

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 52 集

1995年11月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 52 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 52
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 52)

November 1995

1995年11月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第52集

〔第52回講演会：日時・平成6年11月25日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

1. 高分子の結晶化誘導期で何が起るか.....(1)	
	京大・化学研究所 梶 慶 輔 東大・物性研究所 今 井 正 幸
2. 高分子固体中における励起三重項エネルギー移動.....(15)	
	京大工・高分子化学教室 山 本 雅 英, 伊 藤 紳三郎 久 田 研 次
3. グルコース濃度に応じてインシュリンを放出するタンパク質デバイスの設計と合成.....(25)	
	京大工・材料化学教室 今 西 幸 男, 伊 藤 嘉 浩 山 本 智 義
4. 定ひずみ速度における高分子溶融物の伸長流動挙動の測定.....(35)	
	京大工・材料化学教室 升 田 利史郎, 高 橋 雅 興
5. 両親媒性ブロックポリマーの水溶液中におけるミセル形成挙動.....(43)	
	京大工・高分子化学教室 山 岡 仁 史, 松 岡 秀 樹 須 丸 公 男, 花 田 暁
6. 新しい事業を作る繊維技術.....(49)	
	三菱レイヨン株式会社 南 俊 輔
7. 親水性エラストマー：ゴム状マトリックスにおける親水性セグメントのドメイン形成.....(57)	
	京大・化学研究所 糴 谷 信 三
8. 糖を側鎖に有する両親媒性ブロック共重合体の精密合成.....(67)	
	京大・化学研究所 宮 本 武 明, 山 田 健 司 山 岡 克 史, 簗 田 雅 彦
研究報告抄録.....(91)	

高分子の結晶化誘導期で何が起こるか

梶 慶輔^{*1}, 今井 正幸^{*2}

K. Kaji M. Imai

^{*1}京都大学化学研究所

^{*2}東京大学物性研究所

1. 緒言

ランダムに絡み合った糸まりがある時点を境に突然整列を始め、秩序だった格子を形成する。高分子の結晶化は、このような不思議なプロセスであり、高分子学の最も基礎的な課題のひとつである。さらに、工業的にも高分子の結晶化制御はプラスチック成型・加工技術の基礎となるものでもあることより、高分子の結晶化に関しては、今日に至るまで非常に多くの研究がなされてきている。

高分子の結晶化を時間発展の形で模式的に表わしたのが図1である。高分子の結晶化は、ランダムに絡み合った糸鞠状の一次元鎖が、秩序だった格子を組み始める結晶核形成、その結晶核に周囲の高分子鎖が取り込まれてラメラ状に成長する結晶成長、さらにそのラメラ状結晶が分岐を繰り返しながら放射状に空間を埋めていき球晶と呼ばれる高次構造を形成する球晶成長へと発展していく魅惑的なプロセスであり、この間の構造形成はコンフォメーション変化に対応するÅオーダーから球晶サイズの数百μmまで 10^6 にも及ぶ壮大な事業でもある。

本報告では、結晶核形成の中でも特に結晶化誘導期と呼ばれるランダムな一次元鎖が結晶へと変化していく段階で何が起こっているのかについて、前半では、結晶化の極く初期におこる現象とその古典的解釈を、後半では、筆者らにより最近明らかになりつつある新しい結晶化の秩序形成モデルを紹介する¹⁾。このモデルは一つの新しい試みであるが、高分子の結晶化を考えるに際して参考になればと考えている。

2. 高分子の結晶核形成

よく知られているように、溶融しないしは、ガラス状態の高分子を熱処理して結晶化させても、すぐには結晶化は開始せず、いわゆる誘導期間と呼ばれる過渡的な時間が存在する。図2には、代表的な汎用高分子であるポリエチレンテレフタレート(PET)をガラス状態からガラス転移温

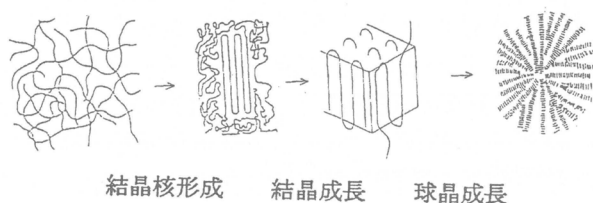


図1 高分子結晶化過程の模式図

ロスタイムをなくす為の努力がなされている。一方、誘導期間はまさにランダムに絡み合ったコイル状の高分子鎖が秩序だった格子状の結晶を作り上げるのに必要な時間であり、学問的にも非常に興味深い対象である。この節では、まず誘導期で何が起きているのかを実験的に調べてみる^{2,3)}。

最初に、結晶化を最も特徴づける高分子鎖のパッキングはこの誘導期においてどうなっているのかを見てみる。PETをガラス転移点近傍で等温熱処理した時の構造変化を广角X線散乱法で追跡してみたのが図3である。ここでは、熱処理時間として(1)式で表される誘導期間で規格化された換算時間 τ を用いる。

$$\tau = t / t_0 \quad (1)$$

ここで、 t は熱処理時間、 t_0 は誘導期間であるので、 $\tau < 1$ は誘導期間にある試料、 $\tau > 1$ は結晶化が開始した後の試料からの散乱曲線である。メルトクエンチ(M.Q.: $\tau = 0$) 試料からのWAXSのパターンには散乱ベクトル Q ($= 4\pi\sin\theta/\lambda$) の値で $10 \sim 20 \text{ nm}^{-1}$ 付近にいわゆる非晶ハローのみが観察されるだけで結晶からの回折ピークは観測されない。熱処理が始まり結晶化誘導期に入ってもこの散乱パターンは全く変化せず誘導期が終って初めて結晶による回折ピークが観察され始め、熱的な挙動と一致する。結晶化に伴う分子鎖のパッキングの過程をWAXSパターンを逆フーリエ変換して得られる距離分布関数 $P(R)$ の観点から見たのが図4である。この図では、バックグラウンドの評価を厳密に行っていないので、個々のピーク位置については詳細な議論ができないが⁴⁾、短距離秩序の有無の判定には充分使える。M.Q. 試料からの $P(R)$ 曲線には距離 R が 0.25 nm までの分子内の相関に対応するピークと 0.5 nm 前後の第一近接分子間距離に対応するピークが観測されるものの、それより大きな R では相関関数は

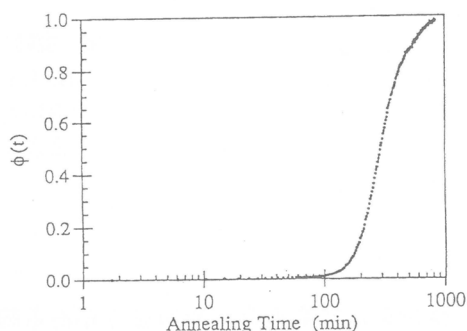


図2 PETを80.℃で結晶化させたときに示差熱分析法で得られた等温結晶化曲線 (Imai, et al.,³⁾)

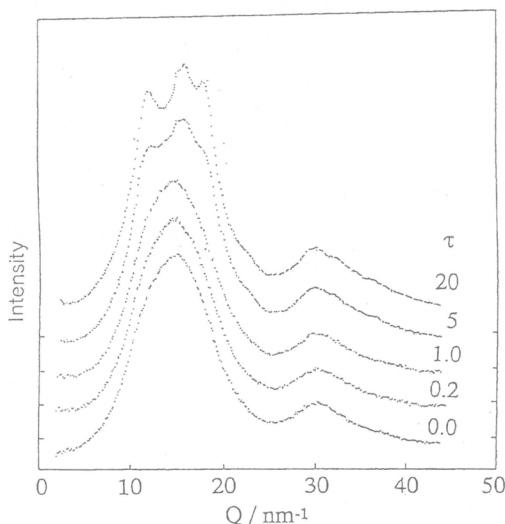


図3 PETをガラス転移点近傍で結晶化させたときのWAXS曲線の時間発展 (Imai, et al.,²⁾)

WAXSパターンを逆フーリエ変換して得られる距離分布関数 $P(R)$ の観点から見たのが図4である。この図では、バックグラウンドの評価を厳密に行っていないので、個々のピーク位置については詳細な議論ができないが⁴⁾、短距離秩序の有無の判定には充分使える。 $M.Q$ 試料からの $P(R)$ 曲線には距離 R が 0.25 nm までの分子内の相関に対応するピークと 0.5 nm 前後の第一近接分子間距離に対応するピークが観測されるものの、それより大きな R では相関関数は急激に減衰する非晶構造特有のパターンを示している。結晶化誘導期に対する $P(R)$ は $M.Q$ 試料のものと一致し、パッキングの兆候は観測されない。しかし、一旦結晶化が始まると $P(R)$ 関数は急激に変化し、高次の分子間の相関が強くなるのがよくわかる。このことから、結晶化誘導期においては、結晶化を特徴づける物理量には変化が観測されず、なんら結晶化による秩序化は進んでいないように見える。

今度は、小角X線散乱法(SAXS)を用いて、もう少し大きな構造の観点から、結晶化による秩序形成を見てみる。PETの熱処理過程における小角X線散乱曲線の時間発展を図5に示す(ここでは、簡単のため非晶試料からの散乱を差し引いてある)。

非常に興味深いことに $\tau = 0.03$ の試料の散乱曲線において、 Q の値で 0.4 nm^{-1} 付近に散乱ピークが観測され、誘導期間の極く初期段階ですでに長距離秩序構造が形成されていることを示している。このピークは、時間と共にピーク位置を低角側へシフトさせながら強度を増大させていき、誘導期間の最後の段階では、ピーク位置は $Q = 0.2\text{ nm}^{-1}$ 付近までシフトし、強度も8倍程度まで増大する。結晶化の段階に進むと、この散乱ピークはさらに低角側へシフトし、ピークとしては観測されなくなる。一方、 $\tau = 1.7$ の頃から、 $Q = 0.6\text{ nm}^{-1}$ 付近に新

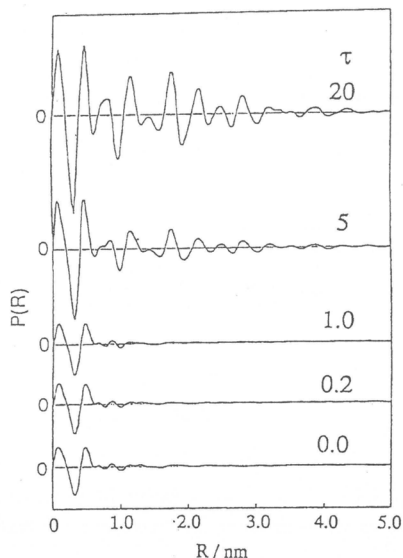


図4 PETをガラス転移点近傍で結晶化させたときの $P(R)$ 曲線の時間発展 (Imai, et al.,²⁾)

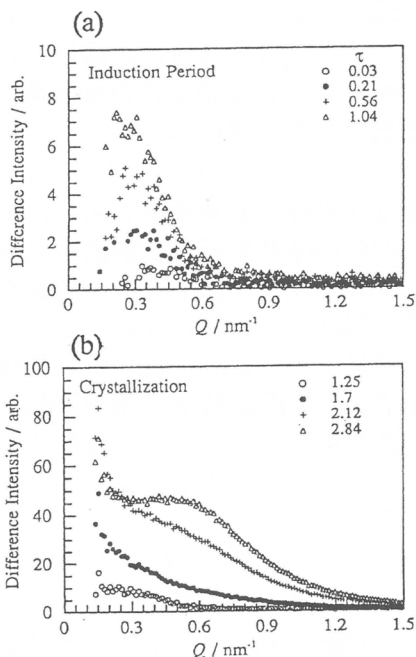


図5 PETをガラス転移点近傍で結晶化させたときの差SAXS曲線の時間発展 (Imai, et al.,³⁾) (a)結晶化誘導期 (b)結晶化段階

たにラメラ状結晶の形成に基づきいわゆる長周期ピークが現れ始め、時間とともに成長する。このことから結晶化が開始する前の誘導期間において何らかの規則的な長距離構造が形成され、時間と共に成長することが明らかとなった。このような特徴をもつ構造形成とは一体どのようなものであるか？次節では、古典的な核形成理論を用いてこの誘導期間における構造形成を検討する。

3. 古典的核形成理論

高分子の結晶核生成は、溶融ないしはガラス状態でランダムに絡み合った高分子鎖が結晶核を生成する過程を指し、通常、低分子に対する古典的な核生成に対する熱力学的な描象が用いられる^{5,6)}。即ち、結晶化による系の自由エネルギー変化を ΔG とすると

$$\Delta G = \Delta G_c + \Sigma A \sigma \quad (2)$$

ここで、 ΔG_c は結晶相と非晶相との自由エネルギー差、 A は結晶相の表面積、 σ は単位面積当たりの界面エネルギーである。結晶化がおこる融点以下の温度では ΔG_c は負であり、 σ は正の値をもつため、核生成のプロセスは両者のバランスにより決定される。高分子の結晶化の場合、結晶核生成に対する記述は基本的には低分子に対するものと同じであるが、生成する結晶核は図6に示すように断面積 a の高分子鎖の折り畳み結晶が生成するとされており、その自由エネルギー ΔG に対する表式は次式で与えられる^{7,8)}。

$$\Delta G = \nu a \sigma_e + C \sqrt{\nu a l} \sigma_s - \nu a l \Delta f \quad (3)$$

ここで l は折り畳み結晶の厚み、 ν はセグメントの数、 σ_e と σ_s は各々ループ面および成長面の界面エネルギー、 Δf は単位体積当たりの融解自由エネルギー、 C は形状因子で表される。この ΔG を l と $\sqrt{\nu a}$ の関数で表

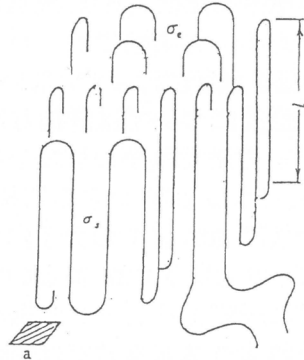


図6 高分子の結晶核ラメラモデル (Lauritzen, Hoffman⁸⁾)

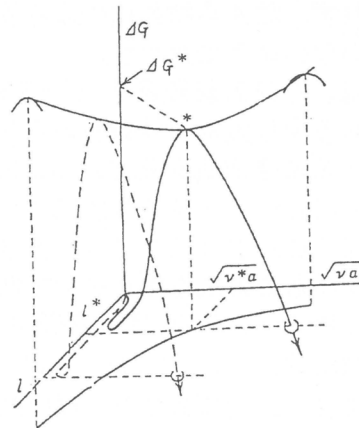


図7 分子鎖の折り畳みによる結晶核の生成自由エネルギー曲面 (Lauritzen, Hoffman⁸⁾)

わすと図 7 に描かれるような $I^* = 4\sigma_e / \Delta f$ 、 $\sqrt{v}a = C\sigma_s / \Delta f$ で鞍部をもつ自由エネルギー曲面が得られる。従って、系内のオーダーパラメーター（例えば密度）の揺らぎにより小さな結晶核が形成され、その結晶核が臨界サイズより小さければ、その結晶核は不安定で消滅する。一方もし、その結晶核がより大きければ、その結晶核は安定化され成長を続ける。結晶化誘導期間とは、この臨界結晶核を形成するのに必要な時間であり、核形成理論によると系内の密度揺らぎにより形成された結晶核の大きさが臨界結晶核より小さい段階である（この段階の結晶核をエンブリオと呼ぶ）。このエンブリオから臨界核形成のキネティクスは次のような一連の 2 分子反応で表現される⁹⁾。



ここで E_n は n 分子からなるクラスター、 E_1 は一つの分子またはモノマーであり、 k_n^+ と k_n^- はそれぞれサイズ n のクラスターにモノマーを一つ加える、または取り去る速度定数である。図 8 には、このクラスター成長モデルをクラスター密度とクラスターサイズの観点から示す。このモデルより、系のキネティクス方程式は次式で表される

$$\frac{dN_{n,t}}{dt} = N_{n-1,t} k_{n-1}^+ - [N_{n,t} k_n^- + N_{n,t} k_n^+] + N_{n+1,t} k_{n+1}^- \quad (6)$$

ここで、 $N_{n,t}$ はクラスター密度である。誘導期間は臨界結晶核 n^* を生成するのに必要な時間であるので、臨界結晶核生成速度 $I_{n^*,t}$ は⁹⁾

$$I_{n^*,t} = I^* [1 - \exp(-t/\theta)] \quad (7)$$

で表される。ここで I_s は定常状態での核形成速度、 θ は誘導期間に対応する過渡的時間で、ある近似下では次式で表される。

$$\theta = 1/8\pi k_{n^*}^+ Z^2 \quad (8)$$

$$Z = n^{*2} / 4k_{n^*}^+ \quad (9)$$

この θ が結晶化誘導期間に対応し、その物理的意味はエンブリオが臨界サイズまで成長するのに必要な時間となる。

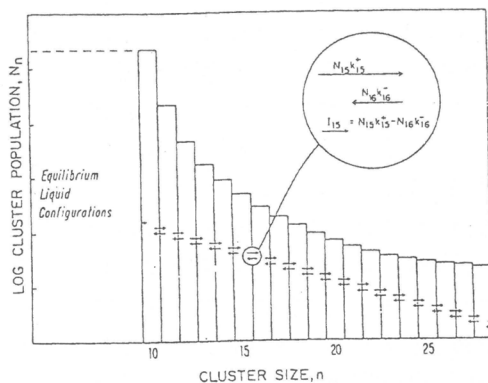


図 8 エンブリオの成長過程に対するクラスターサイズとクラスター数の関係のモデル図。あるクラスターサイズ以下（この場合は 10）では液体相と区別がつかない。（Kelton⁹⁾）

それでは、PETの結晶化誘導期間で今回観測された密度ゆらぎは、このエンブリオの成長過程を観測していたのであろうか？ この疑問に答えるには、誘導期で観測された密度ゆらぎの大きさと生成した結晶サイズの関係調べるのが最も簡単である¹⁰⁾。誘導期間の密度ゆらぎの大きさは、小角X線散乱曲線をフーリエ変換して得られる密度相関関数から求め¹¹⁾、ラメラ結晶厚みはStroblらの方法¹²⁾で求めた。得られた結果を熱処理時間に対してプロットしたのが図9である。図より明らかなように誘導期間に観測される密度ゆらぎは最初は6 nm程度の大きさであるが、時間と共に成長し、誘導期間の最後には約9 nmにまで大きくなる。一方、結晶化により形成されるラメラ晶の厚みは、結晶化の初期では約1.5 nmであり、ほぼ平衡値まで成長しても2.2 nm程度であり、誘導期間に生成する密度ゆらぎに比べかなり小さい。このことは誘導期間に観測される密度ゆらぎは上で述べたような単純なエンブリオの成長過程を見ているのではないことを示している。では、高分子の結晶化誘導期間でおこる秩序化過程とはどのようなものであろうか？ 次節ではこの問題について考える。

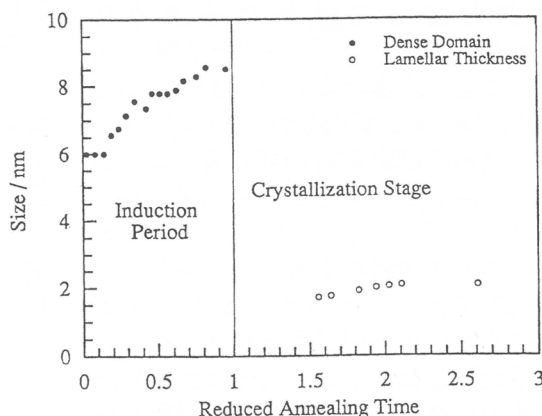


図9 結晶化誘導期間に形成される密度ゆらぎの大きさと結晶厚みの関係

4. 配向秩序化と結晶化

高分子の結晶化を考える時に、考慮しなければならない重要な因子の一つが、セグメントが一次元に繋がっているという構造に由来する非常に大きな異方性である。このような大きな異方性を持った分子が結晶化するには分子の重心位置が結晶格子点に組み込まれるばかりでなく、分子の方向が結晶に対応する適当な方位に調整される必要がある。このようなセグメントの配向の問題は、従来の高分子の結晶化モデルでは殆ど考慮されていなかったが、実は1956年にFloryは、結晶化における配向の重要性を指摘しているのである¹³⁾。Floryは格子モデルを用いて分子鎖の柔軟性(flexibility)とセグメント配向の関係を検討し、結晶化に際して最初に高分子鎖が平行に配向し、その後、分子鎖間のアジャストメントによりパッキングが開始するモデルを提案している。従って、高分子の結晶化のダイナミクスは前述の結晶核形成理論のように一つのオーダーパラメーターで記述するのではなく、密度と配向の二つのオーダーパラメーターで記述するのが適当であり、特に結晶化誘導期はFloryの提案する分子鎖のパッキングが始まる前の平行配向化の段階であると考え事ができる。このような密度と配向のオーダーパラメーターを用いた平行配向化のダイナミクスは土井らにより、研究が進められている^{14,15,16)}。島田・土井らは棒状高分子

鎖のネマチック転移に関する式を誘導し、分子鎖の平行配向化過程がスピノーダル分解のダイナミクスと一致することを示した。以下では、このような過程が起きる条件について議論する。いま、バルク高分子系では、分子鎖は分子軸方向にしか動けないと仮定すると、時刻 t において位置 $\mathbf{R}$ で $\mathbf{u}$ 方向に配向した分子鎖セグメントを見いだす確率分布関数 $f(\mathbf{R}, \mathbf{u}, t)$ は次式で与えられる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_{//} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} [\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}] \left[\frac{\partial f}{\partial \mathbf{R}} + f \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} W \right] \quad (10)$$

ここで、 W は棒状セグメント間に働く排除体積型のポテンシャル、 $D_{//}$ は棒状セグメントの分子軸方向の拡散定数である。また、 $f(\mathbf{R}, \mathbf{u}, t)$ のフーリエ成分を $f_Q(\mathbf{u}, t)$ とすると逆空間（散乱空間）における密度ゆらぎ n_Q と $\alpha\beta$ 面での配向揺らぎ $S_{Q\alpha\beta}$ は次式で定義される。

$$n_Q = \int d\mathbf{u} f_Q(\mathbf{u}, t) \quad (11)$$

$$S_{Q\alpha\beta} = \int d\mathbf{u} f_Q(\mathbf{u}, t) (u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}) \quad (12)$$

このとき、セグメントの平行配向化過程は、曲がり（ベンド）、ねじれ（ツイスト）、広がり（スプレイ）の3つのモードによって進行する。いま、散乱ベクトルの値 Q が充分小さいとき、すなわち $Q \ll 2L^{-1}$ のとき、それらの配向ゆらぎの時間発展の式は次のようになる。ただし、これらの式では

$$k_1 = (1 - \frac{\nu}{\nu^*}) D_{//} Q^2 \quad (13)$$

$$k_2 = (1 + \frac{8\nu}{\nu^*}) D_{//} Q^2 \quad (14)$$

と置いてある。ここで ν は棒状セグメント濃度、 ν^* はネマティック転移の起こる臨界濃度で次式で表される。

$$\nu^* = \frac{16}{\pi d L^2} \quad (15)$$

L と d は棒状セグメントの長さおよび直径である。

i) ツイストモード

下式の固有値（ $S_{Q,tw}$ の前の係数）の正負によってこのモードによる配向ゆらぎが起きるかどうかが決まる。

$$\frac{\partial S_{Q,tw}}{\partial t} = -\frac{1}{7} k_1 S_{Q,tw} \quad (16)$$

ii) ベンドモード

同様に

$$\frac{\partial S_{Q,bd}}{\partial t} = -\frac{3}{7} k_1 S_{Q,bd} \quad (17)$$

iii) スプレイモード

このモードは、配向ゆらぎと密度ゆらぎが結合したモードであり、そのカイネティック方程式は次式で表される。

$$\frac{\partial S_{Q,sp}}{\partial t} = -\frac{11}{21}k_1 S_{Q,sp} - \frac{4}{45}k_2 n_{Q,sp} \quad (18)$$

$$\frac{\partial n_{Q,sp}}{\partial t} = -k_1 S_{Q,sp} - \frac{1}{3}k_2 n_{Q,sp} \quad (19)$$

これを解くと、 $S_{Q,sp}$ または $n_{Q,sp}$ のみに関する同じ形の時間発展の式が得られ、いずれも2つの固有値 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ を有する。ここで、

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -\frac{1}{21}(11k_1 + 7k_2) \quad (20)$$

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 = \frac{3}{35}k_1 k_2 \quad (21)$$

(14) 式より k_2 は常に正であるから、 k_1 が正の時2つの固有値は共に負、 k_1 が負の時、固有値の一方が正となる。

上に示したように、これら3つのモードの時間発展の式の固有値の正負は、いずれも k_1 の正負によって決まることがわかる。すなわち、配向または密度ゆらぎが成長するかどうかは、(13)式より v, v^* の大小によって決まる。それら、配向および密度ゆらぎの時間発展の様子は、 Q^4 の項まで考慮すると、例えばツイストモードに対しては次式で表わされ、

$$\frac{\partial S_{Qtw}}{\partial t} = -\frac{1}{7}[k_1 Q^2 + \frac{D_{//} v}{48 v^*} L^2 Q^4] S_{Qtw} \quad (22)$$

他の2つのモードに対しても同様なキネティック方程式で記述される。(22)式で表わされる様な密度と配向揺らぎの時間発展方程式はまさにスピノーダル分解に対する表現と一致している^{17,18)}。換言すると、セグメント濃度 v が v^* より高くなった時、セグメント間に働く排除体積効果により、等方的な系は不安定化し配向および密度揺らぎはある特性波長を持ちながら時間と共に指数関数的に増大することがわかる。このような平行配向化が、結晶化による分子鎖のパッキングが始まる前の誘導期間

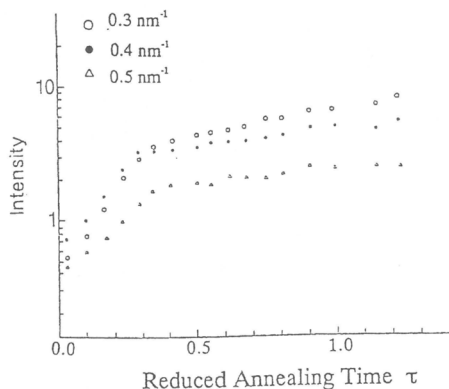


図10 結晶化誘導期における各散乱角での散乱強度の時間依存性(Imai, et al.,³⁾)

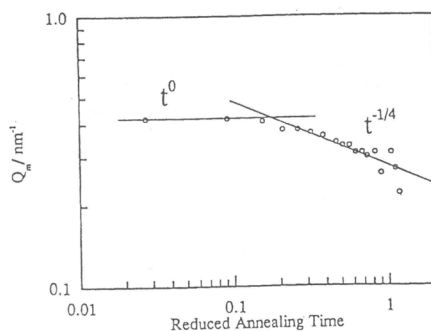


図11 結晶化誘導期における散乱ピーク位置の時間依存性(Imai, et al.,³⁾)

に起こっていると考えられる。そこで実際、結晶化誘導期間に観測された密度ゆらぎの時間発展がこのような挙動をするのかを確かめる³⁾。図10・11に、結晶化誘導期間の小角X線散乱曲線の時間発展から得られた各散乱角における散乱強度とピーク位置の時間発展を示す。図より明らかなように誘導期間における構造形成は初期と後期過程に分けることができる。初期過程 ($0 < \tau < 0.3$) では、散乱強度は時間に対して指数関数的に増大するが、ピーク位置は殆ど変化しない。一方、後期過程 ($0.3 < \tau < 1.0$) では、散乱強度の増大が初期の指数則から外れてスローダウンし、ピーク位置も低角側へとシフトしていく。この初期過程での密度ゆらぎの挙動はまさに土井らの理論の予言と一致するものである。後期過程で初期過程に対する記述が成立しなくなるのは、密度および配向ゆらぎの時間発展方程式を導く際に用いた近似がもはや成立しなくなり、より高次の非線型項が重要な役割を果たすようになった為である。実際、後期過程の小角X線散乱曲線の時間発展は、非線型項を導入したいわゆるTime Dependent Ginzburg-Landau (TDGL) 理論の一つである古川のスケーリング則で非常によく記述できることがわかっている³⁾。

それでは、配向ゆらぎの挙動はどうであろうか？ 配向秩序化に伴う配向揺らぎ $<\delta^2>$ は次式で表される偏光解消光散乱測定から求まるインバリエント (invariant) I_{orient} の時間発展より見積ることができる^{19,20)}。

$$I_{\text{orient}} = \int_0^\pi R_\perp(Q) Q^2 dQ = \frac{2\pi^2}{15} \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 <\delta^2> \quad (23)$$

ここで、 $R_\perp(Q)$ はレイリー因子、 c と ω は各々光の速度と周波数である。

図12には小角X線散乱と同様にPETの熱処理過程の時間分解偏光解消光散乱実験から求めた I_{orient} の時間発展を示す²¹⁾。 I_{orient} は誘導期の初期過程に対応する段階において指数関数的にその強度を増大させた後、後期過程では、レベルオフし、結晶化が開始すると球晶形成の為再び急激に強度を増大させる。この I_{orient} の時間依存性は密度揺らぎの時間発展とよく一致し、初期の指数関数的な増大は島田・土井らの予言する配向揺らぎのスピンードル分解的な挙動ともよく対応する。これらの実験事実は、PETの結晶化誘導期間に於て、Floryの予言するような分子鎖セグメントの平行配向化が進んでいることを示している。

5. 結晶化誘導期間の分子レベルでの構造形成

上で述べたような結晶化誘導期間での構造形成をPETの分子鎖レベルで考えるとどうなるのであろうか？ この問題に対して、我々は次のようなモデルを考えている。ま

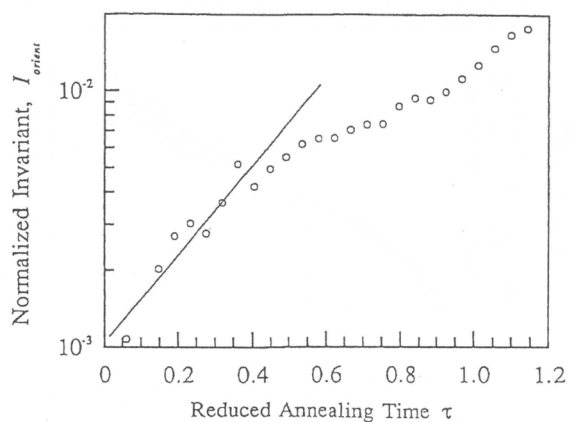


図12 結晶化誘導期における配向揺らぎの時間発展(Imai, et al.,²¹⁾)

ずアモルファス状態で凍結したランダムな非晶鎖がガラス転移温度より上の結晶化温度まで昇温されると、凍結が解除され、まずより安定なコンフォメーションへの変化、即ちゴーシュ→トランス転移がおこる。このようにしてセグメントの剛直性が増大するとある時点を境に排除体積効果によるセグメントの平行配向化が進む。この配向秩序化による密度揺らぎがある大きさまで成長すると、その中の高分子は鎖軸方向に動けるようになり活性化プロセスを経てパッキングを開始し、結晶核を形成するに至る。では、本当に分子鎖の剛直性は結晶化誘導期間で増大し、(15)式で示されるような平行配向化の条件を満たしているのであろうか？ これを知る為には、高分子の単分子鎖が結晶化過程においてどのように分子鎖形態を変えていくのかを知る必要がある。バルク固体中での単分子鎖の形態を知る最も直接的な方法は、中性子小角散乱の重水素化ラベル法である²²⁾。中性子はX線と異なり、原子核で散乱される為、重水素と軽水素でその散乱長に大きな違いが生じる。従って、重水素化高分子のマトリックス中に少量の軽水素化高分子を混ぜることにより軽水素化高分子の単分子鎖に対する散乱関数が容易に求まる（軽水素からは強い非干渉性散乱が発生する為、重水素化物をマトリックスにする）。得られた散乱関数をWorm-like Chain モデルで解析する事により、結晶化過程中的分子鎖の回転半径や剛直性の変化を得ることが出来る²³⁾。図13はこのようににして得られたPET単分子鎖からの散乱関数の結晶化誘導期での時間依存性をKratkyプロットの形で示したものである²⁴⁾。単分子鎖からの散乱関数は、小角散乱側の散乱曲線はガウス鎖に対する形で記述でき、高角側の散乱曲線は棒状分子からの散乱曲線で表され、定性的には両漸近形の交点から棒状セグメントの長さ（持続長）が、またガウス領域から回転半径が求まる。図中の矢印からもわかるように、結晶化誘導期間において、持続長はアモルファス状態から増加している。実際、SharpとBloomfieldが提出しているWorm-like Chain モデルに対する理論的な散乱関数²⁵⁾で実験曲線をフィットして求めた持続長の熱処理時間依存性を図14に示す。持続長は、初め1.20 nm のランダ

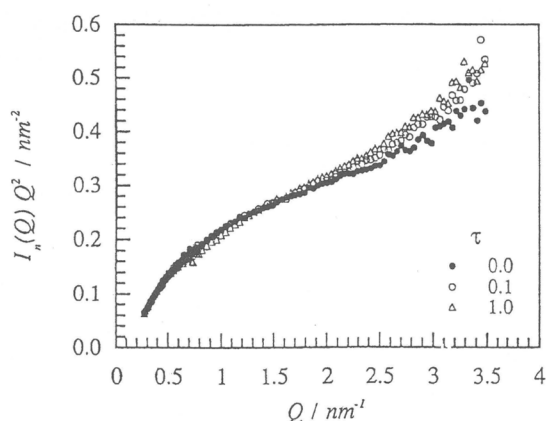


図13 結晶化誘導期における単分子鎖散乱関数の時間発展 (Kratky Plot) (Imai, et al.,²⁴⁾)

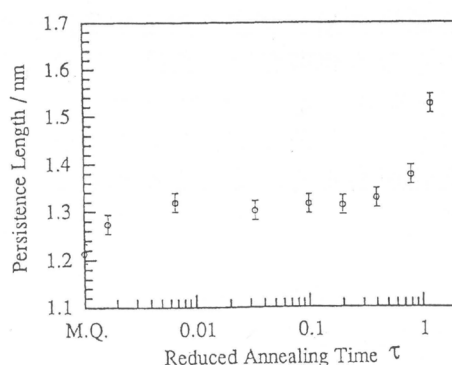


図14 結晶化誘導期における持続長の熱処理時間依存性 (Imai, et al.,²⁴⁾)

ムコイルに対応する値を示すが、誘導期の初期で1.33 nm まで増加した後、一旦プラトーを示し、誘導期間の最後の段階で再び増加し、誘導期間の最後の段階では1.6 nm程度にまで増加する。この最初の持続長の増大が平行配向化をもたらすものと考えられる。

この結果を用いて土井らの提案した条件(15)式について考えてみる。この条件を判定するのに必要な数値はセグメントの濃度・直径・長さである。セグメント濃度は系の密度とモノマーの分子量から、またセグメントの直径はその化学構造（例えば、PETの場合はベンゼン環の Van der Waals 半径）から計算することが出来る。従って、棒状セグメントの長さとして、中性子小角散乱実験で求めた持続長を用いると土井らの条件を判定出来る。まず、アモルファス状態に対して計算すると、セグメント濃度は $4.2 \text{ segments/nm}^3$ であり、これに対して臨界濃度は $5.2 \text{ segments/nm}^3$ で結局 $v < v^*$ となり平行配向化の条件は満たされない。従って、アモルファス状態では液晶化は起こらないのである。一方、熱処理が始まり、結晶化誘導期間になると持続長は1.33 nm まで増加する為、臨界濃度は $4.3 \text{ segments/nm}^3$ まで下がり、 $v \equiv v^*$ となる。従って土井らの条件が満たされて、分子鎖の平行配向化が進むものと考えられる。また、結晶化誘導期間の後期に観測されるさらなる持続長の増大は Flory のいう結晶化の第二段階である分子鎖セグメントの鎖方向のアジャストメントによる分子鎖パッキングの為であると考えられる。

すなわち、結晶化温度に達すると、まず非晶鎖のゴーシュ→トランス転移がおり、これによりセグメントの剛直性が増大する。この剛直性がある臨界値まで増大すると排除体積効果によるセグメントの平行配向化が進む。この配向秩序化による密度揺らぎがある大きさまで成長すると、その中の高分子は鎖軸方向に動けるようになり活性化プロセスを経てパッキングを開始し、結晶核を形成するという結晶化のイメージが現われる。このように見てくると、高分子の結晶化において分子鎖の配向が重要な役割を果たしていることが明らかとなる。実際、中性子小角散乱実験で求まるもう一つの重要な物理量である回転半径の熱処理時間依存性を同じPETの系で調べると、アモルファス状態から誘導期間・結晶化段階にわたってその値は殆ど変化しない。これは、従来の高分子の結晶化で観測されている結晶化の前後でその全体の分子鎖形態は殆ど変化しないという結果と一致する²⁶⁾。即ち、高分子がバルク状態で結晶化する時は、高分子鎖がもつ絡み合いの為、局所的にはセグメントが平行配向化し、結晶化へと進行するが、全

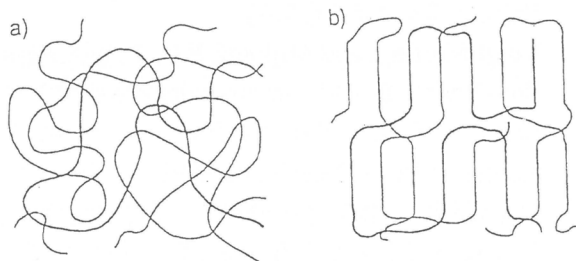


図15 高分子の熔融結晶化モデル
(Solidification Model : Stamm, et al.,²⁷⁾)

- (a) 熔融状態での分子鎖形態
- (b) 結晶状態における分子鎖形態

体としては絡み合いの為その形態は変化しないことになる。これは、まさにFischerらが提案しているSolidification Model²⁷⁾ (図15)と一致している。

4. おわりに

高分子の結晶化における秩序化過程の概要を我々の観点からまとめてみた。特に結晶化の前駆現象ともいえる結晶化誘導期に観測される秩序形成のダイナミクスは新しい考え方であるが、従来の結晶化の概念に配向という新たなオーダーパラメータを導入することにより、結晶化における構造形成がよりよく理解されることがわかる。同じような結晶化における前駆的な現象は高分子だけでなく金属²⁸⁾やコロイド結晶²⁹⁾でも報告されており、また結晶化以外の一次相転移でも誘導期間における構造形成が注目されている³⁰⁾。これらの研究に共通しているのは結晶化（一次相転移）の過渡期に中間状態とも呼べる構造を経る点であり、高分子の結晶化では、配向化された状態（液晶相？）が前駆構造として形成された後、分子鎖のパッキングが進むと考えられる。従って、高分子の結晶化を工業的に制御する場合も配向というパラメータは重要な働きをするものと考えられ、事実少しでも配向化された試料の結晶化速度は無配向のものに比べ非常に速いことが知られている。”いかにして絡まった一次元鎖が結晶化するのか？”という疑問を配向という観点から眺めるとこのようなダイナミクスが見えてくるが、新しい取り組みであるのでまだまだ不明な点も多い、読者の方々からのご意見を賜れば幸いである。

文献

- 1) 今井正幸、梶慶輔 表面 32, 436 (1994)
今井正幸、梶慶輔 高分子加工 44, 146 (1995)
- 2) Imai, M., Mori, K., Mizukami, T., Kaji, K., and Kanaya, T., *Polymer* 33, 4451, (1992)
- 3) Imai, M., Mori, K., Mizukami, T., Kaji, K., and Kanaya, T., *Polymer* 33, 4457, (1992)
- 4) Voigt-Martin, I and Mijlhoff, F.C. *J. Appl. Phys.* 46, 1165 (1975)
- 5) Wunderlich, B., "Macromolecular Physics" Vol. 2, Academic Press, New York, 1976
- 6) Kelton, K.F. in "Solid State Physics" Vol. 45, (Ed. Ehrenreich, H. and Turnbull, D.) Academic Press, New York, 1991
- 7) 高柳素夫 "高分子の物理" (日本物理学会編) 朝倉書店 (1963)
- 8) Lauritzen, J.I. and Hoffman, J.D. *J. Res. NBS.* 64A, 73 (1960)
- 9) Wakeshita, H. *J. Chem. Phys.* 22, 1614 (1954)
- 10) Imai, M., Kaji, K. and Kanaya, T. *Macromolecules* 27, 7103 (1994)
- 11) Komura, S., Osamura, K., Fujii, H. and Takeda, T. *Phys. Rev. B* 31, 1278 (1985)
- 12) Strobl, G.R. and Schneider, M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 18, 1343 (1980)
- 13) Flory, P.J. *Proc. Roy. Soc.* A234, 60 (1956)
- 14) Shimada, T., Doi, M. and Okano, K., *J. Chem. Phys.* 88, 2096, (1988)

- 15) Doi, M., Shimada, T. and Okano, K., *J.Chem.Phys.* **88**, 4070, (1988)
- 16) Shimada, T., Doi, M. and Okano, K., *J.Chem.Phys.* **88**, 7181, (1988)
- 17) Cahn, J.W. and Hilliard, J.E. *J.Chem. Phys.* **28**, 258, (1958)
- 18) Cahn, J.W. *J. Chem. Phys.* **42**, 93, (1965)
- 19) Stein, R.S. and Wilson, P.R. *J. Appl. Phys.* **33**, 1914, (1962)
- 20) Koberstein, J., Russel, T.P. and Stein, R.S. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 1719, (1979)
- 21) Imai, M., Kaji, K., and Kanaya, T. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4162, (1993)
- 22) 梶慶輔、秋吉恒和、福田猛 "中性子散乱"、"高分子の固体構造 I" 高分子実験学 16、共立出版 (1984)
- 23) Glatter, O. and Kratky, O. "Small Angle X-ray Scattering" Academic Press, London (1978)
- 24) Imai, M., Kaji, K., Kanaya, T. and Sakai, Y. *Phys. Rev. B* in press
- 25) Sharp, S. and Bloomfield, V.A. *Biopolymers* **6**, 1201 (1968)
- 26) Schelten et al., *Polymer* **17**, 751 (1976)
- 27) Stamm, M., Fischer, E.W., Dettenmaier, M., and Convert, P., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **68**, 263, (1979)
- 28) Fujita, H., *Proc. IVth Asia-Pacific Conf. and Workshop on Electron Microscopy* **215**, (1988)
- 29) Shatzel, K. and Ackerson, B.J. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 337 (1992)
- 30) Abe, H., Ishibashi, M., Ohshima, K., Suzuki, T., Wuttig, M. and Kakurai, K. *Phys. Rev. B* **50**, 9020 (1994)

高分子固体中における励起三重項エネルギー移動

山本 雅英, 伊藤紳三郎, 久田 研次

M. Yamamoto S. Ito K. Hisada

京都大学工学部高分子化学教室

1. 緒言

近年、光機能性高分子の研究が盛んに行われている。光と高分子との相互作用はわれわれの生活の中においてもいろいろな面で広くかつ深くかかわっている。植物の光合成、動物の視覚らは自然が造りだした極めて巧妙な光機能デバイスである。一方、人工的に合成された系では感光性樹脂、光電導性高分子などが広く使われている。これらの系において光機能を十分に利用するためには波長増感¹⁾、感度増感等の増感作用が重要となる。我々も感光性樹脂ポリビニルアゼビンの光架橋においてベンゾフェノンが効率のよい励起三重項増感剤になることを見出し、本講演会で報告した²⁾。ここでは光反応性高分子を設計するときの基礎となる励起三重項エネルギー移動に的をしぼって、高分子の特性とどのように関わるかを材料設計の観点から述べたい。

2. 励起三重項状態と励起エネルギー移動

芳香族分子は光励起されると励起一重項状態となる。これは基底状態に戻るか励起三重項状態に項間交差する。この励起三重項状態のエネルギー準位は励起一重項のそれとは交換相互作用のエネルギーの2倍だけ低い準位にあり、それだけ燐光の0.0遷移の波長は蛍光のそれに比べてレッドシフトしている。また励起三重項状態から基底状態への遷移はスピン禁制であり、その励起寿命は極めて長い。この長い励起寿命は $\mu\text{s} \sim \text{s}$ の時間範囲にあり、励起一重項状態のそれに比べて3~6桁長い。この長い励起寿命のために励起三重項状態は光反応において極めて重要となる³⁾。

励起エネルギー移動とは、光励起された分子 M^* が近くにある別の分子Aにその励起エネルギーを移し、自分は基底状態にもどる現象を言う。その結果、分子は動かずにエネルギーだけが空間的に移動することになる。弱い相互作用による励起エネルギー移動には、双極子-双極子相互作用による Förster 型と電子交換相互作用による Dexter 型のものがある。この電子交換相互作用による励起エネルギー移動には、励起一重項と三重項がともに考えられるが、(1)式の励起三重項状態のエネルギー移動が重要である。



このエネルギー移動の速度は(2)式で与えられる。

$$k = (2\pi/h) K J \exp(-2R/L) \quad (2)$$

ここで定数 K、L はドナー・アクセプター間での電子のトンネリングの容易さに関係する

パラメータである。 J は発光スペクトル $f_D(\bar{\nu})$ と吸収スペクトル $a(\bar{\nu})$ （両者とも波数単位で面積が規格化されている）の重なり積分であり（3）式で与えられる。

$$J = \int_0^\infty f_D(\bar{\nu}) a(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (3)$$

L は平均軌道半径と呼ばれ、波動関数の距離依存性を示す。普通、相互作用半径は0.5 - 1.5 nm程度^{4,5)}と、短距離相互作用であるため高分子系のように多数の発色団（クロモファー）が凝集した系で重要になる。

3. 高分子固体中における励起三重項エネルギー移動

高分子の側鎖に発色団を導入した共重合体の無定形高分子固体フィルム中における励起三重項の挙動について述べる^{6,7,8)}。

発色団としてカルバゾール基あるいはフェナントレン基を側鎖に有するメタクリル酸メチル系のランダム共重合体をラジカル重合により合成した。得られた共重合体の構造式を図1に、組成を表1に示す。カルバゾール基を有する共重合体 P(CzEMA-co-MMA)、およびフェナントレン基を有する共重合体 P(PhMMA-co-MMA) を溶液とし、脱気した封管中

表1 P(PhMMA-co-MMA) 膜および P(CzEMA-co-MMA) 膜の組成、
発色団間の平均距離 D と分子量 M_w

P(PhMMA-co-MMA)				
No	Ph conc. mol/l	Ph content mol%	$D^{1)}$ nm	$10^{-3}M_w$
1	0.09	0.78	2.63	130
2	0.42	3.76	1.58	150
3	0.85	8.18	1.25	120
4	1.27	13.1	1.09	130
5	1.67	18.6	1.00	120
6	2.05	24.7	0.93	150
7	4.31	100.0	0.73	190

P(CzEMA-co-MMA)				
No	Cz conc. mol/l	Cz content mol%	$D^{1)}$ nm	$10^{-3}M_w$
1	0.14	1.2	2.28	87
2	0.95	9.2	1.20	100
3	1.44	15.3	1.05	104
4	2.42	31.1	0.88	113

1) D は $D = n^{-(1/3)}$ で計算された。ただし n を単位体積当たりの発色団の数とする。

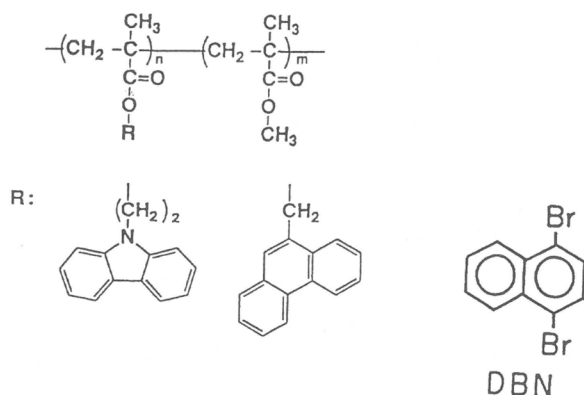


図1 ポリマー試料 P(CzEMA-co-MMA) および P(PhMMA-co-MMA) と励起三重項アクセプター 1,4-dibromonaphthalene (DBN)。

で石英セル上にキャストすることにより分光測定用のフィルムを調製した。また極低温における測定はクライオスタットを用いるため、試料フィルムはジクロロエタン溶液から石英基板上にキャストして作成し、室温で 24 時間および 110 °C で 12 時間減圧乾燥した。

発色団がフェナトレン (Ph) 基とカルバゾール (Cz) 基の試料についての蛍光スペクトルを図2に示す。Cz 基を有するポリマーについては、Cz 基の濃度が 1 mol L^{-1} 以上になると長波長に大きくシフトして振動構造が消えブロードな形に変化する。すなわ

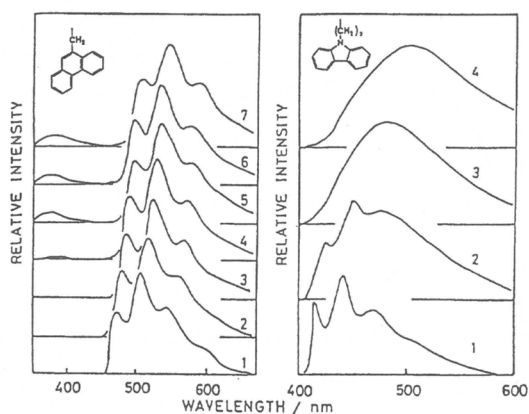


図2 77 K における P(PhMMA-co-MMA) 膜および P(CzEMA-co-MMA) 膜の蛍光スペクトル。P(PhMMA-co-MMA) : (1) 0.09, (2) 0.42, (3) 0.85, (4) 1.27, (5) 1.67, (6) 2.05, (7) 4.31 mol L^{-1} ; P(CzEMA-co-MMA) : (1) 0.14, (2) 0.95, (3) 1.44, (4) 2.42 mol L^{-1} 。

ち濃度が高くなるにつれて相互作用は強くなり、次第にエキシマーサイトが形成さる。同じ試料の励起一重項状態ではエキシマーの形成が見られないことから、エキシマーサイトの構造は、一重項と三重項では異なることを示している。Ph基を含む系ではCz基に比べて相互作用が弱く、スペクトルはその形状を保ったまま次第に長波長にシフトしていく。シフト幅はCzのエキシマーほど大きくなく、Ph基の試料では、発色団の相互作用によりエキシマーサイトではなく、浅いトラップ部位を形成することが分かる。その相互作用の強さは濃度が高くなるにつれて漸次強くなる。励起三重項状態についてみると、発色団の種類によりエキシマーサイトを形成する場合とトラップサイトを形成する場合がある。三重項エキシマーの構造については現在多くの研究者の関心事であるがまだ明確な答は出ていない。Cz基はイオン化ポテンシャルが低く、CT相互作用が大きいために発色団間相互作用が大きいのであろう。

