

京 都 大 学  
日 本 化 学 纖 維 研 究 所  
講 演 集

第 54 集

1997年12月







京 都 大 学  
日 本 化 学 纖 維 研 究 所  
講 演 集

第 54 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu  
Vol. 54  
(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 54)

December 1997

1997年12月



〔第54回講演会：日時・平成8年11月20日，場所・大阪科学技術センター〕

1. “リビング”ラジカル重合による高分子材料の新しい合成……………(1)  
京都大学化学研究所 ○福 田 猛, 大 野 工 司  
後 藤 淳, 辻 井 敬 亘  
宮 本 武 明
2. シラシクロブタン誘導体の精密重合……………(11)  
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○山 岡 仁 史, 松 岡 秀 樹  
松 本 幸 三
3. 高分子溶液系エマルションの長時間緩和機構……………(17)  
京都大学大学院農学研究科森林科学専攻 ○松 本 孝 芳  
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 升 田 利史郎
4. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合の開発……………(23)  
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○澤 本 光 男, 上垣外 正 己
5. 光で見る高分子ナノ超薄膜の姿……………(33)  
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○伊 藤 紳三郎, 山 本 雅 英
6. ビニロン繊維の現状と今後の展望……………(45)  
株式会社 クラレ 竹 上 智 康
7. 吸収性高分子材料を用いた骨組織の再生……………(59)  
京大大学生体医療工学研究センター ○筏 義 人, 山 本 雅 哉  
田 畑 泰 彦  
京都大学大学院医学研究科 山 田 圭 介, 宮 本 享  
菊 池 晴 彦
8. 高分解能電子顕微鏡で見た高分子結晶……………(67)  
京都大学化学研究所 ○辻 正 樹, 登 阪 雅 聡  
鞠 谷 信 三
- 研究報告抄録……………(75)





# “リビング”ラジカル重合による高分子材料の新しい合成

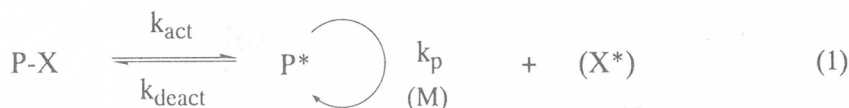
福田 猛、大野工司、後藤 淳、辻井 敬亘、宮本 武明

T. Fukuda K. Ohno A. Goto Y. Tsujii T. Miyamoto

京都大学化学研究所

## 1. はじめに

最近、ラジカル重合によって構造の明確な分子量分布の狭い高分子が合成されるようになり、多くの注目を集めている。この重合法は反応機構の詳細を異にするいくつかのカテゴリーに分けられるが、いずれも共通の基本概念に立脚すると考えられている。すなわち、成長種は活性状態と非活性（休止）状態を交互に辿るものの、全重合過程を通じてその潜在的活性を原則的に保持する。この意味でこの種の重合法はしばしば“リビング”ラジカル重合法と呼ばれ（他にこの重合法を端的に表す用語が確立されていないので、我々もこの用語を用いる）、次の一般式で表される。



ここに  $k_{\text{act}}$ 、 $k_{\text{deact}}$ 、 $k_p$  はそれぞれ活性化、非活性化および成長反応の速度定数である。活性種  $\text{P}^*$  はモノマー  $\text{M}$  への付加反応と競合的に保護基  $(\text{X}^*)$  により非活性種（休止種） $\text{P-X}$  に導かれる。保護基の例としてイオウ化合物<sup>1)</sup>、安定ニトロキシル<sup>2,3)</sup>、ハロゲン<sup>4-6)</sup>遷移金属化合物<sup>7,8)</sup>などが知られている。 $\text{P-X}$  は熱的<sup>2,3)</sup>、光化学的<sup>1,8)</sup>または化学的<sup>4-6)</sup>刺激により可逆的に活性種  $\text{P}^*$  に脱保護される。活性状態と非活性状態の交換頻度が十分高く、副反応（分子停止や移動など）の積算回数が成長種の分子数に比して少なければ、生成高分子の分子量分布は理想的なリビング重合系のそれに近づくことが予想される。事実、本法により多分散度が  $1.05 \leq M_w/M_n \leq 1.3$  の範囲に入る高分子の合成例が数多く報告されている<sup>9,10)</sup>。

本法では安定ニトロキシル法に焦点を絞り、我々の最近の研究成果をまとめた。ニトロキシル系に限らず、“リビング”ラジカル重合の反応速度論的理解は未だ極めて不十分で、少なからぬ誤解や誤った解釈が一人歩きする状態にあり、これがこの分野の更なる発展を妨げる一因となることは明らかである。本研究の第1の目的は、精密な実験に基づいてこの新しい重合法の機構の詳細を（正当な）ラジカル重合化学の枠組みで理解することにある。また、ニトロキシル法は実験技術的に特に簡便な方法であるが、残念ながら既知の適用範囲は限られている。同法の適用範囲の拡大を本研究の第2の目的とする。

## 2. スチレン/ニトロキシル系の重合機構

アルコキシアミン（図1）を含むスチレンの高温（ $\geq 100^\circ\text{C}$ ）での重合を考える。この系では図2に示すように、式1の可逆反応、すなわちアルコキシアミン  $\text{P-X}$  の熱解離（図2、反応1）、結合（同2）および活性種の交換（同8）に加えて、成長（同3）、停止（同5）、

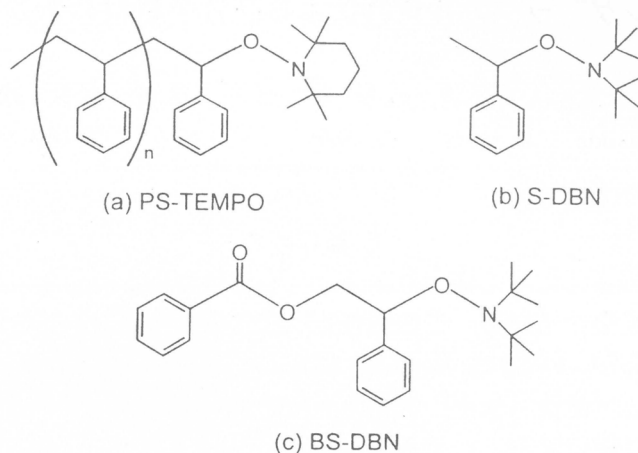


図1 モデルアルコキシアミン (a) PS-TEMPO, (b) S-DBN, (c) BS-DBN

| Reaction                                                              | Rate                 |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------------|
| (1) Dissociation<br>$P-X \rightarrow P^* + X^*$                       | $k_d[P-X]$           |
| (2) Combination<br>$P^* + X^* \rightarrow P-X$                        | $k_c[P^*][X^*]$      |
| (3) Propagation<br>$P^* + M \rightarrow P^*$                          | $k_p[P^*][M]$        |
| (4) Initiation                                                        | $k_i[M]^3 + k_i'[I]$ |
| (5) Termination<br>$P^* + P^* \rightarrow \text{dead polym.}$         | $k_t[P^*]^2$         |
| (6) Decomposition of P-X<br>$P-X \rightarrow \text{dead polym.} + XH$ | $k_{dec}[P-X]$       |
| (7) Chain transfer<br>$P^* + RH \rightarrow PH + R^*$                 | $k_{tr}[P^*][RH]$    |
| (8) Degenerative transfer<br>$P^* + P'-X \rightarrow P'^* + P-X$      | $k_{ex}[P^*][P-X]$   |

図2 スチレン/ニトロキシル系の素反応

移動(同7)が起こりうる。また、スチレンは高温で自発(熱)重合し、その開始速度は  $[M]^3$  に依存することが知られている<sup>11)</sup>。系が通常のラジカル開始剤(I)を含むとき、開始速度  $R_i$  は反応4の形で表され则认为られる。さらに、P-Xはニトロキシルによるβ-水素引き抜き反応を通じて末端不飽和性の不活性高分子とヒドロキシアミンに分解する(同6)<sup>12,13)</sup>。

**2-1. 重合速度** 図2の素反応の中で、ラジカル濃度の変化に関係するものは反応1, 2, 4および5のみであり、次の2式を得る。

$$d[X^*]/dt = k_d[P-X] - k_c[P^*][X^*] \quad (2)$$

$$d[P^*]/dt = k_d[P-X] - k_c[P^*][X^*] + R_i - k_t[P^*]^2 \quad (3)$$

過剰のニトロキシルを加えない系は重合初期に定常状態に達すると考えられる。式2および3の右辺をそれぞれゼロとおき、次式を得る。

$$[P^*] = (R_i / k_t)^{1/2} \quad (4)$$

$$[X^*] = (k_d / k_c)[P-X] / [P^*] \quad (5)$$

定常状態の  $[P^*]$  が通常の(P-Xを含まない)系と同様に  $R_i$  と  $k_t$  の比で決まるのに対し(式4)、 $[X^*]$  はこの  $[P^*]$  に加え  $[P-X]$  および平衡定数  $K = k_d / k_c$  に依存する(式5)。重合速度  $R_p = k_p[P^*][M]$  は、したがって次式となる。

$$R_p = (k_p / k_t^{1/2}) R_i^{1/2} [M] \quad (6)$$

すなわち、 $R_p$  は P-X の濃度に依らず、通常の系の  $R_p$  と基本的に等しいと考えられる。

この予測は実験的に証明された。すなわち、スチレン/PS-TEMPO(図1)系の重合速度は熱重合速度に等しい(図3)<sup>14)</sup>。重合率の高い領域で図3の3曲線が一致しないのは分子量と高分子濃度の変化に伴う  $k_t$  の変化を反映する。Catala ら<sup>16)</sup>のデータの解析により、初期重合速度  $R_{p,0}$  がアルコキシアミン S-DBN(図1)の濃度と温度にかかわらず、常に熱重合速度に等しいことも判明した<sup>14,15)</sup>。式6の別のテストとして、スチレン/PS-TEMPO系に開始剤 t-ブチルヒドロペルオキシド(BHP)を加えた実験を行った<sup>17)</sup>。例えば、4mMのBHPの添加により、同一の重合時間  $t$  における重合率はBHPを含まない系の約3倍に増大したが、 $M_w/M_n$  比はほとんど変化しなかった。これは、この範囲でのBHPの添加は  $R_p$  つまり  $P^*$  の定常濃度を増大させるものの、成長種の分子数の増加は開始時に存在するアルコキシアミンの濃度  $[P-X]_0$  に比して十分小さいことを示す。

スチレン/PS-TEMPO系の(重合時の)遊離TEMPO濃度は図4の時間変化を示した。重合時間とともにニトロキシル濃度が増大するのは  $[P^*]$  の変化(上記)を反映する。事実、図3から  $k_p = 2300 M^{-1} s^{-1}$  として  $[P^*]$  を評価すると  $[P^*]$  は時間とともに減少し、式5に従って  $K = k_d / k_c$  を求めると  $K = 2.1 \times 10^{-11} M$  なる一定値が得られた(図4)。ここで、 $[P-X]_0 = 3.6 \times 10^{-2} M$ ,  $[X^*] \approx 4 \times 10^{-5} M$ ,  $[P^*] \approx 2 \times 10^{-8} M$  であること、つまり、典型的なニトロキシル系で  $[P-X]_0 \approx [P-X] \gg [X^*] \gg [P^*]$  が成立することに注意されたい。

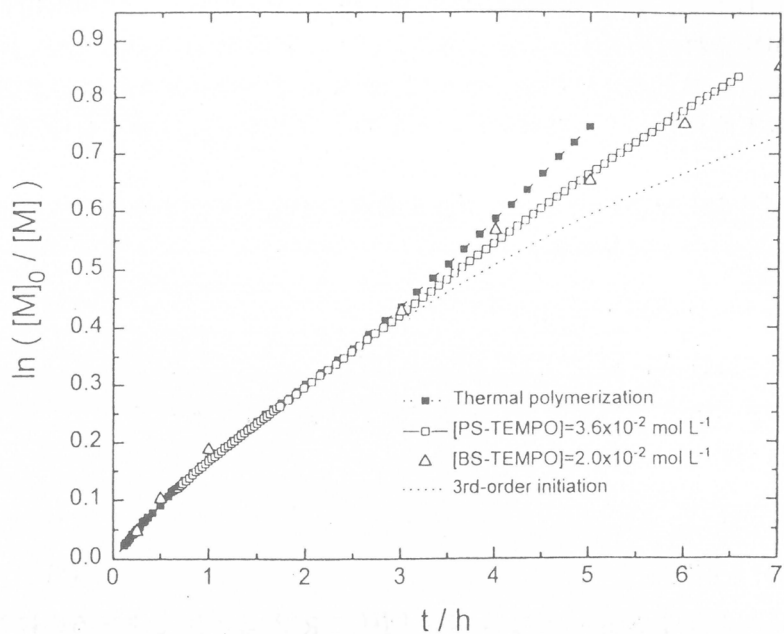


図3 アルコキシアミンの存在下および不在下におけるスチレンの重合挙動の比較 (125°C)

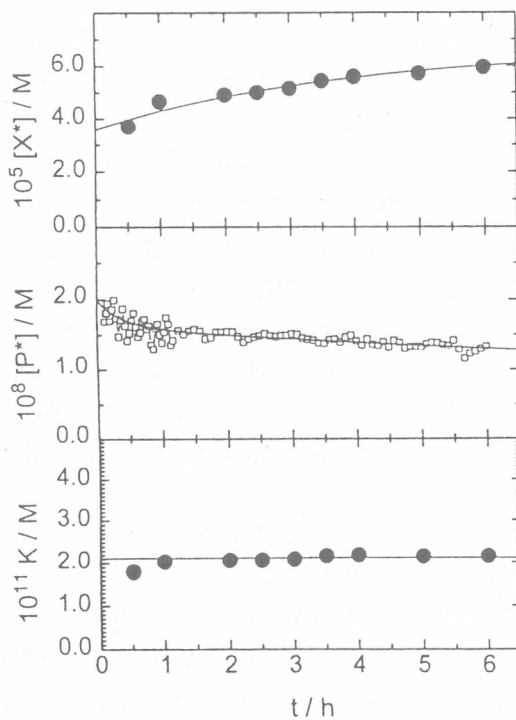


図4 スチレン/PS-TEMPO 系の  $[X^*]$ ,  $[P^*]$  および  $K$  と時間の関係 ( $[PS-TEMPO] = 36mM$ ,  $125^\circ C$ )

**2-2. 活性化反応** 上記の結果は、 $R_i \neq 0$  になるニトロキシル系では定常状態近似が成立し、 $P-X$  付加体は  $R_p$  に直接的に影響せず、系の分子量と分子量分布の制御に関係することを示す。成長種の活性化と非活性化の頻度は原則的に等しいので、活性化反応の速度定数  $k_{act}$  が生成高分子の多分散性を左右する最も重要な因子である。事実、モデル付加体  $P_o-X$  を開始末端とする“リビング”重合が副反応を伴わず一定重合速度で進行する場合、時刻  $t$  での多分散指数  $Y = (M_w/M_n) - 1$  は  $k_{act}$  と次の関係にある<sup>17)</sup>。

$$Y = W_A^2 Y_A + W_B^2 Y_B \quad (7)$$

$$2 [Y_B - (1/x_{n,B})]^{-1} = k_{act} t \quad (8)$$

ここで生成高分子は開始部 ( $P_o-X$ ) および成長部をそれぞれ A および B ブロックとする一種のブロック共重合体とみなされている。 $W_A = 1 - W_B = x_{n,A}/x_n$ ,  $x_n = x_{n,A} + x_{n,B}$ ,  $Y_k = (x_{w,k}/x_{n,k}) - 1$  であり、 $x_w$  と  $x_n$  はそれぞれ重量平均および数平均重合度を表す ( $K = A$  または  $B$ )。また  $k_{act}$  は活性化反応を擬一次反応とみなすときの速度定数であり、反応が  $P_o$  部の分子量に依存しないと仮定するとき、次式で定義される。

$$\ln([P_o-X]_0 / [P_o-X]) = k_{act} t \quad (9)$$

ここで  $[P_o-X]_0$  は  $t = 0$  における  $P_o-X$  の濃度である。

我々は  $k_{act}$  を決定するために 2 つの実験法を提案した。1 つは、活性化されたアルコキシアミンは成長反応のため活性化を経験しないアルコキシアミン ( $P_o-X$ ) と分子量を異にすると考えられる。したがって、例えば GPC 法により  $P_o-X$  の濃度変化を追うことが少なくとも原理的に可能である。しかし、実際には一度の活性-非活性サイクルでの分子量の増加は小さく、 $P_o-X$  の濃度変化を正確に把えるのは一般に困難である。この困難はラジカル開始剤の利用で解決された。例えば、スチレン/PS-TEMPO ( $M_n = 1,700$ ,  $M_w/M_n = 1.11$ ,  $[PS-TEMPO]_0 = 23\text{mM}$ ) に BHP を 5mM 以上の濃度で加えると未解離の PS-TEMPO は GPC チャート上で明確に独立したピークを与え、その濃度を時間の関数として正確に決定することが可能であった<sup>18)</sup>。第 2 の方法は、同じく GPC 法で多分散度を解析し、式 7 および 8 に基づいて  $k_{act}$  を決定するものである。すなわち、生成高分子およびモデル付加体の  $x_n$ ,  $x_w$  をそれぞれ実測することにより、 $Y_B$  および  $x_{n,B}$  が求まるので、式 8 右辺の量を  $t$  に対しプロットすれば原点を通る直線となり、その勾配が  $k_{act}$  を与える。第 1 の方法が何らの特別な仮定を要しない“直接法”であるのに対し、この方法は理論と実験の精度に依存し、また副反応の影響を避けるためにその適応条件が初期重合に限られる“間接法”である。一方、第 2 の方法は GPC ピークの特別な分離を要求しない点で汎用性に優れる。これらの 2 法で決定した  $k_{act}$  は互いによく一致し、PS-TEMPO 系の  $k_{act}$  が温度の関数として決定された<sup>18,19)</sup>。

ニトロキシル/スチレン系の活性化機構として熱ホモリシス (図 2、反応 1) と縮重移動 (同 8) が考えられてきたが実験的証拠は存在しなかった。両機構が共存するとき  $k_{act}$  は次の形で与えられる (図 2 参照)。

$$k_{act} = k_d + k_{ex} [P^*] \quad (10)$$

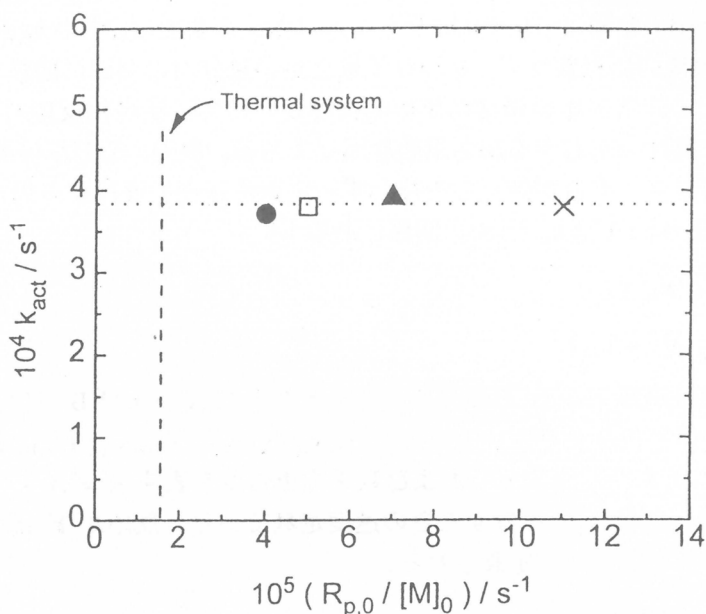


図5 スチレン／PS-TEMPO 系の  $k_{act}$  と  $R_p$  の関係 (110°C)

図5はスチレン／PS-TEMPO 系の  $k_{act}$  と  $R_p$  ( $[P^*]$ に比例する) の関係を示す。この結果から  $k_{ex} = 0$ , つまりこの系の活性化は熱ホモリシスのみにより、縮重移動の寄与は無視しうることが分かる<sup>20)</sup>。

以上の結果およびスチレンの重合に関する既存のデータに基づき TEMPO 付加体を含むスチレンの重合挙動をコンピューターシュミレーションにより未知パラメータなしにほぼ完全に再現することが可能である<sup>10,21)</sup>。この事実はニトロキシル系の“リビング”ラジカル重合は既存のラジカル重合化学の枠組みで理解しうることを示す。

### 3. 新規高分子材料の合成

上に重合機構を詳しく調べたニトロキシル系の現時点での難点は汎用性の欠如である。すなわち、この方法により明確な構造制御の確認された系はスチレンとその誘導体に限られていた。本節では、この系の応用範囲を拡大する目的で行った研究のいくつかを紹介する。

**3-1. 新規共重合体の合成** ニトロキシル法では構造制御が困難または不可能なモノマー、例えば、アクリロニトリル(AN)、メチルアクリレート(MA)、エチルアクリレート(EA)、ビニルカルバゾール(VCz)もスチレン(ST)との共重合により分子量分布の狭いランダム(統計的)共重合体を与えることが判明した(表1)<sup>22)</sup>。構造制御の可能な範囲はコモノマーの種類、仕込み組成、重合率などにより異なるが、例えばアゼオトロップ組成の ST/AN 共重合系においては、生成高分子の  $M_n$  は重合率  $C_w$  とともに直線的に増加し、 $M_w/M_n$  比は  $C_w = 70\%$  に及んでも 1.3 以内となり、重合がほぼリビング的に進行することが分かる。得られた共

表1 過酸化ベンゾイル(BPO)/TEMPO 系によるスチレンと種々のモノマーとの共重合(125°C)

| Comonomer | $f_1$ | $t/h$ | $C_w/\%$ | $F_1$ | $M_n/10^4$ | $M_w/M_n$ |
|-----------|-------|-------|----------|-------|------------|-----------|
| AN        | 0.63  | 10    | 69       | 0.64  | 1.6        | 1.23      |
| MA        | 0.77  | 16    | 61       | 0.82  | 1.3        | 1.24      |
| EA        | 0.77  | 15    | 49       | 0.83  | 2.3        | 1.18      |
| VCz       | 0.79  | 15    | 60       | 0.91  | 3.8        | 1.27      |

\* [BPO] = 7.0, 3.0, 3.0, 6.3 / 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> and [TEMPO] = 7.0, 3.7, 3.7, 6.3 / 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> for AN, MA, EA, VCz, respectively;  $f_1$  = styrene mole-composition in the feed,  $t$  = polymerization time,  $C_w$  = weight conversion,  $F_1$  = styrene mole-composition of the polymer.

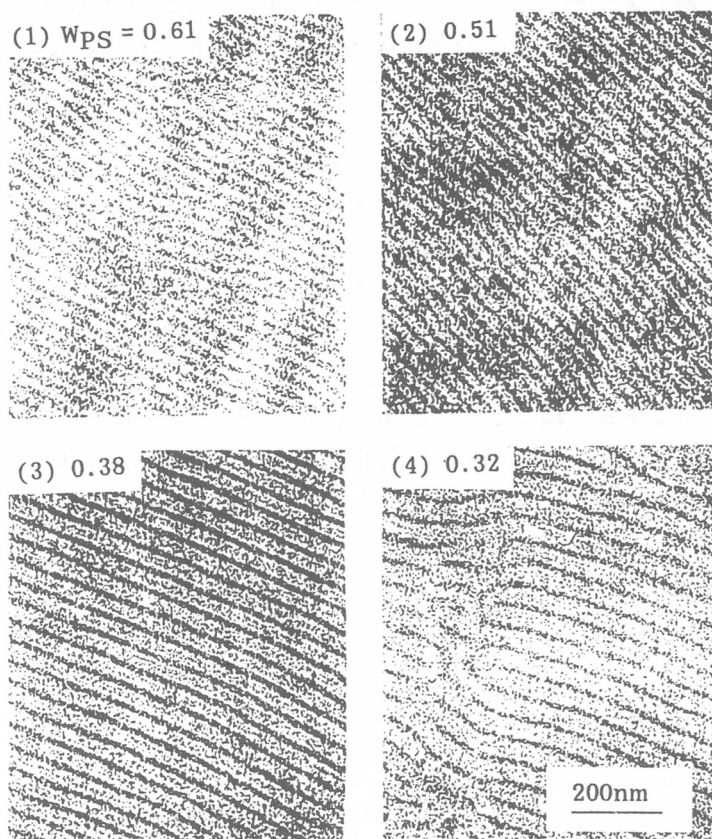


図6 PS-PSAN ブロック共重合体の TEM 写真 :  $M_{n,PS} = 22000$ ,  $(M_w/M_n)_{PS} = 1.18$ ; (1)  $M_n = 36,000$ ,  $M_w/M_n = 1.25$ , (2)  $M_n = 45,000$ ,  $M_w/M_n = 1.22$ , (3)  $M_n = 58,000$ ,  $M_w/M_n = 1.29$ , (4)  $M_n = 68,000$ ,  $M_w/M_n = 1.30$

重合体のミクロ構造は通常のリジカル重合法で合成した試料のそれと一致した。

次に、PS-TEMPO 付加体 ( $M_n = 22,000$ ,  $M_w/M_n = 1.18$ )を開始末端に用い、アゼオトロップ組成の ST/AN ランダム共重合を行った。重合時間とともに分子量が増大し、 $M_n$  が 68,000



に及んでも  $M_w/M_n$  比は 1.3 程度であった。また、GPC 曲線において開始付加体 PS-TEMPO に相当する分子領域に明らかなピークは認められず、高いブロック効率で PST-PSAN 型ブロック共重合体を得られたことが示唆される。事実、 $^{13}\text{C}$ -NMR 法により、これらの試料がアゼオトロップ組成のランダム共重合体鎖を含むことが確認される。図 6 は、PS-PSAN ブロック共重合体を熱処理した後に  $\text{RuO}_4$  蒸気で染色し、その超薄切片を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したものである。ラメラ状マイクロ相分離構造がみられる。PSAN ブロックの  $M_n$  の増大とともに写真の比較的明るい領域の幅のみが増大することから、これが PSAN ブロックに、そして比較的暗い領域が PS ブロックに由来することが分かる。分子量分布の狭いランダム共重合体およびランダム共重合体を一部分鎖とする構造の明確なブロック共重合体のラジカル重合法による合成はこれが初めての例である。

**3.2. アクリレート系モノマー** ニトロキシル法のスチレン系以外のモノマーへの適用性は多くの研究者の関心事であるが現在のところ満足すべき結果は得られていない。スチレン系の結果が示唆するように、この方法の成功の鍵は主に 3 つあると考えられる。第 1 はニトロキシルの解離反応が十分な速度で起こること、第 2 は (必ずしも必須条件ではないが) 定常重合を実現するための適度な開始反応が存在すること、第 3 は副反応、特に活性末端の分解反応が起こらない、または著しくないことである。

我々は、そのアルキル付加体の解離速度が TEMPO に比して大きいと考えられるジ-*t*-ブチルニトロキシド (DBN) に着目し、BS-DBN (図 1) による *t*-ブチルアクリレート (BA) の制御重合を試みた。まず、 $125^\circ\text{C}$ 、 $[\text{BS-DBN}]_0 = 49\text{mM}$  の条件で重合を行ったところ活性末端の顕著な分解が観察された。しかし、初期重合体の分子量分布は比較的狭く ( $M_w/M_n \approx 1.2$ )、付加体の解離が十分な速度で起こることが示唆された。そこで分解反応を抑えるべく  $110^\circ\text{C}$  で実験を行ったところ図 7 a に示す結果を得た ( $[\text{BS-DBN}]_0 = 15\text{mM}$ )。  $M_w/M_n$  比は時間と

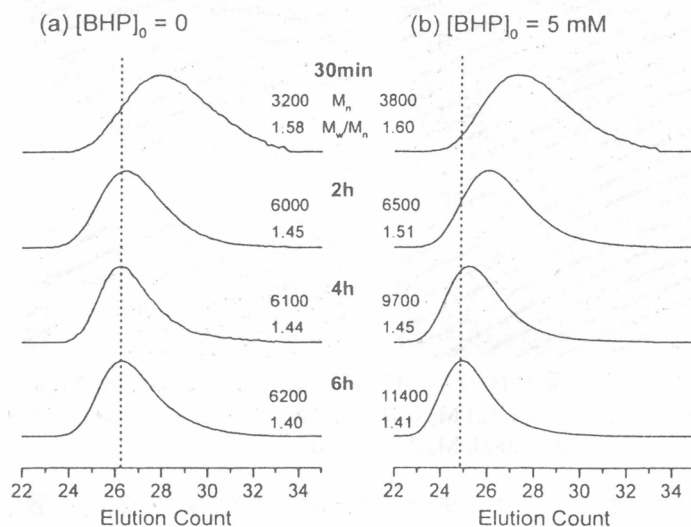


図 7 *t*-ブチルアクリレート/BS-DBN の重合挙動 ( $[\text{BS-DBN}]_0 = 15\text{mM}$ ,  $110^\circ\text{C}$ ):  
(a)  $[\text{BHP}]_0 = 0$ , (b)  $[\text{BHP}]_0 = 5\text{mM}$

もに減少する傾向にあるものの  $t = 2h$  で重合は事実上停止する。活性末端の分解または遊離ニトロキシル濃度の過度の増大がその原因と考えられる。そこで 5M の BHP を添加して同じ実験を行ったところ、 $t = 6h$  に至るまで  $M_n$  の増加が認められ、分子量分布も時間とともに狭くなる傾向を示した (図 7 b)。BHP に由来するラジカルが遊離ニトロキシルの蓄積を防ぐ働き (式 4, 5) をすると考えられる。分子量分布は通常のラジカル重合物のそれ ( $M_w/M_n \approx 2$ ) に比して狭いが、スチレン/ニトロキシル系ほど狭くならない。これは、活性末端の分解がこの温度でも無視しえないためであると考えられる。いずれにせよ、この結果はニトロキシル法の有望性を示唆する。

**3-3. その他の応用** ニトロキシル法の興味ある適用例としてポリ (p-t-ブトキシスチレン) PBOS および PBOS-PS 型ブロック共重合体の合成と糖担持スチレン誘導体の重合がある<sup>23)</sup>。PBOS 型は t-ブチル基の脱保護により容易にポリビニルフェニール(PVP)に変換される。この方法で調製したブロック共重合体 PVP-PS は PVP 組成に応じて交互ラメラまたはシリンドラー型のミクロドメイン構造を示す。ラクトース系の糖を担持したスチレン誘導体は水酸基をアセチル基で保護することにより、アルコキシアミン BS-DBN および開始剤過酸化ジクミル DCP の存在下でリビング性の高い重合挙動を示し ( $M_w/M_n \approx 1.1$ )、構造の明確なネオグリコポリマーを合成する新しいルートを提供する。また、アルコキシアミンの存在下でスチレンを少量のジビニルモノマーと共重合させると通常の系に比べて分子内架橋が少なく均一性に優れたゲルが得られる<sup>24)</sup>。一方、分子末端にニトロキシルを有する分子量分布の狭い高分子は、構造の明確なポリマーラジカルの供給源としても有用である。例えば、PS-TEMPO 付加体溶液を  $C_{60}$  フラーレンとともに昇温すると、解離した PS ラジカルがフラーレンに付加し、興味深いことに、1,4 位に 2 本の PS 鎖が付加したフラーレン誘導体を選択的に生成する<sup>25)</sup>。

#### 4. おわりに

以上、主にニトロキシル系の“リビング”ラジカル重合の機構と応用について述べたが、内容の多くは他の系にも共通し、類似の研究法の適用が可能と思われる。3-3 節の諸研究の一部詳細は稿を改めて報告したい。最後に、TEM 写真の作製でお世話になった東洋紡 (株) 清水裕輔氏に深甚の謝意を表します。

#### 文献

- 1) T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem.*, **3**, 127 (1982).
- 2) E. Rizzardo, *Chem. Aust.*, **54**, 32 (1987).
- 3) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
- 4) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
- 5) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
- 6) K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.-S. Wang, *Macromolecules*, **28**, 2093 (1995).
- 7) B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7943 (1994).

- 8) L. D. Arvanitopoulos, M. P. Grenel, H. J. Harwood, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.)*, **35**(2), 549 (1994).
- 9) M. Sawamoto, M. Kamigaito, in *Polymer Synthesis; Materials Science and Technology Series*, VCH, in press.
- 10) T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, in *Advances in Free Radical Polymerization; ACS Symposium Series*, in press.
- 11) A. W. Hui, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749 (1972).
- 12) I. Li, B. A. Howell, K. Matyjaszewski, T. Shigemoto, P. B. Smith, D. B. Priddy, *Macromolecules*, **28**, 6692 (1995).
- 13) K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **30**, 2503 (1997).
- 14) T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto, S. Kobatake, B. Yamada, *Macromolecules*, **29**, 6393 (1996).
- 15) T. Fukuda, T. Terauchi, *Chemistry Lett.*, **293** (1996).
- 16) J. M. Catala, F. Bubel, S. O Hammouch, *Macromolecules*, **28**, 8441 (1995).
- 17) A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, **30**, 4272 (1997).
- 18) A. Goto, T. Terauchi, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 673 (1997).
- 19) T. Fukuda, A. Goto, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 683 (1997).
- 20) A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules*, **30**, No.17 (1997).
- 21) Y. Tsujii, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.)*, **38**(1), 657 (1997).
- 22) T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, Y. Tsujii, T. Miyamoto, *Macromolecules*, **29**, 3050 (1996).
- 23) 大野工司他、高分子学会予稿集 (1997 年高分子討論会)、印刷中。
- 24) N. Ide, T. Fukuda, *Macromolecules*, **30**, 4268 (1997).
- 25) H. Okamura, T. Terauchi, M. Minoda, T. Fukuda, K. Komatsu, *Macromolecules*, **30**, No.18 (1997).

# シラシクロブタン誘導体の精密重合

山岡 仁史, 松岡 秀樹, 松本 幸三

H. Yamaoka H. Matsuoka K. Matsumoto

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

## 1. はじめに

ポリカルボシランは主鎖骨格がケイ素-炭素結合を含むポリマーとして古くから知られているが、同じ含ケイ素ポリマーで主鎖骨格がケイ素-酸素結合からなるポリシロキサンが工業的に広く応用されているのに比べるとその利用はまだ少ないのが現状である。しかしながら、ポリカルボシランは、主鎖骨格の構成単位とケイ素上に導入するペンダントグループを適当に選択することでポリマーに様々な性質を付与することが可能であり、また、ケイ素-炭素結合が化学的に安定であることから、きわめて応用範囲の広い高分子材料になりうると期待できる。ポリカルボシランの合成法としては、環状モノマーの開環重合、二官能性有機金属化合物とジクロロシランの縮合、ヒドロシリル化反応を用いる合成法などが知られている。その中でも、開環重合は、重合反応の制御が容易であることから特に有用である。シラシクロブタンは、入手が容易で取扱いやすい化合物であると同時に環による大きな歪みエネルギーを持ち開環重合性に富む化合物である。これまでに、熱重合や遷移金属触媒による重合が研究されてきた。また、アニオン重合も報告されているが、分子量と分子量分布を精密に制御した重合法は見いだされていない。また、官能基を有するものの重合はほとんど研究されていない。我々は、ポリカルボシランの合成のための鍵化合物として、シラシクロブタンを取り上げ種々の誘導体の重合反応性を検討した。

## 2. 1,1-ジメチルシラシクロブタンのリビングアニオン重合

アルキルリチウムを開始剤とした1,1-ジメチルシラシクロブタンのアニオン開環重合について詳細に検討を行い、このモノマーがリビング的性質を持って重合することを見いだした(式1)<sup>1)</sup>。テトラヒドロフラン-ヘキサン混合溶媒系-48℃で重合を行った結果を表1に示す。モノマーに対して2 mol%のブチルリチウムを加えた場合  $M_n = 5100$ ,  $M_w/M_n = 1.14$  のポリマーが得られ、モノマーと開始剤の仕

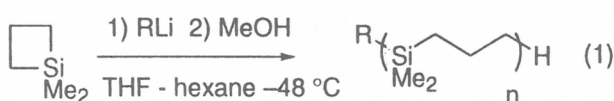


表1 1,1-ジメチルシラシクロブタンの重合

| Initiator (mmol)      | Monomer (mmol)       | Yield (%) | $M_n$ | $M_w/M_n$ |
|-----------------------|----------------------|-----------|-------|-----------|
| <i>n</i> -BuLi (0.25) | 5.0                  | 99        | 2400  | 1.10      |
| <i>n</i> -BuLi (0.20) | 10.0                 | 98        | 5100  | 1.14      |
| <i>n</i> -BuLi (0.25) | 5.0+5.0 <sup>a</sup> | 200       | 4600  | 1.17      |
| PhLi (0.25)           | 5.0                  | 100       | 2500  | 1.16      |

<sup>a</sup>重合開始20分後にあらたにモノマーを添加

込み比から計算される値に近い $M_n$ を持つほぼ単分散のポリ(1,1-ジメチルシラブタン)が得られた。図1のAに1,1-ジメチルシラシクロブタンの重合における時間とポリマー収率の関係を示す。重合はブチルリチウムを加えると速やかに進行し、20分後にはほぼ完結する。さらにこの時点で新たにモノマーを添加すると再び重合が始まりポリマーの収率の増大が認められた。開始剤としてブチルリチウムの代わりにフェニルリチウムを用いても同様に重合反応が進行した。図2には、重合の途中におけるポリマーの収率と $M_n$ の関係を示している。ポリマーの $M_n$ は収率に対して直線的に増加し、重合がほぼ完結した時点で新たにモノマーを添加した場合にも $M_n$ の増加がみられた。また、図2には重合の途中におけるポリマーの収率と分子量分布の関係もあわせて示しているが、ポリマーの分子量分布は重合の間常に狭く、新たなモノマーを添加した後も比較的狭い状態を保った。これらの結果から本重合反応は、リビング的に進行しているものと考えられる。

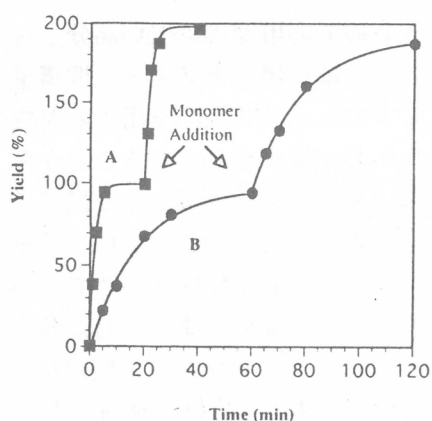


図1 1,1-ジメチルシラシクロブタンの重合 (A) ならびに1,1-ジエチルシラシクロブタンの重合 (B) における時間-収率の関係

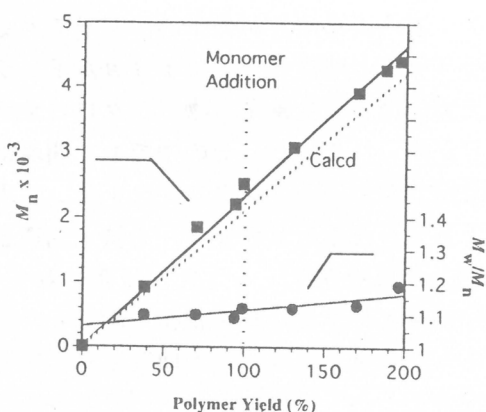


図2 1,1-ジメチルシラシクロブタンにおける収率- $M_n$ の関係ならびに収率- $M_w/M_n$ の関係

この重合反応を用いてブロックポリマーの合成を試みた。1,1-ジメチルシラシクロブタンを重合させた後、反応系にスチレンを添加するとポリシラブタンの生長末端からスチレンの重合が始まり、ポリ(1,1-ジメチルシラブタン)-*b*-ポリスチレンが生成することがわかった(式2)。図3にスチレンの添加前後のポリマーのGPCチャートを示す。スチレンの添加により明らかにGPC曲線が高分子量側にシフトしている。このことからブロックポリマーの生成が示唆される。

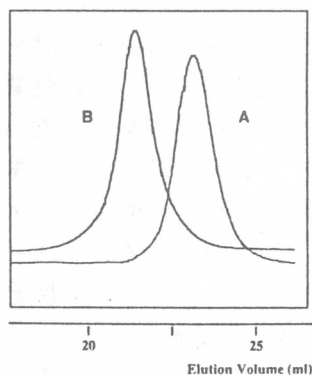
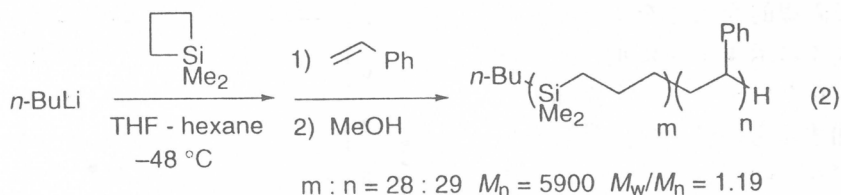


図3 1,1-ジメチルシラシクロブタンとスチレンのブロック共重合におけるGPC曲線  
A: ホリシラブタン B: ポリシラブタン-*b*-ポリスチレン



### 3. 1,1-ジエチルシラシクロブタンのリビングアニオン重合

シラシクロブタン誘導体として、1,1-ジメチルシラシクロブタン以外に1,1-ジエチルシラシクロブタンのアニオン開環重合について検討を行なった。その結果、このモノマーもリビング重合性を示すことがわかった(式3)。図1のBにフェニルリチウムを開始剤とした1,1-ジエチルシラシクロブタンの重合における時間とポリマーの収率の関係を示している。

この場合も重合は、フェニルリチウムを加えると速やかに進行し、60分後にはほぼ完結した。

さらにこの時点で新たにモノマーを添加すると再び重合が始まりポリマーの収率の増大が認められた。1,1-ジエチルシラシクロブタンは、1,1-ジメチルシラシクロブタンに比べ重合速度が遅いが、これは、ケイ素上の立体障害によるものと考えられる。図4には、重合の途中におけるポリマーの収率と $M_n$ の関係ならびに分子量分布の関係を示している。1,1-ジメチルシラシクロブタンの重合と同様、ポリマーの $M_n$ は収率に対して直線的に増加し、重合がほぼ完結した時点で新たにモノマーを添加した場合にも $M_n$ の増加がみられた。また、ポリマーの分子量分布は重合の間常に狭く、新たなモノマーを添加した後も狭い状態を保った。

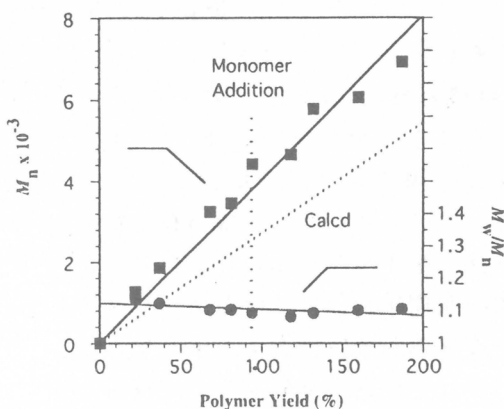
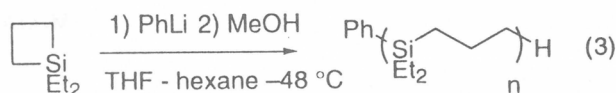
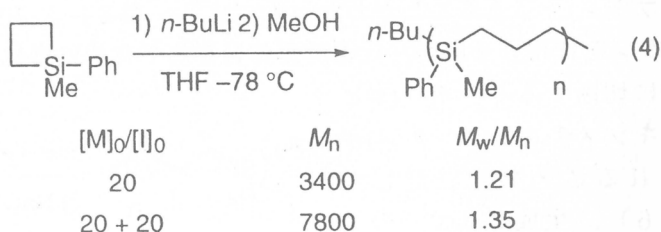


図4 1,1-ジエチルシラシクロブタンの重合における収率- $M_n$ の関係ならびに収率- $M_w/M_n$ の関係

### 4. 1-メチル-1-フェニルシラシクロブタンのアニオン重合

シラシクロブタン誘導体としてケイ素上にフェニル基を持つシラシクロブタンのアニオン重合についても検討を行なった(式4)。図5にポリマーの収率と $M_n$ の関係ならびに分子量分布の関係を示す。この場合は、ポリマーの $M_n$



は収率に対して直線的な増加を示さなかった。さらに、式4に示すように重合がほぼ完結した時点で新たにモノマーを添加した場合、 $M_n$ は増加するものの、分子量分布にかなりのひろがりが見測された。これらの結果から、1-メチル-1-フェニルシラシクロブタンは、 $-78^{\circ}\text{C}$ といった低温でもリビング重合性を示さないことがわかった。これは、ケイ素とフェニル基の結合が不安定で重合の停止あるいは移動反応が起こっているためであると考えられる。

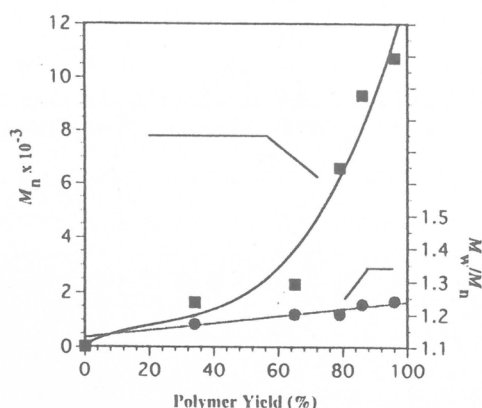
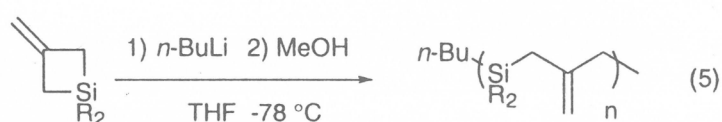


図5 1-メチル-1-フェニルシラシクロブタンの重合における収率- $M_n$ の関係ならびに収率- $M_w/M_n$ の関係

### 5. 3-メチレンシラシクロブタンのアニオン重合

3-メチレンシラシクロブタンは4員環の3位にメチレン基を持つシラシクロブタン誘導体である。環の歪とアリルシ



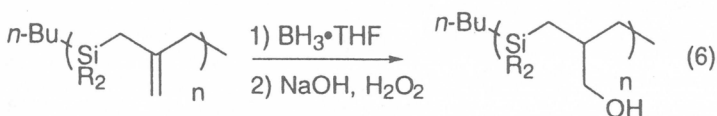
ランとしての性質をあわせ持つ化合物で高い反応性を示すことが知られている。この化合物の開環重合体は活性なエキソメチレン基を繰り返し単位に有するポリアリルシランとなり、反応性高分子として様々なポリマーへの変換が可能であると期待できる。我々は、1,1-ジメチル体、1,1-ジプロピル体、1,1-ジフェニル体の3種類の3-メチレンシラシクロブタン誘導体のアニオン開環重合を検討した。その結果、テトラヒドロフラン中 $-78^{\circ}\text{C}$ でブチルリチウムを開始

表2 3-メチレンシラシクロブタンの重合

| R                        | $[M]/[I]_0$ | $M_n$ | $M_w/M_n$ |
|--------------------------|-------------|-------|-----------|
| $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 20          | 6400  | 1.76      |
| $n\text{-C}_4\text{H}_9$ | 50          | 28000 | 2.21      |
| Ph                       | 20          | 5500  | 2.20      |
| Ph                       | 50          | 15000 | 2.25      |
| $\text{CH}_3$            | 20          | 5800  | 2.88      |
| $\text{CH}_3$            | 50          | 6800  | 2.88      |

$[M]/[I]_0$ : モノマーと開始剤の仕込み比

剤として作用させると、いずれのモノマーも速やかに重合し、対応するポリ(3-メチレンシラブタン)を与えることがわかった(式5、表2)。さらに、得られたポリマーに過剰のボランを作用させ炭素-炭素二重結合をヒドロホウ素化した後、炭素-ホウ素結合を酸化的に切断すると、ポリ(3-ヒドロキシメチルシラブタン)が得られることを見いだした(式6)。生成ポリマーの溶





解性を検討した。結果を表3に示す。1,1-ジプロピル体は、トルエンやクロロホルムなどの無極性溶媒に可溶で、メタノールなどの極性溶媒に不溶であるのに対し、1,1-ジメチル体は、無極性溶媒には不溶で、メタノールなどの極性溶媒に可溶であることが明らかとなり、本法が、極性を持つポリカルボシランの合成に有用であることが示された。

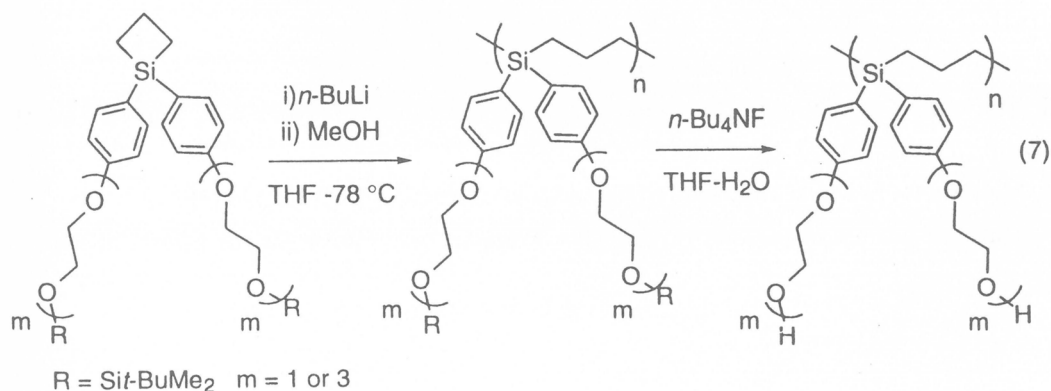
表3 ポリ(3-ヒドロキシシラブタン)の溶解性

| Solvent           | R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | R = Ph | R = CH <sub>3</sub> |
|-------------------|-----------------------------------|--------|---------------------|
| hexane            | ×                                 | ×      | ×                   |
| toluene           | ○                                 | ×      | ×                   |
| CHCl <sub>3</sub> | ○                                 | ×      | ×                   |
| DMSO              | ○                                 | ○      | ○                   |
| MeOH              | ×                                 | ×      | ○                   |

○：可溶    ×：不溶

## 6. 親水性ポリシラブタンの合成

ポリカルボシランは一般的に疎水性で極性溶媒には溶解しない。しかしながら、ポリマー中に親水基を導入することで極性溶媒に溶解させることが可能である。これまでも親水性基を持つポリカルボシランの合成例がいくつか報告されているが、その性質はほとんど知られておらず、極性ポリカルボシランの合成およびその溶液中での乳化やミセル化挙動に関する研究が極めて重要であると考えられる。我々は、親水基となりうる置換基としてシリル基で保護したエチレングリコール鎖をケイ素上に持つモノマーを合成しブチルリチウムを開始剤とした重合反応の検討を行い、対応するポリシラブタンの合成を行なった。例えば、 $m=1$ であるモノマーに対してテトラヒドロフラン中 $-48^{\circ}\text{C}$ で5 mol%のブチルリチウムを作用させると $M_n = 12700$ ,  $M_w = 17800$ のポリシラブタンが得られた。また同様に、 $m=3$ であるモノマーに対して5 mol%のブチルリチウムをさようさせると $M_n = 22100$ ,  $M_w = 40000$  (GPCポリスチレン換算) のポリシラブタンが得られた(式7)。



生成ポリマーのシリル基を加水分解すると遊離の水酸基を持つポリマーが得られた。このポリマーの溶解性を検討した。結果を表4に示す。 $m=1$ のポリマーはトルエンやクロロホルムといった無極性溶媒に難溶でジメチルスルホキシドやメタノールなどの極性溶媒に可溶であることがわかった。また、オキシエチレン側鎖が長い $m=3$ のポリマーは、トルエンなどの無極性溶媒だけでなく、メタノール-水(1:1)混合溶媒のような極めて極性の高い



溶媒にも可溶であることが明らかとなった。メタノールなどの極性溶媒中でのこのようなポリカルボシランの挙動に興味を持たれるところであり、現在その特性について検討を行なっている。

表4 オリゴオキシエチレンフェニル基を持つポリシラブタンの溶解性

| Solvent                     | m = 1 | m = 3 |
|-----------------------------|-------|-------|
| toluene                     | ×     | ○     |
| CHCl <sub>3</sub>           | ×     | ○     |
| DMSO                        | ○     | ○     |
| MeOH                        | ○     | ○     |
| MeOH:H <sub>2</sub> O (1:1) | ×     | ○     |
| H <sub>2</sub> O            | ×     | ×     |

○：可溶    ×：不溶

## 7. 結語

以上のように、シラシクロブタンは、ポリカルボシラン合成の鍵化合物として極めて有用で、このモノマーのリビング重合反応を応用し、様々な含ケイ素ブロックポリマーを合成することができる。また、シラシクロブタンに種々の置換基を導入し、重合させることで、これまでにはない新規なポリマーの合成も可能となる。シラシクロブタンの精密重合に関する研究が、今後の機能性高分子材料の開発に貢献できることを期待している。

## 謝辞

本研究のNMR測定においてご協力をいただきました京都大学大学院工学研究科の内本喜一郎教授ならびに、同研究科澤本光男教授に深く感謝いたします。

## 文献

- 1) 山岡仁史, 松本幸三, *高分子加工*, 45, 452 (1996).
- 2) K. Matsumoto and H. Yamaoka, *Macromolecules*, 28, 7029 (1995).
- 3) K. Matsumoto, H. Shimazu, M. Deguchi, and H. Yamaoka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, in press.
- 4) K. Matsumoto, K. Miyagawa, and H. Yamaoka, *Macromolecules*, 30, 2524 (1997).
- 5) K. Matsumoto, H. Shimazu, and H. Yamaoka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, in press.

