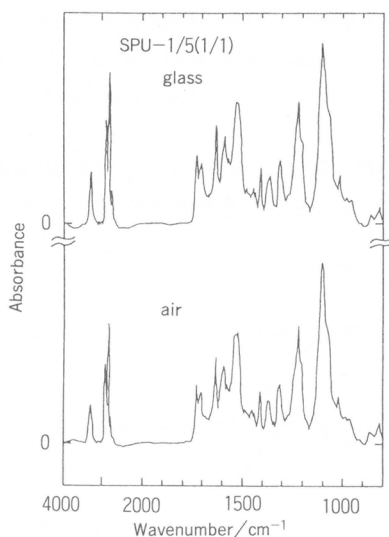


図5 IR absorbance spectra of SPU-1/5(1/1) in contact with glass and air.

図5はSPU-1/5(1/1)フィルム試料の表面層のIRスペクトルである。図中のglassおよびairは、それぞれキャストフィルムの容器面と空気面を示す。これらのスペクトルには差が見られないことがわかる。これはどちらの表面層も同じ化学組成から成ることを示しており、SPU-1/5(1/1)の構造が、SPU-1/5(1/1)Hのようなマクロな二層構造ではないことがわかる。

図4および図5の結果から、低温ではSPU-1とSPU-5のPTMG部はミクロなスケールで局在化していることがわかる。先に述べたように、SPU-5のPTMGは低温で微結晶を形成する。このため、ブレンド中のPTMGが室温で非局在化している場合でもSPU-5のPTMGのある程度は、冷却過程での結晶化に誘起され局在化する。SPU-1のPTMG鎖はSPU-5のPTMGの結晶化により排除されるため、局在化したSPU-1のPTMG相もある程度形成されるかも知れない。この場合には、局在化に関与しないSPU-5とSPU-1のPTMGは混合状態のままである。SPU-5のPTMGの結晶化度は7%であるので、局在化しているPTMGの量はそれほど多くはないと考えられる。PTMGの大部分は混合相中に存在していることになる。この相の T_g は、SPU-1のPTMGの T_g とSPU-5のPTMGのそれの間に存在することになる。しかし、図4からわかるように、この混合相のガラス転移に対応するピークは見られない。これは、SPU-1とSPU-5のPTMGは低温状態だけでなく、室温付近でもミクロなスケールで局在化していることを示している。SPUではソフトセグメント鎖と架橋点として作用するハードセグメントドメインが網目構造を形成している。ブレンド試料中では、架橋点を形成するハードセグメント部分が局在化しているかどうかはまだ明らかではないが、SPU-1とSPU-5のPTMGが網目鎖となる相互侵入網目(IPN)に類似した構造が形成されていると考えられる。

文 献

- 1) H. Ishihara, I. Kimura, K. Saito, K. Ono, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B10**, 591(1974).
- 2) A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, *Kobunnshironbunshu*, **39**, 203 (1982).
- 3) A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **19**, 719 (1985).
- 4) M. Shibayama, T. Kawauchi, T. Kotani, S. Nomura, T. Matsuda, *Polym. J.*, **18**, 719 (1986).
- 5) S. Kohjiya, T. Yamato, Y. Ikeda, S. Yamashita, Y. Saruyama, H. Hayashi, N. Yamamoto, I. Yamashita, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **18**, 202(1990).
- 6) C. S. P. Sung, C. B. Hu, C. S. Wu, *Macromolecules*, **13**, 111(1980).

スチレンおよび α -メチルスチレンのリビングカチオン重合と末端官能性ポリマーの合成

東村 敏延*, 澤本 光男*

T. Higashimura M. Sawamoto

1. はじめに

ポリマーの使用される分野が広がるにつれ、ポリマーに対して高度な構造の規制, 例えば, ポリマーの分子量が揃っていること, 末端に官能基を持つことなどが要求されるようになってきた. これらの要求はリビング重合の実現によって初めて可能となるが, これまではアニオン重合という限られた重合法でのみリビングポリマーが得られ, このような要求を満足するポリマーの種類は限られたものであった.

我々は, これまでリビングポリマーの生成が困難とされていたカチオン重合において, 強い電子供与性の置換基を持つビニルエーテル(VE)をモノマーとする場合, VEの生長炭素カチオンを対イオン¹⁾または添加塩基²⁾で安定化するリビング重合が可能となることを見出した³⁾. また, VEの重合において, 官能基を持つ適当な開始剤または停止剤を用いると, 開始末端または停止末端にそれぞれ官能基を定量的に導入できることも明らかにした^{3, 4)}.

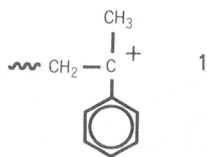
一方, スチレンのような電子供与性基を持たないモノマーにおいても, 重合系に適当な塩, 例えば四級アンモニウム塩(R_4NX)を共存させると, リビングカチオン重合が可能なることを見出した⁵⁾.

本研究においては, 強い電子供与性基を持っていないが, α -メチル基の存在によりスチレンよりは安定な生長炭素カチオンを生成すると考えられる α -メチルスチレン(α MeSt)のリビング重合の可能性を検討した. また, 併せてスチレン誘導体のカチオン重合において, VEの重合と同様にポリマー末端に官能基を定量的に導入できるかどうかを検討した.

2. α -メチルスチレンのリビングカチオン重合

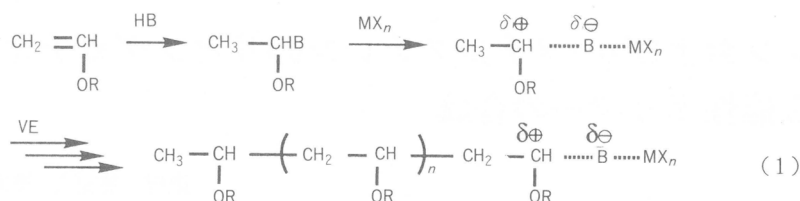
2.1 開始剤の探索

α MeStから生成した生長炭素カチオン 1 は, 3 級炭素カチオンではあるが, 炭素カチオンに隣



接する炭素上に 5 個の酸性プロトンが存在するため移動反応が起こりやすい. また, α -メチル基の立体障害により天井温度が低い. これらのことから α MeStのリビングカチオン重合は困難と考えられてきたが, 我々は適当な開始剤系を選んで低温で重合するとリビング重合が可能なることを見出した⁶⁾.

* 京都大学工学部高分子化学教室



(a) 活性化剤

VEのリビングカチオン重合を進行させるためには、VEとプロトン酸(HB)の付加体を弱いルイス酸(MX_n)で活性化することが必要であった。これは、式(1)に示すように、対イオンBの強い求核性により生長炭素カチオンのイオン解離が抑制されるためである³⁾。

炭素カチオン上の置換基の種類によりC-B結合の解離の程度は異なるので、ルイス酸性の異なる活性化剤MX_nを用いてα MeStのリビング重合を検討した。開始剤としてα MeSt-HCl付体3を用いた場合の結果を表1に示した。強いルイス酸であるTiCl₄やSnCl₄を用いると、重合は瞬時に終了し、ポリマーの分子量分布は広い。また、弱いルイス酸であるZnCl₂を用いると、重合は極度にゆ

表1 α MeStのα MeSt-HCl 3 / MX_nによる重合での活性化剤MX_nの影響([M]₀: 0.50M, [3]: 10mM, [MX_n]: 40mM, [nBu₄NCl]: 20mM (ZnCl₂のみ添加せず), 溶媒: CH₂Cl₂, -78°C

MX _n	重合時間	重合率(%)	M _n	M _w /M _n
TiCl ₄	0.5 min	100	17800	3.38
SnCl ₄	0.5 min	100	5500	3.12
SnBr ₄	15 min	100	13600	1.38
ZnCl ₂	24 h	36	2200	2.12

っくりと進行し、ポリマーの分子量分布はSnCl₄の場合と同様に広い。これに対して、SnCl₄よりややルイス酸性の小さいSnBr₄を用いると、重合は比較的速やかに進行し、分子量分布の狭いポリマーが生成することが見出された。

(b) 開始剤

α MeStのリビングカチオン重合では、活性化剤としてSnBr₄が適していることが分かったので、次に適当な開始剤を見出すためビニル化合物-HCl付加体2-5について検討した。図1に、付加体



2-5とSnBr₄を組み合わせた開始剤系によるα MeStの時間-重合率曲線を示した。

スチレン-HCl付加体2での重合は極めて遅く、α MeSt-HCl付加体3では重合は比較的速やかに進行するが、時間-重合率曲線はS字型であり、開始反応が生長反応より遅いことを示唆している。これに対して、VE-HCl付加体4および5による重合は2、3による重合より速く、重合速度はモノマー濃度に関して1次であった。

生成ポリマーの重合率と分子量の関係を図2に示した。VE-HCl付加体4および5を開始剤とし

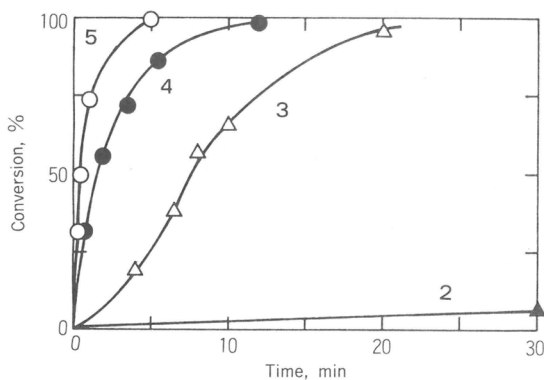


図1 付加体 2-5 / SnBr_4 系開始剤による α MeSt の重合の時間-重合率曲線. 溶媒: CH_2Cl_2 , -78°C , $[\text{M}]_0: 0.50\text{M}$, [付加体]: 10mM , $[\text{SnBr}_4]: 20\text{mM}$

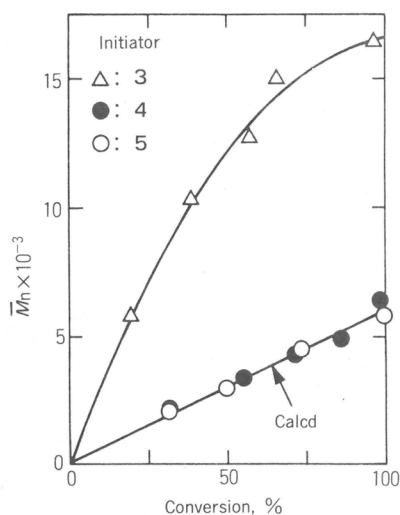


図2 付加体 3-5 / SnBr_4 系開始剤で生成したポリ (α MeSt) の分子量と重合率との関係. 重合条件は図1と同じ.

た重合では、分子量は重合率に比例して増加し、開始剤 1 分子からポリマー 1 分子が生成したとする計算値に一致した。一方、 α MeSt-HCl 付加体 3 を用いると、重合率と共に分子量は増加するが、分子量は計算値よりずっと大きい。これは α MeSt 2 量体の生長カチオンが分子内 Friedel-Crafts 反応により環化し、開始種のかかなりの部分が失活するためである。

VE-HCl 付加体から生成する炭素カチオンは OR 基で安定化されており、VE-HCl 付加体は容易に解離して重合を開始する。特に、2-クロロエチルビニルエーテル (CEVE)-HCl 付加体 5 / SnBr_4 系開始剤は、オリゴマーなどの副生成物を生成することなく重合を開始するので、 α MeSt のリビング重合に最適の開始剤系であり、以下の実験にはこの系を用いた。

2.2 CEVE-HCl 付加体 5 / SnBr_4 系開始剤による α MeSt のリビング重合
5 / SnBr_4 系開始剤による α MeSt の重合のリビング性を確認するため、重合が終了した系に再び

モノマーを添加し、重合が継続して進行するかどうか検討した。最初の重合がほぼ終了(重合率95%以上)した反応溶液に新しくモノマーを添加したところ、新たに加えた α MeStは最初の重合とほぼ同じ速度で重合した。

図3には、重合率と生成ポリマーの分子曇および分子量分布との関係を示した。図3に見られるように、新しくモノマーを添加した後も分子量は重合率に比例して増大し、分子量分布は重合中常に狭いものであった。この結果は5/SnBr₄系開始剤により、 α MeStがほぼ理想的なリビング重合をすることを示している。

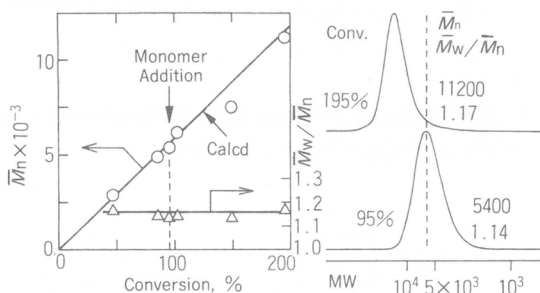


図3 付加体5/SnBr₄系開始剤による α MeStの重合におけるモノマー添加の影響,
[M]₀ = [M]_{add} : 0.50M, 他の重合条件は図1と同じ

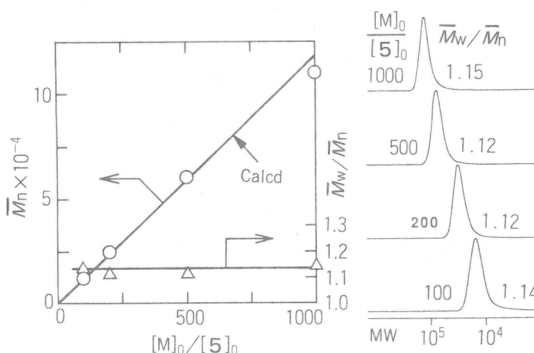
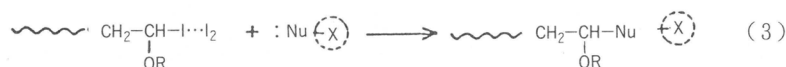
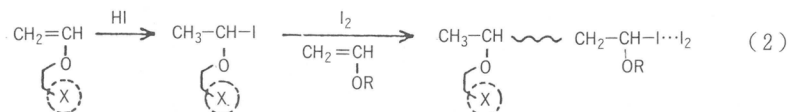


図4 付加体5/SnBr₄系開始剤で生成したポリ(α MeSt)の分子量と[M]₀/[5]₀との関係.
[M]₀ : 0.5~2.5 M, [5]₀ : 2.5~5.0mM, 他の重合条件は図1と同じ。

さらにリビング重合性を確かめるため、モノマーと開始剤の種々の濃度比([M]₀/[5]₀)で α MeStの重合を行った。図4には、SnBr₄濃度を一定として、[M]₀/[5]₀とポリマーの分子量および分子量分布との関係を示した。ポリマーの分子量は、開始剤1分子からポリマー1分子が生成したとする計算値と良く一致し、分子量分布は重合度100~1000の範囲で常に狭いものであった。このことは分子量10万以上のリビングポリマーが、 α MeStのカチオン重合で容易に得られることを示している。

3. α -メチルスチレンおよびスチレンのポリマー末端への官能基の導入

VEのリビングカチオン重合では、式(2)および(3)に示す二つの方法で、ポリマー末端に官能基Xが導入できることを前に報告した³⁾。式(2)は官能基を持つ開始剤を用いて重合を開始する方法(開始剤法)であり、式(3)は官能基を持つ停止剤で重合を停止する方法(停止剤法)である。ここでは同様の方法によって、 α MeStおよびスチレンのポリマーの末端に官能基が導入できるかどうかを検討した。



3.1 開始剤法による α MeStポリマーへの官能基の導入

CEVE/HCl付加体 5/SnBr₄系開始剤により生成した α MeSt ポリマーの構造を ¹H NMR により解析した. 図 5 に示すように, α MeSt のモノマー単位による吸収と共に, CEVE に基づく吸収が 2.8~3.5 ppm 付近に見られる. 一方, プロトンによる開始が存在すると末端構造は 6 となり, この構造に存在するメチル基 (δ 1.1 ppm) の吸収は認められず, 重合は CEVE-HCl 付加体 5 によって開始されたことが分かる. ¹H NMR から同定されたポリマーの構造を 7 に示した. この結果は, ポリマーの末端に Cl がほぼ定量的に導入できることを示している.

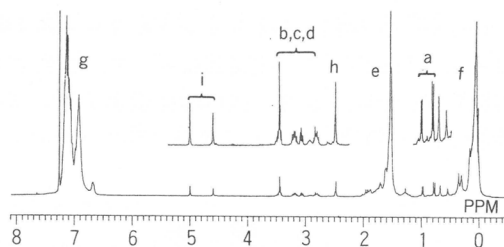
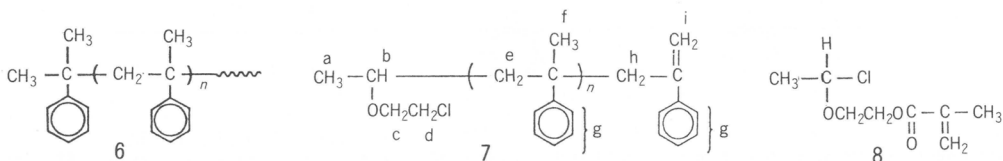


図5 付加体5/SnBr₄系開始剤で生成したポリ(α MeSt)の¹H NMRスペクトル.
重合率: 47%, M_n : 2900, 重合条件は図1と同じ.



次に、メタクリロイル基を置換基とするVEとHClの付加体8を開始剤、 SnBr_4 を活性化剤として αMeSt を重合した。開始剤に一般のカチオン重合を妨げると考えられるエステル基が存在しても、図6に示すように、リビング重合が進行し、分子量分布の狭いポリマーが得られた。生成ポリマー

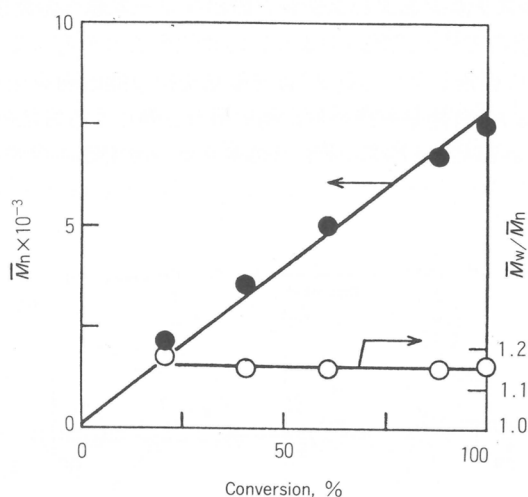


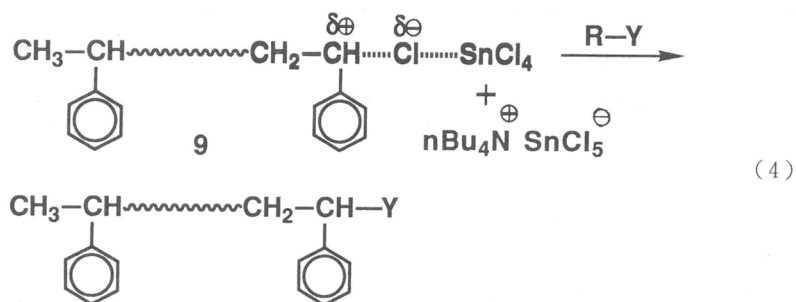
図6 付加体8/SnBr₄系開始剤で生成したポリ(α MeSt)の分子量および $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ と重合率との関係。重合条件は図1と同じ。

の¹H NMRより、α MeStのポリマーの開始末端に約90%の割合でメタクリロイル基が導入できることが明らかとなった。

3.2 停止剤法によるポリスチレンへの官能基の導入

(a) 種々の塩基による重合の停止

我々はスチレン-HCl付加体2を開始剤、SnCl₄を活性化剤とするスチレンのカチオン重合において、4級アンモニウム塩(*n*Bu₄NCl)が存在するとリビングポリマーが生成することを見出した⁵⁾。生長鎖は9のような構造と考えられるが、この生長鎖に対して、これまでVEのカチオン重合の停止剤として有効であった各種の求核試薬により、式(4)に示すようにポリスチレンの末端に、官能基が導入できるかどうか検討した。



VEの重合で官能基を導入するのに有効であった停止剤、メタノール、アミン、マロン酸エステルのNa塩などを上記のスチレンのリビングポリマーに大過剰添加すると、重合は瞬時に停止するが、表2に示すようにポリマーの末端にはこれらの停止剤は導入されず、すべてのポリマーの末端にはClが導入されていた。これらの求核性試薬は活性化剤であるルイス酸を失活させて重合を停止するが、生長末端と強い相互作用を持つClとは置換することができなかった。

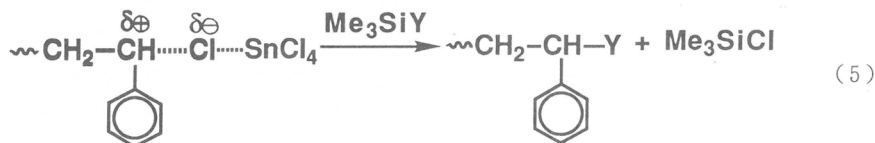
表2 塩基性停止剤によるリビングポリスチレンへの官能基の導入(スチレンの重合条件, $[M]_0$: 1.0M, $[2]$: 20mM, $[SnCl_4]$: 100mM, $[nBu_4NCl]$: 40mM, 溶媒: CH_2Cl_2 , $-15^\circ C$)

停止剤	$F_n(Cl)^a$ (%)
$HOCH_3$	98
$p-H_2NC_6H_4CO_2Et$	94
$Na^+CH(COOEt)_2$	118

^a Cl末端基の導入率(1H NMRによる測定)

(b) トリメチルシリル化合物による重合の停止

リビングポリスチレンの生長末端のClと置換するため, Clに対して強い親和性を示すことが知られているSi化合物を停止剤として検討した. トリメチルシリル化合物(Me_3SiY)は, 式(5)の反応で目的とする官能基Yをポリスチレンの末端に導入することが期待される.



種々の条件でこの反応を検討した結果, スチレンのリビング重合(CH_2Cl_2 溶媒, $-15^\circ C$)で使用する活性化剤($SnCl_4$)の濃度を低くし, 低温($0^\circ C$)で長時間, 大量の Me_3SiY を使用することによって, 初めて目的とする官能基(Y)をポリスチレンの末端に導入できた. 極めて大量の Me_3SiY を要すること, 反応に長時間が必要なることを考えると, Me_3SiY はポリスチレンのリビング生長鎖と反応するのではなく, 末端がClとなって失活したポリマーとの置換反応で官能基Yが導入された可能性が大きいと考えられる.

表3に, 代表的な化合物の反応例を要約した. いくつかの化合物でほぼ定量的に官能基が導入されたが, いずれも多量のトリメチルシリル化合物が必要であり, 停止剤法によるポリスチレンへの官能基の導入は実用に適した方法と言えず, 今後別の方法を検討する必要がある.

表3 トリメチルシリル化合物(Me_3SiY)によるリビングポリスチレンへの官能基の導入(スチレンの重合条件, $[M]_0$: 1.0M, $[2]$: 20mM, $[SnCl_4]$: 40mM, $[nBu_4NCl]$: 5.0mM, 溶媒: CH_2Cl_2 , $-15^\circ C$)

Me_3SiY	反応条件			$F_n(Y)$ (%)
	$[Me_3SiY]/[2]$	温度	時間	
$Me_3Si-CH_2CH=CH_2$	100	+25	30 min	90
$Me_3Si-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CH_3$	200	+25	24 h	94
$Me_3Si-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=CH_2$	200	0	24 h	94

文 献

- 1) M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **17**, 265(1984).
- 2) S. Aoshima, T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **15**, 417(1986) : 以下一連の研究.
- 3) 総説として, 東村敏延, 澤本光男, 高分子論文集, **46**, 189(1989).
- 4) S. Aoshima, K. Ebara, T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **14**, 425(1985) : 以下一連の研究.
- 5) Y. Ishihama, M. Sawamoto, T. Higashimura, *ibid.*, **23**, 361(1990) : **24**, 201(1990).
- 6) T. Higashimura, M. Kamigaito, M. Kato, T. Hasebe, T. Sawamoso, *Macromolecules*, **26**, 2670(1993).

繊維形成術の変遷

松谷 浩一*
K. Matsuya

1. はじめに

日本における繊維産業は明治維新以降、絹を始めとし産業発展の大きな担い手の役目を果たしてきた。綿紡、毛紡、レイヨン、第2次大戦後の三大合成繊維など、輸出産業として日本の国力向上に大いに貢献してきた。現在は海外から低価格品の輸入に悩まされつつも、依然繊維生産技術面では世界をリードしている。当初は技術導入に頼った技術も新合繊の例に見るように日本独自の発展をとげ今日に至っている。

その間の変遷を100年以上の繊維製造業の歴史を有するユニチカを例として表1に示す。ユニチカの前身の大日本紡績では綿紡を始め絹、麻、毛などほぼ全天然繊維の紡績を手がけ、現在綿、毛を続けている。大日本紡績の子会社として発足した日本レイヨンはレイヨンで業務を開始した。第2次大戦の混乱期を経た後、ビニロン、ナイロン、ポリエステルさらにはベンゾエート(栄輝)などの合成繊維を製造してきた。その他ガラス繊維、メタアミド繊維、金属繊維、活性炭繊維、キチン繊維などが企業化されており、再び合併したユニチカではアクリル以外のほとんどの繊維素材を扱ってきた。それに伴ってその生産技術の変遷を経験してきたが、その経緯を振り返り将来の技術を予測し、改善することが我々繊維生産に携わる技術者の責務と考える。

本文の表題の“繊維形成術の変遷”には意図して術の前の“技”を抜いてある。長らく製造に携わっている者として誠に恥かしいことではあるが、繊維製造の過程で技術と呼ぶほど普遍化されて

表1 ユニチカの繊維生産

天然繊維	綿紡績	1889	ユニチカの発足 103年の歴史
	絹紡績	1917	日本絹毛紡績
	麻紡績	1918	日本麻絲紡績
	毛紡績	1923	岐阜工場
再生繊維	レイヨン	1926	日本レイヨン
	キチン	1687	ベスキチンW [®]
合成繊維	ビニロン	1950	坂越工場
	ナイロン	1955	宇治工場
	ポリエステル	1964	岡崎工場
	ベンゾエート	1968	三菱化成との合併 栄輝 [®]
	メタアラミド	1979	アピエール [®]
無機繊維	ガラス	1970	UUG(株)
	非晶質金属	1987	磁気特性
	活性炭	1988	アドール [®]

* ユニチカ(株)技術開発本部

いない術が存在する。例えば精紡における糸継ぎ、レイヨンにおけるポット切替えなど機械化の中で依然無形文化財的要素が、幅をきかす作業が残っている。製品の風合い、手触りなどが完全に数式化されていないことも含めて繊維製造には技術としての体系化に未だ理論づけの余地がある。以下各繊維の製造術につき記す。

2. 紡織生産(天然繊維)

紡織生産における技術革新の歴史は生産性向上の歴史である。精紡機の回転数を例にとると1950年代の10,000rpm前後から機械としては20,000rpmまであがり、オープンエンドのローター回転数は100,000rpmにまで達している(図1)。ワインダーの速度もその間に300m/minから1,200m/

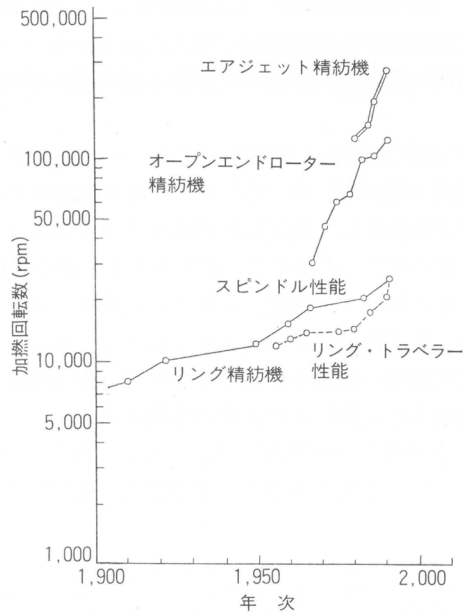


図1 精紡機の世界変遷

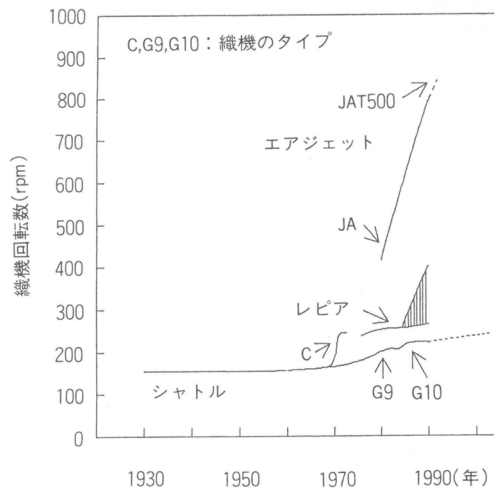


図2 織機回転数の推移

minまであがっている。織機の回転数も図2みるような推移で特にエアージェット法で急激に上昇している。将来、機械の性能としてはさらに回転スピードを上げることは可能であるが、でき上がった綿糸の品位が低下する傾向にありスピードだけを追求する訳にはいかない。

紡織工程では機械のスピードよりも労働時間当りの生産性がより理解し易い。単位労働時間当りの生産性は図3のように向上してきている。ただしこのような生産性向上を目指す機械開発は機械メーカー主導で行われており、紡績工程の問題点を消化した新鋭機械は国内で開発されても直ちに海外でも入手可能となり、他国に対する新技術のリードタイムがゼロの状況になっている。したがって図3の生産性の向上も日本だけが一定期間享受する状況にない。

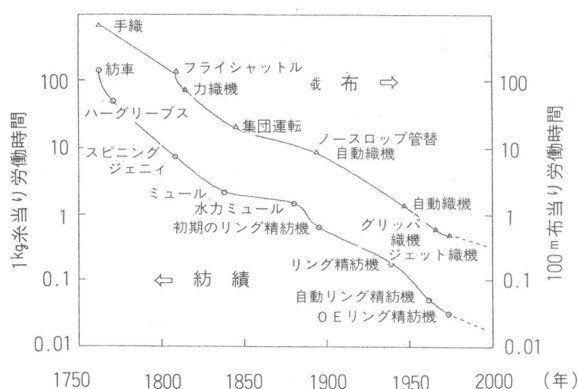


図3 紡機と織機の生産性向上

綿紡織業界は現在大きな難関に直面している。廉価な輸入品にその市場を奪われつつあり輸入比率も70%にも達していて対応に苦慮している。一つの要因は上述の生産性向上の他力依存であり、別の原因として長年の歴史を有する事業であるため、特徴のある差別化商品開発の可能性が低い点にある。ポリエステル「新合繊」に見られるような特殊商品の展開の可能性があれば人件費の差を克服できるが、紡織製品にはその可能性が少ない。当社のトルファン綿製品のように超長綿を原料にするか、240番手のような極細糸を生産する努力がなされているが、これとて一部の消費者には珍重がられるもののコストに相応するだけの評価が得られない。我々は混紡において一つの特徴を出すため綿を表面にポリエステルを内側に並べた混紡糸パルパー®を他社に先駆け開発し評判良く販売しているほか、合繊フィラメントと綿との混紡、合繊のマイクロファイバーとの混紡など特徴ある差別化素材の開発を試みている。

3. 湿式紡糸(再生繊維、合成繊維)

レイヨン、ビニロンなどの湿式紡糸で作られる繊維は、湿式紡糸の本質的な問題点である紡糸速度の制約がコスト面で足を引っ張り、特殊用途に限定されている。レイヨン、ビニロン共に紡糸の高速化に絶えざる努力がなされており、レイヨンでは1,000m/minの紡糸速度の報告もあが、一般には凝固工程が律速となり、100~200m/minの巻取り速度で生産されている。紡糸と精錬を連続して行う生産も検討され、一部実生産が行われている。レイヨンの生産上の一つの問題点は廃水処理である。近年Courtauldsが開発したTencelは、強力、特に湿潤時の強力が高く、収縮が小さい他に、溶剤(アミンオキサイド)が工程中でほとんど回収され廃水処理の負荷が非常に低い特徴を有する。

レイヨンの一つの特徴は不活性な添加剤を大量に添加できることであり、70%の添加の例も知られている。それほど多量ではないがカーボンを添加した導電性繊維は複写機やプリンターの帯電、クリーニングのブラシの素材として使われだしている。

ビニロンはアスベストの代替として欧州を中心に使用量が増えつつあるが、一方産業資材用途がポリエステルに代替されつつあり、全体量の増加になかなか繋がらない。ゲル紡糸による高強力糸の開発に期待するところが大きい。

当社で湿式紡糸で製造している素材の一つにキチン繊維がある。キチン(ポリアセチルグルコサミン)は天然に存在する物質で、セルロースによく似た化学構造をしている(図4)。これを繊維に

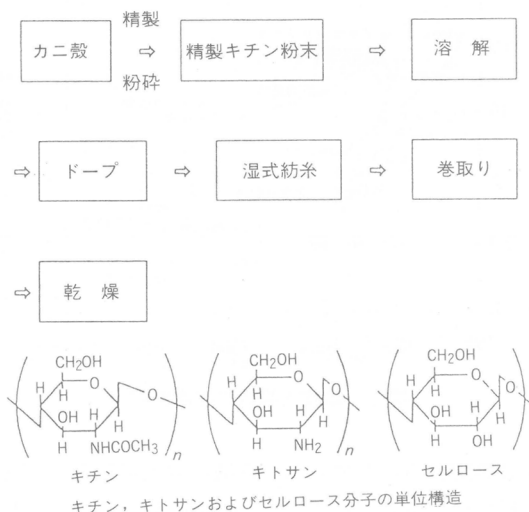


図4 キチン繊維の製造フロー

する際には製糸技術よりもキチンの精製、溶剤の発見に多くの努力がはらわれた。原料としては蟹の甲羅を用いるが、乾燥した殻の中のキチン成分は20%にすぎず他はカルシウムを中心とした無機物と蛋白質でそれぞれ酸とアルカリで除くが、キチンの重合度を落とさずに精製するには微妙な条件の調整が必要である。最初は手術用縫合糸を目標としたが、種々の事情で方向転換し、現在は火傷などの皮膚傷害の治癒材料の不織布や手術後の鼻孔充填材としてのスポンジ状の製品が上市されている。

4. 溶融紡糸

4.1 合成繊維

ナイロン、ポリエステルに代表される合成繊維は、いまや繊維の中心になってきた。高生産性とそれに伴う低コストがこの二つの素材をここまで大きくしてきた。ナイロンは世界最初の合成繊維であるが、ナイロン6と66が平行して生産されてきた。最近わが社ではナイロン46の繊維の開発に鋭意専念している。重合はオランダのDSM社で開発され成形品用樹脂とし市販されてるが、繊維としても寸法安定性、耐熱性を要求される用途に展開が期待される。ナイロン46繊維の糸質を6, 66繊維と比較して表2に示す。収縮率の低さが目立つが、温度に対して性能が低下しいのも一つの特徴で引張り弾性率の温度依存性を図5に示す。常温では大きく優位を示すポリエステルですら、高温

表2 ナイロン繊維の糸質性能比較

	ナイロン46	ナイロン66	ナイロン 6
銘 柄(D/F)	840/140	840/140	840/140
強 力(kg)	7.91	7.92	7.98
強 度(g/d)	9.42	9.43	9.50
4.5kg中間伸度(%)	9.5	10.5	11.0
破 断 伸 度(kg)	19.0	19.2	19.5
ヤ ン グ 率(g/d)			
室 温	37	39	34
120℃	24	17	12
熱 水 収 縮 率(%)	4.7	8.5	13.5
乾 熱 収 縮 率(%)			
160℃	2.4	5.0	8.2
180℃	3.5	6.8	13.5
200℃	5.0	9.0	melt
結 晶 化 度(%)	45	37	23
複屈折率($\times 10^{-3}$)	63	63	62

ナイロン46: $-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$

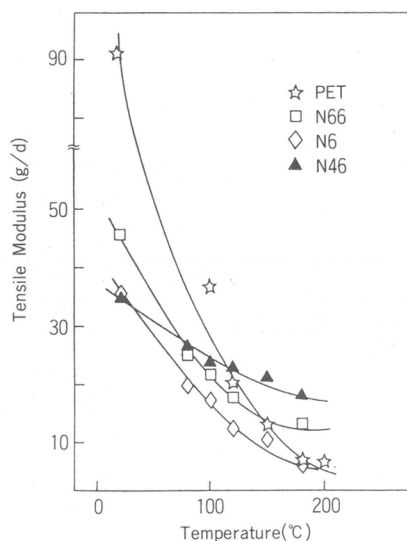


図5 各種繊維の引張り弾性率

での低下が大きくナイロン46が凌駕する。

ナイロンより歴史の新しいポリエステルは高生産性と低コストを生かして生産量を延ばし、ナイロを超越し世界的に膨大な生産量になり、さらに増加しつつある。生産性の一つの指針である巻取速度と捲縮糸の仮撚速度の推移を図6に示す。巻取速度の経緯としては当初1000m/min強であったが、1970年代にPOY-DTYが開発され4,000~5,000m/minの巻取速度が主流となった。その後も高速化は進められたが、高速化に必要な巻取機の開発、特にトラバース機構の開発が非常に困難で、巻取機の製造コストが速度と共に幾何級数的に増加すること、延伸倍率が下がるため、速度の増