つぎにこれらのポリマーに励起三重項アクセプターとして1,4-dibromonaphthalene (DBN) をドープした。DBNは励起三重項状態のCz基、Ph基の両者に対してアクセプターとして働く。いまCz基またはPh基を励起するとDBN基の増感発光がみられる。ナノ秒パルス光で励起すると増感発光の立ち上がりが数msの時間領域にみられる。図3はP(PhMMA-co-MMA) (Ph基 18.6 mol%) にDBN ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ドープし、Ph基を光励起したときのDBN発光の立ち上がり・減衰曲線である。DBN基の発光寿命(約5ms)はCz基(約8s)やPh基(約4s)の発光寿命に比べて十分短いのでこのDBNの増感発光の立ち上がり・減衰はポリマー発色団間での三重項励起子の移動を表しており、これを解析することにより発色団間での三重項励起子の移動速度を評価できる。

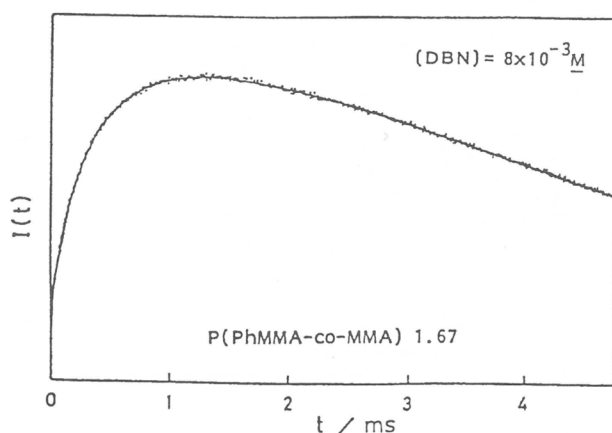


図3 P(PhMMA-co-MMA) 増感によるDBN 発光の立ち上がりと減衰、133 K。曲線は式 $I(t) \propto (1+C) \exp(-t/\tau_A) - [F \exp(-t/\tau_1) + (1-F) \exp(-t/\tau_2)]$ でシミュレーション。ここで $\tau_1 = 0.24 \text{ ms}$, $\tau_2 = 1.73 \text{ ms}$, $F=0.242$, $C=0.099$ 。

このようにして見積もったエネルギー移動の速度 R_{av} とアクセプター DBN 濃度との関係を図 4 に示す。この直線の勾配からエネルギー移動速度定数 (77 K) として Ph 基をもつポリマーでは $4.2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、Cz 基をもつポリマーでは $4.1 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値が得られた。Cz 基をもつポリマーの方が Ph 基をもつポリマーよりも約 10 倍程度移動速度が大きい。エキシマー部位に捕捉された励起子は動けないことは明かであり、従って Cz フィルムで観測している移動速度は捕捉されていない、動くことが可能な励起子のみを観測していることになる。実験結果は可動な励起子の移動速度が速いことを示している。Ph 基を有するポリマーでは励起子は浅いトラップに捕らえられるが、熱活性化により脱トラップを起こす。即ち浅いトラップサイトを励起子がトラップと脱トラップを繰り返しながらエネルギー移動を起こしていると考えられる。移動速度は脱トラップが律速であり、これがエネルギー移動速度を決めることになる。これらの系では図 4 に示すようにエネルギー移動速度は温度の上昇と共に増加し、脱トラップの過程が熱的な過程であることを示している。

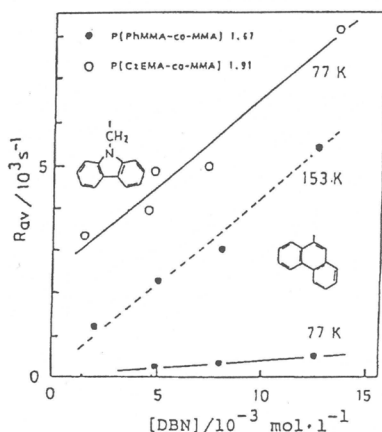


図 4 励起エネルギー移動速度 R_{av} の DBN 濃度依存性。

4. 高分子固体中における励起三重項状態のエネルギー分散と三重項エネルギー移動

前節では、無定形高分子固体中における発色団の三重項励起子の振る舞いの概略を述べた。側鎖に発色団をもつ多くの高分子固体では発色団が高分子の分子内および分子間を問わず密に充填されている。光により発色団が励起されると、それらの間の相対距離や配向に依存して相互作用が起こり、もともとの発色団固有のエネルギー準位が広がり（不均一幅）をもった局所状態を生じる（図 5）。光励起により生じた励起三重項励起子は効率よく媒体の中を移動するが、その移動過程はサイトエネルギーの分散のために熱活性化を含む “dispersive transport” となる⁹⁾。図 6 には極低温で観測されるフェナントレン高分子の燐光時間減衰を示した¹⁰⁾。45 K 以下の低温では各サイトに捕捉された励起子は移動

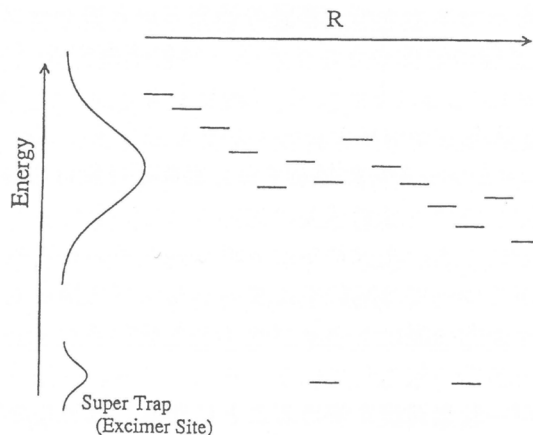


図5 励起発色団の局所状態のエネルギー分布。

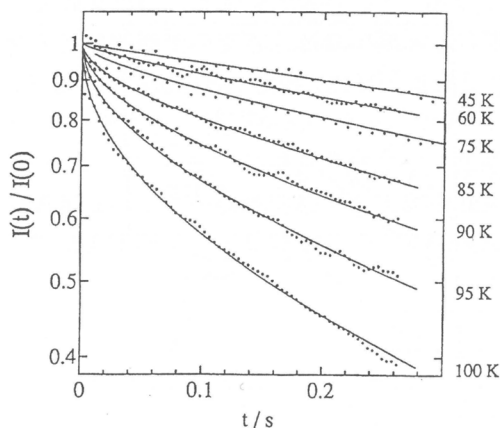


図6 Ph 基を18.6 mol%含む P(PhMMA-co-MMA) 膜の燐光の時間減衰。

できないため、固有の寿命により単一の指数関数形で減衰するが、60 K 以上では次第に曲がった減衰曲線となる。これは捕捉された励起子が熱励起されることによりホッピングを繰り返し、媒体中の消光サイトへ拡散できるようになるためである。このような移動過程は Bässler らの手法¹¹⁾を適用することにより理解することができる。

サイト i からサイト j へのホッピング速度 ν_{ij} は二つのサイトのエネルギー準位を e_i , e_j とすると (4), (5) 式のように表わされる。

$e_i < e_j$ のとき

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\gamma r_{ij}) \exp[-(e_j - e_i)/kT] \quad (4)$$

$e_i > e_j$ のとき

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-2\gamma r_{ij}) \quad (5)$$

ここで ν_0 、 γ はエネルギー移動の系により決まる定数、 r_{ij} はサイト間距離である。サイトのエネルギー準位をガウス分布として Monte Carlo 法により系全体のホッピング速度 $\nu(t)$ をもとめると

$$\nu(t) = \nu_0 (t/t_0)^{\alpha-1} \quad (6)$$

の形で表されるので励起発色団濃度を $D(t)$ とすると、観測される燐光時間減衰は (6) 式を含む微分方程式の解として求めることができる。

$$dD(t)/dt = -c\nu(t)D(t) - D(t)/\tau \quad (7)$$

ここで c は消光サイト濃度、 τ は励起寿命である。得られる時間減衰は図 6 に見られるような stretched exponential 型: $I \propto \exp(-Ct^\beta)$ となる¹¹⁾。

P(PhMMA-co-MMA) フィルムの燐光減衰曲線は、45 K 以下の温度では単一指数関数的に減衰したが、60 K 以上に昇温すると stretched exponential 型の減衰曲線へと変化した。これに対し P(CzEMA-co-MMA) フィルムの場合には、15 K において既に大きく曲がった stretched exponential 型の減衰であった。

P(PhMMA-co-MMA) および P(CzEMA-co-MMA) の時間分割燐光スペクトルでは、時間経過とともに発光強度の低下と長波長シフトが観察された。結果を図 7 (A), (B) に示す。スペクトルシフト量を第二ピークの波数で示した。時間経過によるシフト量は、高温になるほど大きくなった。その程度は P(PhMMA-co-MMA) に比べて P(CzEMA-co-MMA) の方が顕著であった。この結果は先に示したように P(CzEMA-co-MMA) のエネルギー分布は狭いが励起子の移動が速いため、速く深いトラップに捕らえられるためと考えられる。

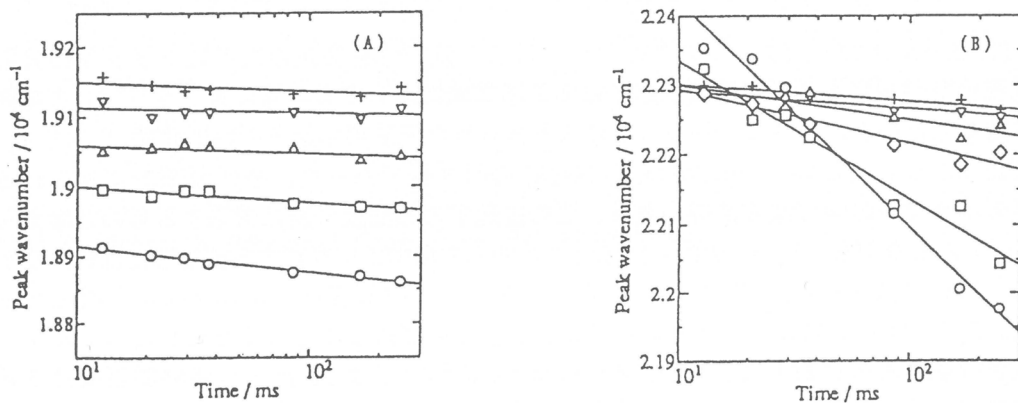


図 7 P(PhMMA-co-MMA) (Ph基18.6 mol%) 膜 (A) および P(CzEMA-co-MMA) (Cz基 9.2 mol%) 膜 (B) の燐光スペクトルシフトの時間依存性。(A): 15 K (+), 30 K (▽), 45 K (△), 60 K (□), 70 K (○); (B): 15 K (+), 30 K (▽), 40 K (△), 50 K (◇), 60 K (□), 70 K (○)。

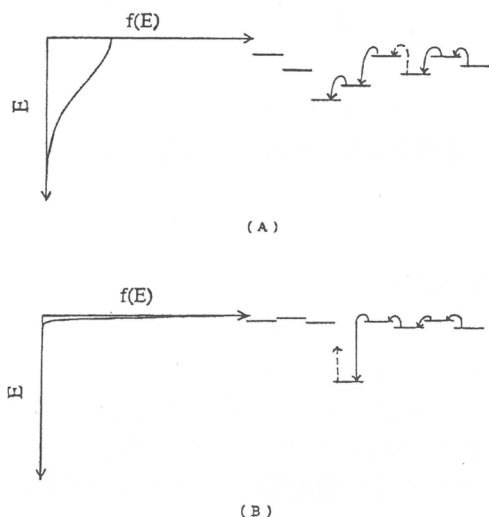


図8 P(PhMMA-co-MMA) (A) および P(CzEMA-co-MMA) (B)におけるサイトエネルギー (E) の分布関数 $f(E)$ の模式図。

エネルギー分散を持ったサイト間の励起エネルギーのホッピングに関して Monte Carlo シミュレーションを行うと、このスペクトルシフトは再現された。そのときのサイトエネルギーの分布 $f(E)$ は P(PhMMA-co-MMA) の場合は幅の広いガウス型の分布関数 (図8(A)) であるのに対し、P(CzEMA-co-MMA) においては、(8) 式のような高次のローレンツ型で表される鋭い分布関数 (図8(B)) となった。

$$f(E) = c / (1 + E^{2n}) \quad n = 1 - 6 \quad (8)$$

P(CzEMA-co-MMA) フィルム中においてはこの狭い分布関数のためにトラップの大部分は浅いレベルにあり、三重項励起子は極低温領域においても容易に脱トラップし広範囲に移動可能となる。シミュレーションにより得られた三重項励起子の移動距離は、15 K、励起後 25 ms において P(PhMMA-co-MMA) の約 3 倍であった。極低温領域にみられる両者のポリマーの蛍光減衰曲線の差は、この励起子の移動度の差に由来するものと考えられる。しかしながら、P(CzEMA-co-MMA) フィルム中に僅かに存在する孤立した深いトラップのために P(CzEMA-co-MMA) 中の励起エネルギーの移動度は、時間と共に急激に低下した。P(PhMMA-co-MMA) フィルム中では、数秒の時間域までゆっくりとしたエネルギー伝達が持続するのに対して、P(CzEMA-co-MMA) においては 25 ms 以降移動距離はほとんど変化せず、励起子は止まってしまう。三重項エネルギーの拡散挙動は二つの発色団において大きく異なったが、その原因として、特に極低温領域においては、発色団の種類および距離分布に由来するサイトエネルギーの分布の相違によることが分かった。

高分子固体中の励起三重項発色団は媒体高分子の熱運動、発色団間の距離・配向分布、

さらに励起分子自身のエネルギー分布を鋭敏に反映して、溶媒中とは異なる光プロセスをたどる。

5. 結語

無定形高分子固体中における励起三重項エネルギー移動を支配する因子を中心に述べた。高分子固体中における励起エネルギー移動はトラップの種類 (shallowまたはdeep) とその分布 (空間的、エネルギー的) により支配される。特に三重項状態では相互作用半径が短いためミクロな構造に支配されやすい。現在、無定形高分子のみならず高分子集合体構造の中で、より高度な機能を模索する研究が盛んに行われているが、このようなミクロに不均一な高分子固体中における光プロセスの特性を解明することがますます重要になると思われる。

引用文献

- 1) 田中秀明、矢部明、工業化学雑誌、**74**, 1707 (1971).
- 2) a) 山本雅英、伊藤紳三郎、足利一男、日本化学繊維研究所講演集、**45**, 33 (1988);
b) K. Ashikaga, S. Ito, M. Yamamoto, Y. Nishijima, Y. Wada, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **25**, 223 (1987).
- 3) J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London (1970), Chapt.6, Chapt.11.
- 4) H. Katayama, S. Maruyama, S. Ito, Y. Tsujii, A. Tsuchida, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3480 (1991).
- 5) H. Katayama, S. Ito, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10115 (1992).
- 6) S. Ito, H. Katayama, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **21**, 2456 (1988).
- 7) S. Ito, N. Numata, H. Katayama, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **22**, 2207 (1989).
- 8) H. Katayama, T. Tawa, G. W. Haggquist, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 1265 (1993).
- 9) H. Scher, E. W. Montroll, *Phys. Rev. B*, **12**, 2455 (1975).
- 10) 久田研次、伊藤紳三郎、山本雅英、*Polymer Preprints, Jpn.*, **44** [9], 1875 (1995).
- 11) R. Richert, H. Bässler, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3567 (1986).

グルコース濃度に応じてインシュリンを放出する タンパク質デバイスの設計と合成

今西 幸男, 伊藤 嘉浩, 山本 智義

Y. Imanishi Y. Ito T. Yamamoto

京都大学工学部材料化学教室

1. はじめに

高齢化時代を迎え、がん、糖尿病、脳・心筋梗塞、アルツハイマー病などの成人病の予防と治療に社会的関心が集まっている。とりわけ糖尿病は、潜在患者の多い病気として注目されている。糖尿病は基本的にはインシュリンが作られない「インシュリン依存型 (I 型)」と、インシュリンが少しは作られるが作用しない「インシュリン非依存型 (II 型)」の二つのタイプがある。II 型糖尿病の治療にはいくつかの経口投与剤が用いられているが、I 型糖尿病の治療はインシュリン注射しかないのが現状であり、現在、効果的な治療法を目指して、人工膵臓など多くの研究が活発に行われている。

人工膵臓の構築のために、これまでに大きく分けて 3 つのアプローチがなされてきた (Fig. 1)。¹⁾ 第一は、膵臓細胞あるいはインシュリン分泌細胞をマイクロカプセル化して免疫隔離するものである。第二は、グルコースセンサーの情報を元にマイクロ・コンピューターで必要量のインシュリン投与量を計算し、注射するものである。第三は、このグルコース・センサー機能とインシュリン放出機能を合わせ持つ分子システムである。この分子システムは、さらに情報置換型と情報変換型に分類できる。情報置換型では、レクチンやフェニルボロン基のような糖と錯体を形成するような化合物を用い、予め合成しておいたグルコース結合インシュリンと錯体を形成させておく。そこへ、グルコースが添加されると、グルコース結合インシュリンが置換され、錯体から放出されるというものである。情報交換型は、グルコースを基質とする酵素で、グルコースという化学物質信号を、pH 変化や電子伝達のような物理信号に変換して、物理信号応答性の分子システムと組み合わせたものである、我々はこれまでにより理想的なグルコースに応答してインシュリンを放出する分子システムを目指して研究してきた。

Artificial Pancreas

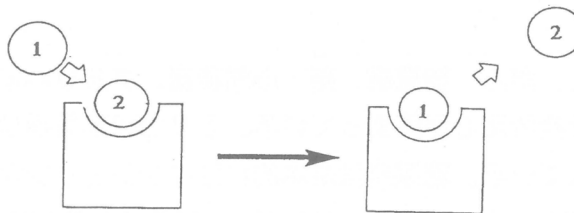
I. Immuno-isolation of pancreas cell by encapsulation

II. Electric combination of glucose sensor and insulin injector

Glucose Sensor $\longleftrightarrow$ Microcomputer $\longleftrightarrow$ Insulin Injector

III. Molecular system

a. Exchange-type



b. Transformation-type

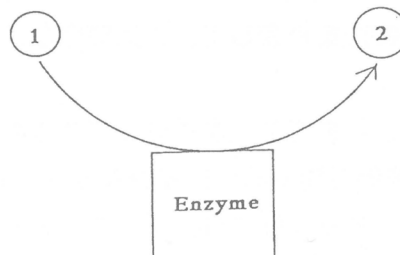


Fig. 1 Classification of ideas to construct artificial pancreas.

2. 化学バルブ

Fig. 2 には、最初に我々が合成した化学バルブ・システムを示す。ポリアクリル算をグラフト化した多孔性高分子膜にグルコース・オキシダーゼ(GOD)を固定化した。GODがグルコースを酸化してグルコン酸を産生すると、環境pHが低下する、すると、グラフト化ポリアクリル酸が収縮して孔を開き、インシュリンが透過できるようになるというものである。²⁻⁴⁾ Fig. 3 は、グルコース添加に伴ってインシュリン放出が増加したことを示す結果である。以前、カチオン性官能基を有するpH応答性ハイドロゲルが合成された。¹⁾ この場合は、GODの反応によりpHが低下し、ハイドロゲルが膨潤し、インシュリンがゲル中を拡散しやすくなり、放出されてくるというものであった。しかしながら、この場合は、インシュリンは高分子間を拡

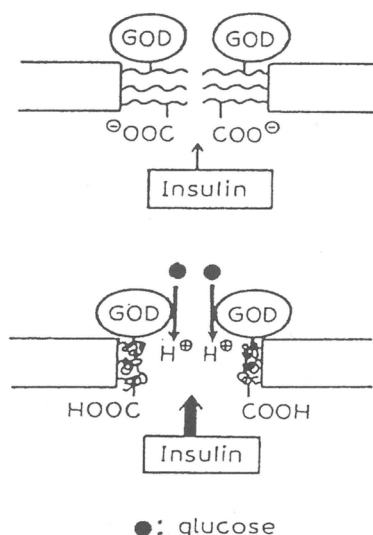


Fig. 2 Principles of controlled release system on insulin: GOD, glucose oxidase. Above: in the absence of glucose, the chains of poly(acrylic acid) grafts are rod-like, lowering the porosity of the membrane and suppressing insulin permeation. Below: in the presence of glucose, gluconic acid produced by GOD protonates the poly(acrylic acid), making the graft chains coil-loke and opening the pores to enhance insulin permeation.

散する必要があった。化学バルブのように孔を拡散する場合は、ゲル内拡散の場合に比べて応答性が早くなった。¹⁾

3. 膜デバイス

このような化学バルブでも、まだ孔を拡散する必要があり、グルコースが存在しない場合にも、完全

にインシュリンの放出を断つことには困難がある。そこで、次にFig. 4のような膜デバイスを考案した。^{5, 6)} グルコース応答性酵素には、グルコース・オキシダーゼ (GDH) を選んだ。これは、GDHは表面近傍に活性部位を有し、補欠分子NADやFADの存在下で容易に分子外へ電子伝達ができるからである。

この膜デバイスは、基本的にはインシュリンをジスルフィド結合を介して不溶性担体に結合して、グルコースに応答したGDHの酸化反応、それに伴う還元反応により分子鎖を切断してインシュリンを遊離させようとするものである。Fig. 4のtypeAでは、補欠分子NADとFADは固定化し、GDHは固定化しない場合を、typeBでは全てを固定化した場合を示している。これらのシステムは、グルコース添加に

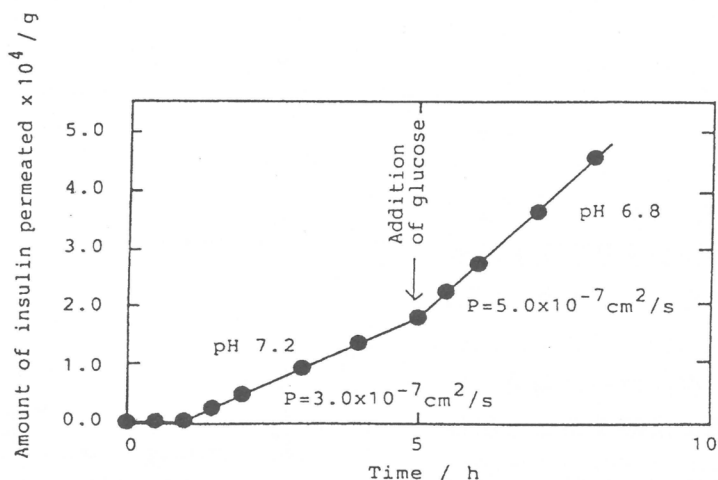


Fig. 3 Permeation of insulin through poly(acrylic acid)-grafted membrane in 0.1 M Tris-HCl-buffered solution. The concentration of added glucose is 0.2 M.

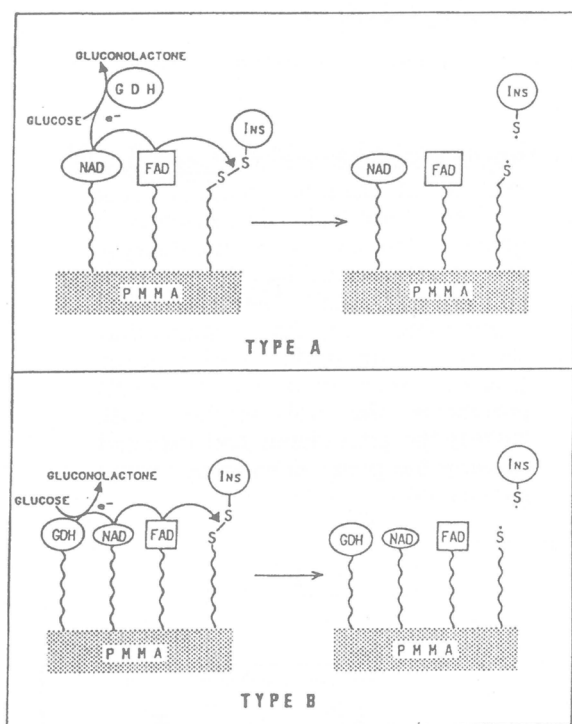


Fig. 4 Design of glucose-sensitive insulin releasing membrane system based on redox reaction. Ins, insulin; S-S, disulfide bond of 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid) (DTNB); GDH, glucose dehydrogenase.

に伴い、Fig. 5に示すようにインシュリンをすばやく放出した。また、GDH固定化膜のほうが、より低いグルコース濃度でも鋭敏に応答することがわかった。これは、共固定化により電子伝達効率が向上したためと考えられる。この膜デバイスの応答性はグルコースに特異的で、マルトースやガラクトースには応答しなかった。

4 酵素デバイス

この膜デバイスの効率をさらに高めるために、

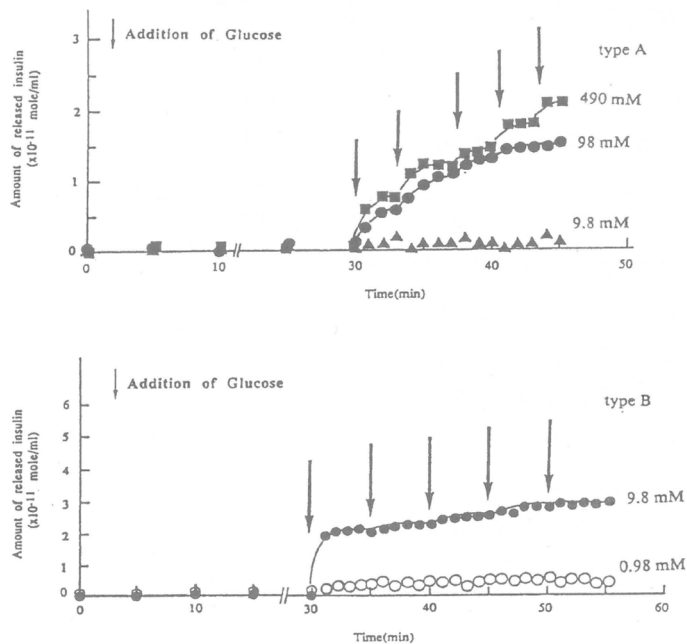


Fig. 5 Release of insulin from composite membrane devices (types A and B) in response to various concentrations of glucose.

システムを一分子上に一体化した酵素デバイスを合成した。Fig. 6に示すように GODにジスルフィド結合を介してインシュリンをカップリングした。GDHと異なり、GODは分子内部にFADを有し、FAD添加の必要がなく、尿素処理により酵素活性部位近傍に化学修飾により導入できることが知られている。

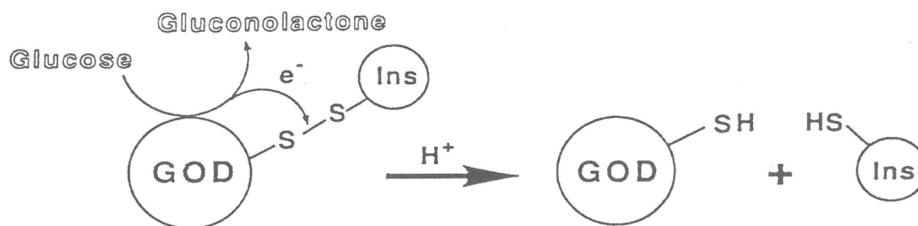


Fig. 6 Insulin-releasing mechanism of the protein device in response to glucose addition, Ins representing insulin.

合成方法をFig. 7に示す。メタノール中での反応により約55%のインシュリン中のカルボキシル基がエステル化された。5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)(DTNB)をインシュリンに結合する際、インシュリンとDTNBのモル比が1/5の場合には硫黄含有率が3.36%となり、インシュリンの3つのアミノ基のうちの2つが反応に用いられていることがわかった。このように合成したDTNB結合インシュリン

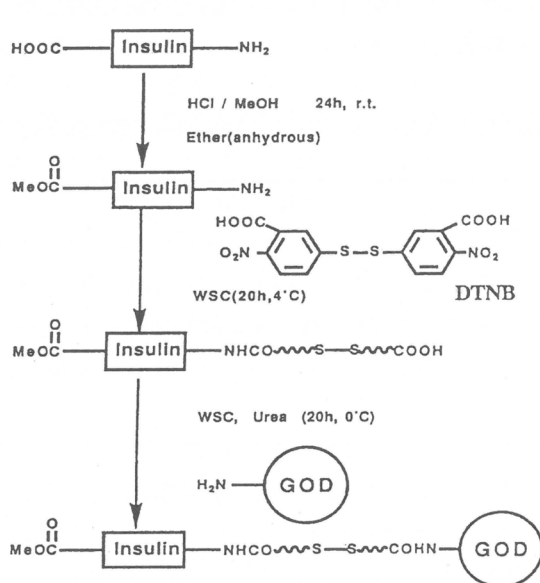


Fig. 7 Synthetic scheme of the enzyme device.

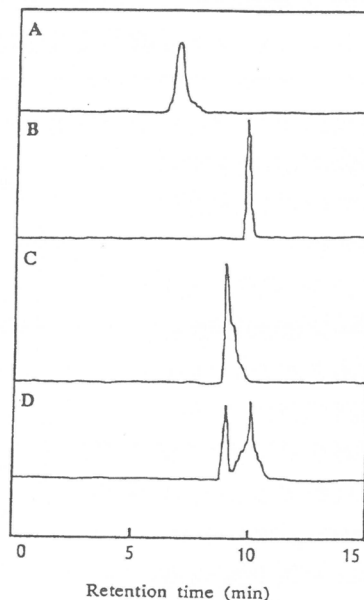


Fig. 8 HPLC diagram of unmodified GOD(A), untreated insulin(B), insulin/GOD hybrid(C), and insulin/GOD hybrid + glucose(D).

をGODにいくつかの条件下でカップリングした。結果をTab. 1に示す。デバイスの組成は仕込み比や尿素処理の有無によって変化した。

Table 1 Properties of Insulin/GOD hybrids

Sample	Ins/GOD in feed (mol/mol)	Urea treatment	Ins/GOD in hybrid (mol/mol)	Insulin release/ glucose addition ^a) (%)
1	10/1	+	6/1	7.5
2	3/1	+	2/1	6.0
3	3/1	-	1/1	4.5

a) The value means the molecule number of insulin released by 100 molecules of added glucose.

酵素デバイスのグルコース添加前後のHPLC溶出パターンをFig. 8に示す。グルコース添加により新たなピークの出現が観測された。溶出時間が未修飾インシュリンにほぼ近いことから、放出インシュリンであろうことが推測された。僅かに溶出時間が異なるのは、放出インシュリンがDTNBの分解物である2-ニトロ-5-メルカプト安息香酸を有しているためと考えられる。インシュリンのA鎖とB鎖の溶出時間はインシュリンより著しく延長されることが知られており、インシュリン内部のジスルフィド結合の切断は起こっていないことがわかった。また、放出インシュリンが生来のインシュリンの約80%の生物活性を有していることから、放出のための切断反応以外は起こっていないことが示唆された。

インシュリンはグルコース添加後直ちに放出された。種々の濃度のグルコース添加後30分間で放出されたインシュリン量をFig. 9に示す。グルコース濃度の増加とともにインシュリンの放出量は増加した。しかしながら、放出速度に変化はな

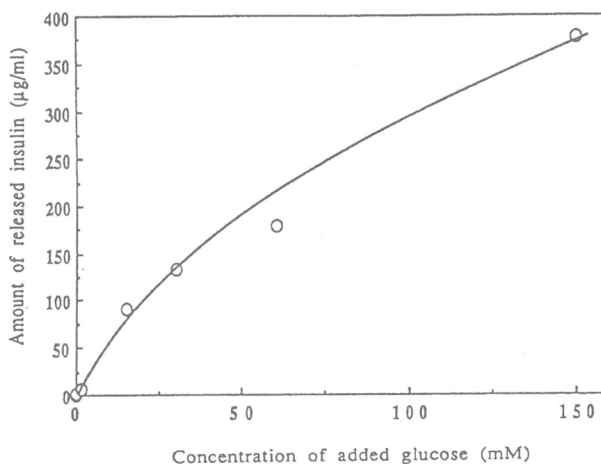


Fig. 9 Release of insulin from the insulin/GOD hybrid in response to different concentrations of glucose addition.

かった。

Fig. 10には、合成したいくつかの酵素デバイスからのインシュリン放出を調べた結果を示す。デバイス内のインシュリン含有量が多いほど、同量のグルコースに対して多くのインシュリンを放出した。しかしながら、Tab. 1の最後のコラムに示されるように、インシュリンの

放出の効率は含有量が高いほど減少した。サンプル1と2では1個のジスルフィド結合を切断するのに、サンプル3に比べて、各々3.6、1.5倍量のグルコースを必要とした。この相違は、多くの高分子量のインシュリンをタンパク質GOD内に組み込むことにより、変性が生じたためと考えられた。

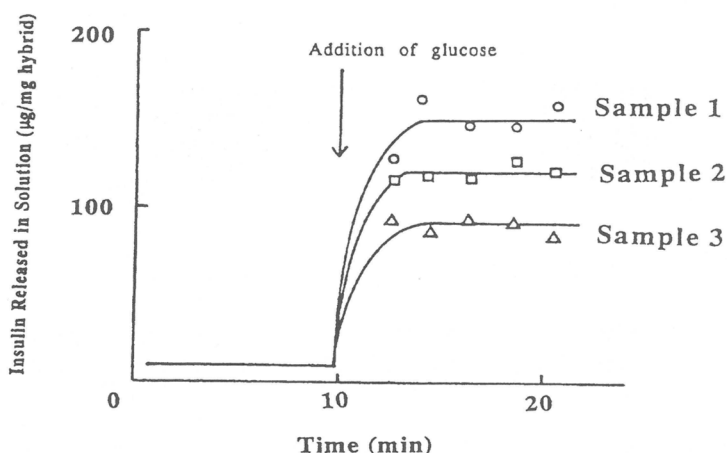


Fig. 10 Insulin release from enzyme devices by addition of 2 mM glucose.

5 インテリジェント酵素デバイス

4節で合成された酵素デバイスは、速やかにグルコースに応答してインシュリンを放出した。そして、Fig. 9に示すように、グルコース濃度の増加に伴い単調にインシュリンの放出量が増加した。しかしながら、生体内では、血糖値（グルコース濃度）が低い場合にはインシュリンの放出は抑制される必要がある。そうでないと、異常な低血糖状態に陥ることになる。そこでここでは、低グルコース濃度では、インシュリン放出が抑制され、高グルコース濃度でのみインシュリン放出が生じるようなタンパク質デバイスを考案した（Fig. 11）。これは、インテリジェント材料に要求される3つの機能、センシング（情報受容）、プロセッシング（情報処理）、アクティング（情報応答）のうち、十分な検討がこれまでなされていなかったプロセッシング機能を付与した酵素デバイスを作製することになる。

これは、GODに対して競争阻害剤として働くグルカールをポリサルコシン・スパーサーを介して結合させ、低グルコース濃度でのGODのグルコース反応を抑制しようとするものである。

まず、グルカールの6位の水酸基にエステル結合でアラニンを結合した。アラニンのアミノ基を開始剤としてサルコシンNCAを重合させた。nmr測定から、ポリサルコシングラフトの重合度は8及び13量体であることがわかった。このポリサルコ

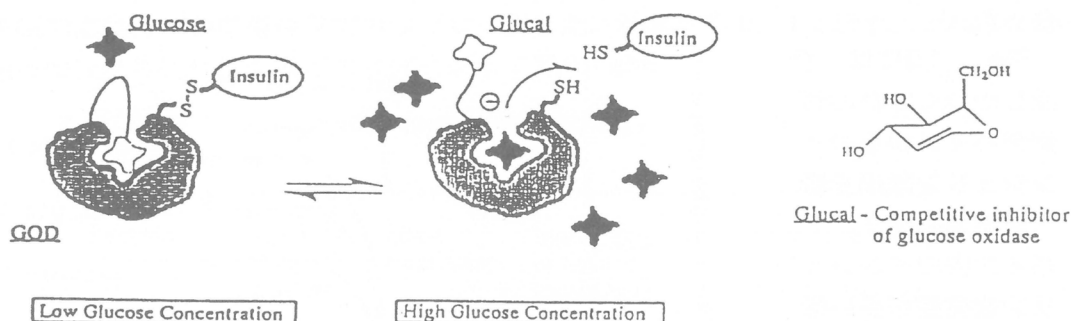


Fig. 11 Design concept of intelligent enzyme device. At low glucose concentration linked glucal inhibits glucose oxidation by GOD, and at high glucose concentration glucose is oxidized by GOD.

シンをスペーサーとして、種々の割合のグルカルをグルコース・オキシダーゼに結合した。さらに、この修飾酵素に、5,5'-ジチオビス-(2-ニトロ安息香酸)を介してインシュリンを結合し、タンパク質デバイスとした。

Fig. 12には、8量体ポリサルコシンを介してグルカルを結合させた場合のデバイスからのインシュリン放出量を、種々のグルコース濃度において定量し、グルカルを結合していないデバイスからの放出量を100%として、相対値を示した。グルコース濃度50mM以下では、インシュリン放出は抑制され、50mMより高いグルコース濃度では、阻害剤のない場合と同程度の放出が観測された。また、グルカル結合デバイスからのインシュリン放出は、グルカル溶液を添加した場合より抑制される傾向にあった。これは、阻害剤をスペーサーを介して結合することにより、酵素近傍の局所濃度が上昇したためと考えられる。

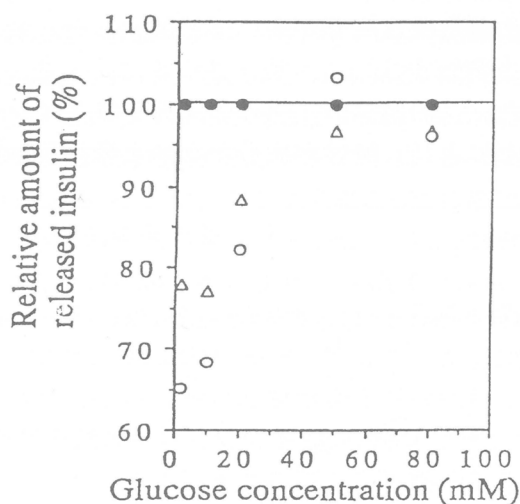


Fig. 12 Relative amount of insulin released from (●) Insulin-GOD-(Sar)₈, (△) Insulin-GOD-(Sar)₈ + 100 mM glucal, and (○) Insulin-GOD-(Sar)₈-glucal guring 30 min after addition of glucose. (Sar)₈ represents polysarcosine spacer.

参考文献

- 1) Y. Ito, "Synthesis of Biocomposite Materials," ed by Y. Imanishi, CRC Press, Boca Raton, 1992, p.137.

- 2) Y. Ito, S. Kotera, M. Inaba, K. Kono, and Y. Imanishi, *Polymer*, **31**, 2157 (1990)
- 3) Y. Ito, M. Inaba, D. J. Chung, and Y. Imanishi, *Macromolecules*, **25**, 7313(1992)
- 4) Y. Ito, M. Casolaro, K. Kono, and Y. Imanishi, *J. Control. Rel.*, **10**, 195 (1989)
- 5) Y. Ito, D. J. Chung, and Y. Imanishi, *Artif. Org.*, **14**, 234 (1990)
- 6) D. J. Chung, Y. Ito, and Y. Imanishi, *J. Control. Rel.*, **18**, 45 (1992)
- 7) Y. Ito, D. J. Chung, and Y. Imanishi, *Bioconj. Chem.*, **5**, 84(1994)
- 8) D. J. Chung, Y. Ito, and Y. Imanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1468(1994)
- 9) Y. Ito and Y. Imanishi, "Polymeriz Drugs and Drug Administration," ed by R. Ottenbrite, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1994, p.47.

定ひずみ速度における高分子溶融物の伸長流動挙動の測定

升田利史郎, 高橋 雅興

T. Masuda M. Takahashi

京都大学工学部材料化学教室

1. 緒 言

高分子溶融物の伸長流動挙動に関しては、その学問的・工業的重要性にも関わらず、系統的な研究が少なく不明の点が多い。本研究は次の三つを目的として行った。(1)一軸伸長と二軸伸長の両方の実験を行い、伸長粘度挙動の違いを明らかにする。(2)伸長粘度に与える分子量分布の影響を明らかにする。(3)伸長流動下における高分子鎖の配向と伸長を考察する。

2. 実 験

2.1 試料

分子量分布の狭い試料から順に、ポリスチレンPS50124、PS606、ポリプロピレンPP1となっている。表1に各試料の重量平均分子量Mw、分子量分布の指標Mw/Mn、およびPP1の融点Tmを示す。

表1 各試料の平均分子量とポリプロピレンPP1の融点

Sample	Mw/10 ⁴	Mn/10 ⁴	Mw/Mn	Tm/°C
PS50124	25	21	1.1	
PS606	18	7.2	2.5	
PP1	45	7.3	6.2	157.7

Mwの値は十分高く、いずれもよくからみ合った系である。

2.2 一軸伸長流動の測定

一軸伸長流動の測定は当研究室において試作した^{1),2)}一軸伸長レオメーターを用いて行った。このレオメーターは回転クランプを用いるMeissner型の装置であり、比較的簡単な機構でひずみ速度一定の理想変形を与えることができるものである。ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、丸棒に成形した試料の直径dの時間変化を実測して求めた。すなわち、 d_0 を変形前の直径とすれば $\dot{\epsilon}$ は次式より求まる。

$$\dot{\epsilon} = -2 \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{d}{d_0} \right) \quad (1)$$

重力、慣性力、界面張力などの寄与が無視できる場合は、測定された張力Fをそのときの断面積Aで割ったものを、真の伸長応力 σ_E とすることができる。伸長粘度 $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ は

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}) = \sigma_E(t, \dot{\epsilon}) / \dot{\epsilon} \quad (2)$$

より求まる。

2.3 二軸伸長流動の測定

二軸伸長流動の測定には岩本製作所製の二軸伸長レオメーターBE-100を用いた。この装置は潤滑剤を塗布した平行円板で試料を圧縮する潤滑圧縮流動法によって理想的二軸伸長流動を実現するものである³⁾。ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_B$ は円盤状試料の厚み h の時間変化を測定することによって得られる。

$$\dot{\epsilon}_B = -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{h}{h_0} \right) \quad (3)$$

慣性力と界面張力の寄与が無視できるときは、測定された張力 F をそのときの断面積 A で割ったものを、真の伸長応力 σ_B とすることができる。二軸伸長粘度 $\eta_B^+(t, \dot{\epsilon}_B)$ は

$$\eta_B^+(t, \dot{\epsilon}_B) = \sigma_B(t, \dot{\epsilon}_B) / \dot{\epsilon}_B \quad (4)$$

より求まる。

3. 結 果

3.1 一軸伸長流動

ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ が十分小さいとき、一軸伸長粘度 $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$ は $\dot{\epsilon}$ によらず線形粘弾性範囲のせん断粘度 $\eta^+(t)$ の3倍になる。図1 (PS50124)および図2 (PS606)に示すように、ひずみ速度の増加と共に一軸伸長粘度はこの線形カーブから立ち上がる。

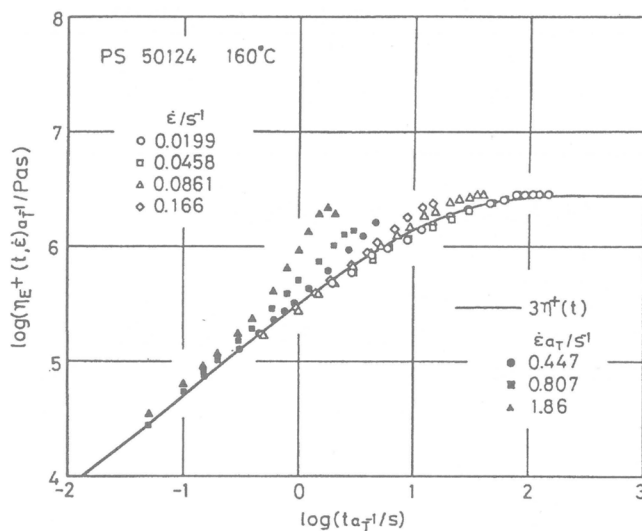


図1 分子量分布の狭いポリスチレンPS50124の一軸伸長粘度

この現象をStrain-hardeningと呼ぶ。このStrain-hardeningの原因は、後で述べるようにからみあい系における高分子鎖の伸長（からみあい点間鎖の伸長）であると考えられる。

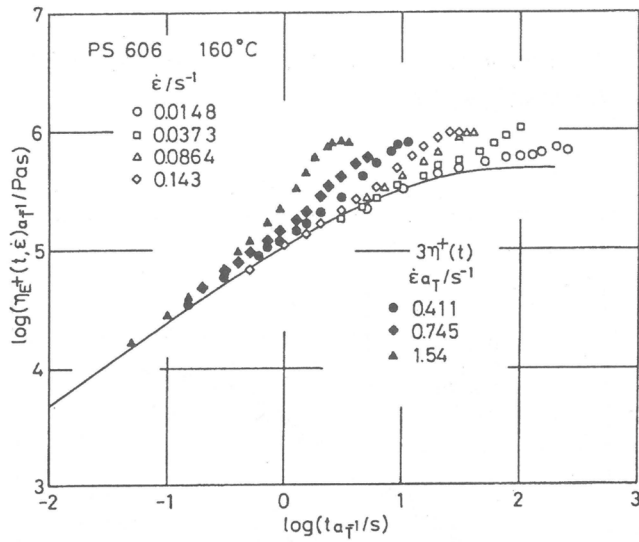


図2 分子量分布の広いPS606の一軸伸長粘度

高分子鎖が縮む速度より速いひずみ速度で伸長すると伸長粘度は急激に立ち上がるものと思われる。実用的には、伸長粘度の立ち上がりが大きいほどブロー成形性が良いことが知られている。図3に示すのは、さらに分子量分布の広いポリプロピレンPP1の一軸伸長粘度である。PP1においては、一軸伸長粘度の立ち上がりがさらに大きくなる。このような立ち上がりの定量的な比較は後で行う。

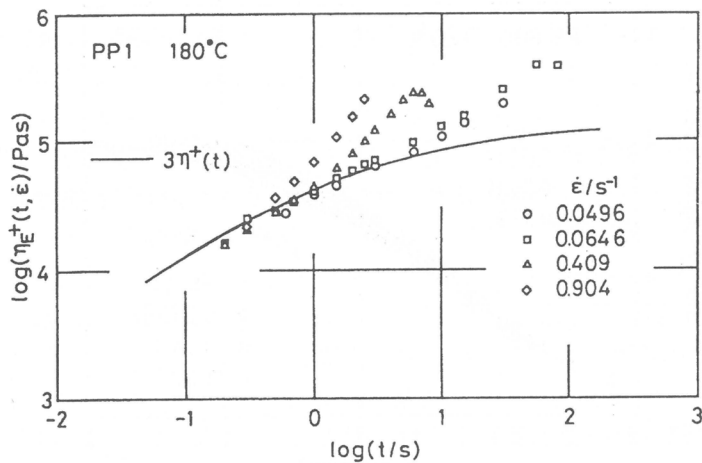


図3 ポリプロピレンPP1の一軸伸長粘度

3.2 二軸伸長流動

図4 (PS50124)、図5 (PS606)および図6 (PP1)にそれぞれ図1～図3の試料に対する二軸伸長粘度 $\eta_B^+(t, \dot{\epsilon}_B)$ の実験結果を示す。

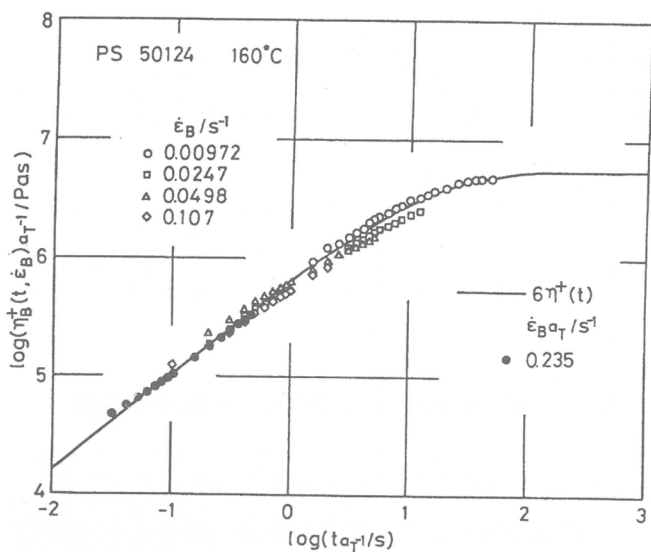


図4 分子量分布の狭いポリスチレンPS50124の二軸伸長粘度

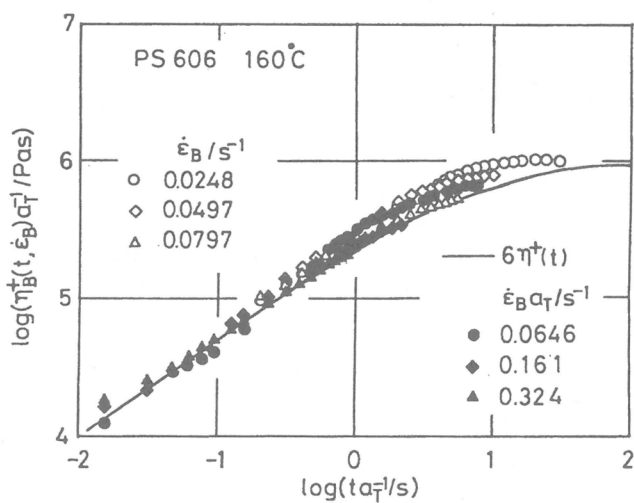


図5 分子量分布の広いポリスチレンPS606の二軸伸長粘度

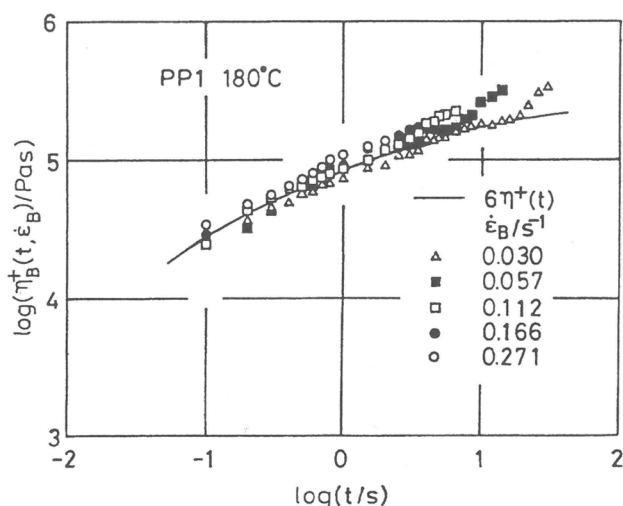


図6 ポリプロピレンPP1の二軸伸長粘度

分子量分布の狭いポリスチレン場合は二軸伸長粘度の立ち上がりが無く、むしろ線形粘弾性の立ち上がり曲線 $3\eta^+(t)$ より低くなってstrain softeningの現象が見られる。分子量分布の広いポリスチレン場合は伸長粘度に若干の立ち上がりが見られるが、長時間側の伸長粘度はひずみ速度と共に減少する。さらに分子量分布の広いポリプロピレンPP1の場合は、一軸伸長と同様な粘度の立ち上がりが見られる。PS、PPいずれの試料も、二軸伸長粘度の立ち上がりは一軸伸長粘度の立ち上がりより小さい。

4. 考 察

狭い分子量分布をもつ試料の場合は、せん断大変形に対する応力緩和の実験を行うことによって、種々の緩和時間を知ることができる。図7にPS50124の緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ の実験データを解析した結果を示す³⁾。二つの緩和機構の存在を明らかにするために、いくつかのひずみ γ で得られた緩和弾性率のデータを縦に移動して線形の緩和弾性率 $G(t)$ に重ね合わせてある。特性緩和時間 τ_k より長時間側では、緩和弾性率のデータが重なり合う。まず、長時間端のデータより最長緩和時間 τ_d が求まる。この時間は実験結果より直接求まる長時間側の平均緩和時間 $\eta_0 J_e^0 (= \tau_0)$ の2倍程度の時間である。一方、短時間側のデータに土井—Edwards理論⁴⁾を適用することによって緩和時間 τ_{eq} が求まる。短時間側の非線形緩和挙動を特徴づけるこの τ_{eq} は、伸長した鎖が平衡長さまで戻る収縮時間として説明されている。図7に示すように、 τ_{eq} は一次元Rouse鎖のコンフォメーションの緩和時間^{5,6)} τ_{CR} に近い。このことは、 τ_{eq} がからみ合いの束縛をほとんど受けない分子鎖方向の（収縮）運動の緩和時間であることを意味している。

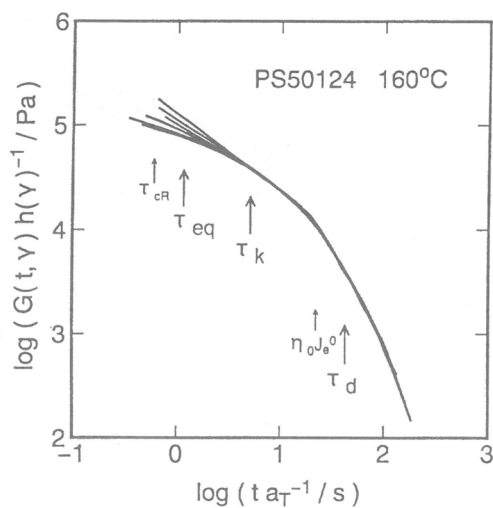


図7 大変形応力緩和における弾性率から求まる種々の緩和時間

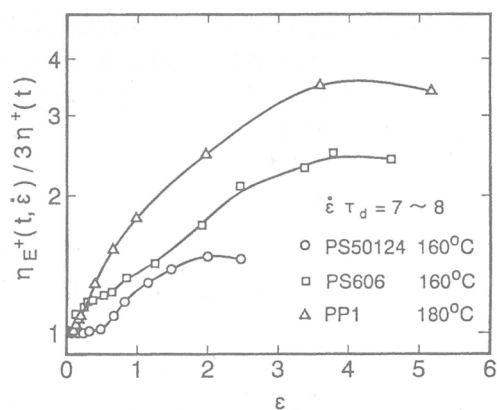


図8 一軸伸長粘度の立ち上がり量に与える分子量分布の影響

流動下の高分子鎖の挙動は鎖の緩和速度 τ_d^{-1} 、 τ_{eq}^{-1} と外部変形速度の関係で決まると考えられる。 τ_d^{-1} が鎖の配向緩和速度、 τ_{eq}^{-1} が収縮速度として多くの粘弾性結果が説明できるものと思われる。一軸伸長流動の場合は、 $\dot{\epsilon} > \tau_d^{-1}$ で伸長粘度が $3\eta^+(t)$ から立ち上がりはじめ、 $\dot{\epsilon} > \tau_{eq}^{-1}$ では鎖が伸長され伸長粘度が大きく立ち上がる（発散する）と予想され

る。PS50124の場合、図7から求まる τ_d と τ_{eq} はそれぞれ42.7sと1.16sであり、図1の結果はこの予想と一致する。

一軸伸長粘度の立ち上がり量 $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})/3\eta^+(t)$ の比較は、同一の内部ひずみ状態において行わないと意味がない。 τ_d を最長緩和時間として、内部ひずみは(あまりひずみ速度が高くなければ) $\dot{\epsilon}\tau_d$ の関数と考えられる。これは、 $\dot{\epsilon}$ なる外部変形速度下で、分子鎖がその寿命 τ_d の間変形を受けて内部ひずみが $\dot{\epsilon}\tau_d$ になると考えるとわかりやすい。ほぼ同一の $\dot{\epsilon}\tau_d$ の条件で、立ち上がり量に与える分子量分布の影響を見たのが図8である。この図より、立ち上がり量が分子量分布と共に大きくなることがわかる。ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ がさらに高いところでこのような比較をするのは非常に難しい。このときは、同一の換算ひずみ速度 $\dot{\epsilon}\tau_{eq}$ で比較する必要があるが、分子量分布が広い試料では、 τ_{eq} を求めるのが困難である。

5. 結 論

分子量分布が異なるポリスチレンとポリプロピレンの溶融物を用いて、一軸および二軸伸長流動の実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 線形粘弾性カーブからの一軸伸長粘度の立ち上がりは、分子量分布が広くなると共に大きくなる。
- (2) 各試料において、二軸伸長粘度の立ち上がりは一軸伸長粘度の立ち上がりより小さい。
- (3) ひずみ速度が高分子鎖の配向緩和速度 τ_d^{-1} より大きくなると一軸伸長粘度が立ち上がりはじめ、収縮緩和速度 τ_{eq}^{-1} より大きくなると立ち上がりが急に大きくなる。

参考文献

- 1) T. Masuda, M. Takahashi, H. Ohno, and L. Li, *J. Soc. Rheol., Japan*, 16, 111 (1988).
- 2) L. Li, T. Masuda, and M. Takahashi, *J. Rheol.*, 34, 103 (1990).
- 3) M. Takahashi, T. Isaki, T. Takigawa, and T. Masuda, *J. Rheol.*, 37, 827 (1993).
- 4) M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamic," Clarendon, Oxford, 1986. Chap. 7.
- 5) K. Osaki, K. Nishizawa, and M. Kurata, *Macromolecules*, 15, 1068 (1982).
- 6) E. V. Menezes and W. W. Graessley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 1817 (1982).

