

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 51 集

1994年11月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 51 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 51
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 51)

November 1994

1994年11月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第51集

〔第51回講演会：日時・平成5年11月17日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

1. セルロース誘導体のサーモトロピック液晶性とその起源.....	(1)
京大・化学研究所 宮本武明, 福田 猛 渡辺順次	
2. 高分子溶液学の新しい枠組みについて.....	(9)
京大工・高分子化学教室 山川裕巳	
3. 非水系モノマーの表面グラフト重合.....	(23)
京大・生医工研センター 宇山良公, 森 勝 A. Hoebergen, 筏 義人	
4. ポリメタクリル酸メチルの電子捕捉と光分解.....	(29)
京大工・高分子化学教室 山本雅英, 土田 亮 坂井 亙, 大北英生	
5. 共役系高分子による有機超格子の合成と性質.....	(37)
京大工・分子工学教室 清水剛夫, 藤塚 守 佐藤正健 基礎化学研究所 福井謙一	
6. 不織布における最近の進歩.....	(45)
旭化成工業株式会社 寺崎 巖	
7. 疎水性ヘリックスペプチドと誘導体による気/液界面での単分子膜形成.....	(53)
京大工・材料化学教室 今西幸男, 木村俊作 藤田克彦	
8. 高分子ゲルの伸長変形下での膨潤.....	(63)
京大工・材料化学教室 升田利史郎 京大・生医工研センター 瀧川敏算, 浦山健治	
研究報告抄録.....	(85)

セルロース誘導体のサーモトロピック液晶性とその起源

宮本 武明*, 福田 猛*, 渡辺 順次*

T. Miyamoto T. Fukuda J. Watanabe

1. はじめに

セルロースの主な分子的特徴は、(i)分子内に反応性に富む水酸基を多数有すること、(ii)比較的剛直な高分子であること、(iii)キラリティーを有することである。(i)は、セルロースに各種の置換基を導入することを可能にする。特に、エーテル結合やエステル結合を介してアルキル鎖のような柔軟な側鎖を導入すると、元来不融性のセルロースの融点は著しく低下し、溶融状態が実現する。このようなセルロース誘導体融液の多くは液晶構造を形成するが、その要因は特徴(ii)にあると考えられている。また、セルロース系液晶がしばしば示すコレステリック構造は(iii)に由来する。

本稿では、セルロース系溶融液晶の特性を導入側鎖の化学構造と長さ、主鎖の長さならびに温度の関数として調べた結果を述べた後に、特にネマチック型液晶相に関しその安定化要因を分子鎖特性との関連で検討する。

2. 実験の概要

エーテル型誘導体 Cell-OR は、 SO_2 /ジエチルアミン/DMSO混合系を溶媒とし、粉末状NaOHを活性化剤に用いてセルロースと大過剰の臭化物RBr(またはヨウ化物RI)を反応させて合成した。エステル型誘導体Cell-OCORは無水3フッ化酢酸中でセルロースを脂肪酸RCOOHと反応させるか、または、ピリジン存在下でセルロースを酸塩化物RCOClと反応させることにより合成した。NMR法や元素分析法により、いずれの試料もほぼ完全置換体であることを確認した。走査型示差熱分析(DSC)、偏光顕微鏡観察、円二色性分光法(CD)、X線回折法などにより試料の熱的性質や構造特性を調べた。実験の詳細は既報^{1~3)}を参照されたい。

3. 液晶の構造特性

3.1 コレステリック相とカラムナー相

図1にセルロース主鎖の重合度を一定($DP_n \approx 200$)とするアルキルエーテル誘導体およびアルキルエステル誘導体の相転移温度を側鎖の鎖長さ N (側鎖骨格の原子数)の関数として示す。両誘導体ともに、その融点 T_m は N の増加とともに急激に低下し、 $N > 10$ ではほぼ一定値を示すが、それらの液晶挙動は非常に異なる。すなわち、エーテル誘導体は縦縞で示す領域でコレステリック相を形成するのに対し、エステル誘導体は横縞で示す領域でこれとは別種の間相を形成する。この相はコレステリック相に比べて著しく粘度が高く、また複屈折性に乏しい。繊維状配向試料のX線解析によると、この相は、分子軸が延伸方向に垂直に配向し、延伸方向と垂直な平面内にヘキサゴナルな秩序を有する一種のカラムナー相であることが判明した。密度計算によるとこの2次元単位格子は常に2本の分子を含む(図3(b)参照)²⁾。

異方-等方相転移温度 T_i に関しては、エーテル誘導体の T_i が N の増加とともに一様に低下するのに対し、エステル誘導体のそれは小さな極大値を有する。また、等方化に伴うエントロピー変化は

*京都大学化学研究所

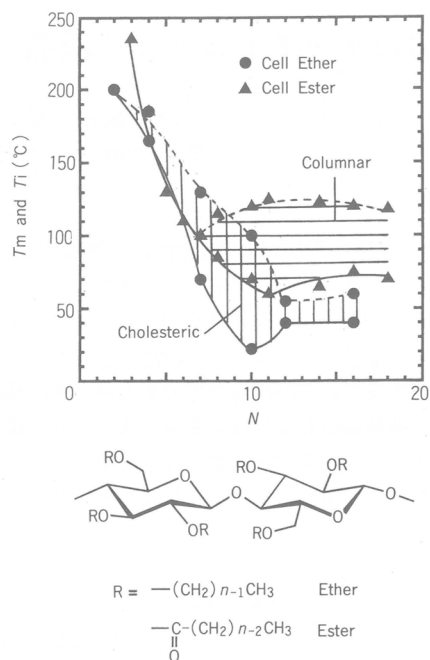


図1 全置換アルキルエーテルおよびエステル誘導体の融点 T_m および等方化点 T_i と側鎖長さ N の関係

エーテル誘導体で約 $1 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ であるのに対し、エステル誘導体では、約 $2.3 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ と大きく、この点も両者の構造秩序が異なることを示唆する。

3.2 転移温度の主鎖長依存性

図2にトリヘプチルセルロース(THC)の分別区分($M_w/M_n \approx 1.1 \sim 1.3$)について観測した等方化温度 T_i と数平均重合度 DP_n の関係を示す。低分子量領域で T_i は DP とともに増大し、 DP が数100を越え

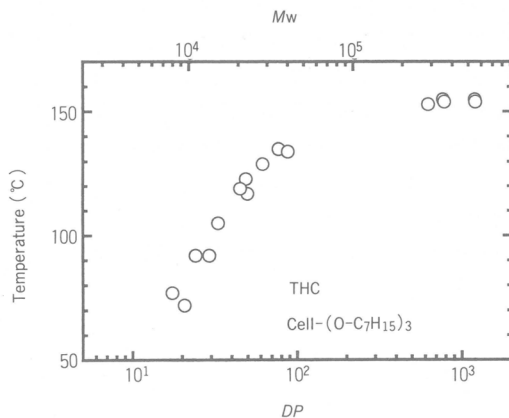


図2 トリヘプチルセルロースの等方化温度 T_i と重合度 DP の関係

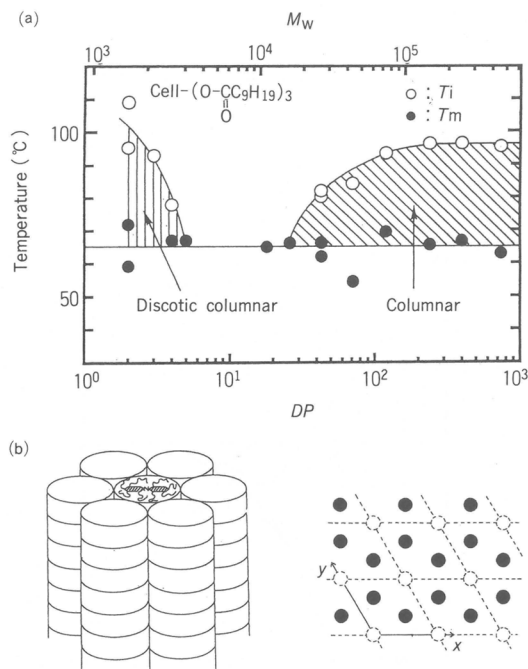


図3 (a)セルローストリデカノエートの融点 T_m および等方化点 T_i と重合度 DP の関係(b)ディスコティックカラムナー相(左)およびカラムナー相(右)の模式図

ると一定温度に収束する。図3(a)はセルローストリデカノエート(CTD)に関する同様な関係をオリゴマー領域の結果を含めて示す⁴⁾。エーテル誘導体がオリゴマー領域で液晶性を示さないのに対し、エステル誘導体は $DP < 5$ の領域でもカラムナー相を形成する。X線解析および偏光顕微鏡観察により、このオリゴマー領域での中間相は、図3(b)左に示す構造のディスコティックカラムナー相であると結論される^{3,4)}。 DP が、約30を越える高分子量領域の相は上記のヘキサゴナルカラムナー相である(図3(b)右)。すなわち、 DP がオリゴマー領域から増大するに伴い、分子軸がカラムに垂直な方向からこれと平行な方向に転移することになる。図3(a)は、この転移点が $DP=10$ 付近にあることを示唆するが、この点では $T_m > T_i$ であるため、実際にこの転移を観測することはできない。高分子量側の T_i 点の DP 依存性はTHC(図2)に類似している。

3.3 コレスティック構造特性

エーテル誘導体の形成する中間相は例外なくコレステリック相であった。このらせん構造のピッチはこれが可視光領域にある場合にはCD法で、また、 μm オーダー以上の場合には偏光顕微鏡下で観察される指紋状組織の縞間隔の測定により決定しうる。らせんのセンスはCDスペクトルの正負またはORD法により知ることができる。図4にいくつかのエーテル型誘導体について測定したピッチ P の逆数と温度の関係を示す。右巻きらせんの P を正、左巻きらせんのそれを負とした。図中の誘導体は全て完全置換体で、それぞれ次の構造を有する；TDC=Cell-OC₁₀H₂₁、TBC=Cell-O C₂H₄-OC₄H₉、TMEC=Cell-(OC₂H₄)₂-OCH₃、TMEEC=Cell-(OC₂H₄)₃-OHC₃。

図が示すように、 P は側鎖の化学構造と長さおよび温度に対し、複雑な依存性を示す。また、図

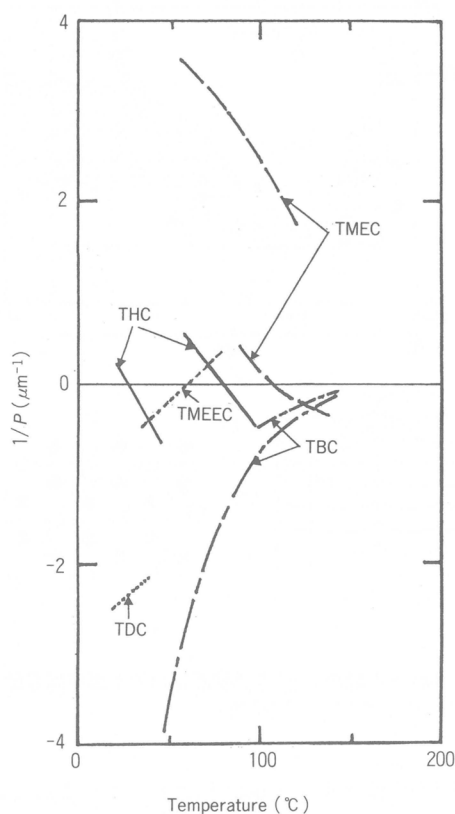


図4 全置換エーテル型誘導体に関する P^{-1} と温度の関係

中に2本の曲線が示されている誘導体は、高温側の曲線が高分子量の、低温側のものが比較的低分子量の試料に対応し、 P が主鎖長にも依存することを示す。いくつかの曲線は $P^{-1}=0$ なる直線を横切っているが、これはこの交点でピッチが無限大に発散し、またその前後で温度の上昇とともにらせんセンスが正から負(THC, TMEC)または負から正に反転することを示す。図の縦軸 P^{-1} は隣接する擬ネマティック層の間のねじれ角に比例するので、このセンスの逆転現象はねじれ角の様な変化として理解することができる。同種の現象はすでにポリペプチドの熔融液晶で見いだされている⁵⁾。

ポリペプチドはキラリティーとヘリカルなコンフォメーションを有するかなり剛直な高分子である。このような系では、層間のねじれをもたらす因子が二つあると考えられる。一つは分子形態のねじれに由来するエントロピーの因子であり、他の一つは分子間力の異方性に由来するエネルギー的因子である。これらが互いに逆方向に働く場合には、ある温度でコレステリックセンスの逆転を生じる可能性がある⁶⁾。現在のところ、セルロース誘導体が熔融系でらせん構造をとるとする直接的な証拠はないが、この観点からすれば、図4の P^{-1} 対温度曲線に二つのタイプ、つまり、 P^{-1} が温度の増加関数であるものと減少関数であるものが存在する事実は、分子鎖のコンフォメーションにねじれが存在し、その向きが側鎖により異なることを示唆するのかもしれない。

4. 液晶性の由来

セルロース誘導体は典型的な半屈曲性高分子であり、これら誘導体が熔融系(および溶液系)でしばしば示すネマティック液晶性配向は、基本的にはこの分子鎖のかたさに起因すると考えられるが、詳細は不明である。本項では、適当な統計モデルに基づいて半屈曲性高分子の液晶挙動を理論的に調べ、これと実験の比較により、セルロース誘導体の液晶性の由来を考える。

4.1 半屈曲性高分子ネマティック液晶の統計モデル

液晶の統計理論は数多く発表されているが、屈曲性高分子の熔融液晶に関し、実験との定量的な対照が可能な形で定式化されたものはほとんどない。まず、この問題を考える。一般に、分子系のネマティック配向を促す駆動力には、排除体積効果と分散力の効果がある。前者はエントロピー的相互作用であり、この寄与をパッキングエントロピー $-S_p$ で表す。後者はエネルギー的相互作用であり、これを E_0 で表す。一方、分子の配向自由エネルギー σ は配向度とともに増大し、配向を打ち消す方向に働く。系の分子当りの自由エネルギー F は系を非圧縮性として

$$F/T = (E_0/T) - S_p + \sigma \quad (1)$$

で与えられる。オーダーパラメータ $\eta = (1/2)(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$ で系の配向を特徴づけるとき、異方-等方相転移点では次の2式

$$\Delta F(\eta) = F(\eta) - F(0) = 0 \quad (2)$$

$$(F(\eta)/\partial \eta)_{T,V} = 0 \quad (3)$$

が同時に成立する。

高分子の経路長を L 、有効直径を D 、サブモレキュール数を $n=L/D$ とする。さらに持続長を q で表し、 $m=L/q$ 、 $X=q/D$ と定義する。 S_p に関するモデルとして、Onsager型のもの(O-モデル)と格子模型(L-モデル)を考える⁷⁾。

$$S_p/nk = (1 - n^{-1}\rho)^2 \rho \quad (\text{O-model}) \quad (4)$$

$$S_p/nk = \rho^{-1} [1 - (1 - n^{-1})\rho] \ln [1 - (1 - n^{-1})\rho] \quad (\text{L-model}) \quad (5)$$

ここに $\rho = 1 - (4/\pi) \langle |\sin \theta_{ij}| \rangle$ 、 θ_{ij} はボンド間の角度、 $\langle \rangle$ は全ボンドの平均を表す。

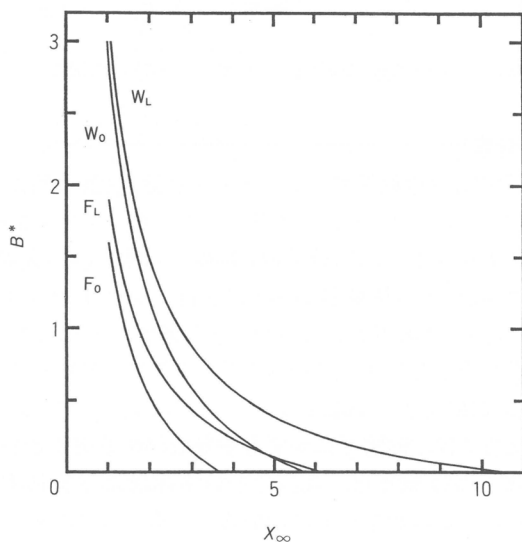


図5 異方-等方相転移点における B^* と臨界軸比 x_∞ の関係

分子鎖のモデルとしてみみず鎖(W鎖)⁸⁾と自由連結鎖(F鎖)⁹⁾の2種を考える。F鎖では、棒状セグメントが自由に回転する結合で結ばれ、鎖に沿った結合点の分布は統計的であるとする。このように定義されたF鎖の平均セグメント長はW鎖の持続長 q に相当し、平均ディメンジョンに関して両鎖は等価であるが、 σ を異にする。F鎖の σ は

$$\sigma/k = (m+1) \int \ln(4\pi f) d\Omega \quad (6)$$

で与えられる。ここに、 $f(\theta)$ は配向分布関数である。W鎖の σ は $m \rightarrow 0$ および $m \rightarrow \infty$ の両極限に対し、展開形で求められている⁸⁾。 E_0 としてMaier-Saupe型の次式を採用する⁷⁾。

$$E_0/nkT = B^* \eta^2 \quad (7)$$

図5は、 $m = \infty$ とするときの転移点における B^* とセグメント軸比 $x = q/D$ の関係を、上記の2種の S_p モデルと2種の鎖モデルの計4種の組み合わせ(W_0 , W_L , F_0 , F_L と略記)について求めたものである。図6は、 $B^* = 0$ のときの x と m の関係を示す(x_∞ は、 $m = \infty$ に対応する x の値)。図が示すように、異方相を安定化するのに必要な臨界軸化 x は m とともに増大し、 m が十分に大きい領域で一定値 x_∞ に収束する。一般に、 q したがって x は温度の関数であるから、図6は転移温度と分子長の関係に読み換えることができる。

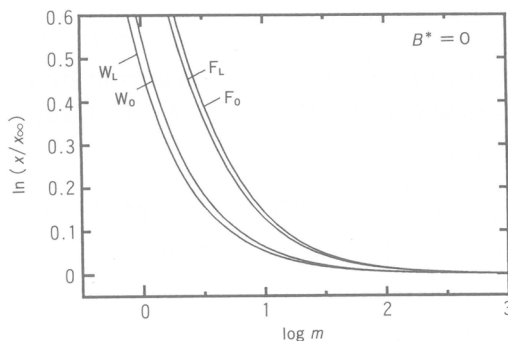


図6 異方一平方相転点における臨界軸比 x_∞ とセグメント数 m の関係($m = L/q$, $B^* = 0$)

4.2 実験との比較および考察

トリヘプチルセルロース(THC)は溶融系でコレステリック液晶(基本的には、ネマティック液晶)を形成する。この分別区分($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.3$)に関し、プロモベンゼンを溶媒として粘度および光散乱測定を行った。図7に固有粘度 $[\eta]$ と分子量の関係を示す。図中実線で示した吉崎・山川の理論¹⁰⁾との比較により、30℃における持続長が $q = 9.7 \text{ nm}$ 、シフトファクター $M_L = M/L$ が 880 nm^{-1} (モノマー当りの L が 0.52 nm であることに相当)と評価される。これと光散乱法による広がり温度依存性の測定結果¹¹⁾を合わせ、次式を得た。

$$q = 432 \exp(-0.5 \times 10^{-3} T) \quad (\text{nm}) \quad (8)$$

この系の異方一平方相転移温度 T_i は、前図2に示す分子量依存性を有する。高分子量試料に対する T_i の漸近値156℃におけるセグメント軸比は、式(8)と分子体積より見積もられた分子径 $D = 1.37 \text{ nm}$ より、 $x_\infty = 3.7$ と評価される。この値を図5に用いると、それぞれのモデルに対応するエネルギー因子として $B^* = 0$ (F_0), 0.28 (F_L), 0.35 (W_0), および 0.65 (W_L)なる値がえられる。図8は、これらの B^* を用いて上に示した計算により臨界軸比 x の m 依存性を求め、これを式(8)により T_i と分子

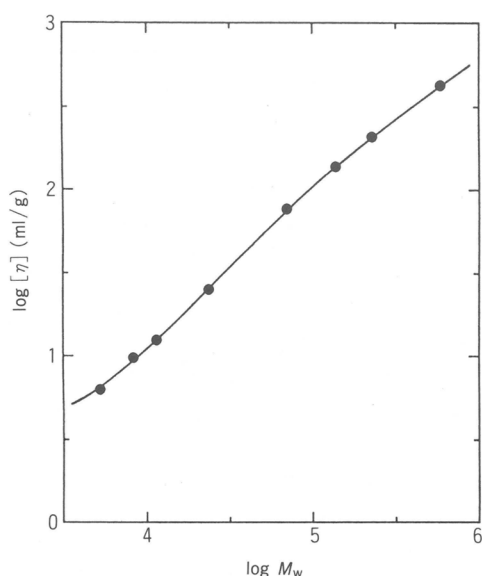


図7 トリヘプチルセルロースの $[\eta]$ と M_w の関係(プロモベンゼン, 30°C). 実線は $q=9.7\text{nm}$, $M_L=880\text{nm}^{-1}$ とする接触小球みみず鎖¹⁰⁾を表す($d_0=D/0.74=1.8\text{nm}$ と仮定).

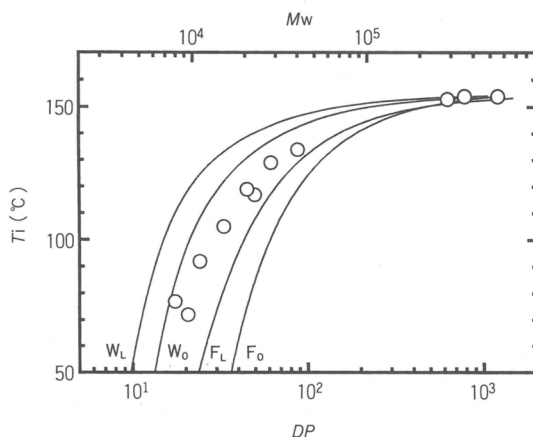


図8 トリヘプチルセルロースの T_g の DP 依存性に関する実験と諸モデルの比較

量の関係に書き直したものである。どのモデルも実験の傾向を良く表すが、定量的には F_L および W_0 モデルが特に良い一致を示す。両モデル共に、 $x_\infty \sim 6$ 程度で液晶が絶対的に(B^* にかかわらず)安定であり、THC系では B^* が0.3前後であることを示す。この結果からすると、この系の液晶相は排除体積効果に加え、若干のエネルギー項の寄与により安定化されたものと理解することが可能である。いずれにせよ、半屈曲性高分子の相転移挙動には、分子鎖の剛直度とその温度依存性が基本的な役割を果たすことが明らかである。

図9に相転移にともなうエントロピー変化 ΔS の鎖長依存性を示した。実験点(丸印)は、セグメント数 m の低下に伴い、 ΔS が急激に減少するという特異な傾向を示している。図中の実験は

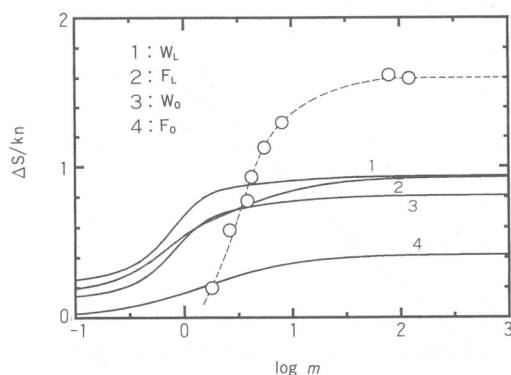


図9 トリヘプチルセルロースの相転移エントロピー ΔS とセグメント数 m の関係 ($m=L/q$)

$$\begin{aligned}\Delta S/nk &= (nk)^{-1}(\partial \Delta F / \partial T)_{V, \eta} \\ &= B^* \eta^2 + (T/n)(\partial \sigma / \partial \ln q)(\partial \ln q / \partial T)\end{aligned}\quad (9)$$

より計算した。計算に際し、 $\partial \ln q / \partial T$ には実測値(式(8))を用い、 $B^* \eta^2$ および $\partial \sigma / \partial \ln q$ は上記のモデルで評価した。このため、計算の定量性には疑問があるが、実験結果に対する一つの定性的な説明にはなりうると思われる。

参考文献

- 1) T. Yamagashi, T. Fukuda, T. Miyamoto, J. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **172**, 17(1989).
- 2) T. Yamagashi, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, Y. Takashina, J. Watanabe, *Liquid Cryst.*, **10**, 467(1991).
- 3) T. Itoh, A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, Y. Yakoh, J. Watanabe, *Liquid Cryst.*, **9**, 221(1991).
- 4) A. Takada, K. Fujii, J. Watanabe, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Macromolecules*, **40**, 1651 (1994).
- 5) J. Watanabe, T. Nagase, *Macromolecules*, **21**, 171(1988).
- 6) H. Kimura, M. Hoshino, H. Nakano, *J. Phys.(Paris)*, **40**, C3-173(1979).
- 7) T. Fukuda, A. Takada, T. Miyamoto, *Macromolecules*, **24**, 6210(1991).
- 8) A. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *Physica(Amsterdam)*, **108A**, 546(1981).
- 9) T. Fukuda, K. Kawabata, Y. Tsujii, T. Miyamoto, *Macromolecules*, **25**, 2196(1992).
- 10) T. Yoshizaki, I. Nitta, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **21**, 165(1988).
- 11) A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, to be published.

高分子溶液学の新しい枠組みについて

山川 裕巳*

H. Yamakawa

1. 緒 言

Floryが構築した「高分子溶液論」^{1,2)}、特に希薄溶液論の枠組みは、3つの柱から成っている。すなわち、(1)屈曲性高分子鎖(ガウス鎖)の排除体積効果(1949)、(2) Θ 状態の普遍性(1950)、および(3)回転異性体(RIS)モデルである。基本原理(1)と(2)に基づく高分子希薄溶液論の研究は、1970年頃「二定数(TP)理論」³⁾として一応の完成をみた。また、鎖の化学構造と局所形態を考慮した、RISモデルに対する統計力学的手法が、Floryらによって確立されたのもこの頃である²⁾。しかし、この離散モデルは、排除体積効果や定常輸送過程の取扱いに対して数学的に極めて困難であり、また、鎖の局所運動などの動的物性の取扱いに対しては物理的にも不適當である。さらに、半屈曲性あるいは剛直高分子に対して、RISモデルはほとんど無力といってよい。

そこで、我々は1976年に、屈曲性および半屈曲性高分子のあらゆる静的および動的物性を取扱い得る、「らせんみみず(HW)」モデルを提出し、その理論的研究を開始した^{4,5)}。一方、高分子合成とGPCの技術の進歩により、オリゴマーを含む広い分子量領域にわたり、分子量分布が狭く、かつ立体規則度の揃った、十分に構造制御された試料の調整が可能となり、1985年には、HWモデルに基づく実験的研究にも着手した^{6,7)}。その結果、RISモデルによる非摂動鎖の記述ならびに摂動ガウス鎖(排除体積効果)に対するTP理論、すなわちFloryの枠組みは大幅に崩れることが判明してきた。本講では、その要点と、現在我々が構築しつつある、「高分子溶液学」の新しい枠組みについて述べる。

2. 非摂動(Θ)と摂動(非 Θ)鎖

高分子鎖の排除体積効果が消える非摂動状態は、貧溶媒中で第2ビリアル係数 A_2 が0となる Θ 温度において、実験的に実現される。この温度にある非摂動鎖を、便宜上、特に Θ 鎖と呼び、例えば、その平均二乗回転半径(広がり)を $\langle S^2 \rangle_\Theta$ と書くことにする。一方、良溶媒中では、一般には Θ 温度は存在せず、非摂動状態は実験的に実現できない。しかし、良溶媒中でも(任意の溶媒中)、任意の温度における非摂動状態は、理論的(観念的)には存在し得る。そこで、このような(一般的)非摂動状態にある鎖の、例えば、広がりを従来どおり $\langle S^2 \rangle_0$ と書く。一般に、 $\langle S^2 \rangle_\Theta$ も $\langle S^2 \rangle_0$ も、若干溶媒と温度に依存する。

したがって、ある良溶媒中、ある温度における、摂動(非 Θ)鎖(その広がりを $\langle S^2 \rangle$ とする)の、

$$\alpha_s^2 = \langle S^2 \rangle / \langle S^2 \rangle_\Theta \quad (1)$$

で定義される回転半径膨張因子 α_s を実験的に決定し、HW理論に基づく厳密なデータ解析を行うには、

$$\langle S^2 \rangle_0 = \langle S^2 \rangle_\Theta \quad (2)$$

という実験的要請を課す必要がある。すなわち、その良溶媒中の $\langle S^2 \rangle_0$ (実測不能)が Θ 溶媒中の $\langle S^2 \rangle_\Theta$ (実測可能)に等しいような良溶媒と温度を選ばねばならない。この要請は、排除体積効果のないオリゴマー領域で実際に確認できる。これが、排除体積効果に対する、HW(新)理論の実験

* 京都大学工学部高分子化学教室

的検討(あるいはTP理論の再検討)の出発点である。

3. HWモデル

3.1 非摂動HWモデル

HW鎖は、基本的には、鎖の局所形態と固さを考慮したワイヤーモデルである。しかし、主鎖結合距離、あるいは、それより若干長い長さのスケールで実在鎖を記述できるので、粗視化連続RISモデルとみなしてよい。

非摂動HW鎖は、ポテンシャル(弾性)エネルギー最小の時に取る完全らせん形態—特性らせん—を表す、(鎖経路の)微分幾何学的曲率 κ_0 と捩れ τ_0 、鎖の静的固さ λ^{-1} (揺らぎ度 λ)、およびシフト因子(単位経路長当りの分子量) M_L の4つの基本モデル定数で記述される。特性らせんの半径 ρ 、ピッチ h と κ_0 、 τ_0 の間には次の関係がある。

$$\rho = \kappa_0 / (\kappa_0^2 + \tau_0^2) \quad (3)$$

$$h = 2\pi\tau_0 / (\kappa_0^2 + \tau_0^2) \quad (4)$$

また、鎖の全経路長を L 、分子量を M とすると、 M_L は次式で与えられる。

$$M_L = M/L \quad (5)$$

KratkyとPorodのみみず鎖⁸⁾は、 $\kappa_0 = \rho = 0$ のHW鎖の特別の場合で、エネルギー最小の時、直線となる。

これまでに種々の測定を行った、アタクチックポリスチレン(a-PS)、アタクチックポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)、アイソタクチックポリメタクリル酸メチル(i-PMMA)、ポリイソブチレン(PIB)、およびポリジメチルシロキサン(PDMS)の、5つの高分子(およびオリゴマー)の基本モデル定数の値を、便宜上、最初にTable 1にまとめておく。表中、 f_r はラセミ率を表す。

Table 1 HW model parameters for unperturbed polymer chains

Polymer(f_r)	Solvent	Temp(Θ)(°C)	$\lambda^{-1}\kappa_0$	$\lambda^{-1}\tau_0$	$\lambda^{-1}(\text{\AA})$	$M_L(\text{\AA}^{-1})$
a-PS(0.59)	Cyclohexane	34.5	3.0	6.0	20.6	35.8
a-PMMA(0.79)	Acetonitrile	44.0	4.0	1.1	57.9	36.3
i-PMMA(0.01)	Acetonitrile	28.0	2.5	1.3	38.0	32.5
PIB	Isoamyl isovalerate	25.0	0	—	14.0	24.1
PDMS	Bromocyclohexane	29.5	2.6	0	25.5	20.6

3.2 HW接触ビーズモデル

排除体積効果や定常輸送過程を取り扱う場合には、HW鎖の経路(中心線)上にビーズを接触して並べた、HW接触ビーズモデルを用いる。排除体積効果のある摂動鎖の場合、ビーズ間有効排除体積を表す、排除体積強度パラメーター B (長さの次元)を導入する。したがって、摂動HW鎖は、上の4つの基本モデル定数と B で記述される。この場合、式(2)の要請が満たされている限り、Table 1のモデル定数の値はそのまま使える。また、定常輸送過程の場合には、ビーズの流体力学的直径 d_h をパラメータとして導入する。

4. 非摂動鎖

4.1 広がりが $\langle S^2 \rangle$ と鎖の固さ λ^{-1}

Fig. 1に、a-PSとa-PMMA、i-PMMAの、光散乱および小角X線散乱(SAXS)から求めた $\langle S^2 \rangle$ 。

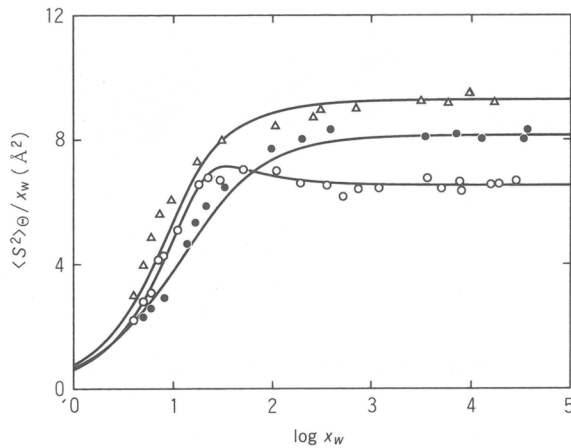


Fig. 1 Plots of $\langle S^2 \rangle_0/x_w$ vs. $\log x_w$: (●) a-PS in cyclohexane at 34.5°C; (○) a-PMMA in acetonitrile at 44.0°C; (△) i-PMMA in acetonitrile at 28.0°C; (—) HW theory.

の重量平均重合度 x_w 依存性を示す^{9~11)}. 極限比 $(\langle S^2 \rangle_0/x_w)_{x_w=\infty}$ は, Flory の特性比²⁾ C_∞ に比例するが, これら 3 つの高分子の前者の値は, それぞれ 8.1₃, 6.5₇, および 9.3₁ Å² に等しい. 従来の定説では, C_∞ の大きい a-PS の方が a-PMMA よりも固いといわれている. しかし, HW 理論に基づく解析結果 (Table 1) では, a-PMMA の方が λ^{-1} が大きく固い. また, C_∞ の値から, i-PMMA の方が a-PMMA よりも固いといわれているが, i-PMMA の方が λ^{-1} が小さく柔らかい. すなわち, RIS モデルで定義される C_∞ は, 鎖の固さの尺度とはならない. また, (連続) 鎖の両端間距離ベクトルを R , 鎖の始点における単位接線ベクトルを u_0 とすると,

$$A_K = \lim_{L \rightarrow \infty} (\langle R^2 \rangle_0 / L) \quad (6)$$

$$q = \lim_{L \rightarrow \infty} \langle R \cdot u_0 \rangle_0 \quad (7)$$

で定義される, Kuhn セグメント長 A_K と持続長 q , および λ^{-1} の間には, 一般に次の関係がある⁵⁾.

$$A_K = 2q \leq \lambda^{-1} \quad (8)$$

したがって, A_K と q が鎖の固さの尺度になるのは, 式 (8) の等号が成立する, みみず鎖に限られる.

さて, HW モデルによれば, 希薄溶液中の屈曲性高分子鎖は, 熱的揺らぎによって崩れた完全らせん (特性らせん), あるいは, 部分的にらせん部分を保持したランダムコイルとして描かれる. パラメータ λ は, この完全らせんの崩れ (熱的揺らぎ) の度合いを表す. したがって, 一般に, 特性らせんの半径 ρ がピッチ h に較べて大きく, かつ λ^{-1} が大きい (固い) 鎖ほど, 大きい明瞭ならせん部分が保持されやすく, ヘリカル性が強い. λ^{-1} の小さい鎖は, 特性らせんの形の如何にかかわらず, ヘリカル性は弱い. また, 当然のことながら, みみず鎖にはヘリカル性はない. ちなみに, 式 (3), (4) と Table 1 のモデル定数の値から計算した, a-PS, a-PMMA, および i-PMMA の (ρ , h) の値は, それぞれ (1.3₇, 17.3₃), (13.5, 23.3₃), および (12.0, 39.1) Å である.

上述の状況を視覚的に把握するために, 上の 3 つの高分子 (重合度 $x = 500$) に対応する, HW モンテカルロ鎖のコンピュータグラフィックスを Fig. 2 に示す. ここで, それぞれの鎖の (瞬間的) 回転半径 S (図の球の半径) は, 丁度その $\langle S^2 \rangle_0/b^2$ に等しい. ヘリカル性の強い a-PMMA では, 絵の右下に明瞭ならせん部分が認められる. しかし, a-PMMA よりも λ^{-1} が小さく, かつ特性らせん

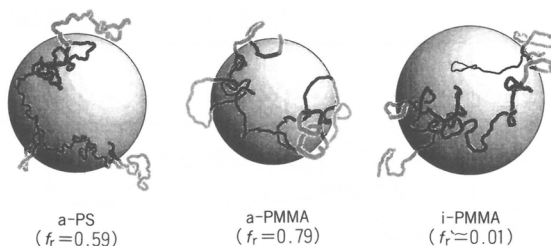


Fig. 2 Computer graphics of HW Monte Carlo chains (see text).

が伸びたi-PMMAでは、らせん部分は見られない。これに対応して、a-PMMAの $\langle S^2 \rangle_e / x_w$ には極大が現れる (Fig. 1 参照)。一方、i-PMMAよりもさらに λ^{-1} が小さく、特性らせんが棒に近いa-PS鎖は、小刻みに振動し、いかにもガウス鎖的である。

4.2 散乱関数 $P(k)$

Fig. 3 に、京都大学超強力X線回折実験室の点収束型SAXSカメラで測定した、a-PS, a-PMMA, i-PMMA, およびシンジオタクチック(s-)PMMAの散乱関数 $P(k)$ のKratkyプロットを示す¹²⁻¹⁵⁾。ここで、 M_w は重量平均分子量、 k は散乱ベクトルの大きさである。もし、ガウス鎖に対するDebye関数¹⁻³⁾ $P(k)$ を用いると、プロットの平坦部($k \approx 0.1 - 0.2 \text{ \AA}^{-1}$)の高さは $\langle S^2 \rangle_e / M_w$ に逆比例する。したがって、a-PSの方がa-PMMAよりも $\langle S^2 \rangle_e$ が大きくなる(何れも $M_w \approx 10^4$)。しかし、Fig. 1の結果では、両者の $\langle S^2 \rangle_e$ は($M_w \approx 10^4$ で)ほぼ等しい。

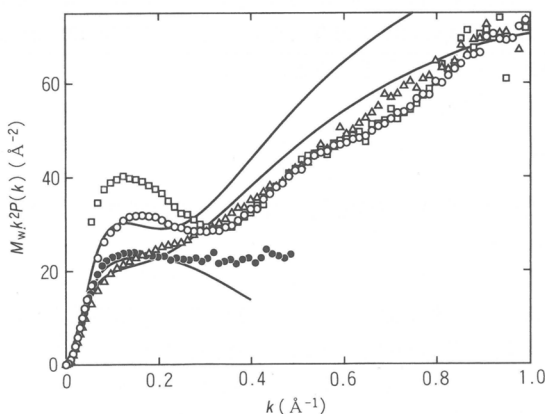


Fig. 3 Kratky plots of the scattering function $P(k)$: (●) a-PS ($M_w = 1.01 \times 10^4$) in cyclohexane at 34.5°C ; (○) a-PMMA ($M_w = 1.09 \times 10^4$) in acetonitrile at 44.0°C ; (△) i-PMMA ($M_w = 1.07 \times 10^4$) in acetonitrile at 28.0°C ; (□) s-PMMA ($f_r = 0.92$, $M_w = 3.76 \times 10^4$) in acetonitrile at 44.0°C ; (—) HW theory (for ●, ○, △).

また、 $x_w \approx 50$ 付近のa-PMMAの $\langle S^2 \rangle_e / x_w$ の極大を、RISモデルで説明しようとする、対応するKratkyプロットの理論値が $k \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で振動する¹⁶⁾。これは、s-PMMAについても同様である¹⁶⁾。実際、このような振動は、Kirste ら^{17,18)}の実験で初めて見出され、その後Flory ら¹⁹⁾に

よって、RISモデルによる説明が行われた。しかし、スリット補正を必要とするKratkyカメラを用いたKirsteらの実験結果は、特に k の大きい領域で信ぴょう性が低い。事実、我々の実験値、HW理論値何れにも、第2の極大極小は存在せず、 $k \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に変曲点が現れる。(RIS理論値が振動するのは、RIS鎖の内部回転角が離散化されているためである。) なお、i-PMMAのKratkyプロットは k と共に単調増加するのみである。

4.3 定常輸送係数 $[\eta]_0$ と D_0

Floryの高分子溶液論の枠内では、 Θ 点における高分子の還元流体力学的(モル)体積 Φ_0 と還元流体力学的半径 ρ_0^{-1} は、高分子の種類、その分子量 M 、溶媒、温度に依らない普遍定数である。ただし、一般に、 Φ と ρ^{-1} は、それぞれ固有粘度 $[\eta]$ と並進拡散係数 D から次式で定義される。

$$\Phi = V_H / \langle S^2 \rangle^{3/2} \quad ([\eta] = 6^{3/2} V_H / M) \quad (9)$$

$$\rho^{-1} = R_H / \langle S^2 \rangle^{1/2} \quad (D = k_B T / 6 \pi \eta_0 R_H) \quad (10)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η_0 は溶媒粘度である。Table 1の5つの高分子について求めた、 $M_w \rightarrow \infty$ の Φ_0 と ρ_0 の極限 $\Phi_{0,\infty}$ と $\rho_{0,\infty}$ の(分子量分布の補正をした)値をTable 2にまとめた^{20,21)}。 $\rho_{0,\infty}$ についてはHW理論値も示した。 $\rho_{0,\infty}$ の実験値も理論値も系依存性は小さいが、Kirkwood値³⁾ 1.505およびZimm値³⁾ 1.479よりも小さい。(HW理論²²⁾では、 $\rho_{0,\infty}$ は普遍定数ではない。) 一方、 $\Phi_{0,\infty}$ はKirkwood値³⁾ $2.862 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ より小さく、かつ実験誤差を越えて

Table 2 Values of $\Phi_{0,\infty}$ and $\rho_{0,\infty}$ for various flexible polymers

Polymer(f_i)	Solvent	Temp(°C)	$10^{-23} \Phi_{0,\infty} (\text{mol}^{-1})$	$\rho_{0,\infty}$	$\rho_{0,\infty}(\text{calc})$
a-PS (0.59)	Cyclohexane	34.5	2.79 ± 0.08	1.26 ± 0.01	1.35
	<i>trans</i> -Decalin	21.0	2.75 ± 0.09	1.27 ± 0.01	1.35
a-PMMA (0.79)	Acetonitrile	44.0	2.34 ± 0.06	1.29 ± 0.02	1.34
	<i>n</i> -Butyl chloride	40.8	2.60 ± 0.06	1.24 ± 0.02	1.34
i-PMMA (0.01)	Acetonitrile	28.0	2.58 ± 0.11	1.25 ± 0.01	1.35
PIB	Isoamyl isovalerate	25.0	2.71 ± 0.06	1.27 ± 0.01	1.36
PDMS	Bromocyclohexane	29.5	2.79 ± 0.04	1.28 ± 0.02	1.37

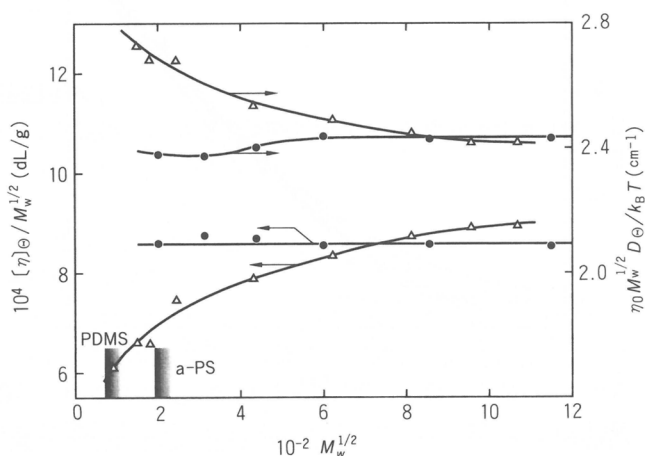


Fig. 4 Stockmayer—Fixman plots of $[\eta]_0$ and D_0 : (●) a-PS in cyclohexane at 34.5°C; (△) PDMS in bromocyclohexane at 29.5°C.

系に依存する。すなわち、 $\Phi_{\theta, \infty}$ は明らかに普遍定数ではない。

Fig. 4 に、a-PSとPDMSの $[\eta]_{\theta}$ と D_{θ} のStockmayer-Fixman プロットを示す^{23~25)}。a-PSとは対照的に、PDMSの場合、 $\langle S^2 \rangle_{\theta}$ が $M_w(x_w)$ に比例するガウス鎖領域(図の縦線より右側)でも、 $[\eta]_{\theta}/M_w^{1/2}$ と $M_w^{1/2}D_{\theta}$ は一定値に到達しない。すなわち、 Φ_{θ} と ρ_{θ}^{-1} は、 M_w の減少と共に減少し、いわゆる“素抜け効果”が存在する。これは、Floryの溶液論の大前提の一つが崩れることを意味する。HW理論に基づく解析結果によれば、PDMSの d_0 は化学構造から考えられる値よりも小さく(~ 2 Å)、ビーズ表面の非滑り境界条件が破れている²⁵⁾。PDMSの素抜け効果はこのことによる。また、PDMSはガラス転移温度 T_g が低く、一般に柔らかいといわれているが、 λ^{-1} はa-PSと同程度で^{25,26)}、個々の鎖はPIB²⁷⁾程柔らかくはない。これも、滑り境界条件(分子間力が小さい)のためである。

5. 摂動鎖—排除体積効果

5.1 回転半径膨張因子 α_s

TP理論では、 α_s は排除体積パラメータ z のみの関数であるのに対し、HW鎖の α_s は、(分子内)修正排除体積パラメータ $\bar{z}$ の関数となる^{28~30)}。すなわち、

$$\alpha_s = \alpha_s(\bar{z}) \quad (11)$$

$$\bar{z} = (3/4)K(\lambda L)z \quad (12)$$

ここで、 K は λL のみの関数で、 $\lambda L = 0 \rightarrow \infty$ の時、 $K = 0 \rightarrow 4/3(z = 0 \rightarrow z)$ となり、鎖の固さの影響を表す。また、従来の z は次のように書かれる。

$$z = (3/2\pi)^{3/2}(\lambda B)(\lambda L)^{1/2} \quad (13)$$

$$B = \beta / a^2 c_{\infty}^{3/2} \quad (14)$$

$$c_{\infty} = \lim_{\lambda L \rightarrow \infty} (6 \lambda \langle S^2 \rangle_0 / L) \\ = [4 + (\lambda^{-1} \tau_0)^2] / [4 + (\lambda^{-1} \kappa_0)^2 + (\lambda^{-1} \tau_0)^2] \quad (15)$$

ここで、 β はビーズ間二体クラスター積分(有効排除体積)、 a は相隣るビーズ間距離である。これ

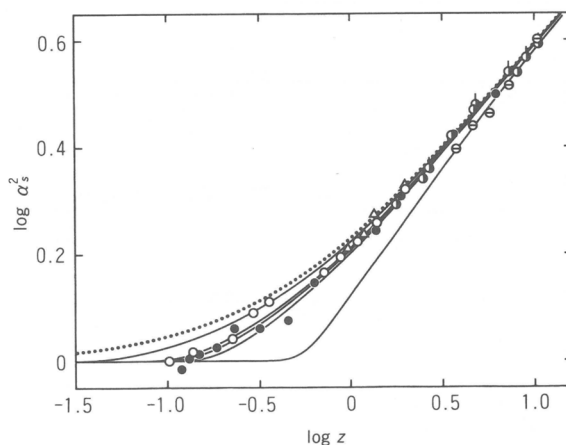


Fig. 5 Double-logarithmic plots of α_s^2 vs. z : (●) a-PS in toluene at 15.0°C; (○, ●) a-PS in benzene at 25.0°C; (●: Y. Miyaki); (○) a-PMMA in acetone at 25.0°C; (⊖) a-PMMA in chloroform at 25.0°C; (△) PIB in *n*-heptane at 25.0°C; (—) HW theory (Domb—Barrett with $z \rightarrow \bar{z}$); (⋯) TP theory (Domb—Barrett).

を「準TP理論」と呼ぶことにする。 $M \rightarrow \infty$ の極限で、 $\tilde{z} \rightarrow z$ となり、準TP理論は従来のTP理論と一致する。

Fig. 5 に、種々の M_w の a-PS と a-PMMA、 PIB の、種々の溶媒中における、 α_s^2 対 z の両対数プロットを示す^{31~34)}。ここで、式(2)の要請が満たされるような溶媒条件を選び、式(1)から α_s^2 を計算した。また、 α_s の関数形として、便宜上、Domb-Barrett の式³⁵⁾を採用して理論値を計算した。図からわかるように、 z したがって、 M_w の大きい ($\geq 10^6$) 領域を除いて、 α_s は z のみの関数とはならない。すなわち、ガウス鎖に対するTP理論が成り立たない。一般に、実験値も、HW理論値もTP理論値よりも小さい。これは鎖の固さによる。これに対し、 α_s^2 を $\tilde{z}$ に対して両対数プロットすると、Fig. 6 に示すとおり、データ点はほぼ1本の曲線上に乗る^{31~34)}。すなわち、準TP理論が要求するとおり、 α_s は高分子の種類、分子量、溶媒、温度に依らず、 $\tilde{z}$ のみの関数となる。

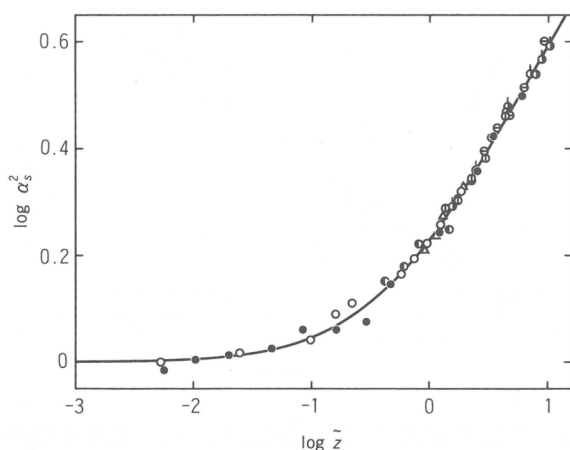


Fig. 6 Double-logarithmic plots of α_s^2 vs. $\tilde{z}$: (●) a-PS in MEK at 35.0°C; (○) a-PMMA in nitroethane at 30.0°C. The other symbols and solid curve have the same meaning as those in Fig. 5.

5.2 粘度半径膨張因子 α_η

粘度半径膨張因子 α_η と見掛けの粘度半径膨張因子 $\bar{\alpha}_\eta$ を次式で定義する。

$$[\eta] = [\eta]_0 \alpha_\eta^3 = [\eta]_\infty \bar{\alpha}_\eta^3 \quad (16)$$

ここで、

$$[\eta]_0 = 6^{3/2} \Phi_0 (\langle S^2 \rangle_0^{3/2} / M) \quad (17)$$

$$[\eta]_\infty = 6^{3/2} \Phi_\infty (\langle S^2 \rangle_\infty^{3/2} / M) \quad (18)$$

ただし、式(17)中の $[\eta]_0$ と Φ_0 は、それぞれ、一般的非摂動状態における $[\eta]$ と Φ の値である。

4.3節で述べたように、 Φ_∞ は高分子-溶媒系に依存し、普遍定数ではない。したがって、たとえ式(2)の要請が満たされていても、 Φ_0 と Φ_∞ は必ずしも等しくない。したがって、 $[\eta]_0$ と $[\eta]_\infty$ も、 α_η と $\bar{\alpha}_\eta$ も一般には等しくない。そこで、次のように、係数 C_η と α_Φ を導入する。

$$\bar{\alpha}_\eta^3 = C_\eta \alpha_\eta^3 = C_\eta \alpha_\Phi \alpha_s^3 \quad (19)$$

$$C_\eta = \Phi_0 / \Phi_\infty \quad (20)$$

$$\alpha_\Phi = \Phi / \Phi_0 \quad (21)$$

α_η のHW理論に対しても，準TP理論が成り立つとすると，次式が得られる．

$$\alpha_\eta = \alpha_\eta(\bar{z}) \quad (22)$$

$$\alpha_\phi = \alpha_\phi(\bar{z}) \quad (23)$$

$$\bar{\alpha}_\eta^3 = C_\eta f(\alpha_s) \quad (24)$$

ここで， f は α_s のみの関数である．

Fig. 7 に，a-PSとa-PMMAの $\bar{\alpha}_\eta^3 = ([\eta]/[\eta]_0)$ 対 α_s^3 の両対数プロットを示す^{32~34)}．図からわかるように，a-PSのデータ点はほぼ1本の曲線(実線)に乗る．これに対し，a-PMMAの各溶媒中でのデータ点は，それぞれ別の曲線(破線)に乗り，かつ，何れもa-PSに対する実線よりも

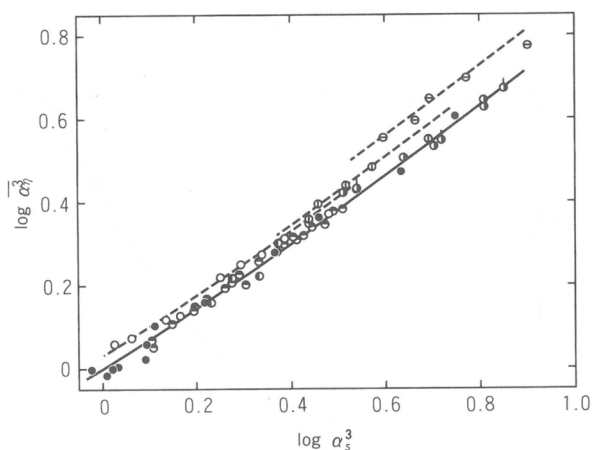


Fig. 7 Double-logarithmic plots of $\bar{\alpha}_\eta^3$ vs. α_s^3 : (●)a-PS ($M_w > 10^7$) in cyclohexane at 36.0~55.0 °C(Y. Miyaki). The other symbols have the same meaning as those in Figs. 5 and 6.

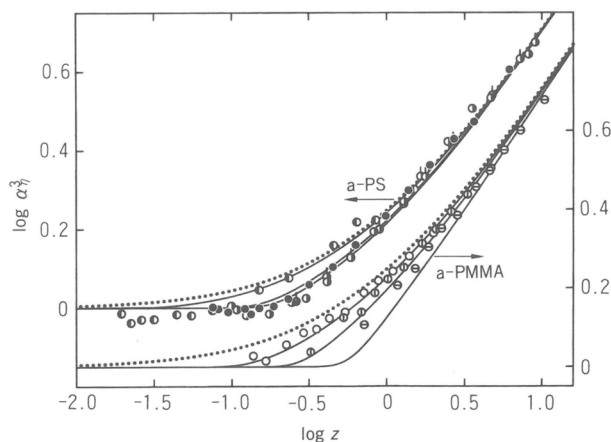


Fig. 8 Double-logarithmic plots of $\bar{\alpha}_\eta^3$ vs. z : (—) HW theory (Barrett with $z \rightarrow \bar{z}$) ; (···) TP theory (Barrett). The symbols have the same meaning as those in Figs. 5 and 6.

上方にずれる。このことから、a-PSに対しては $C_\eta = 1$ と置いてよいが、a-PMMAの $C_\eta (> 1)$ は溶媒に依存すると見なさなければならない。このようにして、図の破線の実線からのずれより、a-PMMAの各溶媒中における C_η を求めることができる。 C_η が決まれば、 $\alpha_\eta^3 (= C_\eta^{-1} \overline{\alpha_\eta^3})$ が求まる。

Fig. 8 に、a-PSとa-PMMAの α_η^3 対 z の両対数プロットを示す^{32~34)}。ここで、理論値は、 α_η の関数形として、便宜上、Barrettの式³⁶⁾を採用して計算した。 α_s の場合と同様、同じ理由で、 α_η も z のみの関数とはならない。しかし、Fig. 9 に示すとおり、 α_η も z のみの関数となる^{32~34)}。[Fig. 9 には、PIBに対するデータ($C_\eta = 1$)³²⁾ も含まれている。] Fig. 9 の結果は、 $[\eta]_0$ に素抜け効果のない、これら3つの高分子では、 α_η にも素抜け効果がないことをも意味する。

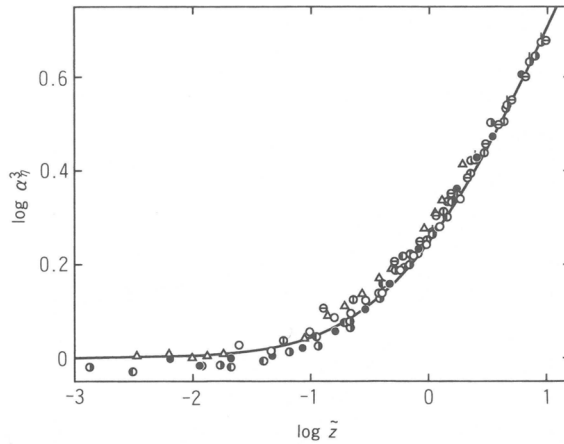


Fig. 9 Double-logarithmic plots of α_η^3 vs. z . The symbols have the same meaning as those in Figs. 5 and 6, and the solid curve, as that in Fig. 8.