# 高分子溶液系エマルションの長時間緩和機構

松本孝芳\*、升田利史郎

T. Matsumoto T. Masuda

\*京都大学大学院農学研究科森林科学専攻

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

## 1. はじめに

分散系に特徴的な粘弾性挙動の一つとして長時間緩和が挙げられる。これは分散媒の最長緩和時間より長いタイムスケール領域に、粘弾性関数の平坦部が現れる現象である。

分散系がせん断速度 $\dot{\gamma}$ のせん断流動下におかれると、分散粒子（半径 $R$ の球形と仮定する）はせん断応力 $\eta_m \dot{\gamma}$ を受けて変形しようとする。ここで $\eta_m$ は分散媒の粘度である。一方分散媒と分散粒子間の界面張力 $\alpha$ の作用で、分散粒子は $\alpha/R$ の応力でもとの形状に戻ろうとする。この戻ろうとする応力が長時間緩和の原因とされる。液体粒子の形状はこれらの二つの応力の大きさの関係で左右される。

1-3)

ここでは流動場で変形可能な比較的軟らかい液体粒子の分散系、いわゆるエマルションの長時間緩和機構について述べる。<sup>4)</sup>

## 2. 実験

高分子として、polyethersulfone(PES, 住友化学3600G,  $M_w = 29.2 \times 10^3$ ) 及び polysulfone(PSF, Amoko P1700,  $M_w = 80.7 \times 10^3$ )、及び溶媒としてこれらの共通溶媒であるN-methyl-2-pyrrolidone (NMP)を用いた。これらの高分子は、試料作成に先立ち真空中下120°Cで十分乾燥させ、PES/NMP、PSF/NMP溶液を種々の比率で混合することにより試料エマルションを調製した。

粘弾性の測定には、円錐-円板型レオメーターMR500（レオロジ社製）を用いた。円錐角は3.98度、円錐直径は4.0及び2.13 cmである。歪み振幅は0.1である。また、空気中の水分による試料の相分離を避けるために、測定部分をリザーバーで保護した。

## 3. 結果と考察

Fig.1にはPES/PSF/NMP 3成分系の25°Cにおける相図を示す。PES及びPSF単独系はそれぞれ50 wt%付近までNMPと均質溶液を形成する。図中○印は均質一相系を、△印は巨視的二相分離系を示す。□印は、総高分子濃度30 wt%付近の

PES/PSF/NMP混合系でのみ現れる微視的相分離系である。この系は均質に濁った状態で、後で顕微鏡写真で示すように球状のエマルション粒子が均質に分散した系である。このような微視的相分離状態は、25℃において5～7カ月間安定に保持される。また、これら二相は10000g、1時間以上の遠心分離でも分離できないことを確認した。これは多くのエマルションが比較的短時間の内に巨視的に相分離することを考えるなら、極めて特異的なことである。<sup>5)</sup> 当実験では総高分子濃度30wt%の系(PES/PSF30と表示)を測定試料とした。

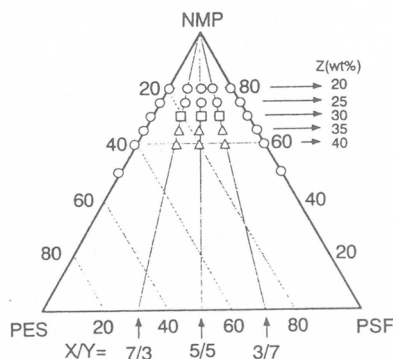
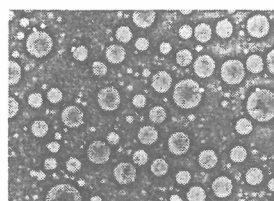
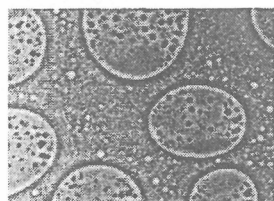


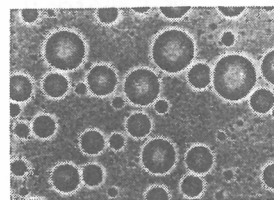
Fig. 1 Phase diagram for the three-component mixed system at 25 °C; O, clear solution; □, microscopic phase separation; Δ, macroscopic two phases.



3/7 100μm



5/5 100μm



7/3 100μm

Fig. 3 Phase-contrast photomicrographs for the mixed systems of PES/PSF at mixing ratios of 3/7, 5/5, and 7/3 at 50 °C. The temperature is raised from 23 to 50 °C and held for 60 min at 50 °C.

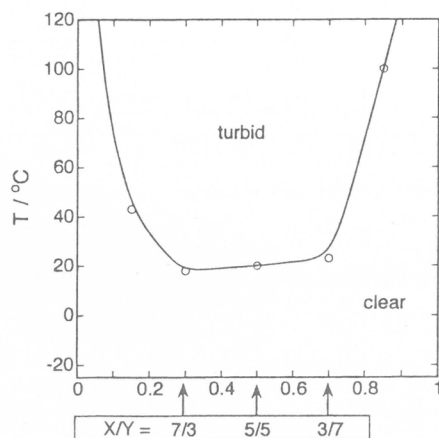


Fig. 2 Cloud temperature at various mixing ratios of PES/PSF for the 30 wt % ternary systems.

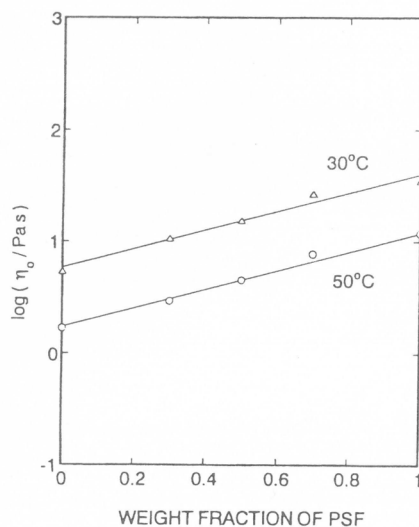


Fig. 4 Logarithm of zero-shear viscosity plotted against the weight fraction of PSF in the systems of PES/PSF 30.

Fig.2はPES/PSF30の種々のPES/PSF混合比における曇点を示す。曇点は系の濁度が急激に増加しはじめる温度とした。曇点は混合比に依存するが、PES/PSFが7/3～3/7の範囲では、ほぼ18～20℃付近である。この温度より低温では透明溶液、これより高温では前述のように微視的相分離状態になる。Fig.3には50℃で60分保持した後の微視的相分離状態の顕微鏡写真を示す。PES/PSF=3/7及び7/3系では球形のエマルション粒子が観察されるが、5/5系では多重エマルションを形成しているようにも見え、多少複雑である。

PES, PSF単独の30%NMP溶液の動的粘弾性挙動は、測定周波数範囲で流動域を示し、単一緩和時間を持つマクスウェル緩和でよく表されることが確認された。また、多くの高分子ブレンド系では相分離に要する時間が長いため、そのレオロジー特性は時間の経過とともに変化し、また温度履歴にも依存する場合が多い。しかし、ここで用いた高分子ブレンド溶液は、比較的粘度も低く相分離過程の温度変化に対する応答速度も高く、従って系のレオロジー特性は、一定温度において時間経過にも、また温度履歴にも依存しないことが確認された。

Fig.4にはPES/PSF30系の零せん断粘度のPSF分率依存性を示す。この関係は対数加性則

$$\log \eta_0 = \sum w_i \log \eta_{0i} \quad \cdots (1)$$

で表される。ここで $w_i$ は成分高分子の重量分率、 $\eta_{0i}$ は成分高分子それぞれ単独系の30 wt%溶液の零せん断粘度である。

Fig.5にはPES/PSF30、3/7、5/5及び7/3系

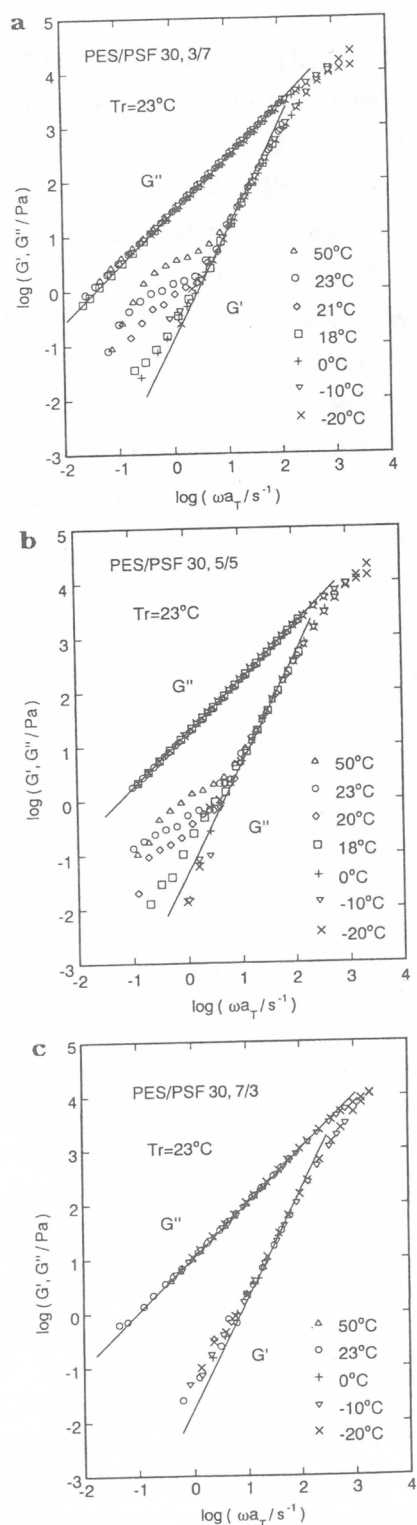


Fig. 5 Frequency dependence curves of  $G'$  and  $G''$  for the mixed systems of 3/7 (a), 5/5 (b), and 7/3 (c) at various temperatures.

の種々の温度における動的剛性率 $G'$ 及び動的損失 $G''$ の周波数依存性を示す。いずれも高周波数側のデータが重なるように、時間-温度換算則を適用することによって移動させた曲線である。横軸は23℃における周波数に対応している。このときの移動係数の温度依存性はWLF式で表される。図から解るように、いずれの系でも曇点より低温では低周波数側で流動領域を示すが、曇点付近あるいはそれより高温では3/7及び5/5系で低周波数側に平坦部が現れる。この平坦部は $G'$ においてより顕著である。この平坦部は微視的不均質性に起因する長時間緩和機構とみなせる。しかしここで注目すべきことは、同じような微視的相分離系でも7/3系にはこの長時間緩和は現れていないという点である。この点については次にエマルジョンモデルを用いた考察で触れる。5/5系の微視的相分離状態はFig.3に観るようによや複雑である。従ってエマルジョンモデルの適用は3/7系及び7/3系に限るのが妥当であろう。

Graebingらは分散媒及び分散質が共にマクスウェル液体で表されるとき、系の複素動的弾性率 $G^*$ は次式で与えられることを示した。<sup>6,7)</sup>

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left( \frac{1 + 3\phi F(\omega)}{1 - 2\phi F(\omega)} \right) \quad (2)$$

ここで

$$F(\omega) = \frac{4(\alpha/R)(2G_m^*(\omega) + 5G_i^*(\omega)) + (G_i^*(\omega) - G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega))}{40(\alpha/R)(G_m^*(\omega) + G_i^*(\omega)) + (2G_i^*(\omega) - 3G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega))} \quad (3)$$

である。下付添字のmは分散媒に、iは分散粒子に関する量を意味し、 $\phi$ , Rは分散

Table 1 Various Parameters for Application of the Emulsion Model

| PES/<br>PSF | $\eta_i$<br>(Pa s) | $\eta_m$<br>(Pa s) | $\tau_i$<br>( $10^{-3}$ s) | $\tau_m$<br>( $10^{-3}$ s) | $\phi$ | R<br>( $\mu$ m) |
|-------------|--------------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|--------|-----------------|
| 7/3         | 35.5 (PSF)         | 5.70               | 5.63                       | 0.829                      | 0.285  | 6.17            |
| 3/7         | 5.4 (PES)          | 32.0               | 0.741                      | 5.26                       | 0.165  | 4.15            |

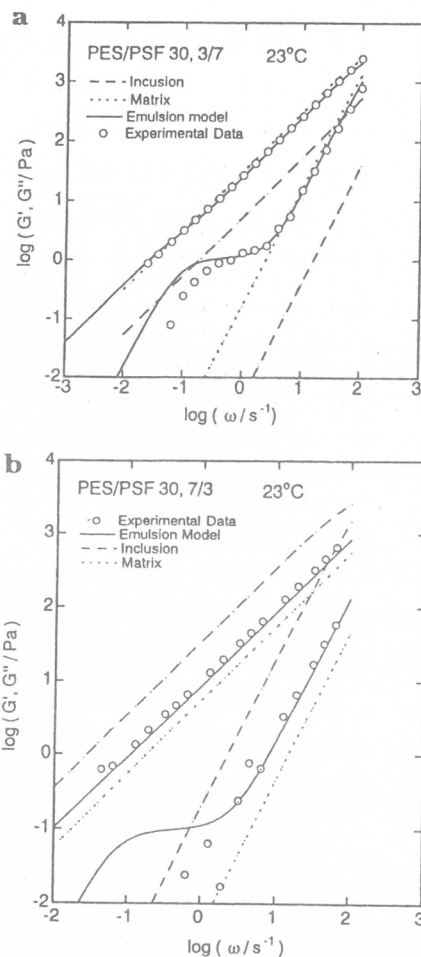


Fig. 6 Comparison between the experimental data and theoretical results by the emulsion model for the systems of 3/7 (a) and 7/3 (b).

粒子の体積分率及び半径、 $\alpha$ は分散粒子と分散媒の界面張力である。エマルションモデルの適用にあたっては分散粒子及び分散媒それぞれの粘度、特性緩和時間、分散粒子の体積分率及び分散粒子の平均半径等が必要である。しかし、3/7及び7/3系共に5~7カ月間安定であり、その後巨視的に相分離しても二相の成分及び体積分率は必ずしも微視的相分離状態の各相のそれらに対応するものではない。以上のことからエマルションモデルの厳密な適用は困難であるが、次のように必要なパラメーターを算出した。それらをTable1に示す。

PES/PSF, 7/3及び3/7系のエマルション粒子の体積分率及び平均半径は、Fig.3の写真より求めた。それによれば体積分率 $\phi$ は7/3系で0.285、3/7系で0.165となり、いずれも0.3より低い。この0.3より低い部分がエマルション粒子よりマトリックスへ拡散流出したと仮定し、Fig.4からマトリックスの粘度 $\eta_m$ を算出した。また、両相のマクスウェル緩和時間は粘弾性測定により決定した。以上の値を用い、界面張力値をアジャスタブルパラメーターとしてエマルションモデルの適用を試みた。<sup>4)</sup>

Fig.6には3/7及び7/3系に対する実験データとエマルションモデルによる計算結果の比較を示す。いずれの系でも実験と理論の一致は界面張力として0.018mN/mを用いた場合が最もよい。この値は他の一般的な高分子ブレンド系(多くは5mN/m程度以上)と比較して極め低い。これがこれらの系の微視的相分離状態が、極めて安定であることの原因の一つであろう。また、長時間緩和のG'の平坦部の値は3/7系では1.1 Pa、7/3系では0.11 Paである。以上のことから7/3系では長時間緩和が極端に観察され難い状態にあると考えられる。また、粘弾性関数へのエマルションモデルの適用によって、他の方法では測定できないような微小な界面張力の値を求められる可能性も示唆される。

## 文 献

- 1) W.R.Schowalter, C.E.Chaffey, H.Brenner, J. Coll. Int. Sci., **26**, 152(1967).
- 2) P.Scholz, D.Froelich, R.Muller, J. Rheol., **33**, 481(1989).
- 3) S.J.Choi, W.R.Schowalter, Phys. Fluids, **18**, 420(1975).
- 4) T.Matsumoto, N.Hori, M.Takahashi, Langmuir, **12**, 5563(1996).
- 5) H. Tanaka, Macromolecules, **25**, 6377(1992), J. Chem. Phys., **100**, 5323(1994).
- 6) D. Graebing, R. Muller, J. E. Palierne, Macromolecules, **26**, 320(1993).
- 7) D. Graebing, R. Muller, J. Rheol., **34**, 193(1990).



# 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合の開発

澤本 光男, 上垣外 正己

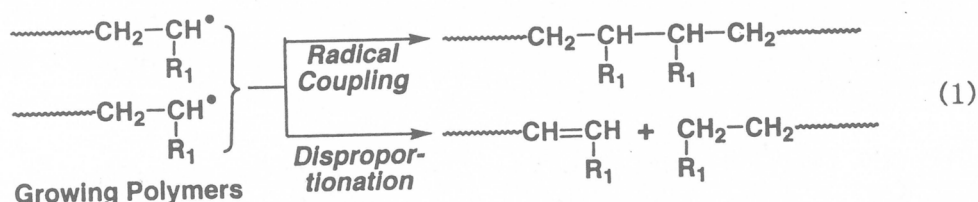
M. Sawamoto M. Kamigaito

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

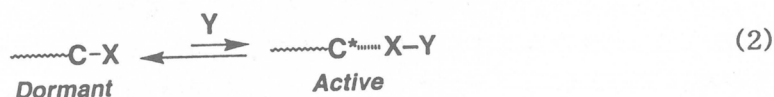
## 1. はじめに—ラジカル重合の精密制御

ラジカル重合を精密に制御し、いわゆる「リビングラジカル重合」を実現しようという研究が、とくに1990年代になって世界的に急速に行われるようになってきた[1]。これは、ラジカル重合には長い研究の歴史があり、付加重合のなかで工業的に最も広範に利用されているにも関わらず、イオン重合で可能なような理想的なリビング重合がラジカル機構では不可能であったためである。

ラジカル重合は、多種多様なビニル化合物に適用可能であり、酸素さえ除去すれば、イオン重合が不可能な水あるいはアルコール溶媒中でも容易に進行するなど、数多くの特徴と利点がある。しかし、ラジカル重合の生長種は電気的に中性である炭素ラジカルであり、そのため、イオン重合では進行しない生長ラジカル間の二分子停止が起こりやすい(式1)。このように、二分子停止反応はラジカル重合で原理的に関与する副反応であるため、これを抑制して理想的なリビング重合を実現することは困難であると長い間考えられてきた。



イオン重合および関連する付加重合で、主として1980年代に相次いで開発されたリビング重合では[2]、活性で副反応を起こしやすい生長末端を準安定状態の共有結合種(dormant種)へと変換し、これから活性な生長末端を可逆的に生成する機構を導入すると(式2)、従来困難であった重合系の精密制御が可能となることが一般的に確立されつつある。この一般原理をラジカル重合にも適用し、生長ラジカルの大部分を、それと可逆的平衡にある共有結合種へと一時的に変換するとラジカル濃度が大きく減少し、生長種に関して2次の停止反応が1次の生長反応より相対的に抑制され、リビングラジカル重合が可能となると予想される[3]。





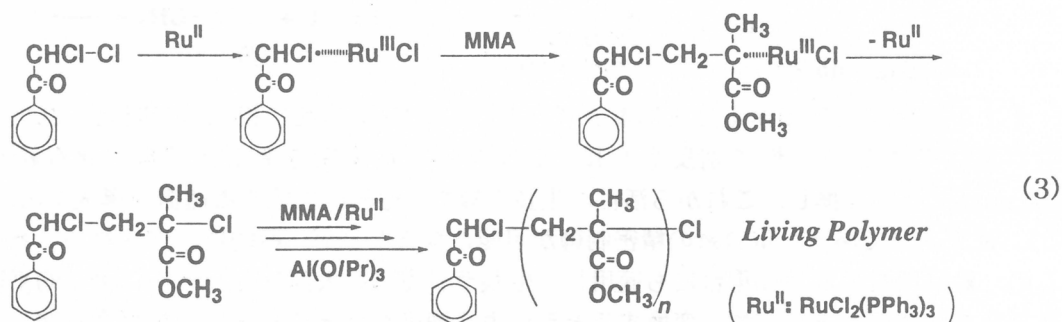
事実、現在世界の各地で急速に進みつつあるリビングラジカル重合の研究・開発は、おおむねこの考え方に依っている。この考え方によるラジカル重合の精密制御は、方法論的には、(a)安定ラジカル種を介在させて共有結合種から熱的に生長ラジカルを再生する重合、および、(b)主としてハロゲン末端をもつ共有結合種から遷移金属錯体の作用で生長ラジカルを再生する重合とに大別される。ここでは、この一般原理に基づいて、筆者らが最近開発した遷移金属錯体によるリビングラジカル重合について要約する。

## 2. ルテニウム錯体によるメタクリル酸メチルのリビングラジカル重合

### 2.1. 単分散ポリマーの合成

上記のような考え方に立ち、式2において、開始剤や生長末端のラジカル性脱離基Xとしてハロゲンを用い、その触媒(活性化剤)Yとして種々の遷移金属錯体を用いて、メタクリル酸メチル(MMA)のリビングラジカル重合の可能性を検討した[1]。その結果、たとえば、開始剤を四塩化炭素などのハロゲン化アルキル型化合物(R-X)、活性化剤を2価のルテニウム錯体[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]とする開始剤系を適当な弱いルイス酸[Al(O*i*Pr)<sub>3</sub>; *i*Pr = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]存在下で用いると、MMAのリビングラジカル重合が可能なことを見出した[4]。

開始剤にジクロロアセトフェノンとトリクロロアセトンを用いた場合の結果を図1に示す(式3)[5]。トルエン中、80℃において重合は定量的であり、 $M_w/M_n \leq 1.1$ の分子量分布(MWD)の狭い高分子が生成し、その数平均分子量( $M_n$ )は重合率に比例して増加した。また、重合が一旦終了した系に再びモノマーを添加すると、さらに重合が進行して $M_n$ はさらに増大した。ポリマーの分子量は、また開始剤1分子から1分子だけの高分子が生成すると仮定した計算値とよく一致した。このように、ルテニウム錯体により理想的なリビング重合が進行することがわかる。



### 2.2. 重合機構

このようにして、ジクロロアセトフェノンを開始剤として生成したポリMMAの500 MHz NMRスペクトルを図2に示す[6,7]。これより、ケトン型開始剤による重合では、生成高分子の開始( $\alpha$ -)末端にはケトン由来の置換基が、またもう一方の $\omega$ -末端にはハロゲンが結合していることがわかった。この末端基は、重合後ポリマーを単離精製しても定

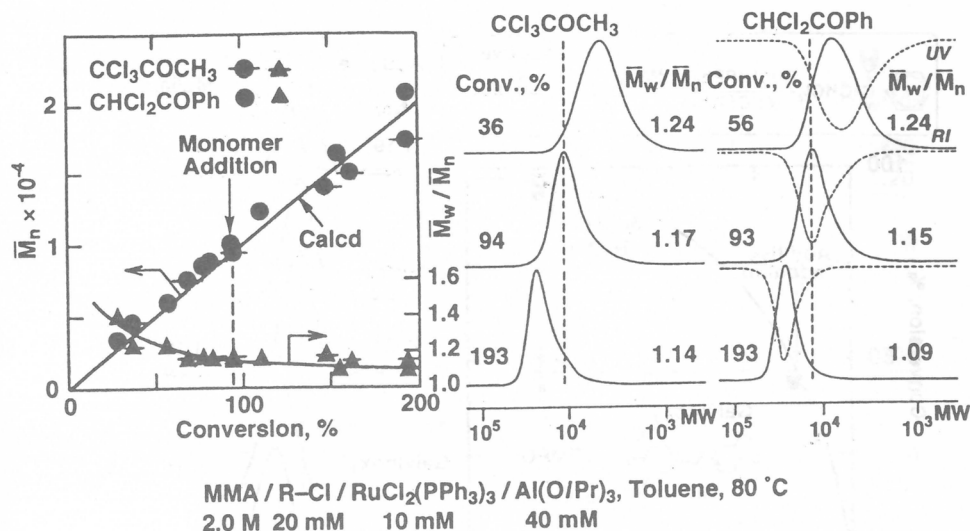


図1. ハロケトン開始剤とルテニウム錯体によるMMAのリビングラジカル重合 [5].

量的残存しており、ルテニウム錯体とアルミニウム化合物(ルイス酸)をモノマーと共に添加すると、再びリビング重合を開始することができる[8].

一方、図1の重合系に、生長末端に対して過剰の水あるいはアルコールを添加しても重合は全く影響されないが、ニトロキシラジカルなどの安定ラジカルにより完全に停止した(図3) [8]. この結果は、生長末端がラジカルであることを支持する。

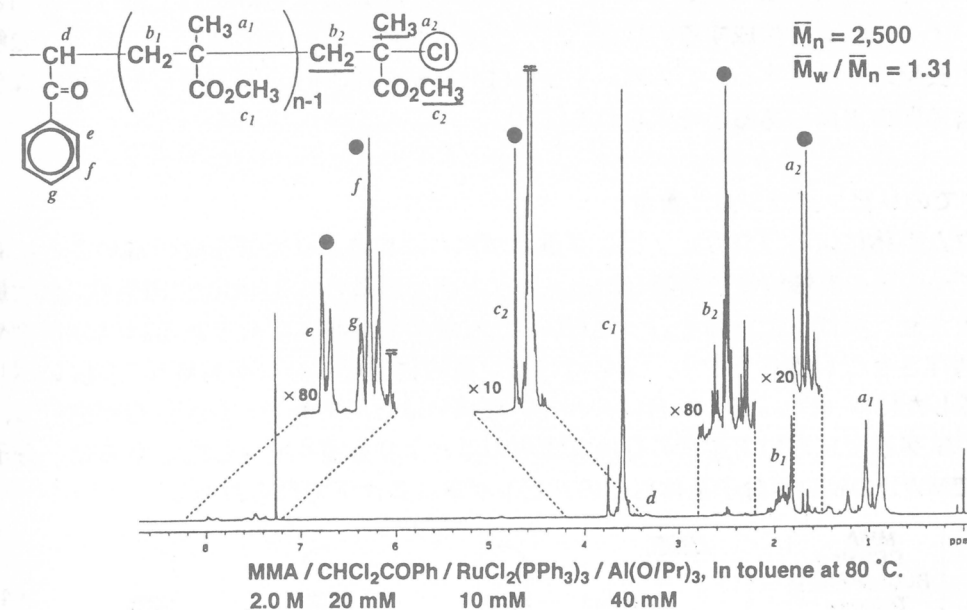


図2. リビングラジカル重合で生成したポリMMAの500MHz  $^1\text{H}$ -NMRスペクトル [6,7].

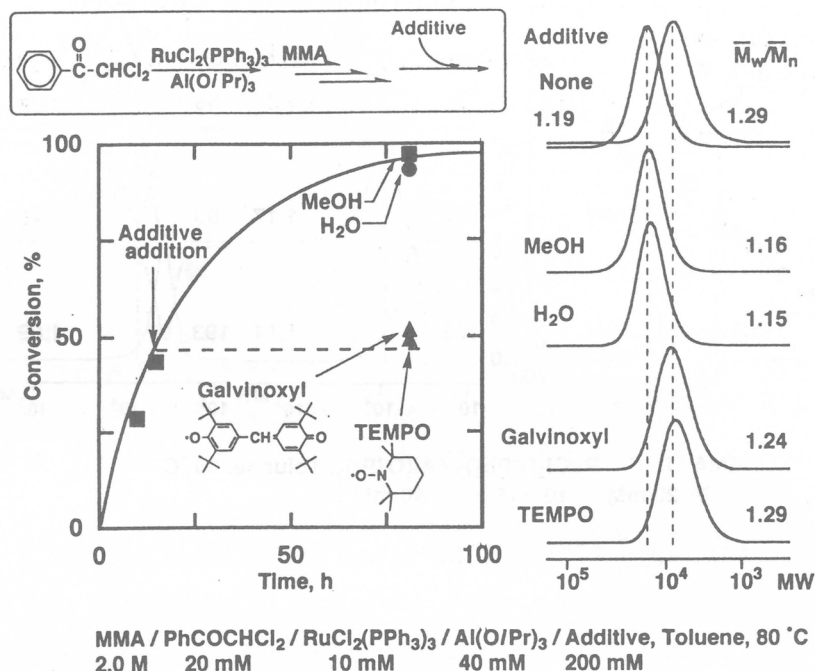
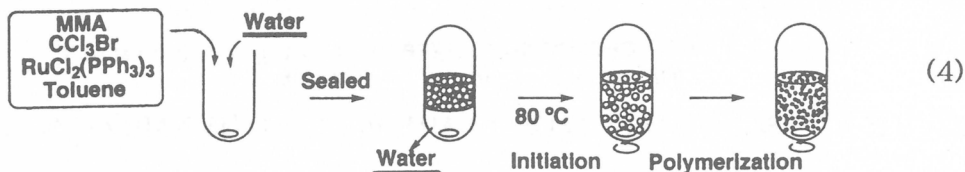


図 3. MMAのリビングラジカル重合に対する種々の停止剤の影響 [8].

以上から、式 3 に示すようにリビング重合が進行すると推定される。まず、開始剤の炭素-ハロゲン結合がルテニウム錯体によりラジカル的(等極的)に切断されて重合が開始される。ついで、これより生成する同様なハロゲン末端を持つdormant種のラジカルへの解離により生長反応が進行する。この際、生長種は共有結合性dormant末端と生長可能なラジカル末端の間の平衡にあると考えられる[7,8].

### 2.3. 水中でのリビングラジカル重合

ルテニウム錯体によるラジカルリビング重合が水の添加により影響を受けないことに着目して、ごく少量の有機溶媒に溶解したモノマーと開始剤系 [R-Cl/RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]を大量の水に分散させ、攪拌下で重合を行った(式 4)。大量の水があっても、あるいは分散剤や乳化剤を共存させない条件下でも、重合はほぼ定量的に進行し、しかもMWDの狭いポリマーが生成した[9]。また、この場合は、ルイス酸成分はなくてもリビング重合が進行し、しかも同じ試薬濃度において通常の有機溶媒中の重合よりも速く進行した。さらに、分子量約40万でMWDの狭い高分子量体もこのリビング重合条件下で得られた(図 4)。



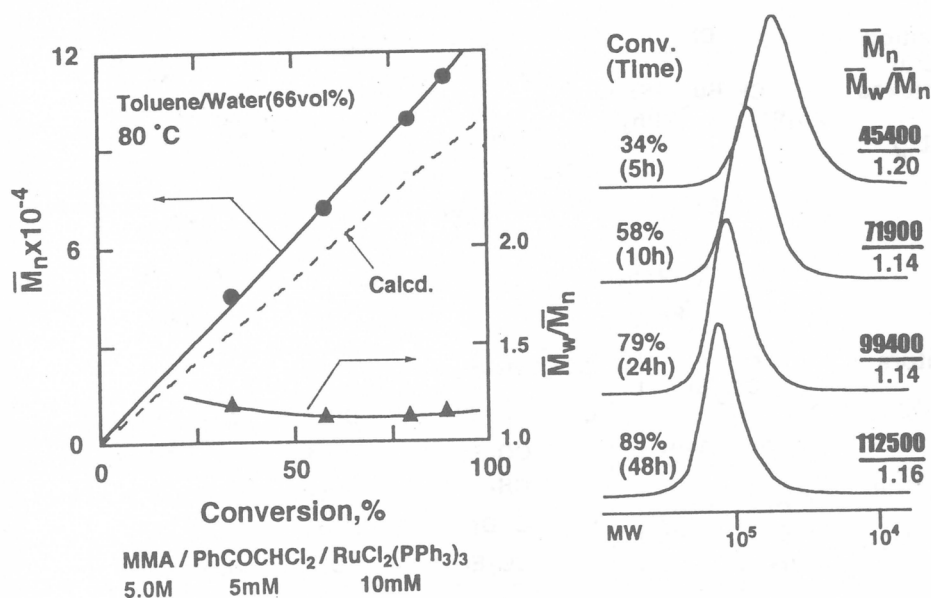


図4. 水中でのMMAのリビングラジカル重合—MWDの狭い高重合体の生成[9].

### 3. リビングラジカル重合系の設計

以上から、ルテニウム錯体を用いると、適当な条件でMMAのリビングラジカル重合が進行することが明らかとなった。これらの知見を一般化するために、開始剤系の設計および適用可能なモノマーの探索を行っている[1,6,7]。開始剤系は、上述のように、開始剤と遷移金属錯体からなる。図5に種々の開始剤系の例を、また図6に遷移金属錯体によるリビング重合が可能なモノマーの例を、それぞれまとめた。以下、これらの探索の結果を要約する。

#### 3.1. 開始剤

リビングラジカル重合の開始剤には、一般に遷移金属錯体の存在下でハロゲンを脱離させ、炭素ラジカルを生成できる化合物が用いられる[6]。当初用いられた四塩化炭素の他、図5に示すように、種々のハロゲン化炭化水素、ハロケトン、ハロエステル、などが多数用いられるようになっている。生成するラジカルがより安定なように、ラジカルが生成する炭素原子上に複数個のハロゲン、あるいはラジカルを安定化することのできるカルボニル基などを持つ化合物が多用される。また、MMAの二量体に形式的にハロゲン化水素を付加させた化合物も、リビング系でしばしばそうであるように、生成ラジカルが生長ラジカルと同一の構造を持つため有用である。

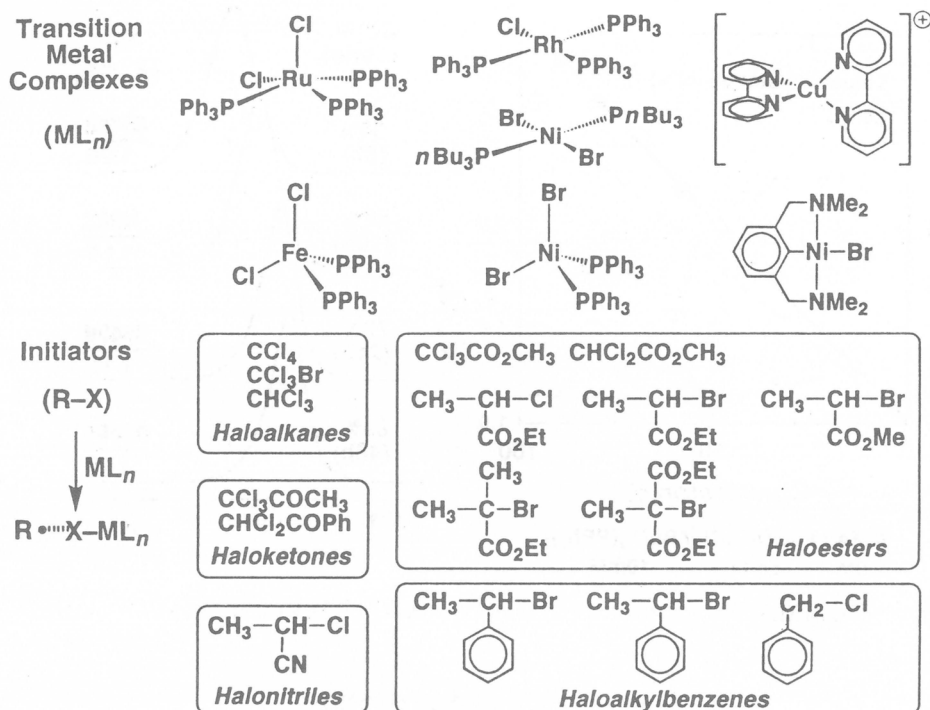


図5. リビングラジカル重合の開始剤系: 開始剤( $R-X$ )と遷移金属錯体( $ML_n$ ) [1,6,7].

### 3.2. 遷移金属錯体

リビングラジカル重合の遷移金属錯体として、8属遷移金属であるルテニウムの錯体が最初の用いられた [4,5]。その後の検討により、銅(I) [10]、ニッケル(II) [11,12]、鉄(II) [13]のハロゲン化物錯体が有効であることも明らかとなってきた(図5)。配位子としては、トリフェニルフォスフィンとビピリジル誘導体などが多用される。

式3からも推定されるように、リビングラジカル重合に使用可能なこれらの遷移金属錯体は、以下のような条件を満足する必要がある: (1) 開始剤のハロゲンと相互作用してラジカルを発生できるハロゲン親和力; (2) そのための2価と3価のような複数の酸化状態(原子価)を取りうること; (3) 一たん開始剤から受け取ったハロゲンを、再び放出して炭素ラジカルをハロゲン末端へと変換しうること。これらの条件に対して、まだ定量的な解釈は確立しておらず、今後の検討が必要である。

### 3.3. モノマー

図6に、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合がすでに見出されているモノマーの例をまとめた。MMA [4-6]以外にも、種々のメタクリル酸エステル [14]、アクリル酸エステル [14] が適用可能であり、また次項に示すようにスチレン誘導体のリビングラジカル重

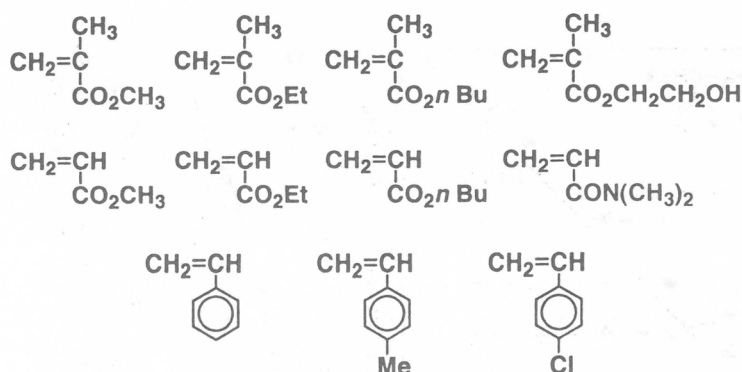


図6. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合の可能なビニルモノマー(1997年現在).

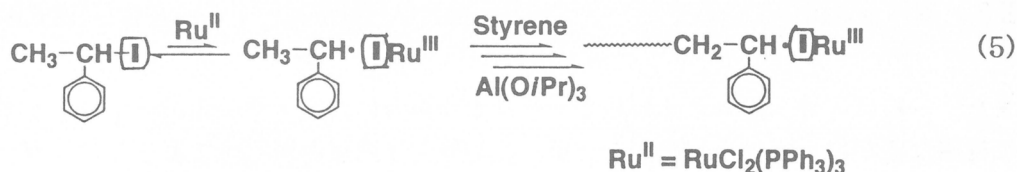
合も可能となってきた[15]。さらに、ルテニウム錯体による重合では、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル (HEMA)[16]あるいは*N,N*-ジメチルアミド(DMA)[17]など、極性官能基をもつモノマーのリビングラジカル重合も見出されている。

ニトロキシラジカルなどの安定ラジカルによるリビングラジカル重合においては、これまでに主としてスチレンの重合のみが報告されており、最近になってアクリル酸エステルの例が見られるが、メタクリル酸エステルには適用されておらず、この方法はモノマーへの適用範囲が限られているように見える[18]。

一方、遷移金属錯体によるリビング重合では、開始剤系が多成分であり、開始剤の構造、遷移金属錯体の金属、ハロゲン、配位子など多くの因子を、モノマーの構造と反応性などに応じて柔軟に変化させることができる。これが、図6のように比較的多種類のモノマーに適用可能な原因であろう。

### 3.4. スチレンのリビングラジカル重合

スチレンは、MMAに比べハロゲン末端が切断されにくいいため、ルテニウム錯体に対しては、よりラジカルとして脱離しやすいヨウ素を末端基に用いると、リビングラジカル重合が可能であることが明らかになってきた(式5)(図7)[15]。銅(I)錯体を用いる重合では、より狭い分布を持つポリマーも報告されている[10]。



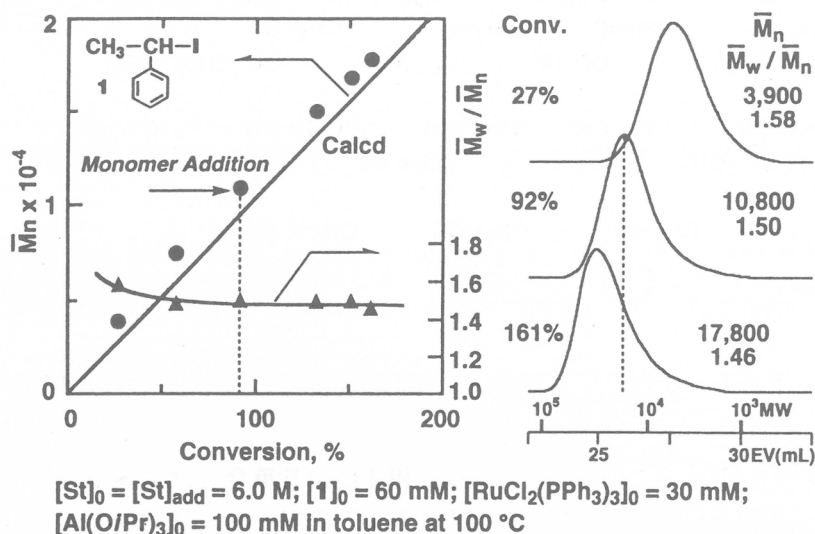


図7. ヨウ化物開始剤によるスチレンのリビングラジカル重合[15].

#### 4. リビングラジカル重合による高分子の精密合成

他の機構のリビング重合と同じく、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合を用いると、分子量と分子量分布のみならず、末端基などの所定の位置に官能基をもつ高分子、ブロック共重合体、多分岐・星型高分子などを精密に合成することが可能となる。図8にはそれらの例を模式的に示した。

##### Precision Polymer Synthesis

- Block Copolymers
- Random and Living Copolymers
- Star Polymers
- End-Functionalized Polymers

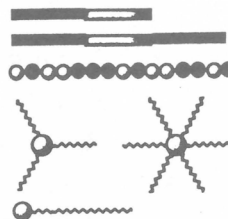


図8. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合における高分子の精密合成(模式図).

また、一般にイオン重合に比較して、ラジカル重合にはモノマー間の反応性と交差生長性に極端な差がないという特徴があるが、この傾向は遷移金属錯体によるリビングラジカル重合においても成り立つように見える[19]。たとえば、スチレンとMMAとを我々のルテニウム錯体による開始剤系で共重合した場合、両モノマーはほぼ同一の速度で消費され(azeotropic共重合)、ランダム共重合体を生成する。しかもこれらの重合においても、交差生長が頻繁に進行するにもかかわらず、生長末端は長寿命であり、リビング単独重合と

同様な分子量の規制が可能であることも明らかになりつつある。この特徴を利用すると、各セグメントが組成の異なるランダム共重合体である「ランダム・ブロック共重合体」を合成することもできる[20]。

## 文 献

1. リビングラジカル重合に関する最近の総説: (a) M. Sawamoto, M. Kamigaito, *Trends Polym. Sci.*, **4**, 371 (1996). (b) 山田文一郎, 高分子, **45**, 676 (1996). (c) M. Sawamoto, M. Kamigaito, in *Polymer Synthesis*, A.-D. Schlüter, ed., John Wiley, New York, in press.
2. リビング重合に関する最近の総説: (a) O. W. Webster, *Science*, **251**, 887 (1991). (b) M. Sawamoto, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 111 (1991). (c) T. Aida, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 469 (1994).
3. 澤本光男, 高分子, **46**, 印刷中 (1997).
4. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
5. T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996).
6. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Tetrahedron*, in press (1997).
7. M. Sawamoto, M. Kamigaito, Recent Advances in *Free Radical Polymerization*, ACS Symp. Ser., in press (1997).
8. T. Nishikawa, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 3244 (1997).
9. T. Nishikawa, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, submitted.
10. J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995); *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995).
11. (a) C. Granel, Ph. Dubois, R. Jérôme, Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **29**, 8576 (1996).
12. H. Uegaki, K. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 3249 (1997).
13. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997).
14. Y. Kotani, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 6979 (1996).



15. 小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子学会予稿集, **45**, 1143 (1996).
16. 渡辺和也, 西川朋孝, 松山陸宏, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子学会予稿集, **46** (2), 148 (IPe047) (1997).
17. 妹尾将秀, 小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子学会予稿集, **46** (7), 2B13 (1997).
18. (a) 総説: M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 66 (1994). (b) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 5316 (1993).
19. 小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子学会予稿集, **46** (2), 148 (IPd048) (1997).
20. 小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子学会予稿集, **46** (7), 2B14 (1997).