両親媒性ブロックポリマーの水溶液中におけるミセル形成挙動

山岡 仁史, 松岡 秀樹, 須丸 公男, 花田 暁
H. Yamaoka H. Matsuoka K. Sumaru S. Hanada
京都大学工学部高分子化学教室

1. はじめに

自然界に存在する生物のほとんどは、たとえば細胞の脂質二重層膜などのように何らかの形で親水性と疎水性の単位から構成される組織を有し、それらの生命現象および進化過程には親水性基と疎水性基との相互作用が重要な役割を担っている。

両親媒性ブロックポリマーは、高分子量の親水基部分と疎水性部分がブロック状に結合されたポリマーであり、その特性から高分子界面活性剤とも呼ばれるが、その乳化作用や凝集状態については未知の問題が多いので、それらの詳細を検討する意義は大きい。¹⁻³⁾ さらに、両親媒性ブロックポリマーは、上に述べた親水性・疎水性相互作用を定量的に評価するためのモデルとなり得るので、この観点から検討することも興味深いことである。

本研究においては、親水性基と疎水性基の長さや組成比を任意に調節した両親媒性ブロックポリマーを新たに合成し、それらの水溶液中におけるミセル形成の挙動を主として小角X線散乱法 (SAXS) および小角中性子散乱法 (SANS) を用いて解析した。

2. 実験

試料として用いた両親媒性ブロックポリマーは、最近開発されたリビングカチオン重合法によって合成した。⁴⁾ まず、2-アセトキシビニルエーテル (AcOVE) の単独重合を行い、重合収率が 95 % 以上になった時点で、2-フェノキシエチルビニルエーテル (PhOVE) を添加することにより第2段目の重合を進行させ、前駆体ブロックポリマーを得た。この後、AcOVE 鎖の部分をアルカリ加水分解することにより、親水性の2-ヒドロキシエチルビニルエーテル (HOVE) 鎖に変換し、図1に示す両親媒性ブロックポリマーを合成した。また、SANS 測定のための試料として、PhOVE 鎖のフェニル基部分を重水素化したブロックポリマーも合成した。ここで、各モノマーの添加量を適当に調節することによって、親水性鎖 (HOVE) と疎水性鎖 (PhOVE) の組成比 (m: n) を変化させることが可能であった。本研究においては、典型的な例として、親

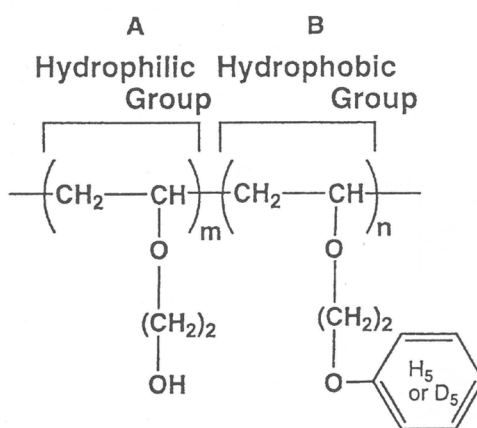


図1 両親媒性ブロックポリマーの構造式

水性鎖の長さが同じで疎水性鎖の長さの異なるポリマーA (m:n = 50:10) および ポリマー B (m:n = 50:30) の場合について報告する。

SAXS測定は、理学電機製X線散乱測定装置⁵⁾により行い、SANS測定は、東京大学物性研究所附属中性子散乱研究施設のSANS-U装置および米国オークリッジ国立研究所のSANS装置⁶⁾を用いて、室温において行った。

3. 結果および考察

3.1 ミセル形成の確認

ポリマー A の水溶液中に疎水性の強い色素 (Sudan (III)) を添加して、UV 測定を行った結果、ポリマー濃度が 10^{-4} M 以上の領域においては 507 nm に可溶化された Sudan III の吸収が観測され、その強度がポリマー濃度の増大とともに増加することから、系中にミセルが形成されることが確認された。また、系の表面張力がポリマー濃度の増加とともに低下することから、この両親媒性ポリマーの界面活性作用が確かめられた。

3.2 小角X線散乱測定

ポリマー A および B の水溶液についてSAXS 測定を行った結果を、Guinier プロットの形式で図2に示す。ポリマー A の SAXS 曲線は、小角領域において良好な直線関係を示すことから、対称性のよいミセルが形成されるものと推測される。これに対して、ポリマー B の SAXS 曲線は小角領域において急勾配を示し、より大きいミセルの形成を示唆する。また、ポリマー B の曲線において勾配が著しく変化する屈曲点が観測されることから形成されるミセルは異方性が大きいと考えられる。

つぎに、ポリマー B を試料として用い、種々のポリマー濃度においてSAXS 測定を行っ

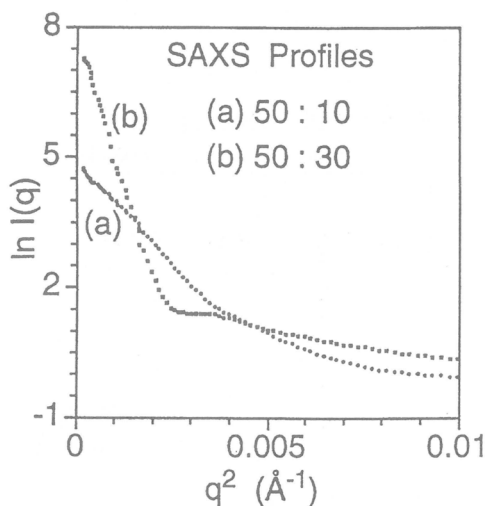


図2 ポリマー A およびポリマー B の水溶液中における SAXS 曲線

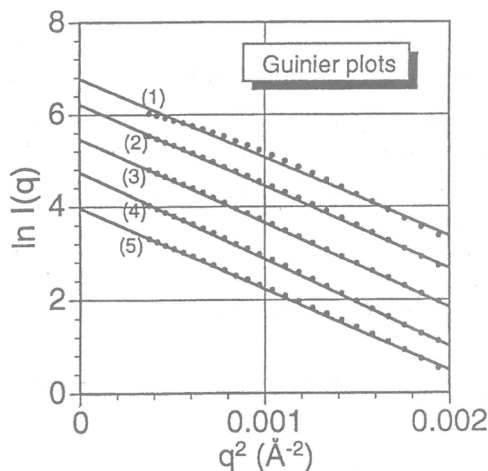


図3 ポリマー B の SAXS 測定における散乱強度とポリマー濃度との関係
ポリマー濃度：(1) 0.07, (2) 0.04, (3) 0.02, (4) 0.01, (5) 0.005 (g/ml)

て散乱強度のポリマー濃度依存性を検討した結果、濃度が $0.005 \sim 0.07 \text{ g/ml}$ の範囲では散乱曲線の全体的な形は変化せず強度の変化のみが観測された。各濃度での小角領域における Guinier プロットを、図 3 に示す。Guinier の小角散乱理論⁷⁾によれば、これらの直線部分の勾配からミセルの回転半径 (R_g) が求められ、いずれの濃度においても R_g 値は $70 \sim 75 \text{ \AA}$ と算出された。したがって、この濃度領域ではミセル形状の変化はなく、ミセル数がポリマー濃度とともに増大することが明らかとなった。

3.3 小角中性子散乱測定

疎水性基の PhOVE 部分のフェニル基部分を重水素化した試料を用い、重水中において SANS 測定を行った結果を、図 4 に示す。ポリマー B の散乱曲線は、ポリマー A と比較して小角領域において急な勾配をもち、曲線の傾きが変化する屈曲点が存在するという。SAXS 曲線の場合とはほぼ同様の傾向が認められた。

ミセル内部の構造を評価するために、 D_2O/H_2O 混合溶媒系を用いるコントラスト・バリエーション法によってポリマー A および B の SANS 測定を行った。両ポリマーの散乱曲線において共通に、溶媒が D_2O 単独の場合の強度がもっとも強く、 $D_2O/H_2O = 50/50$ に近づくにつれて強度は弱くなり、 H_2O 比が増すにつれて再び強度は増大した。溶媒の混合比変化にともない散乱曲線の形に変化が認められることから、ミセル内部に散乱長密度の異なる部分が存在することが明らかとなった。⁸⁾

3.4 ミセルの形状

これらの系におけるミセルの形状と内部構造を明確にするために、SAXS および SANS 測定によって得られた結果に基づいて、種々の高分子ミセルのモデルについて理論散乱曲線を計算し実測曲線との比較を行った。モデル計算の詳細については省略するが、まず、SAXS 曲線において、内部に電子密度差のない均一モデルでは測定曲線と一致しないことを確認した。そこで、コア・シェル二重構造をもつミセルを対象として球と回転楕円体のモデルについて考察した。⁹⁾ 計算パラメータとしては、コア部の短軸長 a 、コア部の長軸と短軸との軸比 μ 、シェル部の均一な厚さ D を設定し、さらにコア部、シェル部、溶媒の密度を変化させながら計算した。ここで球状ミセルの場合には $\mu = 1$ となる。その結果、ポリマー A については球状ミセルを、またポリマー B については $\mu = 2$ を仮定した回転楕円体として模擬した場合が、比較的良好に実験データと一致することが確かめられた。

つぎに、SANS 測定の散乱曲線については、水素が負の散乱長を、重水素が正の散乱長を

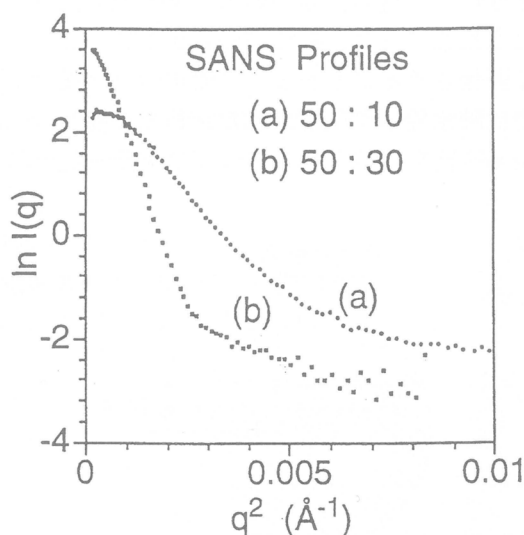


図 4 ポリマー A およびポリマー B の重水溶液中における SANS 曲線

もつことを考慮し、SAXS測定から得られたミセル・モデルを前提として理論曲線の計算を行った。この場合、シェル部は親水性基のみではなく水分子によって膨潤されているという仮定を置かないと、測定データを再現できないことが明らかとなった。ポリマー A について、溶媒組成の異なる3つの系における実測値と理論曲線との対応を、図5に示す。ここで、ポリマー鎖の一本あたり約630個の水分子が含まれていると仮定した場合に、各溶媒組成における実測値と理論曲線とのよい一致が認められた。ポリマー B についても同様の比較を行い、ポリマー鎖の一本あたり約1100個の水分子が関与すると仮定して、測定曲線をもっともよく再現するミセル構造モデルを決定した。

ポリマー A および B について得られた模式的なミセル構造を、図6に示す。ここで求められたミセルの寸法と、親水性基および疎水性基がともに十分伸び切った構造をとると仮定した場合のポリマー鎖の長さを比較すると、計算値の方がかなり大きく評価されることから、ミセルのコア部分では疎水性鎖が圧縮された状態で存在し、シェル部分では親水性鎖がコア部分を包む

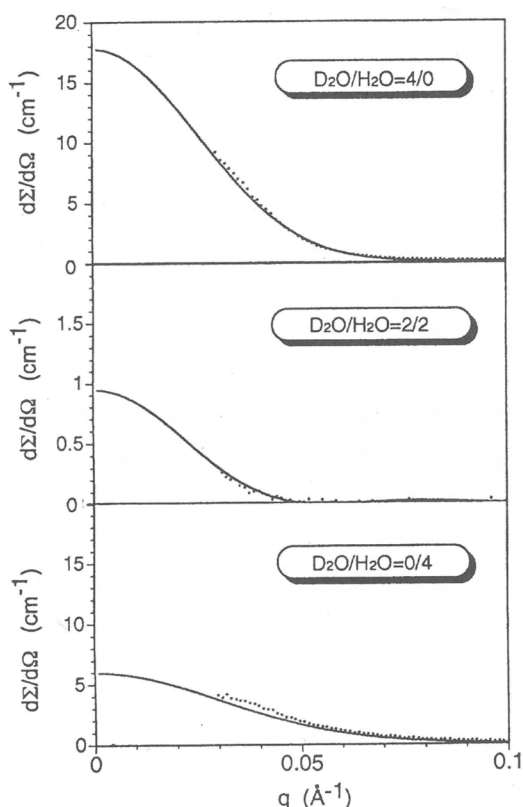


図5 ポリマー A の SANS 測定における異なる溶媒組成での実測値および理論曲線
(.....: 実測値、——: 理論曲線)

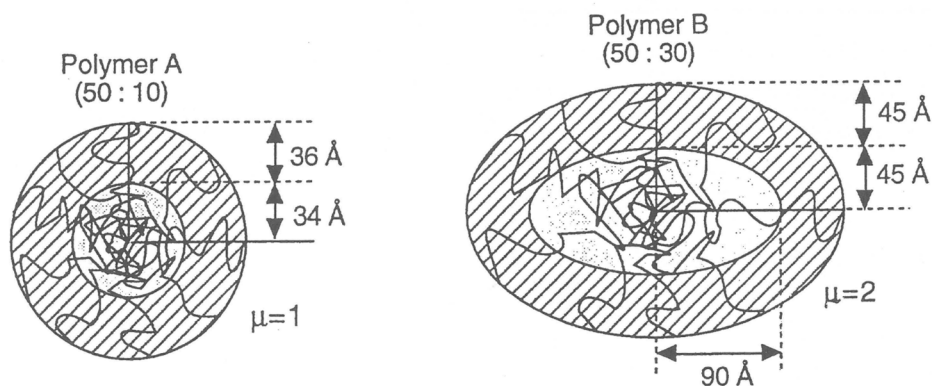


図6 ポリマー A およびポリマー B の水溶液中におけるミセル構造のモデル

ようにコロナ状に拡がっているものと推測される。これらのモデルをもとに各ミセルにおける会合数を算出すると、ポリマー A の場合には約 60、ポリマー B については約 90 の値が得られた。

4. 結語

以上の結果から、親水性鎖および疎水性鎖から構成されるビニルエーテルのブロックポリマーは、両親媒性を示し、水溶液中でミセルを形成することが確かめられた。このミセルは、コア・シェル二重構造からなり、その大きさと形状は疎水性鎖の長さに依存して、短い疎水性鎖では球状であるが、長い疎水性鎖の場合には回転楕円体状となることが明らかとなった。

このように、種々の長さの親水性基と疎水性基を有するポリマーあるいは異なる化学構造をもつ両親媒性ポリマーを用いて系統的な研究を行うことにより、親水性および疎水性相互作用を定量的に評価することが可能になると考えられる。

謝辞

本研究におけるポリマー試料の調製について、懇切なご指導をいただいた京都大学工学部澤本光男教授に深く感謝いたします。また、SANS 実験における、東京大学物性研究所今井正幸博士および米国オークリッジ国立研究所 G.D. Wignall 博士の数々のご協力に対して厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) R. Xu, M. A. Winnik, F. R. Hallett, G. Riess, M. D. Croucher, *Macromolecules*, **24**, 87 (1991).
- 2) A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.*, **100**, 31 (1992).
- 3) J. Zhu, B. Lennox, A. Eisenberg, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4727 (1992).
- 4) M. Minoda, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **20**, 2045 (1987).
- 5) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3294 (1984).
- 6) G. D. Wignall, *Polym. Sci. Eng.*, **26**, 695 (1986).
- 7) A. Guinier, G. Fournet, "Small-angle Scattering of X-rays", John Wiley, 1955.
- 8) H. Yamaoka, H. Matsuoka, K. Sumaru, S. Hanada, M. Imai, G. D. Wignall, *Physica B*, **214/215**, 229 (1995).
- 9) H. Matsuoka, M. Tsurumi, N. Ise, *Phys. Rev. B*, **38**, 6279 (1988).

新しい事業を作る繊維技術

南 俊輔

S. Minami

三菱レイヨン株式会社

1. 化学繊維産業の現状

わが国の化学繊維生産量は1973年の第一次石油ショックで変極点を迎え1979年まで僅かな増加はあるものの、1,850千トンの最大値に達し、その後は景気の変動を反映して上下はあるが横ばいの状況である。プラザ合意の85年以降は紡績糸、織物の生産量はもっと急速に減少し、93年時点では85年対比紡績糸は半減、織物は25%減である。表・1には世界の主要国の化学繊維の生産量の推移を示してある。

表・1 化学繊維生産の世界の主要国

括弧内は全生産量に対する%を示す

順位	1980	1985	1990	1992	1993
1	アメリカ(26.3)	アメリカ(20.2)	アメリカ(17.6)	アメリカ(17.5)	アメリカ(16.5)
2	日本(12.8)	日本(11.6)	台湾(10.0)	台湾(11.9)	台湾(12.2)
3	ソ連(8.7)	ソ連(8.4)	日本(9.6)	中国(9.7)	中国(10.4)
4	西ドイツ(6.1)	台湾(7.4)	中国(8.8)	日本(9.3)	日本(8.7)
5	台湾(4.6)	中国(5.9)	ソ連(8.1)	韓国(8.0)	韓国(8.6)
ASEAN(2.0)		(2.4)	(3.4)	(4.9)	(5.7)
合計	13,718	15,419	17,663	18,359	18,428

出典 FEB (FIBER ORGANON), 合計数値の単位 千トン

表に見られるようにアメリカも世界の生産比率を10%も下げているが、日本は1980年の世界第二位から四位に後退しており、台湾、中国、韓国の伸長が著しい。

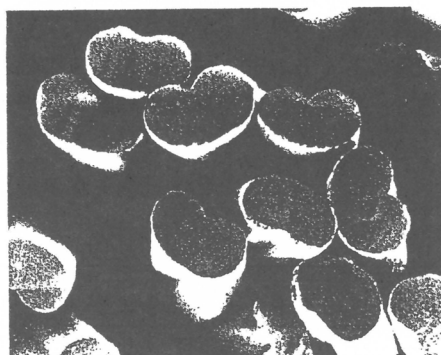
ASEANも着実に成長しており、アジアは世界の合成繊維の50%を生産する生産拠点として役割を形成しつつあり、2000年には重要な生産拠点となると思われる。1995年はコスト高、円高、グローバル化により、日本の繊維産業にとっては厳しい経営環境にあり、今後の日本の繊維産業の在り方が問われている年である。

アジアの各国の成長により製品が輸出され、日本の輸出市場および国内市場を席巻するようになった。労働コストの高い日本は、生産技術の高度化による糸切れ0を目指し、工場の無人化によるコストダウンを行う一方で、量の拡大には向かわず、より付加価値の高い製品開発に注力し、新合繊を生み出してきた。新合繊はポリエステル長繊維のシルクライクな糸の代名詞であったが、極細繊維、三角断面などの異形断面形状、斑の制御、収縮率のような性状の異なる繊維の複合、異なる繊維の複合、染色性の異なる繊維の複合など

いろいろな手段によって得た素材を、仮撚り加工技術、減量加工技術を含めて優れた後加工の技術の開発によって様々の風合いをもつ、見栄えの良い製品に仕上げて来た。天然繊維ライクを越えて新・新合繊を生み出してきている。このような思想はポリエステル繊維に止まらず他の繊維にも応用されている。当社の湿式アクリル繊維の特殊素材であるファンクルは第1図に示すように偏平な繊維断面を特徴としており、獣毛ライクな光沢と風合いを与える繊維であり、縫いぐるみや毛布など多くの用途に使用されている。



• Funcle Super Flat Fiber



• V-17 Regular Type

第1図 アクリル繊維「ファンクル」の形態

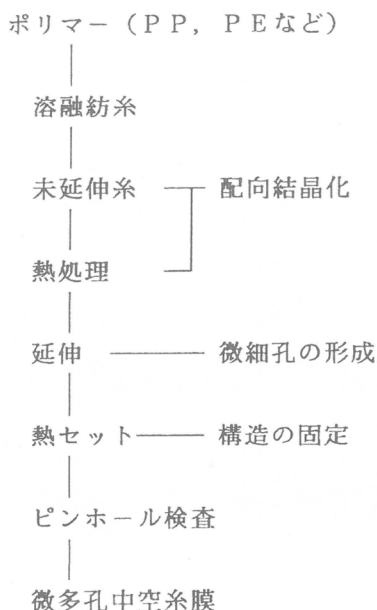
これまで主として物理的性質の変化に注目した新素材の開発がおこなわれてきたが、化学的性質に注目して、天然繊維の機能を越える性質の発現も可能になり、抗菌繊維、紫外線吸収繊維、消臭繊維など機能性繊維を生み出して益々応用の幅を広げている。

世界第三位の生産量に達した中国は関連産業の進歩に伴って、産業用繊維の開発に関心を示している。93年の第五回北京国際化学繊維会議は「世界の産業資材用化学繊維と化学繊維工業の発展趨勢」をテーマにして開催されている。わが国の繊維の使用量が産業用と、衣料用が拮抗したのが1978年であり、その後は産業用途が伸びており、中国も今後急速に産業用途が伸長してくると予想される。産業用繊維が安価に供給されるようになると、当然わが国にも輸入される時代がくるであろうから、繊維産業はさらに厳しい経営を迫られる事になり、次の事業布石が望まれる。

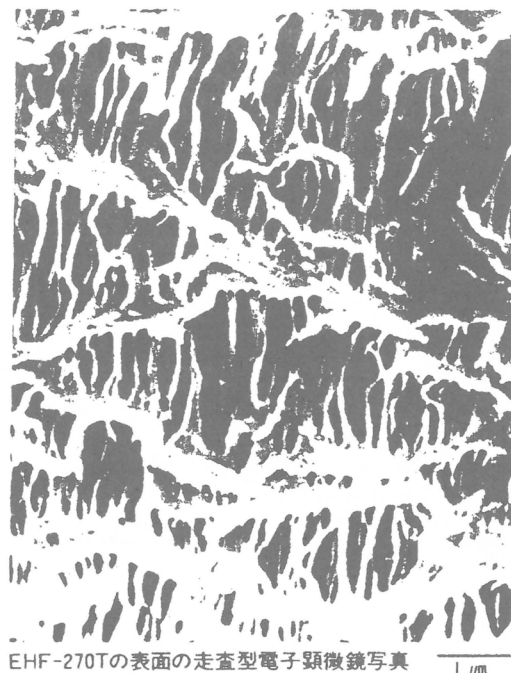
2・新しい事業を創出する繊維技術

合成繊維技術は高分子化学、高分子加工工学、有機合成化学、界面化学、機械工学など広い範囲の学問および技術によって支えられており、応用の幅が非常に広い。繊維会社には高分子化学および高分子工業の草々期を経験した優秀な技術陣が育っており、第一次石油ショックを迎えて、繊維企業は脱繊維事業を目指して、高分子の技術を基盤として樹脂、フィルム、不織布など新事業の形成に注力してきた。

当社も繊維の研究から生まれた、極細繊維からなる人工皮革、炭素繊維、中空糸膜、光



図・2 微多孔質膜の形成工程



図・3 微多孔質ポリオレフィン膜の構造

このようにして形成された膜の構造を図・3に示す。結晶ラメラ間を繋いだフィブリル状繊維が竹藪のようになっており、液体の透過は容易におこなはれるが、固体の透過は阻止されやすい構造が実現されている。この中空繊維膜の特徴は、素材の特性から疎水性であり、空孔率が75%以上と高いにも拘らず、強度、伸度共に湿式の相分離タイプの他の膜に比べて格段に高いので、モジュール化の工程、使用条件下での取扱い性、および耐久性にも優れている。素材の特性から耐薬品性、耐溶剤性、耐バクテリアにも優れている。

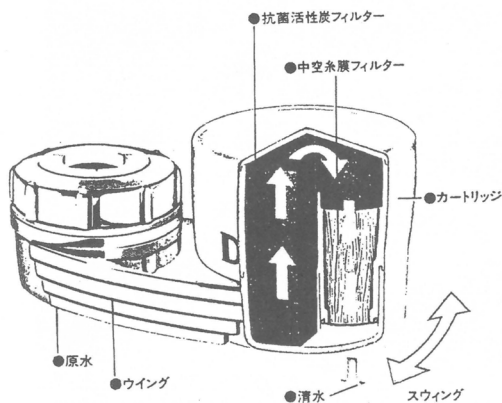
膜の表面を親水化することによって、他の性質は維持して親水性を付与する事が可能で、水系の濾過にも使用できる汎用性を有する膜となる。また紡糸、延伸条件の選択によって孔の大きさを制御することが可能であり、用途によって幅広い分隔特性を与えることができる。

疎水性のポリプロピレン中空糸膜は当初から画期的な人工肺用膜として使われているが、ポリオレフィン膜は親水化技術の発明によって、産業用造水、血液濾過、家庭用浄水器、食品工程の濾過、排水処理、など多くの分野に使用されている。

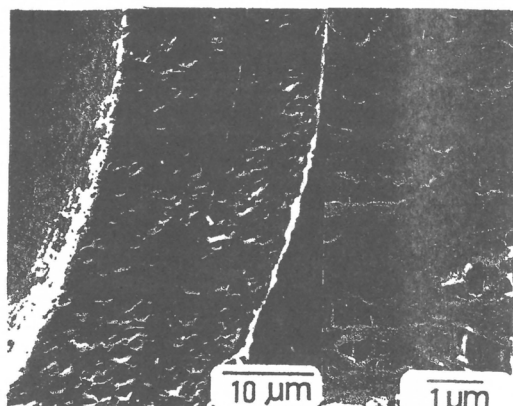
機能製材料である膜はモジュール或いはシステムに使われて初めて価値を発現する。水道の蛇口直結タイプの浄水器「クリンスイ」は中空繊維タイプとして初めて開発されたものであるが、第5図に最新のデュオの写真を示す。水道から供給された源水は抗菌性の活性炭フィルターを通過した後、中空繊維の外層から膜を透過して内層から出てくる。小型で使いやすく安全で、しかもライフが長いように工夫がなされる。

今後は蛇口のみならず上、下水道の水処理にも膜方式が採用される可能性が出ており開

発が急がれている。



図・4 クリンス「デュオ」



図・5 三層構造の膜

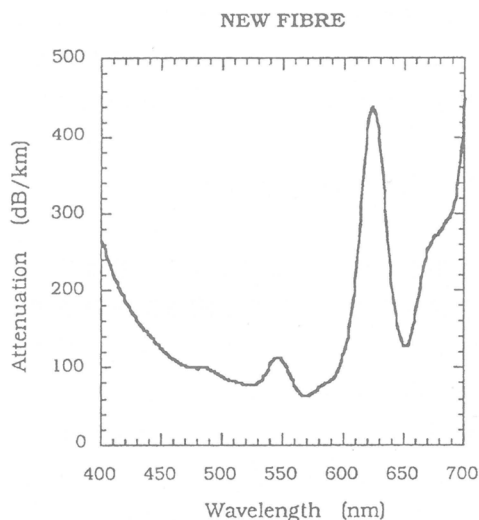
紡糸技術の進化によってさらに精密成型を行い三層膜の開発に成功している。図・5に示すようにサンドイッチ構造を形成せしめ、中間層にミクロン以下の薄膜層を形成する。この膜成分は分離機能のみを持たせる事によって機能性を一段と向上できる。例えば酸素ガス透過性を向上させたい場合、ポリ4-メチルペンテン-1などを使用すると高性能の酸素分離膜を得ることができる。この膜は長時間使用の人工肺、水の中から酸素を除く脱気システムにも使用される。

2. 2 光学繊維

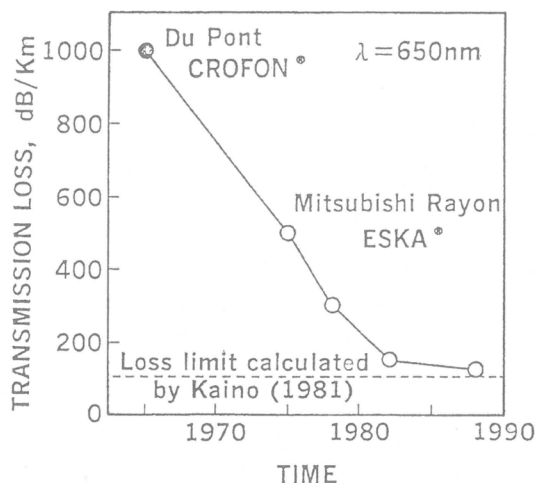
三菱レイヨンでは1960年代の終り頃から光学繊維の開発を行っていたが、石油ショックの後、本格的な研究開発を実施した。PMMAの損失は図・6に示すように、650 nmと570 nmにPMMAに基づく光の吸収の極小値がある。実用としては光源の入手が経済的に可能な650 nmを窓として利用している。図・7にDupontが開発して以来の光学繊維の損失の年次別変化を示している。1978年には300 dB/kmを達成し、その後も改良を進めて、すでに理論値に近い120 dB/kmが達成されている。

光の伝送距離は光の伝送損失に依存するが、伝送損失は光学繊維の中を通過するときの光の吸収と散乱による。表・3には要因を纏めてしめす。最も重要な本質的な吸収は、C-H結合の振動によるエネルギー吸収である。650 nm付近の吸収損失を除くためには、重水素や弗素など水素より重い元素による結合をもった物質を材料として選択する事によって可能であるが、価格が安くなくてはならない事から使用される材料は限られてくる。糸斑、マイクロボイド、芯と鞘の不整、配向、微細な曲りなど構造の欠陥に由来する損失、水分、重金属、光吸収性の有機物、光の散乱を起こす粒子など不純物に由来する損

失は、製造工程を管理することによって取り除くことになるが、用途と経済性との関連を考えながら損失の減少に努めなくてはならない。特に芯と鞘の境界面は光の反射に直接関連しており、光の波長オーダーで欠陥がない事が望まれる。糸斑による反射面の角度の変化も光の進行方向に影響を与えるので、紡糸工程において十分な注意が望まれる。



図・6 PMMA光学繊維の光透過損失



図・7 伝送特性の推移

表・4 光の伝送損失要因

本質的要因	分子に由来する因子
(1) 吸収	C-H分子振動によるエネルギー吸収 電子遷移
(2) 散乱	レイリー散乱
外部要因	不純物、欠陥による散乱
(1) 吸収	触媒など遷移金属 有機不純物、OHグループ
(2) 散乱	ごみ粒子、マイクロボイド 界面不整、配向、 織度斑 マイクロベンディング

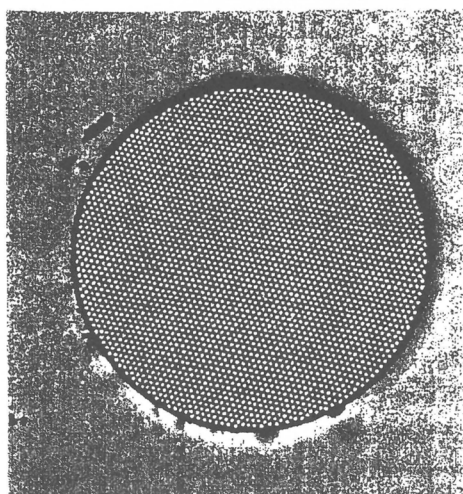
これらの損失の他に、端面によるフレネル反射、端面の欠陥及び付着したごみによる散乱があるので、端面は鏡面に仕上げられなくてはならない。プラスチック光学繊維は端面仕上げが容易である事も特徴の一つである。

次ぎに用途の開発について述べるプラスチック光学繊維の特徴は繊維の直径が大きく出来、開口角が大きいので繊維の端面の接続が容易で、大量の光を伝送ができることが先ず挙げられる。

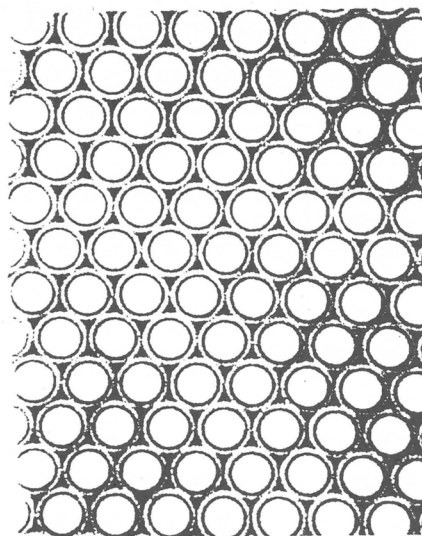
次いでフレキシブルであることから加工しやすく、かつ多くの用途において取り扱いやすい。そして安価であることである。機能としての基本は明るさを伝える、信号を伝える事にあり、最初の用途はライトガイドや照明、装飾である。これにエレクトロニクス機能を組み合わせて、センサーやスイッチ、データ伝送用の部品、さらに画像伝送まで機能が拡大されている。

応用の範囲は広がっており、自動車、汽車、船舶などの輸送分野、室内、屋外のサインや装飾、大型のモニュメントや広告塔、医療や歯科の検査の照明、プールサイドや工場の危険な場所の照明、磁気障害を嫌う産業用装置間、コンピューター間、医療機器、音響機器の信号伝送、さらには短距離光通信として工場、事務所のLANシステムにも使われている。

画像伝送について紹介する。光ファイバーを束ねて両端末の繊維の位置を同じにすることによって画像を伝送する事が可能で、胃カメラなどに利用されている。加工工程における取り扱い上どうしても太くならざる得ないし、何千本もの繊維の位置を決める事は決して容易なことではない。紡糸技術によって、分解能を満足する光学繊維の繊維束を得る事が可能ならば配列の工程を省略出来、より細い高精細にすることが可能になる。図・8にはこのような願望の下に開発したマルチ光ファイバーの断面を示す。直径0.5mm.の繊維の中に6000画素を構成するマイクロ繊維が配列されている。マイクロファイバーの直径は6ミクロン程度である。一本も切断すること無くしかも鞘となるミクロン以下の層を正確に配置するのは決して容易な技術ではない。図・9には拡大図を示す。



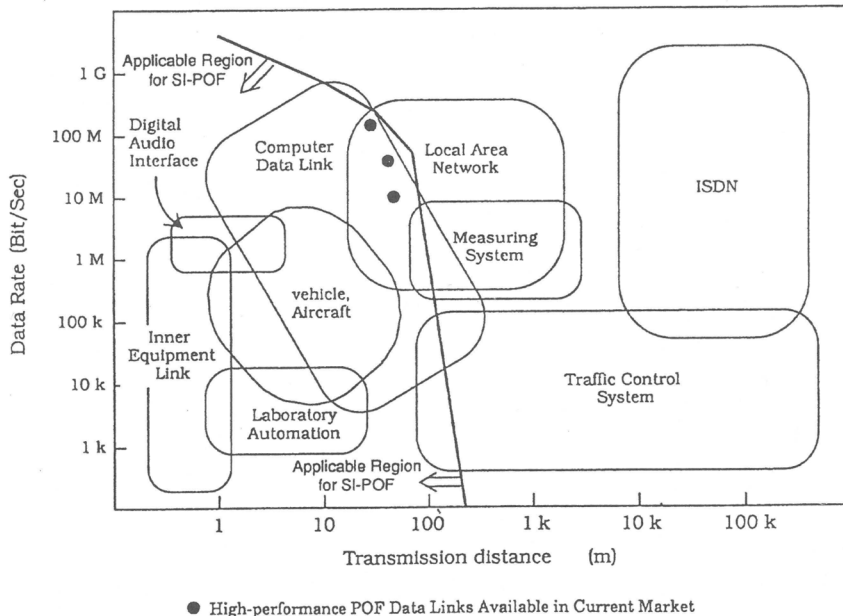
図・8 マルチ光ファイバーの断面図



図・9 マルチ光ファイバーの拡大図

近年光通信にたいする期待は大きく、マルチメディア時代を想定して色々な開発が成されている。プラスチック光ファイバーに対しても、伝送距離は限られるが、その他の特性から経済性も考慮してその可能性が問われている。プラスチック光学繊維はステップイン

デックスタイプのために伝送帯域が押さえられ、その拡大が望まれている。図・10には伝送帯域と伝送距離の関係で用途がどうなるかを示してある。濃い実践がプラスチック光学繊維の可能性のある範囲である。現在は通常5 Mbit/sec. で20-50mであるが、これをギガ領域で100m迄延ばすことによってローカルエリアネットワークの範囲に拡大できる。



図・10 プラスチック光学繊維の応用範囲

慶応大学の小池教授によってグレーデッドインデックスタイプが開発され、NECとの共同で2.5 G/sec. で100m伝送の可能性が示された。(FOC'94, 横浜) 実用化のためにはまだ検討を要するが、光源となるLDが波長650-660nmでギガを達成し安価に供給される事も重要な要件である。三菱レイヨンではファクシミリ用のレンズ用途にグレーデッドインデックスの光学繊維を連続生産をしているが、今後周辺技術の進歩と歩調を合わせて開発を進めて行きたい。

3 終りに

繊維技術は高分子化学と紡糸技術を基本とする成型加工技術そして色々な評価技術の総合でなり立っており、ハイテク技術といえることができる。グローバルな競争の中で、産業の移転は避けられず、わが国はエネルギー問題、環境問題、食糧問題など新しく来る時代の要請をみだし、豊かな生活を維持する技術を開発し、活力ある生産企業を育てていかなくてはならない。繊維の技術はまだまだ応用する可能性を持っているものと考えている。

親水性エラストマー：ゴム状マトリックスにおける 親水性セグメントのドメイン形成

糴谷 信三

S. Kohjiya

京都大学化学研究所

1. 緒言

ゴム材料は、ゴム弾性を発揮させるために、その分子鎖のミクロブラウン運動が室温を中心とした使用温度域できわめて活発でなければならない。そのためには、化学構造の点から低極性であることが要求される。つまり、ガラス転移点 (T_g) の低いポリマーが用いられ、極性の高い置換基は耐油性などを特に要求される場合を除いて望ましいものではない。したがって、ゴムにとって親水性よりは疎水性あるいは耐水性にその特徴がある。しかし近年になって親水性のエラストマーの研究が活発である。工業的な用途もさることながら、主要因はバイオメディカルを中心とした機能性エラストマーへの要求であろう¹⁻³⁾。人間を含めた動物体の軟組織の力学的特性はエラストマーのそれであり、かつ親水性が高い^{1, 4, 5)}。しかし、いわゆるヒドロゲルは高親水性であるが力学的物性に劣り、バイオメディカル材料としての利用は限定される。

このような状況の元で、低極性のゴム分子に親水性のセグメントをグラフト化したポリマーは、親水性エラストマーとして有用ではないかと考え以下の研究を行った。すなわち、エラストマーとするためには三次元ネットワーク構造を形成させる必要がある。しかし、加硫反応を行って架橋体とすることは、加硫剤、加硫助剤、有機加硫促進剤、加硫促進助剤など、特にバイオメディカル用途に対しては極めて問題の多い試薬の使用が避け難い^{6, 7)}。従って、望ましくは熱可塑性エラストマー (TPE) でかつ親水性の高いものが都合が良いことになる。ここでTPEとは「高温で可塑化されてプラスチックと同様に成形が可能で、常温あるいは使用温度ではゴム弾性体の性質を示す高分子材料」であり⁸⁾、ゴム弾性を示すソフトセグメントがマトリックスとなり、ハードセグメントが凝集してドメインを形成して架橋点の役割を果たす必要がある⁸⁻¹²⁾。

この線に沿って化学修飾を考える時、分子設計の立場からは疎水性ゴム分子に親水性ポリマーをグラフトさせたもの、あるいは目的によってはその逆の組み合わせが最も好都合である。非相溶な両成分のミクロ相分離により、低い T_g と親水性を両立させることが可能と考えられるからである。

2. ポリ (オキシエチレン) 鎖グラフト化ブチルゴム

前節に述べたゴム状マトリックスとして、ポリオレフィン系ゴムのブチルゴム (IIR,

イソブチレン-イソプレン共重合体)を選んだ。二重結合濃度は小さく、ブタジエンゴムなどに比べて耐熱性に優れ低極性である。さらに、二重結合にハロゲンを反応させたハロゲン化ブチルゴム (XIIR, 塩素の場合X=Cl, 臭素の場合X=Br) が市販されており、化学修飾が容易であろう。親水性セグメントとして典型的な水溶性ポリマーであるポリ(オキシエチレン)鎖 (PEO) を用いることとすると、PEO鎖のグラフトにより主鎖のイソブチレン鎖のTgを大きく変化させることなしに親水化が可能と考えられる。

合成ルートを図1に示す。ここでPEGMはPEOのモノメチルエーテルであり、分子量が750, 2000, および5000のものを用いた。PEGMのメタル化体とXIIRの反応によりグラフトコポリマーIIR-g-PEOが合成された。プロモブチルゴム (BIIR) ではゲル化が起り反応の制御が困難であったが、X=Clのクロロブチルゴム (CIIR) 中の塩素は適当な反応性を有し、数種の組成のグラフトコポリマーの合成に成功した。

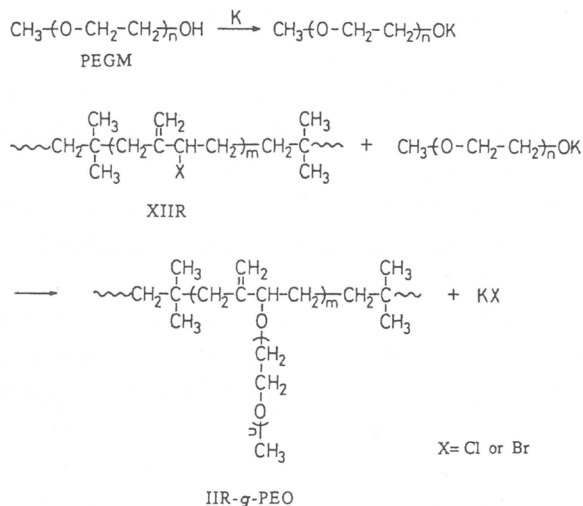


図1 IIR-g-PEOの合成方法

IIR-g-PEOはソックスレー抽出(溶媒, メタノール)を行い, フリーのPEOを除いた。ソックスレー抽出後の試料のGPC測定の結果, フリーのPEOは検出されず, かつプロトン-NMR測定より試料中にイソブチレン単位とオキシエチレン単位の存在が確認された。以上より, この系ではほぼ確実にグラフトコポリマーが生成したといえる¹³⁾。

図2にCIIR, CIIR/PEOブレンド, IIR-g-PEOのDSCトレースを示す。PEOの分子量は5000, PEO含量11wt%である。測定用試料はトルエン溶液からキャスト法により作製されたフィルムで, ブレンドフィルムは白濁していたのに対し, グラフト体フィルムは透明であった。図2で-70℃付近にブチルゴムのTgが, また60℃付近にPEOの融点(Tm)が認められる。ブレンドのTgはCIIRと全く変わらないのに対し, グラフト体では少し高温側にシフトしている。PEOのTmは, ブレンドではPEO単独での測定結果と完全に一致したのに対し, グラフト体では14℃低温側に現れ, かつピークは幅広くなっている。IIRとPEOは非相溶

であるから、ブレンドにおいては両方の良溶媒であるトルエンからキャストしても相分離し、白濁したフィルムが得られたと考えられる。グラフト体では相分離はPEO（分子量5000）の分子サイズオーダーにならざるを得ないから、いわゆるマイクロ相分離構造となり、透明なフィルムが得られたのであろう。

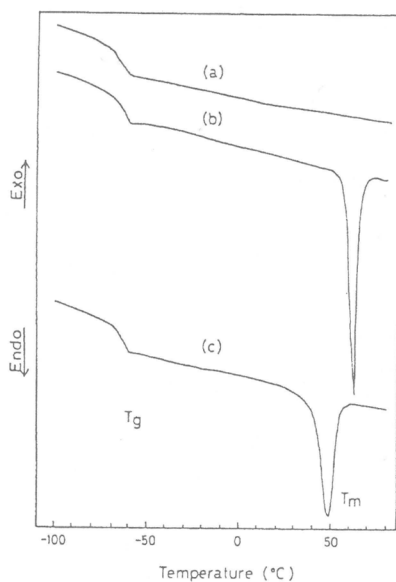


図2 (a) CIIR, (b) Blend-5000および (c) IIR-g-PEO-5000のDSC曲線

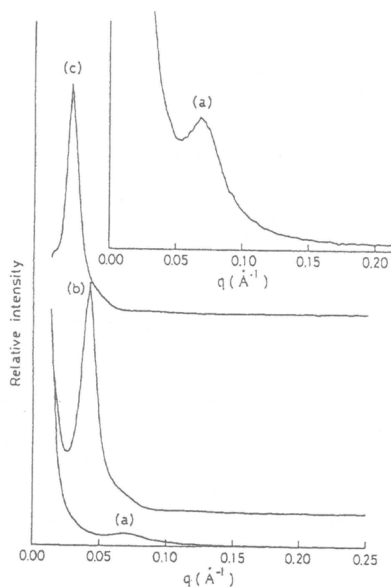


図3 (a) IIR-g-PEO-750, (b) IIR-g-PEO-2000 (c) IIR-g-PEO-5000のSAXS曲線

小角X線散乱（SAXS）の結果もマイクロ相離を示唆する結果を与えている¹⁴⁾。すなわち、図3にSAXSの散乱カーブを示す。側鎖のPEOの分子量を750, 2000, 5000と増加させると散乱極大の位置は、散乱ベクトル q ($=4\pi \sin \theta / \lambda$; θ はブラッグ角, λ はX線の波長でここでは1.488Å)の小さい側, ブラッグ距離 d ($=2\pi / q$)では大きい側にシフトしている。 d 値を表1に示す。ブラッグ距離は100Å前後であり光の波長よりオーダが1桁小さく、透明ではあるがマイクロ相分離していることを示している。PEO含量は11%で一定であるが、PEO分子量が大きくなると d は大きくなっており、グラフト鎖の分子量が大きいとより大きなドメインが形成されることを示唆している。表1には動的力学的特性（温度分散）の結果も示した。動的損失のピークから決定された T_g は -52°C で変化しておらず、相分離によりPEO鎖とは独立にゴムマトリックスの T_g が観測されたことが判る。

表1 IIR-g-PEOsのSAXSおよび動的粘弾性測定の結果

Sample Code	Number of PEO Side Chains on 100 Butylene Units	SAXS (d) (Å)	Dynamic Mechanical Analysis	
			Transition Temperature* ($^\circ\text{C}$)	E' at 15°C (dyn/cm^2)
IIR-g-PEO-750	0.84	92	-52	1.15×10^{-7}
IIR-g-PEO-2000	0.36	155	-52	1.42×10^{-7}
IIR-g-PEO-5000	0.13	222	-52	1.31×10^{-7}

* Corresponding to the T_g of rubber matrix.