5.3 第2ビリアル係数 A_2 と貫入関数 Ψ

A_2 に対するHW理論では、鎖の両末端ビーズを中間ビーズと区別して、末端効果をも考慮し、一般に A_2 を次のように書く³⁷⁾。

$$A_2 = A_2^{(HW)} + A_2^{(E)} \quad (25)$$

ここで、 $A_2^{(E)}$ は末端効果を表す項であり、 $A_2^{(HW)}$ はそれのない(同一ビーズからなる)HW鎖の A_2 で、鎖の局所形態と固さの影響を含む。

$A_2^{(HW)}$ は次の形に書ける。

$$A_2^{(HW)} = 4 \pi^{2/3} N_A (\langle S^2 \rangle^{3/2} / M^2) \Psi^{(HW)} \quad (26)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 $\Psi^{(HW)}$ はHW鎖の貫入関数³⁾で、次式で与えられる^{28,37)}。

$$\Psi^{(HW)} = (6 \lambda \langle S^2 \rangle_0 / c_\infty L)^{-3/2} (z / \alpha_s^3) h(\bar{z}, \bar{z}) \quad (27)$$

式(27)中の z は、式(12)で与えられる分子内修正排除体積パラメータであり、 $\bar{z}$ は次式で与えられる分子間修正排除体積パラメータである。

$$\bar{z} = [Q(\lambda L) / 2.865] z \quad (28)$$

ここで、 Q は λL のみの関数で、 $\lambda L \rightarrow \infty$ の時、 $Q \rightarrow 2.865$ となり、 K と同様、鎖の固さの影響を表す。

また、 $A_2^{(E)}$ は次の形に書ける³⁷⁾。

$$A_2^{(E)} = a_1 M^{-1} + a_2 M^{-2} \quad (29)$$

ここで、 a_1 と a_2 は、末端ビーズが関与する二体クラスター積分を含むが、 M には依らない係数であるので、 M の大きい領域では $A_2^{(E)} = 0$ となる。明らかに(TP理論同様)、 Θ 点では $\beta = 0$ 、したがって $A_2^{(HW)} = 0$ であるので、

$$A_{2,\Theta} = A_2^{(E)} \quad (30)$$

となる。したがって、 M の大きい領域で $A_2 = 0$ となる温度を、 Θ 点と再定義しなければならない。これは、 Θ 点で $A_2 = 0$ という、Floryの Θ 状態の普遍性に反する結論である。

式(27)からわかるように、 $\Psi^{(HW)}$ は単一の排除体積パラメータ(z , $\bar{z}$, あるいは $\bar{\bar{z}}$)のみの関数とはならない。すなわち、末端効果 $A_2^{(E)}$ を無視しても、 A_2 に対してはTP理論も、準TP理論も成り立たない。 $M \rightarrow \infty$ の極限でのみ、 $A_2^{(E)} = 0$ 、 $\Psi^{(HW)} = (z/\alpha_s^3)h(z) = \Psi(\alpha_s)(z=\bar{z}=\bar{\bar{z}})$ となり、TP理論が成立する。

便宜上、まず $A_2^{(E)}$ について議論する。Fig.10に、a-PSの A_2 ($\text{cm}^3 \text{mol/g}^2$)対 M_w の両対数プロット

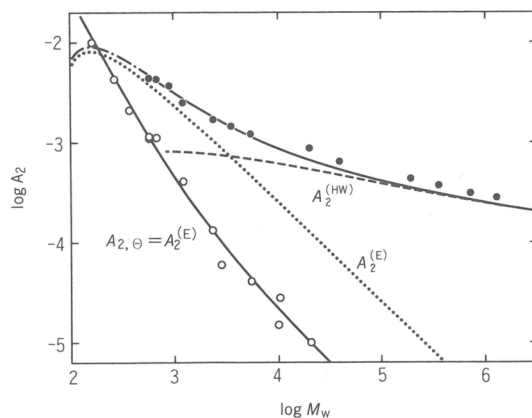


Fig.10 Double-logarithmic plots of A_2 (in $\text{cm}^3 \text{mol/g}^2$) vs. M_w for a-PS : (○) in cyclohexane at $34.5^\circ\text{C}(\Theta)$; (●) in toluene at 15.0°C (see text).

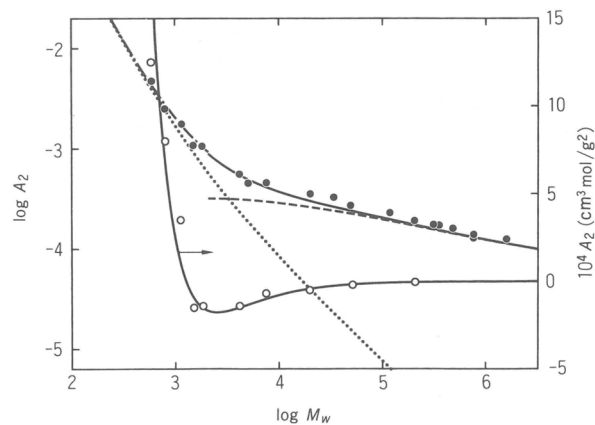


Fig.11 Double- and semi-logarithmic plots of A_2 vs. M_w for a-PMMA : (○) in acetonitrile at $44.0^\circ\text{C}(\Theta)$; (●) in acetone at 25.0°C (see text).

を示す^{38,39)}. $M_w \leq 5 \times 10^4$ で, $A_{2,\theta} \neq 0$ となり, $M_w \leq 10^3$ では, M_w の減少と共に, $A_{2,\theta}$ は急激に増大する. この増大は, 良溶媒(トルエン)系においても見られる. 図に示すとおり, これらは $A_2^{(E)}$ 項によって説明できる. すなわち, 図中, 2本の実線(と鎖線)は, それぞれの理論値を表し, 破線と点線は, 良溶媒系の A_2 理論値に対する $A_2^{(HW)}$ と $A_2^{(E)}$ の寄与を表す. Fig.11は, a-PMMAに対する同様のプロットを示す⁴⁰⁾. この場合, 特徴的なことは, $A_{2,\theta}$ が $1.5 \times 10^3 \leq M_w \leq 2.0 \times 10^5$ で負となり, $M_w \approx 2 \times 10^3$ で極小となることである. しかし, 図に示すとおり, これも $A_2^{(E)}$ 項で説明できる.

次に, $\Psi^{(HW)}$ について議論する. Fig.12とFig.13に, それぞれ, a-PSとa-PMMAの $\Psi^{(HW)}$ の理論

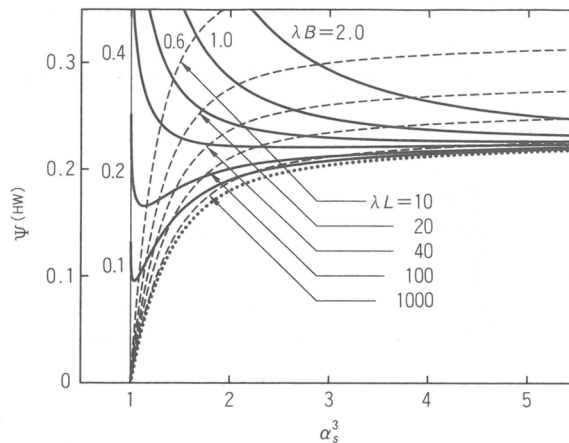


Fig.12 Plots of the theoretical $\Psi^{(HW)}$ vs. α_s^3 for a-PS (see text).

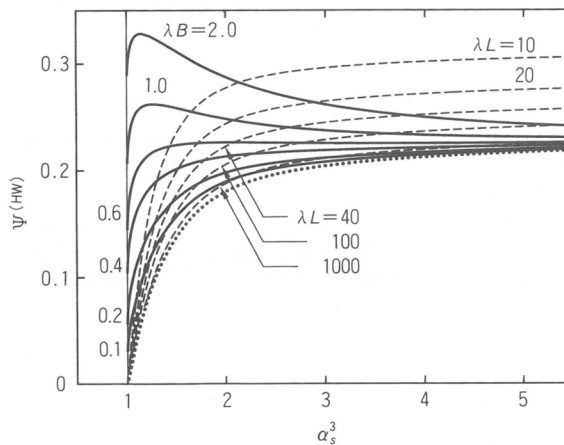


Fig.13 Plots of the theoretical $\Psi^{(HW)}$ vs. α_s^3 for a-PMMA (see text).

値を α_s^3 に対してプロットした^{37,40,41)}. 実線は, 溶媒条件(B)一定で, L (したがって M_w)を変えた時の理論値を, また破線は, L 一定で, B を変えた時の理論値を表す. 何れも, 点線で示したTP理論値よりも大きく, α_s のみの関数とはならない. 特に, $\alpha_s = 1$ の近傍で, α_s の減少($\rightarrow 1$)と共に, a-PSの $\Psi^{(HW)}$ は増大するのに対し, a-PMMAのそれは減少する. このような違いは, 式(27)中の

$\langle S^2 \rangle_0$ の振舞い，すなわち鎖の局所形態(および固さ)の違いから生じる。

Fig.14とFig.15に，それぞれ，a-PSとa-PMMAに対する $\Psi^{(HW)}$ の実験値をプロットした^{38,40,41)}。ここで，点線はTP理論値を表し，実線と破線でデータ点を滑らかにつないだ。両者の $\Psi^{(HW)}$ の特徴的な振舞いは，Fig.12とFig.13の理論予測と半定量的に一致する。特に，a-PS-トルエン(15.0°C)系とa-PMMA-アセトン(25.0°C)系の λB は，それぞれ0.26と0.22でほぼ等しいにもかかわらず，両者の $\Psi^{(HW)}$ の振舞いは著しく異なる。すなわち，前者の $\Psi^{(HW)}$ は， α_s (したがって M_w)の減少と共に

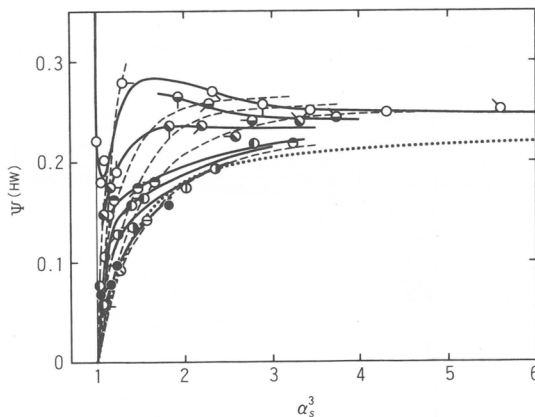


Fig.14 Plots of $\Psi^{(HW)}$ vs. α_s^3 for a-PS : (○) in toluene at 15.0°C ; (◐) in *n*-butyl chloride at 15.0°C ; (●) in 4-*tert*-butyltoluene at 50.0°C ; (◐) in cyclohexane (CH) at 55.0°C ; (◑) in CH at 50.0°C ; (◒) in CH at 45.0°C ; (◓) in CH at 42.0°C ; (◔) in CH at 40.0°C ; (◕) in CH at 38.0°C ; (◖) in CH at 36.0°C ; various directions of pips indicate different values of M_w .

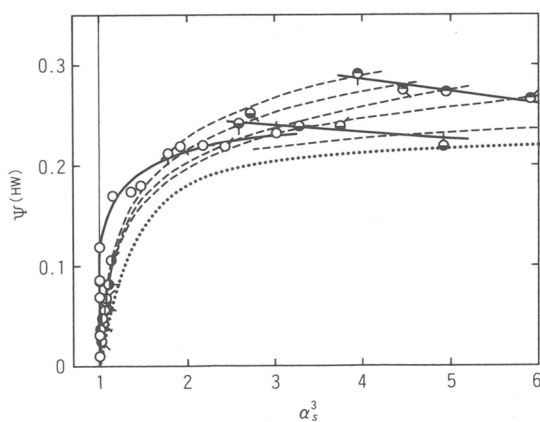


Fig.15 Plots of $\Psi^{(HW)}$ vs. α_s^3 for a-PMMA : (○) in acetone at 25.0°C ; (◐) in chloroform at 25.0°C ; (●) in nitroethane at 30.0°C ; (◐) in acetonitrile at 55.0°C ; (◑) in acetonitrile at 50.0°C ; (◒) in acetonitrile at 47.0°C (see legend for Fig.14).

増大し、極大極小を経て再び増大し、 $\alpha_s = 1$ で無限大へ発散する。これに対して、後者の $\Psi^{(HW)}$ は、 α_s の減少と共に減少し、 $\alpha_s = 1$ で0に向かって落ち込む。これらの $\Psi^{(HW)}$ の変動は、 $\lambda B = 0.2$ の、それぞれの理論曲線(Fig.12とFig.13)とほぼ一致する。

6. 結 言

希薄溶液では、 Θ 点以下の α_s 、すなわち、いわゆるコイル-グロビュル転移の問題^{39,42)}を始め、摩擦半径(流体力学的半径 R_H)膨張因子 α_H など、未解決の問題が若干残っている。しかし、静的物性と定常輸送過程に関しては、高分子溶液学の新しい枠組みがほぼ完成されつつある。他方、HW理論に基づく希薄溶液の動の実験には、最近着手したところであるが、すでに新しい局面が展開しつつある⁴³⁾。当然のことながら、将来、この枠組みは濃厚系へ拡張され、高分子系全般における、ガウス鎖予測-普遍性-の破れの解明に発展しなければならない。これは「構造と物性」という、古くて新しい問題である。

文 献

- 1) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- 2) P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", John Wiley & Sons, New York, 1969.
- 3) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row, New York, 1971.
- 4) H. Yamakawa, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 23 (1984).
- 5) H. Yamakawa, "Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems", ed. M. Nagasawa, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 21.
- 6) T. Konishi, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Polym. J.*, **20**, 175 (1988).
- 7) T. Konishi, T. Yoshizaki, J. Shimada, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **22**, 1921 (1989); and succeeding papers.
- 8) O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim.*, **68**, 1106 (1949).
- 9) T. Konishi, T. Yoshizaki, T. Saito, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **23**, 290 (1990).
- 10) Y. Tamai, T. Konishi, Y. Einaga, M. Fujii, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **23**, 4067 (1990).
- 11) M. Kamijo, N. Sawatari, T. Konishi, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **27**, 5697 (1994).
- 12) H. Koyama, T. Yoshizaki, Y. Einaga, H. Hayashi, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **24**, 932 (1991).
- 13) T. Yoshizaki, H. Hayashi, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 4037 (1993).
- 14) T. Yoshizaki, H. Hayashi, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **27**, 4259 (1994).
- 15) K. Horita, T. Yoshizaki, H. Hayashi, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **27**, 6492 (1994).
- 16) K. Nagasaka, T. Yoshizaki, J. Shimada, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **24**, 924 (1991).
- 17) R. G. Kirste, W. Wunderlich, *Makromol. Chem.*, **73**, 240 (1964).
- 18) W. Wunderlich, R. G. Kirste, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **68**, 646 (1964).
- 19) D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Macromolecules*, **9**, 299 (1976).
- 20) T. Konishi, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **24**, 5614 (1991).
- 21) N. Sawatari, T. Konishi, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, submitted.
- 22) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, *J. Chem. Phys.*, **91**, 7900 (1989).
- 23) Y. Einaga, H. Koyama, T. Konishi, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **22**, 3419 (1989).

- 24) T. Yamada, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **25**, 377 (1992).
- 25) T. Yamada, H. Koyama, T. Yoshizaki, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 2566 (1993).
- 26) T. Yamada, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **25**, 1487 (1992).
- 27) F. Abe, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **24**, 4423 (1991).
- 28) H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2843 (1972).
- 29) H. Yamakawa, J. Shimada, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2607 (1985).
- 30) J. Shimada, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **85**, 591 (1986).
- 31) F. Abe, Y. Einaga, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 1884 (1993).
- 32) F. Abe, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 1891 (1993).
- 33) F. Abe, K. Horita, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **27**, 725 (1994).
- 34) K. Horita, F. Abe, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 5067 (1993).
- 35) C. Domb, A. J. Barrett, *Polymer*, **17**, 179 (1976).
- 36) A. J. Barrett, *Macromolecules*, **17**, 1566(1984).
- 37) H. Yamakawa, *Macromolecules*, **25**, 1912 (1992).
- 38) Y. Einaga, F. Abe, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 6243 (1993).
- 39) H. Yamakawa, F. Abe, Y. Einaga, *Macromolecules*, **27**, 5704 (1994).
- 40) F. Abe, Y. Einaga, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **27**, 3262 (1994).
- 41) H. Yamakawa, F. Abe, Y. Einaga, *Macromolecules*, **26**, 1898 (1993).
- 42) H. Yamakawa, *Macromolecules*, **26**, 5061 (1993).
- 43) Y. Takaeda, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **27**, 4248 (1994).

非水系モノマーの表面グラフト重合

宇山 良公^{*1}, 森 勝^{*2}, A.Hoebergen^{*1}, 筏 義人^{*1}

Y. Uyama M. Mori

Y. Ikada

1. 緒 言

高分子材料の表面修飾は、多くの分野で重要である。プラズマを使った表面酸化法あるいは表面改質法は工業的にも最も広く応用されている。フッ素系やシリコン系の疎水性モノマーのプラズマ重合により高分子表面に薄膜を形成させる方法も数多く研究されている。プラズマ処理により高分子材料表面に重合活性種を導入し、そこから種々のモノマーをグラフト重合する方法は緻密な分子設計が可能であり、機能性高分子表面を生み出すために有効なように思われるが、その研究例は少ない¹⁾。その理由の一つは、グラフト化表面のキャラクタリゼーションが困難なためであろう。

われわれはこれまでに、種々の方法で導入した高分子ペルオキシドを親水性モノマーのグラフト重合に利用してきた^{2~7)}。しかし、親水性モノマーではなく、疎水性モノマーをグラフト重合すれば、例えば、親水性表面にフッ素系モノマーをグラフト重合すると撥水性表面が得られ、エポキシモノマーをコンポジット用強化繊維にグラフト重合すると、そのコンポジット材料における強化用繊維とエポキシ樹脂との接着性を向上できると考えられる。ここでは、非水系モノマーをプラズマ処理した種々の基質高分子に表面グラフト重合した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料

親水性のフィルムとしてポリビニルアルコール(PVA)とセルロースを用いた。両フィルムとも膜厚は10~15 μ mであり、いずれも、メタノールで20時間Soxhlet抽出により精製して実験に供した。高強度繊維として超高弾性率ポリエチレン(UHMPE, 東洋紡製ダイニーマ[®])、およびアラミド繊維(ケブラー[®])を試料に用いた。非水系モノマーとして、ダイキン工業(株)より提供された2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート(5FMA)および市販のメタクリル酸グリシジル(GMA)を用いた。他の試薬は市販の特級品を精製することなく使用した。

2.2 プラズマ処理

コロナ放電処理はBlythe ら⁸⁾と同様の装置を用い、15kVを印加した電極間に試料フィルムを置き、乾燥空気下で一定時間放電処理を行った。グロー放電処理は、島津製作所製ベルジャー型プラズマ処理装置(LCVD-12型)を用い、Arガス中にて0.03Torrのガス圧下で一定時間放電処理をおこなった²⁾。

2.3 グラフト重合

グロー放電あるいはコロナ放電によりプラズマ処理した高分子試料をモノマー溶液に浸漬して脱気封管した後、50~70℃に一定時間加熱することによってグラフト重合を行った。また、脱気工程を経ずに重合を進行させるため、少量のリボフラビンをモノマー溶液中に添加し、高圧水銀灯(1 kW, Riko-1000 HL型)よりUV照射するグラフト重合も行った。

^{*1} 京大学生体医療工学研究センター

^{*2} 兵庫県立工業技術センター

2.4 グラフト化フィルムの表面分析

グラフト化フィルム表面のキャラクタリゼーションはXPS測定と液滴法による接触角測定により行った. poly5FMAのグラフト密度の測定はFT-IRを利用し, あらかじめ5FMAとKBrの混合割合を変えて得た検量線を用いた.

3. 結果と考察

3.1 セルロースおよびPVAへの5FMAのグラフト重合

疎水性の5FMAモノマーのPVAやセルロースなどの親水性フィルムへのグラフト重合は, モノマー溶液の組成によって大きく影響されることがわかった. 5FMAに水, エタノール, メタノールなどを種々の割合で混合したモノマー溶液中にPVAフィルムを浸漬してグラフト重合したフィルム表面の接触角変化を重合時間に対してプロットした結果を図1に示す. 5FMAのみで重合し

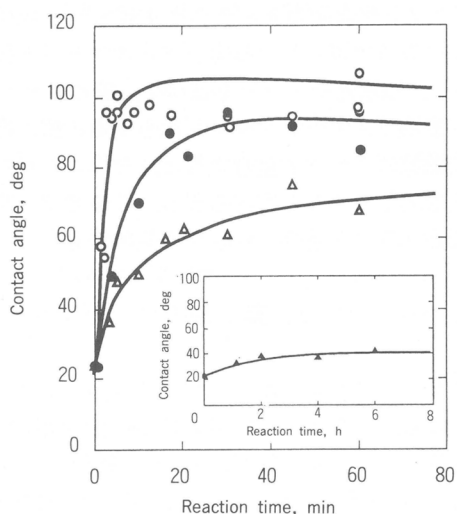


図1 Increase in contact angle with the reaction time at 70°C for PVA films in different reaction media : (O), ethanol/water/5FMA (65/25/10 by vol.); (Δ), ethanol/5FMA (90/10 by vol.); (●), methanol/5FMA (90/10 by vol.); (▲), 5FMA (inset).

表1 F/C stoichiometries of the PVA films grafted in pure monomer

Sample	Corona discharge time, min	Reaction time, h	Contact angle, deg	XPS angle, deg	F/C
P 5FMA			100	90	0.79
virgin PVA	2	0	25	90	0
PVA-graft	2	20	36	90	0.19
PVA-graft	2	20	36	60	0.48
PVA-graft	2	20	36	45	0.70
PVA-graft	2	20	36	15	0.76

た場合、6時間加熱しても表面の接触角はほとんど変化しないが(図1の内挿図)、エタノール/水/5 FMAの混合容積比が65/25/10の場合には、5分間以内の重合時間で接触角が約 100° にまで増加し撥水性表面の得られたことがわかる。5 FMAのみでグラフト重合したPVAフィルムのXPS測定の結果を表1に示す。表よりわかるように、接触角は 36° と低い値を示しているにもかかわらず、F/C比はXPS測定角を小さくするほど増加しており、 15° ではpoly 5 FMAとほぼ同じ値になることがわかる。この結果は、poly 5 FMAのグラフト鎖がPVAフィルムの極表面層に局在していて、表面の水滴は表面近傍のpoly 5 FMA鎖とのみ相互作用しているためと思われる。

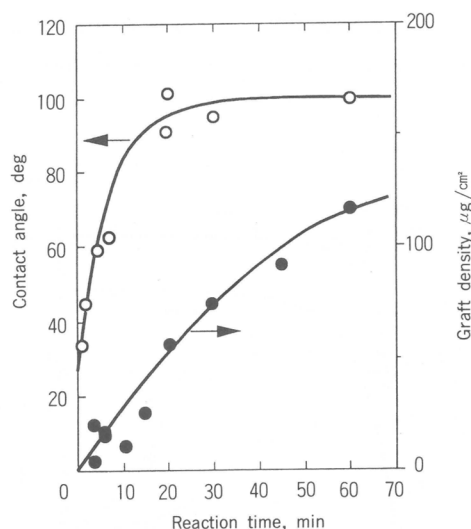


図2 Increase in contact angle and graft density with the reaction time for the PVA film (2 min corona discharge and 70°C).

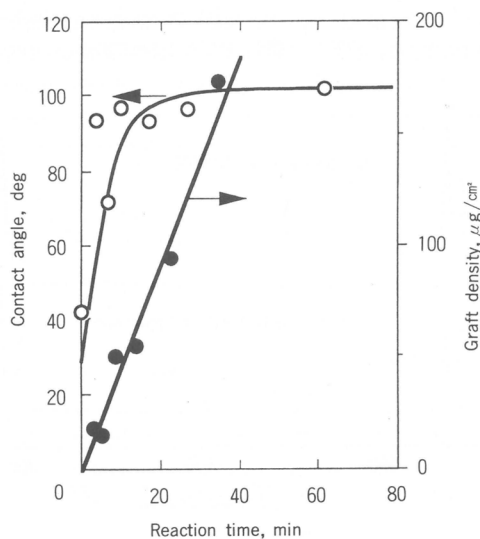


図3 Increase in contact angle and graft density with the reaction time for the cellulose film (2 min corona discharge and 50°C).

図2および図3に、エタノール/水/5 FMAの混合比が65/25/10のモノマー溶液を用いてグラフト重合を行った結果を示す。PVAおよびセルロースフィルムへのグラフト重合時間を変え、接触とグラフト密度を測定した。いずれの場合でも10分以内の重合時間で表面の接触角が約100°になり、重合時間を長くしても一定の高い接触角を示すことがわかる。一方、グラフト密度は重合時間とともにほぼ直線的に増加している。これは、短時間のグラフト重合によってすでに基質表面層がpoly 5 FMAで覆われてしまい、それ以上に重合しても表面層内部にグラフト化が進行するだけのためと考えられる。図4に、コロナ放電による前処理時間を変えてグラフト重合を行った結果を示す。図よりわかるように、PVA、セルロースフィルムともに2分間の処理時間で高い撥水性表面の得られることがわかる。コロナ放電処理を行った後のフィルム、およびさらにそれに表面グラフト重合を行った後のフィルムに対しても、力学的強度の変化は認められなかった。

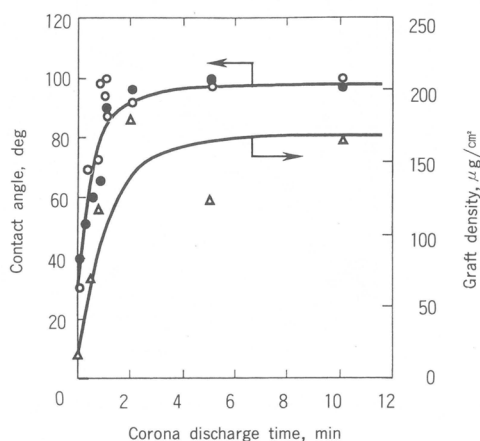


図4 Increase in contact angle and graft density with the corona discharge time. (○, △), Cellulose film(30min reaction time, 50°C). (●), PVA film(30min reaction time, 70°C).

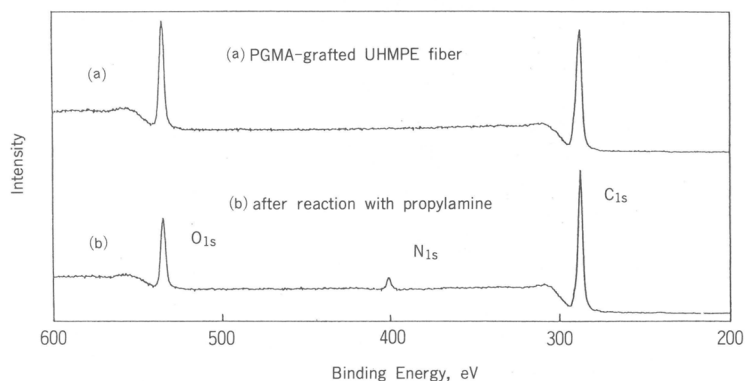


図5 XPS spectra of the PGMA-grafted UHMPE fiber(a) and the PGMA-grafted UHMPE fiber after reaction with propylamine for 4 h(b)(graft polymerization:30 s plasma exposure, 10 vol% GMA soln, 30° C, and 4 h UV irradiation).

3.2 高強度繊維へのGMAグラフト重合

UHMPEとアラミド繊維は高強度で高弾性率をもつ繊維であり、複合材料の補強繊維として利用できる可能性があるが、マトリックスとの接着性に乏しいという欠点がある。そこで、UHMPE繊維にエポキシ基をもつGMAを光重合法により表面グラフトした。そのグラフト化表面のXPS測定結果を図5に示す。この O_{1s} スペクトルから明らかにUHMPE表面にPGMAグラフト鎖の存在していることがわかる。PGMAのエポキシ基は、アミン、カルボン酸、酸無水物などと反応することが知られているので、グラフト化表面をプロピルアミンと反応させた。その結果も図5に示した。そのXPSスペクトルにみられるように、アミンとの反応により N_{1s} に新しいピークが出現し、UV照射によるグラフト重合後にも、エポキシ基が分解せずにそのままの状態で存在していることがわかる。

図6にアラミド繊維へGMAをグラフト重合した結果を示す。繊維表面のグラフト密度の定量が

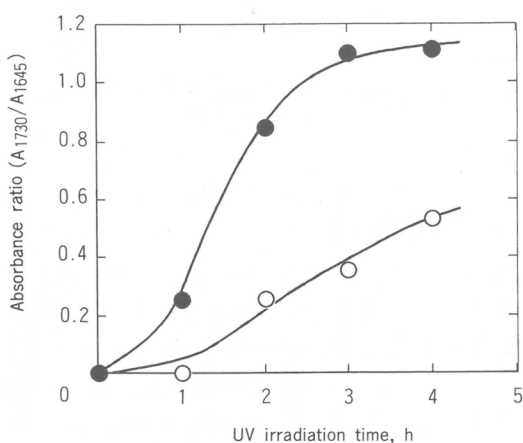


図6 Changes in the absorbance ratio of the carbonyl peak at 1730 cm^{-1} to the amide peak at 1645 cm^{-1} for the aramid fiber grafted with PGMA by UV irradiation for different times after plasma treatment for 60 s. ○ : 10 vol% GMA, ● : 20 vol% GMA

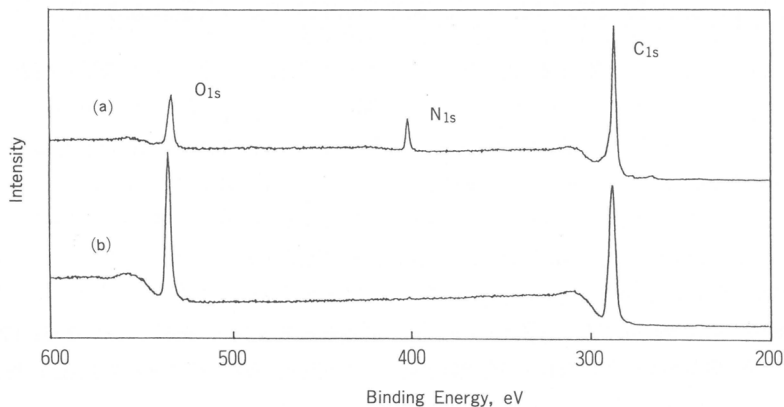


図7 XPS spectra of the virgin aramid fiber(a) and the PGMA-grafted aramid fiber(30 s plasma exposure, 10 vol% GMA soln, 30°C , and 2 h UV irradiation)(b).

困難であったため、ATR-FTIRの 1730cm^{-1} (PGMAのカルボニル基に帰属)と 1645cm^{-1} (アラミド繊維のカルボニル基に帰属)の吸光度比を測定した。その結果をUV重合時間に対して図6にプロットした。図より明らかなように、モノマー濃度の高いほど、またUV照射時間の長いほど、 A_{1730}/A_{1645} が増加しており、グラフト重合の進行していることを示している。PGMAを表面グラフト重合したアラミド繊維のXPS測定の一例を図7に示す。図より明らかなように、表面グラフト化繊維には N_{1s} のピークが消失し、 O_{1s} のピークが増大している。このことは、アラミド繊維表面層がPGMAのグラフト鎖で完全に覆われていることを示唆している。一方、同じ試料のATR-IRスペクトル(図8(b))には、PGMAに帰属される吸収のほか、アラミドに帰属される 1645cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)、 1545cm^{-1} (CNH)および 1320cm^{-1} (CNH)の吸収もみられる。XPSの測定深度が数nm、ATR-IRの測定深さが数百nmであることを考えあわせると、PGMAのグラフト鎖は繊維表面層に限られていると思われる。

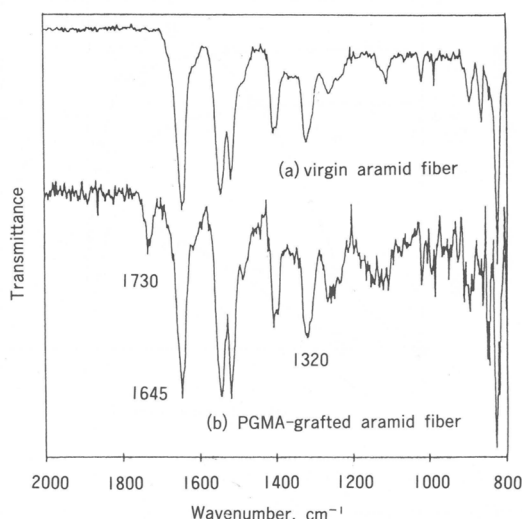


図8 ATR-FTIR spectra of the virgin aramid fiber (a) and the PGMA-grafted aramid fiber (30 s plasma exposure, 10 vol% GMA soln, 30°C , and 2 h UV irradiation) (b).

文 献

- 1) Chi-Ming Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", Carl Hanser Publishers, New York, 1994.
- 2) M. Suzuki, A. Kishida, H. Iwata, Y. Ikada, *Macromolecules*, **19**, 1804(1986).
- 3) Y. Uyama, Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 489(1990).
- 4) Y. Uyama, Y. Ikada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 619(1991).
- 5) H. Ichijima, T. Okada, Y. Uyama, Y. Ikada, *Makromol. Chem.*, **192**, 1213(1991).
- 6) H. Iwata, A. Kishida, Y. Hata, Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **26**, 3309(1986).
- 7) H. Iwata, M. Oodate, Y. Uyama, H. Amemiya, Y. Ikada, *J. Membr. Sci.*, **55**, 119(1991).
- 8) A. R. Blythe, D. Briggs, C. R. Kendall, D. G. Rance, V.J.I. Zichy, *Polymer*, **19**, 1273(1978).

ポリメタクリル酸メチルの電子捕捉と光分解

山本 雅英*, 土田 亮*, 坂井 亙*, 大北 英生*
M. Yamamoto A. Tsuchida W. Sakai H. Ohkita

1. 緒 言

近年、強力なレーザー光源の普及にともなって高密度光の利用が容易になり、多光子励起による光化学の研究が盛んになってきた。我々は高分子固体中における光電子移動や励起エネルギー移動について研究を進めているが、最近、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)固体中に芳香族分子を分散した系にエキシマーレーザーからの強力な光を照射することにより、電子を芳香族分子からPMMA固体中に放出し、極めて安定な芳香族分子カチオンラジカルを生成し、試料が着色することを見出した。この現象は新しい型のホトクロミズムであり^{1,2)}、すでに第44回本講演会で報告した³⁾。本報告では高分子の光反応の観点から、PMMA固体中での放出電子の挙動、電子捕捉およびそれによって惹起されるPMMAの分解反応について検討したので報告する。

2. PMMA媒体中における電子の挙動

2.1 芳香族分子の二光子イオン化

イオン化ポテンシャルの低い芳香族分子、*N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylene diamine(TMPD), *N,N,N',N'*-tetramethylbenzidine(TMB), perylene(pe)などをPMMA媒体中に分子分散し、この芳香族分子をエキシマーレーザーからのパルス光(308nmまたは351nm, 半値幅約20ns)で励起すると二光子イオン化が起こる。これにより電子をPMMA媒体に放出し、芳香族分子自身はカチオンラジカル(TMPD^{•+}, TMB^{•+}, Pe⁺)になる^{4,5)}。

光源にはエキシマーレーザー(Lambda Physik社製EMG101MSC型)を用いた。XeClガスを用いると308nmで約150mJ/パルス(半値幅17 ns)の出力を、XeFガスでは351nmで約60mJ/パルス(半値幅20ns)のパルス光を得る。ビームは10mm×23mmの長方形で出力するが、これを1mm×10mmの面積中に集光したとすると308nmでは約 4×10^{-6} Einstein/cm²の光子密度となる。いま、1mm×10mm×10mmのセルに、分子吸光係数 $\epsilon = 3 \times 10^3$ M⁻¹cm⁻¹、濃度 5×10^{-4} mol/lの色素溶液を入れ、 4×10^{-6} Einstein/cm²の光で照射する場合、分子1個当たり80個の光子を照射することになる。したがってレーザーパルス光を用いると容易に多光子励起が起こることが推察される。

TMPD分子は5.9 eVのイオン化ポテンシャルを有し、77 K剛体溶媒中で、励起三重項状態を経由した段階的二光子励起により容易に光イオン化が起こることが知られている^{6,7)}。いま351nmの励起光でTMPDを二光子励起する場合、¹TMPD*または³TMPD*を経由するときにはTMPDの到達する励起エネルギーは6.9 eVまたは6.4 eVとなり、放出電子は0.5~1 eVの過剰エネルギーをもつことになる。

試料は、精製したMMAモノマーに一定量の芳香族分子を溶解し、開始剤を添加し、熱重合することにより得た。具体的には、メタクリル酸メチル(MMA)に芳香族分子TMPD (0.12mM)とAIBA(0.5mM)を添加し、脱気下60℃で10時間、70℃で10時間、120℃で10時間、加熱することによりPMMA固体試料を得た。未反応モノマーはGPC分析では0.05%以下であった。

*京都大学工学部高分子化学教室

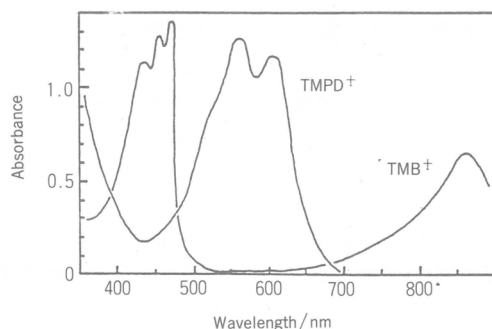


図1 PMMA中にドーブしたTMPD, TMBの二光子イオン化.

このように調製した試料にレーザーパルス光を照射すると1パルス照射で瞬時に着色する. 図1はこのようにして着色した試料の吸収スペクトルである. この吸収スペクトルはTMPD $\cdot^+$ およびTMB $\cdot^+$ のものと同定した¹⁾. カチオンラジカルは安定で減衰しないので, 吸収スペクトルは普通の分光光度計で測定したものである.

2.2 ポリマー媒体の影響

芳香族分子をドーブしたポリマー系をレーザー光により励起すると励起パルス光に追隨して光イオン化が起こるが, 減衰速度は媒体ポリマーの種類に依存する. いまPMMAおよびPStマトリックス中に*N*-ethylcarbazole(ECZ), TMB, TMPDをドーブした系を2光子イオン化したとき, 生成したECZ, TMB, TMPDカチオンラジカルの寿命をまとめて表1に示す. いずれのポリマー中でもカチオンラジカルは生成するが, その寿命には著しい差異がある. TMPD-PMMA系, TMB-PMMA系でのカチオンラジカルの寿命は極めて長く, 常温で数カ月でも安定である. ECZ-PMMA系での寿命は約1時間である. 一方, PStマトリックス中での寿命はいずれの芳香族分子でも短く, 1秒以下である. したがってPMMAマトリックスは溶質カチオンラジカルを安定化作用をもつが, これは以下に述べるようにPMMAが放出電子を捕捉する作用をもつためと考えられる.

表1 高分子媒体中における芳香族分子カチオンラジカルの寿命. 室温

ドーバント	ポリマー媒体	
	PMMA	PSt
ECZ*	10 ³ 秒	~10 ⁻⁸ 秒
TMB	10 ⁶ "	10 ⁻⁵ - 10 ⁻¹ "
TMPD	10 ⁶ "	10 ⁻⁵ - 10 ⁻¹ "

**N*-ethylcarbazole

2.3 捕捉電子

上述のようにPMMA媒体中のTMPD分子を多光子励起することにより光イオン化を起こし, 媒体に電子を放出した. 観測されるカチオンラジカルの減衰曲線, すなわち親カチオンと電子との再結合反応によるカチオンラジカルの時間減衰は, 通常の1次あるいは2次速度式に従わない. そこでこの減衰曲線を長距離電子移動による再結合反応のモデルにより解析した⁸⁾. その結果, 電子は

親カチオンから約30Å離れてfar-Gaussian型の分布をしていることが分かった。しかし生成するTMPD $\cdot^+$ は観測されるが、放出電子についての直接的知見は後述のESRスペクトルを除いてない。ポリマー媒体に捕捉されたアニオンラジカルの吸光係数が小さいため、あるいはTMPD $\cdot^+$ の強い吸収に重なっているためと考えられる。そこでTMPD分子をドーブしたPMMA媒体に、より強いアクセプター、例えばテトラシアノベンゼン(TCNB)を添加し、351nmの強力なレーザーパルス光で励起したときの吸収スペクトルを測定した⁹⁾。

観測される試料のスペクトル変化を図2(左)に示す。TMPD $\cdot^+$ が生成するが、それとともにTCNB $\cdot^-$ が生成する。463nmにみられるピークはTCNB $\cdot^-$ によるものであり、吸収強度はTCNB濃度の増大と共に増大する。この結果はPMMA媒体に放出された電子は、PMMAエステル基よりも強いアクセプターTCNBにより捕捉され、そのアニオンラジカルが観測されていると考えられる。この結果をPerrinモデルを用いて解析した。

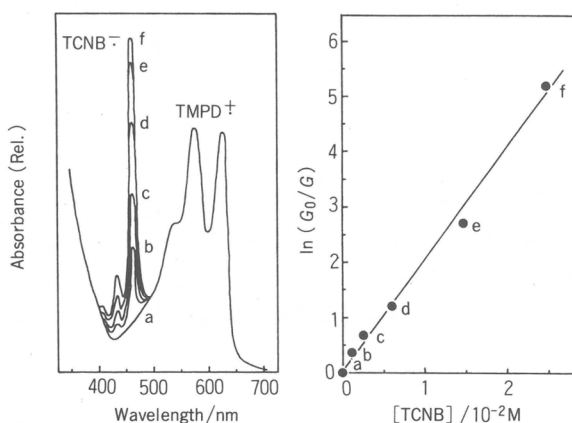


図2 TMPDをドーブしたPMMAにTCNBを添加した系におけるTCNBの電子捕捉。77K光照射。TMPD: 1.20×10^{-4} M; TCNB: (a)なし(b) 1.2×10^{-3} M, (c) 2.4×10^{-3} M, (d) 6.1×10^{-3} M, (e) 1.46×10^{-2} M, (f) 2.45×10^{-2} M. 右図はペランプロット。

Perrinモデルでは、アクセプターAは電子捕捉半径 R_c をもち、 R_c 以内に入る電子は完全に捕捉され $A\cdot^-$ となるが、その半径より外にある電子は全く捕捉されないというモデルである。

$$\ln(G_0/G) = 4\pi R_c^3 N_A [A] / 3000 \quad (1)$$

ここで G_0 はTMPDから放出された全電子数、 G はPMMA媒体に捕捉された電子数、 N_A はアボガドロ数である。 G_0 はTMPD $\cdot^+$ の生成量から求め、 G は G_0 からTCNB $\cdot^-$ 量を差し引くことにより求めた。TCNB $\cdot^-$ 量は吸収ピーク463nmの分子吸光係数 $1.49 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用い算出した。結果を図2(右)に示す。式(1)を用いると図2(右)の勾配から $R_c = 40.4 \text{ Å}$ が求められた。

図3は着色試料を可視光で照射するときTMPD $\cdot^+$ の吸収が退色(ブリーチ)する挙動を示す。これはPMMAアニオンの捕捉電子が光励起されて可動できるようになり、親カチオンと再結合を起こすためである。光励起は150Wキセノンランプからの光を種々のカットオフフィルターを通して試料に照射した。図3の結果はPMMAアニオンラジカルの吸収帯は可視光領域に広く分布(400~800nm)していることを示している。

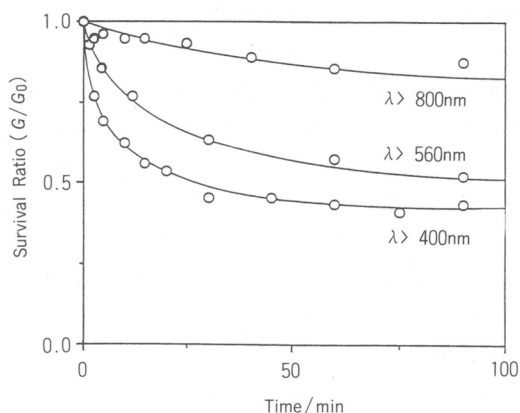


図3 TMPD•⁺の光ブリーチ. 77K

2.4 熱発光

PMMA媒体中にPeをドーブし、Peを二光子イオン化した後、これを光照射温度以上に昇温すると励起一重項Peが生成し、熱発光が観測される。図4は0℃で光照射した試料を一定の昇温速度(5℃/min)で0℃から100℃まで加熱したときの熱発光の強度およびPe•⁺の吸光度(535nm)を示す。昇温に伴いPe•⁺の吸収が減少し、発光量が増加していることから、この熱発光は親イオンであるPe•⁺と放出電子との再結合によるものであると考えられる。このグロー曲線を親カチオンと捕捉電子との長距離電子移動による再結合反応と考えて解析することにより近似的にシミュレートできることが分かった¹⁰⁾。

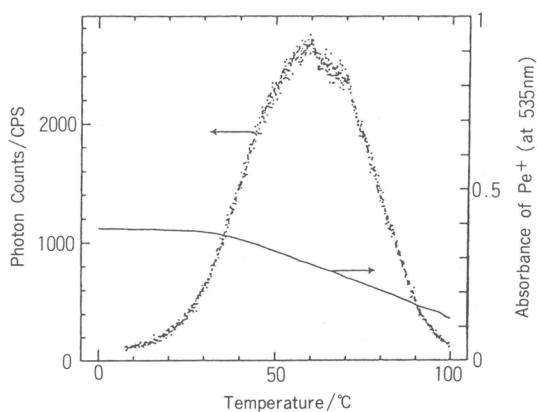


図4 PeをドーブしたPMMAを二光子イオン化した後、昇温したときのグロー曲線、Pe•⁺の吸光度(535nm)変化も示す。0℃で351nmパルス光照射。

3. 光分解反応

3.1 ESRスペクトルの挙動

PMMAに捕捉された電子の挙動を調べるためにESRスペクトルの測定を行った¹¹⁾.

ESR測定用のフィルム試料には、芳香族分子を溶解したPMMA($M_n=7.0\sim7.5\times10^5$)のキャスト膜を用いた。残存溶媒の除去には減圧下で長時間脱気(140℃, 40h)することによりガスクロにより検出されなくなるまで(<0.05wt%)脱気を行った。

TMPDをドーブしたPMMAフィルムを77Kで351nmの強いレーザー光(半値幅20ns, 60mJ)を用いて2光子励起したときに見られるESRスペクトルを図5に示す。矢印で示した4本線(1:3:3:1, $hf_{cc}=23G$)はメチルラジカル $\cdot CH_3$ に帰属できる。中央にエステルアニオンラジカルに帰属できる強くて太い1本線が見られる。またTMPD $\cdot^+$ の吸収は弱くブロードで中心部に重なっている。

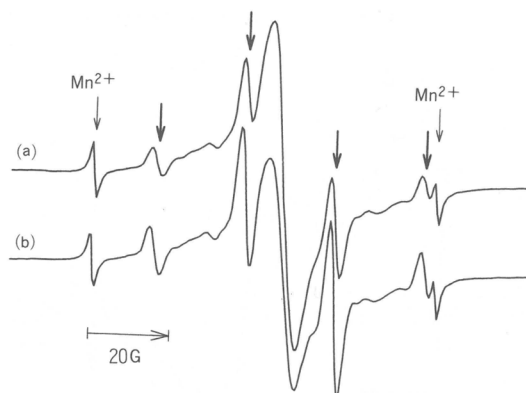


図5 TMPDをドーブしたPMMAフィルムのESRスペクトル。
(a)77Kで光照射の直後。
(b)(a)の試料を暗所で数時間放置したもの。矢印は $\cdot CH_3$ に帰属される。

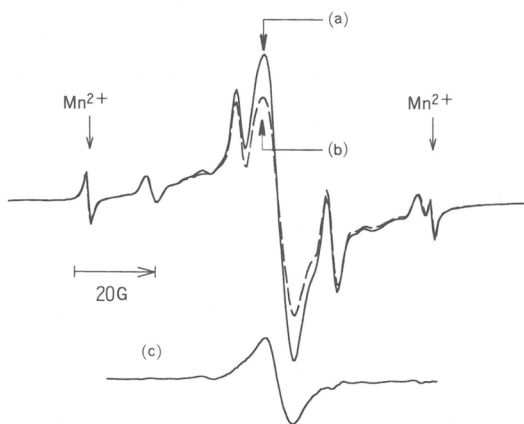


図6 ESRシグナルの飽和。図5(a)の試料を(a)0.026mW, (b)0.067mWで測定。
(c)は(a)から(b)を差し引いたスペクトル。

中央に見られる一重項の帰属は次のように行った。77Kで照射した試料を、0.026mWおよび0.067mWの出力で測定したスペクトルが図6である。マイクロウェーブの出力を強くすると中央の一重項のピークが弱くなることよりこのシグナルは飽和性であることが分かる。スペクトル(a)から(b)を差し引いたスペクトル(c)が飽和した成分である。一重項(c)はほぼローレンツ型であり、そのg因子は2.0037である。我々はこの飽和性一重項をPMMAのエステルアニオンラジカル(PMMA $\cdot^-$)と帰属した。

以上のESRの結果をすべて考え合わせてPMMAの光分解機構としてスキーム1に示す過程が考えられる。

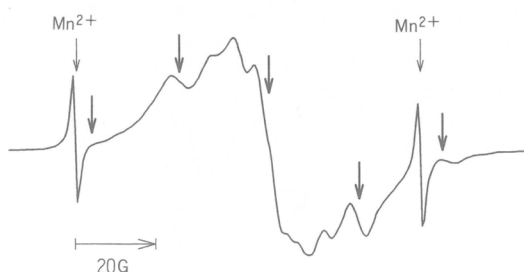
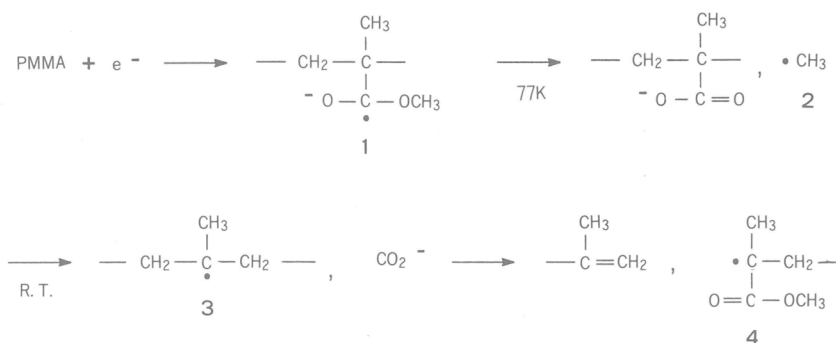


図7 図5(a)の試料を100°Cで1分間アニール。矢印はPMMAの主鎖切断ラジカルに帰属される。



スキーム 1

TMPD・ $^+$ の可視スペクトルから見積もったTMPD・ $^+$ 濃度に対して、ESRスペクトルから見積もった主鎖切断ラジカル濃度は約0.1であった。このように処理したPMMAがどれくらい主鎖切断を起

こしているかをみるために、試料の分子量変化をGPC測定により観測した。PMMAの分子量および分散は、それぞれ $M_n=461,500$ 、 $M_w/M_n=1.09$ である。試料フィルムを77Kで光照射し、90℃で5分間アニールする操作を10回繰り返した後のGPCチャートが図8である。低分子量区分がかなりの程度増加している。白試験として、TMPDを加えていないPMMA皮膜について同じ操作をしたが分子量の変化は認められなかった。したがって主鎖切断は多くはないが、確かに分子量分布を変化させていることが確認できた。定量的解析は今後の課題である。

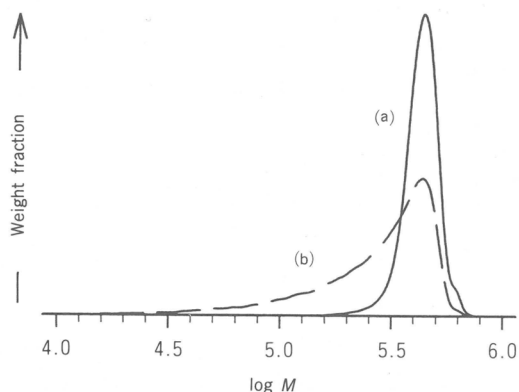


図8 TMPDをドーブしたPMMAのGPC. (a)光照射前, (b)77Kで光照射した後, アニール操作(90℃, 5分間)を10回繰り返したもの。

4. 結 語

本研究では、PMMAフィルムにドーブした芳香族分子の二光子イオン化による電子放出と電子捕捉、およびそれに伴うPMMAの光分解について述べた。このアニオン経由の主鎖切断反応は今まで十分に知られていなかった新しい機構である。今後さらに詳細にこの機構を検討し、PMMAの光分解機構を明らかにすることは、光記録材料の開発のみならず放射線化学の基礎過程やレーザー爆蝕の機構解明に寄与するものと考ええる。

引用文献

- 1) A. Tsuchida, M. Nakano, M. Yoshida, M. Yamamoto, Y. Wada, *Polymer Bulletin*, **20**, 297 (1988).
- 2) M. Yamamoto, A. Tsuchida, M. Nakano, *Proc. MRS Int'l Mtg. on Advanced Materials*, **12**, 243(1989).
- 3) 山本雅英, 土田 亮, 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **44**, 23(1987).
- 4) A. Tsuchida, M. Nakano, M. Yamamoto, "Polymers for Microelectronics—Science and Technology", p. 541(1990), Kodansha.
- 5) A. Tsuchida, W. Sakai, M. Miyake, M. Yamamoto, *J. Photopolymer Science and Technology*, **4**, 221(1991).
- 6) G. N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2801(1942); G. N. Lewis, J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 520(1943).

- 7) R. Lesclaux, J. Jousset-Dubien, in "Organic Molecular Photophysics", eds. by J. B. Birks, S. P. McGlynn, Vol.1, Ch.9 (1973), Wiley, New York.
- 8) A. Tsuchida, W. Sakai, M. Yoshida, M. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 254(1992).
- 9) A. Tsuchida, W. Sakai, M. Nakano, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8855(1992).
- 10) 大北, 坂井, 土田, 山本, *Polymer Preprints, Japan*, **42**[8], 2667(1993).
- 11) W. Sakai, A. Tsuchida, M. Yamamoto, T. Matsuyama, H. Yamaoka, J. Yamauchi, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 551(1994).