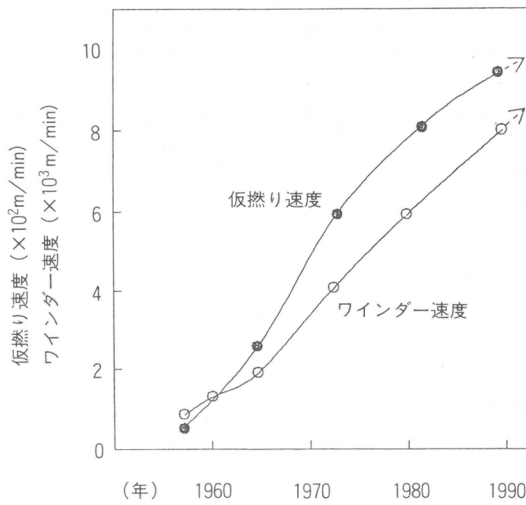


図6 ワインダー、仮燃り速度

加の割には、生産性が上がらないという点があり、しばらくは4,000～5,00m/minの速度が主流であった。その後8,000m/min以上の速度になると染色性その他特徴のある糸が得られることが見いだされ、各社で再び高速化の動きがある。

4,000m/minと8,000m/minにおける繊維構造形成過程について帝人が高効率合繊技術研究組合において行った。非常に立派な研究がある。繊維学会誌に発表された報文から代表されるデータを図7に示す。これは4,000m/minと8,000m/minにおける繊維構造形成過程のグラフである。赤外

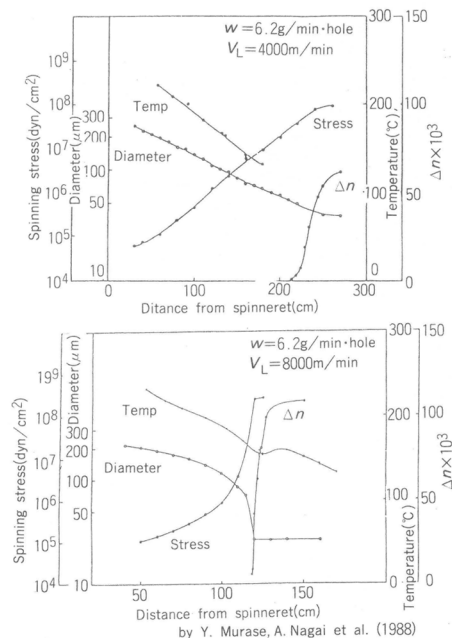


図7 PET紡糸線上での特性値の変化

放射温度計により測定したフィラメントの表面温度を見るとノズルから100cmまでは両者とも同じプロフィールをたどるが、8,000m/minの場合、ネッキング開始以降の細化により、糸温度は急激に低下する。しかしネック終了点以下約20cmの間に糸温度の上昇が見られ、ネック終了後の急速な結晶化を示唆している。分子配向(Δn)も糸径35 μ m近辺より急上昇するが、その点における紡糸張力は10⁸dyn/cm²と4,000m/minに比べ、数十倍も上昇する。 Δn はネッキング終了点で約0.04と巻取糸の30%強でしかないがネッキング終了点以下10cm強までの間に0.11まで急上昇する。このような急激な配向結晶化のため外層部への応力集中が強く内層部は非晶のまま凍結されskincore構造になると同時にボイドが発生し上述の染色性向上につながっている。

ポリエステル改質の技術は日本が他国の追随を許さない。それは製糸のみならず後加工に高度の技術を有しているためである。ユニチカもシルクライク繊維としてユーザーから高い評価を得ているシルミーVを誕生させたが、その成功にはユニチカの製造販売両面での努力は当然ではあるが、種々のサンプルから一番絹の風合いに近い試料を選択し、その最適加工条件の確立に尽力した加工業者の功績が極めて大きい。さらに織度、収縮率、異形度など、徹底的にバラエティーを持たせた商品の例がミキシーである(図8)。でき上がった商品は野蚕調の風合いを有している。新合繊という言葉は外国語になっているように世界的に有名である。さらに差別化を推進し他国の追随を許さない技術の向上が必要である。

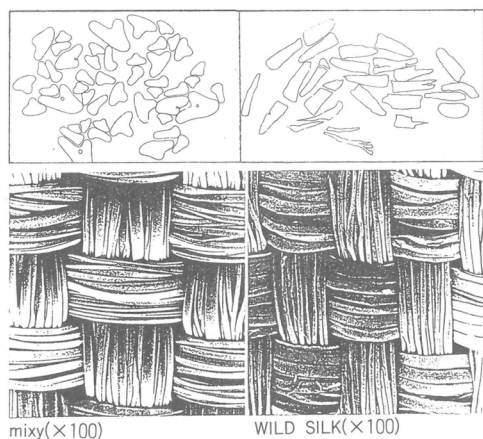


図8 MIXYと野蚕の比較

4.2 金属繊維

結晶質と非晶質とは何かを説明する際、典型的な材料としてそれぞれ金属とガラスが挙げられる。その典型的な結晶質材料である金属のアモルファス化の可能性は膜状では知られていたが、液体から急冷することによりアモルファス金属が得られることが見出されたのは1960年代のことである。1970年に東北大学の増本教授がリボン状のアモルファス金属の作成に成功したのが、金属繊維の開発の端緒である。

金属材料の熔融液の表面張力は500~2,500dyne/cm、粘性が1~8cpの範囲にあり、高分子に比較した表面張力は10~500倍、粘性は1/10⁴~1/10⁵倍であり、従来の熔融紡糸法と全く異なったプロセス設計となる。円形断面を有する金属繊維を熔融紡糸で作るには次の条件が必要である。

- (1) 紡糸ノズルから噴出した溶湯流が表面張力で液滴化する前に急冷固化する。

(2) 溶湯流を液体か気体のような“軟らかい”冷却媒体で固化する。

(3) 溶湯流を円形断面の流れとして乱さずに固化する。

一番最初に溶融紡糸で金属繊維の製造を試みたのは Allied Signal 社で、開発者の名前として Kavesh 法と呼ばれ、金属溶融体を同程度の粘性を持つ流体と一緒に流し冷却固化する方法である。その後も各所で検討がなされたが、実用化に到っていない。1987年阪大の大中教授は回転するドラムの内面に遠心力を利用して水溶液の回転層を形成させ、ここに溶融金属を噴出させる方法を開発した。我々はこの方法を利用して現在金属繊維の生産をしている(図9)。

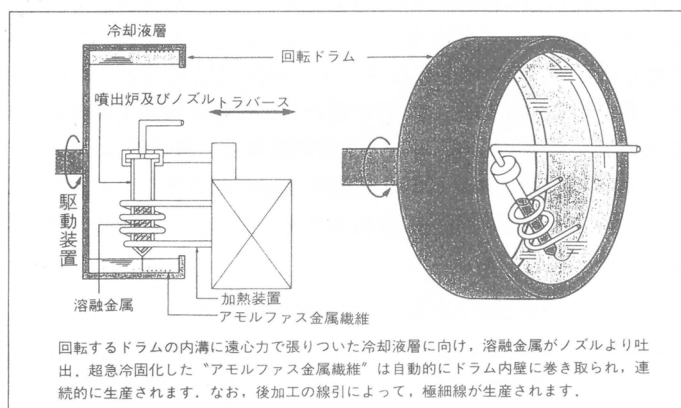


図9 回転液中紡糸法・製造装置

回転液中紡糸法で非晶質金属細線を製造に必要な第一要件は、溶融合金に結晶化せずに、過冷液体のまま固化する能力、すなわち非晶質形成能が高いことである。広範囲の合金組成の臨界冷却速度を実測するのは大変な手間であるが、我々はリボン成形機を利用して非晶質形成の臨界厚さを測定することにより容易に非晶質形成能を測定できる装置を開発した。この装置を用いてFeにSi, B, P, Cなどを混ぜることによる非晶質形成能の変化を測定した結果の一例を図10に示す。狭い領域で

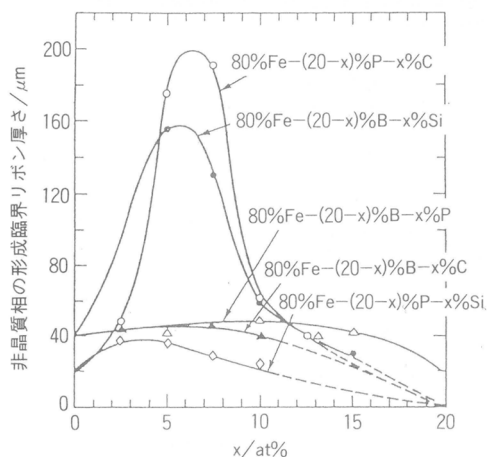


図10 80%Fe-20%(Si, B, P, C)系3元合金の非晶質相の形成臨界リボン厚さ

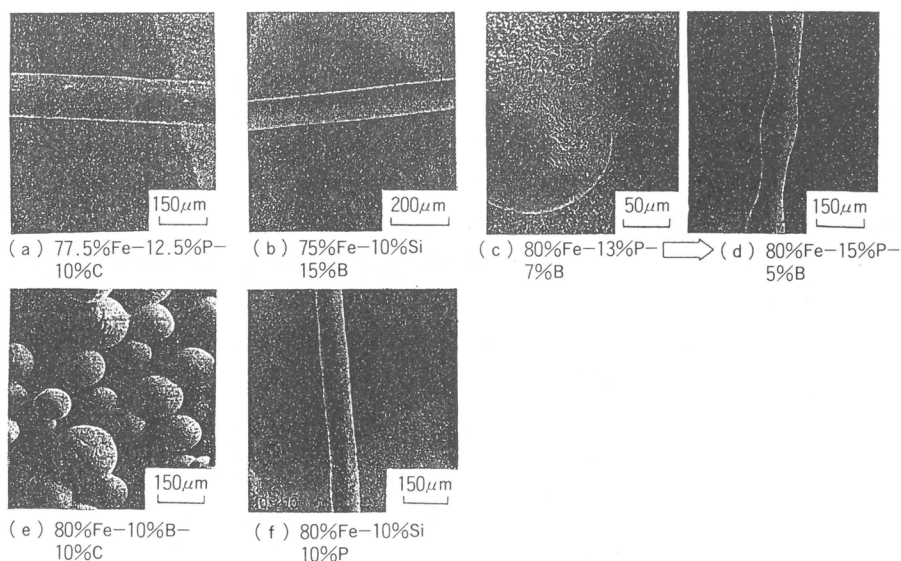


図11 Fe-(P, B, Si, C)系3元合金の細線形成能

はあるが高い非晶質形成能を持つ組成の存在を知ることができる。

第二に重要な点は、紡糸ノズルより冷却液体中で急冷固化した時に、連続した均一な細線を形成する能力である。Fe=(Si, B, P, C)系3元合金について急冷固化した成形品の写真を図11に示す。PあるいはSiを多く含む合金が良好な細線形成能を有する。数多くの組成の組合せによる狭い適性領域の発見には膨大な実験を要したが、現在は幾つかの組成の繊維を市場に出している。

アモルファス金属繊維の一つの大きな特徴は磁場の変化に対する磁化のヒステリシスが大きな角型を示す点である(図12)。この急激な磁極の反転に伴い発生するパルス状の磁気信号を利用した識別センサーが開発されている。盗難防止用ラベルとしての販売量が増加しつつある。強靱性を生かしてゴルフシャフト、釣り竿などのスポーツ用品に用いられているほか、ブラジャーの補強細線としてもかなりの量が使用されている。

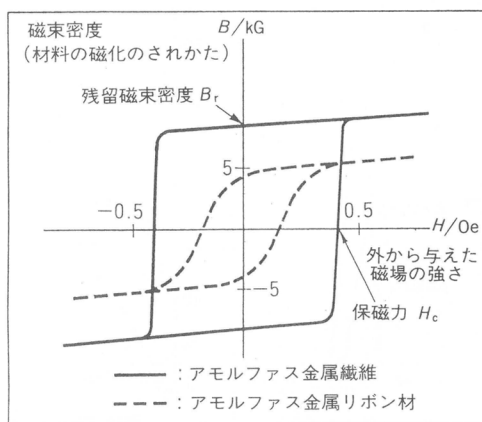


図12 Fe-Si-B系急冷非晶質細線の磁気ヒステリシス曲線

4.3 活性炭繊維

ユニチカは大阪ガスと共同で高性能吸着材としての石炭ピッチ系活性炭繊維を開発した。現在両社の合弁会社アドールで図13に示す製造プロセスで生産している。炭素前駆体繊維としてはセルロース系(レイヨン系を含む)、PAN系、ノボラック系があるが、焼成の工程には炭素の含有率が高いことが望ましく、ピッチ系が最適である。多量のマイクロポアを有するため比表面積が大きいのが特徴であるが、用途に応じて細孔分布を種々に変えることができる。当社の有する製品3種類の細孔分布を図14に示す。これらの活性炭繊維を他の繊維素材と複合することにより、フェルト、シート、パイプなどを作り、種々の用途に利用する。現在最も多く使われているのは濾材としてであり、浄

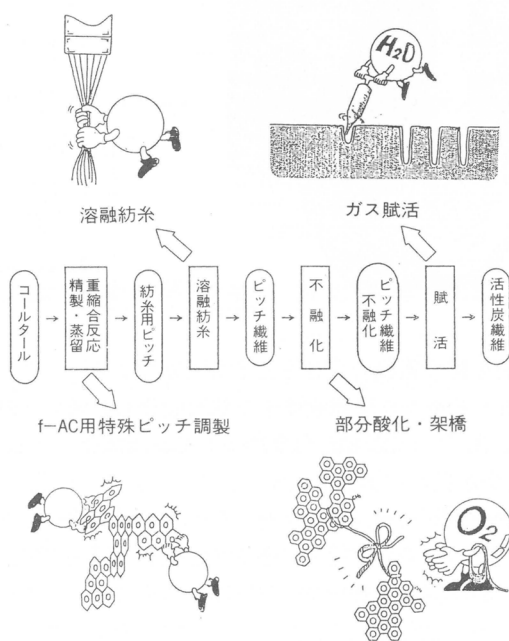


図13 f-AC製造プロセス・フロー図

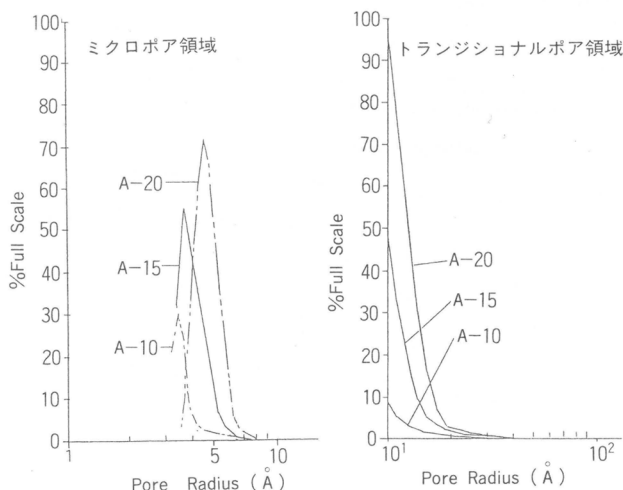


図14 活性炭繊維の細孔分布

水装置に多量に使用されている。

5. 結 語

図15は人造繊維の製造法を紡糸速度、紡糸時の粘性との関係でグループわけした図である。生産性の点からは熔融紡糸が一番有利であり、その紡速はますます上昇すると予測される。10,000m/minは600km/hrに相当し飛行機なみのスピードである。一方特殊性能を有する繊維は紡速に関係なく開発されつつあり、その素材も高分子以外に広がりつつある。我々は何でも繊維にしたがるきらいがあるが、繊維状にすることによって始めて発揮できる機能もあり、また繊維そのものの組合せ以外に、繊維と他の素材との組合せを考えれば繊維の将来は洋々たるものがある。我々ユニチカもこれで培った繊維製造術をさらに発展させ、人類の将来に貢献したい。

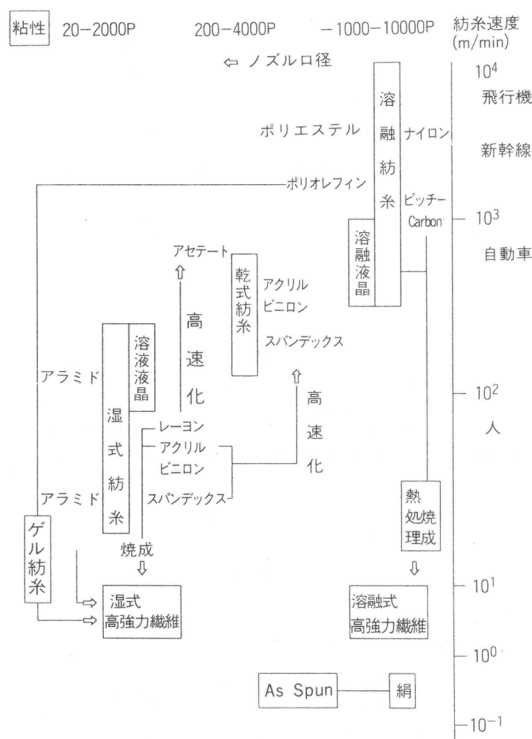


図15 繊維製造法と紡糸速度

キメラペプチドホルモンによる異種レセプターの同時活性化

今西 幸男*, 木村 俊作*, 矢野 勝彦*

Y. Imanishi S. Kimura K. Yano

1. 序

細胞における情報伝達では、細胞外の情報伝達物質が細胞膜上のレセプターと結合し、レセプター固有の細胞内情報伝達経路を活性化させて細胞内に情報を伝える。このような情報伝達系の間には、相互に促進や抑制、フィードバックなどの相互作用が存在し(レセプター-レセプター相互作用)¹⁾、細胞応答に重要な役割を担っている(Fig. 1)。したがって、特定の異なる2種類の情報伝達系を選び、それらの伝達系を特異的に、かつ同時に活性化できると、活性の増強や持続といった特異な細胞応答を導くことができると予想される。本研究では、神経系において、異なる情報伝達系を有する2種類のペプチドホルモン、エンケファリンとニューロテンシン、を選び、両者を同じ分子内に含むキメラペプチドを合成して、これによる異種レセプターの同時活性化について検討した。

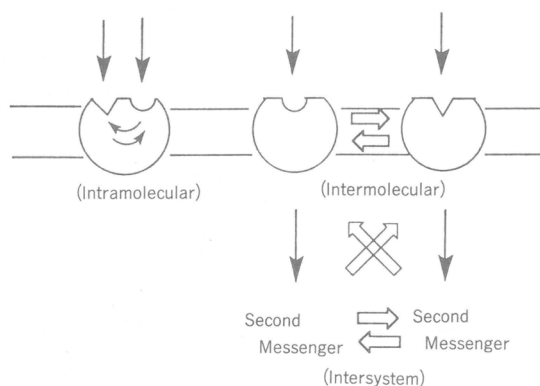


Fig. 1 レセプター-レセプター相互作用の概念図

合成したキメラペプチドの構造を、Fig. 2 に示した。エンケファリンとニューロテンシンのメッセージフラグメントを、親水性で柔軟な構造を有するSarのオリゴマーをスペーサーに用いて、結合した。このキメラペプチドは、アデニレートシクラーゼ系(エンケファリン)とイノシトールリン脂質代謝系(ニューロテンシン)を、同時かつ特異的に、細胞膜の比較的近距離で活性化させることが可能と考えられる。

両伝達系が相互作用する様式としては、次のようなことが考えられる。エンケファリンにより、アデニレートシクラーゼの活性が抑制され、cAMPの濃度が減少する。cAMPはホスホリパーゼCの抑制機能を有するため、結果としてエンケファリンはホスホリパーゼCの活性化を促進すること

* 京都大学工学部高分子化学教室

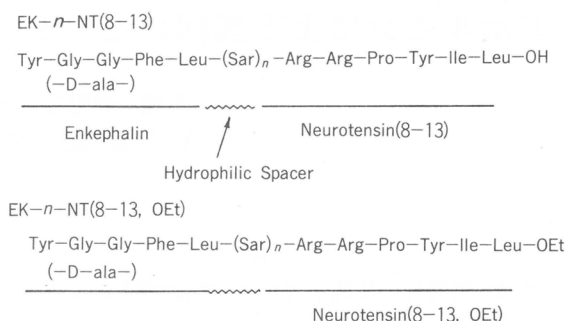


Fig. 2 エンケファリン／ニューロテンシンキメラペプチドの構造式

になる。したがって、エンケファリンによりニューロテンシンの情報伝達経路の活性化が増強されると予想される。

2. 実験

2.1 合成

エンケファリンフラグメントは、オキシム樹脂を用いた固相法により合成したTyr-D-Ala-Gly-Phe, あるいはBachem社より購入したTyr-Gly-Gly-Pheを用いた。また、ニューロテンシンフラグメントは液相法によって合成した。スペーサーについては、ニューロテンシンフラグメントのN末端を開始剤に用いて、Sar NCAを重合して得た。これに、エンケファリンフラグメントを結合して、エンケファリン／ニューロテンシンキメラペプチドを合成した。同定は、 ^1H NMR, およびアミノ酸分析により行った。

2.2 セカンドメッセンジャー濃度の決定

細胞内cAMPあるいはcGMP濃度の測定には、NG108-15細胞を用い、Amersham社製アッセイシステムによるラジオイムノ法で行った。

2.3 レセプター親和性の評価

特定のレセプターに特異的に結合するからリガンドを放射性同位元素でラベルされたし、測定すべきリガンドと競争的にレセプターに結合させ、ラベルされたりガンドのレセプターへの結合の阻害率からリガンドのレセプターへの結合を評価した²⁾。レセプターを含む膜としては、NG108-15細胞, あるいは牛脳ホモジネートを調製して用いた。レセプターに対して特異的に結合するラベルされたりガンドとしては、 $[\text{}^3\text{H}]\text{DPDPE}$; δ レセプター, $[\text{}^3\text{H}]\text{DAGO}$; μ レセプター, $[\text{}^3\text{H}]$ あるいは $[\text{}^{125}\text{I}]$ ニューロテンシン; ニューロテンシンレセプター, を用いた。

2.4 CDおよび蛍光測定

各ペプチドの $10\text{ }\mu\text{M}$ の水溶液を調製し、光路長 1 cm のセルを用いてCDを測定し、分子楕円率として評価した。蛍光測定は、 5 あるいは $10\text{ }\mu\text{M}$ のペプチド水溶液を調製し、アクリルアミドの添加に伴う蛍光強度の変化を、Stern-Volmerプロットにより解析した。励起波長は 285 nm であった。

3. 結果と考察

3.1 細胞内cAMP濃度の変化

NG108-15細胞に種々のペプチドリガンドを添加して、細胞内のcAMP濃度の変化を調べた。Fig. 3に示したように、エンケファリン(EK)およびニューロテンシン(NT(1-13))の添加($0.1\text{ }\mu\text{M}$)に

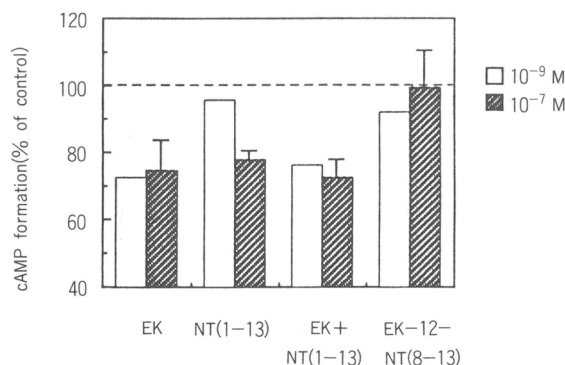


Fig. 3 リガンド添加によるNG108-15細胞中のcAMP濃度の変化

より、cAMPの濃度は減少した。両者を同時に加えた場合は、エンケファリンのみを加えた場合とほぼ同じとなり、両情報伝達経路間に、cAMPに関する顕著な相互作用は認められなかった。

一方、キメラペプチドであるEK-12-NT(8-13)を加えた場合、cAMPの濃度は減少しなかった。この原因としては、次の事柄が考えられる。

(1) 1価のリガンドを2価のキメラペプチドとしたことにより、レセプターへの親和性が減少した。あるいは、各レセプターに対するアンタゴニストとして作用するようになった。

(2) キメラペプチドが異種レセプターを架橋することにより、近距離に位置する異種レセプターが活性化され、情報伝達系間の相互作用が促進された。例えば、プロテインキナーゼC(PKC)によるcAMP系の抑制作用が考えられる。

3.2 細胞内cGMP濃度の変化

NG108-15細胞に種々のペプチドリガンドを添加して、細胞内のcGMP濃度の変化を調べた。Fig. 4に示したように、エンケファリンの添加はcGMPの濃度を変化させなかったが、ニューロテンスिनの添加は、cGMPの濃度を増大させた。エンケファリンとニューロテンスिनを同時に加えた系では、ニューロテンスिनだけを加えた場合とほぼ同じ変化が観測され、両情報伝達経路間にcGMPに関する顕著な相互作用は認められなかった。一方、キメラペプチドを加えた場合、ニューロテンスिनだけを加えた場合よりも大きなcGMP濃度の増大が観測された。これは、キメラペプチドが異種レセプターを架橋し、近距離でレセプターを活性化することにより、両情報伝達経路の相互作用が促進されているためと考えられる。

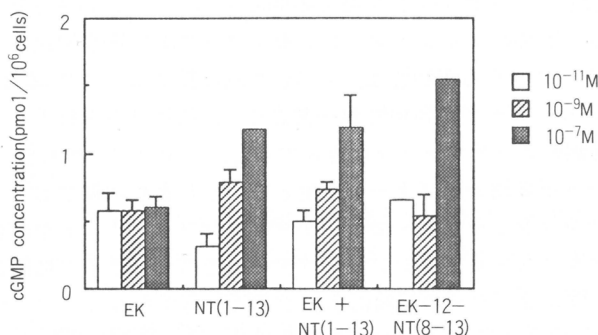


Fig. 4 リガンド添加によるNG108-15細胞中のcGMP濃度の変化

3.3 レセプター親和性

3.3.1 エンケファリンフラグメントのレセプター親和性

エンケファリン, EK-12-NT(8-10,OMe)について, 牛脳ホモジネートを用いて δ および μ レセプター親和性を求め, ラベルしたリガンドのレセプターへの結合を半分に低下させるのに必要なペプチド濃度(IC_{50})としてTable 1 にまとめて示した. NT(8-10, OMe)は, それだけではニューロテンシンレセプターに結合しないフラグメントであることが知られている. EK-12-NT(8-10, OMe)の μ レセプター親和性はエンケファリンとほとんど変わらず, エンケファリンのC末端側に親水性のペプチドを結合しても, エンケファリンのレセプターへの結合を阻害しないことがわかった. δ レセプター親和性については, エンケファリンに比べてEK-1-NT(8-10)の結合能は少し低下したが, これは, エンケファリンのカルボキシル基が後者ではアミド結合に変わったためと考えられる.

Table 1 エンケファリン誘導体のオピオイドレセプター親和性(IC_{50} , nM)

Ligand	δ -Receptor	μ -Receptor
EK	3.4 (± 0.7)	6.9 (± 1.6)
EK-12-NT(8-10, OMe)	11.1 (± 3.7)	6.1 (± 0.1)

3.3.2 ニューロテンシンフラグメントのレセプター親和性

NT(1-13), NT(6-13), NT(8-13,OEt)について, 牛脳ホモジネートを用いてニューロテンシンレセプター親和性を求めた. Table 2 に示したように, NT(8-13)は, NT(1-13)よりも, 高いレセプター親和性を示したのに対し, NT(8-13,OEt)では逆に, 親和性は低くなった. したがって, ニューロテンシンのレセプターへの結合には, C末端側の8から13番の残基, およびフリーのC末端カルボキシル基が重要であることがわかった.

Table 2 ニューロテンシン誘導体のレセプター親和性(IC_{50} , nM)

Ligand	IC_{50}
NT(1-13)	9.2 (± 201)
NT(8-13)	6.3 (± 0.7)
NT(8-13, OEt)	2.4

3.3.3 キメラペプチドのレセプター親和性

エンケファリン部位とニューロテンシン部位の間のスペーサーの長さを変えたキメラペプチドについて, 牛脳ホモジネートのニューロテンシンレセプターに対する親和性をTable 3 に示した. ニューロテンシンレセプターに対する親和性は, スペーサーの長さによって異なり, スペーサーにSarの12量体を用いたキメラペプチドの親和性が一番高く, 天然に見出されるニューロテンシンよりも優れていた. また, 過剰のエンケファリンが存在すると, レセプター親和性は減少した. これらのことは, キメラペプチドが異種レセプターを架橋していることを示唆する.

しかし, ニューロテンシンレセプターにエンケファリンフラグメントが結合するサブサイトが存在し, キメラペプチドがニューロテンシンレセプターとそのサブサイトに結合していると考えられることもできる. 実際, 異種レセプターの架橋に不利であると考えられるスペーサーなしのキメラペプチドでも, ニューロテンシンレセプターに高い親和性を示し, また, 過剰のエンケファリン存在下で親和性は減少した. このことは, キメラペプチドのエンケファリン部位がニューロテンシンレセ

Table 3 キメラペプチドのニューロテンシンレセプター親和性

Ligand	IC ₅₀ (nM)
NT(1-13)	9.2 (±2.1)
EK-NT(8-13)	8.3 (±2.8)
+EK (1×10 ⁻⁴ M)	47
EK-8-NT(8-13)	7.9 (±2.8)
+EK (1×10 ⁻⁴ M)	37
EK-12-NT(8-13)	4.5 (±1.2)
+EK (1×10 ⁻⁴ M)	19
EK-24-NT(8-13)	19 (±2.6)
+EK (1×10 ⁻⁴ M)	41

プターのエンケファリンサブサイトと結合しているという考えを支持する。

キメラペプチドの μ レセプター親和性を牛脳ホモジネートを用いて調べた結果をTable 4 にまとめた。スパーサーの長さが、8, 12, 24量体のものについては、過剰のニューロテンシン存在下で、レセプター親和性が減少していることより、これらのリガンドは異種レセプターを架橋していることが示唆された。しかし、キメラペプチドのレセプター親和性は、エンケファリンよりもかなり低下した。

Table 4 キメラペプチドのオピオイドレセプター親和性

Ligand	IC ₅₀ (nM)
EK	6.9 (±1.6)
EK-NT(8-13)	530 (±26)
+NT(1×10 ⁻⁵ M)	400
EK-8-NT(8-13)	190 (±36)
+NT(1×10 ⁻⁵ M)	250
EK-12-NT(8-13)	270 (±19)
+NT(1×10 ⁻⁵ M)	190
EK-24-NT(8-13)	140 (±8)
+NT(1×10 ⁻⁵ M)	190

3.3.4 コンホメーション解析

エンケファリンとニューロテンシン(8-13)の混合溶液とキメラペプチドのCDスペクトルを測定したところ、両者は一致しなかった(Fig. 5)。このことは、キメラペプチド中のエンケファリン部位とニューロテンシン部位との間に相互作用のあることを示唆する。キメラペプチドの分子内での会合状態をさらに調べるため、水溶性消光剤アクリルアミドによる、キメラペプチドに存在するTyr残基の蛍光消光実験を行った。Stern-Volmer プロットをFig. 6 に示す。各種ペプチドの

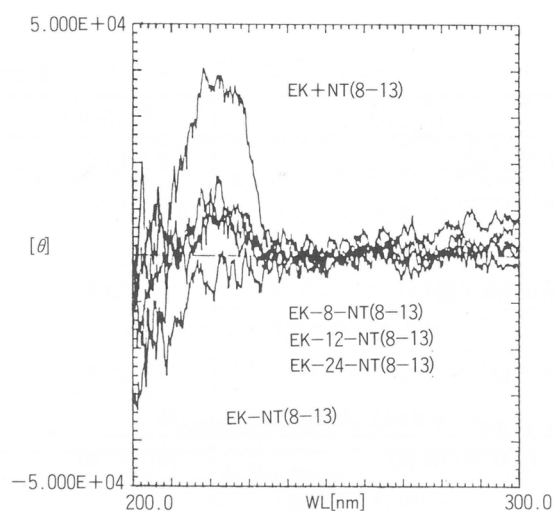


Fig. 5 キメラペプチドの水溶液中でのCDスペクトル

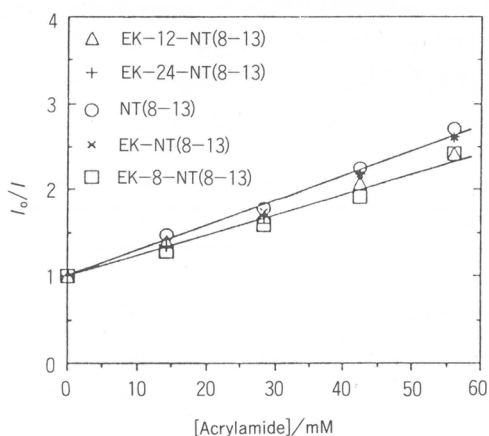


Fig. 6 キメラペプチドのTyrからの蛍光の、アクリルアミドにより消光

で消光の程度にほとんど差が見られなかったものの、キメラペプチドEK-8-NT(8-13)とEK-12-NT(8-13)が、1価のリガンドNT(8-13)に比べて消光されにくくなった。これは、キメラペプチド内のエンケファリン部位とニューロテンシン部位との間に疎水性相互作用が働き、両部位が近接して存在し、Tyr残基周辺の疎水性を高めているためと考えられる。このような分子内での会合が、キメラペプチドのオピオイドレセプター親和性の低下の原因の1つと考えられる。

4. 結 論

1) 細胞内cAMP, cGMPの測定により、キメラペプチドが、それを構成する2種類のペプチドを混合して添加するときとは異なる、特異な細胞応答を引き起こすことが示された。これは、キメ

ラペプチドにより、近接した異種レセプターが活性化され、レセプター-レセプター相互作用が促進されたためと考えられる。

2) スペーサーのないキメラペプチドでは、ニューロテンシンレセプターとニューロテンシンレセプターに存在するエンケファリンサブサイトとの結合により、ニューロテンシンレセプターへの親和性が上昇し、エンケファリンレセプターへの親和性が減少した。

3) スペーサーのあるキメラペプチドでは、2)で述べた結合様式に加えて、ニューロテンシンレセプターとエンケファリンレセプターの架橋により、cGMP系の情報伝達が増強された。

文 献

- 1) R.Schwyzler, V. M. Kriwaczek, *Bipolymers*, **20**, 2011-2020(1981).
- 2) Y. Sasaki-Yagi, S. Kimura, Y. Imanishi, *Int. J. Peptide Protein Res.*, **38**, 378-384(1991).

高分子LB膜の熱的構造緩和

山本 雅英*, 伊藤紳三郎*, 上野 貴由*
M. Yamamoto S. Ito T. Ueno

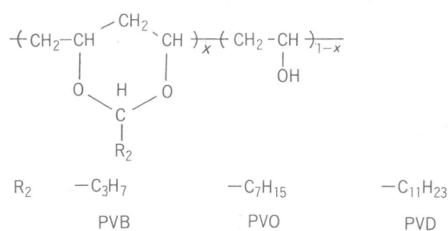
1. 緒 言

近年, 分子レベルでの組織構造を制御する方法としてLangmuir-Blodgett (LB) 膜が盛んに研究されている^{1,2)}. これらは光・光および光・電気変換素子, 超薄絶縁膜, 化学センサー, ミクロリソグラフィや生物素子への応用が期待されている. 我々は高分子を材料とした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ともに^{3~7)}, 高分子LB膜を用いて光物理過程を制御し, 高分子超薄膜の光機能性材料を開発する基礎的研究を進めている^{8~11)}. このような超薄膜では膜厚が数nmと薄いので, Förster型の励起エネルギー移動が容易に起こる. したがって逆にこのような励起エネルギー移動現象を用いて高分子LB膜の構造変化についての知見を得ることができる. 本報告では, 励起エネルギー移動法を用いて高分子LB膜の加熱による構造緩和を研究した結果について報告する.

2. 実験方法

試料は, PVA(DP=2000)にアルキルアルデヒド(butyl, octyl, dodecyl)をアセタール化反応で

試料ポリマー



発色団を含むポリマー

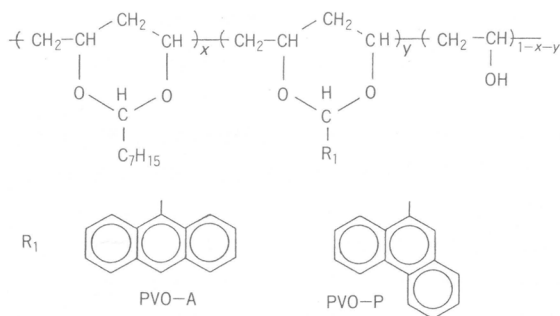


図1 試料ポリマーの構造式

* 京都大学工学部高分子化学教室

導入したポリマー(PVB, PVO, PVD)を用いた(図1). 親水部はPVAの水酸基であり約30%残しており, 疎水部はアルキル基であり約55~75%である. またPVOにエネルギードナーとしてフェナントレン(P)基を, アクセプターとしてアントラセン(A)基を結合したポリマーを調製し, エネルギードナー層, エネルギーアクセプター層として用いた. 発色団の導入率は $y_P=0.12$, $y_A=0.07$ である(表1). 以下ではPVOを中心に述べる.