次にPEOマイクロドメインの存在による親水性を評価した。図4に 30°C の水中に浸漬した時の吸水率の変化を示す。CIIRは0.5%程度しか吸水しないが、PEO含量24wt%のグラフト体フィルムは7%の含水率を示した。PEO含量11%のものではその半分程度であり、グラフト鎖の分子量は吸水率にほとんど影響せず、PEO含量により吸水率は決まってしまうようである。含水率の増加はかなり遅く、一週間後でもわずかではあるが増加傾向にある。これは親水性のPEOドメインが、疎水性のブチルゴムマトリックスに囲まれているからだと解釈できよう。

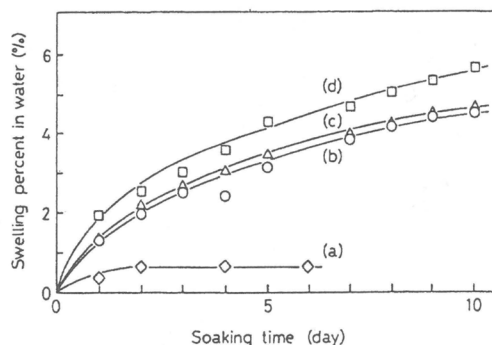


図4 (a) CIIR, (b) IIR-g-PEO-750, (c) IIR-g-PEO-2000および (d) IIR-g-PEO-5000の 30°C における含水率

IIR-g-PEOは枝の部分が親水性であることから、油中で水を乳化させる能力が予想できる。グラフト体を溶かしたトルエンと水の混合物を作製し、室温で攪拌を行って乳化させた。混合物の容積は20mlとし、2分間振盪させて放置し、乳化された体積を測定した。結果を表2に示す。水15mlとトルエン溶液5mlの混合物では、IIR-g-PEOの濃度が0.1wt%ときわめて低濃度でもほぼ完全に乳化され、このグラフトポリマーの乳化能力が高いことを示した。水18mlとトルエン溶液2mlの系では、0.1wt%のポリマーでは不足し、0.5wt%まで増加させてやると18mlの水全部が乳化された。すべての場合にwater in oil (W/O) 型のミセルが形成されIIR-g-PEOの親水性と疎水性、すなわち両親媒性の特性を示している。

表2 IIR-g-PEOの乳化能力

Run No.	Emulsifier	Concentration of Grafted Polymer in Toluene (wt %)	Emulsified Volume ^a [mL (%)]	
			PBS/TL ^b = 15/5	PBS/TL ^b = 18/2
9	IIR-g-PEO-750	5.0	18.7 (93.5)	20.0 (100)
10	IIR-g-PEO-750	2.5	18.7 (93.5)	20.0 (100)
11	IIR-g-PEO-750	1.25	19.0 (95.0)	20.0 (100)
12	IIR-g-PEO-750	0.50	19.7 (95.0)	20.0 (100)
13	IIR-g-PEO-750	0.25	19.7 (95.0)	— ^c
14	IIR-g-PEO-750	0.10	19.7 (95.0)	1.2 (6.0)
15	IIR-g-PEO-2000	0.10	4.2 (21.0)	— ^c

^a Emulsified volume formed by the emulsifier (IIR-g-PEO) in 20 mL. The emulsion was W/O type.

^b Ratio of phosphate buffer solution (PBS) and toluene (TL) (mL/mL).

^c Not determined.

図5に室温における一軸引張試験の結果を示す。架橋を行っていないためにCIIRは低応力で塑性変形をするのみであるが、PEO鎖をグラフトした親水性エラストマーは架橋ゴムの挙動を示している。伸びは極めて大きく、いずれも1000%を越えている。ムーニー・リブリン式は¹⁵⁾,

$$\sigma = 2 (C_1 + C_2 / \alpha) (\alpha - 1 / \alpha^2) \quad (1)$$

$$2 C_1 = \nu k T \quad (2)$$

ここで σ は引張応力、 α は伸長比、 C_1 、 C_2 は定数で、 ν は網目鎖密度であり、この式は中変形領域までのエラストマーの応力-ひずみ挙動を良く説明する。式(1)に従ってムーニー・リブリンプロットを行って表3に示す C_1 項および見かけの網目鎖濃度 ν_a を得た。表3の100%および300%引張時の応力、さらに表1の15℃における動的弾性率の相違は、 ν_a の差と対応している。エラストマーのヤング率に相当するこれらの値は、ゴム弾性理論¹²⁾に

よれば架橋ゴムの場合には網目鎖密度 ν により決定される。TPEの場合には架橋点に相当するのがドメインであって、式(2)により算出された ν は見かけの値と考えるのが妥当であり、これを ν_a とした。しかし、同じくフレキシブルなゴム状分子鎖より成る三次元ネットワーク構造に基づく弾性であり、定性的には ν_a による検討は正当であろう。

以上のようにIIR-g-PEOは、親水性のPEOセグメントの結晶性によりブチルゴムマトリックス中にPEOドメインが分散したマイクロ相分離構造を有し、TPEに分類できるエラストマー材料の可能性を有していることが明らかとなった。

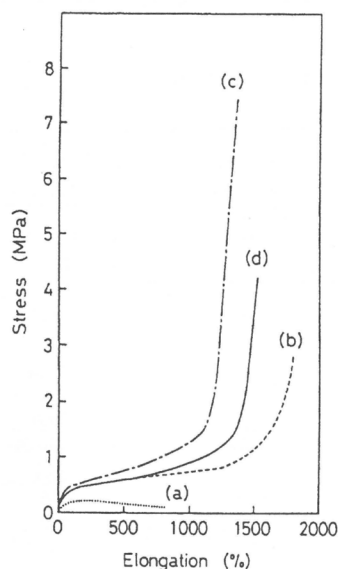


図5 (a) CIIR, (b) IIR-g-PEO-750, (c) IIR-g-PEO-2000および(d) IIR-g-PEO-5000の応力-ひずみ曲線

表3 IIR-g-PEOsの力学特性

Sample Code	M_{100}^a (MPa)	M_{300}^b (MPa)	T_B^c (MPa)	E_B^d (%)	$2C_1$	ν_a (mol/cm ³)
CIIR	0.20	0.19	0.09	810	0	0
IIR-g-PEO-750	0.41	0.54	2.76	1800	3.13×10^{-2}	1.31×10^{-5}
IIR-g-PEO-2000	0.50	0.64	7.45	1370	7.46×10^{-2}	3.12×10^{-5}
IIR-g-PEO-5000	0.41	0.52	4.37	1550	3.84×10^{-2}	1.60×10^{-5}

^a Modulus at 100% elongation.

^b Modulus at 300% elongation.

^c Tensile strength at break.

^d Elongation at break.

3. 糖鎖グラフト化ブチルゴム

近年多糖に対する関心が高まっている¹⁶⁾。今まで天然高分子あるいは生体高分子の中では、専ら構造材料としての役割が中心と考えられていたために、地味な存在であった。し

かし、エネルギーの貯蔵の役割のみならず、生体細胞における認識において糖鎖が極めて重要であることが明らかにされて¹⁷⁾、高分子化学の分野でも多くの報告が見られるようになった。既に、ペプチド¹⁸⁻²⁰⁾、ビニルポリマー²¹⁻²³⁾、ポリシロキサン^{24, 25)}に糖鎖を結合させた例がある。親水性エラストマーの一種としてのみならず、糖鎖を含むゴムが生化学的なデバイス作製に有用な場合があるのではないかと考えて、低極性のブチルゴムへの糖鎖の導入を行った。合成については既に報告した²⁶⁾ので、本報では物性を中心に述べる。

試料であるIIR-p-MLの化学構造を図6に示す。糖鎖導入のためにマルトース (ML) を用いたので、ポリマーへ導入後は単糖の形になっているが、IIR-p-MLと表示する。元素分析の結果からML含量は7.7重量%であった。表4にIIR-p-MLの溶媒膨潤挙動を示す。体積分率では低極性のIIRセグメントが圧倒的で、トルエンを大きく膨潤するが溶解はしない。また、ジメチルスルホキシドとの混合溶媒で膨潤し、両親媒性であることが明らかである。

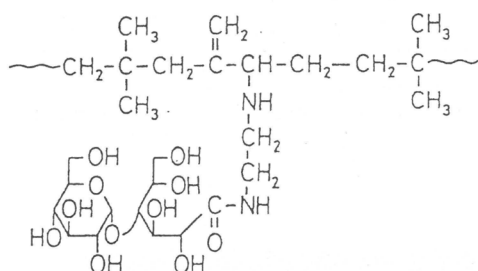


図6 IIR-p-MLの化学構造

表4 IIR-p-MLの溶媒膨潤挙動

Volume Ratio	Q (%)	
	B-IIR	IIR-p-ML
DMSO/Toluene		
10/0	2.1	2.6
9/1	6.0	13.6
8/2	15.9	41.0
6/4	52.1	130.0
3/7	126.1	94.4
0/10	Dissolved	172.4

表5にはBIIR（出発物質）とIIR-p-MLのDSC測定より得られたT_g、糖セグメントに起因すると考えられるT_m、およびSAXS曲線の極大より算出されたブラッグ距離dを示す。IIRセグメントと糖セグメントがマイクロ相分離しており、ゴムマトリックスは運動性を保っていることが明らかである。これらの結果は動的力学特性でも確認され、また、図7に示す透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真にも認められる。試料の作製法は次のようである。マイクロト-

ムを用いて液体N₂温度で、IIR-p-MLの超薄切片を得た。切片を銅グリッド上に置いて炭素蒸着を行った後、酸化ルテニウム (RuO₄) 蒸気に暴露し、真空乾燥したものを試料とした。RuO₄による染色はポリオレフィンでは遅いので、図7で黒い部分は相分離した糖のドメインと考えられる。IIRは不飽和のイソプレン単位を含んでいるので、ゴムマトリックスも灰色に染色されている。黒色部の中心間距離は70-90Åであり、表5のSAXSからのd値とほぼ一致しており、ミクロ相分離構造が支持される。

表5 BIIRおよびIIR-p-MLフィルムのDSCおよびSAXS測定の結果

Sample Code	T_g^a (°C)	T_m^b (°C)	Bragg Spacing (Å)
B-IIR	-62.1	—	—
II-p-ML	-65.1	213.9	87.3

^a Glass transition temperature.

^b Seemed to be melting temperature of saccharide segment.

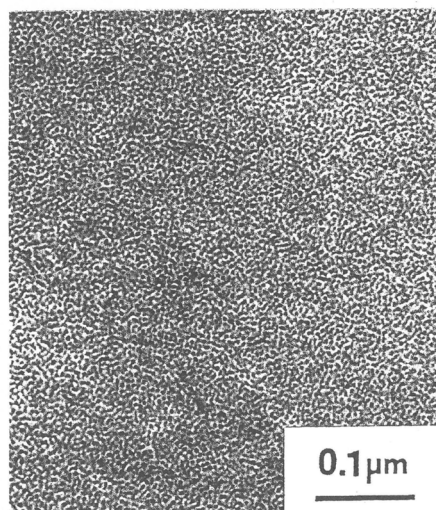


図7 IIR-p-MLのTEM写真

図8にIIR-p-MLフィルムの一軸引張試験の結果を示す。糖単位を側鎖にわずか導入しただけで力学特性は劇的に変化し、明確な架橋効果を示した。このことは側鎖の糖セグメントがゴムマトリックス中で相分離により凝集し、架橋点としての力学特性を発現したものと解釈できる。

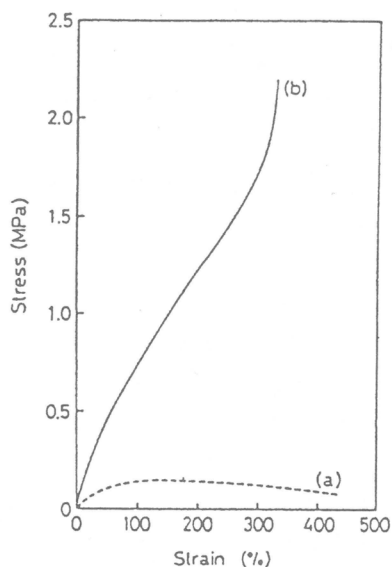


図8 (a) BIIRおよび (b) IIR-p-MLフィルムの応力-ひずみ曲線

4. 結 論

親水性エラストマーはいくつかの高機能性材料として有用であろうと考え、疎水性のゴムを母材として、親水性のポリ（オキシエチレン）鎖のグラフト化および側鎖への糖単位の導入を行った。親水性が付与されて両親媒性となり親水性エラストマーが合成された。疎水性のポリオレフィン主鎖が体積分率からもマトリックス、つまり連続相を形成し、このマトリックス中で親水性セグメントはいずれもミクロ相分離し、数nm程度のドメインを形成していることが、熱測定、X線散乱実験、電子顕微鏡観察などから明らかになった。このミクロドメインは力学的には架橋点として作用し、生成ポリマーはいずれも熱可塑性エラストマーとしての特性を有することが確認された。これらの結果は、新しい熱可塑性エラストマーの分子設計に有用な指針を与えるものである。

文 献

- 1) 池田裕子, 糴谷信三, 日本ゴム協会誌, 62, 357 (1989).
- 2) 糴谷信三, 橋本 保, 機能材料, 12, 12 (1992).
- 3) S.Kohjiya, Y.Ikeda, S.Yamashita, Article to be published in "The Polymeric Material Encyclopedia", ed. by J.c.Salamone, CRC Press, Boca Raton, Florida, U. S. A.
- 4) J.B.Parks, "Biomedical Science and Engineering", Plenum Press, New York, 1984.
- 5) 筏 義人, 「バイオマテリアル」, 日刊工業新聞社, 1988.
- 6) 糴谷信三, 日本ゴム協会誌, 56, 666 (1983).

- 7) 鞠谷信三, 化学工業, 41, 60 (1990).
- 8) 鞠谷信三, 材料, 39, 1173 (1990).
- 9) B.M.Walker ed., "Handbook of Thermoplastic Elastomers", Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- 10) N.R.Legge, G.Holden, H.E.Schroeder ed., "Thermoplastic Elastomers", Hanser, Munich, 1987.
- 11) C.P.Rader, Chemtech, 18, 54 (1988).
- 12) 鞠谷信三, 新素材, 5, No. 3, 43 (1994).
- 13) S.Yamashita, K.Kodama, Y.Ikeda, S.Kohjiya, J.Polym.Sci: Part A: Polym. Chem., 31, 2437 (1993).
- 14) Y.Ikeda, K.Kodama, K.Kajiware, S.Kohjiya, J.Polym.Sci.: Part B: Polym. Phys., 33, 387 (1995).
- 15) M.Mooney, J.Appl. Phys., 11, 582 (1940); R.Rivlin, A.Thomas, Trans. Royal Soc. (London), A243, 289 (1951).
- 16) N.Sharon, "Complex Carbohydrates", Addison-Wesley Publ. Co., Mass (1975).
- 17) N.Sharon, H.Lis, Chem. Eng. News, March 30, 21 (1981).
- 18) K.Kurata, A.Yoshida, and Y.Koyama, Macromolecules, 21, 1579 (1988).
- 19) K.Kobayashi, G.Shou, H.Sumitomo, M.Okada, and T.Akaike, Koubunshi Ronbunshu, 48, 253 (1991).
- 20) K.Aoi, K.Tsutsumiuchi, and M.Okada, Macromolecules, 27, 875 (1994).
- 21) K.Kobayashi and H.Sumitomo, Macromolecules, 13, 234 (1980).
- 22) J.Klein, D.Herzog, and A.Hajibergli, Makromol. Chem. Rapid Commun., 6, 675 (1985).
- 23) S.Nishimura, K.Matsuoka, T.Furuike, N.Nishi, S.Tokura, K.Nagami, S.Murayama, and K.Kurata, Macromolecules, 27, 157 (1994).
- 24) G.Jonas and R.Stadler, Makromol. Chem. Rapid Commun., 12, 625 (1991).
- 25) G.Jonas and R.Stadler, Acta Polym., 45, 14 (1994).
- 26) Y.Ikeda, Y.Nakamura, K.Kajiware, S.Kohjiya, J. Polym. Sci. :Part A: Polym. Chem., in press.

糖を側鎖に有する両親媒性ブロック共重合体の精密合成

宮本 武明, 山田 憲司, 山岡 克史, 蓑田 雅彦

T. Miyamoto K. Yamada K. Yamaoka M. Minoda

京都大学化学研究所

1. はじめに

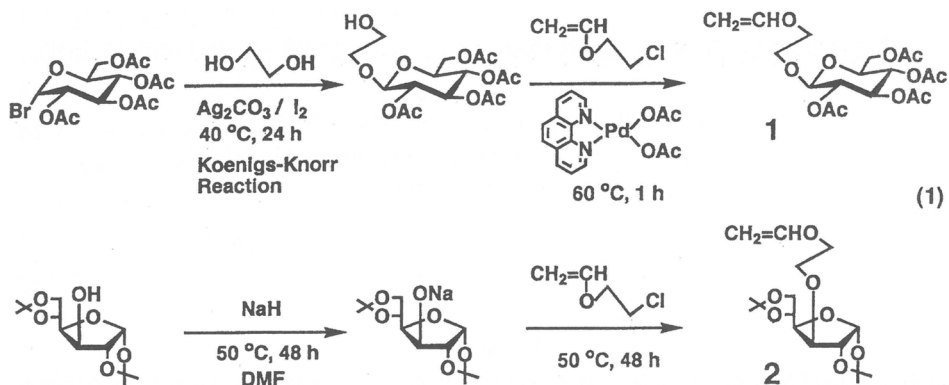
糖質化合物が生体機能の調節に重要な役割を果たしていることが明らかになるに伴い、単糖やオリゴ糖を分子認識素子として側鎖に導入した高分子（本稿ではこれを糖鎖ポリマーと呼称する）の合成およびその機能特性に関する研究が数多く報告されている¹⁾。目的とする機能を有する糖鎖ポリマーを分子設計するためには、構造が明確に規定された糖鎖ポリマーを合成し、その分子構造と機能との相関を明らかにする必要がある。しかし、これまでに報告されている糖鎖ポリマーの多くは、高分子反応や糖質含有モノマーのラジカル重合といった画一的な手法で合成されているため、構造の精密制御は困難であった。リビング重合法はポリマーの構造制御に有効な手法であるが、糖残基の多官能性はイオン重合においては通常副反応を引き起こすため、糖質含有モノマーのリビングアニオンまたはカチオン重合に関する研究例は極めて少ないのが現状である^{2~4)}。

本研究では、水酸基を保護基でマスクした単糖グルコース含有ビニルエーテル（VE）モノマー**1**および**2**（式1参照）を合成し、リビングカチオン重合法を適用して糖鎖VEポリマーの精密合成について検討した^{5~7)}。さらに応用例として、糖鎖セグメントを親水性成分とする構造の明確な両親媒性ブロックポリマーの合成を試み、ポリマー薄膜の表面モルホロジー観察を通して、組成比や重合度といった分子構造因子と機能特性との相関について検討を加えた^{5, 8)}。

2. グルコース含有VE**1**および**2**のリビングカチオン重合

2.1 モノマー合成

水酸基の保護基としてアセチル基（エステル系保護基）およびイソプロピリデン基（エーテル系保護基）を選び、式1に従って各々モノマー**1**および**2**を合成した。モノマー**1**はアセトブロモ- α -D-グルコースを出発原料として、エチレングリコールとのグリコシル化反応、およびパラジウム触媒による2-クロロエチルVEとのエーテル交換反応を経て合成した。一方、ジアセトングルコースのナトリウム塩と2-クロロエチルVEとのエーテル生成反応によりモノマー**2**を得た。両モノマーは、共にカラムクロマトグラフィーにより分離精製し、ほぼ100%の純度であることを¹H NMR測定により確認した。



2.2 HI/ZnI₂系開始剤による重合

HIとZnI₂から成る開始剤系は、官能基を有するVE類のリビングカチオン重合に有効である^{9, 10)}。糖質含有VE **1**および**2**のリビングカチオン重合の可能性を検討するため、トルエン中、-15°CでHI/ZnI₂による重合を行った。図1の時間-重合率曲線が示すように、両モノマーの重合は誘導期なく進行した。アセチル保護基を有する**1**の重合はイソプロピリデン基を有する**2**に比べて速く進行したが、**1**の場合、重合率が80%を超えるあたりから生成ポリマーの不溶化に伴う系のゲル化が生じ、結果としてモノマーは完全には消費されなかった。これに対し、**2**の重合系は終始均一であった。これは重合溶媒であるトルエンへの両ポリマーの溶解性が異なることに基因する。図2には、生成ポリマーの数平均分子量($\bar{M}_n$)および分子量分布の指標である $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値をモノマーの重合率に対してプロットした。**1**のポリマーの $\bar{M}_n$ は、重合の中期までは重合率に比例して増大したが、重合率が80%に達

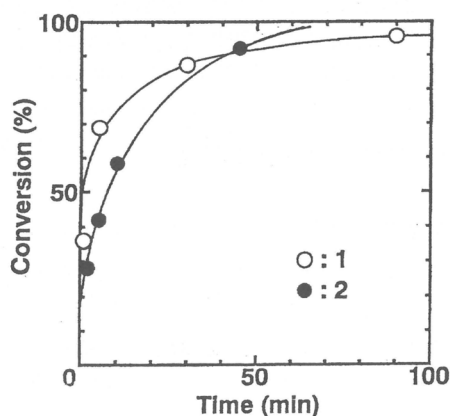


Fig. 1 Time-conversion curves for the polymerization of **1** (○) and **2** (●) in toluene at -15 °C: $[1]_0 = [2]_0 = 0.25$ mM; $[HI]_0 = 5.0$ mM; $[ZnI_2]_0 = 1.0$ mM.

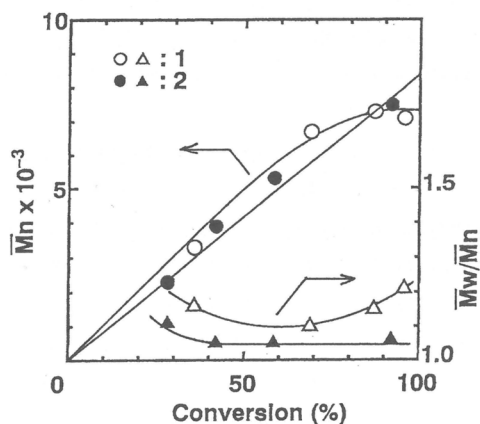


Fig. 2 $\bar{M}_n$ and $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ values of poly**1** (○, △) and poly**2** (●, ▲) obtained with HI/ZnI₂ in toluene at -15 °C. See Figure 1 for reaction conditions.

するあたりから系のゲル化が起こり一定値に収束する傾向を示した。これに対して、**2**は重合の最後まで良好な直線関係を示すことが判明した。結果として**VE 2**は $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値が1.1以下の非常に狭い分子量分布を有するポリマーを与えるのに対し、**1**のポリマーは若干広い分子量分布を示す ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1.2$)。しかし、得られたポリマーのGPCによるポリスチレン換算分子量は、開始剤**1**分子がポリマー**1**分子を生成するとして計算した分子量に比べて非常に小さい値であった。そこで、超遠心法により重量平均分子量 ($\bar{M}_w$) を実測したところ、**2**から得たポリマーはGPC値 [$\bar{M}_w=6400$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n(\text{GPC})=1.05$] の約2倍の値 [$\bar{M}_w=12000 \pm 1000$] となることがわかった [$\bar{M}_w(\text{計算値})=16000$]。これは、比較的高い側鎖を有する糖鎖ポリマーにおいては、同程度の分子量の汎用ビニルポリマーに比べて溶液中での広がりがかなりコンパクトであることを示唆している。

1の重合末期における生成ポリマーのゲル化を抑制するために、溶媒を塩化メチレンに変えて重合を行った。この場合、移動反応などの副反応を避けるためより低温の -40°C で重合を行った。詳細は省略するが、生成ポリマーの分子量分布は若干広がるものの ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1.3$)、重合系は最後まで均一系で進行することが判明した。したがって、モノマーとして**1**を用いるブロック共重合体の合成には本溶媒系の方がより適していると考えられる。

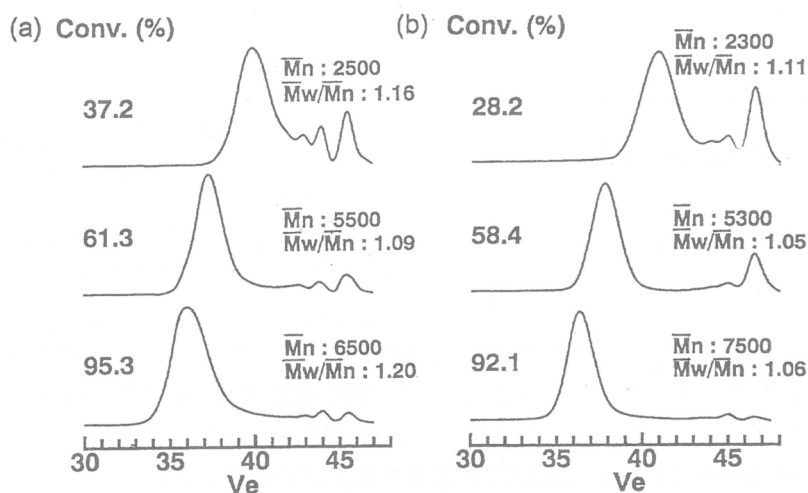


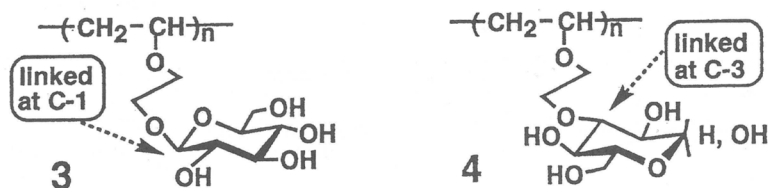
Fig. 3 Product distribution curves obtained for the polymerization of **1** (a) and **2** (b) with HI/ ZnI_2 in toluene at -15°C . See Figure 1 for reaction conditions.

2.2 重合初期における副反応の解明とその抑制

図3にモノマー**1**および**2**のHI/ ZnI_2 による重合で得られた生成物のGPC曲線を示す。いずれの場合も、主生成物であるポリマーは狭い分子量分布を有しておりリビング生長種の存在を示しているが、同時に重合初期におけるオリゴマーの副生が認められる。モデル反応による解析の結果、プロトン酸であるHIがモノマーに付加する重合開始段階で、側鎖の脱離を一部伴い、副生するアルコール性化合物がオリゴマー活性種の失活を引き起こすこ

2.3 脱保護によるグルコース側鎖への変換

VE 1 および 2 より得たポリマーは、それぞれエタノール/アルカリ水溶液系およびトリフルオロ酢酸/水系 (9/1, v/v) を用いて、グルコース側鎖を有するポリマー 3 および 4 に変換した。 ^1H NMR測定により、上記の化学変換が定量的に進行していることを確認した。生成ポリマー 3 および 4 は共に水溶性で、それぞれC1位およびC3位を介してグルコース側鎖がポリマー主鎖に結合しているのが構造上の特徴である。



3. 糖質含有両親媒性ブロックポリマーの合成と性質

親水性セグメントと疎水性セグメントから成る両親媒性ブロックポリマーは、その溶存状態やバルク系での相分離形態などの興味ある分子論的問題を提供すると共に、界面活性、生体適合性、および選択的物質透過性などの機能が期待される。そのため、種々の両親媒性ブロックポリマーの合成がこれまでも数多く報告されてきたが、親水基として単糖やオリゴ糖を側鎖に有する構造の明確な両親媒性ブロックポリマーの合成に関する研究はほとんど報告されていない²⁾。そこで、本研究では良好なリビングカチオン重合性を示すVE 2を用いて、親水基としてグルコース残基を有し、かつ分子量や組成比が規制された両親媒性ブロックポリマーの合成を検討した。さらに、生成ポリマーの分子構造と薄膜表面のミクロ構造との相関についても若干の検討を加えた。

3.1 前駆体ブロックポリマー5の合成

ここでは疎水性モノマーとしてIBVEを選び、IBVEとHClとの付加体である $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})\text{Cl}$ と ZnI_2 を組み合わせた開始剤系を用いて¹¹⁾、トルエン中、 -40°C で逐次添加法によるリビングブロック共重合を行った(式3)。両モノマーの仕込みモル比を固定して($2/\text{IBVE}=50/20$)モノマー添加順序がブロック効率に及ぼす影響を予備的に調べた結果、添加順序に拘わらずほぼ定量的にAB型およびBA型ブロックポリマーが得られることが確認された。よって、式3に示すようにVE 2 $\rightarrow$ IBVEのモノマー添加順序でブロック共重合を行い、重合度および組成比の異なる前駆体ブロックポリマー5を合成した。表1に前駆体ブロックポリマー5の特性化結果をまとめたが、 ^1H NMRスペクトルのピーク積分比より求めた組成比 m/n は仕込みモノマーのモル比とほぼ等しく、分子設計通りのブロックポリマーが得られたことを示している。

3.2 両親媒性ブロックポリマー6への変換

得られた前駆体ブロックポリマー5は、ホモポリマーの場合と同様に、トリフルオロ酢酸/水系による処理で脱保護反応を行い、両親媒性ブロックポリマー6に変換した。図5には、組成比 $m/n=50/20$ の前駆体ポリマー5およびその脱保護生成物6の ^1H NMRスペク

Table 2 Solubility of amphiphilic block polymer **6**

solvent	composition (<i>m/n</i>)				
	48/0	45/13	20/20	20/48.4	20/88.5
water	○	○	○	△	×
methanol	×	△	○	○	○
ethanol	×	△	○	○	○
acetone	×	△	△	○	○
dioxane	×	×	○	○	○
acetonitrile	×	×	×	×	×
chloroform	×	×	×	△	○
dichloromethane	×	×	×	△	△
toluene	×	×	×	×	△
hexane	×	×	×	×	×

○: soluble, △: swelling, ×: insoluble (conc. = ca. 2 wt%, at 25 °C)

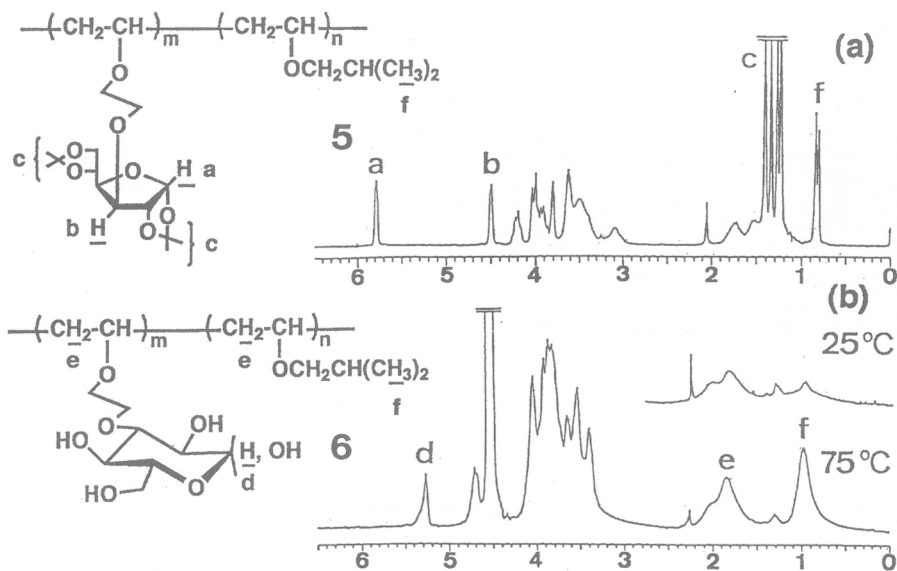


Fig. 5 ^1H NMR spectra of precursor block polymer **5** ($m/n = 50/19$) (a) and deprotected product **6** (b) obtained from sample a. Solvent: (a) CDCl_3 ; (b) D_2O .

表 2 には種々の組成比を有する両親媒性ブロックポリマー **6** (表 1 参照) の各種溶剤に対する溶解性を示した。親水性セグメントのみからなるホモポリマーは水のみに可溶であるのに対して、疎水性の IBVE ユニットの数が増大するに伴い、アルコールなどの有機溶媒にも可溶となった。その結果、組成比 $m/n = 20/89$ の試料においては、もはや水に不溶となり、アルコールのみならず、ジオキサン、クロロホルムにも可溶となった。

3.3 透過型電子顕微鏡 (TEM) による 6 の薄膜表面の観察

ポリマー 6 の薄膜は、試料の溶解性に応じて水溶液もしくはメタノール溶液 (0.1–0.2wt%) からカーボン蒸着した銅グリッド上で直接溶媒キャストすることにより調製した。酢酸ウラニルの 2wt% 水溶液で親水部をネガティブ染色して TEM 観察を行った。得られた TEM 写真を図 6 に示したが、両親媒性ブロックポリマー 6 の薄膜はいずれも写真に見られるようなマイクロ相分離構造を呈した。例えば、組成比 $m/n = 45/13$ の試料においては、染色により黒く見える親水性セグメントのマトリックス中に、シリンダー状の疎水性ポリ IBVE のドメイン (長さ 100 Å 前後) が確認された (図 a)。これに対して親水部と疎水部の重合度がほぼ等しい組成比 $m/n = 20/20$ の試料においては、球状の疎水性ドメインの直径は 100 Å ~ 300 Å と若干大きくなり、疎水部の占める面積の割合が相対的に増大した (図 b)。この試料の場合、水とメタノールに共に可溶であるため両溶液から薄膜を調製したが、それらの表面マイクロ構造に大きな違いは観察されなかった。また、親水部の重合度を固定し、疎水部の重合度を相対的に増大させた場合、球状のドメイン構造 (図 b) からラメラ状のドメイン構造 (図 c) へ表面モルホロジーの変化が観察された。同時に疎水部のドメインサイズも数 100 Å の範囲で変化した。またこの試料においては、繰り返し周期が約 150 Å の均一なラメラ状構造も一部観察された (図 d)。

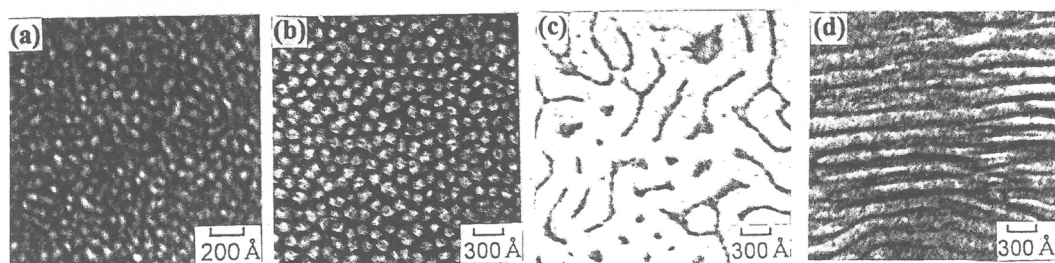


Fig. 6 Transmission electron micrographs for amphiphilic block polymer 6. Segment composition (m/n): (a) 45/13; (b) 20/20; (c and d) 20/89.

以上の結果は、熱力学的に平衡な状態を経て調製した試料ブロックから切り出した薄膜を観察したものではなく、また溶媒蒸発過程の表面構造への影響も無視できないため、ポリマーの分子構造と薄膜のマイクロ構造との相関を結論づけるものではない。しかし、両親媒性ブロックポリマー 6 の薄膜の表面構造は、重合度や組成比といった構造因子を変化させることで制御可能であることを示していることは明らかである。

文献

- 1) For example: (a) N. K. Kochetkov, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 923 (1984); (b) K. Kobayashi, H. Sumitomo, A. Kobayashi, T. Akaike, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A25**, 655 (1988); (c) K. Kobayashi, N. Kakishita, M. Okada, T. Akaike, S. Kitazawa, *Makromol. Chem. Rapid.*

- Commun.*, **14**, 293 (1993).
- 2) H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, *Polym. Prepr. Jpn.*, **42**, 1874 (1993).
 - 3) K. Aoi, H. Suzuki, M. Okada, *Macromolecules*, **25**, 7073 (1992).
 - 4) K. Aoi, K. Tsutsumiuchi, M. Okada, *Macromolecules*, **27**, 875 (1994).
 - 5) M. Minoda, K. Yamaoka, K. Yamada, A. Takaragi, T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, in press (1995).
 - 6) K. Yamaoka, M. Minoda, T. Miyamoto, *Polym. Prepr. Jpn.*, **41**, 1749 (1992).
 - 7) M. Minoda, K. Yamaoka, T. Miyamoto, *Polym. Prepr. Jpn.*, **42**, 2130 (1993).
 - 8) K. Yamada, M. Minoda, T. Miyamoto, *Polym. Prepr. Jpn.*, **43**, 1822 (1994).
 - 9) M. Sawamoto, C. Okamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **20**, 2693 (1987).
 - 10) M. Sawamoto, S. Aoshima, T. Higashimura, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 513 (1988).
 - 11) M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **25**, 2587 (1992).

研究報告抄録目次

1. Surface Modification of Polymers for Medical Applications	筏 義人…………… 91
2. Interfacial Biocompatibility	筏 義人…………… 91
3. Cross-linking and Biodegradation of Native and Denatured Collagen	富畑賢司, Krystyna Burczak, 白木兼人, 筏 義人…………… 91
4. Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Prepared under Different Annealing Conditions and Their Interactions with Blood Components	藤本啓二, 湊 真雄, 筏 義人…………… 91
5. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s, VIII. Complex Fiber Spun from Mixed Solution of Poly(D-lactic acid) and Poly(L-lactic acid)	辻 秀人, 筏 義人, 玄 丞然, 木村良晴, 北尾敏男…………… 92
6. Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactide)s, X. Binary Blends from Poly(D-lactide-co-glycolide) and Poly(L-lactide-co-glycolide)	辻 秀人, 筏 義人…………… 92
7. Poly(vinyl alcohol) Hydrogels as Soft Contact Lens Material	玄 丞然, 車 源日, 筏 義人, 喜多美穂里, 小椋祐一朗, 本田孔士…………… 92
8. Scleral Plug of Biodegradable Polymers for Controlled Drug Release in the Vitreous	橋添元胤, 小椋祐一朗, 木村英也, 森寺威之, 本田孔士, 京 基樹, 玄 丞然, 筏 義人…………… 92
9. Gel spinning of Poly(vinyl Alcohol) from Dimethyl Sulfoxide/Water Mixture	車 源日, 玄 丞然, 筏 義人…………… 93
10. Interaction of Surfactant with Antistatic Polymer Thin Layers	朴 東旭, 筏 義人…………… 93
11. Grafting of Water-Soluble Chains onto a Polymer Surface	内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人…………… 93
12. Zeta potential of Polycation Layers Grafted onto a Film Surface	内田恵美子, 宇山良公, 筏 義人…………… 93
13. Adhesive Interaction between Polymer Surface Grafted with Water-Soluble Polymer Chains	陳 克紹, 宇山良公, 筏 義人…………… 93

14. Dynamic Wetting and Contact Angle Hysteresis of Polymer Surfaces Studied with the Modified Wilhelmy Balance Method O. N. トレチニコフ, 筏 義人	94
15. Fibroblast Growth on Polymer Surfaces and Biosynthesis of Collagen 玉田 靖, 筏 義人	94
16. In Vitro Hydroxyapatite Deposition onto a Film Surface-Grafted with Organophosphate Polymer オレグ・N・トレチニコフ, 加藤功一, 筏 義人	94
17. Surface Modification of Aramid Fibre by Graft Polymerization 森 勝, 宇山良公, 筏 義人	94
18. Surface Modification of Polyethylen Fiber by Graft Polymerization 森 勝, 宇山良公, 筏 義人	95
19. Protein Permeation through Poly(vinyl Alcohol) Hydrogel Membranes クリスチーナ・ブーチャック, 藤里俊哉, 畑田元義, 筏 義人	95
20. Fusogenic Activity of Various Water-Soluble Polymers 中島直喜, 筏 義人	95
21. Enhanced Vascularization and Tissue Granulation by Basic Fibroblast Growth Factor Impregnated in Gelatin Hydrogels 田畑泰彦, 土方重樹, 筏 義人	95
22. Feasibility of Drug Targeting to the Retinal Pigment Epithelium with Biodegradable Microspheres 森寺威之, 小椋祐一朗, 本田孔士, 田畑泰彦, 筏 義人	96
23. In vitro Phagocytosis of Polylactide Microspheres by Retinal Pigment Epithelial Cells and Intracellular Drug Release 木村英也, 小椋祐一朗, 森寺威之, 本田孔士, 田畑泰彦, 筏 義人	96
24. Body distribution of Intravenously Administered Gelatin with Different Molecular Weights 山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人	96
25. Accumulation of Poly(vinyl alcohol) at Inflammatory Site 山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人	96
26. Distribution and Tissue Uptake of Poly(ethylene glycol) with Different Molecular Weight after Intravenous Administration to Mice 山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人	97
27. Self-Assembly of Mastoparan X Derivative Having Fluorescence Probe in Lipid Bilayer Membrane 藤田克彦, 木村俊作, 今西幸男	97
28. Monolayer Properties of Hydrophobic α -Helical Peptides Having Various End Groups at the Air/Water Interface 藤田克彦, 木村俊作, 今西幸男	97

29. Bilayer Formation of Streptavidin Bridged by Bis(biotinyl)
Peptide at the Air/Water Interface
藤田克彦, 木村俊作, 今西幸男, エルマー・ランブ,
ジャン・ファン・エッシュ, ヘルムート・リングスドルフ…………… 97
30. Molecular Recognition of Biotinyl Hydrophobic Helical Peptides
with Streptavidin at the Air/Water Interface
藤田克彦, 木村俊作, 今西幸男, エルマー・ランブ,
ヘルムート・リングスドルフ…………… 97
31. Location of Melittin Fragment Carrying Spiropyran in Phos-
pholipid Bilayer Membrane Determined by Thermal
Isomerization
加藤栄一, 上田岳彦, 木村俊作, 今西幸男…………… 98
32. Cell Growth on Immobilized Cell-Growth Factor 10. Insulin
and Polyallylamine co-Immobilized Materials
鄭繼, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 98
33. Cell Growth on Immobilized Cell-Growth Factor. Interactions
of Fibroblast Cells with Insulin Immobilized on 2-Hydroxyethyl
Methacrylate/Ethyl Methacrylate Copolymer Membranes
伊藤嘉浩, 劉書欽, 織原 保, 今西幸男…………… 98
34. Photo-regulation of Hydrolysis Activity of Semisynthetic
Mutant Phospholipases A₂ Replaced by Non-natural Aromatic
Amino Acids
上田岳彦, 村山公一, 山本忠之, 木村俊作, 今西幸男…………… 98
35. Semisynthesis of Mutant Cytochromes c Replaced by Non-natural
Aromatic Amino Acid at Phe⁸² and Photoregulation of Reduction
Reaction with 2-Mercaptoethanol
上田岳彦, 木村俊作, 今西幸男…………… 98
36. Binding of Enkephalin/Dextran Conjugates to Opioid Receptors
佐々木一八木良子, 木村俊作, 植田弘師, 今西幸男…………… 99
37. Synthesis of Glucose-Sensitive Insulin-Releasing Protein Devices
鄭東準, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 99
38. Design and Synthesis of a Protein Device That Releases Insulin
in Response to Glucose Concentration
伊藤嘉浩, 鄭東準, 今西幸男…………… 99
39. Modification of Lipase with Various Synthetic Polymers and
Their Catalytic Activities in Organic Solvent
伊藤嘉浩, 藤井 創, 今西幸男…………… 99
40. Preparation of Porous Membranes Grafted with Poly(Spiropyran-
Containing Methacrylate) and Photocontrol of Permeability
鄭東準, 伊藤嘉浩, 今西幸男…………… 99
41. Preparation of Porous Spherical Poly(γ -Methyl L-Glutamate)
Particles Containing β -Structure
平山忠一, 伊原博隆, 石原晋一郎, 今西幸男…………… 99
42. 高分子の結晶化一絡まった一次元鎖が格子を組む時
今井正幸, 梶 慶輔…………… 99

43. Structural Formation of Poly(ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization.
3. Evolution of Density Fluctuations to Lamellar Crystal
今井正幸, 梶 慶輔, 金谷利治……………100
44. 高分子のガラス転移のダイナミックス
金谷利治, 梶 慶輔……………100
45. ガラス形成高分子の長距離密度ゆらぎ
金谷利治……………100
46. Light Scattering Studies on Long-Range Density Fluctuations in a Glass-Forming Polymer
金谷利治, A. Patkowski, E. W. Fischer,
J. Seils, H. Glaser, 梶 慶輔……………100
47. Low-Energy Excitation and Fast Motion near T_g in Amorphous Polymers
金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔……………100
48. Neutron Scattering Study of the Vibration Relaxation Crossover in Amorphous Polycarbonates
U. Buchenau, C. Schöfeld, D. Richter,
金谷利治, 梶 慶輔, R. Wehrmann……………100
49. Structure of Poly(vinyl alcohol) Gels Studied by Wide and Small-Angle Neutron Scattering
金谷利治, 大倉正寿, 梶 慶輔, 古坂道弘, 三沢正勝……………100
50. Fine Structure of Nylon 6-Clay Hybrid
小島由継, 臼井有光, 川角昌弥, 岡田 茜,
倉内紀雄, 上垣外修己, 梶 慶輔……………100
51. Theories and Computer Simulations of Self-Assembling Surfactant Solutions
川勝年洋, 川崎恭治, 古坂道弘, 岡林博文, 金谷利治……………100
52. Natural Rubber-HDPE Blends with Liquid Natural Rubber as a Compatibilizer. I. Thermal and Mechanical Properties
Sahrin Ahmad, Ibrahim Abdullah, Che Som Sulaiman,
梶谷信三, J. R. Yoon……………100
53. 熱可塑性エラストマー
梶谷信三……………100
54. On the Intrinsic Viscosity of Poly(macromonomer)s
塚原安久, 梶谷信三, 堤 清晴, 岡本佳男……………101
55. Curing of Epoxidized Natural Rubber with p-Phenylenediamine
A. S. Hashim, 梶谷信三……………101
56. Structure and properties of poly(tetrahydrofuran) viologen ionene: effects of halide counter-anions
橋本 保, 桜井伸一, 森本真人, 野村春治,
梶谷信三, 小平俊之……………101
57. Preparation and Characterization of α -Benzyl- ω -vinylbenzyl Polystyrene Macromonomer
塚原安久, 井上 淳, 太田喜律, 梶谷信三, 岡本佳男……………101