共役系高分子による有機超格子の合成と性質

清水 剛夫^{*1}, 藤塚 守^{*1}, 佐藤 正健^{*1}, 福井 謙一^{*2}.
T. Shimidzu M. Fujitsuka T. Sato K. Fukui

要 約

共役系高分子共重合薄膜の膜内組成を制御する電位走査下電解重合法で合成したピロール-ビチオフェン共重合積層構造薄膜の発光スペクトルについて検討した。共重合薄膜のバンド端を電気化学的かつ光学的に求めることにより、ピロール-ビチオフェン共重合積層構造薄膜よりType II 超格子構造が得られることを明らかにした。Type II超格子薄膜の発光スペクトルは、膜内構造の周期が短くなるに従って高エネルギーシフトした。この現象は量子サイズ効果に起因すると考えられ、有効質量を電子質量の0.6倍と仮定することにより、超格子構造の電子状態を記述するクローニッヒ-ペニーの式と良好に一致した。これらの結果は、共役系高分子を用いた量子機能材料の実現を示すものである。

1. はじめに

人工超格子構造は、1970年にEsakiとTsuによって提案されて以来¹⁾、半導体工学において重要な位置を占めてきた。これは伝導帯下端ならびに価電子帯上端に荷電粒子の平均自由行程程度(数百Å)の周期のポテンシャル井戸ならびに障壁構造を導入することによって、物質の電子状態を自在に制御するものである。すなわち、人工的な長周期ポテンシャル構造を導入することによって、ブリルアルゾーン端を小さな波数ベクトルにすることができ、ミニバンドならびにミニギャップを作り出すことが可能となる。このため負性抵抗、さらに二次元電子系に起因するシュニコフ・ド・ハース効果など、超格子構造においては従来のバルク材料に見られない興味深い現象が観察されている。さらにHEMT、量子井戸レーザーなど新しいデバイスの可能性が示されてきた²⁾。これらは超格子構造の導入により波動関数を自在に制御できるという特徴を応用し、新規デバイスを構築しようとするものであり、波動関数工学として広く関心を集めている。このような発展を可能としたのは、原子レベルで平坦な成長界面を有し、かつ化合物半導体の組成の自在な制御を可能とする超高真空下におけるエピタキシャル成長技術の開発および改良である。人工超格子構造の構築はIII-V族無機半導体材料を中心に研究されてきたが、超高真空下の薄膜成長技術の導入により、アモルファスシリコン系物質、金属、希土類元素、高温超伝導体においても実現しており、多くの興味深い物性ならびに機能材料が明らかになっている³⁻¹⁰⁾。さらに最近においては、ペリレン誘導体をはじめとする芳香族炭化水素化合物などの有機半導体結晶への適用も実現しており^{11,12)}、超格子構造の構造ならびに波動関数工学は多くの半導体ならびに金属性の物質の物性制御ならびにデバイス化において重要な方法論となっている。

共役系高分子材料は電氣的・光学的に興味深い物性を有する有機半導体である。これらの物質を用いた超格子構造の構築は、キャリア伝導ならびに励起子の挙動などのナノメートルオーダーの構造に大きく影響を受ける物性の有効な制御法を与えるものと予想される。しかしながら超高真空系を用いた薄膜成長技術の共役系高分子材料への適用は困難であるため、成長条件がよりマイルドな

^{*1}京都大学工学部分子工学教室

^{*2}基礎化学研究所

薄膜成長技術の開発が必要である。われわれはこれらの点に着目し、共役系高分子共重合薄膜の組成を制御する電位走査下電解重合法を開発し、積層構造ならびに傾斜構造などの自在な構造構築を実現した^{13,14)}。共役系高分子共重合薄膜のバンド構造が共重合組成に依存することを考慮すると、本重合法を用いることにより様々なポテンシャル構造を膜内に構築することが可能となるため、量子機能材料が共役系高分子において実現すると考えられる。本論文では、電位走査下電解重合法を用いたナノメートルオーダーの周期構造を有する積層構造薄膜の設計と合成、ならびに得られた積層構造膜の光学物性について報告する。

2. 実験

共役系高分子薄膜の合成方法のひとつである電解重合法は、電解酸化によるカチオラジカルの生成およびカップリングの繰り返しにより生じたポリマーを電極被覆膜として得る方法である。この反応は電気化学量論に従うため、得られる薄膜の厚さは重合電気量に比例する。複数のモノマーを含む電解液中の重合により共重合薄膜が得られ、その膜内組成は各モノマー単独重合時の電流値の比(電流分率)を反映する。電位走査下電解重合法は、重合時に電位走査することにより、共重合組成を膜厚方向に対して制御するものである。この重合法を用いることにより積層構造、傾斜構造など様々な構造が得られることをすでに明らかにした¹³⁾。得られた薄膜の膜内構造は、超薄切片法を用いてサンプリングした後、透過型電子顕微鏡を用いて直接観察した。膜内の深さ方向組成は、アルゴンイオンスパッタ下のオージェ電子分光法を用いることによって薄膜の電極側より測定した。積層構造薄膜の発光スペクトルは、薄膜を電気化学的に脱ドーピングした後、真空中10 Kにおいて、アルゴンイオンレーザー(488 nm, 10.8 W cm⁻²)を励起光源とすることによって測定した。

3. 結果および考察

3.1 高品位積層構造薄膜の合成

人工超格子構造の構築ならびに機能発現において、膜内構造の高品位化は不可欠である。電位走査下電解重合法によって得られる薄膜の平坦性ならびに構造秩序性は、重合に用いるモノマー種、電極基板の平坦性などの重合条件に大きく影響されるため、これらの最適化を透過型電子顕微鏡を用いた構造評価により行った。その結果、ピロール-ピチオフェンを共重合モノマーとして用い、さらにシリコンウエハならびに高配向グラファイト板など原子レベルで平坦な面を有する基板を電極基板として用いることにより、薄膜の平坦性ならびに膜内構造の秩序性が著しく向上することを明らかにした¹⁵⁾。

一方、複数モノマーを含む電解液中での重合において、重合電位の印加に対する組成変化の応答が遅い場合、電流分率によって予測される組成に達するまで数秒~数十秒の重合時間(膜厚にして数百 Å に相当)を要することが明らかになった。この現象は、共重合体の溶解性が、その共重合組成に依存することに起因する。例えば、ピロール-チオフェン共重合体においては、ポリチオフェンの溶解性がポリピロールのものよりも高いことを反映し、重合時間の経過とともに膜内におけるチオフェンの分率が増加した(図1(a))。1ナノメートルオーダーの構造制御能を本重合法で実現するためには、充分早い組成変化の応答が不可欠である。このためには、溶解性に差のないポリマーを与えるモノマーを選択することが重要であるが、ポリマーの電極上への析出過程を物理的に制御することによっても実現可能である。実際、電極近傍における拡散を制御できる回転ディスク電極を作用極として用いることにより、重合電位の印加に対する組成変化の応答が早くなり、重合時間によらず一定の組成を有する共重合薄膜が得られた(図1(b))。この共重合法はモノマーの種類によらず用いることができるため、様々な超格子構造を構築できるという利点がある。回転ディスク

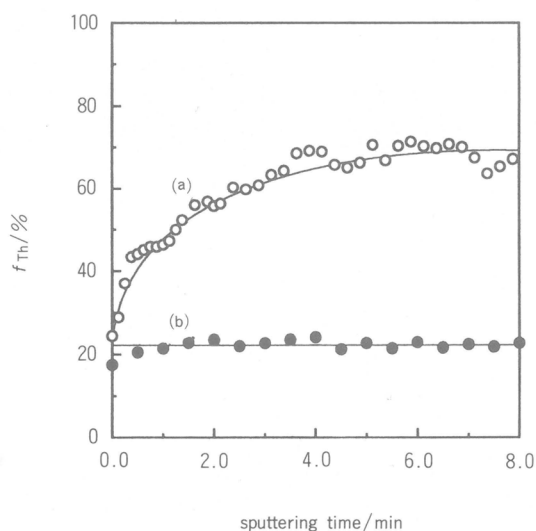


図1 静止電極上(a)ならびに回転ディスク電極上(b)に重合したピロール-ビチオフェン共重合薄膜の深さ方向組成(チオフェン分率: f_{Th}). スパッタリング速度は, 150 Å/min

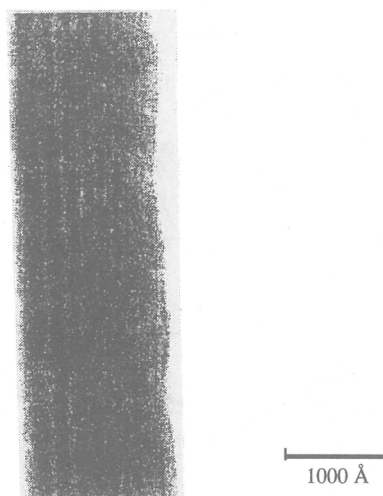


図2 ピロール-ビチオフェン共重合積層構造薄膜の断面透過型電子顕微鏡写真

電極を用いた電位走査下電解重合法により合成した積層構造膜の膜断面透過型電子顕微鏡像の一例を図2に示す。ピロール0.25mM, ビチオフェン25mM, LiClO₄ 100mM含むアセトニトリル溶液中で1.0~1.4Vの電位走査下電解重合法することにより, チオフェン分率が33%ならびに87%の共重合体の交互積層構造薄膜がナノメートルオーダーの構造制御能で得られた。

3.2 共重合積層構造薄膜のバンド構造の設計

本重合法を用いてType I, II, IIIの超格子構造(図3)を設計・構築するため, 単独重合体なら

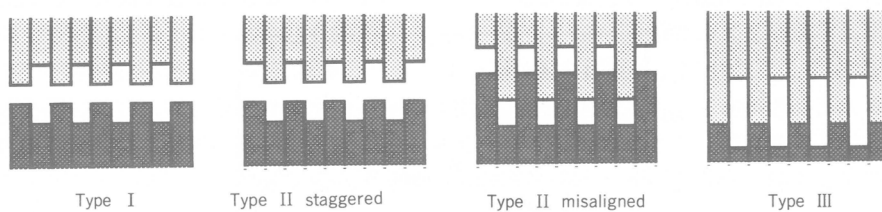


図3 超格子構造

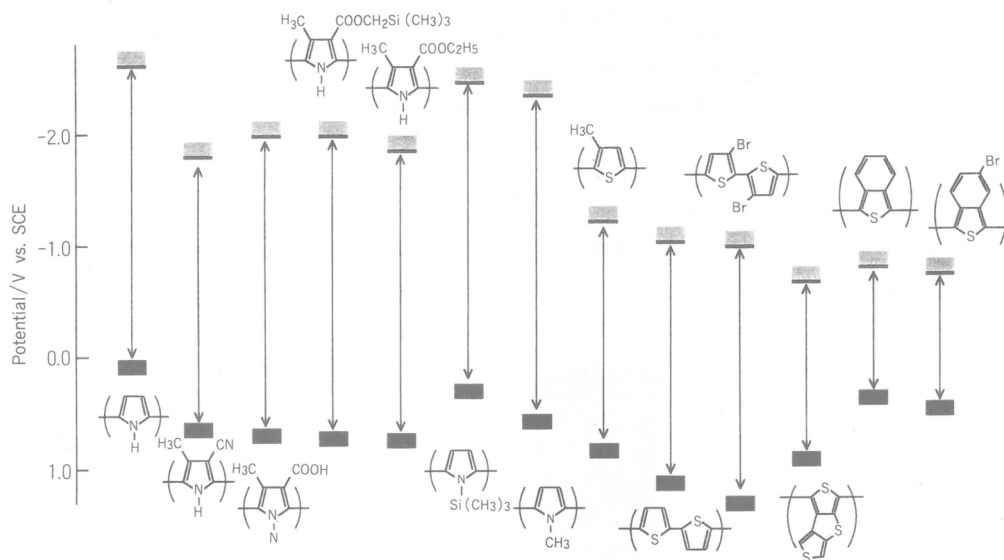


図4 ピロールならびにチオフェン誘導体のバンド構造

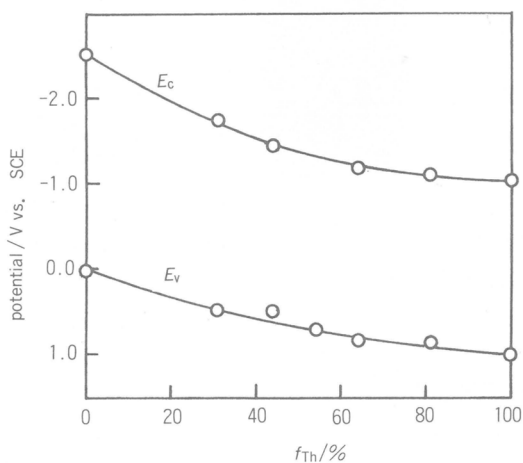


図5 ピロール-ピチオフェン共重合膜のバンド構造のチオフェン分率(f_{Th})依存性

びに共重合体のバンド構造を決定した。本研究では、価電子帯上端として電気化学的に求めた酸化還元電位を用いた。バンドギャップは光学吸収端より求め、これらの値より伝導帯下端を決定した。この方法を用いて、ピロールならびにチオフェン誘導体ポリマーのバンド端を求めた(図4)。図4より単独重合体の組み合わせで種々の超格子構造が設計可能となる。例えば、ポリイソチアナフテンとポリN-メチルピロールの組み合わせによりType I 超格子構造が得られる。しかしながら、母液を変えて合成しなければならない単独重合体超格子構造よりも、電位走査により得られる共重合超格子構造の方が合成が容易であり、さらに共重合組成の変化により様々な超格子構造が得られるという利点がある。本研究で用いたピロール-ビチオフェン共重合体のバンド構造を評価した結果(図5)、この共重合系より得られる積層構造薄膜はType II 超格子構造であることが明らかになった。さらにType I 超格子構造を実現するポリジチエノチオフェンなどを用いた共重合系についてもバンド構造の共重合組成依存性が求められており、超格子構造の設計が可能となった。

3.3 超格子薄膜の光学物性

図5の共重合組成とバンド構造の関係より、チオフェン分率87%と33%の共重合体の交互積層構造薄膜は、伝導帯下端ならびに価電子帯上端においてそれぞれ0.58eVならびに0.41eVのバンド不連続を有するType II 超格子構造であると考えられる(図6 挿入図)。この超格子構造を有する薄膜の発光スペクトルは、チオフェン分率87%の共重合薄膜のものよりも高エネルギー側に確認された(図6)。さらにチオフェン分率87%ならびに33%の共重合層の厚さの比を一定(6:10)にして合成し

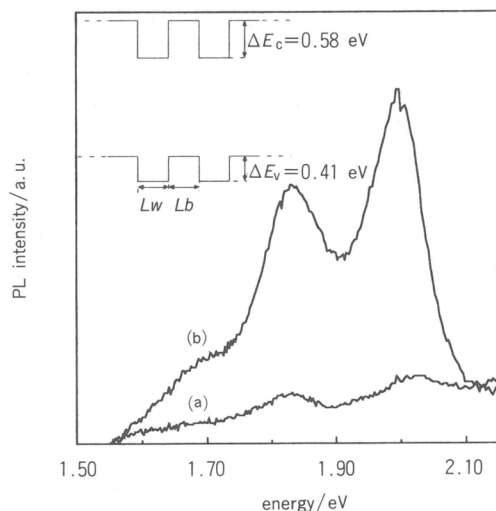


図6 チオフェン分率87%の共重合薄膜と積層構造薄膜の発光スペクトル
挿入図：積層構造薄膜のバンド構造

た一連の積層構造薄膜の発光スペクトルのピークは、層の厚さが100 Å以下になると、層の厚さの減少に従って高エネルギー側にシフトした(図7)。このピークシフトは、励起電子の井戸層への閉じこめに起因すると考えられる。実際、超格子の電子構造を記述するクローニッチ-ペニーの式¹⁶⁾において、有効質量を電子質量の0.6倍と仮定することにより実験値との良好な一致が得られた(図7 実線)。この結果は、量子サイズ効果によるスペクトル変化を示唆するものである。

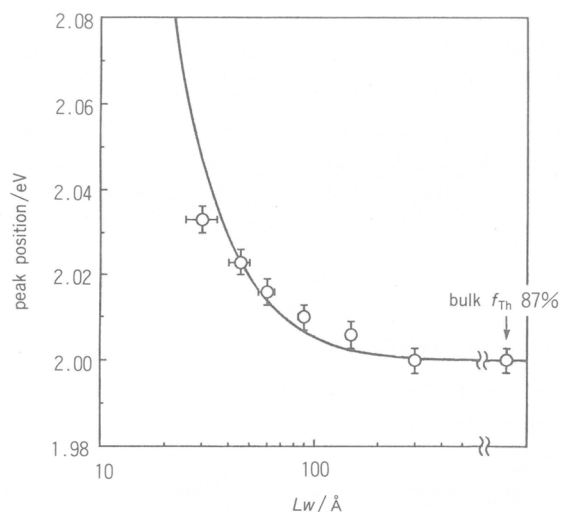


図7 ピロール-ビチオフェン共重合積層構造薄膜(チオフェン分率87%と33%の共重合体を交互積層)の発光ピークの井戸層厚(L_w)依存性.

実線: クローニッヒ-ペニーのモデルより得られた理論曲線

さらに, 異なる大きさのバンド不連続を有する超格子構造薄膜を電位走査下電解重合法を用いることにより合成し, 発光スペクトルの膜内構造依存性を検討することにより, 上記の考察を検証した. ここで合成したのは, 上記の重合条件において1.1~1.4Vの電位走査範囲で重合することにより得られたチオフェン分率87%と54%の共重合体の交互積層構造薄膜である. 図5より, 伝導帯下端ならびに価電子帯上端においてそれぞれの0.21eVならびに0.18eVのバンド不連続を有するType

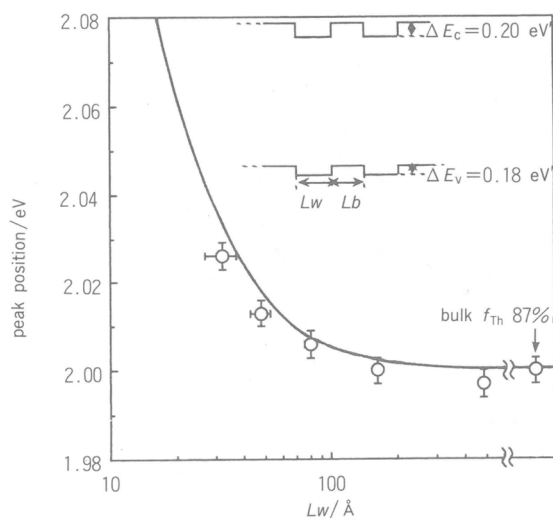


図8 ピロール-ビチオフェン共重合積層構造薄膜(チオフェン分率87%と54%の共重合体を交互積層)の発光ピークの井戸層厚(L_w)依存性.

挿入図: 積層構造薄膜のバンド構造.

実線: クローニッヒ-ペニーのモデルより得られた理論曲線

II 超格子構造(図8 挿入図)であると考えられる。この一連の超格子構造薄膜においても、層の厚さの減少に伴う発光ピークの高エネルギーシフトが観測され、上記の有効質量を仮定することにより良好な理論値との一致が確認された(図8)。これらの結果は、発光スペクトルのシフトが量子サイズ効果によるバンド構造変化に起因することを支持するものである。

4. 結 論

ナノメートルオーダーの構造制御を実現する電位走査下電解重合法は、電解重合可能なすべてのモノマーに対して適用可能である。さらにこの方法を用いることにより、超格子構造のみならず、傾斜構造などの任意の構造体の構築が可能であることを考慮すると種々の興味深い機能の発現が期待される。

謝 辞

薄膜の膜内構造分析は日東技術情報センターの土屋肇氏ならびに東レリサーチセンターの波多野弥生氏に測定していただいた。ここに感謝する。

文 献

- 1) L. Esaki R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.*, **14**, 6 (1970).
- 2) For example, R. Dingle ed., *Semiconductor and Semimetals vol. 24 Application of Multi-quantum Wells, Selective Doping, and Superlattice*, Academic Press Inc., New York, 1987.
- 3) B. Abeles, T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2003(1983)
- 4) S. Miyazaki, Y. Ihara, M. Hirose, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 125(1987)
- 5) K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto, Y. Hamakawa, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 825(1988).
- 6) T. Shinjo, T. Takada, *Metallic Superlattices in Physical and Theoretical Chemistry 49*(Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo(1987).
- 7) T. Shinjo, Nakayama, I. Moritani, Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 2512(1986).
- 8) P. F. Carcia, A. D. Meinhardt, A. Suna, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 178(1985).
- 9) A. Maeda, T. Satake, T. Fujimori, H. Tajima, M. Kobayashi, H. Kuroda, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3845(1989).
- 10) M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 198(1990).
- 11) F. F. So, S. R. Forrest, Y. Q. Shi, W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 674(1990).
- 12) F. F. So, S. R. Forrest, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2649(1991).
- 13) T. Iyoda, H. Toyoda, M. Fujitsuka. R. Nakahara, H. Tsuchiya, K. Honda, T. Shimidzu, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5215(1991).
- 14) T. Iyoda, H. Toyoda, M. Fujitsuka. R. Nakahara, S. Tomita, Y. Hatano, F. Soeda, A. Ishitani, H. Tsuchiya, K. Honda, T. Shimidzu, *Thin Solid Films*, **205**, 258(1991).
- 15) M. Fujitsuka, R. Nakahara, T. Iyoda, T. Shimidzu, S. Tomita, Y. Hatano, F. Soeda, A. Ishitani, H. Tsuchiya, A. Ohtani, *Synthetic Metals*, **53**, 1(1992).
- 16) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., Wiley, New York(1986).

不織布における最近の進歩

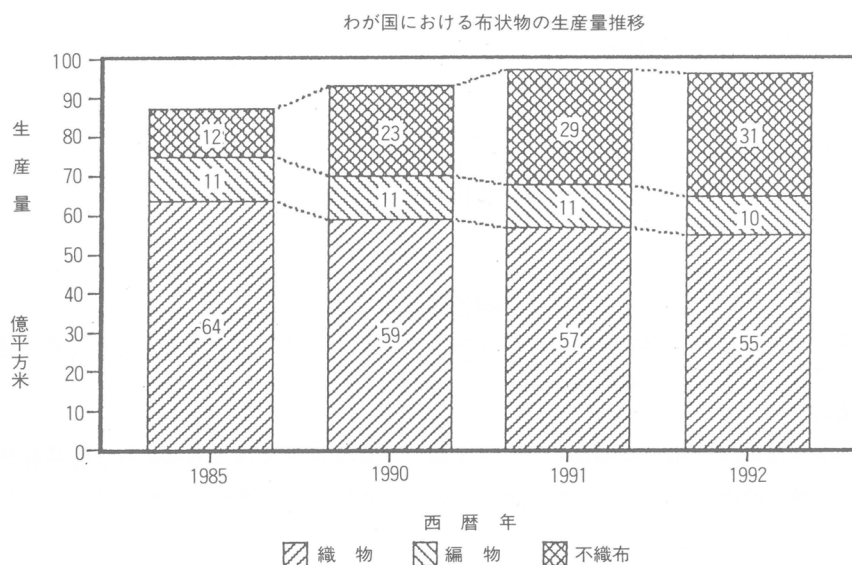
寺崎 巖*

I. Terasaki

1. はじめに

不織布の位置づけ

わが国において生産されている布状製品の生産量は1992年で96億平方メートルであるが、そのうち1／3は不織布が占めている。衣料以外に用いられるシート類は製造に手間のかかる織物から、安くて丈夫な不織布へ次第に置き換えられつつある。



不織布の用途

不織布の用途は非常に広範囲にわたっているが、使い捨てにされる分野(ディスポーザブル)と部分的な使われ方をする分野(デュラブル)に分けられる。

前者ではオムツや生理用品などのカバーストックとワイパーが大きな用途である。米国や欧州ではクリーニングの手間を省くこともあって手術着などのメディカル用途が大きい。わが国ではこれからの分野である。

後者ではカーペットの基布、フィルター、土木建築資材などが大きな用途である。

*旭化成工業株式会社

日米欧における不織布の用途別消費量

千トン

	用途	日本		米国		欧州	
		'85	'90	'85	'90	'85	'90
デ ィ ス ポ	カバーストック	17	31	70	95	64	117
	ワイパー	7	14	40	61	25	37
	メディカル	3	6	32	43	12	20
	ディスポ衣料	—	—	18	24	—	8
	その他	6	11	77	65	—	—
小 計		33	62	237	288	101	182
デ ュ ラ ブ ル	カーペット	25	31	45	56	105	100
	フィルター	15	3	40	29	9	25
	土木・建築	10	18	32	75	50	92
	耐久紙	—	11	26	33	—	—
	衣料芯地	7	9	15	16	15	22
	車両内装	2	5	—	21	5	9
	コーティング基布	—	—	19	24	15	16
	その他	13	9	86	133	—	—
小 計		72	114	263	387	199	264
合 計		105	176	500	675	300	446

2. 不織布の製造方法

不織布はウェブと呼ばれるシートを接合したものであるが、ウェブを造る方法とそれを接合する方法の組合せで様々な製造方法がある。

ウェブ形成法

ウェブ形成法は短繊維を用いる場合、カードで梳く乾式法や紙を造る方法に同じ湿式抄紙法がある。

ウェブ接合法 ウェブ形成法		接 着			結 合	
		① ケミカル ボンド (レジンボンド)	② サーマル ボンド	③ 自己接 着	④ ニードル パンチ	⑤ ジェット パンチ ウオーター
短繊維	A 乾式法	◎	◎		◎	◎
	B 湿式抄紙法	◎	◎	○		○
長繊維	C スパンボンド法	◎	◎	○	◎	
	D メルトブロー法		◎			
網状繊維	E フラッシュ紡糸法		◎			

ポリマーを紡糸と同時にウェブにする方法として、紡糸の仕方によってスパンボンド法、メルトブロー法、フラッシュ紡糸法などがある。

接合方法

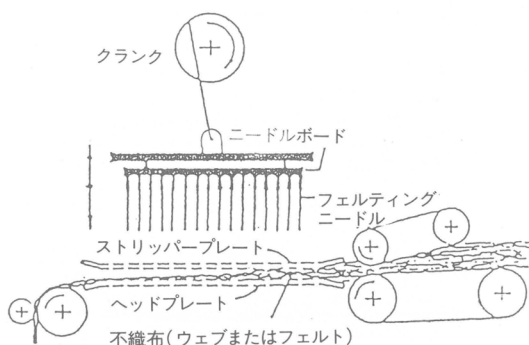
できあがったシートを接合する方法としては、樹脂や熱で接着する場合と針やジェット水流で絡ませる方法がある。当社のキュブラレーヨンによる不織布のように繊維がゲル状態のうちに自己接着させる方法もある。

不織布用素材

不織布に用いられている素材は、ポリエステル、ナイロン、ポリプロピレン、レーヨンなどほとんどすべての繊維と言ってよい。製造方法が紡糸直結型の場合は、素材に制約があるが、短繊維不織布では天然繊維を含めてあらゆる繊維を用いることができる。

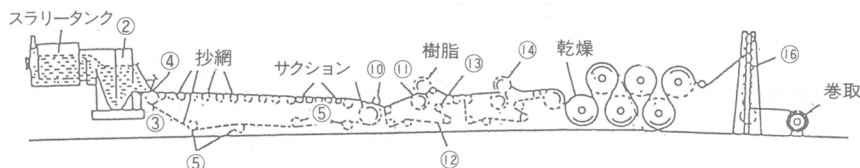
乾式／ニードルパンチ

短繊維をカードで梳いたウェブを針で突いて絡ませる方式で、カーペット、土木資材などの厚物向のプロセスである。



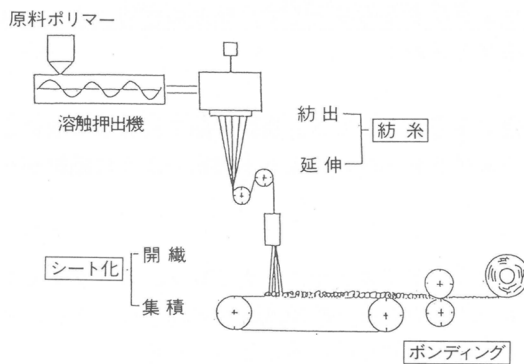
湿式／レジンボンド

数ミリ程度の短い繊維を分散したスラリーを網上に拡げてシートにし、樹脂で接着する方式で、薄くて均一なことが特長である。



スパンボンド／サーマルボンド

ポリマーを紡糸すると同時にシート化し、熱ロールで融着させる方式で、生産性の高いことが特長である。

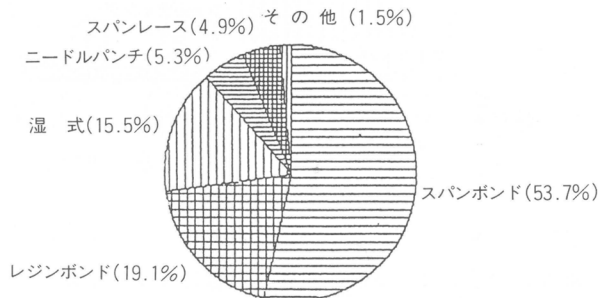


製法別生産比率

1991年時点の製法別生産比率は面積ベースで、紡糸直結型のスパンボンドが1/2を占めている。これは生産性が極めて高いことによる。重量ベースではニードルパンチカーペットなどの厚地製品が多く、素材の選択が自由な短繊維不織布が圧倒的に多い。

不織布の製法別生産比率
(1991年)

面積ベース



3. フラッシュ紡糸不織布

フラッシュ紡糸繊維の特性

生産性が高く、強くて、ガスバリアー性に富んだ不織布として、最近ではフラッシュ紡糸不織布が注目されている。フラッシュ紡糸で造られた繊維は極めて細く、かつ断面が異形なので、大きな比表面積と引張強度を有し、他の不織布では追従できない特長が発揮される。

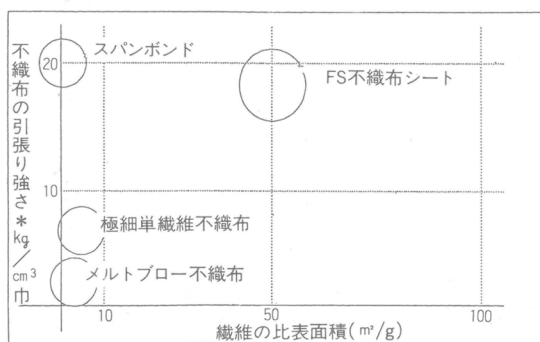
1本のノズルから噴出されたトータル200d程度の繊維束は、平均0.1d程度の網状繊維から構成されている。またその断面は不規則な異形である。このように細くて、異形であることから、得られた不織布は極めて緻密な構造を有する。

フラッシュ紡糸不織布の紡糸機概念図

高圧下で溶剤に溶かしたポリマーを音速を越えるスピードでノズルから噴出させ、回転盤に衝突させながらネットコンベア上に振り落とす。得られたウェブを熱ロールで接合して不織布とする。

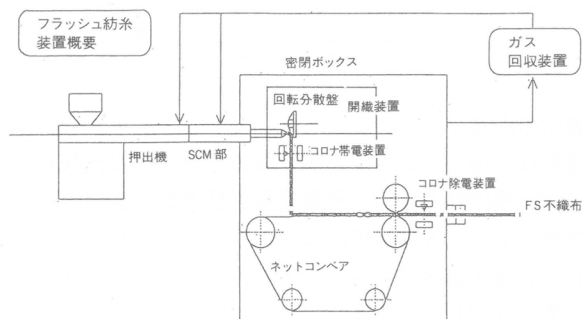
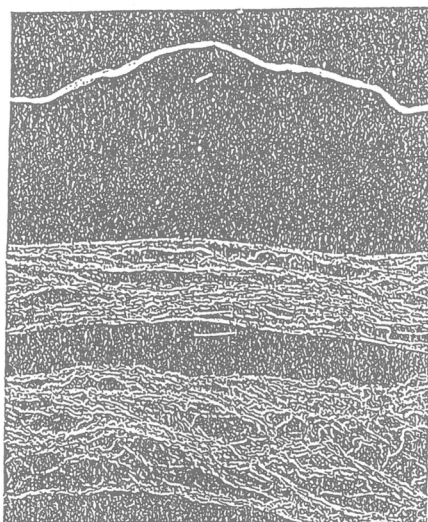
紡口における変化

ポリマー溶液は減圧室で溶剤相とポリマー相に相分離を起こす。続いてノズルから音速以上の速



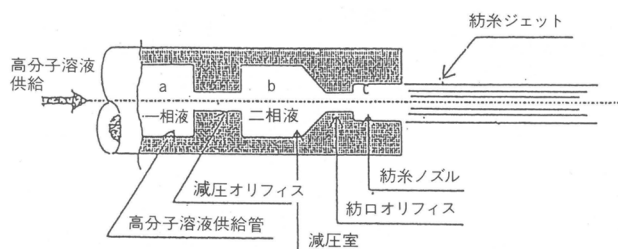
フラッシュ紡糸した糸の形状

網状繊維



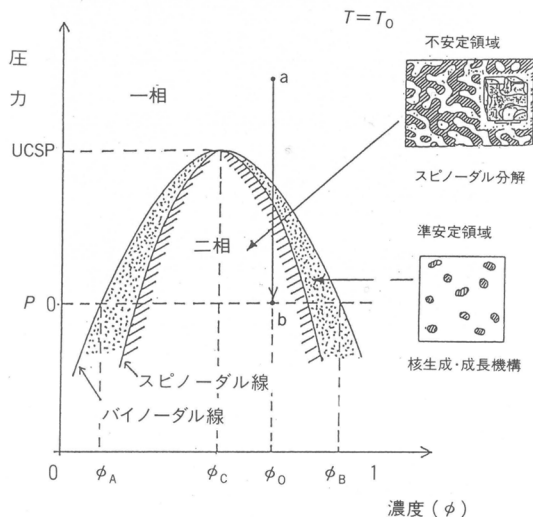
度で噴出させることにより、溶媒が気化して網状繊維が得られる。網状繊維は回転盤で上げられるとともに、飛散する方向が変えられて、左右に振られながらネット上に積層される。

フラッシュ紡糸には、ポリエチレンのようなポリマー間の相互作用が小さい非極性ポリマーが適している。溶媒についても相互作用が小さい非極性であることが望ましく、かつ瞬時に気化させる必要があるので、沸点が重要な意味を持つ。



ポリマー溶液の相図

フラッシュ紡糸は圧力を急速に下げることで、不安定領域(スピノーダル分解領域)に突入させて網状繊維を発現させる。相分離線近傍に準安定領域(核形成領域)があるが、ここで紡糸すると良質な網状繊維は得られない。



フラッシュ紡糸不織布の用途

フラッシュ紡糸不織布は米国のデュポンと旭化成の2社のみが生産している。急速に拡大している用途は、ハウ斯拉ップと呼ばれる木造住宅の透湿・防水シートである。

ハウ斯拉ップは現時点では、従来品であるフェルトにアスファルトを含浸させたものが圧倒的に多いが、格段に優れた透湿・防水性を有し、そのうえ軽くて作業性がよく、丈夫なフラッシュ紡糸不織布が急速にシェアを拡大しつつある。

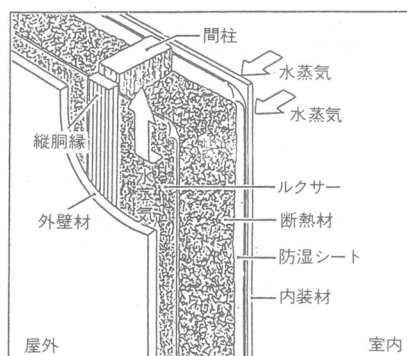
フラッシュ紡糸不織布の用途

	販売量 トン	用途
世界	45,000	1/3 ハウスラップ
		1/3 ウェア
		1/3 印刷材
日本	4,000	1/2 ハウスラップ
		1/2 ウェア, 印刷材, 農業資材

フラッシュ紡糸不織布とハウスラップ

材 料	フラッシュ紡糸 不織布	アスファルト フェルト	特 長
市場シェア率 %	25	70	
目付(g/m ²)	60	450	軽くて作業性がよい
透湿度(g/m ² /24hr)	7,000	64	水蒸気をよく通す(透湿)
耐水圧(mmH ₂ O)	1,800	800	水は通しにくい(防水)
引張強度(Kg/3cm)*	20	13	強い
引裂強度(g*)	700	360	強い

*経, 緯平均

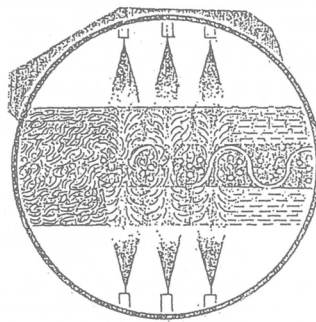


4. 不織布の多面的展開

人工スエード

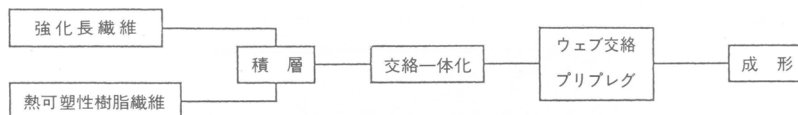
最後に、一般に考えられている不織布のイメージからは外れているが、これも不織布であるという製品を2つ紹介して結びに代えたい。

そのひとつは人工スエードである。極めて細い繊維(0.01d以下)をウォーターパンチで交絡させたシートにウレタン樹脂を含浸させると高級な材料素材である人工スエードができあがる。



熱可塑性樹脂プリプレグ

炭素繊維やガラス繊維を引揃えて並べた上に、熱可塑性繊維で造られたウェブを重ねて、ウォーターパンチで交絡させたプリプレグは、物性に優れたFRTP製品が得られ、かつ熱硬化性樹脂による従来のFRPと違ってリサイクルが可能なので、これからの材料として注目されている。



疎水性ヘリックスペプチドと誘導体による 気／液界面での単分子膜形成

今西 幸男*, 木村 俊作*, 藤田 克彦*
Y. Imanishi S. Kimura K. Fujita

1. 序

疎水性 α -ヘリックス構造は、膜タンパク質の膜貫通部位や、球状タンパク質のコア部分にみられ、それらタンパク質の骨格となる特定の三次構造を形成しており、ヘリックス間の相互作用がタンパク質の三次構造形成や、その安定化に重要な役割を果たしている。したがって、この二次構造間の相互作用を解明することは、タンパク質フォールディングの謎の解明、ひいては人工酵素などの新規な機能タンパク質設計のためには不可欠である。

両親媒性分子が気／液界面に形成する単分子膜は、加えられた圧力によって、気相、液体膨張相、液体凝集相と様々な相を見せる。それらの特性は、表面圧-面積曲線(π -A曲線)によって解析され、その曲線の形状は、単分子膜を構成している分子間の相互作用を反映している。合成ポリ α -アミノ酸が空気／水界面で単分子膜を形成することが知られて以来、様々なポリペプチド単分子膜が分子間の相互作用、特に分子の充填状態の解明のため研究されてきた¹⁾。しかし、脂質などの単分子膜において観測される相転移や単分子膜の崩壊などの挙動は、ヘリックス形成ペプチド単分子膜では観測されていない。この原因としては、ポリペプチドの分子量分布や界面に展開するのに適した構造をとっていないことが考えられる。そこで本研究では、単分散の分子量をもち、完全な α -ヘリックス構造を形成するペプチドで単分子膜を調製し、単分子膜挙動から分子間相互作用の評価を行うことを試みた。

また、ペプチド単分子膜を機能性薄膜として展開することを考えた。すなわち、ペプチド分子は、側鎖の多様性や化学修飾が比較的容易であり、さらにコンホメーションに関する研究の蓄積があることなどより、機能性分子として設計・合成できる利点がある。一方、単分子膜は機能性薄膜作製法として注目されているLB法の基礎である。したがって、構造の規制できたペプチド単分子膜を調製できると、この方面へペプチド分子を応用することが十分に可能と期待される。このようなペプチド単分子膜に機能性を付与する試みとして、疎水性ヘリックスペプチドの末端にビオチンを結合した分子を合成し、気／液界面でのビオチン-ストレプトアビジンの特異的相互作用を利用して、ストレプトアビジンのタンパク質二次元結晶化を行った。

このように、気／液界面を利用して、規則正しい構造を有するペプチド単分子膜やタンパク質二次元結晶を得て、機能性薄膜調製の基礎とするのが本研究の目的である。

2. ペプチド単分子膜

Aib(α -アミノイソ酪酸)を含むペプチドは、Aibの α 炭素周りの立体障害のために二面体角が制限され、通常の α -アミノ酸のみで構成されるペプチドに比べ、ヘリックス性の高いことが知られている²⁾。これまでに、疎水性オリゴペプチド、Boc-(Ala-Aib)₈-OMe(BA16M)が結晶中で図1に示したようなサイズの α -ヘリックス構造をとることがX線解析により明らかにされている³⁾。

*京都大学工学部材料化学教室

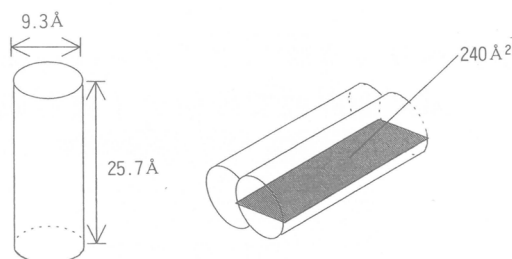


図1 B16MAの結晶中での分子サイズ

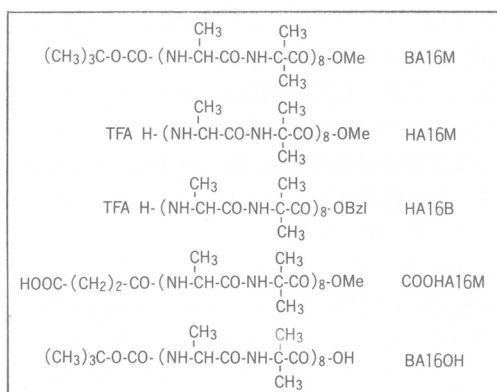


図2 合成ペプチドの構造式

ここでは、このヘリックスペプチドの末端を様々な修飾したペプチドを合成し、気/液界面に展開して、単分子膜を調製し、その挙動を調べた。ペプチドの構造を図2に示す。

ペプチドの合成は全て通常の液相法で行った。ペプチドの展開溶媒はクロロホルム/メタノール(9/1, V/V)、サブフェーズのpHの調整はリン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムで行い、イオン強度は塩化ナトリウムを用いて調節した。Langmuir-トラフの面積は 420cm^2 、圧縮速度は $19\text{cm}^2/\text{min}$ であった。

これらのペプチドのエタノール/水(95/5, V/V)中でのCDスペクトルは、ヘリックス構造に特徴的なダブルミニマム型の形状を示し、溶液中でヘリックス構造をとることが分かった。また、末端にアミノ基あるいは、カルボキシル基を持つペプチドに、酸あるいは塩基を添加することによって末端基の電荷の状態を変化させても楕円率の変化はわずかであった。

両末端を保護したペプチド、BA16Mの π -A曲線を図3に示した。曲線の屈曲点(面積弾性率、 $-A(d\pi/dA)$ の極大を与える点)の分子占有面積は、X線解析により求められた分子形状から、ヘリックス軸に沿った分子の断面積($240\text{\AA}^2$)におよそ一致している。したがって、このペプチドは、界面で α -ヘリックス構造をとり、ヘリックス軸を水平に横たえた配向をとっていることがわかった。このことは、ヘリックスの両末端に存在する分子内水素結合に関与していないアミド基が水和を受け、両末端が水相へ引き込まれやすいためと推察される。また、この面積以下に単分子膜を圧縮すると、曲線に不規則な上下動がみられ、単分子膜は崩壊した。

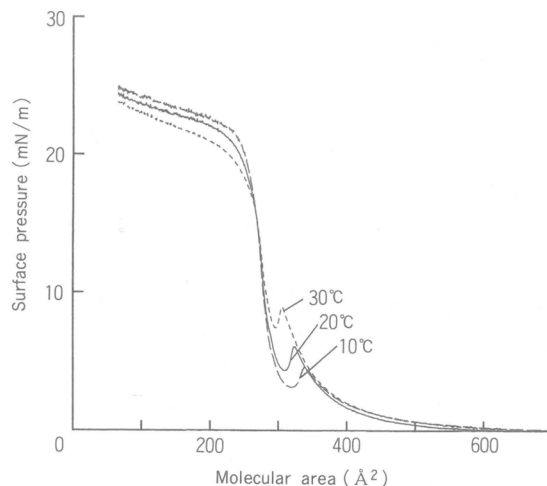


図3 B16Mの π -A曲線とその温度依存性

300 Å²付近にみられるマウンドは、i) 圧縮速度を1/6に遅くする、ii) サンプルの展開後、圧縮開始まで120分放置する、iii) 圧縮-膨張-再圧縮の履歴測定を行う、のいずれの場合でも観察され、また、iv) 温度の上昇により、マウンドの表面圧が増大したことから、相転移に基づく分子の再配列によって起こるものと考えられる。気/液界面に展開した脂質単分子膜の液体膜から固体膜への相転移は、少量の蛍光プローブを混ぜた単分子膜の蛍光顕微鏡観察で確認されている⁴⁾。この方法によれば、二次元上での分子の凝集体の形成やサブフェーズのpH変化などが単分子膜に与える影響を、視覚的にとらえることができる。ここでは、BA16MのN末端に、蛍光のプローブとしてフルオレセインを結合した誘導体(FITC-A16M)を合成し、これを2 mol%の濃度で混ぜた単分子膜を調製して、蛍光顕微鏡によるドメイン観察を行った。

π -A曲線の300 Å²付近のマウンドの頂点になるように、単分子膜を圧縮すると、図4に示したような葉状のドメインが現れた。これは、相転移に基づいて一部固体状態となった部分から、かさ高い蛍光プローブを末端にもったペプチドの大部分が排除されるため、固体部分が暗く見えるものと考えられる。このドメインは、圧縮につれ界面全体に成長した。また、このドメイン内にわずか

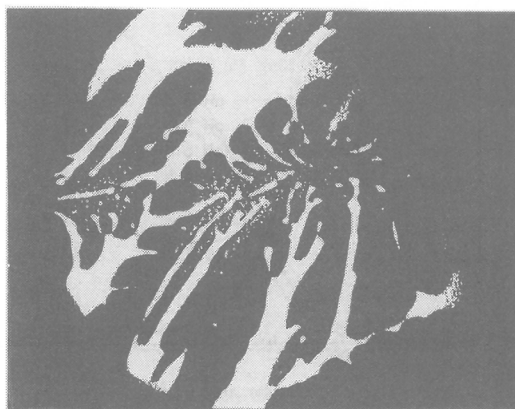


図4 B16M単分子膜の蛍光顕微鏡写真。表面圧は、マウンドで固定

に残っているFITC-A16Mに基づく蛍光には異方性が観測され、フルオレセインが配向していることが示された。このことは、ドメイン内の分子配列が規則正しいことを示しており、ヘリックスペプチドの二次元結晶が形成されていると考えられる。以上のような観察から、ペプチド分子は、低い表面圧では液体膜状態で不規則な小さな集合体を形成しており、高い表面圧で、相転移を経て、規則性の高い固体膜へ移行すると考えられる(図5)。

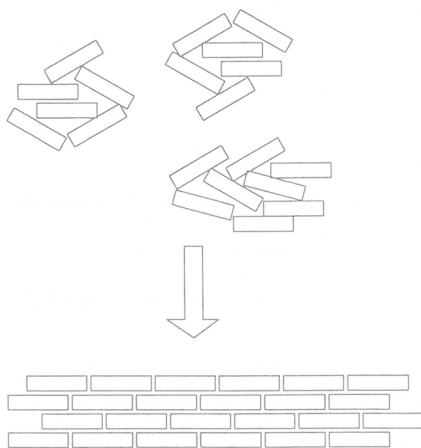


図5 液体膜から固体膜への相転移の模式図

N末端にアミノ基を持った両親媒性のペプチド、HA16MとHA16Bの π -A曲線の屈曲点の面積は、保護ペプチドのBA16Mの場合とほぼ等しかった。したがって、これらのペプチド分子も界面に水平に横たわっていると考えられる。一方、屈曲点の表面圧は保護ペプチドの場合に比べて低く、相転移も観測されなかった。蛍光顕微鏡でもドメインは観察されない。これらのことは、分子間の

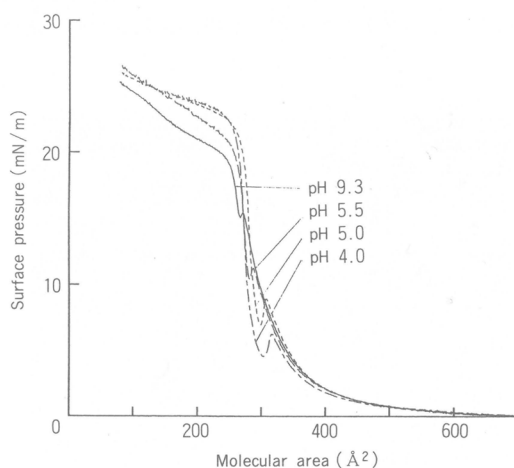


図6 B16OHの π -A曲線のpH依存性

密なパッキングが妨げられていることを示しており、ヘリックス鎖の末端が強く水和を受けることが原因として考えられる。この考えは、水相のpHを高めてアミノ基を脱プロトン化すると、屈曲点の圧力が上昇することや、HA16Mよりヘリックス末端基の疎水性が高いHA16Bが、屈曲点において高い表面圧を示したことからも支持される。

N末端にカルボキシル基を導入したペプチド、COOHA16MやC末端にカルボキシル基を持つペプチド、BA16OH(図6)では相転移が観測された。BA16OHでは、水相のpHにかかわらず同様のマウンドがみられ、蛍光顕微鏡観察でもBA16Mと同じような形状のドメインがみられた。これに対して、COOHA16Mでは、図7に示したような針状のドメインが π -A曲線のマウンドのところで現れ、また高いpHでは相転移が観測されなかった。これらのことは、BA16OHがヘリックス末端に疎水性のBoc基を持ち、この部分の水和が妨げられ、カルボキシル基が解離しても分子間のパッキングが悪くならないのに対し、COOHA16Mは、このような疎水性末端基を持たないことが、両者の集合状態の違いとなって現れたと考えられる。



図7 COOHA16M単分子膜の蛍光顕微鏡写真。表面圧は、マウンドで固定

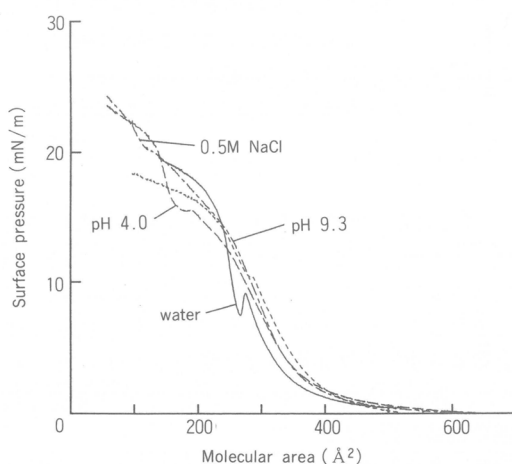


図8 HA16MとBA16OHの混合膜の種々の条件での π -A曲線

異なった分子間の相互作用を調べるため、各種ペプチドの等モル混合系について π -A曲線の測定を行った。BA16OHとHA16Mの混合系においては、相転移に基づくマウンドが観測された(図8)。しかし、高いイオン強度、低いあるいは、高いpHのサブフェーズを用いた実験では、相転移は観測されず、またBA16MとHA16Mの混合系でも観測されなかった。これらのことは、HA16Mのアミノ基とBA16OHのカルボキシル基の間の静電相互作用によって、分子間の密なパッキングが促進されたためと説明される。これに対して、COOHA16MとHA16Mの混合系では、いずれの条件下でも相転移は観測されなかった。これは、末端基間にイオン対が形成され、COOHA16Mが電荷を持つようになった結果、密なパッキングをとれなくなったためと考えられる。また、図8に示したように、BA16OHとHA16Mの混合膜のpH 4での曲線では、 $120 \text{ \AA}^2$ 付近に屈曲点が現れている。これは、各ペプチドの単独系での屈曲点の面積のちょうど半分にあたることから、この2種類のペプチドは相分離しており、崩壊圧の低い相が完全に崩壊したのち、崩壊圧の高い相が崩壊すると推察される。

3. タンパク質二次元結晶

ペプチド単分子膜に機能性を付与する試みとして、疎水性ヘリックスペプチドの末端にビオチンを結合した分子を合成し(図9)、気/液界面でのビオチン-ストレプトアビジンの特異的相互作用を利用して、ストレプトアビジンの二次元結晶化を行った。水溶性タンパク質ストレプトアビジンは4個のビオチン結合部位をもち、ビオチンの解離定数は 10^{-15} M と非常に小さく⁵⁾、これまでも抗原抗体反応や、細胞表面のレセプター-リガンド相互作用のモデルとして研究されている⁶⁾。ここでは、ビオチンを有するペプチド単分子膜のサブフェーズに、蛍光ラベルしたタンパク質を注入し、界面での二次元結晶の形成を蛍光法により観察した。

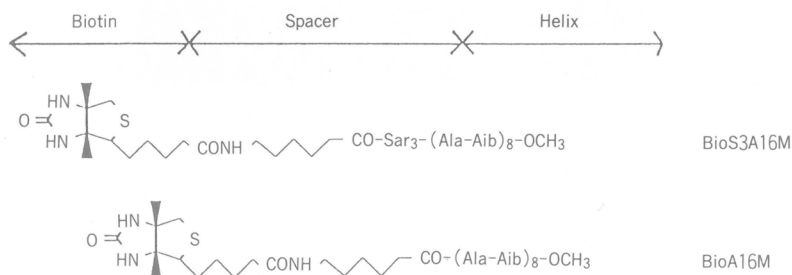


図9 片末端にビオチンを結合した疎水性ヘリックスペプチドの構造式

π -A曲線は、サブフェーズに500mM塩化ナトリウム水溶液を用い、 $2000 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ となる量のペプチドを界面に展開させて測定した。ストレプトアビジン、あるいは、ビオチンで結合部位を飽和させて不活性化したストレプトアビジンをサブフェーズに添加し、1時間、 30°C でインキュベートして比較検討することにより、ストレプトアビジンの単分子膜への特異的結合を評価した。また、フルオレセインまたはローダミンスルホン酸で蛍光ラベルしたストレプトアビジンを $1500 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ になるように、界面に展開したビオチン化ペプチド単分子膜のサブフェーズに添加し、蛍光顕微鏡による界面の観察を行った。

ビオチンを親水性スペーサーを介してヘリックス部分と結合させたBioS3A16Mと、スペーサーの短いBioA16Mの π -A曲線を図10に示した。ストレプトアビジンを添加しない場合の曲線に比べ、

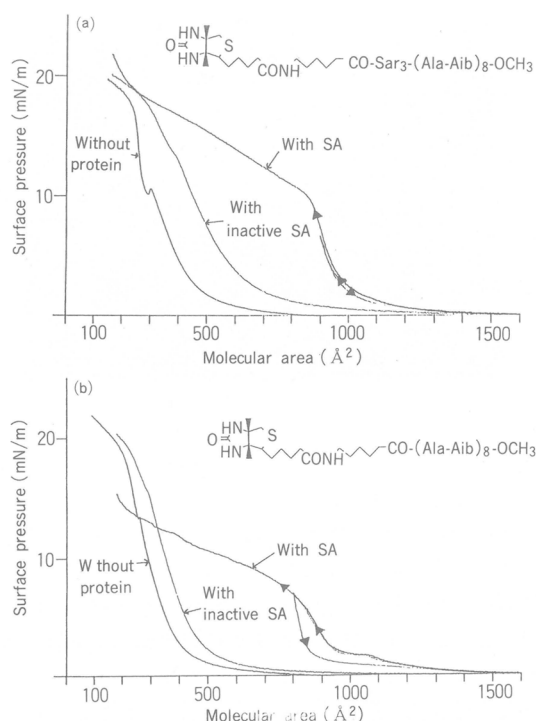


図10 2種類のビオチン化ペプチドの π -A曲線. 単分子膜へのストレプトアビジン (SA) の結合を調べるため、ビオチンであらかじめブロックしたストレプトアビジン (inactive SA) を対照実験として行った.

不活性化ストレプトアビジンを添加したときの曲線が右側へシフトしているのは、ペプチド単分子膜とタンパク質の間に非特異的相互作用が存在するためと考えられる. 活性なストレプトアビジンを添加した場合は、不活性なものに比べはるかに大きな表面積での圧力上昇が認められ、特異的相互作用によりタンパク質が界面に吸着されたことがわかる. また、BioS3A16Mの場合、圧縮-膨張-再圧縮の履歴測定を行ったところ、圧縮と再圧縮でほぼ同じ曲線を描いていることから、このペプチド-タンパク質複合体の単分子膜は安定であることがわかった.

ストレプトアビジンの4個の結合部位のうち、界面での分子確認に關与するのは界面に面した2個の結合部位のみであると考えられ、このタンパク質が二次元結晶を形成したときの分子占有面積はおおよそ $3000 \text{ \AA}^2$ であることを考えあわせると⁷⁾、すべてのペプチドがタンパク質と結合すると、 $1500 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ の占有面積をもつと推測される. 図10において活性なストレプトアビジンを添加した系の曲線は(a), (b)いずれも $1000 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 付近で上昇を示すことから、展開したペプチドの2/3程度が、タンパク質と結合していると見積もることができる.