表1 試料ポリマーの組成

試料	x (%)	y (%)	$y/(x+y)$
PVO	73	0	0
PVO-P	57	12	0.17
PVO-A	55	7	0.11
POVB	70	0	0
PVD	73	0	0

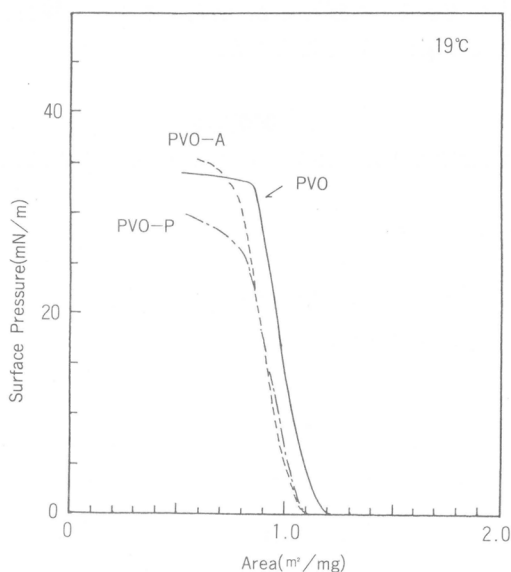


図2 試料ポリマーの表面圧-面積曲線

高分子LB膜の作成法は, 高分子のベンゼン溶液(0.01wt%)を19°Cの水面上で展開し単分子膜を形成し, 垂直引き上げ法により石英基板上にY膜として累積する方法をとった. 図2はPVO, PVO-PおよびPVO-Aについての表面圧-面積曲線を示す. 累積条件は19°C, 20-25mN/mにおいて, 基板上に累積比1で積層することができた. PVOの膜厚はエリブソメトリーを用いて測定し, 1層当たり1.05nmの値が得られている.

累積膜の構造は図3に示すように, 石英基板上にPVO: 4L(L: 層数), PVO-P: 2L, PVO: n L($n=0, 4, 6, 8$), PVO-A: 2L, PVO: $(10-n)L$ の順に累積した. これらの試料をPVO-P(n)Aと略記する. したがって, スペーサー層数 n が変化しても層の全層数は18層と一定になるように累積した. 石英基板は前もってトリメチル塩化シランで疎水処理したものをを用いた.

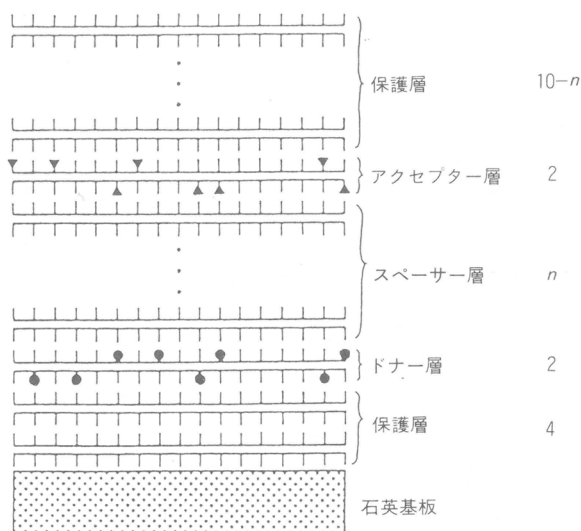


図3 LB累積膜の構造

方法として用いる励起エネルギー移動について簡単に述べる. 双極子・双極子相互作用による共鳴励起エネルギー移動についてのFörsterの理論によると, ドナーからアクセプターへのエネルギー移動速度 k は次式で与えられる.

$$k = \tau_D^{-1} (R_0/R)^6$$

ここで τ_D は励起ドナーの寿命, R はドナーとアクセプターとの間の距離である. R_0 は臨界距離と呼ばれ, 励起ドナーからアクセプターへのエネルギー移動の確率が, 励起ドナーのその他のすべての失活過程の確率の和に等しくなる距離である. すなわち $k = \tau_D^{-1}$ になる距離である. 上式におけるドナーとアクセプターとの間の距離が $R \gg R_0$ であるとき, エネルギー移動はほとんど起こらずドナーの蛍光のみがみられることを示している. 一方, $R \leq R_0$ に近づくときエネルギー移動が起こりアクセプターからの増感蛍光が強くなる. したがって, 系の発する蛍光スペクトルの形はドナーとアクセプターとの間の距離の関数になっている. ここで用いるフェナントレン(P)基とアントラセン(A)基の対では R_0 は2.17nmである¹²⁾.

3. 結果と考察

図4は試料PVO-P(8)Aについて試料調製直後と, その試料を90℃で5分間加熱したときのスペクトル変化(励起: 298nm)を示す. 加熱前はP層とA層との間は約80Å離れており, ほとんどエネルギー移動は起こらず, 主にP基の蛍光スペクトルであるが, 加熱後は累積膜の構造緩和のために, P層とA層との間の距離が短くなり, 効率よくエネルギー移動が起こり, 主にA基の蛍光スペクトルになった. この加熱後に得られる膜構造については, キャスト膜の蛍光スペクトルおよびその減衰曲線との比較から, 累積膜構造が完全に乱れ, 相溶しているものと考えている. すなわちPVO, PVO-P, PVO-Aの組成割合を, LB膜と同じ組成にしてキャスト膜を作成し, これが示す蛍光スペクトルおよびドナー基の発する蛍光減衰曲線がLB膜を加熱して構造緩和したものとはほぼ同じ減衰曲線を示すことから, 加熱後の状態はランダムに相溶しているものと考えている.

P基からA基へのエネルギー移動率を, 440nmの蛍光強度 I_A と349nmの蛍光強度 I_P の比(I_A/I_P)で評

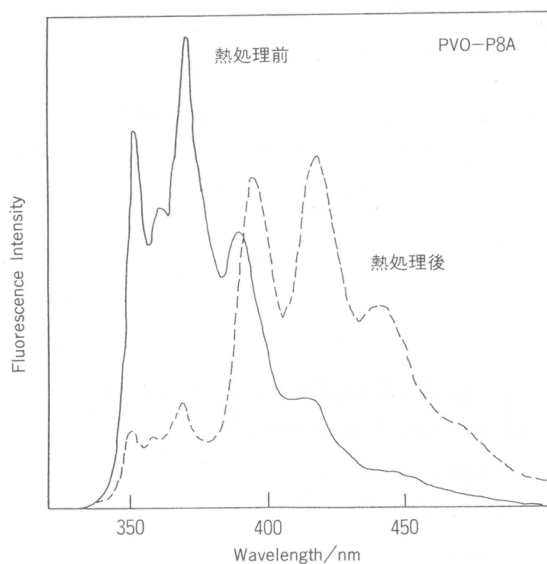


図4 PVO-P8Aの熱処理によるスペクトル変化

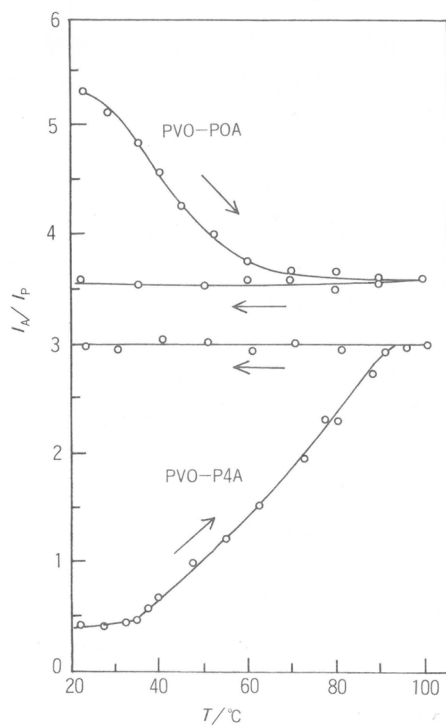


図5 加熱による I_A/I_P の変化. 昇温速度: $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$

価した。エネルギー移動効率は距離の関数であり、試料の温度を変化することにより起こるエネルギー移動効率の変化はスペーサー膜の構造変化を示すものである。PVO-P4A, P6A, P8Aについてはいずれの試料も図5のP4Aに示すように、昇温過程では 40°C 付近から乱れ始める(T_c)。いっ

たん乱れると冷却しても元には戻らず、乱れてある安定な状態になる。一方、PVO-P 0 A試料では加熱によりエネルギー移動効率は低下し、冷却しても元に戻らない。P層とA層が直接接触している場合には、分子運動により拡散して希釈され、PとAとの間の距離が広がることを示している。

またスペーサーとしてガラス転移温度の異なるPVBおよびPVDを用いて同様に昇温・冷却実験を行った。その結果を表2に示す。PVB、PVOについては、おおよそ T_g の温度になると構造緩和が起こるが、PVDについては T_c は T_g よりもかなり高温である。長い側基をもつポリマーでは層の秩序性が高くなるため T_c が高くなるものと考えている。

表2 臨界温度 T_c とガラス転移温度 T_g

試料	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$
PVB-P6A	55	63
PVO-P6A	38	25
PVD-P6A	48	12

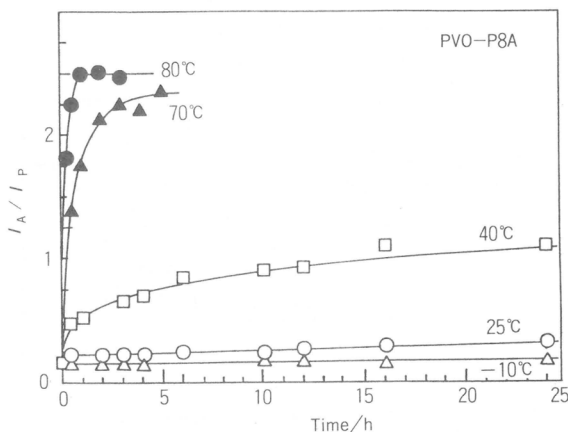


図6 一定温度で加熱したときの I_A/I_P 変化

図6はPVO試料について、一定温度で加熱したときのエネルギー移動効率と加熱時間との関係である。加熱温度が高いほどエネルギー移動効率の最終値への到達時間が速い。エネルギー移動効率は80°Cの加熱では約30分間で最終的構造に到達する。したがって拡散係数 D の概算値として、 $D = (\Delta x^2)^{1/2} / (2t)$ を用いると、ポリマーの拡散係数として約 $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ の値が得られる。さらに詳細な解析は現在検討中である。なお加熱前と加熱後における層の厚さをエリプソメトリーで測定したが、実験誤差内で一致し、層の厚さはほとんど変化を示さなかった。このことは励起エネルギー移動法により、エリプソメトリーでは感知できない累積膜の内部構造変化を感度よく測定できることを意味しており、本法がLB膜の構造評価法として有用であることが分かる。

このような構造の乱れはこれらの累積膜をホルマル化による架橋により抑制されることが示された。実験としては累積膜を塩化水素の存在下にホルマリンの気相処理を行うことによってPVAの架橋を行った(図7)¹³⁾。ホルマル化による架橋の程度は次のようにして調べた。LB累積膜、PVO(4 L)+PVO-P(2 L)+PVO(4 L)を試料とした。反応は1 lのデンセーター中に塩酸水溶液、ホルマリン水溶液を置き、飽和蒸気圧の雰囲気をつくりこれにLB膜を一定時間曝すことによって行

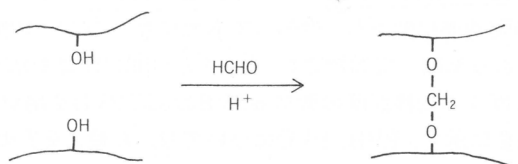


図7 ホルマル化による分子間架橋

った。架橋反応の進行程度は、一定時間反応の後、試料を塩化メチレンに浸漬して残存するLB膜の量をフェナントレン基の蛍光強度(350nm)を測定することにより見積もった。様々な条件で調べた結果、塩酸水溶液36%、ホルマリン水溶液33%で反応するとき反応時間は12時間で塩化メチレンに完全に不溶になることが分かった。反応後、減圧乾燥(約25mmHg, 6時間)することにより反応前とほぼ同じ蛍光スペクトルおよび蛍光強度が得られ、このような処理では発色団は分解せず、層構造も乱されないことを確認した。図8はこの試料について上述と同じように昇温・冷却を行ったときの I_A/I_P の変化を示す。ホルマル化処理した試料は昇温を行ってもほとんど I_A/I_P の増大は見られず、層構造が安定化されていることが示された。

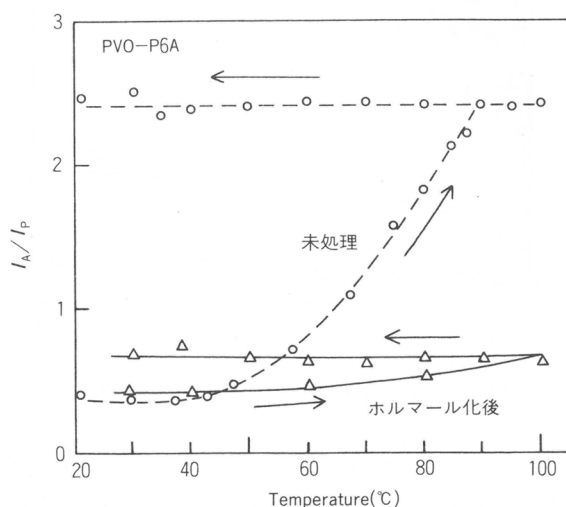


図8 PVO-P6A膜の加熱による I_A/I_P の変化
(○) 未処理, (△) ホルマル化処理

高分子LBの熱安定性は基礎的にも応用面からも重要な問題である。そのため小角X線散乱^{14,15)}、偏光赤外二色性^{16,17)}、SHQ¹⁸⁾などを用いて研究されているが、本研究により励起エネルギー移動法が有力な手法となることを示した。今後は本手法を用いて種々の系において定量的に研究を進める予定である。

4. 結 語

低分子LB膜の欠点を補い機械的強度、加工性などを改善するために高分子LB膜が現在盛んに研究されている。このようなLB膜の熱的特性についての知見を得るために、励起エネルギー移動法

を用いて高分子LB膜の加熱による構造緩和を研究した。その結果、他の方法では得られない高分子LB膜の層構造の緩和を測定することができた。そして構造緩和は高分子の T_g とも密接に関係していることを明らかにした。この構造緩和について分子論的に相互拡散の機構を明らかにすることは高分子フィルムの融着や接着¹⁹⁾などに関係して重要な問題である。またここで観察している分子運動は高分子に結合した発色団の相互拡散を観測しているが、これがどのような高分子の分子因子によって支配されているかは高分子のダイナミックスとして興味ある問題であり²⁰⁾、現在研究を進めている。

文 献

- 1) A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films : from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic Press (1991).
- 2) 福田清成, 加藤貞二, 中原弘雄, 柴崎芳夫, "超薄分子組織膜の科学", 講談社サイエンティフィク (1993).
- 3) S. Ohmori, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **23**, 4047(1990).
- 4) S. Ohmori, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **24**, 2377(1991).
- 5) T. Ueno, S. Ito, S. Ohmori, Y. Onogi, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 7150(1992).
- 6) S. Ito, S. Ohmori, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 185(1992).
- 7) 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).
- 8) S. Ito, T. Ueno, M. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **210/211**, 614(1992).
- 9) S. Ito, H. Okubo, S. Ohmori, M. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **179**, 445(1989).
- 10) S. Ito, K. Kanno, S. Ohmori, Y. Onogi, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **24**, 659(1991).
- 11) 山本雅英, 伊藤紳三郎, 菅野公一, 日本化学繊維研究所講演集, **49**, 1 (1992).
- 12) I. B. Berlman, "Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds", Academic Press, New York, 1973.
- 13) I. Sakurada, "Polyvinyl Alcohol Fibers", Marcel Dekker(1985), Chap. 7.
- 14) H. Ringsdorf, G. Schmidt, J. Schneider, *Thin Solid Films*, **152**, 207(1987).
- 15) M. B. Biddle, J. B. Lando, H. Ringsdorf, G. Schmidt, *J. Schneider J. Colloid Polym. Sci.*, **266**, 806(1988).
- 16) J. Schneider, H. Ringsdorf, J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **22**, 205(1989).
- 17) J. Schneider, C. Erdelen, H. Ringsdorf, J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **22**, 3475(1989).
- 18) H. Hsiung, R. Beckerbauer, M. J. Rodriguez-Parada, *Langmuir*, **9**, 1971(1993).
- 19) S. J. Whitlow, R. P. Wool, *Macromolecules*, **24**, 5926(1991).
- 20) H. H. Kausch, M. Tirrell, *Ann. Rev. Matr. Sci.*, **19**, 341(1989).

研究報告抄録目次

1. DDS におけるターゲティング概論	筏 義人……………	81
2. 高分子と細胞との反応	筏 義人……………	81
3. 生体材料の表面	筏 義人……………	81
4. 人工弁の材料学	筏 義人……………	81
5. 「2 層性人工皮膚」臨床使用例の検討	鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦, 筏 義人……………	81
6. Comparison of Surface Modification of Polymers by Different Methods	筏 義人……………	82
7. <i>In vitro</i> and <i>in vivo</i> digestion of collagen covalently immobilized onto the silicone surface	岡田敏行, 筏 義人……………	82
8. 生体材料学のすすめ	筏 義人……………	82
9. 血管内外科で用いられる材料—基礎知識と展望—	筏 義人……………	82
10. Tissue reactions induced by modified poly(vinyl alcohol) hydrogels in rabbit cornea	小林尚俊, 筏 義人, 森寺威之, 小椋祐一郎, 本田孔士……………	83
11. Toxicity test of biodegradable polymers by implantation in rabbit cornea	小林尚俊, 白木兼人, 筏 義人……………	83
12. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 5. Calorimetric and Morphological Studies on the Stereocomplex Formed in Acetonitrile Solution	辻 秀人, 玄 丞然, 筏 義人……………	83
13. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 6. Binary Blends from Copolymers	辻 秀人, 筏 義人……………	83
14. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 7. Phase Structure of the Stereocomplex Crystallized from a Dilute Acetonitrile Solution As Studied by High-Resolution Solid-State ¹³ CNMR Spectroscopy	辻 秀人, 堀井文敬, 中川 将, 筏 義人, 小谷 壽, 北丸竜三……………	84

15. A Study on Elongation and Knot Slacking of Various Sutures
富田直秀, 玉井 進, 島屋正孝, 三井宜夫, 池内 健, 筏 義人…………… 84
16. Interactions of poly(ethylene glycol)-grafted Cellulose Membranes
with Proteins and Platelets
岸田晶夫, 三島和宏, Eugene Corretge, 小西 亮, 筏 義人…………… 84
17. 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…………… 84
18. *In vitro* evaluation of biocompatibility of surface-modified poly
(methyl methacrylate)plate with rabbit lens epithelial cells
市島英司, 小林尚俊, 筏 義人…………… 85
19. Mechanical Designs for Artificial Tendons and Artificial Ligaments
富田直秀, 筏 義人, 玉井 進…………… 85
20. The Repair of Tracheal Defects Using Bioabsorbable Mesh
奥村典仁, 中村達雄, 滝本行延, 清谷哲也, Yong Ho Lee,
清水慶彦, 富畑賢司, 筏 義人, 白木兼人…………… 85
21. Adhesive-free adhesion of grafted surfaces with different wettabilities
陳 克紹, 宇山良公, 筏 義人…………… 85
22. Surface Modifications of Polyaniline Films by Graft Copolymerization
E.T.Kang, K.G.Neoh, K.L.Tan,
宇山良公, 森川訓行, 筏 義人…………… 85
23. Scanning Electron Microscope Observation of Lubricious Polymer
Surface for Medical Use
井上博行, 宇山良公, 内田恵美子, 筏 義人…………… 86
24. プラズマ処理したポリエチレンテレフタレート布へのアクリル酸の気相グラフト
重合における酸素の影響
朴 東旭, 宇山良公, 筏 義人…………… 86
25. Evaluation of 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, 和田良一,
玄 丞然, 筏 義人…………… 86
26. *In vitro* and *in vitro* studies on bioabsorbable ultra-high-strength
poly(L-lactide) rods
松末吉隆, 山室隆夫, 岡 正典, 敷波保夫, 玄 丞然, 筏 義人…………… 86
27. Controlled cisplatin delivery system using poly(D,L-lactic acid)
池 修, 清水慶彦, 和田良一, 玄 丞然, 筏 義人…………… 87
28. Transparent Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with High Water Content
and High Strength
車 源日, 玄 丞然, 筏 義人…………… 87
29. Biodegradable Microspheres Containing Adriamycin in the Treatment
of Proliferative Vitreoretinopathy
森寺威之, 小椋祐一郎, 吉村長久, 本田孔士, 和田良一,
玄 丞然, 筏 義人…………… 87

30. Injectable Microsphere with Controlled Drug Release of Glaucoma
Filtering Surgery
木村, 小椋祐一郎, 森寺威之, 本田孔土,
玄 丞然, 筏 義人…………… 87
31. Experimental Hybrid Islet Transplantation : Application of
Polyvinyl Alcohol Membrane for Entrapment of Islets
井上一知, 藤里俊哉, 顧 元駿, クリスティーナ・ブーチャック, 角昭一郎,
小切匡史, 戸部隆吉, 内田耕太郎, 中井一郎,
前谷俊三, 筏 義人…………… 88
32. Degradation of Collagen Suture *in vitro* and *in vivo*
岡田敏行, 林 壽郎, 筏 義人…………… 88
33. Papain Immobilization onto Porous Poly(γ -methyl L-glutamate) Beads
林 壽郎, 平山忠一, 岩月 誠…………… 88
34. Liquid-Phase Synthesis and Cell Attachment Activity of Bioactive
Pentapeptide YIGSR
平野義明, 奥野基也, 林 壽郎, 中島章夫…………… 88
35. An insulin-releasing membrane system on the basis of oxidation
reaction of glucose
鄭 東準, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 89
36. Cell growth on immobilized cell growth factor. I. Acceleration of
the growth of fibroblast cells on insulin-immobilized polymer
matrix in culture medium without serum
劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 89
37. Synthesis and non-thrombogenicity of heparinoid polyurethaneureas
伊藤嘉浩, 井口雄一郎, 今西幸男…………… 89
38. Interaction of thrombin with synthetic fluorescent substrate
immobilized on polymer membrane
伊藤嘉浩, 劉 麟書, 今西幸男…………… 89
39. Synthesis and nonthrombogenicity of polymer membrane with
surface-graft polymers carrying thrombin inhibitor
伊藤嘉浩, 劉 麟書, 松尾龍一, 今西幸男…………… 89
40. Effects of lipid structure on energy transfer from carbazolyl to
anthryl groups in a lipid bilayer
多久 香, 佐々木広樹, 木村俊作, 今西幸男…………… 90
41. Cell growth on immobilized cell-growth factor. II. Adhesion and
growth of fibroblast cells on poly(methyl methacrylate) membrane
immobilized with proteins of various kinds
伊藤嘉浩, 劉 書欽, 中林 誠, 今西幸男…………… 90
42. Cell Growth on Immobilized Cell Growth Factor. 8. Protein-Free
Cell Culture on Insulin-Immobilized Microcarriers
伊藤嘉浩, 宇野 毅, 劉 書欽, 今西幸男…………… 90
43. Interaction of melittin derivatives with lipid bilayer membrane. Role
of basic residues at the C-terminal and their replacement with lactose
音田和也, 木村俊作, 今西幸男…………… 91

44. Cell growth on immobilized cell-growth factor ; 4 : interaction of fibroblast cells with insulin immobilized on poly(methyl methacrylate) membrane	劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………	91
45. LIPASE MODIFICATION BY VARIOUS SYNTHETIC POLYMERS FOR USE IN CHLOROFORM	伊藤嘉浩, 藤井 創, 今西幸男……………	91
46. Enzyme hybridization with synthetic polymers for use in organic media	伊藤嘉浩, 藤井 創, 今西幸男……………	91
47. Control of Water Permeation by pH and Ionic Strength through a Porous Membrane Having Poly(carboxylic acid)Surface-Grafted	伊藤嘉浩, 稲葉雅広, 鄭 東準, 今西幸男……………	91
48. Cell Interactions of Enkephalin/Polypeptide Conjugates	塚田躬彦, 佐々木良子, 木村俊作, 今西幸男……………	92
49. 非晶構造	梶 慶輔……………	92
50. 中性子解析	梶 慶輔……………	92
51. 中性子散乱	梶 慶輔……………	92
52. Structural Formation of Poly(ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization : 1. Ordered Structure appearing before Nucleation	今井正幸, 森 敬治, 水上 透, 梶 慶輔, 金谷利治……………	92
53. Structural Formation of Poly(ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization : 2. Kinetic Analysis Based on the Theories of Phase Separation	今井正幸, 森 敬治, 水上 透, 梶 慶輔, 金谷利治……………	92
54. Structural Formation of Poly(ethylene terephthalate) during Annealing Process	今井正幸, 水上 透, 金谷利治, 梶 慶輔……………	93
55. Gels of Poly(vinyl alcohol) from Dimethyl Sulphoxide/Water Solutions	大倉正寿, 金谷利治, 梶 慶輔……………	93
56. Gelation Rates of Poly(vinyl alcohol) Solution	大倉正寿, 金谷利治, 梶 慶輔……………	93
57. Small Angle Neutron Scattering from Poly(vinyl alcohol) Gels	金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔, 古坂道弘, 三沢正勝, 山岡仁史, G. D. Wignall……………	93
58. Dynamics of Polymers in the Bulk State by Neutron Scattering	金谷利治, 梶 慶輔, 川口辰也, 井上和彦……………	93
59. Dynamics of Amorphous Polymers Near Glass Transition	金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔……………	94
60. Low Energy Excitation in Amorphous Polystyrene	金谷利治, 梶 慶輔, 井上和彦……………	94

61. Dynamics of Polyethylene Studied by High Resolution Neutron Spectrometer LAM-80ET
金谷利治, 梶 慶輔, 井上和彦, 池田 進, 柴田 薫,
和泉義信, 加美山隆, 古坂道弘…………… 94
62. Local Dynamics of *cis*-1,4-Polybutadiene near the Glass Transition Temperature T_g
金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔…………… 94
63. Structure Change of PVA Gel upon Heating
大倉正寿, 金谷利治, 梶 慶輔, 古坂道弘…………… 94
64. Dynamics of *trans*-1,4-polychloroprene near the Glass Transition
川口辰也, 金谷利治, 梶 慶輔…………… 95
65. Structure of Crosslinking Points of Poly(vinyl alcohol) Gel
金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔, 三沢正勝…………… 95
66. Polymorphism of a long-chain cycloparaffin(CH_2)₁₂₀
印 教鎮, 辻 正樹, 河口昭義, 片山健一…………… 95
67. High-resolution images of uniaxially oriented thin films of polyethylene and poly (4-methyl-1-pentene) with a superconducting cryo-TEM
辻 正樹, 登阪雅聡, 河口昭義, 片山健一, 岩槻正志…………… 95
68. Applicability of high-resolution electron microscopy to the study on micro-structures of crystalline polymers
辻 正樹, 河口昭義…………… 95
69. X-ray Dynamic Observation of Deformation Behavior of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene
河口昭義, 村上昌三, 辻 正樹, 片山健一, 太田利彦…………… 96
70. Precise Determination of Crystallite Size of Ultra-drawn Ultra-high Molecular Weight Polyethylene
Akiyoshi Kawaguchi, Syozo Murakami,
Masaki Tsuji, Toshihiko Ohta…………… 96
71. 補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の近似式 山下義裕, 川端季雄…………… 96
72. Deformation Mechanism and Microstructure of Thermoplastic Elastomer Estimated on the Basis of Its Mechanical Behavior Under Finite Deformation
川端季雄, 北脇, 有沢晴幸, 山下義弘, 呉 紹吟…………… 96
73. Non-linear Theory of the Biaxial Deformation of a Triaxial-weave Fabric
川端季雄, 井上眞理, 丹羽雅子…………… 96
74. Tailoring Process Control 川端季雄, 伊藤鬼歳, 丹羽雅子…………… 96
75. Photoinduced Electron-Transfer Reactions of Porphyrin Hetero-aggregates : Energy Gap Dependence of an Intradimer Charge Recombination Process
瀬川浩司, 竹原知恵, 本多健一, 清水剛夫,
朝日 剛, 又賀 昇…………… 96
76. Emission Control of a Pynnen-thioindigo Compound
雑賀哲行, 彌田智一, 本多健一, 清水剛夫…………… 97

77. Synthesis of Axial Dialkoxy Phosphorus (V) Porphyrin Derivatives-
Novel Hypervalent Phosphorus Compounds
瀬川浩司, 國本和彦, 中本明男, 清水剛夫…………… 97
78. Electrochemical Deposition of Reduced Cationic Copper Porphyrin
and Application to Reduction of CO₂
王 徳軍, 西野 仁, 瀬川浩司, 本多健一, 清水剛夫…………… 97
79. Electrochemical Synthesis of One-dimensional Donor-Acceptor
polymers containing Oligothiophenes and phosphorus Porphyrins
瀬川浩司, 仲山典宏, 清水剛夫…………… 97
80. Functionalizations of conducting polymers toward molecular devices
清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 本多健一…………… 97
81. Direct Hydroxylation at the Meso Position of Gold (III) Tetra-
phenylporphyrin by Nucleophilic Addition : Novel
Hydroxyphlorin Derivatives
瀬川浩司, 阿澄玲子, 清水剛夫…………… 98
82. Photoinduced Axial Bond Exchange Reaction of Dichlorophosphorus
(V) tetraphenylporphyrin Chloride : Photochemical Activation of
Central Three-Centre Four-electron Bond through the σ - π Interaction
瀬川浩司, 中本明男, 清水剛夫…………… 98
83. Chiral Phosphoromorpholidate Derivatives of Oligothymidylate and
Their Hybridization Abilities
北村昌紀, 尾崎広明, 山名一成, 清水剛夫…………… 98
84. Syntheses of oligonucleotide derivatives with P(V)porphyrin and
their properties
清水剛夫, 瀬川浩司, 北村昌紀, 二村敦人…………… 98
85. Selective Synthesis of Unsymmetrical dialkoxyphosphorus(V)
tetraphenylporphine Derivatives by Stepwise Substitution of
Axial Position
國本和彦, 瀬川浩司, 清水剛夫…………… 98
86. Mesoscopic layered structure in conducting polymer thin film
fabricated by potential-programmed electropolymerization
藤塚 守, 中原玲子, 彌田智一, 清水剛夫, 富田茂久,
波多野弥生, 添田房美, 石谷 炯, 土屋 肇, 大谷 彰…………… 99
87. 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・エマルション
山口茂彦, 福井洋樹, 秋吉一成, 佐藤智典, 砂本順三…………… 99
88. 脳腫瘍指向性リボソームの開発
柴田尚武, 笠 伸年, 越智 章, 陣内敬文, 佐藤智典,
砂本順三, 平井正己, 松山賢治…………… 99
89. Mixed Monolayers and Cast Films of Acylester-and Acylamido-
Phospholipids
デビット, W. グレンジャー, 砂本順三, 秋吉一成,
後藤光昭, クリスティンナッソン…………… 99

90. Naturally Occurring Polysaccharide Derivatives which Behave as an Artificial Cell Wall on Artificial Cell Liposomes
砂本順三, 佐藤智典, 田口敬之, 浜崎 浩…………… 99
91. Self-aggregates of Hydrophobized Polysaccharide as a Host for Macromolecular Guests
秋吉一成, 永井健一, 西川雄大, 砂本順三……………100
92. Direct Transfer of Membrane Proteins from B16 Melanoma Cell to Artificial Cell Liposome
砂本順三, 森 義幸, 佐藤智典……………100
93. Direct Transfer of Tumor Surface Antigen-Presenting Protein (TSAP) from Tumor Cell to Liposome for Making Liposomal Vaccine.
砂本順三, 野口哲朗, 佐藤智典, 秋吉一成,
柴田龍二郎, 中山 睿, 珠玖 洋……………100
94. A Water-Soluble Spin Probe Newly Developed for Liposomal Studies
砂本順三, 秋吉一成, 木原哲二, 遠藤正行……………100
95. New Initiating Systems for Living Cationic Polymerization: Design and Mechanism
澤本光男, 東村敏延……………100
96. Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers and Styrene Derivatives : Design of Initiating Systems Based on Added Salts with Halogen Anions
澤本光男, 東村敏延……………100
97. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Protonic Acid/Zinc Halide Initiating Systems: Evidence for the Halogen Exchange with Zinc Halide in the Growing Species
上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延……………101
98. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Benzoic Acid Derivatives/Zinc Chloride Initiating Systems : Slow Interconversion between Dormant and Activated Growing Species
上垣外正己, 山岡克史, 澤本光男, 東村敏延……………101
99. Amphiphilic Block Copolymers of Vinyl Ethers by Living Cationic Polymerization. 4. Macromolecular Amphiphiles with Multiple Hydroxyl Groups and a Cylindrical Topology
箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延……………101
100. Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 3. Synthesis of Heteroarm Amphiphilic Star-Shaped Polymers of Vinyl Ethers with Hydroxyl or Carboxyl Pendant Groups
金岡鍾局, 大村貴宏, 澤本光男, 東村敏延……………101
101. Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 4. Selective Host-Guest Interaction of Small Molecules by Amphiphilic Star-Shaped Polymers of Vinyl Ethers
金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延……………102
102. End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization with EtAlCl_2 . 2. Synthesis of Homo-and Heterotelechelic Poly (isobutyl vinyl ether)
松原 初, 澤本光男, 東村敏延……………102

103. End-Functionalized Polymers of *p*-Alkoxystryrenes by Living Cationic Polymerization. 1. *p*-Methoxystyrene
松扉 初, 澤本光男, 東村敏延……………102
104. End-Functionalized Polymers of *p*-Alkoxystryrenes by Living Cationic Polymerization. 2. *p*-*tert*-Butoxystyrene
松扉 初, 澤本光男, 東村敏延……………103
105. Tri-Armed Star Polymers by Living Cationic Polymerization. 3. Synthesis of Tri-Armed Star Poly(*p*-methoxystyrene)
松扉 初, 澤本光男, 東村敏延……………103
106. Cationic Polymerization of α -Pinene with the Binary Catalyst $AlCl_3/SbCl_3$
東村敏延, 盧 江, 上垣外正己, 澤本光男,
鄧 雲祥……………103
107. Living Metathesis Polymerization of [O-(Trifluoromethyl)phenyl] acetylene by Molybdenum-Based Three-Component Catalysts
増田俊夫, 三島和宏, 藤盛淳一, 西田正和, 村松広重, 東村敏延……………103
108. Polymerization of Diphenylacetylenes with Bulky Silyl Groups and Polymer Properties
土原健治, 増田俊夫, 東村敏延……………103
109. Chain Transfer Reaction to Trimethylvinylsilane in the Polymerization of Ring-Substituted Phenylacetylenes by WCl_6-Ph_4Sn
香西博明, 増田俊夫, 東村敏延……………104
110. Synthesis of block copolymers from 1-chloro-1-octyne and other acetylenes through their sequential living polymerization by $MoOCl_4-n-Bu_4Sn-EtOH$
秋吉一徳, 増田俊夫, 東村敏延……………104
111. Polymerization of [o-(Dimethylphenylsilyl)phenyl] acetylene and Polymer Properties
増田俊夫, 片平新一郎, 土原健治, 東村敏延……………104
112. Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]
増田俊夫……………104
113. Carrier Transport Properties of Poly(Substituted Phenylacetylene)s
Shouqin Zhou, Haiping Hou, Yougxiang He,
Dalin Yang, Xiangfeng Jin, Renyuan Qian,
増田俊夫, 東村敏延……………105
114. 置換ポリアセチレンにおける迅速緩和に及ぼす, 光により生成したソリトン-
アンチソリトン対の閉じ込め効果
竹内佐年, 吉澤雅幸, 増田俊夫, 東村敏延, 小林孝嘉……………105
115. Molecular Length per Mannuronic and Glucuronic Acid Residue in an Alginate Molecule in Aqueous Solutions
川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎, 中島章夫……………105
116. Comparison of Model Prediction with Experiment for Concentration-dependent Modulus of Poly(vinyl alcohol) (PVA) Gels near the Gelation Point
瀧川敏算, 高橋雅興, 浦山健治, 升田利史郎……………105