58. Structural Characteristics of Organic/Inorganic-Hybrid Gels Ivan Krakovsky, 浦川 宏, 池田裕子, 糴谷信三, 梶原莞爾	101
59. Effect of solvent evaporation rate on microphase-separated structure of segmented poly(urethane-urea) prepared by solution casting 池田裕子, 田淵雅人, 関口泰広, 三宅義和, 糴谷信三	101
60. Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber Network Crosslinked by Ring Opening Reaction Azanam S. Hashim, 糴谷信三	101
61. Miscibility of regular multibranched polystyrene with linear polystyrene 塚原安久, 井上 淳, 太田喜律, 糴谷信三	101
62. ゴル-ゲル法によるスチレン-ブタジエン共重合ゴムのin situシリカ補強, 1 糴谷信三, 矢島愛子, 尹 在龍, 池田裕子	101
63. 生体軟組織類似エラストマー: 低モジュラス性ポリウレタンエラストマー 池田裕子, 藤原伸二, 綿岡 勲, 浦川 宏, 糴谷信三	102
64. 原子, 分子を見る —透過型電子顕微鏡— 辻 正樹	102
65. Environment-induced Morphological Changes of Polyethylene Lamellae During Crystallization in Solution 河口昭義, 小原正義, 辻 正樹	102
66. Phase structure of poly(vinyl alcohol) single crystals as revealed by high-resolution solid-state ^{13}C n. m. r spectroscopy 胡 紹華, 辻 正樹, 堀井文敬	102
67. 顕微鏡から見る高分子の超微細構造 —実像か虚像か— 辻 正樹	102
68. Fundamentals of Spinning 片山健一, 辻 正樹	102
69. 電子顕微鏡ならびにX線回折用記録メディアとしてのイメージングプレート 辻 正樹, 村上昌三	102
70. バクテリアセルロースの複合結晶(セルロースI α /I β)の形成過程 平井諒子, 辻 正樹, 堀井文敬, 山本裕之	103
71. Stress Induced Helix/Helix Transition in Polyvinylcyclohexane Crystals 西川幸宏, 河口昭義, 村上昌三, 糴谷信三	103
72. Structural Formation in the Drawing Process of PEN [poly(ethylene naphthalene-2, 6-dicarboxylate)] 村上昌三, 山川真弘, 辻 正樹, 河口昭義, 糴谷信三	103
73. Electron Microscopic Observation of the Formation Process of the Composite Crystals for Bacterial Cellulose 平井諒子, 山本裕之, 辻 正樹, 堀井文敬	103
74. Ultra-fine Structures Observed in Crystalline Polymer Solids by High-Resolution Electron Microscopy 山川真弘, 濱田憲孝, 辻 正樹, 村上昌三, 糴谷信三	103

75. Morphological Changes of Poly(tetrafluoroethylene) by Heat Treatment on Alkali Halides
山口貞充, 辻 正樹, 糴谷信三……………103
76. The Nature of the Growing Species in Living Cationic Polymerization: Principle, Stereochemistry. and In-Situ NMR Analysis
澤本光男……………104
77. "Total" Analysis of the Growing Species in Living Cationic Polymerization by In-Situ Multinuclear NMR Spectroscopy
澤本光男……………104
78. Synthesis of Methyl Vinyl Ether-Styrene Block Copolymers by the Sequential Living Cationic Polymerization
大村貴宏, 澤本光男, 東村敏延……………104
79. Living Cationic Polymerization of α -Methylstyrene.
2. Synthesis of Block and Random Copolymers with 2-Chloroethyl vinyl Ether and End-Functionalized Polymers
澤本光男, 長谷部紀之, 上垣外正己, 東村敏延……………104
80. Synthesis of End-Functionalized Polystyrenes with Organosilicon End-Capping Reagents via Living Cationic Polymerization
宮下和晃, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延……………105
81. End-Functionalized Polymers of Styrene and p-Methylstyrene by Living Cationic Polymerization with Functionalized Initiators
宮下和晃, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延……………105
82. Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. 3. Synthesis of Tri- and Tetraarmed Poly(vinyl ethers) with Tri- and Tetrafunctional Silyl Enol Ethers
福井弘司, 澤本光男, 東村敏延……………105
83. Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. IV. Synthesis of End-Functionalized Multiarmed Poly(vinyl ethers) with Multifunctional Silyl Enol Ethers
福井弘司, 澤本光男, 東村敏延……………105
84. Living Cationic Polymerization Toward Macromolecular Design: Synthesis of End-Functional Multiarmed Polymers
澤本光男, 松原 初, 澤本裕枝, 福井弘司, 東村敏延……………106
85. Functionalization of Conducting Polymer for Advanced Materials
清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司……………106
86. Synthesis of "Wheel-and-Axle"-Type Porphyrin Arrays Composed of Phosphorus Porphyrins
瀬川浩司, 國本和彦, 進公博, 谷口昌仁, 清水剛夫……………106
87. Relaxation Process of the Singlet Excited State of "Wheel-and-Axle-Type" Phosphorus(V) Porphyrin Dimers
進公博, 國本和彦, 瀬川浩司, 清水剛夫……………107

88. Twisted Intramolecular Charge Transfer State of a Donor-Acceptor Molecular System with a β -diketone bridge: Tuning of Emission through Structural Re-restriction by Metal Cation Coordination
佐藤 靖, 森本 稔, 瀬川浩司, 清水剛夫……………106
89. Photochemical Cleavage of DNA with Phosphorus(V)porphyrin Derivatives
斉藤太香雄, 北村昌紀, 田中元雅, 森本 稔, 瀬川浩司, 清水剛夫……………107
90. Synthesis and Properties of Oligonucleotide Derivatives Shackled with Tetraphenylporphyrin at Internucleotide Linkage
森本 稔, 野村章子, 田中元雅, 斉藤太香雄, 福井啓二郎, 瀬川浩司, 清水剛夫……………107
91. Preparation of Polyviologen-modified TiO_2 by Photocatalytic Polymerization of Bis(4-cyano-1-pyridinio)-*p*-xylene Dibromide
雄賀哲行, 彌田智一, 清水剛夫……………107
92. Thermal Behavior of Hydrated Dimyristoylphosphatidylcholine/cholesterylpullulan Mixtures
ベロニク・ロジリオ, ゲオルゲト・マデルムン, 秋吉一成, 砂本順三, アダム・バシュキン……………107
93. Transfer of Membrane Proteins from Human Platelets to Liposomal Fraction by Interaction with Liposomes Containing an Artificial Boundary Lipid
奥村幸久, 石飛雅彦, マイケル・ソベル, 秋吉一成, 砂本順三……………107
94. Taste Receptor Proteins Directly Extracted by Liposome from Intact Epithelium of Bullfrog Tongue
中村幹彦, 辻井 薫, 桂木能久, 栗原堅三, 砂本順三……………107
95. Physicochemical Perturbation Affects of α -Linolenic Acid that on Cell Proliferation
福井洋樹, 佐藤智典, 砂本順三……………107
96. Solution Property of Hydrophobized Pullulan Conjugated with Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer. Formation of Nanoparticles and Their Thermosensitivity
出口 茂, 秋吉一成, 砂本順三……………108
97. Supramolecular Assembly between Nanoparticles of Hydrophobized Polysaccharide and Soluble Protein. Complexation between the Self-Aggregate of Cholesterol-Bearing Pullulan and α -Chymotrypsin
西川雄大, 秋吉一成, 砂本順三……………108
98. Interaction Between Ganglioside-Containing Liposome and Rat T-Lymphocyte: Confocal Fluorescence Microscopic Study
加藤栄一, 秋吉一成, 古野忠秀, 中西 守, 菊地昭彦, 片岡一則, 砂本順三……………108
99. Partition of Polysaccharide-Coated Liposome in an Aqueous Two-Phase System
姜義哲, 秋吉一成, 砂本順三……………108

100. Difficulty with Shingosen: A view from an Analysis of Fabric Hand
川端季雄……………108
101. Objective Hand Measurement of Nonwoven Fabrics. Part 1: Development of the Equations
川端季雄, 丹羽雅子, Fumei Wang……………108
102. Changes in Anisotropic Elastic Moduli of Wool Fibres during Worsted Spinning, Weaving and Finishing
村木千恵, 丹羽雅子, 網野直也, 川端季雄……………108
103. Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 2. Self-Assembly for Immiscible Lamella-Forming Copolymers
橋本竹治, 小泉 智, 長谷川博一……………109
104. Effect of a Block Copolymer on the Kinetics of Spinodal Decomposition of Polymer Blends. 2. Scaled Structure Factor
泉谷辰雄, 橋本竹治……………109
105. Small-Angle Scattering from Hexagonally Packed Cylindrical Particles with Paracrystalline Distortion
橋本竹治, 河村哲也, 原田雅史, 田中秀明……………109
106. Dynamic SAXS Studies of Sphere-Forming Block Copolymers under Large Oscillatory Shear Deformation
岡本 茂, 西条賢次, 橋本竹治……………109
107. Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 3. Self-Assembly in Blends of Sphere-or Cylinder-Forming Copolymers
小泉 智, 長谷川博一, 橋本竹治……………110
108. Real-Time SAXS Observations of Lamella-Forming Block Copolymers under Large Oscillatory Shear Deformation
岡本 茂, 西条賢次, 橋本竹治……………110
109. Effects of Molecular Weight Distribution on the Dynamics of the Early Stage of Spinodal Decomposition
竹中幹人, 橋本竹治……………110
110. Ordered Structure of Block Copolymer/Homopolymer Mixtures. 5. Interplay of Macro-and Microphase Transitions
小泉 智, 長谷川博一, 橋本竹治……………110
111. Phase-Separation Process and Self-Organization of Textures in the Biphase Region of Thermotropic Liquid Crystalline Poly(4, 4'-dioxy-2, 2'-dimethylazoxybenzenedodecandioyl). 1. A Study on the Athermal Conditions
中井明美, Wei Wang, 橋本竹治, Alexander Blumstein, 前田洋治……………111
112. Spatial Distribution of Homopolymers in Block Copolymer Microdomains As Observed by a Combined SANS and SAXS Method
小泉 智, 長谷川博一, 橋本竹治……………111

113. Shear Microscopy of the "Butterfly Pattern" in Polymer Mixtures
E. Moses, 久米卓二, 橋本竹治……………111
114. Microstructural Effects on the Ginzburg Number and the Crossover
Behavior in *d*-PB/PS Blends
Dietmar Schwahn, 武野宏之, Lutz Willner, 長谷川博一,
陣内浩司, 橋本竹治, 今井正幸……………111
115. Moisture Sorption Mechanism of Aromatic Polyamide Fibres:
Diffusion of Moisture into Regular Kevlar as Observed by
Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering Technique
西条賢次, 有元 修, 橋本竹治, 福田光完, 河合弘迪……………111
116. Elastic Constant Anisotropy, Core Structure of Wedge
Disclinations and Optical Texture of Main-Chain
P-4-BCMU Liquid Crystals
Wei Wang, 橋本竹治, Gunter Lieser, Gerhard Wegner……………112
117. Determination of Sharpness of Order-Disorder Transition of Block
Copolymers by Scattering Methods
橋本竹治, 小川俊博, Chang Dae Han……………112
118. Late Stage Spinodal Decomposition in Binary Critical Fluids:
Scaling Function Obtained over a Wide *q*-Space of 4 Orders
of Magnitude
橋本竹治, 陣内浩司, 長谷川博一, Charles C. Han……………112
119. Flow-Induced Anisotropic SALS in Silica-Filled PDMS Liquids
Jon V. DeGroot, Jr., Christopher W. Macosko,
久米卓二, 橋本竹治……………112
120. 1, 3 : 2, 4-ビス-*O*-(*p*-イソブチルベンジリデン)-*D*-ソルビトールの
生成反応機構
小川稔明, 北川幸緒, 八木日出子, 藤谷貫剛, 酒井鎮美, 橋本竹治……………113
121. Dynamic Viscoelasticity and Critical Exponents in Sol-Gel
Transition of an End-Linking Polymer
高橋雅興, 横山邦明, 升田利史郎, 瀧川敏算……………113
122. Time Dependent Poisson's Ratio of Polymer Gels in Solvent
瀧川敏算, 浦山健治, 升田利史郎……………113
123. Theoretical Studies on the Stress Relaxation of Polymer Gels
under Uniaxial Elongation
瀧川敏算, 浦山健治, 升田利史郎……………113
124. Stress Relaxation and Creep of Polymer Gels in Solvent under
Uniaxial and Biaxial Deformations
浦山健治, 瀧川敏算, 升田利史郎……………113
125. 高分子ゲルの膨潤と力学特性
瀧川敏算, 升田利史郎……………113
126. Rheological Properties of Alginate Gel
川井正弘, 松本孝芳, 升田利史郎……………114

127. Viscoelastic and SAXS Studies of The Structural Transition in Concentrated Aqueous Colloids of Ovalbumin and Serum Albumins
井上博史, 松本孝芳……………114
128. プラスチック成形加工の最近の研究動向とその方向性—溶融体基本特性—
高橋雅興……………114
129. Dynamic Viscoelasticity of End-linking α , ω -Dimethyl Silyl Poly(propylene oxide) Solutions near the Gel Point
小池晃広, 根本紀夫, 高橋雅興, 尾崎邦宏……………114
130. 分子形状および形態
福田 猛……………114
131. セルロース系材料 —最近の話題と展望—
宮本武明……………114
132. オリゴ糖の化学修飾とその応用
箕田雅彦, 宮本武明……………114
133. 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……………114
134. Thermotropic Cellulose Derivatives
福田 猛, 高田晃彦, 宮本武明……………115
135. Thermotropic Liquid Crystals Based on Oligosaccharides.
n-Alkyl 1-*O*- β -*D*-Cellobiosides
Yung-Dae Ma, 高田晃彦, 杉浦 誠, 福田 猛, 宮本武明, 渡辺順次……………115
136. Chain-Length Dependence of the Mesomorphic Properties of Fully Decanoated Cellulose and Celooligosaccharides
高田晃彦, 藤井一成, 渡辺順次, 福田 猛, 宮本武明……………115
137. Thermotropic Liquid Crystals Based on Chito-Oligosaccharides.
3. Effects of the Molecular Shape of N, O-Acylated Chito-Oligosaccharides on Discotic Mesomorphism
杉浦 誠, 箕田雅彦, 渡辺順次, 宮本武明……………115
138. 高誘電性セルロース誘導体の合成とその電氣的性質
辻井敬亘, 宮本武明, 佐藤貴哉……………115
139. Shrink-Resistant Properties and Surface Characteristics of Wool Fibers Treated with Multifunctional Epoxides
伊藤 啓, 村岡擁一郎, 梅原 亮, 柴田 豊, 宮本武明……………115
140. Physical Properties of Wool Treated with Multifunctional Epoxides
村岡擁一郎, 伊藤 啓, 梅原 亮, 柴田 豊, 宮本武明……………116
141. Propagation and Termination Processes in Free Radical Copolymerization of Styrene and Ethyl Acrylate
Yung-Dae Ma, Pan-Soo Kim, 久保敬次, 福田 猛……………116
142. Apatite Formation on Organic Polymers by Biomimetic Process Using Na₂O-SiO₂ Glasses as Nucleating Agent
棚橋雅美, 八尾 健, 小久保 正, 箕田雅彦, 宮本武明, 中村孝志, 山室隆夫……………116

143. Apatite Coating on Organic Polymers by a Biomimetic Process
棚橋雅美, 八尾 健, 小久保 正, 箕田雅彦, 宮本武明,
中村孝志, 山室隆夫……………116
144. Apatite Coated on Organic Polymers by Biomimetic Process:
Improvement in Its Adhesion to Substrate by NaOH Treatment
棚橋雅美, 八尾 健, 小久保 正, 箕田雅彦, 宮本武明,
中村孝志, 山室隆夫……………117
145. An Exact Evaluation of Salt Concentration Dependence of
Interparticle Distance in Colloidal Crystals by Ultra-small-
angle X-ray Scattering.
松岡秀樹, 原田 保, 山岡仁史……………117
146. Alkylammonium Ion Radicals in Layered Ionic Crystals of
 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CdCl_4$; $n = 1, 2, 3$.
吉成武久, 島貫重孝, 松山奉史, 山岡仁史, 青柳 淳……………117
147. Evaluation of Proton Distribution in Polyvinylsulfonic Acid
Solution by pH Indicator Method.
須丸公雄, 松岡秀樹, 山岡仁史……………117
148. Repulsion-only Assumption or the Long-range Attraction-
Repulsion Assumption ?
伊勢典夫, 松岡秀樹……………117
149. エバネッセント波光散乱法による界面における高分子・コロイド粒子の
挙動と相互作用の解析
松岡秀樹……………118
150. Small-angle and Ultra-Small-Angle Scattering Study of the
Ordered Structure in Polyelectrolyte Solutions and
Colloidal Dispersions.
松岡秀樹, 伊勢典夫……………118
151. Excluded-Volume Effects on the Mean-Square Radius of Gyration
and Intrinsic Viscosity of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s
阿部文明, 堀田 研, 榮永義之, 山川裕巳……………118
152. Second Virial Coefficient of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s.
Effects of Chain Stiffness and Chain Ends
阿部文明, 榮永義之, 山川裕巳……………118
153. Effects of Chain Ends on the Third Virial Coefficient for Polymer
Chains. Oligo- and Polystyrenes and Oligo- and Poly(methyl
methacrylate)s
山川裕巳, 阿部文明, 榮永義之……………119
154. Dynamic Depolarized Light Scattering and Nuclear Magnetic
Relaxation Studies of Oligo- and Polystyrenes in Dilute Solutions
高枝佳男, 吉崎武尚, 山川裕巳……………119
155. Scattering Function of Syndiotactic Poly(methyl methacrylate)
in Dilute Solution
吉崎武尚, 林 久夫, 山川裕巳……………119

156. Mean-Square Radius of Gyration of Isotactic Oligo- and Poly
(methyl methacrylate)s in Dilute Solution
上條正直, 猿渡伸生, 小西利樹, 吉崎武尚, 山川裕巳……………119
157. Second Virial Coefficient of Oligo- and Polystyrenes near the
 θ Temperature. More on the Coil-to-Globule Transition
山川裕巳, 阿部文明, 榮永義之……………120
158. Scattering Function of Isotactic Oligo- and Poly(methyl
methacrylate)s in Dilute Solution
堀田 研, 吉崎武尚, 林 久夫, 山川裕巳……………120
159. Chain Dynamics of Polystyrene in High Viscosity Solvents
Studied by the Fluorescence Depolarization Method
小野圭子, 岡田康雄, 横塚俊亮, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………121
160. Chain Dynamics of Styrene Polymers Studied by the Fluorescence
Depolarization Method
小野圭子, 岡田康雄, 横塚俊亮, 佐々木隆, 山本雅英……………121
161. Local Chain Dynamics of Poly(cis-1, 4-isoprene) in Dilute
Solutions Studied by the Fluorescence Depolarization Method
小野圭子, 上田和彦, 山本雅英……………121
162. Polymer Diffusion in a Layered Structure of Poly(vinyl
pentanal acetal) Langmuir-Blodgett Films Studied by the
Interlayer Energy-Transfer Method
林 隆紀, 奥山 剛, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………121
163. Diffusion of Polymer Segments in Ultrathin Polymer Films
Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique
山本雅英, 河野謙司, 奥山 剛, 林 隆紀, 伊藤紳三郎……………121
164. Thermal Relaxation Process of Stearate LB Films Sandwiched
by Chromophoric Polymer LB Layers Studied by the Energy
Transfer Method and Transmission Electron Microscopy
林 隆紀, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 辻井敬亘, 松本睦朗, 宮本武明……………121
165. Fluorescence Spectroscopy for a Polymer Monolayer at the Air-
Water Interface
伊藤紳三郎, 沖 聡, 林 隆紀, 山本雅英……………122
166. Triplet Excimer Formation of Dibromocarbazole Chromophores
in Methacrylate Copolymer Films Measured by Time-Resolved
Phosphorescence and Transient Absorption Spectroscopy
伊藤紳三郎, 山本雅英, W. R. Liebe, R. D. Burkhart, 和田善男……………122
167. Transient Ions and Triplet States in Polymers Containing
Phenanthrene
G. W. Haggquist, 久田研次, 土田 亮, 山本雅英, K. R. Naqvi……………122
168. Radical Anion Mechanism for Chain Scission of Poly(methyl
methacrylate) via Electron Transfer
坂井 互, 土田 亮, 山本雅英, 松山奉史, 山岡仁史, 山内 淳……………122
169. Exterplex Intermediate in the Photodimerization of
N-Vinylcarbazole
土田 亮, 山本雅英……………123

- 170 Preparation and Characterization of Stereoisomeric Trimers
of N-Vinylcarbazole by Living Cationic Oligomerization
土田 亮, 梅田明人, 永田敦善, 山本雅英,
福井弘司, 澤本光男, 東村敏延……………123
171. Guided Optical Waves for a Study of Molecular Orientation
and Motion in a Ferroelectric Liquid Crystal Layer
伊藤紳三郎, ミツ石方也, 山本雅英,
T. Fischer, F. Kremer, W. Knoll……………123
172. Guided Optical Waves in a Ferroelectric Liquid Crystal
伊藤紳三郎, F. Kremer, E. Aust, W. Knoll……………123
173. Anisotropic Alignment of a Nematic Liquid Crystal Controlled
by a Polarization Sensitive Langmuir-Blodgett Command Layer
Z. Sekkat, M. Buchel, H. Orendi, H. Knobloch,
関 隆広, 伊藤紳三郎, J. Koberstein, W. Knoll……………124

研究報告抄録

Surface Modification of Polymers for Medical Applications

筏 義人
Biomaterials

15, 725~736 (平成6年)

現在、臨床応用されているほとんどの医用材料は、表面特性的にもバルク力学特性的にも必要条件を満足していない。今日の医用材料を臨床応用しても問題の生じないようにするためには、優れたバルク力学特性と機能性をもつ材料の表面を改質することである。この総説は、高分子化学の分野においてはよく知られていたが、医用材料ではあまりよく知られていなかったグラフト化技術によって医用材料を表面改質するときの方法と問題について述べている。材料表面のグラフト化は、モノマーの表面グラフト重合か、既存のポリマー分子を材料表面に化学結合によって固定化することによって達成できる。改質されるべき主要な表面特性は二つの生体適合性である。一つは、生体の異物反応を最小にすることであり、他の一つは、材料と接触生体組織との接着性を高めることである。さらに、生理活性表面も創り出すことができる。

Interfacial Biocompatibility

筏 義人

ACS Symposium Series 540

Polymers of Biological and Biomedical
Significance, S.W. Shalaby, et al.

35~48 (平成6年)

医用高分子材料の必須条件をよりよく理解するためには、生体適合性と非毒性とを区別したほうがよく、生体適合性も機械的適合性と界面的適合性の二つに大別したほうがよい。この総説においては、界面的適合性のみにについて述べる。便宜上、それをさらに非刺激性と組織接着性の二つに分けて話を進める。現在、臨床応用されている医用材料の表面は、それに接触する生体を多かれ少なかれ刺激する。その結果、補体系の活性化、血液凝固系の活性化、血栓の生成、コラーゲン繊維によるカプセル化、石灰化、などが起こる。これまでのわれわれの研究により、これらの刺激に基づく活性化は、材料表面へのグラフト化によって大きく減少することが明らかになっている。すなわち、表面の適当なグラフト化によって材料の界面的適合性が向上することが示された。さらに、グラフト化によって材料の組織接着性も獲得できることが明らかとなった。

Cross-linking and Biodegradation of Native and Denatured Collagen

富畑賢司、Krystyna Burczak、白木兼人、筏 義人

ACS Symposium Series 540,

Polymers of Biological and Biomedical
Significance, S.W. Shalaby, et al.

275~286 (平成6年)

コラーゲンは止血剤、人工血管、人工弁、人工腱、人工靱帯、創傷被覆材やDDS素材としてなど幅広く生体材料として用いられている。コラーゲンの熱変性物であるゼラチンも血漿増量剤、創傷被覆材、止血材などの医療材料として使用されている。最近では、コラーゲンやゼラチンのチューブが神経再生導管として用いられ、また、架橋ゼラチンが血管塞栓材として使われている。

コラーゲン類の生体内での分解速度は架橋密度に影響されることが知られている。架橋することにより強度が向上し、取扱いが容易になるとともに縫合糸による固定も可能になる。

本研究の目的は、様々な方法で架橋されたコラーゲン、ゼラチンの物性を比較することである。架橋方法は、化学架橋としてグルタルアルデヒド、水溶性カルボジイミド、エポキシ化合物を架橋剤として用い、物理架橋として紫外線照射、熱脱水架橋を行った。

Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Prepared under Different Annealing Conditions and Their Interactions with Blood Components

藤本啓二、湊 真雄、筏 義人

ACS Symposium Series 540,

Polymers of Biological and Biomedical
Significance, S.W. Shalaby, et al.

228~242 (平成6年)

グリセリンの存在下で熱処理することによって得られたポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルはその結晶性の増加のために、水溶性および含水率において著しい減少を示す。親水ゲルの物理的特性はPVAフィルムの熱処理時におけるグリセリン濃度に大きく依存していた。この親水ゲルは、グリセリン添加なしで得られたゲルに比較して、in vitroでのタンパク吸着の減少とin vitroおよびex vivoの両面での血小板吸着の減少を示す。接触角とゼータポテンシャルによるPVA親水ゲルの表面の分析によって、表面領域において水和したPVA鎖が存在することが示唆された。恐らく、グリセリンの添加によって非溶解PVA鎖の表面被

覆が増加し、その立体障害のために血液成分と材料表面が直接接触するのが妨げられたものと考えられる。

Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactic acid)s.

VII. Complex Fiber Spun from Mixed Solution of Poly(D-lactic acid) and Poly(L-lactic acid)

辻 秀人、筏 義人、玄 丞然、木村良晴、北尾敏男
J. Appl. Polym. Sci.,
51, 337~344 (平成 6年)

ポリ乳酸 (PLLA) コンプレックス繊維を得るために粘度平均分子量が30万のポリ (D-乳酸) (PDLA) とポリ (L-乳酸) (PLLA) の5-10 g/dl クロロホルム溶液から湿式および乾式紡糸を試みた。湿式紡糸は紡糸ドープをモノホルルのノズルからエタノールとクロロホルムの凝固浴中に押し出し、乾式紡糸は60℃に保持されたカラム中に押し出した。走査型電子顕微鏡観察を行った結果、湿式紡糸により得られた未延伸繊維表面は直径が50-100 μmの鉢状、およびサブμmから10 μmの直径を持つ多くの孔を示すのに対し、乾式紡糸により得られた未延伸繊維の表面は1-3 μmの直径を有するミクロポア構造を示した。湿式紡糸により得られたコンプレックス繊維は強度がとても低く、乾式紡糸により得られた繊維に比べ高い温度での延伸が不可能であった。乾式紡糸により得られたコンプレックス繊維の強度は熱延伸により増大し、160℃で1.3倍延伸した繊維の強度は9.4 kg/mm²であった。示差走査熱量測定により紡糸方法に関係なくコンプレックス繊維はステレオコンプレックス結晶 (ラセミック結晶) とPDLAとPLLAのシングルポリマーの結晶の両方が存在することが認められた。シングルポリマーの結晶に対するラセミック結晶の比率はコンプレックス繊維の延伸倍率により増大した。

Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactide)s.

X. Binary Blends from Poly(D-lactide-co-glycolide) and Poly(L-lactide-co-glycolide)

辻 秀人、筏 義人
J. Appl. Polym. Sci.,
53, 1061~1071 (平成 6年)

種々のD-ラクチド含有率(X_{D1})およびL-ラクチド含有率(X_{L1})のラクチド-richなポリ (D-ラクチド-グリコリド) (PDLG) とポリ (L-ラクチド-グリコリド) (PLLG) から、2成分ブレンドフィルムを塩化メチレンを溶媒とするキャスト法により作成し、DSCによりそれらの結晶化を検討した。2成分(A-B)ブレンドは、次の4つの組合せに関して行った。同一ポリマーのブレンド (非ブレンド) [$X_{D1}(A)=X_{D1}(B)$ または $X_{L1}(A)=X_{L1}(B)$]、 $X_{D1}(B)=X_{L1}(A)$ の条件下でのブレンド、D-ラクチドホモポリマー [$X_{D1}(B)=1$] とその他のPDLG、およびD-ラクチドホモポリマー [$X_{D1}(B)=1$] とその他

のPLLG。共重合体のラクチド含有率が高い場合、ラセミック結晶 (ステレオコンプレックス) のみが形成された。ラセミック結晶の融点および融解エンタルピーが、PDLGまたはPLLGのラクチド含有率の低下とともに低下したことは、ポリマー中のグリコリド単位がラセミック結晶形成を阻害していることを示唆している。同様のラクチド含有率依存性が、非ブレンドフィルム中のホモ結晶形成に関して認められた。1成分が結晶性であり、もう1成分が同じ旋光性を持つ場合全く異なったラクチド含有率をもっている場合に、D-ラクチド単位またはL-ラクチド単位のみからなるホモ結晶形成が起こった。単独では結晶形成能がないラクチド-poorなPDLGとPLLGをブレンドすることによりラセミック結晶が形成された。

Poly(vinyl alcohol) Hydrogels as Soft Contact Lens Material

玄 丞然、車 源日、筏 義人、
喜多美穂里、小椋祐一郎、本田孔士
J. Biomater. Sci. Polymer Edn.,
5, 397~406 (平成 6年)

ポリビニルアルコール (PVA) を水とジメチルスルホキシドとの混合溶媒に溶解させた後、溶液の低温結晶化によりPVAソフトコンタクトレンズを作製した。含水率78%を有するPVAコンタクトレンズの強度は50 kg/cm²を示し、その値は市販ポリ (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) 製ソフトコンタクトレンズの5倍であった。PVAソフトコンタクトレンズのタンパク質の吸着量は市販ソフトコンタクトレンズの1/3から1/2であった。PVAソフトコンタクトレンズを家兎眼に12週間連続装着させた結果、角膜組織の光学顕微鏡観察および走査型電子顕微鏡観察においてソフトコンタクトレンズを装着していない家兎眼と比べて角膜上皮細胞およびその配列において差は認められなかった。

Scleral Plug of Biodegradable Polymers for Controlled Drug Release in the Vitreous

橋添元胤、小椋祐一郎、木村英也、森寺威之、
本田孔士、京 基樹、玄 丞然、筏 義人
Arch. Ophthalmol.,
112, 1380~1384 (平成 6年)

われわれは毛様体に埋入または固定させた後、硝子体中に薬剤を徐放する新しいデバイス、鞏膜プラグを設計した。ドクソルビシンハイドロクロライドの供給用プラグの効果を家兎にて評価した。鞏膜プラグ (8.5 mg) は1%ドクソルビシンを含んだポリ (乳酸-グリコール酸) 共重合体 (分子量 4,000) から作製した。ドクソルビシンの硝子体濃度は埋入後測定した。in vitro実験では4週間で薬剤の26%が徐放した。in vivo実験では硝子液中の濃度は4週間以上で治療的範囲で保持されていることが認められた。実質的な毒性反応は網膜電計および組織病理学評価からは観察されなかった。われわれの結果は生体内分

解性高分子より作製した鞏膜プラグが硝子体内において薬剤徐放のコントロールシステムとして可能なデバイスであることを示唆した。

Gel spinning of Poly(vinyl Alcohol) from Dimethyl Sulfoxide/Water Mixture

車 源日、玄 丞然、筏 義人
J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics,
32, 297~304 (平成6年)

紡糸ドープとしてジメチルスルホキシド(DMSO)/水混合溶媒系を用いポリビニルアルコール(PVA)のゲル紡糸を試みた。紡糸ドープおよび凝固浴をDMSO/水=80/20混合溶媒とメタノールを用いた場合で最も延伸性に優れた繊維が得られ、その繊維の二段延伸により最も高い引張り強度と弾性率を示した。さらにPVA濃度が6wt%の紡糸ドープで凝固浴温度を低下させることにより延伸倍率を高めることができた。本研究において重合度5,000のPVAで紡糸ドープとしてDMSO/水(80/20)の混合溶媒を用い、PVA濃度6wt%、凝固浴温度-20℃の条件で紡糸を行った後、160℃と200℃の二段延伸を行なった場合、4.5倍の高延伸が可能となり、得られた延伸繊維は最も高い引張り強度(2.8GPa)と弾性率(64GPa)を示した。DMSO/水(80/20)混合溶媒系から得られた繊維の高い延伸性はDMSO/水混合溶媒系のゲル化特性と密接に関係する。

Interaction of Surfactant with Antistatic Polymer Thin Layers

朴 東旭、筏 義人
Colloid & Polymer Science
272, 244~250 (平成6年)

ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維の表面に三種類の親水性高分子層をコートし、そのコート層とアニオン性界面活性剤のn-ドデシルベンゼンスルホン酸との相互作用を調べた。コートした高分子層は、a)ゲルタルアルデヒドで架橋したPVA〔非イオン性〕、b)架橋硫酸化PVA〔アニオン性〕、およびc)ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルで架橋したポリエチレンイミン〔カチオン性〕である。いずれのコート層もPET布の帯電性を減少し、繊維表面が期待通りにコートされていることを示している。このコートされたPET布を40℃の界面活性剤水溶液に所定期間浸漬したのち、帯電圧と布の重量変化を測定した。その結果、非イオン性およびアニオン性コートには大きな変化は認められなかったが、カチオン層コートでは、界面活性剤との接触によって帯電圧も重量も大きく増大した。これは、カチオン層とアニオン性界面活性剤との間でイオンコンプレックスが生じたためと考えられる。

Grafting of E ater-Soluble Chains onto a Polymer Surface

内田恵美子、宇山良公、筏義人
Langmuir

10, 481~485, (平成6年)

親水性と疎水性のいずれの溶媒にも溶解する非イオン性のモノマーであるメトキシポリエチレングリコールメタクリレートと同時に光照射法でPET表面にグラフト重合できることを示し、さらに、そのグラフト表面層の表面からの深度をFT-IR-ATRで表面分析し、グラフト層が、最表面のみでなく、基質内部の表面に近い部分にも存在していることを明らかにした。

Zeta potential of Polycation Layers Grafted onto a Film Surface

内田恵美子、宇山良公、筏義人
Langmuir

10, 1193~1198, (平成6年)

グラフト鎖長およびグラフト鎖密度の異なるグラフト鎖をもつPETフィルム表面を光グラフト重合法で調製し、この材料表面にグラフトされたポリマー鎖の水との界面での挙動を、おもに流動電位を測定により界面動電氣的に検討した。モノマーにはカチオン性のジメチルアミノエチルメタクリレートを用いた。グラフト鎖の分子量が増加するとともにカチオン基の導入量が増加し、界面電位はマイナスからプラスに転じた。グラフト鎖がさらに長くなると界面電位は低下した。この結果は、グラフト鎖が長くなるとグラフト鎖同士の間相互作用が生じ、水への溶解性が低下したことを示しており、そのときの接触角測定の結果と併せて、水との界面における高分子鎖の構造を明らかにした。

Adhesive Interaction between Polymer Surface Grafted with Water-Soluble Polymer Chains

陳 克紹、宇山良公、筏 義人
Langmuir

10, 1319~1322 (平成6年)

表面に水溶性の高分子鎖を有するポリマーを作製するため高密度ポリエチレンフィルムにプラズマ処理と光照射の組み合わせで非イオン性およびイオン性の水溶性モノマーを表面グラフト重合した。グラフト化表面同士を水の存在下で直接接触させると接着作用がはたらくことが認められた。この作用はグラフト密度やグラフト鎖のイオン性に依存することが分かった。接触界面の水が乾燥した後の接着力は一般にグラフト密度が高いほど強かった。一方の表面をアニオン性の高分子鎖、また他方の表面をカチオ

ン性の高分子鎖でグラフト化した場合にはほとんど瞬間的に接着作用がはたらいた。水の存在下では、正負同種の電荷を帯びた表面同士の接着力は小さかったが、静電気の反発に起因するものと考えられる。

Dynamic Wetting and Contact Angle Hysteresis of Polymer Surfaces Studied with the Modified Wilhelmy Balance Method

O. N. トレチニコフ、浅 義人
Langmuir

10, 1606~1614 (平成6年)

ポリ四フッ化エチレン(PTFE)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン6、ポリウレタン(PU)、ポリビニルアルコール(PVA)、セルロースの動的濡れ現象を改良ウィルヘルミー平板法により研究した。水に対する後退接触角は、一般に水中に試料が長く浸漬しているほど低くなったが、前進接触角にはその傾向は認められなかった。これは、極性基および非極性基の水における再配列の時間依存性に基づくと思われる。接触角のヒステレシスもこの水中における再配列に強く依存しており、最も高いヒステレシスを示した試料が最も強い再配列性を示した。しかし、再配列度のゼロあるいは低い試料にも最高で27°に達するヒステレシスが観測された。水中への試料の浸漬速度は測定結果に大きな影響を与えなかった。

Fibroblast Growth on Polymer Surfaces and Biosynthesis of Collagen

玉田 靖、浅 義人
J. Biomed. Mater. Res.

28, 783~789 (平成6年)

種々の高分子材料表面上での繊維芽細胞の増殖とその形態、およびその繊維芽細胞によるコラーゲンの生合成について検討した。高分子表面の種類によって繊維芽細胞の増殖挙動と増殖形態には明確な違いがあった。表面の水接触角に対する細胞増殖挙動の依存性は、細胞接着性のそれと同じであった。細胞が最も接着しやすい水接触角が70度付近の表面上で、繊維芽細胞は最も高い増殖速度と最も配列した増殖形態を示した。各表面上での全培養細胞によるコラーゲンの合成量とその生合成されたコラーゲンの表面上への吸着量は、細胞増殖の水接触角依存性とよい相関を示した。一方、一つの細胞当たりのコラーゲンの生合成活性は、良好な細胞増殖を与える表面よりも増殖しにくい表面上の細胞の方が高活性であることが見出された。コラーゲン合成活性が高い細胞は球状の形態をとり互いに重なり合っていることが観察された。コラーゲンを固定化した表面では、今回検討した高分子材料表面の中で、最も高い細胞付着、細胞増殖、そして生合成コラーゲンの高い吸着性が示された。加えて、コラーゲン固定化表面上ではよく配列した細胞形態と遅延時間のない細胞増殖の開始が観察さ

れた。これらの結果は、コラーゲン化固定化表面が細胞増殖の初期段階において最も好ましい表面を細胞に提供していることを示している。

In Vitro Hydroxyapatite Deposition onto a Film Surface -Grafted with Organophosphate Polymer

オレグ・N・トレチニコフ、加藤功一、浅 義人
J. Biomed. Mater. Res.

28, 1365~1373 (平成6年)

骨結合性をもつ高分子表面、つまり体内においてヒドロキシアパタイトの沈着を誘導するような高分子表面を創り出すため、リン酸基をもつモノマーを表面グラフト重合することによって、有機リン酸高分子鎖をポリエチレンフィルム表面に固定化した。グラフト化フィルムを擬似体液に浸漬し、表面に生成したアパタイト層の化学組成と構造、および生成したアパタイト層とフィルム表面との接着性について調べた。アパタイト層の沈着に及ぼすリン酸基の影響をそのアニオン性に基づくカルシウムの単純な吸着から区別するため、カルボキシル基含有高分子鎖を表面に固定化したポリエチレンフィルムを比較に用いた。いずれのフィルム表面においてもリン酸カルシウムの沈着が観測されたが、その沈着速度および沈着物の組成、沈着量、基材との接着性はフィルム間で大きく異なっており、それらは導入されたイオン性官能基の化学構造と表面密度に依存した。リン酸基含有モノマーのグラフト重合によって修飾されたフィルム表面には、擬似体液中において、炭酸含有ヒドロキシアパタイト層が形成され、その沈着層はフィルム表面と強固に接着していた。グラフト鎖がカルボキシル基をもつ場合には、生成したヒドロキシアパタイト層との接着性に劣っていた。

Surface Modification of Aramid Fibre by Graft Polymerization

森 勝、宇山良公、浅 義人
Polymer

35, 5336~5341 (平成6年)

アラミド繊維の表面特性を改質するためにKevlar 49の表面にアクリルアミド(AAm)およびグリシジルメタクリレート(GMA)をグラフト重合を行った。繊維表面にペルオキシドを導入するためプラズマ処理を行い空気に触れさせてから、リボフラビンを含むモノマー溶液中で紫外線照射によりポリマーペルオキシドを分解させて重合を行った。AAmは水溶液、GMAの場合はジオキサンでモノマー溶液を調製した。ホモポリマーを除いた後グラフト化繊維をATRF-TIRおよびXPSで表面分析を行ったところ。繊維表面層にPAAmおよびPGMAのグラフト鎖が存在することが分かった。グラフト重合は紫外線照射時間、

モノマー濃度、プラズマ処理時間に依存した。表面グラフト重合したPGMAをプロピルアミンと反応させるとXPSスペクトルに新しい窒素のピークがみられ、繊維表面にエポキシ基が存在することを示唆した。

Surface Modification of Polyethylene Fiber by Graft Polymerization

森 勝, 宇山良公, 筏 義人
J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.
32, 1683~1690 (平成6年)

超高弾性ポリエチレン(UHMPE)繊維表面の水塗れ性および接着性を向上させるため、Arプラズマ処理した繊維にアクリルアミド(AAm)およびグリシジルメタクリレート(GMA)をグラフト重合を行った。プラズマ処理をして空気に触れさせペルオキシドを繊維表面に導入した後、モノマー溶液を脱気して加熱による重合(脱気法)および脱気しないでリボフラビンを含む溶液を紫外線照射による重合方法(光開始法)によりUHMPE繊維へのグラフト重合を行った。AAmは水溶液、GMAの場合はジオキサンでモノマー溶液を調製した。ホモポリマーを除去した後グラフト化繊維の表面分析をATR-FTIRおよびXPSで行ったところ、PAAmおよびPGMAのグラフト鎖が繊維の表面層に存在することが分かった。PAAmのグラフト重合速度は同じ条件で比較した場合、光開始法の方が脱気法よりも高かった。PGMAのグラフト量は紫外線照射時間に大きく依存しプラズマ処理時間が30秒以上しても処理時間にはほとんど依存しなかった。PGMAのグラフト化表面をプロピルアミンと反応させることによりXPSスペクトルに窒素の新しいピークが現れPGMAグラフト化表面にエポキシ基が存在することを示唆した。

Protein Permeation through Poly(vinyl Alcohol) Hydrogel Membranes

クリスチーナ・ブーチャック, 藤里俊哉, 畑田元義, 筏 義人
Biomaterials
15, 231~238 (平成6年)

ポリビニルアルコール(PVA)水溶液を放射線および化学架橋することにより含水ゲル膜を作製した。PVAの分子量、放射線の照射量、化学架橋剤の濃度が、ゲル膜のインスリン、アルブミン、免疫グロブリン(IgG)、およびグルコースの透過性に及ぼす影響を調べた。架橋密度は分子網目サイズに影響を与え、その結果、含水率と溶質の透過に影響を与えることがわかった。含水率が上がると各溶質の透過係数も上

がった。含水率と網目サイズが変わるとグルコースやインスリンなどの低分子には大きな影響を与えるが、アルブミンやグロブリンにはあまり与えなかった。また、グロブリンの透過度は非常に低かった。

Fusogenic Activity of Various Water-Soluble Polymers

中島直喜 筏 義人
J. Biomater. Sci. Polym. Edn.
6, 751-759 (平成6年)

七種類の水溶性高分子化合物の細胞融合活性を、マウス樹立細胞株であるL929細胞を用いて単層培養系で調べた。用いた高分子化合物の中で、ポリエチレングリコールとEPAN680(エチレンオキシド(80%)とプロピレンオキシド(20%)の共重合体)のみが融合活性を示した。高分子の疎水性は、細胞の形態変化をもたらすことはあるものの、細胞融合とは関係が認められなかった。示差走査熱量計により、培養液中での高分子の水和能が細胞融合に強い影響を与えることが明らかになった。細胞膜を安定化させている水分子に、強い水和能を有する高分子が相互作用することにより、細胞膜に乱れが生じ、細胞融合が起こるのであろうと結論された。

Enhanced Vascularization and Tissue Granulation by Basic Fibroblast Growth Factor Impregnated in Gelatin Hydrogels

田畑泰彦, 土方重樹, 筏 義人
J. Controlled Release
31, 189~199 (平成6年)

塩基性繊維芽細胞増殖因子(bFGF)を、等電点4.9の酸性ゼラチンからなる生体内分解吸収性ハイドロゲル内へポリイオンコンプレックスにより含浸させた。ゲルの分解しないin vitroの条件下では、bFGFの徐放は認められなかった。マウス背部皮下に埋入されたbFGF含浸ゼラチンハイドロゲルは時間とともに分解され、そのin vivo分解性はハイドロゲルの含水率に依存していた。bFGF含浸ハイドロゲルは、in vivoにおける血管新生作用、肉芽腫形成作用を強く誘導したが、遊離bFGFは全く効果は認められなかった。含水率の低いbFGF含浸ハイドロゲルがより長くその血管新生作用を持続させたことから、in vivoにおいては、bFGF含浸ハイドロゲルがその分解とともにbFGFを徐放し、この徐放化がbFGFの生物活性を効率よく発現させた原因となったと考えられる。

Feasibility of Drug Targeting to the Retinal Pigment Epithelium with Biodegradable Microspheres

森寺威之, 小椋裕一郎, 本田孔士, 田畑泰彦,
筏 義人

Current Eye Research

13, 171~176 (平成6年)

表面修飾した微粒子による網膜色素上皮(RPE)細胞への薬物のターゲティングについて調べた。蛍光色素1,4-ビス-[2-(5-フェニルキナゾリル)]-ベンゼンを含有するポリ乳酸微粒子を作製し、ゼラチンコーティングの有無によるRPE細胞への微粒子の貪食を、4あるいは37℃で調べた。4℃では全く微粒子の取り込みが見られなかったのに対して、37℃では、微粒子は、24時間まで時間とともにRPE細胞へ取り込まれた。微粒子をゼラチンにてコーティングすることにより微粒子の取り込みは有意に増加し、表面修飾微粒子のRPE細胞へのターゲティングの可能性が示された。

In vitro Phagocytosis of Polylactide Microspheres by Retinal Pigment Epithelial Cells and Intracellular Drug Release

木村英也, 小椋裕一郎, 森寺威之, 本田孔士,
田畑泰彦, 筏 義人

Current Eye Research

13, 353~360 (平成6年)

網膜色素上皮(RPE)細胞への薬物含有生体内分解吸収性微粒子の貪食と細胞内における薬物の徐放を調べ、細胞内への薬物運搬体としての微粒子の有効性の評価を行った。微粒子は、分子量ならびに組成の異なるL-乳酸およびDL-乳酸の重合体あるいは共重合体から作製した。蛍光色素(ローダミン6GX)を包含した微粒子を液中乾燥法により作製した。位相差あるいは蛍光顕微鏡観察により、微粒子のRPE細胞内への取り込みと細胞内でのローダミンの徐放を調べた。微粒子は時間とともにRPE細胞に取り込まれ、微粒子内に包含されたローダミンは細胞内で徐放された。また、その徐放速度は微粒子構成高分子の種類により変化した。以上のことより、生体内分解吸収性微粒子はRPE細胞へ薬物をターゲティングする優れた投与剤型であると考えられる。

Body distribution of Intravenously Administered Gelatin with Different Molecular Weights

山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人

J. Controlled Release

31, 1-8 (平成6年)

分子量の異なるゼラチンのマウス静脈内投与後の体内動態について検討した。ゼラチンは生体内分解性の生体由来水溶性タンパクであるため、その薬物担体としての応用が期待できる。そこで、分子量2,700、9,700、56,000、および99,000のゼラチンをクロラミンT法で¹²⁵Iラベルし、その体内動態を解析した。分子量の増加とともにゼラチンの血中半減期は長くなり、分子量99,000の場合に約5時間であった。これは同じ分子量をもつポリエチレングリコールやポリビニルアルコールの約5分の1にあたる。合成高分子に比較して短いゼラチンの血中半減期は臓器や組織などとの高い親和性に依るものであった。すなわち、各臓器クリアランスおよび、尿中排泄速度の分子量依存性をこれらのポリマー間で比較したところ、いずれのポリマーにおいてもその尿中排泄速度は、ほぼ分子量のみで決定され、一方、組織クリアランスはポリマーの分子構造に大きく依存した。更に、分子量99,000のゼラチンは投与2時間後から急速に尿中排泄量が増加し、組織内での速やかな分解と排泄が示唆された。これらのことから、ゼラチンが薬物の血中半減期を延長するための担体として有用であること、ならびに、組織蓄積後には速やかに分解排泄されるであろうことが明らかとなった。

Accumulation of Poly(vinyl alcohol) at Inflammatory Site

山岡哲二, 田畑泰彦, 筏 義人

ACS Symposium Series

545, 163-171 (平成6年)

マウス静脈内に投与したポリビニルアルコール(PVA)の炎症部位への集積性とその分子量依存性について検討した。一般に、炎症部位では血管壁の透過性が亢進しているため、正常血管からは漏洩しないような高分子物質でも血管壁を透過し炎症組織へ移行することが知られている。本報では、組織移行性や細胞との相互作用が極めて小さいPVAを選択し、炎症部位に最も有効に蓄積する分子量領域について検討した。カラギーナンの筋内投与により左大腿部に炎症を誘発したマウスに放射ラベルしたPVA(分子量14,000~434,000)を投与し、所定時間後に左大腿筋(炎症組織)と右大腿筋(正常組織)でのPVA集積量を検討した。炎症・正常部位、いずれにおいても時間とともにPVAが蓄積したが、炎症部位での蓄積量は正常部位の数倍に及び、特に分子量196,000のPVAが最も有効に炎症部位に蓄積した。薬動学的解析の結果、この最適値は、(1)PVAの血中滞留時間、および、(2)炎症部位と正常部位の血管壁の透過性の差の2つのファクターの分子量依存性により生じることが明らかとなった。これらにより、最適な分子量のPVA

を用いることにより、炎症部位への有効なパッシブターゲティングが可能であることが示唆された。

Distribution and Tissue Uptake of Poly(ethylene glycol) with Different Molecular Weight after Intravenous Administration to Mice

山岡哲二、田畑泰彦、筏 義人

J. Pharmaceutical Sciences

83, 601-606 (平成6年)

ポリエチレングリコール (PEG) は薬物担体として最も多く検討されている水溶性高分子の1つである。本報では、分子量4,000から170,000までのPEGの末端水酸基にチラミンを導入した後に¹²⁵Iラベル化し、マウス静脈内投与後の体内動態について検討した。分子量4,000のPEGの血中半減期は10分程度。その後、分子量の増大とともに血中半減期も長くなり、分子量5万以上では約1日という極めて長い血中半減期を示した。分子量約30,000で急激な血中寿命の延長が見られたが、これは、尿中排泄速度が、この分子量付近で急速に抑制されることから、腎糸球体濾過の限界分子量を示す。また、PEGの各臓器クリアランスは血清アルブミンと比較しても極めて低い値となった。一方、血中に投与された高分子物質などの異物を主に処理すると考えられる肝臓のクッパー細胞を単離し、培養系でPEG取り込み実験を行った結果、いずれのPEGも低い取り込み量であった。各臓器に分布したPEGは時間とともに速やかに減少し、PEGは、組織分布性、組織蓄積性、および細胞との相互作用が小さいために、長い血中半減期をもたらすことが明らかとなった。以上の結果を薬動学的に解析することによって得られた様々なパラメーターは、PEG修飾薬剤のみならず、他の様々な高分子化薬物の体内動態を予測する標準的な知見となる。

Self-Assembly of Mastoparan X Derivative Having Fluorescence Probe in Lipid Bilayer Membrane