つぎにフルオレセインでラベルしたストレプトアビジンを添加した系で蛍光顕微鏡を用いた観察を行った. BioS3A16Mの単分子膜では、図11に示したような明るいドメインが界面で観察された. 偏光を用いた顕微鏡観察により、このドメインでは、フルオレセインが配向していることがわかった. このことは、ドメイン内の分子配列が規則性をもっていることを示唆している. ビオチン-ストレプトアビジンの特異的相互作用によって界面に濃縮されたタンパク質が会合し二次元結晶化し

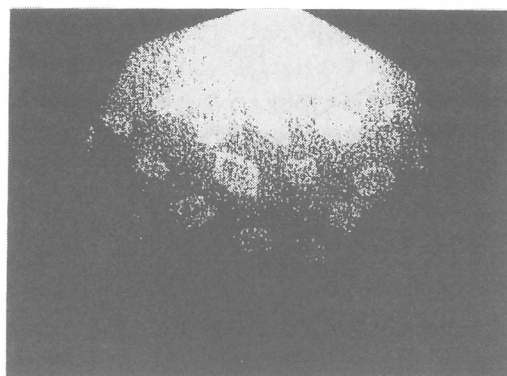


図11 ビオチン化ペプチド単分子膜に結合した蛍光ラベル化ストレプトアビジンの蛍光顕微鏡写真

たものと考えられる。

これに対して、BioA16Mの単分子膜系では、温度、インキュベート時間、ペプチド濃度やタンパク質濃度を様々に変化させてもドメインは観察されなかった。BioA16MもBioS3A16Mと同程度にストレプトアビジンと界面で特異的に結合することが示されており、ヘリックス部分とビオチン間のスペーサーが短いことは、タンパク質とペプチドの結合過程に影響を与えるのではなく、タンパク質が結晶化する過程に影響を及ぼしていると考えられる。おそらく、スペーサーが短いために、ペプチド分子がタンパク質の結晶化を阻害するような位置に固定されるのではないかと推測される。以上のことより、疎水性ヘリックス部として-(Ala-Aib)₈-OMeをもつビオチン含有ペプチドは、ストレプトアビジンと気/液界面で特異的に結合し、このヘリックスはストレプトアビジンを界面に配列させるのに十分な疎水性を有して、安定に展開していることが示された。また、ヘリックス部とビオチン間のスペーサーの長さによって、ビオチン-ストレプトアビジンの特異的結合によってタンパク質の二次元結晶化を促すものや、特異的相互作用は阻害しないが、二次元結晶化を阻害する分子を設計することができた。

4. 二層構造を有するタンパク質薄膜

タンパク質薄膜は、構成タンパク質の機能をベースにした機能性超薄膜として種々の分野への応用が期待されている。機能性超薄膜の調製という観点から考えると、ストレプトアビジン膜は、ビオチンを有する分子を規則正しく配列させる鋳型と見なすことができ、これまでも、この鋳型膜に分子を特異的に吸着させた例がいくつか報告されている⁸⁾。ここでは、さらに進んだタンパク質薄膜システムとして、機能性多層構造体、すなわちストレプトアビジンをビスビオチンリンカーで結んだ積層構造の構築を試みた。これに用いられるリンカーは、2つのビオチンが同じタンパク質分子あるいは同じ膜内のタンパク質分子と結合しないようにするために、適当な長さを持った剛直な構造を有していなければならない。水溶性ヘリックスペプチドは剛直な二次構造を持ちその末端間距離はペプチドの残基数によって調節できる特徴を有していることから、このリンカーに適している。ここでは、Aib残基を残基数で全体の2/3含んだ水溶性ペプチドの両末端に、スペーサーを介してビオチンを結合した分子を合成し(図12)、これをリンカーとしてストレプトアビジンの多層構造体の構築を試みた。このタンパク質積層構造の形成を確認するため、蛍光ラベルしたストレプトアビジンを用いた蛍光顕微鏡観察、および表面プラズモン分光法による膜厚変化の測定を行っ

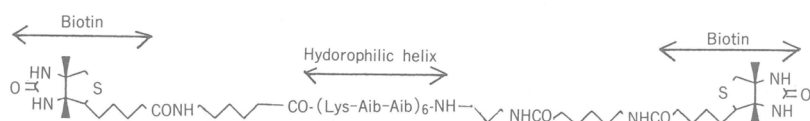


図12 両末端にビオチン結合ヘリックスペプチドの構造式

た。

気／液界面でのタンパク質積層構造の蛍光顕微鏡による観察は、以下の手順で行った。(1)ビオチン化脂質を気／液界面に展開。(2)蛍光ラベルしていないストレプトアビジンをサブフェーズに注入。(3)サブフェーズの置換洗浄。(4)サブフェーズを 4.2×10^{-8} Mのペプチドリinker水溶液で置換後、 20°C で120minインキュベート。(5)サブフェーズを置換洗浄。(6)FITCで蛍光ラベルしたストレプトアビジンを注入し、 20°C で15hoursインキュベート。(7)サブフェーズを置換洗浄。(8)蛍光顕微鏡による観察。これらの手順の後、蛍光顕微鏡で観察すると、蛍光を発するドメインが観測された。ペプチドリinkerを添加しない場合には、このドメインが観測されなかったことから、蛍光を発するタンパク質ドメインは、第一層のストレプトアビジンが、注入されたラベル化ストレプトアビジンと交換されてきたものではなく、ペプチドリinkerによって架橋された第二層であると考えられる。また、このドメインには、蛍光異方性が観測されたことから、蛍光プローブが配向しており、タンパク質の二次元結晶であることが示唆された。

金などの自由電子を持つ金属表面にプリズムを介して光を照射すると、表面に局在した電子密度の集団的振動(表面プラズモン)が励起される。この振動モードは、金属界面の光学的性質に依存している。レーザーの入射角を変化させると、この振動モードと共鳴するときに反射光の極小があらわれる。金属表面に有機物が吸着して界面の屈折率が変化すると、この極小を与える角度が変化する。したがって、この変化量と吸着物の屈折率から、吸着層の厚さを見積もることができる(表面プラズモン分光法)⁹⁾。実験手順を次に示す。(1)金を蒸着したガラス盤上へのビオチン化チオール単分子膜の形成。(2)ストレプトアビジン水溶液($1 \mu\text{M}$)を注入し、インキュベート。(3)洗浄。(4)ペプチドリinker水溶液(9.1×10^{-5} M)をキュベットに注入し、インキュベート。(5)洗浄。(6)ストレプトアビジン水溶液($1 \mu\text{M}$)をキュベットに注入し、インキュベート。(7)洗浄。

表1 表面プラズモン分光法で求めた薄膜の厚さ変化(Å)

	+SA	+リンカーペプチド	+SA
水中	38	+44	65
緩衝液*	38	+43	62

*0.1M リン酸緩衝液 (pH 7.0)

表面プラズモン分光法の測定結果を表1に示す。タンパク質の積層にともなって膜厚が増加していることがわかる。ビオチンでストレプトアビジンの結合部位を飽和させた不活性化ストレプトアビジンを用いた測定では、膜厚の増加はほとんど見られなかったことを考え合わせると、ペプチドリinkerで特異的に架橋されたタンパク質二重層構造が形成されていると考えられる(図13)。しかし、このペプチドリinkerでストレプトアビジンを滴定すると、およそ3:1のモル比で飽和することから、ペプチドリinkerが部分的には、同じストレプトアビジンと結合していることがわかった。タンパク質の第二層の形成が、第一層に比べて部分的であるのは、このためであると推測される。

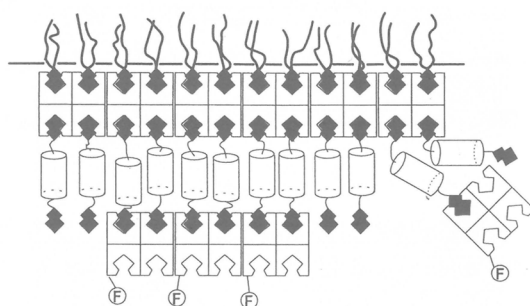


図13 ストレプトアビジンの二重層構造の模式図

参考文献

- 1) K. S. Birdi, *Lipid and biopolymer monolayers at liquid interfaces*, Plenum Press : New York, 1989 ; Chapter 5 .
- 2) (a) A. W. Burgess, S. J. *Biopolymers*, **1973**, 12 2599 ; (b) I. L. Karle, P. Balaram, *Biochemistry*, **1990**, 29, 6747.
- 3) K. Otda, Y. Kitagawa, S. Kimura. Y. Imanishi, *Biopolymers*, **1993**, 33, 1337.
- 4) M. Losche, E. Sackmann, H. Mohwald, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 848.
- 5) N.M. Green, *Adv. Protein Chem.*, **1975**, 29, 85.
- 6) H. Kitano, N. Kato, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 6809.
- 7) S. A. Darst, M. Ahlers, P. H. Meller, E. W. Kubalek, R. Blankenburg, H. O. Ribi, H. Ringsdorf, R. D. Kornberg, *Biopys. J.*, **1991**, 59, 387.
- 8) (a) J. N. Herron, W. Muller, M. Paudler, H. Riegler, H. Ringsdorf, P. A. Suci, *Langmuir*, **1992**, 8, 1413 ; (b) W. Knoll, M. Liley, W. Muller, H. Ringsdorf, E. Rump, J. Spinke, G. Wildburg, X. Zhang, *Science*, **1993**, 262, 1706.
- 9) a) E. Burstein, Y. J. Chen, A. J. Hartstein, *Vac. Sci. Technol.*, **1974**, 11, 1004 ; (b) W. Knoll, *MRS Bulletin*, **1991**, XVI(7), 29.

高分子ゲルの伸長変形下での膨潤

升田利史郎^{*1}, 瀧川 敏算^{*2}, 浦山 健治^{*2}

T. Masuda T. Takigawa K. Urayama

1. はじめに

高分子ゲルの力学的性質は多くの研究者により調べられてきた^{1~3)}。これらの研究では、ゲルの力学試験は主に空気中で行われている。このような空気中での力学試験では、ゲル自身に関する力学的性質に関する知見が得られる。これはゲルの構造と物性の間の関係を調べるために重要である。一方、溶媒中でのゲルの力学測定では外部からの力学的な刺激(変形あるいは力)の印加により、ゲルの体積(濃度、あるいは膨潤度)が変化する。これはゲルと溶媒が1つの熱力学的な系を構成し、この系が半開放系であるため、外からの仕事の印加がゲル中の溶媒分子数を変化させるように働くからである。

Chiarelli らは、膨潤平衡の変化に伴い外から印加した応力も変化することを実験により明らかにしている⁴⁾。しかし、現在のところ、変形の印加による膨潤平衡状態の変化を定量的に調べた研究は非常に少ない。溶媒中でゲルの力学挙動を詳しく調べることは、ゲルの力学的性質のみならず、ゲルと溶媒からなる系の熱力学的性質を理解する上で非常に重要であり、また興味深い問題でもある。近年、ゲルをアクチュエーターとして使用する試みが行われているが、この種のアクチュエーターは溶媒中で使用することを前提としている。このため溶媒中でのゲルの力学挙動に関する研究は、ゲルをアクチュエーターとして使用するための基礎としても重要である。ここでは、膨潤溶媒中でゲルに一軸伸長変形を印加した後の膨潤と応力緩和挙動について述べる。

2. 変形下での膨潤平衡状態^{5, 6)}

ポアソン比(μ)は弾性定数の一種である。等方的な線形弾性体を x 方向に一軸伸長した場合、 μ は $\mu = -\varepsilon_y / \varepsilon_x (= -\varepsilon_z / \varepsilon_x)$ で定義される。ここで ε_i ($i=x, y, z$)は i 方向に印加した微小ひずみを表す。 $\mu = 1/2$ のときには変形の前後で体積が変化しない。 $\mu \approx 1/2$ の線形弾性体では μ は体積弾性率(K)とずり弾性率(G)を用いて

$$\mu = (3K - 2G) / 2(3K + G)$$

と書くことができる。空気中でのゲルの力学試験では長時間の測定の間に溶媒の蒸発が起こるが、この影響が小さく無視できる場合には、 μ はゲル自身の圧縮性のみで決まる。このゲルに固有の μ を μ_0 とする。一方、溶媒中でゲルにひずみを印加すると、外から印加した仕事(=力×移動距離)により膨潤平衡が変化し、平衡になるまでの間の ε_y (および ε_z)は時間と共に変化する。このため、 μ も時間に依存する量となる。変形を加えた直後では、ゲルの膨潤が起これないため、 μ は μ_0 となる。ゲルが非圧縮性なら $\mu_0 = 1/2$ である。一方、長時間経過した後では μ は平衡値(μ_∞)を示す。この μ_∞ はゲルの自由エネルギーから計算することができる。

以下では高分子鎖と溶媒は非圧縮性と仮定し、等方性のゲルのみを取り扱う。また、外から印加したひずみ、およびそれによって引き起こされる膨潤度の変化が小さい場合を考える。溶媒中にある電気的中性のゲルの単位体積当りの自由エネルギー(F)は、外からの変形が加えられていない場

^{*}京都大学工学部材料化学教室

^{*}京大大学生体医療工学研究センター

合, $F = F_0 + F_{\text{mix}} + F_{\text{el}}$ と書くことができる. ここで, F_0 は網目高分子と溶媒の自由エネルギーであり, F_{mix} と F_{el} は, 各々混合と高分子鎖の弾性の自由エネルギーである. 非変形下の平衡膨潤状態は F の体積(V)に関する微分($\partial F / \partial V$)が0になることから決まる. この非変形下で平衡状態にあるゲルに外から変形を加えたときには, 系の自由エネルギー(F)は $F = F + W$ となる. W は外部から加えられた仕事である. 今考えている系では溶媒の出入りが許されている半開放系であるため, 溶媒が移動することによりゲルの膨潤応力(浸透圧)が0となるような変形下の平衡状態が実現される. ゲルに一軸伸長変形(伸長方向を x 方向とする)を印加することによる膨潤平衡の変化を具体的に計算するために, F_{mix} , F_{el} にFlory型の自由エネルギーを用いると, ある任意の微小ひずみを印加した場合の膨潤による体積変化の指標となる μ_{∞} が $1/6$ となることがわかる. また, G と μ が既知のときには, 式(1)より K の値が決まる. G と μ_{∞} を用いて式(1)から K を決めた場合, この K は浸透圧に関係した体積弾性率になる(以下, K_{os} と記す). K_{os} は $K_{os} = 7G/6$ となり, G と K_{os} はほぼ同程度の値になる. また, 平衡状態にあるゲルにかかっている伸長応力(σ_x)が $\sigma_x = 7G\varepsilon_x/3$ となることも示され, 応力の相対減少量 $\{\sigma_x(t=0) - \sigma_x(t=\infty)\} / \sigma_x(t=0)$ は $2/9$ となる.

3. 変形下のゲルの膨潤の動力学^{5,7)}

よく知られているように, 水で膨潤したポリアクリルアミド(PAAm)ゲルをアセトンに入れるとゲルは収縮する. また収縮したゲルを水に入れるとゲルは再び膨潤する. この膨潤あるいは収縮はゲルの表面から時間の経過と共にゲル内部に進行して行く. このため膨潤あるいは収縮の途中ではゲルの膨潤度(あるいは濃度)は空間的に不均一になっている. このため, ゲルの膨潤の時間変化を記述するためには, ゲル中の微小体積要素に注目し, その運動方程式を解かなければならない. 外から変形を印加した後のゲルの応力緩和を調べるためには, 微小要素に対する構成方程式も必要となる. ゲル中の微小体積要素の運動方程式は, すでに田中らにより示されているが, 以下で述べるようにその運動方程式はモードの異なる2種類の拡散方程式に書き直すことができる.

変形停止後の膨潤過程でゲルの微小体積要素にかかる全応力($\mathbf{s}$) および全ひずみ($\mathbf{u}$)は, $\mathbf{s} = \bar{\mathbf{s}} + \mathbf{s}'$, $\mathbf{u} = \bar{\mathbf{u}} + \mathbf{u}'$ と書けるとする. ここで, $\bar{\mathbf{s}}$ と $\mathbf{s}'$ は, 各々外部から印加した応力と膨潤による応力である. また, $\bar{\mathbf{u}}$ は外から印加したひずみであり, $\mathbf{u}'$ は膨潤による生じるひずみである. ここで $\mathbf{s}$, $\mathbf{u}$ などはテンソル量である. また, $\bar{\mathbf{u}}$ および $\mathbf{u}'$ の基準状態は非変形下の平衡膨潤状態である. 力学試験中では, ゲルには $\mathbf{s}$ (全応力)に対応する力がかかっているが, 実際に我々の測定にかかる力(応力)は $\bar{\mathbf{s}}$ に対応するものだけである. $\mathbf{s}'$ は, 外からの仕事の印加により自由エネルギーが変化し非変形下の膨潤平衡状態から変形下の新しい膨潤平衡状態に移行する駆動力に対応している. 体積要素が孤立して存在している場合には, $\mathbf{s}'$ は浸透圧に対応する量であるが, ゲル中ではまわりの要素からの束縛を受けるため非等方的であり, また非対角成分も持つ.

$$\mathbf{s}' = 2G(\mathbf{u}' - \frac{1}{3}(\text{Tr}\mathbf{u}')\mathbf{I}) + K_{os}\text{Tr}(\mathbf{u}' - \mathbf{u}_{\infty}')\mathbf{I} \quad (2)$$

および

$$\bar{\mathbf{s}} = 2G\bar{\mathbf{u}} + P\mathbf{I} = 2G(\mathbf{u} - \mathbf{u}') + P\mathbf{I} \quad (3)$$

と書くことができる. $\mathbf{I}$ は単位テンソルを, $\mathbf{u}_{\infty}'$ は変形下での平衡状態の $\mathbf{u}'$ を示す. P は未定係数であり, 境界条件から決定される. 式(3)からわかるように, $\mathbf{u}'$ で決まる状態は, 外部から印加された応力($\bar{\mathbf{s}}$)を規定する“基準状態”と考えることができる. この状態は時間と共に変化する.

先に述べたように, 伸長停止後のゲルの膨潤は, 変形前の熱力学的安定状態から変形下での安定状態への変化に対応している. この膨潤は外からの印加した変形とは力学的には独立に起こると仮定している. このため, 変形停止後のゲルの膨潤の動力学は $\mathbf{u}$ (あるいはそれに対応する変形ベク

トル($\mathbf{v}$)の時間変化を用いて表わすことができる。 $\mathbf{u}$ の ij 成分(u_{ij})は $\mathbf{v}'$ 成分(v_i ; $i=x, y, z$)を用いて $\mathbf{u}'=(1/2)((v_i/x_i)+(v_i/x_j))$, ($x_i, x_j=x, y, z$)で関係づけられている。田中らが示した運動方程式を $\mathbf{v}'$ に適用し解を求めるとゲルの膨潤が決まるが、この式は複雑であるのでそのままでは取り扱いにくい、しかし、この式は変数を変換することによりモードの異なる2種類の拡散方程式に分離することができる。その結果、体積要素の膨潤の時間変化は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{Tr}(\mathbf{u}') = D_L V^2 \text{Tr}(\mathbf{u}') \quad (4)$$

および

$$\frac{\partial}{\partial t} \text{rot}(\mathbf{v}') = D_L V^2 \text{rot}(\mathbf{v}') \quad (5)$$

で決まることになる。ここで $\text{Tr}(\mathbf{A})$ はテンソル $\mathbf{A}$ の対角和を表わす。ゲル中の微小要素の体積変化は $\text{Tr}(\mathbf{u}')$ で表されるため式(4)は要素の体積の時間発展を決める式である。ある時間でのゲル全体の膨潤度は $\text{Tr}(\mathbf{u}')$ を積分することで得られる。一方、式(5)は $\mathbf{v}'$ の回転に対する拡散方程式であり、体積変化を伴わない変形の時間発展を決める。この拡散は、ずり弾性率が存在するために起こるものであり通常の溶液では見られない。弾性波の伝搬を記述する運動方程式との類似性から、式(4)が示す拡散を縦モードの拡散、式(5)の示す拡散を横モードの拡散と考えることができるかもしれない。これらの式に現れる定数(D_L および D_T)は、各々、縦および横のモードの拡散に対応する拡散係数であり、先に示した K_∞ と G との関係から $D_L : D_T = 5 : 2$ となる。変形停止後の微小要素の応力緩和は、 $\mathbf{u}'$ が求まれば、式(3)から計算することができる。

4. 角柱ゲルの膨潤と応力緩和^{5,7)}

十分長い角柱ゲルでは、長さ方向(x 方向)に一軸伸長した後のゲルの体積変化と応力緩和が比較的簡単に計算できる。この形状のゲルでは、 x 方向の拡散が無視でき、拡散は二次元(y, z 方向)になる。 $\text{Tr}(\mathbf{u}')$ が式(4)の解なので、体積要素の膨潤の特性緩和時間は縦モードの特性緩和時間(τ_L)となる。ゲルの微小体積要素では $\text{Tr}(\mathbf{u})=0$ であるため $\text{Tr}(\mathbf{u}')=\text{Tr}(\mathbf{u})$ である。これから、一軸伸長変形停止後の角柱ゲルの体積の変化量(δV)は、 $\delta V = \text{Tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \varepsilon_x + 2\varepsilon_y$ となる。ここで ε_x は定数であるため、 ε_y は δV と同様の時間依存性を示すことになる。さらに、 ε_y の時間(t)変化も τ_L で特徴づけられる。これを見るためには、

$$\Delta \varepsilon_y = \varepsilon_y(t=\infty) - \varepsilon_y(t) \quad (6)$$

$$\Delta \varepsilon_{y0} = \varepsilon_y(t=\infty) - \varepsilon_y(t=0) \quad (7)$$

とした場合の相対ひずみ変化($\Delta \varepsilon_y / \Delta \varepsilon_{y0}$)を定義するのが便利である。一軸伸長変形の場合では、伸長方向の応力($\bar{s}_{xx}$)は $\bar{s}_{xx} = 3G(u_{xx} - u_{xx})$ となる。伸長変形停止後の応力緩和では、 $u_{xx} = \text{一定}$ であるので、膨潤による u_{xx}' の増加に伴い $\bar{s}_{xx}$ が減少することになる。一軸伸長停止後の応力緩和を計算するためには $\mathbf{v}'$ あるいは $\mathbf{u}'$ の時間変化が必要となる。十分長いゲルでは、 $\mathbf{v}'$ の膨潤は二次元的(y, z 方向)であるが、外部応力の基準状態を規定する $\mathbf{v}'$ の x 成分(v_x')は、時間に依存するようになる。これは、 y および z 方向に体積が緩和(膨潤)した後、要素がその体積を一定に保ちながら最も安定な形状へと三次元的に変化する過程が存在するためである。この v_x' (あるいは u_x')の緩和は体積要素がずり弾性率を持つことによる横モードの緩和であり、応力緩和もこの横モードの緩和になる。先に述べたように $D_L : D_T = 5 : 2$ であり、拡散の特性緩和時間が拡散係数の逆数に比例することから、横モードの特性緩和時間(τ_T)は縦モードの特性緩和時間(τ_L)より2.5倍長くなる。伸長方向のゲル全体に対する応力($\bar{\sigma}_x$)は各要素に働いている応力($\bar{s}_{xx}$)を積分すればよい。この場合、 $\bar{\sigma}_x$ の時間変化も τ_T で特徴づけられる。

$$\bar{\sigma}_x = \bar{\sigma}_x(t) - \bar{\sigma}_x(t=\infty) \quad (8)$$

$$\bar{\sigma}_{x0} = \bar{\sigma}_x(t=0) - \bar{\sigma}_x(t=\infty) \quad (9)$$

である。

一方 u' が等方的と考えてもよい場合、つまり $u' = \text{Tr}(u') \mathbf{I} / 3 = \text{Tr}(u) \mathbf{I} / 3$ と近似できる場合には、応力緩和は τ_L で決まることになる。

5. ポリアクリルアミドゲルの膨潤と応力緩和^{5~7)}

図1は初期ヤング率(E_0)の異なるポリアクリルアミド(PAAm)ゲルの平衡ポアソン比を示したものである。ゲルのポアソン比はほぼ $1/6$ 程度の値をとることがわかる。図2は $\{(\bar{\sigma}_x(t=0) - \bar{\sigma}_x(t=\infty)) / (\bar{\sigma}_0(t=0))\}$ の値を E_0 に対してプロットしたものである。この値は約0.2であり理論から得られる値をほぼ一致している。図3は、角柱状のPAAmゲルを10%伸長し伸長停止後の $\Delta \varepsilon_x / \Delta \varepsilon_{y0}$ の変化の様子を示したものである。図に示した E_0 の異なる4種類のゲルともにひずみの変

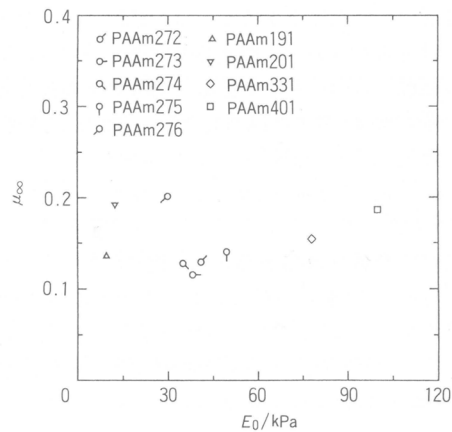


図1 ポリアクリルアミドゲルの初期ヤング率-平衡ポアソン比の関係

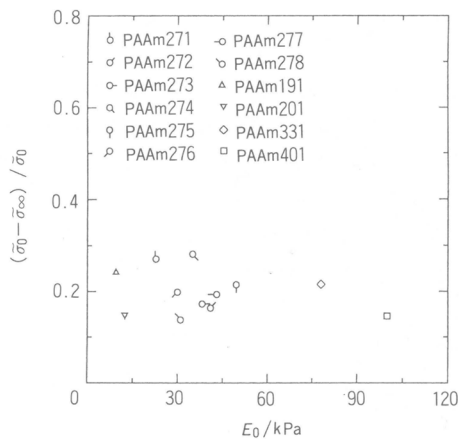


図2 ポリアクリルアミドゲルの初期ヤング率-相対応力の減少量の関係

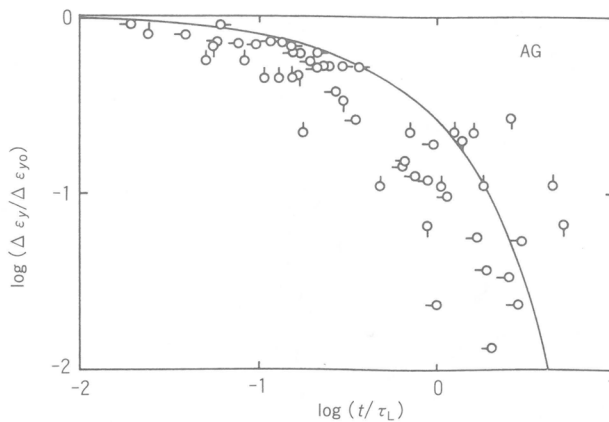


図3 ポリアクリルアミドゲルの相対ひずみ変化の時間依存性

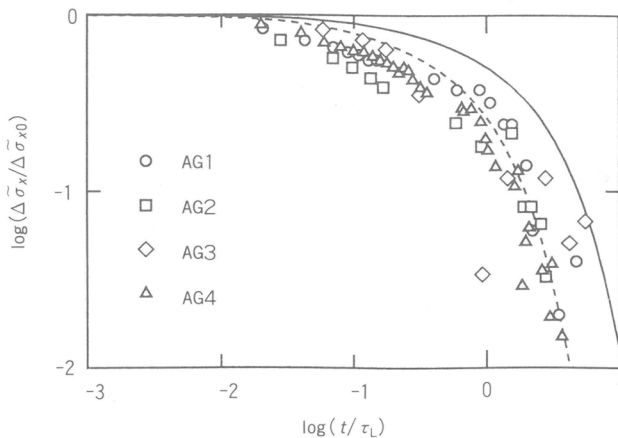


図4 ポリアクリルアミドゲルの相対応力変化の時間依存性

化はほぼ同一の挙動を示すことがわかる。実線は理論から得られるひずみ変化の時間変化である。長時間側では実験データがかなりばらついているが、実験と理論は大体一致していることもわかる。図4に図3と同じゲルの $\Delta\sigma_x/\Delta\sigma_{x0}$ 時間変化を示す。4種類のゲルは同じ応力緩和挙動を示すことがわかる。この図中の実線と破線は各々横および縦の緩和モードに対する理論曲線である。ゲルの応力緩和の実験結果は、横モードの緩和より縦モードの緩和でよく表わされるように見える。この実験で用いたPAAmゲルの長さ(l_x)と幅(l_y, l_z ; $l_y=l_z$)の比(l_x/l_z)は約10である。 l_x/l_z が10程度では x 方向の拡散の影響が無視できず、応力緩和が縦モードとしてみられたのかも知れないが、詳細はまだ不明である。

参考文献

- 1) K. Nishinari, M. Watase, K. Ogino, M. Nambu, *Polym. Comm.*, **24**, 345(1983).
- 2) W.I. Cha, S.H. Hyon, Y. Ikada, *Macromol. Chem.*, **193**, 1913(1992).
- 3) T. Takigawa, H. Kashiwara, T. Masuda, *Polym. Bull.*, **24**, 613(1990).

- 4) P. Chiarelli, P. J. Basser, D. Derossi, S. Goldstein, *Biorheology*, **29**, 383(1992).
- 5) T. Takigawa, K. Urayama, Y. Morino, T. Masuda, *Polym. J.*, **25**, 992(1993).
- 6) T. Takigawa, Y. Morino, K. Urayama, T. Masuda, in preparation.
- 7) T. Takigawa, K. Urayama, T. Masuda, *Polym. Gels & Networks*, **2**, 59(1994).

研究報告抄録目次

1. A Formulation Method Using D, L-lactic Acid Oligomer for Protein Release with reduced Initial Burst
田畑泰彦, 竹林禎浩, 上田寅太郎, 筏 義人…………… 85
2. Suppressive Effect of Recombinant TNF-gelatin Conjugate on Murine Tumour Growth *in-vivo*
田畑泰彦, 宇野賀津子, 筏 義人, 村松 繁…………… 85
3. Protentiation of *in vivo* Antitumor Effects of Recombinant Interleukin-1 α by Gelatin Conjugation
田畑泰彦, 宇野賀津子, 筏 義人, 岸田綱太郎, 村松 繁…………… 85
4. Targeting of Muramyl Dipeptide to Macrophages by Gelatin Conjugation to Enhance their *in vivo* Antitumor Activity
田畑泰彦, 筏 義人…………… 85
5. Application of Poly(L-lactic acid) Particles for the Suppression of Genetic Resistance to Bone Marrow Allografts by Reticuloendothelial System-Blockade
門脇信悦, 杉本孝次, 弦巻洋子, 田畑泰彦, 筏 義人,
藤田 潤, 森 和博…………… 86
6. Surface Graft Polymerization of Ionic Monomers onto Poly(ethylene Terephthalate) by UV-Irradiation without Degassing
内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人…………… 86
7. Sorptiobn of Low-Molecular-Weight Anions into Thin Polycation Layers Grafted onto a Film
内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人…………… 86
8. Blood Clearance and Organ Distribution of Intravenously Administered Polystyrene Microspheres of Different Sizes
山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 86
9. Body Distribution Profile of Polysaccharides after Intravenous Administration
山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 87
10. Graft Polymerization of Fluorinated Monomer onto Corona-treated PVA and Cellulose Films
A.Hoebergen, 宇山良公, 岡田敏行, 筏 義人…………… 87
11. Pharmacologic Effects of Cisplatin Microspheres on Peritoneal Carcinomatosis in Rodents
萩原明於, 高橋俊雄, 小島 治, 山口俊明, 笹部恒敏,
季 正樹, 阪倉長平, 庄林 智, 筏 義人, 玄 丞然…………… 87

12. Re-freeze Dried Bilayer Artificial Skin
松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦, 筏 義人…………… 87
13. ポリ-L-乳酸圧電フィルムの延伸方向と骨形成促進効果について
下野哲朗, 酒匂 崇, 松永俊二, 深田栄一, 筏 義人, 敷波保夫…………… 87
14. Effect of Preadsorbed Proteins on Cell Adhesion to Polymer Surfaces
玉田 靖, 筏 義人…………… 88
15. Cell Adhesion to Plasma-treated Polymer Surface
玉田 靖, 筏 義人…………… 88
16. Tissue Reactions to Subcutaneously Implanted, Surface-Modified Silicones
岡田敏行, 筏 義人…………… 88
17. Porous Collagen Sponge for Esophageal Replacement
夏目 徹, 池 修, 岡田敏行, 滝本行延, 清水慶彦, 筏 義人…………… 88
18. Drug Delivery System(DDS)用材料
(Biomaterials for Drug Delivery System)
筏 義人…………… 89
19. Treatment of a Spontaneous Carotid Cavernous Fistula Using an
Electrodetachable Microcoil
定藤章代, 滝 和郎, 西 正吾, 山下耕助, 菊地晴彦, 筏 義人…………… 89
20. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s.
9. Stereocomplexation from the Melt
辻 秀人, 筏 義人…………… 89
21. Reduction in Tumour Formation on Porous Polyethylene by Collagen
Immobilization
木下鞆彦, 葛原 武, 桐ヶ久保光弘, 小林 優, 志村介三, 筏 義人…………… 89
22. Study on the Efficacy of Biodegradable Poly(L-lactide)Mesh for
Supporting Transplanted Particulate Cancellous Bone and Marrow:
Experiment Involving Subcutaneous Implantation in Dogs
木下鞆彦, 桐ヶ久保光弘, 小林 優, 田畑孝敏, 志村介三, 筏 義人…………… 89
23. Introduction of Functional Groups onto the Surface of Polyethylene
for Protein Immobilization
佐野修志, 加藤功一, 筏 義人…………… 90
24. Trypsin Immobilization onto Polymer Surface through Grafted
Layer and its Reaction with Inhibitors
Eduard A. Kulik, 加藤功一, Maria Ivanchenko, 筏 義人…………… 90
25. Microstructure of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Investigated
with Differential Scanning Calorimetry
車 源日, 玄 丞然, 筏 義人…………… 90
26. Stick Poly(vinyl Alcohol) Hydrogels
車 源日, 玄 丞然, Daniel Graiver, 筏 義人…………… 90
27. 関節材料の衝撃吸収能に関する研究Ⅲ
—PVA-hydrogel の損失係数に及ぼす分子量と含水率の効果—
速水 尚, 岡 正典, 池内 健, 車 源日, 玄 丞然, 筏 義人…………… 91

28. ε -カプロラクトン-乳酸共重合体およびポリ- ε -カプロラクトンの
生体内分解に関する研究
松井輝夫, 中村達雄, 津田 透, 李 永浩, 清水慶彦, 車 源日,
玄 丞然, 筏 義人, 西谷光司…………… 91
29. Porous Polyurethane Tubes as Vascular Graft
藤本啓二, 湊 真雄, 宮本 享, 金子隆昭, 菊池晴彦,
阪井和彦, 岡田正夫, 筏 義人…………… 91
30. Protein Adsorption and Platelet Adhesion onto Polyurethane Grafted
with Methoxy-poly(ethylene glycol) Methacrylate by Plasma Technique
藤本啓二, 井上博行, 筏 義人…………… 91
31. Ozone-Induced Graft Polymerization onto Polymer Surface
藤本啓二, 竹林楨浩, 井上博行, 筏 義人…………… 91
32. Platelet Depositon onto Polymeric Surfaces During Shunting
藤本啓二, 湊 真雄, 田所英記, 筏 義人…………… 92
33. Polyurethane Surface Modification by Graft Polymerization of
Acrylamide for Reduced Protein Adsorption and Platelet Adhesion
藤本啓二, 田所英記, 上田陽一, 筏 義人…………… 92
34. 人工神経の研究-ゼラチンチューブによる末梢神経再生チャンネルの開発-
李 暁光, 中村達雄, 清水慶彦, 富畑賢司, 筏 義人, 遠藤克昭…………… 92
35. コラーゲン加工メッシュ製人工気管の実験的研究
—高張力下での吻合に関して—
奥村典仁, 中村達雄, 夏目 徹, 寺町政美, 清水哲也, 滝本行延,
李 暁光, 富畑賢司, 筏 義人, 人見滋樹, 清水慶彦…………… 92
36. メッシュ補強ポリビニールアルコールチューブを用いたハイブリッド型
人工臍の *in vivo* での機能
満尾 学, 井上一知, 中井一郎, 小田俊彦, 藤里俊哉,
筏 義人, 戸部隆吉, 岡 隆宏…………… 93
37. Polymer Microspheres as Carriers of the Immobilized Enzymes
林 壽郎…………… 93
38. Biodegradation of Random Copolypeptide Membranes Consisting of
N-hydroxyalkyl-L-glutamine as One Component
林 壽郎, 飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠…………… 93
39. Immobilization of Thiol Proteases onto Porous Poly(vinyl alcohol) Beads
林 壽郎, 玄 丞然, 車 源日, 筏 義人…………… 93
40. Lipoprotein Lipase Immobilization onto Porous Poly(vinyl alcohol) Beads
林 壽郎, 玄 丞然, 車 源日, 筏 義人…………… 93
41. Enzymatic Hydrolysis of Multi-Component Random Copolypeptides *in vitro*
飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠, 林 壽郎…………… 94
42. Synthesis and Properties of Charged Copolypeptides Membranes as
Biodegradable Materials
林 壽郎, 飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠…………… 94

43. 機能性材料としてのポリペプチドの分子設計
—システイン残基を含むポリペプチドの新合成法—
飯塚靖子, 若松 馨, 大屋正尚, 林 壽郎, 岩月 誠…………… 94
44. Synthesis and Properties of Multicomponent Synthetic Polypeptides
飯塚靖子, 若松 馨, 三友宏志, 大屋正尚, 岩月 誠, 林 壽郎…………… 94
45. Cell-attachment Activities of Surface Immobilized Oligopeptides RGD,
RGDS, RGDV, RGDY, and YIGSR toward Five Cell Lines
平野義明, 奥野基也, 林 壽郎, 後藤邦夫, 中島章夫…………… 94
46. Synthesis and nonthrombogenicity of fluoroalkyl polyetherurethanes
柏木 尚, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 95
47. Synthesis and interactions with blood of polyether-urethaneurea/
polypeptide block copolymers
伊藤嘉浩, 宮下和晃, 柏木 尚, 今西幸男…………… 95
48. Synthesis and evaluation of heparinized biocompatible materials
using heparin/surface-active compound complexes
柏木 尚, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 95
49. Non-thrombogenicity of organic polymers by blending with
alkylamine-heparin complexes
柏木 尚, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 95
50. Catalytic peptide synthesis by trypsin modified with polystyrene
in chloroform
伊藤嘉浩, 藤井 創, 今西幸男…………… 95
51. Trypsin modification by vinyl polymers with variable solubilities
in response to external signals
伊藤嘉浩, 琴浦正晃, 鄭 東準, 今西幸男…………… 95
52. Orientation and aggregation of hydrophobic helical peptides
in phospholipid bilayer membrane
音田和也, 木村俊作, 今西幸男…………… 96
53. Ca^{2+} -induced aggregation of oligopeptides having a carboxyl group
in phospholipid bilayer membrane
音田和也, 木村俊作, 今西幸男…………… 96
54. Chain length dependent transition of 3_{10} - to α -helix of Boc-(Ala-Aib) $_n$ -OMe
音田和也, 北川康行, 木村俊作, 今西幸男…………… 96
55. Effects of cation binding to hydrophobic helical peptides on orientation,
aggregation, and ion-channel activity in phospholipid bilayer membranes
音田和也, 木村俊作, 今西幸男…………… 96
56. Cell growth on immobilized cell growth factor:5.
Interaction of immobilized transferrin with fibroblast cells
劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 97
57. Cell growth on immobilized cell growth factor:6.
Enhancement of fibroblast cell growth by immobilized insulin and/or
fibronectin
伊藤嘉浩, 井上雅夫, 劉 書欽, 今西幸男…………… 97

58. Cell growth on immobilized cell growth factor:7. Protein-free cell culture by using growth-factor-immobilized polymer membrane
劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 97
59. Cell growth on immobilized cell growth factor:9. Covalent immobilization of insulin, transferrin, and collagen to enhance growth of bovine endothelial cells
劉 書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 97
60. Orientational fluctuations of Poly(ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization
今井正幸, 梶 慶輔, 金谷利治…………… 98
61. A crystal analyzer type inelastic spectrometer using the pulsed thermal neutron source
井上和彦, 金谷利治, 鬼柳善明, 柴田 薫, 梶 慶輔,
池田 進, 岩佐浩克, 和泉義信…………… 98
62. Low-energy excitation and fast motion near T_g in amorphous cis-1,4-polybutadiene
金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔…………… 98
63. 高分子電解質溶液の構造
金谷利治, 梶 慶輔, 西田幸次…………… 98
64. Late stage dynamics of phase separation processes of binary mixtures containing surfactants
川勝年洋, 川崎恭治, 古坂道弘, 岡林博文, 金谷利治…………… 98
65. 高分子系の非エルゴード的光散乱
金谷利治…………… 98
66. 低電荷密度高分子電解質溶液の構造
西田幸次, 金谷利治, 梶 慶輔…………… 98
67. Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber
A. S. Hashim, 梶谷信三…………… 98
68. リグニンによる1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体の補強
三道克巳, 山下晋三, 梶谷信三…………… 99
69. 天然ゴム/スチールコードの加硫接着に及ぼす配合の効果
尹 在龍, 梶谷信三…………… 99
70. 熱可塑性エラストマーの新展開
大柳 康, 梶谷信三…………… 99
71. Polysiloxane Network Formation Observed by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering
安東敏也, 山中重宣, 梶谷信三, 梶原莞爾…………… 99
72. Formation of Percolated Structure during Solvent Casting of Polymer Blend-Solvent Systems
三宅義和, 関口泰広, 梶谷信三…………… 99
73. リグニン複合化1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体の可塑性の向上
三道克巳, 山下晋三, 梶谷信三…………… 99
74. スチレン系熱可塑性エラストマー/非選択溶媒系のキャスト法成膜における溶媒蒸発速度の影響
梶谷信三, 山外隆文, 山下晋三, 三宅義和,
森 勝, 奥村城次郎, 山口幸一……………100

75. ランダム位相近似によるスチレン系熱可塑性エラストマーの成膜実験結果の解釈
 糴谷信三, 山外隆文, 三宅義和, 柴山充弘……………100
76. 天然ゴム／ブロム化 EPDM ブレンドの作製とその性質
 尹 在龍, 塚原安久, 糴谷信三……………100
77. Preparation of organic/inorganic hybrid materials using the sol-gel process
 糴谷信三, 池田裕子……………100
78. Natural Rubber and Butadiene Rubber Blend Using Diblock Copolymer
 of Isoprene-Butadiene as Compatibilizer
 S. Bualek 池田裕子, 糴谷信三, O. Phaovibul, P. Phinyocheep,
 K. Suchiva, 兎谷和徳, 山下晋三……………100
79. Chemical Modification of Butyl Rubber. I. Synthesis and
 Properties of Poly(ethyleneoxide)-Grafted Butyl Rubber
 山下晋三, 小玉和寿, 池田裕子, 糴谷信三……………101
80. Synthesis of dextran derivatives by ring-opening polymerization,
 1. Synthetic dextran derivatives having partially primary hydroxyl groups
 池田裕子, 米沢賢輝, 木村 肇, 糴谷信三, 岡田鉦彦……………101
81. ゴル-ゲル法を利用したフィラーの開発
 糴谷信三……………101
82. Stacking Faults in Single Crystals of Syndiotactic Polystyrene.
 辻 正樹, 沖原 巧, 登阪雅聡, 河口昭義, 片山健一……………101
83. Electron Beam Radiation Damage and High-resolution Electron
 Microscopy of Poly(aryl-ether-ketone) Crystal.
 闇 東航, 周 恩樂, 辻 正樹, 河口昭義……………102
84. Hydrophilization of Specimen Supports using Glow Discharge
 for Transmission Electron Microscopy.
 辻 正樹……………102
85. Dynamical Studies on Structural Changes of Crystalline Polymers
 by an X-ray Diffraction System with Imaging Plates.
 河口昭義, 村上昌三, 辻 正樹, 西川幸宏, 鳥居秀則,
 Mukerrem Cakmak……………102
86. A Bimodal Structure of Solution-Grown Isotactic Polypropylene
 with Orthogonally Crossed Lamellae.
 正田 勲, 沖原 巧, 村上昌三, 小原正義, 河口昭義, 片山健一……………102
87. Morphological changes of poly(tetrafluoroethylene) by heat treatment
 on NaCl.
 山口貞充, 辻 正樹……………102
88. Living Cationic Polymerization of Styrene: New Initiating Systems
 Based on Added Halide Salts and the Nature of the Growing Species
 東村敏延, 石浜由之, 澤本光男……………103
89. Living Cationic Polymerization of α -Methylstyrene Initiated
 with a Vinyl Ether-Hydrogen Chloride Adduct in Conjunction
 with Tin Tetrabromide
 東村敏延, 上垣外正己, 加藤 真, 長谷部紀之, 澤本光男……………103

90. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Hydrogen Chloride/Lewis Acid Initiating Systems in the Presence of Salts: In-Situ Direct NMR Analysis of the Growing Species
上垣外正己, 前田喜浩, 澤本光男, 東村敏延……………103
91. Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers by Electrophile/Lewis Acid Initiating Systems. Phosphoric and Phosphinic Acids/Zinc Chloride Initiating Systems for Isobutyl Vinyl Ether
上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延……………103
92. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Trimethylsilyl Halide/Zinc Halide Initiating Systems: Effects of Carbonyl Compounds
上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延……………104
93. Principles and Design of Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers: The Nature of the Growing Species Based on In-Situ ^1H NMR Analysis
澤本光男, 東村敏延……………104
94. Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. I. Sodiomalonic Anions for Vinyl Ethers
福井弘司, 澤本光男, 東村敏延……………104
95. Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. 2. Bifunctional Silyl Enol Ethers for Living Poly(vinyl ethers)
福井弘司, 澤本光男, 東村敏延……………104
96. Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 5. Core-Functionalized Amphiphilic Star-Shaped Polymers of Vinyl Ethers with Hydroxyl Groups: Synthesis and Host-Guest Interaction
金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延……………105
97. Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 6. Amphiphilic Star-Shaped Block Copolymers of Vinyl Ethers with Carboxyl Groups: Synthesis and Host-Guest Interaction
金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延……………105
98. Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. VII. Amphiphilic Graft Polymers of Vinyl Ethers with Hydroxyl Groups: Synthesis and Host-Guest Interaction
金岡鍾局, 末岡雅則, 澤本光男, 東村敏延……………105
99. Sequence-Regulated Oligomers and Polymers by Living Cationic Polymerization. III. Synthesis and Reactions of Sequence-Regulated Oligomers with a Polymerizable Group
箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延……………106
100. Cationic Polymerization of α -Pinene with Aluminum-Based Binary Catalysts. 2. Survey of Catalyst Systems
東村敏延, 盧 江, 上垣外正己, 澤本光男, 鄧雲祥*(中国中山大学)……………106
101. Cationic Polymerization of α -Pinene with Aluminum-Based Binary Catalysts. 3 Effects of Added Base
東村敏延, 盧 江, 上垣外正己, 澤本光男, 鄧雲祥*(中国中山大学)……………106
102. One-Dimensional Donor-Acceptor Polymer:Phosphorus Porphyrins Linked with Molecular Wire
瀬川浩司, 仲山典宏, 呉 飛鵬, 清水剛夫……………106

103. Multi-mode Chemical Transducers. Part 2. Electrochromic and Photochromic Properties of Azoquinone Compounds
雑賀哲行, 彌田智一, 本多健一, 清水剛夫……………107
104. Functionalization of Conducting Polymers toward a Molecular Device
清水剛夫, 彌田智一……………107
105. Electropolymerization of Bis(4-Cyano-1-Pyridino) Derivatives for the Preparation of Polyviologen Films on Electrodes
雑賀哲行, 彌田智一, 清水剛夫……………107
106. Photochemical Cleavage of DAN by Phosphorus(V)porphyrin Derivatives
齊藤太香雄, 北村昌紀, 田中元雅, 森本 稔, 瀬川浩司, 清水剛夫……………107
107. Syntheses and Properties of Microheterolayers of Conducting Polymers
清水剛夫, 彌田智一, 豊田英雄, 藤塚 守, 中原玲子……………107
108. Optical Properties of Conjugated Polymer Superlattices Prepared by Potential-programmed Electropolymerization
藤塚 守, 中原玲子, 彌田智一, 清水剛夫, 土屋 肇……………107
109. Functionalizations of Conducting Polymer for Advanced Materials
清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司……………108
110. Preparation and Properties of Amphiphilic Polythiophene Langmuir-Blodgett Films
匂坂重仁, 安藤昌儀, 彌田智一, 清水剛夫……………108
111. Optical Third-Harmonic Generation in Polyaniline Cast Films
安藤昌儀, 松田 裕, 岡田周治, 中西八郎, 彌田智一, 清水剛夫……………108
112. Effective transport of bioactive materials to cell using specifically modified liposomes
砂本順三, 秋吉一成, 佐藤智典……………108
113. Effect of Artificial Boundary Lipid on the Membrane Dynamics of Human Glycophorin-Containing Liposome
後藤光昭, 砂本順三……………108
114. Effect of 1-methyl-4-Phenyl-1, 2, 3, 6-tetrahydropyridine (MPTP) and Its Toxic Metabolites on the Physicochemical Property of the Liposomal Membrane in Relation to Their Cytochrome *P*-450 Inhibition
ナガラトナム・ダス, グリンデル・シャヒ, シャビール・ムーチャハラ,
佐藤智典, 砂本順三……………109
115. Stabilisation et Fonctionnalisation des Liposomes
ペロニク・ロジリオ, 砂本順三, フランシス・ブジェー,
ジェネビーブ・アルプレシュ, アダム・バシュキン……………109
116. Interaction of a Fusogenic Liposome with HeLa Cell
奥村幸久, 山内雅弘, 山本 実, 砂本順三……………109
117. Self-aggregates of Hydrophobized Polysaccharides in Water. Formation and Characteristics of Nanoparticles
秋吉一成, 出口 茂, 森口信弘, 山口茂彦, 砂本順三……………109

118. Anticancer Activity of Polyunsaturated Fatty Acid Emulsion Stabilized by Hydrophobized Polysaccharide
福井洋樹, 秋吉一成, 佐藤智典, 砂本順三, 山口茂彦, 沼田光弘……………109
119. Random-Phase Approximation Calculation of the Scattering Function for Multicomponent Polymer Systems
Jin Kon Kim, 君島康太郎, 橋本竹治……………110
120. Effect of Cross-Links on the Miscibility of a Deuterated Polybutadiene and Protonated Polybutadiene Blend
陣内浩司, 長谷川博一, 橋本竹治, Robert M. Briber, Charles C. Han……………110
121. FRS Study of the Diffusion of a Block Copolymer. 1. Direct Determination of the Anisotropic Diffusion of Block Copolymer Chains in a Lamellar Microdomain.
Dietmar Ehlich, 竹中幹人, 岡本 茂, 橋本竹治……………110
122. Morphology Transition from Cylindrical to Lamellar Microdomains of Block Copolymers
桜井伸一, 初井利和, 田家一寛, 柴山充弘, 野村春治, 橋本竹治……………110
123. Forced Rayleigh Scattering Study of Diffusion of Block Copolymers. 2. Self-Diffusion of Block Copolymer Chains in Lamellar Microdomains and Disordered Melts
Dietmar Ehlich, 竹中幹人, 橋本竹治……………110
124. Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 1. Miscibility Criterion for Lamellar Block Copolymers.
橋本竹治, 山崎亨明, 小泉 智, 長谷川博一……………111
125. Effect of Block Copolymer on the Kinetics of Spinodal Decomposition of Polymer Blends. 1. Nonuniversality in Scaled Characteristic Quantities versus Reduced Time
橋本竹治, 泉谷辰雄……………111
126. Thermoreversible Morphology Transition between Spherical and Cylindrical Microdomains of Block Copolymers
桜井伸一, 川田裕三, 橋本竹治, Lewis J. Fetters……………111
127. Shear-Induced Homogenization of Semidilute Solution of Polymer Mixture. II. Composition Dependence
藤岡清利, 武部智明, 橋本竹治……………111
128. Spontaneous Pinning of Domain Growth during Spinodal Decomposition of Off-Critical Polymer Mixtures. II. Scaling Analysis
竹中幹人, 泉谷辰雄, 橋本竹治……………112
129. Phase Separation in Deuterated Polycarbonate/
Poly(methylmethacrylate) Blend near Glass Transition Temperature
本岡正則, 陣内浩司, 橋本竹治, Y. Qiu, C.C.Han……………112
130. Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering Study of Spinodal Decomposition in Deuterated and Protonated Polybutadiene Blends. I. Effect of Initial Thermal Fluctuations
陣内浩司, 長谷川博一, 橋本竹治, Charles C. Han……………112

131. Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering Study of Spinodal Decomposition in Deuterated and Protonated Polybutadiene Blends.
II. Q-Dependence of Onsager Kinetic Coefficient
陣内浩司, 長谷川博一, 橋本竹治, Charles C. Han……………112
132. Phase Transition of Polymer Mixtures under Simple Shear Flow
橋本竹治, 武部智明, 浅川剛児……………113
133. Late Stage Spinodal Decomposition in Binary Fluids: Comparison between Computer Simulation and Experimental Results
古賀 毅, 川崎恭治, 竹中幹人, 橋本竹治……………113
134. Computer Simulation of Spinodal Decomposition for a Polydisperse Polymer Mixture
竹中幹人, 橋本竹治……………113
135. Grain Boundary Morphology of Lamellar Microdomains
西川幸宏, 川田裕三, 長谷川博一, 橋本竹治……………113
136. Thermoreversible Morphology Transition of Block Copolymers
桜井伸一, 川田裕三, 橋本竹治, Lewis J. Fetters……………114
137. SANS Studies of Space-Time Organization of Structure in Polymer Blends
橋本竹治, 陣内浩司, 長谷川博一, Charles C. Han……………114
138. ビス (*O-p*-イソブチルベンジリデン) ソルビトール類の立体構造
小林稔明, 八木日出子, 北川幸緒, 川嶋右次, 橋本竹治……………114
139. Polymerization of Diphenylacetylenes with Bulky Silyl Groups and Polymer Properties
土原健治, 増田俊夫, 東村敏延……………114
140. Polymerization of [*o*-(Trimethylgermyl) phenyl] acetylene and Polymer Characterization
水本智裕, 増田俊夫, 東村敏延……………115
141. Metathesis Copolymerization of Norbornene with Phenylacetylene and Its Ring-Substituted Derivatives Catalyzed by WCl_6 . Part 1. Product Characterization
槇尾晴之, 増田俊夫, 東村敏延……………115
142. Metathesis Copolymerization of Norbornene with Phenylacetylene and Its Ring-Substituted Derivatives Catalyzed by WCl_6 . Part 2. Reactivity of Monomers
槇尾晴之, 増田俊夫, 東村敏延……………115
143. Chain Transfer Reaction to Trimethylvinylsilane in the Polymerization of Disubstituted Acetylenes by $MoCl_5$ -*n*-Bu₄Sn
香西博明, 増田俊夫, 東村敏延……………115
144. Chain transfer reaction to terminal olefins in the polymerization of 1-phenyl-1-propyne by Nb and Ta catalysts
香西博明, 増田俊夫, 東村敏延……………115
145. Living Polymerization of [*o*-(Trimethylsilyl)phenyl] acetylene by Molybdenum-Based Three-Component Catalysts
増田俊夫, 藤盛淳一, Mohamad Zaki Ab. Rahman, 東村敏延……………116

146. Polymerization of substituted acetylenes by (mesitylene) $M(CO)_3$
($M=W, Mo$)
田村興造, 増田俊夫, 東村敏延……………116
147. Ultrafast Charge Separation in a Substituted Polyacetylene
竹内佐年, 増田俊夫, 東村敏延, 小林孝嘉……………116
148. Conformation of Substituted Polyacetylenes in Solution
J. P. Aime, 増田俊夫……………116
149. The Effects of Water on the Stress-Strain Relationship in Human Hair
熱田智香, 太田裕子, 栗村勝樹, 瀧川敏賀, 升田利史郎……………116
150. Poisson's Ratio of Poly (vinyl alcohol) Gels
浦山健治, 瀧川敏賀, 升田利史郎……………116
151. Viscoelastic Properties of a 60mol% Para-Hydroxybenzoic Acid/40
mol% Poly(Ethylene Terephthalate) Liquid Crystalline Copolyester.
1: Effect of Temperature History
早瀬 茂, Paul Driscoll, 升田利史郎……………117
152. Measurement of Biaxial and Uniaxial Extensional Flow Behavior of
Polymer Melts at Constant Strain Rates
高橋雅興, 伊崎健晴, 瀧川敏賀, 升田利史郎……………117
153. Simulation of Melt Spinning of Pitches
瀧川敏賀, 高橋雅興, 樋口裕思, 升田利史郎……………117
154. Simultaneous Swelling and Stress Relaxation Behavior of Uniaxially
Stretched Polymer Gels
瀧川敏賀, 浦山健治, 森野嘉朗, 升田利史郎……………117
155. The Effect of Mannuronic Acid/Guluronic Acid Ratio on Gelation
by Mg^{2+} Ions of Alginate Aqueous Solutions
川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎……………117
156. The Effect of Added Salt on Gelation by Divalent Metal Ions of
Alginate Aqueous Solution
川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎……………117
157. Rheological Properties and Fractal Structure of Concentrated Polyion
Complexes of Chitosan and Alginate
松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎……………117
158. Propagation and Termination Processes in Free-Radical
Copolymerization of Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate
馬 永大, You-chan Won, 久保敬次, 福田 猛……………118
159. Kinetics of Free Radical Copolymerization
福田 猛, 久保敬次, 馬 永大……………118
160. ラジカル共重合理論
福田 猛……………118
161. 新しいラジカル共重合理論
福田 猛, 馬 永大……………118
162. ポリマーアロイの統計熱力学
福田 猛……………118
163. 高分子多成分系の溶液物性
福田 猛, 小高 忠男……………118

164. Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems. 3. Segmental Orientation in Poly(2, 6-dimethy-1, 4-phenylene Oxide)/ Polystyrene Miscible Blends	川端 健嗣, 福田 猛, 辻井敬亘, 宮本武明……………118
165. 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, 佐藤貴哉, 辻井敬亘, 福田 猛……………119
166. Monolayers of Amylose Ester Derivatives	伊藤高廣, 松本陸朗, 宮本武明……………119
167. Langmuir-Blodgett Films from Cellulose Ester Derivatives	辻井敬亘, 伊藤高廣, 伊藤紳三郎, 宮本武明……………119
168. High-Performance Dielectric Polymers from Cellulose Derivatives	佐藤貴哉, 箕田雅彦, 宮本武明……………119
169. Chemical Modifications of Cotton Fibers for Improved Water Absorbency	水谷千代美, 小野木禎彦, 稲垣 博, 宮本武明……………120
170. セルロース系膜材料の特徴と展開	宮本武明, 辻井敬亘……………120
171. セルロース系繊維の新しい展開	宮本武明, 箕田雅彦……………120
172. Lyotropic Mesophase of Imogolite: Molecular Weight Fractionation and Polydispersity Effect	呑海信雄, 梶原莞爾, Manfred Schmidt, 宮本武明……………120
173. Lyotropic Mesophase of Imogolite, 3. Observation of Liquid Crystal Structure by Scanning Electron and Polarized Optical Microscopy	呑海信雄, 星野裕之, 梶原莞爾, 宮本武明……………120
174. Apatite-Polymer Composites Prepared by Biomimetic Process: Improvement of Adhesion of Apatite to Polymer by Glow-Discharge Treatment	小久保正, 棚橋雅美, 八尾 健, 箕田雅彦, 宮本武明, 中村孝志, 山室隆夫……………121
175. Mössbauer Spectroscopies Study of Conducting Polymers Doped with Iodine	瀬戸 誠, 前田 豊, 松山奉史, 山岡仁史, 酒井 宏……………121
176. Mössbauer Study of Fullerene C ₆₀ Doped with ¹²⁹ I	瀬戸 誠, 前田 豊, 松山奉史, 山岡仁史, 酒井 宏……………121
177. Polymer Materials for Fusion Reactors	山岡仁史……………121
178. 極低温用高分子材料	山岡仁史……………122
179. 中性子およびX線反射率測定による高分子薄膜の特性評価	山岡仁史, 松岡秀樹……………122
180. Ultra-small-angle X-ray Scattering Study of the Structure of Colloidal and Polymeric Systems.	松岡秀樹, 中谷安利, 山川真弘, 伊勢典夫, ……………122

181. Investigation of the Structure of Colloidal Dispersions by Bonse-Hart Type Ultra-small-angle X-ray Scattering on Synchrotron Radiation Source. II
松岡秀樹, 垣上康治, 伊勢典夫, 山田光伸, 愿山 毅,
曾我見郁夫, 佐々木聡, 森 丈晴, 浜谷 望, 野沢成行……………122
182. Influence of Sample Preparation Method on the Ultra-small-angle X-ray Scattering of Lightly Sulfonated Polystyrene
Brian P. Grady, 松岡秀樹, 伊勢典夫, 中谷安利, Stuart L. Cooper……………122
183. Electroviscous Effect in Dilute Suspensions of Ionic Polymer Latexes.
山中淳平, 橋本貞子, 松岡秀樹, 北野博巳,
伊勢典夫, 山口拓治, 佐伯 進, 坪川正和……………123
184. Recent Study of Polymer Latex Dispersions.
道 正伸, 伊勢典夫, 伊藤研策, 岩井 賢, 北野博巳, 松岡秀樹,
中村 浩, 奥村浩也, 小野 恭, 曾我見郁夫, 上野芳弘, 吉田博史,
愿山 毅……………123
185. Ultra-small-angle X-ray Scattering and its Application to Macromolecular and Colloidal Systems
松岡秀樹, 伊勢典夫……………123
186. 高分子イオンの相互作用と構造形成
伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策……………123
187. Large Single Crystals of Colloidal Silica Spheres Appearing in Deionized and Diluted Suspension
大久保恒夫……………124
188. Elasticity of the Crystal-like, Amorphous Solid-like, and Liquid-like Structures in Deionized Suspension of Colloidal Silica Spheres
大久保恒夫……………124
189. Polymer Colloidal Crystals
大久保恒夫……………124
190. Statistical Mechanics of Helical Wormlike Chains. XI. Excluded-Volume Effect on the Mean-Square Electric Dipole Moment
吉崎武尚, 山川裕巳……………124
191. Excluded-Volume Effects on the Mean-Square Radius of Gyration of Oligo- and Polystyrenes in Dilute Solutions
阿部文明, 榮永義之, 吉崎武尚, 山川裕巳……………124
192. Excluded-Volume Effects on the Intrinsic Viscosity of Oligomers and Polymers of Styrene and Isobutylene
阿部文明, 榮永義之, 山川裕巳……………125
193. Second Virial Coefficient of Oligo- and Polystyrenes. Effects of Chain Stiffness on the Interpenetration Function
山川裕巳, 阿部文明, 榮永義之……………125
194. Transport Coefficients of Oligo- and Poly(dimethylsiloxane)s in Dilute Solutions. The Draining Effect
山田 武, 小山 均, 吉崎武尚, 榮永義之, 山川裕巳……………125

195. Mean-Square Optical Anisotropy of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solutions
高枝桂男, 吉崎武尚, 山川裕巳……………125
196. Scattering Function of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solutions
吉崎武尚, 林 久夫, 山川裕巳……………126
197. The Radius Expansion Factor and Second Virial Coefficient for Polymer Chains below the Θ Temperature
山川裕巳……………126
198. Excluded-Volume Effects on the Intrinsic Viscosity of Oligo- and Polystyrenes. Solvent Effects
堀田 研, 阿部文明, 榮永義之, 山川裕巳……………126
199. Translational Diffusion Coefficient of Oligo-and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solutions
出原克久, 吉崎武尚, 山川裕巳……………127
200. Second Virial Coefficients of Oligo-and Polystyrenes. Effects of Chain Ends
榮永義之, 阿部文明, 山川裕巳Macromolecules……………127
201. Dynamics of Helical Wormlike Chains. XII. Dynamic Depolarized Light Scattering
吉崎武尚, 山川裕巳……………127
202. On the Correlation between the Negative Intrinsic Viscosity and the Rotatory Relaxation Time of Solvent Molecules in Dilute Polymer Solutions
吉崎武尚, 高枝桂男, 山川裕巳……………128
203. Kinetic Analysis of Triplet Energy Migration in Poly[(2-naphthylalkyl methacrylate)-co-(methyl methacrylate)]s and Poly[(9-phenanthrylmethyl methacrylate)-co-(methyl methacrylate)] Solid Films
片山秀昭, 田和 努, グレゴリー W. ハギスト, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………128
204. Exterplex Formation of poly (3, 6-di-tert-butyl-9-vinylcarbazole) and Its Dimeric Model Compounds with Dimethyl Terephthalate Studied by Fluorescence Spectroscopy
辻井敬亘, 高見和清, 土田 亮, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………128
205. Intramolecular Triplet Energy Transfer. 3. A Carbazole Naphthalene System Having Short Chain Length Methylene Spacer Units
グレゴリー W. ハギスト, 片山秀昭, 土田 亮, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………128
206. Phosphorescence Spectroscopy for Poly[2-(3, 6-dibromo-9-carbazolyl)ethyl methacrylate] and Its Copolymers with Methyl Methacrylate
和田善男, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………129
207. Triplet Excimer Formation in Langmuir-Blodgett Films of Poly [2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate-co-isobutyl]
片山秀昭, 久田研次, 柳田昌廣, 大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………129

208. Triplet Energy Migration in Polymer Langmuir-Blodgett Films	
久田研次, 片山秀昭, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………	129

研究報告抄録

A Formulation Method Using D, L-lactic Acid Oligomer for Protein Release with reduced Initial Burst

田畑泰彦, 竹林植浩, 上田寅太郎, 筏 義人

J. Controlled Release

23, 55~64 (平成5年)

タンパク質の初期大量放出を抑制するための、新しいタンパク質包含D,L-乳酸オリゴマー粉末状形成体の作成法を開発した。初期のタンパク質の大量放出の原因は、お互いに相溶性のない材料同志を混合する際に生じる、タンパク質と乳酸オリゴマーとの不均一な混合状態である。そこで、この不均一性を改善するために、W/Oエマルジョン法を開発した。タンパク質水溶液を乳酸オリゴマーのクロロホルム溶液中に分散、超音波乳化することでW/Oエマルジョンを調製する。この状態で凍結乾燥を行い、両者の均一に混合した粉末を得る。粉末を圧縮成形した後、粉碎しタンパク質包含乳酸オリゴマー粉末状形成体を作成する。粉末状形成体内部のタンパク質の分散状態は均一であり、これら形成体からのタンパク質徐放においては、初期バーストはほとんどみられなかった。しかしながら、包含タンパク質の生物活性を調べてみると、形成体作成過程における活性低下が認められた。

Suppressive Effect of Recombinant TNF-gelatin Conjugate on Murine Tumour Growth *in vivo*

田畑泰彦, 宇野賀津子, 筏 義人, 村松 繁

J. Pharm. Pharmacol.

45, 303~308 (平成5年)

ヒト遺伝子組み換え型腫瘍壊死因子(TNF)の *in vivo* での安定性を向上させる目的で、TNFとゼラチンとの水溶性結合体をカルボジイミド法により作成した。LM細胞増殖抑制活性よりTNF活性を評価したところ、ゼラチンとの結合体化によりTNF活性は約半分に低下していた。ゼラチン-TNF結合体を腹水型癌をもつマウスの腹腔内へ投与したところ、腹腔内における癌の増殖を、未修飾TNFに比較して、有意に抑制した($p<0.05$)。腹腔内投与後のTNFの腹腔内ならびに血清中での活性を測定したところ、ゼラチン結合体化により、TNF活性の持続期間は有意に延長していた。このように、TNFの体内での滞留性の向上が、TNFを癌細胞との接触機会を増加させた結果、結合体の有効な抗癌

作用が発現されたものと考えられる。ゼラチンによる化学修飾は、TNFの抗癌作用を増強させる1つの優れた方法である。

Protentiation of *in vivo* Antitumor Effects of Recombinant Interleukin-1 α by Gelatin Conjugation

田畑泰彦, 宇野賀津子, 筏 義人, 岸田綱太郎, 村松 繁

Jpn. J. Cancer Res.

84, 681~688 (平成5年)

ヒト遺伝子組み換え型インターロイキン1 α (IL1)の免疫細胞を介した間接的抗腫瘍作用を増強させる1つの試みとして、水溶性カルボジイミドによりゼラチンとIL1との水溶性の結合体を作成した。結合体化することによりIL1の見かけのサイズは増大した。結合体中に残存しているIL1活性は60%であった。IL1抵抗性癌細胞を移植したマウスを用いた治療実験において、IL1-ゼラチン結合体は、未結合IL1に比較して、有意に癌細胞の増殖を抑制していた。ゼラチンで結合体化することにより、腹腔内投与後のIL1の腹腔内ならびに血中での滞留性は向上した。これに加えて、IL1-ゼラチン結合体の腹腔内投与は、腹腔内へのマクロファージ(M ϕ)の集積を高め、その抗癌活性を増強していた。以上のことより、IL1-ゼラチン結合体は、生体内におけるM ϕ などの免疫細胞の抗癌活性を高め、結果として *in vivo* での癌細胞の増殖を抑制したものと考えられる。

Targeting of Muramyl Dipeptide to Macrophages by Gelatin Conjugation to Enhance their *in vivo* Antitumor Activity

田畑泰彦, 筏 義人

J. Controlled Release

27, 79~88 (平成5年)

ゼラチンで化学修飾することにより、ムラミルジペプチド(MDP)のマクロファージ(M ϕ)へのターゲティングを行った。ゼラチンのM ϕ へのターゲティング能を評価するために、ゼラチン-MDP結合体のM ϕ による取り込みとそれに伴うM ϕ の抗腫瘍活性化を調べた。M ϕ に取り込まれやすいタンパク質として、免疫グロブリン(IgG)およびフィブロネクチン(FN)を取り上げ、それぞれのタンパク質のM ϕ による取り込み量ならびにM ϕ の活性化能をゼラチンと比較した。その結果M ϕ による取り込み量およびM ϕ の

活性化の程度は、ゼラチンが最も高く、両者の間には比例関係が認められた。ゼラチンの優れたMφターゲティング能は、*in vitro*のみならず*in vivo*においても認められた。担癌マウスによる癌治療実験では、ゼラチンで化学修飾することにより、未修飾MDPに比較して、約1/1,000のMDP投与量で、癌の増殖の抑制が見られた。以上の結果は、ゼラチンが薬物をMφターゲティングするのに優れたキャリアであることを示している。

Application of Poly(L-lactic acid) Particles for the Suppression of Genetic Resistance to Bone Marrow Allografts by Reticuloendothelial System-Blockade

門協信悦, 杉本孝次, 弦巻洋子, 田畑泰彦, 筏 義人,
藤田 潤, 森 和博
Biomed. & Pharmacother.

47, 385~391(平成5年)

生体内分解吸収性ポリ-L-乳酸粒子(PLLA)の静脈内投与により、あらかじめ細網内皮系細胞をブロックされたマウスでは、同種骨髄移植が成立した。ドナー側のT細胞を除去していないにもかかわらず、骨髄移植されたレシピエントマウスは長期間生存した。なお、移植の際に問題となる宿主に対する移植片の拒絶反応も認められなかった。レシピエントマウスの造血系は、ドナーマウスの造血系に完全におき代えられていた。PLLAは、古くから吸収性縫合糸として臨床使用されている生体安全性の保証された材料であり、PLLA粒子に対する免疫反応も全く見られなかった。以上のように、生体内分解吸収性PLLA微粒子を用いた骨髄移植法はヒトへの適用も可能な新しい方法であると期待されている。

Surface Graft Polymerization of Ionic Monomers onto Poly(ethylene Terephthalate) by UV-Irradiation without Degassing

内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人
J. Appl. Polym. Sci.

47, 417~424(平成5年)

溶存酸素存在下で重合液に適量のNaIO₄を添加することにより、脱気操作をすることなく、また、光開始剤や光増感剤の添加なしに、光同時照射法にてイオン性モノマーをPETフィルム表面にグラフト重合した。アニオン性モノマーとしてアクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、カチオン性モノマーとしてジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレートを用いた。グラフト化表面の表面特性は、接触角、XPS、 ζ 電位および染色により調べた。PET表面に生成したグラフト重合層は表面近傍に限定されていることが確認された。

Sorption of Low-Molecular-Weight Anions into Thin Polycation Layers Grafted onto a Film

内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人
LANGMUIR

9, 1121~1124(平成5年)

光同時照射法を用いてジメチルアミノプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレートとPETフィルムにグラフト重合してポリカチオンを固定し、それと低分子アニオンとの相互作用を研究した。低分子アニオンとしてスルホン酸基の数の異なる三種の染料分子(Acid Orange 7: mono-SO₃基, Acid Red 26: di-SO₃基, Acid Red 27: tri-SO₃基)を用いた。その結果、ポリカチオンと低分子アニオンとはラングミュア等温式で説明できる染着過程を示すとともに両者は1:1で反応しており、アニオン染料によるポリカチオンのグラフト重合量の定量的な可能性を明らかにした。なお、mono-SO₃基であるAcid Orange 7のポリカチオンへの吸着活性化エネルギーは9 kcal/molであった。

Blood Clearance and Organ Distribution of Intravenously Administered Polystyrene Microspheres of Different Sizes

山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人
J. Bioactive Compatible Polymers
8, 220~235(平成5年)

生体内での薬物動態を制御するために、様々な高分子担体を用いて薬物を投与する試みがなされている。本論文では、薬物担体用高分子微粒子の体内動態に及ぼす微粒子径と表面性状の影響について検討した。様々な粒子径(0.1~16 μ m)をもつポリスチレン微粒子を γ 線照射法により¹²⁵Iレベルし、マウス尾静脈より投与し、所定時間後にラベル化微粒子の体内動態を測定した。

いずれの微粒子も血中滞留時間は極めて短かく、最も滞留時間が長い粒子径0.1 μ mの微粒子の場合でも半減期は数分であった。微粒子の臓器分布も粒子径に依存し、2 μ m以下の微粒子の70%以上は肝臓に分布した。粒子径の増加とともに肺への分布量が増し、16 μ mの微粒子では80%以上が肺に蓄積した。また、脾臓には粒子径4.0 μ mの微粒子が最も多く分布するなど、粒子径による臓器分布の制御が可能であった。さらに、微粒子表面性状も大きな要因であり、特に部分けん化ポリビニルアルコールを表面吸着させた微粒子では、顕著な血中半減期の延長と肝臓蓄積性の減少が認められた。

Body Distribution Profile of Polysaccharides after Intravenous Administration

山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人

Drug Delivery

1, 75~82 (平成5年)

種々の分子量をもつデキストラン, およびプルランの Maus 静脈内投与後の体内動態を薬動学的に解析し, 高い血中安定性で知られるポリエチレングリコール(PEG)の場合と比較検討した。いずれの高分子も, 分子量の増大とともにその血中半減期は延長され, 分子量約3万付近で急激に長くなった。しかしながら, デキストランおよびプルランの血中半減期は, PEGに比較して極めて短く, 分子量約10万で比較すると, PEGでは約1日であったのに対して, デキストランでは約100分, またプルランでは約60分であった。血中半減期を決定する主な要因の一つである腎臓での排泄速度は, いずれのポリマーでもほぼ同一であり, 多糖の短い血中半減期が高い肝臓集積性に起因していることがわかった。特にプルランの肝臓集積性は高く, 分子量85万のプルランを静脈内投与した場合, 投与後3時間で90%以上が肝臓に蓄積し, 薬物の肝臓ターゲティングにおけるプルラン-薬物結合体の有効性が示唆された。

Graft Polymerization of Fluorinated Monomer onto Corona-treated PVA and Cellulose Films

A. Hoebergen, 宇山良公, 岡田敏行, 筏 義人

J. Appl. Polym. Sci.

48, 1825~1829 (平成5年)

疎水性のモノマーである2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート(5FMA)を親水性のポリビニルアルコール(PVA)およびセルロースのフィルム表面にコロナ処理を施した後, 表面グラフト重合を行った。グラフト重合は, モノマーの溶媒によって大きく影響されることがわかった。特に, モノマーにアルコールを加えることによりグラフト重合速度は加速された。例えば, エタノール/水/5FMA(容積比: 65/25/10)の混合溶液を使った場合には, 数分間コロナ放電処理をしたPVA, セルロースの両フィルムとも, 30分間の表面グラフト重合により, 表面の接触角が 100° にまで上昇することがわかった。グラフト密度は, セルロースでは約 $170 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり, PVAフィルムでは約 $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

Pharmacologic Effects of Cisplatin Microspheres on Peritoneal Carcinomatosis in Rodents

荻原明於, 高橋俊雄, 小島 治, 山口俊明, 笹部恒敏,

季 正樹, 阪倉長平, 庄林 智, 筏 義人, 玄 丞悠

CANCER

71, 844~850 (平成5年)

シスプラチン(CDDP)を乳酸オリゴマーマイクロスフェア(CDDP-MS)中に包含させた新しいドラッグ-デリバリー製剤を, 腹膜癌腫の治療のための剤形として開発した。これは, 3週間にわたってCDDP-MS中に包含されたCDDPの約70%が徐々に放出されるように設計されている。本研究では, その製剤の薬理学的効果をげっ歯動物を用いて研究した。

CDDP-MSは, (1)ラットに対してCDDP(3.0mg/kg体重)を腹腔内投与した後のCDDP組織分布, (2)腹腔内投与した際のマウスの急性毒性, (3)マウスにM5076癌細胞を接種することにより誘導した腹膜癌腫に対する投与効果を評価した。

これらの実験から次の結果が得られた。(1)CDDP-MSは長期間, 腹膜に隣接した組織中に高濃度のCDDPが認められ, また, その他の体の部位におけるCDDPの濃度はCDDP水溶液の投与の場合より低かった。(2)Litchfield-Wilcoxon法によって求めた50%致死量はCDDP-MSで 23.8 mg/kg 体重であるのに対して, CDDP水溶液は 13.5 mg/kg 体重であった。(3)CDDP水溶液の同じ毒性量と比較した場合, CDDP-MSは投与効果が高められた。

腹腔内に投与されたCDDP-MSは長期間腹腔内でCDDPが徐放され, また, それは全身毒性が抑えられ, さらにCDDP水溶液投与に比べて腹膜癌腫に対する治療効果が高められた。

Re-freeze Dried Bilayer Artificial Skin

松田和也, 鈴木茂彦, 一色信彦, 筏 義人

Biomaterials

14, 1030~1035 (平成5年)

われわれは1986年にYannas-Burkeの技術を改良してシリコンシートとコラーゲンスポンジシートからなる二層型人工皮膚を開発した。これを実験的に動物に, そして臨床的に患者に使用したところ, 良好な成績が得られた。しかし, このタイプの人工皮膚を臨床使用する場合には, 特に滅菌と保存の点において不便であった。そこでこの欠点を改良するために, 本報においては再凍結乾燥を行った。この操作により, 二層型人工皮膚は, 湿潤状態ではなく, 乾燥状態において保存できるようになった。この両者の間に差異があるかどうかを調べたところ, 力学特性には大きな差が認められたが, 動物および患者に用いた場合には, いずれにおいても差異はなかった。

ポリ-L-乳酸圧電フィルムの延伸方向と骨形成促進効果について

下野哲朗, 酒匂 崇, 松永俊二, 深田栄一, 筏 義人,

敷波保夫

生体電気刺激研究会誌 (JJBERS)

7, 63~66 (平成5年)

生体吸収性高分子であるポリL-乳酸を配向して作成したフィルムは高い圧電性を示す。本研究は、この圧電フィルムを骨新生に利用するにはどの方向にフィルムを骨に対して埋込めばよいかを調べるために行ったものである。まず、4倍に延伸したフィルムを延伸方向に対して0°, 45°, 90°の方向に切り出した。これをウサギの脛骨の表面に置き、その末端を前脛骨筋の後部面に固定した。42日後にウサギを犠牲死させてからフィルム周辺の組織を顕微鏡観察した。新生骨が皮質骨上に認められたが、それは45°のフィルムで最も顕著であり、0°, 90°フィルムがその次、未延伸フィルムでは骨生成量はわずかであった。この結果は、予想通り、埋込まれたフィルムにせん断応力がかかり、圧電性によって骨が生成したことを示している。

Effect of Preadsorbed Proteins on Cell Adhesion to Polymer Surfaces

玉田 靖, 筏 義人

J. Col. Interf. Sci.

155, 334~339 (平成5年)

種々の材料表面に対する3種類のタンパク質の吸着と血清存在下における細胞付着について検討した。水接触角約70度の材料に対しタンパク質吸着と細胞付着の極大が観察された。血清アルブミンを前吸着することにより材料の水濡れ性に関係なく細胞は付着しなくなった。一方、フィブロネクチンを前吸着することにより材料の水濡れ性に関係なく、ポリビニルアルコールとアクリルアミド表面グラフトポリエチレンを除いて、高い細胞付着性を示した。血清中比で混合したタンパク質溶液系からのフィブロネクチンの競争吸着量は、 $0.03 \sim 0.07 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり十分細胞付着性を高めることができることがわかった。これらの結果から血清存在下における細胞付着に対する材料表面の水濡れ性の影響は、血清タンパク質の吸着を通してあらわれると推察できる。

Cell Adhesion to Plasma-treated Polymer Surface

玉田 靖, 筏 義人

Polymer

34, 2208~2212 (平成5年)

ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンフィルムの表面をグロー放電により処理し、それらの表面への細胞付着挙動を検討した。水接触角で測定した表面水濡れ性は、グロー放電処理時間とともに向上した。グロー放電処理と細胞付着

挙動との関係は材料の種類により異なったが、水接触角に対して細胞付着数をまとめると、すべての材料に共通して、水接触角70度で細胞付着数が最大となった。ESCAを用いてフィルム表面を分析したところ、グロー放電処理によって水酸基とカルボキシル基の導入されたことがわかった。これらの導入された基は、フィルム表面の流動電位に影響を与えなかった。

Tissue Reactions to Subcutaneously Implanted, Surface-Modified Silicones

岡田敏行, 筏 義人

J. Biomater. Res.

27, 1509~1518 (平成5年)

表面特性の組織反応に及ぼす影響を調べるため、メディカルグレードのシリコンエラストマーの表面をその他の諸物性を変えずに改質した。用いた表面改質法は大気下でのコロナ放電処理、水溶性モノマーの表面グラフト重合、イオン錯体生成による多糖類のコーティング、そして細胞接着性たん白質の共有結合による固定化であった。表面改質したシリコンをラットの皮下組織に埋植し、炎症性細胞の浸潤、異物巨細胞の出現、コラーゲンカプセルの生成を調べた。アクリル酸グラフト化およびコラーゲン固定化シリコンを除いた、未処理およびその他すべての表面改質シリコンでは、埋植16週間後で85から95ミクロンのコラーゲンカプセルの生成を認めた。

Porous Collagen Sponge for Esophageal Replacement

夏目 徹, 池 修, 岡田敏行, 滝本行延, 清水慶彦,

筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

27, 867~875 (平成5年)

多孔質コラーゲンスポンジとシリコンよりなる二層構造を持った新規な人工食道について研究を行った。この研究は人工物で欠損部を永久に置換することを目指したものではなく、コラーゲンにより組織の再構成を促進させることを目指している。19匹の成犬を用いて、この人工食道で5cmの食道頭部置換を行った。埋植2週間後には、コラーゲンスポンジは自家組織に置換され、新生食道の再生がすべての犬において認められた。埋植4から5週間後には、新生食道の内面は正常な食道様の成熟した粘膜上皮細胞で覆われていた。置換部には感染、縫合部での漏れ、内腔表面での活発な肉芽組織の発達は認められなかった。長期の生存試験では、軽度の狭窄が認められたが、普通食を経口摂取でき問題は認められなかった。

Drug Delivery System(DDS)用材料 (Biomaterials for Drug Delivery System)

筏 義人

人工臓器, Annual Review

272~279 (平成5年)

本論文は、ドラッグデリバリーシステム(DOS, 薬物送達システム)に用いる材料の最近の進歩を展望したものである。この分野の低分子材料のトピックスは、経皮吸収促進剤とリポソームである。皮膚および粘膜から薬物を濃度高く体内に吸収させるための吸収促進剤に関しては、相変わらず、多くの研究が発表された。リポソームの場合は、その安定性と血中寿命を改良する研究が多く見られた。それに対し、DDS用高分子材料の研究は、低分子材料の研究よりはるかに多く、その目的は、薬物の標的指向性を高めることと、薬物の放出を時間的に制御することであった。標的指向化のためには、主として、抗体、ポリペプチドホルモン、多糖類のような生体活性高分子が利用され、時間的な薬物の放出制御、特に薬物の徐放化には、生体吸収性のグリコール酸-乳酸共重合体や非生体吸収性のシリコンやエチレン-酢酸ビニル共重合体が用いられていた。

Treatment of a Spontaneous Carotid Cavernous Fistula Using an Electrodetachable Microcoil

定藤章代, 滝 和郎, 西 正吾, 山下耕助, 菊地晴彦,

筏 義人

AJNR

14, 334~336 (平成5年)

特発性頸動脈・海綿静脈洞瘻を、電氣的に離脱できる微小コイルを用いて治療した。この微小コイルは、現在、米国において製造されている電気分解型コイルを改良したものである。改良したコイルの構造は次の通りである。すなわち、白金ワイヤをステンレス網に銅片を経由して結合したものである。これに血栓を作らせるために低圧下で電流を流すと、銅部分に電気分解が起こり、白金ワイヤを離脱させることができた。この技術は複雑な特発性頸動脈・海綿静脈洞瘻の治療に有効であると思われる。

Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s. 9. Stereocomplexation from the Melt

辻 秀人, 筏 義人

Macromolecules

26, 6918~6926 (平成5年)

メルト状態からのポリD-乳酸(PDLA)とポリL-乳酸(PLLA)のステレオコンプレックス(ラセミ結晶)形成をDSCと偏光顕微鏡により検討した。その結果、PDLAとPLLA

の分子量が6千以下であり、しかもPDLA含率(X_D)が0.4から0.6の場合、ラセミ結晶のみが生成したが、 X_D が0または1付近であるか、PDLAとPLLAの分子量が10万以上の場合は、ホモ結晶が主に生成した。それ以下でラセミ結晶のみが生成するPDLAとPLLAの臨界分子量(M_c)は、メルト状態からの結晶化の場合の方が、溶液キャスト法での結晶化の場合($M_c=4$ 万)よりも低かった。ラセミ結晶形成の誘導期間は、ホモ結晶形成の誘導期間よりも短かった。球晶サイズの結晶化温度依存性は、ラセミ結晶の場合よりもホモ結晶の場合の方が大きかった。

Reduction in Tumour Formation on Porous Polyethylene by Collagen Immobilization

木下鞆彦, 葛原 武, 桐ヶ久保光弘,

小林 優, 志村介三, 筏 義人

Biomaterials

14, 546~550 (平成5年)

孔径が400 μ mの連続孔をもつポリエチレンスポンジの表面にコラーゲンを化学的に固定してから、ラットの背中の皮下に1ヶ月埋込んだ。その結果、豊富な血管網をもつ結合組織が空孔の90%以上の体積を埋めつくし、その結合組織は孔壁に強く結合していた。がんの発生は埋込んだ24コのスポンジの一つのみに認められた(4.2%)。それに対し、コラーゲンを固定化しているポリエチレンスポンジの孔の中には炎症反応が認められ、空孔の15%のみが結合組織で埋められていた。悪性組織球は、24コのスポンジのうち11コに認められた(45.8%)。この本研究の結果は、材料表面へのコラーゲンの固定化は、材料表面を軟組織に強く結合させるのみでなく、がんの発生も大きく抑制できることを示している。

Study on the Efficacy of Biodegradable Poly(L-lactide) Mesh for Supporting Transplanted Particulate Cancellous Bone and Marrow : Experiment Involving Subcutaneous Implantation in Dogs

木下鞆彦, 桐ヶ久保光弘, 小林 優,

田畑孝敏, 志村介三, 筏 義人

Biomaterials

14, 729~736 (平成5年)

ポリL-乳酸(PLLA)から作られたメッシュシート、モノフィラメントおよびメッシュシリンダーに自家皮質骨とその骨髓の混合物(PCBM)をつめてから、22頭のイヌの背中の皮下に1年間埋込んだ。コントロールとしてポリプロピレン(PP)を用いた。炎症反応は、PLLAにはPPに対するのと同程度に軽微であった。ところが、3ヶ月後には、組織球と異物巨細胞がPLLAのフィラメント上に出現し、材

料が分解して吸収されるとともにその数は増大した。しかし、フィラメント同士の間隙にはそのような炎症系細胞は認められなかった。PLLAメッシュにPCBMを入れて埋込んだときの骨生成は1ヶ月後にピークに達し、シリンダーの壁に沿って骨は生成していた。これはPPメッシュの場合と同じであった。また、血管も数多く生成していた。PLLAの強度は2ヶ月までは変化せず、3ヶ月後には80%が維持されていた。この結果は、PLLAメッシュで保護したPCBMは、損傷骨の再生に有効に働くであろうことを示している。また、PLLAメッシュも骨再生までは十分にその強度を維持しているようであった。

Introduction of Functional Groups onto the Surface of Polyethylene for Protein Immobilization

佐野修志, 加藤功一, 筏 義人
Bionaterials

14, 817~822 (平成5年)

高密度ポリエチレンフィルム表面にアクリルアミドをグラフト重合したのち、そのポリアクリルアミドグラフト重合鎖をホフマン分解あるいはアルカリ加水分解することによって、それぞれアミノ基あるいはカルボキシル基に変換することができた。グラフト重合は、アルゴンプラズマで処理したフィルムをモノマー溶液に浸漬し、溶液中の溶解酵素を厳密に除去したのち、加熱することにより行った。導入された官能基の表面密度は、 10^{-7} mol/cm²に達した。アミノ基およびカルボキシル基を導入したフィルムの表面は、それぞれ正および負のゼータ電位を示した。導入された官能基がアミノ基の場合には、グルタルアルデヒドあるいはエチレングリコールジグリシジルエーテルを用いることによって、タンパク質の共有結合による固定化が可能であった。一方、カルボキシル基の場合には、カルボジイミドを用いることによってそれが可能であった。

Trypsin Immobilization onto Polymer Surface through Grafted Layer and its Reaction with Inhibitors

Eduard A. Kulik, 加藤功一, Maria Ivanchenko,
筏 義人
Biomaterials

14, 763~769 (平成5年)

ポリアクリル酸をグラフト重合したポリエチレンテレフタレート繊維表面に、共有結合あるいは物理吸着によってトリプシンを固定した。共有結合による固定化は水溶性カルボジイミドを用いて行った。グラフト密度が0.03~2.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の試料を用いて、固定化されたトリプシンの酵素活性および種々の分子量をもつ阻害剤の結合に及ぼすグ

ラフト層の影響について調べた。グラフト密度の上昇につれて、トリプシンの固定量は直線的に増大したが、その酵素活性はあるグラフト密度において一定となった。これは、高グラフト密度においてグラフト層中での基質分子の拡散が抑制されたためと思われる。固定化トリプシンへの阻害剤の結合は、グラフト密度の増大および阻害剤の分子量の増大につれて抑制されたが、これは、立体障害の増大と、酵素活性の低下によることがわかった。さらに、物理吸着したトリプシンは、共有結合で固定化したトリプシンに比べ、グラフト密度によらず、いずれの阻害剤分子とも結合しやすいことが明らかとなった。

Microstructure of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Investigated with Differential Scanning Calorimetry

車 源日, 玄 丞然, 筏 義人
Makromol. Chem.

194, 2433~2441 (平成5年)

ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルのミクロ構造を解明するためにDSCを用い、フィルムの熱処理、グルタルアルデヒドによる化学的架橋、および低温結晶化法により作製したPVAハイドロゲル中の水の状態を求めた。PVAハイドロゲル中には結合水、自由水、および中間水の3種類の水が存在した。フィルムの熱処理および低温結晶化法により作製したPVAハイドロゲルにおける結合水の量は含水率に関係なくほぼ一定の値を示し、低温結晶化法で作製したPVAハイドロゲルで結合水の量は少なかった。さらに結合水の量は用いたPVAの重合度の増大とともに増大するのに対し、中間水の量は結合水と逆の傾向を示した。以上の結果より低温結晶化法を用いて作製したPVAハイドロゲルはフィルムの熱処理により作製したPVAハイドロゲルよりPVAの結晶間に大きなフリースペースが存在し、また、その結晶サイズも大きいものと考えられる。

Stick Poly(vinyl Alcohol) Hydrogels

車 源日, 玄 丞然, Daniel Graiver, 筏 義人
J. Appl. Polym. Sci.

47, 339~343 (平成5年)

CaCl_2 を含むポリビニルアルコール(PVA)水溶液の低温でのゲル化を試みた。得られたゲルは高い粘着性と保水性を示した。PVAハイドロゲルの粘着性と保水性は溶媒中の CaCl_2 濃度の増大にともなって高くなった。PVAハイドロゲルのステンレススチールに対する剥離強度と水中での膨潤度は CaCl_2 濃度が20%から30%に増大する時に急激に増大した。PVAハイドロゲルの粘着性と保水性は溶媒中のカルシウムイオンの水和状態に密接に関係する。

関節材料の衝撃吸収能に関する研究Ⅲ

—PVA-hydrogelの損失係数に及ぼす分子量と含水率の効果—

速水 尚, 岡 正典, 池内 健, 車 源日, 玄 丞然,
筏 義人
生体材料

11, 79~84 (平成5年)

人工関節材料としてのポリビニルアルコール (PVA) ハイドロゲルの衝撃吸収に關係する損失係数と含水率の關係について検討した。PVAハイドロゲルの損失係数は含水率と用いたPVAの分子量に依存し、含水率の低下と用いたPVAの分子量の増大にともなう増大した。PVAハイドロゲルの損失率は関節軟骨より低い値を示した。PVAハイドロゲルの摩擦特性を向上しつつ、衝撃吸収能を高めるためにPVAハイドロゲルの間隙率を増加させ、かつハイドロゲルの透過率を最適化しなければならない。同時に間質水の配向状態を改良し、含水率に占める自由水の割合を増加させなければならない。

ε-カプロラクトン-乳酸共重合体およびポリ-ε-カプロラクトンの生体内分解に関する研究

松井輝夫, 中村達雄, 津田 透, 李 永浩, 清水慶彦,
車 源日, 玄 丞然, 筏 義人, 西谷光司
生体材料

11, 330~337 (平成5年)

ポリ-ε-カプロラクトン(PCL)とε-カプロラクトン(CL)-L-乳酸(L-LA)共重合体の生体内分解性を研究するためにPCLおよび種々のモル比を有するCL-L-LA共重合体(CL:L-LA=25:75, 50:50, 75:25)より作製した試料(20mm×10mm×1mm)の家兎への埋入実験を試みた。CL:L-LA=75:25の組成比を有する共重合体は室温でエラストマーであり、高い分解性を示した。それに対し、PCLの分解性は遅かった。分解過程における組織反応性は分解が急激に起こる材料ほど周囲に強い反応性を引き起こした。DL-LA-グリコリド共重合体と分解性を比較した場合、CL-L-LA共重合体は分解が遅く、埋入実験を行った3種類の全ての共重合体で28週間後でも完全に吸収されなかった。

Porous Polyurethane Tubes as Vascular Graft

藤本啓二, 湊 真雄, 宮本 享, 金子隆昭, 菊池晴彦,
阪井和彦, 岡田正夫, 筏 義人
J. Appl. Biomater.

4, 347~354 (平成5年)

約3mmの内径をもつセグメント化ポリエーテルウレタン製人工血管を押し出し法により作製した。壁を多孔性に

するためにサイズの均一な食塩をポリウレタンと混練し、成形後に脱塩を行った。人工血管の外側には破裂防止のためにスパンデックス繊維にて補強を行った。柔らかさの尺度であるコンプライアンスは、林らの方法により0.2~0.3 %mmHg⁻¹であり、応力-ひずみ曲線のプロファイルは天然血管に近いものであった。この人工血管を成犬の総頸動脈と置換移植したところ、ポアサイズが0, 1.7, 4.4 μmでは2週目に閉塞してしましたが、5.5, 7.4, 30 μmは4週目でも開存が認められた。6か月後の30 μmの試料を取り出して観察したところ、内面は新生内皮で覆われているものの、未成熟で大きな核を有する内皮細胞様細胞が認められた。吻合部近傍の内皮層の内側には平滑筋細胞様細胞も認められ、内皮の過形成の様相を呈していた。この人工血管は良好な開存性を示したが、長期における使用においては、さらなる検討を要することが明らかとなった。

Protein Adsorption and Platelet Adhesion onto Polyurethane Grafted with Methoxy-poly(ethylene glycol) Methacrylate by Plasma Technique

藤本啓二, 井上博行, 筏 義人
J. Biomed. Mater. Res.

27, 1559~1567 (平成5年)

メタクリル酸とモノメトキシポリエチレングリコールとのエステル化合物をモノマーとして、ポリエーテルウレタンのフィルムとチューブへのプラズマグラフト重合を行った。グラフト化ポリウレタン表面を染色、X線光電子分光分析、接触角測定、ゼータ電位測定により観察したところ、水溶性のグラフト鎖の表面近傍に局限された導入が認められた。この改質表面は低いタンパク質の吸着性および血小板の粘着性を示した。タンパク質吸着を最も抑制するグラフト鎖の密度は5 μg cm⁻²以下の領域であった。さらに吸着性はタンパク質の種類によって異なり、サイズの小さなアルブミンよりも、大きなサイズのγ-グロブリンにおいてその抑制効果は顕著であった。

Ozone-Induced Graft Polymerization onto Polymer Surface

藤本啓二, 竹林慎浩, 井上博行, 筏 義人
J. Polym. Sci.

31, 1035~1043 (平成5年)

高分子表面の改質方法として、オゾンを用いたグラフト重合を行った。オゾン処理により導入されたパーオキシサイドの密度をDPPH法、ヨード法、およびパーオキシダーゼ法を用いて行った。その密度は暴露させるオゾンの濃度とその時間によって制御することができた。さらに高分子基材の種類によって導入されるパーオキシサイドの密度は異なっ

た。導入されたパーオキサイドは表面近傍のみならず、基材内部までその生成が認められた。このパーオキサイドを重合開始種としてポリウレタンへのグラフト重合を行ったところ、水溶性のグラフト鎖が表面近傍に局限して存在することが認められた。さらにこの改質表面と血液成分との適合性について検討したところ、極めて良好な結果を得ることができた。

Platelet Deposit on Polymeric Surfaces During Shunting

藤本啓二, 湊 真雄, 田所英記, 筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

27, 335~343 (平成5年)

高分子材料の血液適合性を評価するために、ウサギの総頸動脈・静脈を用いたシャント実験を行った。シャントチューブの材質による影響を検討したところ、*in vitro*におけるタンパク質吸着や血小板粘着の実験結果と相関があり、次の順で血小板の付着性が増大した。非イオン性で水溶性ポリマーであるポリジメチルアクリルアミドを表面グラフト重合させたポリエーテルウレタン(PU) < ポリビニルアルコール(PVA)をコーティングしたポリ塩化ビニル(PVC) < PU < シリコン, PVC。PVAコート表面では血小板凝集塊の脱れた部分が認められた。一方、グラフト化PUでは全く付着も脱れた様子も認められなかった。このシャント法による付着血球の数と形態の観察から、チューブの材質、血液との接触時間、血流の状態が大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。このような評価法の確立は新しい血液適合性材料の開発に寄付するものと考えられる。

Polyurethane Surface Modification by Graft Polymerization of Acrylamide for Reduced Protein Adsorption and Platelet Adhesion

藤本啓二, 田所英記, 上田陽一, 筏 義人

Biomaterials

14, 442~448 (平成5年)

グロー放電によるプラズマ生成とそれを用いた高分子表面の改質を行った。非イオン性で水溶性のモノマーであるアクリルアミドを用いて、プラズマ処理により導入されたパーオキサイドを開始種として表面グラフト重合を試みた。改質表面を動的接触角測定およびゼータ電位測定により評価したところ、表面は親水性に変化し、導入されたグラフト鎖のために流動電位測定時のすべり面が媒質中に移動することによりゼータ電位はほとんど0を示すようになった。タンパク質吸着はグラフト表面密度により最小値が存在し、その値はタンパク質のサイズによって影響を受けた。血小板粘着は表面密度には影響を受けず、グラフト鎖のわずかな導入により極めてその粘着が抑制される結果を示した。

さらに、動物実験によりこのグラフト化材料が他の既存の高分子材料と比べて極めて良好な血液適合性を有することがわかった。

人工神経の研究-ゼラチンチューブによる末梢神経再生チャンネルの開発-

李 暁光, 中村達雄, 清水慶彦, 富畑賢司, 筏 義人,

遠藤克昭

人工臓器

22, 364~369 (平成5年)

我々は、長さ10mmのラットの坐骨神経の欠損を熱脱水架橋処理ゼラチンチューブおよびグルタルアルデヒド処理ゼラチンチューブを用いて連結し、坐骨神経の再生回復の状態を観察した。熱架橋処理ゼラチンチューブ群では1ヶ月後にはチューブの壁内に血管網が形成され、2ヶ月後にはチューブは分解吸収されており、坐骨神経が再生していた。手術後2ヶ月および4ヶ月において行ったOsmium染色、Bodian染色およびS-100蛋白染色による形態的観察では、2ヶ月から再生軸索が数多く認められ遠位端に達しており、髄鞘も再生していた。WGA-HRP染色では、脊髄前角の運動神経細胞と後角の知覚神経終末が染色された。機能的にも電気刺激による誘発筋電図、大脳体性感覚誘発電位が回復していた。一方、グルタルアルデヒド処理ゼラチンチューブ群では神経の再生は認められなかった。これらの結果から、熱脱水架橋ゼラチンチューブは神経再生チャンネルとして優れた医用材料になり得ると結論された。

コラーゲン加工メッシュ製人工気管の実験的研究

-高張力下での吻合に関して-

奥村典仁, 中村達雄, 夏目 徹, 寺町政美, 清水哲也,

滝本行延, 李 暁光, 富畑賢司, 筏 義人, 人見滋樹,

清水慶彦

人工臓器

22, 1025~1030 (平成5年)

メッシュ式人工気管による高張力下での置換実験を行った。この人工気管はMarlex® meshとポリプロピレンstentによる支持体からなり、これにコラーゲンを複合化したものである。雑種成犬を用い、吻合時の両端の張力が900~1,000g重になるように頸部気管を管状切除し(6~8cm, 11~16気管軟骨輪)、人工気管で置換した。この際4頭は置換のみ(A群)、6頭はさらにシリコンチューブを術後1カ月間置換部に挿入した(B群)。全例縫合不全は認めなかった。A群では局所感染、過剰肉芽による内腔狭窄が目だったが、B群では経過良好であり、術後3カ月で屠殺した犬では、人工気管は宿主気管と完全に一体化し、内腔の上皮化も見られた。以上より我々の人工気管は張力のかかった条件下でも置換に耐え、臨床応用が可能であることが示唆

された。またシリコンチューブの一時的内挿は材料の感染を予防するのに有用と考えられた。

メッシュ補強ポリビニールアルコールチューブを用いたハイブリッド型人工膝の *in vivo* での機能

満尾 学, 井上一知, 中井一郎, 小田俊彦, 藤里俊哉,
筏 義人, 戸部隆吉, 岡 隆宏
今日の移植

6(3), 305~308 (平成5年)

新しいハイブリッド型人工膝(メッシュ補強ポリビニールアルコールチューブ: MRPT)の *in vivo* での機能をラットの同系移植で検討した。MRPT移植後空腹時血糖は正常化し, IV-GTTでも糖負荷後8分より著明な血糖下降が認められた。K値は移植前の 0.2 ± 0.1 に対し, 移植後2, 4週目で 0.9 ± 0.2 , 1.4 ± 0.4 と正常ラットの 1.0 ± 0.3 と同等の値を示した。移植後1カ月目のMRPTは薄いフィブリン膜に被われていたのみで容易に摘出可能であり, 生体適合性にすぐれていることが示唆された。また, 封入ラ島は浮遊して存在していたものは良好な状態に保たれていた。以上より, MRPTは将来的に臨床応用可能な device であると考えられた。

Polymer Microspheres as Carriers of the Immobilized Enzymes

林 壽郎

Makromol. Chem. Macromol. Symp.
70/71, 137~145 (平成5年)

固定化酵素の有用性を評価するために, 固定化用高分子担体としてポリアクリロイン, 活性化キトサンおよびポリ(γ -メチル-L-グルタメート)の多孔性微粒子を選び, その表面に直接あるいはオリゴグリシン・スパーサーを介してパパイン酵素を, それぞれ, 共有結合法で固定化させ, それらの酵素活性および熱安定性, 保存安定性, および長期反復使用耐久性などの安定性に及ぼす固定化の効果を検討した。従来, 共有結合法で固定化すると酵素活性が顕著に低下することが指摘されてきたが, 適当なスパーサーを介在させることにより, 高い酵素活性が維持され, 安定性の増大することが示された。また, 高分子担体の種類および共有結合反応条件によって酵素活性が大きく異なり, 適切な条件を選ぶことによって, 酵素安定性を大きく改善するとともに, 実質的に未固定酵素のもつ酵素活性を維持することの可能性が示唆された。

Biodegradation of Random Copolypeptide Membranes Consisting of N-hydroxyalkyl-L-glutamine as One Component

林 壽郎, 飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠

Biomaterials

14(7), 497~502 (平成5年)

生分解性医用ハイドロゲル膜として, N-ヒドロキシアルキル-L-グルタミンとL-アラニンあるいはL-ロイシンとからなるランダム共重合体ハイドロゲル膜を合成した。架橋剤としてはオクタメチレンジアミンを用いた。膜の吸水率, 膨潤時力学特性, 水分透過性, およびプロメラインによる *in vitro* 酵素分解挙動などの膜性能に及ぼす共重合組成, 側鎖末端アルキル鎖の種類の影響について実験的考察を行った。膜の吸水率は, 架橋剤の濃度および膜分子鎖の親疎バランスに大きく依存した。そして膜の力学特性, 水分透過性, および酵素による生分解速度はいずれも膜の吸水率と強い相関性を示した。

Immobilization of Thiol Proteases onto Porous Poly(vinyl alcohol) Beads

林 壽郎, 玄 丞然, 車 源日, 筏 義人
Polymer J.

25(5), 489~497 (平成5年)

多孔性ポリビニールアルコール粒子を高分子担体としてそれにパパイン, フィシン, プロメラインなどのチオールプロテアーゼ酵素を共有結合法で固定化した。固定化反応として, ヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)法および臭化シアン(CNBr)法を採用した。前者の固定化法は後者の場合に比較して, より高い酵素活性が得られた。これは, 介在する炭化水素鎖によるスパーサー効果によるものと推定された。固定化酵素の活性に及ぼす環境pHの影響は未固定の場合とは異なり, より広範囲のpH環境で高い酵素活性が得られた。また, いずれの場合においても, 固定酵素の熱安定性, 保存安定性は顕著に改善された。また, 長期反復使用耐久性に優れ, 酵素分子が高分子担体から実質的に脱離しないことが確認された。

Lipoprotein Lipase Immobilization onto Porous Poly(vinyl alcohol) Beads

林 壽郎, 玄 丞然, 車 源日, 筏 義人
J. Appl. Polym. Sci.

49, 2121~2127 (平成5年)

多孔性ポリビニールアルコール粒子を調製し, これにリポプロテインリパーゼ(LPL)を共有結合法で固定化した。固定化反応として, ヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)法および臭化シアン(CNBr)法を用いた。固定化LPLのミカエリス定数 K_m は未固定LPLの場合に比べて大きくなり, V_m は小さくなった。HMDI法による固定化LPLはCNBr法による場合よりも大きな V_m 値が得られた。また, 高分子基質に対する酵素活性はHMDI法で得られた固定化LPLではCNBr法の場合よりも大きくなり, これは介在す

る炭化水素鎖のスペーサー効果によるものと推定された。いずれの場合も固定化LPLは未固定LPLよりも、熱安定性、保存安定性および長期反復使用耐久性が著しく改善された。

Enzymatic Hydrolysis of Multi-Component Random Copolypeptides *in vitro*

飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠, 林 壽郎

Polymer J.

25(3), 285~290 (平成5年)

生分解性医療用材料の開発を目指してポリアミノ酸ハイドロゲル膜を調製した。L-グルタミン酸, L-アラニンおよびL-システインとからなる三成分系ランダム共重合体を合成した。ジスルフィド結合により架橋しない場合の水溶性試料においては, パパインにより酵素分解を受けMichaelis-Menten型の分解挙動を示した。さらに, L-システイン鎖同士のジスルフィド結合により共重合組成比に応じた架橋度をもつハイドロゲル膜が得られた。ハイドロゲル膜の吸水率は架橋度に依存した。また, ハイドロゲル膜の膨潤時力学特性および, *in vitro* パパイン酵素分解速度は膜の吸水率に大きく依存した。

Synthesis and Properties of Charged Copolypeptides Membranes as Biodegradable Materials

林 壽郎, 飯塚靖子, 大屋正尚, 岩月 誠

Polymer J.

25(5), 481~488 (平成5年)

生分解性荷電型ハイドロゲル膜として, N-ヒドロキシアシル-L-グルタミン, L-アスパラギン酸, およびL-リジンとからなる三成分系ランダム共重合体を合成した。水溶性試料のパパイン酵素による生分解反応はMichaelis-Menten型で進行した。オクタメチレンジアミン架橋によりハイドロゲル膜を調製し, 膜の吸水率と架橋剤濃度との相関性を調べた。得られたハイドロゲル膜の膨潤時力学特性およびパパインによる加水分解性は膜の吸水率に大きく依存した。また, 荷電型アミノ酸の共存が膜の吸水率に大きく影響し, 単一電荷の場合には吸水率を高めるのに対して, 両性電解質型の膜では吸水率が低下し, それに伴い膨潤時力学性能が向上した。酵素分解性については, 負電荷型の膜では分解速度の低下が認められた。

機能性材料としてのポリペプチドの分子設計—システイン残基を含むポリペプチドの新合成法—

飯塚靖子, 若松 馨, 大屋正尚, 林 壽郎, 岩月 誠

高分子論文集

50(3), 179~187 (平成5年)

システイン残基のメルカプト基の保護基としては, ベン

ジル基およびカルボベンジロキシ基が最もよく知られているが保護基の除去が比較的困難であるため, 今回, 保護基としてエチルカルバモイル基を選んだ。この場合には温和な条件で保護することができ, NCA合成および重合反応後において極めて温和な条件で除去できることが明らかとなった。また, S-エチルカルバモイル-N-カルボキシ-L-システイン無水物は新規物質であり, これを原料モノマーとして用いることにより高分子量のL-システインの単独重合体または共重合体を安価に工業的に製造することの可能性が示唆された。

Synthesis and Properties of Multicomponent Synthetic Polypeptides

飯塚靖子, 若松 馨, 三友宏志, 大屋正尚, 岩月 誠,

林 壽郎

Polymer J.

25(7), 659~669 (平成5年)

多成分系ランダムコポリペプチドの合成を試みた。ここでは, γ -ベンジル-L-グルタメート, ϵ -カルボベンジロキシ-L-リジン, δ -カルボベンジロキシ-L-オルニチン, ベンジル-L-システイン, L-フェニルアラニン, L-ロイシン, L-アラニン, およびグリシンをそれぞれNCA合成し, 種々の組合せの多成分系ランダム共重合体を合成した。NCA共重合反応はビニル系モノマーの共重合速度式を適用できることから, 二成分系で, この積分式を用いてモノマー反応性比を求め, さらに三成分系への展開を試みた。その結果, 一連のL-アミノ酸の組合せにおいて, いずれも理想的なランダム共重合に近似される反応の進行することが示唆された。

Cell-attachment Activities of Surface Immobilized Oligopeptides RGD, RGDS, RGDV, RGDT, and YIGSR toward Five Cell Lines

平野義明, 奥野基也, 林 壽郎, 後藤邦夫, 中島章夫

J. Biomater. Sci. Polymer Edn.

4(3), 235~243 (平成5年)

細胞接着性糖タンパク質の細胞接着部位のアミノ酸配列のモデル化合物として, Arg-Gly-Asp-X(RGD-X, X: Ser, Val, Thr)およびTyr-Ile-Gly-Ser-Arg(YIGSR)を化学合成(溶液法)し, これらのオリゴペプチドをそれぞれコポリ(エチレン/アクリル酸)膜上にカルボジイミド法により共有結合法で固定化した。膜表面への固定化濃度はESCA測定から定量した。細胞接着活性を検討するために, それぞれA431, NRK, CHO-K1, HeLa-S3 およびRLC 16細胞について接着特性を比較検討した。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処理法により観察した。これらの結果からRGDXペプチドの

細胞接着能には第4番目のX残基の種類が大きく影響することが示唆された。YIGSRではC末端にアミノ基を導入すると細胞接着能が大きくなることが示された。

Synthesis and nonthrombogenicity of fluoro-alkyl polyetherurethanes

柏木 尚, 伊藤嘉浩, 今西幸男
J. Biomater. Sci. Polymer Edn.

5, 157~166 (平成5年)

N,N -ジ(ヒドロキシエチル)ヘプタデカフロロオクチルスルホンアミド(鎖延長剤), 4,4'-ジイソシアナドフェニルメタン, およびポリ(テトラメチレングリコール)から側鎖にフロロアルキル基を有する新規なポリエーテルウレタンを合成した。フロロアルキル鎖延長剤の含有率やポリ(テトラメチレングリコール)の分子量を変えることにより, 種々の引張強度を有するポリエーテルウレタンが合成された。フロロアルキルポリエーテルウレタン膜の表面は極めて撥水性であった。フロロアルキルポリエーテルウレタンの *in vitro* 血栓形成率は, ポリ(テトラメチレングリコール)の分子量が同じである場合, 鎖延長剤の含有率が高いほど低下した。フロロアルキルポリエーテルウレタン膜でのタンパク質吸着, 血小板粘着, 血小板活性化などが研究された。

Synthesis and interactions with blood of polyether-urethaneurea / polypeptide block copolymers

伊藤嘉浩, 宮下和晃, 柏木 尚, 今西幸男
Biomater., Art. Cells & Immobil. Biotech.