# 光で見る高分子ナノ超薄膜の姿

伊藤 紳三郎 ・ 山本 雅英

S. Ito M. Yamamoto

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

## 1. はじめに

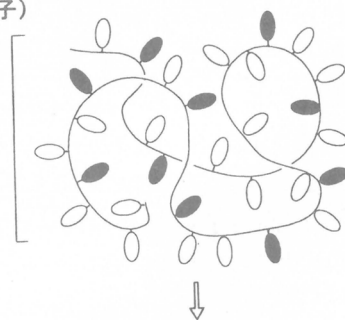
ナノメートル ( $10^{-9}\text{m}$ ) のサイズで構造を制御することが、無機、有機を問わず様々な分野で盛んに研究されている。材料の物理的あるいは化学的性質を分子のレベルで理解し、その知識に基づいてより高度な機能を発現させるためには、ナノスケールでの精密な構造の制御が必要となる。われわれは高分子の新たな機能と展開を目指すという立場から、高分子超薄膜のナノ構造の構築と、その設計された構造下における光機能の制御の研究に取り組んできた<sup>1)</sup>。

ここでいう超薄膜とは厚さが 1 nm という、分子の世界では極限に近い薄膜である。図 1 に模式的に示したように、溶液中あるいはバルク中で糸まりとなり、直径が数 10 nm もある巨大分子である高分子が、界面の働きによって厚さがわずか 1 nm の超薄膜になる。高分子鎖のコンホメーションを考えると信じ難いことであるが、現実にはそのような現象が起こり、超薄膜が形成されるということが広く知られるようになってきた。高分子が水面上で単分子膜を形成することは 40 年以上も前に報告されており、それ自体は新しい現象ではない<sup>2)</sup>。しかし、水面上に形成された高分子単分子膜が固体基板上に引き上げられ、超薄膜となることは、近年になって明らかにされてきたことである<sup>3)</sup>。適切な界面現象を利用することにより、高分子はモノマー単位で界面に束縛されて擬 2 次元膜となる。これを基板に移すことで、単分子層膜や、任意の膜厚や配列をもつ累積多層膜とすることができる。

界面における高分子超薄膜の構造・物性を調べ、既知の 3 次元の高分子科学との比較を行いながら、その特徴を明らかにすることは、高分子の新たな基礎科学の一分野として重要なことである。本講演会ではすでに、高分子超薄膜を用いた光プロセスの制御について何度か報告してきたが<sup>4)</sup>、今回はより基礎に戻って、界面における高分子超薄膜のナノ構造を光学的手法によって明らかにした結果について報告したい。

巨大分子 (高分子)

数 10 nm



高分子超薄膜

1 nm



図 1 高分子超薄膜形成過程の模式図

## 2. 気水界面における高分子単分子膜の構造

水面上で高分子単分子膜がとる形態については、以前より表面圧-面積曲線をもとに議論されてきた。図2は表面圧-面積曲線の一例を示したもので、この曲線は0.01 wt% 程度の高分子希薄溶液を純水面上に展開し、表面圧をモニターしながら水面積を小さく（圧縮）することによって測定される<sup>2)</sup>。図2aはポリ（エチルメタクリレート）の表面圧-面積曲線である。面積が大きい間は表面圧はゼロであり、モノマーユニットが2次元で最密充填されたときの面積である  $0.2 \text{ nm}^2 \text{ unit}^{-1}$  付近で急に上昇を始め、やがて膜が崩壊するまで上昇を続ける。このような表面圧の挙動により、高分子が単分子膜を作るものの凝縮性が強いいため、図3のように、水面上に展開直後から海島構造をとっているものと考えられる。したがって、圧縮によって自由水面がなくなるとともに表面圧が急に上昇することになる。このような膜を凝縮性膜と呼ぶ。一方、同種の高分子でありながらメチル基が1個少ないだけのポリ（エチルアクリレート）では図2bのような表面圧-面積曲線が観測される。この高分子の場合は広い面積から徐々に表面圧が上昇して崩壊に至る。これは高分子鎖の親水性が強いため、分子鎖が水面上で熱運動しながら広がった形態をとっているためと考えられる。このような単分子膜を拡張性膜と呼ぶ。これまでにLB膜として固体基板上に累積された単分子膜はほとんどが凝縮性膜を与える。均一な製膜性と安定な累積性を得るためには、高分子鎖間での凝縮性が膜の柔軟性を失わない程度に適度に強いことが必要と思われる。

水面上に展開された高分子単分子膜の凝集構造とその性質は、基板に移し取られた超薄膜の品位を決定する重要な因子である。前述のように、固体基板に累積できるほとんどの高分子単分子膜は水面上で凝縮性膜となる。この様子はブリュースター角顕微鏡（BAM）で直接観察するこ

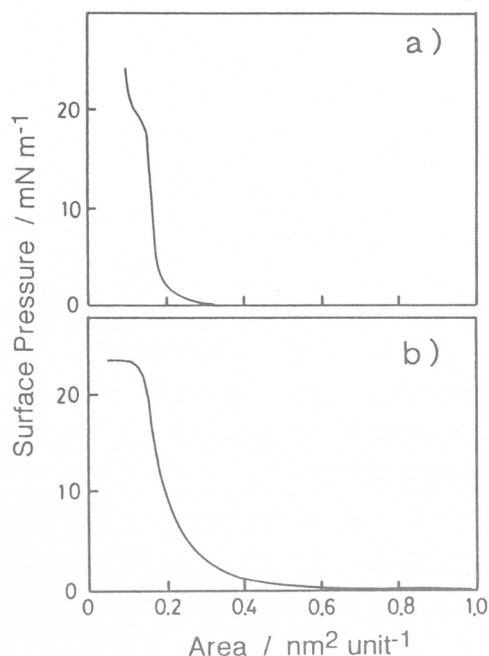


図2 高分子の表面圧-面積曲線<sup>2)</sup>  
 a)凝縮性のポリ（エチルメタクリレート） b)拡張性のポリ（エチルアクリレート）。

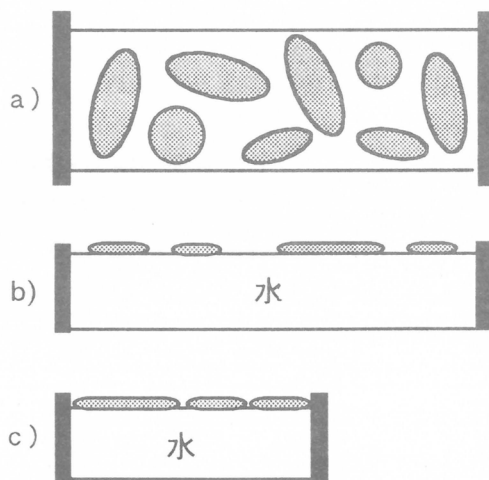


図3 a) b)凝縮性単分子膜の水面上での海島構造と c)圧縮による均一膜の形成。

とができる。一般に厚さが1 nmの膜の光学像を得ることはコントラストがつかないため極めて難しい。固体基板の上に引き上げられた膜については電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡が使えるが、水面上で「その場観察」するためには、これまで蛍光色素をラベルして蛍光顕微鏡で観察するしか方法がなかった。この方法では蛍光色素を導入できる試料が限られ、しかも、色素が観測系を乱すという不安がある。近年、BAMがフランスとドイツのグループで独自に開発され、広範な単分子膜について膜構造をその場観察することが可能になった<sup>5,6)</sup>。我々の研究室でもこの顕微鏡を自作し、高分子単分子膜の構造物性の評価に役立てている<sup>7)</sup>。簡単にその原理を述べると、屈折率  $n_0$  の媒体（この場合は空気なので  $n_0 = 1.00$ ）から屈折率  $n_2$  の媒体（ここでは水  $n_2 = 1.33$ ）にp偏光が角度  $\theta_0$  で入射すると、その反射率  $R_p$  はよく知られた Fresnel 式により次のように与えられる。

$$R_p = \tan^2(\theta_0 - \theta_2) / \tan^2(\theta_0 + \theta_2) \quad (1)$$

ここで  $\theta_0$ ,  $\theta_2$  は光の入射角と水中への出射角である。ここでもし入射角  $\theta_0$  がブリュースター角という臨界角  $\theta_B$  と等しくなると、

$$\theta_0 = \theta_B = \tan^{-1}(n_2/n_0) \quad (2)$$

Snell の式より

$$\theta_0 + \theta_2 = \pi/2 \quad (3)$$

となって、(1)式の反射率  $R_p$  はゼロになる。 $R_p$  の入射角依存性を(1)式により計算して、対数プロットしたのが図4である。この図より、ブリュースター角は空気-水界面でHe-Neレーザー光 ( $\lambda = 632.8$  nm) を入射させると  $53.1^\circ$  になることがわかる。このとき反射光を観測していると視野は暗黒になる。しかしながら、もし水面上に厚さがわずか1 nmでも有機薄膜が存在すると、

その屈折率  $n_1$  は1.5程度あるの  
で、水の屈折率とは大きく異なり、  
ブリュースター角の条件が崩れる。  
図4の破線では1 nmの膜の存在で  
 $R_p = 10^{-6}$ とわずかながら反射光が得られることが分かる。以上の事実は、水面上にレーザーのp偏光を  $53.1^\circ$  で入射させ、その反射光を顕微鏡に導いて観測すると、超薄膜が暗黒の視野の中に白く浮かび上がって

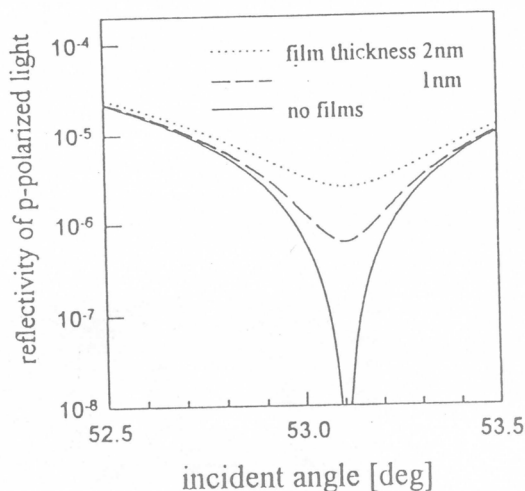


図4 空気-水界面における光反射率の入射角依存性（p偏光）。

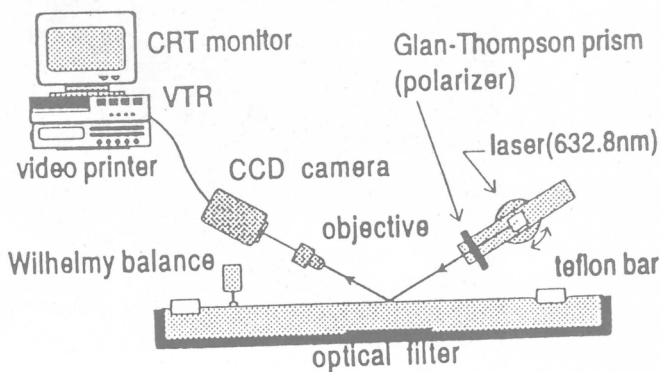


図5 BAMの装置図。

試料としてポリビニルドデカナール (PVD) を用いた。

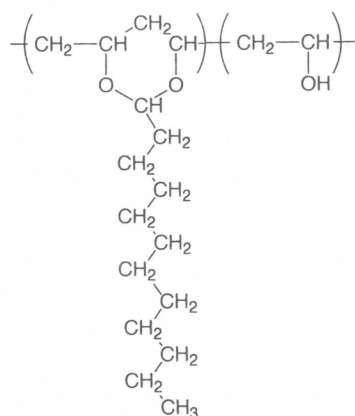


Figure 1 consists of four panels (1-4) showing the distribution of  $^{14}\text{C}$ -labeled amino acids in the brain of a larva. Panels 1 and 2 show the head region, while 3 and 4 show the tail region. A 0.5 mm scale bar is present in panels 3 and 4.

図6 PVDのBAM像。 a)圧縮過程、 b)拡張過程。

像の中で亀裂のように見える黒い部分が反射率0の水面で、残りの白い部分が単分子膜に相当する。レーザー光の強度が中心部ほど強いため、周辺部が相対的に暗くなって見えるが、膜内の光反射率は一定であり、この膜が均一な単分子層膜であることがわかる。また水面に広がった単分子膜と水面との境界線は、いかにも柔らかそうな丸みを帯びた形状をしている。図6aで示したように圧縮にとまって、1から4のように刻々と形を変えながら融合し、やがて均一な膜となる。逆に図6bのように引き離すと、1から4のように変形しながら分裂する。これは高粘性な液体的挙動であり、低分子に見られる硬い結晶性の膜とは全く異なる性質である。このように、結晶質でないアモルファス的な高分子であるからこそ、欠陥の少ない、均一な膜が基板上に形成されることになる。高分子でも側鎖の長いポリ（オクタデシルメタクリレート）のような単分子膜は側鎖間の凝集力が強すぎて、硬い水面膜を形成する。そのような単分子膜をBAMで観察すると、流水が浮かんでいるような鋭角的な外縁をもつ大きなドメイン像が得られ、各ドメインは圧縮しても変形しない。高い表面圧まで圧縮することによって均一膜となるが、このような硬い膜は累積性が悪く、均一な累積膜を得ることは難しい。PVDのように高粘性ではあるが、柔軟性のある凝縮性の膜が良好な累積性を与え、ピンホールの少ない良質の超薄膜になることが分かる。

これまでの研究の過程で明らかになってきた高分子超薄膜の特徴を低分子のそれと比較すると以下のように考えられる。

- 1) 膜厚が低分子LB膜の $1/2-1/5$ と薄いため、層間で起こる反応を制御しやすい。
- 2) 機能基を膜内に均一に分散できることにより、高効率の反応を達成できる。
- 3) 高分子の優れた製膜性により、ピンホールやクラックのような構造欠陥の少ない膜ができる。
- 4) 様々な化学修飾が可能なことから、良好な累積性を保ったまま機能化に向けた分子設計が行える。
- 5) 耐熱、耐久性など構造安定性に優れている。

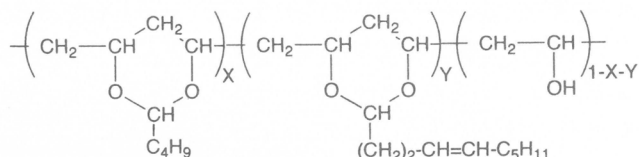
一方、高分子膜の欠点としては、結晶性に基づく低分子LB膜のように原子レベルでの規則構造は期待できないことが挙げられる。しかしながら高分子超薄膜はより大きな分子レベルでの均一性において優れており、様々な機能化を考える上では、低分子LB膜が実現不可能であった性能を発揮しうる材料である。これらの特徴の多くは高分子のアモルファス性に基づくものであり、高分子材料のもつ優れた特徴が超薄膜にも活かされた結果、これまでの低分子とは全く異なるナノ材料を与えるということが分かった。

### 3. 累積膜の電子顕微鏡観察

上述のように水面上に形成された単分子膜を固体基板に移しとることによって、任意の順序、膜厚で固体累積膜を作製できる。このようにして作製された多層膜が実際にナノスケールでの構造を保持しているかどうかを証明することが次に必要である。低分子LB膜では金属イオンを含むため層構造の評価法として、小角X線散乱(SAXS)を用いることができ、層間距離や構造安定性をもとめる実験が行われてきた。しかし、我々が興味

をもつアモルファス高分子の超薄膜では層間での電子密度の変化が少なく、明瞭な回折を示さない。そこで、この節で述べるように透過電子顕微鏡による層構造の直接観察を行った<sup>8)</sup>。

電子顕微鏡観察を目的として、ポリビニルペンタナール (PVP) を合成した。また、その側鎖の一部に不飽和 2 重結合をもつ PVP-D も合成した。



PVP-D はオスミウムにより染色することができる。累積膜の断面を観測するため、厚さ 200  $\mu\text{m}$  程度の厚い PMMA のキャスト膜を作製し、これを基板として用いた。ガラス基板やシリコンウエハーではマイクロトームにより薄片を作れないためである。この上に図 7 に示したように 60 層の多層累積膜(1 層の厚さは約 1 nm)を作製した。断面を観察する場合、電子顕微鏡の分解能が約 10 nm であることを考え、10 層を累積単位とした。まず、10 層の染色されない PVP を PMMA 基板に乗せ、この上に 10 層の染色される PVP-D を、さらに 20 層の PVP をスペーサーとし、さらに 10 層の PVP-D を乗せて、最後に保護層として 10 層の PVP を累積した。このようにして作製された合計 60 層からなる高分子超薄膜をオスミウム染色した後、エポキシ樹脂で包み、硬化させた。これをマイクロトームで厚さ 50 nm の薄片として、その断面を TEM で観察したのが図 7 である。11 ~ 20 層と 41 ~ 50 層にはオスミウム染色できる単分子膜を累積したため、PMMA とエポキシ樹脂との界面には、約 10 nm の線幅をもつ 2 本の線が 20 nm の間隔で観測された。このように所期の構造が固体膜中で保たれていることを直接観察により実証することができた。

|                |           |
|----------------|-----------|
| PVP            | 10 layers |
| PVP-D          | 10 layers |
| PVP            | 20 layers |
| PVP-D          | 10 layers |
| PVP            | 10 layers |
| PMMA Cast Film |           |

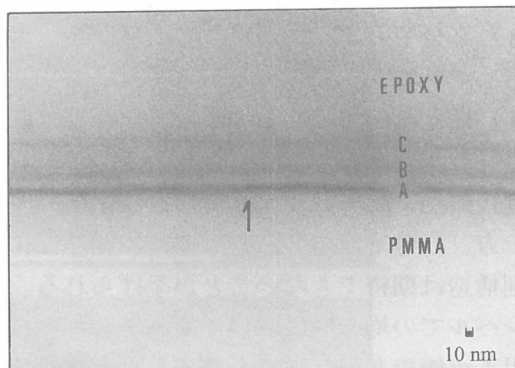


図 7 高分子多層膜の断面の TEM 像(下)とその累積構造(上)。図中矢印の A は PMMA 基板と薄膜との界面、B、C は PVP-D の 10 層膜。

#### 4. 蛍光法によるナノ構造の定量解析

前節の電子顕微鏡観察により、多層累積構造が少なくとも 10 nm のスケールで作製され



ていることが証明されたが、1層単位のリノスケールではどの程度の精度で構造が保たれているのか．．．これを証明することが次の課題である。われわれはリノ構造の評価法として蛍光プローブをもちいたエネルギー移動法を採用した<sup>9)</sup>。蛍光現象は局所環境を鋭敏に反映する高速現象であり、かつ微弱な測定が可能であるため、空間的にも時間的にも極めて高感度な構造解析法となりうる。極めて限られた空間に局在している微量の分子から発せられる蛍光でも、十分な感度で捉えることができるため、高分子超薄膜の研究に蛍光法は恰好の手法となる<sup>10)</sup>。

蛍光プローブ間で起こる励起エネルギー移動現象はナノメートル域の分子間距離により鋭敏に変化する。このため移動速度を解析することにより、層間距離や距離分布を定量的にもとめることができる<sup>11)</sup>。励起エネルギーのドナー(D)基からアクセプター(A)基へのエネルギー移動速度 $k_T$ は、Försterにより理論的に次のようにもとめられている。

$$k_T = (1/\tau_D) (R_0/r)^6 \quad (4)$$

ここで $\tau_D$ はDの励起寿命、 $r$ はD-A間の距離、 $R_0$ はFörster半径と呼ばれるエネルギー移動の活性半径であり、D、Aのペアーによってスペクトル的に決定される定数である。 $R_0$ の値は数nmであることが多いので、 $k_T$ はナノスケールの範囲で $r$ の-6乗に依存して大きく変化することになる。これにより、ナノスケールの「物差し」としてエネルギー移動現象を利用することができる。

エネルギー移動法によるリノ構造評価のため、3種類のポリ(ビニルオクタナール)(PVO)を合成した。蛍光プローブを導入しないPVOと、ドナーとしてフェナントレン基(P)をラベルしたPVO-P、アクセプターとしてアントラセン基(A)を導入したPVO-Aの3種である。それらの分子構造や組成を図8に示した。これらの高分子溶液をおのおの別途に水面展開し、単分子膜として順次石英基板の上に累積して、図9のような層

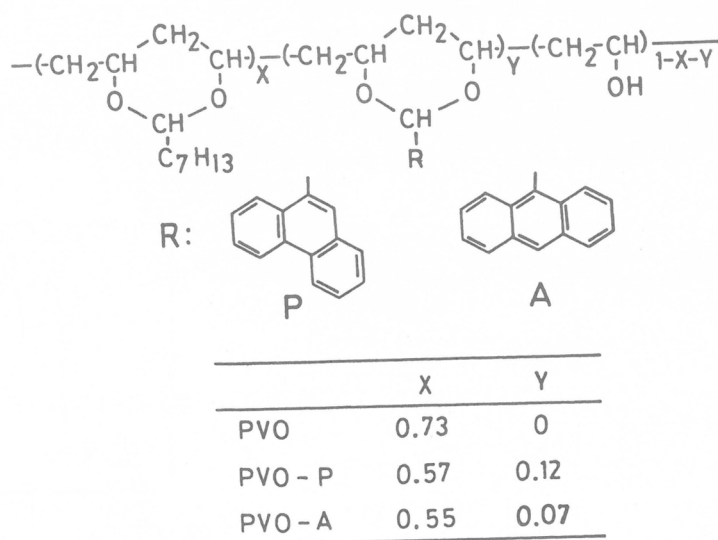


図8 エネルギードナー(P)、アクセプター(A)を導入したPVOの分子構造と組成。



構造が期待される超薄膜を作製した。ここでPVO-PとPVO-Aの層は2層でありそれらの層はn層のPVOで離されている。全層数を18層にしたので、膜の厚さは18 nmとなる。nの数を変えることで、P-A間のエネルギー移動効率を自由に調節することができる。このような試料を今後 PnA と呼ぶことにする。

Pを選択励起すると、Pの電子励起エネルギーは数nm離れたAへ移動することができる。その様子は蛍光スペクトルでのP蛍光とA蛍光の比率としてモニターされる。図10はnを変化させていくつかの試料でPを298 nmで選択励起したときに観測される蛍光スペクトルである。350-370 nmの蛍光ピークはドナーであるPの発光、400 - 450 nmの蛍光ピークはアクセプターであるAの発光である。nが小さくなるにしたがってPの蛍光が減少し、それに代わって、Aの発光が大きくなる。両者の距離が短くなるにつれて、PからAへのエネルギー移動が効率よく起こることを示している。この結果は人工的なナノ層構造によりエネルギー移動効率を制御できることを示すと同時に、超薄膜の内部構造が累積手順から予想されたとおりに形成されていることも示している。

ドナー蛍光の時間分解測定を行うと、直接的にエネルギー移動速度が評価できるので、より定量的に層間距離や距離の分布をもとめることができる。そこでエネルギー移動速度の理論解析のための構造モデルを設定し、計算機シミュレーションにより実験との比較を行った。

Dipole-dipole 相互作用の理論にしたがって、(4)式を個々のDとAの分子に適用する。i番目のDからj番目のAへのエネルギー移動速度 $k_{Tij}$ はD-A間距離 $r_{ij}$ に依存し、

$$k_{Tij} = (1/\tau_0)(R_0/r_{ij})^6 \quad (5)$$

で与えられる。図11のように層間に配置されたDとAの集合を考えると、 $D_i$ が置かれた環境でのエネルギー移動速度は周辺にある全Aへの移動速度の和として

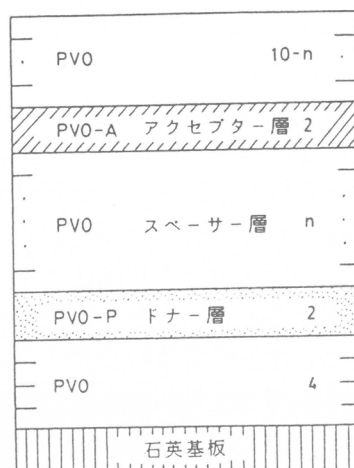


図9 エネルギー移動測定用試料の累積層構造。

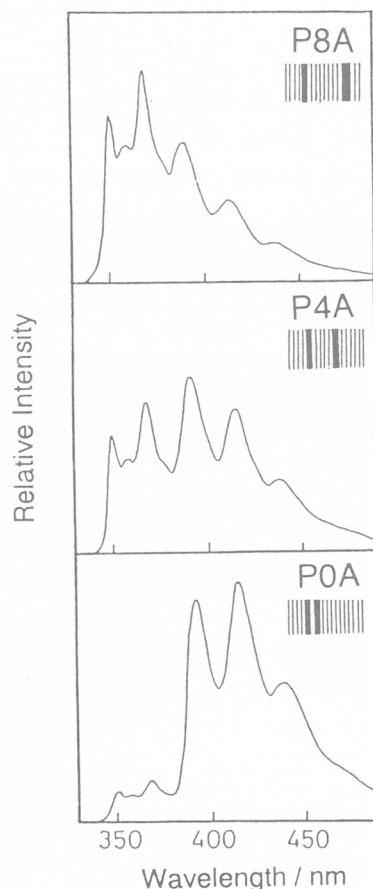


図10 PnA膜の蛍光スペクトル。

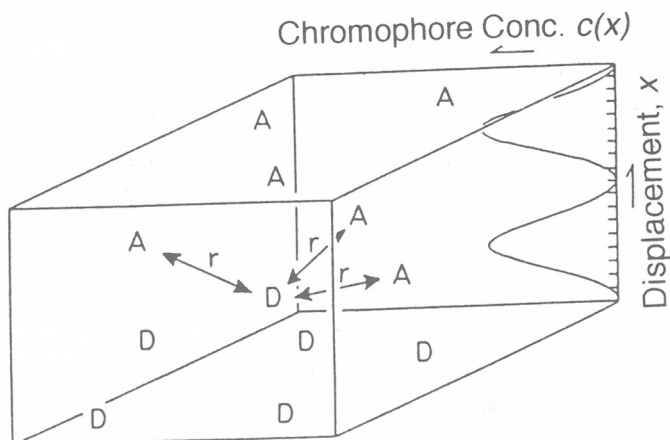


図 11 膜内における DA 基間の距離分布。

$$k_{Ti} = (1/\tau_0) \sum_j (R_0/r_{ij})^6 \quad (6)$$

となり、 $D_i$  の励起状態の生存確率の時間変化  $p_i(t)$  は

$$p_i(t) = \exp(-t/\tau_0 - k_{Ti}t) \quad (7)$$

で与えられる。観測される系内に存在する  $n_D$  個の  $D$  について集団平均をとると  $p(t)$  は

$$p(t) = (1/n_D) \sum_i p_i(t) \quad (8)$$

となり、これは  $D$  蛍光の時間減衰として実測することができる。いま図 11 で模式的に示したように層間の距離に分布（乱れ）が存在するとすると、その分布は(9)式のようなガウス分布で表すのが最も妥当と考えられる。

$$c(x) = (c_0/\sigma(2\pi)^{1/2}) \exp(-(x-x_0)^2/2\sigma^2) \quad (9)$$

ここで  $c(x)$  は変位  $x$  での  $D$  または  $A$  の濃度、 $\sigma^2$  は分散であり、層の乱れの程度を表す。このように  $\sigma$  を変数として、エネルギー移動効率や  $D$  蛍光の時間減衰を表すことができる。任意の分布に従って  $D$  及び  $A$  の配置を計算機上で与え、その時のエネルギー

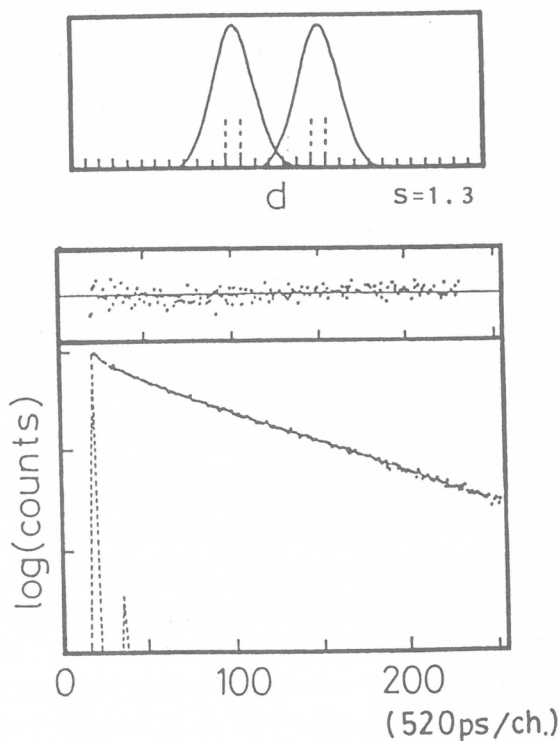


図 12 a) P4A 試料における DA 層の距離分布と b) 蛍光時間減衰。

移動現象を理論予測することができるため、蛍光測定によりナノ構造を検証することができる。

ピコ秒光パルスにより D を選択励起して、D 蛍光の時間減衰を測定した例を図 12 に示す。実測される蛍光時間減衰である(8)式と、これを与える構造モデルである(9)式を用いて定量的に D-A 間距離とその分布を求めることができた。図 12b には P4A の試料の蛍光時間減衰が示されている。標準偏差  $\sigma$  を変数として(8)式の理論曲線と時間減衰とを  $\chi^2$  最小 2 乗法により fitting させると、実線のような良い一致が得られ、これから図 12a のような膜中での層分布が求められた。図中横軸は膜の厚さ方向の位置を表しており、点線は蛍光プローブをもつ PVO-P と PVO-A の 2 層が累積された位置である。プローブ層が元来 2 nm の厚みをもつことを考えると、 $\sigma = 1.3$  nm の標準偏差は、超薄膜の内部構造に若干の乱れがあるものの、累積の手順にしたがって所定の位置にナノ構造が構築されていることを示している。

以上のように、高分子超薄膜のナノ構造を用いてエネルギー移動現象を制御することが可能となった。さらに詳細にそのプロセスを解析することにより、これまで累積手順により推定されていたナノスケールの積層構造を実証するとともに、膜構造の乱れまでも解析できることが示された。

## 5. おわりに

ここでは主に高分子超薄膜の集合構造とその制御を光測定により明らかにした最近の研究について紹介した。高分子単分子膜から作製された超薄膜が適当な分子設計によりナノ構造を安定に保持し、様々な機能を賦与できる材料として利用しうることが示された。将来のナノテクノロジー分野の一翼を担う有機材料として、高分子超薄膜が活躍するものと期待される。また、超薄膜の物性は、機能材料において実用上非常に重要な役割を担っている界面・表面の問題と深く関わっている。界面・表面は未知の部分が多く取り残されている擬 2 次元の世界であり、そのような低次元系における高分子科学という新しい研究分野として、高分子超薄膜の研究の進展が望まれる。

## 文 献

- 1) a) S. Ito, H. Okubo, S. Ohmori, M. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **179**, 445 (1989).  
b) S. Ohmori, S. Ito, and M. Yamamoto, *Macromolecules*, **23**, 4047 (1990).  
c) M. Yamamoto, S. Ito, S. Ohmori, "Photochemical Processes in Organized Molecular Systems", ed. by K. Honda, Elsevier (1991), p.329.  
d) 山本雅英、伊藤紳三郎、繊維学会誌、**51**, 144 (1995)  
e) S. Ito, M. Yamamoto, "*New Macromolecular Architecture and Functions*", ed by M. Kamachi, A. Nakamura, Springer, (1996), p.127.
- 2) D. J. Crisp, "*Surface Phenomena in Chemistry and Biology*", ed by J. F. Danielli, K. G. A. Pankhurst, A. C. Riddiford, Pergamon (1958).

- 3) a) R. H. Tredgold, C. S. Winter, *J. Phys. D., Appl. Phys.*, **15**, L55 (1982)  
 b) R. H. Tredgold, *Thin Solid Films*, **152**, 223 (1987).  
 c) G. Wegner, *thin Solid Films*, **216**, 105 (1992).
- 4) a) 山本雅英、伊藤紳三郎、大森智、日本化学繊維研究所講演集、**47**, 45 (1990).  
 b) 山本雅英、伊藤紳三郎、菅野公一、日本化学繊維研究所講演集、**49**, 1 (1992).  
 c) 山本雅英、伊藤紳三郎、上野貴由、日本化学繊維研究所講演集、**50**, 59 (1993).
- 5) D. Hönl, D. Möbius, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4590 (1991).
- 6) S. Henon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 936 (1991).
- 7) a) N. Sato, S. Ito, M. Yamamoto, *Polym. J.*, **28**, 784 (1996).  
 b) N. Sato, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, submitted.
- 8) S. Ito, K. Kawano, M. Yamamoto, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromolecules*, **28**, 3736 (1995).
- 9) S. Ohmori, S. Ito, and M. Yamamoto, *Macromolecules*, **24**, 2377 (1991).
- 10) a) M. Yamamoto, S. Ito, S. Ohmori, "Photochemical Processes in Organized Molecular Systems", ed by N. Mataga, T. Okada, H. Masuhara, Elsevier (1992), p.443 .  
 b) 伊藤紳三郎、山本雅英、表面、**32**, 784 (1994).  
 c) 山本雅英、伊藤紳三郎、高分子、**43**, 444 (1994).
- 11) a) S. Ito, T. Ueno, M. Yamamoto, *Thin Solid Films*, **211**, 614 (1992).  
 b) T. Ueno, S. Ito, S. Ohmori, Y. Onogi, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 7150 (1992).  
 c) T. Hayashi, T. Okuyama, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **27**, 2270 (1994).  
 d) M. Yamamoto, K. Kawano, T. Okuyama, T. Hayashi, and S. Ito, *Proc. Japan Acad.*, **70**, Ser. B, 121 (1994).



# ビニロン繊維の現状と今後の展望

竹上智康

T. Takegami

株式会社 クラレ

## 1. はじめに

繊維工業は工業化の先駆となる分野であり、我が国に於いても繊維工業がいち早く近代工業として確立され、長らく日本経済発展の原動力となってきた。しかし現在では、全工業出荷額に占める割合も、全輸出額に占める割合も、大きく低下し、かつては世界市場で繊維製品の重要な供給者であった立場が一変し、今や完全に輸入超過の巨大な市場となっている。

現在、繊維産業にあっては、①事業のグローバル化、②国内空洞化対策として高度不可価値化による非価格競争力の更なる強化、を中心として事業の再構築を推進している。

当社が生産しているビニロン繊維は、最も早くに工業化された合成繊維の一つである。一時期、全方位展開を目指したが、むしろその特異な性能・機能が改めて市場で認識され、今でもキラリと光る合成繊維の価値、地位を特定分野で確保している。

本報では、前述した非価格競争力素材の一例として当社におけるビニロン繊維の現状と将来展望について紹介する。

## 2. ビニロンの企業化とその展開

ビニロン（ポリビニールアルコール繊維）は、京都大学の桜田博士を中心に繊維化の研究が進められ、1939年に「合成一号」として発表された。（＜表-1＞「合成繊維の発明年次」参照）その後数社が工業化に向け検討したが、クラレ（当時の倉敷レイヨン）が1950年に世界で初めて本格的な工業生産を開始した。（＜表-2＞「合成繊維工業化年次」参照）

当初、ビニロンは天然繊維である綿の代替素材として、衣料、漁網、ロープ等汎用な用途への展開が試みられ需要も拡大の一途をたどった。その中でも、特に昭和30年代にはビニロンの持つ強力を生かした「ビニロン学生服」がヒットし、広く消費者にビニロンの存在が認知された。

しかし1970年代前半より＜図-1＞「主要化学繊維の国内生産量推移」に示すように、ナイロン・ポリエステル・アクリルの所謂三大合成繊維が台頭し、物性・機能が平均的に優れるポリエステルが衣料・資材分野に、耐磨耗性や耐疲労性に優れるナイロンがタイヤコードなど工業資材分野や衣料分野に、アクリルがウール代替として衣料・寝装・カーペット分野に、それぞれ需要を拡大していった。

一方、ビニロンはこれら三大合成繊維に市場を明け渡しつつも、高強力、高弾性率、親水性、耐候性などの特徴を生かして、＜表－３＞に示すように水産分野では海苔養殖網・ロープ、農業資材分野では寒冷紗、衣料分野では消防服・作業服などの特殊衣料など特化した用途への展開を進めてきた。

特に近年、環境問題から脱アスベスト化が進む欧州を中心に需要が拡大するＦＲＣ用途（コンクリート補強）や、「補強盛り土工法」に使用されるジオグリッド等の土木・建築資材用途、無水銀アルカリ乾電池用紙セパレーター等に使用される紙・不織布用途、自動車オイルブレーキホース等のゴム資材用途などの工業資材分野に於いて需要を拡大しており、バブル崩壊後の景気後退という環境下にあっても堅実な需要を確保している。

（＜図－２＞「ビニロンの産資・衣料別消費量比較」参照）

### 3. ビニロン新規展開分野の具体例について

#### 1) ＦＲＣ（Fiber Reinforced Cement）

アスベストは、従来セメントに混合し建材用スレート製造に大量に使用されてきたが、近年、アスベストが体内に入ることによる発ガン性の問題が指摘され、１９９１年にドイツではアスベストの使用が禁止された。それ以降他のＥＣ諸国でも禁止の方向にあり、日本でも既に業界の自主規制が実施されている。

ビニロンは、耐アルカリ性、高強力、高弾性率、高耐久性等の特性に加え、セメントとの接着性に優れるため、アクリル等の素材との競争に打ち勝ちスレート用アスベスト代替素材としては最も有望との評価を獲得しつつある。（＜図－３＞「各種繊維補強セメントシートの曲げテスト」、＜図－４＞「繊維の耐久性テスト」参照）

更に、ＦＲＣはアスベスト代替用途のみならず、トンネル内や崖崩れ防止のためのセメント補強材としての用途へも展開しつつあり、当分野でのビニロンの需要は益々拡大している。（＜表－４＞「セメント補強用ビニロン」参照）

#### 2) ジオグリッド

現在、ＪＲをはじめとした鉄道会社では鉄道用地確保のため、ネット状の補強材を使用した「補強盛り土工法」による建設工事の施工件数が増加しつつある。（＜図－５＞「ＲＲ土工法施工例」参照）

この補強材として、ビニロンと特殊樹脂を複合化したジオグリッドが使用されている。コンクリートや石灰等の耐アルカリ性に優れたビニロンは、ジオグリッドに最適な素材であり、「補強盛り土工法」の施工件数増加に伴い、今後大いに需要拡大が望まれるものと確信する。（＜図－６＞「Ｊグリッドの強度・仕様」参照）

### 3)FRP

ビニロンはFRP用途の開拓も進んでいる。土木・建築用途では、鉄筋に代わるコンクリート補強材として<図-7>に示すようなビニロン使用FRPロッドが開発されており、軽くて錆びない特性から、業界から注目を集めている。

### 4)オイルブレーキホース

自動車に使用されているオイルブレーキホースは、高耐圧と同時にブレーキ踏力を100%ブレーキパッドに伝えることが要求される。(＜表-5＞「オイルブレーキホースの要求性能と繊維材料の関係」参照)

この機能を発揮させるためにブレーキホースには、膨張が最小限に抑えられる高強力・低伸度、耐熱寸法安定性等の機能を持った素材が使用されている。(＜図-8＞「オイルブレーキホース図」参照)

ビニロンはこの要求品質に対して高い評価を受け、米国のビック3や国内自動車メーカー等へ納入されており、今後の需要増が見込まれる。

### 5)紙・不織布

ビニロンは従来より紙・不織布への展開を行っているが、最近特に注目されるものとして乾電池向けのビニロンセパレーター紙がある。(＜図-9＞「乾電池断面図」参照)  
これは環境問題から実現が望まれていた水銀ゼロのアルカリ電池に不可欠な素材である。

このセパレーター紙には、耐アルカリ性・高吸液性等の特殊な性能が要求されるが、ビニロンはこれに対応した高い品質をもつことが乾電池メーカーに認められ、採用されている。(＜表-6＞「各種セパレーター用繊維の吸液性と耐アルカリ性」参照)

今後、アルカリ乾電池の無水銀化は時代の趨勢であり、ますますビニロンセパレーターの需要は拡大すると確信する。

### 6)難燃ビニロン

ビニロンに難燃剤を混入させた難燃ビニロンは、燃焼性の尺度を示す限界酸素指数(LOI値)が30~33で、有機繊維ではトップレベルの難燃性を持つ上に、メルトドリップしない特徴を持っており、作業服等の特殊衣料や、機能重視分野の毛布やシーツを中心に需要が拡大している。(＜図-10＞「難燃ビニロン バイナールの特徴」参照)

### 4. 今後の展望

今春、当社が発表した新合成繊維「クラロンK-II」は、各種PVA系ポリマーを主原料とした新しい合成繊維製造システムで作り出される繊維であり、将来ビニロンの枠を大きく拡大・発展させることを確信している。



<表-1> 世界合成繊維発明年次

|      |                  |                   |      |                                           |
|------|------------------|-------------------|------|-------------------------------------------|
| 1931 | ペッツェーウー<br>(PCU) | ポリ塩化ビニル<br>(合成繊維) | ドイツ  | ポリ塩化ビニル                                   |
| "    | ジントフィル           | ポリビニル<br>アルコール    | "    | ポリビニルアルコール<br>(水溶性)                       |
| 1934 | PC 繊維            | ポリ塩化ビニル           | "    | 後塩化ポリ塩化ビニル                                |
| 1936 | ナイロン             | ポリアミド             | 米国   | ヘキサメチレンジアミン<br>とアジピン酸の重縮合物                |
| "    | ビニヨン             | ポリ塩化ビニル           | "    | 塩化ビニル、酢酸ビニル<br>共重合物                       |
| 1937 | サラン              | ポリ塩化ビニリ<br>デン     | "    | 塩化ビニリデン、塩化ビ<br>ニル共重合物                     |
| 1939 | ビニロン             | ポリビニル<br>アルコール    | 日本   | ポリビニルアルコール<br>(耐熱水性)                      |
| 1940 | ベルロンL            | ポリアミド             | ドイツ  | $\epsilon$ -カプロラクタム開環<br>重合物              |
| "    | ベルロンT            | "                 | "    | ヘキサメチレンジアミン<br>とアジピン酸の重縮合物                |
| "    | ベルロンU            | ポリウレタン            | "    | テトラメチレンジイソシ<br>アナートとブタンジオール<br>付加重合物      |
| "    | ボルラン             | "                 | 日本   | テトラメチレンジイソシ<br>アナートとヘキサメチレ<br>ングリコール付加重合物 |
| 1941 | テリレン             | ポリエステル            | 英国   | エチレングリコール・テ<br>レフタレート酸重縮合物                |
| "    | ロービル             | ポリ塩化ビニル           | フランス | ポリ塩化ビニル                                   |
| "    | アミラン             | ポリアミド             | 日本   | $\epsilon$ -カプロラクタム開環<br>重合物              |
| "    | シンセン             | ポリアクリル            | "    | ポリアクリロニトリル                                |

(引用:「合成繊維と複合系紡績」 小岩,コロナ社 35年)

<表-2>合成繊維工業化年次  
(日本)

| 西暦   | 工業化                                                                                             |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1938 | 米国 ナイロン発表                                                                                       |
| 1945 | (終戦)<br>アセテート生産開始(47)                                                                           |
| 1950 | ビニロン生産開始(50)<br>ナイロン生産開始(51)<br>アクリル生産本格化(57~59)<br>ポリエステル生産開始(58)                              |
| 1960 | ポリプロピレン生産開始(62~63)<br>後発ポリエステル生産開始(63~67)<br>ポリクラーラ生産開始(67)<br>ベンソエート生産開始(68)<br>プロミックス生産開始(68) |
| 1970 |                                                                                                 |
| 1980 |                                                                                                 |
|      | アラミド繊維「テクノーラ」生産開始(87)                                                                           |
| 1990 |                                                                                                 |
|      | クラロンK-II生産開始予定(98)                                                                              |

＜表－３＞ビニロンの特徴と用途

| 特徴              | 用途                  |
|-----------------|---------------------|
| 高強度、高接着性、耐アルカリ性 | セメント補強繊維            |
| 親水性             | 紙、不織布、海苔養殖網         |
| 耐候性、保温性         | 寒冷紗などの農業用被覆材        |
| 高強度、高接着性、加工性    | 帆布、ホース、ベルト、ルーフィング材料 |
| 水溶性             | 紙バインダー、ケミカルレース      |

＜表－４＞セメント補強用ビニロン

| 用途                  | タイプ         | 形態                                   | 物 性              |                              |                  |
|---------------------|-------------|--------------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|
|                     |             |                                      | 繊維直径<br>μ (デニール) | 引張り強度<br>kg/ mm <sup>2</sup> | 引張り弾性率<br>kg/ mm |
| 抄 造 用               | RH 182      | ショートカット<br>ファイバー                     | 14 (1.8)         | 150                          | 3700             |
|                     | RHH 182     | "                                    | 14 (1.8)         | 200                          | 4900             |
|                     | RHU 182     | "                                    | 14 (1.8)         | 230                          | 6000             |
|                     | RH 022      | "                                    | 5 (0.2)          | 160                          | 3500             |
| モルタル<br>コンクリート<br>用 | RK 1502     | "                                    | 43 (15)          | 100                          | 2200             |
|                     | RHS 182     | マルチFil 収束糸<br>(1800d/1000f)          |                  | 110                          | 2300             |
|                     | RF35002     | モノフィラメント<br>200 (350)                |                  | 93                           | 3100             |
|                     | RF150002    | 偏平モノフィラメント<br>720X240(1500)          |                  | 90                           | 3000             |
|                     |             | 長径× 短径                               |                  |                              |                  |
|                     | #1010       | メッシュ1800X1800<br>1/cm× 1/cm          | 径糸、稜糸にRHS182を使用。 |                              |                  |
|                     | ビニロン<br>マット | モノフィラメント<br>マット 500g/ m <sup>2</sup> | RF150002を使用。     |                              |                  |

＜表－５＞オイルブレーキホースの要求性能と繊維材料の関係

| ホース性能   | 繊維特性     | ビニロン | レーヨン | ポリエステル | ナイロン |                               |
|---------|----------|------|------|--------|------|-------------------------------|
| 耐圧力     | 高強度、低伸度  | ◎    | △    | ○      | ○    | ◎：優良<br>○：良<br>△：やや不良<br>×：不良 |
| 低膨張性    | 高ヤング率    | ◎    | ◎    | ○      | ×    |                               |
| 耐熱老化性   | ゴム中耐熱性   | ○    | △    | ◎      | ◎    |                               |
| 耐ブレーキ液性 | 耐glycol性 | ○    | ○    | ×      | ◎    |                               |
| 耐疲労性＊   | 耐疲労性     | ◎    | △    | ○      | ◎    | ＊ホイップテスト                      |
| 接着性     | 接着性      | ◎    | ◎    | △      | ◎    |                               |
| 熱安定性    | 乾熱収縮率☆   | ◎    | ◎    | △      | ×    | ☆１５０℃                         |
| 総合判定    |          | ◎    | ○    | △      | ×    |                               |

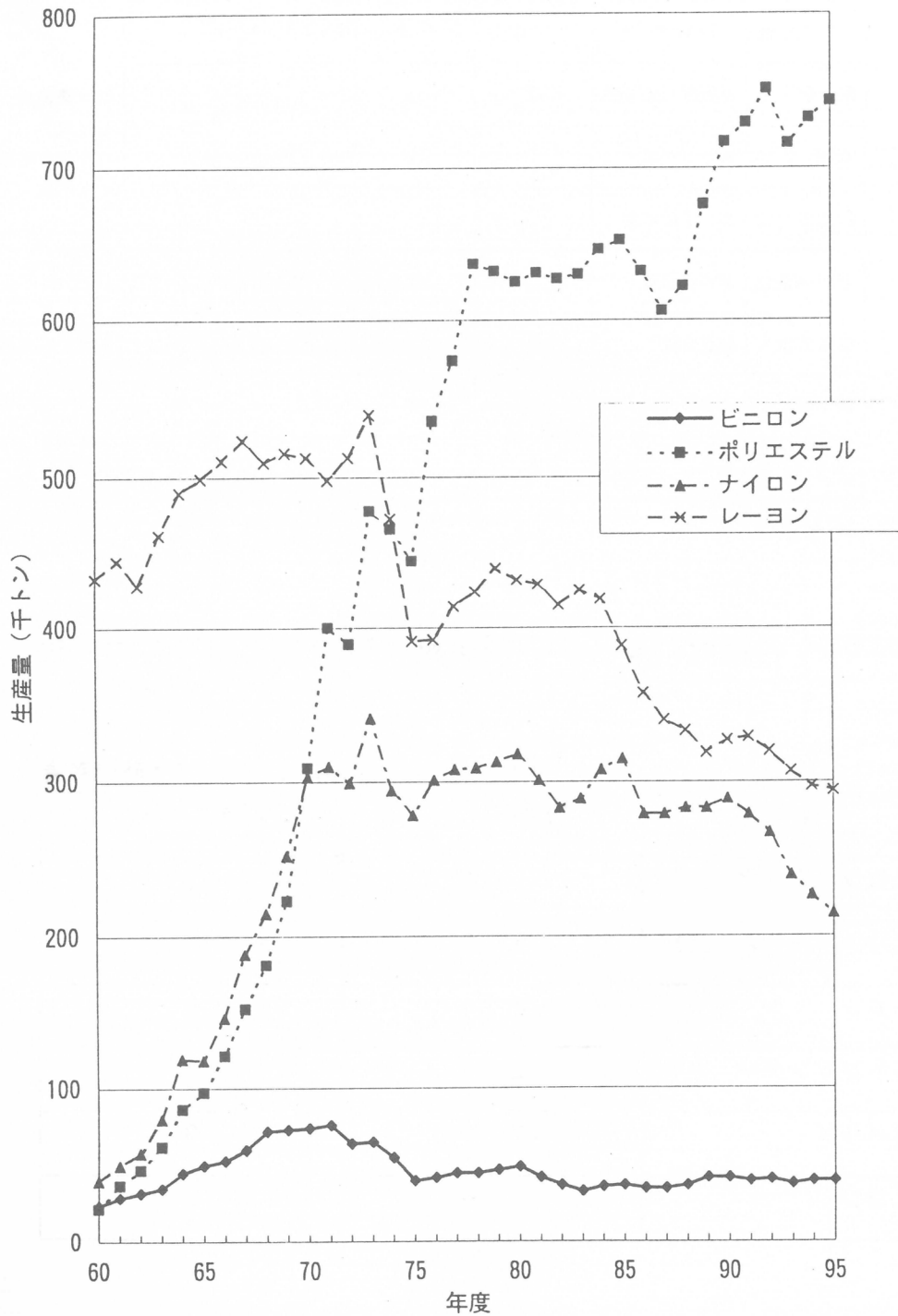
＜表－６＞ 各種セパレーター用繊維の吸液性と耐アルカリ性

３５％ＫＯＨ水溶液に４５℃×２４時間浸漬

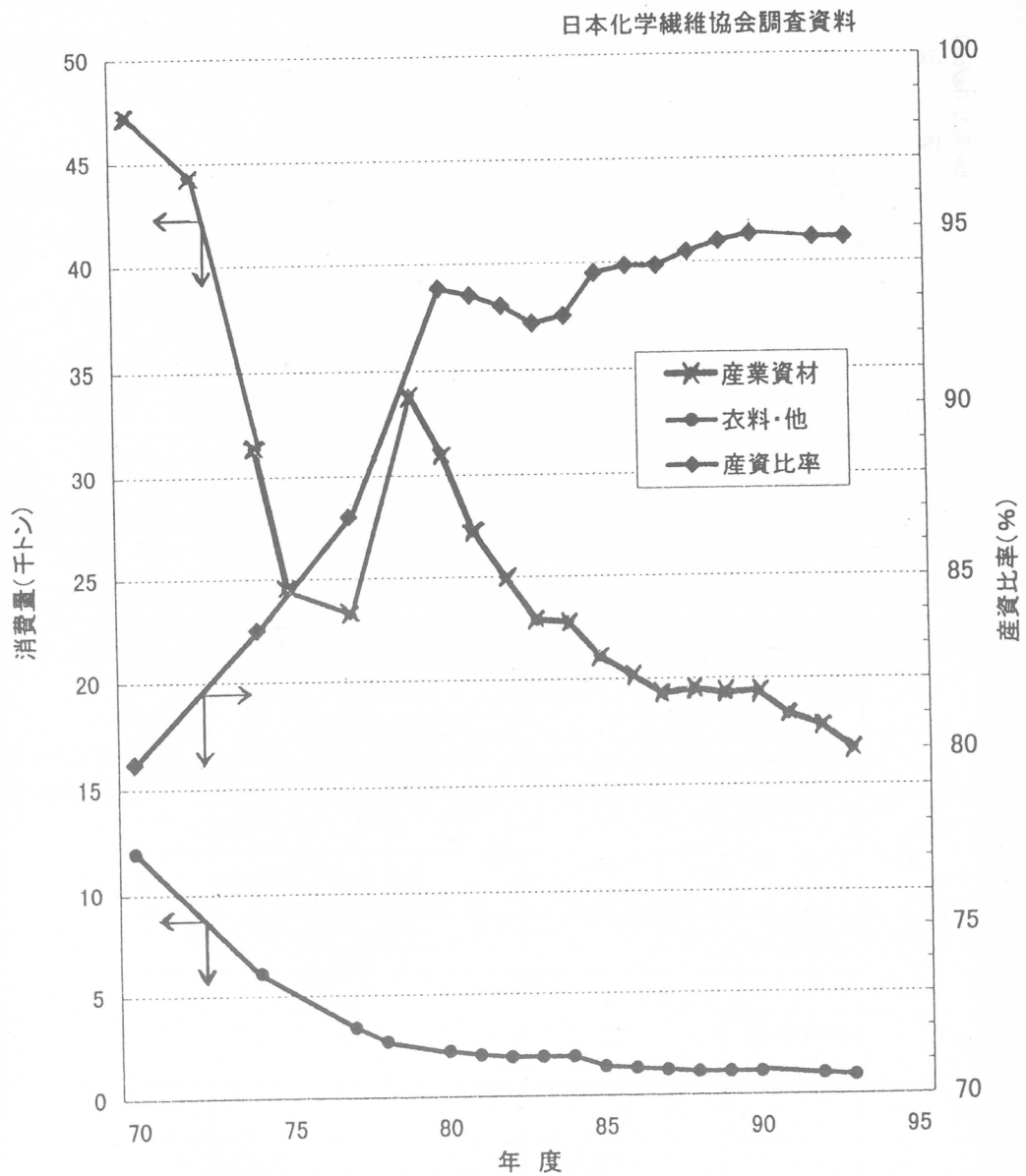
| 繊維          | 吸液率（％） | 減量率（％） |
|-------------|--------|--------|
| ビニロン（ＦＡ化品）  | ５０     | ２      |
| ビニロン（未ＦＡ化品） | １２０    | ５      |
| レーヨン        | ２３０    | ８      |
| コットンリントー    | ２２０    | ８      |
| 木材パルプ       | ２２０    | ９      |
| ビニオン        | ９      | ３      |