藤田克彦、木村俊作、今西幸男

Biochim. Biophys. Acta, Vol.1195, pp.157-163, 1994

C末端基にアントリル基をもつマストパンX (MPX) の誘導体 (MPX-A) が合成され、リン脂質二重層膜におけるコンホメーション、配向および会合が研究された。高希釈条件下でのTrp残基からアントリル基への分子内エネルギー移動効率より、ペプチドが脂質膜中で α -らせん構造をとることが示唆されたが、このことは膜中に濃縮されたMPXのNMRによる研究結果と一致する。脂質膜中でのTrp残基からの発光も、MPX-Aのアントリル基からの発光も5-ドキシルスチアリン酸によって消光されたが、この事実は、MPX-Aが膜表面に位置して、らせん軸を膜表面に平行に配向させていることを示すものである。MPX-Aの励起エネルギー移動や蛍光偏光のペプチド濃度依存性から、MPX-Aは一定の構造をとって脂質膜中で会合しているこ

とが示された。

Monolayer Properties of Hydrophobic α -Helical Peptides Having Various End Groups at the Air/Water Interface

藤田克彦、木村俊作、今西幸男

LANGMUIR, Vol.10, pp.2731-2735, 1994

疎水性ペプチド、Boc-(Ala-Aib)g-OMe(BA16M)、とその末端基修飾誘導体が合成され、空気/水界面に展開したペプチドの等温表面圧-表面積 (π -A) 関係がヘリックス間相互作用の観点から研究された。合成ペプチドの等温 π -A関係のすべては、分子当りの表面積240Å²に変曲点と、分子当りの表面積230Å²に弱い不規則な動揺を示した。この事実はペプチドのヘリックス軸が界面に平行に配列していることを示す。BA16Mの等温 π -A関係において、分子当りの表面積300Å²付近に小さな隆起が観測され、その現象は液相から固相への相転移を反映するものと解釈された。末端基に反対符号の電荷をもつペプチドの等モル混合物の単分子層は、等温 π -A関係において相転移現象を示したが、2種類のペプチドの一方だけでは観察されなかった。末端基間の静電相互作用が、界面における分子のパッキングを安定化するのであろう。

Bilayer Formation of Streptavidin Bridged by Bis(biotinyl) Peptide at the Air/Water Interface

藤田克彦、木村俊作、今西幸男、エルマー・ランプ、ジャン・ファン・エッシュ、ヘルムート・リングスドルフ
J. Am. Chem. Soc., Vol.116, pp.5479-5480, 1994

空気/水界面での蛋白質二重層の形成を研究した。ストレプトアビジン (SAv) が空気/水界面においてビオチン化脂質と特異的に相互作用し、コンプレックスは界面で二次元結晶を形成することが示された。この二次元結晶は、4個のビオチン結合部位のうちの2個が空いた状態で下部水相に露出しており、ビオチン化合物に対する秩序性の鏡型と考えられる。らせん鎖の両端の一つずつビオチン基を有する疎水性らせん状ペプチドが合成され、空気/水界面で第一のSAv層に第二のSAv層を繋ぐリンカーとして用いられた。第一のSAv層の下に第二のSAv層が形成されることが蛍光顕微鏡によって示された。注目すべきことに、第二のSAv層の明領域が蛍光異方性を示した。第二のSAv層の厚みが表面プラズモン共鳴法によって決定された。

Molecular Recognition of Biotinyl Hydrophobic Helical Peptides with Streptavidin at the Air/Water Interface

藤田克彦、木村俊作、今西幸男、エルマー・ランプ、ヘルムート・リングスドルフ

J. Am. Chem. Soc., Vol.116, pp.2185-2186, 1994

2種類のビオチン化ペプチド、BioS3A16MとBioA16M、を合成した。ストレプトアビジン (SAv) の特異的リガンドであるビオチンが疎水性らせんペプチドのN末端に繋がれている。BioS3A16Mは、ビオチン基とらせんペプチドのN末端の間に、BioA16Mより長いスパーサー鎖をもっている。これらのビオチン化ペプチドを空気/水界面に展開し、下部水相に注入したSAvとの相互作用を調べた。空気/水界面に展開したビオチン化ペプチドの等温 π -A関係をSAvの存在下で測定し、結合サイトをビオチンで塞いで不活性

化したSAv存在下での関係と比較した。その結果、SAvはビオチン化ペプチドに特異的に結合し、コンプレックスは界面で安定な単分子層を形成することが示された。このSAv単分子層をローダミンやフルオレセインでラベルして、蛍光顕微鏡で検討した。BioS3A16M単分子層に結合したSAvからの蛍光は、偏光で励起した場合、異方性であった。この事実はSAvが秩序構造、即ち二次元結晶領域を単分子層の下側に作っていることを示す。一方、このような領域はBioA16Mの単分子層では形成されなかった。ビオチン化ペプチドの分子充填とSAvの二次元結晶化にとって、ビオチン単位とらせんペプチドの間に長いスパーサー鎖が存在することが必要なことがわかった。

Location of Melittin Fragment Carrying Spiropyran in Phospholipid Bilayer Membrane Determined by Thermal Isomerization

加藤栄一、上田岳彦、木村俊作、今西幸男

Biophys. Chem., Vol.49, pp.215-222, 1994

スピロピラン基を持つメリチンフラグメントを合成し、リン脂質二重層膜への分配を、スピロピラン基をプローブとして研究した。グルタミン酸残基の側鎖にスピロピランを結合し (Glu(OSp))、この残基をメリチン (1-1) フラグメントの第四位に置換した (M7Sp)。M7Spはリン脂質膜に対して高い親和性を示した。M7Spを紫外光照射してスピロピラン基をメロシアン基に異性化させると、膜に結合したペプチドの量は初期量の半分に減少した。メロシアンからスピロピランへの熱異性化速度はメロシアンの微視的環境に敏感であるので、これを利用してM7Spのメロシアン基の膜中の位置を評価した。メロシアン基の大部分は急速にスピロピラン形へ異性化し、M7Spが膜の比較的疎水性の領域に存在することがわかる。ペプチドとリン脂質膜の相互作用はスピロピラン置換基の光異性化によって影響されるが、脂質膜中のペプチドの位置を評価する有用な手段であることが示された。

Cell Growth on Immobilized Cell-Growth Factor

10. Insulin and Polyallylamine co-Immobilized Materials

鄭維、伊藤嘉浩、今西幸男

Biomaterials, Vol.15, No.12, pp.963-968, 1994

表面を加水分解したポリメタクリル酸メチル膜に、正電荷を有し静電相互作用により (非特異的に) 細胞接着を増進するポリアリルアミンと、細胞成長因子のインシュリンを共固定化した。マウス線維芽細胞STOの接着はポリアリルアミンの固定化によって促進された。ポリアリルアミンとインシュリンの共固定化により、細胞の接着と成長の両方が著しく促進された。この共固定化膜は無血清細胞培養の新規な技術として利用できる。

Cell Growth on Immobilized Cell-Growth Factor. Interactions of Fibroblast Cells with Insulin Immobilized on 2-Hydroxyethyl Methacrylate/Ethyl Methacrylate Copolymer Membranes

伊藤嘉浩、劉書欽、織原保、今西幸男

J. BIOACTIVE AND COMPATIBLE POLYM., Vol.9, pp.170-183, 1994

インシュリンを固定化した2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) /エチルメタクリレート共重合体膜の存在下でマウス線維芽細胞STOの接着と成長を研究した。インシュリンを固定化しない共重合体膜の場合には、HEMA含有率が非常に高いか非常に低い場合に、細胞の接着と増殖が少し抑制された。同様な共重合体組成効果が少量のインシュリンを固定化した膜について観察された。大量の固定化インシュリンは細胞の成長を著しく加速し、共重合体組成効果を隠してしまった。固定化インシュリンは可溶性インシュリンよりも強く細胞の成長を促進した。

Photo-regulation of Hydrolysis Activity of Semisynthetic Mutant Phospholipases A₂ Replaced by Non-natural Aromatic Amino Acids

上田岳彦、村山公一、山本忠之、木村俊作、今西幸男

J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. 1, pp.225-230, 1994

セミシンセシス法により、ホスホリパーゼA₂ (PLA₂) のTrp³を非天然芳香族アミノ酸、3-(2-ナフチル)-L-アラニン (Nap), 3-(9-アントリル)-DL-アラニン (Ant)、あるいはp-フェニルアゾ-L-フェニルアラニン (AzoF) で置換した。完全にε-アミノ化したPLA₂ (AMPA) を3回ホフマン分解にかけ、des-Ala¹, Leu², Trp³-AMPA [des-(Ala¹-Trp³)-AMPA] (DES3)を得た。続いて第三位に非天然アミノ酸をもつトリペプチドをDES3に結合して[Nap³]AMPA (Nap-AMPA)、[Ant³]AMPA (Ant-AMPA) および[AzoF³]AMPA (AzoF-AMPA)を合成した。Nap-AMPAとAnt-AMPAはリン脂質膜の加水分解活性を一部保持していたが、AzoF基がtrans(E)配置を持つAzoF-AMPAは活性を示さなかった。加水分解反応をUV光照射下に行うと、Nap-AMPAとAnt-AMPAは活性を低下させた。しかし、AzoF-AMPAはUV光を照射してAzoF基がcis(Z)配置に異性化すると、加水分解活性を回復した。UV光照射による酵素活性の変化は、変異蛋白質のコンホメーション変化によるものである。

Semisynthesis of Mutant Cytochromes c Replaced by Non-natural Aromatic Amino Acid at Phe⁸² and Photoregulation of Reduction Reaction with 2-Mercaptoethanol

上田岳彦、木村俊作、今西幸男

J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. 1, pp.219-224, 1994

Phe⁸²が非天然芳香族アミノ酸N-フェニルグリシン (pheGly) あるいは3-(1-ビレニル)-L-アラニン (pyrAla) に置換された変異シトクロムc、PGL-CytcおよびPYR-Cytcがセミシンセシス法で合成された。CDスペクトルによれば、PGL-Cytcは天然のシトクロムcとほとんど同じ三次構造を保持するが、PYR-Cytcはそうではないことがわかった。2-メルカプトエタノールによるPGL-Cytcの還元は、天然シトクロムcの場合と比べて遅くなった。一方、PYR-Cytcは容易に還元されたが、その理由は、ヘム基の近傍の構造変化によるものか、ヘム基とビレニル基の相互作用によるものであろう。PYR-Cytcのビレニル基をUV光照射で励起すると、還元反応は著しく遅くなった。この事実は、ビレニル基の光増感効果による鉄(II)ヘムから鉄(III)ヘムへの酸化が起こるためであろう。

Binding of Enkephalin/Dextran Conjugates to Opioid Receptors

佐々木一八木良子、木村俊作、植田弘師、今西幸男

Int. J. Peptide Protein Res., Vol.43, pp.219-224, 1994

[ala²]エンケファリン分子をデキストランに固定化した、エンケファリン/デキストラン複合体のオピオイド受容体親和性を研究した。2種類のエンケファリン誘導体、YaGFLGK-NH₂とYaGFLGS'S'PS'S'PS'KP-OMe (S'はSer残基を表す)、を合成した。それらのエンケファリン部分はオピオイド受容体に対し、高い親和性を示した。一方、デキストランに担持したエンケファリン誘導体は、受容体親和性が低下した。緩衝溶液中での固定化複合体のTyr残基からの蛍光は、エンケファリン誘導体そのもののほぼはコハク酸イミドによって消光されなかった。これらの事実から、固定化複合体ではデキストラン担体の立体障害のため、エンケファリン部分の受容体との結合が妨害されると考えられる。しかしながら、特に短いスパーサー鎖でデキストランマトリックスに固定化した場合、エンケファリン単位当りに求めた受容体親和性は、固定化量の増加と共に増大した。この事実は固定化複合体が同時に数個の受容体に結合することを示すものである。

Synthesis of Glucose-Sensitive Insulin-Releasing Protein Devices

鄭東準、伊藤嘉浩、今西幸男

Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.67, No.5, pp.1468-1471, 1994

グルコース濃度に応答してインシュリンを放出する蛋白質デバイスを、インシュリンをジスルフィド結合を介してグルコース酸化酵素 (GOD) に結合させて合成した。GODによるグルコースの酸化と共に発生した電子によりジスルフィド結合が還元切断されると、インシュリンがデバイスから放出される。合成の過程での仕込み濃度を変化させることによって、様々な量のインシュリンを結合した蛋白質デバイスが合成された。尿素を用いてデバイスを合成すると、GODに結合するインシュリンの量は増加したが、インシュリン放出の効率は増加しなかった。蛍光ラベルしたインシュリンを固定化した蛋白質デバイスのアクリルアミドによる蛍光消光実験から、尿素を存在させて合成した場合、インシュリンはGOD分子の内部に取り込まれることが分かった。

Design and Synthesis of a Protein Device That Releases Insulin in Response to Glucose Concentration

伊藤嘉浩、鄭東準、今西幸男

BIOCONJ. CHEM., Vol.5, pp.84-87, 1994

インシュリンをメチルエステル化し、ジスルフィド化合物、5,5'-ジチオビス (2-ニトロ安息香酸)、を介してグルコース酸化酵素に結合して、グルコース濃度に応答してインシュリンを放出する蛋白質デバイスを合成した。蛋白質デバイスを含む水溶液にグルコースを添加すると、インシュリン誘導体が放出された。グルコースの濃度を高めるほど、インシュリンの放出量は増加した。この蛋白質デバイスからのインシュリンの放出はグルコースに特異的であった。放出されたインシュリンの活性は、天然インシュリンの約80%であった。

Modification of Lipase with Various Synthetic Polymers and Their Catalytic Activities in Organic Solvent

伊藤嘉浩、藤井 創、今西幸男

Biotechnol. Prog., Vol.10, pp.398-402, 1994

脂肪族アゾ基を結合した酵素を開始剤に用いて種々のビニル化合物をグラフト重合することにより、新しい酵素修飾法を開発した。この方法で酵素リパーゼを有機溶媒に可溶化した。この修飾酵素はクロロホルム中でエステル化反応を接触した。ポリ (N-ビニルピロリドン) などの両親媒性高分子だけでなく、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルなどの疎水性高分子をグラフト化した酵素もクロロホルム中で触媒活性を示した。修飾酵素の触媒活性は、クロロホルムへの溶解性に比例して増加した。修飾酵素は熱安定性が高く、繰り返し利用が可能であった。

Preparation of Porous Membranes Grafted with Poly (Spiropyran-Containing Methacrylate) and Photocontrol of Permeability

鄭東準、伊藤嘉浩、今西幸男

J. Appl. Polym. Sci., Vol.51, pp.2027-2033, 1994

多孔性高分子膜の表面に、スピロピラン基を含むメタクリラート (SPMMA) とアクリルアミド (AM) をグラフト共重合させた。グラフト化膜の透過性は、UV光あるいは可視光の照射によって変化した。SPMMA/AMグラフト化膜を通してのメタノール水溶液の透過性のUV光照射による変化は、混合溶媒中のグラフト鎖の溶解性、すなわち伸展のUV光照射による変化と関係のあることが示された。膜に固定化されない状態でSPMMA/AM共重合体がUV光照射によってメタノール水溶液に溶けなくなるとき、SPMMA/AMグラフト化膜を通してのメタノール水溶液の透過性が増加した。

Preparation of Porous Spherical Poly (γ-Methyl L-Glutamate) Particles Containing β-Structure

平山忠一、伊原博隆、石原晋一郎、今西幸男

Polym. J., Vol.26, No.1, pp.61-66, 1994

多孔性のポリ (γ-メチル L-グルタマート) の球形粒子は、水あるいはメタノール中での熱処理によって、主鎖のα-らせん→β-構造転移を起こした。球形粒子は熱処理後も球形や多孔性は保持したが、コンホメーション転移のあと有機溶媒への溶解性が増大した。β-構造の割合は処理温度によって変動した。水中でのコンホメーション転移には、側鎖の加水分解が伴われた。粒子のシクロクロムc 収着能力は、β-構造の含有率だけでなく、生じたカルボキシル基の量に強く依存した。

高分子の結晶化—絡まった一次元鎖が格子を組む時

今井正幸、梶 慶輔
表面

32, 436-445 (1994)

高分子の結晶化は、これまで非常に多くの研究がなされてきたが、溶融状態でランダムに絡みあった高分子鎖がいかにして秩序だった結晶を作り上げるかという問題については、不明点が多かった。本レビューでは、従来の高分子結晶化モデルを概説した後、極く最近われわれによって発見された結晶化誘導期における核生成機構を紹介し、新しい結晶化のイメージを提案している。

Structural Formation of Poly (ethylene terephthalate) during the Induction Period of Crystallization.

3. Evolution of Density Fluctuations to Lamellar Crystal

今井正幸、梶 慶輔、金谷利治
Macromolecules

27, 7103-7108 (1994)

結晶化誘導期における構造形成では、まず高分子鎖セグメントが平行配向化するが、その過程で配向領域と非配向領域がスピノーダル分解し、配向領域がある臨界サイズに達してはじめて中心部に結晶核が生成することを世界で初めて報告した。本報告では、ポリエチレンテレフタレート(PE)を80°C (T_gより5°C上)で結晶化した場合について、これらの領域のサイズを小角X線(SAXS)法を用いて評価した。その結果、密度の高い配向領域のサイズは、結晶化時間と共に増大し、結晶核生成直前の臨界サイズは85Åであった。また、結晶化誘導期の直後に現われる結晶核の臨界サイズは14Åで古典理論と一致した。

高分子のガラス転移のダイナミクス

金谷利治、梶 慶輔
固体物理

29, 303-311 (平成6年)

高分子のガラス転移に関する最近の研究についてレビューした。特に理論面ではモード結合理論について解説し、実験的には中性子散乱の結果を詳しく取り上げた。アモルファス物質中には、種々の緩和過程が存在するが、実験的に明らかにされたものとして、ピコ秒オーダーの非常に速い過程、Vogel-Fulcher型の温度依存性を示すα緩和、アレニウス型の温度依存性を示すJohari-Goldstein過程(β過程)があり、それらの緩和過程について解説すると共にモード結合理論との関連についても議論した。

ガラス形成高分子の長距離密度ゆらぎ

金谷利治
海外高分子研究

40, 132-135 (平成6年)

高分子ガラス中に普遍的に存在すると考えられている長距離密度ゆらぎの問題を解説した。特に光散乱による最近の研究の進歩に焦点をあてた。

Light Scattering Studies on Long-Range Density Fluctuations in a Glass-Forming Polymer

金谷利治, A. Patkowski, E. W. Fischer,
J. Seils, H. Glaser, 梶 慶輔
Acta Polym.

45, 137-142 (平成6年)

ポリバタレンシロキサン中の長距離密度ゆらぎの生成過程を光散乱により調べた。その結果、長距離密度ゆらぎに基づく過剰散乱密度の時間発展は指数関数によって記述できることが明らかとなった。この実験により長距離密度ゆらぎの平衡化時間を定量的に評価した。

Low-Energy Excitation and Fast Motion near T_g in Amorphous Polymers

金谷利治、川口辰也、梶 慶輔
J. Non-Cryst. Solids

172/174, 327-335 (平成6年)

アモルファス高分子における低温での低エネルギーモードとガラス転移温度(T_g)近傍での非常に速い緩和過程について中性子非弾性・弾性散乱により調べた。実験で調べたすべてのアモルファス高分子は、化学構造には無関係にT_g以下で1.5-4 meVのエネルギー範囲でいわゆる“低エネルギー励起”のピークを示した。温度上昇と共にピコ秒オーダーの非常に速い運動が出現し、中性子スペクトルは弾性的になった。この速い運動は、cis-1,4-ポリブタジエンの場合T_gより約50K低い温度(Vogel-Fulcher温度T₀に近い)で出現した。しかし、アタクチック・ポリスチレンでは、側鎖の運動のためT_gより約170Kも低い温度から出現することがわかった。

Neutron Scattering Study of the Vibration Relaxation Crossover in Amorphous Polycarbonates

U. Buchenau, C. Schöfeld, D. Richter, 金谷利治, 梶 慶輔, R. Wehrmann
Phys. Rev. Lett.

73, 2344-2347 (平成6年)

アモルファス高分子においては非常に速い緩和過程がガラス転移温度近傍から出現すると考えられていたが、ポリカーボネートにおいてはガラス転移温度よりもずっと低い温度から出現することを明らかにした。その結果を振動緩和モデルで解析した。

Structure of Poly(vinyl alcohol) Gels Studied by Wide- and Small-Angle Neutron Scattering

金谷利治、大倉正寿、梶 慶輔、古坂道弘、三沢正勝
Macromolecules

27, 5609-5615 (平成6年)

ジメチルスルフォキシド(DMSO)/水混合溶媒系で生成するポリビニルアルコールゲルの構造を大角および小角中性子散乱で調べた。その結果、このゲルの架橋点は半径約70Åの微結晶であり、その最隣接間距離が約200Åであることがわかった。

Fine Structure of Nylon 6-Clay Hybrid

小島由緒、臼井有光、川角昌弥、岡田 西、
倉内紀雄、上垣外修己、梶 慶輔
J. Polym. Sci., Part B (Polym. Phys.)
32, 625-630 (1994)

ナイロン6/粘度ハイブリッド(NCH)は、ナイロン6とその中に均一に分散したモンモリロナイトのシリケートモノレイヤーの分子複合体である。本研究では、NCHフィルム中のモンモリロナイトとナイロン6微結晶の配向をX線回折と透過電子顕微鏡を用いて測定した。その結果、シリケート層とナイロン6微結晶(γ型)は、モンモリロナイトの含量に無関係に平面配向をもつことがわかった。すなわち、純粋なナイロン6フィルムでは、微結晶はランダムに配向しているが、コンポジットフィルムの場合水素結合シート面または分子鎖骨格のジグザグ面がフィルム面に平行に配向しており、その配向度はモンモリロナイトの含量と共に増大した。

Theories and Computer Simulations of Self-Assembling Surfactant Solutions

川勝年洋、川崎恭治、古坂道弘、岡村博文、金谷利治
J. Phys.: Condens. Matter
6, 6385-6408 (平成6年)

自己組織化する界面活性剤溶液系における最近の理論とコンピュータシミュレーションの進歩についてレビューした。

Natural Rubber-HDPE Blends with Liquid Natural Rubber as a Compatibilizer. I. Thermal and Mechanical Properties

Sahrim Ahmad, Ibrahim Abdullah, Che Som Sulaiman,
梶谷信三, J. R. Yoon
J. Appl. Polym. Sci.
51, 1357-1363 (平成6年)

天然ゴム(NR)と高密度ポリエチレン(HDPE)のブレンド物である熱可塑性天然ゴム(TPNR)の熱的および力学特性をHDPEの組成を変化させて測定した。液状天然ゴム(LNR)の添加により、TPNRの力学強度は著しく向上し、架橋度もLNRの添加量の増加とともに増大した。LNRの添加は、末端に反応性基を持つLNRがゴム相内での架橋反応および、ゴム相へのポリエチレン鎖のグラフトを促進することがわかった。

熱可塑性エラストマー

梶谷信三
新素材

5, 3月号, 43-48 (平成6年)

非架橋型ゴムであり、またゴムでありながらプラスチックとしての特性をも示す新しい素材として注目されている熱可塑性エラストマー(TPE)の優れた物性および加工性について解説した。また、TPEに新しい展開をもたらす、ブレンドとアロイの世界に大きな刺激を与えている動的架橋体についても詳しく述べた。

On the Intrinsic Viscosity of Poly(macromonomer)s

塚原安久、麴谷信三、堤 清晴、岡本佳男
Macromolecules
27, 1662~1664 (平成6年)

ポリマクロモノマーの固有粘度を測定した。ポリマクロモノマーの固有粘度と流体力学的体積を分岐度および枝の長さの関数として議論した。

Curing of Epoxidized Natural Rubber with
p-Phenylenediamine

A. S. Hashim、麴谷信三
J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem. Ed.
32, 1149-1157 (平成6年)

p-フェニレンジアミンを用いたエポキシ化天然ゴムの架橋体について調べた。アミンを用いた架橋体は、硫黄による架橋体よりも高いT_gを示した。応力-ひずみ挙動および動的力学特性の解析より、アミンによる架橋体の高いT_gは、立体的にかさ高い架橋点および触媒であるビスフェノールAの水素結合によることが示唆された。

Structure and properties of poly(tetrahydrofuran) viologen
ionene: effects of halide counter-anions

橋本 保、桜井伸一、森本真人、野村春治、
麴谷信三、小平俊之
Polymer
35, 2672~2678 (平成6年)

ソフトセグメント部がポリテトラヒドロフラン (THF)、ハードセグメント部がビオローゲンで構成されるエラストマー (PTV) のマイクロ相分離構造および物性に及ぼす対イオンの影響を、熱的および力学特性解析と小角X線散乱法 (SAXS) を用いて調べた。ビオローゲンの対イオンとして3種のハロゲンイオン (Cl⁻, Br⁻, I⁻) をもつPTVを作製した。Cl⁻をもつPTVはBr⁻, I⁻をもつPTVに比べ、THFブロックが高い結晶性を示した。SAXSによる散乱プロファイルには、THFブロックとビオローゲンドメイン間の明確なマイクロ相分離を示唆する多重ピークが現われた。

Preparation and Characterization of α -Benzyl- ω -vinylbenzyl
Polystyrene Macromonomer

塚原安久、井上 淳、太田喜律、麴谷信三、岡本佳男
Polym. J.
26, 1013~1018 (平成6年)

異なった分子量を有する α -ベンジル- ω -ビニルベンジルポリスチレンマクロモノマーをリビングアニオン重合によって作製した。得られたポリマクロモノマーの分子量分布は狭く、幹部と枝部はポリスチレン鎖と同様の化学構造を有することから、規則構造を持つ分岐ポリスチレンのモデルとなりうることを示唆された。

Structural Characteristics of Organic/Inorganic Hybrid Gels
Ivan Krakovsky、浦川 宏、池田裕子、
麴谷信三、梶原莞爾

Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
72, 211~221 (平成6年)

トリエトキシシリル末端のポリテトラメチレンオキシド (PTMO) とテトラエトキシシラン (TEOS) 間の酸触媒下にお

けるゾル-ゲル反応によって生成する有機/無機ハイブリッドのゲル化過程および構造を時分割小角X線散乱法によって解析した。ゲル化速度は酸濃度や有機および無機成分の組成に強い依存性を示したが、生成したハイブリッドの構造は作製条件にほとんど依存しないことが示された。

Effect of solvent evaporation rate on microphase-separated
structure of segmented poly(urethane-urea) prepared by
solution casting

池田裕子、田淵雅人、関口泰広、三宅義和、麴谷信三
Macromol. Chem. Phys.
195, 3615~3628 (平成6年)

溶媒キャスト法における溶媒の蒸発速度を制御できる装置を用いて、セグメント化ポリウレタンウレア (SPUU) のハードセグメント部の凝集構造に成膜時の溶媒の蒸発速度が与える影響について調べた。SPUUのマイクロ相分離構造を熱的および力学特性、小角X線散乱法、赤外および赤外二色性の測定によって解析した。ハードセグメント部の凝集状態は、成膜時の溶媒の蒸発速度に著しく影響を受け、蒸発速度が遅いほどハードセグメント部の強固な凝集が起こることがわかった。

Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber
Network Crosslinked by Ring Opening Reaction

Azanam S. Hashim、麴谷信三
Polym. Gels & Net.
2, 219~227 (平成6年)

p-フェニレンジアミンを用いて作製されるエポキシ化天然ゴム (ENR) 架橋体の作製と力学特性について調べた。アミンによるENR架橋体は比較的高いT_gを有するとともに伸長によって誘起される結晶化が起らないため、加硫によるENR架橋体よりも固く、低い伸長性を示すことがわかった。

Miscibility of regular multibranched polystyrene with linear
polystyrene

塚原安久、井上 淳、太田喜律、麴谷信三
Polymer
35, 5785~5789 (平成6年)

分岐ポリスチレンと直鎖状ポリスチレンの50/50ブレンド物の相溶性を調べるために示差熱量測定 (DSC) を行った。得られたDSC曲線には、分岐ポリスチレンの分岐状態および直鎖状ポリスチレンの分子量に依存したガラス転移を示す1つもしくは2つのピークが観察された。ブレンド物の相溶性は、分岐ポリスチレンの分岐度および直鎖状ポリスチレンの分子量が増加するほど低下したが、分岐ポリスチレンの幹部の化学構造にはほとんど影響を受けなかった。

ゾル-ゲル法によるスチレン-ブタジエン共重合ゴムのin situ
シリカ補強、1

麴谷信三、矢島愛子、尹 在龍、池田裕子
日本ゴム協会誌
67, 859-861 (平成6年)

スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR) のin situシリカ充填をテトラエトキシシラン (TEOS) を用いたゾル-ゲル法によって行った。加硫したSBRをTEOSと触媒中で膨潤させ、50℃で保持することによりゴムマトリックス中でゾル-ゲ

ル反応を行った。in situシリカ充填によってSBRの弾性率および引っ張り強度は増加した。

生体軟組織類似エラストマー：低モジュラス性ポリウレタンエラストマー

池田裕子、藤原伸二、綿岡 勲、浦川 宏、梶谷信三
材料

43, 1539~1545 (平成6年)

親水性セグメント化ポリウレタンを水酸基末端（ポリエチレンオキシド(PEO)-ポリテトラメチレンオキシド(PTMO)-PEO）トリブロック共重合体とエチレングリコール(EG)を用いて作製した。得られたポリウレタンエラストマーは約6倍の伸長まで低い弾性率を示し、乾燥状態で13MPa、98%の含水率で5MPa程度の破断強度を示した。PTMOの末端にPEOを導入すると、ミクロ相分離構造が明確に観察された。ミクロ相分離構造のモルフォロジー、ソフトセグメントの長さおよびハードセグメント部の特性を制御することによって、ポリウレタンエラストマーに生体軟組織に類似の力学特性をもたせることができることを示した。

原子、分子を見る —透過型電子顕微鏡—

辻 正樹

Science University of Tokyo Bulletin

No.2, 9~15 (平成6年)

透過型電子顕微鏡(TEM)が世に出て約60年が経過した。その間の技術革新は目覚ましく、電子線による放射線損傷（電子線損傷）を被り難い金属や高温超伝導酸化物などの無機物では、結晶中の個々の原子を解像するまでに至っている。ここでは、まず高分解能TEMにおける像形成を解説し、次いで、TEMの分解能を制限する諸因子のうち重要な、対物レンズの球面収差、像の記録媒体および電子線損傷について解説した。さらに、実際に得られた高分解能像を数例紹介した。

Environment-induced Morphological Changes of Polyethylene Lamellae During Crystallization in Solution

河口昭義、小原正義、辻 正樹

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

32,, 421~436 (平成6年)

2種類の二段結晶化法を用いて、ポリエチレン(PE)のラメラ結晶を生長させた：(1)PE分別試料を用いて、まずn-オクタンからself-seeding法により結晶化し、p-キシレンに溶媒置換の後、種々の温度で別のp-キシレン溶液と混合し、引き続き等温結晶化した。その結果、n-オクタンから生じた親ラメラ（truncateした菱形）に、p-キシレン溶液からPEが付着成長した。(2)まずp-キシレンからself-seeding法によりPEラメラを生長させ、その後n-オクタンに溶媒置換することによって、p-キシレンから生じた親ラメラ（菱形）にn-オクタンからさらにPEを付着成長させた。

手順(1)では、 $\langle 010 \rangle$ 折りたたみを有する三角形のラメラがtruncateした親ラメラの $\{100\}$ 側面にランダムに付着成長した。また、親ラメラの $\{110\}$ 側面に沿って、薄い娘ラメラが親ラメラの縁に付着成長し、 $\langle 110 \rangle$ 折りたたみを有する平滑な成長面を維持した。手順(2)では、菱形親ラメラの長い対角線を作る2つの頂点に、 $\langle 010 \rangle$ 折りたたみを有する $\{100\}$ セクターが成長した。その結果としての形態は、

truncateした結晶に変わった。

これらの形態における変化が、親ラメラと、溶媒置換による親ラメラの周辺環境との間の界面自由エネルギーの変化に基づいて議論された。

Phase structure of poly(vinyl alcohol) single crystals as revealed by high-resolution solid-state ^{13}C n.m.r spectroscopy

胡 紹華、辻 正樹、堀井文敬

Polymer

35, No.12, 2516~2522 (平成6年)

結晶相と非結晶相とから成る相構造、特に非結晶相と水素結合の構造が、種々の分子量分別物のポリビニルアルコール(PVA)単結晶について、cross-polarization/magic-angle spinning (CP-MAS)の ^{13}C -NMR、DSCおよびX線回折によって調べられた。トリエチレングリコール溶液から通常の方法で生じた単結晶については、その分子量が極度に低下したが、かなり低温で溶解した後トリエチレングリコール/グリセロールの混合溶媒から生じた単結晶では、分子量の低下は生じなかった。前に報告した方法に従って、結晶成分および非結晶成分の三重のCH共鳴線が、分子内および分子間の水素結合を得るために解析された。その結果、mesoシークエンスにおける分子内水素結合の形成確率は結晶成分と非結晶成分の間で大きく異なり、分子量や結晶化条件にはそれほど依存しないことが分かった。従って、PVA単結晶は、厚さ約8.0nmの結晶相と、厚さ約2.0nmの非結晶性の表面層とから成ると結論される。さらに、その非結晶性表面層は、いわゆる非晶成分に比べて、かなり制限された分子運動性を有する短いループから成ると考えられる。

顕微鏡から見る高分子の超微細構造 —実像か虚像か—

辻 正樹

海外高分子研究

40, 150~154 (平成6年)

原子・分子レベルの超微細構造を直接に観察できる方法として、高分解能電子顕微鏡(HRTEM)、走査トンネル顕微鏡(STM)および原子間力顕微鏡(AFM)が有る。ここでは、これらについて像形成の機構や問題点を述べ、高分子での各々の応用例を総論的に紹介した。

Fundamentals of Spinning

片山健一、辻 正樹

Advanced fiber spinning technology (Woodhead Pub. Ltd.)

chapt.1, pp.1~24 (平成6年)

「紡糸の基礎」としては扱うべき問題が多数考えられるが、ここでは紡糸の数学的シミュレーションに関する基礎的な事項と、紡糸中の構造形成および繊維構造に関する新しい知見とに限定して論述した。ただし、溶融、乾式、湿式の3つの紡糸法のうち、最も定式化しやすく、従って理論の完成度も高い溶融紡糸に内容を限り、他の2方法については溶融紡糸との相違点の略述に止めた。繊維構造については、最近の進歩した高分解能透過型電子顕微鏡によって得た、より詳細な繊維構造のイメージを紹介した。

電子顕微鏡ならびにX線回折用記録メディアとしてのイメージングプレート

辻 正樹、村上昌三
繊維学会誌

50, 607~613 (平成6年)

医療用X線画像、すなわちレントゲン写真の記録媒体として開発されたイメージングプレート(IP)は、感度の高さ、ダイナミックレンジの広さ、応答の直線性の良さを始めとする数々の長所により、X線回折/散乱パターンを二次元記録媒体として、さらには透過型電子顕微鏡(TEM)用の像記録媒体として使用され始めている。ここでは、X線回折/散乱用IPシステムの構成を略述し、ポリエチレンナフタレート無配向非晶フィルムの延伸過程における時分割広角X線回折図形を実例として示すとともに、他の応用例も紹介した。次いでTEM用IPシステムの特徴ならびに問題点、さらには応用例を略述した。

バクテリアセルロースの複合結晶 (セルロースI α /I β)
の形成過程

平井諒子、辻 正樹、堀井文敬、山本裕之
ポパール会記録
104, 122~131 (平成6年)

重合度(DP)および置換度(DS)の異なる種々の高分子添加剤の存在下において生合成されたバクテリアセルロースの形態変化が電子顕微鏡によって観察された。高分子添加剤として、カルボキシメチルセルロースNa塩(CMC)、キシログルカン(XG)およびメチルセルロース(MC)を用いた。添加物の存在しない通常のフィブリルの全幅が約55nmであったのに対して、例えば、DP=80、DS=0.57のCMC 0.1%が培養液に加えられた場合には、フィブリルは約10nm幅のマイクロフィブリルに分離した。CMC濃度が0.1%から1.5%に増加するにつれて、平均のマイクロフィブリル幅は減少したが、約0.5%で6.7nmにレベルオフした。このマイクロフィブリル幅の減少は、FT-IR分光法によって見積もられたセルロースI α 成分の減少と良く対応した。XGやMCの結果も、測定点は少ないが、CMCの場合と同様の傾向を示した。これらの実験結果に基づいて、セルロースI α とI β の結晶化機構として、まずstrain-induced crystallizationによってI α (三斜晶)が生成し、引き続きstrain-free crystallizationによってI β (単斜晶)が生成するという、二段階の結晶化機構が提案された。

Stress Induced Helix/Helix Transition in
Polyvinylcyclohexane Crystals

西川幸宏、河口昭義、村上昌三、糴谷信三
Proc. ISF '94
p.39 (平成6年)

ポリビニルシクロヘキサン(PVCH)一軸配向物が4 γ らせんと24 γ らせんの混合したものであることや、24 γ らせんが250℃を越える温度で熱処理することによって消失することが知られている。これは、24 γ らせんが4 γ らせんに変ることに因る。イメージングプレート(IP)を備えた広角X線回折システムを用いることにより、PVCHフィルムの延伸過程や熱処理過程で生じる構造変化を時分割追跡した。

Structural Formation in the Drawing Process of PEN
[poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)]

村上昌三、山川真弘、辻 正樹、河口昭義、糴谷信三
Proc. ISF '94

p.40 (平成6年)

ポリエチレンテレフタレート(PET)のベンゼン環をすべてナフタレン環に置き換えた分子構造を有するポリエチレンナフタレート(PEN)は、その高弾性率、高熔点、高ガラス転移点などの故に、高品質長時間ビデオテープ等に既に実用化されている。本研究では、無配向非晶PENフィルムの一軸延伸過程における構造形成および構造変化を、広角X線回折法(IPシステムおよび写真法)により追跡し、さらに、応力-歪み曲線、複屈折、密度の測定結果と比較検討した。

Electron Microscopic Observation of the Formation Process
of the Composite Crystals for Bacterial Cellulose

平井諒子、山本裕之、辻 正樹、堀井文敬
Prepr. Kyoto Conf. Cellulotics
p.61 (平成6年)

重合度(DP)および置換度(DS)の異なる種々の高分子添加剤の存在下で生合成されたバクテリアセルロースのマイクロフィブリル幅を、透過型電子顕微鏡観察により測定した。添加剤の存在しない通常のフィブリル幅が40~60nmであるのに対して、DP=80、DS=0.57のカルボキシメチルセルロースNa塩(CMC)を培養液に加えた場合、CMC濃度が0.1%から1.5%に増加するにつれて、平均のマイクロフィブリル幅は10nmから6.7nmに減少した。このマイクロフィブリル幅の減少は、FT-IR/CP-MAS¹³C NMRによって求めたセルロースI α 成分の減少と良く対応した。

Ultra-fine Structures Observed in Crystalline Polymer Solids
by High-Resolution Electron Microscopy

山川真弘、濱田憲孝、辻 正樹、村上昌三、糴谷信三
Prepr. 5th SPSJ Int. Polym. Conf.
p.309 (平成6年)

近年の透過型電子顕微鏡(TEM)の性能は、100~200kV級の普及型でも0.2~0.3nmの点分解能、0.14nmの格子分解能が保証されるほどに向上している。このようなTEMを用いて、これまで種々の結晶性高分子で高分解能像が得られ、それらの固体構造が分子レベルで議論されるようになってきている。ここでは、ポリパラヒドロキシベンゾエート(PHB)のウィスカ(ひげ結晶あるいは針状結晶)の高分解能像を一例として示した。また、ウィスカ軸まわりに色々な角度に傾斜させて得た一連の電子線回折図形より、これまでの報告よりも大きな単位胞(斜方晶; a=1.51nm, b=0.572nm, c(chain axis)=1.26nm)が提案された。

Morphological Changes of Poly(tetrafluoroethylene) by Heat
Treatment on Alkali Halides

山口貞充、辻 正樹、糴谷信三
Prepr. 5th SPSJ Int. Polym. Conf.
p.311 (平成6年)

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のDSC測定では340℃近辺にいわゆる「融点」に相当する吸熱ピークが現われるが、この温度以上でも流動を示さないで、PTFEの成形に際しては焼結法が用いられる。本研究では、NaClあるいはKI基板上でPTFEエマルジョン粒子を「融点」近傍で熱処理する際に生じる形態変化を、透過型電子顕微鏡(TEM)ならびに原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。

The Nature of the Growing Species in Living Cationic Polymerization: Principle, Stereochemistry, and In-Situ NMR Analysis

澤本光男

Macromol. Symp.

85, 33~43 (平成6年)

本論文では次の2点が議論されている。即ち、(i) リビングカチオン重合の一般的な方法と、(ii) 重合の生長種の性質についてである。まず、生長炭素カチオンの安定化の方法として、一般に次の3つが挙げられる。(a) 対アニオンによる安定化、(b) ルイス塩基の添加、(c) 中性塩の添加である。このような見地から種々の開始剤系を分類し、各方法の一般性を論じている。次に、塩 ($n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) 存在下での HCl/SnCl_4 開始剤系によるリビングカチオン重合が最近新しく見出されたことを示すと同時に生長種の性質について言及し、リビング生長末端がリビングでない場合に比べ、込み入った構造であることや、炭素 13 NMR 分光法によってモデル反応が直接観測され、生長末端モデル [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})\text{Cl}$] と SnCl_4 および添加塩との相互作用が解析されたことを述べている。

"Total" Analysis of the Growing Species in Living Cationic Polymerization by In-Situ Multinuclear NMR Spectroscopy

澤本光男

Macromol. Symp.

88, 105~115 (平成6年)

ビニルエーテルのリビングカチオン重合の生長種の性質を多核種NMR分光法による生長末端モデル [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OiBu})\cdots\text{B}^\delta\cdots\text{MXn}$] の直接解析に基づき議論した。各モデル反応は、プロトン酸/金属ハロゲン化物から成る開始剤系 [HB/MXn : $\text{HB}=\text{HCl}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$; $\text{MXn}=\text{ZnCl}_2$, SnCl_4] による重合に対応しており、またそれらすべてにおいて生成する生長末端の3つの構成成分[炭素カチオン ($\sim\text{C}^+$)、対アニオン (B^-)、活性化剤 (MXn)] は、NMRで観測可能な ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{119}Sn 等の核を合わせ持っている。解析結果として、(i) 前駆体 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OiBu})-\text{B}$ から MXn の働きで SP^2 型炭素カチオンが生成すること、(ii) MXn と対アニオン B^- が相互作用すること、および(iii) リビング重合の条件下では炭素カチオン種の解離が抑えられることが明らかとなった。

Synthesis of Methyl Vinyl Ether-Styrene Block Copolymers by the Sequential Living Cationic Polymerization

大村貴宏, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

27, 3714~3720 (平成6年)

逐次リビングカチオン重合により、メチルビニルエーテル(MVE)とスチレンのABブロックポリマーを合成した。第一段階はMVEの重合で、四塩化スズ(SnCl_4 ; ルイス酸活性化剤)とテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド($n\text{Bu}_4\text{NCl}$; 添加塩)と共に、イソブチルビニルエーテル(IBVE)と塩化水素との付加体 [1 : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OiBu})\text{Cl}$] を開始剤として、塩化メチレン中、 -78°C で開始した。 -78°C で生成したリビングポリ(MVE)溶液(重合率 $\sim 100\%$)にスチレン及び、四塩化スズと塩との混合物を順次添加した。これらの条件下では、添加されたスチレンはほとんど未反応のままであったが、溶液の温度を -15°C に上げると、直ちに定量的に第二段階の重合が起こり、高収率($> 80\text{ wt}\%$)で、狭い分子量分布を持った、目的のMVE-スチレンブロックポリマーを与えた。トルエンによりキャストを行うと、単離されたブロックポリマー(^1H NMRにより求めた重合度: MVE/スチレン = 21/33)は、粘着性がなく、透明で均一なフィルムであり、MVE及びスチレンのホモポリマーのキャストとは全く異なり、また、同様にそれらのブレンドとも異なるものであった。同じく、スチレンと2-クロロエチルビニルエーテルからもABブロックポリマーを合成した。これらのブロック重合が成功したカギは、スチレンとMVE両方のリビングカチオン重合を誘起する開始剤系(1/ SnCl_4 と添加 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$)の開発にある。

Living Cationic Polymerization of α -Methylstyrene.

2. Synthesis of Block and Random Copolymers with 2-Chloroethyl vinyl Ether and End-Functionalized Polymers

澤本光男, 長谷部紀之, 上垣外正己, 東村敏延

J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.