21, 571~580 (平成5年)

ポリウレタン・ポリペプチドブロック共重合体が合成された。赤外分光法と示差走査熱量法により, ブロック共重合体においては両セグメントが相混合を起こすのに対し, ポリウレタン/ポリペプチドブレンドにおいては両成分が相分離を起こすことが示された。接触角測定により, ブロック共重合体膜の表面にはポリウレタンセグメントが存在するのに対し, ブレンド膜の表面にはポリペプチド成分が現れることが示された。ブロック共重合体膜への血小板の粘着と変形が抑制されたにもかかわらず, ブロック共重合体の *in vitro* 非凝血性は, 成分ホモポリマーやそれらのブレンド体と同様であった。

Synthesis and evaluation of heparinized bio-compatible materials using heparin/surface-active compound complexes

柏木 尚, 伊藤嘉浩, 今西幸男
J. Bioactive Compatible Polym.

8, 275~288 (平成5年)

抗凝血性ムコ多糖のヘパリンは, レシチンなどの界面活性化合物(SAC)と錯体を形成する。この錯体は有機溶媒に可溶である。ヘパリン/SAC錯体の抗凝血活性はヘパリンと同様であった。ヘパリン/SAC錯体を用いるヘパリン化材料は優れた *in vitro* 非凝血性を示し, *in vitro* 細胞成長に影響しないなど, 優れた生体適合性を示した。

Non-thrombogenicity of organic polymers by blending with alkylamine-heparin complexes

柏木 尚, 伊藤嘉浩, 今西幸男
Biomaterials

14, 1145~1153 (平成5年)

鎖長の異なるアルキルアミンとヘパリンの錯体が合成された。錯体は水にほとんど溶けなが, 多くの有機溶媒に可溶であった。錯体の有機溶媒への溶解性はアルキルアミンの鎖長によって調節された。ヘパリンの固有の抗凝血性は, アルキルアミンと錯体を作っても影響されなかった。アルキルアミン/ヘパリン錯体が有機ポリマーとブレンドしたり, ポリマー膜表面にコートされた。ブレンド膜やコート膜は血小板の粘着や活性化を抑制し, *in vitro* および *ex vivo* 実験で錯体の放出により極めて非凝血性であった。

Catalytic peptide synthesis by trypsin modified with polystyrene in chloroform

伊藤嘉浩, 藤井 創, 今西幸男
Biotechnol. Prog.

9, 128~130 (平成5年)

疎水性合成高分子のポリスチレンでトリプシンを修飾した。このため, まずトリプシンのアミノ基にアゾビス(4-シアノバレリン酸)を結合し, これをスチレンの存在下で光照射した。アゾ基が分解してスチレンのラジカル重合が開始され, 生じたポリマー鎖の末端にトリプシンが結合した構造が得られた。修飾トリプシンはクロロホルムに溶けた状態で触媒活性を示し, アミノ酸の縮合によるペプチド合成を行った。この反応は立体選択的であった。

Trypsin modification by vinyl polymers with variable solubilities in response to external signals

伊藤嘉浩, 琴浦正晃, 鄭 東準, 今西幸男
Bioconj. Chem.

4, 358~361 (平成5年)

脂肪酸アゾ基を含むトリプシン誘導体を開始剤に用いてビニル化合物のグラフト重合を行うことにより, 種々のビニルポリマーで修飾したトリプシンを合成した。グラフト

ポリマー鎖は外部信号に応答するように選ばれた。例えば、レドックス応答性のポリ〔3-(カルバモイル)-1-(*p*-ビニルベンジル)ピリジニウムクロリド〕やpH応答性のポリ(メタクリル酸-co-メタクル酸メチル)である。レドックス応答性ポリマーで修飾したトリプシンは $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ の存在下で水に不溶となり、 H_2O_2 を加えると再び溶けた。しかしながら、均一水溶液の酵素活性は溶液中の修飾トリプシンの濃度に比例しなかった。pH応答性ポリマーで修飾したトリプシンは酸性水溶液に不溶で、中性水溶液には溶けた。均一水溶液の酵素活性は溶液中の修飾トリプシンの濃度に比例して可逆的に変化した。

Orientation and aggregation of hydrophobic helical peptides in phospholipid bilayer membrane

音田和也, 木村俊作, 今西幸男

Biochim. Biophys. Acta

1150, 1~8 (平成5年)

種々の鎖長の疎水性定序配列ペプチド, $\text{Boc-(Ala-Aib)}_n\text{-OMe}$ ($n=2,4,6,8$) および $\text{Boc-Ser(CH}_2\text{Ant)}\text{-(Ala-Aib)}_n\text{-OMe}$ ($n=2,4,6,8,10$, Ant はO-アントリルメチル基を表す, A2-A10と略記) が合成され, 脂質二重層膜中での配向と会合が研究された。円二色性の測定により, これらのペプチドは部分的にらせん構造を形成し, 鎖長を増加したり, リン脂質ベシクルに分配することによってヘリックス含有率が増加することが示された。長鎖ペプチドのA8とA10を脂質二重層膜に加えると, 膜流動性は低下したが, 5/6-カルボキシフルオレセインの脂質二重層膜を通しての洩れは増加した。12-ドキシルステアリン酸によるアントラセン基の蛍光消光により, これらのペプチドは膜に垂直に入り込んでいることが示された。ペプチドがエキシマー発光を示し, 蛍光偏光解消が大きいことより, 膜中で会合していることが示された。 $\text{Boc-(Ala-Aib)}_n\text{-OMe}$ ($n=4,8$) は脂質二重層膜中でチャンネル様活性を示し, 活性は $n=4$ のものより $n=8$ のものが高かった。これらの事実より, 長鎖疎水性らせん状ペプチドは脂質二重層膜中で垂直配向して会合する性質をもつことが結論される。

Ca^{2+} -induced aggregation of oligopeptides having a carboxyl group in phospholipid bilayer membrane

音田和也, 木村俊作, 今西幸男

Bull. Chem. Soc. Jpn.

66, 1466~1471 (平成5年)

Asp 残基を含むペプチドの脂質二重層膜中で Ca^{2+} によって誘起される会合を, ペプチドに結合したピレニル基のエキシマー形成に基づいて研究した。膜に入りこんだペプチ

ドの一部は会合体を形成した。膜中でのペプチドの会合度は, 脂質/ペプチドモル比が40~80において最高で, 脂質の量やカルボキシル基の解離度を高めると減少した。膜中のペプチド濃度が高く, カルボキシル基が解離しているときのみ, Ca^{2+} によるペプチドの架橋が観測された。膜表面および膜深部の疎水性コアの流動性は, ペプチドの会合によって大幅な影響を受けず, ペプチド/ Ca^{2+} 錯体はそれほど剛直ではないことが示された。

Chain length dependent transition of 3_{10} -to α -helix of $\text{Boc-(Ala-Aib)}_n\text{-OMe}$

音田和也, 北川康行, 木村俊作, 今西幸男

Biopolymers

33, 1337~1345 (平成5年)

無極性の合成オクタペプチド, $\text{Boc-(Ala-Aib)}_8\text{-OMe}$ の結晶は三方斜系で空間群 $P1$ に属する。単位胞のサイズは, $a=11,558\text{ \AA}$, $b=11,643\text{ \AA}$, $c=9,650\text{ \AA}$, $\alpha=120,220^\circ$, $\beta=107,000^\circ$, $\delta=90,430^\circ$, $v=1055,889\text{ \AA}^3$, $z=1$, $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{O}_{11}\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。結晶密度の計算値は $1,217\text{ g/cm}^3$ であり, 吸収係数 μ は6.1である。すべてのヘリックス内水素結合は 3_{10} 型であるが, $\text{Ala}(5)$ と $\text{Ala}(7)$ のよじれ角 ϕ と ψ は標準値から外れている。 3_{10} らせんのC端側の半分がよじれているのは, ペプチド鎖を充填した場合の隣接するペプチド鎖のかさ高いBoc基が入り込むためである。一つのペプチド鎖のN端と別のペプチド鎖のC端の間に水分子が挟まれており, 水のO原子がらせん内水素結合していない $\text{N}(1)\text{-H}$ や $\text{N}(2)\text{-H}$ と水素結合し, 水のH原子は隣接するペプチド分子の C=O と水素結合している。一方, $^1\text{Hnmr}$ によれば, このオクタペプチドは CD_3CN 溶液中で α -らせん構造をとることが示された。より長鎖のペプチド, $\text{Boc-(Ala-Aib)}_n\text{-OMe}$, $n=6,8$ も CD_3CN 溶液中で α -らせん構造をとる。 $n=8$ ペプチドが固相で α -らせん構造をとることが結晶のX線解析によって示され, 3_{10} らせんから α -らせんへの転移の臨界鎖長は $n=8$ であることが示された。

Effects of cation binding to hydrophobic helical peptides on orientation, aggregation, and ion-channel activity in phospholipid bilayer membranes

音田和也, 木村俊作, 今西幸男

J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1

3011~3016 (平成5年)

α -らせんペプチドのC端にカチオンが結合したとき, リン脂質二重層におけるコンホメーション, 配向, 会合, イオンチャンネル活性に対する影響について検討した。疎水性ヘリックスペプチドで, C端領域にベンゾ-18-クラウン-6単位(Cr)をもつ $\text{Boc-(Ala-Aib)}_n\text{-Ala-Cr}$ ($n=4,8$)

と、さらにN端領域にアントリルメチル基(Ant)をもつ Boc-Ser(Ant)-(Ala-Aib)_n-Ala-Cr($n=4, 8$)が合成された。これらペプチドのヘリックス含有率はK⁺との錯体形成により増大したが、これはヘリックスのマクロ双極子の負極とK⁺との相互作用によるものである。ペプチドはリン脂質二重層膜に取り込まれ、垂直に配向して会合した。Boc-(Ala-Aib)₄-Ala-Crは二重層膜でイオンチャンネル様活性を示し、活性はBoc-(Ala-Aib)₄-OMeより高かった。これは前者のCr単位がチャンネルのカチオン結合サイトとして働くためである。クラウンペプチドの会合はRb⁺やCs⁺の存在により特に促進されたが、これはサンドイッチ型のクラウン/カチオン錯体の形成による。 $n=4$ のクラウンペプチドはK⁺よりCs⁺存在下で高いチャンネル様活性を示したが、 $n=8$ クラウンペプチドは二重層膜に取り込まれると会合し、イオンチャンネル様活性を示した。どのペプチドについても、疎水性ヘリックスペプチドへのクラウンエーテル単位の結合が垂直配向による会合を促進し、チャンネル形成能力を増進することが示された。

Cell growth on immobilized cell growth factor : 5. Interaction of immobilized transferrin with fibroblast cells

劉書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男

Int. J. Biol. Macromol.

15, 221~226 (平成5年)

ポリメタクリル酸メチル膜にトランスフェリンを固定化し、マウス線維芽細胞STOとの相互作用を調べた。固定化トランスフェリンは48時間以上分解することなく、固定化しないトランスフェリンよりも細胞成長促進効果は大きく、同程度に鉄イオンを輸送した。固定化トランスフェリンと線維芽細胞の相互作用が特異的であることは、抗体を用いる実験で確認された。細胞成長の促進と鉄イオンの輸送は異なる機構で行われていることが示唆された。

Cell growth on immobilized cell growth factor : 6. Enhancement of fibroblast cell growth by immobilized insulin and/or fibronectin

伊藤嘉浩, 井上雅夫, 劉書欽, 今西幸男

J. Biomed. Mater. Res.

27, 901~902 (平成5年)

細胞成長因子タンパク質(インシュリン)および/あるいは細胞接着因子タンパク質(フィブロネクチン)を、表面を加水分解したポリメタクリル酸メチル膜に固定化した。マウス線維芽細胞STOの成長は固定化インシュリンによって加速された。スパーサー鎖を導入すると加速効果は増大した。インシュリンとフィブロネクチンの共固定化は細胞成長の加速にとって極めて有効であった。

Cell growth on immobilized cell growth factor 7. Protein-free cell culture by using growth-factor-immobilized polymer membrane

劉書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男

Enzyme Microb. Technol.

15, 167~172 (平成5年)

表面を加水分解したポリメタクリル酸メチル膜に固定化あるいは共固定化された細胞成長タンパク質インシュリン、および/あるいは細胞接着タンパク質コラーゲンの上で、接着依存性細胞マウフ線維芽細胞STOと3T3-L1、および線維肉腫細胞スイスアルビノHSDM1C1タンパク質フリーの培養が研究された。培地に金属イオンや脂質を加えることにより、血清培地と同程度に細胞増殖を促進する能力のあるタンパク質フリーな培地が得られた。特に、インシュリン/コラーゲン共固定化膜を用いると、長期間にわたって成長細胞のはく離が起こらないタンパク質フリーな培地が得られた。これらのタンパク質固定化膜は繰り返し使用が可能であった。

Cell growth on immobilized cell growth factor : 9. Covalent immobilization of insulin, transferrin, and collagen to enhance growth of bovine endothelial cells

劉書欽, 伊藤嘉浩, 今西幸男

J. Biomed. Mater. Res.

27, 909~915 (平成5年)

インシュリン、トランスフェリンおよび/あるいはコラーゲンを固定化したポリウレタン膜あるいは管の表面でウシ内皮細胞を培養して、成長速度を測定した。固定化のために、アンモニアガスの存在下に膜あるいは管をグロー放電処理してアミノ基を導入した。タンパク質はジメチルスベリミデート(DMS)あるいは水溶性カルボジイミド(WSC)によって表面のアミノ基に結合された。固定化インシュリンあるいはトランスフェリン上でのウシ内皮細胞の成長は、縮合剤としてDMSを用いた場合の方が、WSCを用いた場合よりも大きかった。細胞の成長は、フリーインシュリンよりも固定化インシュリン、フリートランスフェリンよりも固定化トランスフェリンによって強く加速された。さらに、長期間内皮細胞を材料表面に保持しておくためには、コラーゲンを固定化しておくことが必須であった。インシュリンとコラーゲンを共固定化したポリウレタン管で成長した内皮細胞は、通常の丸石状の外観を呈し、9ヶ月以上にわたってプロスタサイクリン分泌能力を維持した。

Orientational fluctuations of Poly(ethylene

terephthalate) during the Induction Period of Crystallization

今井正幸, 梶 慶輔, 金谷利治

Phys. Rev. Lett.

71, 4162~4165 (平成5年)

高分子を結晶化させると、実際に結晶化が開始するまでに誘導期と呼ばれる前駆段階が存在する。本報では、偏光解消光散乱法により、誘導期における分子鎖セグメントの平行配向過程を評価し、スピノーダル分解型のキネティクスに基づく配向秩序化過程が進んでいることを明らかにした。

A crystal analyzer type inelastic spectrometer using the pulsed thermal neutron source

井上和彦, 金谷利治, 鬼柳善明, 柴田 薫,
梶 慶輔, 池田 進, 岩佐浩克, 和泉義信

Nucl. Instr. Meth. A

327, 433~440 (平成5年)

高エネルギー物理学研究所中性子散乱施設に、1~300 meVのエネルギー範囲において、分解能6%以下で中性子非弾性測定のできる分光器LAM-Dを建設した。その原理、デザイン、性能について報告した。

Low-energy excitation and fast motion near T_g in amorphous cis-1,4-polybutadiene

金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔

J. Chem. Phys.

98, 8262~8270 (平成5年)

中性子準弾性散乱測定により、アモルファス状態にあるシス-1,4-ポリブタジエンのダイナミクスをガラス転移温度 T_g の上下で調べた。 T_g より充分低い温度ではアモルファス物質に普遍的な過剰比熱の原因である低エネルギー励起が観測された。温度上昇に伴いVogel温度から「速い過程」が現われた。これらの運動を非対称2重底ポテンシャルという共通の起源で説明しようと試みた。また「速い過程」について、モード結合理論の予想する β -過程の可能性について議論した。

高分子電解質溶液の構造

金谷利治, 梶 慶輔, 西田幸次

高分子加工

42, 432~442 (平成5年)

高分子電解質溶液の静的、動的構造に関する最近の研究、特に粘度測定及び散乱法による研究について解説した。

Late stage dynamics of phase separation processes of binary mixtures containing surfactants

川勝年洋, 川崎恭治, 古坂道弘, 岡林博文, 金谷利治

J. Chem. Phys.

99, 8200~8217 (平成5年)

非相溶な2成分混合物にサーファクタントを加えた系における相分離の後期過程をコンピューターシミュレーションにより調べた。モデルとしてはハイブリッドモデルを使用し、熱ゆらぎの効果を考慮した。計算した構造因子は、サーファクタントを含まない系のものとは大きく異なり、ミセル構造に対する熱ゆらぎの効果が重要であることが分かった。

高分子系の非エルゴード的光散乱

金谷利治

高分子

42, 982~983 (平成5年)

近年光散乱が溶液ばかりでなく、ガラス形成高分子、高分子ゲル、高分子コロイドなど緩和時間の長い複雑な系に応用されるようになってきた。その場合溶液系の場合とは異なり、光散乱測定の尺度からは、系は非エルゴード的となる。本稿ではいくつかの例を示しながら、高分子非エルゴード系での光散乱について解説した。

低電荷密度高分子電解質溶液の構造

西田幸次, 金谷利治, 梶 慶輔

京都大学超強力X線回折実験室報告

3, 5~8 (平成5年)

通常、非電解質高分子の溶液中での形態は、高分子の種類、溶媒の種類により広がり程度の差はあるが一般に糸まりに近い状態である。これに対し、低イオン強度下での高分子電解質の分子鎖はかなり伸張しており、少なくとも局所的には棒状とみなすことができる。この様に、非電解質と電解質の両極端での高分子鎖の形態や溶液の構造はかなり明らかになっているが、電荷密度が低い場合の構造はいまだ明らかでない。

ここでは水溶性の低電荷密度高分子電解質溶液を小角X線散乱法で調べた。その結果、分子鎖は小さな糸まりがビーズ状に連なったブロップ鎖形態を示し、溶液全体ではこれらブロップ鎖が相関孔をもつ等方相構造をとることがわかってきた。

Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber

A. S. Hashim, 梶谷信三

Kautschuk+Gummi Kunst.

93, 208~213 (平成5年)

天然ゴム(NR)ラテックスから過酸化水素／ギ酸の系を用いてエポキシ化天然ゴム(ENR)を合成する方法および得られるENRの物性について詳しく述べた。ENRのエポキシ基の化学修飾および架橋サイトとしての利用の有効性について述べた。また、加硫した場合、耐油性、気体透過性およびシリカ充填による補強特性などにおいて、ENRがNRよりもすぐれた物性をもつことを示した。

リグニンによる1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体の補強

三道克巳, 山下晋三, 梶谷信三

日本ゴム協会誌

66, 199~206 (平成5年)

植産資源(バイオマス)の一つであり、再生可能な資源であるリグニンの有効利用を目的として、合成ゴムの補強剤としての利用を検討した。化学結合の期待できる1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体(CB-BR)をマトリックsgumとし、フェノール性水酸基の化学修飾により脂肪水酸基を導入したリグニンを充填剤として共沈法により複合化した。ジソシアナート架橋と硫黄架橋との併用により架橋することにより、リグニンゴムの欠点とされてきた加硫の遅れや低い引張り応力を改善した。リグニンのフェノール性水酸基をエチレンクロロヒドリンで脂肪族水酸基に改質することにより得られたリグニン複合化CB-BRは、高い可塑性とカーボンブラック配合物に匹敵する高い引張り強さと伸びを示すと共に、良好な耐熱老化性を有することが明らかになった。

天然ゴム／スチールコードの加硫接着に及ぼす配合の効果

尹 在龍, 梶谷信三

日本接着学会誌

29, 144~152 (平成5年)

補強剤としてスチールコードを用いた加硫ゴム製品において、その物性を支配する最も重要な因子であるゴムとスチールコードの接着力に及ぼすスチールコードコンパウンドの配合の影響を調べた。配合剤であるコバルト塩、加硫促進剤及び硫黄を変量してコンパウンドを作製し、その加硫物の接着力評価を行うと共に、種々の劣化試験により劣化後の接着力を調べた。コバルト塩は耐水接着や耐塩水接着に有効な配合剤であるが2パーツ以上配合すると負の効果が表れ、また加硫促進剤は少量配合の場合に良い結果が得られた。イオウはコバルト塩や加硫促進剤との組み合わせで作用するため、硫黄量の接着力に及ぼす影響は複雑であるが、少量よりは多量の方が安定な接着を保持することがわかった。

熱可塑性エラストマーの新展開

大柳 康, 梶谷信三

工業調査会

(平成5年)

ゴムとプラスチックの両方の性質を併せもつ新素材として注目されている熱可塑性エラストマー(TPE)を開発および実用化するために必要な基礎的事項、形成加工性、さらには応用例を多数の資料をもとに詳しく解説した。

Polysiloxane Network Formation Observed by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering

安東敏也, 山中重宣, 梶谷信三, 梶原莞爾

Polymer Gels & Networks

1, 45~60 (平成5年)

ポリシロキサンネットワークの形成過程が時分割小角X線散乱によって調べられた。ゲル化過程は、Flory-Stockmayermodelによってよく記述されることがわかった。ゲル化の諸段階における散乱曲線の解析から、系の相関長はゲル化の進行によってもあまり変化しておらず、ネットワークの構造が反応の初期段階から大きく変化していないことが示唆された。

Formation of Percolated Structure during Solvent Casting of Polymer Blend-Solvent Systems

三宅義和, 関口泰広, 梶谷信三

J. Chem. Eng. Jpn.

26, 543~550 (平成5年)

ポリスチレン-ポリブタジエン共重合体-ポリブタジエン-良溶媒から成る三相系の溶媒キャスト過程における相分離挙動が時分割光散乱によって調べられた。薄膜には二つの異なる周期を持つ構造が観察され、短い周期を持つ構造が膜の表面に、長い周期を有する構造が膜内部に形成された。長周期を有する構造の周期は、 $(t_p - t_s)^{0.5}$ に従って増加した。ここで t_p および t_s はそれぞれ相分離開始および構造が安定化した時間である。また、最大散乱強度は、溶媒キャストの条件にかかわらず、波数の3.3乗に比例して増加した。スピノーダル分解およびキャスト溶液の濃度の時間依存性を記述する式を用いて数値解析を行い、得られた実験結果と比較し検討を加えた。

リグニン複合化1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体の可塑性の向上

三道克巳, 山下晋三, 梶谷信三

日本ゴム協会誌

66, 319~326 (平成5年)

リグニン複合化1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体(CB-BR)の可塑性の向上を目的として、複合体に各種水酸基末端液状ポリマーをロール法および共沈法で混合した。この混合物について、イソシアナート架橋と硫黄架橋の併用架橋系配合物の可塑性とその架橋体の引張り特性を調べた。その結果、リグニンゴムの決定とされてきた配合物の可塑性の低さ、および加硫遅れと低い引張り応力が改善された。また、各種水酸基末端液状ポリマーをCB-BRおよびリグニンと三元共沈させることにより、二本ロールによる混合よりも可塑性の高いリグニン複合化CB-BRが得られた。

スチレン系熱可塑性エラストマー／非選択溶媒系のキャスト法成膜における溶媒蒸発速度の影響

鞠谷信三, 山外隆文, 山下晋三, 三宅義和, 森 勝,
奥村城次郎, 山口幸一
日本ゴム協会誌

66, 327~334 (平成5年)

試料としてスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体(SBS)を種々の濃度でトルエンに溶解し、得られたポリマー溶液をガラスシャーレ上にキャストし、成膜装置内で溶媒蒸発速度を制御して成膜を行った。得られたSBS膜は、示差走査熱量測定(DSC)、動的粘弾性試験(DMA)および透過型電子顕微鏡(TEM)に供した。その結果、DSCでは溶媒蒸発速度によるSBSのモルホロジー変化は検出されなかったが、溶媒蒸発速度の低下に従いDMAにおいて各ブロックのガラス転移温度のシフト およびTEMにおいてラメラ状両相連続構造より球状ドメインへのモルホロジー変化が確認された。このようなモルホロジー変化は溶液中でのミクロ相分離構造の形成が、臨界濃度に至るまでの時間に依存しているためであると考えられた。

ランダム位相近似によるスチレン系熱可塑性エラストマーの成膜実験結果の解釈

鞠谷信三, 山外隆文, 三宅義和, 柴山充弘
日本ゴム協会誌

66, 483~487 (平成5年)

溶媒キャスト法において溶媒蒸発速度を変化させた際の高分子膜中のミクロ相分離構造の形成過程をランダム位相近似を用いて調べた。一定蒸発速度におけるポリマーの体積分率の変化を考慮しブロックポリマー中の両ブロックに対して非選択溶媒を用いた系における散乱強度の時間変化を解析してミクロ相分離構造の形成過程の定性的解釈を試みた。計算の結果、秩序-無秩序転移の生じるポリマーの体積分率は約80%であった。本実験における溶媒の蒸発速度は、計算においては無次元時間のステップ間隔に等価である。蒸発速度が高くなった場合、ステップ間隔が広くな

り、均一層状態における濃度むらぎの成長がほとんどない状態で秩序-無秩序転移点に到達するため、明瞭なミクロドメイン構造が形成されないと考えられた。

天然ゴム／ブロム化EPDMブレンドの作製とその性質

尹 在龍, 塚原安久, 鞠谷信三

日本ゴム協会誌

66, 495~503 (平成5年)

エチレン／プロピレン／ジェン3元共重合ゴム(EPDM)と天然ゴム(NR)との共加硫特性を改善するためにEPDMをブロム化し(約2.4%), NRとのブレンドの特性についてEPDMのものと比較し検討を行った。NRとのブレンド物は、EPDMのブロム化に伴う加硫速度の増加でNRとの共加硫性が改良され、引張り特性が増大した。また、ゴム／ゴム接着性に対するブロム化の効果も大きく、BEPDMがEPDMに対して、約2倍高くなった結果が得られた。さらに、ブレンド物の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、NR／BEPDMのブレンド野もの破断面がNR／EODMのブレンド物より荒く、共加硫性の向上が認められた。

Preparation of organic/inorganic hybrid materials using the sol-gel process

鞠谷信三, 池田裕子

"New Functionality Materials, Vol. C"

(Elsevier Science Publishers B. V.)

pp.443~448 (平成5年)

新しい有機／無機複合化と複合材料の合成法として注目されているゾル-ゲル法について、特に無機フィラーの充填によるゴム材料の補強効果向上のために利用されているゾル-ゲル法を中心に詳述した。ゴムの無機フィラー表面の相溶化を目的として多用されているシランカップリング剤の反応機構を、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS)とハロゲン含有ゴムの水架橋反応を例に挙げて解説した。また、ポリマーマトリックス中でゾル-ゲル反応を行い、ポリマー中にシリカを生成させた例とスチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)の硫黄架橋体とテトラエトキシシラン(TEOS)の系について述べた。さらに、TEOSとトリエトキシシリル末端のポリエーテルの系におけるゾル-ゲル反応によって生成する有機／無機ハイブリッドゲルの構造と動的粘弾性について述べた。

Natural Rubber and Butadiene Rubber Blend Using Diblock Copolymer of Isoprene-Butadiene as Compatibilizer

S. Bualek, 池田裕子, 鞠谷信三, O. Phaovibul,

P. Phinyocheep, K. Suchiva, 兎谷和徳, 山下晋三
J. Appl. Polym. Sci.
49, 807~814 (平成5年)

天然ゴム(NR)とブタジエンゴム(BR)のブレンド物の物性のイソプレン-ブタジエンブロック共重合体(BIR)含有量依存性を調べた。NR/BRブレンド物の破断強度は、BIR 4 wt%配合のときに最大となった。BIRの分子量の増加に伴い、破壊強度および破断伸びは減少したが、弾性率には大きな変化は見られなかった。BIRを含むブレンド物の接着抵抗はBIRを含まない場合に比べ約30%高くなった。接着性に及ぼすBIRの分子量の影響はほとんど見られなかった。熱分析および動的粘弾性測定の結果より、ブレンド物はBIRを含有する場合でも二相構造を有することが示唆された。

Chemical Modification of Butyl Rubber. I. Synthesis and Properties of Poly(ethylene-oxide)-Grafted Butyl Rubber

山下晋三, 小玉和寿, 池田裕子, 梶谷信三
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
31, 2437~2444 (平成5年)

塩化ブチルゴム(CIIR)とポリエチレングリコールモノメチルエーテル(PEGM)のカリウム塩との反応を利用して、ポリエチレンオキシド(PEO)をグラフトした親疎両水性のブチルゴム(IIR-g-PEO)を合成した。PEGMの分子量にかかわらず、最大グラフト率は約45%であった。IIR-g-PEOの薄膜にはマイクロ相分離構造が観察された。IIR-g-PEOの親水性はPEOの分子量および分率に依存し、分子量2000のPEOを23.8wt%を含むIIR-g-PEOの水中での膨潤度は、CIIRの6倍に達した。PEOの分子量は異なるが含有率は等しいIIR-g-PEOは、有機溶媒中では異なる膨潤度を示した。この膨潤度の差は、IIR-g-PEOのマイクロ相分離構造の差異によるものであると考えられる。また分子量750のPEOを10.3wt%含むIIR-g-PEOは優れた乳化性を示した。

Synthesis of dextran derivatives by ring-opening polymerization, 1. Synthetic dextran derivatives having partially primary hydroxyl groups

池田裕子, 米沢賢輝, 木村 肇, 梶谷信三, 岡田鉦彦
Makromol. Chem., Rapid Commun.
14, 551~555 (平成5年)

無水糖の開環重合法は高重合度、高立体規則性多糖が得られる優れた方法である。本研究では無水糖である1,6-無水-2,3,4-O-ベンジル-b-D-グルコピラノース(1)および新しく1,6-無水-2,4-O-ベンジル-3-O-(2-ベンジ

ルオキシエチル)-b-D-グルコピラノース(2)の合成を行い、それらの単独重合および(1)と(2)の共重合、次に脱ベンジル化によって一級水酸基含有量の異なるデキストラン誘導体の合成を行い、得られたポリマーの構造と性質について比較検討を行った。一級水酸基が導入されたポリマーとされていないポリマーでは水、ジメチルスルホキシドに対する溶解性に差が見られた。キャラクタリゼーションの結果より、脱ベンジル化前後で主鎖の切断が起こったものの、脱ベンジル化は100%進行し、ほぼ完全な立体規則性の多糖誘導体が得られたことがわかった。

ゾル-ゲル法を利用したフィラーの開発

梶谷信三
表面

31, 900~907 (平成5年)

ポリマー特にゴムにおける無機フィラーの補強効果を高める上で、ゴムと無機フィラー表面の相溶化が問題となる。この問題に際して、ゾル-ゲル法を利用したゴム分子とフィラーとの化学結合の導入が非常に有効であることを述べた。補強効果向上のために多用されているシランカップリング剤の作用機構をゾル-ゲル法の観点から解説するとともに、ポリマーマトリックス中でゾル-ゲル反応を行う in situ 法により、ポリマー中にフィラーを分散させることができることを述べた。さらに、トリアルコキシシル末端ポリエーテルとシリカの系におけるゾル-ゲル反応によって生成する有機/無機ハイブリッドゲルの構造と動的粘弾性について解説した。

Stacking Faults in Single Crystals of Syndiotactic Polystyrene

辻 正樹, 沖原 巧, 登阪雅聡, 河口昭義, 片山健一
Microsc. Soc. America Bulletin

23, 57~65 (平成5年)

n-テトラデカンとデカリンの体積比2:1の混合溶媒を用い、0.01~0.02wt%の稀薄溶液からNaCl結晶の(001)劈開面上に160~200℃の温度範囲での等温結晶化によりシンジオタクチック・ポリスチレン[s-PS]の単結晶を生長させた。電子線回折[ED]図より、その単結晶が平面ジグザク構造の主鎖を有する斜方晶(空間群 $P2_12_12_1$; 格子定数 $a=2.87\text{nm}$, $b=0.88\text{nm}$, $c(\text{分子鎖軸})=0.51\text{nm}$)であることがわかった。200℃で生長させた単層の薄板状単結晶のED図には、その単結晶中に積層欠陥が存在することを示す特徴が現われている。透過型のクライオ電子顕微鏡(4.2K)による高分解能像ならびに、ED強度の計算やエネルギー計算により、積層欠陥のもっともらしい構造モデルが提案された。

Electron Beam Radiation Damage and High-resolution Electron Microscopy of Poly(aryl-ether-ketone) Crystal

間 東航, 周 恩樂, 辻 正樹, 河口昭義

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

70, 435~442 (平成5年)

ポリアリルエーテルケトン (PEK) 結晶の高分解能電子顕微鏡観察の可能性が, total end-point dose [TEPD] すなわち, 電子線回析図において全ての結晶性反射が消失するに至る電子線量の測定に基づいて議論された。PEK結晶のTEPD値(200kVで加速された電子線に対して0.21 C/cm²と測定された)は, この結晶が透過型電子顕微鏡を用いての高分解能観察に耐え得る試料であることを示しており, 実際にPEK結晶で高分解能像が得られた。

Hydrophilization of Specimen Supports using Glow Discharge for Transmission Electron Microscopy

辻 正樹

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

70, 510~518 (平成5年)

透過型電子顕微鏡によって生体関連の試料を検鏡するときには, 水に懸濁させた試料ならびに負染色剤の水溶液が支持膜上で一様に分散することが重要である。一般に, 作製直後の支持膜(例えばカーボン蒸着膜, ホルムパール膜, コロジオン膜)は親水性であるが, 長期間の保存後は親水性を失い, 試料や負染色剤の不均一な付着を引き起こす。特に, 不均一な負染色剤の付着は, かなり厚い支持膜でも裂開に至る。

本論文では, グロー放電による試料支持膜の親水化について, バクテリア・セルロースのマイクロフィブリルを試料として用い, その有効性を実例をもって示した。

Dynamical Studies on Structural Changes of Crystalline Polymers by an X-ray Diffraction System with Imaging Plates

河口昭義, 村上昌三, 辻 正樹, 西川幸宏, 鳥居秀則,

Mukerrem Cakmak.

Abst. Osaka Univ. Macromol. Symp. (Senri Life Sci.

Center)

P. 48 (平成5年)

2次元画像としてのX線回析図形を極めて短時間に記録できるだけでなく, 構造変化の時間経過を追跡し回析図形の時系列として測定できるイメージングプレート(IP)を備えたX線回析装置を作製した。六角柱ドラムの6つの側面の各々にIPが貼り付けられており, ドラムの回転ならびに回転軸に沿っての平行移動により多数の回析図形が次々に

記録できる。この回析装置の応用例として, 超高分子量ポリエチレンやポリエチレンナフタレートの延伸過程における構造変化の研究結果を紹介した。

A Bimodal Structure of Solution-Grown Isotactic Polypropylene with Orthogonally Crossed Lamellae

正田 勲, 沖原 巧, 村上昌三, 小原正義, 河口昭義,

片山健一

J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.

31, 843~852 (平成5年)

アイソタクチック・ポリプロピレン(iPP)を溶液から, 一軸配向させたiPPフィルム基板上に結晶化させた。その試料からの小角X線散乱図は, 基板上にflat-onおよびedge-onで生長した9.3nm厚さのラメラ晶が互いに直交した2つの配向となっていることを示した。

through-viewの広角X線回析図(X線は基板iPPフィルム面に垂直に入射)によると, 強い $hk0$ 反射が($hk0$)逆格子ネットを呈して現われているとともに, α 型単斜晶の a 軸が基板フィルムの分子鎖軸方向に平行である。このことから, flat-onラメラではその a 軸は基板の分子鎖方向に平行であり, b 軸は基板フィルム面に平行であると結論された。一方, edge-viewの広角X線回析図(X線は基板フィルム面に平行に, 側方から入射)では, 娘結晶からのアーク状の強い110および220反射が基板フィルムの繊維図形の赤道上に現われた。このことは, edge-onラメラ晶の c 軸が基板フィルムの c 軸に平行であることを示している。

以上のホモエピタクシーの結果は, 互いに直交したラメラ晶間での成長モードが以下の通りであることを示している: 片方のラメラの a 軸がもう一方のラメラの c 軸と一致し, $\{010\}$ 面で接している。

Morphological changes of poly(tetrafluoroethylene) by heat treatment on NaCl

山口貞充, 辻 正樹

J. Mater. Res.

8, 2942~2947 (平成5年)

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の微粒子を, 融点(T_m)近傍で, あるいは, DSCにおいて T_m からの降温過程で現われる発熱ピークの高温側および低温側の裾の間の温度(T_c)で熱処理し, 透過型電子顕微鏡の明視野像および暗視野像によって微粒子の形態変化を観察した。

T_m 近傍で熱処理すると, 幅20~30nmのマイクロフィブリルや幅70~120nmのフィブリルが微粒子から出現し, さらにフィブリル中でもマイクロフィブリルが観察された。 T_m 近傍で形成されるマイクロフィブリルは, T_c で熱処理した微粒子の外部で観察される20~30nm幅のマイクロフィブリルと

同じであると考えられる。また、このようなマイクロフィブリルは、バルク状PTFE固体の表面で観察された帯状構造の「帯」に成長すると考えられる。(00 15)反射を用いた暗視野像によって、そのようなマイクロフィブリルやフィブリル中ではそれらの長軸に垂直にPTFE分子鎖が充填されていることがわかった。したがってPTFE分子鎖は、マイクロフィブリルやフィブリルの両側面で繰り返し折りたたまれていると考えられる。

Living Cationic Polymerization of Styrene : New Initiating Systems Based on Added Halide Salts and the Nature of the Growing Species

東村敏延, 石浜由之, 澤本光男

Macromolecules

26, 744~751 (平成5年)

塩化メチレン中、 -15°C で、一連の新規開始剤系によりスチレンのリビングカチオン重合が可能となった。これらの開始剤系は、1-フェニルエチルハライド〔 PhE-X ; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$)〕と四塩化スズ(SnCl_4)とからなり、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハライド塩〔 $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Y}^-$ ($\text{Y}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)〕の存在下で使用する。ただし、ハロゲン X と Y はともに同一でも異なってもよい。添加塩が存在しないと、 $\text{PhE-X}/\text{SnCl}_4$ 開始剤系は二峰性の分子量分布(MWD)をもつポリマーが生成したが、添加塩が共存すると、MWDの狭い($M_w/M_n=1.1\sim 1.2$)リビングポリマーが生成した。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 PhE-X から1分子のポリマーが生じると仮定した計算値と良く一致した。 $\text{PhE-X}/\text{SnCl}_4$ 開始剤系は、解離した非リビング生長種と非解離のリビング生長種を与え、前者が添加塩により抑制されたと結論される。重合のモデル反応を ^1H NMRにより解析した結果、生長種はモノマーと反応する際にイオン種になることが明らかとなった。

Living Cationic Polymerization of α -Methylstyrene Initiated with a Vinyl Ether-Hydrogen Chloride Adduct in Conjunction with Tin Tetrabromide

東村敏延, 上垣外正己, 加藤 真, 長谷部紀之, 澤本光男

Macromolecules

26, 2670~2673 (平成5年)

α -メチルスチレンのリビングカチオン重合の最初の例が2-クロロエチルビニルエーテルのHCl付加体(1a: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{Cl}$)と四臭化スズ(SnBr_4)を組み合わせた開始剤系を用い、 CH_2Cl_2 中、 -78°C で重合することにより達成された。生成ポリマーの数平均分子量(M_n)は

モノマーの重合率に比例して増加し、1分子の1aから1分子のポリマーが生成すると仮定した計算値ともよく一致した。さらに $M_n=110000$ ($\text{DP}_n=1000$)の高重合体の合成も可能であった。重合中を通じてポリマーの分子量分布は非常に狭いままであり($M_w/M_n\sim 1.1$)、このような重合のリビング性はモノマー添加実験によっても確かめられた。1a/ SnBr_4 で得られたポリマーの ^1H NMRからは1aが開始剤として働くことが示された(1a切片は α -末端に導入されている)。これと対比して、 SnBr_4 は活性化剤の役目を果たしている。

Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Hydrogen Chloride/Lewis Acid Initiating Systems in the Presence of Salts : In-Situ Direct NMR Analysis of the Growing Species

上垣外正己, 前田喜浩, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

26, 1643~1649 (平成5年)

HCl-IBVE付加体〔1: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OiBu})\text{Cl}$ 〕/ルイス酸(MX_n)開始剤系を用い、 CH_2Cl_2 中、 -15°C でIBVEのカチオン重合を行った。弱いルイス酸(ZnCl_2 , SnBr_4)を使うとリビングポリマーが得られたが、強いルイス酸(SnCl_4 , TiCl_4 , EtAlCl_2)では得られなかった。しかし、 SnCl_4 を用いた重合を $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Y}^-$ の様な求核性アニオン($\text{Y}^-=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CH_3CO_2^-)を持つ塩の存在下で行うと、リビング重合が進行した。これらの重合のモデル反応を ^1H NMRで解析した。1単独で5.7ppmにある α -メチンの吸収は SnCl_4 を加えると10ppmにまで低磁場へ移動し、その範囲は SnCl_4 濃度の増加に伴い増加した。さらに求核性のアニオンを持つ塩を加えると低磁場シフトとしていた吸収は元の1単独と同じ高磁場の吸収位置へ戻った。すなわち、 SnCl_4 によって1から炭素カチオン種が生成し、このイオン種は元の共有結合種1と速い交換平衡にあること、および、塩によってイオン種の生成が抑えられ、リビングカチオン重合が可能となることが明らかとなった。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers by Electrophile/Lewis Acid Initiating Systems. Phosphoric and Phosphinic Acids/Zinc Chloride Initiating Systems for Iso-butyl Vinyl Ether

上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延

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

31, 2987~2994 (平成5年)

リン酸誘導体($\text{R}^1\text{R}^2\text{PO}_2\text{H}$; $\text{R}^1, \text{R}^2=\text{OPh}, \text{OPh}$; OnBu , OnBu ; Ph, Ph ; Ph, H)を塩化亜鉛(ZnCl_2)と組み合わせ

ると、トルエン中、0℃以下でのIBVEのリビングカチオン重合が可能となった。生成ポリマーの数平均分子量(M_n)はモノマーの重合率に比例して増加し($M_n < 2 \times 10^4$)、1分子の $R_1R_2PO_2H$ から1分子のポリマーが生成すると仮定した計算値と良く一致した。重合中を通じて分子量分布は非常に狭いままであった($M_w/M_n \leq 1.1$)。2価の $PhOP(O)(OH)_2$ を用いてもリビング重合は可能であり、この酸1分子からは2分子のポリマーが生成した。 $(PhO)_2PO_2H/ZnI_2$ による重合系とそのモデル反応を ^{31}P および 1H NMRで直接解析した結果、初めに付加体 $[CH_3CH(OiBu)OP(O)(OPh)_2]$ が生じ、そのリン酸エステル結合を $ZnCl_2$ が活性化して重合が開始することがわかった。このように、リン酸 $R^1R^2PO_2H$ も、ルイス酸を必要とするリビングカチオン重合に有効な開始剤となるプロトン酸の一部であることが明らかとなった。

Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Trimethylsilyl Halide/Zinc Halide Initiating Systems: Effects of Carbonyl Compounds

上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延

Makromol. Chem.

194, 727~738 (平成5年)

ハロゲン化トリメチルシリル/ハロゲン化亜鉛(Me_3SiX/ZnX_2 ; $X=I, Br, Cl$)開始剤系によるIBVEのリビングカチオン重合(トルエン中、 $-15^\circ C$)におけるカルボニル化合物[アセトン、アセトフェノン、ベンズアルデヒド(p -MeO, p -NO₂, p -H)]の影響について考察した。 Me_3SiI/ZnI_2 を用いるとアセトンや3種のベンズアルデヒドの存在下でリビング重合が進行した。つまり、ポリマーの数平均分子量(M_n)はモノマーの重合率に比例して増加し、 Me_3SiI 1分子から1分子のポリマーが生成すると仮定した計算値とも良く一致した。ポリマーの分子量分布(MWD)は重合中を通じて非常に狭いままであった($M_w/M_n \leq 1.1$)。アセトフェノン存在下では M_n は計算より大きくなりMWDもやや広がった。ポリマーの末端構造やモデル反応の生成物を 1H NMRで解析した結果、 Me_3SiX とカルボニル化合物から生じるシリロキシカルボカチオン($Me_3SiOC^+R_1R_2 \cdot Y^-$)によって重合が開始することがわかった。

Principles and Design of Living Cationic Polymerization of Vinyl Monomers: The Nature of the Growing Species Based on In-Situ 1H NMR Analysis

澤本光男, 東村敏延

Makromol. Chem., Macromol. Symp.

67, 299~309 (平成5年)

以下の3種のリビングカチオン重合系のモデル反応を 1H NMRで解析し、求核性の強い対イオンあるいは添加塩により安定化された生長炭素カチオンの性質を検討した。(a)ビニルエーテル/ $HCl/SnCl_4/nBu_4NY$ (添加塩)(b)ビニルエーテル/ $HX/ZnCl_2$ (添加塩なし)、(c)スチレン/ $HX/SnCl_4/nBu_4NY$ ($X, Y=$ ハロゲン)。反応系(a)より、ビニルエーテルと塩化水素の付加体 $[CH_3CH(OR)Cl]$ から炭素カチオンが生成し、それらが添加塩により抑制されることがわかった。一方、反応系(b)と(c)より、生長末端は対イオンと速いハロゲン交換を起こしており、モノマーと反応して生長する際にイオン種となることが見出された。

Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. 1. Sodiomalonic Anions for Vinyl Ethers

福井弘司, 澤本光男, 東村敏延

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

31, 1531~1542 (平成5年)

多官能性マロネートアニオン($[Na^+C(COOEt)_2CH_2]_m^-$; $C_{6-m}: I$; $m=2 \sim 4$)を、ヨウ化水素/ヨウ化亜鉛開始剤系によるビニルエーテル(VE)のリビングカチオン重合における高分子結合剤として検討した。二官能性アニオン(I ; $m=2$)は、トルエン中、 $-15^\circ C$ で、イソブチルVE(IBVE)のリビングポリマー(重合度10)をほぼ定量的に結合し、リビングポリマーの2倍の分子量を持つ高分子を収率96%で与えた。ここで I ($m=2$)は、18-クラウン-6を存在させたテトラヒドロフランの均一溶液として用いた。結合した高分子の収率は、リビングポリマーを短くするか、極性の低い溶媒中で反応を行うことにより増加した。また、IBVEとエステル基を持つVE($CH_2=CHOCH_2CH_2OCOCH_3$)のABブロックポリマーを I ($m=2$)で結合しABAブロックポリマーを合成した。三官能性アニオン(I ; $m=3$)によるリビングポリ(IBVE)の三本鎖高分子が収率56%で得られたが、四官能性(I ; $m=4$)の場合、主に三本鎖高分子(収率85%)が生成した。

Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. 2. Bifunctional Silyl Enol Ethers for Living Poly(vinyl ethers)

福井弘司, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

26, 7315~7321 (平成5年)

二官能性ジリエンオールエーテル、1,3-ビス{ p -[1-(トリメチルシリロキシ)ビニル]フェノキシ}プロパン(5)、1,4-ジエトキシ-1,4-ビス(トリメチルシリロキシ)-1,3-ブタジエン(6)、2,4-ビス(トリメチルシリロキシ)-1,3-ペンタ

ジェン(7)は、溶解性が高く、塩化メチレンおよびトルエン中、 -15°C で HCl/ZnCl_2 より開始したイソブチルビニルエーテル(IBVE)のリビングポリマーの二官能性結合剤として有効であった。生成物は、出発リビングポリマーの2倍の分子量を持ち、分子量分布の狭い直鎖状ポリ(IBVE)である。NMRの構造解析より、反応は結合剤の二重結合上にリビング末端を求電子付加し、トリメチルシリルクロライドの生成を伴ってケトンが生成していた。シリルエノールエーテルの α 炭素に強い電子供与性基を持つ5は、比較的短いリビングポリ(IBVE)(重合度10)に対して、ほぼ定量的に結合反応した(収率>95%)。結合剤6と7も、90%以上の高い結合効率を示した。

Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 5. Core-Functionalized Amphiphilic Star-Shaped Polymers of Vinyl Ethers with Hydroxyl Groups: Synthesis and Host-Guest Interaction

金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

26, 254~259 (平成5年)

マイクロゲル核に、水酸基を持つビニルエーテル(VE)の両親媒性星型ポリマーを、リビングカチオン重合により合成した。 HI/ZnI_2 開始剤で、トルエン中、 -15°C で生成したイソブチルビニルエーテル(IBVE)のリビングポリマーを、二官能性VE(1; $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$)とエステル基を含むVE(AcOVE; $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$)と同時に反応させた。生成した星型ポリ(IBVE)(4; $M_n = (5.9-6.1) \times 10^4$, 7~10枝/分子)は、マイクロゲル核に1とAcOVEの両方の繰り返し単位を含む。核の4のエステル基を加水分解すると、核に官能基を持つ両親媒性星型ポリマー(5)が生成した。つまり、疎水性ポリ(IBVE)鎖の枝が、水酸基を持つ親水性マイクロゲル核に結合した高分子である。5の ^1H と ^{13}C NMR測定および溶解性より、核に官能基が存在することを示した。星型ポリマー5(ホストとして)は、特に安息香酸の様な極性官能基を持つ小さな有機分子(ゲスト)と相互作用することがわかった。

Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. 6. Amphiphilic Star-Shaped Block Copolymers of Vinyl Ethers with Carboxyl Groups: Synthesis and Host-Guest Interaction

金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延

Makromol. chem.

194, 2035~2046 (平成5年)

ポリカルボン酸/ポリ(アルキルビニルエーテル)のABブロックポリマーから成る枝を持つビニルエーテル(VE)の両親媒性星型ポリマーを、リビングカチオン重合により合成した。すなわち、側鎖にマロネートを持つVEとイソブチルVEを HI/ZnI_2 開始剤によりトルエン中、 -15°C で逐次リビング重合し、リビングブロックポリマーを得て、それと少量の二官能性VE($\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$)を反応させ星型ブロックポリマーを合成した。続いて、エステル基をアルカリ加水分解し、外側に親水性のポリカルボン酸セグメントを持つ星型ポリマー(5a; $[\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X})]_m[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OiBu})]_n] \text{f}-(\text{核}), \text{X} = \text{CH}(\text{COOH})_2$ を合成した。脱炭酸により、モノカルボン酸型(6a, $\text{X} = \text{CH}_2\text{COOH}$)を合成した。また、内側にポリカルボン酸セグメントを持つ星型ポリマーも合成した。5と6はどちらも、対応する直鎖状高分子と溶解性が異なり、安息香酸やベンジルアミンの様な極性官能基を持つゲスト分子と選択的に相互作用した。

Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization. VII. Amphiphilic Graft Polymers of Vinyl Ethers with Hydroxyl Groups: Synthesis and Host-Guest Interaction

金岡鍾局, 末岡雅則, 澤本光男, 東村敏延

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

31, 2513~2521 (平成5年)

各々の側鎖が親水性ポリアルコールと疎水性ポリアルキルビニルエーテルから成るビニルエーテル(VE)の両親媒性グラフトポリマーを合成した。それらの性質と対応する両親媒性星型ポリマーと比較した。トルエン中、 -15°C で HI/ZnI_2 開始剤により生成したエステル基を持つVEとイソブチルVEのリビングブロックポリマーを、ジエチル2-(ビニロキシ)エチルマロネートアニオンで停止し、マクロモノマー(4) $[\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)_m[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OiBu})]_n\text{C}(\text{COOEt})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2 (m=5, n=15; M_n=2600, M_w/M_n=1.13)]$ を合成した。ひき続き、4をトルエン中、 -15°C で HI/ZnI_2 開始剤で重合し(3時間で4を85%消費)グラフトポリマー(5; $M_n=15000$, 重合度6)を合成した。5の側鎖エステル基を加水分解すると両親媒性グラフトポリマー(6)が生成した。6は、特に極性官能基を持つ低分子有機分子と相互作用することがわかった。そして、溶解性とホスト-ゲスト相互作用に関して、対応する星型ポリマーと相違が見られた。

Sequence-Regulated Oligomers and Polymers by Living Cationic Polymerization. III. Synthesis and Reactions of Sequence-Regulated Oligomers with a Polymerizable Group

箕田雅彦, 澤本光男, 東村敏延

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

31, 2789~2797 (平成5年)

HI/ZnI₂開始剤系によるビニルエーテルのリビングカチオン重合を用いて、ビニルエーテル末端基をもち、モノマー配列の規制された新規マクロモノマー(3)を合成した: CH₃CH(OR¹)-CH₂CH(OR²)-C(COOEt)₂CH₂CH₂OCH=CH₂(3a: R¹=nC₄H₉, R²=CH₂CH₂OCOC₆H₅; 3b: R¹=iC₈H₁₇, R²=CH₂CH₂Cl). 合成は次の3段階よりなる。(i)第1番目のビニルエーテルへのヨウ化水素の定量的付加による付加体CH₃CH(OR¹)-Iの生成, (ii)この付加体からの第2番目のビニルエーテルの成長(ZnI₂共存下), (iii)生成したAB型ヘテロ二量体のリビング末端とカルバニオンNa⁺C(COOEt)₂CH₂CH₂OCH=CH₂との停止反応. マクロモノマー3は, HI/ZnI₂開始剤系によりリビングカチオン重合し, 分子量分布の狭いポリマー(重合度~10)を生成した. このポリマーは, 主鎖がポリビニルエーテルであり, モノマー配列の規制された二量体を側鎖にもつ. マクロモノマー3の同様な選択的二量化によって, 配列の規制された六量体も合成した.

Cationic Polymerization of α -Pinene with Aluminum-Based Binary Catalysts. 2. Survey of Catalyst Systems

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.

194, 3441~3453 (平成5年)

三塩化アンチモン(SbCl₃)に一連のハロゲン化金属(AlCl₃, AlBr₃, AlEtCl₂, BF₃OEt₂, SnCl₄, TiCl₄, WCl₆)を組み合わせて, トルエン中, -15℃で α -ピネンをカチオン重合した. ハロゲン化アルミニウム(AlCl₃, AlBr₃, AlEtCl₂)とSbCl₃の組合せを用いると, 高分子量のオリゴマー($M_n > 700$)が高収率(>80wt%)で生成し, 二量体の含有量も低かった(5~17wt%). その他のハロゲン化金属を用いた場合は, SbCl₃が共存してもしなくても, 多量(20~40wt%)の二量体が低分子量オリゴマーとともに生じた. 生成物は, ¹H NMRによる分析から, モノマーが異性化して生じた2種のくり返し単位から成り, 一方はシクロヘキセン環をもつ不飽和構造であり, 他方はボルニル型の飽和構造であることがわかった. ハロゲン化アルミニウムにSbCl₃を併用すると, 併用しない場合より不飽和構造の多いオリゴマーが生成した. これらの結果から, Sb-

Cl₃を併用する二成分型触媒は, α -ピネンのシクロブタン環の開環を促進し, より高分子量のオリゴマーを与えることが明らかとなった.

Cationic Polymerization of α -Pinene with Aluminum-Based Binary Catalysts. 3. Effects of Added Base

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.

194, 3455~3465 (平成5年)

AlCl₃/SbCl₃二成分触媒による, トルエン中, 0℃での α -ピネンのカチオン重合において, エステル(安息香酸エチル, 酢酸エチルなど), エーテル(ジエチルエーテル, 1, 4-ジオキサン), あるいはアンモニウム塩(*n*Bu₄NCl)のような求核試薬を共存させると, 比較的高い分子量のオリゴマーが得られた. 収率は80~90wt%であり, 二量体の含有量も6wt%と低かった. また, 25℃での重合においても, 酢酸エチルの存在下では, オリゴマーの分子量(=850)は増大し, 二量体含量は減少した(10wt%)(添加物を用いない場合, 分子量=350, 二量体含量=40wt%). 酢酸エチル存在下で得られたオリゴマーは, 添加物を用いない場合に比べて, 環内二重結合をもつくり返し単位をより多く含んでいた. これらの結果から, 求核性添加物は重合を減速し, 0℃という比較的高い温度でも反応を中程度の速度で進行させることにより, 二量体の生成を抑制する役割をもつことが明らかとなった.

One-Dimensional Donor-Acceptor Polymer: Phosphorus Porphyrins Linked with Molecular Wire

瀬川浩司, 仲山典宏, 呉飛鵬, 清水剛夫

Synth. Metals

55-57, 966~971 (平成5年)

2つのオリゴチエニル軸置換基をもつ対称なリン(V)ポルフィリントライアドの電気化学的な重合により, 種々の長さのオリゴチエニル分子ワイヤーでポルフィリンの軸方向につないだ一次元リン(V)ポルフィリンポリマーを合成した. ポリマー内では, アクセプターになりやすいリン(V)ポルフィリンは光誘起ホールジェネレーターとしてはたらし, ドナーになりやすいオリゴチエニル部分は分子の電子ワイヤーのようにホールを輸送できた. これらのドナーアクセプターポリマーの電導度は光照射によりかなり増大し, ポリマー鎖にそった効率的な光キャリアー生成と移動が示唆された.