117. Structure and Mechanical Properties of Poly (vinyl alcohol) Gels Swollen by Various Solvents
瀧川敏算, 柏原久彦, 浦山健治, 升田利史郎……………105
118. Uniaxial and Biaxial Elongational Flow of Low Density Polyethylene/Polystyrene Blends
服部高明, 瀧川敏算, 升田利史郎……………105
119. Influence of Chain Stiffness on the Gelation and Gel Structure of Alginate Aqueous Systems
松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎……………106
120. Viscoelastic and SAXS Investigation of Fractal Structure near the Gel Point in Alginate Aqueous Systems
松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎……………106
121. Influence of Concentration and Mannuronate/Gluronate Ratio on Steady Flow Properties of Alginate Aqueous Systems
松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎……………106
122. Aging Effect in 16 Years on Mechanical Properties of Commercial Polymers
近藤春樹, 升田利史郎, 中島章夫……………106
123. Preparation and Dielectric Properties of Cellulose Derivatives with High-Polarity Substituents
佐藤貴哉, 辻井敬亘, 箕田雅彦, 喜多保夫, 宮本武明……………106
124. Effects of the Substituent Distribution along the Main Chain on Some Properties of *O*-(2,3-Dihydroxypropyl) Cellulose
福田 猛, 佐藤貴哉, 宮本武明……………106
125. Reversible Gelation of Short-Chain *O*-(2,3-Dihydroxypropyl) cellulose/Borax Solutions. 1. A¹³B-NMR Study on Polymer-Ion Interaction
佐藤貴哉, 辻井敬亘, 福田 猛, 宮本武明……………107
126. Reversible Gelation of Short-Chain *O*-(2,3-Dihydroxypropyl) cellulose/Borax Solutions. 2. Sol-Gel Transition
佐藤貴哉, 辻井敬亘, 福田 猛, 宮本武明……………107
127. Mono-and Multilayer Langmuir-Blodgett Films of Cellulose Tri-*n*-alkyl Esters Studied by Transmission Electron Microscopy
伊藤高廣, 辻井敬亘, 鈴木秀松, 福田 猛, 宮本武明……………107
128. Multilayer Films of Chromophoric Cellulose Octadecanoates Studied by Fluorescence Spectroscopy
辻井敬亘, 伊藤高廣, 福田 猛, 宮本武明, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………107
129. Thermal Properties and Monolayer Films of Cellulose Alkyl Ethers
伊藤高廣, 鈴木秀松, 宮本武明……………108
130. Columnar Liquid Crystals in Oligosaccharide Derivatives II. Two Types of Discotic Columnar Liquid-Crystalline Phase of Cellobiose Alkanoates
高田晃彦, 福田 猛, 宮本武明, 谷古字祥行, 渡辺順次……………108

131. Thermotropic Liquid Crystals Based on Chito-Oligosaccharides.
1. Synthesis of Chitobiose Octaalkanoates and Chitotriose
Undecaalkanoates and Their Thermal Properties
杉浦 誠, 箕田雅彦, 渡辺順次, 福田 猛, 宮本武明……………108
132. Thermotropic Liquid Crystals Based on Chito-Oligosaccharides II.
Discotic Columnar Liquid Crystals in Chitobiose Octaalkanoates
and Chitotriose Hendecaalkanoates
杉浦 誠, 箕田雅彦, 福田 猛, 宮本武明, 渡辺順次……………108
133. Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems. 2.
Segmental Orientation in Binary Blends
福田 猛, 川端健嗣, 辻井敬巨, 宮本武明……………109
134. Microscopic Observation of Band Structure Found in Shear-Deformed
Hydroxypropylcellulose Film
星野裕之, 呑海信雄, 梶原莞爾, 宮本武明……………109
135. Lyotropic Mesophase Formations of HPC/Imogolite Mixture
星野裕之, 山名道則, 呑海信雄, Vesselin Sinigersky,
梶原莞爾, 宮本武明, 稲垣 博……………109
136. Preparation of Transparent Mullite-Silica Film by Heat-Treatment
of Imogolite
呑海信雄, 宮本武明, 小久保正, 種井平吉……………109
137. Prediction of Specific Volume and Refractive Index of Nondilute
Polymer Solutions
福田 猛, 川端健嗣……………109
138. 軽度化学修飾綿の吸水性に及ぼす置換基の効果
水谷千代美, 小野木禎彦, 稲垣 博, 佐藤貴哉, 宮本武明……………109
139. 軽度カルボキシメチル化綿の吸水特性
水谷千代美, 小野木禎彦, 稲垣 博, 佐藤貴哉, 宮本武明……………110
140. 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……………110
141. キチン・キトサンオリゴ糖の合成と機能 箕田雅彦, 杉浦 誠, 宮本武明……………110
142. バイオテクノロジーと繊維 宮本武明, 高田晃彦, 浅沼 正……………110
143. セルロースのキラリティーを利用する新材料の開発
宮本武明, 辻井敬巨, 高田晃彦, 福田 猛……………110
144. スポーツ用下着素材としての綿繊維の改質に関する研究
辻井敬巨, 宮本武明, 小野木禎彦, 坂部 寛……………111
145. 羊毛の撥水特性を損わない防縮加工
村岡雅一郎, 伊藤 啓, 梅原 亮, 柴田 豊, 宮本武明……………111
146. 植物繊維(セルロース)の全合成 宮本武明……………111
147. Neutron Reflectivity Study on Thin Film Polymer Surface
田崎誠司, 山岡仁史, 吉田不空雄……………111

148. Radiation Effects on Iodine-Doping of Pyrolytic Graphite Films
松山奉史, 松下録治, 山岡仁史, 大西敏博, 田中浩三,
中野 強, 野口公信, 村瀬一基, 広岡正明……………111
149. Radiation Damage of Glass-Fiber-Reinforced Composite
Materials at Low Temperatures
岡田東一, 西嶋茂宏, 西浦徹也, 宮田清美, 山岡仁史……………112
150. Localization and Migration of Excess Electron in Aromatic
Substituted Polyacetylenes in Solution
小笠原正明, 順毛直憲, 菅沼 武, 山岡仁史, 吉田 宏……………112
151. Melting Temperature of Colloidal Crystals of Monodisperse Silica
Spheres
大久保恒夫……………112
152. Suspension Structures of Deionized Colloidal Silica Spheres As
Studied by the Reflection and Transmission Spectroscopy
大久保恒夫……………112
153. Synthetic and Biological Polymers in Deionized Solution.
3. Expansion of Water-Soluble Neutral Polymers and Polymers Having
a Small Amount of Ionizable Groups
大久保恒夫……………112
154. Giant Single Crystals of Colloidal Spheres in Deionized
and Diluted Suspension
大久保恒夫……………113
155. Blinking of Colloidal Single Crystals in Aqueous Suspensions
of Monodisperse Colloidal Silica Spheres
大久保恒夫……………113
156. Melting Temperature of Colloidal Crystals of Monodisperse Silica
Spheres in Ethanol-Water and Ethylene Glycol-Water Mixtures
大久保恒夫……………113
157. 巨大コロイド単結晶の成長過程
大久保恒夫……………113
158. Transport Coefficients of Helical Wormlike Chains. 5.
Translational Diffusion Coefficient of the Touched-Bead Model
and Its Application to Oligo- and Polystyrenes
山田 武, 吉崎武尚, 山川裕巳……………113
159. Mean-Square Electric Dipole Moment of Oligo- and Poly
(dimethylsiloxane)s in Dilute Solutions
山田 武, 吉崎武尚, 山川裕巳……………113
160. On the Theory of the Second Virial Coefficient for Polymer Chains
山川裕巳……………114
161. Light-Scattering Method of Determining the Second Virial
Coefficient for Simple Molecules and Oligomers
榮永義之, 阿部文明, 山川裕巳……………114

162. Interlayer Energy Transport in Langmuir-Blodgett Polymer Films
of Poly[2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate-co-isobutyl methacrylate]
伊藤紳三郎, 大森 智, 山本雅英……………114
163. Thermal Relaxation of Layered Structure of Poly(vinyl alkylals)
Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique
上野貴由, 伊藤紳三郎, 大森 智, 小野木禎彦, 山本雅英……………115
164. Stabilization of the Layered Structure of Poly(vinyl octal) Langmuir-
Blodgett Films Studied by the Interlayer Energy Transfer Method
伊藤紳三郎, 上野貴由, 山本雅英……………115
165. Multilayer Films of Chromophoric Cellulose Octadecanoates
Studied by Fluorescence Spectroscopy
辻井敬亘, 伊藤高廣, 福田 孟, 宮本武明,
伊藤紳三郎, 山本雅英……………115
166. Interchromophore Interaction of the Excited Triplet State in
Poly(naphthylalkyl methacrylate) Copolymer Films
片山秀昭, 田和 努, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………115
167. Intramolecular Triplet Energy Migration in Poly(2-
vinyl naphthalene) and Poly(naphthylalkyl methacrylate)s in
Solid Solution : Effects of Side Chain Length
片山秀昭, 田和 努, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………115
168. Intramolecular Triplet Energy Transfer of the System
Having Donor and Acceptor at the Chain Ends. 2. The Carbazole-
Naphthalene System
片山秀昭, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………116
169. Electron Capture of Dopants in Two-Photonic Ionization in
a Poly(methyl methacrylate) Solid
土田 亮, 坂井 亘, 中野 充, 山本雅英……………116
170. [2 + 2]-Photocycloaddition of *N*-Vinylcarbazole to Dimethyl Fumarate
土田 亮, 服部啓次郎, 大岡正孝, 山本雅英……………116
171. Charge-Resonance Spectra of Dimer Radical Cations Studied by
Laser Photolysis
土田 亮, 山本雅英……………116
172. Stabilization Energy of the 9,9'-Trimethylenedianthracene
Radical Cation Estimated by Charge Resonance Band
土田 亮, 高村浩史, 山本雅英, Bong Lee,
池田富樹, 田附重夫……………116
173. Initial Distribution of Geminate Electron-Hole Pairs Produced
by Two-Photon Ionization in Poly(methyl methacrylate)
土田 亮, 坂井 亘, 中野 充, 吉田雅昭, 山本雅英……………117
174. Intramolecular Hetero-Dimer Radical Cation Formation of
Naphthalene-Phenanthrene and Naphthalene-Pyrene Chromophores
土田 亮, 高村浩史, 山本雅英……………117
175. Photopolymerization Mechanism of *N*-Vinylcarbazole
大岡正孝, 西本清一, 山本雅英……………117

176. 1,6-ジ(9-カルバゾリル)-2,4-ヘキサジン-1-(9-カルバゾリル)-6-(9-アントリル)-2,4-ヘキサジン混晶の光重合
大岡正孝, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………117
177. Photochemical Reactions of 4-Acylstyrenes. Effect of Acyl Substituents on Photocyclodimerization via an Excited Triplet State
椿山教治, 宮川孝二, 海崎清孝, 山本雅英, 西島安則……………117
178. Radiation-Induced Reactions of Syndiotactic Polypropylene
浅沼 正, 潮村鉄之介, 平瀬由紀, 松山奉史,
山岡仁史, 土田 亮, 大岡正孝, 山本雅英……………118
179. 高分子LB膜の層構造の安定化
伊藤紳三郎……………118
180. 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……………118

研究報告抄録

DDSにおけるターゲティング概論

筏 義人

BME

2～10（平成4年）

目的とする病巣部のみに薬物を狙い打ちすることをターゲティングという。これは、最も理想的な薬物の投与形態であり、実現すれば、薬物療法に付きものの副作用もなくなる。したがって、薬物のターゲティングという発想は、いまに始まったことではなく、約80年も前から唱えられている。しかしながら、いまだに臨床的にきわめて有効なターゲティング製剤が開発されていないのは、研究者の努力が足りないのではなく、われわれの生体の仕組みがあまりにも精巧で、その防御網を突破するのがきわめて困難なためである。しかし、身体に広く転移してしまったがんに対しては、現在、それ以外に有効な治療法がないため、ターゲティング療法に関する研究はさらにますます活発化するであろう。ターゲティングといえば、ミサイルと思われるほど、ミサイル製剤はよく知られているが、薬物のターゲティングは何もミサイルのみではなく、種々の手段が薬物のターゲティングのために利用されており、その一部はすでに臨床応用されている。この小文においてはドラッグデリバリーシステム(DDS)の中できわめて重要なこのターゲティングの現状について述べた。

高分子と細胞との反応

筏 義人

高分子

41(10), 702～705（平成4年）

高分子と細胞との相互作用を詳しく知ることは、医用高分子の研究にとって不可欠である。細胞と相互作用する高分子としては、水に溶解している高分子、微粒子状に分散している高分子、および表面をもつ固体状高分子の3種類に分類して考えなければならない。この展望においては、それぞれの場合について、一般的に起こる細胞の応答をごく簡単に述べた。

生体材料の表面

筏 義人

表面

30(10), 793～800（平成4年）

本レビューにおいては、生体材料の表面に関連する問題

とその解決法について述べた。しかし、そのためには、生体材料の現状を知っておく必要があるため、まず、生体安全性、つまり材料の非毒性と生体適合性について述べた。生体適合性は、今日の生体材料研究における最大の課題である。それは、生体材料のかかえる多くの問題点が生体適合性の欠如に起因しているためである。そこで、その生体適合性とは、どのような性質かを明確にしておくため、筆者の定義を与えた。材料の非毒性と生体適合性とは本質的に異なり、強調しなければならないのは、生体適合性は、材料全体のバルクの性質が関与する力学的適合性と、主として生体と材料との界面現象が主役を果たす界面的適合性とに大別できることである。現在、種々の生体材料が生体内に埋め込まれて臨床応用されているが、それらのかかえている未解決問題は、どちらかといえば、界面的適合性よりも力学的適合性の欠如に原因している。この小文の主題は、生体材料の力学ではなく、生体材料の表面に関する諸問題である。その中でもとくに、界面的適合性を中心にまとめた。

人工弁の材料学

筏 義人

綜合臨牀（平成4年6月1日発行別刷）

41(6), 2062～2066（平成4年）

心臓弁の機能が大きく低下すると、人工弁の埋込みが行われる。本総説においては、その人工弁を生体材料学の立場から解説した。まず、人工弁を生体由来材料を用いる生体弁と完全な人工材料のみから構成されている機械弁とに大別し、それぞれの材料の特徴と問題点について概述した。特に、金属製のフレーム、熱分解カーボンからなる弁本体、およびポリエステル製の台座について比較的詳しく述べた。

「2層性人工皮膚」臨床使用例の検討

鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦, 筏 義人

熱傷

18(1), 46～52（平成4年）

米国のYannasおよびBurkeらの発表したStage I型人工皮膚を改良して二層型人工皮膚を開発した。二層のうち的主層は架橋したスポンジ状コラーゲン層であり、その上に薄いシリコンを被覆している。この二層型人工皮膚の開発当時における臨床応用結果はすでに報告した。それ以来、このタイプの人工皮膚の欠点を解消すると同時に長所

をさらに生かす方向で研究を重ねてきた。本報においては、その改良を加えた二層型人工皮膚の臨床結果を示すと共に、今後、解決すべき問題点についても言及する。

Comparison of Surface Modification of Polymers by Different Methods

筏 義人

Radiat. Phys. Chem.

39(6), 509~511 (平成4年)

現在、種々の物理的および化学的手段によって高分子材料の表面改質が試みられている。本報においては、それらの中のグラフト重合法による表面改質についてその方法を比較した。放射線によるグラフト重合は、前照射法によっても同時照射法によっても行うことができるが、いずれの方法も高分子材料の表面領域のみにグラフト重合を局限するためには、モノマーと膨潤剤の適当な選択と照射条件の工夫が必要である。

それに対し、放電を利用して高分子ラジカルあるいは高分子ペルオキシドを創り出し、その活性種からモノマーの重合を開始する場合には、重合開始種が材料表面層のみに生成しているため、重合条件に無関係にグラフト重合は材料表面に局限される。グロー放電では減圧下で処理するため、複雑な形状をもつ材料の表面も改質できる。コロナ放電では、一般に大気中で処理するため、操作はきわめて容易であり、フィルム状の試料ではコロナ放電が有利である。高分子ラジカルを利用してグラフト重合を行う場合には、放電処理試料がモノマーと接触するまでに空気に触れないように留意しなければならないが、高分子ペルオキシドを利用する場合には、そのような注意は必要でない。紫外線のような光を利用した表面グラフト重合についてもその概略を述べた。

In vitro and *in vivo* digestion of collagen covalently immobilized onto the silicone surface

岡田敏行, 筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

26, 1569~1581 (平成4年)

材料表面上に固定化したコラーゲンとゼラチンの生体内における分解吸収性を調べるためにシリコン表面にアクリル酸をグラフト重合してから、 ^{125}I あるいは蛍光色素でラベルしたコラーゲンおよびゼラチンをカルボジイミドを用いて固定化した。この試料をラットあるいはマウスの皮下に埋め込み、ある期間後に試料を取り出し、その放射能および蛍光強度を測定した。その結果、埋め込んでから1週間以内に固定化タンパク質の半分が分解され、それから5週間かけてゆるやかに固定化タンパク質は消滅していった。そのタンパク質の残量には、5週間後と15週間後とで

大きな差異は認められず、 $0.6\mu\text{g}/\text{cm}^2$ から $1.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ のタンパク質がシリコン表面上に残存していた。この量は、平滑な表面タンパク質が単分子吸着した場合の数倍に相当する。コラーゲンとゼラチンとの間に分解吸収性の大きな相違は認められなかった。また、蛍光色素と ^{125}I のいずれをラベルした場合にも消滅速度はほぼ同じであった。したがって、これらのタンパク質の体内の分解吸収性を追求する場合には、測定操作のより簡便な蛍光色素を使用するほうが得策と思われる。

生体材料学のすすめ

筏 義人

材料 (第464号)

41, 784~785 (平成4年)

疾病の治療に用いられている生体材料は、いまや、外科的治療のみでなく、薬物療法においても薬物の病巣部への効率的な送達のために、重要になってきた。臓器移植におけるドナー不足や高齢化社会の到来を考えると、その傾向はますます高まると思われるが、相変わらず、生体材料の専門研究者の数は世界的にみてもきわめて少ない。その一つの原因は、工と医との共同研究体制の確立のみでなく、動物実験が生体材料の前臨床段階の評価に必要であるためであろう。しかし、実際には、動物実験に至るまでに行わなければならない研究課題は山積みしている。すなわち、特別な共同研究体制を組織しなくても行える生体材料研究は多い。ここでは、それらの点も含めて、生体材料学の重要性を強調した。

血管内外科で用いられる材料—基礎知識と展望—

筏 義人

Neurosurgeons

11, 236~244 (平成4年)

最近、血管内外科において用いられている生体材料のうち、特に脳神経外科に関係する人工材料について展望した。この分野において最も多く利用されているのはCCFとAVMの塞栓術のための材料である。これらは固体タイプと液体タイプとに大別でき、前者には微粒子、繊維、コイル、ミニバルーンなどがあり、後者にはシアノアクリレートと高分子溶液が知られている。微粒子にはゼラチンのような吸収性と部分ホルマール化ポリビニルアルコール(かつての医療用 Ivalon[®]と同じ)のような非吸収性がある。シアノアクリレートは水分や金属にふれるときわめて速やかに重合して固体状となる。この固体は生体内で分解吸収していくが、その速度はゼラチンのように高くない。ミニバルーンは、外側の袋部分と内部の硬化体とから構成されている。袋部分は、シリコンか天然ゴム製であり、内部はメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEMA)か低分子量

シリコーンオイルである。HEMAの重合開始剤は、過酸化ベンゾイルP-ジメチルトリジン系か第一鉄イオン-過酸化水素の組合せである。

バルーンカテーテルの先に付いているミニバルーンの先端のピンホールから放出させる高分子溶液は、エチレン-ビニルアルコール共重合体(Eval®)、ポリ酢酸ビニルのエタノール溶液およびセルロースアセテートのジメチルスルホキシド(OMSO)溶液である。

上述した塞栓術に比較して経皮的血管形成術(PTA)には、技術的困難さのため、まだわずかの生体材料しか利用されていない。しかし、近い将来には、PTAのためにより多くのバルーンカテーテル、ステント、およびカッターが用いられると思われる。しかし、今日の生体材料は、ミニバルーン素材のような低力学強度と低抗血栓性、高分子溶液の溶媒のような低生体安全性のような問題をかかえているため、まず、これらの欠点の解消が必要である。

Tissue reactions induced by modified poly(vinyl alcohol) hydrogels in rabbit cornea

小林尚俊, 筏 義人, 森寺威之, 小椋祐一郎, 本田孔士

J. Biomed. Mater. Res.

26, 1583~1598 (平成4年)

本研究の目的は、改良したポリビニルアルコールハイドロゲルの家兎角膜に対する組織反応を検討することである。表面にコラーゲンを共有結合で固定化したポリビニルアルコールとエチレン-ビニルアルコールコポリマー、ポリサルフォンのそれぞれのディスクを家兎角膜内に埋入しその組織反応を組織学および臨床的に評価した。

その結果、ポリビニルアルコールハイドロゲル上にコラーゲンを共有結合で固定化することで、その生体適合性が向上することを見出した。しかし、長時間に渡る埋入では、角膜潰瘍と血管侵入が認められた。この原因は、家兎の瞬目が極端に少なくそのために引き起こされる角膜の乾燥に由来するものであると考えられた。

Toxicity test of biodegradable polymers by implantation in rabbit cornea

小林尚俊, 白木兼人, 筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

26, 1463~1476 (平成4年)

角膜マイクロポケット法が、高分子材料の毒性評価に有効であるか否かを検証するために、生体内分解吸収性であるポリ乳酸、ポリグリコール酸、乳酸-グリコール酸共重合体、シアノアクリレートなどを家兎角膜内に作製したポケットに埋入し、その組織反応を検討した。

ポリ乳酸では、角膜内への血管侵入は認められなかったが、溶媒やエチレンオキサイドが残存する場合は著明な血

管侵入が認められた。ポリグリコール酸の場合は、血管侵入と細胞浸潤に由来する角膜の曇りが観察された。シアノアクリレートポリマーの場合は、埋入初期から血管侵入を伴った激しい炎症反応が観察された。これらの組織反応は、埋入した材料からの溶出物に由来し、その程度は溶出速度とその毒性に依存しているようである。

以上より、角膜マイクロポケット法は、材料を埋入した動物を犠牲死させることなく微量の溶出物を検出できるという点で有効な方法であると結論された。

Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s.

5. Calorimetric and Morphological Studies on the Stereocomplex Formed in Acetonitrile Solution

辻 秀人, 玄 丞然, 筏 義人

Macromolecules

25(11), 2940~2946 (平成4年)

ポリD-乳酸とポリL-乳酸のアセトニトリル混合溶液から結晶化させた析出物をDSCとSEMにより解析した。析出物は、D体/L体、溶液濃度および温度、およびポリマーの分子量などのパラメータを変えて種々の条件下で得た。溶液温度が80℃であれば、溶液中のD体とL体の比に拘わらず析出物はラセミ結晶(ステレオコンプレックス)のみを含んでおり等量のD-モノマー単位とL-モノマー単位から構成され、非溶媒沈殿法とかキャスト法により得られた試料よりもラセミ結晶の融解エンタルピーは高かった。析出物はミクロンオーダーの円盤状あるいは球状であり、形状とサイズは結晶化のパラメータに依存した。80℃で1g/dlのD体とL体の等量混合溶液から結晶化させた析出物は円盤状であったが、溶液濃度が10あるいは30g/dlの場合は、それぞれ単独のあるいは結合した球状であった。円盤状あるいは球状の析出物は、ポリD-乳酸とポリL-乳酸のラセミ結晶(ステレオコンプレックス)から成ることが明らかとなった。

Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s.

6. Binary Blends from Copolymers

辻 秀人, 筏 義人

Macromolecules

25, 5719~5723 (平成4年)

キャスト法により作成したD-およびL-乳酸共重合体(PLA)の2成分ブレンドフィルム中の結晶形成をDSCにより解析した。ブレンドは、AポリマーおよびBポリマーのD-モノマー単位の含率を $X_D(A)$ および $X_D(B)$ とすると、 $X_D(A)=X_D(B)$, $X_D(A)+X_D(B)=1$, $X_D(B)=1$ かつ

$X_D(A)$ は任意、および $X_D(B)=0.5$ かつ $X_D(A)$ は任意という4種類を検討した。ラセミ結晶は、光学純度の高いD-rich PLAとL-rich PLAの間で生成し、光学純度が低下するに従って融点と融解エンタルピーが低下し、D-rich PLA中のL-単位およびL-rich PLA中のD-単位がラセミ結晶形成を妨げることが明らかとなった。これは、非ブレンドフィルムでのホモ結晶形成の場合と類似している。ホモ結晶は、1成分が結晶性でもう1成分が非晶性の場合と両成分が結晶性で両者の X_D が近い場合に生成する。非結晶の1:1 DL-共重合体は結晶性の他のPLAの結晶化を妨げない。

Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s.

7. Phase Structure of the Stereocomplex Crystallized from a Dilute Acetonitrile Solution As Studied by High-Resolution Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy

辻 秀人, 堀井文敬, 中川 将, 筏 義人,

小谷 壽, 北丸竜三

Macromolecules

25, 4114~4118 (平成4年)

アセトニトリル希薄溶液から結晶化させたポリD-乳酸とポリL-乳酸のステレオコンプレックスの相構造を固体高分解能 ^{13}C NMRにより解析した。カルボニル基の173.3 ppmの共鳴線はスピン-格子緩和時間が128と17sの2成分からなり、それぞれ規則正しいラセミ結晶と乱れたラセミ結晶に帰属される。172.0の共鳴線は40sの1成分からなり、ホモ結晶の微結晶に帰属されると考えられる。169.7ppmの共鳴線は5.4sの1成分からなり、ポリD-乳酸とポリL-乳酸のセグメントがランダムに混合した非晶に帰属される。成分解析より求めたステレオコンプレックスの結晶化度は、DSCおよびX線回折により評価した結晶化度とほぼ一致した。ラメラ構造を仮定すると小角X線散乱より求めた長周期と成分解析より求めた各成分の含率から、ステレオコンプレックスのラセミ結晶および非晶領域の厚みは、それぞれ8.2および3.8nmであることが明らかとなった。

A Study on Elongation and Knot Slacking of Various Sutures

富田直秀, 玉井 進, 島屋正孝, 三井宜夫,

池内 健, 筏 義人

Bio-Medical Materials and Engineering

2, 71~77 (平成4年)

市販および開発中の縫合糸の生体内における緩みに関して定量的に評価を行った。生体中で縫合糸に特定な力がかかるようなジグを設計し、兎の皮下へ埋入試験を行った。

その結果、シルク糸、ゴアテックス糸では糸の伸び、結び目の緩み共に高値を示した。表面処理をしていない高強度ポリエチレン糸では糸の伸びはほとんど観察されなかったが、結び目における滑りが顕著であった。ポリエステル糸(エチボンド)および高強度PVA糸は生体内において良好な張力保持性を示した。

Interactions of poly(ethylene glycol)-grafted Cellulose Membranes with Proteins and Platelets

岸田晶夫, 三島和宏, Eugene Corrette,

小西 亮, 筏 義人

Biomaterials

13(2), 113~118 (平成4年)

ポリエチレングリコールをグラフトにしたセルロース膜のタンパク質および血小板との相互作用を調べた。ポリエチレングリコール鎖のグラフト反応には、片末端あるいは両末端にカルボキシル基を有するPEG-monoacidおよびPEG-diacidを用いた。グラフト反応はそれぞれのPEG酸のカルボキシル基とセルロース膜表面のヒドロキシル基のエステル化反応によって行った。いずれのPEG酸を用いた場合も補体活性抑制効果があった。PEG-diacidを用いた場合は、牛血清アルブミンおよび γ -グロブリンの吸着量は増加したが、PEG-monoacidを用いた場合は変化がなかった。血小板の粘着については、いずれのPEG酸においてもわずかな粘着量の減少が観察された。PEG-diacidをグラフトした表面では、オリジナルやPEG-monoacidをグラフトしたものよりも血栓付着量が多かった。

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

日本化学繊維研究所講演集

49, 63~71 (平成4年)

ポリエチレングリコール(PEG)による膜融合の誘起を、基質付着性の樹立細胞株を用いて調べた。その結果、初期細胞数(細胞密度)、PEG溶液の暴露時間、処理後の培養時間が融合に強い影響を与えることが示された。用いる細胞により融合の起こりやすさは異なるが、高濃度のPEG溶液ほど融合を引き起こし易かった。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。また、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性質であることが示された。一般に、どの分子量のPEGを用いた場合でも、溶液濃度が30wt%以下では融合はほとんど起こらないことから、膜融合は生物学的現象とは考え難く、PE

Gの物理化学的性質によって引き起こされるものと考えられる。

In vitro evaluation of biocompatibility of surface-modified poly(methyl methacrylate) plate with rabbit lens epithelial cells

市島英司, 小林尚俊, 筏 義人

J. Cataract Refract Surg.

18, 395~401 (平成4年)

I型コラーゲンを以下の2種類の表面修飾法により共有結合でポリメチルメタクリレート(PMMA)プレートに固定した。一つの方法は、N-リチオエチレンジアミンのアミノ分解によるアミノ基の導入(PMMA-NH₂)であり、もう一方は、アクリル酸(AAc)とアクリルアミド(AAm)とのグラフト共重合によるカルボキシル基の導入(PMMA-COOH)である。コラーゲンを固定したPMMAプレート上でウサギ水晶体上皮細胞を培養した。I型コラーゲンを固定したPMMA-COOHプレート上でモザイク様の多角形細胞が観察されたが、非処理のPMMAおよびI型コラーゲンを固定したPMMA-NH₂プレート上では多形態の細胞が存在した。以上より、I型コラーゲンを固定したPMMA-COOHプレートはこの細胞培養実験で用いた他のプレートよりも水晶体上皮細胞にとって、より快適な環境であり、化生を引き起こさないものと結論付けられた。

Mechanical Designs for Artificial Tendons and Artificial Ligaments

富田直秀, 筏 義人, 玉井 進

Adv. Composite Mater.

2(1), 7~16 (平成4年)

人工靱帯および人工腱を臨床の立場から3種類のカテゴリーに分類し、それぞれに要求される機械的、生物学的性質を論じた。膝の関節内靱帯には高い疲労強度、耐摩耗性、および細胞の接着性が要求される。膝の内側副靱帯、肩の腱板、足の前距腓靱帯、アキレス腱等は基本的には関節外での修復が行われるために比較的細胞浸潤などに関して有利であり摩耗粉などの影響も少ない。指の人工腱には腱断端との結合と周囲組織との滑走性が求められるが、現在までのところ両者を満足する材料は得られていない。

The Repair of Tracheal Defects Using Bioabsorbable Mesh

奥村典仁, 中村達雄, 滝本行延, 清谷哲也, Yong Ho Lee,

清水慶彦, 富畑賢司, 筏 義人, 白木兼人

ASAIO Transactions

38(3), M555~M559 (平成4年)

本研究では生体吸収および非吸収性のメッシュを用いて、

気管欠損部の修復を試み、比較を行った。雑種成犬の気管に1×1cmの欠損を2ヶ所作製し、1つを生体吸収性のPGAメッシュで、もう一方を非吸収性のPPメッシュで修復する2群で実験を行った。1~35週目に犠牲死させて観察した。3週目では、顕微鏡観察において両群で差はみられなかった。PPメッシュ群では、6週目では結合組織が厚く、9週目では瘢痕様組織による狹窄が顕著に観察された。一方、PGAメッシュ群では狹窄は観察されなかった。6週後には両群ともメッシュは上皮組織に覆われていた。顕微鏡観察で、6週目ではPPメッシュ群ではPGAメッシュ群と比較して結合組織層が薄く、未分化の細胞が占めており、9週目ではPGAメッシュ群よりも上皮細胞が薄かった。PPメッシュ群では15週目でも未分化の細胞がほとんどであった。これらのことから、創傷治癒という点において生体吸収性メッシュを気管の修復に用いることは有効であることが明らかになった。

Adhesive-free adhesion of grafted surfaces with different wettabilities

陳 克紹, 宇山良公, 筏 義人

J. Adhesion Sci. Technol.

6(9), 1023~1035 (平成4年)

ポリエステルフィルムにプラズマ前処理および光照射により種々の水溶性モノマーを表面グラフト重合した。グラフト化表面は別のグラフト化表面あるいは非グラフト化表面と水の存在下で接触させて乾燥すると強い接着力がみられた。接着力の強さは被接着面の親水性およびグラフト密度に依存した。一般的には、グラフト密度が大きい程、最終的な接着力は大きかったが、接着面に多量の水が存在するため強い接着力を示すまでには長い時間を要した。一方、グラフト鎖の片方がアニオン性であり、他方がカチオン性である場合には、両者を接触するとほとんど瞬間的に接着した。同じ極性をもつグラフト鎖どうしの場合には、初期の乾燥していないときには接着力は非常に弱かったが、同じ電荷をもつ極性基の反発に基づくものであろう。

Surface Modifications of Polyaniline Films by Graft Copolymerization

E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan,

宇山良公, 森川訓行, 筏 義人

Macromolecules

25(7), 1959~1965 (平成4年)

未処理およびプラズマ処理したエメラルジン(EM)フィ

ルムを近紫外線照射法により、アクリルアミド(AAm) 4-スチレンスルホン酸ナトリウム(NaSS)、アクリル酸(AAc)を表面グラフト重合した。グラフト化表面の構造と化学組成をX線光電子分光報(XPS)の測定角度変化法により分析した。AAm, NaSS, AAcのいずれのグラフト重合においても、プラズマ前処理をすることによりグラフト密度は増大し、また、グラフト化EM表面は親水性となった。さらに、NaSSおよびAAcをグラフト化した場合には容易に、自己的にドーブあるいはプロトン化する構造のEM表面が得られた。しかしながら、表面グラフト層のプラトン酸グループの導入割合には、さらに表面修飾や表面機能化により増大させる余地を残していた。

Scanning Electron Microscope Observation of Lubricious Polymer Surface for Medical Use

井上博行, 宇山良公, 内田恵美子, 筏 義人

Cells and Materials

2(1), 21~28 (平成4年)

オゾン処理した後、アクリルアミドやN, N-ジメチルアクリルアミドのような水溶性モノマーで表面グラフト重合を施したフィルム表面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行ったところ独特の凹凸構造がみられた。グラフト化表面は非常に親水性となり、水に浸すとグラフト鎖が含水し滑りやすい特性をもつことがわかった。水が存在しないとグラフト化表面は全く潤滑性を示さなかった。グラフト化表面のSEM写真は、グラフト密度の違いや、グラフト化試料の乾燥条件により異なった様相を示した。空気中で通常の条件で乾燥した場合、未処理フィルムとグラフト化フィルムとの間に大きな差異はなかったが、グラフト化フィルムを水に浸した後凍結乾燥した場合には凹凸構想が観察された。これは、グラフト層の水の凍結により生じる水溶性グラフト鎖のマイクロドメインへの部分的集合に帰因するのであろう。

プラズマ処理したポリエチレンテレフタレート布へのアクリル酸の気相グラフト重合における酸素の影響

朴 東旭, 宇山良公, 筏 義人

高分子論文集

49(5), 401~405 (平成4年)

組成比の異なるアルゴン-酸素混合ガスでグロー放電処理したポリエチレンテレフタレート(PET)布に、アクリル酸を気相にてグラフト重合した。グラフト量は供給ガス中の酸素濃度の増加とともに単調に減少したが、酸素100%でもグラフト重合は進行した。グラフト重合によって消費された重合活性種量とグラフト量との間には相関関係があ

り、この両者から計算したグラフト鎖の分子量は混合気体の組成に無関係に約15000であった。一方、グロー放電処理したPET布に、モノマーガス-酸素混合気体を導入させ、遊離ラジカル法によるグラフト重合を行ったところ、モノマーガス中の酸素濃度の増加とともにグラフト量は急激に減少し、酸素濃度が50%以上ではほとんどゼロになった。グラフト重合前後の重合活性種量とグラフト量との関係から算出したグラフト鎖の分子量は、この場合も酸素濃度によらずほぼ一定であった。表面グラフト重合を行ったPET布は、グラフト量が $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上では、綿布に近い水漏れ性を示した。

Evaluation of 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,

和田良一, 玄 丞然, 筏 義人

Biomaterials

13(2), 119~122 (平成4年)

上層がシリコンシートおよび下層がコラーゲンスポンジからなる二層構造人工皮膚をYannasとBurkeによって提示された方法を改良することによって開発した。著者らはそれを臨床的に用いることに成功した。しかし、人工皮膚を用いた一部に時々感染が生じた。感染した傷に人工皮膚を安全に用いるため、著者らは抗生物質を除放しうる新しいタイプの人工皮膚を開発した。抗生物質を含有するポリ-L-乳酸マイクロスフェアを上層のシリコンシート内に取り付け、新しいタイプの人工皮膚の有用性を *in vitro* テストにより示唆した。

In vitro and *in vitro* studies on bioabsorbable ultra-high-strength poly(L-lactide) rods

松末吉隆, 山室隆夫, 岡 正典, 敷波保夫,

玄 丞然, 筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

26, 1553~1567 (平成4年)

超高音強度ポリ-L-ラクチド(PLLA)ロッドを延伸方法を用いることにより作製した。延伸比2.5, 直径3.2mmのロッドの初期曲げ強度と弾性率は240MPaと13GPaであった。本研究の目的は、延伸比2.5のPLLAロッドの *in vitro* および *in vivo* 分解を調べることである。大きい直径のロッドはリン酸バッファー中37°Cで初期曲げ強度は長期間保持した。家兔の皮下にインプラントしたロッドの曲げ強度保持は *in vitro* の結果とほとんど同じであった。一方、家兔の大腿骨髄中にインプラントしたロッドは、曲げ強度保持がわずかに低かった。分子量減少は骨髄中で最も大きく、次いで皮下、*in vitro* の順であった。骨髄中でPLLAロッドの重量はインプラント後52週で22%, 78週で70%減少し

た。組織学的には、骨髄中52週間炎症反応が認められなかった。延伸 PLLA ロッドは8週間、骨髄中で人皮質骨の曲げ強度を維持した。これらのことより延伸 PLLA ロッドは骨折した人骨の回復に用いられるであろう。

Controlled cisplatin delivery system using poly(D,L-lactic acid)

池 修, 清水慶彦, 和田良一, 玄 丞然, 筏 義人
Biomaterials

13(4), 230~234 (平成4年)

抗癌剤であるシスプラチン(CDDP)を含有するポリ-D, L-乳酸マイクロスフェア(CDDP-MS)およびビーズ(CDDP-B)を調整した。ポリマーの重量平均分子量は 1.2×10^4 のオリゴマーを用い, CDDP のローディングは4%であった。トリスバッファロー中での *in vitro* 溶出テストの結果は, CDDP-MS の場合, 3 日間で95%の CDDP が溶出したが, CDDP-B の場合は, 30~57日間, また *in vivo* テストでも21~42日間の除放性が認められた。重量平均分子量 9.6×10^3 のポリマーにモノマーである乳酸が5%残存する CDDP-B では, 二段階の CDDP 溶出パターンを示し, *in vitro* では41日で, また *in vivo* では21日間で CDDP が消失した。組織学的検索により, CDDP-B 周辺の組織壊疽は軽微であることがわかった。

Transparent Poly(vinyl alcohol) Hydrogel with High Water Content and High Strength

車 源日, 玄 丞然, 筏 義人
Makromol. Chem.