A31, 937~951 (平成6年)

α -メチルスチレン(αMeSt)と2-クロロエチルビニルエーテル(CEVE)のA-BおよびB-Aブロック共重合体を、塩化メチレン中、 -78°C において、CEVE塩化水素付加体/四臭化スズ開始剤系による逐次リビングカチオン重合によって合成した。まず αMeSt を重合し、次いで得られた αMeSt のリビングポリマーの溶液にCEVEモノマーを添加することによって、分子量分布(MWDs)の狭い($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1.15$) αMeSt -CEVE(AB)ブロック共重合体を得られた。モノマー添加の順序を、CEVEから αMeSt へと逆にすると、B-Aタイプのブロック共重合体を得られた。2つのモノマーを混ぜて重合を行うと、ほぼランダムな共重合体を得られた。 αMeSt のリビング重合は、官能基を持ったビニルエーテルの塩化水素付加体/四臭化スズといった官能性開始剤系によっても可能であった。その結果、メタクリレートやアセテート、フタルイミド末端を持った末端官能性ポリ αMeSt が得られた。

Synthesis of End-Functionalized Polystyrenes with Organosilicon End-Capping Reagents via Living Cationic Polymerization

宮下和晃, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延

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

32, 2531~2542 (平成6年)

四種の塩基(メタノール, ベンジルアミン, マロン酸ジエチルナトリウム塩, ナトリウムメトキシド)及び有機ケイ素化合物 $[X-Si(CH_3)_3]$; $X = CH_2 = C(CH_3)COO-$, CH_3COO- , $CH_2=CHCH_2-$, C_6H_5-]によるリビングポリマーの末端官能基導入について, 1-フェニルエチルクロリド/ $SnCl_4/nBu_4NCl$ 開始剤系によるスチレンのリビングカチオン重合を塩化メチレン中 $-15^\circ C$ で行うことにより研究した。四種の塩基及び $C_6H_5SiMe_3$ は, それらの構造に関係なく明らかにリビング末端と反応せず, 開始系に由来する ω -末端の塩素 $[\sim CH_2CH(Ph)Cl]$ を備えたポリスチレンが常に得られた。塩素原子の数平均末端導入率 $(\overline{F_n})$ を 1H NMR測定により求めた結果, 停止末端はほぼ同一 $(\overline{F_n} > 0.9)$ であった。ポリマーに塩素原子が存在することは元素分析からも確認された。反対に, 官能基 $X =$ メタクリルオキシ, アセトキシ, アリル, を備えたトリメチルシリル化合物を停止剤として用いると, 対応する官能基を停止末端に備えた ω -末端官能性ポリスチレンが得られ, それらの導入率はほぼ1 $(\overline{F_n} > 0.9)$ であった。シリル化合物の構造が末端基導入へ及ぼす効果についても考察した。

End-Functionalized Polymers of Styrene and p-Methylstyrene by Living Cationic Polymerization with Functionalized Initiators

宮下和晃, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

27, 1093~1098 (平成6年)

CH_2Cl_2 中, $-15^\circ C$ で側鎖置換基 X を持つビニルエーテルの HCl 付加体 $[2; CH_3CH(OCH_2CH_2X)Cl]$; $X =$ 塩素, ベンゾエート, アセテート, フタルイミド, メタクリレート]を開始剤としてリビングカチオン重合により一連のスチレン及び p -メチルスチレンの α -末端官能性ポリマーを合成した。置換基 X は生成物で末端官能基となる。 nBu_4NCl 存在下で $SnCl_4$ (活性化剤)と組み合わせることにより, これらの官能性開始剤(2)は定量的にリビング重合を開始する。ここで2の炭素-塩素結合は $SnCl_4$ により活性化される。ポリマーの数平均分子量 $(\overline{M_n})$ はモノマー重合率に比例して直線的に増加し, 分子量分布(MWD)は狭かった $(\overline{M_w}/\overline{M_n} < 1.2)$ 。全てのポリマーが規制された分子量をもち $(DP_n = [M]_0/[2]_0)$, 末端官能基はほぼ単一(すなわち, $\overline{F_n} \geq 1$; 1分子につき1末端官能基 X をもつ)であることが, 1H NMR解析により明らかとなった。

Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. 3. Synthesis of Tri- and Tetraarmed Poly(vinyl ethers) with Tri- and Tetrafunctional Silyl Enol Ethers

福井弘司, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

27, 1297~1302 (平成6年)

三および四官能性シリルエノールエーテル $Me_4-nC[CH_2OC_6H_4(OSiMe_3) = CH_2]_n$ ($3: n = 3; 4: n = 4$)は, 塩化水素/塩化亜鉛($HCl/ZnCl_2$)開始剤系 $-15^\circ C$, 塩化メチレン中で調整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多官能性停止剤として有効であることがわかった。シリルエノールエーテルは対応する多官能性アセトフェノン(例, 6と8)をシリルエノール化して簡単に合成される。停止反応により, 生成物の数平均分子量 $(\overline{M_n})$ は元のリビングポリマーに対して, 停止剤の多官能度に一致した量だけ増した(例, 4では4倍)。一方, 分子量分布はさらに狭くなった $(\overline{M_w}/\overline{M_n} < 1.1)$ 。生成物は 1H NMRにより同定した。リビングポリマー(枝)は芳香族ケトンを介して結合しており $[-CH_2OC_6H_4C(=O)CH_2-$ ポリマー], 3および4からはそれぞれ三および四本鎖ポリマーが生成した(それぞれ3-Pと4-P)。枝となるIBVEのリビング鎖が比較的短い場合 $(DP_n \sim 10)$ はほぼ定量的に多分岐ポリマーが生成したが(収率 $> 95\%$), リビング鎖が長い場合 $(DP_n \sim 50)$ は収率はやや減少した(85-90%)。

Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. IV. Synthesis of End-Functionalized Multiarmed Poly(vinyl ethers) with Multifunctional Silyl Enol Ethers

福井弘司, 澤本光男, 東村敏延

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

32, 2699~2708 (平成6年)

テレケリック(8)および末端官能性の四本鎖ポリマー(9)を, 末端官能性のリビングポリ(イソブチルビニルエーテル)(5; $DP_n \sim 10$)と二および四官能性シリルエノールエーテル $Me_4-nC-[CH_2OC_6H_4C(OSiMe_3) = CH_2]_n$ ($3: n = 2; 4: n = 4$)のカップリング反応によって合成した。前駆体のポリマー5は, 官能基をもつ開始剤 $CH_3CH(Cl)OCH_2CH_2X$ (6)を用い, 塩化亜鉛存在下, 塩化メチレン中, $-15^\circ C$ でリビングカチオン重合により調製した。開始剤6は, アセトキシ基 $[-OC(=O)CH_3]$ やスチリル基 $(-OCH_2C_6H_4-p-CH=CH_2)$, メタクリロイル基 $[-OC(=O)C(CH_3)=CH_2]$ など, 側鎖に官能基 X をもつビニルエーテルに, 塩化水素ガスを付加させて合成した。3および4のカップリング反応を塩化メチレン中, $-15^\circ C$ で24時間行くと, 末端官能性多分岐ポリマー(8と9)が高収率($> 91\%$)で得られた。スチリル基やメタクリロイル基をもつこのようなポリマーは, 新しい多官能

性マクロモノマーである。

Living Cationic Polymerization Toward Macromolecular Design: Synthesis of End-Functional Multiarmed Polymers

澤本光男, 松原 初, 澤本裕枝, 福井弘司, 東村敏延
J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.
A31, 1609~1618 (平成6年)

末端官能基を有する種々の多分岐ポリマーがビニルエーテルとp-アルコキシスチレンのリビングカチオン重合を用いることにより合成された。合成は2通りの方法により行われた。一方は、新規多官能性開始剤系を用いたリビング重合を経て末端修飾により多官能性リビングポリマーを得た。他方は、多官能性停止剤(カップリング剤)としてシリルエノールエーテルを設計し、2~4本の末端官能性直鎖リビングポリマーを結合した。これら二つの方法論により水酸基、アセテート基、メタクリレート基、スチリル基などの末端官能基を有するテレケリックポリマーや3もしくは4本鎖星型ポリマー、マクロモノマーを合成することができた。

Functionalization of Conducting Polymer for Advanced Materials

清水剛夫, 彌田智一, 瀬川浩司
Frontiers of Polymers and Advanced Materials
273~280 (平成6年)

分子は最小の機能体であり、多様な機能を有している。それらの機能は、分子がもつ電子状態や電子構造の変位、変化によって発現する。一方、導電性高分子は、これらの電子情報を反映し移していくことができるので、分子の材料化に最も適したマトリックス材料と考えることができる。導電性高分子の導電性についてはいうまでもないが、本研究では、構造依存の機能の発現を目指した超異方性導電性高分子材料や、究極の機能材料である有機超格子、共役高分子による超格子材料を構築した。また、プロトタイプの分子素子とも考えられる光活性分子を分子電線で繋いだプロトタイプの一次元ホトニクス素子を構築した。

Synthesis of "Wheel-and-Axle"-Type Porphyrin Arrays Composed of Phosphorus Porphyrins

瀬川浩司, 國本和彦, 進公博, 谷口昌仁, 清水剛夫
J. Am. Chem. Soc.
116, 11193~11194 (平成6年)

ポルフィリンの中心リン原子間を種々の長さで確定した架橋軸置換基で繋いだ、新規な"wheel-and-axle型"リン

ポルフィリンオリゴマーを、ジクロリン-テトラフェニルポルフィリンと、それに相当するジオールの縮合によりワンポットで系統的に合成した。得られたオリゴマーは、¹H-NMR および ³¹P-NMR により同定した。オリゴマーのソーレ帯の吸収極大波長は、相当するモノマーと比べて短波長シフトし、その程度はポルフィリン環の数に依存する。これらオリゴマーの吸収特性は、エキシトンカップリング理論で解釈できる。今回の合成法は、ポルフィリン連結系を用いたモレキュラーアーキテクチャーの構築に有用と考えられる。

Relaxation Process of the Singlet Excited State of "Wheel-and-Axle-Type" Phosphorus(V)Porphyrin Dimers

進公博, 國本和彦, 瀬川浩司, 清水剛夫
J. Phys. Chem.
99, 29~34 (平成7年)

ポルフィリンの中心リン原子間を種々の長さのアルキルジオキシ基で繋いだ"wheel-and-axle型"リンポルフィリンダイマーを合成し、それらの励起状態におけるCT状態の寄与について評価を行った。ダイマーの蛍光寿命は、溶媒の極性増加にしたがい減少した。蛍光寿命の減少は、ダイマーの励起一重項状態からのCT状態を経由する、無輻射失活過程の増大を示唆している。実際に、非対称ダイマーの蛍光寿命は対称ダイマーのそれと比べて著しく減少した。このようなCT状態の寄与は、CTエネルギーの安定化により増大すると考えられる。

Twisted Intramolecular Charge Transfer State of a Donor-Acceptor Molecular System with a β -diketone bridge : Tuning of Emission through Structural Restriction by Metal Cation Coordination

佐藤靖, 森本稔, 瀬川浩司, 清水剛夫
J. Phys. Chem.
99, 35~39 (平成7年)

新規なドナーアクセプター分子システムとして、 β -ジケトン橋をもった1-(4-シアノフェニル)-3-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1, 3プロパンジオン(DMA<>CB)を合成し、カチオンによる発光の制御研究を行った。ストークスシフトの溶媒極性依存性から励起状態にCT性の寄与が大きいことを示した。ピコ秒レベルの時間分解蛍光測定から、光物理過程は典型的な2つの状態モデルLEとTICTからなることを示した。Mg²⁺-DMA<>CB錯結合は、発光波長がブルーシフトし、強度

にも変化があり、これらの比は溶媒極性に依存した。DM A < > C B とその Mg^{2+} 錯体の蛍光の非断熱過程の速度定数 K_{nr} は、発光エネルギー最大値 (E_{em}) の減少とともに指数関数的に増大した。しかしながら、 $K_{nr} - E_{em}$ プロットの勾配はそれぞれ特徴的であった。このことから、主として K_{nr} に対して振動受容モードが、 Mg^{2+} の配位により β -ジケトンの回りの構造拘束によって影響される事を結論した。これは、TICT 励起状態が金属カチオンによって発光過程が制御される事を示すものである。

Photochemical Cleavage of DNA with 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

Nucleosides & Nucleotides

13(6&7), 1607~1615 (平成6年)

二重らせん環状DNAの光切断を、新規な化合物、リン(V)ポルフィリン誘導体で行った。このリン(V)ポルフィリン誘導体は空気中、あるいはアルゴン中の可視光照射のもとでDNAを切断することを明らかにした。この研究で、光化学反応が一重項酸素あるいは直接電子移動の両機構によって起こることを示した。とくに後者は、距離依存性が大きいことから、標的性の大きい光化学反応が期待される。

Synthesis and Properties of Oligonucleotide Derivatives Shackled with Tetraphenylporphyrin at Internucleotide Linkage

森本稔、野村章子、田中元雅、齊藤太香雄、福井啓二郎、瀬川浩司、清水剛夫

Nucleic Acids Symposium Series

31, 133~134 (平成6年)

DNAのインターヌクレオチドリン酸部位に、ポルフィリンを導入した光機能化DNAである2種のポルフィリン枷型オリゴヌクレオチド誘導体を合成し、標的性の大きい人工の光ホトヌクレアーゼを想定して、これらの誘導体の相補鎖との相互作用について検討した。

Preparation of Polyviologen-modified TiO₂ by Photocatalytic Polymerization of Bis(4-cyano-1-pyridinio)-*p*-xylene Dibromide

雑賀哲行、彌田智一、清水剛夫
Chemistry Letters

2025~2028 (平成6年)

酸化チタン粉末を用いて、光化学的還元によって、4-シアノ-1-メチルピリジウムクロリドからメチルピオロゲンを合成した。同様の方法によって、光機能高分子を目指した不溶のポリピオロゲンとしてビス(4-シアノ-1-ピリジノ)-*p*-キシレンジブromidを光化学的に酸化チタン上に合成した。さらに、ポリピオロゲン-ポリアニオン複合体で修飾した酸化チタンをポリアニオン塩存在下で合成した。

Thermal Behavior of Hydrated Dimyristoylphosphatidylcholine/cholesteryl-pullulan Mixtures

ベロニク・ロジリオ、ゲオルグ・マデルムン、秋吉一成、砂本順三、アダム・バシュキン

J. Colloid Interface Sci., 162, 418-424 (平成6年)

ジミリストイルホスファチジルコリン (DMPC) - コレスチリルプルラン (CHP) 系において水分含量の増加にともなう熱的挙動の変化をDSCにより追跡した。CHPの存在により脂質の主転移ピークがみられる領域はより低水分含量側へと移動した。またこの混合系においては前転移ピークに対する水分含量の影響はみられず、DMPC単独の場合よりも3倍高い水分含量で自由水が現れた。これらの結果は系にCHPを添加することにより流動性が増加することを示すものである。

Transfer of Membrane Proteins from Human Platelets to Liposomal Fraction by Interaction with Liposomes Containing an Artificial Boundary Lipid

奥村幸久、石飛雅彦、マイケル・ソベル、秋吉一成、砂本順三

Biochim. Biophys. Acta, 1194, 335-340 (平成6年)

ヒト血小板からリポソーム画分への膜タンパク質の直接移行に関する検討をおこなった。人工境界脂質1、2-ジミリストイルアミド-1、2-ジデオキシホスファチジルコリン (DDPC) を含有するリポソームを用いることによりタンパク質転移効率は著しく向上した。転移は血小板の活性化あるいは破壊をほとんど伴わずに進行し、またトロンビンにより血小板を活性化しても転移タンパク質量に影響はみられなかった。主要血小板表面糖タンパク質数種類を含む広範囲にわたる血小板膜タンパク質の移行がみられた。

Taste Receptor Proteins Directly Extracted by Liposome from Intact Epithelium of Bullfrog Tongue

中村幹彦、辻井薫、桂木能久、栗原堅三、砂本順三

Biochem. Biophys. Res. Commun., 201, 415-422 (平成6年)

上皮細胞膜タンパク質を生動物組織から直接移行することができることを示した。ウシガエルの舌を人工境界脂質を含むリポソームで処理した後、5種類の味刺激に対する舌からの神経応答を測定し、リポソームによる処理により応答に大きな変化がみられることがわかった。処理後のリポソームの電気泳動による分析から舌上皮からリポソームへの膜タンパク質の移行が確認された。

Physicochemical Perturbation Affects of α -Linolenic Acid that on Cell Proliferation

福井洋樹、佐藤智典、砂本順三

Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 2213-2218 (平成6年)

α -リノレン酸 (ALA) およびリノール酸 (LA) の脂質膜および細胞増殖に対する影響を検討した。膜に分配するスピンドロップを用いた電子スピン共鳴スペクトル測定からALAおよびLAの膜への挿入により脂質膜流動性の増加および

び相転移温度の低下がみられることが明らかとなった。ヒト大腸ガン細胞および通常細胞であるマウス線維芽細胞を ALA と相互作用させたところ、ガン細胞において通常細胞よりも著しい膜流動性の増加がみられた。また ALA は LA よりもガン細胞膜流動性を大きく増加させた。0.04 mg/ml の濃度で添加した場合、ALA は通常細胞に対してはみられない強い細胞毒性をガン細胞に対しては示した。その一方で LA はガン細胞に対してむしろ増殖促進効果を示した。

Solution Property of Hydrophobized Pullulan Conjugated with Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer.
Formation of Nanoparticles and Their Thermosensitivity

出口茂, 秋吉一成, 砂本順三

Macromol. Rapid Commun. 15, 705-711 (平成 6 年)

ナノ粒子自己会合体に熱感受性を持たせるため、新たにコレステロール修飾プルラン (CM-CHP) とポリ (エチレンオキシド) -ポリ (プロピレンオキシド) -ポリ (エチレンオキシド) ブロック共重合体 (PL) とが結合した化合物 (PL-CM-CHP) を合成した。水溶性カルボジイミドを用いることにより PL と CM-CHP とをエステル結合で結び付けることができた。PL-CM-CHP は PL 部分の熱感受性を保持したまま水中で自己会合によりナノ粒子を形成した。

Supramolecular Assembly between Nanoparticles of Hydrophobized Polysaccharide and Soluble Protein. Complexation between the Self-Aggregate of Cholesterol-Bearing Pullulan and α -Chymotrypsin

西川雄大, 秋吉一成, 砂本順三

Macromolecules, 27, 7654-7659 (平成 6 年)

コレステロール修飾プルラン (CHP) 自己会合体と α -キモトリプシンとの複合化挙動をサイズ排除クロマトグラフィー、蛍光分光法、円偏光 2 色性スペクトル (CD) および DSC により検討した。CHP 会合体はキモトリプシン 2 量体と強く複合化し、コロイドとして安定な粒子を形成した。複合化によりキモトリプシンの α -ヘリックス含量は増加し、 β -構造含量は減少した。キモトリプシンの 2 次構造は複合化後 92°C に数時間おいてもほとんど変化がみられなかった。10-100°C の範囲において DSC では複合化したキモトリプシンの熱変性はみられず、キモトリプシンの熱安定性が複合化により著しく向上していることが示された。

Interaction Between Ganglioside-Containing Liposome and Rat T-Lymphocyte: Confocal Fluorescence Microscopic Study

加藤栄一, 秋吉一成, 古野忠秀, 中西守, 菊地昭彦, 片岡一則, 砂本順三

Biochim. Biophys. Res. Commun., 203, 1750-1755 (平成 6 年)

T-リンパ球とガングリオシド含有リポソームとの相互作用を検討した。ガングリオシド含有リポソームによる T-リンパ球の直接刺激を細胞内カルシウム濃度の増加として共焦点レーザー顕微鏡で追跡した。GT_{1b} あるいは GQ_{1b} を含むリポソームは強くリンパ球を刺激したが、GM₃ あるいは GD₃ を含むリポソームは極めて弱い効果しか示さなかった。リポソームに組み込まれていないガングリオシドは同一の条件下で全く効果を示さなかった。GT_{1b} の効果の強さは濃度に関して明確な閾値がみられた。このガングリオシド含有リポソームの T-リンパ球刺激効果とすでに報告している腫瘍増殖抑制効果との間には相関がみられた。

Partition of Polysaccharide-Coated Liposome in an Aqueous Two-Phase System

姜義哲, 秋吉一成, 砂本順三

J. Biol. Macromol., 16, 348-353 (平成 6 年)

疎水化多糖被覆リポソームのポリ (エチレンオキシド) -多糖 2 水相系における分配挙動に関して検討した。被覆しないリポソームの大部分がい 2 相の界面に分布するのに対して、疎水化多糖被覆リポソームの一部はリポソーム表面と下相とに存在する多糖との間の親和性の程度に応じて下相に分配する。実際の分配からプルラン、デキストランおよびマンナン間における相互作用の強さを求めた。

Difficulty with Shingosen: A view from an Analysis of Fabric Hand

川端季雄

International Journal of Clothing Science and Technology
6, 17-19 (平成 6 年)

新合繊と呼ばれる新しい PET 繊維の布地の特性を分析する。その布地の特性の特徴は、(1)マイクロデニールの繊維に由来する、なめらかで柔らかく、上品な外見。(2)小さな曲げ歪み領域での小さな曲げ剛さと小さな曲げヒステリシス、そして、より大きな曲げ歪み領域での大きなヒステリシス。この特性は体の動きに伴って衣服に美しい波打ちを生む。(3)大きな表面摩擦。これらの特性は若い女性の顧客を惹き付ける布地の特別な風合いをもたらす。しかしながら、布地のこれらの特質の客観的な評価は、従来の水準に基づくとは高くなく、むしろ劣る。新合繊のさらなる発展のために繊維産業の細分化された分野が結び付くことによって、繊維から被服に至るまでの技術を統合する必要がある。

Objective Hand Measurement of Nonwoven Fabrics. Part I: Development of the Equations

川端季雄、丹羽雅子、Fumei Wang
Textile Research Journal
64, 597-610 (平成 6 年)

以前男性服に適用した布地の風合い評価を、ここでは不織布の手触り、感触を評価するのに用いる。この方法では布地の力学的特性パラメーターを第一の変換式 (式 I) を用いて、剛さなどのような 3 つの第一風合い値 (HV) に変換する。これらの風合い値は布地の風合いを特徴づける第一要素である。次に、これらの風合い値を第二の変換式 (式 II) を用いて総合的な布地の特質を示す値 (THV) に変換する。これらの値はきっと主観的風合いと良い相関があるだろう。以前男性服に対し、決定された第一風合い特性はまた、不織布の風合いを特徴づけるために適用されるであろう。不織布に対する第一風合い値は男性服に対する式と同じ式を少し修正し用いることで得た。次に、不織布の THV を導くのに男性服に対する式 II をそのまま適用することと、不織布の THV に対して新しい形の式 II を構築することの 2 つの評価を行った。両式とも不織布の THV を予測することに使うことができるが、新しい式の予測能力の方が、以前のものより良い。そして、その予測の誤差は個人の平均によってなされた主観的判断よりも小さい。THV と力学的パラメーターとの相関も又、試験された MMD、摩擦特性パラメーターは THV に影響を与える最も重要なパラメーターであった。

Changes in Anisotropic Elastic Moduli of Wool Fibres during Worsted Spinning, Weaving and Finishing

村木千恵、丹羽雅子、網野直也、川端季雄
J. Text. Inst.

ウール繊維の力学的特性はそ毛紡績、織り、仕上げ工程において繊維に加えられる力学的変形により変化する。平均直径17、19、22 μm のウール繊維の処理について、それぞれ調査した。テスト繊維はそれぞれの処理段階でサンプリングし、最近開発された新しい測定システムを用い単繊維の力学的特性を直接測定することにより、これらの繊維の弾性率を求めた。洗浄したウール繊維のパラメーターを基準として用い、処理中のテスト繊維のパラメーターの変化を、その基準パラメーターと比較した。次のような結果が確かめられた。繊維軸方向弾性率 E_L は処理中わずかな増加を示し、そして布地の仕上げ時に減少した。その結果、仕上がった状態の繊維の値、即ち、仕上がった布地の繊維の E_L の値はもとの数値に比べて、わずかに小さかった。せん断弾性率 G_{LT} と繊維直径方向弾性率 E_T は、延伸工程において減少した。そして又、精紡、織り工程においても減少した。

Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 2. Self-Assembly for Immiscible Lamella-Forming Copolymers

橋本竹治、小泉智、長谷川博一
Macromolecules
27, 1562-1570 (平成6年)

2種類のポリスチレン-ポリイソブレンジブロックコポリマーの混合物の自己秩序化過程を小角X線散乱と透過型電子顕微鏡を用いて調べた。研究に用いた2種類のコポリマーはどちらもスチレンとイソブレンがほぼ同組成であるが、異なる分子量をもち、それぞれのコポリマーはそれ自身segregation limitにおいてラメラマイクロドメインを形成する。しかしながら、それらの混合物はsegregation limitにおいて、高分子量richなドメインと低分子量richなドメインとにマクロ相分離し、両者ともラメラマイクロドメインを形成する。興味深いつり合いは厚いラメラと薄いラメラにマクロ相分離した2つのドメインの界面で形成される。マクロ相分離が起こる理由としては、マイクロ相分離によって誘発されるマクロ相分離を基礎とした解釈が考えられ得る。

Effect of a Block Copolymer on the Kinetics of Spinodal Decomposition of Polymer Blends. 2. Scaled Structure Factor

泉谷辰雄、橋本竹治
Macromolecules
27, 1744-1750 (平成6年)

時分断光散乱測定によって、同じ構成ポリマーからなるポリマーブレンドに少量のブロックコポリマーを加えたときのスピノーダル分解(SD)後期過程に対する効果が、deep quench条件下の3つの異なった温度で研究された。ブロックコポリマーの組成 ϕ の関数として、様々な温度 T における規格構造因子 $F(x)=q_m(t;T,\phi)^3 I(x,t;T,\phi)$ ($x=q/q_m(t;T,\phi)$)の解析を行った。(但し、 $q_m(t;T,\phi)$ は、散乱強度 $I(q,t;T,\phi)$ の

1次ピークが現れるときの散乱ベクトル q の大きさである。) 各々のブレンドから得られた規格構造因子はほとんど同一で、ブロックコポリマーの量に依存しないことがわかった。全体的な又は局所的な構造の時間発展は、ブロックコポリマーの比率が大きくなるに従い遅くなる。しかし少なくとも我々の実験の実験範囲内、かつ $\phi < 0.06$ では、SDの間中、動的自己相似はたまため、自己相似構造はブレンドに加えられたブロックコポリマーの量 ϕ には無関係である。

Small-Angle Scattering from Hexagonally Packed Cylindrical Particles with Paracrystalline Distortion

橋本竹治、河村哲也、原田雅史、田中秀明
Macromolecules
27, 3063-3072 (平成6年)

バククリスタル格子を組む六方充填シリンドラー構造からの小角X線、中性子、光弾性散乱について研究した。散乱関数を示し、散乱曲線に対するバククリスタルのみだれの因子 g とシリンドラー粒子の体積分率の影響を検討した。さらにこの散乱理論を球、ならびにラメラ状構造をとるブロック共重合体からなる2成分混合系の小角X線散乱(SAXS)に適用した。SAXSによる研究の結果、2種の共重合体は分子レベルで混合しており、六方充填シリンドラー状のモルフォロジーをとっていることが確かめられた。また、モルフォロジーを記述する様々な特性パラメーターが実験による散乱曲線と理論曲線との間のベストフィットから求められた。これらのSAXSの結果についてさらに透過型電子顕微鏡観察による検証を行った。

Dynamic SAXS Studies of Sphere-Forming Block Copolymers under Large Oscillatory Shear Deformation

岡本茂、西条賢次、橋本竹治
Macromolecules
27, 3753-3758 (平成6年)

ポリエチレンプロピレンをマトリックスとする球状マイクロドメイン構造をとるポリスチレン-ポリエチレンプロピレンブロック共重合体に対して流動光学的研究を行った。小角X線散乱(SAXS)によって観察される微視的な構造と系の巨視的な特性との関係を明らかにするために、初期位置を中心とした $\pm 50\%$ のひずみ振幅、周波数0.0936 rad/s、室温下という条件で試料に大振幅の周期的せん断変形を加え、応力測定と同時に2次元検出器を用いた小角X線散乱測定を行った。その結果、球は乱れの大きなバククリスタル構造を持つ体心立方(bcc)格子を組んでいること、せん断変形は(110)格子面をOxy面に平行に選択配向させ、この特定の(110)格子面の配向のもとで体心立方格子は弾性的に変形することが明らかになった。ここでOyはせん断ひずみ方向に平行で、せん断ひずみはOyz面上に存在する。また、応力の大きさ $\sigma(N)$ は歪み周期 N と共に減少し、この減少した応力はせん断ひずみの停止後回復することが分かった。こうした応力の減少やせん断ひずみの停止後の応力の回復は、周期 N と共に強くなる(110)格子面の選択配向とひずみ停止後の配向緩和にそれぞれ関係していると考えられる。

またこの応力の減少や回復は、周期Nの増加やひずみ停止後の時間経過とともに起こる格子にかかる弾性ひずみの振幅の変化にも原因があると考えられる。

Ordered Structure in Blends of Block Copolymers. 3. Self-Assembly in Blends of Sphere- or Cylinder-Forming Copolymers

小泉智、長谷川博一、橋本竹治
Macromolecules
27, 4371-4381 (平成 6 年)

2種類のポリスチレン-ポリイソブレンジブロックコポリマー(SI)の混合物の秩序構造を透過型電子顕微鏡および小角X線散乱を用いて調べた。 α と β で表示される2つのコポリマーが $f_{\alpha} \equiv f_{\beta} \equiv 0.8$ あるいは $f_{\alpha} \equiv 1 - f_{\beta} \equiv 0.7$ で $r \equiv N_{\alpha}/N_{\beta} \leq 2$ の場合、それらはあらゆる混合組成に対して分子レベルでまざりあい、単一のドメイン構造(すなわち立方格子の中に充填された球状マイクロドメイン、六角形に充填された柱状マイクロドメインあるいは繰り返しのラメラ状マイクロドメイン)を形成する。ここで f_K はKコポリマーにおける一方のブロック鎖の体積分率(たとえばポリスチレン)で N_K はKコポリマーの全重合度である。 $(K = \alpha \text{ or } \beta, N_{\alpha} > N_{\beta} \text{ とする})$ $f_{\alpha} \equiv f_{\beta} \equiv 0.8$ のときは、 $r \geq 7$ の場合でさえも α と β は部分的に相溶する。この混合物は α コポリマーの組成(Φ_{α})が $\Phi_{\alpha} \leq \Phi_{\alpha,c} \equiv 0.8$ の条件をみたすとき α -richな大きな球状マイクロドメイン相とほとんど純粋な β からなる小さな球状マイクロドメイン相に相分離する。この相分離は“ゆらぎにひきおこされた偏斥力効果”の結果であると思われる。他方、 $f_{\alpha} \equiv 1 - f_{\beta} \equiv 0.8$ (あるいは0.2)で $r \approx 1.2$ のとき混合物はミクロンスケールの特徴的長さで α -richドメインと β -richドメインが空間的に配列する転調のある(格子サイズを超えた)構造を持つ。 α -richあるいは β -richな各ドメインはナノメートルスケールの特徴的長さをもつ α 、 β に特徴的なマイクロドメイン構造をもつ。この格子サイズを超えた構造は α と β のマクロ相分離から始まって、つづいてミクロ相分離が α -richあるいは β -richな領域で引き起こされてできると考えられる。

Real-Time SAXS Observations of Lamella-Forming Block Copolymers under Large Oscillatory Shear Deformation

岡本茂、西条賢次、橋本竹治
Macromolecules
27, 5547-5555 (平成 6 年)

小角X線散乱(SAXS)の実験・実時間観測による研究が、交互ラメラマイクロドメイン構造をとるポリスチレンブロックポリエチレンオキシドプロピレンを用いておこなわれた。このこぎり刃型歪み γ ($-0.5 < \gamma < 0.5$)、周波数 f ($f = 0.0149$ 又は1Hz)の大せん断変形を受けたフィルム状試料に対して、 $T = 105$, 130°C の温度においてSAXS測定が2次元ディテクターを用いて行われた。試料は初め一軸配向していて、ラメラ法線Iは優先的にフィルム法線(OZ軸)と平行になる。低温度、低周波数($f = 0.0149\text{Hz}$, $T = 105^{\circ}\text{C}$)又は高温度、高周波数($f = 1\text{Hz}$, $T = 130^{\circ}\text{C}$)でのシェア変形(変位ベクトルはOY

軸に平行でシェア勾配軸はOZ軸に平行)では二軸配向し、Iは優先的にOY軸又はOZ軸に沿って配向する。OZ軸配向はOY軸配向より優先的に起こる。他方、高温、低周波数($f = 0.0149\text{Hz}$, $T = 130^{\circ}\text{C}$)でシェア変形を行うと一軸配向し、IはOZ軸配向であった。ニュートラル軸であるOX軸に沿ったIの配向は全く観測されなかった。二軸配向をおこす2つの変形は同じshear stress levelであったが、一軸配向をおこす変形のstress levelよりもはるかに高かった。

Effects of Molecular Weight Distribution on the Dynamics of the Early Stage of Spinodal Decomposition

竹中幹人、橋本竹治
Macromolecules
27, 6117-6123 (平成 6 年)

時分割光散乱法を用いて、ポリスチレン・ポリブタジエンランダム共重合体/ポリブタジエン混合系(SBR/PB)のスピンodal分解初期過程における分子量分布の効果を調べた。その効果を調べるために、同じ重量平均分子量であるが、分子量分布の異なるポリブタジエンを用いた4種のSBR/PB混合系が調べられた。4種のSBR/PB混合系の散乱プロファイルの時間変化は本研究でカバーされた波数領域に対して、Cahnの線形化理論によって表される。協同拡散係数や最大速度で散乱強度が増大する波数のような特性パラメーターが線形化理論に基づいて解析された。4種の混合系における特性パラメーターは同一で、相分離のダイナミクスは重量平均分子量には依存するが、分子量分布に対してあまり影響を与えないことがわかった。

Ordered Structure of Block Copolymer/Homopolymer Mixtures. 5. Interplay of Macro- and Microphase Transitions

小泉智、長谷川博一、橋本竹治
Macromolecules
27, 6532-6540 (平成 6 年)

ドライブラシの系である、ポリスチレンブロックイソブレン(SI)とホモポリスチレン(HS)2成分混合系における、溶液キャストフィルムの自己凝集構造が、透過型電子顕微鏡(TEM)及び光散乱(LS)によって研究された。この自己凝集構造はマクロ相転移とミクロ相転移の複合によって生じる。SIの体積分率が小さい場合は、溶媒蒸発の過程で、最初、スピンodal分解(SD)によってSIとHSのマクロ相分離が起こる。この過程に続いてミクロ相転移がおこり、SIリッチなマクロドメイン内に、マイクロドメインが形成される。最後にはガラス化によって構造が凍結される。SDによっておこる空間の濃度ゆらぎはプローブとしてマイクロドメインを用いることによって視覚化される。シリンダー状ブロックコポリマーを用いた場合、溶媒蒸発速度に応じて、次の2つの構造が観察された。急速に溶媒を蒸発させた場合、ポリイソブレンブロック鎖の球状マイクロドメインができ、それらの重心は、HS連続相のなかにフラクタルのような空間分布で分散している。ゆっくりと溶媒を蒸発させた場合、自己凝集構造はレンズ状マクロド

メインからなり、その中にシリンダー状マイクロドメインが六方充填されている。またマクロドメインは連続したHSマトリックスのなかに分散している。秩序状態でラメラを形成するブロックコポリマーとの混合系の溶液キャストフィルムでは、偏円回転楕円体状マクロドメインが形成され、ラメラ状マイクロドメインはオニオン状に充填されている。またマクロドメインは連続したHSマトリックス内に分散している。

Phase-Separation Process and Self-Organization of Textures in the Biphase Region of Thermotropic Liquid Crystalline Poly(4,4'-dioxy-2,2'-dimethylazoxybenzene-dodecanedioyl). 1. A Study on the Athermal Conditions

中井明美、Wei Wang、橋本竹治、Alexander Blumstein、
前田洋治
Macromolecules
27, 6963-6972 (平成6年)

サーモトロピック液晶であるポリエステル試料[poly(4,4'-dioxy-2,2'-dimethylazoxybenzene-dodecanedioyl)]の2相領域中の組織の相分離過程と自己秩序化について、完全な異方相から2相領域への昇温過程と等方相から2相領域への降温過程に関して、偏光顕微鏡を用いて研究を行った。相分離は、分子鎖の長さによって変化する分子鎖の偏析のために生じる。相分離過程は両方の熱履歴に対して同じであるが、組織の自己秩序化は熱履歴に強く依存することが分かった。またドメイン構造は、この研究で行われた昇降温過程の下での熱履歴に依存する。さらに、昇温過程・降温過程を引き続いて行った実験では、降温過程で生じるドメイン構造に影響(昇温過程のメモリ効果)があらわれることがわかった。

Spatial Distribution of Homopolymers in Block Copolymer Microdomains As Observed by a Combined SANS and SAXS Method

小泉智、長谷川博一、橋本竹治
Macromolecules
27, 7893-7906 (平成6年)

ポリスチレン-ポリイソブレンジブロックコポリマー(SI)と水素化(HS)及び重水素化(DS)ホモポリスチレンの2成分混合系においてそのモルフォロジーと構成ポリマーのセグメントの空間的分布を小角X線散乱(SAXS)及び小角中性子散乱(SANS)を用いて研究してきた。本研究で用いたブロックコポリマーSIのモルフォロジーはラメラである。HSとDSの分子量はほぼ同じであり、SI中のポリスチレンブロック鎖(PS)の分子量とも同じである。SIとHSの混合系より得られたSAXSの結果は以下の事を示していた。(i)HSはPSマイクロドメイン中に溶解する。ポリイソブレンラメラはHSの体積分率 Φ_{IS} に関わらずある一定の厚みをもつ。ただし界面の湾曲の度合は Φ_{IS} とともに増加する。この2つの事は加えたHSがPSマイクロドメインの中央、つまりSIの向かい合ったラメラ界面からでているPSブラシの間に局在化していることを示している。そのことは重水素ラ

ベルされたDSを用いたSANSによって裏付けられる。これはSI/DS混合系においてDSセグメントはPSラメラ間に局在化しており、DS鎖とPSブラシの間の界面は約11nmであることを示している。

Shear Microscopy of the "Butterfly Pattern" in Polymer Mixtures

E. Moses、久米卓二、橋本竹治
Phys. Rev. Lett.
72, 2037-2040 (平成6年)

高重合度の高分子準希薄溶液では、せん断流動を印加すると系のゆらぎは助長され、系は一相状態から二相状態に変化する Shear-Induced Phase Separation と呼ばれる現象が知られている。この流動場が相分離を誘起するという現象は流体力学と高分子系の粘弾性的特質の相互作用の結果であり、近年物性物理の実験・理論の双方から着目されている研究テーマである。そこで我々は高分子準希薄溶液であるポリスチレン(PS)のフタル酸ジオクチル(DOP)溶液において、従来の流動光散乱法を用いた構造解析の研究に加えて光学顕微鏡による実空間観測の手法を初めて適用し相転移現象の機構を解析する実験を行った。その結果、光散乱で観測される"butterfly pattern"をもたらす空間構造は、流動方向に相関を持った濃度ゆらぎであることがわかった。この濃度ゆらぎは約1sec⁻¹のせん断速度に関連した時間スケールと約10 μ mの周期を持っており、高分子鎖のレブテーション過程に結び付くものであると考えられる。

Microstructural Effects on the Ginzburg Number and the Crossover Behavior in d-PB/PS Blends

Dietmar Schwahn、武野宏之、Lutz Willner、長谷川博一、
陣内浩司、橋本竹治、今井正幸
Phys. Rev. Lett.
73, 3427-3430 (平成6年)

小角中性子散乱法を用いて、3種の同分子量の重水素化ポリブタジエン/ポリスチレン混合系に対する臨界現象が調べられた。その3種の重水素化ポリブタジエンは1,4及び1,2結合の分率が異なる。Ginzburg numberは1,2結合の分率と共に増加し、それは、"Fisher renormalized" 臨界挙動のようなクロスオーバーを示すことがわかった。1,2結合の分率が増加すると、混合前後の自由体積変化が大きくなり、それはGinzburg numberに影響を与える。つまり、Ginzburg numberのnonuniversality(非普遍性)が示された。

Moisture Sorption Mechanism of Aromatic Polyamide Fibres: Diffusion of Moisture into Regular Kevlar as Observed by Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering Technique

西条賢次、有元修、橋本竹治、福田光完、河合弘迪
Polymer
35, 496-503 (平成6年)

4種類のケブラーファイバーの赤道方向及び子午線方向に対する小角X線散乱(SAXS)の一般的傾向を調べた。通常のケブラー、ケブラー49、ケブラー149、熱処理したPPTAファイバーを散乱角 2θ が $0.3\sim 6.0^\circ$ の範囲で測定した。高度に配向し、伸張したチェーンコンフォメーションをとる繊維構造を反映して赤道方向の散乱強度は子午線方向の散乱強度に比べて非常に強く、そして散乱角の増加に伴いより緩やかに減少している。このことは、フィブリル間と、フィブリルの隙間のマイクロボイドによる半径方向の電子密度ゆらぎは数〜数十オングストロームのブラッグスペーシングをもつと考えられるが、繊維軸方向には特定の周期的なゆらぎは見あたらなことを示している。赤道方向の散乱強度分布に対する全散乱強度の効果も議論した。乾燥した通常のケブラーの水分吸着率を 25°C 、飽和蒸気圧下において時分割SAXS測定法によって観測した。マイクロボイドに吸着された水分のみが様々なサイズのwater clusterを形成するものとして実験結果を解析した。規格化した水分吸着率 $(1-[J(t)/J(0)]^{1/2})/(1-[J(\infty)/J(0)]^{1/2})$ は散乱角 $0.3\sim 6.0^\circ$ の範囲で積算散乱強度 $J(t)$ の時間変化から決定され、これを 25°C 、相対蒸気圧0.896の条件下で測定された重力測定法による $M(t)/M(\infty)$ と比較した。双方の吸収率曲線とも約670分で同時に平衡に達するにもかかわらずSAXS測定法から得られた吸収率曲線はS字状を示し、水分の拡散率は重力測定法により求められたものよりもずいぶん小さい。双方の拡散率の間には大きな相違があるがこれは、重力測定法によるものはmicro-water clustersとmacro-water clustersの両方の形態の吸収水分を検出できるがSAXSによるものはmacro-water clustersしか検出できないことによると考えられる。

Elastic Constant Anisotropy, Core Structure of Wedge Disclinations and Optical Texture of Main-Chain P-4-BCMU Liquid Crystals

Wei Wang, 橋本竹治, Gunter Lieser, Gerhard Wegner
J. Polym. Sci. (Phys.)
32, 2171-2186 (平成6年)

ライオトロピック液晶の polydiacetylene(P-4-BCMU, $\bar{M}_w = 5.15 \times 10^5$, $\bar{M}_n = 2.16 \times 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.4$) クロロホルム溶液に対して、弾性定数の異方性と strengths $s = \pm 1/2$ をもつくさび型の格子欠陥の core の構造について研究を行った。このポリマーに対する $\epsilon = (k_{11} - k_{33})/(k_{11} + k_{33})$ で定義されるフランク弾性定数の異方性を3つの異なる方法で測定した。その結果、このポリマーの ϵ の値は固体状態及び液晶状態で $0.5 (\pm 0.05)$ で、splay constant k_{11} は bend constant k_{33} より3倍高い。さらにこの結果は、より多くのエネルギーを必要とするので液晶状態ではsplayはbendよりも不利であるということを示している。ある特異点を持つ core に隣接する領域では ϵ の値は core からの距離が減少するに従って増加し、それは core に向かって弾性定数の異方性が増えることを示している。そこで偏光顕微鏡を用いて液晶ポリマーの光学的組織を観測し、その弾性定数の異方性の影響について調べた。

Determination of Sharpness of Order-Disorder Transition of Block Copolymers by Scattering Methods

橋本竹治, 小川俊博, Chang Dae Han
J. Phys. Soc. Jpn.
63, 2206-2214 (平成6年)

ブロックコポリマーの弾性散乱曲線は秩序-無秩序転移(ODT)点においても温度とともに漸次的に変化し、したがってODT温度(T_{ODT})の決定は散乱法だけでは難しいと考えられていた。ここでは 1°C 以下の間隔での温度変化を含め、測定温度間隔をせまくとした散乱実験により低分子量のポリスチレン-ポリイソブレンジブロックコポリマーに対しても簡単に、はっきりとした T_{ODT} が決定できるということを報告する。そしてこの測定温度間隔がせまい散乱実験によって 1°C よりも狭い温度領域で生じるコポリマーの非常に鋭いODTを明らかにすることができ、測定温度間隔が広い実験結果ではODTの鋭さが見落とされ、また転移の本質も誤解され得るということが分かった。

Late Stage Spinodal Decomposition in Binary Critical Fluids: Scaling Function Obtained over a Wide q -Space of 4 Orders of Magnitude

橋本竹治, 陣内浩司, 長谷川博一, Charls C. Han
Physica A
204, 261-276 (平成6年)

臨界点近傍の重水素化ポリブタジエン/ポリイソブレンの二成分流体混合物に対して、スピノーダル分解後期過程におけるパターンの空間-時間的組織化が、時分割小角中性子散乱法及び、時分割光散乱法をあわせて用いることにより4オーダーという非常に広い q 範囲にわたって研究された。規格化構造関数 $F(x) = S(q, t) q_m(t)^3 [x = q/q_m(t)]$ が詳しく調べられた。ここで、 $S(q, t)$ は散乱ベクトルの大きさ q の関数で時間 t における散乱構造因子であり、 $q_m(t)$ は t における構造因子の最大値での q 値である。絶対界面曲率の平均値 $H(t)$ の動的発展が $F(x, t)$ から評価され、 q_m のそれと特定の関係を持つこと、すなわち $H(t)/q_m(t) \cong 2$ であり両者とも流体力学的な相互作用効果によってコントロールされるということがわかった。動的スケージング則はパターン成長の巨視的な特徴、すなわち $x < 2$ における $F(x, t)$ に対して成立することがわかった。しかしながら、これは局所的な特徴に対しては当てはまらず、 $x > 2$ での $F(x, t)$ における"非本質的"かつ"本質的"な非普遍性の原因となっている。

Flow-Induced Anisotropic SALS in Silica-Filled PDMS Liquids

Jon V. DeGroot, Jr., Christopher W. Macosko, 久米卓二, 橋本竹治
J. Colloid Interface Sci.
166, 404-413 (平成6年)

シリカコロイド(半径50nm)を分散させたポリジメチルシロキサン試料(数平均分子量=8700~67000)にせん

断流動を印加した際に、小角光散乱法により異質なバタフライ形の散乱像が観測された。この異質な散乱像は、せん断流動の方向への粒子または凝集体の構造形成を示唆している。この系では、せん断流動によるゆらぎは高分子鎖の物理架橋によって形成される凝集体の変形と流動方向への秩序化によるものと考えられる。せん断流動の無いときの凝集体の構造は静的光散乱・電子顕微鏡および光学顕微鏡を用いて、またせん断流動下の凝集体の構造は光散乱および光学顕微鏡を用いて観測した。その結果、せん断流動によって誘起される秩序化は、せん断速度および凝集体の体積分率の増加に伴って増大することがわかった。

1, 3 : 2, 4-ビス-*O*-(*p*-イソブチルベンジリデン)-*D*-ソルビトールの生成反応機構

小林稔明、北川幸緒、八木日出子、藤谷貴剛、酒井鎮美、橋本竹治
日本化学会誌 (化学と工業化学)
1994, No. 8, 713-718 (平成 6 年)

メタノール(MeOH)を溶媒に用いるD-ソルビトールと*p*-イソブチルベンズアルデヒド(BAL)との1,3:2,4-bis-*O*-(*p*-isobutylbenzylidene)-D-sorbitol(BIS)の酸接触生成反応の反応機構を研究した。反応中間体である3種類の位置異性体1,3-, 4,6- および2,4-*O*-(*p*-isobutylbenzylidene)-D-sorbitol(MONO)を単離同定した後、BISの生成過程を解析した。さらに、上記の3種類のMONO異性体生成の関係を明らかにするため、BISおよび別途合成した2,4-MONOの均一系加水分解反応について検討した。得られた結果に基づいて、BIS生成の反応機構を提唱した。

はじめに、BALはジメチルアセタール [I] をすみやかに生成し、つづいて、ソルビトールとの交換反応により混合アセタール [II] の形成を経て、1,3-, 4,6-および2,4-MONOの混合物を生成する。これらMONOの平衡の比は1:1:3であり、2,4-MONOが熱力学的に最も安定である。しかし、BIS生成反応の初期段階では、3種類のMONOの異性体比が1:1:1であり、平衡時のそれと異なって、速度支配下にある。つづいて、平衡比に移行する。

つぎに、優先的に生じる2,4-MONOと [I] との交換反応により、[V] に示した“Transoid”立体配座のオキシカルボカチオンを経由しBISを生成すると考えられる。

Dynamic Viscoelasticity and Critical Exponents in Sol-Gel Transition of an End-Linking Polymer

高橋雅興、横山邦明、升田利史郎、瀧川敏算
J. Chem. Phys.

101, 798-804 (平成 6 年)

末端反応性高分子ゲルのゲル化過程における動的粘弾性を研究した。ゲル化点付近で2.5ディケード以上の角周波数 ω にわたって貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を決定した。反応の速度と道筋に独立な臨界指数を得るためにゲル化の条件を広く変えた。ゲル化点における粘弾性スケーリング($G' \sim G'' \sim \omega^n$)の指数 n の実験値は0.67-0.68となった。ゲル化前の貯蔵弾性率と損失弾性率の換算曲線から、緩和時間とコンプライアンスに対する、反応時間依存性のシフト・ファクターを得た。このシフト・ファクターに対するスケーリングからゼロせん断粘度と定常状態コンプライアンスに対する臨界指数 k と z が $k=1.3$, $z=2.7-2.8$ となった。

た。一方、ゲル化点以後の平衡せん断弾性率の臨界指数は2.0-2.1と得られ、この値は定常状態コンプライアンスの指数よりずっと小さかった。末端架橋型のゲル化においては、平衡弾性率の臨界指数は主としてバックボーンのリンクによって決定されると思われる。バックボーン構造のリンクに加えて、クラスターに組み込まれた片端自由な鎖やブロップが定常状態コンプライアンスに寄与するものと考えられる。

Time Dependent Poisson's Ratio of Polymer Gels in Solvent

瀧川敏算、浦山健治、升田利史郎
Polymer J.
26, 225-227 (平成6年)

溶媒中にあるゲルに伸長変形を印加した場合の高分子ゲルのポアソン比の時間変化を理論的に考察した。ゲルのポアソン比は伸長試験および膨潤のタイムスケールに依存することがわかった。伸長試験と膨潤のタイムスケールが大きく異なる場合、短時間領域では、ゲルのポアソン比は材料定数としての値をとるが、時間の経過と共に膨潤の影響が現れ、長時間領域では系の平衡ポアソン比をとることがわかった。

Theoretical Studies on the Stress Relaxation of Polymer Gels under Uniaxial Elongation

瀧川敏算、浦山健治、升田利史郎
Polymer Gels & Networks
2, 59-64 (平成6年)

一軸伸長変形印加後のゲルの応力緩和を計算した。応力計算には、等方的に膨潤した基準状態と異方性を持つ基準状態を導入し、それぞれの場合の応力緩和挙動を調べた。計算結果を、ポリアクリルアミドゲルの応力緩和挙動と比較した。

Stress Relaxation and Creep of Polymer Gels in Solvent under Uniaxial and Biaxial Deformations

浦山健治、瀧川敏算、升田利史郎
Rheologica Acta
33, 89-98 (平成6年)

溶媒中にあるゲルの応力緩和とクリープ挙動を理論的に計算した。種々の変形を印加した後の応力緩和量とクリープの程度を自由エネルギーから計算した。構成方程式と運動方程式から、ゲルの変形および応力の時間変化を計算する方法を示した。2種類の近似法(等方膨潤および異方膨潤)を用い、それぞれの場合について計算した。近似法の違いによりゲルの膨潤のモードが異なることがわかった。また、クリープではひずみのアンダーシュートが起こることがわかった。

高分子ゲルの膨潤と力学特性

瀧川敏算、升田利史郎
高分子
43, 554-227 (平成6年)

溶媒中にある高分子ゲルに外から変形を印加した場合にみられる膨潤挙動について解説した。変形下にあるゲルの膨潤では、膨潤に伴い応力が緩和することも示した。平衡膨潤度および平衡応力は系の自由エネルギーから計算することができること、および膨潤および応力緩和のダイナミクスを詳細に示した。計算結果と実験の比較を行い一致の程度と問題を明らかにした。

川井正弘、松本孝芳、升田利史郎
日本化学会誌
1994, 108-114 (平成6年)

アルギン酸-酢酸水溶液系のゲル形成に及ぼすマンシロン酸(M)/グルロン酸(G)比の影響について、G成分に富むアルギン酸がより低濃度でゲル化すること、さらにそれはG-G鎖がM-M鎖より剛直であることに起因することを明らかにした。また、アルギン酸水溶液をゲル化するに要する二価金属イオン添加量は、 $Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ の順で増加し、G成分に富むアルギン酸の方が少ない添加イオン量でゲル化することを明らかにした。

Viscoelastic and SAXS Studies of The Structural Transition in Concentrated Aqueous Colloids of Ovalbumin and Serum Albumins.