Multi-mode Chemical Transducers. Part 2. Electrochromic and Photochromic Properties of Azoquinone Compounds

雑賀哲行, 彌田智一, 本多健一, 清水剛夫

J.Chem.Soc.Perkin. Trans. 2

1181~1186 (平成5年)

独立に刺激に対して応答する複数の領域をもついくつかの分子が検討された。エレクトロクロミックなキノン基とフォトクロミックなアゾ基をもった2-(4-メトキシフェニルアゾ)アニトラキノン(1)が合成され、そのエレクトロクロミックとフォトクロミックな特性が検討された。キノンとヒドロキノンのエレクトロクロミックな酸化還元状態と、アチン型とシン型の2つのフォトクロミック幾何異性体の多重化による4つの独立の状態の相互変換を示した。さらにアゾ部位のシン-アンチ熱異性化の速度は、エレクトロクロミックなキノン部位の状態に依存した。キノン型はヒドロキノンの30倍の速度であった。同様に他の3つのアゾキノン化合物が合成され検討された。これらの結果は、これらの分子が多元化学情報変換分子として、異なる刺激に対し多重応答機能をもつことを示している。

Functionalization of Conducting Polymers toward a Molecular Device

清水剛夫, 彌田智一

Mol. Cryst. Liq. Cryst.

110~119 (平成5年)

新しい有機材料である導電性高分子は検討され、様々な研究領域へ広がりがつつある。それらは、電気的、光学的、磁性などの性質に関わる多くの研究領域を与えている。導電性ポリマーの新領域の開発において、それらの含む性質に加えて、目立った特徴を考える必要がある。すなわち、(1)分子やイオンを導入できる導電材料、(2)低次元導電材料、(3)ポリマーの構造や性質が簡単に連続的に制御できる導電材料、であることである。

導電性ポリマーの機能化に対する目立った特徴を採用することは基礎、応用の両観点から導電性ポリマーの新領域開発に重要である。本報では、金属や無機材料に比べ際立ったポイントに注目し、分子素子を目指した導電性ポリマーの機能化について述べている。

Electropolymerization of Bis(4-Cyano-1-Pyridino)Derivatives for the Preparation of Polyviologen Films on Electrodes

雑賀哲行, 彌田智一, 清水剛夫

Bull.Soc.Jpn.

66, 2054~2060 (平成5年)

6種のビス(4-シアノ-1-ピリジノ)誘導体が合成され塩

基性のカソード電解重合($E_{red} = -0.64 \sim -0.74$ V vs. SCE)により電極上に付着された。付着膜はと無色~淡黄色から青~赤紫にかわるエレクトロクロミズムを示すポリビオロゲンを構成した。誘導体は、4-シアノ-1, 4-ジヒドロ-4-ピリジルラジカルに還元され、続いてカップリングし、シアニドイオンの脱離で電極上にポリビオロゲンフィルムを生じた。特徴的なことに、本方法で得られたポリビオロゲンフィルムはクロスリンクングにより水や普通の有機溶媒には不溶であった。特に、支持電解質に用いたポリアニオンは、ポリビオロゲンを強化し、*in situ*でポリ電解質錯体を生じた。ポリアニオンを用いた時に表面被覆電流効率(通常23%)は、モノマーアニオンの場合より4倍大きかった。

Photochemical Cleavage of DAN by Phosphorus(V)porphyrin Derivatives

齊藤太香雄, 北村昌紀, 田中元雅, 森本 稔,

瀬川浩司, 清水剛夫

Nucleic Acids Symposium Series

29, 127~128 (平成5年)

リンVポルフィリン誘導体(P(V)TPP)による環状DNA二重鎖の光切断について研究を行った。P(V)TPPは大気中およびアルゴン雰囲気下、可視光照射によりDNAを切断した。このことは、この光切断反応において一重項酸素(1O_2)機構だけでなく、電子移動機構も含むことを示唆するものである。

Syntheses and Properties of Microheterolayers of Conducting Polymers

清水剛夫, 彌田智一, 豊田英雄, 藤塚 守, 中原玲子

Synth. Metals

55-57, 1335~1342 (平成5年)

導電性高分子薄膜内に積層構造ならびに傾斜構造を実現する電位走査下電解重合法を開発した。本法は、電解重合法において重合電位を走査することにより、ナノメートルレベルで構造制御するものである。この重合法を用い共重合組成またはドーパ率を制御することにより、超格子構造に特異的な光学的・電気的物性を制御するのが本研究の目的である。本論文は、Type IならびにType II超格子構造の構築ならびに量子サイズ効果などの構造特異的な機能の発現について述べる。

Optical Properties of Conjugated polymer Superlattices Prepared by Potential-programmed Electropolymerization

藤塚 守, 中原玲子, 彌田智一, 清水剛夫, 土屋 肇,

J. Appl. Phys.

74(2), 1283~1286 (平成5年)

電位走下電解重合法で合成したピロール-ピチオフェン共重合積層構造薄膜の発光スペクトルについて検討した。共重合薄膜のバンド端を電気化学的光学的に求めることにより、超格子構造の設計を可能にした。共重合薄膜の発光スペクトルは、バンド構造変化に対応したシフトを示した。Type II 超格子薄膜の発光スペクトルは、膜内構造の周期が短くなるに従って高エネルギーシフトした。この現象は量子サイズ効果に起因すると考えられ、有効質量を電子質量の0.6倍と仮定することにより、クローニッヒ-ペニーモデルと良好に一致した。

Functionalizations of Conducting Polymer for Advanced Materials

清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司

Synthetic Process and Control of Functionality Materials, New Functionality Materials

C, 637~644 (平成5年)

この論文は以下の4つの内容に関するものである。

(1)導電性高分子に機能分子を導入することによる機能性分子材料の構築, (2)超異方性電導率を有する導電性高分子LB膜の構築, (3)導電性高分子超格子薄膜, (4)導電性高分子ワイヤで結合した光機能分子。

Preparation and Properties of Amphiphilic Polythiophene Langmuir-Blodgett Films

匂坂重仁, 安藤昌儀, 彌田智一, 清水剛夫

Thin Solid Films

230, 65~69 (平成5年)

新規に合成した両親媒性ポリチオフェン、ポリ(ヘプタデシル3-チオフェンアセテート)は、オリゴマーと高分子のどちらのタイプでも、純水上、安定な凝縮単分子膜を形成した。この単分子膜は、垂直浸漬法により疎水化処理基板に2型積層膜として積層できた。オリゴマーを積層したラングミュア-ブロッジェット(LB)膜が、ポリチオフェン主鎖層とアルキル鎖層とが交互に積層した構造をもつことをX線回折と透過型電子顕微鏡により確認した。高分子によるLB膜は、室温中で、脱ドーパ状態のポリチオフェン主鎖に起因する蛍光を示した。

Optical Third-Harmonic Generation in Poly-aniline Cast Films

安藤昌儀, 松田 裕, 岡田周治, 中西八郎,

彌田智一, 清水剛夫

Polym. Journal

24(4), 417~420 (平成5年)

明確な結晶構造をもたない脱プロトン化PAnキャスト

膜を用いて、 10^{-10} におよぶ大きな3次の非線形感受性を観測した。この値は、PAn-シリカゲル複合膜の値より2桁、PBTのスピンコート膜よりも1桁大きく、また、PAVのキャストおよび、スピンコート膜と同程度の大きさをもつ。PAnは異なった電子構造を有する相互変換可能な構造をもち、また分子レベルでの様々な会合状態にPAnを組み込むことが可能なので、PAnの3次の非線形光学効果に対するこの研究は、非線形光学有機機能システムの発展に対して大きな興味を喚起するものである。

Effective transport of bioactive materials to cell using specifically modified liposomes

砂本順三, 秋吉一成, 佐藤智典

New Functionality Materials

B, 203~210 (平成5年)

生理活性物質の有効な細胞への運搬のために種々の修飾リポソームを開発した。細胞特異性多糖被覆リポソームを用いることにより生体内外における安定性と能動的ターゲティング機能とが共に達成された。コレステロールおよび1-アミノラクトースと化学的に結合したブルランで被覆した卵黄レシチンリポソームは腫瘍細胞への著しい集積を示した。マクロファージ特異性を持つマンナンで被覆したリポソームを用いて成人T細胞白血病に対するワクチンを開発した。ポリ(エチレンオキシド)脂質で修飾したリポソームは植物細胞および哺乳類細胞にたいして融合能を示した。この融合性リポソームはタンパク質、酵素、プラスミドなど、不安定な生体物質を細胞質へ導入する際の簡便かつ有用な運搬体である。

Effect of Artificial Boundary Lipid on the Membrane Dynamics of Human Glycophorin-Containing Liposome

後藤光昭, 砂本順三

Bull. Chem. Soc. Jpn.

65, 3331~3334 (平成4年)

3種類の異なったスピンプローブを用いて、グリコフォリンと人工境界脂質1, 2-ジミリスチルアミド-1, 2-デオキシフォスファチジルコリン(DDPC)を含む卵黄レシチン脂質2分子膜の異なる領域の流動性を測定した。スピンプローブ5-NSを用いた結果はグリコフォリンの膜への再構成により膜表面近傍の流動性がやや減少することを示した。DDPCの添加によりこの流動性はさらに低下した。スピンプローブ12-MNSを用いた結果はグリコフォリンの添加による膜の深い疎水部領域の流動性の増加、およびDDPCによるこの領域の流動性を低下を示した。これらに対応した12-MNSの回転活性化エネルギーの変化が観察された。

Effect of 1-methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine(MPTP)and Its Toxic Metabolites on the Physicochemical Property of the Liposomal Membrane in Relation to Their Cytochrome P-450 Inhibition

ナガトナム・ダス, グリンデル・シャヒ,
シャビール・ムーチャハラ, 佐藤智典, 砂本順三

Chem. Phys. Lipids

62, 303~310 (平成4年)

ニューロトキシンMPTPおよびその毒性代謝物MPDP+およびMPP+のリボソーム膜および生体膜に対する効果について, 蛍光偏光およびカルボキシフルオレセインの漏出により評価をおこなった。これら3つの物質のうち最も大きな膜破壊をもたらしたのはMPTPであり, ついでMPDP+, MPP+の順となった。またこれら3つの物質のチトクロームP450酵素活性の阻害能を調べたところ相対的な効力はやはりMPTP>MPDP+MPP+の順であった。リボソーム膜の物理化学的性質の変化はニューロトキシンのチトクロームP450酵素活性阻害能と関連づけられる。

Stabilisation et Fonctionnalisation des Liposomes

ベロニク・ロジリオ, 砂本順三, フランシス・ブジェー,
ジェネビーブ・アルブレシュ, アダム・バシュキン

Ann. pharmaceutiques françaises

50, 290~295 (平成4年)

多糖誘導体で被覆することによりリボソームの安定性は向上する。脂質膜にこれら誘導体が固定化する機構に関して研究をおこなった。また, リボソームの特異性を向上するために赤血球および血小板からリボソームへのタンパク質移行をおこなった。新しく開発したリン脂質DDPCのタンパク質移行の効率および選択性に与える影響について調べた。

Interaction of a Fusogenic Liposome with HeLa Cell

奥村幸久, 山内雅弘, 山本 実, 砂本順三

Proc. Japan Acad.

69(B), 45~50 (平成5年)

哺乳動物細胞における発現がその細胞に対して致死的に作用するプラスミドpActDTAを2本のアルキル鎖とポリ(オキシエチレン)残基とを有する人工脂質(PEG脂質)で被覆したリボソーム内に封入した場合においてのみHeLa細胞の生存率の減少がみられた。これはPEG脂質でリボソームを被覆することによりプラスミドがエンドサイトシス以外の機構で細胞内に導入されるようになることを示す。さらに透過型電子顕微鏡によりPEG脂質でリボソームを被覆

した場合においてのみリボソームと細胞との融合とみられる像が観察された。以上の結果は動物細胞に対するリボソームの融合誘起剤としてPEG脂質が有効であることを示すものである。

Self-aggregates of Hydrophobized Polysaccharides in Water. Formation and Characteristics of Nanoparticles

秋吉一成, 出口 茂, 森口信弘, 山口茂彦, 砂本順三

Macromolecules

26, 3062~3068 (平成5年)

100グルコース単位あたり1.6単位のコレステロール基を有する疎水性化プルラン(CHP)水溶液の性質をサイズ排除クロマトグラフィー, 動的および静的光散乱, 電子顕微鏡観察, NMRおよび蛍光分光法により研究した。サイズ排除クロマトグラフィーの結果からCHPは超音波照射により比較的単分散な分子間会合体を形成することがわかった。CHP水溶液のネガティブ染色法による電子顕微鏡観察では比較的単一の径を持つ球形粒子がみとめられた。動的光散乱により求めた会合体の径は約13nm, 静的光散乱により求めた会合数はおよそ13であった。蛍光分光法により求めた会合体形成の臨界濃度は0.145mg/mlであった。プロトンNMRにおけるコレステロールに対応するピークの広幅化および疎水性蛍光プローブの取り込みから, 疎水性であるコレステロールからなる堅い中心部と比較的親水性である糖鎖の殻からなる局部構造が存在するものと考えられる。

Anticancer Activity of Polyunsaturated Fatty Acid Emulsion Stabilized by Hydrophobized Polysaccharide

福井洋樹, 秋吉一成, 佐藤智典, 砂本順三, 山口茂彦,

沼田光弘

J. Bioactive and Compatible Polym.

8, 305~316 (平成5年)

選択毒性を持つアルファマリノレン酸(ALA)の油-水エマルジョンはコレステロール修飾プルラン(CHP)により安定化された。このエマルジョンはCHPとALAとの混合物に超音波照射することにより得られる。このエマルジョンのコロイド安定性はトリオクチルグリセリドの添加により著しく増加した。腹膜内にMM46乳癌細胞を移植されたC3H/Heマウスの生存期間はこのエマルジョンを腹膜内注射することにより効果的に延長された。またこのエマルジョンの整脈注射により, CH3/Heマウスの皮下に移植したMM46乳癌細胞の増殖も体重の減少を伴うことなく著しく抑制された。このコロイド的に安定な油-水エマルジョンを用いることにより親油性の薬物の全身投与が可能である。

Random-Phase Approximation Calculation of the Scattering Function for Multicomponent Polymer Systems

Jin Kon Kim, 君島康太郎, 橋本竹治
Macromolecules

26, 125~136 (平成5年)

多成分系の構造因子をRPAを用いて計算する方法について述べる。4成分系を1例にとり、構造因子を簡単な形で記述した。様々な4成分系の組み合わせが考えられるが、次の2つのケース、(i)2種類のブロックポリマーの混合系、A-Bブロックポリマー/C-Dブロックポリマー混合系と、(ii)1種類のブロックポリマーと2種類のホモポリマーの混合系、A-Bブロックポリマー/Cホモポリマー/ホモポリマー混合系、について議論する(A,B,C,Dはすべて化学構造が異なる)。この2つのケースにおける、マイクロ相転移とマクロ相転移のスピノーダル点について詳細に調べた。

Effect of Cross-Links on the Miscibility of a Deuterated Polybutadiene and Protonated Polybutadiene Blend

陣内浩司, 長谷川博一, 橋本竹治, Robert M. Briber,
Charles C. Han
Macromolecules

26, 182~188 (平成5年)

重水素化ポリブタジエン/ポリブタジエン高分子混合系における相図と散乱関数に対する架橋の効果を小角中性子散乱を用いて研究した。架橋高分子混合系からの散乱は本質的に温度に依存しなかった。また、架橋高分子混合系は、未架橋高分子混合系の臨界温度以下の温度においても、一相状態にあり、相分離しないことが分かった。さらに、換算温度の計算からも架橋によって相図の一相状態が大きく拡大されることが示唆された。

架橋温度における、架橋高分子混合系と未架橋高分子混合系の散乱関数を比較してみると、de Gennesが予測した様に架橋点導入による散乱関数の強度の減少が見られた。しかし、架橋時に系内に存在していた濃度ゆらぎの効果は理論に取り入れられていないために、実験結果と理論的予測の厳密な比較は難しい。

FRS Study of the Diffusion of a Block Copolymer. 1. Direct Determination of the Anisotropic Diffusion of Block Copolymer Chains in a Lamellar Microdomain

Dietmar Ehlich, 竹中幹人, 岡本 茂, 橋本竹治
Macromolecules

26, 189~197 (平成5年)

ラメラ状マイクロドメイン構造を有するブロック共重合体中において可能な拡散の異方性の直接決定法の一手段として、強制レイリー散乱(FRS)法の応用を議論する。この系における拡散の異方性を直接示唆する初めての結果を報告する。この目的のために、秩序状態にあるバルク状のスチレン-イソブレンブロック共重合体($M_n=2.12 \times 10^4$)を用いて拡散の測定を行った。また測定は、ポリスチレンマイクロドメインのガラス転移温度より高温において、配向フィルムの膜面に水平方向と垂直方向について行った。

Morphology Transition from Cylindrical to Lamellar Microdomains of Block Copolymers

桜井伸一, 初井利和, 田家一寛, 柴山充弘, 野村春治,
橋本竹治

Macromolecules

26, 485~491 (平成5年)

ポリスチレンの重量分率が0.56であるポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン(SBS)トリブロック・コポリマーにおいて、熱を印加することにより、マイクロドメイン構造がシリンダーからラメラ構造へと転移する現象が小角X線散乱(SAXS)、および透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって捉えられた。このSBSトリブロック・コポリマーは、メチルエチルケトン溶液から溶媒キャスト法により成膜すると、ポリスチレン(PS)マトリックス中にポリブタジエン(PB)が六方最密充填シリンダーを形成した構造をとる。そして、このPBシリンダーは、150°Cで熱処理することによりラメラ構造へと転移した。これは熱力学的に準安定なモルフォロジーから安定なモルフォロジーへの転移である。また、SAXSとTEM観察の結果により、この転移は1本1本のシリンダーが、その重心を移動させることなく隣りのシリンダーと結合することによって起こることがわかった。界面の不安定性によって引き起こされた界面の波打ちが、シリンダー間の結合に重要な役割を果たしている。さらにTEMの結果によると、こうして生成したラメラは熱処理と共にその配置が整う、つまりラメラの持続長が長くなることが判明した。

Forced Rayleigh Scattering Study of Diffusion of Block Copolymers. 2. Self-Diffusion of Block Copolymer Chains in Lamellar Microdomains and Disordered Melts

Dietmar Ehlich, 竹中幹人, 橋本竹治
Macromolecules

26, 492~498 (平成5年)

強制レイリー散乱法(FRS)は光感受性の色素でラベルされたラメラ構造を有するポリスチレン(PS)-ポリイソブレン(PI)ブロックコポリマー($M_n=2.1 \times 10^4$, PS分率42wt%)

の自己拡散係数 D を測定する手段として用いられてきた。この系のFRSのシグナルはdouble-exponential型の減少カーブを示し、その緩和定数は光学格子の大きさの2乗に比例するものとなった。この結果は測定方向に対して傾いたラメラの界面に平行にウラス的な拡散によるものと考えられる。90< T <208℃の温度領域では秩序無秩序転移温度(T_{ODT} ≒190℃)を越えても自己拡散係数に大きな変化は観測されなかった。

Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 1. Miscibility Criterion for Lamellar Block Copolymers

橋本竹治, 山崎亨明, 小泉 智, 長谷川博一

Macromolecules

26, 2895~2904 (平成5年)

ポリスチレン鎖の分率(f_{PS})および分子量が異なる2種のポリスチレン-ポリイソブレンブロック共重合体(SI)この混合物の構造を共通良溶媒であるトルエンに溶解し、キャスト成膜した試料を用いて調べた。 $f_{PS}=0.35\sim0.69$ の範囲では、分子量比較が5以下の場合、2種のSIは分子レベルで完全に混合し、単一のマイクロドメイン構造を形成する。分子量比が10以上の場合、2種のSIは一部混合するが、マクロ相分離構造を形成し、異なるドメインスペーシングを持つラメラが共存する。このような一部混合する混合物では、高分子量のSIは低分子量のSIを約30wt%まで可溶化するが、低分子量のSIが高分子量のSIを可溶化することは、ほとんどない。また完全に分子レベルで混合する混合物のうち、まだ固定されていないが新しいタイプのバイコンティニュアス構造を持つものが見られた。

Effect of a Block Copolymer on the Kinetics of Spinodal Decomposition of Polymer Blends. 1. Nonuniversality in Scaled Characteristic Quantities versus Reduced Time

橋本竹治, 泉谷辰雄

Macromolecules

26, 3631~3638 (平成5年)

ブロックコポリマーを同種の構成高分子から成るポリマーブレンドに少量加えた場合のスピンノーダル分解(SD)初期~後期過程に対する影響について、深いクエンチにおける3つの温度条件下で時分割光散乱(LS)法により研究をおこなった。LS法によって調べられる小波数領域において、ブロックコポリマーを含む場合、および含まない場合のSD初期過程は、SDの線形化理論によって記述される。それぞれの温度において、SDによる相分離構造の成長過程は散乱関数のピーク強度の時間変化 $I_m(t)$ 、ピーク位置の散乱ベクトルの時間変化 $q_m(t)$ によって観察されるが、それは含ま

れるブロックコポリマー量の増加と共に遅くなった。また、それぞれのブレンドに対して、スケーリング則が近似的に成立することがわかった。つまり、さまざまな温度の I_m 、 q_m の時間変化は、換算プロット(換算強度 $\tilde{I}_m(\tau)$ 、換算波数 $\tilde{Q}_m(\tau)$ の換算時間 τ に対するプロット)におけるマスターカーブにそれぞれ乗った。しかし、それぞれのブレンドに対して得られる $\tilde{I}_m(\tau)$ のマスターカーブはブロックコポリマーの量に依存し、換算プロットに対して“branch”(非普遍性)を示した。ブロックコポリマーの量が多くなればなるほど、換算時間スケール τ に対する $\tilde{Q}_m$ 、 $\tilde{I}_m$ の時間発展は遅くなった。“B-branchning”と呼ばれる branching(ここで、Bはブロックコポリマーを表わす)は、秩序化過程において界面にブロックコポリマーが局在化する結果、界面張力が減少するために生じる。

Thermoreversible Morphology Transition between Spherical and Cylindrical Microdomains of Block Copolymers

桜井伸一, 川田裕三, 橋本竹治, Lewis J. Fetters

Macromolecules

26, 5796~5802 (平成5年)

ポリスチレン-ポリイソブレンジブロック・コポリマーの熱可逆的モルフォロジー転移(MT)について、小角X線散乱(SAXS)、および透過型電子顕微鏡(TEM)観察により研究をおこなった。ポリイソブレンマトリックス中でポリスチレンが形成する構造は、150℃においてはシリンダー、200℃においては球構造をとることが熱可逆的に観察された。我々が知る限り、シリンダーおよび球構造間で温度によりモルフォロジーが可逆的に変化するとうい結果を示したのはこれが初めてである。また、Leiblerが提唱している弱偏斥力下における理論はシリンダーと球構造の熱可逆的な転移を示唆している。そこで、実験的に求めた相互作用パラメーター χ を用いてSAXS、TEMの結果とこの理論との比較をおこなった。その結果、 $(\chi N)_i < (\chi N)_{200^\circ\text{C}} < (\chi N)_s < (\chi N)_i < (\chi N)_{150^\circ\text{C}}$ という関係が得られた。ここで、 $(\chi N)_i$ 、 $(\chi N)_s$ 、 $(\chi N)_i$ はマイクロ相分離(MST)点、MSTのスピンノーダル点、およびシリンダーと球構造間のMT点における χN の理論値であり、 N はコポリマーの重合度である。

Shear-Induced Homogenization of Semidilute Solution of Polymer Mixture. II. Composition Dependence

藤岡清利, 武部智明, 橋本竹治

J. Chem. Phys.

98, 717~728 (平成5年)

ポリブタジエン(PB)とポリスチレン(PS)をジクチルフ

タレートに溶解した準希薄溶液の流動誘起一相化を温度 T の関数として研究した。ここで全高分子濃度が3.3重量%となるような組成のものをを用いた。せん断速度 $S(s^{-1})$ の昇速および降速過程において測定した一相化温度の低下 $\Delta T_c(S)$ はPB/PSの組成が30/70, 40/60, 50/50, 60/40, および70/30のすべての混合溶液において $\Delta T_c(S)/T_c(0) = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} S^{0.5 \pm 0.02}$ で与えられることがわかった。ここで $\Delta T_c(S) = T_c(0) - T_c(S)$ とし、 $T_c(S)$ はせん断速度 S における一相化温度、 $T_c(0)$ は $S = 0$ における曇点である。組成比20/80, および80/20の非臨界組成における流動誘起一相化について顕著なヒステリシスの影響を発見した。すなわち加速および減速過程において得られた臨界せん断速度をそれぞれ $S_{c,d}$ および S_c としたとき、 S は $S_{c,d} > S_c$ を満たす。 $\Delta T_c(0) \equiv T_c(0) - T$ が低いほど、また ΔT_c が一定のときには組成が偏るほど $\delta S_c \equiv S_{c,d} - S_c$ は大きくなる。PS/PBの50/50の混合系においてはすべての ΔT_c において δS_c は必然的に0となる。 S_c のヒステリシスにより $T_c(S)$ や $\Delta T_c(S)$ もまたヒステリシスを有する。すなわち、20/80および80/20の混合系において S の降速過程では $\Delta T_c(S)/T_c(0) = P \times 10^{-3} S^{0.5 \pm 0.1}$ の昇速過程では $\Delta T_c(S)/T_c(0) = Q \times 10^{-4} S^{1.0 \pm 0.1}$ が得られ、ここで P および Q は定数である。30/70と70/30の間の組成ではヒステリシスの影響はないかあるいは小さいことがわかった。

Spontaneous Pinning of Domain Growth during Spinodal Decomposition of Off-Critical Polymer Mixtures. II. Scaling Analysis

竹中幹人, 泉谷辰雄, 橋本竹治

J. Chem. Phys.

98, 3528~3539 (平成5年)

ポリスチレン-ポリブタジエンランダムコポリマー(SBR)/ポリイソブレンまたはSBR/ポリブタジエンの非臨界組成の混合物のスピノーダル分解の中・後期過程について時分割光散乱法を用いて研究が行われた。 $x = q/q_m(t)$ とする規格化構造関数 $F(x, t) = q_m(t)^3 I(x, t)$ の変化は混合組成 w と相分離温度 T の関数として決定された。ここで $q_m(t)$ は時刻 t での散乱強度プロファイルにおけるピーク位置の波数 q である。非臨界組成の混合物のスピノーダル分解の中・後期過程は、中期・擬後期・転移・成長停止の4つの過程に分類されることがわかった。大きな x において規格化構造関数 F が変化するのは、成長停止過程の前に、動的なパーコレーション-クラスター転移が起きていることを暗示している。

Phase Separation in Deuterated Polycarbonate/Poly(methylmethacrylate) Blend near Glass Transition Temperature

本岡正則, 陣内浩司, 橋本竹治, Y. Qiu, C.C. Han

J. Chem. Phys.

99, 2095~2100 (平成5年)

重水素化ポリカーボネート/ポリメタクリル酸メチルのスピノーダル分解初期過程を時分割小角中性小散乱法を用いて研究した。溶媒を急速に蒸発させることにより、両高分子が相溶したフィルム試料を得た。この様にして得られた試料を、混合系のガラス転移で起こる構造関数の時間発展を観測した。スピノーダル分解の初期過程を高分子の回転半径程度の大きさで観測した。解析結果によると、スピノーダル分解初期過程において、Cahn-Hilliard-Cookの理論が成り立つことが分かった。

Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering Study of Spinodal Decomposition in Deuterated and Protonated Polybutadiene Blends. I. Effect of Initial Thermal Fluctuations

陣内浩司, 長谷川博一, 橋本竹治, Charles C. Han

J. Chem. Phys.

99, 4845-4854 (平成5年)

臨界組成の重水素化ポリブタジエン/ポリブタジエン高分子混合系における自己秩序化過程を時分割小角中性小散乱法を用いて研究した。一相状態にあたる初期温度(T_i)に保った試料を、相図のスピノーダル領域にある最終温度(T_f)に温度を急速に下げることにより、スピノーダル分解(SD)を引き起こした。一層状態で系中に存在した熱的な濃度ゆらぎのSDに対する影響を調べるために、3つの異なる T_i から同じ T_f に温度を変化させた。構造関数はSD初期過程に相当する明瞭な散乱極大を示した。散乱極大位置の波数と強度は強い T_i 依存性を持ち、これは T_i での熱的な濃度ゆらぎがSD過程に強い影響を与えていることを証明する。構造関数の時間変化に対するChan-Hilliard-Cook理論による厳密な解析の結果、この理論は相分離点が臨界点から遠い場合でも構造関数の時間変化をよく記述することが分かった。

Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering Study of Spinodal Decomposition in Deuterated and Protonated Polybutadiene Blends. II. Q-Dependence of Onsager Kinetic Coefficient.

陣内浩司, 長谷川博一, 橋本竹治, Charles C. Han

J. Chem. Phys.

99, 8154~8161 (平成5年)

ほぼ同じ鎖長を持つ重水素化ポリブジエンとポリブタジエンの臨界組成の混合物のスピノーダル分解(SD)を研究した。この混合物は上限臨界共溶温度型の相図を持ち、臨界点でのスピノーダル温度は99.2°Cである。初期温度 T_i (=102.3, 123.9, 171.7°C)にある一相状態の試料を最終温度 T_f (=-7.5, 1.1, 10.5°C)へ急冷することにより相分離が誘起した。続いて起こるSDを時分割小角中性子散乱を用いて観察した。濃度ゆらぎのフーリエモードの実験的な成長速度 $R(q; T_f)$ および $S_T(q; T_f)$ の評価により、波数 q と T_f の関数として得られるオンサーガー係数 $\Lambda(q; T_f)$ をPincusとBinderのレプテーションモデル理論と比較された。実験で得られた $\Lambda(q; T_f)$ は理論によって与えられる値より q 依存性が高いことが分かった。SDの初期および中期過程における散乱構造関数のピーク位置における換算波数 $Q_m(\tau)$ は、 T_i を固定し T_f を変化させたとき換算時間によって規格化されるが、 T_f を固定し T_i を変化させたときは規格化できないことがわかった。後者の場合にスケーリング則が成立しないのは、SD開始時の濃度ゆらぎが、 T_i に依存した一相状態での熱的濃度ゆらぎを記憶しているためである。この熱的濃度ゆらぎは続いて起こるSDに対し、長期にわたって影響を与えることが分かった。

Phase Transition of Polymer Mixtures under Simple Shear Flow

橋本竹治, 武部智明, 浅川剛児

Physica A

194, 338~351 (平成5年)

ポリスチレン・ポリブタジエンのフタル酸ジオクチル準希薄溶液において、流動誘起均一化(shear-induced homogenization)現象の生じる臨界せん断速度($\dot{\gamma}_c$)前後のせん断速度(それぞれ領域VI, V)での溶液内の構造の自己秩序化について光散乱法を用いて研究した。領域VI, Vでのscaled structure factorはそれぞれsquared Lorentzianとsimple Lorentzianとなり明らかな違いがある。この違いは領域VIでは相分離したドメインによる濃度ゆらぎが生じているのに対し、領域Vでは一相状態での熱的濃度ゆらぎが生じていることを意味している。領域VI, Vにおける定常状態でのstructure factorのせん断速度($\dot{\gamma}$)依存性は領域Vから領域VIへ急激にせん断速度を変化させた後に生じるスピノーダル分解による構造の時間変化に良く似ており、 $\Delta T(\dot{\gamma}) = \Delta T(0) \times [1 - (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^{1/2}]^2$ で与えられる。この式により換算されるquench depthによってスケールできることがわかった。したがって、せん断流動は構造の自己秩序化に対して相図を押し下げるような効果を示し、構造形成の時間および空間スケールを変化させるのである。さらに流域VIにおけるドメインの特徴的長さ(characteristic length; $(\xi_s)_0$)のせん断速度($\dot{\gamma}$)依存性と臨界せん断速度

($\dot{\gamma}_c$)を越えてせん断流動を停止した後の粗大化する構造の特徴的な波数(characteristic wavenumber)の時間依存性の間には非常に類似性が見られる。定量的に言えばせん断速度($\dot{\gamma}$)の増加は時間スケールを短くすることと等価である、すなわち $t \sim \dot{\gamma}^{-1}$ となる。

Late Stage Spinodal Decomposition in Binary Fluids: Comparison between Computer Simulation and Experimental Results

古賀 毅, 川崎恭治, 竹中幹人, 橋本竹治

Physica A

198, 473~492 (平成5年)

流動体学的相互作用を含んだtime-dependent Ginzburg-Landau式のコンピューターシミュレーションによって得られたスピノーダル分解後期過程の時間発展の結果とポリブタジエン/ポリイソブレン混合系の実験との詳細な比較をおこなった。粘性流体に特有なドメインの時間に対する線形成長則が後期過程において、シミュレーションおよび実験で共に観測された。界面積密度やスケーリング関数といったドメイン成長が流動的效果に支配される領域で得られる量が詳細に比較された。シミュレーションと実験から得られるスケーリング関数は定量的に良く一致することが示される。

Computer Simulation of Spinodal Decomposition for a Polydisperse Polymer Mixture

竹中幹人, 橋本竹治

Phys. Rev. E

48, 647~650 (平成5年)

一成分がバイモーダルな分子量分布を持つ二成分高分子混合系において、スピノーダル分解によって形作られるドメイン構造の動的発展に関するコンピューターシミュレーションが行われた。その結果、この多分散系に対して動的スケーリング則が当てはまることが示された。

Grain Boundary Morphology of Lamellar Microdomains

西川幸宏, 川田裕三, 長谷川博一, 橋本竹治

Acta Polymer.

44, 247~255 (平成5年)

ブロックコポリマーのラメラ状マイクロ相分離構造のグレイン境界を透過型電子顕微鏡を用いて調べた。様々なパターンが観察されたが、それらは、Scherk's first surface、またはその変形したものを計算モデルとして使用したコンピューターシミュレーションによってうまく再現できた。これは、局所的には二次元の連続性しか持たないラメラモルフォロジーからなるマイクロドメインがグレイン境界を介して全体

として三次元空間でトポロジ的に連続である、ということの意味している。ただし、三次元的につながっていると書いても、ラメラはグレイン内部においては本質的に平面である。

Thermoreversible Morphology Transition of Block Copolymers

桜井伸一, 川田裕三, 橋本竹治, Lewis J. Fetters
Proc. Jpn. Acad., Ser. B
69, 13~17 (平成5年)

スチレン-イソブレン(SI)ブロック共重合体の熱可逆性形態転移は、X線小角散乱と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて研究されている。ブロック共重合体は、理論上、温度によって、シリンダーや球を経て、ラメラと無秩序状態との間を可逆的に形態変化を示すものである。しかし実験的にはこの形態転移の熱可逆性はいまだ立証されていない。この熱可逆性転移を研究するためには、このSIジブロック共重合体は偏った組成比と十分な移動性をもたねばならないのかもしれない。この要求を満たすために、ポリスチレンの重量分率が、0.16で、比較的低分子量(8.2×10^4)であるSIを用いた。試量の熱処理は注意深く行われた。さらに、電子顕微鏡観察のための超薄切片作成は -85°C でクライオミクロトームを用いて行われた。ポリイソブレンマトリクスの中に埋め込まれたシリンダー状または球状のPSマイクロドメインは、 150°C と 200°C とで、それぞれ熱可逆的に観察された。

SANS Studies of Space-Time Organization of Structure in Polymer Blends

橋本竹治, 陣内浩司, 長谷川博一, Charles C. Han
Proceedings of the Fifth International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research-NEUTRONS AS MICROSCOPIC PROBES-JAERI-M93-228

1, 73~83 (平成5年)

小角中性子散乱法および光散乱法を組み合わせることによって、高分子混合系のスピノーダル分解(SD)による構造の自己組織化を広い空間スケール、時間スケールにわたって研究した(両者共、4桁のオーダーにわたって、カバーされている)。弱偏斥下の狭い分子量分布をもつ重水素化ポリブタジエン/ポリイソブレンの二成分臨界混合系を本研究に用いた。この散乱解析からさまざまな構造要素に関する時空機構の研究が可能になった。すなわち(i)グローバル構造、(ii)界面構造、例えば、絡み合った界面の曲率半径、界面積密度、界面の厚み、(iii)“境界相”すなわち、熱的濃度ゆらぎを含んだ界面領域、(iv)それぞれのドメイン内の熱的濃度ゆらぎなどである。スピノーダル分解後期過程において、“境界相”からの形状因子は時間によらず、 q の

-2.5乗に依存することがわかった。

ビス(*O*-*p*-イソブチルベンジリデン)ソルビトール類の立体構造

小林稔明, 八木日出子, 北川幸緒, 川嶋右次, 橋本竹治
日本化学会誌(化学と工業化学)
1993年No. 7, 850~856 (平成5年)

D-ソルビトールと*p*-イソブチルベンズアルデヒドとから、bis(*O*-*p*-isobutylbenzylidene)sorbitol(*i*-BuBS)を合成し、その環化位置ならびに立体配座の検討を行った。

i-BuBSを酸化開裂した後に還元して得た生成物およびそれから誘導された糖アルコールについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、GC-MS、比旋光度 $[\alpha]_D$ および融点の解析からそれぞれ、1,3:2,4-bis(*O*-*p*-isobutylbenzylidene)xylitol(*i*-BuBX)およびキシリトールと同定した。したがって、*i*-BuBSの立体配座は1,3:2,4-ジアセタールであることがわかった。さらに、normal conformational principle、 $^1\text{H-NMR}$ 解析、および分子力場計算法から、*i*-BuBSの立体配座は、*p*-イソブチルフェニル基がエクアトリアル位を占め、2個のアセタール環結合様式がシスで*O*-インサイド形であり、2個のベンゼン環のねじれ角 Φ_1 および Φ_2 が、それぞれ、 130° および 71° の時最も安定であることがわかった。D-ソルビトールの立体配置により支配されて、ジアセタール環化位置および環結合様式が一義的に定まり、ついで、2個のベンゼン環に依存して、エクアトリアル位フェニルおよび Φ_1 、 Φ_2 が定まることがわかった。

Polymerization of Diphenylacetylenes with Bulky Silyl Groups and Polymer Properties

土原健治, 増田俊夫, 東村敏延
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.
31, 547~552 (平成5年)

かさ高いシリル基(SiMe_2 -*i*-Pr, SiMe_2 -*t*-Bu, SiMe_2ph , SiEt_3)をバ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 の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($M_n > 4 \times 10^5$)を生成した。バ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 - SiMe_3 誘導体に比べて低かった。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*- SiMe_2 -*t*-Buや*p*- SiMe_2ph 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 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ のオーダーで、対応する SiMe_3 置換ポリマーより低かった。

Polymerization of [*o*-(Trimethylgermyl)phenyl]acetylene and Polymer Characterization

水本智裕, 増田俊夫, 東村敏延

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

31, 2555~2561 (平成5年)

[*o*-(トリメチルゲルミル)フェニル]アセチレンは、 WCl_6 や $\text{W}(\text{CO})_6$ -光系触媒により重合し、重量平均分子量70万に達するポリマーを生成した。 MoOCl_4 -*n*- Bu_4Sn - EtOH (1:1:1)触媒により重合すると、生成ポリマーの分散比は1.08で、数平均分子量はモノマー消費率にもなって増加した。このことは、この重合がリビング重合であることを示している。生成ポリマーは $-(\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-}\text{GeMe}_3))_n$ -の構造を有しており、トルエン、クロロホルムなどICに可溶な紫色の固体($\lambda_{\text{max}}=551\text{nm}$, $\epsilon_{\text{max}}=6100\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (THF中)であった。空気中での熱重量損失開始温度は230°C, ガラス転移温度は180°Cであった。このポリマーの酸素透過係数は105barrerであり、天然ゴムの値よりも高くポリ(ジメチルシロキサン)のそれに近いものであった。

Metathesis Copolymerization of Norbornene with Phenylacetylene and Its Ring-Substituted Derivatives Catalyzed by WCl_6 . Part 1. Product Characterization

榎尾晴之, 増田俊夫, 東村敏延

Polymer

34, 1490~1496 (平成5年)

WCl_6 を触媒とするフェニルアセチレン(PA)とノルボルネン(NBE)との共重合では、両モノマーは同時に反応し、PAの反応速度はNBEの数倍であった。生成物中にはポリマー部(84wt%, $\overline{M}_n=41,000$)とオリゴマー部(16wt%, $\overline{M}_n$ =数百)が存在した。GPC, UVおよびNMRによれば、ポリマー部はPAとNBEの共重合体であり、一方オリゴマー部はPAのオリゴマーの混合物であった。ポリマー部の二次元NMR(H-H COSY)のスペクトル解析により、PAとNBEのダイアドの直接観測が可能であった。PAの $P\text{-CF}_3$ および $o\text{-CF}_3$ 誘導体はNBEに近い反応性を示した(反応速度はそれぞれ~1.4:1および~1.3:1)。この系では副生物であるオリゴマーはさらに少なく、また共重合体の生成が同様に確認された。

Metathesis Copolymerization of Norbornene with Phenylacetylene and Its Ring-Substituted Derivatives Catalyzed by WCl_6 . Part 2. Reactivity of Monomers

榎尾晴之, 増田俊夫, 東村敏延

Polymer

34, 2218~2223 (平成5年)

WCl_6 を触媒とするノルボルネン(NBE)とフェニルアセチレン(PA)とのメタセシス共重合における、PAの核置換基の効果について検討した。NBEとPAおよびそのメタ置換体、パラ置換体との共重合の場合、共重合組成曲線の形より、ランダムな共重合体が生成することがわかった。置換基の電子吸引性が大きくなるに従って、PAの反応性は低下した。これらの系のハメットプロットは負の傾きを持つ直線を与えた。一方、NBEとオルト置換PAとの共重合の場合、いくつかの組成曲線はS字型であった。このことはオルト置換基の立体障害によって、すなわち置換PA末端とNBEモノマーとの成長反応が立体的に困難であるという考え方によって説明できる。

Chain Transfer Reaction to Trimethylvinylsilane in the Polymerization of Disubstituted Acetylenes by MoCl_5 -*n*- Bu_4Sn

香西博明, 増田俊夫, 東村敏延

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

31, 1887~1893 (平成5年)

MoCl_5 -*n*- Bu_4Sn (1:1)による1-クロロ-オクテン、1-クロロ-2-フェニルアセチレン、2-オクテンなど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検討した。含ケイ素オレフィン、特にトリメチルビニルシランが塩素を含むアセチレンの重合においてポリマーの分子量の著しい低下を引き起こした。たとえば、オレフィンの非存在下でのポリ(1-クロロ-1-オクテン)の M_n は42万であったのに対し、オレフィンの存在により3万4千すなわち1/10以下にまで低下した。一方、ポリ(2-オクテン)の分子量はオレフィンの存在によりそれほど顕著に低下しなかった。オレフィンの存在下で得られた塩素を含むポリアセチレン類はトリメチルシリル基を有していた。このような結果は、適当なオレフィンの使用によりポリマーの分子量が規制でき、さらに、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。

Chain transfer reaction to terminal olefins in the polymerization of 1-phenyl-1-propyne by Nb and Ta catalysts

香西博明, 増田俊夫, 東村敏延

Makromol. Chem.

194, 3195~3202(平成5年)

NbCl_5 -*n*- Bu_4Sn (1:2)および TaCl_5 -*n*- Bu_4Sn (1:2)触媒による、1-フェニル-1-プロピンの重合における連鎖移動剤としての種々のオレフィンの添加効果を検討した。 NbCl_5 触媒を用いた場合、種々のオレフィンの中で、特に*n*-ブチルジメチルビニルシランやジメチルフェニルビニルシランなどの含ケイ素末端オレフィンがポリマーの分子量

の著しい低下を引き起こした。例えば、オレフィンの非存在下での M_n は約 2.0×10^5 であったのに対し、オレフィン(モノマーの1/5当量)の存在により $7 \times 10^3 - 1 \times 10^4$ すなわち約1/20以下にまで低下した。一方、Ta触媒を用いた場合には炭化水素系末端オレフィンが有効であった。例えば、オレフィンの非存在下でのポリマーの M_n は約 4.0×10^5 であったのに対し、オレフィンの存在により $9 \times 10^3 - 2 \times 10^4$ すなわち約1/25以下にまで低下した。*n*-ブチルジメチルビニルシランの存在下、Nb触媒により得られたポリ(1-フェニル-1-プロピン)は末端に*n*-ブチルジメチルシリル基を有していた。

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

増田俊夫, 藤盛淳一, Mohamad Zaki Ab. Rahman,

東村敏延

Polym. J.

25, 535~539 (平成5年)

[*o*-(トリメチルシリル)フェニル]セチレンは、 MoCl_5 (または MoCl_4)-*n*- Bu_4Sn -EtOH触媒系によりリビング重合し、分子量分布の狭い($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.1$)ポリマーが得られた。これらの重合において、数平均分子量はモノマー反応率にもなって増加した。重合の完了した系にモノマーを添加した場合も同様であった。リビング重合触媒としては、 MoCl_4 -*n*- Bu_4Sn -EtOHの方が MoCl_5 -*n*- Bu_4Sn -EtOHよりも開始剤効率の点で優れていた($[P^*]/[M_0] = 0.13$ vs. 0.08)。

Polymerization of substituted acetylenes by (mesitylene) $M(\text{CO})_3$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$)

田村興造, 増田俊夫, 東村敏延

Polym. Bull.

30, 537~544 (平成5年)

フェニルアセチレンは(メシチレン) $\text{W}(\text{CO})_3$ 触媒を用いると四塩化炭素溶媒中で重合し、収率約80%で数平均分子量(M_n)12,000のポリマーが生成した。 $\text{W}(\text{CO})_3 - \text{CCl}_4 - \text{h}\nu$ 触媒とは異なりUV照射は不要であった。この重合はトルエン中では進行しなかった。(メチレン) $\text{W}(\text{CO})_3$ を用いるとオルト位にかさ高い置換基を有するフェニルアセチレンは高重合体($M_n 3 \times 10^5 - 4 \times 10^4 \times 10^5$)となった。(メシチレン) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ を用いると1-クロロ-2-フェニルアセチレンや1-クロロ-1-オクチンが高重合体(M_n 約 4×10^5)となった。(メシチレン) $\text{W}(\text{CO})_3$ によるフェニルアセチレンの重合は触媒量のルイス酸により加速されたが生成ポリマーの分子量は低下した。ルイス酸を添加しての重合はトルエン中でも進行した。

Ultrafast Charge Separation in a Substituted Polyacetylene

竹内佐年, 増田俊夫, 東村敏延, 小林孝嘉

Solid State Communications

87, 655~659 (平成5年)

置換ポリアセチレンであるポリ[*o*-(トリメチルシリル)フェニルアセチレン]の薄膜上でのフェムト秒過渡分光法により、ソリトン-反ソリトン対の形成時間が 98 ± 8 fsと求められた。これは、Su-Schrieffer-Heegerモデルに基づいた数値シミュレーションの結果とよく一致する。光で誘起された吸収の時間的挙動は、指数関数的およびべき関数的に減衰する成分の合計と合致する。この結果より、ソリトン-反ソリトン対のスペクトルと分子鎖内光励起により生ずるエキシトン-ポーラロンのスペクトルとを別々に決定することができた。

Conformation of Substituted Polyacetylenes in Solution

J. P. Aime, 増田俊夫

Synth. Met.

55-57, 177~182 (平成5年)

置換ポリアセチレンの良溶媒中の小角中性散乱(SANS)の研究を行った。ポリマーサンプルとしてはポリ($\text{MeC} \equiv \text{CSiMe}_3$)およびポリ($\text{HC} \equiv \text{CC}_6\text{H}_4\text{-o-SiMe}_3$)を用いた。SANSの結果より、隣接基間の立体的相互作用が統計的鎖長に影響を及ぼすことが明らかとなった。さらに、ねじれのフラクチュエーションの大きさと光学的性質との関係について検討した。

The Effects of Water on the Stress-Strain Relationship in Human Hair

熱田智香, 太田裕子, 栗村勝樹,

瀧川敏賀, 升田利史郎

日本バイオレオロジー学会誌

7, 31~36 (平成5年)

人毛の力学的性質、特にヒステリシス挙動を空気中および水中で調べた。くり返し伸長変形を印加した場合、空気中での試料の自然長はくり返しの回数の増加と共に長くなったが、水中の2実験では試料長に変化は見られなかった。また、空気中で実験を行った場合の試料長は、時間の経過と共に回復する傾向が見られた。

Poisson's Ratio of Poly(vinyl alcohol) Gels

浦山健治, 瀧川敏賀, 升田利史郎

Macromolecules

26, 3092~3096 (平成5年)

ポリビニルアルコール(PVA)ゲルのポアリン比(μ)を

測定した。ジメチルスルフォキシドと水の混合溶媒で膨潤したゲルおよび水で膨潤したハイドロゲルの μ は0.5よりわずかに小さい値を示した。しかし、PVAの貧溶媒であるエタノールを含むPVAの μ は0.33であり、 μ の値はかなり小さくなることがわかった。

Viscoelastic Properties of a 60 mol % Para-Hydroxybenzoic Acid/40mol % Poly(Ethylene Terephthalate) Liquid Crystalline Copolyester. 1: Effect of Temperature History

早瀬 茂, Paul Driscoll, 升田利史郎

Polym. Eng. & Sci.

33, 108~114 (平成5年)

60mol % Parahydroxy Benzoic Acid/40mol % Poly(ethylene terephthalate)(PHB60/PET40)コポリエステルのレオロジー挙動を調べた。この試料の粘弾性関数の温度分散には、ヒステリシスだけでなく、高分子鎖骨格の部分的な相転移に基因ある小さなレオロジー転移も見られた。これは組成分布の影響と考えられた。

Measurement of Biaxial and Uniaxial Extensional Flow Behavior of Polymer Melts at Constant Strain Rates

高橋雅興, 伊崎健晴, 瀧川敏算, 升田利史郎

J. Rheology

37, 827~846 (平成5年)

ポリスチレンとポリブピレン溶融物の二軸伸長流動挙動を調べた。また、これらの試料の一軸伸長挙動についても調べた。二軸伸長変形下での成長粘度($\eta_{\dot{\epsilon}}$)は、一軸伸長下での粘度($\eta_{\dot{\epsilon}}$)よりも立ち上がりがゆっくりしていたことが明らかになった。

Simulation of Melt Spinning of Pitches

瀧川敏算, 高橋雅興, 樋口裕思, 升田利史郎

日本レオロジー学会誌

21, 91~96 (平成5年)

ピッチの紡糸に及ぼす材料定数とプロセス変数の影響について計算機シミュレーションを行った。張力や最大せん断応力が、材料定数やプロセス変数にどのように関係するのかを具体的に示した。

Simultaneous Swelling and Stress Relaxation Behavior of Uniaxially Stretched Polymer Gels

瀧川敏算, 浦山健治, 森野嘉朗, 升田利史郎

Polymer Journal

25, 929~937 (平成5年)

ゲルに一軸伸長を印加した時の膨潤度と応力を調べた。

一軸変形下での膨潤は、ポアソン比(μ_{∞})で書け、その値は1/6となることがわかった。また膨潤と応力の時間変化も詳しく調べた結果、本論文で提出された理論と実験がかなりよく一致することもわかった。

The Effect of Mannuronic Acid/Guluronic Acid Ratio on Gelation by Mg^{2+} Ions of Alginate Aqueous Solutions

川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎

日本化学会誌

1993, 978~981 (平成5年)

マルヌロン酸(M)とグルロン酸(G)の組成比のアルギン酸の Mg^{2+} によるゲル化に及ぼす影響を調べた。M組成の多いアルギン酸よりもGの多い組成のアルギン酸の方が低い $MgCl_2$ 濃度でゲルになることがわかった。これはG成分を多く含むアルギン酸の方が Mg^{2+} に対するアフィニティーが高いためと考えられた。

The Effect of Added Salt on Gelation by Divalent Metal Ions of Alginate Aqueous Solution

川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎

日本化学会誌

1993, 1184~1187 (平成5年)

アルギン酸水溶液のゲル化に及ぼす添加塩の影響を調べた。ゲルを形成するのに必要な塩の濃度は、 $SrCl_2 < CaCl_2 < MgCl_2$ の順に高くなることがわかった。これはアルギン酸と二価イオンとアフィニティーが $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ の順に低下することと関係していることが明らかになった。

Rheological Properties and Fractal Structure of Concentrated Polyion Complexes of Chitosan and Alginate

松本孝芳, 川井正弘, 升田利史郎

Biorheology

30, 435~441 (平成5年)

キトサンとアルギン酸との間で形成されるポリイオンコンプレックスのレオロジー挙動とフラクタル構造を調べた。このコンプレックスは、アルギン酸のカルボキシル基とキトサンのアミノ基の間の結合により形成されると推定された。このコンプレックスの形成は、キトサン/アルギン酸比(重量比)が約1~2のところで最も顕著であった。

Propagation and Termination Processes in Free-Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate

馬 永大, You-chan Won, 久保敬次, 福田 猛

Macromolecules

26, 6766~6770 (平成5年)

メチルメタクリレート(MMA)と酢酸ビニル(VAc)のラジカル共重合(無溶媒, 40°C)に関する一連の速度論的実験データを取得し, これに基づいて成長および停止過程を詳しく調べた。この系の組成曲線は実験誤差内で末端モデルに一致する。しかし, 安定化エネルギーモデルの予測するように, 末端MMAラジカルに関し前末端基効果が観測された($S_1 = k_{211}/k_{111} = 0.4 \pm 0.2$)。末端VAcラジカルの濃度は低すぎるためその詳細は不明である。本系の停止過程は拡散律速の概念に合うものの, Northの拡散モデルには従わないことが判明し, これに替わる簡単な無変数モデルを提案した。

Kinetics of Free Radical Copolymerization

福田 猛, 久保敬次, 馬 永大

Prog. Polym. Sci.