<図-1> 主要化学繊維の国内生産量推移

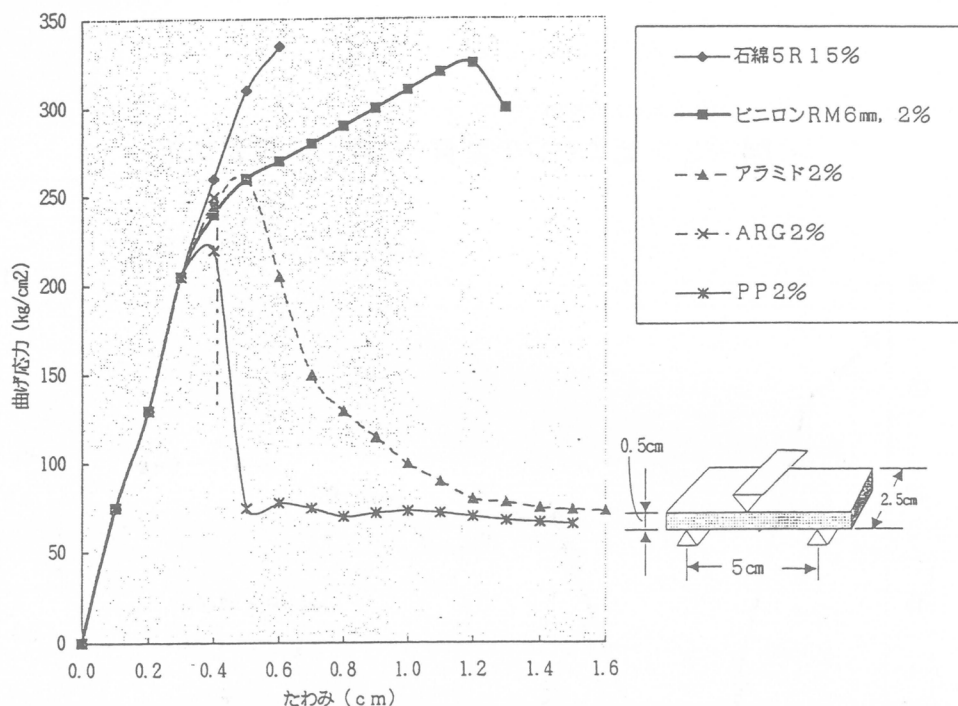
日本化学繊維協会調査資料



<図-2> ビニロンの産資・衣料別消費量比較

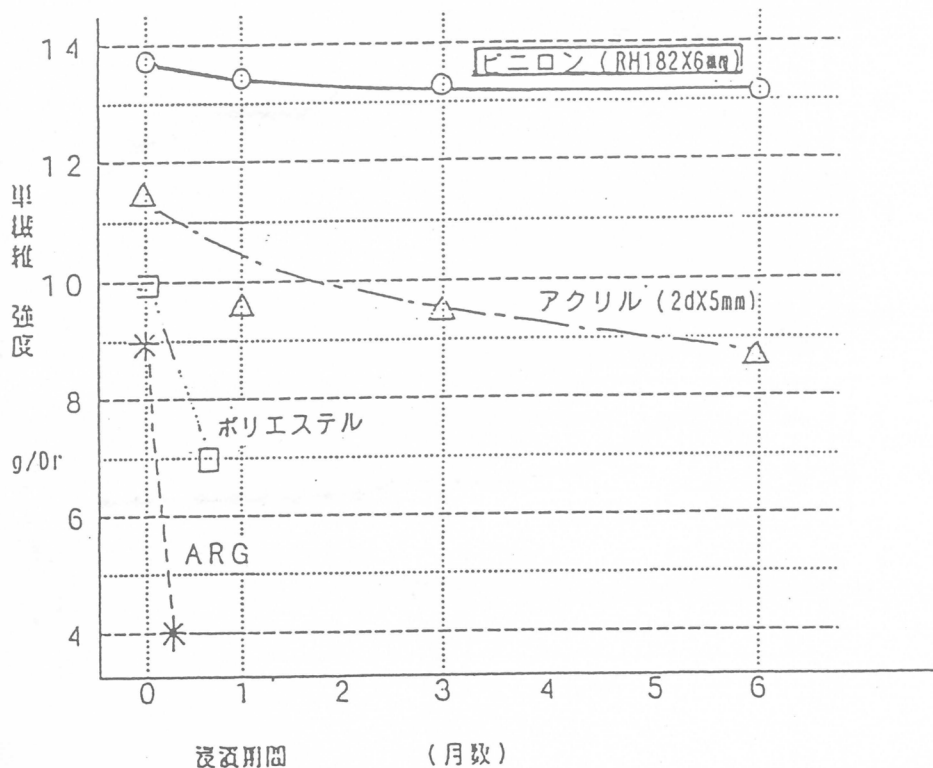


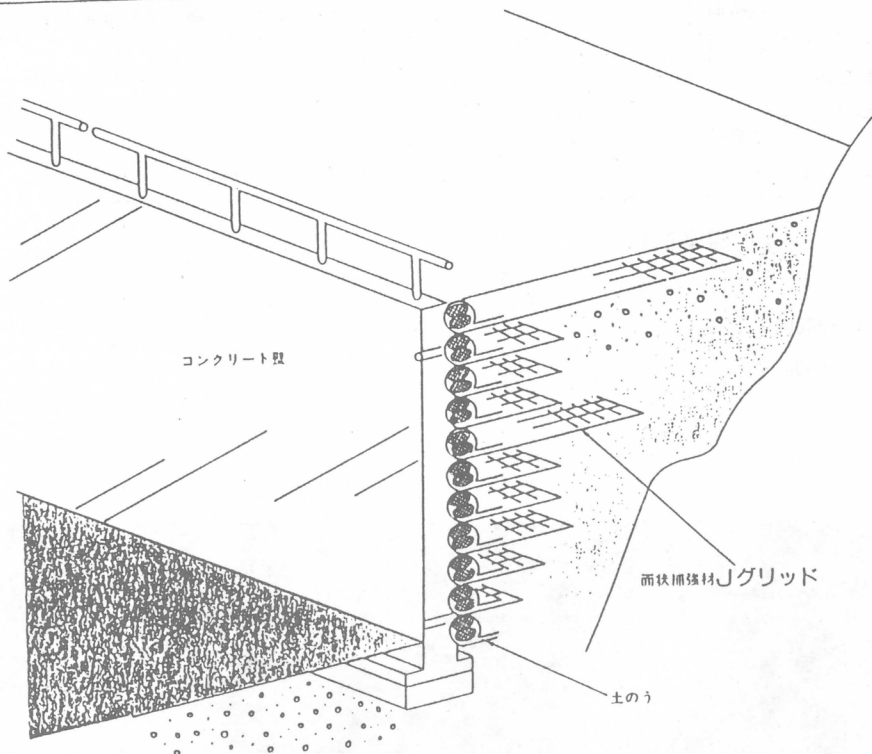
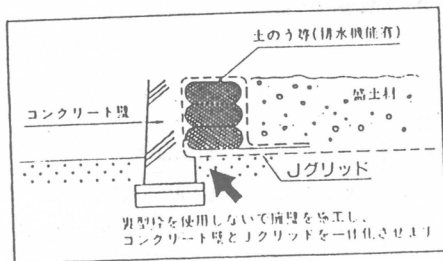
<図-3> 各種繊維補強セメントシートの曲げテスト



<図-4> 繊維糸の耐久性テスト

60℃セメント液浸漬  
 無緊張 (Cut Fiber)





< 図 - 5 > RRR工法施工例



<図-6> Jグリッドの強度・仕様

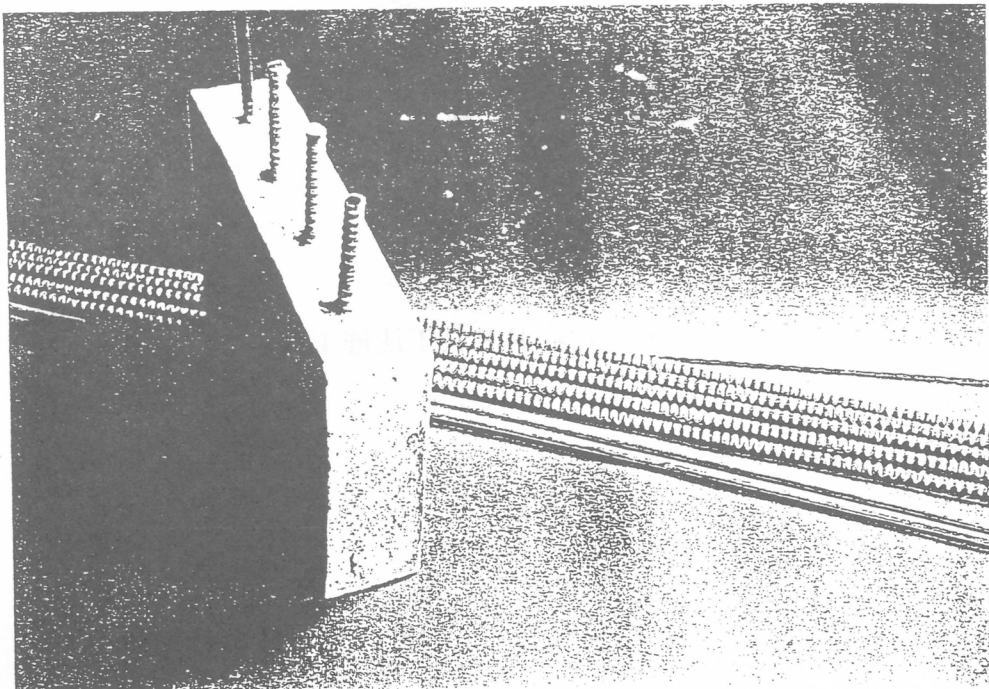
■Jグリッド®の設計強度

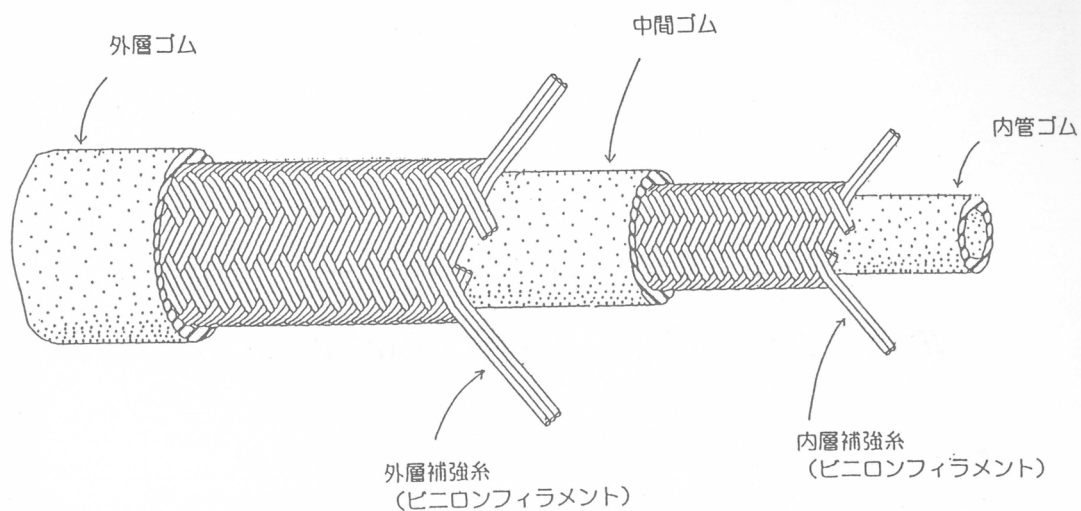
| 項目       | 名称  | KJV-3000 | KJV-6000 | 備 考               |
|----------|-----|----------|----------|-------------------|
| 設計基準破断強度 |     | 3.1tf/m  | 6.0tf/m  | 引張強度              |
| 低減係数     | 常 時 | 0.6      | 0.6      | 耐アルカリ、施工時の破損、クリープ |
|          | 一 時 | 0.9      | 0.9      | 耐アルカリ、施工時の破損、列車荷重 |
|          | 地震時 | 0.9      | 0.9      | 耐アルカリ、施工時の破損、瞬時荷重 |
| 設計破断強度   | 常 時 | 1.8tf/m  | 3.6tf/m  |                   |
|          | 一 時 | 2.7tf/m  | 5.4tf/m  |                   |
|          | 地震時 | 2.7tf/m  | 5.4tf/m  |                   |
| バ ネ 値    |     | 20tf/m   | 50tf/m   | 壁面工応力計算用          |

■Jグリッド®の標準仕様

| 名 称      | 使用繊維 | 重量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 目 合<br>(mm) | 幅<br>(m) | ロール長<br>(m) |
|----------|------|---------------------------|-------------|----------|-------------|
| KJV-3000 | ビニロン | 200                       | 20×20       | 2        | 50          |
| KJV-6000 | ビニロン | 320                       | 20×20       | 2        | 50          |

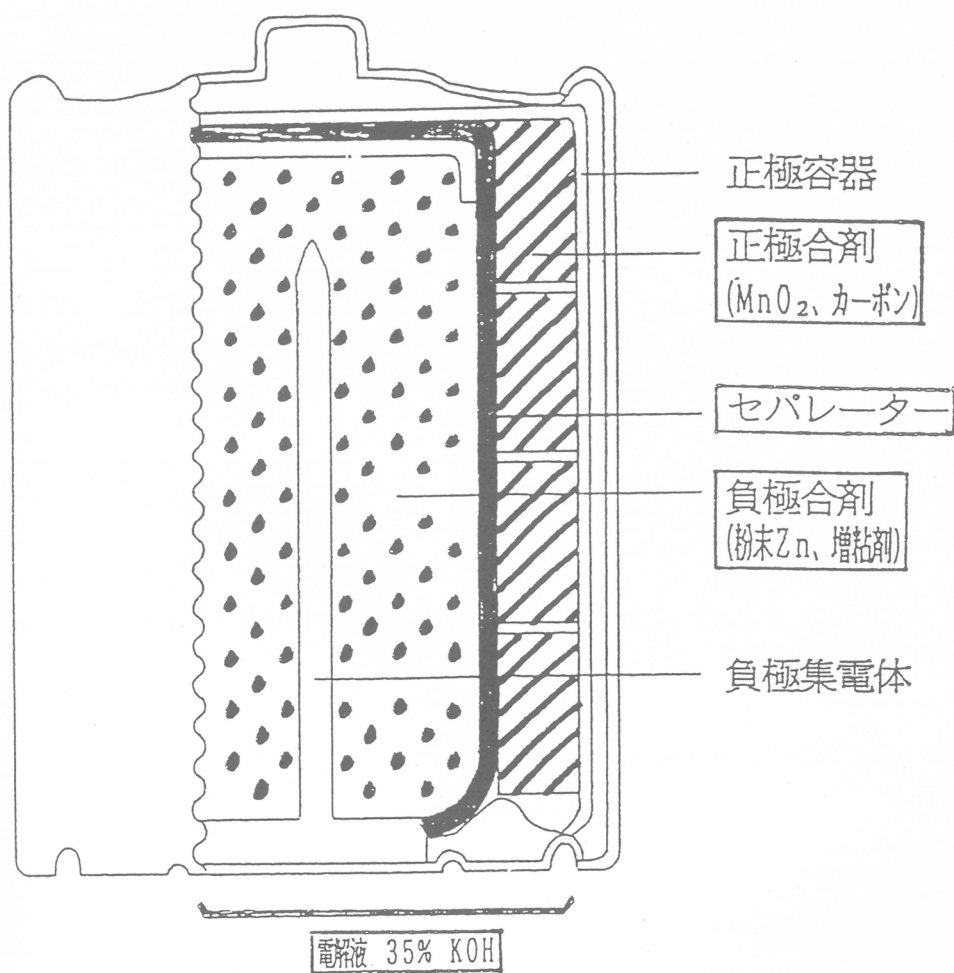
<図-7> ビニロン使用FRPロッド





<図-8>ビニロンフィラメント使用オイルブレーキホース図

<図-9>乾電池断面図



## <図-10> 難燃ビニロン「バイナール」の特徴

非常に優れた難燃性をもち、極めて安全です。

- 熱溶融せず炭化します。したがって衣類の場合など、皮膚に融着する心配がありません。
- 限界酸素指数(LOI値)が高く、自己消火性に優れています。
- 燃焼時に発生するガスは毒性が極めて少なく、安全です。
- 燃焼時の発煙量が少なく、安全です。

### 各種繊維のLOI値

| LOI値   | 15 | 20 | 25 | 26 | 30 | 35 |
|--------|----|----|----|----|----|----|
| バイナール  |    |    |    |    |    |    |
| アラミド   |    |    |    |    |    |    |
| ポリエステル |    |    |    |    |    |    |
| ナイロン   |    |    |    |    |    |    |
| アクリル   |    |    |    |    |    |    |
| 綿      |    |    |    |    |    |    |
| モダクリル  |    |    |    |    |    |    |

※一般にLOI値26以上が自己消火性をもっているとされています。

### 5匹のマウスが死亡した時間

| 経過時間   | 5分 | 10分 | 20分 | 30分 | 24時間 | 評価    |
|--------|----|-----|-----|-----|------|-------|
| バイナール  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0    | 安全    |
| アラミド   | 0  | 0   | 0   | 3   | 5    | 危険    |
| ポリエステル | 0  | 0   | 0   | 0   | 0    | 安全    |
| ナイロン   | 0  | 0   | 0   | 0   | 1    | や、安全  |
| モダクリル  | 5  |     |     |     |      | 非常に危険 |

※条件 ● 資料：10g ● マウス：生後2ヵ月(15～18g/匹) ● 燃焼温度：400℃30分間 ● 空気供給：0.5l/分

吸収性高分子材料を用いた骨組織の再生

京都市生体医療工学研究センター 筏 義人、山本雅哉、田畑泰彦

京都大学大学院医学研究科 山田圭介、宮本 享、菊池晴彦

Yoshito Ikada, Yamamoto Masaya, Yasuhiro Tabata,

Keisuke Yamada, Susumu Miyamoto, Haruhiko Kikuchi

Research Center for Biomedical Engineering, and Dept. of  
Neurosurgery, Kyoto University

## 【目的】

脳神経外科領域において、従来より用いられている骨欠損部の補填材料は、レジン、セラミック、およびチタンプレートなどである。これらは単に欠損部を物理的に補填するフタの役割をするだけであり、材料の異物反応性、術中成型性、あるいは重さなど臨床使用上改善すべき問題点を含んでいる。そこでわれわれは、自家骨の再生を積極的に促進する能力をもつ欠損部補填材料の設計を試みている。

塩基性繊維芽細胞増殖因子(bFGF)は146個のアミノ酸からなる分子量17000の一本鎖のペプチドで、その等電点は9.6である。そのため、中性溶液中ではbFGFは+に帯電している。bFGFは、繊維芽細胞、内皮細胞、骨芽細胞、および軟骨細胞等への増殖促進作用があることが知られている<sup>1</sup>。そこで、これらのbFGFの作用をうまく利用することができれば、種々の組織の再生を促進できるであろう。しかし、bFGFの生体内半減期は数分以内と非常に短く、単にbFGFを水溶液状態で投与しても、上述の生理作用は発現されない。そのため、bFGFの生理作用を効率よくin vivoで発現させるための工夫が必要である。そのひとつの方法として、私たちは分解吸収性のハイドロゲルからのbFGFの徐放化を試みている<sup>2</sup>。

生体吸収性材料としてゼラチンを用いた。ゼラチンはコラーゲンからの抽出処理方法の違いによって等電点の異なるものが生成される。われわれはその中で中性溶液中にてマイナスに帯電する性質を持つ等電点4.9のアルカリ処理ゼラチンを用いた。このアルカリ処理ゼラチンから作製したハイドロゲルへbFGFを含浸させることにより、ゼラチンとbFGFとの間にpoly ion complexが形成される。Poly ion complexは容易にはずれないため、in vivoにおいてはハイドロゲルの分解に伴いbFGFが徐放される<sup>3</sup>。すでに、ゼラチンハイドロゲルからのbFGFの徐放化がbFGFの血管新生効果を増強できることを報告した<sup>2</sup>。今回、bFGFを含浸させたゼラチンハイドロゲルを家兎頭蓋骨欠損モデルに適用した際の骨再生効果について報告する。

## 【用いた材料及び方法】

### 1. 用いた材料

ゼラチンは、牛骨より抽出したコラーゲンのアルカリ処理によって作製された等電点4.9のもの(M.W.99,000, 新田ゼラチン製)を用いた。human recombinant bFGF(等電点9.6)は、科研製薬より提供された。

### 2. bFGF含浸ゼラチンハイドロゲルの作製

10%ゼラチン水溶液を種々の濃度のグルタルアルデヒドにて化学架橋を行った。その後、グルタルアルデヒドを洗浄除去、凍結乾燥させることにより、架橋ゼラチンハイドロゲルを作製した。次に、ハイドロゲルを直径6mm、厚さ1.8mmのディスク状に成形し、ガス滅菌した。それらのハイドロゲルの含水率は98, 95, 92, および、85%であり、マウス背部皮下では、それぞれ1週、2週、4週、および6週間程度で分解吸収されることがわかっている。これらの乾燥ゼラチンハイドロゲルディスクへ100  $\mu$ gのbFGF水溶液を滴下、含浸させることによって、bFGF含浸ゼラチンハイドロゲルを作製した。図1はbFGFを含浸したゼラチンハイドロゲルの写真である。

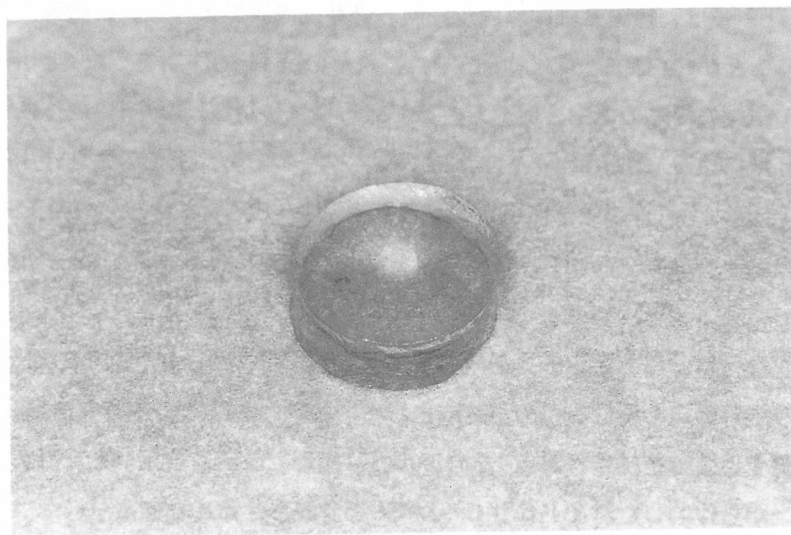


図1. An optical microphotograph of a bFGF-impregnated gelatin hydrogel with a water content of 85%

### 3. 動物実験

20週令の家兎（日本白色種）をケタミンおよびリドカインを用いて麻酔し、頭皮及び骨膜を切開した。手術用顕微鏡とマイクロドリルを用いて、下の硬膜を傷つけないように頭頂骨に直径 6mm の欠損部を作製した。その欠損部へbFGF含浸ゼラチンハイドロゲルを充填した後、骨膜と皮膚を4-0ナイロン糸を用いて縫合した。controlとして、PBS、bFGF水溶液、bFGFを含まない空のゼラチンハイドロゲルを用い、骨欠損部へ投与あるいは充填した。また、2, 10, 20, 50, 100, 200  $\mu\text{g}$  の異なる用量のbFGFを含んだゼラチンハイドロゲル(含水率92%)およびその水溶液とを用いて同様の実験を行い、骨再生に与えるbFGFの投与量の影響を調べた。

### 4. 骨再生の評価

まず第一に、埋入実験開始12週後に取り出したサンプルのsoft X-ray (46kV, 2mA, 15sec)写真を撮影しその骨再生を評価した。

次に、欠損部における骨再生を定量化するため、Dual Energy X-ray Absorptiometry (DEXA)法によって骨欠損部における骨塩量を測定した。

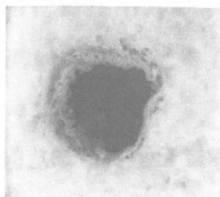
また、取り出したサンプルを10%EDTAを用いて脱灰処理後、パラフィンにて包埋2  $\mu\text{m}$ 厚の切片を作製した後、ヘマトキシリンエオジン(H.E)染色を行った。

光学顕微鏡を用いて骨欠損部断面の活性型骨芽細胞の数を計数した。画像解析法により骨周囲長を計測し、単位骨周囲長あたりの活性型骨芽細胞の数を求め、その経時的変化と骨塩量との関係を比較検討した。

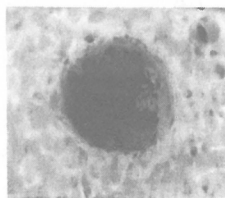
なお、soft X-ray 撮影にはHITEX model HX-100(日立製作所)、骨塩量測定にはbone mineral analyzer DCS 600(アロカ)、画像解析にはimage analyzer SP-1000(オリンパス)を用いた。

### 【結果および考察】

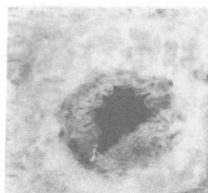
(A)



(B)



(C)



(D)

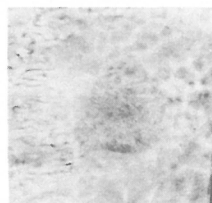


図2. Soft x-ray photographs of skull defects of rabbits 12 weeks after treatment with PBS(A), an empty gelatin hydrogel with a water content of 85%(B), 100  $\mu$ g of free bFGF(C), and a 100  $\mu$ g bFGF-impregnated gelatin hydrogel with a water content of 85%(D).

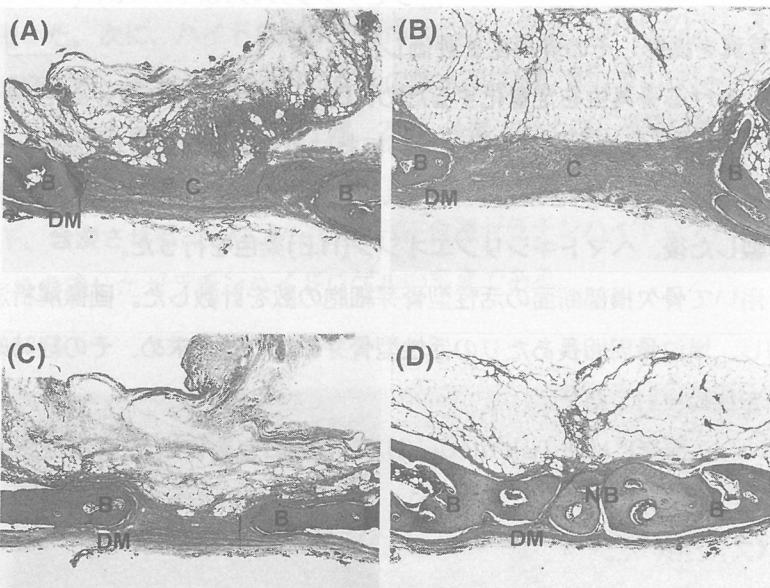


図3. Photomicrographs of histological cross sections obtained from skull defects of rabbits 12 weeks after treatment with PBS(A), an empty gelatin hydrogel with a water content of 85%(B), 100  $\mu$ g of free bFGF(C), and a 100  $\mu$ g bFGF-impregnated gelatin hydrogel with a water content of 85%(D). B=bone; C=connective tissue; DM=dura mater; NB=new bone. H&E, original magnification  $\times 40$ .

図2に埋入12週後の骨欠損部周辺のsoft X-ray像を示す。また図3にその組織切片写



真を示す。PBSおよびbFGF水溶液投与群では、この時期においても、骨再生はほとんど認められず、欠損中央部では、すでに結合組織が侵入している。これに対して、bFGF含浸ゼラチンハイドロゲル充填群では、骨が欠損部中央まで再生していることがわかる。

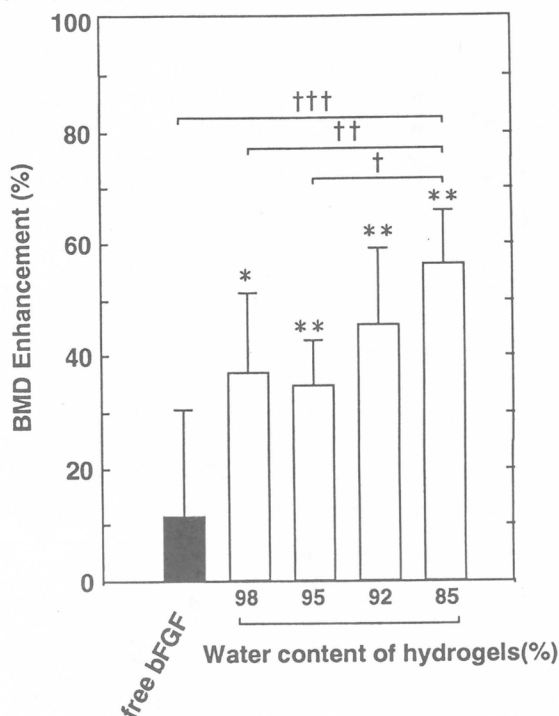


図4. Enhancement of bone mineral density (BMD) (mg/cm<sup>2</sup>) around skull defects of rabbits 12 weeks after treatment with free bFGF and bFGF-impregnated gelatin hydrogels. (100  $\mu$ g bFGF / rabbit, 5 rabbits / group) \*\*, \*:  $P < 0.001$ ,  $P < 0.01$  against PBS-treated rabbit groups.

†:  $P < 0.05$  against rabbit groups treated with bFGF-impregnated hydrogels (95%). ††:  $P < 0.01$  against rabbit groups treated with bFGF-impregnated hydrogels (98%). †††:  $P < 0.001$  against free bFGF-treated rabbit groups.

図4に、DEXA法による骨塩量測定の結果を示す。図の縦軸は、PBS投与群(control)に対する骨塩量の増加率である。埋入12週後においても、bFGF水溶液投与群では有意な骨塩量の増加は認められない。しかしながら、bFGF含浸ゼラチンハイドロゲル充填群では有意な骨塩量の増加がみられた。そしてその増加率は、ゼラチンハイドロゲルの含水率の低下とともに上昇した。また空のゼラチンハイドロゲル充填群の骨塩量の増加は、PBS投与群(control)と同じレベルであり、ゼラチンハイドロゲルの存在は骨再生の妨



げにはなっていないことを示している。

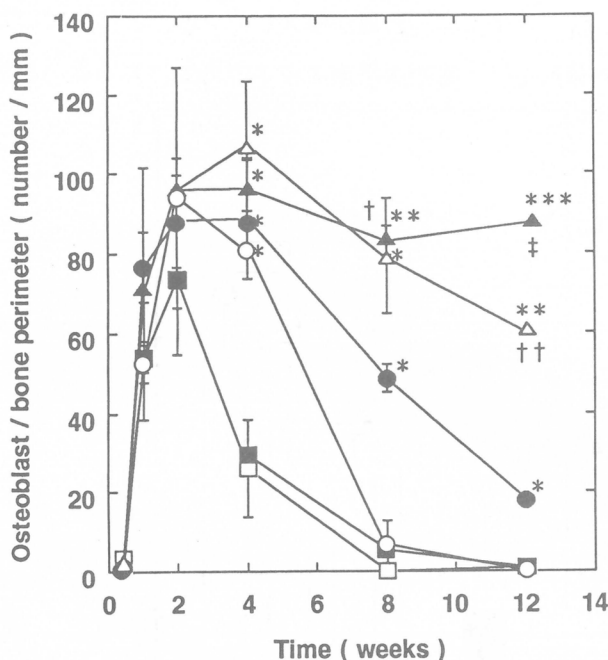


図5. The time course of osteoblast number around the skull defect of rabbits. The skull defect was treated with free bFGF (○), bFGF-impregnated hydrogels with the water content of 98% (●), 92% (△), and 85% (▲) and PBS solution (□), empty gelatin hydrogels with the water content of 95% (■). (100  $\mu$ g bFGF / rabbit, 4 rabbits / group)

\*\*, \*:  $P < 0.01$ ,  $P < 0.05$  against PBS-treated rabbit groups.

††, †:  $P < 0.05$ ,  $P < 0.01$ , against rabbit groups treated with bFGF-

impregnated hydrogels (98%). ‡:  $P < 0.01$  against rabbit groups treated with bFGF-impregnated hydrogels (92%).

図5は、活性型の骨芽細胞数の時間変化である。図の縦軸は単位骨周囲長あたりの活性型骨芽細胞の数である。すべての群において、細胞数は埋入2週間後にpeakに達し、その後、減少する傾向が見られた。ところが、興味あることに、bFGF含浸ゼラチンハイドロゲル充填群では、他の群に比較して、骨芽細胞数が有意に高くなっている。また、埋入2週以後の細胞数の減少が小さく、また細胞がより長く骨周囲に存在していることがわかった。また、その高い細胞数の維持期間は、ゼラチンハイドロゲルの含水率の低下とともに、長くなっている。

これらの結果は、図4の骨塩量の含水率依存性とよく対応していると考えられる。すな

わち、bFGFはゼラチンハイドロゲルの分解とともにハイドロゲルから徐放されることが分かっている。このため、含水率の低いゲルほど分解性が遅く、その結果、bFGFの徐放期間はより長くなるであろう。骨欠損部におけるbFGFの存在期間が長くなるほど、骨形成を行う骨芽細胞の活動期間が長くなると考えられる。このことが含水率の低いハイドロゲルがより強く骨再生を誘導することが出来た原因であると考えている。

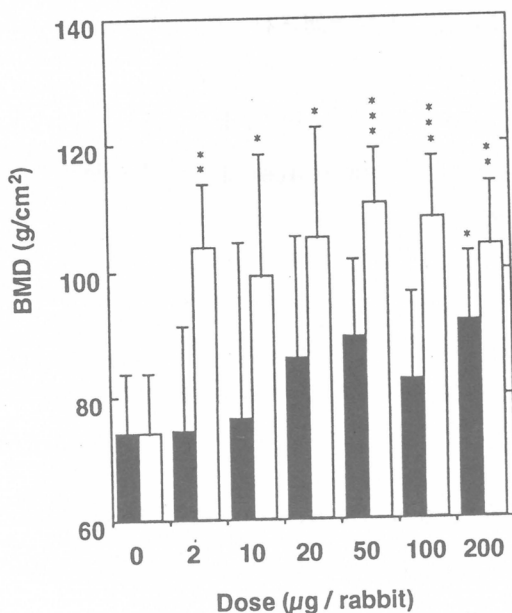


図6. Dose response of bone mineral density (BMD) (mg/cm<sup>2</sup>) around skull defects of rabbits 12 weeks after treatment. (■); free bFGF. (□); bFGF-impregnated gelatin hydrogels with the water content of 92% (100 μg bFGF / rabbit, 5 rabbits / group)

\*\*\*:  $p < 0.001$ , \*\*:  $p < 0.01$ , \*:  $p < 0.05$ , against PBS-treated rabbit group.

図6に、bFGFの用量変化に対する欠損部骨塩量測定の結果を示す。有意な骨塩量の増加を得るためには、bFGF水溶液では200 μgの投与が必要であったが、ゼラチンハイドロゲルでは、2 μgのbFGFにて有意な骨塩量の増加が得られた。これはbFGFがハイドロゲルより徐放化されたことが原因であろうと考えてられる。

### 【結語】

以上の結果よりbFGFをゼラチンハイドロゲルにより生体内で徐放化させることによ

り、骨芽細胞の活動期間を延長させ、また少量のbFGFにて骨再生を有意に増強できることが示された。この結果は、bFGF含有ハイドロゲルが自己再生能力の低い頭蓋骨およびsinusの欠損部分だけでなく、bFGFが合わせもつ血管新生作用より虚血病巣や創部感染に対する治療材料としても、高い将来性をもつことを示している。

しかし、骨再生は骨欠損部断端からのため、大きな骨欠損部ではこのゼラチンハイドロゲル単独では効果も不十分であることが予想され、他の方法との組み合わせも考慮しなければならない。

さらに、臨床応用を考えた場合には、このbFGFゼラチンハイドロゲルシステムの、rabbitだけではなく、よりヒトに近いprimateにおいても同様の効果が得られることを調べていく必要もあるであろう。

## References

1. Gospodarowicz D, Ferrara N, Schweigerer L, et al: Structural characterization and biological functions of fibroblast growth factor. *Endocr Rev* 8:95-114, 1987
2. Tabata Y, Hijikata S, Ikada Y: Enhanced vascularization and tissue granulation by basic fibroblast growth factor impregnated in gelatin hydrogels. *J controlled release* 31:189-199, 1994
3. Tabata Y and Ikada Y: Protein release from Gelatin Matrices. *Adv. Drug Delivery Review*, 1997 (in press)

高分解能電子顕微鏡で見た高分子結晶  
辻 正樹、登阪 雅聡、糴谷 信三  
M. Tsuji, M. Tosaka, S. Kohjiya  
京都大学化学研究所

## 1.はじめに

原子・分子レベルの分解能で固体表面を「容易に」観察できる走査トンネル顕微鏡[STM]や原子間力顕微鏡[AFM]の普及は目覚ましく、高分子への応用も多数報告されている<sup>1)</sup>。しかし、結晶単位胞内での原子や分子の充填の様子、すなわち結晶構造そのものや、試料内部に含まれる局所的微細構造(結晶中の格子欠陥など)は、それらが試料表面に現れるか、あるいは表面構造に影響を与えるかしない限り、STMやAFMによる観察は難しい。格子欠陥を始めとして、結晶中の個々の局所的構造を分子レベル以上の分解能で観察するには、やはり透過型電子顕微鏡[TEM]による高分解能観察法以外には無い。

本稿では、TEM法による結晶性高分子固体研究における筆者らの最近の成果、特に高分解能TEM観察による成果のうち、シンジオタクチック・ポリスチレン[s-PS]を例として取り上げ、紹介する。

## 2.希薄溶液から析出した単結晶の積層欠陥の定量

s-PSには4種類の結晶多形( $\alpha \sim \delta$ )が知られているが、そのうちで、溶液から生長させた $\beta$ 型(斜方晶系:  $a=2.87\text{nm}$ ,  $b=0.88\text{nm}$ ,  $c$ (分子鎖軸) $=0.51\text{nm}$ )の単結晶には、図1に示すような特異な積層欠陥が存在することを既に報告した<sup>2)</sup>。二分子層からなる二種類のモチーフAとB

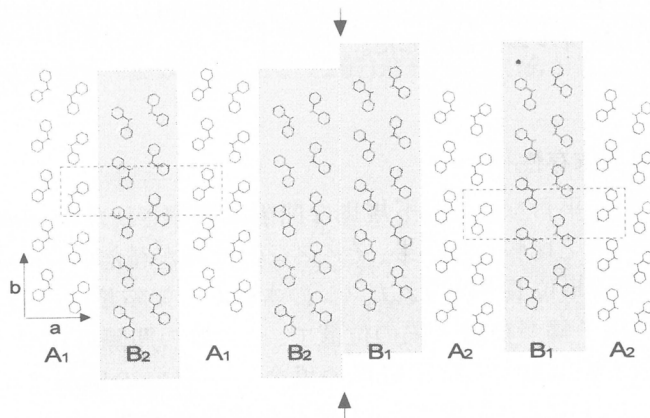


図1 s-PSの $\beta$ 型結晶構造

点線は単位格子を表す。また、AとBは二種類のモチーフを、下付数字の1と2は $b$ 軸方向への相対的な $b/2$ の「ずれ」を表す。矢印の位置が積層欠陥に相当する。

が交互に積層することによって形成する正規の結晶格子の中で、同じモチーフが連続した場合がその積層欠陥であり、図に矢印で示した場所がその例である。また、単結晶からの電子線回折[ED]図([001]入射に相当)は、 $h+k$ が偶数の反射はスポット状であるが、 $h+k$ が奇数の反射は $a^*$ 軸方向にストリーク状になるという特徴を持つ。今回、ED図による積層欠陥量の定量化を試み、またその結果を結晶の内部エネルギーとの関係から考察した。

## 2.1. 実験

試料として用いたs-PSは、出光石油化学(株)より提供された分子量7万のものである。 $n$ -テトラデカンとデカリンを体積比2:1で混合したものを溶媒として用い、0.01wt%の希薄溶液から種々の温度で等温生長させることによりs-PSの単結晶試料を得た。これをTEM (JEOL JEM-200CS: 加速電圧200kV)を用いて観察し、制限視野ED図を三菱MEMフィルムに記録した。フィルムに記録された回折反射の $a^*$ 軸に平行な方向の黒化度(強度)分布は、マイクロデンストメータ(Joyce-Loebl MK III CS、またはPerkin Elmer PDS 1010)を用いて測定した。JEM-200CSに接続したTVシステムによるED強度分布測定も行った。積層欠陥の含まれる割合(欠陥量:  $p$ )はストリーク状の反射( $h+k$ が奇数)の半値幅 $H$ を用いて

$$p = [\cos \pi H - 1 + \{(\cos \pi H - 2)^2 - 1\}^{1/2}] / 2 \quad (1)$$

により算出した<sup>3)</sup>。ただし $H$ には、スポット状反射( $h+k$ が偶数)の半値幅を考慮しInstrumental Broadeningなどを取り除いた値を用いた。

暗視野像の撮影<sup>4)</sup>は、JEM-200CSにより110、210、310、120、220、320を含む複数の反射を用いて行い、コダックSO-163フィルムに記録した。

高分解能像<sup>4)</sup>の撮影に際しては、電子線照射による放射線損傷を軽減するために<sup>5)</sup>、試料を液体ヘリウム温度(4.2K)に冷却できるクライオ高分解能TEM (JEOL JEM-4000SFX: 加速電圧400kV)を用い、SO-163フィルムに記録した。

## 2.2. 結果と考察

### 2.2.1. 欠陥量の結晶化温度依存性<sup>3,4)</sup>

暗視野像には $b$ 軸方向に平行なスジが不規則な間隔で観察されたが、コンピュータによる暗視野像のシミュレーションと比較した結果、そのスジの位置が積層欠陥の位置に対応すると判った。よって $a$ 軸方向の単位長さに現れたスジの本数から欠陥量( $p$ )を算出できる。また、高分解能像では、(210)格子縞が積層欠陥の位置で、その縞の間隔の1/2に相当する「ずれ」を示すので、そうした箇所の個数から暗視野像の場合と同様に $p$ の値が得られる。こうして得られた $p$ と、ED実験から式(1)によって求めた $p$ の結晶化温度依存性を図2に示す。各々の方法で得た $p$ の値は互いによく一致した。 $p$ は結晶化温度の上昇につれて減少する傾向にあるが、その変化は比較的緩やかである。

図2で欠陥量が最も多かった165℃で生長させた単結晶を種々の温度で熱処理したところ、高温ほど欠陥量( $p$ )は減少したが、融点(270℃)に近い260℃で48時間行った場合でも $p$ の変

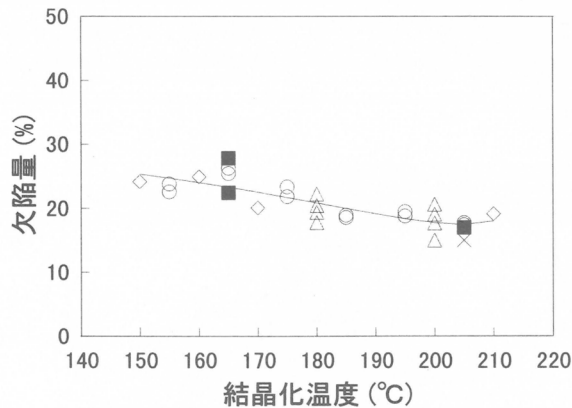


図2 欠陥量の結晶化温度依存性

○●◇:ED法(ED図の記録方法が異なる)  
×:高分解能像、■:暗視野像

化はわずかに5%であった。

図1に示した積層欠陥のモデルでは、もし積層欠陥に隣接した分子鎖システムが熱振動によって移動ならびに分子軸まわりに回転して元の積層欠陥を解消しても、その隣に新たな積層欠陥が生じることになる。こうした分子鎖システムの運動で積層欠陥が解消されるのは、複数連続あるいは近接した積層欠陥が2個ずつ互いに打ち消し合った場合か、あるいは積層欠陥が結晶の端まで移動した場合である。たとえば欠陥量がある値 $p$ の時に、連続した $2n$ 個の積層欠陥が存在する確率 $\Delta p$ は

$$\Delta p = \sum_{n=1}^{\infty} p^{2n}(1-p) = p^2/(1+p) \quad (2)$$

と考えられる<sup>3)</sup>。165°Cで生長させた単結晶については式(2)による計算値が $\Delta p=5.2\%$ となり、実際に熱処理による欠陥量の減少が約5%であることとほぼ一致する<sup>3)</sup>。したがって、結局、積層欠陥の解消のほとんどが、複数個(主として2個)連続した欠陥が2個ずつ相殺したことによると考えられる。

### 2.2.2.欠陥量のエネルギー的解析<sup>6)</sup>

欠陥となった構造と正規な構造の内部エネルギー差により、各々の構造の成長速度に違いが生じ、その結果として欠陥量が決まると仮定すれば、逆に欠陥量から内部エネルギー差の温度依存性を調べることができる。正規な構造(2種類のモチーフが交互に積層)よりも欠陥構造(同じモチーフの連続)は $\Delta E$ だけ不安定であると仮定すると、欠陥構造と正規な構造の平衡溶解温度(各々 $T_d^0$ と $T_d^0$ )の関係は

$$T_d^0 = T_d^0 (\Delta h_f - \Delta E) / \Delta h_f = T_d^0 (1 - \xi) \quad (3)$$

となる。ここで $\Delta h_f$ は正規な構造に対する融解の潜熱であり、 $\xi = \Delta E / \Delta h_f$ である。式(3)から、同じ

結晶化温度でも、それぞれの構造で過冷却度が異なるため成長速度に差が生じることが予想される。Hoffmanらの高分子結晶成長の速度論によると、温度 $T_c$ において正規な構造に対する成長速度 $G_R$ は

$$G_R = C \exp[-K T_d^0 / T_c (T_d^0 - T_c)(\Delta h_f)] \quad (4)$$

となる<sup>7)</sup>。ここで $C$ は溶液中での拡散の活性化エネルギーなどを含む定数であり、また、 $K$ には成長核の厚さと表面自由エネルギー、およびボルツマン定数が含まれる。式(3)で予想される平衡融解温度の違いを考慮すると、欠陥構造に関する成長速度 $G_F$ は式(4)から

$$G_F = C \exp[-K T_{dF}^0 / T_c (T_{dF}^0 - T_c)(\Delta h_f - \Delta E)] \quad (5)$$

となる。欠陥量 $p$ がこれらの成長速度の比で決まると仮定すると、

$$\begin{aligned} p &= G_F / (G_R + G_F) \\ &= 1 / \{1 + \exp[K (T_d^0)^2 \xi / T_c (\Delta h_f)(T_d^0 - T_c)(T_d^0 - T_c - \xi T_d^0)]\} \end{aligned} \quad (6)$$

となる。逆に、 $p$ の値が実験的に定まった場合、 $\xi$ は

$$\xi = T_c (T_d^0 - T_c)^2 \ln[(1 - p) / p] / \{ (K / \Delta h_f)(T_d^0)^2 + T_c (T_d^0 - T_c)(T_d^0) \ln[(1 - p) / p] \} \quad (7)$$

により算出される。

図2に示された $p$ を式(7)に代入して得た、 $\xi$ の結晶化温度( $T_c$ )依存性を図3に示す。ここで $T_d^0$ としてラメラ厚さの $T_c$ -依存性から求めた値(510K)を用い、また、Regime IIでの成長を仮定した。その他、定数として用いた値については参考文献<sup>6)</sup>を参照されたい。図3において、プロットした点はほぼ直線上に並んでおり、 $T_c$ が高くなるほど欠陥構造の相対的安定性が増すことを示している。この直線をさらに延長するとある臨界温度(496K付近)で $\xi$ が0になり、それ以上の温度では $\xi$ の値が負になることが予想される。これは臨界温度以上では、同じモチーフが