193, 1913~1925 (平成4年)

高含水率で高強度な透明ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルを開発するため, PVA 溶液の物理的ゲル化について研究した。その結果, 水と有機溶媒との混合溶媒からなる PVA 溶液の低温結晶化により透明なゲルが得られることがわかった。PVA ハイドロゲルの強度と透明性は, 有機溶媒の種類および水と有機溶媒との混合比の両者に依存した。水と種々の有機溶媒との組合せのなかで, 水とジメチルスルホキシドとの混合溶媒を用いた場合, 最も高い透明性と強度を有するゲルが得られた。これらの結果に基づいて, 高強度で透明なハイドロゲルが形成されるメカニズムを提示する。

Biodegradable Microspheres Containing Adriamycin in the Treatment of Proliferative Vitreoretinopathy

森寺威之, 小椋祐一郎, 吉村長久, 本田孔士, 和田良一,
玄 丞然, 筏 義人

Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.

33(11), 3125~3130 (平成4年)

家兎実験モデルの増殖性硝子体網膜症(PVR)治療のためアドリマイシン含有生体内分解吸収性高分子のマイクロスフェアを用いて研究した。アドリマイシン10 μ gを含有するマイクロスフェアの単回注入により, 牽引網膜脱離が10%まで効果的に減少した。これに対して, ブランクマイクロスフェアを注入した眼の50%には網膜脱離が生じた。アドリマイシン3 μ g含有マイクロスフェアの単回注入では網膜脱離が抑制できなかった。アドリマイシン10 μ g含有マイクロスフェアの注入は, 網膜電図検査と組織学的検索により網膜に対して毒性が認められなかった。しかし, 同量のフリーのアドリマイシンの注入では網膜の壊死と脱離が生じた。このようにアドリマイシン含有マイクロスフェアはPVRのための新しい治療法として期待されるであろう。

Injectable Microsphere with Controlled Drug Release of Glaucoma Filtering Surgery

木村, 小椋祐一郎, 森寺威之, 本田孔士,

玄 丞然, 筏 義人

Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.

33(12), 3436~3441 (平成4年)

緑内障濾過手術後の線維症を防ぐため, 代謝拮抗剤であるアドリマイシン(ADR)のコントロールリリースを供給する生体内分解吸収性ポリ乳酸マイクロスフェアの効果の評価した。家兎28羽の56眼に後部唇鞏膜切開術を行い, 術後直ちにろ過位置からマイクロスフェアを結膜下0.2 ml注入した。ADR(100あるいは200 μ g)を含有するマイクロスフェアを一眼にランダムに投与した。もう一方の眼には薬物を含まないマイクロスフェアをコントロールとして注射した。薬物を含むマイクロスフェアで処置した眼の眼内圧はコントロール眼より著しく低かった。ADR 100 μ gで処置した眼とコントロール眼には角膜合併症が認められなかった。200 μ g投与量の眼には末梢角膜混濁と上皮侵食が観察された。しかし, 4週間後には角膜は正常に戻っていた。これらの結果は, 代謝拮抗剤のコントロールドラッグリリースマイクロスフェアが術後の線維症を防止する有望な方法であることが示唆された。

Experimental Hybrid Islet Transplantation: Application of Polyvinyl Alcohol Membrane for Entrapment of Islets

井上一知, 藤里俊哉, 顧 元駿,
クリスチーナ・ブーチャック, 角昭一郎,
小切匡史, 戸部隆吉, 内田耕太郎,
中井一郎, 前谷俊三, 筏 義人
Pancreas

7 (25), 562~568 (平成4年)

本研究では、ハイブリッド型人工膵用の隔離膜として、ポリビニルアルコール(PVA)膜の有用性を*in vitro*で検討し、さらに糖尿病ラットを用いて*in vivo*での検討を行った。PVA膜に対する種々の物質の透過性を調べたところ、グルコースやインスリンは透過するものの免疫グロブリンGは透過しないことがわかった。このことは、PVA膜が移植ラ氏島を免疫反応から守るのに有効であることを示している。ストレプトゾトシンで糖尿病を誘発したウィスターラットに、3匹のSDラットから分離した約2000個のラ氏島をPVA膜に封入して移植したところ、血糖値は少なくとも12日間は正常値を示した。これに対し、封入せずに移植したラットではわずか3日間しか正常値を示さなかった。また、封入して移植したラットのうち1匹においては、3カ月にわたり免疫拒絶反応を受けずに血糖値が正常化した。このラットからPVA膜に封入したラ氏島を摘出したところ、再び血糖値が上昇したことから、この方法は糖尿病治療の有効な治療法となりえることがわかった。

Degradation of Collagen Suture *in vitro* and *in vivo*

岡田敏行, 林 壽郎, 筏 義人
Biomaterials

13(7), 448~454 (平成4年)

コラーゲン繊維系縫合糸の*in vivo*および*in vitro*分解挙動を糸の重量減少と強度低下から実験的に考察した。*in vitro*加水分解酵素としてはコラゲナーゼおよびペプシンを選んだ。コラゲナーゼによる*in vitro*酵素分解反応は繊維表面から進行し、繊維径が次第に減少した。また、分解に伴う繊維強度の低下の度合いは重量減少のそれよりも大きい。両者は平行して進行することが示された。このような傾向は、非酵素分解型合成高分子において観測されるような、重量減少に先立ち強度低下が急速に進行する場合と全く異なる酵素分解型の特徴を表している。コラーゲン系縫合糸を家兎背部筋中に埋植した場合には、4週間後においてもかなりの炎症反応が観察された。さらに、*in vivo*試験においては、繊維強度の低下の度合いは重量減少のそれに比べてより顕著であった。これは、生体内におい

てコラーゲン系繊維が酵素分解型と非酵素分解型の両方のメカニズムで進行することを示唆するものである。

Papain Immobilization onto Porous Poly (γ -methyl L-glutamate) Beads

林 壽郎, 平山忠一, 岩月 誠
J. Appl. Polym. Sci.

44, 143~150 (平成4年)

多孔性ポリ(γ -メチル-L-グルタメート)粒子を高分子担体として、それにパパイン酵素を共有結合により固定化した。パパインの固定化には、粒子に直接あるいはオリゴグリシンをスペーサーとして介在させた。固定化パパインの相対活性および安定性について未固定の場合と比較検討した。アジド法によりパパインを直接粒子に共有結合で固定化させた場合には、未固定の場合に比べて十分高い酵素活性が維持され、固定化パパインの熱および保存安定性が著しく高まった。また、オリゴグリシン・スペーサーを介して固定化させた場合には、相対活性がスペーサー長さによって変化した。他方、高分子基質であるカゼインの加水分解に対しては、固定化パパインは一般に相対活性が極めて小さくなったが、スペーサー長さが増すに伴い相対活性が増大した。酵素安定性については、スペーサー長さが増すのに伴って次第に若干低下する傾向が示された。固定化パパインは未固定の場合に比べてミカエリス定数 K_m 値は増大し、分解速度 V_m は減少した。

Liquid-Phase Synthesis and Cell Attachment Activity of Bioactive Pentapeptide YIGSR

平野義明, 奥野基也, 林 壽郎, 中島章夫
Polymer J.

25(5), 465~472 (平成4年)

細胞接着性糖タンパク質の1つであるラミニンB1鎖の細胞接着部位オリゴペプチドのモデル化合物として、Tyr-Ile-Gly-Ser-Arg(YIGSR)を溶液法により化学合成した。合成オリゴペプチドYIGSRの細胞認識特性を評価するために、L-929繊維芽細胞およびA431表皮細胞を採用し、あらかじめ所定濃度のRGDSを細胞に作用させた後の基質に対する細胞接着抑制効果を調べた。さらに、YIGSRをコポリ(エチレン/アクリル酸[PEA]:アクリル酸20mol%)膜表面に共有結合で固定化させ、その表面への細胞接着性を比較評価した。共有結合にはカルボジイミド法を用いた。膜表面へのYIGSR固定化濃度の定量にはESCA測定を行なった。各処理時間における膜表面へ吸着された細胞数および形状変化を画像解析法により観察した。これらの実験結果から、YIGSRは上記細胞に対して接着活性を有することが明らかとなった。

An insulin-releasing membrane system on the basis of oxidation reaction of glucose

鄭 東準, 伊藤嘉浩, 今西幸男

J. Controlled Release

18, 45~54 (平成4年)

グルコースの酸化反応に基礎を置くインシュリン放出膜システムが、ポリメタクリル酸メチル膜に5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)のジスルフィド結合を介してインシュリンを固定化することによって合成された。グルコースがグルコース脱水素酵素(GDH)によって酸化されるとそのジスルフィド結合は還元切断され、膜からインシュリンを放出した。電子移動媒体となる NAD^+ やFADなどの補酵素を共固定化すると、グルコースに対する感度が上昇した。グルコース感受性はGDHを共固定化することにより、さらに上昇した。この膜システムはグルコースに特異的であり、HPLC 溶離パターンによれば、放出されたインシュリンの活性は天然インシュリンと変わらなかった。放出インシュリンの生理活性は天然インシュリンの81%であった。

Cell growth on immobilized cell growth factor. I. Acceleration of the growth of fibroblast cells on insulin-immobilized polymer matrix in culture medium without serum

劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男

Biomaterials

13, 50~58 (平成4年)

無血清培地中にインシュリンを固定化したPET膜やPMMA膜を添加して線維芽細胞を培養すると、非固定化インシュリンを添加した場合より細胞の成長が数倍に加速された。インシュリンの固定化は、細胞中の受容体分子を介する情報伝達機構の解明にとっても有用である。非固定化インシュリンは受容体と結合し、複合体が内在化し細胞質に至って分解されることが知られている。しかしながら、細胞核へ生体情報を伝達するために必須のプロセスが何であるかは明らかにされていない。本実験では、内在化されない固定化インシュリンの添加が細胞の成長を増進することを示した。それゆえ、インシュリンと受容体の結合が細胞核への情報伝達にとって十分であるらしい。非固定化インシュリンに比べて固定化インシュリンによる細胞の成長が速いことは、インシュリンと受容体の複合体の細胞内分解によって生じる下方規制が抑制されるためと考えられる。

Synthesis and non-thrombogenicity of heparinoid polyurethaneureas

伊藤嘉浩, 井口雄一郎, 今西幸男

Biomaterials

13, 131~135 (平成4年)

4,4'-ジフェルメタンジイソシアナート、1,2-ジミアミノプロパンおよび両末端に水酸基を有するポリブタジエンから、不飽和ポリウレタン尿素を合成した。このポリウレタン尿素を成膜し、*N*-クロロスルホニルイソシアナートで処理して、スルファメート基とカルボキシレート基を膜表面に導入した。*in vitro*での非凝血性は、高分子反応の程度を増大させるほど高くなった。高い血液適合性は、血小板に対する刺激が低いことと、ヘパリノイド活性に帰された。血小板の刺激は本来のポリエーテルウレタンの表面構造に依存し、ヘパリノイド活性はスルファメート基とカルボキシレート基の存在に関係することが示された。

Interaction of thrombin with synthetic fluorescent substrate immobilized on polymer membrane

伊藤嘉浩, 劉 麟書, 今西幸男

Biomaterials

13, 375~381 (平成4年)

人工で蛍光性のトロンビン基質をポリウレタン膜に固定化し、固定化基質とトロンビンの相互作用を研究した。固定化基質がトロンビンによって加水分解されると蛍光を発し、その強度は時間とともに増大した。膜表面での酵素反応の速度論的パラメーターを、ラインウィーバー-パークプロットにより求めた。固定化により解離定数が著しく増え、触媒定数は著しく減少した。溶液中で反応性の高いトロンビン基質ほど、固定化状態においても反応性が高かった。高反応性基質を固定化すると、多量のトロンビンが膜表面に吸着され、吸着トロンビンが強く不活性化された。トロンビン基質の固定化は膜表面でのフィブリン形成を強く抑制し、その膜を非凝血性とした。

Synthesis and nonthrombogenicity of polymer membrane with surface-graft polymers carrying thrombin inhibitor

伊藤嘉浩, 劉 麟書, 松尾龍一, 今西幸男

J. Biomed. Mater. Res.

26, 1065~1080 (平成4年)

トロンビン禁止剤を置換基として有するアクリルアミド誘導体を合成し、高分子膜表面にグラフト重合した。トロンビン禁止剤の活性は、アクリロイル化しても影響されなかった。一方、表面グラフト膜はトロンビンを著しく不活

性化し、血小板の粘着を抑制し、高い非凝血性を示した。トロンビン禁止剤をブレンドした高分子膜をリン酸緩衝液に10日間浸漬すると、非凝血性が消失した。しかし、トロンビン禁止剤誘導体をグラフト化した高分子膜では、長期にわたる非凝血性が維持された。

Effects of lipid structure on energy transfer from carbazolyl to anthryl groups in a lipid bilayer

多久 香, 佐々木広樹, 木村俊作, 今西幸男

Biophys. Chem.

44, 187~198 (平成4年)

発色団を有する2種類の両親媒性物質が合成された。ひとは、*N,N*-ジアルキル芳香族アミノ酸(5 X18型, XはAかCz)であり, 他は α , γ -ジアルキルグルタメートと芳香族アミノ酸のジペプチド(*m*XG12型, *m*は整数)である。発色基として5-*N*-エチルカルバゾリル基と9-アントリル基を選び, 各アミノ酸誘導体に結合した。これらの両親媒性化合物のすべては集合体を形成し, ゲル-液晶相転移を示した。*m*XG12型両親媒性化合物から成る集合体の相転移温度は5 X18型両親媒性化合物より高い。6-(トリメチルアンモニウム)ヘキサノイル-L-3-(5-*N*-エチルカルバゾリル)アラニン*N,N*-ジオクタデシルアミドプロミド(5 Cz18)の集合体では, カルバゾリル基の間に強い基底状態相互作用は起こらない。しかし, 6-(トリメチルアンモニウム)ヘキサノイル-L-3-(5-*N*-エチルカルバゾリル)アラニル-L-グルタミン酸 α , γ -ジドデシルエステル(5 CzG12)あるいは11-(トリメチルアンモニウム)ウンデカノイル-L-3-(5-*N*-エチルカルバゾリル)アラニル-L-グルタミン酸 α , γ -ジドデシルエステル(10CzG12)は2量体あるいは多量体集合体に由来する基底状態相互作用を示した。5 Cz18の蛍光スペクトルは極めて弱いエキシマー発光を示し, 5 CzG12あるいは10CzG12の集合体においてはエキシマーあるいは励起ダイマーあるいは多量体の発光が見られた。5 Cz12と10CzG12のカルバゾリル基やトリメチルアンモニウム基をそれぞれアントリル基やヒドロキシエチルジメチルアンモニウム基で置き換えた両親媒性物質(*m*AG12)についても同様の結果が得られた。これらの実験事実を考慮すると, 集合体中の*m*XG12の分子パッキングは5 X18の集合体のパッキングより強いと考えられる。5 X18/5 Cz18(1/99mol/mol)の2成分集合体においては, カルバゾリル基によって吸収された光エネルギーの約60%がアントリル基へ移動し, 5 Cz18のカルバゾリル発色基の二次元配列にそって効率よいエネルギー移動が起こっていることが示された。一方, *m*CzG12/*m*AG12二成分集合体においては, エネルギー散逸サイトとなるダイマーや多量体が形成されるため, エネルギー移動効率は非常に低

くなった。

Cell growth on immobilized cell-growth factor. II. Adhesion and growth of fibroblast cells on poly (methyl methacrylate) membrane immobilized with proteins of various kinds

伊藤嘉浩, 劉 書欽, 中林 誠, 今西幸男

Biomaterials

13, 789~794 (平成4年)

PMMA膜の表面を部分的に加水分解し, 生成したカルボキシル基に水溶性カルボジイミドを用いて種々の蛋白質を結合させた。固定化した蛋白質は細胞成長因子のインシュリン, 細胞接着因子のフィブリノーゲンとフィブロネクチン, そして血清蛋白質のアルブミンと γ -グロブリンであった。インシュリン固定化PMMA膜は線維芽細胞の成長を大幅に加速し, 接着をいく分増進した。固定化フィブリノーゲンとフィブロネクチンは細胞の接着を増進し, 固定化フィブロネクチンは細胞の成長をも加速した。固定化アルブミンと γ -グロブリンは細胞の接着や成長にはほとんど影響しなかった。これらの実験の結果, 種々の蛋白質が固定化された状態でも細胞の接着や増殖に特異的に影響することが明らかになった。

Cell Growth on Immobilized Cell Growth Factor. 8. Protein-Free Cell Culture on Insulin-Immobilized Microcarriers

伊藤嘉浩, 宇野 毅, 劉 書欽, 今西幸男

Biotech. Bioeng.

40, 1271~1276 (平成4年)

蛋白質を含まない新しい細胞培養系を開発する目的でインシュリンを固定化したマイクロキャリアを合成した。そのために, ガラスあるいはポリアクリルアミドビーズを処理して表面にアミノ基を導入し, そこへ種々の方法でインシュリンを固定化した。接着依存性のマウス線維芽細胞STOと線維芽細胞HSDM₁C₁, および接着非依存性のマウス雑種細胞STK132-20とRDP45/20をインシュリン固定化マイクロキャリア上で培養した。その結果, 接着依存性細胞の成長は著しく加速されたが, 接着非依存性細胞の増殖はほとんど影響されなかった。固定化インシュリンの効果は, 吸着あるいは可溶性インシュリンの効果より大きかった。インシュリン固定化マイクロキャリアは繰り返し使用が可能で, 細胞の成長を促進する効果は, 初回使用時より繰り返し利用時に大きくなった。

Interaction of melittin derivatives with lipid bilayer membrane. Role of basic residues at the C-terminal and their replacement with lactose

音田和也, 木村俊作, 今西幸男
Biochim. Biophys. Acta
1112, 1~6 (平成4年)

メリチンは一次構造両親媒性であり, Lys-21からGln-26のC末端領域に親水性残基が存在する。エンドペプチダーゼ Arg-C により親水性シーケンスの一部を切断してメリチン1-22を得た。メリチン1-22の中性脂質膜に対する親和性はメリチンの1/3に低下した。このことは、メリチンの脂質膜との結合にとって、塩基性残基 Lys-23と Arg-24が重要であることを示す。メリチン1-22のC末端にラクトースを結合(メリチン-Lac)すると、膜親和性はメリチン1-22より少し高く、メリチンより低くなった。DPPC リポソームにカプセル化した5,6-カルボキシフルオレセインの漏出実験において、メリチン1-22とメリチン-Lacの膜分解活性がメリチンより低いことが示された。一方、メリチン1-22はアゾレクチン二重層膜に電位依存性イオンチャンネルを形成した。したがって、Lys-23と Arg-24残基はメリチンが脂質膜の極性領域に結合して膜分解を起こす上には重要な役割を演じるが、イオンチャンネル形成には重要でないと考えられる。

Cell growth on immobilized cell-growth factor ; 4 : interaction of fibroblast cells with insulin immobilized on poly (methyl methacrylate) membrane

劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男
J. Biochem. Biophys. Methods
25, 139~148 (平成4年)

表面を加水分解した PMMA 膜にインシュリンを固定化し、固定化インシュリンによるマウス線維芽細胞 STO の成長加速について研究した。インシュリンは非生分解性膜の表面に固定化されたままとどまり、細胞の生体膜に存在するレセプターと特異的に相互作用することが示された。固定化インシュリンによる成長の加速はインシュリンと固定化マトリックスとの間にスパーサーを入れると増強された。非生分解性高分子膜に固定化されたインシュリンと培養した線維芽細胞の生体膜中に存在するレセプタータンパク質の量は、フリーのインシュリンと培養した細胞中の量よりはるかに多かった。このことは、固定化インシュリンの場合にダウンレギュレーションが抑止されることを意味している。

LIPASE MODIFICATION BY VARIOUS SYNTHETIC POLYMERS FOR USE IN CHLOROFORM

伊藤嘉浩, 藤井 創, 今西幸男
Biotech. Lett.
14, 1149~1152 (平成4年)

リパーゼを種々の親水性および疎水性ポリマーで修飾した。修飾リパーゼはクロロホルムに可溶であった。修飾リパーゼのエステル化反応における触媒活性は、クロロホルムへの溶解性が増すほど増加した。

Enzyme hybridization with synthetic polymers for use in organic media

伊藤嘉浩, 藤井 創, 今西幸男
Makromol. Chem. Rapid. Commun.
13, 315~319 (平成4年)

リパーゼを疎水性高分子ポリスチレンや両親媒性高分子ポリ(N-ビニルピロリドン)とハイブリッド化させた。まずリパーゼに存在するアミノ基をアゾビス(4-シアノバレリン酸)と縮合させ、生成物をスチレンやN-ビニルピロリドンの存在下で光照射して酵素を修飾した。脂肪族アゾ基が分解して生じたフリーラジカルがビニル化合物のグラフト重合を開始し、リパーゼ/合成高分子ハイブリッドが得られた。リパーゼは、両親媒性高分子だけでなく、疎水性高分子によるハイブリッド化によって、クロロホルムに可溶化された。ハイブリッド化リパーゼはクロロホルム中でエステル化反応の触媒活性を示し、熱的に安定であり、繰り返し使用が可能であった。

Control of Water Permeation by pH and Ionic Strength through a Porous Membrane Having Poly(carboxylic acid) Surface-Grafted

伊藤嘉浩, 稲葉雅広, 鄭 東準, 今西幸男
Macromolecules
25, 7313~7316 (平成4年)

直孔性膜の表面にカルボキシル基を有するビニル化合物をグラフト重合し、水透過速度を pH やイオン強度によって調節した。この膜を通しての水透過速度は、水溶液の pH に応答して可逆的に変化した。水透過性の pH 応答性は、グラフト鎖の密度と鎖長により調節された。高重合度のポリカルボン酸を低密度でグラフト化した膜について、最も鋭敏な pH 応答性が得られた。水透過速度の急激な変化は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、あるいはポリエタクリル酸を表面グラフトした膜について、それぞれ pH 3.0, 4.0あるいは6.8で起こった。このような水透過性の pH 応答性は水溶液のイオン強度によって影響された。

Cell Interactions of Enkephalin/Polypeptide Conjugates

塚田躬彦, 佐々木良子, 木村俊作, 今西幸男

J. Molecular Recog.

4, 35~41 (平成4年)

エンケファリンをポリリシン(ポリ-K)あるいはポリ(Ala-Lys-Ala-Leu)(ポリ-A)に結合し, それらの NG108-15細胞, 血小板, 赤血球, および線維芽細胞との相互作用を調べた。共役体と細胞との相互作用をモニターするために, 蛍光プローブとしてローダミンを用い, これを共役体に結合した。蛍光顕微鏡による観察によれば, NG108-15細胞, 血小板, 線維芽細胞は共役体によってラベルされたが, 赤血球はされなかった。エンケファリンを結合していないポリペプチドは細胞に弱く吸着されるだけであるので, エンケファリン/ポリペプチド共役体は細胞膜のレセプターに特異的に結合すると考えられる。興味深いことに, エンケファリン/ポリ-K共役体が NG108-15細胞や線維芽細胞に結合したとき, 蛍光性のパッチが細胞膜上に現われた。このようなパッチ形成は, エンケファリン/ローダミンあるいはエンケファリン/ポリ-A共役体については, 明瞭には認められなかった。線維芽細胞については, 蛍光性パッチは大きなクラスターに変化し, 最終的には内在化した。この結果は, 細胞膜におけるレセプターのクラスター化は, マトリックスポリマーによって影響されるが, その機構はレセプター間の橋架けによるものか, カチオン性ポリペプチドの効果によるものであろう。

非晶構造

梶 慶輔

高分子機能材料シリーズ (高分子物性の基礎)

3, 241~253 (平成5年)

高分子の非晶構造についての最近の概念を解説した。まず, ガラス状態や融体中における分子鎖状態がランダムコイルであることを示す Flory の理論と中性子散乱による実験的検証について述べ, それに基づいた一般の高分子のガラス構造およびポリスチレンの特殊構造を説明した。つぎに, 非晶高分子のガラス転移, 副転移と物理エイジング, 低温過剰比熱などの問題を議論した。

中性子解析

梶 慶輔

高分子機能材料シリーズ (高分子物性の基礎)

3, 391~403 (平成5年)

中性子散乱の基礎について簡単に解説した後, 高分子に対する応用として特に重要な2つの手法を紹介した。1つは, 中性子全反射法で物質表面の構造解析に用いることが

できる。すなわち, 表面の数10nmの厚さ領域の密度分布などが測定可能である。もう1つは, 中性子小角散乱法で, H原子とD原子の散乱の違いを利用して, 特定の分子や基をラベルしたり(ラベル法), 不均一構造のコントラストを強めたり(コントラスト強化法), 複合エマルジョンなどの内部構造を粒子を破壊せずに調べる方法(コントラスト変化法)について, それらの原理と応用例を示した。

中性子散乱

梶 慶輔

プラスチック事典(朝倉)

978~984 (平成4年)

中性子散乱の高分子物質の構造解析に対する応用について述べた。小角散乱では, 非晶, 半結晶, 単結晶中の分子鎖形態, 延伸による分子鎖形態の変化, ポリエステルの加熱融解中のエステル交換反応, ゲルの構造, 長周期構造, 高分子ブレンド構造, 複合エマルジョンの内部構造などについて述べた。広角散乱では, ポリカーボネートの構造を, 中性子全反射法では, 表面構造の解析について述べている。

Structural Formation of Poly(ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization : 1. Ordered Structure appearing before Nucleation

今井正幸, 森 敬治, 水上 透,

梶 慶輔, 金谷利治

Polymer

33, 4451~4456 (平成5年)

高分子を非晶状態から結晶化させると結晶化が開始するまでに誘導期と呼ばれる過渡期が存在する。この誘導期の構造形成をポリエチレンテレフタレート(PET)を試料として追跡した。PETを非晶状態から115℃で熱処理すると約1分間の誘導期が観察されるが, この段階では巨視的な密度の増大や結晶化に伴う発熱, さらに分子鎖のパッキングによる広角X線の回折ピークは観察されない。しかしながら, 小角X線散乱法で誘導期を調べると100 Å程度の密度ゆらぎが形成されていることが明らかになった。

Structural Formation of Poly(ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization : 2. Kinetic Analysis Based on the Theories of Phase Separation

今井正幸, 森 敬治, 水上 透, 梶 慶輔, 金谷利治

Polymer

33, 4457~4462 (平成4年)

結晶化誘導期において観察される密度ゆらぎの生成, 成長のキネティックを小角X線散乱曲線の時間発展から解析

した。誘導期における構造形成は初期と後期に分けられ、初期では散乱ピークはピーク位置を変化させずにその強度を時間とともに指数関数的に増大させる。この挙動はCahnの線型理論で良く記述される。一方、後期過程では散乱ピークは低角側にシフトする。強度も増大する、この過程は古川の動的スケージング則でよく表される。このことから、誘導期において生成する密度ゆらぎはスピノーダル型の相分離のキネティクスと極似のプロセスであることが明らかになった。

Structural Formation of Poly(ethylene terephthalate) during Annealing Process

今井正幸, 水上 透, 金谷利治, 梶 慶輔

AIP Conf. Proc.

256, 230~231 (平成4年)

ポリエチレンテレフタレート(PET)を非晶状態からガラス転移点近傍で結晶化させた時、誘導期においては分子鎖のバックギングは進行していないにもかかわらず100 Å程度の密度ゆらぎが発生することが明らかとなった。本報ではこの密度ゆらぎの成長過程を時間分解小角X線散乱法を用いて追跡した。誘導期において観察される密度ゆらぎは小角X線散乱曲線にピークを与えるようなかなり規則的なものであり、誘導期のごく初期から観察される。このピークは時間と共に強度を増大させながら低角側にシフトする。この密度ゆらぎがある程度の大きさまで成長して初めて、積層ラメラによる長周期ピークが低角側に現われる。このことより誘導期に現われる密度ゆらぎがある大きさまで成長して初めて結晶化が開始することが明らかになった。

Gels of Poly(vinyl alcohol) from Dimethyl Sulphoxide/Water Solutions

大倉正寿, 金谷利治, 梶 慶輔

Polymer

33, 3686~3690 (平成4年)

ジメチルスルホキシドと水の体積比60対40の混合溶媒中で生成するポリビニルアルコール(PVA)のゾル-ゲルの相図について調べた。-20℃以下でのゲル化の際にはその臨界ゲル化濃度 C_S^* は重合度Pの-0.5乗に比例し、 C_S^* が高分子鎖の回転半径の接触濃度 C_{Rg}^* によって決まていることが分かった。また、-20℃以下で生成したゲルは透明であるのに対し、それ以上の温度では不透明となった。さらに、-20℃~+40℃では臨界ゲル化濃度 C_S^* がPVAの回転半径接触濃度 C_{Rg}^* よりも小さくなった。これらの事実はゲル化の際に液-液相分離もしくはスピノーダル分解が起こっていると考えたと非常に合理的に説明できた。また、この考えは紫外光透過率のゲル生成温度依存性やPVA濃度依存性からも支持された。

Gelation Rates of Poly(vinyl alcohol) Solution

大倉正寿, 金谷利治, 梶 慶輔

Polymer

33, 5044~5048 (平成4年)

ジメチルスルホキシドと水の体積比60対40の混合溶媒中で生成するポリビニルアルコール(PVA)ゲルの生成速度をPVAの濃度およびゲル生成温度の関数として調べた。ここで、ゲル生成速度はPVA溶液を高温均一状態から所定の温度 T_g に急冷した後ゲル化するのに要した時間の逆数 t_{gel}^{-1} として定義した。調べた温度領域は均一ゲルを生成する-20℃以下である。その結果、 $t_{gel}^{-1} = 0$ に外挿した臨界ゲル化濃度 $C_{t=0}^*$ はPVAの回転半径接触濃度 C_{Rg}^* に一致した。これを基に高分子鎖の重なり濃度を表現するために還元濃度 $\phi = (C_P - C_{Rg}^*) / C_{Rg}^*$ (C_P は高分子濃度)を導入した。これにより、ゲル化速度 t_{gel}^{-1} は温度因子 $A(T_g)$ と濃度因子 ϕ に分離され、 $t_{gel}^{-1} = A(T_g)\phi^2$ と表現できた。濃度依存性は分子鎖の重なりと考えとポンドパーコレーション理論により理解でき、温度因子 $A(T_g)$ は結晶の核生成理論により解析できることを示した。

Small Angle Neutron Scattering from Poly(vinyl alcohol) Gels

金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔, 古坂道弘, 三沢正勝,

山岡仁史, G. D. Wignall

Physica B

180/181, 546~548 (平成4年)

ジメチルスルホキシドと水の混合溶媒中で生成するポリビニルアルコールゲルの構造について、中性子広角および小角散乱を用いて調べた。

中性子広角散乱スペクトルにはポリビニルアルコールの微結晶の(101)および(10 $\bar{1}$)面からのブラッグ反射が明確に観測され、ゲルの架橋点が微結晶であることが確かめられた。また、小角散乱測定よりこの微結晶の表面が滑らかであることも分かった。さらに小角散乱曲線を解析することにより、微結晶のサイズが約70 Åであることや微結晶間の距離が約200 Åであることも明らかになった。

Dynamics of Polymers in the Bulk State by Neutron Scattering

金谷利治, 梶 慶輔, 川口辰也, 井上和彦

Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.

70, 236~256 (平成3年)

中性子弾性、非弾性散乱を用いた高分子固体のダイナミクスについての最近の我々の研究をレビューした。その中で、(i) 非晶物質に普遍的に1~2 meVのエネルギー

領域に観測される“低エネルギー励起モード”の起源の問題、(ii) 非晶高分子のガラス転移点近傍のダイナミックスの問題、および (iii) 溶融状態における高分子鎖のコンホメーション遷移のダイナミックスの問題を議論した。

Dynamics of Amorphous Polymers Near Glass Transition

金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔

AIP Conf. Proc.