17, 875~916 (平成5年)

高分子ラジカルの反応性が成長末端のモノマー種のみに依存するとする“末端モデル”の概念が生まれて約半世紀になる。このモデルから導かれる組成式, いわゆる Mayo-Lewis 式は大多数の共重合系の実験結果をよく記述し, モノマー反応性化 r_1 , r_2 に関する膨大なデータが蓄積されている。しかし, 実際の成長反応がこのモデルの予測する速度で起こっていることを確認しようとする研究は最近に至まで, 事実上, 皆無であった。モデルの基本的な有効性に全く疑問が抱かれなかったためである。

ところが最近になって, 回転セクター法やパルスレーザー重合法により多くの系の絶対速度定数が実測された結果, 末端モデルおよびこれに基づく停止反応と重合速度式に根本的な誤りがあることが判明し, 新しい体系を確立すべく活発な研究が展開されている。本報は, これら最近の動向を中心にラジカル共重合の速度論的研究を展望したものである。

ラジカル共重合理論

福田 猛

高分子

42, 992~995 (平成5年)

素反応速度定数の絶対測定により, ラジカル共重合の成長および停止過程に関する古典的概念の誤謬が明らかとなり, 前末端成長反応モデルおよび拡散律速停止反応モデルに基づく新しい共重合の体系が整いつつある。本稿でこの経緯を述べ, 新しい考えを解説した。

新しいラジカル共重合理論

福田 猛, 馬 永大

高分子加工

42, 262~267 (平成5年)

回転セクター法やパルスレーザー重合法により, 最近, 多くの共重合系の絶対速度定数が実測された結果, 末端モデルに基づく従来のラジカル共重合理論の体系に根本的な誤りがあることが判明し, 前末端モデルに基づく新しい体系が整いつつある。本稿ではこの経緯に触れた後, この問題に対する筆者らの考え, 特に成長反応に関する安定化エネルギーモデルや停止反応に関する新しい拡散律速モデルについて説明したい。

ポリマーアロイの統計熱力学

福田 猛

ポリマーアロイ基礎と応用 (第2版)

高分子学会編, 東京化学同人

79~98 (平成5年)

Flory-Huggins の格子理論とその限界に対する認識から生まれた状態方程式理論を紹介し, これに基づいて高分子/高分子混合系の基本的な相挙動がどのように理解されるかを解説した。また, 乱雑位相差近似(RPA)法に基づくブロック共重合体系の取扱, 異種高分子間相互作用パラメータ χ の決定法および相溶性の制御法などについても解説した。

高分子多成分系の溶液物性

福田 猛, 小高 忠男

高分子機能材料シリーズ

「高分子物性の基礎」, 高分子学会編, 共立出版

90~112 (平成5年)

高分子多成分系の溶液物性の研究は, 近年, 光やX線・中性子散乱を含めた散乱実験法の進歩によって, バルクおよび濃厚溶液の構造解析や拡散速度, ブレンド・ブロック共重合体の相分離キネティクス解析など, 従来の溶液論の範囲をはるかに越えた研究が可能になっている。本項では光散乱法と誘電スペクトロスコピーを高分子多成分系に適用した最近の研究に焦点を絞り, これらの手法で見たブロック共重合体の形態, 分子量と濃度の関数としての相互作用パラメーター χ や分子鎖の広がりおよび動的挙動について解説した。

Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems. 3. Segmental Orientation in Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide)/Polystyrene Miscible Blends

川端 健嗣, 福田 猛, 辻井敬亘, 宮本武明

Macromolecules

26, 3980~3985 (平成5年)

ジビニルベンゼンで架橋したポリスチレン(PS)と未架

橋PSに分子量の異なるポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシド)(PPO)を少量分散させたフィルムを一軸延伸し、偏光赤外分光法を用いて両成分のセグメント配向の緩和と挙動を調べた。架橋および未架橋のPSのいずれの系においても、延伸直後(非平衡状態)のPPOの配向度は、分子量1万程度で急激に増大した。これは、PPOとPSとの絡み合いによって生じた配向であり、時間とともに熱による配向緩和が観測された。架橋点を通じて、PSマトリックスの延伸(配向)状態が保持できる架橋系において、PPOにも非緩和性の配向が観測され、その大きさはオリゴマー領域でPPOの分子量に依存した。この平衡状態におけるPPOの配向は、PSとのセグメント間相互作用に由来しており、著者らが既に報告した排除体積効果を考慮したパッキングエントロピー理論によって説明できることを示した。

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, 佐藤貴哉, 辻井敬巨, 福田 猛
化繊研講演集
50, 9~16 (平成5年)

O-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)セルロース(DHPC)の水溶液は、ボラックスの存在下で熱可逆性ゲルを形成する。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との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。本稿では、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明らかにすることを目的とした。ジオールサイトとホウ酸イオンの1:1および2:1錯体形成定数(K_1 および K_2)は、 ^{11}B -NMR法により求めた。DHPC系の K_1 および K_2 は、1, 2-プロパンジオールの低分子モデル系に比べて大きな値を示した。錯体形成定数の温度依存性を調べた結果、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。この錯体形成定数を用いて評価した、ゾル-ゲル転移点における高分子鎖一本当たりの架橋点数は、DHPC濃度の増加とともに減少し、十分高濃度ではFlory-Stockmayer理論の予測する値に近づく傾向を示した。

Monolayers of Amylose Ester Derivatives

伊藤高廣, 松本陸朗, 宮本武明
Polymer International
30, 345~349 (平成5年)

以前、著者らはセルロースの長鎖アルキルエステル誘導体が気/水界面で均一な単分子膜を形成することを報告した。本研究では、セルロースとはグルコースの結合様式が異なるアミロースの長鎖アルキルエステル誘導体を合成し、水面単分子膜の形成挙動ならびに膜表面の微細構造を暗視野電子顕微鏡を用いて比較検討した。

表面圧-面積曲線は、対応するセルロースエステル誘導体とほぼ類似であったが、電顕観察の結果、膜の均一性はアルキル基の鎖長によって異なり、トリデカノエート誘導体では最適な表面圧において均一単分子膜を形成するが、トリオクタデカノエート誘導体の水面膜はいずれの表面圧においても不均一であることが判明した。これらの結果は、多糖系両親媒性高分子の気/水界面での均一単分子膜形成には、側鎖アルキル基の鎖長のみならず、グルコース主鎖の結合様式も重要な因子であることを示している。

Langmuir-Blodgett Films from Cellulose Ester Derivatives

辻井敬巨, 伊藤高廣, 伊藤紳三郎, 宮本武明
Cellulose: Chemical, Biochemical and Material Aspects,
Ed. by G. O. Phillips et al., Ellis Horwood Ltd.

483~488 (平成5年)

親水性のセルロースは、適当な疎水性のアルキル側鎖を導入すると、水面上で単分子膜を形成する両親媒性誘導体となる。本研究では、セルロースオクタデカノエート誘導体の形成する水面単分子膜およびその累積膜の微細構造について、電子顕微鏡法ならびに蛍光法を用いて検討した。暗視野での電顕観察の結果、セルローストリオクタデカノエート(完全置換体)は、10mN/mの表面圧において水面上で均一単分子膜を形成し、水平付着法によりY膜として基板上に累積可能であることがわかった。蛍光プローブとして少量のピレニル基を導入した誘導体では、水面単分子膜の蛍光スペクトルの直接測定が可能であり、電顕観察により明らかとなった均一な膜構造に対応する結果を得た。さらに、累積膜の蛍光消光効率の解析および時間分解蛍光スペクトルの測定から、ピレニル基は各層内で2次元ランダムに分布するとともに、構造の異なる2種類のエキシマー(励起二量体)を形成することが明らかになった。

High-Performance Dielectric Polymers from Cellulose Derivatives

佐藤貴哉, 箕田雅彦, 宮本武明
Cellulose: Chemical, Biochemical and Material Aspects,
Ed. by G. O. Phillips et al., Ellis Horwood Ltd.

403~408 (平成5年)

セルロースとグリシドールとの反応によって合成されるO-2, 3-ジヒドロキシプロピルセルロース(DHPC)の合成法を検討し、均一系と不均一系反応では得られるDHPCの性質、すなわち水に対する溶解性、水溶性粘度、界面活性などが非常に異なることを実証した。次いで、種々のモル置換度(MS)および置換度(DS)を有するDHPCに、シアノ基やニトロ基などの双極子モーメントの大きな官能基を導入し、それらの誘電特性を検討し、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を示すことを見いだした。しかし、ニトロ化誘導体はベンゾイル基を介して導入しているため、非常に低い誘電率しか示さなかった。また、誘電率は試料の相構造(固体、液晶、等方相流体)や置換基分布の差異にはほとんど関係しないことが判明した。

Chemical Modifications of Cotton Fibers for Improved Water Absorbency

水谷千代美, 小野木貞彦, 稲垣 博, 宮本武明

Cellulose: Pulp, Fibre and Environmental Aspects,
Ed. by G. O. Phillips et al., Ellis Horwood Ltd.
231~237 (平成5年)

本研究では、木綿にその天然の風合いや繊維性能を損なうことなく、より高い吸水性を付与することの可能性について検討した。親水化法としてイオン性のカルボキシル基と非イオン性の多価水酸基を導入する方法を比較検討した。カルボキシメチル(CM)化する前者の方法はジヒドロキシプロピル化する後者の方法に較べてより効果的であり、置換度(DS)を0.02以下に制御すると、木綿本来の風合いを損なうことなく、未処理綿に較べて50~60%吸水率の高い化学修飾綿が製造可能であることを見いだした。しかし、CM化綿の吸水能は、塩型と酸型とでは非常に異なり、ナトリウム塩の吸水率の増加は後者のそれに較べて約2倍大きいことが判明した。また、DSC測定により、吸水率の増加はカルボキシル基の導入に伴う結合水の増加にも起因することを明らかにした。

セルロース系膜材料の特徴と展開

宮本武明, 辻井敬巨
表面

31, 818~825 (平成5年)

セルロースはD-グルコースが β -1, 4結合した親水性の鎖状高分子で、自然界の中では最も豊富に存在するリニューアブルな有機材料である。その利用は、多岐にわたっており、現在もその機能化に関する研究が活発に行われている。本稿では、主として繊維や膜など構造材料としてのセルロースの特徴をもう一度見直し、現状と可能性について概説した。

セルロース系繊維の新しい展開

宮本武明, 箕田雅彦
染色工業

41, 534~542 (平成5年)

セルロース系繊維材料に関する最近のトピックスとして、有機溶媒系からの再生セルロース繊維テンセル、高性能の人工透析膜、不織布、スポンジ、バクテリアセルロースな

どがある。本稿では、これらセルロース系繊維材料の最近の動向と将来の可能性について概説した。また、綿繊維に対する最近の機能加工についても言及した。

Lyotropic Mesophase of Imogolite: Molecular Weight Fractionation and Polydispersity Effect

呑海信雄, 梶原莞爾, Manfred Schmidt, 宮本武明
Makromol. Chem., Rapid Commun.
14, 611~617 (平成5年)

棒状高分子の溶液は、ある臨界濃度以上になると等方相と異方相に相分離することがOnsagerとFloryによって理論的に予測されている。また、試料の多分散性の効果に関してもFloryの格子モデルに基づく理論的計算結果も提示されている。本研究では、天然の無機高分子イモゴライトがほぼ理想的な剛直棒状高分子で、リオトロピック液晶を形成することに着目して、棒状分子の排除体積効果に基づく上記液晶相転移理論の実験的検証を行った。その結果、Floryの格子理論よりもむしろOnsagerの理論と定量的に良く一致することを明らかにした。また、相分離に及ぼす試料の分子量分布の影響を明らかにするとともに、等方相と異方相の共存する相では高分子量成分がより優先的に異方相に分配されることを見だし、この現象を利用してイモゴライトの分子量分別に成功した。

Lyotropic Mesophase of Imogolite. 3. Observation of Liquid Crystal Structure by Scanning Electron and Polarized Optical Microscopy

呑海信雄, 星野裕之, 梶原莞爾, 宮本武明
Makromol. Chem.
194, 559~580 (平成5年)

天然の剛直棒状無機高分子イモゴナイト溶液は、偏光顕微鏡下ではコレステリック液晶に特徴的な指紋状模様が観察されるのに反し、円偏光二色性を示さない。そこで本研究では、イモゴナイト液晶の構造を明らかにするために、液晶溶液を凍結乾燥して得た試料の破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)および偏光顕微鏡視察を行った。

試料を偏光顕微鏡で観察するとやはり指紋状模様を呈するが、SEM下では規則的なヒダを持った薄膜からなる蜂の巣状構造をとっていることが判明した。しかし、通常の偏光顕微鏡ではゼロ振幅消光のため、液晶の全体構造は観察し難い。そこでゼロ振幅消光の効果を除く方法を新しく考案して観察した結果、通常の偏光顕微鏡で観察された指紋状構造は、蜂の巣状の三次元局面を作っているイモゴナイトのシート上にできたヒダ構造による光学密度の差から生じていることを見いだした。液晶構造としてはネマチックあるいはカラムナー液晶であると推論した。

Apatite-Polymer Composites Prepared by Biomimetic Process: Improvement of Adhesion of Apatite to Polymer by Glow-Discharge Treatment

小久保正, 棚橋雅美, 八尾 健, 箕田雅彦, 宮本武明,
中村孝志, 山室隆夫
Bioceramics

6, 327~332 (平成5年)

筆者らは最近, 骨類似アパタイト層を, 種々の有機高分子の基板上に, 常温常圧で任意の厚さだけ形成させるバイオミメティック法を開発した。本法は, 擬似体液中で基板への核生成, および擬似体液の1.5倍のイオン濃度の水溶液中でアパタイト層を成長させる2段階から成る。本論文では, 有機高分子基板を予め O_2 ガス中でグロー放電処理し, この前処理がアパタイト核の生成時間やアパタイト層と高分子基板との接着強度に及ぼす影響を検討した結果をまとめた。高分子基板上へのアパタイト層の形成は, グロー放電処理時でも, 第1段階で6時間以上の処理を必要とした。さらに, 高分子基板の種類によらず30秒のグロー放電処理で, 接着強度の大幅な増大が認められた。これは, グロー放電処理によって基板表面上の極性基の密度が増大したためであると考えられる。例えばポリテフタル酸エチレンおよびポリエーテルサルフォンの場合, 10MPaにおよぶ接着強度を示した。得られた複合材料は, 骨修復材料としてのみならず軟組織修復材料としても有用であると考えられる。

Mössbauer Spectroscopics Study of Conducting Polymers Doped with Iodine

瀬戸 誠, 前田 豊, 松山奉史, 山岡仁史, 酒井 宏
Nucl. Instr. Methods Phys. Res.
B 76, 287~289 (平成5年)

ヨウ素をドーブすることによって導電性を示すことが知られているポリアセチレンとポリイソブレンを試料として, 放射性ヨウ素-129を用いるメスバウア分光測定を行った。最も単純な共役系ポリマーであるポリアセチレンにおいては, I^- , I_3^- および I_5^- の3種類のアニオン種が存在することが認められた。さらに, ドーブ量の増加とともに I^- が消滅し, 各ヨウ素原子が直線状に並ぶ I_3^- と I_5^- が増加すると同時に, 主鎖の炭素の結合するヨウ素原子も増加することが確かめられた。これらは, ポリアセチレンにおける導電性が, ポリマーからヨウ素への電子移動に基づくという機構を強く支持するものである。非共役系ジエンポリマーであるイソブレンにおいては, 上述の3種類のアニオンと主鎖の炭素に結合したヨウ素原子に加えて中性のヨウ素分子の存在が確認された。この観測結果は, ヨウ素をドーブしたイソ

ブレンの導電性と直接的には結び付けられないが, この系の導電機構を解釈する上に有用な知見を提供するものである。

Mössbauer Study of Fullerene C_{60} Doped with ^{129}I

瀬戸 誠, 前田 豊, 松山奉史, 山岡仁史, 酒井 宏
Synth. Metals
55/57, 3167~3172 (平成5年)

最近の話題を集めている化合物のフラーレン(C_{60})にヨウ素をドーブした場合におこる変化を観測することを目的として, 放射性ヨウ素-129を用いてメスバウア効果の測定を行い, 添加したヨウ素の化学形について検討した。その結果, 6種類の異なった状態にあるヨウ素の存在が観測された。その主成分は, わずかに正に帯電したヨウ素であり, これらは I_2 の形で C_{60} の結晶部分に層間に存在することが確かめられた。また, 残りのものは, 化合物の表面に吸着し脱気操作により容易に脱離される中性ヨウ素分子および4種類の異なる負電荷をもつヨウ素原子と同定された。これらの負に帯電したヨウ素原子の吸収強度が C_{60} とヨウ素の混合初期濃度に依存せず, 反応温度の上昇とともに増加することから, これらの化学種は, C_{60} の非晶部分あるいは反応によって破壊された結晶欠損の部分に存在するものと推察される。

Polymer Materials for Fusion Reactors

山岡仁史
Abv. Plym. Sci.
105, 117~144 (平成5年)

放射線高分子化学の最近の進歩について紹介する総説の一部として, 核融合炉の構成素材に用いられる高分子材料に関する諸問題について概観した。まず, 高分子材料の極低温における機械的性質を, 汎用プラスチック, エンジニアリング・プラスチックおよび複合材料に分けて, 従来までに得られた結果を総括的に整理し, その特徴を明らかにするとともに使用限界に関する考察を行った。つぎに, これらの高分子材料の低温照射効果を γ 線・電子線照射の場合と中性子照射の場合に分類して論議した。とくに, 中性子照射の際に考慮すべき課題である材料の放射化について詳細に検討した。さらに, 高分子材料の低温領域における電気的特性について述べ, これらの特性が放射線照射によってどのような影響を受けるかについて解説した。最後に, 核融合炉用高分子材料を開発するために必要な種々の要因について検討し, 今後の研究動向についての考察を行った。

極低温用高分子材料

山岡仁史

高分子

42, 262~265 (平成5年)

最近、超伝導電気機器(発電機、変圧器、送電ケーブル)、磁気浮上型輸送機(リニアモーターカー、船舶)あるいは核融合炉に用いられる超伝導マグネットや宇宙開発用機器の分野において、絶縁材料や構造用材料としての役割を受け持つ高分子の重要性がしだいに認識されるようになり、極低温で利用できる高分子材料を求める声が高まっている。ここでは、高分子の低温特性に関する最近の報文のうちで、とくに材料物性に重点をおいた研究について紹介した。まず、高分子ブレンドの低温における熱伝導性について述べ、優れた熱的特性と化学的安定性をもつフッ素含有ポリマーの極低温領域における誘電特性について実験例を示した。また、各種エンジニアリング・プラスチックスの機械的特性の温度依存性に関する研究についても述べた。さらに、極低温用有機材料としてはもっとも利用範囲が広い複合材料について、ここ数年の間に報告された新しい実験結果と最近の研究動向について紹介した。

中性子およびX線反射率測定による高分子薄膜の特性評価

山岡仁史, 松岡秀樹

高分子

42, 984~985 (平成5年)

中性子およびX線反射率法は、これらの電磁波の臨界角が非常に小さいことを利用して、界面に平行に近い角度で入射し、反射された中性子・X線の干渉効果を解析することにより、界面・薄膜の厚み、構造を評価する手法である。X線および中性子は波長が短いため、ほかの手法に比べ分解能が飛躍的に高く、最近理論的背景が確立されたことを受け、急激に本手法に対する関心が高まりつつある。本稿では、中性子・X線反射率法の概要について解説した後、気液界面の吸着高分子層、固液界面の高分子吸着層、高分子薄膜、LB膜の構造解析、および高分子-高分子界面における相互拡散の解析などへの応用例について詳述した。

Ultra-small-angle X-ray Scattering Study of the Structure of Colloidal and Polymeric Systems

松岡秀樹, 中谷安利, 山川真弘, 伊勢典夫*,

*レンゴー(株)

J. Physique IV

3, 451~454 (平成5年)

コロイド系および高分子系における大きなスケールの密度ゆらぎを測定するため、Bonse-Hart型超小角X線散乱

装置(USAXS)を制作した。USAXS装置は、最高8 μm までの構造性を調査し得るきわめて高い小角分解能を有している。低イオン強度下における高分子ラテックス分散液のUSAXS曲線には明瞭なBraggピークが観察された。これは、分散液内部においてもラテックス粒子が静電的相互作用により規則的な配列をとっていることを示している。規則構造の格子系と格子定数が厳密に決定できた。また、構造形成に伴うUSAXS曲線の時間変化についても検討した。さらには、高分子アロイにおける相構造、ポリプロピレンフィルムの中の微結晶構造についてもUSAXSにより調査を行った。

USAXS法は、従来の手法では困難であった、様々な系におけるサブミクロンオーダーの構造調査を可能とする極めて高い性能を有していることが実証された。

Investigation of the Structure of Colloidal Dispersions by Bonse-Hart Type Ultra-small-angle X-ray Scattering on Synchrotron Radiation Source. II

松岡秀樹, 垣上康治, 伊勢典夫^{*1}, 山田光伸^{*2},

愿山 毅^{*2}, 曾我見郁夫^{*2}, 佐々木聡^{*3}, 森 文晴^{*3},

浜谷 望^{*4}, 野沢成行^{*5}(^{*1}レンゴー(株), ^{*2}京都産業

大学, ^{*3}高エネルギー物理学研究所放射光実験施設,

^{*4}お茶の水女子大学, ^{*5}筑波大学)

Photon Factory Activity Report

10, 46 (平成5年)

Bonse-Hart型の超小角X線散乱(USAXS)装置は、極めて高い小角分解能を有している。USAXSを用いれば、液体、固体、合金、高分子など、いかなる試料に対してもそのミクロンオーダーの構造性を非破壊で調査できる。通常のUSAXS装置よりさらに高強度を得るため、放射光(SR)を光源とするUSAXS装置を制作した。さらにサジタル方式の集光を行うことにより、散乱の非常に弱いコロイド分散液の構造調査を行った。

集光を行った実験では、ポリエチレンラテックスの水分散液のUSAXS曲線にはラテックス粒子が規則的に配列していることを示すブラッグピークが観察されたが、集光を行われない場合には十分な散乱強度が得られず確認できなかった。SRを光源として、さらに集光を行ったシステムによれば、非常に希薄なラテックス分散液の構造調査が可能になることが示された。

Influence of Sample Preparation Method on the Ultra-small-angle X-ray Scattering of Lightly Sulfonated Polystyrene

Brian P. Grady^{*1}, 松岡秀樹, 伊勢典夫^{*2},

中谷安利, Stuart L. Cooper^{*1}

(^{*1}University of Wisconsin, ^{*2}レンゴー(株))

Macromolecules

26, 4064~4066 (平成5年)

アイオノマーは、主鎖に少量のイオン性基が結合した高分子のことである。アイオノマーのX線小角散乱(SAXS)曲線には、 q (散乱ベクトル) $=1\sim 2\text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが現れる、そして $q\rightarrow 0$ でアップターンを示すという二つの特徴がある。ほとんどのアイオノマーは、酸型ではピークを示さないがアップターンは観察される。ピークに対する試料調整法の影響については調査されているが、アップターンについてはほとんど検討されていない。

本研究では、Bonse-Hartカメラを用いて、酸型およびナトリウム中和型の部分スルホン化ポリスチレンアイオノマーに関し超小角X線散乱(USAXS)測定を行った。USAXSによれば最高 $8\text{ }\mu\text{m}$ の構造性が調査可能である。両試料は、SAXSパターンが大きく異なるにもかかわらず、USAXS曲線にはほとんど同様なアップターン挙動が観察された。アップターン部分はGuinierプロットでは良好な直線性を示さなかったため、Debye-Bueche則により解析を行ったところ、相関長の最低値は約 $2000\text{ }\text{\AA}$ と見積もられた。

Electroviscous Effect in Dilute Suspensions of Ionic Polymer Latices

山中淳平^{*1}, 橋本貞子^{*1}, 松岡秀樹, 北野博巳^{*2},
伊勢典夫^{*3}, 山口拓治^{*1}, 佐伯 進^{*1}, 坪川正和^{*1}

(^{*1}福井大学, ^{*2}富山大学, ^{*3}レンゴー(株))

Polymer International

30, 233~236 (平成5年)

イオン性高分子ラテックス希薄分散液の粘度を、せん断速度可変式毛管粘度計、回転粘度計およびウペローデ型粘度計により測定した。分散液の粘度はアインシュタインの式による理論値よりかなり大きく、また明瞭なshear-thinningな挙動が見られた。これは電気粘性効果によると考えられる。還元粘度のラテックス濃度、塩濃度、溶媒依存性は、イオン性線状高分子溶液と本質的に同一であった。さらに、逆イオンの影響についても検討した。

Recent Study of Polymer Latex Dispersions

道 正伸, 伊勢典夫^{*1}, 伊藤研策^{*2}, 岩井 賢,
北野博巳^{*2}, 松岡秀樹, 中村 浩, 奥村浩也, 小野 恭,
曾我見郁夫^{*3}, 上野芳弘, 吉田博史, 愿山 毅^{*3}

(^{*3}レンゴー(株), ^{*2}富山大学, ^{*3}京都産業大学)

Langmuir

9, 394~411 (平成5年)

分散液中におけるラテックス粒子の動的挙動に関する知見をビデオ画像処理法、およびコッセル線解析により調査

した。コロイド結晶中における格子振動や結晶欠陥について興味ある知見が得られた。コロイド結晶の成長過程において、オストワルドの熟成則が成立することも確認された。二量体の生成過程を調査することにより、スモルコスキーの衝突理論の正当性を議論した。共焦点レーザー स्क्यान顕微鏡法により、ボイド構造が分散液内部でも生成していることが確かめられた。超小角X線散乱法(USAXS)による測定では分散液内部においても面心立方格子構造が形成されていることが確かめられた。また、最後に、反発力のみを考慮するDLVO理論と反発力に加え引力も考慮する曾我見ポテンシャルが共に、実験で得られる粒子間構造因子とよい一致を示すことに着目した。このことは、DLVOポテンシャルがコロイドの挙動を説明する唯一のポテンシャルではないことを意味している。

Ultra-small-angle X-ray Scattering and its Application to Macromolecular and Colloidal Systems

松岡秀樹, 伊勢典夫(^{*}レンゴー(株))

Chemtract

4, 59~72 (平成5年)

非常に高い小角分解能を有する超小角X線散乱装置(USAXS)を試作した。これによれば、X線小角散乱や光散乱のような従来の手法では困難であった $8\text{ }\mu\text{m}$ の構造性の調査が可能となる。本報では、USAXS装置の原理と性能、そしてコロイド分散系や種々の高分子材料への応用例について詳述した。USAXS装置が極めて高い性能を有し、大きな可能性を秘めた手法であることが確認された。

高分子イオンの相互作用と構造形成

伊勢典夫, 松岡秀樹, 伊藤研策

高分子

42, 64~67 (平成5年)

低イオン強度下における高分子イオン間の相互作用とその結果として形成される規則的構造に関する最新の知見について解説した。構造形成の確認となったX線小角散乱実験の結果、およびラテックス分散液の顕微鏡観察により二状態構造が観察されることなどを概説した。さらに、小角中性子散乱によりはじめて規則構造クラスターの大きさを決定した例、および最近新たに発見されたラテックス分散液におけるボイドについて解説した。さらに、ごく最近曾我見-篠原-Smalleyにより導かれた理論では、高分子イオン間に静電的引力の存在を示すこと、およびこれにより上述の規則構成形成が系統的に説明できることについて詳述した。

Large Single Crystals of Colloidal Silica Spheres Appearing in Deionized and Diluted Suspension

大久保恒夫

Colloid Polymer Sci.

271, 190~196 (平成5年)

単分散のシリカ粒子(粒径 $110 \pm 4.5 \text{ nm}$)の発現するコロイド単結晶の近接カラー写真を撮影した。完全に脱塩した希薄な分散液の場合に非常に大きなコロイド単結晶(3~4 mmの大きさ)が発現した。脱塩には特に留意し、イオン交換樹脂で2週間以上脱塩した。単結晶の大きさ粒子濃度の低下とともに急激に増加し、融解臨界粒子濃度よりわずかに高い濃度の所で極大になった。コロイド単結晶の形は千差万別であり、三角形、立方形、五角形、六角形、円錐形など種々であった。

Elasticity of the Crystalline-like, Amorphous Solid-like, and Liquid-like Structures in Deionized Suspension of Colloidal Silica Spheres

大久保恒夫

Colloid Polymer Sci.

271, 873~883 (平成5年)

コロイダルシリカ(粒径: $45 \sim 192 \text{ nm}$, 多分散度: $0.05 \sim 0.21$, 表面電荷密度: $0.33 \sim 0.94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 粒子濃度(ϕ): $0.019 \sim 0.21$)分散液の、特に脱塩系での結晶弾性率(G)を沈降平衡法と回転粘度法により調査した。結晶構造、無定形固体および液体構造の G 値はそれぞれ、 $56 \sim 460 \text{ Pa}$ ($\phi = 0.019 \sim 0.051$), $330 \sim 890 \text{ Pa}$ ($0.06 \sim 0.09$)および 100 Pa (0.025)であった。同じ粒子濃度で比較すると、 G 値は無定形固体>結晶>液体の順位になった。これらの結果は粒子間の静電的斥力だけで結晶構造が発現されており、粒子のまわりに形成される電気二重層が重要であることを示している。

Polymer Colloidal Crystals

大久保恒夫

Prog. Polymer Sci.

18, 481~517 (平成5年)

高分子コロイド結晶に関する70編におよぶ著者らの研究成果を中心に総合的な検討を試みた。まず、コロイド分散液の調製、精製、特性の評価について考察した。ついで、コロイド結晶の構造、コロイド単結晶のモルホロジーと結晶成長機構、相平衡と粒子間相互作用、コロイド結晶の外場応答性、「液体」および「結晶」状分散液の動的挙動、コロイド結晶の弾性と粘性特性などについて、コロイド結晶の構造、性質、機能について考察した。

Statistical Mechanics of Helical Wormlike Chains. XI. Excluded-Volume Effect on the Mean-Square Electric Dipole Moment

吉崎武尚, 山川裕巳

J. Chem. Phys.

98, 4207~4213 (平成5年)

らせんみみず(HW)高分子鎖モデルに基づいて、平均二乗電気双極子能率に対する膨張因子 α_e に関する理論的研究を行った。排除体積効果を山川—Stockmayer—島田理論の方法に従って取扱い、全経路長 L のHW鎖について、 α_e の1次摂動係数 $K_e(L)$ の一般定式化を行った。さらに、演算法を適用したDaniels近似を用い、 $L \rightarrow \infty$ の極限における $K_e(L)$ の漸近式を解析的に求めた。 κ_e と τ_e をそれぞれHW鎖に付随する特性(完全)らせんの微分幾何学的曲率およびねじれとすると、 $\kappa_e \tau_e \neq 0$ の場合、鎖の中心線に垂直な局所電気双極子能率ベクトルを持つ高分子鎖でも $K_e(L)$ が0とはならないことがわかった。このことは、分子量の増大とともに α_e が発散することを意味しており、従来の定説とは異なる。

Excluded-Volume Effects on the Mean-Square Radius of Gyration of Oligo- and Polystyrenes in Dilute Solutions

阿部文明, 榮永義之, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

26, 1884~1890 (平成5年)

重量平均分子量 M_w が 5.87×10^3 から 3.84×10^6 の範囲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試料について、トルエン中 15.0°C における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を小角X線散乱と光散乱により決定した。この溶媒と温度は、その(良)溶媒中における非摂動a-PS鎖の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_0$ が、基準とするシクロヘキサン中 $34.5^\circ\text{C}(\Theta)$ での値と一致するように選んだ。 $\langle S^2 \rangle$ と $\langle S^2 \rangle_0$ から決定した回転半径膨張因子 α_s は、 M_w の小さい領域で M_w の減少とともに急激に減少し、二定数理論に反して有限の M_w で1となる。これは α_s に対する鎖の固さの影響が大きいことを意味する。この結果は、みみずおよびらせんみみず(HW)鎖モデルに基づく山川—Stockmayer—島田理論により、排除体積パラメータ B の適切な値と希薄溶液中の非摂動状態におけるa-PSの種々の物理量から決定したHWモデル定数の値とを用いて定量的に説明できる。理論はa-PSの α_s への鎖の固さの影響が極めて大きい M_w (約 10^5)でもかなり大きく残ることを予測する。また、ChenとNoolandiによる最近の α_s に対するくりこみ群理論は今回の実験結果に合わない。

Excluded-Volume Effects on the Intrinsic Viscosity of Oligomers and Polymers of Styrene and Isobutylene

阿部文明, 榮永義之, 山川裕巳

Macromolecules

26, 1891~1897 (平成5年)

重量平均分子量 M_w が 2.66×10^2 から 3.84×10^6 の範囲のアタクチックポリスチレン(a-PS)および M_w が 1.12×10^2 から 1.76×10^6 の範囲のポリイソブチレン(PIB)について、それぞれトルエン中15.0°Cおよび n -ヘプタン中25.0°Cにおける固有粘度 $[\eta]$ を決定した。これらの溶媒と温度は、これらの(良)溶媒中における非摂動a-PS鎖およびPIB鎖の $[\eta]$ の値が、それぞれシクロヘキサン中34.5°C(Θ)とイソ吉草酸イソアミル中25.0°C(Θ)での $[\eta]_0$ の値と一致するように選んだ。このようにして正しく評価した粘度半径膨張因子 α_g は、文献データとは異なり、近似的に回転半径膨張因子 α_s のみの関数となる。 α_g に対する今回のデータは従来の排除体積パラメータ z に対してプロットしたとき、鎖の固さのため、1本の合成曲線は与えない。しかし、排除体積効果をもつみずおよびらせんみず鎖に対する山川—Stockmayer—島田理論で定義される修正排除体積パラメータ z に対してプロットすれば1本の曲線を与える。したがって、 α_s に対してと同様、 α_g に対しても準二定数理論が成立するといえる。なお、 α_g と z あるいは z との関係はまだ理論的に導かれていないことを指摘しておく。

Second Virial Coefficient of Oligo- and Polystyrenes. Effects of Chain Stiffness on the Interpenetration Function

山川裕巳, 阿部文明, 榮永義之

Macromolecules

26, 1898~1904 (平成5年)

第2ビリアル係数 A_2 に現れる貫入関数 Ψ への鎖の固さの影響をらせんみず鎖に基づいて理論的に再検討した。理論は、非摂動鎖の平均二乗回転半径と分子量 M の比が M によらない M の大きい領域においても、鎖の固さが Ψ に対して大きな影響を持つことを予測する。実験的には、重量平均分子量 M_w が 5.38×10^3 から 3.84×10^6 の範囲のアタクチックポリスチレン(a-PS)試料について、トルエン中15.0°C、塩化 n -ブチル中15.0°C、4-*tert*-ブチルトルエン中50.0°Cおよびシクロヘキサン中40.0から50.0°Cまでのいくつかの温度における Ψ を決定した。これらの溶媒と温度は、これらの溶媒条件下での非摂動a-PS鎖の固有粘度 $[\eta]$ の値がシクロヘキサン中34.5°C(Θ)での $[\eta]_0$ の値と一致するように選んだ。実験結果は全ての点で理論の予測と半定量的に一致し、回転半径膨張因子の3乗 α_s^3 の関数としての Ψ は M_w と溶媒条件(排除体積強度 B)にも個々に依存する。これ

らの理論および実験結果は二定数理論が極端に大きい M を除いて完全に破綻すること、また α_s および粘度半径膨張因子 α_g の場合と違って準二定数理論も Ψ に対して成り立たないことを示す。

Transport Coefficients of Oligo- and Poly(dimethylsiloxane)s in Dilute Solutions. The Draining Effect

山田 武, 小山 均, 吉崎武尚, 榮永義之, 山川裕巳

Macromolecules

26, 2566~2574 (平成5年)

重量平均分子量 M_w が 2.37×10^2 から 1.12×10^6 の範囲のポリジメチルシロキサン(PDMS)について、臭化シクロヘキサン中29.5°C(Θ)における並進拡散係数 D および固有粘度 $[\eta]$ に関し、特にそれらの M_w 依存性に留意した実験的研究を行った。得られた結果より、 M_w の増加にともない D 、 $M_w^{1/2}$ は減少、 $[\eta]/M_w^{1/2}$ は増加し、平均二乗回転半径と M_w の比が M_w に依存しないような M_w の大きい領域においてさえ、これら2つの量が一定値とはならないことが明らかになった。この特異な挙動は、いわゆる素抜け効果と考えられる。十分に長い屈曲性高分子鎖に対し、素抜け効果が観察されたのは初めてのことである。イソ吉草酸イソアミル中およびベンゼン中のポリイソブチレンについて以前の研究で見られたように、臭化シクロヘキサン中の $[\eta]$ は M_w の小さいオリゴマー領域で負となった。そこで、以前の研究で提案した方法を用いて $[\eta]$ の解析を行った。らせんみず接触ビーズモデルに基づく定常輸送係数理論を用いて、 D と $[\eta]$ の結果が定量的に説明でき、モデル定数を決定することができた。得られたモデル定数値から、ポリメタクリル酸メチルと同様、PDMSは希薄溶液中で局所的に大きならせん部分を保持しているものと考えられる。また、静的剛直性パラメータ κ^{-1} の値はアタクチックポリスチレンの値とほぼ同じであり、PDMS鎖は従来言われていたより固いと考えられる。さらに、鎖の流体力学的太さが他の屈曲性高分子に比べ随分小さいことがわかった。これについての詳しい議論も行った。

Mean-Square Optical Anisotropy of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solutions

高枝佳男, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

26, 3742~3749 (平成5年)

重量平均分子量 M_w が 3.02×10^3 から 2.95×10^3 の10個のアタクチックポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)およびそのオリゴマー試料(ラセミ率 $f_c=0.79$)について、アセトニトリル中44.0°C(Θ)における平均二乗光學異方性 $\langle \Gamma^2 \rangle$ を

決定した。MMA単量体であるイソ酪酸メチル(MIB)についても、アセトニトリル中44.0°Cおよび四塩化炭素中25.0°Cにおける $\langle \Gamma^2 \rangle$ を決定した。異方性光散乱測定には、Fabry Perot 干渉計を装備した新しい光散乱光度計を用いた。この新しい光度計を用いた今回の $\langle \Gamma^2 \rangle$ 決定法と以前のアタックチックポリスチレン(a-PS)およびそのオリゴマーの $\langle \Gamma^2 \rangle$ 決定に用いた方法を比較するため、a-PSおよびcumeneについても四塩化炭素中25.0°Cでの測定を行った。以前に平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ から決定したらせんみみず(HW)モデル定数値、ならびに化学構造から考えて妥当な局所分極率テンソル α_0 の値を用いて計算したHW理論値と測定結果との比較を行った。重量平均重合度 $x_w \rightarrow \infty$ の極限における $\langle \Gamma^2 \rangle / x_w$ の値 $(\langle \Gamma^2 \rangle / x_w)_\infty$ の値は理論と実験では完全には一致しなかった。これは、 α_0 の評価に用いた、酢酸メチルの測定値から評価したエステル基のグループ分極率の値が、a-PMMA鎖中では幾分異なる値を取るためと考えられる。 $(\langle \Gamma^2 \rangle / x_w) / (\langle \Gamma^2 \rangle / x_w)_{(x_w)_\infty}$ 依存性はHW理論で良く説明でき、これより、HW理論が $\langle S^2 \rangle$ と $\langle \Gamma^2 \rangle$ の2つの物理量を矛盾なく説明できることがわかった。また、今回のa-PMMAの結果と以前のa-PSの結果の比較から、a-PMMAの方が x_w の減少にともない $(\langle \Gamma^2 \rangle / x_w) / (\langle \Gamma^2 \rangle / x_w)_\infty$ がより急激に減少することがわかった。

Scattering Function of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solutions

吉崎武尚, 林 久夫, 山川裕巳

Macromolecules

26, 4037~4044 (平成5年)

重量平均分子量 M_w が 1.10×10^3 から 1.19×10^5 の4つのアタックチックポリメタクル酸メチル(a-PMMA)およびそのオリゴマー試料(ラセミ率 $f_r=0.79$)について、アセトニトリル中44.0°C(Θ)における散乱関数を決定した。小角X線散乱(SAXS)測定には、点収束型SAXSカメラを用い、散乱ベクトルの大きさ k が $1 \text{ \AA}^{-1}$ までの領域の散乱関数を決定した。 $M_w=1.19 \times 10^5$ の試料についてはベンゼン(良溶媒)中25.0°Cでの測定も行った。高分子量試料について得られた散乱関数のKratkyプロットには、KirsteとWunderlichがシンジオタックチックPMMA($f_r \approx 0.9$)について観察した第一極大ならびに極小が見られた。しかし、今回の測定結果では、さらに k の大きな領域で彼らが観察した大きな振動は見られず、わずかな変曲が見られるのみであった。今回得られたSAXSデータと小角中性散乱(SANS)法によって決定された散乱関数の文献データとの比較を行った。2つのデータは k の小さい領域で良く一致するが、 k が大きくなると、SAXSとSANSでは散乱体分布が異なるため、SANSデータの方が小さくなる。また、らせんみみず(HW)鎖理論との比較を行ったところ、 k の小さな領域での実験デー

タ挙動は定量的に説明できたが、 k の大きな領域では定性的な説明に留まった。さらに、以前に得られたシクロヘキサン中34.5°Cにおけるアタックチックポリスチレンの散乱関数との比較を行い、高分子鎖局所形態の相違によって生じる2つの高分子の散乱関数の挙動の違いが、HW理論を用いて良く説明できることを明らかにした。

The Radius Expansion Factor and Second Virial Coefficient for Polymer Chains below the Θ Temperature

山川裕巳

Macromolecules

26, 5061~5066 (平成5年)

らせんみみず高分子鎖モデルに基づく新しい理論の枠組で、 Θ 温度以下の屈曲性高分子の回転半径膨張因子 α_s および第2ビリアル係数 A_2 に関する考察を行った。 α_s に対しては準二定数理論が成り立つことが、また Θ 温度において A_2 が0とはならないような分子量 M の小さい領域において、 A_2 が M に依存しないと言う実験事実を鎖の末端効果で説明できることが明らかになった。 α_s については、コイル-グロビュール転移に関連して詳しく議論をおこなった。鎖の固さを考慮した場合の三体クラスター積分 β_3 の影響について考察を行い、第3ビリアル係数 A_3 に関しては2体クラスター積分 β_2 と同様の寄与を考慮しなければならないが、 α_s と A_2 に関しては β_2 の寄与に比べその寄与が無視できることを示した。したがって、 β_2 および β_3 ともに鎖の固さを考慮すれば、 Θ 温度ならびにその上下における α_s 、 A_2 、ならびに A_3 に関する測定結果を矛盾なく説明することができる。ただし、 α_s と A_2 に限って言えば、依然二体クラスター近似は実際上有効である。

Excluded-Volume Effects on the Intrinsic Viscosity of Oligo- and Polystyrenes. Solvent Effects

堀田 研, 阿部文明, 榮永義之, 山川裕巳

Macromolecules

26, 5067~5072 (平成5年)

ベンゼン中25.0°Cにおけるアタックチックポリスチレン(a-PS)の粘度半径膨張因子 α_s に対する文献データが、ほかの高分子-溶媒系に対して確立された α_s 対 α_0^2 の両対数プロットにおける普遍曲線からずれるという問題を解決する目的で、ラセミ率 $f_r=0.59$ のa-PSの α_s を再検討した。ここで、 α_s は回転半径膨張因子である。このため、重量平均分子量 M_w が 5.78×10^2 から 3.84×10^6 の範囲のa-PSについて、ベンゼン中25.0°C、メチルエチルケトン(MEK)中35.0°C、およびトランス-デカリン中21.0°C(Θ)における固有粘度 $[\eta]$ を決定した。また、 M_w が 3.59×10^3 から 3.84×10^6 の範囲の

a-PSについては、上記溶媒中における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ も決定した。排除体積効果が無視できるオリゴスチレンについて、これら3つの溶媒中における $[\eta]$ の値が互いに一致することを確認した。 α_s^* と α_s^* の計算において、基準としてシクロヘキサン中 Θ での $[\eta]_\Theta$ と $\langle S^2 \rangle_\Theta$ の値ではなく、トランス-デカリン中 Θ におけるそれらの値を用いれば、ベンゼン中25.0°CおよびMEK中35.0°Cにおけるa-PSに対する α_s^* と α_s^* の両対数プロットは上記の普遍曲線と一致することが見出された。また、種々の溶媒中のa-PSの α_s^* は、らせんみみず鎖モデルに基づく山川—Stockmayer—島田理論で定義される修正排除体積パラメータ $\tilde{z}$ に対してプロットすると1本の合成曲線を与える。この結果は、鎖の固さと局所形態および溶媒条件の違いによらず、 α_s^* に対してと同様、 α_s^* に対しても準二定数理論が成立するという以前の結論を確認するものである。

Translational Diffusion Coefficient of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solutions

出原克久, 吉崎武尚, 山川裕巳
Macromolecules

26, 5137~5142 (平成5年)

重量平均分子量 M_w が 5.02×10^2 から 2.18×10^5 の14個のアタクチックポリメタクリル酸メチル(a-PMMA)およびそのオリゴマー試料(ラセミ率 $f_r=0.79$)について、アセトニトリル中44.0°C(Θ)における並進拡散係数 D を動的光散乱法により決定した。また、上記試料の内4つを除く他の試料について、塩化 n -ブチル中40.8°C(Θ)における測定も行った。アセトニトリル溶液中に残存すると思われる微量の会合体の影響を除去するため、光子相関データ収集法に改良を加えた。以前に報告した固有粘度 $[\eta]$ の M_w 依存性から予想される通り、2つの溶媒中における DM_w の M_w に対する両対数プロットは、 M_w の小さい領域で傾斜 $1/2$ の漸近直線から下方にずれ、S字形の曲線を描く。また、今回得られた結果(すでに得られている2つの高分子量試料の結果も含む)とらせんみみず(HW)接触ビーズモデル理論との比較を行った。決定されたHWモデル定数値は、すでに $[\eta]$ および平均二乗回転半径の解析から決定された値と矛盾がなく、このことより、HWモデルで希薄溶液中におけるa-PMMA鎖の局所および全体的形態が良く記述できることが確認できた。

Second Virial Coefficients of Oligo- and Polystyrenes. Effects of Chain Ends

榮永義之, 阿部文明, 山川裕巳
Macromolecules

26, 6243~6250 (平成5年)

第2ビリアル係数 A_2 に対する鎖の末端効果を明らかにするため、アタクチックポリスチレンのシクロヘキサン中34.5°C(Θ)とトルエン中15.0°Cにおける A_2 を単量体を含むオリゴマーまで光散乱測定から決定した。 A_2 の重量平均分子量 M_w 依存性に対する結果は、鎖の末端効果および固さの効果を考慮した山川理論によりよく説明できる。 Θ 点でも A_2 が M_w の小さいところで0にならないという結果は前者の効果による。鎖の末端ビースに関連する有効過剰2体クラスター積分 β_1 と β_2 の値は、繰返し単位をビース1個にとると、シクロヘキサン中でそれぞれ16と260 Å³、トルエン中でそれぞれ220と270 Å³と求められる。これらの値は低分子に対する値と比べ妥当なものである。良溶媒であるトルエン中においては、かなり大きい M_w (約 10^5)まで鎖の末端効果が存在する。しかし、通常の M_w の領域では、 A_2 に対する鎖の末端効果の寄与 $A_2^{(p)}$ はそれほど大きくはなく、この系の貫入関数 Ψ に対する以前の結論は不変である。トルエン中における $A_2^{(p)}$ を含まない(真の) Ψ は、二定数理論の値から大きく上にずれ、回転半径膨張因子の3乗 α_s^* (あるいは M_w)の減少とともに、最初徐々に減少、次に極大と極小を経て、最後に急激に増大する。これは山川理論と一致しており、鎖の固さによるものである。 α_s^* (あるいは M_w)がさらに減少すると、 $A_2^{(p)}$ を含む全 A_2 から定義される見かけの貫入関数 Ψ_{app} 、あるいは A_2 に対する $A_2^{(p)}$ の寄与は次第に大きくなる。ここでの M_w の減少に伴う Ψ_{app} の急激な増大は、広く一般に考えられているような鎖の固さの影響ではなく、主として鎖の末端効果によるものである。

Dynamics of Hilical Wormlike Chains. XII. Dynamic Depolarized Light Scattering

吉崎武尚, 山川裕巳
J. Chem. Phys.

99, 9145~9155 (平成5年)

離散化らせんみみず(HW)鎖を用いて、希薄溶液中の屈曲性高分子鎖からの動的異方性光散乱に関する研究をおこなった。まず予備考察より、統計セグメントに付与される局所分極率テンソルにKuhn—Grünの表記を用いたパネ—ビーズモデルでは異方性散乱を記述できないこと、すなわち小野—岡野理論が誤りであることを示した。散乱ベクトルの大きさ k が小さい場合にHW鎖を構成する剛体の配向揺らぎと密度揺らぎの相関を無視できること、およびその配向揺らぎが密度揺らぎに比べ非常に速く緩和することを仮定して、散乱光の過剰偏角解消成分のスペクトル J_r を定式化した。ここで行った2つの仮定は、通常の測定条件下では成立すると考えて良い。得られた J_r は、核磁気緩和や蛍光偏角解消の場合と同様、「全角運動量量子数」 $L=2$ かつ励起剛体数 $n=1$ の基本時間相関関数を用いて書き表される。アタクチックポリスチレン(a-PS)およびアタクチック

クポリメタクリル酸メチルの2つの代表的屈曲性高分子について、 J_i の数値計算を行った。その結果、何れの場合も、HWモデルに対する拡散演算子の固有値 $\lambda_{i,k}$ の中、添字 j で指定される特定の2つの固有値列に属する波数 k の小さい、ごく小数の $\lambda_{i,k}$ のみが J_i に寄与することが明らかになった。a-PSに関しては、以上の結果はBauerらの実験結果と矛盾しない。ただし、彼らの結果にはRouse-Zimmモードが含まれるのに対し、我々の理論結果には含まれない点が異なる。

On the Correlation between the Negative Intrinsic Viscosity and the Rotatory Relaxation Time of Solvent Molecules in Dilute Polymer Solutions

吉崎武尚, 高枝佳男, 山川裕巳
Macromolecules

26, 6891~6896 (平成5年)

動的異方性光散乱測定から、高分子希薄溶液中の溶媒分子の回転緩和時間 $\tau_{r,0}$ を決定した。具体的には、ポリイソブチレン(2量体)のベンゼン溶液とポリジメチルシロキサンの臭化シクロヘキサン溶液について、それぞれの θ 温度25.0および29.5°Cにおいて測定を行った。これらの溶液では、極低分子量オリゴマー領域で固有粘度が負になることが知られている。測定結果より、ベンゼンの $\tau_{r,0}$ が溶質の質量濃度 c によらず一定であるのに対し、臭化シクロヘキサンの $\tau_{r,0}$ は c の増加とともに減少することがわかった。このことは、負固有粘度に対するLodgeの解釈が常に成立しないことを意味する。そこで、その解釈が妥当でないことの理由、ならびに古典流体力学の枠組内で評価される理論値と比較可能な固有粘度の評価法について検討を行った。

Kinetic Analysis of Triplet Energy Migration in Poly[(2-naphthylalkyl methacrylate)-co-(methyl methacrylate)]s and Poly[(9-phenanthrylmethyl methacrylate)-co-(methyl methacrylate)] Solid Films

片山秀昭, 田和 努, グレゴリー W. ハギスト,
伊藤紳三郎, 山本雅英
Macromolecules

26, 1265~1269 (平成5年)

高分子固体中での三重項エネルギー移動をリン光分光測定により研究した。ナフチルアルキルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体のフィルムを試料とし、77Kでリン光スペクトル測定するとトラップ発光を示した。三重項状態で形成されるこのようなトラップでは励起エネルギー準位に分散があるため、エネルギー移動の動力学的解析は困難である。この研究ではBässlerらが用いた

Gaussianモデルにより、実験結果を解析することを試みた。115~165Kの温度範囲でエネルギー移動速度の温度変化を良好に再現でき、三重項準位の分散パラメータを決定することができた。これらの結果により、高分子固体での三重項エネルギー移動がトラップサイト間のホッピング過程により支配されていることを示した。

Exterplex Formation of poly(3,6-di-tert-butyl-9-vinylcarbazole) and Its Dimeric Model Compounds with Dimethyl Terephthalate Studied by Fluorescence Spectroscopy

辻井敬亘, 高見和清, 土田 亮, 伊藤紳三郎, 山本雅英
Macromolecules

26, 1411~1416 (平成5年)

ポリ(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-ビニルカルバゾール(PBVCz))とその二量体モデル化合物の発光特性が、電子アクセプターであるテレフタル酸ジメチルの存在下で調べられた。*t*-ブチル基の立体障害にもかかわらず、これら全ての化合物は部分重なり形エキスタープレックスを生成した。一方、二量体の*meso*-2,4-ビス(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-カルバゾイル)ペンタン(*m*-BCzPe)と1,3-ビス(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-カルバゾイル)プロパン(BCzPr)は分子内エキシマーを生成しない。これは、エキスタープレックス生成の方がコンホメーションがルーズで、大きな安定化力をもったためである。時間分割蛍光測定により、*rac*-2,4-ビス(3,6-ジ-*t*-ブチル-9-カルバゾイル)ペンタン(*r*-BCzPe)のエキスタープレックス生成が前2者より速いことが示された。これは*r*-BCzPeが基底状態において部分重なり形エキスタープレックス生成に適したコンホメーションをとっているからと解釈された。

Intramolecular Triplet Energy Transfer. 3. A Carbazole Naphthalene System Having Short Chain Length Methylene Spacer Units

グレゴリー W. ハギスト, 片山秀昭, 土田 亮,
伊藤紳三郎, 山本雅英
J. Phys. Chem.

97, 9270~9273 (平成5年)

分子内三重項-三重項エネルギー移動過程を、ドナーとしてカルバゾール、アクセプターとしてナフタレン基を両末端にもつメチレン鎖化合物(Cz-(CH₂)_{*n*}-Np, *n*=4, 5, 6, 8,)により研究した。ナノ秒時間分解閃光分析法により、500nmのCz基吸収の時間変化を測定し、Cz-Np間のエネルギー移動を検討した。Czの三重項時間減衰は非指数関数で減衰し、これを解析するために、Cz-Np基間の距離分布を経験的ポテンシャル関数を用いて求め、さらに各距離における移動速度をDexter式により計算した。系の集

合平均として計算できる時間減衰は、単一のパラメータでよく実験結果の減衰曲線を再現した。これによりメチレン鎖をスパーサーとする三重項エネルギー移動においては、結合電子相互作用よりも電子雲の空間相互作用の方が優勢であることが明らかになった。

Phosphorescence Spectroscopy for Poly[2-(3,6-dibromo-9-carbazolyl)ethyl methacrylate] and Its Copolymers with Methyl Methacrylate

和田善男, 伊藤紳三郎, 山本雅英

J. Phys. Chem.

97, 11164~11167 (平成5年)

この論文では3,6-ジブロモカルバゾール(BCz)を発色基としてもつメタクリレート高分子の三重項状態について研究した。BCzではいわゆる重原子効果により、一重項-三重項の項間交差が容易に起こるため、リン光スペクトルが明瞭に観察される。様々なBCz基濃度をもつ高分子のリン光スペクトルを77Kで観測したところ、剛体溶媒中ではBCz基間相互作用は見られなかったが、フィルム中ではBCz濃度の増加とともに三重項エキシマー発光が見られた。臭素置換されていないカルバゾール基と比較すると、BCz基ではより長い相互作用距離とより弱い安定化エネルギーをもつことが分かった。これらの変化は置換臭素による電子雲の広がり立体障害の効果として説明された。

Triplet Excimer Formation in Langmuir-Blodgett Films of Poly[2-(9-carbazolyl)ethyl methacrylate-co-isobutyl methacrylate]

片山秀昭, 久田研次, 柳田昌慶,

大森 智, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Thin Solid Films

224, 253~256 (平成5年)

Langmuir-Blodgett(LB)膜ではナノスケールで分子の空間的な配置を制御できることから、膜中での光物理過程が広く研究されている。この論文ではカルバゾール(Cz)基をもつ高分子LB膜を調製し、その中の三重項エキシマー形成過程を通常のキャストフィルムを比較しながら研究した。このLB膜ではエキシマー形成効率に層数依存性がみられ、層数の増加とともにその効率は増加した。LB膜は水面上よりY型で累積されるため、疎水面同士が対になった構造をとる。疎水性のCz基はこの疎水層に存在すると考え、その面密度よりCz基間距離を計算すると約1nmとなった。これは、これまでキャストフィルムで求められていたCz基の相互作用距離に相当した。このようにCz基は三重項エキシマー形成能が大きく、その励起エネルギーの安定化はキャスト膜でもLB膜でも1nmの反応半径で起こ

ることが明らかとなった。

Triplet Energy Migration in Polymer Langmuir-Blodgett Films

久田研次, 片山秀昭, 伊藤紳三郎, 山本雅英

J. Photopolym. Sci. Technol.

6, 105~112 (平成5年)

カルバゾール(Cz)基を含むLangmuir-Blodgett(LB)膜を用いて、空間配置の規制された場における三重項エネルギー移動を調べた。試料としてポリ(イソブチルメタクリレート)(PiPM)、ポリ(オクタデシルメタクリレート)(PODM)をベースポリマーとするLB膜を作製した。Y型累積がおこるPiBMでは層間の相互作用が起こり、リン光スペクトルがエキシマー型に変化した。これに対しZ型累積をするPODM膜では、Cz基間相互作用は全く起こらなかった。Y膜では、疎水基であるCz基が層間で凝集して疎水面を作るため、Cz基間距離が小さく、エネルギー移動を起こし易くなるが、PODMのZ膜では、Cz膜が1層ずつ独立に存在するため、層内、層間ともCz基間距離が大きく、三重項相互作用が起こり得ないと考えられた。

財団法人 日本化学繊維研究所寄附行為

昭和11年8月13日認可
昭和14年8月22日改正
昭和15年8月2日改正
昭和19年3月20日改正
昭和28年9月4日改正
平成元年3月29日改正

第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田本町京都大学内に置く。

第2章 目的及び事業

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

第4条 この法人は、前条の目的達成するために次の事業を行う。

1. 化学繊維に関する研究者及び団体に対する研究資金の交付
2. 化学繊維に関する研究及び調査
3. 研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
4. 化学繊維に有用な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5. その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

1. この法人設立当初伊藤万助の寄付にかか
る金20万円
2. 資産から生ずる果実
3. 事業に伴う収入
4. 寄付金品及び補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種類とする。

基本財産は、別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産及び将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

ただし、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第7条 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の議決によって確実な有価証券を購入するか、又は確実な信託銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第8条 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。ただし、この法人の事業遂行上やむをえない事由があるときは、理事会の議決を経、かつ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り処分することができる。

第9条 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、及び事業に伴う収入等その運用財産をもって支弁する。

第10条 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

収支予算を変更した場合も同じである。

第11条 この法人の決算は、会計年度終了後2ヵ月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書、並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受けて文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剰余金があるときは、理事会の議決を経て、その一部若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、特に功劳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 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. 51

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Vol.51, 1994)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第51回講演集

1994 年 11月 20 日 印刷

1994 年 11月 25 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. 51

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 51)

November 1994