井上博史、松本孝芳
J. Rheology
38, 973-984 (平成6年)

オヴォアルブミン及び牛血清アルブミン濃厚コロイド系の構造について、レオロジー及び小角X線散乱(SAXS)を用いて研究した。流動挙動、及び動的弾性率 G' 及び動的損失 G'' の周波数依存性はアルブミン濃度40~50wt%の領域で塑性的挙動からニュートンの挙動へと変化する。一方、SAXS測定はこの濃度領域で異なった構造を持つ二つの相が共存していることを示す。

プラスチック成形加工の最近の研究動向とその方向性—溶融体基本特性—

高橋雅興
プラスチック成形加工学会誌
6, 396-399 (平成6年)

高分子溶融体のレオロジー特性に関して、最近の注目される研究を概観した。構成方程式については、BKZモデルをとりあげ、非線形damping関数の具体的な形に対する理論的・実験的研究の進展について述べた。粘弾性に与える分子量分布と枝別れの影響に関しては、分子量の異なる混合物に対する混合則とその適用性について、また大変形応力緩和と伸長流動に与える分子量分布と枝別れの影響を、最新の実験結果に基づいて論じた。

Dynamic Viscoelasticity of End-linking α,ω -Dimethyl Silyl Poly(propylene oxide) Solutions near the Gel Point

小池晃広、根本紀夫、高橋雅興、尾崎邦宏
Polymer
35, 3005-3010 (平成6年)

末端反応性のポリプロピレンオキシド溶液のゲル化過程における動的粘弾性を測定した。角周波数を ω 、臨界指数を n として貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' がともに ω^n に比例する点としてゲル化点を定めた。ゲル化点以前の粘度とゲル化点以後の平衡弾性率 G_{eq} に対する臨界指数 k と z に及ぼす分子量と濃度の影響を調べた。非からみ合い系においては、分子量と濃度にかかわらず、3つの指数 n , k , z はユニバーサルな値 $n = 0.66 \pm 0.02$, $k = 1.0 \pm 0.1$, $z = 2.0 \pm 0.1$ をとることを見出した。また、ゲル化点からの相対距離を ε 、全ての官能基が反応したときの理想網目の弾性率を G_{∞} として、 G_{eq}/G_{∞} 対 ε の換算プロットはゲル化点付近で分子量と濃度にかかわらずユニバーサルな曲線となった。プレポリマー溶液中に存在するからみ合い点は粘度と平衡弾性率の臨界挙動をあいまいにし、臨界指数に影響を及ぼした。

福田 猛
新高分子実験学1
高分子学会編、共立出版
240~302 (平成6年)

高分子の分子特性解析の立場から分子形状および形態を研究する際に留意すべき高分子溶液学の基礎事項、特に、分子モデルと排除体積効果について概説した後、各種の散乱法ならびに定常輸送係数測定法と測定データの解析の基礎理論を解説した。併せて、最近の研究報告の中から多くの解析例を示した。

セルロース系材料 —最近の話題と展望—

宮本武明
Cell. Commun.
1, 2~5 (平成6年)

セルロース、デンプン、キチン・キトサンなどの構造多糖、種子多糖、海藻多糖などの天然高分子は、いずれも人に優しい、環境に優しい天然材料であり、量的にも豊富なリニューアブル材料ということもあって、新しい視点からの高度利用に関する研究が活発に行われている。本稿では、最も代表的な天然高分子であるセルロースの特徴をもう一度見直し、最近の動向と可能性を概説した。

オリゴ糖の化学修飾とその応用

箕田雅彦、宮本武明
化学工業
45, 489~497 (平成6年)

セルロースに代表される多糖類の機能化に関する豊富な研究例に対して、材料化学の見地からオリゴ糖の化学変換による機能化を指向した研究はこれまで非常に限られていた。これは単純オリゴ糖ですら効率的な製造が困難であったためであるが、近年大量製造法の開発などにより、オリゴ糖が機能性材料供給源としても十分利用可能であるとの展望が開けてきた。このような観点から本稿では、セルロースやキトサンといった β -1,4-グルカンの重合度が2から6のオリゴ糖を素材として、種々の化学修飾による液晶材料への変換について検討した筆者らの研究結果を概説した。特に、アシル化オリゴ糖が示すディスコティック液晶性に着目して、低分子量から高分子量にわたる様々なタイプのアシル化オリゴ糖誘導体を合成し、それらの分子構造と液晶の構造特性との相関を明らかにした。

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
化繊研講演集
51, 1~8 (平成6年)

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概説し、特に、エーテル型誘導体の形成するコレステリック

ク(ネマチック)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した。具体的には、同誘導体の異方性等方相転移温度とエントロピー変化の分子量依存性が、セルロース主鎖の剛直度の温度依存性に由来することを実証した。

Thermotropic Cellulose Derivatives

福田 猛、高田晃彦、宮本武明
Cellulosic Polymers, Blends and Composites
Ed. by R. D. Gilbert, Hanser, Munich
47~70 (平成6年)

セルロースおよびセロオリゴ糖誘導体のサーモトロピック液晶の構造特性、動的特性、および液晶性と分子特性の相関に関する当研究グループの最近の研究を解説した。

Thermotropic Liquid Crystals Based on Oligosaccharides. *n*-Alkyl 1-*O*- β -D-Cellobiosides

Yung-Dae Ma、高田晃彦、杉浦 誠、福田 猛、
宮本武明、渡辺順次
Bull. Chem. Soc. Jpn.
67, 346~351 (平成6年)

アルキル鎖の炭素数 m が7から18までの1-*O*- β アルキル *D*-セロビオシドを合成し、それらの熱的性質を調べた。この新しい化合物は、対応するグルコピラノシドに比べてより高い温度領域で液晶相を示した。 m の値と熱履歴により、これらセロビオシドは偏光顕微鏡下でホメオトロピックやバトネ、ポリゴナル、ファン形など種々の組織を示した。配向試料が得られないため液晶相の完全な帰属は困難であるが、未配向試料のX線回折図から判断する限り、 s_A (もしくはより低い可能性として s_C^*) と考えられる。 m 対ラメラ厚直線の傾きはグルコピラノシドの約半分であった。液晶中のセロビオシド分子の配位についても考察した。

Chain-Length Dependence of the Mesomorphic Properties of Fully Decanoated Cellulose and Cellooligosaccharides

高田晃彦、藤井一成、渡辺順次、福田 猛、宮本武明
Macromolecules
27, 1651~1653 (平成6年)

デカノイル基で完全に置換したセルロースおよびセロオリゴ糖の液晶性と液晶構造の重合度(DP)依存性を調べた。DPが4以下の誘導体はディスコチックカラムナー相を形成し、DPが約20以上の誘導体はヘキサゴナルカラムナー相を示した。前者では分子軸がカラム軸に垂直であるのに対し、後者では分子軸とカラム軸は互いに平行であり、垂直方向から平行方向への分子軸配位の転移はDPが約10の誘導体で起こることが温度-DP相図から予測される。しかし、この転移温度は融点以下であるために実際には観測できない。

Thermotropic Liquid Crystals Based on Chito-Oligosaccharides. 3. Effects of the Molecular Shape of N,O-Acylated Chito-Oligosaccharides on Discotic Mesomorphism

杉浦 誠、箕田雅彦、渡辺順次、宮本武明
Polym. J.
26, 1236~1243 (平成6年)

重合度の比較的大きなキトオリゴ糖(DP=4~6)のアシル化誘導体を合成し、そのサーモトロピック液晶性を以前報告した重合度が2および3の同族体と比較検討すること、アシル化キトオリゴ糖における分子形態と液晶構造との相関について議論した。これらの誘導体は何れもサーモトロピック液晶を形成したが、重合度の増加、すなわち分子形態の異方性が增大するに伴い、液晶形成温度領域は狭くなり同時に光学異方性も低下する傾向を示した。X線回折の結果、重合度が2~4の誘導体がヘキサゴナル対称性から成るディスコチックカラムナー相(D_{hd})を形成するのに対して、5糖誘導体はカラム軸方向の周期の無い D_{hd} 相を、そして6糖誘導体の場合はカラムナー構造が崩壊したディスコチックネマチック相(N_D)を形成した。興味深いことに4糖誘導体は異方性の大きな分子構造を有するにもかかわらず最も対称性の高い D_{hd} 相を形成し、これは第2アミド基由来の強い分子間水素結合が液晶相の安定化に寄与しているためであることをIR測定により明らかにした。

高誘電性セルロース誘導体の合成とその電気的性質

辻井敬亘、宮本武明、佐藤貴哉
染料と薬品
39, 193~204 (平成6年)

多価アルコール型セルロース誘導体であるO-2,3-ジヒドロキシプロピルセルロース(DHPC)を用いた高誘電性高分子の創製に関する著者らの最近の研究を概説した。置換度、モル置換度、ならびに置換基分布を制御することにより、溶解性や水溶液の粘度、界面活性の異なる種々のDHPCを合成し、これに、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロ基などの極性基を導入することにより、高誘電性誘導体への変換を試みた。その結果、シアノエチル化誘導体がサーモトロピック・コレステリック液晶を形成するとともに、室温、1 kHzにおいて約30という高い誘電率を示すことを見いだした。さらに、その誘電緩和挙動を検討した結果、側鎖の局所運動による β 緩和に加え、主鎖の運動に由来する2つの緩和(α と α' 緩和)が存在することが明らかになった。

Shrink-Resistant Properties and Surface Characteristics of Wool Fibers Treated with Multifunctional Epoxides

伊藤 啓、村岡擁一郎、梅原 亮、柴田 豊、宮本武明

Text. Res. J.

64, 440~444 (平成6年)

我々は先に、親水性多官能エポキシ化合物、glycerol polyglycidyl ether (GPE) による羊毛繊維の防縮加工法を開発したが、この加工法の特徴は濃厚食塩水中で GPE 処理を施すと、羊毛繊維の撥水性を損なうことなく、防縮性を賦与することが可能なことである。本研究では、繊維の防縮性ならびに表面特性に及ぼす反応媒体の効果を詳細に検討した。食塩非存在下での GPE 処理試料 (W 試料) では、GPE の反応は主として繊維の表面で起こり、防縮性の向上はほとんど認められず、撥水性も低下するのに反し、飽和食塩水中で反応させた試料 (S 試料) では、GPE は主としてキューチクルとキューチクルの層間に存在する親水性の細胞膜複合体の架橋反応に関与し、繊維表面での反応は抑制されていることが判明した。

Physical Properties of Wool Treated with Multifunctional Epoxides

村岡擁一郎、伊藤 啓、梅原 亮、柴田 豊、宮本武明

Text. Res. J.

64, 514~518 (平成6年)

我々は先に、親水性多官能エポキシ化合物 (GPE) を用いて樹脂加工を施し、繊維の撥水性を損なうことなくフェルト化を防止する加工法 (防縮加工法) を開発したが、加工羊毛を実用に供するには、消費性能面からの検討をしておくことが重要である。本研究では、GPE 加工羊毛で製織した平織試料を用いて、その繊維性能を検討した。外観試験として、剛軟性 (45°カンチレーパー法、クラーク法)、ドレープ法 (MIT 法)、耐摩耗性 (マーチンデール法) テストを、汚染試験はカーボンブラック/ターゴトメータ法を用いて行った。

GPE 処理平織布の剛軟性、ドレープ性、並びに、吸湿性は若干低下するものの実用性を損なうものではなく、SEM 観察の結果、キューチクル表面の変化はほとんど認められず、汚染試験の結果も未処理羊毛の値とほぼ同程度であることが判明した。

Propagation and Termination Processes in Free Radical Copolymerization of Styrene and Ethyl Acrylate

Yung-Dae Ma, Pan-Soo Kim, 久保敏次、福田 猛
Polymer

35, 1375~1381 (平成6年)

スチレン (1) とアクリル酸エチル (2) のラジカル共重合 (40°C、バルク中) の成長および停止過程を回転セクター法で調べた。末端ラジカル 1 に関し顕著な前末端基効果 ($s_1=0.27$) が観測され、安定化エネルギーモデルの予測と一致した。本系における末端ラジカル 2 の濃度は低すぎるため、このラジカルに関する詳細は不明である。停止過程は拡散律速の概念に従い、化学律速モデルには全く合わない。

い。しかし、実験データは North の拡散モデルに正確には従わず、Ito-O'Driscoll モデルに類似した簡単な無変数の拡散モデルでうまく表されることが判明した。

Apatite Formation on Organic Polymers by Biomimetic Process Using $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ Glasses as Nucleating Agent

棚橋雅美、八尾 健、小久保 正、箕田雅彦、

宮本武明、中村孝志、山室隆夫

J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.

102, 822~829 (平成6年)

筆者らは既に、骨類似アパタイト層を種々の有機ポリマー基板上に、均一に形成させるバイオミメティック法を開発している。これは、 CaO-SiO_2 系ガラスを浸漬した擬似体液中で基板へのアパタイト核形成と、1.5倍のイオン濃度を有する擬似体液中で成長過程から成る。本稿では、 CaO-SiO_2 系ガラスの代わりに $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスを用いて、アパタイト核の生成挙動および得られたアパタイト層の接着強度について検討した。 Na_2O 含量の多いガラスを用いると、アパタイト核の生成時間が短縮された。さらにポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルサルフォン、およびポリアミド6を基板とした場合、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスを用いて形成させたアパタイト層は、 CaO-SiO_2 系ガラスを用いた場合に比べてその接着強度の増大が認められた。これらの結果を基に、ガラス基板の組成がアパタイト層形成過程に及ぼす影響について考察した。

Apatite Coating on Organic Polymers by a Biomimetic Process

棚橋雅美、八尾 健、小久保 正、箕田雅彦、

宮本武明、中村孝志、山室隆夫

J. Am. Ceram. Soc.

77, 2805~2808 (平成6年)

生体親和性のヒドロキシアパタイト層を均一にかつ高密度に有機ポリマー基板上に形成させるバイオミメティック法を開発した。本法は、 CaO-SiO_2 系ガラスを浸漬した擬似体液中でまずポリマー基板上にアパタイト核を生成させる第1段階と、1.5倍のイオン濃度の擬似体液中でアパタイト核を成長させる第2段階から成る。第2段階で均一なアパタイト層を形成するのに十分な核を生成させるためには、基板ポリマーの種類によらず第1段階でほぼ24時間の処理を要した。形成したアパタイト層とポリマー基板との接着強度を評価したところ、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエーテルサルフォン (PESF) および含水率2wt%のPVAハイドロゲルが4MPa程度の比較的高い接着強度を有することが分かった。基板表面の粗さの影響を調べるため、前処理としてダイヤモンドパッドでポリマー基板表面を研磨した後行った実験においても、接着強度の程度はポリマー間で同様な傾向を示

した。これは、PETやPESEFの比較的高い接着強度が主としてその化学構造に由来することを示している。

Apatite Coated on Organic Polymers by Biomimetic Process: Improvement in Its Adhesion to Substrate by NaOH Treatment

棚橋雅美、八尾 健、小久保 正、箕田雅彦、
宮本武明、中村孝志、山室隆夫
J. Appl. Biomater.
5, 339~347 (平成6年)

筆者らは既に、骨類似アパタイト層を種々の有機ポリマー基板上に、均一に任意の厚さで形成させるバイオミネラル法を開発している。これは、CaO-SiO₂系ガラスを浸漬した擬似体液中での基板上へのアパタイト核形成と、1.5倍のイオン濃度を有する擬似体液中での成長過程から成る。本稿では、5M濃度のNaOH水溶液で前処理した有機ポリマー基板を用いて同様の実験を行い、NaOHによる前処理がアパタイト核の生成時間および得られたアパタイト層の接着強度に及ぼす影響について検討した。NaOH処理によって、アパタイト核の生成時間は未処理時の約半分(12時間)に短縮された。さらにアパタイト層の接着強度は、例えばポリエチレンテレフタレートとポリメチルメタクリレートの場合、それぞれ未処理時の3.5および1.1MPaから8.6および3.4MPaへと増大することが確認された。これらの結果は、NaOH処理によるエステル基の加水分解によりポリマー基板表面の極性が増大したためであると考えられる。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期待される。

An Exact Evaluation of Salt Concentration Dependence of Interparticle Distance in Colloidal Crystals by Ultra-small-angle X-ray Scattering.

松岡 秀樹、原田 保、山岡仁史
Langmuir
10, 4426~4425 (平成6年)

ポリメチルメタクリレートラテックス粒子が水分散液中で形成するコロイド結晶中における粒子間距離の添加塩濃度依存性を超小角X線散乱法(USAXS)により厳密に評価した。最近接粒子間距離($2D_{exp}$)は、添加塩濃度の増加にともないいったん増加し、そして極大を示した後、徐々に減少するという極めて興味深い傾向が観察された。極大を示す塩濃度は、一コロイド粒子あたりの添加塩NaClの分子数とラテックス粒子の分析的な電荷数の比が0.025となる濃度であった。また、 $2D_{exp}$ の極大値は粒子濃度より計算される平均距離とほぼ一致した。このような現象は、今まで報告されておらず、提唱されているいかなる理論でも説明できない、新たな発見である。この発見は、懸濁したコロイド分散液の内部構造を直接調査できるUSAXS法により初めて可能になったものである。

Alkylammonium Ion Radicals in Layered Ionic Crystals of $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CdCl_4$; $n=1,2,3$.

吉成武久、島貫重孝、松山泰史、山岡仁史、青柳 淳
Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B
91 230~233 (平成6年)

$(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CdCl_4$ の一般式で表わされるカドミウム化合物の単結晶を77Kにおいて γ 線照射を行い、生成する不安定中間体の挙動を電子スピン共鳴吸収法(ESR)により検討した。その結果、77Kでは塩素分子アニオンである Cl_2^- が結晶中に生成するが、このアニオンは100K以上に昇温すると不安定となり消滅することが見出された。しかし、それ以上の温度においても安定な中間体が存在することが観測され、複雑な角度依存性を示すESRシグナルを解析することにより、この中間体がアリキルアンモニウム基のカチオンラジカルであることが明かとなった。このカチオンラジカルは、結晶中でシート状に配列しており、対をなす2層のアルキルアンモニウム・カチオンラジカルが細胞の脂質二重層膜のような配置をとることが確かめられた。

Evaluation of Proton Distribution in Polyvinylsulfonic Acid Solution by pH Indicator Method.

須丸 公雄、松岡 秀樹、山岡 仁史
J. Phys. Chem.
98, 6771~6776 (平成6年)

ポリビニルスルホン酸(PVS)水溶液中における解離プロトンの分布を極少量共存させたpH指示薬プロモフェノールブルー(BPB)による可視光の吸収を測定することにより評価した。様々な条件下で得た実験結果を、ボワッソン-ボルツマン式に基づくセルモデルおよび古典的な二状態モデルでの計算結果と比較検討した。セルモデルによる計算結果は、実験結果が示す様々な傾向を良く再現した。このことは、フリーなプロトンはPoisson-Boltzmann式にしたがって分布していること、およびPVSの逆イオンとしての Na^+ はプロトンよりわずかに低い活量係数を与えることを示唆しているものと考えられる。

Repulsion-only Assumption or the Long-range Attraction-Repulsion Assumption ?

伊勢 典夫、松岡 秀樹
Macromolecules
27, 5218~5219 (平成6年)

高分子イオン間やコロイド粒子間の相互作用は従来反発力のみを仮定して(即ちDLVO理論またはYukawaポテンシャルで)説明されてきており、実際、実験結果をかなり良く再現していた。しかしながら、最近の実験技術の進歩によりこの仮定では説明できない実験結果が得られるようになってきた。これらの実験結果は、曾我見ポテンシャルに示されるように、広く受け入れられている反発力に加

え、長距離の引力相互作用が存在していることを明らかに示している。長距離引力の存在は、反発力のみを仮定することを支持するグループにより批判されてきたが、本論文では、これらの批判に含まれる基礎的な誤りとこれに基づく古典的な解析法の誤りを明確に指摘した。

エバネッセント波光散乱法による界面における高分子・コロイド粒子の挙動と相互作用の解析

松岡 秀樹
海外高分子研究
40, 171~172 (平成6年)

エバネッセント波は、光が屈折率の異なる二物質の界面で全反射する際、界面の反対側へわずかに「しみでる」光のことである。エバネッセント波の存在自体は、古くから知られていたが、界面近傍のみに存在するというエバネッセント波の特性を利用して界面の研究を行う試みが最近始まってきた。特に最近、エバネッセント波を入射光として光散乱測定をおこなう「エバネッセント波光散乱法」が、界面の構造、界面と高分子・コロイド粒子の相互作用の解析に非常に有用な手法であることがわかってきた。本稿では、この最近注目を集めている新手法を、(1) エバネッセント波光散乱顕微鏡法、(2) エバネッセント波静的光散乱法、(3) エバネッセント波動的な光散乱法の三つに大別し、それぞれの原理、特徴および最近の研究成果を概説した。

Small-angle and Ultra-Small-Angle Scattering Study of the Ordered Structure in Polyelectrolyte Solutions and Colloidal Dispersions.

松岡 秀樹、伊勢 典夫
Adv. Polym. Sci.
114, 187~231 (平成6年)

小角および超小角X線散乱法によるイオン性高分子溶液およびコロイド分散液の研究を詳説した。小角領域には、単一でブロードながらピークが観察されるが、これはイオン性高分子の規則正しい構造形成に帰結される。そのブラッグ距離は、平均距離より短いことから、「二状態構造」の形成が示唆される。三次元格子系に拡張されたバクテリスタル理論は、実験ピークを良く再現し、単一でブロードであることもその規則性がかなり大きな乱れを有することによることを定量的に説明した。ミクロンオーダーの構造性の調査が可能な超小角X線散乱法を用いてコロイド分散液の規則構造を解析した例についても詳述した。ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液の中性子小角散乱パターンには、明瞭なアップターンが観察された。これは局在化する大きな構造性の存在、すなわち二状態構造の存在を意味しており、その大きさの評価にも成功した。

Excluded-Volume Effects on the Mean-Square Radius of Gyration and Intrinsic Viscosity of Oligo- and Poly-

(methyl methacrylate)s

阿部文明、堀田 研、榮永義之、山川裕巳
Macromolecules
27, 725~732 (平成6年)

重量平均分子量 M_w が 6.02×10^2 から 1.58×10^6 の範囲のアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) について、アセトン中 25.0°C 、ニトロエタン中 30.0°C 、およびクロロホルム中 25.0°C における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ と固有粘度 $[\eta]$ を決定した。測定値から評価した回転半径膨張因子 α_S ならびに粘度半径膨張因子 α_η と、既に報告したアタクチックポリスチレン (a-PS) およびポリイソブチレンの結果との比較から、 α_S ならびに α_η は共に高分子と溶媒の組合せによらず、らせんみみず高分子鎖モデルに基いた山川-Stockmayer-鳥田 (YSS) 理論において定義される修正排除体積パラメータ z のみの関数となること、すなわち準二定数理論が成立することを明らかにした。このことは、今回の系においても、 α_η に対する素抜け効果がないことを意味する。また、a-PS の場合と同様、a-PMMA の α_S と α_η に対する鎖の固さの影響は、 M_w が 10^6 以上の高分子量領域においても依然大きいことを示した。さらに、a-PMMA のアセトン中 25.0°C 、アセトニトリル中 44.0°C (Θ)、および塩化 *n*-ブチル中 40.8°C (Θ) における $\langle S^2 \rangle$ の非摂動値 $\langle S^2 \rangle_0$ が、互いに一致すること、すなわち、従来の定説に反して、a-PMMA の $\langle S^2 \rangle_0$ が溶媒に依存しないことを明らかにした。従って、a-PMMA の $[\eta]$ から Stockmayer-Fixman プロットを用いて評価した $\langle S^2 \rangle_0$ の見掛けの溶媒依存性は、Flory-Fox 因子 Φ_∞ の溶媒依存性に起因することになる。

Second Virial Coefficient of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s. Effects of Chain Stiffness and Chain Ends

阿部文明、榮永義之、山川裕巳
Macromolecules
27, 3262~3271 (平成6年)

重量平均分子量 M_w が 5.90×10^2 から 1.58×10^6 の範囲のアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) について、アセトン中 25.0°C における第2ビリアル係数 A_2 を決定した。同時に、 $5.90 \times 10^2 \leq M_w \leq 2.0 \times 10^5$ の範囲の同試料についてはアセトニトリル中 44.0°C (Θ) において、また $M_w \geq 2.0 \times 10^5$ の範囲の同試料についてはクロロホルム中 25.0°C 、ニトロエタン中 30.0°C ならびにアセトニトリル中 $47.0, 50.0, 55.0^\circ\text{C}$ においても A_2 を決定した。オリゴマー領域における A_2 の M_w 依存性は、鎖の末端効果を考慮した山川理論によって定量的に説明できた。鎖の末端ピーズに関する有効過剰二体クラスター積分 β_1 と β_2 は、アセトン中 25.0°C で 62 および $910 \text{ \AA}^3$ 、またアセトニトリル中 Θ 点で -75 および $800 \text{ \AA}^3$ であった。解析結果から、アタクチックポリスチレン (a-PS) の場合と同様、 Θ 溶媒、良溶媒何れの場合も、 A_2 に対する鎖の末端効果が高

分子量 ($M_w \approx 10^5$) まで残ることが明らかになった。末端効果を除いた真の貫入関数 Ψ と回転半径膨張因子 α_g^3 の関係は、 M_w と排除体積強度パラメータ B に、別々に依存するが、これは二定数理論では説明できない。このような Ψ の挙動、および a-PMMA と a-PS の Ψ の挙動の違いを、らせんみみず高分子鎖モデルを用いて高分子鎖の固さを考慮した山川理論によって、定性的に説明することができた。

Effects of Chain Ends on the Third Virial Coefficient for Polymer Chains. Oligo- and Polystyrenes and Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s

山川裕巳, 阿部文明, 榮永義之

Macromolecules

27, 3272~3275 (平成 6 年)

屈曲性高分子の第 2 ビリアル係数 A_2 に関する最近の研究結果に基づき、らせんみみず (HW) 高分子鎖モデルを用い、かつ鎖の末端効果を考慮して、第 3 ビリアル係数 A_3 を再定式化した。高分子量高分子の有効二体クラスター積分 β あるいは A_2 が 0 となる Θ 温度においても、 A_3 に対する種々の三体クラスター積分の寄与 $A_{3,\Theta}$ は 0 とならないが、分子量 M の減少に伴いこの $A_{3,\Theta}$ の M 依存性が顕著になることを明らかにした。前報で得られたアタクチックポリメタクリル酸メチルおよびそのオリゴマーのアセトニトリル中 44.0 °C (Θ) における $A_{3,\Theta}$ の実験結果、ならびに以前および今回得られたアタクチックポリスチレンおよびそのオリゴマーのシクロヘキサン中 34.5 °C (Θ) における $A_{3,\Theta}$ の実験結果を、今回提案した理論を用いて良く説明することができた。また、データ解析から得られた鎖の末端ビーズに対する有効過剰三体クラスター積分の値は、化学構造から考えて妥当であった。

Dynamic Depolarized Light Scattering and Nuclear Magnetic Relaxation Studies of Oligo- and Polystyrenes in Dilute Solutions

高枝佳男, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

27, 4248~4258 (平成 6 年)

重量平均分子量 M_w が 3.70×10^2 (3 量体) から 1.01×10^4 の範囲の 10 試料のアタクチックポリスチレン (a-PS) (ラセミ率 $f_r = 0.59$) およびクメンについて、シクロヘキサン中 34.5 °C (Θ) ならびに四塩化炭素中 25.0 °C における過剰散乱光の偏向解消成分強度スペクトル J_T を測定した。同時に、3, 4, 5 量体と最高分子量試料については、スピン—格子緩和時間 T_1 を、3 量体と最高分子量試料については、核オーバーハウザー効果 NOE を、シクロヘキサン中 40.0 °C において測定した。最近のらせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基いた理論から予測されるように、 M_w および溶媒によらず J_T が単一ローレンツ関数で表されるこ

と、また無限希釈状態の J_T の半値半幅の逆数として定義される緩和時間 τ_T が、何れの溶媒中においても、 M_w の増加と共に単調に増加し、 $M_w \rightarrow \infty$ の極限で一定値に漸近することを明らかにした。還元緩和時間 $k_B T \tau_T / \eta_0$ は溶媒によらず、 $M_w \rightarrow \infty$ の時の極限値は、約 $4 \times 10^3 \text{ Å}^3$ であった。ただし、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、また η_0 は溶媒粘度である。HW 理論は、 τ_T , T_1 , および NOE の M_w 依存性を、 $M_w > 10^3$ の範囲で良く説明することができた。一方、 $M_w < 10^3$ の範囲では、HW 鎖の見かけの根平均二乗回転半径に等しい半径を持った剛体球モデルを用いて、今回の結果を良く説明することができた。今回測定を行った 3 つの量の相互比較から、近似的には核磁気緩和も、 τ_T と同じ単一の緩和時間によって支配されていると見なしてよいことがわかった。

Scattering Function of Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) in Dilute Solution

吉崎武尚, 林 久夫, 山川裕巳

Macromolecules

27, 4259~4262 (平成 6 年)

重量平均分子量 M_w が 3.76×10^4 でラセミ率 f_r が 0.92 のシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル (s-PMMA) 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。また、ベンゼン中 25.0 °C における補足的測定も行った。測定には、以前のアタクチック (a-) PMMA ($f_r = 0.79$) の研究に使用したのと同じ点収束型小角 X 線散乱カメラを使用し、散乱ベクトルの大きさ k が 1 Å^{-1} 以下の範囲で測定を行った。a-PMMA の場合と同様、2 つの溶媒中における s-PMMA の散乱データの Kratky プロットにおいても、Kirste と Wunderlich の報告に見られたような、 $k \gtrsim 0.4 \text{ Å}^{-1}$ の領域における第 2 極大極小、すなわち振動は現れず、らせんみみず鎖モデルに基いた理論的予測が正しいことを明らかにした。今回のアセトニトリル中における s-PMMA の結果と、以前の同溶媒中における a-PMMA の結果を比較すると、第 1 極大値と第 1 極小値との差は、前者の場合のほうが大きい。これは、 f_r の増加と共に、PMMA 鎖のヘリカル性が顕著になるためと考えられる。

Mean-Square Radius of Gyration of Isotactic Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solution

上條正直, 猿渡伸生, 小西利樹, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

27, 5697~5703 (平成 6 年)

重量平均分子量 M_w が 4.58×10^2 (4 量体) から 1.71×10^6 の範囲の 16 試料のアイソタクチックポリメタクリル酸メチル (i-PMMA) について、アセトニトリル中 28.0 °C (Θ) における平均二乗回転半径 (S^2) を、小角 X 線散乱および光散乱測定から決定した。 ^1H NMR から決定した、これら

の試料のラセミ率 (f_r) は、極低分子量領域を除いて、 M_w によらずほぼ 0.01 であった。なお、極低分子量試料の、 f_r は、0.01 より幾分か大きい。 $\langle S^2 \rangle$ と重量平均重合度 x_w の比 $\langle S^2 \rangle / x_w$ の値は、既に報告したアタクチックポリスチレン (a-PS) ($f_r = 0.59$) の場合同様、 x_w の増加と共に単調に増加し一定値へ漸近するが、このような挙動は極大値を示すアタクチック (a-) PMMA ($f_r = 0.79$) とは対照的である。得られたデータをらせんみみず (HW) 高分子鎖理論に基いて解析し、モデル定数値 $\lambda^{-1} \kappa_0 = 2.5$, $\lambda^{-1} \tau_0 = 1.3$, $\lambda^{-1} = 38.0 \text{ \AA}$, および $M_L = 32.5 \text{ \AA}^{-1}$ を得た。ただしここで、 κ_0 および τ_0 はそれぞれ HW 鎖がその弾性エネルギーが最小値 0 となる時にとる特性らせんの微分幾何学的曲率およびねじれ、 λ^{-1} は静的剛直性パラメータ、 M_L はシフト因子である。このように決定されたモデル定数値に基いて、i-および a-PMMA 鎖の局所形態の違いを検討し、2 つの PMMA の $\langle S^2 \rangle / x_w$ の挙動の違いは、前者は後者に比べヘリカル性が弱いことから生じることを明らかにした。モンテカルロ鎖を発生させ、このような状況の視覚的説明も行った。

Second Virial Coefficient of Oligo- and Polystyrenes near the Θ Temperature. More on the Coil-to-Globule Transition

山川裕巳, 阿部文明, 榮永義之
Macromolecules

27, 5704~5712 (平成 6 年)

重量平均分子量 M_w が 3.70×10^2 から 4.00×10^4 の範囲のアタクチックポリスチレン (a-PS) について、シクロヘキサ $M_w > 5 \times 10^3$ の領域では、 A_2 は Θ 点以下で M_w にほとんど依存しないこと、また $M_w < 5 \times 10^3$ の領域では、 A_2 は温度 T によらず M_w の減少と共に著しく増大することを明らかにし、後者の M_w 依存性が、鎖の末端効果を考慮した山川理論によって定量的に説明できることを示した。解析結果を用いて、鎖の末端ビーズに関する有効過剰二体クラスター積分 β_1 と β_2 , および鎖中のビーズ間二体クラスター積分 β の温度 T に対する関数形を決定した。なお、 Θ 点以上における β_1 , β_2 は、 $\tau = 1 - \Theta/T$ の二次式で書き表すことができた。得られた β の関数形を用いて計算した排除体積パラメータ z に対して $A_2^{(HW)} M_w^{1/2}$ をプロットすると、 Θ 点以下においても、二定数理論の予測通り一本の曲線を形成することが明らかになった。ただし、 $A_2^{(HW)}$ は、 A_2 から鎖の末端効果を除いたものである。 $A_2 M_w^{1/2}$ 対 z あるいは A_2 対 $|\tau|$ プロットにおいて生じる、実験値と二定数理論値の相違は、鎖の末端効果ならびに β または z と τ の間の比例関係の仮定に起因している。 Θ 点以下における、 $M_w > 5 \times 10^3$ の領域における A_2 の挙動は、 $A_2^{(HW)}$ の M_w 依存性が、鎖の末端効果の M_w 依存性と打ち消し合った結果であると考えられる。 $A_2^{(HW)} M_w^{1/2}$ 対 z プロットあるいは Θ 点以下における回転半径膨張因子 α_S 対修正排除体積パラメータ z プロット

トが形成する一本の曲線は、それぞれの一次摂動理論値に近いことが明らかになった。これらの結果を踏まえ、コイル-グロビュール転移に関する補足的考察を行った。

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

堀田 研, 吉崎武尚, 林 久夫, 山川裕巳
Macromolecules

27, 6492~6497 (平成 6 年)

重量平均分子量 M_w が 1.01×10^3 から 9.87×10^4 の範囲のアイソタクチックポリメタクリル酸メチル (i-PMMA) (ラセミ率 $f_r \approx 0.01$) について、アセトニトリル中 28.0°C (Θ) における散乱関数を決定した。測定には、点収束型小角 X 線散乱 (SAXS) カメラを使用し、散乱ベクトルの大きさ k が $1 \text{ \AA}^{-1}$ 以下の領域で測定を行った。 M_w の値によらず、Kratky 関数 F_s は k の単調増加関数であり、アタクチック (a-) PMMA やシンジオタクチック (s-) PMMA で見られたような極大極小は現れなかった。らせんみみず (HW) 高分子鎖理論は、測定を行った k の全領域で、実験結果の挙動をよく説明することができた。今回の i-PMMA の結果と以前の a-PMMA ($f_r = 0.79$) および s-PMMA ($f_r = 0.92$) のアセトニトリル中 44.0°C (Θ) における結果との比較から、 F_s の f_r 依存性は、HW 理論を用いて説明できることがわかった。今回の SAXS のデータと小角中性子散乱 (SANS) の文献データとの比較を行い、2 つ散乱データの違いが SAXS と SANS で問題となる散乱体の分布が異なるためであることを明らかにした。

Chain Dynamics of Polystyrene in High Viscosity Solvents Studied by the Fluorescence Depolarization Method

小野圭子, 岡田康雄, 横塚俊亮,
伊藤紳三郎, 山本雅英
Polymer J.

26, 199~205 (平成 6 年)

ポリスチレン主鎖中央に蛍光プローブとしてアントラセンを導入し、種々の溶媒中 (希薄溶液) における局所運動の緩和時間を、蛍光偏光解消法により調べた。溶媒は、粘度を変化させるために、フタル酸ジエチルとシクロヘキサノンの混合溶媒を四種類用いた。これらはいずれも、ポリスチレンの良溶媒である。局所運動に Kramers の拡散極限理論を適用し、緩和時間の温度変化から、活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーは、溶媒の粘度が増すにつれて正の値から負の値に変化した。負の活性化エネルギーは、高粘度溶媒であり、ポリスチレンの貧溶媒であるトリプロピオン中においても得られた。つまり負の活性化エネルギーは、良溶媒か貧溶媒かということには関係なく、溶媒の粘度によって

生じると結論した。そこで局所運動に対する溶媒粘度についての補正を加えた Grote-Hynes の式あるいは Robinson の式を用いて、活性化エネルギーを評価した。その結果、Robinson の扱いによると正の活性化エネルギーが求められた。高粘度溶媒中のポリスチレン鎖の局所運動は、強い相互作用によって秩序を形成した溶媒の隙間を動くものであると解釈できる。

Chain Dynamics of Styrene Polymers Studied by the Fluorescence Depolarization Method

小野圭子, 岡田康雄, 横塚俊亮,
佐々木隆, 山本雅英
Macromolecules

27, 3482~3486 (平成6年)

ポリスチレン, ポリ(α -メチルスチレン), ポリ(p -メチルスチレン)という三種類のスチレン系高分子の主鎖中央に蛍光プローブのアントラセンを導入し, 低粘度希薄溶液中における局所運動を蛍光偏光解消法により調べた。さらに局所運動を Kramers の拡散極限で取り扱い, 活性化エネルギーを評価した。溶媒を貧溶媒から良溶媒へと変化させたとき, すなわち鎖の広がりが大きくなっていったとき, 緩和時間および活性化エネルギーの値は小さくなる傾向がみられた。この結果は, 高分子鎖の局所的なセグメント密度を考慮することにより説明できる。さらに, θ 溶媒中での局所運動をポリマー間で比較した。緩和時間および活性化エネルギーは, ポリ(α -メチルスチレン)の方がポリスチレンより大きな値をとった。このことは, 局所運動のエネルギー障壁が, 一置換ポリマーより二置換ポリマーの方が高いことを示している。ポリ(p -メチルスチレン)についても, この二つの値についてポリスチレンより大きくなった。

Local Chain Dynamics of Poly(cis-1,4-isoprene) in Dilute Solutions Studied by the Fluorescence Depolarization Method

小野圭子, 上田和彦, 山本雅英
Polymer J.

26, 1345~1351 (平成6年)

ポリ(シス 1,4-イソプレン)(cis-PI)の主鎖中央にアントラセンを導入し, 粘度があまり高くない(< 2 cP)溶媒中における局所運動を蛍光偏光解消法により求めた。希薄溶液中における蛍光の異方性比の減衰挙動から, 局所運動の緩和時間を評価した。また Kramers の拡散極限理論を用いて, 局所運動の活性化エネルギーを求めた。溶媒粘度で規格化した緩和時間は, ポリスチレンよりかなり短く, またポリスチレンの場合と異なり, 各溶媒間での鎖の広がりによって変化しなかった。活性化エネ

ルギーについても, ポリスチレンの場合と比べると, 溶媒依存性は小さかった。これらの結果は, cis-PI が動的に軟らかいポリマーであることを示している。

Polymer Diffusion in a Layered Structure of Poly(vinyl pentanal acetal) Langmuir-Blodgett Films Studied by the Interlayer Energy-Transfer Method

林 隆紀, 奥山 剛, 伊藤紳三郎, 山本雅英
Macromolecules

27, 2270~2274 (平成6年)

ポリビニルペンタナールアセタール Langmuir-Blodgett 膜の構造を層間エネルギー移動を用いて評価した。熱処理の結果, 多層膜の空間的な秩序構造は不可逆的に無秩序化した。この熱による緩和は, ガラス転移温度以上の温度域で生じることが明らかとなった。これに関し Förster の速度式に基づく理論計算を適用したところ, 層平面垂直方向に発色団のガウス分布を仮定することで現象を再現することができた。実験結果と理論曲線のフィッティングから, 高分子セグメントの拡散係数を $10^{-18} \sim 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$, 見かけの活性化エネルギーを 150kJ/mol と評価できた。

Diffusion of Polymer Segments in Ultrathin Polymer Films Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique

山本雅英, 河野謙司, 奥山 剛,
林 隆紀, 伊藤 紳三郎

Proc. Japan Acad.

70, 121~126 (平成6年)

Langmuir-Blodgett(LB)法によりポリ(ビニルアルカナルアセタール)の高分子超薄膜を作製した。この方法を用いると, 一層当りの膜厚が 1 nm である層構造が構築可能である。水面上の高分子単分子膜は, 二次元性を保ちつつ固体基板上に累積されるが, 昇温条件下においては層構造が熱緩和する。ナノ次元での構造は各層に埋めこまれた蛍光分子間のエネルギー移動により, 高感度かつ定量的に検知された。温度の関数として観察された拡散定数は $10^{-18} \sim 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ であった。このLB膜の熱的性質は, 固体高分子のガラス転移温度によってよく特徴づけられた。

Thermal Relaxation Process of Stearate LB Films Sandwiched by Chromophoric Polymer LB Layers Studied by the Energy Transfer Method and Transmission Electron Microscopy

林 隆紀, 伊藤紳三郎, 山本雅英,
辻井敬亘, 松本睦朗, 宮本武明

Langmuir

10, 4142~4147 (平成6年)

ステアリン酸カドミウムおよびポリビニルオクタナールアセタールの二種の分子から構成される Langmuir-Blodgett(LB)膜の構造を、層間エネルギー移動法ならびに透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて調べた。エネルギー移動法は、層間距離の変化、すなわち、層構造の微視的な構造緩和を鋭敏に反映する。実験の結果、ステアリン酸カドミウム層の融点(T_m)において、LB 膜の層構造が失われることが明らかとなった。不可逆的な無秩序化が進行し、 T_m 以上での熱処理によって、膜の構造は数分以内に完全に破壊された。また、TEM により、三つの温度領域において異なった型の無秩序状態が観察された。 T_m 以下の温度での熱処理では膜に wrinkle を生じるもののカドミウム塩の凝集は見られない。これに対し、 T_m 付近の温度領域では、ステアリン酸カドミウムの結晶が次第に成長する様子が観察され、さらに、 T_m 以上の温度領域では、ステアリン酸カドミウムが膜中に完全に溶解し、カドミウムが付着した高分子鎖の相とステアリン酸カドミウムの相との二相に分離する様子が観察された。ただし、TEM によって観察できるほどの構造変化に到るには、数時間を要した。

Fluorescence Spectroscopy for a Polymer Monolayer at the Air-Water Interface

伊藤紳三郎, 沖 聡, 林 隆紀, 山本雅英

Thin Solid Films

244, 1073~1077 (平成6年)

本論文は、気水界面における高分子単分子膜の構造ならびに物性について、蛍光分光法による in situ での評価を行っている。側鎖にビレンを導入したポリビニルアルカナールアセタール単分子膜中のビレンの蛍光強度および蛍光寿命は、空気中の酸素によって大きく消光され周囲の環境変化に対し鋭敏に反応した。これを単分子膜のパッキング状態を示す指標として用いることが可能である。また、ビレンのエキシマー形成から単分子膜の運動を明らかにした。時間分解測定の結果によると、エキシマー発光の明確な立上りが観測された。このことはポリマーセグメントの微視的な拡散によってエキシマーが形成されることを示しており、凝縮状態における単分子膜においても運動性が失われていないことがわかる。

Triplet Excimer Formation of Dibromocarbazole Chromophores in Methacrylate Copolymer Films Measured by Time-Resolved Phosphorescence and Transient Absorption Spectroscopy

伊藤紳三郎, 山本雅英, W. R. Liebe,

R. D. Burkhart, 和田善男

J. Phys. Chem.

98, 7608~7612 (平成6年)

本論文では、時間分割燐光スペクトルおよび過渡吸収スペクトルの測定により、メタクリレート系共重合体であるポリ[メタクリル酸 2-(3,6-ジプロモ-9-カルバゾリル)エチル-co-メタクリル酸メチル]の固体状態における 3,6-ジプロモカルバゾール(DBCz)の励起三重項状態に関して研究した。DBCz 単位を 10%含有するフィルムの時間分割燐光スペクトルにおいては、モノマー燐光から二種類のエキシマー燐光 ($E_1(460\text{nm})$, $E_2(510\text{nm})$)への移行が観測された。これらのエキシマー発光は、分子構造の異なるポリ(3,6-ジプロモ-9-ビニルカルバゾール)と同じ特徴を有している。この結果は、DBCz が高分子フィルム中において二つのエキシマーサイトを形成する配置をとりやすいことを示している。25~77 Kにおけるスペクトルの時間変化は、熱活性化により著しく加速された。繰り返し起こるトラップ・脱トラップ過程が、より深いトラップである E_1 と E_2 への緩和速度を決定している。

Transient Ions and Triplet States in Polymers Containing Phenanthrene

G. W. Haggquist, 久田研次, 土田 亮,

山本雅英, K. R. Naqvi

J. Phys. Chem.

98, 10756~10761 (平成6年)

この論文では、一連のビニルフェナントレンとメタクリル酸メチルの共重合体に関して、ナノ秒レーザー分光測定を行った。レーザー誘起による 400~500nm の吸収の変化は、フェナントレンの三重項状態およびラジカルイオンによるものと帰属された。これらの吸収の消失は、一般的な均一媒体中の速度論では説明できなかった。そこで、各過渡生成種(X)が移動可能な種(X_m)とトラップされた種(X_t)に分類されるという二種類の過渡生成種を考えるモデルにより解析した。観測結果は、分子的な減衰と二種類の衝突 (X_m-X_m と X_t-X_t)を考慮した機構により解釈された。消滅過程 ($X_m+X_m \rightarrow$ 生成物)の二分子速度定数は、フェナントレン組成と共に増加した。また、励起三重項状態の擬一次的減衰速度定数もフェナントレン組成、電荷と電子励起状態の移動による効果および二重項状態であるイオン種による消光とともに増加した。

Radical Anion Mechanism for Chain Scission of Poly(methyl methacrylate) via Electron Transfer

坂井 互, 土田 亮, 山本雅英,
松山幸史, 山岡仁史, 山内 淳
Macromol. Rapid Commun.
15, 551~557 (平成6年)

N,N,N',N'-テトラメチルフェニレンジアミン(TMPD)をドープしたポリメタクリル酸メチル(PMMA)を二光子イオン化した。この系のESRスペクトルを測定し、放出電子により開始される光化学反応の中間体であるラジカル種について研究した。照射にはエキシマーレーザーを用い、照射直後よりESRスペクトルの測定を行った。得られたスペクトルは、PMMAに γ -線を照射したものと類似していることがわかった。続いて試料をアニーリングすると、PMMAの主鎖切断ラジカルのシグナルが検出された。この系では、高分子媒体は直接励起されないの、切断反応を起こしうるのは放出電子だけである。以上の知見より、PMMAの切断反応は、TMPDの二光子イオン化によって増感され、アニオンラジカル機構により進行すると結論づけた。

Exterplex Intermediate in the Photodimerization of N-Vinylcarbazole

土田 亮, 山本雅英
J. Photochem. Photobiol. A: Chem.
77, 17~21 (平成6年)

本論文では、N-ビニルカルバゾール(VCZ)の光二量化による環化反応がエクスタープレックス中間体を経由することを示している。アセトニトリルの様な極性溶媒中では、VCZは、連鎖担体であるVCZカチオンラジカル(VCZ⁺)と連鎖反応することにより、効率よく光二量化する。一方、非極性溶媒であるベンゼン中では、VCZを光照射してもVCZ⁺の生成量が少ないため、シクロブタン光二量体はほとんど生成しない。しかしながら、非極性ベンゼン溶媒中においても、芳香族電子アクセプターを添加することにより、光二量体の収率は大きく増大した。光二量体の収率に対するVCZの濃度効果と発光スペクトルは、光二量体形成の中間体であるエクスタープレックス(VCZ...VCZ...A)*の関与によって解釈できた。

Preparation and Characterization of Stereoisomeric Trimers of N-Vinylcarbazole by Living Cationic Oligomerization

土田 亮, 梅田明人, 永田敦善, 山本雅英,
福井弘司, 澤本光男, 東村敏延
Macromol. Rapid. Commun.
15, 475~478 (平成6年)

N-ビニルカルバゾール(VCZ)の立体異性三量体を、リビングカチオンオリゴマー化反応により調製し、二次元

¹H COSY NMR スペクトルを用いて同定した。HIを開始剤とするリビングカチオンオリゴマー化反応により、VCZオリゴマーを得た。三量体は、オートサンプリングGPCにより分取した。さらに、三量体の立体異性体はHPLCを用いて分取した。メチル基末端の三量体については*iso*と*hetero*の二種の異性体を、メトキシ末端のものについては*syndio*を、それぞれ分取した。*iso*と*syndio*の三量体の発光スペクトルはそれぞれ選択的に、完全重なり型エキシマー発光、あるいは部分重なり型エキシマー発光を示した。これに対し、*hetero*三量体は両方のエキシマーバンドを示した。

Guided Optical Waves for a Study of Molecular Orientation and Motion in a Ferroelectric Liquid Crystal Layer

伊藤紳三郎, 三ツ石方也, 山本雅英,
T. Fischer, F. Kremer, W. Knoll
Ferroelectrics

148, 369~378 (平成6年)

近年、光導波路法が有機薄膜評価の新しい解析手段として使用されている。本論文では、強誘電性液晶に関して次の二点が報告されている。すなわち、1)SmA相での電傾効果による液晶分子の運動、2)SmC*相での反転電場によるスイッチング運動についてである。液晶分子は外部電場が印加されるとラビング方向周りをスィングする。このときの反射強度の変化をロックインアンプにより検出した。フレネル式に基づいた理論解析より、スイッチング運動の過渡状態での誘電率テンソル成分を決定することができた。このことは、光導波路法が薄膜の光学的性質の検出に非常に高感度であるということ、これらのマイクロ秒域での動的性質の測定が可能であるということを示している。

Guided Optical Waves in a Ferroelectric Liquid Crystal

伊藤紳三郎, F. Kremer, E. Aust, W. Knoll
J. Appl. Phys.

75, 1962~1967 (平成6年)

本論文では光導波路法を用いた強誘電性液晶に関する研究について報告している。SmAとSmC*相では光学異方性を示すが、試料光導波路の実験座標系を適切に組むことによりそれぞれの相での屈折率楕円体の主値を決定した。SmC*相では交流電場により液晶分子がラビング方向を軸としたスイッチングが起こる。この電場スイッチングが入射光の反射強度に大きなコントラストを与えた。また、コントラストは強誘電性液晶に特有な高速応答性、しきい値特性を反映したものであることが示さ

れた。

Anisotropic Alignment of a Nematic Liquid Crystal
Controlled by a Polarization Sensitive Langmuir-
Blodgett Command Layer

Z. Sekkat, M. Buchel, H. Orendi, H. Knobloch,
関 隆広, 伊藤紳三郎, J. Koberstein, W. Knoll
Optics Commun.

111, 324~330 (平成6年)

ーホモジニアス配向のスイッチングについて議論している。側鎖にアゾベンゼン基を含むポリマーからなる Langmuir-Blodgett 膜により LC の配向スイッチングを行った。アゾベンゼンのシストランス光異性化反応による LC の配向変化を光導波路法により検出した。この方法は液晶セルの光学異方性に対し高感度な手段である。光導波路への紫外光照射を行うと、液晶分子はアゾベンゼンの動きに追隨してスイッチングし始めるが、最終的には浸せき方向に配向した。この効果はアゾベンゼン自身の動きに基づくものであるとして説明された。

財団法人 日本化学繊維研究所寄附行為

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

第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田本町京都大学内に置く。

第2章 目的及び事業

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

第4条 この法人は、前条の目的達成するために次の事業を行う。

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

第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

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

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種類とする。

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

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

ただし、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

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

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

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

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

収支予算を変更した場合も同じである。

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

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

第12条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、かつ、文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため、その会計年度内の収入をもって償還する一時金以外の借入金についても同じである。

第13条 この法人の会計年度は、毎年4月1日に始まり、翌年3月31日に終る。

第4章 役員及び職員

第14条 この法人には次の役員を置く。

理事 11名以上17名以内（内理事長1名
常務理事3名）

監事 3名以上5名以内

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

第16条 理事のうちに理事長1名、常務理事3名を置く。

理事長及び常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

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

第17条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第18条 監事は、民法第59条の職務を行う。

第19条 この法人の役員の任期は3年とする。

ただし、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が就任するまでは、なお、その職務を行う。

第20条 役員は、有給とすることができる。

第21条 この法人の事務を処理するため、書記その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第22条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

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

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会 議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

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

会議の議長は、理事長とする。

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

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

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

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

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

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

第6章 賛 助 会 員

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

賛助会員を分けて次の2種とする。

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

する。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

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

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

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

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

第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所 維持会員

旭化成工業	株式会社
鐘 紡	株式会社
株 式 会 社	ク ラ レ
株 式 会 社	興 人
住友化学工業	株式会社
帝 人	株式会社
東 洋 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. 52

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Vol. 52, 1995)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日 本 化 学 纖 維 研 究 所 第 52 回 講 演 集

1995 年 11 月 15 日 印刷

1995 年 11 月 21 日 発行

財団法人日本化学繊維研究所

編集兼発行者 井 村 裕 夫

発行所 財団 日本化学繊維研究所
法人

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 52
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 52)

November 1995