256, 91~92 (平成4年)

アモルファス高分子のガラス転移点近傍でのダイナミックスを中性子準弾性散乱により0.01~10meVのエネルギー領域において調べた。その結果、ガラス転移温度 T_g 近傍で2つの運動モードが出現することが明らかになった。1つはスペクトル幅 Γ が約1 meVであり、温度に依存しない速い運動であり、もう1つはスペクトル幅が10~30 μ eV程度で、温度に依存する遅い運動である。速い運動に関しては、 T_g よりも数十度低い温度から出現することも明らかとなった。

Low Energy Excitation in Amorphous Polystyrene

金谷利治, 梶 慶輔, 井上和彦

Physica B

180/181, 814~816 (平成4年)

非晶高分子に限らず、一般に非晶物質が2つの低温領域で結晶物質に比べ過剰な比熱を示すことはよく知られている。本報では10~20Kにみられるアモルファスポリスチレンの過剰比熱の原因を中性子非弾性散乱を用いて調べた。10~20Kの過剰比熱に対応して、中性子非弾性散乱測定より得られる振動状態密度 $G(\omega)$ に約2 meV付近に過剰励起が観測された。 $G(\omega)$ を用いて計算した比熱は実測比熱によく対応し、約2 meVの過剰励起が10~20Kの過剰比熱の原因であることが直接確かめられた。また重水素化ラベル法を用いて、過剰励起に対する主鎖と側鎖(フェニル環)の寄与を分離し、以前に提出した2サイトモデルを用いてその相違を議論した。

Dynamics of Polyethylene Studied by High Resolution Neutron Spectrometer LAM-80ET

金谷利治, 梶 慶輔, 井上和彦, 池田 進, 柴田 薫,

和泉義信, 加美山隆, 古坂道弘

J. Phys. Soc. Japan

61, 1984~1991 (平成4年)

我々は以前にマイカ結晶を中性子エネルギー分析鏡に用い、結晶型中性子分光器としては世界最高のエネルギー分解能(1 μ eV)をもつLAM-80ET分光器を高エネルギー

物理学研究所中性子散乱施設に完成させた。本論文ではこのLAM-80ET分光器を用いポリエチレンの分子運動を調べた。バルク中のポリエチレン鎖1本だけの運動を見るために重水素化ポリエチレン中に少量の軽水素化物を混ぜて測定した。その結果、 $Q=0.082 \text{ \AA}^{-1}$ (Q は散乱ベクトルの絶対値)において、210°C以上の温度で1 μ eV程度のスペクトル幅をもつ運動が観測された。またこの運動の活性化エネルギーは34kJ/molと求まり、高分子鎖の重心拡散のそれによく対応することが見出された。

Local Dynamics of *cis*-1,4-Polybutadiene near the Glass Transition Temperature T_g

金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔

Physica B

182, 403~408 (平成4年)

シス-1,4-ポリブタジエンのガラス転移温度 T_g 近傍でのダイナミックスを中性子準弾性散乱を用いて調べた。緩和時間が2~3 psの非常に速い運動がいわゆるVogel-Fulcher温度 T_0 ($\approx T_g - 50\text{K}$)より出現することが明らかとなった。V-F温度を直接実験的に観測したのは多分これがはじめてである。この速い運動の緩和時間には温度依存性がなく非常に局在化した運動であることが分かった。また、緩和時間の温度依存性がWLF式で記述できる遅い運動が T_g から出現することも明らかとなった。この遅い運動を最近のモード結合理論により解析すると臨界温度 $T_c = 215\text{K} \pm 10$ ($= T_g + 45\text{K}$)と求まり、理論の予想と一致した。これらの運動の起源について分子構造を基に議論した。

Structure Change of PVA Gel upon Heating

大倉正寿, 金谷利治, 梶 慶輔, 古坂道弘

KENS Report

9, 133~135 (平成4年)

ジメチルスルホキシドと水の体積比60対40の混合溶媒中で生成したポリビニルアルコール(PVA)のゲルの融解過程を小角中性子散乱法を用いて追跡した。温度上昇に伴いゲルからの散乱強度は少しずつ減少するが、巨視的なゲルの融解(75°C)に対応し散乱強度は急激に減少した。散乱曲線を逆フーリエ変換し、距離分布関数 $P(r)$ を求めたところ、 $r=70 \text{ \AA}$ と200 $\text{\AA}$ 程度にピークもしくはショルダーが観測された。前者はゲル中の微結晶内相関に対応し、後者は微結晶間相関に対応すると考えられる。ゲルの温度上昇にしたがって、小さな微結晶から融解すると仮定し解析すると、 $P(r)$ の温度変化が非常に合理的に説明されることが分かった。

Dynamics of *trans*-1,4-polychloroprene near the Glass Transition

川口辰也, 金谷利治, 梶 慶輔

KENS Report

9, 139~140 (平成4年)

トランス-1,4-ポリクロロプレンのガラス転移点近傍での局所運動を中性子準弾性散乱により調べた。その結果ガラス転移近傍で2つの運動が出現することが明らかになった。1つはガラス転移温度 T_g (=228K)より約30K低い温度から出現し、緩和時間がほとんど温度に依存しない局所運動であり、もう1つはほぼ T_g から出現する運動で緩和時間の温度依存性が2~3 Kcal/molであった。同様の運動モードはシス-1,4-ポリブタジエンにおいても観測されており、その類推より前者をポテンシャルの谷底での揺動運動に帰属し、後者をC-Cのねじれポテンシャルの山を越える様な運動に帰属した。

Structure of Crosslinking Points of Poly(vinyl alcohol) Gel

金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔, 三沢正勝

KENS Report

9, 136~138 (平成4年)

ポリビニルアルコール(PVA)のゲルの架橋点が微結晶であることは以前より予想されていることであるが直接的に確かめられたことはない。本報告ではジメチルスルホキシドと水の体積比60/40の混合溶媒中で生成するPVAゲルについて広角中性子散乱実験を行いゲルの架橋点の構造を調べた。ゲルの散乱から溶媒の散乱をさしひくと $Q=1.39 \text{ \AA}^{-1}$ に明らかにピークが観測された。これはPVA結晶の(101), (10 $\bar{1}$)面からのブラック反射に対応し、明らかにゲル中に微結晶が存在することが確かめられた。またゲルの温度を上げるピーク強度は減少し、ゲルの融解とともに消滅した。このことより微結晶がゲルの架橋点であることも明らかとなった。

Polymorphism of a long-chain cycloparaffin ($(\text{CH}_2)_{120}$)

印 教鎮, 辻 正樹, 河口昭義, 片山健一

Microsc. Res. Technique

20, 205~216 (平成4年)

透過型電子顕微鏡観察の結果に基づいて、長鎖の環状パラフィン $(\text{CH}_2)_{120}$ の結晶多形とそれらの結晶中での分子鎖のパッキングとを議論した。*p*-キシレン希薄溶液からの等温結晶化によって単斜晶および斜方晶の単結晶が得られたが、菱形の斜方晶単結晶の方がラス形の単斜晶単結晶よりも多く得られた。両単結晶薄板の表面(basal surface)を蒸

着ポリエチレンによって表面修飾した。また両単結晶において、斜方晶の(110) 双晶や単斜晶の(100) 双晶が得られた。

$(\text{CH}_2)_{120}$ の棒状のedge-on結晶(側面を基板に接したラメラ晶)が、*p*-キシレンの希薄溶液中でアルカリハライドの(001)面上にエピタクシー生長した。このedge-on結晶の結晶系は基板の種類に依存した。NaCl上に生長した $(\text{CH}_2)_{120}$ 結晶は単斜晶であり、一方KBrやKCl上では斜方晶であった。単斜晶のedge-on結晶をそのままNaCl上で熱処理すると斜方晶に変わった。単斜晶および斜方晶の両edge-on結晶中では、 $(\text{CH}_2)_{120}$ の1分子中の2本のジグザク鎖(ステム)によって定義される分子面はアルカリハライド基板面に平行であり、分子軸(両結晶系とともにc-軸)は棒状のedge-on結晶の長軸に垂直であった。単斜晶および斜方晶の両結晶において分子鎖ステムが作るsub-cellの大きさは、おのおの、ポリエチレンの単斜晶および斜方晶の格子定数とはほぼ一致した。

High-resolution images of uniaxially oriented thin films of polyethylene and poly(4-methyl-1-pentene) with a superconducting cryo-TEM

辻 正樹, 登阪雅聡, 河口昭義, 片山健一, 岩槻正志

繊維学会誌

48, 384~388 (平成4年)

ポリエチレン[PE]や*i*-ポリ(4-メチル-1-ペンテン)[P4M1P]結晶は電子線損傷を受け易く、室温では高分解能電子顕微鏡観察が困難な試料である。本研究では、超伝導対物レンズを搭載した透過型クライオ電子顕微鏡を用いて、PEとP4M1Pの一軸配向薄膜の高分解能観察を試みた。その結果、両試料ともに個々の微結晶の形状や大きさ、配向が直視できる格子像が得られ、延伸方向に積層した結晶ラメラ間をこの方向に繋ぐtie-crystalliteの存在が確認された。このtie-crystalliteはシシカバ構造におけるシシに相当し、積層ラメラ構造を有する繊維試料が繊維軸方向に延伸外力を受ける際にはtie-crystalliteが力を担うと考えられる。

Applicability of high-resolution electron microscopy to the study on micro-structures of crystalline polymers

辻 正樹, 河口昭義

Prepr. 4-th SPSJ Int. Polym. Conf. (Yokohama)

364 (平成4年)

近年では高分子科学の分野でも、透過型電子顕微鏡(TEM)による高分解能観察が結晶性固体中の微細構造を研究する有用な手段となってきた。しかし、1 nm²あたり

数百個の電子が当たると結晶性を失うような試料の場合、室温で高分解能像を得るのは困難である。

結晶性試料の耐電子線性を高める方法には、1) TEMの加速電圧を上げる、2) 試料を極低温に冷却する(cryo-protection)の2通りがある。本稿では、2)のcryo-protectionの有効性を示すとともに、室温で、あるいは超伝導対物レンズを搭載したクライオTEMを用いて4.2Kで撮影された高分解能像と、それらから得られた構造情報を紹介した。

X-ray Dynamic Observation of Deformation Behavior of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene

河口昭義, 村上昌三, 辻 正樹, 片山健一, 太田利彦
繊維学会誌

48, 107~110 (平成4年)

超高分子量ポリエチレンの延伸に伴う構造変化をX線TVシステムとイメージングプレートを備えたX線回折システムを用いて動的に研究した。80℃以下の低温では延伸初期に単斜晶が形成されることを観察した。より高温での延伸では、一時的にでも単斜晶は形成されることなく斜方晶の繊維図形に転移することがわかった。

Precise Determination of Crystallite Size of Ultra-drawn Ultra-high Molecular Weight Polyethylene

Akiyoshi Kawaguchi, Syozo Murakami,
Masaki Tsuji, Toshihiko Ohta
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
70, 188~197 (平成4年)

超延伸超高分子量ポリエチレン(UD-UHMWPE)のロッドを軸に垂直に裁断し厚さ0.3mmの円盤を作製し、その円盤を裁断面をガラス面に平行にしてガラス板の上に並べた。このようにして、分子鎖が板面に垂直に配向した“薄板”を作製し、その002反射のX線回折プロファイルをステップ走査法で測定した。そのプロファイルから装置固有の拡がりをiterative convolution法によって除き、試料からの真のプロファイルを求めた。UD-UHMWPEのX線小角散乱では長周期は認められなかったが、この方法によって分子鎖方向の結晶サイズは91.1nmの大きさであることがわかった。

補強ゴムのひずみエネルギー密度関数の近似式

山下義裕, 川端季雄
日本ゴム協会誌
65(9), 517~528 (平成4年)

ひずみエネルギー密度関数(W関数)は、ゴムの力学的性質を記述する物質関数であり、ゴム弾性の基本となる関数

であるが、また実用上も応力解析のうえで必要である。この論文はゴムを実用する場合に通常行うカーボンブラックでの補強がW関数にいかなる変化を与えるかを検討し、かつW関数の近似関数を提案し、比較的容易な実験測定によってそれを求める方法を提出している。

Deformation Mechanism and Microstructure of Thermoplastic Elastomer Estimated on the Basis of Its Mechanical Behavior Under Finite Deformation

川端季雄, 北脇, 有沢晴幸, 山下義弘, 呉 紹吟
J. Applied Polymer Science : Applied
Polymer Symposium 50
245~259 (平成4年)

熱可塑性ゴムの大変形機構についてその内部構造との関連の下で論じている。ゴム相がPPによってつながれネットワーク高次構造をつくるというモデルによってひずみエネルギー密度関数の関数形を誘導し、実験的に求まるそれとよく一致することを提出している。

Non-linear Theory of the Biaxial Deformation of a Triaxial-weave Fabric

川端季雄, 井上眞理, 丹羽雅子
J. Textile Institute
83, 104~119 (平成4年)

高強度繊維のコンポジットへの応用のため、比較的異方性の小さいトライアキシャル織物(三軸織物)が最近用いられる。この布の二軸変形機構とその力学的性質の理論的誘導を行っている。二軸変形での実験も同時に実施し、理論の精度の高さを証明している。

Tailoring Process Control

川端季雄, 伊藤竜歳, 丹羽雅子
J. Textile Institute
83, 361~373 (平成4年)

最近の、布の力学的性質の測定法の進歩を応用してスーツの製造工程のプロセス制御を試みた報告。布物性の測定データを基に工程の管理を行うシステムの導入によって製品の質が向上し、テイラリングの困難な高級布地スーツのライン上での生産が可能になった。

Photoinduced Electron-Transfer Reactions of Porphyrin Heteroaggregates : Energy Gap Dependence of an Intradimer Charge Recombination Process

瀬川浩司, 竹原知恵, 本多健一, 清水剛夫,
朝日 剛, 又賀 昇

水溶性金ポルフィリンと水溶性亜鉛ポルフィリンから成るポルフィリンヘテロ会合体のダイマー内光誘起電子移動反応速度の直接測定が、水溶液中でのピコ秒時間分解吸収の研究によりなされている。ヘテロダイマーの光励起により、ヘテロダイマーのコンタクトラジカルイオン対(CIP)が、数ピコ秒以内の超高速過程で形成される。そのCIPは、容易に溶媒和ラジカルに解離することなく、無輻射の電荷再結合過程で失活する傾向がある。CIPの電荷再結合の速度定数は、電子移動の発熱性が增大するにつれて、減少する。

Emission Control of a Pynnen-thioindigo Compound

雑質哲行, 彌田智一, 本多健一, 清水剛夫

J. Chem. Soc., Chem. Commun.

8, 591~592 (平成4年)

7位7'位を2つのピレンで置換したピレンチオインジゴ化合物, 7,7'-ビス(1-ピレニルアミノカルボキシ)チオインジゴ(BPT1)を合成した。

それぞれの異なる波長の光に応答し, BPT1はチオインジゴ骨格のフォトクロミズムとピレングループの蛍光を示した。ピレングループの発光モードは, モノマーかエキサイマーのいずれか, チオインジゴ骨格の光異性化によって制御された。BPT1のこのユニークな機能は次のように利用できる。第一に, BPT1の光メモリーは吸収変化だけでなく蛍光変化によって読み出せる。第二に, BPT1による波長変換器は, 光異性化に使う光を制御することによる情報の出力に対し2つの発光モードを選ぶことができる。この種の分子は光理論計算に応用することが期待できる。

Synthesis of Axial Dialkoxy Phosphorus (V) Porphyrin Derivatives-Novel Hypervalent Phosphorus Compounds

瀬川浩司, 國本和彦, 中本明男, 清水剛夫

J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1.

8, 939~940 (平成4年)

水に対し安定な, 軸ジアルコキシ超原子価リン(V)テトラフェニルポルフィリンが, ジクロロリン(V)テトラフェニルポルフィリンの軸クロライド配位子の効率的置換による新規な方法で合成されている。

2置換生成物の2つの特徴が見い出された。すなわち, それらは不安定なジヒドロキシ錯体とは対称的に酸性溶液中でも脱メタルに対し安定であり, 立体的保護が示されていると同時に, アルコキサイドによってはポルフィリン環への求核付加がおこるものの軸置換基の交換はおこらない

ということである。ヒドロアルコキシ誘導体は水溶性であり酸性塩基性水溶液の状態でもとても安定である。この安定な軸結合は光レドックス触媒や軸機能基をもつ複合化ポルフィリンの構築に有用である。

Electrochemical Deposition of Reduced Cationic Copper Porphyrin and Application to Reduction of CO₂

王 徳軍, 西野 仁, 瀬川浩司,

本多健一, 清水剛夫

Chemistry Express

7, 517~520 (平成4年)

CuTMPyPはN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で-0.64V, -0.90V, -1.02V, vs. CEに3つの可逆な酸化還元波を示す。薄層定電位電解から, ポルフィリン環のステップワイズな電子還元が見い出された。

還元条件下で, 金属電極上へのカチオン性銅ポルフィリンの電気化学デポジションが見られた。この方法で作成した修飾電極をそのまま用いて, CO₂の還元を検討し, ギ酸アニオンの生成を見出した。

Electrochemical Synthesis of One-dimensional Donor-Acceptor polymers containing Oligothiophenes and phosphorus Porphyrins

瀬川浩司, 仲山典宏, 清水剛夫

J. Chem. Soc., Chem. Commun.

10, 784~785 (平成4年)

オリゴチオフェン(電子供与体)とP^Vポルフィリン(電子受容体)の交互一次元構造をもつ軸方向に結合した新規なポルフィリンポリマーが, 2つのオリゴチオフェン部分をもつ対称なP^Vポルフィリントライアドの電気化学重合により合成されている。

トライアド分子はチエニルあるいはオリゴチエニルの吸収とともにノーマルなP^Vポルフィリンの吸収をもつ。すべての誘導体はP^Vポルフィリンに由来する同じ蛍光をもつが, その寿命と相対量子収率は軸置換基に依存し, チエニル部位のないジエトキシP^Vテトラフェニルポルフィリンと比較し, オリゴチエニル誘導体では蛍光は強く消光された。その蛍光消光は, オリゴチエニル部位からP^Vポルフィリン部位への光誘起電子移動がおこっていることを示している。

Functionalizations of conducting polymers toward molecular devices

清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司, 本多健一

Mol. Cryst. Liq. Cryst.

216, 91~94 (平成4年)

分子素子を構築するために、機能分子の材料化と導電性高分子の超微細加工は基本的問題である。分子素子を含む分子機能材料の概念を示す。

本論文は、分子素子構築を目指した主要な3つの実際的アプローチを提案した。それらは(1)導電性高分子への機能分子の導入によるその材料化、(2)導電性高分子の超薄加工ならびに分子レベルの加工、(3)機能分子材料と分子素子に導入するための機能分子の多機能化、である。

Direct Hydroxylation at the Meso Position of Gold (III) Tetrphenylporphyrin by Nucleophilic Addition : Novel Hydroxyphlorin Derivatives

瀬川浩司, 阿澄玲子, 清水剛夫

J. Am. Chem. Soc.

114, 7564~7565 (平成4年)

飽和メソ炭素をもつポルフィリン誘導体は、天然ポルフィリンの生成や代謝ばかりでなく、種々の人工ポルフィリンの酸化還元化学や合成における重要な中間体である。1つの飽和メソ炭素をもつ「フロリン」と「イソポルフィリン」は2つのタイプの典型的誘導体であり、明確に2つのグループに区別される。ポルフィリンの酸化還元反応においては、フロリンとイソポルフィリンはそれぞれ π -ジアニオンと π -ジカチオンから生成する。本論文では、酸化されていないポルフィリン環へのOH⁻イオンの直接求核付加の最初の例が報告されている。これは、フロリンと同じ電子構造をもつメソ飽和付加体を与える。

これらの結果から、同様の求核付加は、P(V)のような高原子価金属をもつ他のポルフィリンでもおこることが予想される。ここで示した反応は高原子価金属をもつポルフィリンの重要な特徴としてのみならず、ポルフィリン修飾のための新規なルートとして見なすことができる。

Photoinduced Axial Bond Exchange Reaction of Dichlorophosphorus(V) tetrphenylporphyrin Chloride : Photochemical Activation of Central Three-Centre Four-electron Bond through the σ - π Interaction

瀬川浩司, 中本明男, 清水剛夫

J. Chem. Soc., Chem. Commun.

15, 1066~1067 (平成4年)

ジクロロリン(V)テトラフェニルポルフィリンクロライドの種々のアルコール中での新規な光誘起軸結合交換反応により軸ジアルコキシリン(V)テトラフェニルポルフィリンが生成する。

この光誘起軸結合交換反応はリン(V)ポルフィリンの光化学にとって重要であるばかりでなく、大きな π 電子系を

もった超原子価リン化合物の σ - π 相互作用にとっても重要である。われわれは、軸方向に機能基をもったリン(V)ポルフィリンの光化学複合化についても検討中である。

Chiral Phosphoromorpholidate Derivatives of Oligothymidylate and Their Hybridization Abilities

北村昌紀, 尾崎広明, 山名一成, 清水剛夫

Nucleosides Nucleotides

11, 473~482 (平成4年)

オリゴチミジル酸ホスホロモルホリデート誘導体ジアステレオマーとポリdAとの相互作用について検討した。二本鎖形成能がジアステレオマーによって明らかに異なることがわかり、これについて立体化学的に検討した。

本研究では、光学活性なホスホロモルホリデート結合をオリゴチミジル酸に導入することにより、1) 一方のジアステレオマーは二本鎖形成のできない一本鎖構造をもつこと、2) もう一方のジアステレオマーは天然型とかわらない二本鎖形成能をもつことを結論した。

Syntheses of oligonucleotide derivatives with P(V)porphyrin and their properties

清水剛夫, 瀬川浩司, 北村昌紀, 二村敦人

Nucleic Acids Symposium Series

27, 97~98 (平成4年)

修飾リン酸結合としてリンポルフィリンをもつオリゴヌクレオチド誘導体および、5'末端リン酸結合にスパーサーを介してリンポルフィリンをもつ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ダイゼーションについて検討した。リンポルフィリンとビレンとの光誘起電子移動を原理とする新規なオリゴヌクレオチド検出法について述べた。

Selective Synthesis of Unsymmetrical dialkoxyporphorus(V) tetrphenylporphine Derivatives by Stepwise Substitution of Axial Position

國本和彦, 瀬川浩司, 清水剛夫

Tetrahedron Lett.

33, 6327~6330 (平成4年)

非対称ジアルコキシP(V)TPPが、ジクロロP(V)TPPの硝酸銀処理とひきつづいてのアルキル化剤との処理により室温の穏和な条件下で合成される。

ジクロロリン(V)テトラフェニルポルフィリンクロライドと適当なアルコールとの熱反応では、中間体としてさえモノアルコキシ誘導体は見られないことは注目すべきである。P(V)ポルフィリンを用いた分子複合体の構築への応用を

広げるためには、軸置換基の非対称置換に対する新しい方法を切り開くことが不可欠である。ジクロロP(V)TPPとジヒドロキシP(V)TPPからのP-O-アルキル結合生成に対する新しい合成方法を報告する。また、この2方法の組み合わせで新規な非対称ジアルコキシP(V)TPP誘導体が得られた。

Mesoscopic layered structure in conducting polymer thin film fabricated by potential-programmed electropolymerization

藤塚 守, 中原玲子, 彌田智一, 清水剛夫, 富田茂久,
波多野弥生, 添田房美, 石谷 炯, 土屋 肇, 大谷 彰
Synth. Metal.

53, 1~10 (平成4年)

メゾスコピックスケールの周期構造を有する積層構造を、電位走査下電解重合法を用い導電性高分子薄膜内に構築した。積層構造の高品位化を重合条件の改良(ピロールとピチオフェン、シリコン単結晶ウエハー、ならびに炭酸プロピレンを、それぞれモノマー、電極基板、溶媒として採用した)により実現した。得られた積層構造を二次イオン質量分析により評価した結果、重合電気量と周期構造の間に一次の関係があることを明らかにした。この結果は、本重合法により定量的に100オングストロームオーダーの積層構造が構築できることを示すものである。

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
186~190 (平成4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(TriC₈)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、TriC₈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の安定なO/W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Ca²⁺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 α -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る。

脳腫瘍指向性リボソームの開発

柴田尚武*, 笠 伸年*, 越智 章*, 陣内敬文*,
佐藤智典, 砂本順三, 平井正己*, 松山賢治 (*長崎大学)

Drug Delivery System

7, 109~114 (平成4年)

リボソームの脳腫瘍への治療薬運搬体としての利用が試みられている。本研究では、プルランおよび1-アミノラクトースプルランで被覆したリボソームを開発し、通常のリボソームとの比較を行った。炭素-14標識プルラン被覆リボソームを9L脳腫瘍移植ラットに血管注入投与したところ、放射標識は通常のリボソームの場合と比較して脳腫瘍へ4.5倍多く取り込まれた。その一方で脾への取り込みは減少した。プルラン被覆リボソームへの封入はシスプラチンのGLグリオーマ細胞に対する細胞毒性の発現を妨げなかった。1-アミノラクトースプルラン被覆リボソームに封入したシスプラチンはプルラン被覆リボソームの場合の約4倍多く脳腫瘍に取り込まれた。多糖被覆リボソームが物理化学的にも生化学的にも通常のリボソームよりも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被覆リボソームは脳腫瘍指向性運搬体として有用であると思われる。

Mixed Monolayers and Cast Films of Acylester-and Acylamido-Phospholipids

デビット, W. グレンジャー*,
砂本順三, 秋吉一成, 後藤光昭**,
クリスティナッソン***

(*オレゴン科学技術大学院大学,
神奈川科学技術アカデミー, *ユタ大学)

Langmuir

8, 2479~2485 (平成4年)

ジミリストイルホスファチジルコリンとその誘導体, 1, 2-ビス(ミリストイルアミド)-1,2-デオキシホスファチジルコリンとからなる混合脂質膜について気液界面単分子膜およびキャストフィルムとして検討した。単分子膜の等温曲線を種々の温度、組成で調べたところ、拡散一次相転移と相混合状態はDDPC添加量が増すにつれより拡散転移と膨張膜とに向かうことが明らかとなった。混合ダイアグラムは理想混合から正のずれを示し、これはより高い側方表面圧のもとでは消失した。このことは低表面圧においては立体障害が混合を制限することを示す。蛍光顕微鏡による気液界面単分子膜の観察結果は相混合と矛盾しない相転移領域の共存挙動を与えた。フーリエ変換IRから2種の脂質間の水素結合がこの相挙動に大きく寄与していることがキャストフィルムにおいて明らかとなった。

Naturally Occurring Polysaccharide Derivatives which Behave as an Artificial Cell Wall on Artificial Cell Liposomes

砂本順三, 佐藤智典, 田口敬之*,

浜崎 浩* (長崎大学)

Macromolecules

25, 5665~5670 (平成4年)

リボソームをより安定とするために、コレステロールあるいはバルミトイル基を疎水性アンカーとして持つ多糖誘導体によりリボソーム表面を被覆した。疎水性アンカーが被覆効率に与える影響を透過性および膜流動性から評価したところ、水溶性蛍光物質(6-カルボキシフルオレセイン)の膜透過を抑制するという点でコレステロール部分を持つ多糖誘導体の方がO-バルミトイル誘導体より優れていることが明らかとなった。

Self-aggregates of Hydrophobized Polysaccharide as a Host for Macromolecular Guests

秋吉一成, 永井健一, 西川雄大, 砂本順三

Chem. Lett.

1727~1730 (平成4年)

部分的にコレステロールで修飾した疎水化プルランの自己会合体はヘモグロビン, ペルオキシダーゼ, ミオグロビン, チトクロムcなど種々の可溶性タンパク質と会合体を形成する。この微粒子はコロイドとして安定に存在し、タンパク質の脱会合はほとんどみられなかった。

Direct Transfer of Membrane Proteins from B16 Melanoma Cell to Artificial Cell Liposome

砂本順三, 森 義幸, 佐藤智典

Proc. Japan Acad.

68(B) 69~74 (平成4年)

B16黒色腫細胞からリボソームへの膜タンパク質の直接転移を接着状態および浮遊状態において試みた。1,2-ジミリスチルアミド-1, 2-デオキシホスファチジルコリン(DDPC)の1,2-ジミリスチルホスファチジルコリン(DMPC)に対する比率がより高いリボソームを用いた場合には、転移タンパク質の総量と種類とが共に増加した。また細胞の状態によっても転移タンパク質の量と種類とは影響を受けた。

Direct Transfer of Tumor Surface Antigen-Presenting Protein (TSAP) from Tumor Cell to Liposome for Making Liposomal Vaccine.

砂本順三, 野口哲朗, 佐藤智典, 秋吉一成,

柴田龍二郎, 中山 睿, 珠玖 洋

J. Controlled Release

20, 143~154 (平成4年)

腫瘍表面抗原タンパク質(TSAP)をBALB RVD 白血球細胞から人工境界脂質(DDPC, 1,2-ジミリスチルア

ミド-1,2-デオキシホスファチジルコリン)含有リボソームへ直接転移させることにより効果的なリボソームワクチンを作成した。

A Water-Soluble Spin Probe Newly Developed for Liposomal Studies

砂本順三, 秋吉一成, 木原哲二*,

遠藤正行 (長崎大学)

Bull. Chem. Soc. Jpn.

65, 1041~1046 (平成4年)

4-[(4, 8-スルホナトオキシ-2-ナフチル)チオウレイン]-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシル(TEMPO-T)を新規な水溶性スピンプローブとして合成し、リボソーム研究への応用という観点から他のTEMPO誘導体との比較を行った。その結果、高い水溶性、低い脂溶性、リボソームからのもれの低さ、温度およびPH変化に対する安定性という点においてTEMPO-Tが最も優れていることが明らかとなった。

New Initiating Systems for Living Cationic Polymerization: Design and Mechanism

澤本光男, 東村敏延

Makromol. Chem., Macromol. Symp.

54/55, 41~50 (平成4年)

ビニルモノマーのリビングカチオン重合の新規開始剤系の探索と重合機構の解明に関し、とくに以下の3点について最近の展開を述べた。(a)ビニルエーテルの重合のプロトン酸/ルイス酸開始剤系, (b)スチレンのリビングカチオン重合の開始剤系, (c)多官能開始剤系。(a)においては、リビングカチオン重合の原理とプロトン酸のアニオンの求核性と関連づけて対アニオンの設計を考察した。(b)においては、スチレンのリビングカチオン重合の最初の開始剤系である、1-フェニルエチルクロリド/四塩化スズ系(アンモニウム塩存在下)について述べた。(c)においては、リビングカチオン重合の新規多官能開始剤系を示し、長さの均一な両親媒性の枝をもつビニルエーテルおよびp-アルコキシスチレン類の三本鎖ポリマーの合成を述べた。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers and Styrene Derivatives: Design of Initiating Systems Based on Added Salts with Halogen Anions

澤本光男, 東村敏延

Makromol. Chem., Macromol. Symp.

60, 47~56 (平成4年)

共通して以下の特徴をもつ、スチレン, p-メトキシスチレン, およびイソブチルビニルエーテルのリビングカチオ

ン重合系を概説した。(i)ハロゲン化水素/ハロゲン化金属開始剤系(HX/MX_n ; $X=I, Br, Cl$; $MX_n=ZnCl_2, SnCl_4$)の使用。これらは、とくに無極性溶媒中で求核性対アニオンで安定化されたリビング生長炭素カチオンを生成する。(ii)添加アンモニウム塩($n-Bu_4N^+Y^-$; $Y^-=I^-, Br^-, Cl^-$)。これらは、とくに極性溶媒中で、求核的なハロゲンアニオン(Y^-)を生成し、リビング生長種をつくり出す。これらの重合の代表例を述べ、重合機構と生長種の性質について考察した。

Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Protonic Acid/Zinc Halide Initiating Systems: Evidence for the Halogen Exchange with Zinc Halide in the Growing Species

上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

25, 2587~2591 (平成4年)

プロトン酸/ハロゲン化亜鉛系開始剤(HB/ZnX_2 ; $B=I, Cl, OCOCF_3$, $X=I, Br, Cl$)により、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。重合速度は、 $HI/ZnI_2 > HI/ZnCl_2 \approx HCl/ZnI_2 \approx HCl/ZnBr_2 > HCl/ZnCl_2 \gg CF_3CO_2H/ZnCl_2$ の順に減少した。ポリマーの数平均分子量は重合率に比例して増加し、1分子のHB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。分子量分布は非常に狭かった($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.1$)。この重合のモデル反応として、HB-IBVE付加体(1)と ZnX_2 の混合系を 1H NMRにより直接解析した。1の不斉炭素 $C^* [CH_3C^*H(OCH_2CH(CH_3)_2)-B]$ の影響で非等価なメチレン水素($-OCH_2-$)は、 ZnX_2 の存在下で活性化された状態(3)($C^{\delta+} \cdots B^{\delta-} \cdots ZnX_2$)を経由する際、交換可能となることが明らかとなった。さらにBとXが共にハロゲンの場合、BとXの交換反応が起こりC-X結合の付加体が生成した。このように 1H NMRによる直接観測によって、活性化された生長種3はイオン種であることが示された。

Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Benzoic Acid Derivatives/Zinc Chloride Initiating Systems: Slow Inter-conversion between Dormant and Activated Growing Species

上垣外正己, 山岡克史, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

25, 6400~6406 (平成4年)

一連の安息香酸誘導体[2,4-diNO₂, 3,4-diNO₂, *p*-NO₂,

p-CF₃, *p*-Cl, *p*-CH₃, *p*-H(無置換)]に塩化亜鉛($ZnCl_2$)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。ニトロ置換安息香酸(2,4-diNO₂, 3,4-diNO₂, *p*-NO₂)を用いた重合で得られたポリマーの数平均分子量($\bar{M}_n$)は、重合率に比例して増加し、安息香酸とIBVEの付加体[$CH_3CH-(O_iBu)OCOR(2)$]1分子から1分子のポリマーが生成すると仮定計算値によく一致した。*p*-CF₃, *p*-Cl, *p*-H, *p*-CH₃置換体を用いた重合では、 $\bar{M}_n$ は重合初期で計算値より大きいものの、重合の進行に伴い計算値に一致した。分子量分布(MWD)は、安息香酸の酸強度が減少するにつれて広がった($\bar{M}_w/\bar{M}_n$: 1.1~2.4)。重合の速度論およびモデル反応の 1H NMRによる解析により、ドーマント種と活性化された生長種の交換反応が遅くなるため、 $\bar{M}_n$ が計算値より大きくなり、MWDが広がることが確かめられた。

Amphiphilic Block Copolymers of Vinyl Ethers by Living Cationic Polymerization. 4. Macromolecular Amphiphiles with Multiple Hydroxyl Groups and a Cylindrical Topology

箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

25, 2796~2801 (平成4年)

分子量分布の狭い、ビニルエーテルの両親媒性ブロックポリマーを合成した。これらのポリマーの親水性鎖は、1つあたり6個の水酸基をもち、かさ高く高度に分岐した側鎖に由来する円筒状の空間形態に特徴がある。まず、側鎖にマロン酸エステルをもつビニルエーテルとアルキルビニルエーテルを、 HI/I_2 開始剤系により逐次リビング重合して、前駆体のポリマーを得た。ついで、ポリマーのマロン酸エステルを $H_2NC(CH_2OH)_3$ によりジメチルスルホキシド中、無水炭酸カリウムの存在下でアミノ化して、目的物を得た。同様のアミド化をメタノール中で行うと、側鎖1個あたり3個のカルボン酸アニオンと3個の水酸基をもつ別のブロックポリマーが生成した。いずれのポリマーも水溶性であり、界面活性を示した。また、これらを溶液からキャストしたフィルムは、ラメラやベシクル、およびマイクロ相分離構造を形成した。

Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 3. Synthesis of Heteroarm Amphiphilic Star-Shaped Polymers of Vinyl Ethers with Hydroxyl or Carboxyl Pendant Groups

金岡鍾局, 大村貴宏, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

25, 6407~6413 (平成4年)

リビングカチオン重合により、一つの核に親水性と疎水性の2種類の枝を持つ、ビニルエーテルの両親媒性星型高分子を合成した。まず、イソブチルビニルエーテル(IBVE)の星型高分子(枝数=10本, $\overline{M}_w=50300$)を、ヨウ化水素/ヨウ化亜鉛系開始剤を用いて、トルエン中、 -40°C で生成するIBVEのリビングポリマーとジビニル化合物を加え合成した。続いて、その溶液に、側鎖にエステル基を持つモノマー(アセトキシエチルビニルエーテルあるいはビニロキシエチルマロネート)を加え、星型高分子の核にあるリビング生長末端から重合を開始し、目的とする“ヘテロアーム”星型高分子を合成した。こうして生成した星型高分子をさらに側鎖エステル基を加水分解することにより、アルコール性水酸基やカルボキシル基を持つ両親媒性ヘテロアーム星型高分子を合成した。この高分子は、トルエン、クロロホルムそしてメタノールに可溶で、 ^1H NMRの分析より、溶媒の極性に依存して、そのコンホメーションを変化させることがわかった。

Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 4. Selective Host-Guest Interaction of Small Molecules by Amphiphilic Star-Shaped Polymers of Vinyl Ethers

金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

25, 6414~6418 (平成4年)

リビングカチオン重合により合成したビニルエーテルの両親媒性星型高分子が、極性官能基を持つ小さな有機化合物(ゲスト)と相互作用することがわかった。このホスト-ゲスト相互作用の評価は、 30°C 、重クロロホルム中、 ^{13}C NMRのスピン-格子緩和時間(T_1)が短くなることより行った。外側に水酸基を持つ星型高分子を存在させて安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸メチル中の芳香環炭素の T_1 を測定すると、星型高分子の添加前後で、その T_1 は減少した。一方、安息香酸エチルや*n*-ペンチルベンゼンでは T_1 の変化は見られなかった。したがって、低分子化合物と星型高分子の相互作用は、高分子の水酸基とゲスト化合物との水素結合によると思われる。同様のホスト-ゲスト相互作用は、一つの核に2種類の枝を持つ両親媒性ヘテロアーム高分子でも観測された。また、ホスト-ゲスト相互作用には、選択性が見られた。

End-Functionalized Polymers by Living Cationic Polymerization with EtAlCl_2 . 2. Synthesis of Homo- and Heterotelechelic Poly(isobutyl vinyl ether)

松原 初, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

25, 58~63 (平成4年)

リビングカチオン重合によって、比較的高温で、イソブチルビニルエーテルのヘテロおよびホモテレケリックポリマー(3と8)を合成した： $\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)-(\text{IBVE})_n-\text{CH}(\text{COOEt})_2$ [3； $\text{X}=\text{CH}_3\text{COO}-$, $(t\text{BuOCO})_2\text{N}-$, $(\text{EtOCO})_2\text{CH}-$]； $\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{IBVE})_n-\text{C}_6\text{H}_5$ [8； $\text{X}=(\text{EtOCO})_2\text{CH}-$]。α末端の官能基Xはトリフルオロ酢酸開始剤 $[\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{OCOCF}_3]$ と EtAlCl_2 (活性化剤)、1,4-ジオキサラン(炭素カチオンを安定化させるルイス塩基)を組み合わせた開始剤系により、*n*-ヘキサラン中、 0°C と 60°C で導入できる。マロネート基やフェニル基を含むω末端の官能基はリビング末端を $\text{Na}^+\text{CH}(\text{COOEt})_2$ や PhLi で停止することにより導入できる。 60°C で得られた生成物の構造解析より分子量は規制され($\overline{\text{DP}}_n=[\text{IBVE}]_0/[\text{開始剤}]_0$ ； $\overline{M}_w/\overline{M}_n<1.1$)、1分子に二つの末端基を導入したポリマーを合成できた。テレケリックポリマー3は、水酸基、アミノ基、カルボキシル基をα末端に、カルボキシル基をω末端に持つポリマーに転換できた。

End-Functionalized Polymers of *p*-Alkoxy-styrenes by Living Cationic Polymerization.

1. *p*-Methoxystyrene

松原 初, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

25, 53~57 (平成4年)

p-メトキシスチレン(*p*MOS)の末端官能性ポリマーを、トルエン中、 -15°C でHI開始剤系によるリビングカチオン重合を用いて二つの方法で合成した。(1)(開始剤法)官能基をもつビニルエーテルのHI付加体 $[\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{I}]$ と ZnI_2 を組み合わせた開始剤系によるリビング重合によりα末端官能性ポリマー4を合成した： $\text{X}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}(\text{CH}_3)-(\text{pMOS})_n-\text{OCH}_3$ [$\text{X}=\text{CH}_3\text{COO}-$, $(\text{EtOCO})_2\text{CH}_2-$, フタルイミド]。(2)(停止剤法)リビングポリ(*p*MOS)を官能基をもつアルコール($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Z}$)で停止することによりω末端官能性ポリマー8を合成した： $\text{H}-(\text{pMOS})_n-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{Z}$ [$\text{Z}=-\text{OCOCH}_3$, $-\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$]。この二つの方法を組み合わせることによりヘテロテレケリックポリ(*p*MOS)を合成した： $(\text{EtOCO})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)-(\text{pMOS})_n-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 。 ^1H NMRの解析より、これらのポリマーは、分子量が規制され($\overline{\text{DP}}_n=[\text{pMOS}]_0/[\text{開始剤}]_0$)、分子量分布の狭く($\overline{M}_w/\overline{M}_n<1.1$)、末端官能基度が1および2に近いことが分かった。

End-Functionalized Polymers of *p*-Alkoxy-styrenes by Living Cationic Polymerization.

2. *p*-*tert*-Butoxystyrene

松原 初, 澤本光男, 東村敏延

Makromol. Chem.