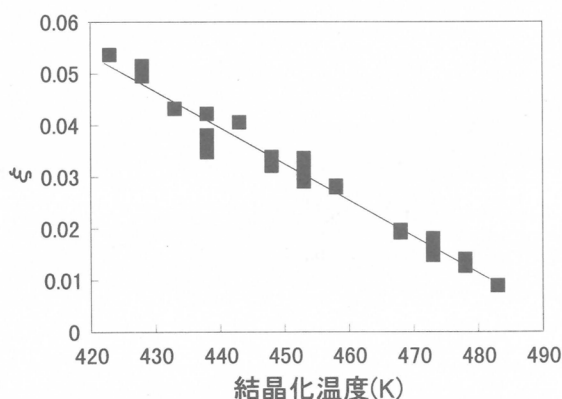


図3  $\xi$ の温度依存性  
図中の直線は最小自乗法により決定した。

連続した構造の方が、モチーフが交互に積層した構造よりも安定になり、 $p$ が0.5よりも大きい結晶を生成することを意味する。

我々は既に、 $p$ の値によりED図の特徴がどう変化するかを報告している<sup>3,8)</sup>。それによると、 $p < 0.5$ における特徴は溶液生長の単結晶からのED図に該当し、一方、 $p > 0.5$ では $h+k$ が奇数の反射は消失し、スポット状の反射( $h+k$ が偶数)の上にストリークが重なる。実際にこうした特徴が熔融物から高温で生長したs-PSの $\beta'$ 型単結晶(次節参照)に見られることから、図3に示された結果は妥当なものであると考えられる。また、図3に示した直線(最小自乗法による)に基づいて式(6)から計算した $p$ の $T_c$ -依存性を、図2に曲線で示した。当然とはいうものの、実測した $p$ の $T_c$ -依存性を良く再現している。

### 3. 熔融物から生長した単結晶の構造

Guerraらは、試料作製法により $\beta$ 型の結晶が異なる消滅則を示すことを発見し、それらを $\beta'$ 型と $\beta''$ 型に分類して"disordered"、"ordered"という言葉でそれぞれの構造を区別した<sup>9)</sup>。ちなみに、2.で述べた溶液生長の単結晶は、 $\beta''$ 型に相当する。彼らによると完全な $\beta''$ 型は積層欠陥を含まないものとされ、一方で $\beta'$ 型は積層欠陥によって2種類のモチーフが統計的に置き換わった結果のpseudo-centeringで特徴づけられる<sup>10)</sup>。しかしながら前節の結果からは、 $\beta'$ 型は同じモチーフの連続する傾向が強い、異なる秩序を持った構造であると予想される。そこで、熔融物から生長した $\beta'$ 型結晶の構造を再検討した。

#### 3.1. 実験<sup>11)</sup>

試料として用いたs-PSは、出光石油化学(株)より提供された分子量16万のものである。シクロヘキサノン(シクロ)を溶媒とした0.58wt%溶液を水面展開することによりs-PSの薄膜を作成した。これをスライドガラスにすくい取り、300°Cで熔融させた後240°Cまで20°C/minで冷却した。この温度(240°C)で10分間等温保持することにより、単結晶試料を得た。この試料をTEM (JEOL JEM-200CS)により観察し、ED強度分布をTVシステムにより記録した。また、クライオ高分解

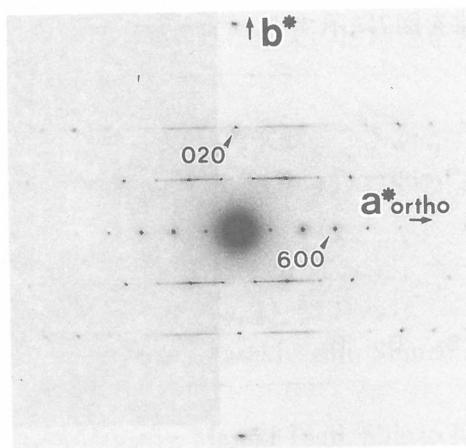


図4 熔融物から得たs-PS単結晶のED図  
結晶化温度は240°Cである。



能TEM (JEM-4000SFX)を用い、試料を4.2Kに冷却して高分解能観察を行った。今回は高分解能像を三菱MEMフィルムに記録した。得られた高分解能像をさらに画像処理して、(110)と $(\bar{1}10)$ のそれぞれの格子縞が強く現れている領域を特定した。

### 3.2.結果と考察

得られた試料からのED図を図4に示す。このED図は分子鎖ステムに平行に電子線が入射([001]入射)したことを示しており、その特徴は、① $h+k$ が奇数の反射が消滅しており、また、② $k=0$ 層線(図4の赤道上)以外では $h+k$ が偶数の反射にストリークが重なっていることである。これらの特徴は、希薄溶液から等温結晶化により作成した $\beta$ 型単結晶(実は $\beta'$ 型)のED図に見られるものとは異なり、今回得られた単結晶がGuerraらの報告した $\beta'$ 型に相当することを示している。観測されたED図の強度分布を、 $\beta'$ 型単結晶に対する積層欠陥モデルから計算される強度分布と比較した結果、積層欠陥が多数出現し正規な構造よりも多くなった場合( $p>0.5$ )と一致した。図5にこの場合のパッキングを示す。単位格子としては図中に点線で示した単斜晶を考えることもできる。矢印で示した位置は元の結晶構造では正規な構造に相当するが、AモチーフあるいはBモチーフのみから成る単斜晶の微結晶がtwin(双晶)様に接している境界と考えてもよい。

図6にはこの試料の高分解能像を示す<sup>11)</sup>。この像も図4のED図と同様に、分子鎖ステムに平行に電子線が入射して得られたものであり、ステムの配列を投影したものに相当する。この像には、図5に示した結晶構造に対応すると思われるステムの配列が観察される。図5のモデルでは[110]あるいは $[\bar{1}10]$ 方向(斜方晶の単位格子のままで議論する)に主鎖の位置が並ぶことになるが、それを反映して $(\bar{1}10)$ あるいは(110)のそれぞれの格子縞が局部的に強く現れている。図6の領域を含むより広い領域について、画像処理を施した結果を図7に示す<sup>11)</sup>。

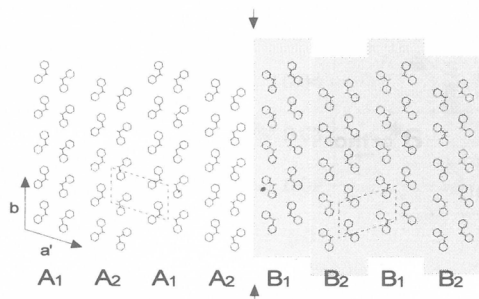


図5  $p>0.5$ の場合の結晶構造  
 $\beta'$ 型に相当し、点線で示したような単斜晶の単位格子を考えることが出来る。

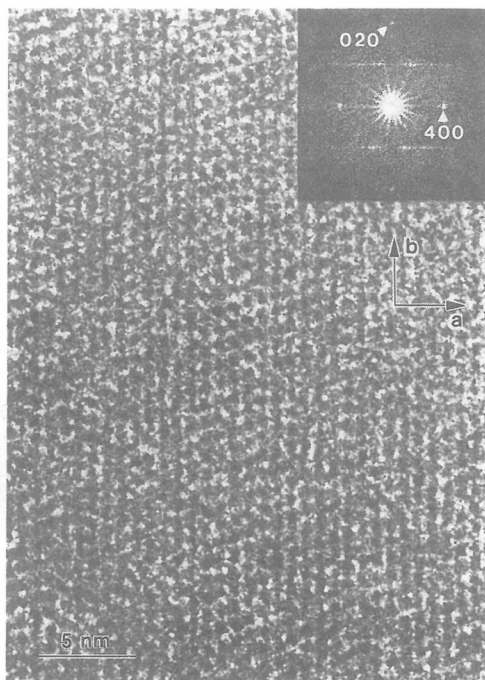


図6 熔融物から得た単結晶の高分解能像  
右上に、元のネガからの光学回折図を示す。

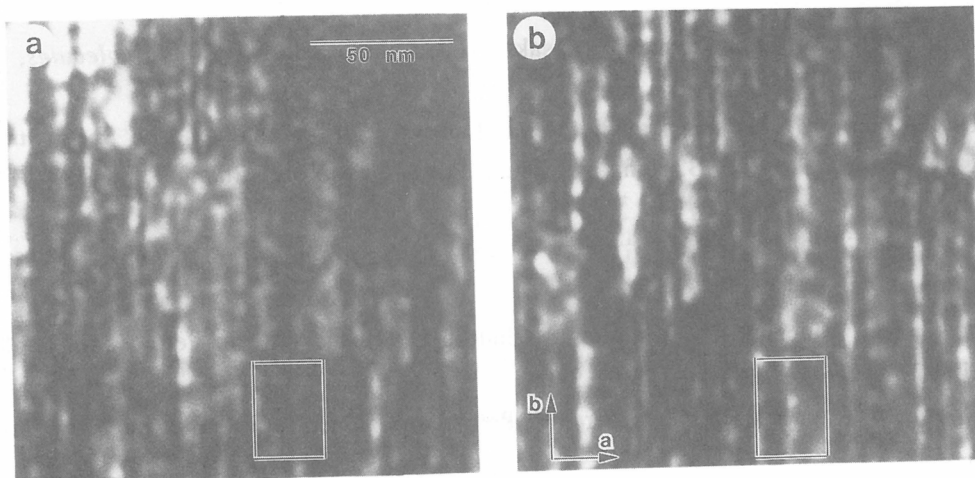


図7 高分解能像に画像処理を施して得られた像

(a)では(110)格子縞、(b)では $(\bar{1}10)$ 格子縞の「強さ<sup>11)</sup>」が、縦に走る帯状領域の明るさで表されている。四角形は図5の領域を示す。

図7からは、(110)格子縞が強く現れている領域(図7aで明るい領域)が、 $b$ 軸方向に細長く伸び、 $(\bar{1}10)$ 格子縞の強く現れている領域(図7b)と交互に並んでいることがはっきりとわかる。これらの結果から、 $\beta'$ 型は同じモチーフが連続する傾向の強い結晶構造( $p > 0.5$ )、 $\beta''$ 型はモチーフが交互になる傾向の強い結晶構造( $p < 0.5$ )と考えた方が合理的である。 $\beta'$ 型は単斜晶(空間群 $P2_1/m$ )の結晶が $bc$ 面に関してtwinningを繰り返した構造と考えることもできる。

図7に見られる上下に細長い明るい帯状領域が $a$ 軸方向の単位長さあたりに出現する個数から、 $p$ の値を求めることができる。240℃で結晶化した試料については $p = 62\%$ であった。一方、前節の図3から予想される240℃での $\xi$ の値は-0.012である。式(6)に $\xi = -0.012$ を代入し、さらに、 $T_d^0$ の代わりに $T_m^0$ (平衡融解温度: 285℃<sup>12)</sup>)を代入すると、 $p = 63\%$ が得られる。両者の値は非常に良く一致しており、本研究で得られた結果の信頼性を裏付けている。

#### 参考文献

- 1) 辻正樹, 清水敏喜, 織学誌(繊維と工業), **53**, P-137 (1997); 辻正樹, 日ゴム協誌, **68**, 530 (1995).
- 2) Masaki Tsuji, Takumi Okihara, Masatoshi Tosaka, Aiyoshi Kawaguchi, Ken-ichi Katayama, *Microsc. Soc. America Bulletin*, **23**, 57 (1993).
- 3) Noritaka Hamada, Masatoshi Tosaka, Masaki Tsuji, Shinzo Kohjiya, Ken-ichi Katayama, *Macromolecules*, in press.
- 4) Masatoshi Tosaka, Noritaka Hamada, Masaki Tsuji, Shinzo Kohjiya, Tetsuya Ogawa, Seiji Isoda, Takashi Kobayashi, *Macromolecules*, **30**, 4132 (1997).
- 5) 辻正樹, 植村明夫, 小原正義, 磯田正二, 河口昭義, 片山健一, 化繊講演集, **44**, 1

(1987).

- 6) Masatoshi Tosaka, Noritaka Hamada, Masaki Tsuji, Shinzo Kohjiya, *Macromolecules*, in press.
- 7) John D. Hoffman, G. Thomas Davis, John I. Lauritzen, Jr. in "Treatise on Solid State Chemistry", vol.3, ed. by N. B. Hannay, Plenum Press, New York, Chapt. 7, pp. 497-614 (1979).
- 8) 登阪雅聡, 辻正樹, 河口昭義, 片山健一, 岩槻正志, *Polym. Prepr., Japan*, **37**, 2564 (1988).
- 9) Gaetano Guerra, Vincenzo M. Vitagliano, Claudio De Rosa, Vittorio Petraccone, Paolo Corradini, *Macromolecules*, **23**, 1539 (1990).
- 10) C. De Rosa, M. Rapacciuolo, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, *Polymer*, **33**, 1423 (1992).
- 11) Masatoshi Tosaka, Masaki Tsuji, Laurent Cartier, Bernard Lotz, Shinzo Kohjiya, Tetsuya Ogawa, Seiji Isoda, Takashi Kobayashi, *Polym. Commun.*, submitted.
- 12) J. Arnauts, H. Berghmans, *Polym. Commun.*, **31**, 343 (1990).

# 研究報告抄録目次

1. Functional Reconstruction of the Jaw Bones Using Poly (L-Lactide) Mesh  
and Autogenic Particulate Cancellous Bone and Marrow  
木下鞆彦, 小林, 福岡, 横谷, 筏 義人…………… 91
2. Bone-Related Polymeric Biomaterials  
筏 義人…………… 91
3. Surface Modification of Biomedical Polymers  
筏 義人…………… 91
4. Enhancement of Bone Formation by Drawn Poly (L-lactide)  
筏 義人, 敷波保夫, 原, 田川, 深田…………… 91
5. In Vitro Platelet Adhesion to Nonionic and Ionic Hydrogels with  
different Water Contents  
Edward Kulik, 筏 義人…………… 91
6. Significance of Interstitial Bone Ingrowth Under Loadbearing Conditions:  
A Comparison Between Solid and Porous Implant Materials  
常 永順, 岡 正典, 小林正典, 顧 海鷗, 李, 中村孝志, 筏 義人…………… 92
7. Hybrid Artificial Organs  
岩田博夫, 筏 義人…………… 92
8. Permeability of Filters Used for Immunoisolation  
岩田博夫, 森川訓行, 筏 義人…………… 92
9. Effect of Basic Fibroblast Growth Factor on Cartilage Regeneration in  
Chondrocyte-seeded Collagen Sponge Scaffold  
藤里俊哉, 棧敷俊信, 劉 強, 筏 義人…………… 92
10. Antibody production by administration of biodegradable granules  
incorporating antigen through different injection routes  
中岡竜介, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 93
11. Production of interleukin 1 from macrophages incubated with  
poly (DL-lactic acid) granules containing ovalbumin.  
中岡竜介, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 93
12. Size effect on the antibody production induced by biodegradable  
microspheres containing antigen  
中岡竜介, 井上美晴, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 93

13. Adjuvant effect of biodegradable poly(DL-lactic acid) granules capable for antigen release following intraperitoneal injection.  
中岡竜介, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 93
14. An Immuno-isolative Membrane Capable of Consuming Cytolytic Complement Proteins  
森川訓行, 岩田博夫, 藤井智章, 筏 義人…………… 93
15. グルコースセンサーの in vitro 安定性  
森川訓行, 林 壽郎, 筏 義人…………… 94
16. Introduction of Quaternary Amines onto a Film Surface by Graft Polymerization  
内田 恵美子, 筏 義人…………… 94
17. Surface Modification and Functionalization of Polytetrafluoroethylene Films  
E.T. Kang, K.L. Tan, 加藤功一, 宇山良公, 筏 義人…………… 94
18. XPS characterization of Surface Functionalized Electroactive Polymers  
F.C. Loh, K.L. Tan, E.T. Kang, 加藤功一, 宇山良公, 筏 義人…………… 94
19. Plasma Treatment of Polyaniline Films: Effect on the Intrinsic Oxidation States  
E.T. Kang, 加藤功一, 宇山良公, 筏 義人…………… 95
20. Surface Modification and Functionalization of Polytetrafluoroethylene Films  
E.T. Kang, K.L. Tan, 加藤功一, 宇山良公, 筏 義人…………… 95
21. Adhesive Interaction in Water between Surfaces with Various Zeta Potentials  
J. Zhang, 内田恵美子, 鈴木恭治, 宇山良公, 筏 義人…………… 95
22. Friction Control with a Graft Layer of a Thermo-Sensing Polymer  
池内 健, 河内山公宏, 富田直秀, 宇山良公, 筏 義人…………… 95
23. New Biodegradable Oligoesters for Pharmaceutical Application  
和田良一, 玄 丞然, 筏 義人…………… 96
24. Cisplatin-releasing bioresorbable microspheres for the treatment of malignant pleural effusions  
池 修, 玄 丞然, 人見滋樹,  
和田洋巳, 筏 義人, 清水慶彦…………… 96
25. Crystallization from the Melt of Poly(lactide)s with Different Optical Purities and Their Blends  
辻 秀人, 筏 義人…………… 96
26. Blends of Aliphatic Polyesters. I. Physical Properties and Morphologies of Solution-Cast Blends from Poly(DL-lactide) and Poly(caprolactone)  
辻 秀人, 筏 義人…………… 96
27. Blends of Isotactic and Atactic Poly(lactide)s: 2. Molecular-Weights Effects of Atactic Component on Crystallization and Morphology of Equimolar Blends from the melt  
辻 秀人, 筏 義人…………… 96

|                                                                                                                                            |                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 28. Cross-linking of gelatin with carbodiimides                                                                                            | 富畑賢司, 筏 義人…………… 97                              |
| 29. Effect of the structure of Bone Morphogenetic Protein<br>Carriers on Ectopic Bone Regeneration                                         | 山本雅哉、加藤功一、筏 義人…………… 97                          |
| 30. Liver Targeting of Interferon Through Pullulan Conjugation                                                                             | 徐 克利, 田畑泰彦, 宇野賀津子,<br>岸田綱太郎, 宗川吉注, 筏 義人…………… 97 |
| 31. Size Effect on Systemic and Mucosal Immune Responses<br>Induced by Oral Administration of Biodegradable Microspheres                   | 田畑泰彦, 井上美晴, 筏 義人…………… 97                        |
| 32. Effect of the Molecular Weight of Water-Soluble Polymers<br>on Accumulation at an Inflammatory Site Following<br>Intravenous Injection | 村上義幸, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 98                        |
| 33. Rapidly Curable Biological Glue Composed of Gelatin<br>and Poly(L-Glutamic Acid)                                                       | 大谷友人, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 98                        |
| 34. Adhesion to Soft Tissues by Gelatin-Polyanion Hydrogels                                                                                | 大谷友人, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 98                        |
| 35. A New Biological Glue from Gelatin and Poly<br>(L-Glutamic Acid)                                                                       | 大谷友人, 田畑泰彦, 筏 義人…………… 98                        |
| 36. ドラッグデリバリーシステムの粘膜免疫への応用                                                                                                                 | 田畑泰彦, 筏 義人…………… 99                              |
| 37. Photo-induced Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerene                                                                                  | 中島直喜, 西 千賀, 筏 義人…………… 99                        |
| 38. ラクチド-ε-カプロラクトン共重合体エラストマーの<br>合成とその物性                                                                                                   | 玄 丞然, 中村隆之, 車 源日, 筏 義人…………… 99                  |
| 39. Poly(Vinyl Alcohol) Fiber (High strength and High Modulus)                                                                             | 玄 丞然, 車 源日, 筏 義人…………… 99                        |
| 40. Ultrastructure of the Interface between Cultured Osteoblasts<br>and Polymer Substrates Carrying Organophosphate Graft Chains           | 加藤功一, 山本雅哉, 筏 義人…………… 100                       |
| 41. Immobilization of DNA onto a Polymer Support and Its Potentiality<br>as Immunoabsorbent                                                | 加藤功一, 筏 義人…………… 100                             |
| 42. Multivalent Ligand System Carrying Enkephalin and Neurotensin<br>Coimmobilized on Liposomes                                            | 趙 金保, 木村俊作, 今西幸男…………… 100                       |
| 43. Amphiphilic Helical Peptides Sensing the Curvature of<br>Phospholipid Liposomes                                                        | 趙 金保, 木村俊作, 今西幸男…………… 100                       |

44. Opioid Receptor Affinity of Multivalent Ligand System Consisting of Polymerized Liposome  
鉄井晶子, 趙 金保, 木村俊作, 今西幸男……………101
45. Fusion of Liposomes due to Transient and Lasting Perturbation Induced by Synthetic Amphiphilic Peptides  
趙 金保, 木村俊作, 今西幸男……………101
46. Supramolecular Assembly Containing hydrophobic  $\alpha$ -Helical Oligopeptide Molecules  
今西幸男, 木村俊作……………101
47. Supramolecular Systems Composed of  $\alpha$ -Helical Peptides  
今西幸男, 藤田克彦, 三浦佳子, 木村俊作……………101
48. Receptor Affinity of Neurotensin Message Segment Immobilized on Liposome  
趙 金保, 木村俊作, 今西幸男……………102
49. Preparation, Structure and Release Profile of Polypeptide Microcapsules  
Tongjit Kidchob, 木村俊作, 今西幸男……………102
50. Protein-free Cell Culture on Artificial Substrata Immobilized with Insulin  
伊藤嘉浩, 鄭 繼, 今西幸男, 米沢一仁, 春日雅人……………102
51. Photo-immobilization of Insulin onto Polystyrene Dishes for Protein-free Cell Culture  
伊藤嘉浩, 陳 国平, 今西幸男……………102
52. Patterned Staining by Fluorecein-labeled Oligonucleotides Obtained by in vitro Selection  
川添直輝, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………102
53. Fast Process of Amorphous Polystyrene below and above the Glass Transition Temperature  $T_g$  As Studied by Quasielastic Neutron Scattering  
金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔……………102
54. メカニカルミリングによるPVA粉末の非晶質化  
永野 啓, 金谷利治, 福永俊晴, 水谷宇一郎……………102
55. Inelastic Neutron Scattering Study of Low Energy Excitations in Glassy 1-Butene  
山室 修, 松尾隆祐, 武田 清, 金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔……………103
56. Influence of the Microstructure in the Incoherent Neutron Scattering of Glass-forming Polybutadienes  
R. Zorn, 金谷利治, 川口辰也, D. Richter, 梶 慶輔……………103
57. Low-energy Excitation of Amorphous and Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate)  
金谷利治, 今井正幸, 梶 慶輔……………103
58. Microscopic View of Glass Transition Dynamics. A Quasielastic Neutron Scattering Study on trans-1,4-Polychloroprene  
金谷利治, 川口辰也, 梶 慶輔……………103

59. Annealing Effects on Low-energy Excitation of Amorphous Poly(methyl methacrylate)  
金谷利治, 宮川誠史, 川口辰也, 梶 慶輔……………103
60. メカニカルミリングによる非晶質ポリビニルアルコールの形成  
福永俊晴, 永野 啓, 金谷利治, 水谷宇一郎……………103
61. ミクロの立場からみた高分子ガラスのダイナミックスとガラス転移  
金谷利治, 梶 慶輔……………103
62. ポリエチレンテレフタレート of 2次元球晶に見られる成長形態  
坂井由花, 今井正幸, 梶 慶輔, 辻 正樹……………104
63. Blends of Brominated EPDM and NR  
J.R.Yoon, A.S.Hashim, 川端成彬, 鞠谷信三……………104
64. ゴム材料の変遷(前編・後編)ー天然ゴムから機能性エラストマーまでー  
鞠谷信三, 池田裕子……………104
65. 熱可塑性エラストマーの分子設計  
池田裕子, 鞠谷信三……………104
66. Liquid Rubber as a Reactive Softener for 1-Chlorobutadiene-Butadiene Rubber  
三道克己, 鞠谷信三, 池田裕子, 山下晋三, 川端成彬……………104
67. ゴルゲル法によるブタジエンゴムの in situ シリカ補強に対する反応条件の検討  
鞠谷信三, 田中 昭, 和田嘉彦, 池田裕子……………104
68. Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber/Poly( $\epsilon$ -caprolactone)  
Self-Vulcanizable Blends  
塚原安久, 米村富夫, A.S.Hashim, 鞠谷信三, 埴山享二……………104
69. Enzyme Immobilization(Polyion Complexes)  
鞠谷信三, 佐藤弘子……………104
70. Crossover of the Concentration Dependence of Swelling and Elastic Properties  
for Polysiloxane Networks Crosslinked in Solution  
浦山健治, 鞠谷信三……………105
71. GPC Analysis of Polymer Network Formation:1. Bifunctional Siloxane  
Monomer/ Crosslinker System  
鞠谷信三, 高田泰廣, 浦山健治, 手塚育志, 木寺昭昭……………105
72. Elastic Modulus and Equilibrium Swelling of Networks Crosslinked  
by End-linking Oligodimethylsiloxane at Solution State  
浦山健治, 河村幸伸, 鞠谷信三……………105
73. Structure Development in the Uniaxial-Drawing Process of  
Poly(ethylene naphthalate)  
村上昌三, 山川真弘, 辻 正樹, 鞠谷信三……………105
74. Real-Time X-ray Diffraction Study on Two-Stage Drawing of Ultra-High Molecular  
Weight Polyethylene Reactor Powder above the Static Melting Temperature  
上原宏樹, 金元哲夫, 河口昭義, 村上昌三……………105



75. Dynamical Observation of Structural Transition of Polymers Using  
an X-ray Diffraction System with Imaging Plates. 1. Reversible  
Helix/Helix Transformation of Poly(vinylcyclohexane)  
西川幸宏, 村上昌三, 梶谷信三, 河口昭義……………106
76. 一軸配向超薄膜を用いた高分子の構造制御  
登阪雅聡……………106
77. Oriented overgrowth of metals onto poly-1,4-phenylene  
鳥居秀則, 辻 正樹, 河口昭義……………106
78. 電子線回折法によるポリエーテルエーテルケトンとポリパラフェ  
ニレンスルフィドのブレンド構造の研究  
馬越淳夫, 山川真弘, 辻 正樹, 梶谷信三……………106
79. 電子線とX線による高分子結晶の研究  
辻 正樹……………106
80. Fine Structures in Crystalline Polymer Solids Studied  
by High-Resolution TEM  
辻 正樹……………106
81. Quantification of Stacking Faults in Syndiotactic Polystyrene  
Single Crystals  
登阪雅聡, 辻 正樹, 梶谷信三……………106
82. 結晶格子像による繊維および高分子固体の構造研究  
辻 正樹……………107
83. Fine Structures in As-Polymerized and Sintered Poly(tetrafluoroethylene)  
山口貞充, 建元正祥, 辻 正樹……………107
84. Growth Shape Observed in Two-Dimensional  
Poly(ethylene terephthalate) Spherulites  
酒井由香, 今井正幸, 梶 慶輔, 辻 正樹……………107
85. Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium  
Complex: Formation of Polymers with Controlled Molecular Weights  
and Very Narrow Distributions  
安藤 剛, 加藤 充, 上垣外正己, 澤本光男……………107
86. Living Radical Polymerization of Alkyl Methacrylates with  
Ruthenium Complex and Synthesis of Their Block Copolymers  
小谷雄三, 加藤 充, 上垣外正己, 澤本光男……………107
87. Sulfonyl Chlorides as Initiators for the Ruthenium-Mediated Living  
Radical Polymerization of Methyl Methacrylate  
松山睦宏, 上垣外正己, 澤本光男……………108
88. Living Radical Polymerizations Based on Transition Metal Complexes  
上垣外正己, 澤本光男……………108
89. Living Cationic Polymerization of p-Chlorostyrene and Related  
Para-Substituted Styrene Derivatives at Room Temperature  
金岡鍾局, 英加善広, 澤本光男, 東村敏延……………108

90. Living Cationic Polymerization of Styrene with  $\text{TiCl}_3(\text{O}/\text{Pr})$   
as a Lewis Acid Activator  
長谷部紀之, 上垣外正己, 澤本光男……………108
91. Cationic Polymerization with Titanium(IV) Compounds: Living  
Polymerization and Possibility of Stereoregulation  
上垣外正己, 澤本光男……………108
92. Synthesis of Star-Shaped Poly(p-Alkoxystyrenes) by Living  
Cationic Polymerization  
Hai Deng, 金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延……………109
93. Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization.  
6. Synthesis of Multiarmed and End-Functionalized Poly( $\alpha$ -methylstyrene)  
with Multifunctional Silyl Enol Ethers  
福井弘司, 出口智博, 澤本光男, 東村敏延……………109
94. Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization.  
7. Synthesis of Amphiphilic Tetraarmed Star Block Polymers  
with  $\alpha$ -Methylstyrene and 2-Hydroxyethyl Vinyl Ether Segments  
by Coupling Reactions with Tetrafunctional Silyl Enol Ether  
福井弘司, 吉橋彩子, 澤本光男, 東村敏延……………109
95. Self-assembly of polymer amphiphiles: Thermodynamics  
of complexation between cholesterol-bearing pullulan  
and bovine serum albumin  
秋吉一成, 西川雄大, 三井佳和,  
宮田貴裕, 児玉美智子, 砂本順三……………109
96. Hydrogel nanoparticle formed by self-assembly of hydrophobized  
polysaccharides. Stabilization of adriamycin upon complexation  
秋吉一成, 谷口育雄, 福井洋樹, 砂本順三……………110
97. Enhanced Growth of Cultured Fibroblasts by a Synthetic  
Polyanionic Polymer  
澤 智裕, 奥村幸久, Jian-L. Ding,  
Raphael Martin Ottenbrite, 砂本順三……………110
98. Study on Galactose Affinities with Cancer Cells and Liver  
Parenchymal Cells  
山本正幸, 石井伸子, 砂本順三, 赤池敏宏, 兼松隆之……………110
99. Vertical Sectioning of Molecular Assemblies at Air/Water  
Interface Using Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy  
Guiscard Glück, Helmut Ringsdorf,  
奥村幸久, 砂本順三……………110
100. NMR Study of Choline Methyl Group of Phospholipids  
周 哲, 奥村幸久, 砂本順三……………110
101. Surface Properties and Miscibility of Monolayers of Dimyristoyl  
phosphatidylcholine and Poly(Ethylene Oxide) Lipids at the  
Water/Air Interface  
Véronique Rosilio, Geneviève Albrecht  
奥村幸久, 砂本順三, Adam Baszkin……………110

102. Macromolecular Complexation between Bovine Serum Albumin and Self-assembled Hydrogel Nanoparticle of Hydrophobized Polysaccharides  
西川雄大, 秋吉一成, 砂本順三……………111
103. o/w-Emulsion of  $\alpha$ -linolenic acid stabilized with hydrophobized polysaccharide. Its effect on the growth of human colon cancer cells  
福井洋樹, 秋吉一成, 砂本順三……………111
104. Monolayers of Poly(ethylene-oxide)-Bearing Lipids at Air-Water Interface  
Véronique Rosilio, Geneviève Albrecht,  
Adam Baszkin, 奥村幸久, 砂本順三……………111
105. Sensitization of Nude Mice Using Direct Liposome Transfer of Tumor Cell Antigens  
Tetsuya Ariyasu, Osamu Ike, 人見滋樹,  
和田洋巳, 奥村幸久, 砂本順三……………111
106. O/W-Emulsion stabilized by Hydrophobized Polysaccharide  
福井洋樹, 秋吉一成, 砂本順三……………111
107. Fusion between Jurkat Cell and PEO-lipid Modified Liposome  
東 伸昭, 山内和博, 奥村幸久, 中西真人, 砂本順三……………111
108. Monolayers of Poly(ethylene oxide)-Bearing Lipids at Air-Water Interface  
Véronique Rosilio, Geneviève Albrecht,  
Adam Baszkin, 奥村幸久, 砂本順三……………112
109. Sensitization of Nude Mice Using Direct Liposome Transfer of Tumor Cell Antigens  
有安哲哉, 池 修, 人見滋樹, 和田洋巳, 奥村幸久, 砂本順三……………112
110. Direct Extraction of A and B Blood Group Antigens from Human Red Cells by Liposomes  
鈴木健一, 奥村幸久, 佐藤智典, 安田敏明,  
沖 厚子, 沖 学, 砂本順三……………112
111. Microscopic Structure and Thermoresponsiveness of a Hydrogel Nanoparticle by Self-Assembly of a Hydrophobized Polysaccharide  
秋吉一成, 出口 茂, 田島 準, 西川雄大, 砂本順三……………112
112. Supramolecular Assembly of Hydrophobized Polysaccharide  
秋吉一成, 砂本順三……………112
113. Supramolecular Assemblies of Functionalized Lipids  
奥村幸久, 砂本順三……………113
114. Solution Behavior and Functions of Hydrophobized Polysaccharides  
砂本順三, 秋吉一成, 出口 茂, 西川雄大, 姜 義哲……………113
115. Hydrophobized polysaccharide: Gelation caused by surfactants  
出口 茂, 秋吉一成, Björn Lindman, 砂本順三……………113
116. Supramolecular Assemblies for Improved Drug Delivery System  
砂本順三……………113

117. Hydrophobized Polysaccharides-Their Versatile Functions  
砂本順吉, 秋吉一成, 出口 茂, 西川雄大……………113
118. Self-assembled Hydrogel Nanoparticle of Hydrophobized Polysaccharide:  
Complexation and Stabilization of Soluble Proteins  
秋吉一成, 西川雄大, 小林誠一, 砂本順三……………113
119. Self-assembly of hydrophobized polysaccharide: formation and function  
of hydrogel nanoparticle  
秋吉一成……………114
120. Nanosize hydrogel formed by self-assembly of hydrophobized  
polysaccharides  
秋吉一成, 出口 茂, 谷口育雄, 砂本順三……………114
121. Complexation of Neocarzinostatin chromophore with a Hydrophobized  
Polysaccharide as an Apoprotein Model  
久保山真喜子, 上田岳彦, 秋吉一成, 砂本順三……………114
122. Interaction of Poly(Ethylene Oxide)-Bearing Lipid Reconstituted  
Liposomes with Murine B16 Melanoma Cells  
原 武衛, 砂本順三……………114
123. Reconstitution of Bovine Placental Insulin Receptor on Artificial  
Vesicles by Using Direct Protein Transfer Techniques  
上田岳彦, 砂本順三……………114
124.  $^{13}\text{C}$ -labeling in methionine methyl groups of glycophorin AM  
and its effect on the secondary structure  
周 哲, 砂本順三……………115
125. Thermoreversible Cylinder-Sphere Transition of Polystyrene-block-  
polyisoprene Diblock Copolymers in Dioctyl Phthalate Solutions  
桜井伸一, 橋本竹治, Lewis J. Fetters……………115
126. Effect of Volume Fraction on the Order-Disorder Transition in Low  
Molecular Weight Polystyrene-block-polyisoprene Copolymers.  
2. Order-Disorder Transition Temperature Determined  
by Small-Angle X-ray Scattering  
小川俊博, 坂本直紀, 橋本竹治……………115
127. Small-Angle Neutron Scattering Study of Anomalous Mixing Behaviors  
in Deuterated Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Mixtures near  
the Glass Transition Temperature  
武野宏之, 小泉 智, 長谷川博一, 橋本竹治……………115
128. Early-Stage Spinodal Decomposition in Ternary Blends Composed  
of a Random Copolymer and Homopolymers  
竹中幹人, 橋本竹治……………116
129. Phase-Separation Processes and Self-Organization of Textures in the  
Biphase Region of Thermotropic Liquid Crystalline  
Poly(4,4'-dioxy-2,2'-dimethylazoxybenzene-dodecanedioyl).  
2. A Study of the Isothermal Conditions  
中井明美, 王 維, 橋本竹治, Alexandre Blumstein……………116

130. FRS Study of Diffusional Processes in Block Copolymer/Homopolymer  
Blends Containing Glassy Spherical Micelles  
Wolfgang Schaertl, 堤 聖晴, 君島康太郎, 橋本竹治……………116
131. Process and Mechanism of Phase Separation in Polymer Mixtures  
with a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester as One Component  
中井明美, 塩飽俊雄, 王 維, 長谷川博一, 橋本竹治……………116
132. Memory Effect on Spinodal Decomposition.  
1. Effect of Uniaxial Compression  
橋本竹治, 泉谷辰雄……………117
133. Small-Angle X-ray Scattering and Dielectric Relaxation Studies  
of the Order-Disorder Transition of Semidilute Solutions  
of Polystyrene-block-Polyisoprene  
坂本直紀, 橋本竹治, 城戸良太, 足立桂一郎…………… 117
134. Control of crystallization of ionic silica particles in aqueous  
dispersions by sodium hydroxide  
山中淳平, 古賀忠典, 伊勢典夫, 橋本竹治…………… 117
135. Nucleation and growth of anisotropic grain in block copolymers near  
order-disorder transition  
橋本竹治, 坂本直紀, 古賀 毅…………… 117
136. Measurement of the Gaussian curvature of the surfactant film  
in an isometric bicontinuous one-phase microemulsion  
Sow-Hsin Chen, Daniel D. Lee, 君島康太郎,  
陣内浩司, 橋本竹治…………… 118
137. Temperature Gradients Induce Phase Separation in a Miscible  
Polymer Solution  
熊木治郎, 橋本竹治, Steve Granick…………… 118
138. Phase-separated structures formed in polymer mixtures containing  
a thermotropic liquid crystalline copolyester as one component  
中井明美, 塩飽俊雄, 王 維, 長谷川博一, 橋本竹治…………… 118
139. Microdomain structures with hyperbolic interfaces in block and  
graft copolymer systems  
長谷川博一, 橋本竹治, Stephen T. Hyde…………… 118
140. Order-disorder transition of polystyrene-block-polyisoprene.  
I. Thermal concentration fluctuations in single-phase melts and  
solutions and determination of  $\chi$  as a function of molecular  
weight and composition  
森 啓治, 大河原淳夫, 橋本竹治……………118
141. Shear-flow effects on self-assembly of semidilute solutions  
of off-critical polymer mixtures: Shear-hysteresis effects  
浅川鋼児, 橋本竹治……………119
142. Sogami Potential and Membrane Equilibria  
M. V. Smalley, W. Schärfl, 橋本竹治……………119
143. Salt Fractionation Effect for Spherical Macroions  
Martin V. Smalley, Wolfgang Schärfl, 橋本竹治……………119

144. Observation of a Discontinuity in the Value of  $\chi_m^{-1}$  at the Order-Disorder Transition in Diblock Copolymer/Homopolymer and Diblock Copolymer/Diblock Copolymer Blends  
Jeffrey Bodycomb, 山口大輔, 橋本竹治……………119
145. Complex image generation in the laser scanning confocal microscope of a polymer blend system  
Alexander E. Ribbe, 橋本竹治, 陣内浩司……………120
146. Symmetry-breaking and symmetry-recovering occurring during coalescence of nematic droplets with a bipolar structure  
王 維, 橋本竹治……………120
147. Structure Development under Transient Shear flow in Semidilute Polystyrene Solution  
村瀬浩貴, 久米卓志, 橋本竹治, 大田康雄, 村上 透……………120
148. Application of Topological Theorems to Studies of Coalescence and Ordering Processes in Nematic Droplets  
王 維, 橋本竹治……………120
149. Visualization of Single-Chain Conformations of a Synthetic Polymer with Atomic Force Microscopy  
熊木治郎, 西川幸宏, 橋本竹治……………120
150. Development of a High-Flux-and High-Temperature-Set-UP Bonse-Hart Ultra-Small-Angle X-ray Scattering (USAXS) Diffractometer  
古賀忠典, Michael Hart, 橋本竹治……………121
151. Dynamic Small-Angle X-ray Scattering System using an Imaging Plate  
末廣祥二, 西条賢次, 瀬戸哲夫, 坂本直紀,  
橋本竹治, 伊藤一輝, 雨宮慶彦……………121
152. Ordering Process of Block Copolymers Near Order-Disorder Transition  
坂本直紀, 橋本竹治……………121
153. 共焦点レーザー顕微鏡を用いたマクロドメイン構造の観察  
中村英慈, 長谷川博一, 橋本竹治……………121
154. ガラス転移温度近傍における高分子混合形の不均一性  
武野宏之, 小泉 智, 長谷川博一, 橋本竹治……………121
155. 高分子多成分系におけるメゾパターンの発現と制御—共連続構造の三次元構築と界面の微分幾何学的解析—  
橋本竹治, 陣内浩司, 西川幸宏, 古賀 毅, 廣川能嗣……………122
156. Functional Form of a Damping Function for the BKZ Equation Derived from Experimental Data in Entangled Polymer Systems  
高橋雅興, 浦川 理, Nadereh Golshan Ebrahimi,  
伊崎健晴, 升田利史郎……………122
157. Structure and Viscoelastic Properties of Segmented Polyurethane Blends  
瀧川敏算, 大館昌也, 浦山健治, 升田利史郎……………122
158. Poisson's Ratio of Polyacrylamide (PAAm) Gels  
瀧川敏算, 森野嘉朗, 浦山健治, 升田利史郎……………122

159. Stress-Strain Behavior of Segmented Polyurethaneureas under Pure Shear Deformation  
瀧川敏算, 山崎 聡, 浦山健治, 高橋雅興, 升田利史郎……………122
160. Elastic Properties of Real Elastomers at Small Deformations  
瀧川敏算, 浦山健治, 山崎 聡, 升田利史郎……………122
161. Osmotic Poisson's Ratio and Equilibrium Stress of Poly(acrylamide) Gels  
瀧川敏算, 森野嘉朗, 浦山健治, 升田利史郎……………122
162. エチレン-メタクリル酸アイオノマーの力学緩和に及ぼす  
金属イオン種の影響  
曾 祥生, 荒木 修, 高橋雅興, 瀧川敏算, 升田利史郎……………123
163. ポリメタクリル酸メチル/ $\alpha$ メチルスチレン-アクリロニトリル  
共重合体ブレンド系の相分離温度近傍での動的粘弾性  
鄭 強, 荒木 修, 瀧川敏算, 高橋雅興, 升田利史郎……………123
164. 糖鎖高分子の機能材料への応用  
宮本武明, 山田憲司……………123
165. 新感温性セルロース誘導体の創成  
宮本武明, 西村 弘, M. Long, 吞海信雄……………123
166. セルロース誘導体の分子鎖特性と液晶性  
福田 猛……………123
167. Langmuir-Blodgett Films of A Glucose Residue-Carrying  
Amphiphilic Block Copolymer Studied by Surface Plasmons  
and Transmission Electron Microscopy  
山本真平, 辻井敬亘, 山田憲司, 福田 猛, 宮本武明……………123
168. Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems.  
6. Effect of Segmental Orientation on Polymer Miscibility  
福田 猛, 藤本康治, 辻井敬亘, 宮本武明……………124
169. Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems:  
Segmental Orientation, Miscibility and Self-organization  
福田 猛, 藤本康治, Mauro M. Murakami,  
川端健嗣, 宮本武明……………124
170. Gelation Processes of Polymer Solutions.  
1. Photodimerization of Free and Polymer-Bound Anthryl Groups  
井出伸弘, 辻井敬亘, 福田 猛, 宮本武明……………124
171. Synthesis of Disubstituted Dihydro[60]fullerenes with Well-defined  
Structure by Addition of 1-Alkoxy-1-chloroethane to  
2-(1-Octynyl)-1,2-dihydro[60]fulleren-1-ide Ion  
岡村晴之, 箕田雅彦, 小松紘一, 宮本武明……………124
172. Mechanism of "Living" Radical Polymerization Mediated  
by Stable Nitroxyl Radicals  
福田 猛, 寺内知哉……………124
173. Well-Defined Block Copolymers Comprising Styrene-Acrylonitrile  
Random Copolymer Sequences Synthesized by "Living"  
Radical Polymerization  
福田 猛, 寺内知哉, 後藤 淳, 辻井敬亘 宮本武明……………125

174. Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization  
 福田 猛, 寺内知哉, 後藤 淳, 大野工司, 辻井敬亘,  
 宮本武明, 小島誠也, 山田文一郎……………125
175. Propagation and Termination Processes in Free Radical Copolymerization  
 福田 猛, 井出伸弘, Yung-Dae Ma……………125
176. Critically-Evaluated Propagation Rate Coefficients in Free Radical Polymerizations I. Styrene and Methyl Methacrylate  
 R.D. Gilbert, M. Buback, 福田 猛, 他……………125
177. ポリエチレンナフタレート (PEN) の超高速紡糸  
 松井亨景, 村瀬泰弘, 大脇新次, 庵原耕一, 宮本武明……………125
178. A Trough with Radical Compression for Studies of Monolayers and Fabrication of Langmuir-Blodgett Films  
 松本睦朗, 辻井敬亘, 中村紘一郎, 義元得治……………126
179. Applications of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization to Synthesis of New Polymer Materials  
 福田 猛, 辻井敬亘, 宮本武明……………126
180. Synthesis and Interfacial Properties of Amphiphilic Block Copolymer with Pendant Glucose Residues  
 辻井敬亘, 箕田雅彦, 福田 猛, 宮本武明……………126
181. Apatite Formation on Organic Polymers  
 小久保 正, 宮路史明, 箕田雅彦, 宮本武明……………126
182. 綿および再生セルロース系スポーツ下着の繊維構造と湿潤熱  
 水谷千代美, 辻井敬亘, 福田 猛……………126
183. Cryogenic Properties of Several Copolyesters  
 矢野興紀, 木本敦司, 山岡仁史……………127
184. The Conductance of the Deionized Colloidal Dispersions  
 須丸公雄, 山岡仁史, 伊藤研策……………127
185. Rotational Diffusion of Ellipsoidal Latex Particles in Dispersion as Studied by Depolarized Dynamic Light Scattering.  
 松岡秀樹, 森川博文, 山岡仁史……………127
186. Evaluation of Distribution of Protons and Electrostatic Potential in Poly(allylamine hydrochloride) Solution by the pH Indicator Method.  
 須丸公雄, 松岡秀樹, 山岡仁史……………127
187. Exact Evaluation of Characteristic Protonation of Poly(vinylamine) in Aqueous Solution.  
 須丸公雄, 松岡秀樹, 山岡仁史……………127
188. An Exact Evaluation of Salt Concentration Dependence of Interparticle Distance in Colloidal Crystals by Ultra-small-angle X-ray Scattering. II -Universality of the Maximum in Interparticle Distance-Salt Concentration Relationship.  
 松岡秀樹, 原田 保, 籠 恵太郎, 山岡仁史……………128



189. Metal Precipitation in One-Dimensional Crystal of  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
吉成武久, 島貫重孝, 松山奉史, 山岡仁史, 青柳 淳……………128
190. Evaluation of the Counterion Distribution around Spherical Micelles  
in Solution by Small-angle Neutron Scattering.  
須丸公雄, 松岡秀樹, 山岡仁史, George D. Wignall……………128
191. Neutron Activation Analysis of Inorganic Fillers for Polymer Composites  
山岡仁史, 松下録治, 宮田清美, 中山善雄……………128
192. 中性子小角散乱法による界面活性剤分子の集合状態の解析  
松岡秀樹……………128
193. シラシクロブタン誘導体の精密重合  
山岡仁史, 松本幸三……………128
194. Micro-Brownian Motion of Polymer Segments in a Monolayer  
at the Air-Water Interface: A Time-Resolved Study  
of Intralayer Energy Transfer  
伊藤紳三郎, 沖 聡, 佐藤信浩, 山本雅英……………129
195. Structural relaxation of Ultrathin Polymer Films Prepared  
by the Langmuir-Blodgett Technique: Molecular Weight Effect  
on the Diffusion of Polymer Segments  
伊藤紳三郎, 河野謙司, 間淵通昭, 山本雅英……………129
196. Synthesis and Properties of Dioxo-[3,3](3,6)-carbazolophane  
谷 敬太, 任田康夫, 久田研次, 山本雅英……………129
197. Triplet Energy Migration in Poly(4-methacryloyl benzophenone-co-methyl  
methacrylate) Film: Temperature Dependence and Chromophore  
Concentration Dependence  
土田 亮, 山本雅英  
W.R. Liebe, R.D. Burkhart, 椿山教治……………129
198. Photoionization and Thermoluminescence in Poly(alkyl methacrylate)  
Films  
山本雅英, 大北英生, 坂井 互, 土田 亮……………130
199. Fluorescence Depolarization Study of Local Motions in Polymer  
at the  $\theta$  Temperature  
小野圭子, 上田和彦, 佐々木隆, 村瀬繁満, 山本雅英……………130
200. Two-Dimensional Triplet Energy Migration and Transfer in Polymer  
Langmuir-Blodgett Films  
久田研次, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………130
201. Interfacial Behavior of Acetalized Poly(vinyl alcohol) Monolayers  
Observed by Brewster Angle Microscopy and Canal Surface  
Viscometry  
佐藤信浩, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………130
202. Photocleavage Mechanism of Polyimides Having Cyclobutane Rings  
大北英生, 土田 亮, 山本雅英……………131
203. Direct Observation of the Carbazole Hole Trap in Polymer Solid  
Films by the Charge-Resonance Band  
大北英生, 野村貫通, 土田 亮, 山本雅英……………131

204. Time-Resolved Optical Waveguide Spectroscopy: Application to  
a Study of the Switching Process of a Nematic Liquid Crystal  
under the Influence of an Electric Field  
三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英, W. Knoll.....131
205. Thermally-Induced Phase Separation of Poly(ethoxy-ethyl vinyl ether)  
Studied by the Fluorescence Method  
堀中順一, 小野圭子, 山本雅英, 青島貞人, 小林英一.....131
206. Fluorescence Depolarization Method to Study Polymer Chain Dynamics  
山本雅英, 小野圭子, 伊藤紳三郎.....132
207. Langmuir-Blodgett Films of a Glucose Residue-Carrying Amphiphilic  
Block Copolymer Studied by Surface Plasmons and Transmission  
Electron Microscopy  
山本真平, 辻井敬亘, 山田憲司, 福田 猛, 宮本武明, 伊藤紳三郎.....132
208. Command Surface Induced Switching of the Optical Properties  
of Liquid Crystalline Thin Film Structures  
Harald Knobloch, Horst Orendi, Burkhard Stiller  
Ludwig Brehmer, Michael Buchel, Wolfgang Knoll  
関 隆広, 伊藤紳三郎.....132
209. External Electric Field Effects on Fluorescence of Methylene-Linked  
D-A Systems in Polymer Films: (Carbazole)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(Terephthalic  
Acid Methyl Ester)  
太田信廣, 小泉 勝, 西村賢宣, 山崎 巖,  
谷本能文, 波田野義比古, 山本雅英, 河野裕彦.....132
210. Local Chain Motions in Polymers Studied by the Fluorescence Method  
山本雅英, 小野圭子, 堀中順一, 伊藤紳三郎.....133
211. Optical Characterization of Ultrathin Polymer Films Prepared  
by Langmuir-Blodgett Technique  
伊藤紳三郎, 山本雅英.....133
212. Excluded-Volume Effects on the Hydrodynamic Radius of Oligo- and  
Polyisobutylenes in Dilute Solution  
長 昌史, 阿部文明, 吉崎武尚, 榮永義之, 山川裕巳.....133
213. Excluded-Volume Effects on the Hydrodynamic Radius of Atactic  
and Isotactic Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s  
in Dilute Solution  
新井敏弘, 猿渡伸生, 吉崎武尚, 榮永義之, 山川裕巳.....133
214. Dynamics of coarse-grained helical wormlike chains. I. Diffusion equation  
吉崎武尚, 山川裕巳.....134
215. Hydrodynamic- and viscosity-radius expansion factors of polymer  
chains with excluded volume: Monte Carlo methods  
吉崎武尚, 山川裕巳.....134
216. Dynamics of coarse-grained helical wormlike chains. II. Eigenvalue  
problems  
吉崎武尚, 長 昌史, 山川裕巳.....134



# 研究報告抄録

## Functional Reconstruction of the Jaw Bones Using Poly (L-Lactide) Mesh and Autogenic Particulate Cancellous Bone and Marrow

木下 鞠彦、小林、福岡、横谷、筏 義人  
Tissue Engineering  
2, 327~341 (平成8年)

顎骨の欠損部を再生する研究を行った。この再生の最終目標は、単に欠損部を補修するのみでなく、患者の顎骨が正常に機能できるようにすることである。この目標を達成するには、義歯がうまく口に適合するように生理的な骨の再生を促進するような方法を開発する必要がある。本報においては、新鮮自己顆粒状皮質骨、骨髓、ポリ-L-乳酸メッシュトレーを用いて顎骨の機能再生のための新規な方法について報告する。将来、この方法は、歯科用インプラントをトレー内に組み込んでおくことによってインプラントが埋込まれたままの顎骨の再生が可能になると思われる。

## Bone -Related Polymeric Biomaterials

筏 義人  
Bioceramics  
9, 15~18 (平成8年)

骨の再生には、セラミックと金属材料のみでなく、高分子材料も用いられている。この総説においては、骨の再生に関連した医用高分子材料の現状と今後の動向について展望した。

## Surface Modification of Biomedical Polymers

筏 義人  
Macromol. Symp.  
101, 455~462 (平成8年)

医用高分子材料の表面改質反応に関し、主としてわれわれの研究室において得られた研究結果に基づいて解説した。特に高分子材料への水溶性高分子鎖のグラフト化反応に焦点を絞り、このグラフト化が、機械的非刺激性、血液適合性、抗菌性、組織結合性、細胞付着性表面の創成にきわめて有効であることを示した。また、材料表面へのグラフト化は、上記のような生体適合性表面を創り出すためばかりでなく、免疫吸

着剤のような生理活性表面を生み出すためにも偉力を発揮することを述べた。

## Enhancement of Bone Formation by Drawn Poly(L-lactide)

筏 義人、敷波保夫、原、田川、深田  
J. Biomed. Mater. Res.  
30, 553~558 (平成8年)

ポリ-L-乳酸(PLLA)をフィルムとロッドに成形し、それを一軸方向に延伸することによって圧電性を付与した。PLLA フィルムの圧電定数は延伸比とともに増大したが、延伸比が5のところで最大値を示したのちは、延伸とともに減少した。延伸比が5の試料はフィブリル化した。

骨再生に対する圧電性の影響を調べるために、PLLA ロッドをネコの骨切りした脛骨の骨髓内に埋込んで内固定し、8週間まで観察した。骨折部の修復は、ロッドの延伸比が高いほど、明らかに顕著に起こった。それに対し、未延伸PLLAロッドも、コントロールとして埋込んだポリエチレンロッドも、仮骨生成を促進せず、むしろその形成を遅らせる傾向が認められた。この結果は、ネコが運動すると同時にロッドにひずみがかかり、それによって発生した電場が仮骨生成を促進したことを強く示唆している。

## In Vitro Platelet Adhesion to Nonionic and Ionic Hydrogels with different Water Contents

Edward Kulik、筏 義人  
J. Biomed. Mater. Res.  
30, 295~304 (平成8年)

種々の含水率をもつハイドロゲルを放射線照射、ラジカル重合、化学反応などを利用して合成し、血小板の粘着を調べた。合成した非イオン性ハイドロゲルはポリアクリルアミド(PAAm)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリメタクリル酸メトキシPEGであり、イオン性ハイドロゲルは、AAm-アクリル酸共重合体とAAm-メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体である。これらのハイドロゲルへのウサギの洗浄血小板の粘着は、リン酸緩衝液中にて30分間行った。PVAと

PAAmの場合は、血小板粘着をタンパク質の存在下でも行った。PVAハイドロゲルへのタンパク質吸着を蛍光分光分析を用いて行った。

いずれのハイドロゲルも、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、シリコンのような通常の疎水性高分子よりも低い血小板粘着を示した。ハイドロゲルへの最少の血小板粘着は含水率が約90%のところで観察された。PAAmとPEGは、その含水率が90%以下では、他のハイドロゲルよりも低い血小板粘着を示した。PVAハイドロゲルは低含水率領域で血小板粘着は最も高かったが、タンパク質の共存下では血小板粘着は大きく減少した。PVAの含水率が80%でも高いタンパク質吸着が認められた。正電荷のハイドロゲルへの導入は血小板粘着を促進したが、負電荷の導入は、わずかながら血小板粘着を低下させた。

#### Significance of Interstitial Bone Ingrowth Under Load-bearing Conditions: A Comparison Between Solid and Porous Implant Materials

常 永順、岡 正典、小林正典、  
顧 海鷗、李、中村孝志、筏 義人  
Biomaterials

17, 1141~1148 (平成8年)

荷重下での体内埋込み材料の固定には、間隙への骨組織のingrowthがきわめて重要である。本報においては、三種類の緻密および多孔材料試料片を作製し、イヌの大腿骨に埋込んだ。24週後に組織学的およびX線的に骨生成とリモデリングを観察した。その結果、皮質骨に囲まれた厚い繊維組織が平滑表面をもつアルミナにもチタン上にも認められた。一方、骨誘導性コンポジットから作成した材料の場合には、4週間後において、すでに海绵骨のingrowthが起こった。チタン繊維メッシュに対しては、豊富な骨のingrowthが認められ、これは埋込み期間が長くなるとともにより顕著になった。この間隙への骨のingrowthによってインプラントと骨との接合は強固なものになった。これらの結果は、たとえ新生骨生成とリモデリングが、荷重下における骨と材料との間の結合が完了した後にも、Wolffの法則に従うとしても、間隙内への骨のingrowthがきわめて重要であることを示している。合成骨誘導コンポジット材料は骨と材料との完全な結合を示し、関節置換術に有効な材料であることを示唆した。

#### Hybrid Artificial Organs

岩田博夫、筏義人  
Polymeric Materials Encyclopedia, J.C.Salamone Ed.  
H-L, CRC Press

5, 3082~3087 (平成8年)

細胞培養における技術的な進歩とバイオマテリアルの開発がハイブリッド人工臓器の開発を試みを可能にした。いくつかのハイブリッド人工臓器は、すでに臨床応用されているものの、その作製に用いられている高分子材料は、ポリエステル、セルロース誘導体、コラーゲンなどに限られている。これらは、工業用に開発された材料であり、メディカル用に開発されてきた材料はいまだハイブリッド人工臓器作製には用いられていない。この意味で、ハイブリッド人工臓器は未だ発展途上にあると言っている。高機能ハイブリッド人工臓器用の高分子材料、また高分子複合体は研究また臨床応用の経験が集積された後に、新たにデザインされ開発されると考える。

#### Permeability of Filters Used for Immunoisolation

岩田博夫、森川訓行、筏義人  
TISSUE ENGINEERING  
2, 289~298 (平成8年)

脾ランゲルハンス島(ラ島)を半透膜内に封入した後移植すると、ラ島はレシピアエトの免疫から隔離され拒絶反応を受けることなく長期間生着すると期待できる。この半透膜は、ラ島に障害を与える免疫担当細胞や液性因子の透過を阻止しなければならないが、一方では、ラ島が生きていくのに必要な酸素や栄養は自由に透過させなければならない。このような膜として、現在までNuclepore膜とXM-50膜がよく用いられてきた。本研究では、これらの膜の透過性を調べ、免疫隔離膜としての有用性を検討した。これらの膜を通じての免疫グロブリンの透過を濃度勾配による透過を調べたところ、いずれの膜も免疫グロブリンの透過を阻止することが出来なかった。このことから、これらの膜は封入されたラ島を液性免疫から保護できないと考える。

#### Effect of Basic Fibroblast Growth Factor on Cartilage Regeneration in Chondrocyte-seeded Collagen Sponge Scaffold

藤里俊哉、浅敷俊信、劉 強、筏 義人  
Biomaterials  
17, 155-162. (平成8年)

軟骨細胞-コラーゲン複合体をヌードマウスの背部皮下に埋入することにより軟骨組織を再建した。この複合体にさらに繊維芽細胞増殖因子(bFGF)を含浸させることにより軟骨組織の再生は著しく促進された。再建した組織の組織標本にサフラニン O・ファーストグリーン染色を行うことにより、組織が成熟した軟骨組織に分化していることがわかった。再建した軟骨組織は非常に薄い繊維性組織でカプセル化されており、再建された軟骨組織とホストとの間には強い炎症反応がなかったことを示している。bFGF含有軟骨細胞-コラーゲン複合体をヌードマウスに埋入したところ、1週間が経過した試料にはまだ軟骨組織は再生されていなかった。しかし、試料内部に軟骨特有のプロテオグ

リカンが蓄積されているのが確認された。2週間目では、試料内部に未成熟ながら軟骨に分化している部分が観察できた。4週間が経過すると、試料内のほとんどが成熟した軟骨組織に変化した。しかしながら、軟骨細胞-コラーゲン複合体にbFGFを含ませなければ、4週間埋入を行っても成熟した軟骨組織は得られず、軟骨に分化した量も少なかった。

Antibody production by administration of biodegradable granules incorporating antigen through different injection routes

中岡竜介、田畑泰彦、筏 義人  
J. Controlled Release,  
40, 11~21 (平成8年)

モデル抗原であるオブアルブミン (OVA) を包含した生分解性高分子であるポリDL乳酸からなる微粉末を新規な方法で調製しOVA徐放挙動を検討した。その結果、微粉末からのOVAの放出は35日以上続くことが認められた。その微粉末をマウスに種々の方法で投与したあとのOVA特異抗体の産生量変化をELISA法で検討したところ、投与部位に関わらず、抗原特異抗体の産生が長期にわたって増強された。これは、投与部位に留まった微粉末からの抗原放出が長期間続いている上、その周囲での強い炎症反応により微粉末周囲の免疫系細胞の局所密度が大きいくことが示唆された。

Production of interleukin 1 from macrophages incubated with poly(DL-lactic acid) granules containing ovalbumin.

中岡竜介、田畑泰彦、筏 義人  
Biomaterials,  
17, 2253~2258 (平成8年)

モデル抗原であるオブアルブミン (OVA) を包含した生分解性高分子であるポリDL乳酸からなる様々な微粉末を種々の条件で調製した。これらの微粉末をマウス腹腔内マクロファージと同時に培養し、産生されるインターロイキン1 (IL-1)の量を測定した。その結果、OVA含有微粉末を添加したところ、OVAと空の微粉末を混合して添加した場合と比較してIL-1の産生量は著しく増強されることが認められた。また、微粉末によって誘導されたIL-1産生量は、OVAの初期放出量や添加された微粉末の量に影響を受けることが明らかとなった。これらのことから、OVA含有微粉末によるIL-1産生の増強には、マクロファージと微粉末が接触しその近傍においてOVA放出が行われることにより、マクロファージが効率良く活性化された結果に

よることが示唆された。

Size effect on the antibody production induced by biodegradable microspheres containing antigen

中岡竜介、井上美晴、田畑泰彦、筏 義人  
Vaccine,  
14, 1251~1256 (平成8年)

液中乾燥法を用いてオブアルブミン(OVA)を包含したポリ乳酸微粒子を調製し、これらを細胞分画用エルトリエータを利用して種々の大きさに分画することができた。これらの粒子からのOVAの放出は、粒子径に関わらず、80日以上にわたって認められた。これらの粒子をマウスに投与した後のOVA特異抗体の産生をELISA法を用いて検討したところ、粒子径の減少にしたがって抗体産生は増強する傾向が認められた。このことは、粒子径の減少にしたがって投与される粒子数が増大し、粒子と抗原提示細胞との相互作用が生じ易いためだと考えられる。

Adjuvant effect of biodegradable poly(DL-lactic acid) granules capable for antigen release following intraperitoneal injection.

中岡竜介、田畑泰彦、筏 義人  
Vaccine,  
14, 1671~1676 (平成8年)

モデル抗原であるオブアルブミン (OVA) を包含した生分解性高分子であるポリDL乳酸からなる様々な微粉末を種々の条件で調製することで、種々のOVA放出挙動をもつ微粉末を得た。これらの微粉末をマウス腹腔内に投与した後のOVA特異抗体の産生量をELISA法で測定したところ、その粉末からのOVA放出挙動に関わらず、いずれの微粉末の場合においても抗体産生量が増強されることが認められた。それに対して、抗体産生量は投与した微粉末量に影響され、その影響は微粉末を高分子のゲルからなるチューブ内に包含して埋入することでみられなくなった。これらのことから、微粉末による抗体産生の増強には、OVAが徐放されることが必須であるもののその徐放挙動による影響は小さく、投与された微粉末の量による影響が大きいことが明らかとなった。

An Immuno-isolative Membrane Capable of Consuming Cytolytic Complement Proteins

森川訓行、岩田博夫、藤井智章、筏 義人  
J. Biomater. Sci. Polymer Edn.

8, 225~236 (平成8年)

ポリスチレンスルホン酸 (PSSa) を添加したアガロースマイクロカプセルの免疫隔離能について調べた。Protein A-Sepharose ビーズを用いて、カプセル内へのIgGの透過性を調べたところ、IgGは1日後にはカプセル内に浸透していた。PSSaをヒト血清にわずか0.01%添加しただけで感作ヒツジ赤血球 (EA) に対する溶血活性は消失した。このように、PSSaは血清中の補体活性を強く消耗することがわかった。カプセル内に封入したEAを所定時間、ヒト血清中に浸漬したところ、カプセルのアガロース濃度を上昇させることによってカプセル内のEAの溶血率は低下した。さらに、補体を消耗するPSSaをカプセルに添加すると、24時間の観察時間内においてEAの溶血はほとんど見られず、活性を保持した補体の透過を阻止することが可能であった。

#### グルコースセンサーの *in vitro* 安定性

森川訓行, 林 壽郎, 筏 義人  
生体材料

14, 211~215 (平成8年)

グルコースセンサーの *in vitro* における安定性について調べた。センサーのグルコース検出部であるグルコース酸化酵素 (GOD) はさきわめて不安定であり、その失活は酸素や過酸化水素の存在によってさらに促進されることがわかった。これが長期間使用する場合のグルコースセンサーの感度低下の大きな要因であると考えられる。そこで、電子メディエーターとしてフェロセンを用いることで、酵素反応において過酸化水素が発生しないためにGODの安定性が向上し、その結果として、グルコースセンサーの保存安定性も向上させることが可能であることが示唆された。よって、グルコースセンサーの長期使用に要求される要素として、センサーの保存安定性を向上させるためには、いかにしてGODの安定性を維持するかが最も重要であると言える。

#### Introduction of Quaternary Amines onto a Film Surface by Graft Polymerization

内田恵美子, 筏 義人  
J. Appl. Polym. Sci.,

61, 1365~1373 (平成8年)

光グラフト重合法を用いて、二つの異なる方法で、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに四級アミンを導入した。一つは、2段階法で、ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) モノマーをグラフト重合したのち、導入された三級アミン鎖をアルキルブロマイド ( $R_3Br$ ) で、四級化する方法であり、もう一つは、四

級アミン鎖を末端に導入したDMAEMAモノマーを、直接、グラフト重合する方法である。四級化に用いた $R_3Br$ は、 $n=3, 4, 8, 12, 16$ である。2段階法では、 $R_3Br$ の炭素数が少ないほど、四級化率は大きく、 $n=3$ の場合、四級化率は90%であった。一方、直接法では、末端に $R_3Br$ を導入した場合、グラフト重合量は $8\text{nmol/cm}^2$ であった。また、XPSスペクトルから見積もった四級アミンのアルキル鎖中の炭素数は四級化に用いた $R_3Br$ の炭素数とよい一致を示した。

#### Surface Modification and Functionalization of Polytetrafluoroethylene Films

E.T.Kang, K.L.Tan, 加藤功一, 宇山良公, 筏 義人

Macromolecules

20, 6872~6879 (平成8年)

Ar プラズマ処理したポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルムを近紫外線照射によりアクリル酸 (AAc)、スチレンスルホン酸のナトリウム塩 ( $NaSS$ )、およびN,N-ジメチルアクリルアミド (DMAA) の表面グラフトを行った。グラフト化フィルムの表面組成を測定深度を変えてX線光電子分光法 (XPS) で測定したところ、PTFE表面層の組成はグラフト密度が十分に高い場合には最表面層の基質の比が高くなった。この結果は水に対する前進および後退

#### XPS characterization of Surface Functionalized Electroactive Polymers

F.C.Loh, K.L.Tan, E.T.Kang,

加藤功一, 宇山良公, 筏 義人

Surface and Interface Anal.

24, 597~604 (平成8年)

ポリアニリン (PAN) とポリピロール (PPY) フィルムの表面改質と機能性賦与を近紫外線照射によるアクリル酸 (AAc) グラフト重合および酵素 (トリプシン) の共有結合による固定化により行い、表面の組成と構造をXPSにより進度の関数で測定した。Arプラズマ処理により炭素原子の酸化は少ないが、 $[N=]/[NH-]$  比に顕著な減少がみられた。AAcのグラフト化によりPANおよびPPYのプロトン化がみられた。AAcのグラフト密度

はモノマー濃度が高いほどまた紫外線照射時間が長いほど増加したが、プラズマ処理時間が長いほど減少した。トリブシンの固定化は水溶性カルボジイミド(WSC)を使いAAcグラフト化表面に共有結合によりトリブシンを固定化したが、酵素活性は最初AAcグラフト密度が高いほど高かったが一定の高密度になれば一定になった。

#### Plasma Treatment of Polyaniline Films: Effect on the Intrinsic Oxidation States

E.T.Kang, 加藤功一、宇山良公、筏 義人  
J. Mater. Res.

11(6), 1570~1573 (平成8年)

エメラルジン(EM)とニグラニリン(NA)をベースにしたフィルムの表面改質をArプラズマ処理により行いXPSにより測定した。Arプラズマ処理後空气中に置くことにより炭素原子の酸化がみられた。Arプラズマ照射時間とともにまず、C-Oが、次にC=そしてCOOHが生成した。プラズマ処理により、これらの高分子の $[-N-]/[-NH-]$ 比に減少がみられた。

#### Surface Modification and Functionalization of Polytetrafluoroethylene Films

E.T.Kang, K.L.Tan, 加藤功一、宇山良公、筏 義人  
Macromolecules

20, 6872~6879 (平成8年)

Arプラズマ処理したポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルムを近紫外線照射によりアクリル酸(AAc)、スチレンスルホン酸のナトリウム塩(NaSS)、およびN,N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)の表面グラフトを行った。グラフト化フィルムの表面組成を測定深度を変えてX線光電子分光法(XPS)で測定したところ、PTFE表面層の組成はグラフト密度が充分に高い場合には最表面層の基質の比が高くなった。この結果は水に対する前進および後退接触角測定による結果と一致した。グラフト密度はArプラズマ処理時間とモノマー濃度とともに増大した。表面グラフト化PTFEフィルムへのトリブシン固定化を水溶性カルボジイミドにより行った。酵素活性

は最初はAAcのグラフト密度とともに増加し後に一定値を示した。固定化した酵素活性は当初の30%を保持した。一方、エメラルジンをコートしたPTFEフィルムは界面電荷移動および半導体の現象を示した。

#### Adhesive Interaction in Water between Surfaces with Various Zeta Potentials

J.Zhang, 内田恵美子、鈴木恭治、宇山良公、筏 義人  
J. Colloid and Interface Science

178, 371~373 (平成8年)

種々のゼータ電位を有する高分子表面を得るため、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムをアニオン性のアクリル酸、カチオン性のN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)を表面グラフト重合した。また、セルロースフィルムにカルボキシル基を導入するためクロロ酢酸を、カチオン性ジメチルアミノ基を導入するため、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMA PAA)をそれぞれ表面修飾した。以上の方法により+39から-58 mVのゼータ電位を有する試料を得た。引張強度試験法により水中でこれらの表面相互の接着強度を測定した。カチオン性ポリマー鎖を表面グラフト重合したフィルムは負のゼータ電位を示す表面と瞬間的にかなりの接着力を示した。石英ガラス表面はカチオン性を付与したセルロース表面とは接着力を示したが、カチオン性表面グラフト化表面と比較して微小であった。ゼータ電位と接着力との間には関連性がないことが明らかになった。

#### Friction Control with a Graft Layer of a Thermo-Sensing Polymer

池内 健、河内山公宏、富田直秀、宇山良公、筏 義人  
Wear

199, 197~201 (平成8年)

ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAA)をグラフト重合した基質表面の潤滑機構を研究するためトラストカラー型摩擦摩耗試験機で測定した。PNIPAA Mグラフト鎖は周囲の温度上昇により親水性から疎水性に変化するため、摩擦係数は温度上昇により増大する。逆に、摩擦係数は温度降下により減少する。グラフト鎖の厚みが温度上昇により減少することを実験的に測定した結果から、



潤滑機構における水の役割について考察した。水中下における摩擦制御の方法を基に新しい技術を提案した。

#### New Biodegradable Oligoesters for Pharmaceutical Application

和田良一, 玄 丞, 佐 義人  
J. Biomater. Sci. Polymer Edn.  
7, 715-725 (平成8年)

生体内分解吸収性オリゴエステルを得るため、酒石酸、りんご酸、およびグリセリン酸を種々のモル比でグリコール酸と重縮合した。それら重縮合物は、比較的低分子量で分子鎖に親水基をもつ適度に架橋した構造からなる。ここでは、いかなる溶媒にも溶けない巨視的ゲル、また、水には溶けないが、N,N-ジメチルホルムアミドには溶解するオリゴエステルが得られた。オリゴエステルの加水分解速度は、数千の分子量をもつ乳酸(LA)オリゴマーのそれより高かった。これに対して、それらのガラス転移点と流動温度はLAオリゴマーのそれらより、もっと高かった。これらのことは、ドラッグデリバリー投薬剤形の調製時での取扱いが大きく改善されたことを意味している。オリゴエステルからのドラッグ含有マイクロスフェアの形成は高い分解速度を有する生体内分解性マトリックスとして有用であることを示唆している。

#### Cisplatin-releasing bioresorbable microspheres for the treatment of malignant pleural effusions

池 修, 玄 丞, 人見滋樹,  
和田洋一, 佐 義人, 清水慶彦

2nd International Congress on Lung Cancer, Ed. G.  
Antypas  
521-525 (平成8年度)

グリコール酸-L-乳酸共重合体を用いて生体内吸収性シスプラチン徐放性マイクロスフェア(CDDP-MS)を作製した。CDDP-MSはin vitroでは約3週間かかって全てのCDDPを一定の放出率で徐放した。CDDP-MSによる癌性胸膜炎の治療を行い、血液中、胸水中のCDDPを定量した。CDDP-MS投与後、2週間までの血液中に、また、ドレーン抜去時の最長8日目までの胸水中にCDDPが定量された。CDDP-MS投与後の血液中のCDDP濃度はCDDP溶液投与例に比べて低値であり、全身的な副作用の軽減に寄与したと考えられた。CDDP-MS投与後に胸水中に排出されたCDDPの総量は全投与量の1%以下であり、胸水の細胞診の陰性化例もあった。CDDP-MS投与にはhydrationを必要とせず、ドレーン抜去までの期間はCDDP溶液投与に比べて短期間であった。癌性胸水の制御にはCDDP-MSはCDDP溶液よりも有効であり、患者のQOLの改善に寄与した。

#### Crystallization from the Melt of Poly(lactide)s with Different Optical Purities and Their Blends

辻 秀人, 佐 義人  
Macromol. Chem. Phys.

197, 3483~3499 (平成8年)

種々の光学純度(OP)のポリラクチド(PLA)をD-ラクチドとL-ラクチドから合成し、それらの非ブレンドPLAと1:1ブレンドPLAのメルト状態からの結晶化挙動をDSCと偏光顕微鏡により検討した。融点および結晶化度はOPの増加とともに上昇したが、OPが76%未満になるとブレンド、非ブレンドに関係なく結晶化しなくなった。これより、PLAの結晶化のためには15以上のアイソタクチック連続単位が必要であることが明らかとなった。OPが76%になっても球晶は観察されたが、同じ光学純度と結晶化温度で比較した場合、非ブレンドPLAの球晶サイズは1:1ブレンドPLAよりも大きかった。また、同じ光学純度においてPLAが結晶化し得る上限温度は、1:1ブレンドPLAではステレオコンプレックス(ラセミ結晶)を形成するために、非ブレンドPLAよりも高くなった。

#### Blends of Aliphatic Polyesters. I. Physical Properties and Morphologies of Solution-Cast Blends from Poly(DL-lactide) and Poly( $\epsilon$ -caprolactone)

辻 秀人, 佐 義人  
J. Appl. Polym. Sci.

60, 2367~2375 (平成8年)

ポリDL-ラクチド(PDLLA)とポリカプロラクトン(PCL)のブレンド比が、それらの溶液キャストフィルムの熱的および力学的特性とモルホロジーに与える影響について、DSC、偏光顕微鏡、引張り試験、動的粘弾性測定により検討した。結晶性PCLは、非晶性PDLLAが存在しても、PDLLA含量 $[X_{PDLLA}(w/w)=PDLLA/(PCL+PDLLA)]$ が0.1から0.9の範囲で結晶化し、 $X_{PDLLA}$ が0.1から0.6の範囲で球晶を形成した。PCLの融点は、 $X_{PDLLA}$ が0.1から0.6の範囲で一定で、0.6以上で低下した。PCLの結晶化度は、 $X_{PDLLA}$ が0.1から0.9の範囲で一定であった。引張り強度、降伏応力、弾性率、および貯蔵弾性率は、 $X_{PDLLA}$ が増加するに従って、ほぼ単調に増加した。PDLLAとPCLの破断伸度は、少量の他の成分を添加すると、それぞれ大幅に増加および減少した。

#### Blends of Isotactic and Atactic Poly(lactide)s: 2. Molecular-Weight Effects of Atactic Component on Crystallization and Morphology of Equimolar Blends from the melt

辻 秀人, 佐 義人  
Polymer

37, 595-602 (平成8年)

添加する非晶性PDLLAの分子量が結晶性PLLAの結晶化挙動とモルホロジーに与える影響をDSCと偏光顕微鏡により検討した。分子量が $6.5 \times 10^3$ から $3.0 \times 10^5$ のPDLLAを添加してもPLLAは結晶化し、1:1ブレンドの球晶サイズは非ブレンドPLLAよりも大きくなった。PDLLAの分子量が大きくなると、PLLAの結晶化の誘導期間は長くなり、結晶化度の初期上昇速度は低下した。PLLAの平衡融点は、PDLLAの分子量に関係なく低下した。結晶化10時間後で比較すると、分子量 $6.5 \times 10^3$ のPDLLAを添加したブレンドの結晶化度は、その他のブレンドや非ブレンドPLLAの結晶化度よりも高くなった。結晶化が飽和するのに要する時間は、メルト状態から急冷してから結晶化した場合の方がメルト状態から直接結晶化した場合よりも短くなった。

## Cross-linking of gelatin with carbodiimides

富畑賢司, 筏 義人

Tissue Engineering

7, 307~313 (平成8年)

カルボジイミドを用い、ゼラチンの架橋反応を行った。この方法は、架橋反応はゼラチンのアミド結合により、架橋物には架橋剤が残らない方法である。反応は未架橋のゼラチンフィルムを、カルボジイミドを含有したエタノール-水の混合水溶液中に浸漬することにより行った。エタノール濃度が80vol%付近に最適値があり、この条件での架橋フィルムの含水率は55wt%と低い値であった。反応温度は15~25℃が最も効率が良かった。カルボジイミドは水溶性のものの方が水不溶性のものに比べ、反応性がかなり高かった。カルボジイミドによるゼラチンの架橋は、架橋物に架橋剤が残らないという点でグルタルアルデヒドなどの架橋剤に比べて有効である。

## Effect of the structure of Bone Morphogenetic Protein Carriers on Ectopic Bone Regeneration

山本雅哉, 加藤功一, 筏 義人

Tissue Engineering

2, 315-326 (平成8年)

骨組織形成および骨組織再生において重要な役割をもつ骨形成因子の担体について検討した。すなわち、生体内分解吸収性高分子であるゼラチンおよびポリグリコール酸(PGA)を用いてゼラチンヒドロゲルおよびPGA不織布を作製した後、そのバルク構造の違いが異所性骨形成に与える影響を調べた。PGA不織布は直径20μmのPGA繊維をスクラッチ法によりシート状に成型し、PGA不織布中のPGA繊維の占める割合が約25%の不織布を使用した。一方、ゼラチンヒドロゲルは、ゼラチンをグルタルアルデヒドによって化学架橋し、含水率が95%のゲルを使用した。10μgの骨形成因子を含有した担体を、Wistar rat (7週齢、オス)の大腿筋間に埋入した。埋入2週後に埋入部位の組織を軟X線ならびに光学顕微鏡によって観察した。いずれの複合体を用いた場合でも、埋入2週後には軟X線観察により筋肉内に複合体と同程度の大きさの不透過像が得られた。Alizarin red S-light green染色した組織の光学顕微鏡観察では、用いる高分子担体によって骨形成の部位に相違が見られた。すなわち、PGA不織布を担体として用いた場合、不織布の中央部にも骨形成が認められたのに対して、ゼラチンヒドロゲルを担体として用いた場合、ゲル周囲の組織にのみ骨形成がみられた。

## Liver Targeting of Interferon Through Pullulan Conjugation

徐克利, 田畑泰彦, 宇野賀津子,

岸田綱太郎, 宗川吉注, 筏 義人

Pharm. Res

13, 1846~1850 (平成8年)

肝臓へ高い親和性のある多糖プルランを共有結合させることによってインターフェロン(IFN)を肝臓で能動的ターゲティングすることを試みた。IFNへのプルランの結合体化は塩化シアヌル法を用いた。これらのIFN-プルラン結合体をマウスへ静脈内投与した後、その体内分布および肝臓におけるIFN特異的誘導酵素2',5'-オリゴアデニレートシンセターゼ(2-5A)の活性を評価した。塩化シアヌル法によって、仕込みに対して7~9%のIFN活性を保持したIFN-プルラン結合体が作製できた。プルラン結合体化によってIFNの肝臓への集積性は高まり、その肝臓での保持時間も延長した。それらの結合体をマウスへ静脈内投与したところ、肝臓における2-5A活性の上昇が認められた。その活性は、遊離IFN投与と比較して、より少ないIFN投与量で増強された。また、結合体により誘導された2-5A活性は3日間持続されたのに対して、遊離IFN投与では1日でその活性が消失した。以上の結果より、IFN-プルラン結合体は、IFNを肝臓へターゲティングし、その抗ウイルス活性を増強させる有望な薬物であると考えられる。

## Size Effect on Systemic and Mucosal Immune Responses Induced by Oral Administration of Biodegradable Microspheres

田畑泰彦, 井上美晴, 筏 義人

Vaccine

14, 1677~1685 (平成8年)

モデル抗原オブアルブミン(OVA)を含有したサイズの異なるポリ(D,L-乳酸)(PDLLA)微粒子を作製した。これらのOVA含有PDLLA微粒子をマウス胃内へ投与したところ、血清中の抗OVAIgG抗体ならびに腸分泌液中の抗OVAIgA抗体の産生が見られた。4.0μmのサイズをもつ微粒子の場合には、遊離OVAと異なり、血清中の抗OVAIgG抗体の産生増強が見られた。しかし、腸分泌液中の抗OVAIgA抗体の産生は誘導しなかった。7.0μmの微粒子では、遊離OVAと比較して、腸分泌液中の抗OVAIgA抗体が強く誘導された。一方、26.0μmの微粒子では抗体産生は誘導されなかった。11.0μmまでのサイズで

は、サイズの増加とともに微粒子のバイエル板への取り込みは上昇したが、 $21.0\mu\text{m}$ 以上ではバイエル板への取り込みは認められなかった。バイエル板から取り込まれた微粒子は脾臓へ移行した。しかし $5\mu\text{m}$ 以上の微粒子ではその移行は見られなかった。 $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子は、バイエル板へ取り込まれた後、全身免疫組織、脾臓へ到達し、そこで抗原を徐放する。この結果、血清中抗体が産生される。一方、大きな微粒子では、抗原の徐放期間中、微粒子は脾臓へ移行せず、バイエル板で留まっているだろう。その結果、IgA抗体が産生される。このように、バイエル板から取り込まれた微粒子の体内分布が全身あるいは局所粘膜免疫応答の誘導を制御するkeyになっていると考えられる。

#### Effect of the Molecular Weight of Water-Soluble Polymers on Accumulation at an Inflammatory Site Following Intravenous Injection

村上義幸、田畑泰彦、筏 義人

Drug Delivery

3, 231 ~ 238 (平成8年)

異なる分子量をもつポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレングリコール (PEG)、およびデキストランをカラギーナン惹起炎症をもつマウスへ静脈内投与した後の体内分布を調べた。水溶性高分子の血中動態は炎症の有無に関係なく、その血中半減期は分子量の増加とともに増加した。高分子の分子量およびその種類に関係なく、いずれの高分子も正常部位に比較して、炎症部位へより多く集積した。炎症組織への集積性は分子量依存性を示し、20万付近に集積量の最大が見られた。薬物動力学的考察から、炎症部位への高分子の集積速度定数は、正常部位に比べて大きく、また、分子量の増加とともに減少した。一方、分子量の上昇とともに、高分子の血中滞留性は増加した。この二つの因子のバランスの結果として、ある中間領域の分子量をもつ高分子が、もっともよく炎症部位に集積したと考えられる。

#### Rapidly Curable Biological Glue Composed of Gelatin and Poly(L-Glutamic Acid)

大谷友人、田畑泰彦、筏 義人

Biomaterials

17, 1387 ~ 1391 (平成8年)

水溶性カルボジイミド(WSC)により化学架橋したハイドロゲルの組織接着性を調べ、市販フィブリン糊の組織接着性と比較した。生体内分解吸収性ハイドロゲルはゼラチンとポリ (L-グルタミン酸) (PLGA)から作製した。特に、本論文では、室温にてゲル化しない分子量の低いゼラチンからなるWSC架橋ハイドロゲルについて調べた。WSC架橋ゼラチン-PLGAハイドロゲルによるマウス皮膚接着力は、ゼラチンの分子量に関係なく、ゼラチンあるいはPLGAの濃度の増加とともに増加した。室温にてゲル化しない最大濃度のゼラチンを用いて比較したところ、低分子ゼラチンからなるハイドロゲルの接着力は高分子ゼラチンからなるハイドロゲルあるいはフィブリン糊の接着力よりも大きくなった。低分子ゼラチンとPLGAとの混合水溶液はWSC添加後、フィブリン糊と同程度に速くゲル化した。以上の結果より、ゼラチン-PLGAハイドロゲルはフィブリン糊より優れた接着性をもつ生体に安全な接着剤であると考えられる。

#### Adhesion to Soft Tissues by Gelatin-Polyanion Hydrogels

大谷友人、田畑泰彦、筏 義人

J. Adhesion

59, 197 ~ 205 (平成8年)

水溶性カルボジイミド(WSC)により化学架橋した生体内分解吸収性ハイドロゲルはゼラチンとポリ (L-グルタミン酸) (PLGA)からなるハイドロゲルの組織接着性を調べ、市販フィブリン糊の組織接着性と比較した。ゼラチンとPLGAとの混合水溶液はWSC添加後、フィブリン糊と同程度に速くゲル化した。WSC架橋ゼラチン-PLGAハイドロゲルによるマウス皮膚接着力は、フィブリン糊の接着力よりも大きかった。マウス皮下に埋入されたゼラチン-PLGAハイドロゲルへの炎症反応は軽微であり、ハイドロゲルはin vivoにおいて時間とともに吸収された。

#### A New Biological Glue from Gelatin and Poly(L-Glutamic Acid)

大谷友人、田畑泰彦、筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

31, 157 ~ 166 (平成8年)

水溶性カルボジイミド(WSC)により化学架橋したゼラチンとポリ (L-グルタミン酸) (PLGA)からなる生体内分

解吸収性ハイドロゲルを作製した。これらのハイドロゲルの組織接着性を市販フィブリン糊と比較することによって、ハイドロゲルの軟組織接着剤としての可能性を評価した。ゼラチンとPLGAとの混合水溶液へWSCを添加すると、フィブリン糊と同程度に速く、水溶液はゲル化し、ハイドロゲルを形成した。PLGAのゼラチンへの添加は、ゲル化時間の短縮ならびにゲル化に必要な添加WSCの濃度を減少させた。WSC架橋ゼラチン-PLGAハイドロゲルのマウス皮膚あるいは他の軟組織への接着力は、フィブリン糊に比べて有意に高く、PLGAの濃度の増加とともに増加した。ゼラチン-PLGAハイドロゲルは組織へ強く接着していた。マウス皮下に埋入されたゼラチン-PLGAハイドロゲルへの炎症反応は軽微であり、ハイドロゲルはin vivoにおいて時間とともに吸収された。毒性試験を行ったところ、ゲル化に用いるWSCの濃度が十分に低く、ハイドロゲルは認められなかった。

#### ドラッグデリバリーシステムの粘膜免疫への応用

田畑泰彦、筏 義人  
最新医学

51, 486~491 (平成8年)

抗原としての卵白アルブミン(OVA)を包含した生体内分解吸収性高分子微粒子を経口投与したところ、腸分泌液中および血液中に、それぞれOVAに特異的なIgAおよびIgG抗体の産生が増強された。しかしながら、OVAの水溶液投与ではいずれの抗体の産生も誘導されなかった。IgG抗体産生は数週間にわたって持続し、粒子径4  $\mu$ m前後の微粒子が最も高いIgG抗体産生を示した。このサイズ依存性は、微粒子のバイエル板への取り込みが効率の点から説明することができた。この粒子システムは経口ワクチンとして有効であると考えられる。

#### Photo-induced Cytotoxicity of Water-Soluble Fullerene

中島直喜、西 千賀、筏 義人  
Fullerene Science & Technology  
4, 1-19 (平成8年)

末端に一級アミノ基をもつポリエチレングリコール、あるいはエチレンジアミンと末端にカルボキシル基を有するポリエチレングリコールの混合物との反応を利用して、水溶性フラレンコンジュゲートを調製した。これらの化合物は、可視光照射下でスーパーオキシドを産生し、マウスL929細胞に対し強い細胞毒性を示した。

#### ラクチド- $\epsilon$ -カプロラクトン共重合体エラストマーの合成とその物性

玄 丞然、中村隆之、車 源日、筏 義人  
生体材料  
14, 216~223 (平成8年)

ポリ-L-乳酸、ポリ-DL-乳酸、ポリ- $\epsilon$ -カプロラクトンとそれらの共重合体は触媒としてオクチル酸スズを用い、真空中190℃でのバルク重合により得た。共重合体の組成比は<sup>1</sup>H-NMRにより求めた。Fineman-Ross法により求めた190℃におけるL-ラクチド( $r_1$ )および $\epsilon$ -カプロラクトン( $r_2$ )モノマーの反応性比は3.40と0.37であった。握れ自由減衰型粘弾性装置を用い、その自由減衰から動的粘弾性( $G'$ )および損失率( $\alpha T$ )を求めた。動的粘弾性は $\epsilon$ -カプロラクトンのモル比が約50%の共重合体で最も低い値を示し、共重合体より得られたフィルムはポリ-L-乳酸、ポリ-DL-乳酸、およびポリ- $\epsilon$ -カプロラクトンのホモポリマーから作製したフィルムより軟らかく、ラクチドと $\epsilon$ -カプロラクトンとの共重合から37℃以下のガラス転移点を有するエラストマーが得られることが確認できた。また、37℃、PBS(pH7.4)中におけるin vitro加水分解実験では共重合体はホモポリマーより分解が早く、ラクチドの組性比が約70モル%共重合体では10週間後には重量で50%以上、分子量で80%以上の減少が認められた。

#### Poly(Vinyl Alcohol) Fiber (High strength and High Modulus)

玄 丞然、車 源日、筏 義人  
Polymeric Materials Encyclopedia, J.C.Salamone Ed.,  
CRC Press  
9,7003~7010 (平成8年)

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、およびポリビニルアルコールのような汎用高分子からの高強度・高弾性率繊維化に関する開発が進められている。これら可とう性高分子の中で、ポリプロピレンとポリオキシメチレンの結晶はラセン構造をとっているために理論弾性率は低く、高強度・高弾性率繊維としてあまり期待できない。それに対し、ポリエチレンとポリビニルアルコールは平面ジグザグ構造を有することから理論弾性率も非常に高く、高強度・高弾性率繊維材料として興味を持たれている。高強度・高弾性率繊維を得るための最も重要な要因はいかに繊維の延伸性を高め、結晶の配向性を高めるかである。近年、超高分子量ポリエチレンのゲル紡糸により3.0GPa以上の強度と100GPa以上の弾性率を有する高強度・高弾性率ポリエチレン繊維が得られている。ゲル紡糸により得られたポリエチレン繊維は優れた延伸性を示し、高倍率での延伸により高強度・高弾性率繊維化が可能であった。最近、我々は水と有機溶媒との混合溶媒を紡糸ドープ

として用い、ポリビニルアルコールのゲル紡糸を行うことにより高強度で高弾性率ポリビニルアルコール繊維が得られることを見いだした。本論文で延伸性に優れた繊維を得るため、水/DMSO混合溶媒系を紡糸ドープとして用いて行ったポリビニルアルコールのゲル紡糸について述べる。

#### Ultrastructure of the Interface between Cultured Osteoblasts and Polymer Substrates Carrying Organophosphate Graft Chains

加藤功一, 山本雅哉, 筏 義人  
Bioceramics

9, 383~386 (平成8年)

整形外科および口腔外科への応用が可能な骨結合性材料を開発するため、表面が水酸アパタイトに対して親和性をもつ高分子基材を設計した。その表面は、リン酸基含有メタクリル酸エステルモノマーを基材表面にグラフト重合することによって作製した。生体内に埋込んださい、グラフト化表面上での水酸アパタイトの成長をより迅速に行わせるため、水酸アパタイトの薄層を湿式法によってその表面に沈着させた。それらの表面上で骨芽細胞を培養し、基材/細胞界面の超微細構造を透過型電子顕微鏡を用いて観察した。グラフト表面上で1週間培養した骨芽細胞内には、多くの小包体が見られ、細胞間には早期のマトリックス産生が認められた。これらの結果は、水酸アパタイトの薄層を沈着した場合にも、しなかった場合にも同様に観察された。培養2週間後、骨芽細胞は多くの脂質を含み、コラーゲン繊維からなるマトリックスを活発に産生していた。この段階において特徴的なことは、基材表面上に電子密度が高く繊維成分を含まない厚さ180nmの層が観察されたことである。この層は沈着したカルシウムとリン酸を含んでいることがエネルギー分散型X線マイクロアナリシスによって明らかになった。さらに、グラフト化表面上に予め沈着させた水酸アパタイトの薄層は、細胞外マトリックスへのミネラルの沈着を促進し、それはオステオサイト様の角型の細胞を取り囲んでいた。

#### Immobilization of DNA onto a Polymer Support and Its Potentiality as Immunoabsorbent

加藤功一, 筏 義人  
Biotechnology and Bioengineering

51, 581-590 (平成8年)

0.83 m<sup>2</sup>/gの極めて大きい比表面積をもつポリエチレンテレフタレート (PET) 極細繊維に抗DNA抗体に対する親和性を付与するため、その表面にDNAを固定化した。オゾン酸化処理を行った後、極細繊維にアクリル酸、メタクリロイルオキシエチルリン酸、N,N-ジメチルアミノエチルメタ

クリレート、N-ビニルホルムアミド、グリシジルメタクリレートの表面グラフト重合を行った。それらのグラフト化繊維に、共有結合あるいはイオン結合によって仔ウシ胸腺DNAを固定化した。DNAの尿酸基とポリ(メタクリロイルオキシエチルリン酸)グラフト鎖のリン酸基との間に1,1-カルボニルジイミダゾールを用いてリン酸エステル結合を形成させた場合、あるいは、アニオン性のDNAとカチオン性のポリ(N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート)グラフト鎖との間でポリイオンコンプレックスを形成させたときに、最も多くのDNAが固定化された(表面密度: 0.6  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>)。全身性エリテマトーデスのモデルマウスから得た血清を用いて、DNAを固定化したグラフト化繊維、あるいはDNAを固定化しなかったグラフト化繊維への抗DNA抗体の吸着試験をパッチ法にて行った。DNAを固定化した繊維は固定化しなかった場合に比べ、高い吸着容量と高い吸着特異性を示した。さらに、DNA固定化繊維は、ヒト由来の抗NA抗体も効果的に吸着した。

#### Multivalent Ligand System Carrying Enkephalin and Neurotensin Coimmobilized on Liposomes

趙金保, 木村俊作, 今西幸男  
J. Peptide Sci.

2, 245-251 (平成8年)

多価リガンドシステムとして、ジオクタデシル基を有するエンケファリンとニューロテンシン誘導体の2種類のペプチドリガンドをジミリストイルホスファチジルコリン (DMPC) リポソームに固定化して調製した。エンケファリン誘導体の構造式は、Tyr-D-Ala-Gly-Trp-Leu-(Sar-Sar-Pro)<sub>2</sub>-[N(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] (Enk3nD, n=0,1,2)で、エンケファリンのC末端側に直接あるいは親水性の柔軟なスぺーサーを介してジオクタデシル基を結合した。ニューロテンシン誘導体の構造式は、Ac-Glu[N(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>]-[N(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>]-Arg-Arg-Pro-Tyr-Ile-Leu-OH (D3nNT, n=0,1,2,3)である。誘導体は、1晩DMPCリポソームとインキュベーションすることで、自発的に固定化された。エンケファリン誘導体のレセプター親和性は、リポソームへの固定化により顕著に増大した。最も高い親和性が、DMPCリポソームに固定化したEnk6Dのレセプター親和性で得られ、天然のエンケファリンアミドよりも高かった。ニューロテンシン誘導体は、DMPCリポソームに多くのEnk3Dと共固定化することで、リポソームにニューロテンシン誘導体だけを固定化した場合よりも、レセプター親和性が高くなった。このニューロテンシン誘導体のレセプター親和性に及ぼすエンケファリン誘導体の効果は、[Ala<sup>2</sup>, MePhe<sup>4</sup>, Gly-o<sup>15</sup>]enkephalin (DAGO)の添加により消失した。これらのことから、ペプチドホルモンのレセプター親和性は、DMPCリポソームに固定化したり、他のペプチドホルモンと共固定化することで変わることがわかった。また、多価リガンドシステムは、DMPCリポソームから結合したリガンドが解離することなくレセプターに結合していることが、蛍光顕微鏡観察より確認された。

#### Amphiphilic Helical Peptides Sensing the Curvature of Phospholipid Liposomes

趙金保, 木村俊作, 今西幸男  
J. Colloid & Interface Sci.