193, 1783~1792 (平成4年)

p-*t*-ブトキシスチレンのアセトキシ基, エチルマロネート基, メタクリロキシ基をもつ末端官能性ポリマーをHI/ZnI₂開始剤系によるリビングカチオン重合によって合成した。X-CH₂CH₂OCH(CH₃)(*t*BOS)_nOCH₃(4)[X:(C₂H₅OCO)₂CH-; CH₃COO-]; H-(*t*BOS)_nOCH₂CH₂-Z(8)[Z:-OCOC(CH₃)=CH₂, OCOCH₃]。これらのポリマーの合成方法には, 次の二つの方法がある。(i)官能基をもつビニルエーテルのHI付加体[X-CH₂CH₂OCH(CH₃)-I]とZnI₂を組み合わせた開始剤系により*t*BOSをリビング重合するとα末端官能性ポリマー4が得られた。(ii)リビングポリ(*t*BOS)を官能基をもつアルコール[HO-CH₂CH₂-Z]で停止するとω末端官能性ポリマー8が得られた。これらのポリマーは, 分子量が規制され($\overline{DP}_n = [tBOS]_0 / [\text{開始剤}]_0$), 分子量分布が狭く($\overline{M}_w / \overline{M}_n < 1.1$), 末端官能基がほぼ定量的に導入されていた。

Tri-Armed Star Polymers by Living Cationic Polymerization. 3. Synthesis of Tri-Armed Star Poly(*p*-methoxystyrene)

松原 初, 澤本光男, 東村敏延

Makromol. Chem.

193, 2027~2035 (平成4年)

パラメトキシスチレン(*p*MOS)の三本鎖高分子を, 三官能性開始剤{CH₃-C-[C₆H₄OCH₂OCH(CH₃)-I(*p*-)]₃あるいはC₆H₅-[COOCH₂CH₂OCH(CH₃)-I]₃(1, 3, 5-)}とヨウ化亜鉛を活性化剤として組み合わせ, トルエン中-15℃で合成した。数平均分子量($\overline{M}_n$)は, モノマーの消費率とともに直線的に増加し, モノマー消費後, 新たに*p*MOSを加えるとさらに増加した。重合中, 生成高分子は, 狭い分子量分布を保っていた($\overline{M}_w / \overline{M}_n < 1.1$)。リビングポリマーを2-ヒドロキシエチルメタリレートで停止すると, それぞれの枝にメタリロイル基が導入された三本鎖マクロモノマーが定量的に得られた。核にエステル基を持つ開始剤より生成した三本鎖高分子をアルカリ性条件下で加水分解を行うと, $\overline{M}_n$ は, 狭い分子量分を保ったまま, 元のポリマーの1/3に減少した。したがって, 生成高分子が, 長さのそろった3本の枝を持っていることが示された。

Cationic Polymerization of α-Pinene with the Binary Catalyst AlCl₃/SbCl₅

東村敏延, 盧 江, 上垣外正己,

澤本光男, 鄧 雲祥* (*中国中山大学)

Makromol. Chem.

193, 2311~2321 (平成4年)

α-ピネンの比較的高分子量のオリゴマー($\overline{M}_n=1140$, $\overline{M}_w=2590$)が, トルエン中, -15℃で, AlCl₃/SbCl₅二成分触媒により得られた([AlCl₃]₀=42.5mM, Sb/Al=0.50)。収率は90wt%以上であり, 二量体含率は5wt%以下と非常に低かった。一方, AlCl₃単独による重合では, 二量体を主成分とする低分子量オリゴマーを低収率でしか与えず, また, SbCl₅単独では重合が起こらなかった。AlCl₃/SbCl₅により得られたオリゴマーの高分子量部は($\overline{M}_n=2920$, $\overline{M}_w=3690$), α-ピネンのシクロブタン環が開環異性化して得られる, 環内オレフィンとシクロヘキセン環を一つずつ持つユニットから成る重合体であることが¹H/NMRにより明らかとなった。重合条件が, 重合速度およびポリマーの分子量に与える影響も考察した。

Living Metathesis Polymerization of [o-(Trifluoromethyl)phenyl]acetylene by Molybdenum-Based Three-Component Catalysts

増田俊夫, 三島和宏, 藤盛淳一,

西田正和, 村松広重, 東村敏延

Macromolecules

25, 1401~1404 (平成4年)

電子吸引性基を有するフェニルアセチレンである, [o-(トリフルオロメチル)フェニル]アセチレンのリビングメタセシス重合がモリブデン系三成分触媒を使うことによって可能となった。例えば, MoOCl₄-*n*Bu₄Sn-EtOH(1:1:0.5)を触媒としてトルエン中, 30℃で重合を行うことにより狭い分子量分布($\overline{M}_w / \overline{M}_n=1.06$)をもつポリマーが得られた。重合が完了した系へ新たにモノマーを3回再添加したところ, ポリマーの $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ が1.1以下に保たれたまま, $\overline{M}_n$ はモノマー消費率に比例して増大した。開始剤効率は約10%であった。MoCl₅-*n*Bu₄Sn-EtOH(1:1:0.5)触媒もリビング重合をひきおこしたが, ポリマーの $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ はいくぶん大きかった(約1.2)。触媒成分の効果および重合条件について検討した。

Polymerization of Diphenylacetylenes with Bulky Silyl Groups and Polymer Properties

土原健治, 増田俊夫, 東村敏延

Macromolecules

25, 5816~5820 (平成4年)

かさ高いシリル基($\text{SiMe}_2\text{-i-Pr}$, $\text{SiMe}_2\text{-t-Bu}$, SiMe_2Ph , SiEt_3)をパラ位あるいはメタ位に有するジフェニルアセチレンの重合と生成ポリマーの性質を検討し、 SiMe_3 誘導体のそれと比較した。本研究のモノマーは TaCl_5 -共触媒により高い収率で重合し、高重合体($\overline{M}_w > 4 \times 10^5$)を生成した。パラ置換モノマーの重合におけるポリマー収率は SiMe_3 置換体と同様であったのに対し、メタ置換モノマーでは $m\text{-SiMe}_3$ 誘導体に比べ低かった。多くのポリマーはトルエンやクロロホルムなど一般の有機溶媒に完全に溶解したのに対し、 $p\text{-SiMe}_2\text{-t-Bu}$ や $p\text{-SiMe}_2\text{Ph}$ 基を有するポリマーはいずれの溶媒にも一部不溶であった。これらのポリマーの紫外-可視スペクトルや熱安定性は SiMe_3 含有ポリマーと似たものであった。酸素透過係数は $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ のオーダーで対応する SiMe_3 置換ポリマーより低かった。

Chain Transfer Reaction to Trimethylvinylsilane in the Polymerization of Ring-Substituted Phenylacetylenes by $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$

香西博明, 増田俊夫, 東村敏延

Macromolecules

25, 7096~7100 (平成4年)

$\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}(1:1)$ によるフェニルアセチレン類(PAs)の重合において連鎖移動剤としての種々のオレフィンの添加効果を調べた。その結果、含ケイ素および炭化水素系オレフィンなどが移動剤として働くことがわかった。トリメチルビニルシランのような含ケイ素オレフィンの存在下で、電子吸引性置換基をもつPAs(たとえば、 $[o\text{-トリフルオロメチル}]$ フェニル]アセチレン($o\text{-CF}_3\text{PA}$)および($p\text{-n}$ -ブチル- o , o , m , m -テトラフルオロフェニル]アセチレン)では著しい分子量低下が見られたが、電子供与性置換基をもつPAs(たとえば、 $[o\text{-トリメチルシリル}]$ フェニル]アセチレン)ではそうはならなかった。トリメチルビニルシランの存在下で得られたポリ($o\text{-CF}_3\text{PA}$)はトリメチルシリル基を有していた。このような結果は電子吸引性置換基をもつモノマー類は配位能力が小さく、反応性が低いため移動反応を受けやすくなっていること、およびこの重合が金属カルベン機構で進行することを示している。

Synthesis of block copolymers from 1-chloro-1-octyne and other acetylenes through their sequential living polymerization by $\text{MoOCl}_4\text{-n-Bu}_4\text{Sn-EtOH}$

秋吉一徳, 増田俊夫, 東村敏延

Makromol. Chem.

193, 755~763 (平成4年)

リビング重合の手法を用いて1-クロロ-1-オクチン(1-

ClO)と他の置換アセチレンとのブロック共重合を検討した。モノマーとして $o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$, $o\text{-Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$, $p\text{-n-BuF}_4\text{-C}_6\text{-C}\equiv\text{CH}$, $t\text{BuC}\equiv\text{CH}$ を用い、リビング重合に有効な $\text{MoOCl}_4\text{-n-Bu}_4\text{Sn-EtOH}(1:1:1)$ 触媒によって重合を行った。 $o\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ と $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$ を1- ClO のコモノマーとして用いた場合は、モノマーの添加順序にかかわらず定量的にブロックコポリマーが生成した。 $o\text{-Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{CH}$, $p\text{-n-BuF}_4\text{C}_6\text{C}\equiv\text{CH}$ をモノマーとして用いた場合、1- ClO から共重合を開始した場合は選択的にブロックコポリマーが生成したが、逆の順序ではホモポリマーが副生した。 $t\text{-BuC}\equiv\text{CH}$ の場合は、モノマーの添加順序にかかわらずブロックポリマーは選択的には生成しなかった。このようにブロック共重合はモノマーのリビング性がよく、1- ClO と反応性が近い場合に進行した。

Polymerization of [α -(Dimethylphenylsilyl)-phenyl] acetylene and Polymer Properties

増田俊夫, 片平新一郎, 土原健治, 東村敏延

Polym. J.

24, 491~495 (平成4年)

$[o\text{-}(\text{ジメチルフェニルシリル})\text{フェニル}]$ アセチレンは W 触媒により高収率で重合し、高重合体($\overline{M}_w > 10^6$)を生成した。 Mo , Nb , Ta 触媒もポリマーを与えたが、ポリマー収率や分子量は WCl_6 の場合より低かった。重合に及ぼす溶媒と温度の影響を検討した。 $\text{MoOCl}_4\text{-n-Bu}_4\text{Sn-EtOH}$ 触媒を用いるとリビング重合が進行した。生成ポリマーは暗紫色固体で、種々の有機溶媒に可溶であった。紫外可視スペクトルや熱安定性はポリ $[o\text{-}(\text{トリメチルシリル})\text{フェニル}]$ アセチレンと同様であった。

Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]

増田俊夫

Macromolecular Syntheses

11, 45~47 (平成4年)

1-(トリメチルシリル)-1-プロピンを TaCl_5 を触媒として窒素下、トルエン中 80°C で重合を行った。生成ポリマーはメタノールに沈殿させたのちろ別して回収した。ポリマーは定量的に得られ、その重量平均分子量は約70万であった。IRおよびNMR分析により交互二重結合からなる構造を有していた。このポリマーは、トルエンやクロロホルムのような多くの有機溶媒に可溶で、溶液からキャスト法により丈夫な膜を作製できた。ポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]の合成方法および特性について詳細に述べた。

Carrier Transport Properties of Poly(Substituted Phenylacetylene)s

Shouqin Zhou, Haiping Hou, Youxiang He,
Dalin Yang, Xiangfeng Jin, Renyuan Qian,
増田俊夫, 東村敏延

Polymer

33, 2189~2193 (平成4年)

3種の核置換ポリ(フェニルアセチレン) [ポリ(PA)], 即ち電子吸引性の o -CF₃, 電子供与性の o -SiMe₃, および 2,6-ジメチル-4- t -ブチル置換基を持つポリマーについての UV 可視スペクトル, IR スペクトル, 電流-電圧特性, キャリア補足水準, およびキャリア易動度を調べた。3つのポリマーはすべてかなり低い導電性を示し, 供与性置換基を持つものは吸引性置換基を持つものより高い導電性を有していた。正孔と電子の両方が導電性に関与していた。ポリ(o -SiMe₃Si-PA)および(2,6-Me₂-4- t -Bu-PA)に対して, 正孔と電子のドリフト易動度はキャリアに対し, データの Scher-Montroll 処理を用いた飛行時間法によりそれぞれ 4×10^{-7} および $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ という値が得られた。ポリ(PA)のフェニル基への電子供与性基の導入により光導電性が大きく増加した。

置換ポリアセチレンにおける迅速緩和に及ぼす, 光により生成したソリトン-アンチソリトン対の閉じ込め効果

竹内佐年, 吉澤雅幸, 増田俊夫,
東村敏延, 小林孝嘉

IEEE J. Quantum Electron.

28, 2508~2517 (平成4年)

迅速緩和ダイナミクスに及ぼす, 光により生成した。ソリトン-アンチソリトン対の閉じ込め効果を検討するために, ポリ[o -(トリメチルシリル)フェニルアセチレン]のフェムト秒ポンプ-プローブ実験を行った。光誘起吸収の減衰の動力学は $\text{erf}(t^{-n})$ ($n=0.65 \pm 0.05$) として振舞うことが見い出され, 準一次元鎖上でのソリトン-アンチソリトン対の再結合過程が支持されることが分かった。ソリトンとアンチソリトンの距離は約6繰返し単位と評価され, 対のかなり強い閉じ込めが示唆された。この結果は, X線回折によってこの物質中に存在することが示される程度の規則性と両立するものである。鎖間光励起による多分荷電し, 閉じ込められたソリトン対の生成を, 同一鎖内の多分荷電したポーラロン間のエネルギー論的に有利な反応 ($P^+ + P^+ \rightarrow S^+ + S^+$) に基づいて議論する。

Molecular Length per Mannuronic and Glucuronic Acid Residue in an Alginate Molecule in Aqueous Solutions

川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎, 中島章夫
日本バイオレオロジー学会誌

6, 42~47 (平成4年)

マンヌロン酸(M)/グルロン酸(G)比の異なる種々のアルギン酸溶液の極限粘度数を測定した。粘度平均分子量(M_v)が 6.66×10^4 の M 成分を多く含む試料では, 平均末端間距離 ($\langle r^2 \rangle^{1/2}$) は $600 \text{ \AA}$ であり, $M_v = 2.82 \times 10^4$ の G 成分を多く含む試料では, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ は $480 \text{ \AA}$ であった。M および G 成分の $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ への寄与の程度が見積もられた。

Comparison of Model Prediction with Experiment for Concentration-dependent Modulus of Poly(vinyl alcohol)(PVA) Gels near the Gelation Point

瀧川敏算, 高橋雅興, 浦山健治, 升田利史郎
Chem. Phys. Lett.

195, 509~512 (平成4年)

パーコレーション理論から弾性率に対する臨界指数を求めた。用いたモデルは, ブロップが弾性率に主に寄与するというものである。臨界指数(t)は, ミニマムパスおよびブロップのフラクタル次元($d_{\min}$ および d_b), 空間次元(d) および相間長に対する臨界指数(ν)を用い, $t = (d + d_{\min} - d_b)\nu$ と書けることがわかった。また, PVA ゲルに対して実験で求められた t の値と理論から求めた t の値との一致は良好であった。

Structure and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Gels Swollen by Various Solvents

瀧川敏算, 柏原久彦, 浦山健治, 升田利史郎
Polymer

33, 2334~2337 (平成5年)

PVA ハイドロゲルおよびそのブレカカーゲルの膨潤挙動および力学物性を調べた。この実験結果に基づき, 各ゲルの構造を推定した。ジメチルスルホキシドと水で膨潤したゲルでは, 均一な構造を持つことがわかった。一方, アルコールやホルムアミドを含むゲルでは, 二相構造が形成されていることがわかった。

Uniaxial and Biaxial Elongational Flow of Low Density Polyethylene/Polystyrene Blends

服部高明, 瀧川敏算, 升田利史郎

低密度ポリエチレン(LDPE)/ポリスチレン(PS)ブレンドの一軸および二軸伸長挙動を調べた。線形領域では、せん断の粘度成長曲線と伸長のそれはあまり一致しなかった。長時間領域では、ゴム粒子を含むブレンドと含まないブレンドの粘度成長曲線に差が見られた。

Influence of Chain Stiffness on the Gelation and Gel Structure of Alginate Aqueous Systems

松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎

J. Chem. Soc. Faraday Trans.

88, 2673~2676 (平成4年)

臨界ゲル化濃度およびゲル構造に及ぼす鎖の剛直性の影響をレオロジー測定と小角X線散乱測定により調べた。用いた系は、種々のマンヌロン酸(M)/グルロン酸(G)比のアルギン酸水溶液である。ゲル化は、分子鎖当りの分子間相互作用点(IIPs)がある臨界値に達した時に起こる。IIPsの数はフレキシブルな鎖より剛直な鎖の方が少ない。

Viscoelastic and SAXS Investigation of Fractal Structure near the Gel Point in Alginate Aqueous Systems

松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎

Macromolecules

25, 5430~5433 (平成4年)

種々のマンヌロン酸(M)/グルロン酸(G)比のアルギン酸水溶液のゾル-ゲル転移およびフラクタル構造をレオロジー測定と小角X線散乱測定で調べた。ゲル化点近くでは、動的弾性率(G' および G'') が $G' \sim G'' \sim \omega^n$ と書けることがわかった。指数 n は濃度と M/G 比に依存することもわかった。フラクタル次元(d_f)も濃度と M/G 比に依存した。 G 成分の多い系の d_f は M 成分の多い系より高い d_f を示した。

Influence of Concentration and Mannuronate/Gluronate Ratio on Steady Flow Properties of Alginate Aqueous Systems

松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎

Biorheology

29, 411~417 (平成4年)

種々のマンヌロン酸(M)/グルロン酸(G)比のアルギン酸水溶液の定常流動挙動を調べた。低せん断速度領域では、流動曲線に不均一構造に由来する平坦部が見られた。この平坦部は、 G 成分の多い系ほど顕著であった。 M/G 比が同じで分子量が異なるアルギン酸では、零せん断粘度は、

Segment contact parameter (CM_w)で換算することができた。低濃度領域では、零せん断粘度は CM_w に比例し、高濃度域では $(CM_w)^{3/4}$ に比例した。臨界の CM_w の値は約900であった。

Aging Effect in 16 Years on Mechanical Properties of Commercial Polymers

近藤春樹, 升田利史郎, 中島章夫

Pure and Appl. Chem.

64, 1945~1958 (平成4年)

一定の条件下に16年間静置した6種の熱可塑性樹脂の力学物性を調べた。20℃で静置した4種類の高分子(PMMA, POM, ABS, PE)では、引張強度の変化は1%以下であった。また、PSおよびPVCで7%程度の差が見られた。PMMA, PS, ABS, PEの圧縮降伏強度には4~6%の差が見られ、PVCおよびPOMではおのおの11%と20%の差が見られた。高温で静置した時には、PVC, ABS, POMは大きな強度変化を示した。

Preparation and Dielectric Properties of Cellulose Derivatives with High-Polarity Substituents

佐藤貴哉, 辻井敬亘, 箕田雅彦,

喜多保夫, 宮本武明

Makromol. Chem.

193, 647~658 (平成4年)

均一系反応により、主鎖に沿った置換基分布の均一なO-2, 3-ジヒドロキシプロピルセルロース(DHPC)を合成した。種々の置換度(DS)およびモル置換度(MS)を有するDHPCに、シアノ基、ニトロ基、あるいはトリフルオロ基といった大きな双極子モーメントを有する官能基を導入し、熱的性質および誘電特性を調べた。DSC, CD, および偏光顕微鏡観察の結果、シアノ化DHPCのみがコレステリックサーモトロピック液晶を形成し、他の誘導体では何れも明確な液晶は観察されなかった。また、 MS が2以上のシアノ化DHPCは、室温、1 KHzで約30という非常に高い誘電率(ϵ')を示し、高誘電性高分子材料となることを見出したが、誘電率は試料の相構造(固体、液晶状態、等方性流体)には無関係であった。他の誘導体では、トリフルオロ化物が比較的大きな値を示したものの、熱安定性に乏しいことが判明した。

Effects of the Substituent Distribution along the Main Chain on Some Properties of O-(2,3-Dihydroxypropyl) Cellulose

福田 猛, 佐藤貴哉, 宮本武明

繊維学会誌

48, 320~325 (平成4年)

新しいポリヒドロキシポリマーであるO-2,3-ジヒドロキシプロピルセルロース(DHPC)をセルロースと2,3-エポキシ-1-プロパノール(グリシドール)との反応により合成した。この反応を均一系および不均一系で行ったところ、性質を異にする2種のDHPCを得た。具体的には、これら2種のポリマーはモル置換度と置換度の関係、グルコース環内の置換基分布、水に対する溶解性と水溶液の粘度、界面活性およびシアノエチル誘導体の誘電率において明確な差異を示した。セルロース主鎖に沿った置換基分布が両者において異なることがこれらの差異をもたらすものと考えられる。

Reversible Gelation of Short-Chain O-(2,3-Dihydroxypropyl)cellulose/Borax Solutions.

1. A¹³B-NMR Study on Polymer-Ion Interaction

佐藤貴哉, 辻井敬亘, 福田 猛, 宮本武明
Macromolecules

25, 3890~3895 (平成4年)

数平均重合度が約20のO-(2,3-ジヒドロキシプロピル)セルロースとボラックスの水溶液中での錯体形成挙動を¹³B-NMR分光法により調べた。ボレートイオンとジオール基の1:1錯体形成定数 K_1 および1:2錯体形成定数 K_2 を温度の関数として評価した。1,2-プロパンジオールを含むモデル系に関する同様な結果との比較により、(i)本系の錯体形成が α 、 β -ジオールとボレートの5員環の形成により進行すること、(ii)高分子系の K_1 および K_2 が低分子系のそれらに比べてかなり大きいこと、および(iii)この差異がエントロピー項にのみ由来することが明らかとなった。高分子濃度は K_1 および K_2 に影響しなかったが、これは試料の重合度が低く、また主鎖が剛直であるためと考えられる。ボレートイオン濃度が 0.5×10^{-2} モル/lの範囲では、いわゆる高分子電解質効果はほとんど認められなかった。

Reversible Gelation of Short-Chain O-(2,3-Dihydroxypropyl)cellulose/Borax Solutions.

2. Sol-Gel Transition

佐藤貴哉, 辻井敬亘, 福田 猛, 宮本武明
Macromolecules

25, 5970~5973 (平成4年)

ボラックスを含むO-(2,3-ジヒドロキシプロピル)セルロース水溶液の熱加逆性ゲル化挙動を調べた。ゾル-ゲル転移点をボラックス濃度、高分子の分子量と濃度、および温度の関数として決定し、¹³B-NMR法により、ゾル-ゲル状態図の各点における高分子鎖1本当りの架橋点数 L を

評価した。 M_w/M_n を多分散性指数、 C^* をオーバーラップ濃度とすると、 $L(M_w/M_n)$ 対 C/C^* の関係は高分子試料に無関係な1本のマスターカーブを与えた。転移点における L の値は、 C/C^* の増大とともに減少し、十分高分子濃度が高いとき(例えば、 $C/C^* > 10$)、Flory-Stockmayer理論の予測する一定値に近づく傾向を示した。

Mono-and Multilayer Langmuir-Blodgett Films of Cellulose Tri-*n*-alkyl Esters Studied by Transmission Electron Microscopy

伊藤高廣, 辻井敬亘, 鈴木秀松,
福田 猛, 宮本武明
Polym. J.

24, 641~652 (平成4年)

セルローストリデカノエート(CTD)およびセルローストリオクタデカノエート(CTO)の単分子膜および多層膜を調製し、それらの微細構造と膜厚を透過型電子顕微鏡で調べた。CTDは完全に均一な単分子膜を与え、膜厚 L と占有面積 A の値からアルキル側鎖はほぼ伸び切り、密に充填されていることが判明した。CTDの π - A 曲線はプラトー領域を示すが、これは単分子膜から2分子膜への転移に対応するものと説明される。CTOの π - A 曲線にはプラトー領域は存在しない。このポリマーも均一な単分子膜を形成し、これを累積して均一な表面構造の多層膜を調製することが可能であった。この膜の L と A の測定値もアルキル側鎖が各層内で伸びた状態にあることを示す。しかし、その構造はCTD膜に比べてやや不明確である。

Multilayer Films of Chromophoric Cellulose Octadecanoates Studied by Fluorescence Spectroscopy

辻井敬亘, 伊藤高廣, 福田 猛,
宮本武明, 伊藤紳三郎, 山本雅英
Langmuir

8, 936~941 (平成4年)

ピレンでラベルしたセルロースオクタデカノエートの多層フィルムを蛍光分光法で調べた。表面圧(π)対面積(A)曲線は側鎖モル分率にして7%以下のピレニル基の導入では単分子膜の特性に変化を与えないことを示唆した。水面単分子膜は、水平付着法により、Y-型多層膜として基板上への累積が可能であった。蛍光スペクトルおよび減衰曲線は累積層数に依存せず、したがって、層間でのエキシマー形成やエネルギー移動は起こらないと考えられる。蛍光消光効率をピレニル基の含有率の関数として解析した結果、ピレニル基が各層内で2次元的にランダムに分布していることが判明した。ピレニル基を高濃度で含む多層膜では、サンドイッチ型のエキシマーと部分重畳型のエキシマーの

存在が時分割蛍光分光法により示唆された。後者の型のエキシマーが存在することは、このような凝縮系において側鎖のコンホメーション変化が制限を受けることを意味する。

Thermal Properties and Monolayer Films of Cellulose Alkyl Ethers

伊藤高廣, 鈴木秀松, 宮本武明

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

70, 132~143 (平成4年)

アルキル鎖長度の異なる一連のセルローストリ-O-アルキルエーテル誘導体を合成し、熱的性質並びに水面単分子膜の形成挙動と微細構造をDSC, 偏光顕微鏡, 明・暗視野電子顕微鏡を用いて対応するアルキルエステル誘導体と比較検討した。その結果, 適当な表面圧においてエステル誘導体が均一単分子膜ならびに累積膜を形成するのに反して, エーテル誘導体は側鎖アルキル基の鎖長を制御しても均一な水面単分子膜を形成しないこと, エステル誘導体の均一単分子膜形成にはカルボニル基が重要な役割を果たしていることを明らかにした。また, 後者がサーモトロピック・コレステリック液晶, 前者が新しいタイプのヘキサゴナル・カラムナー液晶を形成することに対応して熱的性質も両者で非常に異なるが, この相異はエーテル結合とエステル結合の化学的ならびに物理化学的性質の違いに起因することを指摘した。

Columnar Liquid Crystals in Oligosaccharide Derivatives II. Two Types of Discotic Columnar Liquid-Crystalline Phase of Cellobiose Alkanoates

高田晃彦, 福田 猛, 宮本武明,

谷古宇祥行, 渡辺順次

Liquid Crystals

12, 337~345 (平成4年)

一連のセロビオースオクタアルカノエート (Cel-II- n と略記; n はアルキル鎖の炭素数で, $7 \leq n \leq 14$) を調製し, それらのメソゲンとしての性質を偏光顕微鏡, 示差走査型熱分析, およびX線回折により検討した。これらの化合物は全て熱可逆性のディスコティック・カラムナー相を形成した。この相のカラムはセロビオース環の規則的累積によって形成され, 2次元格子に充填されている。 $n=9 \sim 14$ の化合物は D_{80} 相を, $n=7$ のものは D_{10} 相を形成する。 $n=8$ の化合物は, 高温で D_{80} 相を, 低温で D_{10} 相を示す。X線回折により得た構造パラメーターをこれら両相について示した。

Thermotropic Liquid Crystals Based on Chito-Oligosaccharides. 1. Synthesis of Chitobiose Octaalkanoates and Chitotriose Undecaalkanoates and Their Thermal Properties

杉浦 誠, 箕田雅彦, 渡辺順次,

福田 猛, 宮本武明

Bull. Chem. Soc. Jpn.

65, 1939~1943 (平成4年)

側鎖長の異なるキトビオースオクタアルカノエートおよびキトトリオースウンデカアルカノエートを合成し, それらのサーモトロピック液晶性を調べた。合成は出発オリゴ糖に塩基存在下, 脂肪酸クロライドを反応させて行い, IR, ^1H NMR, 元素分析により構造を確認した。DSC測定により, 得られたアシル化誘導体の熱的性質を調べたところ, $65 \sim 75^\circ\text{C}$ の融点と $170 \sim 207^\circ\text{C}$ の等方化温度との間で安定な中間相を形成した。対応するセロオリゴ糖アシル化誘導体 (等方化温度 $\sim 100^\circ\text{C}$) に比較して, 液晶相が高温まで安定であるのは, キトオリゴ糖誘導体の第二アミド基由来の分子間水素結合の寄与であると推定された。また, これら誘導体は, 偏光顕微鏡観察において木の葉状の組織構造を呈し, これは既にディスコティックカラムナー液晶を形成することが確認されているアシル化セロオリゴ糖の組織構造と類似性の高いものであった。

Thermotropic Liquid Crystals Based on Chito-Oligosaccharides II. Discotic Columnar Liquid Crystals in Chitobiose Octaalkanoates and Chitotriose Hendecaalkanoates

杉浦 誠, 箕田雅彦, 福田 猛,

宮本武明, 渡辺順次

Liquid Crystals

12, 603~611 (平成4年)

種々の側鎖長を有するキトビオースオクタアルカノエートおよびキトトリオースヘンデカアルカノエートが形成する液晶相について, セロオリゴ糖誘導体と比較しながらその性質や構造を詳細に検討した。アシル化セロオリゴ糖が 100°C 以下で液晶を形成するのに対し, キトオリゴ糖誘導体は等方化温度が約 200°C にまで及び, 側鎖長の影響もより小さかった。X線回折法により, これら誘導体は全てヘキサゴナル充填構造のディスコティックカラムナー相 (D_{80}) であることが判明した。反射面間隔より, 単位格子のディメンションを見積もったところ, キトオリゴ糖誘導体はセロオリゴ糖に比べて, カラムの直径がより大きく, カラム軸方向の分子の積層間隔はより小さい値となり, 軸方向により圧縮された構造であった。両誘導体間で見られた以上の相違点は, 分子間水素結合の有無に起因するもので,

IR 測定の結果でも、アシル化キトオリゴ糖の液晶相における強い水素結合の存在を確認した。

Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems. 2. Segmental Orientation in Binary Blends

福田 猛, 川端健嗣, 辻井敬亘, 宮本武明

Macromolecules

25, 2196~2199 (平成4年)

Di Marzio 型の格子模型とセグメント長が統計的に分布する自由連鎖結に基づき、任意の鎖長と任意の柔軟度を有する2種の高分子を含む弱変形高分子系のセグメント配向を記述する簡単な表式を導いた。この式はいくつかの新しい予測を与える。例えば、架橋高分子1と未架橋高分子2からなる系を一軸延伸するとき、排除体積効果(パッキング効果)のため、高分子1のセグメントはこのような効果のない場合より余分に配向する。この過剰配向は高分子1の剛直度および高分子2の剛直度と鎖長さの増大とともに増大する。同時に希釈剤である高分子2も配向する。この誘起配向の大きさも両高分子の剛直度、鎖長さ、および混合比に依存する。これら過剰および誘起配向は一般にかなり大きいと予測され、すでに報告された実験結果をよく説明する。

Microscopic Observation of Band Structure Found in Shear-Deformed Hydroxypropylcellulose Film

星野裕之, 吞海信雄, 梶原莞爾, 宮本武明

繊維学会誌

48, 407~410 (平成4年)

リオトロピック液晶を形成しているヒドロキシプロピルセルロースの酢酸溶液を一方方向に剪断変形して薄膜を作成し、この薄膜に生じたバンド構造を走査型電子顕微鏡および偏光顕微鏡を用いて観察した。液体窒素で凍結した薄膜を剪断方向に対して直角な方向で破断した時、その破断面から、折り重なった束状の構造が剪断方向にジグザグ状に並び、バンドを形成していることが観察された。また、剪断方向に平行な破断面からも同様の構造が観察された。

Lyotropic Mesophase Formations of HPC/Imogolite Mixture

星野裕之, 山名道則, 吞海信雄,

Vesselin Sinigersky, 梶原莞爾, 宮本武明, 稲垣 博

Polym. Bull.

28, 607~614 (平成4年)

イモゴライトはアルミナシリケートからなる完全剛直な中空円筒状の天然無機高分子で、リオトロピック液晶を形

成する。一方、ハイドロキシプロピルセルロース(HPC)もリオトロピック液晶を形成する比較的剛直な有機高分子である。本研究では、ブレンド系の酢酸水溶液中で形成する液晶構造ならびに組成比の変化に伴う液晶の構造変化について検討し、以下の結果を得た。(1)イモゴライトとHPCは相溶性で分子複合体を形成し、酢酸水溶液中で共液晶構造をとる。(2)イモゴライト組成の低い系ではコレステリック液晶を形成するが、イモゴライト組成の増加と共にコレステリックピッチは減少し、ネマチック相が積層した構造に変化する。

Preparation of Transparent Mullite-Silica Film by Heat-Treatment of Imogolite

吞海信雄, 宮本武明, 小久保正, 種井平吉

J. Materials Sci.

27, 6193~6196 (平成4年)

アルミナとシリカの化学組成比が3:2のムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)は高温での力学的性質に優れ、熱膨張係数が低いという特徴を有し、集積回路用基盤などとして注目されている。無機棒状高分子であるイモゴライト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)は、ムライトとはアルミナとシリカの化学組成比が異なるが、その焼結フィルムにはムライトと同様の特性が期待される。そこで、本研究では酢酸水溶液からキャスト法でイモゴライト薄膜を調製し、高温熱処理に伴うイモゴライトの構造変化とその膜特性を検討した。その結果、このムライト-シリカ複合体は500°Cで非晶質フィルム、約1,000°Cでムライト-シリカ複合体フィルムとなり、1,200°Cでの焼結フィルムは透明性で、 4×10^{-8} と非常に低い熱膨張係数を示すことが判明した。

Prediction of Specific Volume and Refractive Index of Nondilute Polymer Solutions

福田 猛, 川端健嗣

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

70, 229~235 (平成4年)

van Lear-Scatchard 型の混合式に基づき、非希薄多成分高分子溶液の比容と屈折率を表す表式を導いた。この式が高分子-溶媒2成分溶液の部分比容と屈折率濃度増分の濃度依存性に関する実験データを十分な精度で記述することを示した。

軽度化学修飾綿の吸水性に及ぼす置換基の効果

水谷千代美, 小野木植彦, 稲垣 博,

佐藤貴哉, 宮本武明

繊維学会誌

48, 326~331 (平成4年)

綿繊維の自然な風合いや繊維性能を損うことなく、より

吸収性に富む綿繊維の調製を試みた。本研究で企図する高吸水性綿とは、未処理と比べて50～60%程度高い吸水性を示す繊維のことである。親水化処理はイオン性のモノクロ酢酸と非イオン性の2,3-エポキシプロパノールを用いて行い、繊維内部を軽度化学修飾した綿を調製し、置換度(DS)と吸水性、繊維性能との関係ならびに吸水性に及ぼす置換基の効果について検討した。その結果、所望の吸水性と繊維性能を示すDS値はカルボキシメチル化処理の場合、0.01～0.02であり、ジヒドロキシプロピル化処理の場合は0.1～0.2の範囲であることを見いだした。

軽度カルボキシメチル化綿の吸水特性

水谷千代美, 小野木慎彦, 稲垣 博,
佐藤貴哉, 宮本武明
繊維学会誌
48, 677～681 (平成4年)

本研究では、綿繊維の内部をモノクロ酢酸で軽度にカルボキシメチル化を行い、その吸水性をDSC法を用いて詳しく検討した。カルボキシメチル化綿の吸水能は、ナトリウム塩型(Na塩型)と酸型(H型)とで非常に異なり、Na塩型試料の場合、未処理綿よりの吸水率の増加は、H型のそれに比べて約2倍大きいことがわかった。Na塩型試料の場合、非常に低い置換度(DS=0.01～0.02)で未処理綿に比べて吸水率が50～60%程度高い繊維が得られ、しかも、この程度の低置換度では繊維性能の低下は認められなかった。また、カルボキシメチル化(Na塩型)綿繊維は、DS=0.02という非常に低い置換度で完全非晶セルロースよりも高い吸水性を示すことが判明した。

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
化繊講演集
49, 9～18 (平成4年)

親高分子である多糖類と、分子特性や反応特性を異にするオリゴ糖を素材とする新規サーモトロピック液晶を合成し、液晶性と分子構造との相関を検討した。セロビオース(二糖)のアルキルエステル誘導体は基本的にディスコティックカラムナー相のサーモトロピック液晶性を示した。側鎖長およびC1置換基のアノメリック配置により、秩序度の高いヘキサゴナル充填構造(D_h相)、および矩形充填構造(D_r相)などの形成が観測され、分子構造のわずかな相違でも液晶構造に影響を及ぼすことを明らかにした。また三糖誘導体も同様な液晶相を形成した。キトオリゴ糖のアシル化誘導体は、セロオリゴ糖に比してより安定な液晶相を形成し、これはC2位のアミド基由来の分子間水素結合の寄与によるものと考えられ、IR測定の結果も、液晶相に

おける強固な水素結合の存在を支持した。さらに、分子の対称性の低い四糖誘導体までが上述のD_h相を形成した。また、セロビオースのC1位にのみアルキル鎖を導入した化合物の液晶性についても検討を加えた。

キチン・キトサンオリゴ糖の合成と機能

箕田雅彦, 杉浦 誠, 宮本武明
高分子加工
41, 137～142 (平成4年)

キチンおよびキトサン由来のオリゴ糖は、有用な生理活性物質として最近注目されているが、その機能特性には未知の部分が多く残している。二糖から八糖程度のこれらキチン・キトサンオリゴ糖の効率的な調製法の開発自体が現在も重要な課題であることから、本総説ではまず、これまでに報告された調製法を概説した。それらは、古典的な酸加水分解の改良法、酵素分解法、および糖転移反応を利用する新規な方法などであり、グラムスケールでの調製と共に、高重合度オリゴ糖の入手も可能になりつつある。後半では、キチン・キトサンオリゴ糖の機能特性について、これらオリゴ糖の官能基変換による機能化の実例、およびオリゴ糖が具備する生理活性に関する研究に分けて解説した。前者は、著者らの行った研究で、オリゴ糖の特異な構造特性と反応特性を利用した新規ディスコティック液晶の合成と機能に関するものである。後者では、オリゴ糖の有する抗腫瘍性や植物の免疫能の賦活特性などに関する研究を紹介した。

バイオテクノロジーと繊維

宮本武明, 高田晃彦, 浅沼 正
繊維機械学会誌
45, 231～237 (平成4年)

繊維とバイオテクノロジーとの関係は、繊維技術のバイオテクノロジー分野への応用とバイオ技術との融合(ハイブリッド化など)およびバイオテクノロジーの繊維分野への応用に大別されるが、本稿では主として後者のバイオテクノロジーの繊維への応用に関する現状と将来の可能性について概説した。

セルロースのキラリティーを利用する新材料の開発

宮本武明, 辻井敬巨, 高田晃彦, 福田 猛
旭硝子財団研究報告
61, 227～233 (平成4年)

セルロースをそのキラリティーその他の分子特性を生かした新しい材料へ変換するための基礎的研究を行った。(1)種々の完全置換体の熱的性質を系統的に研究し、長鎖アルキルエーテル誘導性がセルロース鎖の半剛直性に由来

するコレステリック液晶を形成するのに対して、エステル誘導体は新規なカラムナー液晶を形成することを明らかにした。(2)水平付着法を用いて、セルローストリオクタデカノエートが形成する均一水面単分子膜の累積に成功し、蛍光プローブを導入した累積膜中での蛍光特性を調べた。(3)シアノエチル化ジハイドロキシプロピルセルロースが室温で約30という非常に高い誘電率を示すことを見だし、その誘電緩和挙動をコレステリック液晶構造と分子運動性の観点から検討した。

スポーツ用下着素材としての綿繊維の改質に関する研究

辻井敬巨, 宮本武明, 小野木禎彦, 坂部 寛

デサントスポーツ科学

13, 148~155 (平成4年)

綿繊維を、その自然の風合いや繊維性能を損うことなく、より吸水性に富む繊維への改質を目的として行った既報の研究成果(繊維学会誌, 48, 326, 677, 1992)の概要を説明し、採用した繊維内部の軽度親水化法の有効性と処理綿のスポーツ用下着などとしての有用性を示した。

羊毛の撥水特性を損わない防縮加工

村岡雅一郎, 伊藤 啓, 梅原 亮,

柴田 豊, 宮本武明

衣生活研究

19, 4~10 (平成4年)

羊毛繊維の欠点の一つは洗濯により縮むことである。この欠点を改良するための防縮加工法はいくつか実用化されているが、いずれの方法も繊維の最表皮層に存在するエピキュークルの撥水性を犠牲にした方法である。そこで著者らは親水性の多官能エポキシ化合物を用いてキュークルとキュークル層間に存在する親水性の細胞膜複合体のみを架橋してキュークルの立ち上がりを防止して、防縮性を付与することを試みた結果、羊毛繊維の撥水性を損うことなく防縮性を付与することが可能であることを見出した。本稿はこの防縮加工法の原理と加工羊毛の繊維性能を概説した。

植物繊維(セルロース)の全合成

宮本武明

高分子

41, 250 (平成4年)

セルロースはD-グルコースが β -1,4-グルコシド結合した直鎖状高分子で、地球上に最も多量に存在する有機材料である。本講では、重合化学的手法、有機合成化学的手法、生物有機化学的手法、生化学的手法、それぞれの手法によるセルロース合成の現状を概説し、将来の可能性について言及した。

Neutron Reflectivity Study on Thin Film Polymer Surface

田崎誠司, 山岡仁史, 吉田不空雄

Physica B

180/181, 480~482 (平成2年)

中性子に対しては、水素と重水素の散乱長の符号が異なり両者の区別が容易につくことを利用して、ポリマー薄膜の表面構造を中性子反射率法により解析した。本報告では、ポリスチレン(H-PS)とポリメタクリル酸メチル(H-PMMA)およびそれらの重水素化ポリマー(D-PS, D-PMMA)を試料とし、これらのポリマー薄膜は、Si基板上にスピコーティング法によって調製した。得られた反射率の測定結果から、H-PSの薄膜においては明確な干渉縞が観測され、これは膜厚が2530Åとして計算した曲線とよく一致した。H-PSに16.5重量%のD-PSを含む薄膜においても同様の干渉縞が観測されるが、これを180°Cで100時間加熱したのちの反射スペクトルにおいては全体的に干渉縞が消失し、加熱前のスペクトルと比較するとQ値の大きい領域での反射率の増大することが認められた。この結果から、D-PS濃度は表面で約39%に達し、厚さ方向には約280Åまで濃度の高い状態が分布することが確かめられた。また、同様の実験をH-PMMAとD-PMMA混合系においても行った。

Radiation Effects on Iodine-Doping of Pyrolytic Graphite Films

松山奉史, 松下録治, 山岡仁史, 大西敏博, 田中浩三,

中野 強, 野口公信, 村瀬一基, 広岡正明

Radiat. Phys. Chem.

40, 151~155 (平成4年)

新しい導電性物質としてのグラファイト-ヨウ素層間化合物(Gr-I₂)を合成することを目的としてヨウ素-空気存在下においてGrフィルムの放射線照射を行った。高度に配向した種々の厚さのGrフィルムは、市販のポリイミドフィルムを空気中で3300Kに加熱する熱分解法で調製し、試料の γ 線照射は室温で行った。フィルムの厚さ方向におけるヨウ素の分布状態は、2次イオン質量分析法とX線光電子分光法により測定した。Grへのヨウ素分子の層間挿入は、無酸素状態では観測されず、空気存在下のみで加速された。ヨウ素分布の測定結果から、大部分のヨウ素はIO₃の形で表面付近に存在し、層状構造の内部にはごく少量しか挿入されることが明らかとなった。また、各試料の電気伝導度は放射線照射によってほとんど増加せず、目的とする新しい導電性物質を得るためには、いさらに詳細な検討が必要であることが確認された。

Radiation Damage of Glass-Fiber-Reinforced Composite Materials at Low Temperatures

岡田東一, 西嶋茂宏, 西浦徹也,
宮田清美, 山岡仁史
Adv. Cryogenic Eng. (Mater.)
38, 241~246 (平成4年)

耐放射線性に優れた複合材料を開発することを目的として、種々のガラス繊維強化プラスチック(GFRP)の層間せん断強度におよぼす照射効果について検討した。マトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂およびビスマレイミド-トリアジン(BT)樹脂を用い、強化材としてはE-およびT-ガラス繊維を用いてガラス含有率の異なるGFRPを調製した。それぞれの試料について、20Kにおいて原子炉照射を行ったのち、77Kで層間せん断強度の測定を行った。E-ガラス繊維強化エポキシ樹脂においては、照射量の増加とともに層間せん断強度は急激に減少するが、その低下の程度はガラス含有率と無関係であることが明らかにされた。また、同じ条件下ではエポキシ樹脂よりもBT樹脂の方が放射線安定性に優れることが見いだされた。さらに、ホウ素含有率の少ないT-ガラス繊維を用いたGFRPがE-ガラス繊維のそれよりも耐放射線性に優れることから、中性子照射場においては試料中に含まれる微量の元素に基づく核反応によって、材料強度が大きく変化することが確かめられた。

Localization and Migration of Excess Electron in Aromatic Substituted Polyacetylenes in Solution

小笠原正明, 順毛直恵, 菅沼 武,
山岡仁史, 吉田 宏
Radiat. Phys. Chem.
40, 111~116 (平成4年)

ポリ(1-フェニル-1-プロピン)(PPP)とポリ(フェニルアセチレン)(PPA)のラジカルアニオンの光吸収スペクトルを γ 線およびパルス放射線分解法によって測定し、ポリマーに捕捉された電子の状態について検討した。PPP上においては2つの異なった電子の捕捉サイトがあり、浅い捕捉サイトに存在する電子は最終的に1個のモノマー単位から成る深いサイトへ移動して安定化するものと解釈された。これに対して、PPA上における電子は2個のモノマー単位に拡がって分布していると結論された。このような2つのポリマーにおける捕捉サイトの明確な相違は、ポリマーの立体構造と密接に関係することが示唆された。

Melting Temperature of Colloidal Crystals of Monodisperse Silica Spheres

久保恒夫
J. Chem. Phys.
96, 2261~2268 (平成4年)

単分散シリカ球状粒子のコロイド結晶の融解温度(T_m)を種々の粒子濃度で反射スペクトル法により測定した。粒径は110nmから178nmで、粒子の分散度は0.041から0.05である。分散液温度の上昇により、体心立方格子から面心立方格子への相転移が観察された。また、食塩添加系において融解温度が求められ、相図が完成した。 T_m 値はCrandallらの理論により良く説明できた。また、 T_m 値はコロイド粒子間の斥力として湯川ポテンシャルを用いたRobbinsらの理論で良く説明できる。

Suspension Structures of Deionized Colloidal Silica Spheres As Studied by the Reflection and Transmission Spectroscopy

久保恒夫
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
96, 61~68 (平成4年)

分散液中でのコロイダルシリカの分布構造を反射および透過スペクトル測定により調査した。結晶構造は粒径が小さく粒子が多分散性のとき生成しにくい。また粒径が大きく単分散性のとき完全な結晶構造ができた。また粒子濃度の低下により結晶構造は融解し、液体構造になった。これらの性状がスペクトル法により明瞭に理解された。また、無定形固体構造のスペクトル特性も初めて明らかになった。以上の性質は粒子間斥力の存在を明確に示している。

Synthetic and Biological Polymers in Deionized Solution. 3. Expansion of Water-Soluble Neutral Polymers and Polymers Having a Small Amount of Ionizable Groups

久保恒夫
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
96, 816~820 (平成4年)

水に可溶性の中性高分子(ポリビニルピロリドンおよびポリビニルアルコール)の水溶液をイオン交換樹脂で完全に脱塩すると、コロイド粒子に比較してかなり小さい高分子でも、高分子上にきわめてわずかな吸着電荷を生じ、高分子のまわりに広がった電気二重層が形成されることが明らかになった。このことは粘度のわずかな上昇から結論された。また、ポリアクリル酸などの水溶液を脱塩したとき、わずかに解離する電荷によって分子鎖が極度に広がるということが明らかになった。

Giant Single Crystals of Colloidal Spheres in Deionized and Diluted Suspension

大久保恒夫

Naturwissenschaften

79, 317~320 (平成4年)

最大8mmにもおよぶ巨大なコロイド単結晶が世界で初めて観察された。コロイド分散液を完全に脱塩し、かつ粒子粒子濃度が0.01vol%という極度に低い場合に観察された。また、分散液中で均一核生成機構より結晶生長した巨大でブロック状の単結晶と、壁面より不均一核生成機構により結晶生長した柱状の単結晶とが観察された。

Blinking of Colloidal Single Crystals in Aqueous Suspensions of Monodisperse Colloidal Silica Spheres

大久保恒夫

J. Colloid Interface Sci.

153, 587~591 (平成4年)

コロイド単結晶が分散液中で並進および回転運動することによる明滅現象を見出し、これをブリンキング現象と名づけた。これは添加塩存在下や高温下など融解点近くでかなり安定に(24時間以上続く)発生する。このブリンキングはちょうどクリスマスツリー上の光の点滅にも似て美しいがその点滅の速さは分散液の温度の上昇とともに速くなる。コロイド結晶が液体構造状の海の中で並進、回転運動をするために生じたもので準平衡状態である。

Melting Temperature of Colloidal Crystals of Monodisperse Silica Spheres in Ethanol-Water and Ethylene Glycol-Water Mixtures

大久保恒夫

Colloid Polymer Sci.

270, 1018~1026 (平成4年)

単分散シリカ粒子のコロイド結晶の融解温度が水-エタノール、水-エチレングリコール中で反射スペクトル法により調査された。分散度0.041で粒径が110nmのシリカ粒子が使用された。液温の上昇により体心立方格子から面心立方格子への相転移が観察された。また、相図(結晶および液体構造領域を示す)が完成された。融解温度はCrandallらの理論により説明できた。融解熱はエタノールやエチレングリコール分率の増加とともに減少した。

巨大コロイド単結晶の成長過程

大久保恒夫

日本結晶成長学会誌

19, 263~275 (平成4年)

完全に脱塩した希薄なコロイド分散液中で巨大なコロイド単結晶が発現することが肉眼でも美しく観察された。本総合論文では巨大コロイド単結晶の形や大きさ、色調などが議論された。巨大な単結晶は臨界融解濃度よりわずかに高い濃度の所で発現し、粒子濃度の増加とともに大きさが急激に減少した。また、コロイド単結晶には容器の内部で均一核生成機構より結晶生長したバルク状の巨大結晶と容器壁に沿って不均一核生成機構に従って結晶生長した柱状の結晶の2種類あることが明らかになった。また、結晶の内部構造は面心立方格子または体心立方格子であった。これら巨大単結晶はコロイド粒子のまわりに形成される電気二重層が広がって、粒子間の静電的斥力相互作用が遠距離にわたるといふ蓮らの主張により理解できた。

Transport Coefficients of Helical Wormlike Chains. 5. Translational Diffusion Coefficient of the Touched-Bead Model and Its Application to Oligo- and Polystyrenes

山田 武, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

25, 377~383 (平成4年)

固有粘度の場合と同様、Kirkwoodの定式化を用いて、らせんみず(HW)接触ビーズモデルの並進拡散係数 D を理論的に評価し、以前の円筒モデルの結果と比較した。また、動的光散乱測定により、ラセモダイアドの分率 f_r 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 D を実験的に決定した。測定は、重量平均分子量 M_w が 3.70×10^3 から 1.91×10^5 の15試料について、シクロヘキサン中34.5℃で行なった。3量体から高分子量までの広い M_w の領域にわたり、実験値と理論値の一致が良好であることが示され、1個のビーズに相当するa-PSオリゴマー(ほぼ3量体)に対してStokes-Einstein則が成り立つことが分かった。このことは、そのオリゴマーの固有粘度がEinstein値に比べ大きかったことは対照的である。今回のデータ解析から決定されたHWモデル定数値は、すでに平均二乗光学異方性、平均二乗回転半径、ならびに固有粘度の解析から決定されている値と矛盾しない。したがって、非摂動高分子(およびオリゴマー)鎖の平衡系および定常輸送に関する諸物理量に対し、HWモデルによる統一的な説明が可能であると結論される。

Mean-Square Electric Dipole Moment of Oligo- and Poly(dimethylsiloxane)s in Dilute Solutions

山田 武, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

25, 1487~1492 (平成4年)

重量平均分子量 M_w が 1.62×10^2 (モノマー) から 1.83×10^5 の範囲の18試料のポリジメチルシロキサン(PDMS)について、シクロヘキサン中 2.50°C における平均二乗電気双極子能率 $\langle \mu^2 \rangle$ を決定した。シクロヘキサンはPDMSの Θ 溶媒ではないが、得られた実験結果より、B型双極子を持つPDMSの $\langle \mu^2 \rangle$ に対する排除体積効果は無視できるほど小さいことが結論できる。重量平均重合度 x_w に対する $\langle \mu^2 \rangle / x_w$ のプロットは、PDMS純体に関する文献値同様、極大を示す。3組のらせんみみず(HW)モデル定数の積の値、 $\lambda^{-1} \kappa_0 = 2.6$ 、 $\lambda^{-1} \tau_0 = 0$ 、および $\lambda^{-1} M_L = 450$ 、ならびに繰り返し単位当たりの永久電気双極子能率の値 0.29D を用いて計算したHW鎖理論値と実験値の一致は良好である。ただしここで、 κ_0 および τ_0 はそれぞれHW鎖がその弾性エネルギーが最小となる時にとる特性らせんの微分幾何学的曲率およびねじれ、 λ^{-1} は静的剛直性パラメータ、また M_L はHW鎖の中心線に沿った単位長さ当たりの分子量である。 $\langle \mu^2 \rangle$ は高分子鎖の広がり直接結び付く量ではないので、 $\langle \mu^2 \rangle$ のデータ解析から2つのパラメータ λ^{-1} と M_L を別々に決定することはできない。得られた $\lambda^{-1} \kappa_0$ の値2.6は、以前にPDMS純体に関する文献値を解析して得たものと一致する。 $\langle \mu^2 \rangle / x_w$ が極大を持つことと得られた $\lambda^{-1} \kappa_0$ と $\lambda^{-1} \tau_0$ の値より、化学構造から予想されるように、PDMS鎖が強いヘリカル性を持つことが分かる。

On the Theory of the Second Virial Coefficient for Polymler Chains

山川裕巳

Macromolecules

25, 1912~1916 (平成4年)

二定数理論の予測に反する、屈曲性高分子の第2ビリアル係数 A_2 に関する2つの実験結果を説明するために、 A_2 に関する理論的再検討を行った。その実験結果の1つは、非摂動平均二乗回転半径が分子量 M に比例する高分子量領域においても、良溶媒中の貫入関数 Ψ が M の増加と共に減少することであり、もう1つは、 Θ 温度であっても、 M が小さい場合 A_2 が0とはならないとこである。第1の実験結果は、 Ψ および膨張因子 α_s に対する鎖の固さの影響を考慮することにより説明できる。みみずおよびらせんみみず鎖に対する山川-Stockmayer-島田理論によれば、この影響は上に述べたような M の領域でも残る。ただし、 M が非常に大きくなるとこの影響は無視できる。また、今回の理論結果から、排除体積強度(溶媒能)の増加に伴う Ψ の増加の仕方が分子量に依存することも予測される。第2の実験結果は、鎖の末端効果を考慮することにより説明できる。実験結果との比較を行い、上の2つの効果について解析を行った。本研究より、二定数理論は、 M が非常に大き

い領域でのみ成立する極限則であることが明らかとなった。

Light-Scattering Method of Determining the Second Virial Coefficient for Simple Molecules and Oligomers

榮永義之, 阿部文明, 山川裕巳

J. Phys. Chem.

96, 3948~3953 (平成4年)

すでに確立している多成分系のゆらぎ理論に基づいて、低分子およびオリゴマーの分子量ならびに第2ビリアル係数を光散乱測定から決定する方法を提出する。この方法では、まず与えられた溶液からの全等方性散乱光強度を決定し、次にそれから密度散乱光強度(Einstein-Smoluchowski項)を差し引いて濃度散乱光強度を決定する。ただし、密度散乱光強度の値および光学定数に含まれる屈折率と屈折率増分の値には、その溶液の有限濃度での値を用いる。その際必要となる密度散乱光強度の値は、用いた純溶媒に対する測定値に、溶液の屈折率と密度との適切な関係式から評価される濃度補正因子を掛けることによって得られる。例として行ったトルエンのシクロヘキサン溶液に対する 25.0°C での実験結果から、そのような関係式として Lorentz-Lorenz の式が推奨される。また、しばしば用いられる Bul-lough の多重散乱理論は間違いであることが示される。

Interlayer Energy Transport in Langmuir-Blodgett Polymer Films of Poly[2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate-co-isobutyl methacrylate]

伊藤紳三郎, 大森 智, 山本雅英

Macromolecules

25, 185~191 (平成4年)

ラングミュアプロジェクト(LB)法で形成される高分子超薄膜の層構造を用いて、励起エネルギーの輸送現象を人為的に制御することを試みた。エネルギー輸送層としてカルバゾール基を導入したポリイソブチルメタクリレート(PiBMA)、アクセプターとしてアントラセン基を含む PiBMA を合成し、両者を様々な層数で累積した。ピコ秒パルス光によりカルバゾール基を励起し、その蛍光の時間分解スペクトルを観測することにより、励起エネルギーが10 nm 程度の距離を移動し、アクセプター層に捕捉される過程を直接示すことができた。このようなことが可能になった原因は、高分子LB膜が層内で均一なクロモファ分布をもつこと、1層当りの厚さが薄く層間での相互作用を起こし易いことなどの特徴をもつためである。

Thermal Relaxation of Layered Structure of Poly(vinyl alkylals) Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique

上野貴由, 伊藤紳三郎, 大森 智,
小野木慎彦, 山本雅英

Macromolecules

25, 7150~7154 (平成4年)

ポリビニルアルキラルアセタールは水面上で単分子膜を形成し, かつ基板上に累積できることから, その超薄膜をラングミュアプロジェクト(LB)法により作製することができる。得られたナノスケールでの層構造を評価するため, フェリントレン(P)とアントラセン(A)をラベルした層をもつLB膜を作製し, P-A間で起こるエネルギー移動の効率を測定した。試料を加熱すると移動効率が著しく増加し, 層構造が不可逆的に乱れることがわかった。このような構造変化はエリプソメトリーのような測定では検出できなかった。エネルギー移動現象を用いた蛍光法はLB膜のようなナノ構造をもつ試料の構造評価のために有力な手法となることが示された。

Stabilization of the Layered Structure of Poly-(vinyl octal) Langmuir-Blodgett Films Studied by the Interlayer Energy Transfer Method

伊藤紳三郎, 上野貴由, 山本雅英

Thin Solid Films

211, 614~616 (平成4年)

高分子ラングミュアプロジェクト(LB)膜の層構造安定性を, 励起エネルギー移動法を用いて評価するとともに, 化学処理によりその熱安定性を著しく向上できることを示した。ポリビニルオクタールは安定な単分子膜を形成し容易にLB膜として基板上に累積できるが, 加熱により層構造が緩和することがわかった。この高分子にはヒドロキシ基が約30%残っていることから, 累積後にLB膜をホルムアルデヒド, 塩化水素の混合蒸気に晒すことで架橋反応を行うことができた。反応後の層構造とその熱安定性をエネルギー移動法で調べた結果, 未処理の膜が40℃から緩和するのに対して, 処理後には100℃でも安定に構造を保つことが示された。

Multilayer Films of Chromophoric Cellulose Octadecanoates Studied by Fluorescence Spectroscopy

辻井敬亘, 伊藤高廣, 福田 孟,
宮本武明, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Langmuir

8, 936~941 (平成4年)

蛍光法によりセルローストリオクタデシルエステルで作製されるラングミュアプロジェクト膜の構造とその多層薄膜で起こる光物理過程について調べた。このセルロースは水面上で均一な単分子膜を形成し, 水面付着法によりY膜として固体基板上に累積できた。蛍光プローブとしてビレン基を側鎖に7%導入しても単分子膜として良好な性質を示した。蛍光測定によりビレン基が各層内にランダムに配置されており, また1層の膜厚が厚いための層間の相互作用は弱いことがわかった。時間分解蛍光スペクトルから, ビレン基は完全重なり型と部分重なり型との2種のエキシマーを形成することが示された。これらの事実はセルロースエステルの単分子膜の側鎖が密に充填された固い膜を形成していることを示している。

Interchromophore Interaction of the Excited Triplet State in Poly(naphthylalkyl methacrylate) Copolymer Films

片山秀昭, 田和 努, 伊藤紳三郎, 山本雅英

J. Chem. Soc. Faraday Trans.

88, 2743~2746 (平成4年)

高分子固体中でのナフタレン基の励起三重項状態の挙動を, 種々の側鎖(ナフチルメチル, ナフチルエチル, ナフチルプロピル)をもつメタクリレート高分子を試料として調べた。ナフタレン基の濃度の増加とともに, リン光スペクトルが赤方にシフトすることから, これらの系が三重項状態でトラップを形成することがわかった。このトラップの安定化エネルギーは, 高分子の側鎖構造の違いや, ナフタレン基の置換位置の違いによらず, 高分子中での濃度のみで決定されており, 単純にクロモファーム距離が三重項状態の重要な支配因子であることを示した。この研究により, ナフタレン基はフェナントレン系と同様にトラップ型の三重項挙動を示すことが結論された。

Intramolecular Triplet Energy Migration in Poly(2-vinylnaphthalene) and Poly(naphthylalkyl methacrylate)s in Solid Solution : Effects of Side Chain Length

片山秀昭, 田和 努, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Polym. Bull.

29, 365~367 (平成4年)

ポリビニルナフタレンおよび側鎖長の異なるナフチル基をもつメタクリレート系高分子を試料として, 遅延蛍光の分子量依存性を調べた。遅延蛍光は励起三重項状態(T)のエネルギー移動の結果, T-T消滅により生じることから, エネルギー移動過程を知る指標とすることができる。ポリビニルナフタレンは強い遅延蛍光と大きな分子量依存性を示したのに対し, メタクリレート系高分子は低分子量域で

み分子量に依存する弱い遅延蛍光を示した。三重項エネルギー移動はクロモファ間の重なりで起こる近距離相互作用であるため、ポリビニルナフタレンのようにクロモファが直接主鎖に結合している場合には大きなエネルギー移動速度を示すことがわかった。

Intramolecular Triplet Energy Transfer of the System Having Donor and Acceptor at the Chain Ends. 2. The Carbazole-Naphthalene System

片山秀昭, 伊藤紳三郎, 山本雅英
J. Phys. Chem.

96, 10115~10119 (平成4年)

分子内での励起三重項状態のエネルギー移動をリン光の時間減衰曲線の測定により調べた。試料として、種々の鎖長のメチレン鎖の両端に、カルバゾール基をエネルギードナー、ナフタレン基をエネルギーアクセプターとしてもつ化合物を合成した。MTHF 剛体溶液中で観測されたドナーリン光の減衰は末端間距離の分布を考慮した Dexter 式に良く一致することが示され、移動速度を表す2つのパラメータで全ての鎖長の化合物について時間減衰を再現できた。得られたパラメータの値は分子間の系で知られている値と近く、これらの結果は、いわゆる through-space 機構により分子内エネルギー移動が起こることを示している。

Electron Capture of Dopants in Two-Photonic Ionization in a Poly (methyl methacrylate) Solid

土田 亮, 坂井 互, 中野 充, 山本雅英
J. Phys. Chem.

96, 8855~8858 (平成4年)

電子供与性芳香族分子をドーブしたメタクリル酸メチルの固体を2光子励起した時に放出される電子の挙動を、電子捕捉剤を系に添加することにより調べた。2光子的に放出された電子に対してベラン型の解析式をあてはめるところ、捕捉剤の電子親和性に対応してその捕捉半径(R_c)は8 Åから40 Åへと変化した。この R_c は、熱安定化された2光子放出電子に対する捕捉半径である。この場合には、親カチオンとなる芳香族分子は必ずしもこの半径内に存在する必要はない。これに対して、捕捉剤による芳香族分子の蛍光消光の場合には、両者の距離は静的消光半径(R_s)以内にならなければならない。 R_c とは異なった概念に基づくものであることを明らかにした。

[2 + 2]-Photocycloaddition of N-Vinylcarbazole to Dimethyl Fumarate

土田 亮, 服部啓次郎, 大岡正孝, 山本雅英

J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2
1685~1687 (平成4年)

N-ビニルカルバゾールとフマル酸ジメチルとが、非極性溶媒中での光照射により、[2 + 2]-光環化反応を起こし、オキセタンが生成することを示した。このオキセタンは、後続の光開裂により、2種類のメトキシジエン異性体へと変化する。この環化反応は、エキシプレックス発光の出現、光反応物に対する溶媒極性の効果、三重項増感剤ならびに消光剤の効果などにより、エキシプレックスを中間体とする反応であることがわかった。

Charge-Resonance Spectra of Dimer Radical Cations Studied by Laser Photolysis

土田 亮, 山本雅英

J. Photochem. Photobiol. A : Chem.
65, 53~59 (平成4年)

カルバゾール、ピレン、ナフタレン発色団のダイマーカチオンラジカルの安定化エネルギーが、それらの電荷共鳴吸収帯の測定により求めた。1, 3-ジアリールプロパンと2, 4-ジアリールペンタンのダイマーカチオンラジカルは、限られたコンホメーションしかとれないため、それぞれのコンホメーションごとの安定化エネルギーを求めることができた。この結果、2つの発色団のサイドイッチ状の完全重なり型コンホメーションが電荷共鳴の吸引力には最適であった。しかしながら、環重なりにおける反発力も大きく寄与し、両者のバランスで最適コンホメーションが決定されていることが明らかとなった。

Stabilization Energy of the 9,9'-Trimethylenedianthracene Radical Cation Estimated by Charge Resonance Band

土田 亮, 高村浩史, 山本雅英, Bong Lee,
池田富樹, 田附重夫

Bull. Chem. Soc. Jpn.
65, 909~910 (平成4年)

9,9'-トリメチレンジアントラセンのカチオンラジカル($9\text{An}9\text{An}^{\cdot+}$)の電荷共鳴吸収帯(CRバンド)が、近赤外のレーザーホトリシスにより1500nmに観測された。この $9\text{An}9\text{An}^{\cdot+}$ の2つのアントラセン環は、完全重なり型のコンホメーションをとっていることが示された。さらに、芳香環の環の大きさと、ダイマーカチオンラジカルの安定化エネルギーとの間には、明確な相関があることが示された。

Initial Distribution of Geminate Electron-Hole Pairs Produced by Two-Photon Ionization in Poly(methyl methacrylate)

土田 亮, 坂井 亙, 中野 充,
吉田雅昭, 山本雅英
Chem. Phys. Lett.
188, 245~258 (平成4年)

メタクリル酸メチルの固体にドープされた芳香族アミンを多光子励起すると、固体中に電子を放出する。この放出電子の初期分布を求めた。実験で求められた親カチオンの減衰を、長距離電子移動のモデルでシミュレーション解析した。この結果、放出電子の分布は、親カチオンから約30 Åの位置を中心を持つガウス型で近似することができた。

Intramolecular Hetero-Dimer Radical Cation Formation of Naphthalene-Phenanthrene and Naphthalene-Pyrene Chromophores

土田 亮, 高村浩史, 山本雅英
Chem. Phys. Lett.
198, 193~196 (平成4年)

分子内にナフタレン基とフェナントレン基を持つ分子での、ヘテロ型ダイマーカチオンラジカル生成が、可視ならびに近赤外領域のレーザーホトリシス測定により観測された。このダイマーカチオンラジカルの電荷共鳴吸収帯は、298 K アセトニトリル溶媒中で、1450 nm に位置した。これに対し、ナフタレンとピレン間での分子内ダイマーカチオンラジカルは、その安定化エネルギーが小さいため、室温付近では形成されなかった。両者の安定化エネルギーの違いは、分子内の2つの発色団のイオン化電位の差によっている。十分な電荷共鳴安定化を得るためには、両発色団のイオン化電位が一致している必要があることが示された。

Photopolymerization Mechanism of N-Vinylcarbazole

大岡正孝, 西本清一, 山本雅英
J. Photopolym. Sci. Technol.
5, 231~234 (平成4年)

N-ビニルカルバゾール(VCZ)の光二量化を含む光重合反応の反応機構について検討した。VCZ カチオンラジカルは、条件によって(i)カチオン重合、(ii)ラジカル重合、(iii)環化二量化反応が起こる。生長反応の速度定数は、生長種の寿命と定常状態で得られた動力学的量との組み合わせによって求められ、(i)では $k_p = 8.2 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、(ii)では $k_p = 9.3 \times 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ を得た。またVCZ ラジカルカチオンの反応性を調べるため、スチレンとの共二重化反応を電子受容体存在下で行い、トランス-1-カ

ルバゾリル-2-フェニルシクロブタンを得た。このことはVCZ ラジカルカチオンのラジカルサイトがスチレンを攻撃して生成したものである。

1,6-ジ(9-カルバゾリル)-2,4-ヘキサジン-1-(9-カルバゾリル)-6-(9-アントリル)-2,4-ヘキサジン混晶の光重合

大岡正孝, 伊藤紳三郎, 山本雅英
日本化学会誌
10, 1057~1063 (平成4年)

1,6-ジ(N-カルバゾリル)-2,4-ヘキサジン(DCH と略)と1-(N-カルバゾリル)-6-(9-アントリル)-2,4-ヘキサジン(CAH と略)の混晶をCAHの濃度をかえて調整し、混晶の光重合機構を、光重合速度とおよびDCHの励起状態の緩和挙動を測定することにより検討した。光重合の測定結果、および時間分解蛍光スペクトルや蛍光寿命の測定結果を考え合わせるとエネルギー移動と光重合は競争反応ではなく、カルバゾール(Cz)環で吸収したエネルギーは、一定の割合でジアセチレン基にエネルギー移動することによって、ジアセチレン基が1,4-付加重合すると結論された。

Photochemical Reactions of 4-Acylstyrenes. Effect of Acyl Substituents on Photocyclodimerization via an Excited Triplet State

椿山教治, 宮川孝二, 海崎清孝,
山本雅英, 西島安則
Bull. Chem. Soc. Jpn.
65, 837~845 (平成4年)

4-アシルスチレン(アシル基はアセチル、ベンゾイル、1-ナフトイル(1)、2-ナフトイル(2)、9-フェナントリルカルボニル)の光化学反応を研究し、励起状態の挙動と光反応性を、アリールケトンの構造の観点から検討した。アシルスチレンはベンゼン溶媒中で光照射によりポリマー、オリゴマーと共にtrans-およびcis-1,2-置換シクロブタンを4:1の割合で与えることより、この光反応は π 、 π^* 三重項を経由していると考えた。二量化の量子収率は0.03~0.04であった。77 K 剛体溶媒中で(1)、(2)は強いりん光を発し、これはナフタレン基に局在した励起三重項に帰せられた。一方、室温溶液中におけるレーザーホトリシスによると、スチレン基に局在した励起三重項が観察された。したがって(1)、(2)の光反応機構としてはナフタレン基からスチレン基への分子内エネルギー移動を通してスチレン三重項が生成し、これが反応するものと考えた。

Radiation-Induced Reactions of Syndiotactic Polypropylene

浅沼 正, 潮村鉄之介, 平瀬由紀, 松山奉史, 山岡仁史,

土田 亮, 大岡正孝, 山本雅英

Polym. Bull.

29, 79~83 (平成4年)

高いシンジオタクト分率をもつポリプロピレンの放射線により誘起される反応を, 相対粘度, 分子量分布, 立体規則度の変化を調べることにより検討した. γ 線照射によりシンジオタクト分率は分子量が変化しなくても, 低下した. 高温における照射により分子量は著しく低下し, 不飽和結合の生成がみられた. これらの結果をもとに γ 線照射で起こる反応機構を考察した.

高分子LB膜の層構造の安定化

伊藤紳三郎

高分子加工

41, 8~14 (平成4年)

高分子ラングミュア・プロジェクト(LB)膜は, これまでの低分子脂肪酸のLB膜と比較して数々の有用な特徴を

もっている. 実用的な材料としての見地からは, その層構造の安定性が非常に重要であるが, この点でも高分子LB膜は優れた特性をもっている. 機械的, 熱的, 時間的な構造安定性を高めるための指針を, 実際の研究例を紹介しながら示すとともに, ナノスケールでの構造を定量的に評価する手段として, エネルギー移動法を用いる蛍光法が有用であることを解説した.

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

日本化学繊維研究所講演集

49, 1~8 (平成4年)

蛍光偏光法をポリイミドのラングミュア・プロジェクト(LB)膜に適用して高分子鎖の分子配向を評価した. 得られた主な点は(1) 蛍光偏光法を用いると高感度のために単分子膜でも配向評価が可能であること, (2) 垂直引き上げ法によりポリイミドLB膜が程度は低い分子配向すること, (3) ポリイミドLB膜のこの程度の配向でも, これに接する液晶配向を誘起すること, である.

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13条 この法人の会計年度は、毎年4月1日に始まり、翌年3月31日に終る。

第4章 役員及び職員

第14条 この法人には次の役員を置く。

理事 1 1名以上17名以内（内理事長1名
常務理事3名）

監事 3名以上5名以内

第15条 理事及び監事は、評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。

第16条 理事のうちに理事長1名、常務理事3名を置く。

理事長及び常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基づき日常の事務に従事し、及び評議員会の決議した事項を処理する。

第17条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第18条 監事は、民法第59条の職務を行う。

第19条 この法人の役員の任期は3年とする。

ただし、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が就任するまでは、なお、その職務を行う。

第20条 役員は、有給とすることができる。

第21条 この法人の事務を処理するため、書記その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第22条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」と読み替えるものとする。

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会 議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

ただし、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第25条 理事会は、理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。ただし、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

1. 予算及び決算についての事項
2. 不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第24条及び前条を準用する。この場合において、第24条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるのは、「評議員会」及び「評議員」と読み替えるものとする。ただし、会議の議長はそのつど出席評議員の互選により定めるものとする。

第27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 賛 助 会 員

第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者
2. 維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦されたる者
維持会員は、毎年度維持会費を納めるものと

する。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの3分の2以上の同意を経、かつ、文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

第30条 この法人の解散は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの4分の3以上の同意を経、かつ、文部大臣の許可を受けなければならない。

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3以上の同意を経、かつ、

文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所 維持会員

旭化成工業	株式会社
鐘 紡	株式会社
株 式 会 社	ク ラ レ
株 式 会 社	興 人
住友化学工業	株式会社
帝 人	株式会社
東洋ゴム工業	株式会社
東 洋 紡 績	株式会社
東 レ	株式会社
三菱レイヨン	株式会社
明成化学工業	株式会社
ユ ニ チ カ	株式会社

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 50

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Vol.50, 1993)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第50回講演集

1993 年 11 月 10 日 印刷

1993 年 11 月 17 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 日本化学纖維研究所
法人

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 50

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 50)

November 1993