181, 252-258 (平成8年)

両親媒性ヘリックスペプチドと曲率の異なるリン脂

質膜との相互作用について調べた。H-(Leu-Aib-Lys-Aib-Aib-Lys-Aib)<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub> (P21OMe) は、DMPCで調製した100nmあるいはそれよりも大きなlarge unilamellar vesicle(LUV)とも、また、small unilamellar vesicle(SUV)とも、結合した。P21OMeのヘリックス含量

は、リン脂質二重層膜への分配で大きく上昇した。短鎖のペプチド、H-Leu-Aib-Lys-Aib-Aib-Lys-Aib-OBzl (P7Bz) は、ヘリックス構造をとらず、どのベシクルにも分配されなかった。従って、両親媒性ヘリックス構造が、ペプチド分子の脂質膜への結合の要因と考えられる。短鎖のペプチドのC末端にジオクタデシル基を結合すると(H-Leu-Aib-Lys-Aib-Aib-Lys-Aib-Ala-N(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>)、リン脂質膜への親和性は上昇した。一方、P21OMeにジオクタデシル基を結合した場合(H-(Leu-Aib-Lys-Aib-Aib-Lys-Aib)<sub>3</sub>-Ala-N(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>)、ペプチド分子は、100nm以上の直径のLUVに結合しなくなったが、SUVには結合した。これらのことは、ペプチド分子の脂質膜への結合能力は、ジオクタデシル基を結合することで変化する、この影響は、ペプチドの鎖長やリン脂質ベシクルのサイズによって変わることを示している

#### Opioid Receptor Affinity of Multivalent Ligand System Consisting of Polymerized Liposome

鉄井晶子、趙金保、木村俊作、今西幸男  
Int. J. Peptide Protein Res.  
48, 95-101 (平成8年)

エンケファリン/脂質複合体をポリマーリポソームに固定化した多価リガンドシステムを調製した。親水性のスパーサー、-(Sar-Sar-Pro)<sub>2</sub>、をTyr-D-Ala-Gly-Trp-Leu (エンケファリン部位) と脂質部位との間に挿入し、エンケファリン部位がレセプターに結合する際に生じるリポソームの立体障害を軽減させた。固定化したエンケファリン複合体のレセプター親和性は、ポリマーリポソーム表面でのエンケファリンユニットの濃度に依存し、1つのリポソーム上の2個以上のエンケファリンユニットが膜中のレセプターと同時に結合していることがわかった。エンケファリンとリン脂質とのモル比を340にして固定化した複合体の、 $\delta$ -および $\mu$ -レセプターに対するIC<sub>50</sub>は、それぞれ15と26nMであった。後者の親和性は、Tyr-D-Ala-Gly-Trp-Leu (50nM) よりも高かった。蛍光測定より、エンケファリン部位は、リポソーム表面に固定化されていることがわかった。ポリマーリポソームに硫酸セブプロシド(12%)を添加すると、固定化したエンケファリン複合体の $\delta$ -レセプター親和性は、7.4nMまで向上した。ポリマーリポソームに硫酸セブプロシドを添加することで、エンケファリン周囲の親水性が上昇し、レセプター親和性が変化したと考えられる。

#### Fusion of Liposomes due to Transient and Lasting Perturbation Induced by Synthetic Amphiphilic Peptides

趙金保、木村俊作、今西幸男  
Biochim. Biophys. Acta  
1283, 37-44 (平成8年)

リポソームに固定化した両親媒性ペプチド、H-(Leu-Aib-Lys-Aib-Aib-Lys-Aib)<sub>n</sub>-Ala-N(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub> (n=1, P7D; n=3, P21D)、の膜融合活性について調べた。ランダムコンホメーションをとるP7DはDPPC SUVの膜融合を引き起こしたが、DPPC SUVに固定化したP7Dは融合活性を示さなかった。一方、P21Dは、フリーでもリポソームに固定化しても高い融合活性を示した。CFの漏れ実験から、ペプチド分子は、膜へ結合する際に、過渡的に膜構造を乱すことが示された。膜に埋め込んだP21Dによって、定常的な乱れと過渡的な膜構造の乱れの生じることが、Eu<sup>3+</sup>の膜透過性を調べることにより

示された。この種の膜の乱れは、膜に結合したP7Dの場合には僅かであった。これらのことから、ペプチド分子の異なる膜融合活性は、膜に埋め込んだペプチドによって誘起される定常的な膜構造の乱れと膜表面へのペプチドの結合に際して誘起される過渡的な膜構造の乱れに基づいて説明されることがわかった。

#### Supramolecular Assembly Containing hydrophobic $\alpha$ -Helical Oligopeptide Molecules

今西幸男、木村俊作  
Polymer  
37, 4929-4935 (平成8年)

疎水性 $\alpha$ -ヘリックスペプチド、Boc-(Ala-Aib)<sub>n</sub>-OMe (n=4,8)およびBoc-(Ala-Aib)<sub>n</sub>-Ala-Cr (n=4,8) (AibとCrはそれぞれ $\alpha$ -アミノイソ酪酸とクラウンエーテルを表す)、を合成した。これらのペプチド分子は、脂質二分子膜に垂直に配向し、集合体を形成して電圧依存性イオンチャンネルを形成した。電流は、印加した膜電位が上昇すると、また、ペプチド鎖長が長くなると、増大した。Boc-(Ala-Aib)<sub>4</sub>-Ala-Crによって生じる膜電位依存性電流は、K<sup>+</sup>あるいはCs<sup>+</sup>の場合、Boc-(Ala-Aib)<sub>4</sub>-OMeより大きくなった。疎水性 $\alpha$ -ヘリックスペプチド、Boc-(Lys(Z)-Aib)<sub>8</sub>-OMe、Boc-(Ala-Aib)<sub>8</sub>-OMe、Boc-(Leu-Aib)<sub>8</sub>-OBzl、の単分子膜を気/液界面に調製した。これらのペプチド分子は、ヘリックス軸を界面に横たえて配向した。とくに、Boc-(Leu-Aib)<sub>8</sub>-OBzlは、単分子膜を圧縮することで、側鎖がinterdigitate状態に組み合わさり配向して、二次元結晶となった。ビオチン化脂質の単分子膜のサブフェーズにストレプトアビジン(SAv)を添加するとSAVの二次元結晶が得られた。このSAVの4カ所のビオチン結合部位のうち、2カ所はフリーであり、ビスビオチン化 $\alpha$ -ヘリックスペプチド、Bio-(Lys-Aib-Aib)<sub>6</sub>-Bio (Bioはビオチン基を表す)、のリンカーペプチドを結合させ、さらに続いてSAVとインキュベートすることで、SAVの二次元結晶の二重層膜を形成できることが示された。両親媒性 $\alpha$ -ヘリックスペプチド、H-(Ala-Aib)<sub>8</sub>-OBzl、を合成したところ、ソニケーションにより水中に分散できることがわかった。CD、透過型電子顕微鏡観察、動的な光散乱測定により、 $\alpha$ -ヘリックスペプチドが、約70nmの粒径の球状集合体を形成することが示され、二分子膜構造をとっていると考えられる。

#### Supramolecular Systems Composed of $\alpha$ -Helical Peptides

今西幸男、藤田克彦、三浦佳子、木村俊作  
Supramolecular Science  
3, 13-18 (平成8年)

疎水性アミノ酸とAibとの交互配列をもつ疎水性ヘリックスペプチドを合成し、超分子システムを構築した。ペプチドあるいはペプチド誘導体を異なった環境におくことで、3種類の超分子システムとなった。1つめは、水中にTFA-H-(Ala-Aib)<sub>8</sub>-OBzlを分散させた場合であり、動的な光散乱測定より平均直径76nmのベシクル構造をとっていることが示唆され、これを「ペプトソーム」と名付けた。2つめは、Boc-Ser(Ant)-(Ala-Aib)<sub>8</sub>-OMeがリン脂質二分子膜に分配された場合であり、膜を貫通してヘリックスバンドル構造を形成した。バンドル構造形成により、また、このペプチド分子はイオンチャンネルを形成した。3つめは、Boc-(Ala-Aib)<sub>8</sub>-OMeとBoc-(Leu-Aib)<sub>8</sub>-OBzlを気/液界面に展開して単分子膜を調製した場合であり、二次元結晶を形成した。Boc-(Ala-Aib)<sub>12</sub>-OBzlも気/液界面で固体膜を形成するが、16量体ペプチドが界面に平行に配向していたのに対し、24量体ペプチドのヘリックス軸の配向



は、界面に垂直となった。

#### Receptor Affinity of Neurotensin Message Segment Immobilized on Liposome

趙金保、木村俊作、今西幸男  
Biochim. Biophys. Acta  
1282, 249-256 (平成8年)

ジオクタデシル基を結合したニューロテンシン誘導体を合成し、DMPCリポソームに固定化して多価リガンドシステムを構築した。誘導体の構造式は、Ac-Glu[N(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>](Sar-Sar-Pro)<sub>n</sub>-Arg-Arg-Pro-Tyr-Ile-Leu-OH (D3nNT, n=0,1,2,3)であり、ニューロテンシン8-13フラグメントのN末端側に、直接あるいは長さの異なる柔軟なスパーサーを介してジオクタデシル基を結合した。これらの誘導体は、DMPCリポソームと1晩インキュベートすることで、自発的にリポソームに固定化された。誘導体のレセプター親和性は、リポソームに固定化することで顕著に増大した。最大の親和性が、D9NTをDMPCリポソームにモル比1/200で固定化したときに得られ、メッセージセグメントであるニューロテンシン8-13フラグメントのレセプター親和性より僅かではあるが大きかった。この多価リガンドシステムは、誘導体がDMPCリポソームから解離することなく、特異的なレセプターと結合することが、ローダミン標識されたリポソームを用いた蛍光顕微鏡観察より示された。

#### Preparation, Structure and Release Profile of Polypeptide Microcapsules

Tongjit Kidchob、木村俊作、今西幸男  
J. Controlled Release  
40, 285-291 (平成8年)

3種類のブロックポリペプチド、[Lys(Z)]<sub>m</sub>(Sar)<sub>n</sub>、[Glu(OMe)]<sub>m</sub>(Sar)<sub>n</sub>、(Ala)<sub>m</sub>(Sar)<sub>n</sub>、を合成し、ポリペプチドマイクロカプセルを調製した。(Sar)<sub>n</sub>セグメントはポリペプチドのクロロホルムへの溶解性を向上させ、w/o/wエマルション蒸発法によるペプチドマイクロカプセルの調製が可能となった。マイクロカプセルのサイズは、w/oエマルションの調製法により変わり、ソニケーションした場合、最頻粒径は30μmとなり、磁気回転法の場合、100μmとなった。この様にして調製した1つのマイクロカプセルの中には、多数の小さなカプセルが内包されていることがSEM観察よりわかった。FITCで標識したデキストランをマイクロカプセルに内包して、緩衝液中37°Cで放出実験を行った。早い放出の後、ゆっくりとした放出が観察された。この放出挙動は、多数のマイクロカプセルが集合して1個のマイクロカプセルとなっている構造に原因があると考えられる。放出速度はポリペプチドにより異なり、[Lys(Z)]<sub>m</sub>(Sar)<sub>n</sub> < [Glu(OMe)]<sub>m</sub>(Sar)<sub>n</sub> < (Ala)<sub>m</sub>(Sar)<sub>n</sub>の順で大きくなった。この順序は、w/o/wエマルション調製のときに使うクロロホルムへのポリペプチドの溶解性の順序と逆であった。ポリペプチドのクロロホルムへの溶解性が高い方が、マイクロカプセル膜に生じる細孔が小さく少なくなると考えられる。

#### Protein-free Cell Culture on Artificial Substrata Immobilized with Insulin

伊藤嘉浩、鄭継、今西幸男、米沢一仁、春日雅人  
Proc. Natl. Acad. Sci., USA  
93, 3598-3601 (平成8年)

インシュリンを表面加水分解したポリメチルメタクリレート膜の上に固定化した。インシュリンレセプターを過剰発現したチャイニーズハムスター卵母細胞をその上で、血清やタンパク質なしで培養した。少量の固定化インシュリン(溶解状態インシュリンの1-10%)で細胞成長を促進するのに十分であった。さらに、固定化インシュリンの最大マイトジェニック効

果は、溶解状態インシュリンより高かった。固定化インシュリンはインシュリンレセプターを活性化し、この活性化は溶解状態のインシュリンより持続的であった。多分これにより高いマイトジェニック効果が現れたものと考えられた。最後に、このような固定化インシュリンは活性を失わずに繰り返し利用できた。

#### Photo-immobilization of Insulin onto Polystyrene Dishes for Protein-free Cell Culture

伊藤嘉浩、陳国平、今西幸男  
Biotechnol. Prog.  
12, 700-703 (平成8年)

光反応性インシュリンをアジド安息香酸との結合により合成した。このインシュリン誘導体をポリスチレンカルチャー皿の内面に光照射により固定化した。光固定化されたインシュリンは、接着依存性細胞の成長を促進した。少量の固定化インシュリン(溶解状態インシュリンの1-10%)で細胞成長を促進するのに十分であった。新しい無血清、無タンパク質培養システムが構築できた。

#### Patterned Staining by Fluorecein-labeled Oligonucleotides Obtained by in vitro Selection

川添直輝、伊藤嘉浩、今西幸男  
Anal. Chem.  
68, 4309-4311 (平成8年)

表面染色を蛍光ラベル化核酸で行う新しい方法を開発した。葉酸特異的に結合して蛍光ラベル化した核酸をランダム配列の核酸集団から、葉酸固定化カラムを繰り返し通過し、PCR法にて増幅を繰り返して選別した。これを、葉酸をパターン状に固定化したポリエチレン膜上に播いて、レーザー顕微鏡で観察した。すると、葉酸を固定化した箇所だけ蛍光が観測された。

#### Fast Process of Amorphous Polystyrene below and above the Glass Transition Temperature Tg As Studied by Quasielastic Neutron Scattering

金谷利治、川口辰也、梶慶輔  
J. Chem. Phys.  
104, 3841-3850 (平成8年)

アモルファス高分子に普遍的に観測されるピコ秒領域における速い過程について中性子準弾性散乱を用いて調べた。速い過程はガラス転移温度より約50K低いVogel-Fulcher温度から出現するのではないかとする報告が幾つかあるが、本報告ではポリスチレンにおいてはガラス転移温度より約170K低い200K付近より速い過程が出現することを明らかにした。さらにフェニル環を重水素化した試料を用いて、ポリスチレンの低温から出現する速い過程の起源をフェニル環のリブレーション運動に帰属した。

#### メカニカルミリングによるPVA粉末の非晶質化

永野啓、金谷利治、福永俊晴、水谷宇一郎  
粉体および粉末冶金  
43, 726-730 (平成8年)

メカニカルミリングによる機械的エネルギーの投入により、完全非晶ポリビニルアルコール(PVA)試料を得た。室温で約200時間のミリングによりこれは達成され、X線回折パターンにおけるブラッグピークの喪失によ

り確認された。動径分布関数の解析より、ミリングによる非晶質化過程において、PVAの短距離・中距離の顕著な構造変化は生じないことが明かとなった。またミリングによる分子量の低下は約30%であった。

#### Inelastic Neutron Scattering Study of Low Energy Excitations in Glassy 1-Butene

山室修、松尾隆祐、武田清、金谷利治、川口辰也、梶慶輔

J. Chem. Phys.

105, 732-737 (平成8年)

ガラスを形成する1-ブテンの10meV以下の低エネルギー領域における励起を中性子非弾性散乱で調べた。その結果、3~4 meVにボソンプークと呼ばれるガラス状態に特有の励起が観測され、そのスペクトルはボーズ因子により規格化できた。実測比熱との比較より、状態密度の絶対値を決定し、1分子あたりの振動状態数を決めたところ1.4となり、他のガラス物質に比べかなり大きな値となることが判明した。さらに、振動状態密度がソフトポテンシャルモデルでよく記述できることを明らかにした。

#### Influence of the Microstructure in the Incoherent Neutron Scattering of Glass-forming Polybutadienes

R. Zorn, 金谷利治、川口辰也、D. Richter、梶慶輔  
J. Chem. Phys.

105, 1189-1197 (平成8年)

1,2結合と1,4結合の異なる比率を持つ種々のポリブタジエンについて、その構造の相違が低エネルギー励起および $\alpha$ -緩和過程に及ぼす影響について中性子非弾性、準弾性散乱を用いて調べた。低エネルギー励起は主に振動-緩和モデルを用いて解析し、1,2結合の比率が増大するほど、ボソンプークの周波数が低振動数へシフトするのが明かとなった。また、ガラス転移以上の $\alpha$ -緩和による密度-密度相関関数は伸長指数関数によりよく記述でき、その指数が約0.4であることが示された。

#### Low-energy Excitation of Amorphous and Semicrystalline Poly(ethylene terephthalate)

金谷利治、今井正幸、梶慶輔  
Physica

B226, 82-85 (平成8年)

ポリエチレンテレフタレート(PET)の融体からのクエンチ試料、88°Cで30分アニールした非晶試料、および10000分アニールした部分結晶化試料(結晶化度35%)について中性子弾性散乱測定を行ない、低エネルギー励起の相違について調べた。クエンチ試料と88°Cで30分アニールした非晶試料の低エネルギー励起には差が認められず、結晶化誘導期において観察される配向密度揺らぎの低エネルギー励起への影響は観察されなかった。次に、振動励起状態の可算性を仮定して、結晶相の状態密度を求めたが、デバイ理論では記述できず、PETの結晶相は多くの欠陥を含むことが示唆された。

#### Microscopic View of Glass Transition Dynamics. A Quasielastic Neutron Scattering Study on trans-1,4-Polychloroprene

金谷利治、川口辰也、梶慶輔  
J. Chem. Phys.

105, 4342-4349 (平成8年)

トランス-1,4-ポリクロロプレンのガラス転移温度近傍におけるダイナミクスを中性子準弾性散乱法により微視的観点より調べた。弾性散乱強度、準弾性散乱強度、平均自乗変位の温度変化より、ガラス転移温度より約50K低い温度(いわゆるVogel-Fulcher温度)からピコ秒領域に速い緩和過程が存在することが明かとなった。このことは、この速い過程がガラス転移の前駆体として働いていることを強く示唆する。さらに、ガラス転移温度付近からはサブナノ秒の時間領域に新たな緩和過程の出現が観測され、その緩和時間の温度依存性から、高分子鎖のコンフォメーション変化によるものと帰属された。

#### Annealing Effects on Low-energy Excitation of Amorphous Poly(methyl methacrylate)

金谷利治、宮川誠史、川口辰也、梶慶輔

Non Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials, World Scientific, Singapore, 301-302 (平成8年)

ガラス形成物質において2~3 meVのエネルギー領域に普遍的に観測される低エネルギー励起(ボソンプーク)の起源を明らかにするため、異なる熱履歴を持つポリメチルメタクリレートについて中性子非弾性散乱実験を行なった。その結果、アニールによりボソンプークの強度が減少することが明らかになり、非晶構造中の空孔に関連した部分がボソンプークの起源であることが示唆された。

#### メカニカルミリングによる非晶質ポリビニルアルコールの形成

福永俊晴、永野啓、金谷利治、水谷宇一郎  
高分子論文集

53, 665-669 (平成8年)

機械的に試料を叩くというメカニカルミリング法を用いて、ポリビニルアルコール(PVA)の完全非晶物を得た。結晶相を示すブラッグピークはミリング時間とともにその強度が減少し、完全な非晶質を示すハローパターンとなった。密度減少や非晶物質に特有な低エネルギー励起も確認された。

#### ミクロの立場からみた高分子ガラスのダイナミクスとガラス転移

金谷利治、梶慶輔  
高分子論文集

53, 648-659 (平成8年)

高分子ガラスの最近の研究について、ミクロな測定手段の一つである中性子非弾性・準弾性散法による結果を中心に概説した。内容は大きく2つに分けることが



できる。一つはガラス状態でのダイナミックスについてであり、もう一つはガラス転移温度近傍でのダイナミックスである。最後にフラジリティという概念により結び付けられるガラス転移のダイナミックスとガラス状態のダイナミックスの相関をそれぞれの運動の空間スケールをキーワードにして論じた。

ポリエチレンテレフタレート の 2 次元球晶に見られる成長形態

坂井由花、今井正幸、梶 慶輔、辻正樹  
Macromolecules

29, 8830-8834 (平成8年)

ポリエチレンテレフタレート の 2 次元 (2D) 球晶の成長過程における拡散律速機構の役割を調べるために、その成長形態を透過電子顕微鏡法を用いて研究した。2D 球晶の成長前線には、単結晶状の構造をもつテラス状の形態が観察されたが、テラスの最前線は周期的なパターンあるいはグループ (溝) 状のパターンの不安定性を示した。このことは、結晶成長が拡散律速によって起こっていることを示している。

#### Blends of Brominated EPDM and NR

J.R Yoon, A.S Hashim, 川端成彬, 糴谷信三  
Rubber World

213, 20~24 (平成8年)

エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ゴム (EPDM) のブrom化が、EPDMと天然ゴムのブレンド物の耐熱性および引張特性の向上をもたらすことが明らかにされた。

ゴム材料の変遷 (前編・後編) —天然ゴムから機能性エラストマーまで—

糴谷信三、池田裕子  
新素材

7(2), 41~45, 7(4), 28~31 (平成8年)

ゴム弾性という人類にとって誠に興味深い力学的性質を実現する材料として、天然ゴムは既に150年を超える歴史を持っている。架橋技術を中心とするゴムの技術の発展の中で多くの合成ゴムが開発され、それぞれの特徴を生かしてゴム材料としての位置を占めてゴム技術の成熟をもたらした。約30年前にスタートした熱可塑性エラストマーが、架橋ゴムとはまた異なる加工システムの元でゴムの世界でも市民権を確実なものとしている。ゴム材料の変遷をたどると共に、21世紀に向けてゴム弾性体=エラストマーはどうなるのかを展望する。

#### 熱可塑性エラストマーの分子設計

池田裕子、糴谷信三  
高分子

45, 136~140 (平成8年)

熱可塑性エラストマー (TPE) の位置づけと変遷を分子設計の立場から概説した。まず、TPEの代表例であるSBSが分子設計によって高分子の自己組織化を実現した初めての例であることを述べ、さらに物理的相互作用を利用して合成された最近のTPEの研究とTPEの世界でブレークスルーとなった動的架橋の研究を紹介し、TPEの今後を展望した。

#### Liquid Rubber as a Reactive Softener for 1-Chlorobutadiene-Butadiene Rubber

三道克己、糴谷信三、池田裕子、山下登三、川端成彬  
J. Appl. Polym. Sci.

62, 1093~1098 (平成8年)

水酸基末端液状ブタジエンゴム (HTBR) と1-クロロブタジエン・ブタジエンゴム (CBBR) のブレンドを、架橋剤としてイソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアナート (IPCI) もしくは硫黄を用いて行った。ブレンド物はCBBRよりも低いムーニー粘度を示し、すぐれた加工性を示した。平衡膨潤度の測定からブレンド物中のHTBRの分率が、IPCIによる架橋の場合約20%であり、硫黄架橋の場合約70%であった。この結果から、HTBRはIPCI架橋でのCBBRとのブレンドで反応性架橋剤として機能していることがわかった。

#### ゾルゲル法によるブタジエンゴムの *in situ* シリカ補強に対する反応条件の検討

糴谷信三、田中昭、和田嘉彦、池田裕子  
日本ゴム協会誌

69, 112~116 (平成8年)

ブタジエンゴム (BR) の *in situ* シリカ充てんをテトラエトキシシラン (TEOS) を用いたゾルゲル法を用いて行った。硫黄加硫したBRをTEOS中で膨潤させ、膨潤BRを触媒 (n-ブチルアミン) の入った水溶液中に浸せきし、種々の条件下でゴムマトリックス中でのゾルゲル反応を行い、反応条件がBR加硫体の力学的性質および充てんシリカの粒径に及ぼす影響について調べた。触媒濃度、反応温度および触媒溶液中での浸せき時間を変数として検討したところ、2wt%触媒溶液中に浸せきし24時間、50℃の反応で得られたBR加硫体が、シリカの充てんが均一に行われ充てん率が最も高く弾性率も最大値を示すことがわかった。充てんシリカの直径は約30nmであった。

#### Preparation and Properties of Epoxidized Natural Rubber/Poly(ε-caprolactone) Self-Vulcanizable Blends

塚原安久、米村富夫、A.S Hashim, 糴谷信三、埴山享二  
J. Mater. Chem.

6, 1865~1870 (平成8年)

エポキシ化天然ゴム (ENR) と両末端にカルボキシル基をもつポリ (ε-カプロラクトン) (XPCL) のブレンド物の加硫特性および力学的性質を調べた。末端に官能基をもち結晶性であるXPCLは、ENRと自己加硫ブレンドを形成する高分子架橋剤として作用することがわかった。化学架橋に対するXPCLの結晶化による物理架橋の割合はXPCLの分子量によって制御することができ、ブレンド物の応力-ひずみ挙動の支配的要因であることが示された。

#### Enzyme Immobilization (Polyion Complexes)

糴谷信三、佐藤弘子

Polymeric Materials Encyclopedia  
Vol. 3(D-E), 2135~2139 (平成8年)

酵素を固定化することの意義は良く知られているが、固定化により酵素の触媒活性が大きく低下することが多い。ここではポリカチオンとポリアニオンのコンプレックス形成を利用して固定化法について述べた。まず、ポリカチオンとポリアニオンの反応がカチオン濃度とアニオン濃度の量論比ではほぼ定量的に進行することが示された。酵素とし

て過酸化水素分解剤として生体中にも広く存在するカタラーゼを用い、カタラーゼ存在下でポリイオンコンプレックスを形成させることにより、固定化が可能であった。得られた固定化カタラーゼは耐熱性が向上し、特に、ヒストンやアルブミン共存下で固定させたものは70℃まで高活性を保持していた。

#### Crossover of the Concentration Dependence of Swelling and Elastic Properties for Polysiloxane Networks Crosslinked in Solution

浦山健治、穂谷信三

J. Chem. Phys.

104, 3352~3359 (平成8年)

絡み合いを形成するのに十分な鎖長をもつポリジメチルシロキサン (PDMS) を溶液中で末端架橋し、生成したPDMSゲルの初期ヤング率 ( $E_i$ )、および平衡膨潤度 ( $Q$ ) および平衡膨潤時の初期ヤング率 ( $E_e$ ) を作製時のポリマー濃度 ( $\phi$ ) を関数として調べた。 $E_i$  の  $\phi$  依存性から、trapped entanglement が化学架橋点と同様に弾性率に寄与していることが示唆された。 $Q$  および  $E_e$  の  $\phi$  依存性には、高分子鎖の両末端間距離に及ぼす排除体積効果が遮へいされる濃度 ( $\phi^*$ ) 付近でクロスオーバーが観察された。平衡膨潤の熱力学の従来の定説である  $\phi^*$  定理が実験結果に見られたクロスオーバー挙動を説明できないのに対し、膨潤時の架橋点のアフィン変位を仮定した古典理論の浸透圧項に濃度ゆらぎを考慮した改良を加えた修正アフィンモデルは定量的に実験結果を説明できた。

#### GPC Analysis of Polymer Network Formation: 1. Bifunctional Siloxane Monomer/Crosslinker System

穂谷信三、高田泰廣、浦山健治、手塚育志、木寺昭昭

Bull. Chem. Soc. Jpn.

69, 565~574 (平成8年)

2官能性モノマーと3および4官能性の架橋剤から成るポリシロキサン網目のゲル化過程における多種の枝分かれ構造のクラスターのサイズ分布を反応度  $p$  を変数としてGPCによって調べた。Flory-Stockmayer の古典ゲル化理論から算出される系中のクラスターの重量分布を基に、コンピューターシミュレーションによってクラスターの回転半径の二乗平均 ( $\langle S^2 \rangle$ ) 分布を求める手法により、任意の  $p$  における理論クロマトグラムを得た。低い  $p$  では実験結果は理論曲線によってよく再現されたが、 $p$  が高くなると理論で予測されるよりも大きな  $\langle S^2 \rangle$  を有するクラスターが生成することがわかった。この理論と実験結果の差異は、理論では考慮されていない官能基の反応性に及ぼす立体障害の効果が  $p$  が高くなるにつれて顕著になり、枝分かれ反応よりもクラスターが線状に連結される反応が優先することに起因すると考えられる。

#### Elastic Modulus and Equilibrium Swelling of Networks Crosslinked by End-linking Oligodimethylsiloxane at Solution State

浦山健治、河村幸伸、穂谷信三

J. Chem. Phys.

105, 1833~1840 (平成8年)

架橋前に絡み合いが形成されない短い鎖長のオリゴジメチルシロキサン (ODMS) を一次鎖として、溶液中で末端架橋反応を行いODMS網目を作製した。生成したODMSゲルの初期ヤング率 ( $E_i$ )、および平衡膨潤度 ( $Q$ ) および平衡膨

潤時の初期ヤング率 ( $E_e$ ) を作製時のポリマー濃度 ( $\phi$ ) を関数として調べた。 $E_i$  の  $\phi$  依存性は、trapped entanglement が形成され網目の弾性率に寄与するとした計算結果とほぼ一致した。このことから、架橋前に絡み合いが形成されなくても鎖間のオーバーラップがあれば架橋時に網目にtrapped entanglement が導入されることが示唆される。 $Q$  および  $E_e$  の  $\phi$  依存性の実験結果は、平衡膨潤の熱力学の従来の定説である  $\phi^*$  定理では説明できず、古典理論の浸透圧項に改良を加えた修正アフィンモデルで定量的に説明できた。

#### Structure Development in the Uniaxial-Drawing Process of Poly(ethylene naphthalate)

村上昌三、山川真弘、辻 正樹、穂谷信三

Polymer

37, 3945~3951 (平成8年)

ポリエチレンナフタレートの無配向非晶フィルムの一軸延伸下での構造形成を主に広角X線回折によって調べるため、130, 140, 150, 160℃の各温度で等温で延伸した。それぞれの温度で、どの延伸倍率で結晶の開始点が現れるかを広角X線回折で調べ応力-歪み曲線と比較して解析した。さらに、詳しく調べるために150℃で延伸した試料の複屈折と密度測定から分子鎖の配向度と結晶化度の関係を評価した。一連の結果が以前に報告したイメージングプレートシステムによる広角X線回折によるその場観察結果と比較して議論された。

#### Real-Time X-ray Diffraction Study on Two-Stage Drawing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Reactor Powder above the Static Melting Temperature

上原宏樹、金元哲夫、河田昭義、村上昌三

Macromolecules

29, 1540~1547 (平成8年)

超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) Reactor Powder を6倍まで押出延伸したもの (一段延伸) を試料として、融解温度以上の延伸過程 (二段延伸) における構造変化を実時間広角X線回折 (WAXD) 測定によって研究した。相構造の知見が一段延伸比、温度、荷重を変えた試料のWAXDパターンおよび収縮応力測定から得られた。定長熱処理下において、WAXDパターンから、初めに現れていた斜方晶が150℃以上で六方晶と非晶相に転移した。このことは収縮応力が延伸試料内で不均一な分布を示している。このような転移温度は試料の延伸比が大きいほど上昇した。150℃-155℃一定温度で延伸が開始されると、六方晶と非晶相の分子鎖が急速に配向し、斜方晶を示す結晶に転移した。延伸中に温度を160℃まで上昇させても非晶成分はほとんど増加せず、結晶系は斜方晶であった。これらの結果、主な変形は斜方晶で進行する。このことは少なくとも155℃まではこの試料の延伸が効率的に進んでいることを表しており、この研究で用いたUHMW-PE Reactor Powder の特徴を良く反映している。高い温度範囲におけるこのような変形挙動は以前に報告されたUHMW-PEの単結晶マット、ゲルおよび低い機械的性質を示す溶融結晶フィルムのそれと大きく異なっている。

Dynamical Observation of Structural Transition of  
Polymers Using an X-ray Diffraction System with  
Imaging Plates. 1. Reversible Helix/Helix  
Transformation of Poly(vinylcyclohexane)

西川幸宏、村上昌三、梶谷信三、河川昭義  
Macromolecules

29, 5558~5566 (平成8年)

無配向isotactic poly(vinylcyclohexane)フィルムを延伸すると二つの異なった結晶形、I型とII型が延伸温度に依存して現れた。II型は熱によってI型に変わり、I型は延伸によってII型に変換された。この可逆的な相転移が動的X線観察によって調べられた。X線測定はイメージングプレートを用いたX線回折装置で行われた。この装置は試料の加熱、延伸中での短い時間間隔で一連のX線回折パターンを記録できる。試料が約110℃以下の温度で延伸されたときI型が現れ、これ以上の高い温度ではII型が形成される。動的X線測定から延伸温度には無関係に延伸の初期の段階でI型が現れ、高い温度例えば130℃でさらに延伸するとII型に変わることがわかった。II型は248℃以上の熱処理でI型に転移した。熱処理されたI型の試料が例えば133℃で延伸されたとき結晶形はII型に転移した。このようにII型からI型への転移は248℃以上の温度で熱によって起こり、逆の転移が約110℃以上の温度で応力によって起こった。

一軸配向超薄膜を用いた高分子の構造制御

登坂雅聡

海外高分子研究

42, 10~11 (平成8年)

WittmannとSmithによって提案された、一軸配向超薄膜の形成法(Friction Transfer)とその応用について解説した。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)をガラスなどのなめらかな基盤表面に擦り付けることにより形成された、厚さ数10nmの膜上に多様な物質がエピタキシャル成長する。この性質を高強度の材料や非線形光学材料の作成に利用する研究が行われている。PTFE以外ではポリエチレンで Friction Transfer による薄膜の形成が報告された。不溶不融のポリシランには、Friction Transferが構造研究のための試料作成に応用された。

Oriented overgrowth of metals onto poly-1,4-phenylene

鳥居秀則、辻 正樹、河川昭義

J. Mater. Res.

11, 970~980 (平成8年)

特別にデザインした反応容器を用いて、ポリ-1,4-フェニレン(PPP)の配向薄膜を作製した。そのPPP薄膜を400℃に至る種々の温度に加熱し、その上に各種の金属を真空蒸着した。用いた金属のうちで、テルル(Te)とビスマス(Bi)はエピタキシー配向した。テルルは、基板温度150~200℃の範囲で配向生長を示した。ビスマスでは2つの生長モードがあり、1つは室温付近で起こるが、他方は100℃付近で起こった。PPP上でのビスマスやテルルの配向生長は、結晶格子の"mismatch"を用いて考察され、PPP基板と金属結晶との界面におけるlattice mismatchingの影響を受けることが分かった。

電子線回折法によるポリエーテルエーテルケトンとポリパラフェニレンスルフィドのブレンド構造の研究

馬越淳夫、山川真弘、辻 正樹、梶谷信三

高分子論文集

53, 375~380 (平成8年)

ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)およびポリパラフェニレンスルフィド(PPS)結晶(共に斜方晶Pbcn)は、単位胞の大きさは異なるものの、単位胞内での分子鎖パッキングの類似性が高い同族ポリマーである。本報では、これらのブレンド試料を作製し、透過型電子顕微鏡観察を行った。各ホモポリマーあるいはブレンド(各成分のフェニレン環数1:1)の溶液を加熱したスライドガラスの間にはさま、溶媒の蒸発と同時にスライドガラスをずらすことによりずり変形を与え、一軸配向の結晶性薄膜を作製した。defocus contrast法による明視野観察、ならびに暗視野観察により、用いた3種類の試料は各々ずり方向に並ぶフィブリルを形成し、同時に積層ラメラ構造を呈した。電子線回折により、ホモポリマーと同様にブレンドも斜方晶であると予想され、ホモポリマーに対応させて指数付けを行った結果、ブレンド結晶の格子定数はホモポリマーのどちらとも異なっていた。

電子線とX線による高分子結晶の研究

辻 正樹

日本電子顕微鏡学会第11回シンポジウム論文集

11~14 (平成8年)

屈曲性線状高分子の結晶構造解析には、互いに相補的な手法としてX線回折(XD)と電子線回折(ED)がしばしば併用される。本稿では、XDとEDの併用によって結晶構造解析が行われた例をいくつか紹介した。また、EDのみで解析された例として、高分子結晶中の積層欠陥の構造解析についても紹介した。

Fine Structures in Crystalline Polymer Solids Studied by High-Resolution TEM

辻 正樹

Proc. First Int. Symp. organized by Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.

(ICRIS '96)

45~48 (平成8年)

走査トンネル顕微鏡や原子間力顕微鏡によって、試料の表面構造が原子あるいは分子レベルで観察可能になっている。しかし、格子欠陥など、結晶の内部に存在する構造については、それらが試料表面に直接現れるか、または表面構造に影響を与えるか、でなければ、これらの方法では観察が難しい。結晶内部の構造を観察するには、透過型電子顕微鏡(TEM)による高分解能観察法が最適であり、結晶性高分子固体の微細構造研究にも応用されている。

本稿では、1) 屈曲性高分子として i-ポリスチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンならびにポリ1-メチル1-ペンテンを用い、それらの一軸延伸薄膜の高分解能像、2) 伸びきり鎖結晶と考えられるポリ-p-ヒドロキシベンゾエートのウィスカー結晶の高分解能像、を例示した。これらのうちのいくつかは、電子線損傷を軽減するためにクライオTEMを用いて4.2Kで撮影された。

Quantification of Stacking Faults in Syndiotactic Polystyrene Single Crystals

登坂雅聡、辻 正樹、梶谷信三

Proc. First Int. Symp. organized by Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.

(ICRIS '96)

78~81 (平成8年)

希薄溶液から得たシンジオタクチックポリスチレンの単結晶に含まれる積層欠陥の量を、電子線回折図や高分解能電子顕微鏡像により定量した。得られた欠陥の量が結晶化温度に応じて変化する様相をさらに解析し、欠陥となった構造の相対的安定性が結晶化温度にリニアに依存しているという結論を得た。

#### 結晶格子像による繊維および高分子固体の構造研究

辻 正樹  
繊維学会誌

52, P.486~P.493 (平成8年)

結晶性材料では、結晶中の格子欠陥が力学特性や電気物性を始めとする諸物性に多大の影響を及ぼすことは周知の通りである。格子欠陥など個々の局所的構造を分子レベルで観察するには透過型電子顕微鏡(TEM)による高分解能観察が最適である。すなわち、Bragg回折波と透過波とが像面で形成する明暗の干渉縞、すなわち格子像によって、微結晶の大きさや配向、微結晶内部の格子不整(転位、積層欠陥など)の存在・位置、場合によってはその構造が直視できる。

本稿では、配向薄膜をモデル試料としてこれまでに得られた高分解能TEM観察例に基づき、主として屈曲性合成高分子の繊維構造を論じた。紹介した高分子は、ポリエチレン(PE)、ポリ(4メチル1ペンテン) [P4M1P]、ポリエーテルエテルケトン、i-ポリスチレンである。ただし、PEやP4M1Pでの格子像の撮影には、電子線損傷を軽減するため、試料を4.2Kに冷却できる超伝導対物レンズを搭載したクライオTEMを用いた。

#### Fine Structures in As-Polymerized and Sintered Poly(tetrafluoroethylene)

山口貞充, 建元正祥, 辻 正樹  
Sen-i Gakkaishi

52, 657~659 (平成8年)

透過型電子顕微鏡によって、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のエマルジョン棒状粒子中に基本フィブリルが存在することを見出した。基本フィブリルの径は約6nmであった。さらに、焼成したPTFEのモルフォロジーについて、表面レプリカ観察に基づいて議論した。

#### Growth Shape Observed in Two-Dimensional Poly(ethylene terephthalate) Spherulites

酒井由香, 今井正幸, 梶 慶輔, 辻 正樹  
Macromolecules

29, 8830~8834 (平成8年)

結晶成長過程における拡散律速機構の役割を調べるため、ポリエチレンテレフタレート(PEt)の2次元球晶の成長形態を透過型電子顕微鏡を用いて観察した。2次元球晶の成長本端では、単結晶的なテラス状態が観察された。そのテラスの成長先端は、結晶成長に対する拡散律速理論によって解釈可能な周期的パターンあるいは“groove”パターンを呈した。

#### Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex: Formation of Polymers with Controlled Molecular Weights and Very Narrow Distributions

安藤 剛, 加藤 充, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

29, 1070~1072 (平成8年)

$\alpha$ -ハロカルボニル化合物、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、アルミニウムトリイソプロポキシド  $[\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3]$  からなる開始剤系により、トルエン中、80℃でメタクリル酸メチル(MMA)のリビングラジカル重合が可能であることを見出した。カルボニル化合物として、ここでは1,1,1-トリクロロアセトン  $(\text{CCl}_3\text{COCH}_3)$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジクロロアセトフェノン  $(\text{CHCl}_2\text{COPh})$ 、2-プロモイソ酪酸エチル  $[(\text{CH}_3)_2\text{CBrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5]$  を用いた。生成ポリマーの数平均分子量( $\bar{M}_n$ )は重合率と共に直線的に増加し $\alpha$ -ハロ化合物1分子からリビングポリマー鎖1分子が生成すると仮定した計算値によく一致し、分子量分布(MWD)は非常に狭かった( $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.1$ )。また、ほぼ重合が完了した系に新たにMMAを添加すると、重合率と共に $\bar{M}_n$ がさらに増加した(モノマー添加実験によるリビング重合の確定)。<sup>1</sup>H NMRによる解析から、それぞれのポリマー鎖に開始剤切片が1ユニット導入されていることが明らかになった( $\bar{F}_n \sim 1.0$ )。この重合は、開始剤あるいはポリマー末端の炭素-ハロゲン結合が  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  存在下で  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  により可逆的かつ極端的に切断され、生成した生長ラジカル末端にMMAが付加する反応を繰り返して進行すると考えられる。

#### Living Radical Polymerization of Alkyl Methacrylates with Ruthenium Complex and Synthesis of Their Block Copolymers

小谷雄三, 加藤 充, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

29, 6979~6982 (平成8年)

四塩化炭素とトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムジクロリド  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、および  $\text{MeAl}(\text{ODBP})_2$  (ODBP, 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)や  $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$  のようなアルミニウム化合物より成る三成分開始剤系により、トルエン中、60~80℃でメタクリル酸エチルおよび *n*-ブチル(EMAおよびBMA)のリビングラジカル重合が達成された。生成ポリマーの分子量分布(MWD)は狭く( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.2 \sim 1.5$ )、分子量はほぼ重合率に比例した。メタクリル酸メチル(MMA)、ついでこれらのメタクリル酸エステルを逐次リビング重合することにより、MWDの狭いAB型のブロック共重合体を得た( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1.2$ )。リビングABブロック共重合体にさらにMMAを添加すると、ABA型のトリブロック共重合体、すなわち  $\text{poly}(\text{MMA}-\text{BMA}-\text{MMA})$  が得られた。

## Sulfonyl Chlorides as Initiators for the Ruthenium-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

松山睦宏, 上垣外正己, 澤本光男

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

34, 3585~3589 (平成8年)

様々な置換基を有するベンゼンスルホニルクロライド ( $Y-C_6H_4SO_2Cl$ ;  $Y=H, CH_3O, Cl, NO_2$ )を開始剤として、ルテニウム錯体 ( $RuCl_2[P(C_6H_5)_3]$ )、及びアルミニウムイソプロポキシド ( $Al(OiPr)_3$ )の存在下、トルエン中、80℃でメタクリル酸メチルのリビングラジカル重合を検討した。いずれの開始剤によってもリビング重合が進行し、分子量分布の狭いポリマーが得られた。これらの芳香族スルホニルクロライドの開始反応は、アルキルハライド型開始剤よりも遅いため、開始剤効率は定量的ではなかったが、全てのポリマー鎖の $\alpha$ 末端にほぼ一つの開始剤由来のスルホニル基が導入されていることがわかった。これらのことから、スルホニル化合物を開始剤とし、ルテニウム錯体を用いてリビングラジカル重合を行うことにより、メタクリル酸メチルの末端官能性ポリマーの合成が可能となった。

## Living Radical Polymerizations Based on Transition Metal Complexes

上垣外正己, 澤本光男

Trends Polym. Sci.

4, 371~377 (平成8年)

ルテニウム、銅などの遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合を検討した。この重合では、金属錯体の酸化・還元反応を伴って安定な炭素-ハロゲン結合が活性化され、ラジカル種が生成する。この新規リビングラジカル重合系は、60~130℃でスチレンやメタクリル酸メチル、アクリル酸エステルなどの汎用性モノマーに応用できた。また、水やアルコールの存在下でも、生成ポリマーの分子量は規制され、分子量分布も狭いものとなった。さらにこのような遷移金属錯体を用いると、末端官能性ポリマーやブロックポリマー、多官能性ポリマーなど構造の規制されたポリマーの合成も可能となった。

## Living Cationic Polymerization of *p*-Chlorostyrene and Related *Para*-Substituted Styrene Derivatives at Room Temperature

金岡鍾局, 英加善広, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

29, 1778~1783 (平成8年)

*p*-クロロスチレン (*p*CIS<sub>t</sub>)、*p*-クロロメチルスチレン (*p*CMS) および *p*-アセトキシメチルスチレン (*p*AcOMS) のリビングカチオン重合を検討した。重合は、モノマーのHCl付加体(1;  $CH_3CH(R)Cl$ ; 1a:  $R=Ph$ ; 1b:  $R=OCH_2CH_2Cl$ )/ $SnX_4$  ( $X=Cl, Br$ )開始剤系を用い、アンモニウム塩存在下で行った。塩化メチレン中、0℃で

1-フェニルエチルクロライド (1a)/ $SnCl_4/nBu_4NCl$ 開始剤系により*p*CIS<sub>t</sub>のリビングポリマーが得られた。アンモニウム塩を用いずに1a/ $SnCl_4$ のみからなる開始剤系を用いると、反応は制御できず、生成ポリマーの分子量分布 (MWD) は二峰性となったが、ここに*n*Bu<sub>4</sub>NClを加えると単峰性でMWDの非常に狭いポリマーが得られた ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1.1$ )。このとき生成ポリマーの数平均分子量 ( $\overline{M}_n$ ) は重合率に比例して増加し、開始剤 (1a) 1分子からポリマー1分子が生成すると仮定した計算値に一致した。また、重合が完了した系に新たに*p*CIS<sub>t</sub>を加えても $\overline{M}_n$ は増加した。さらに、スチレンではリビング重合が不可能な+25℃においても、同様な開始剤系により*p*CIS<sub>t</sub>のリビングカチオン重合が可能であり、MWDの狭いポリマーが得られた。これは室温における*p*CIS<sub>t</sub>のリビング重合の最初の例である。開始剤としてビニルエーテルの付加体 (1b) を用いてもリビングポリマーは得られ、同様にして官能基を持つビニルエーテルの付加体を用い*p*CIS<sub>t</sub>の末端官能性ポリマーが得られた。*p*CIS<sub>t</sub>とは対照的に*p*CIS<sub>t</sub>や*p*CMSはリビング重合しなかった。

## Living Cationic Polymerization of Styrene with $TiCl_3(OiPr)$ as a Lewis Acid Activator

長谷部紀之, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

29, 6100~6103 (平成8年)

四塩化チタンの塩素原子1つを電子供与性のイソプロポキシ基で置換し、ルイス酸性を下げた化合物 [ $TiCl_3(OiPr)$ ] を活性化剤として用いると、スチレンのリビングカチオン重合が可能となった。生成ポリマーの数平均分子量はモノマーの重合率に比例して増加し、開始剤1分子からポリマー1分子が生成すると仮定した計算値によく一致し、分子量分布も $\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1.1$ と狭かった。一方、より強いルイス酸である $TiCl_4$ では重合は制御できず、より弱いルイス酸である $TiCl_2(OiPr)_2$ では重合が進行しなかった。このようにリビングカチオン重合において、モノマーの反応性に応じたルイス酸を選択することが重要であることがわかった。

## Cationic Polymerization with Titanium(IV) Compounds: Living Polymerization and Possibility of Stereoregulation

上垣外正己, 澤本光男

Macromol. Symp.

107, 43~51 (平成8年)

種々の配位子を導入したルイス酸活性化剤を用いてリビングカチオン重合性及び生成ポリマーの立体構造制御の可能性について検討した。種々のアルコキシ基やアリアルコキシ基を有する塩化チタン化合物 [ $TiCl_{4-n}(OR)_n$ ] を合成し、これを活性化剤としてイソブチルビニルエーテル (IBVE) のカチオン重合を行った。イソプロポキシ基やフェノキシ基を2つ有する塩化チタン化合物 [ $TiCl_2(OR)_2$ ] を用い、

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中、-15℃で重合すると、リビング重合が可能となった。また種々のフェノキシ基を有するチタン化合物を用いて-78℃で生成したポリマーのメソ(イソタクト)含率は、フェノキシ基のオルト位の置換基がかさ高くなるほど向上し、メソ含率(イソタクト含率)が最高86%のポリマーが生成した。

## Synthesis of Star-Shaped Poly(*p*-Alkoxystyrenes) by Living Cationic Polymerization

Hai Deng, 金岡鍾局, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

29, 1772~1777 (平成8年)

ポリ(*p*-アルコキシスチレン)のポリマー鎖を枝に持ち、ジビニル化合物(1b)によるミクロゲルを核とする星型ポリマーを、HI/ZnCl<sub>2</sub>開始剤系によるリビングカチオン重合により、高収率(>95%)で合成した。たとえば、HI/ZnCl<sub>2</sub>開始剤系を用いて塩化メチレン中、-15℃で*p*-メトキシスチレン(PMOS)を重合し、生成したリビングポリマーに少量の架橋剤1b[CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CH<sub>2</sub>]を加えると、クロロホルム、塩化メチレン、THFのような通常の有機溶媒に可溶な星型ポリマー4を得た。光散乱から求めた4のM<sub>w</sub>は5×10<sup>4</sup>から60×10<sup>4</sup>、1分子あたりの枝の数は7から50本であり生長末端に対して1bが多くなるほど枝の数が増加した。同様の結果は、*p*MOSよりもかさ高い置換基を持つ*p*-*tert*-ブトキシスチレンについても得られた。ビスアルコキシスチレン型のジビニル化合物1bとは対照的に二官能のビニルエーテル[1a; CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>]を架橋剤に用いると、星型ポリマーの収率は極端に減少した。

## Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. 6. Synthesis of Multiarmed and End-Functionalized Poly( $\alpha$ -methylstyrene) with Multifunctional Silyl Enol Ethers

福井弘司, 出口智博, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

29, 1131~1137 (平成8年)

リビングポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)と多官能性シリルエノールエーテル[R<sub>1-m</sub>C(CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(OSiMe<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>; 3, *m*=3, R=Me; 4, *m*=4]とをカップリング反応させることにより3または4本鎖の $\alpha$ -メチルスチレンポリマー及びその末端官能性ポリマーを合成した。リビングポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)はリビングカチオン重合により合成した。重合は、塩化メチレン中、-78℃、開始剤としてビニルエーテルの塩化水素付加体[Cl-CHMe(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-X); X=OCOMe, メタクリロイル]を用い、四臭化スズ(SnBr<sub>4</sub>)存在下で行った。その後、リビ

ングポリマー鎖と停止剤3または4を*N*-エチルピペリジン存在下で反応させ、高収率(>90%)で目的の多分岐ポリマーを得た。とくに $\alpha$ -メチルスチレンの場合は、カップリング効率を高めるために*N*-エチルピペリジンのような求核剤を添加することが重要であることがわかった。末端官能性ポリマーには、4本全ての枝ポリマー鎖の末端に官能基Xが存在し、新規架橋剤[X=OH(OCOMeより)]あるいは4本鎖マクロモノマー(X=メタクリロイル)として興味を持たれる。

## Multifunctional Coupling Agents for Living Cationic Polymerization. 7. Synthesis of Amphiphilic Tetraarmed Star Block Polymers with $\alpha$ -Methylstyrene and 2-Hydroxyethyl Vinyl Ether Segments by Coupling Reactions with Tetrafunctional Silyl Enol Ether

福井弘司, 吉橋彩子, 澤本光男, 東村敏延

Macromolecules

29, 1862~1866 (平成8年)

$\alpha$ -メチルスチレン( $\alpha$ -MeSt)と2-ヒドロキシビニルエーテル(HOVE)とのブロックポリマーと4官能性シリルエノールエーテル[1; C(CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(OSiMe<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]とをカップリングさせることにより、両親媒性4本鎖星形ポリマーを合成した。合成は次のように行った。  
(i)  $\alpha$ -MeStと2-[(*tert*-ブチルジメチルシリル)オキシエチルビニルエーテル(SiVE)]の逐次リビングカチオン重合により、 $\alpha$ -MeSt-SiVEブロックポリマー(4)を合成する。  
(ii) 停止剤1と4分子のリビングポリマー4をカップリングさせ、4本鎖ポリマー5とする。  
(iii) フッ素触媒を用いた脱保護により、ポリ(SiVE)セグメントをポリ(HOVE)セグメントに変換して、両親媒性ポリマー(6)とする。リビング重合は四塩化スズ/2-クロロエチルビニルエーテル塩化水素付加体の2成分開始剤系により、-78℃、塩化メチレン中で行った。得られた4本鎖両親媒性ポリマー6(各枝の重合度: $\alpha$ -MeSt/HOVE=27/27)はエタノールやクロロホルムに溶解し、溶媒の極性によってその<sup>1</sup>H NMRスペクトルは明確に変化した。例えば、疎水性の $\alpha$ -MeSt単位のピークはエタノールなどの極性溶媒中ではほとんど観測されなかったのに対し、クロロホルム中でははっきりと観測された。このように、柔軟なポリ(ビニルエーテル)セグメントよりも、剛直なポリ( $\alpha$ -MeSt)セグメントの方が溶媒の極性に大きく影響されることが明らかとなった。

## Self-assembly of polymer amphiphiles: Thermodynamics of complexation between cholesterol-bearing pullulan and bovine serum albumin

秋吉 一成, 西川 雄大, 三井 佳和,  
宮田 貴裕, 児玉美智子, 砂本 順三

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects  
112, 91-95 (平成8年)



コレステロール疎水化多糖(CHP)の自己会合により形成したハイドロゲルナノ微粒子とウシ血清アルブミン(BSA)との相互作用を等温滴定微量熱量測定法により調べた。水中では、ナノ微粒子1個あたり約1分子のBSAが会合することがわかった。この会合体形成に伴う熱量変化は発熱で、会合過程はエントロピーよりもむしろエントタルピー的に進行することがわかった。この発熱は、主に蛋白質とCHP骨格構造との間の直接の、または水分子を介した水素結合の形成によると考えられる。

**Hydrogel nanoparticle formed by self-assembly of hydrophobized polysaccharides. Stabilization of adriamycin upon complexation**

秋吉 一成, 谷口育雄, 福井洋樹, 砂本 順三

Eur. J. Pharm. Biopharm.

42, 286-290 (平成8年)

コレステロール疎水化多糖(CHP)の自己会合により形成したハイドロゲルナノ微粒子と抗癌剤であるアドリアマイシン(ADR)は、生理的濃度の食塩を含むリン酸緩衝液中で混合することで容易に会合体を形成した。ナノ微粒子1個あたり100分子以上のADRが会合することがわかった。会合体を形成することによりADRの化学安定性は著しく向上した。ADRの徐放は遅く、7日間生理条件下においても70%のADRはナノ微粒子に内包されたまま残った。この徐放は溶液のpHを下げることで加速できた。HeLa細胞へのADRの細胞毒性は会合体を形成することによりやや低減した。

**Enhanced Growth of Cultured Fibroblasts by a Synthetic Polyanionic Polymer**

澤 智裕, 奥村 幸久, Jian-L. Ding, Raphael Martin Ottenbrite, 砂本 順三

J. Bioactive and Compatible Polym.

11, 17-27 (平成8年)

アニオン性合成高分子電解質、poly(maleic acid-alt-7,12-dioxaspiro[5,6]dodec-9-ene)、は繊維芽細胞の細胞分裂を誘発し、L929およびSTO繊維芽細胞の増殖はこの高分子の存在下で促進された。最適化された濃度の高分子存在下では、3日後の細胞数から、通常の条件と較べてSTO細胞は3.7倍、L929細胞は1.9倍の増殖促進効果があることがわかった。この促進効果は他のいかなる増殖因子も必要としなかった。このことから、この高分子電解質は両細胞において直接に増殖促進効果を発揮したと言える。

**Study on Galactose Affinities with Cancer Cells and Liver Parenchymal Cells**

山本正幸, 石井伸子, 砂本 順三, 赤池敏宏, 兼松隆之

Drug Delivery System

11, 5-10 (平成8年)

肝細胞には、末端の非還元型ガラクトースを認識する

ガラクトースレセプターが存在する。肝癌細胞では、ほとんどその存在は知られていない。この癌化に伴うガラクトース親和性の変化を検討し、棟差をリガンドとする選択的取り込みを試みた。卵黄レシチンで調製したリボソームを、ラクトースで修飾した疎水化多糖類で被覆して、肝細胞による取り込みを追跡した。アミノラクトースの導入によりリボソームの取り込みは肝細胞で上昇せず、肝癌細胞では上昇した。また肝細胞ではラクトンアミドはアミノラクトースよりも親和性が高いのに対し、肝癌細胞ではその親和性が逆転した。このことから、肝癌細胞での親和性の変化はガラクトースへの親和性の変化だけでは説明できず、それ以外の部分への親和性の変化があることが示唆された。また肝細胞ではラクトンアミドの親和性が高いことが示された。

**Vertical Sectioning of Molecular Assemblies at Air/Water Interface Using Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy**

Guiscard Gluck, Helmut Ringsdorf,

奥村 幸久, 砂本 順三

Chem. Lett.

209-210 (平成8年)

気液界面における蛍光性超分子集合体の鉛直方向の蛍光強度分布をレーザー走査共焦点顕微鏡によって測定した。単分子膜にいては20nmの厚さに相当する蛍光強度分布が測定された。すなわちこの方法によって、分子レベルの分解能は持たないながらも、気液界面における超分子集合過程が直接観察できると考えられる。

**NMR Study of Choline Methyl Group of Phospholipids**

周哲, 奥村 幸久, 砂本 順三

Proc. Japan Acad.

72 (B), 23-27 (平成8年)

ジミリストイルホスファチジルコリン(DMPC)と1,2-dimyristoyl-amido-1,2-deoxyphosphatidylcholine について<sup>1</sup>H- and <sup>31</sup>P- NMR法によってその特性を解析し比較した。核オーバーハウザー増幅差スペクトル(NOEDF)および核オーバーハウザー効果スペクトル(NOESY)によって、コリンメチル基の<sup>1</sup>H NMR ケミカルシフト $\delta$  (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>がDMPCリボソームとD14DPCリボソームによって異なることがわかった。またD14DPC/DMPC混合リボソームにおいてD14DPCはスフィンゴミエリン(SPH)の場合と同様にリボソームの外側のレイヤーに位置し易いことがわかった。<sup>1</sup>H-検出<sup>13</sup>C NMR法によってコリンメチル基の<sup>13</sup>Cスピン-格子緩和時間(T<sub>1</sub>)も測定された。この方法の感度は従来の反転回復法(inversion recovery)の16倍である。

**Surface Properties and Miscibility of Monolayers of Dimyristoylphosphatidylcholine and Poly(Ethylene Oxide) Lipids at the Water/Air Interface**

Véronique Rosilio, Geneviève Albrecht,

奥村 幸久, 砂本 順三, Adam Baszkin  
Langmuir

12, 2544-2550 (平成8年)

ジミリスチルホスファチジルコリン(DMPC)とポリエチレンオキシドを頭部を持つ脂質(PEO-lipid)を用いた単分子膜について表面圧および表面ポテンシャル測定により特性解析した。固定表面積での測定はこれらの混合脂質単分子膜がPEO鎖の長さに強く依存した表面挙動を示すことを明らかにした。短鎖のPEO-lipidとの混合脂質単分子膜は理想状態の表面圧—表面ポテンシャル依存性を示したが、長鎖のPEO-lipidとの混合脂質単分子膜は著しい非理想性を示した。炭化水素鎖、PEO鎖およびその近傍で配向が規制された水分子の作る構造がDMPCとの混合挙動を規制することがわかった。

Macromolecular Complexation between Bovine Serum Albumin and Self-assembled Hydrogel Nanoparticle of Hydrophobized Polysaccharides

西川 雄大, 秋吉 一成, 砂本 順三  
J. Am. Chem. Soc.

118, 6110-6115 (平成8年)

ウシ血清アルブミン(BSA)と疎水化プルラン自己会合体(CHP)との会合挙動をHPLC法およびCDスペクトル法によって調べた。BSAを1分子持つ会合体は安定なナノ微粒子を形成し、その安定性は疎水化の程度に依存しなかった。BSAは会合体形成によって $\alpha$ -ヘリックス含率の低下を示したが、尿素の添加や昇温による変性は著しく抑制された。速度論的解析により、会合過程は2段階で、弱い吸着平衡とそれに続くハイドログルへの取り込みであることがわかった。この速度論的特性は疎水化の程度に依存した。

o/w-Emulsion of  $\alpha$ -linolenic acid stabilized with hydrophobized polysaccharide. Its effect on the growth of human colon cancer cells

福井洋樹, 秋吉 一成, 砂本 順三  
J. Biomater. Sci. Polymer Edn  
7, 829-838 (平成8年)

選択的な細胞毒性を有する $\alpha$ リノレン酸(ALA)を全身投与した場合の動態を追跡するため、疎水化多糖(CHP-55-2.1)被覆およびトリオクタノイルグリセリド(TriC8)により安定化したALA o/wエマルジョンを設計した。このエマルジョンはウシ血清アルブミン共存下でも安定で、ALAの過酸化はCHP被覆安定化エマルジョンにおいて著しく抑制された。その一方で大腸ガン細胞(RPMI4788)に対するCHP/ALA/TriC8エマルジョンの細胞毒性はALA単独の場合よりもはるかに高かった。

Monolayers of Poly(ethylene oxide)-Bearing Lipids at Air-Water Interface

Véronique Rosilio, Geneviève Albrecht,  
Adam Baszkin, 奥村 幸久, 砂本 順三  
Chem. Lett.

657-658 (平成8年)

ポリエチレンオキシドを頭部を持つ合成PEO脂質(2C12P5, 2C12P15 and 2C12P32)と光学活性ジミリスチルホスファチジルコリンとの相互作用が調べられた。単分子膜を形成したこれらのPEO脂質の表面特性は、そのPEO鎖の長さによって変化した。分子占有面積は大きなPEO鎖を持つほど大きく、水相でのパッキングが気液界面の単分子膜の性質に影響することがわかった。圧縮率変化のPEO鎖長依存性からもこのことは確かめられ、圧縮され難いDMPCとの混合単分子膜においては膜の圧縮率が著しい影響を受けた。

Sensitization of Nude Mice Using Direct Liposome Transfer of Tumor Cell Antigens

Tetsuya Ariyasu, Osamu Ike, 人見滋樹,  
和田洋巳, 奥村 幸久, 砂本 順三  
J. Bioactive and Compatible Polym.

11, 191-202 (平成8年)

ヒト扁平上皮腫細胞を生食塩水緩衝液に懸濁し、1,2-dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidyl-choline(DI4DPC)を含むリポソームとインキュベートした。蛋白質転送により生成したプロテオリポソームをヌードマウスに皮下注射し、10日後に腫瘍を移植した。あらかじめプロテオリポソーム処置を施さないマウスは移植した腫瘍が増殖するのが見られたが、プロテオリポソームを皮下注射したマウスではその増殖が有意に抑制された。この結果はプロテオリポソームの医学的応用の可能性を示すものである。

O/W-Emulsion stabilized by Hydrophobized Polysaccharide

福井洋樹, 秋吉 一成, 砂本 順三  
Bull. Chem. Soc. Jpn.  
69, 3659-3665 (平成8年)

疎水化多糖(CHP)被覆およびトリオクタノイルグリセリド(TriC8)により安定化した $\alpha$ リノレン酸(ALA) o/wエマルジョンのコロイド安定性を調べた。ALAの添加によりCHP/TriC8エマルジョンの安定性は改善された。電気泳動光散乱法(ELS)によりこのCHP/ALA/TriC8エマルジョンの表面電荷密度は0であることがわかった。フルオレseinで修飾したCHPの蛍光変異解消法による観測により、CHPがo/wエマルジョンの表面に吸着してエマルジョン表面を立体的に保護することにより安定化していることがわかった。

Fusion between Jurkat Cell and PEO-lipid Modified Liposome

東伸昭, 山内和博, 奥村 幸久,



中西真人, 砂本 順三  
Biochim. Biophys. Acta  
1285, 183-191 (平成8年)

ポリエチレンオキシド鎖を頭部に持つ脂質(PEO-脂質)で修飾したリボソームを用いて、その融合化による、内包生理活性薬剤の細胞質への直接導入を試みた。Jurkat cellsを用いた場合、CRM22(変異ジフテリア毒素、ジフテリア毒素 A 鎖と等価の毒性を有する)の毒性がこのリボソームに内包された場合にのみ見られた。このCRM22の内包率は30から50%であった。PEO鎖長の短いPEO-脂質を用いた場合には、リボソームの融合活性はみられなかった。エンドサイトーシスの場合とは異なり、CRM22の細胞毒性は細胞に取り込まれても失われず、またエンドサイトーシス阻害剤によっても取り込みは阻害されなかった。

#### Monolayers of Poly(ethylene oxide)-Bearing Lipids at Air-Water Interface

Véronique Rosilio, Geneviève Albrecht,  
Adam Baszkin, 奥村 幸久, 砂本 順三  
Chem. Lett.  
657-658 (平成8年)

ポリエチレンオキシドを頭部に持つ合成 PEO 脂質(2C12P5, 2C12P15 and 2C12P32)と光学活性ジミリスティルホスファチジルコリンとの相互作用が調べられた。単分子膜を形成したこれらの PEO 脂質の表面特性は、その PEO 鎖の長さによって変化した。分子占有面積は大きな PEO 鎖を持つほど大きく、水相でのパッキングが気液界面の単分子膜の性質に影響することがわかった。圧縮率変化の PEO 鎖長依存性からもこのことは確かめられ、圧縮され難い DMPC との混合単分子膜においては膜の圧縮率が著しい影響を受けた。

#### Sensitization of Nude Mice Using Direct Liposome Transfer of Tumor Cell Antigens

有安 哲哉, 池 修, 人見 滋樹,  
和田 洋巳, 奥村 幸久, 砂本 順三  
J. Bioactive and Compatible Polym.  
11, 191-202 (平成8年)

ヒト扁平上皮腫細胞を生理食塩水緩衝液に懸濁し、1,2-dimyristoylamido-1,2-deoxyphosphatidyl-choline (D14DPC)を含むリボソームとインキュベートした。蛋白質転送により生成したプロテオリボソームをヌードマウスに皮下注射し、10日後に腫瘍を移植した。あらかじめプロテオリボソーム処置を施さないマウスは移植した腫瘍が増殖するのが見られたが、プロテオリボソームを皮下注射したマウスではその増殖が有意に抑制された。この結果はプロテオリボソームの医学的応用の可能性を示すものである。

#### Direct Extraction of A and B Blood Group Antigens from Human Red Cells by Liposomes

鈴木健一, 奥村 幸久, 佐藤 智典, 安田 敏明,  
沖 厚子, 沖 学, 砂本 順三  
Transfusion  
36, 966-968 (平成8年)

血液型を決定する抗原の一部は赤血球(RBC)の脂質や蛋白質上にある。赤血球と人工脂質 D14DPC (1,2-dimyristamido-1,2-deoxyphosphatidylcholine)を含むリボソームを混合すると、膜蛋白質の一部がリボソームに転送されることを報告してきた。この直接転送法によって、RBCのABO血液型抗原が転送され、転送後もその抗原性が保持された。その一方でRh D、MNおよびPI抗原は転送されなかった。

#### Microscopic Structure and Thermoresponsiveness of a Hydrogel Nanoparticle by Self-Assembly of a Hydrophobized Polysaccharide

秋吉 一成, 出口 茂, 田島 準, 西川 雄大, 砂本 順三  
Macromolecules  
30, 857-861 (平成9年)

コレステロールで部分疎水化した、分子量および修飾率の異なる疎水化プルラン(CHP)を合成し、その溶液挙動を静的および動的光散乱法、および蛍光法によって解析した。これらのCHPはみな単分散の自己会合体を形成し、その大きさは修飾率の増大に伴って減少した。このCHP自己会合体はハイドロゲルナノ微粒子と考えられ、プルラン主鎖はコレステロールの会合により架橋されていると考えられる。温度変化はこれらナノ微粒子の大きさや会合数を変化させなかった。蛍光プローブを用いた観測により、ナノ微粒子内部の親水性は温度に伴ってシグモイダルに変化し、その特性温度は会合数の増大に伴って、また外部塩濃度の増加に伴って低下した。

#### Supramolecular Assembly of Hydrophobized Polysaccharide

秋吉 一成, 砂本 順三  
Supramolecular Science  
3, 157-164 (平成8年)

コレステロールなどの疎水性基により部分的に疎水化された多糖類は水溶液中で自発的にハイドロゲルナノ微粒子を形成した。疎水性基の置換率や疎水性を変えることで、ナノ微粒子の大きさ、密度、およびコロイド安定性をコントロールできた。この疎水化多糖類は細胞特異性多糖類、温度感受性高分子またはポリエチレンオキシドで更に修飾することができた。疎水化多糖類は水溶性蛋白質やその他の分子集合体、例えば単分子膜、黒膜、リボソーム、および油滴エマルジョンと相互作用した。このような疎水化多糖類による超分子集合体はバイオテクノロジーや薬学の分野で応用された。

## Supramolecular Assemblies of Functionalized Lipids

奥村 幸久, 砂本 順三  
Supramolecular Science  
3, 171-176 (平成8年)

新規な人工脂質を用いて近年新しい分子集合体が開発された。リボソームを形成して生体細胞と相互作用する人工境界脂質、1,2-dimyristamido-1,2-deoxyphosphatidyl-choline (D14DPC)は細胞や組織表面からリボソーム上へ膜蛋白質を抽出することができた。ポリエチレンオキシド鎖を頭部に持つ脂質(PEO-lipid)は生体細胞とリボソームとの膜融合を誘発した。ガングリオシドやその誘導体(sialyl cholesterols)を頭部に持つ脂質を再構成したリボソームはTリンパ細胞を活性化することができた。

## Solution Behavior and Functions of Hydrophobized Polysaccharides

砂本 順三, 秋吉 一成, 出口 茂,  
西川 雄大, 姜 義哲  
日本化学繊維研究所講演集  
53, 9-14 (平成8年)

近年、両親媒性高分子の溶液物性とその機能が活発に研究され、工学、薬学および医学分野での応用展開も進みつつある。我々は特に水溶性高分子の部分疎水化を試み、得られた疎水化高分子の水中での会合特性とそのナノ組織体としての機能について検討してきた。天然由来多糖に部分的に疎水基を導入した疎水化多糖類は、水溶液中で自己会合して単分散なナノサイズ(20nm程度)のヒドロゲル微粒子を形成する。さらに、特に多糖微粒子は九条蛋白質を自発的に包接し、そのコロイドおよび熱安定性を著しく向上させた。この疎水化多糖類の自己組織化によるリボソームの被覆挙動についての研究した。

## Hydrophobized polysaccharide: Gelation caused by surfactants

出口 茂, 秋吉 一成, Björn Lindman, 砂本 順三  
"Macromolecular Symposia", Hüthig & Wepf Verlag  
109, 1-14 (平成8年)

コレステロール疎水化ブルラン(CHP)とイオン性界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)またはドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DoTAC)との水溶液中での相互作用について調べた。これらの溶液は高分子と界面活性剤濃度比に従ってゾル-ゲル転移を示した。疎水化されていないブルランは界面活性剤の存在下においてもゲルを形成しないことから、疎水性のコレステロール部がゲル形成に重要な役割を果たしているといえる。ゾル-ゲル相図はこのコレステロール部と界面活性剤の相互作用による混合ミセル形成によってよく説明できる。ゲルのレオロジーからCHP/SDSゲルの粘弾性挙動は少なくとも2つの過程(短時間緩和と長時間緩和)によって成り立っていることがわかった。この結果は既に報告した疎水化したヒドロキシエチルセルロース(HMEC)と

SDSとの混合系とは異なるメカニズムである。

## Supramolecular Assemblies for Improved Drug Delivery System

砂本 順三

"Advanced Biomaterials in Biomedical Engineering and Drug Delivery Systems", eds. by N. Ogata, S.W. Kim, J. Feijen, and T. Okano, Springer  
76-80 (平成8年)

細胞特異的な多糖で被覆したリボソームやエマルジョン、疎水化多糖との会合によって安定化した生理活性物質、細胞融合性リボソーム、リボソームワクチンなどについて、その確立のための基本的発想、実現のための方法論、実際の応用例についてまとめた。

## Hydrophobized Polysaccharides - Their Versatile Functions

砂本 順三, 秋吉 一成, 出口 茂, 西川 雄大  
"The Polymeric Materials Encyclopedia, Synthesis, Properties and Applications", CRC Press  
3134-3142 (平成8年)

多糖類は、生分解性の高分子であり、ヒドロゲルや液晶を形成するという特徴を有する。そのため、多糖類は薬学分野で広く応用されている。とりわけ、長鎖アルキル基で修飾した多糖類誘導体は、疎水性ゲルクロマトグラフィー、酵素固定化、高分子薬剤、そして細胞膜の被覆などに応用されてきた。ヒドロキシプロピル基で部分的に修飾したセルロースなどの疎水性化多糖類は著しく高い溶液粘性を示す。これは疎水性基間の分子間および分子内会合によるものである。粘弾性調整剤としての疎水性化多糖類は染料、インク、化粧品および薬剤として広く商業利用されている。1982年以来我々はいくつかの疎水性化多糖類を開発し、バイオテクノロジーや薬剤の分野に応用してきた。これらの疎水性化多糖類の物理化学的特性について概観し、特にコレステロールで疎水化したブルラン(CHP)についてはその機能も合わせて紹介した。

## Self-assembled Hydrogel Nanoparticle of Hydrophobized Polysaccharide: Complexation and Stabilization of Soluble Proteins

秋吉 一成, 西川 雄大, 小林 誠一, 砂本 順三  
"Biomedical Functions and Biotechnology of Natural and Artificial Polymers", ed. by M. Yalpani, ATL Press, Chicago  
115-125 (平成8年)

コレステロールなどの疎水性基による修飾で部分的に疎水化した多糖類は、水中で自己会合してヒドロゲルナノ微粒子(20-30 nm)を形成した。この両親媒性ナノ微粒子は様々な水溶性蛋白質への親和性を示し、蛋白質とナノ微粒子のハイブリッドを形成した。このナノ微

子はコロイドとして安定であり、取り込んだインスリンの凝集、沈殿、および不可逆的変性を著しく抑制した。このインスリンはまたウシ血清アルブミンの添加によって容易に水溶液中に放出された。このハイドロゲルナノ微粒子はバイオテクノロジーや薬剤分野で広く応用されている。

#### Self-assembly of hydrophobized polysaccharide: formation and function of hydrogel nanoparticle

秋吉 一成  
高分子

45, 560 (平成8年)

多糖類の多くは、物理的、化学的架橋により水中で容易にゲル化する。また、疎水性相互作用およびヒドロキシル基との水素結合等により種々の物質と特異的に相互作用しえることから、バイオテクノロジー分野で幅広く利用されている。この両親媒性高分子の自己組織化を利用した新しい多糖ヒドロゲルナノ微粒子の構築とその機能について検討した。

#### Nanosize hydrogel formed by self-assembly of hydrophobized polysaccharides

秋吉 一成, 出口 茂, 谷口育雄, 砂本 順三  
"Advanced Biomaterials in Biolemdical Engineering and Drug Delivery Systems", eds. by N. Ogata, S.W. Kim, J. Feijen, and T. Okano, Springer  
331-332 (平成8年)

疎水化多糖(CHP)とは、部分的にコレステロールなどの疎水性基によって修飾された多糖類であり、自発的に水中でナノ微粒子を形成する。この疎水化多糖をさらに修飾して、細胞特異性および温度感受性を付与した。ブルロン酸による修飾は温度感受性を与え、ポリエチレンオキシド鎖による修飾は細胞特異性の調節に対応する。このような修飾を行っても修飾疎水化多糖は水中でナノ微粒子を形成した。ポリエチレンオキシド鎖を持つ CHP はコロイド安定性の恒常に貢献し、ブルロン酸により修飾された CHP は温度によってその内包物を徐放する性質を示した。

#### Complexation of Neocarzinostatin chromophore with a Hydrophobized Polysaccharide as an Apoprotein Model

久保山真喜子, 上田 岳彦, 秋吉 一成, 砂本 順三  
"Advanced Biomaterials in Biolemdical Engineering and Drug Delivery Systems", eds. by N. Ogata, S.W. Kim, J. Feijen, and T. Okano, Springer  
239-240 (平成8年)

ネオカルチノスタチン(NCS)は蛋白質(apo-NCS)と補欠分子(NCS-chr)とからなる抗癌剤であり、NCSの活性中心はNCS-chrにある。X線結晶解析法による観察から、NCS-chrはapo-NCSとの疎水性相互作用により安定化さ

れていると考えられる。そこで我々はNCS-chrをコレステロールで修飾した疎水化プルラン(CHP)に内包することで安定化が可能かどうかを検証した。CHP存在下では、活性なNCS-chrは安定に保持されるのに比較して、NCS-chr単独では徐々に失活することがわかった。

#### Interaction of Poly(Ethylene Oxide)-Bearing Lipid Reconstituted Liposomes with Murine B16 Melanoma Cells

原武衛, 砂本 順三

"Advanced Biomaterials in Biolemdical Engineering and Drug Delivery Systems", eds. by N. Ogata, S.W. Kim, J. Feijen, and T. Okano, Springer  
335-336 (平成8年)

ポリエチレンオキシド鎖を頭部に持つ脂質(PEO-lipid( $n = X$ ),  $X$ はエチレンオキシド鎖の平均長で、5、15、または32)で修飾したリボソームとB16メラノーマ細胞との相互作用を調べた。水溶性の高分子蛍光プローブ(FITC-デキストラン)と脂溶性の蛍光プローブ、オクタデシルローダミン B(OD-RhoB)をリボソームに導入しておき、蛍光顕微鏡で相互作用過程を観察した。細胞周期を揃えないままこの修飾したリボソームを添加した場合は、直接相互作用している例を発見するのは困難であったが、分裂期の細胞にPEO-lipid( $n = 32$ , 20 mol%)を添加した場合、共焦点顕微鏡による観察で水溶性、脂溶性プローブは共にそれぞれ細胞内部と細胞膜上に見いだされ、このことはエンドサイトーシスを阻害するサイトカラシン類の添加によっても妨げられなかった。これらのことから、形質膜と修飾リボソーム間の融合が起こったと結論できる。

#### Reconstitution of Bovine Placental Insulin Receptor on Artificial Vesicles by Using Direct Protein Transfer Techniques

上田 岳彦, 砂本 順三

"Advanced Biomaterials in Biolemdical Engineering and Drug Delivery Systems", eds. by N. Ogata, S.W. Kim, J. Feijen, and T. Okano, Springer  
277-278 (平成8年)

人工境界脂質を用いた直接蛋白質転送法は、膜蛋白質の単離法として非常に効果的である。界面活性剤や蛋白質可溶化剤を用いた従来法と比較して、直接蛋白質転送法による膜蛋白質の生体膜からリボソームへの転送はその過程で膜蛋白質を変性することがない。ウシ胎盤からのインスリン受容体蛋白質の転送においては、全てのサブユニットがリボソーム上に検出されたこと、転送されたインスリン受容体がほとんど結合活性を失わなかったこと、インスリンの結合に引き続いて起こる自己リン酸化が見られたことから、インスリンを経由した情報伝達活性を保持していることがわかった。単離したインスリン受容体はリボソームに再構成されているため、他の細胞内モジュレーターへの干渉を受けることなくインスリン受容体単独の特性を調べることができる。再構成インス

リン受容体は可溶化した、または細胞膜上のインスリン受容体に較べて高いインスリン結合活性を示し、従来法により可溶化して単離精製したインスリン受容体がなんらかの変性を受けている可能性を示している。

**<sup>13</sup>C-labeling in methionine methyl groups of glycoprotein AM and its effect on the secondary structure**

周哲, 砂本 順三

"Advanced Biomaterials in Biochemical Engineering and Drug Delivery Systems", eds. by N. Ogata, S. W.

Kim, J. Feijen, and T. Okano, Springer  
291-292 (平成8年)

脂質膜中でのグリコホリンの動的挙動を調べるため、グリコホリンの2つのメチオニン側鎖の[<sup>13</sup>C]メチル化を行い、NMR法による解析を試みた。1H、<sup>13</sup>C、およびCDスペクトル解析からメチル化によっていくつかのヘリックス構造は影響を受けたが、膜貫通部分に相当するヘリックスは影響を受けなかったことがわかった。2つの修飾メチオニンの<sup>13</sup>C化学シフトは同位置の15.7ppmを示し、対応する1H化学シフトはHMQC法により2.11ppmと決定された。これらの結果は既に他のグループによって報告された化学シフト値が誤っていることを示唆しているが、メチル化処理が高次構造を乱していることから慎重に議論しなければならない。

**Thermoreversible Cylinder-Sphere Transition of Polystyrene-block-polyisoprene Diblock Copolymers in Diethyl Phthalate Solutions**

桜井伸一、橋本竹治、Lewis J. Fetters

Macromolecules

29, 740-747 (平成8年)

ポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーのジオクチルフタレート溶液において球からシリンダーへの熱可逆的なモルフォロジー転移を調べた。そのモルフォロジーは小角X線散乱(SAXS)を用いて調べた。秩序-秩序転移(OOT)温度、 $T_{OOT}$ の前後においてシリンダー状、および球状のモルフォロジーを取ることが分かった。この実験の範囲(高分子濃度が70%以上)において高分子濃度が増加すると、 $T_{OOT}$ は、上昇した。 $T_{OOT}$ の濃度依存性は $(\chi_{eff}\gamma_c)_{OOT}/\phi_p\gamma_c=A+B/T_{OOT}$ の関係で表される。ここで $(\chi_{eff}\gamma_c)_{OOT}$ は $\chi_{eff}$ と $\gamma_c$ のシリンダー-球のOOTにおける積の臨界値であり、 $\chi_{eff}$ は溶媒存在下でのスチレン、およびイソプレンセグメントの効果的な相互作用パラメーターで、 $\gamma_c$ はブロックコポリマーの換算重合度である。 $\phi_p$ は溶液中のブロックコポリマーの体積分率である。AとBはバルクのセグメント相互作用パラメーター $\chi_s$ の温度依存性を示す定数であり、無秩序状態のSAXSプロファイルから $A=0.0258$ ,  $B=27.9$ と計算されている。 $T_{OOT}$ と $T_{OOT}$ の $\phi_p$ 依存性の測定結果から、シリンダーから球への転移における臨

界値 $(\chi_{eff}\gamma_c)_{OOT}$ は38.4、秩序-無秩序転移(ODT)の臨界値 $(\chi_{eff}\gamma_c)_{ODT}$ は $30.5 \leq (\chi_{eff}\gamma_c)_{ODT} \leq 32.3$ であるとそれぞれ決定された。これらの臨界値をいくつかの理論的研究と比較した。80wt%溶液において、シリンダー-球の熱可逆転移は、110℃から120℃の間で起こることが、SAXS測定により明らかになった。

**Effect of Volume Fraction on the Order-Disorder Transition in Low Molecular Weight Polystyrene-block-polyisoprene Copolymers. 2. Order-Disorder Transition Temperature Determined by Small-Angle X-ray Scattering**

小川俊博、坂本直紀、橋本竹治

Macromolecules

29, 2113-2123 (平成8年)

小角X線散乱(SAXS)を使って、低分子量のポリスチレン-ポリイソプレンジブロック(SIジブロック)共重合体の秩序-無秩序転移を、組成を大きく変化させながら測定した。この研究に使われたSIジブロック共重合体は15000から41000の低分子量であり、ポリスチレンブロックの体積分率は0.186から0.811である。10℃以上に温度を増加させる、低温度解析SAXS実験では、正確にSIジブロック共重合体の秩序無秩序転移温度( $T_{OOT}$ )を決定することができなかった。しかし、 $T_{OOT}$ 前後で1℃以下に温度を増加させSAXSプロファイルを測定する高温解析SAXS実験では、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内の正確さで $T_{OOT}$ を決定することができた。 $T_{OOT}$ は、最大強度の逆数と1次ピークの半価幅の2乗の逆数を絶対温度の逆数に対して不連続に変化する温度として決定された。我々は、SAXS実験から決められた $T_{OOT}$ の値と、このシリーズのパート1で報告したレオロジー測定から決められた $T_{OOT}$ と比較した。

**Small-Angle Neutron Scattering Study of Anomalous Mixing Behaviors in Deuterated Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Mixtures near the Glass Transition Temperature**

武野宏之、小泉智、長谷川博一、橋本竹治

Macromolecules

29, 2440-2448 (平成8年)

小角中性子散乱(SANS)を用いて、混合系のガラス転移温度 $T_g$ よりはるかに高い温度から、その $T_g$ 以下までの幅広い温度領域で、重水素化ポリスチレン(DPS)/ポリビニルメチルエーテル(PVME)混合系、重水素化ポリブタジエン(DPB)/ポリブタジエン(HPB)混合系、DPB/ポリイソプレン(HPI)混合系の一相状態における熱的濃度揺らぎの研究を行った。DPS/PVME混合系は成分高分子の $T_g$ に大きな差を持つ系であるが、DPB/HPB、DPB/HPI混合系は成分高分子の $T_g$ の差は小さい系である。一相状態におけ

るDPS/PVME混合系のSANS挙動は3つの温度領域に分けられる。混合系の一相状態の $T_g$ よりはるかに高く、曇点温度より低い温度では、SANSプロフィールは乱雑位相近似(RPA)に基づいた散乱式で良く記述できる(領域I)。温度が混合系の $T_g$ に近づくにつれて、小角側での散乱強度はRPAの予測より小さくなり、Flory-Huggins相互作用パラメーター $\chi$ は $q$ 依存性を持つ(領域II)。混合系の $T_g$ 以下では、ガラス化によって、全 $q$ 領域で散乱プロフィールは温度に対して変化しなくなる(領域III)。一方、DPB/HPB、DPB/HPI混合系における一相状態の散乱挙動は領域Iと領域IIIの2つの領域にしか分けられなかった。領域IIで観察された異常な散乱挙動は成分高分子の $T_g$ に大きな差を持つDPS/PVME混合系に特有な現象であるように思われる。

# Early-Stage Spinodal Decomposition in Ternary Blends Composed of a Random Copolymer and Homopolymers

竹中幹人、橋本竹治

Macromolecules

29, 4134-4141 (平成8年)

ホモポリマー/ホモポリマー/ランダムコポリマー三成分混合系のスピノーダル分解初期過程を調べるために、Cahn-Hilliard-Cookの理論に基づいた各成分の濃度揺らぎおよび構造関数の時間発展方程式を導いた。この時間発展方程式ではFast theoryとSlow Theoryの両方の場合を考慮した。この方程式を用いて混合系を三相相分離領域ヘクエンチした場合と二相相分離領域ヘクエンチした場合の構造関数の時間発展を明らかにし、その時間発展における特性パラメーターを得た。

# Phase-Separation Processes and Self-Organization of Textures in the Biphasic Region of Thermotropic Liquid Crystalline Poly(4,4'-dioxy-2,2'-dimethylazoxybenzene-dodecanedioyl).

## 2. A Study of the Isothermal Conditions

中井明美、王維、橋本竹治、Alexandre Blumstein

Macromolecules

29, 5288-5296 (平成8年)

サーモトロピック液晶であるポリエステルの二相領域において、テキスチャーの等温相分離過程と自己秩序化過程に関して、偏光顕微鏡を用いたその場観察により調べた。実験温度を室温から急速に二相領域の温度まで上昇させるか(温度ジャンプ)、あるいは等方相に相当する温度から二相領域の温度まで急速に下降させるかすると(温度ドロップ)、鎖長に応じた鎖の偏析の結果相分離が起こる。すなわち、等方相を形成するために平均長より短い鎖種が次第に異方性相から分離する。二相領域で一時的に形成された

相分離テキスチャーは熱処理過程に強く依存する。つまり、温度ジャンプの場合、テキスチャーの粗大化は異方性マトリックスにおける等方性ドロップレットの拡散-合体を含み、一方温度ドロップの場合は等方性マトリックスにおける異方性相の拡散-合体を含む。この実験でカバーされた時間スケールでは、いずれの場合も熱処理時間にともなうドロップの半径 $R$ の成長は近似的に同じ法則 $R(t) \sim t^{1/3}$ に従う。粗大化機構は本文中で議論されている。

# FRS Study of Diffusional Processes in Block Copolymer/Homopolymer Blends Containing Glassy Spherical Micelles

Wolfgang Schaerli, 堤聖晴、君島康太郎、橋本竹治

Macromolecules

29, 5297-5305, (平成8年)

強制レイリー散乱法(FRS)を用いて、球状マイクロドメインを形成するブロック共重合体/ホモポリマー混合系における拡散過程の研究を行った。試料として、ポリスチレンブロック鎖(b-PS)の末端基に光感受性蛍光基(o-ニトロスチルベン、フルオロセイン)をラベルした非対称なポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体( $M_p=74000$ , 21wt%ポリスチレン)と2種のホモポリイソプレン(HPI)( $M_p=23000$ ,  $M_p=90000$ )を用いた。分子量の低い方のHPIとポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体を混合した場合には、HPIマトリックスによって膨潤した、ポリイソプレンブロック鎖(b-PI)のコロナの付いたb-PSの球が得られた(ウエットブラシ系)が、一方、高分子量のHPIを用いた場合には、ほとんど膨潤しないb-PIのコロナの付いたb-PSの球が得られた(ドライブラシ系)。これら2つの系の構造及びダイナミックス挙動に関する差異をそれぞれ小角X線散乱及びFRSを用いて調べた。測定中、球状ミセルから高分子鎖が出ていくのを避けるために、b-PSのマイクロドメインの $T_g$ 近傍で拡散過程の研究を行った。予期せぬ事に、b-PSのマイクロドメインの $T_g$ 以下と $T_g$ より少し上の温度で測定を行った場合、FRS測定における両者の強度及びそれに相当する拡散過程が著しく異なった。

# Process and Mechanism of Phase Separation in Polymer Mixtures with a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester as One Component

中井明美、塩飽俊雄、王維、

長谷川博一、橋本竹治

Macromolecules

29, 5990-6001 (平成8年)

一成分としてサーモトロピック液晶高分子(LCP)を有する高分子混合系の相分離と粗大化過程に関する研究を行った。使用したLCPはp-hydroxybenzoic acid (60 mol%)とethylene terephthalate (40 mol%) ユニットからなる分岐の無

いコポリエステルX-7Gである。等方的、透明かつ均一な実験試料は有機溶媒を用いて急速な溶液キャストをすることで調製した。試料は実験温度まで急速に加熱(温度ジャンプ)され、等温相分離過程を偏光顕微鏡下でリアルタイムにその場観察した。PETとX-7Gの融点より高い温度で急速な相分離過程が観察され、異方相と等方相におけるスピノーダル分解後期過程を研究することが出来た。この後期過程において時間とともに次の一連の相分離機構が現れることが分かった。(1) PETリッチなマトリックス相におけるX-7Gリッチな異方性液晶相からなる共連続ネットワークの自己相似的な成長(2) 共連続なネットワークの切断、及び断片から異方性ドロップレットへのシュリンク(3) 異方性ドロップレットの拡散及び合体。二つの重要なファクター、即ち相分離に影響を及ぼすエステル交換反応と液晶効果についても本文中で議論されている。

## Memory Effect on Spinodal Decomposition.

### 1. Effect of Uniaxial Compression

橋本竹治、泉谷辰雄

Macromolecules

29, 8117-8125 (平成8年)

時分割光散乱を用いて、ポリスチレン・ポリブタジエンランダム共重合体(SBR)/ポリブタジエン(PB)混合系の相分離過程における一軸圧縮の効果を調べた。そのために、まず外的変形を加えずに等温相分離に従っているフィルムに $\gamma_p=1\sim0.25$ で一軸圧縮を加えた。散乱強度分布は、圧縮軸と平行方向から入射したビームを圧縮軸と垂直な面における散乱ベクトル $q$ の関数として検出する。圧縮後、最大散乱強度における散乱ベクトル $q_m(\gamma_p)$ はほぼアフィン変形にしたがって $\gamma_p$ と共に急激に減少した。圧縮後、初期においては散乱ベクトル $q_m(\epsilon\gamma_p)$ は、ある程度の間は変化せずに保たれ、それから変形を加えていない試料で見られる相分離と同様に減少した。このことは一軸圧縮によるメモリー効果は時間と共に衰えることを示唆している。 $q_m(\epsilon\gamma_p)$ が一定である時間領域でのCahnの線形解析から、波数 $q$ に従う濃度ゆらぎの成長率 $R(q, \gamma_p)$ は $\gamma_p$ に著しく依存しており、成長過程が非線形で最初の状態に依存することが明らかになった。スピノーダル分解の後期過程における一軸圧縮の効果も解析した。圧縮軸と垂直方向の規格化構造因子は $\gamma_p$ の関数として決定された。これらの結果から、全体の規格化構造因子は、変形を加えない場合と殆ど同等だが、局所的構造は一軸圧縮の影響を受けていることが分かった。

## Small -Angle X-ray Scattering and Dielectric Relaxation Studies of the Order-Disorder Transition of Semidilute Solutions of Polystyrene-block-Polyisoprene

坂本直紀、橋本竹治、城戸良太、足立桂一郎

Macromolecules

29, 8126-8131 (平成8年)

ポリスチレン-ポリイソプレンジブロック共重合体のトルエン準希薄溶液の秩序-無秩序転移(ODT)について小角X線散乱(SAXS)、及び誘電緩和を用いて研究した。その結果、SAXS、誘電緩和とともに、溶液系では初めて、シャープな秩序-無秩序転移挙動を捉えることができた。また、両測定により求めた秩序-無秩序転移温度( $T_{ODT}$ )は互いに良く一致した。更に、SAXS測定の結果からODTは、熱雑音の効果が顕著で平均による記述が不可能な非平均場の無秩序状態から、秩序状態への熱的に誘起された1次相転移であることが明らかになった。

## Control of crystallization of ionic silica particles in aqueous dispersions by sodium hydroxide

山中淳平、古賀忠典、伊勢典夫、橋本竹治

Physical Review E

53, 4314-4317, (平成8年)

水中に分散したコロイドシリカ粒子の結晶化挙動をさまざまなNaOH濃度や塩濃度について調べた。本実験では、NaOH濃度を $10^{-5}$ から $10^{-4}$ Mにすることによって結晶化をコントロールしたが、これはシリカ粒子の表面電荷密度を増大させる効果がある。結晶化の条件は、表面電荷密度と塩濃度の関数として決定した。グレインの大きさは、結晶領域と擬液体領域の間にある相境界の近傍で大きくなった。結晶構造は小角X線散乱を用いて調べた。大きなグレインに対しては、六方対称の回折点が観察された。小さなグレインに対しては、散乱強度分布は粉末状のものであった。双方の場合において、結晶は体心立方格子を組んでいた。観察された最近接の粒子間距離は平均粒子間距離よりも短かった。

## Nucleation and growth of anisotropic grain in block copolymers near order-disorder transition

橋本 竹治、坂本 直紀、古賀 毅

Physical Review E

54, 5832-5835 (平成8年)

ほぼ対称なポリスチレン-ポリイソプレンジブロックコポリマーを無秩序状態から秩序-無秩序転移温度に非常に近い秩序状態へクエンチしたときの秩序化過程を主に透過型電子顕微鏡を用いて調べた。我々はラメラからなる孤立したグレインが無秩序状態のマトリックス中に成長し、グレインの形状は異方的で、そのサイズはラメラの法線方向の方がラメラの界面と平行な方向よりもずっと大きいことを見出した。この特性は現象論的なモデルであるコンピュータシミュレーションによっても確認された。



# Measurement of the Gaussian curvature of the surfactant film in an isometric bicontinuous one-phase microemulsion

Sow-Hsin Chen, Daniel D. Lee, 君島 康太郎、  
陳内 浩司、橋本 竹治  
Physical Review E

54, 6526-6531 (平成 8 年)

小角X線散乱(SAXS)および小角中性子散乱(SANS)測定を3成分、同体積のマイクロエマルジョン、 $C_{10}E_4D_2O$ -octane, に対して系の親水性-親油性平衡温度近傍の一相チャンネル内で行った。それに先立つコントラストバリエーション実験で、この同体積のマイクロエマルジョンのマイクロストラクチャーは水とオイルの共連続構造であり、界面活性剤の膜はゼロの平均曲率を有することが示された。我々は修正されたBerkのrandom wave modelに従ってバルクコントラストを用いてSAXSおよびSANSデータを解析した。我々はスペクトル関数に、以前にLeeとChenによって導入された6次多項式の逆数で、3つのパラメータa,b,cを有するものを選んだ。そして、この3つのパラメータを有するスペクトル関数をCahnのクリッピングスキームと共に用いてマイクロエマルジョンに対するデバイの相関関数を得た。解析結果は絶対値のスケールにおいて強度データと非常に良い一致を与えた。それから我々は3つのパラメータを用いて界面活性剤の膜の平均ガウス曲率を計算によって得た。我々はまた、マイクロエマルジョンの3次元に再構築されたモルフォロジーを示した。

## Temperature Gradients Induce Phase Separation in a Miscible Polymer Solution

熊本治郎、橋本竹治、Steve Granick  
Physical Review Letters

77,1990-1993 (平成 8 年)

微小な温度勾配下(2℃程度)の高分子溶液(ポリスチレン/ポリブタジエン/フタル酸ジオクチル)において、共存温度より20℃程高い温度で相分離が発現した。対流が起る以前に、時間の経過に従って成長する特徴的スペーシングを有するスピノーダルのパターンが長時間継続した。これは、試料の全部分が共存温度より高い温度であっても、界面に垂直な方向の濃度勾配が助長され、これが界面に平行な方向に相分離が誘起されるのに十分な大きさに達するからであると考えられる。

## Phase-separated structures formed in polymer mixtures containing a thermotropic liquid crystalline copolyester as one component

中井明美、塩飽俊雄、王維、  
長谷川博一、橋本竹治  
Polymer

37, 2259-2272 (平成 8 年)

サーモトロピック液晶のコポリエステルとポリエチレンテレフタレート(PET)からなる高分子混合系に形成された相分離構造に関する研究を行った。コポリエステルとPETを有機溶媒に溶かし急速に溶媒を蒸発させて、等方的で透明な均一相状態の50wt%/50wt%混合系を調製した。調製された薄膜を急速に加熱した後さまざまな温度で等温アニールしたときの相分離過程を偏光顕微鏡でリアルタイムにその場観察し、さらに光散乱によって調べた。PETの融点( $T_{m,pet}$ )以下の熱処理温度で、ガラス化と結晶化が相分離に強く影響し相分離のさまざまな段階で粗大化過程の成長停止が起こり、その結果さまざまな相分離構造が生成される。スピノーダル分解による急速な相分離が $T_{m,pet}$ 以上の熱処理温度で観察された。相分離構造は次のメカニズムで成長することが分かった。(1)異方的な相と等方的な相の共連続なネットワークの自己相似的な成長(2)共連続なネットワークの切断、及び等方相における異方性ドロップレットの形成(3)異方性ドロップレットの合体。さらに配向揺らぎと濃度揺らぎの空間分布の観点から共連続ネットワーク構造からの光散乱を調べた。

## Microdomain structures with hyperbolic interfaces in block and graft copolymer systems

長谷川博一、橋本竹治、Stephen T.Hyde  
Polymer

37, 3825-3833 (平成 8 年)

ラメラ、シリンダーや球のような古くからあるモルフォロジー以外の新しい分類のミクロ相分離構造の研究のためブロック共重合体やグラフト共重合体などの様々な高分子を調べた。この新しい構造の位相幾何学的重要性はこれらの界面が双曲面的な曲率をもつことである。この様な構造をもつ系は二つのグループに分類できる。(a)少なくとも一つのブロック共重合体を含む高分子混合系(例:ブロック共重合体/ホモポリマー混合系・ブロック共重合体/ブロック共重合体混合系)(b)複雑な分子構造をもつブロック共重合体やグラフト共重合体(例:スターブロック共重合体・グラフト-ブロック共重合体・多成分多重ブロック共重合体等)

## Order-disorder transition of polystyrene-block-polyisoprene. I. Thermal concentration fluctuations in single-phase melts and solutions and determination of $\chi$ as a function of molecular weight and composition

森啓治、大河原淳夫、橋本竹治  
J. Chem. Phys.

104, 7765-7777 (平成 8 年)

様々な重合度Nや組成fのポリスチレン-ポリイソプレ

ンブロック共重合体(SI)の一相のメルトや溶液からの小角X線散乱(SAXS)がLeiblerによって発展されたLandau型の平均場理論を基礎として分析されてきた。メルトや準希薄 $\Theta$ 溶液中のセグメント当たりの有効Flory相互作用パラメータ $\chi_{eff}$ が、平均場でない影響が重要ではなくなり、そして平均場理論がよい近似となるクロスオーバー温度である $T_{MF}$ より高い温度で得られたSAXSプロファイルの平均場分析から決定された。このようにして決定された $\chi_{eff}$ は $N$ 、 $f$ 、溶液中のSIの体積分率 $\phi_p$ やメルト中の相互作用パラメータ $\chi_0$ に依存することがわかった。 $\chi_{eff} = \phi_p \chi_0$ では $f$ と $N$ の関数である。与えられた $f$ での $\chi_0$ は $N$ の減少関数であり、また与えられた $N$ での $\chi_0$ は $f=1/2$ で最小となる二次関数で近似される。

#### Shear-flow effects on self-assembly of semidilute solutions of off-critical polymer mixtures: Shear-hysteresis effects

浅川銅児、橋本竹治

J. Chem. Phys.

105, 5216-5223 (平成8年)

ポリスチレン/ポリブタジエン/フタル酸ジオクチル準希薄溶液の定常流動下における相転移を光散乱法を用いて研究した。二相状態の溶液は臨界せん断速度( $\dot{\gamma}_{c1}$ )よりも大きなせん断速度を印加することにより一相状態に変化する。また、流動により一相状態が実現された系は臨界せん断速度( $\dot{\gamma}_{c2}$ )よりも低いところで再び二相状態に戻る。以前に非臨界組成においては大きな流動履歴が存在することを報告している。流動履歴の原因を明らかにするためにShear-Dropの実験を行った。曇点温度に近い温度において、 $\dot{\gamma}_{c1}$ より低いせん断速度では2時間経っても相分離は起きなかった。このように流動履歴の影響は、秩序化の過程を遅くする。Shear-Dropによる秩序化は、流動による一相化よりも非常に長い時間を必要とする。また、構造形成までの潜伏時間は、せん断速度が大きくなると長くなるが、さらにせん断速度を大きくするとこの時間は短くなる。

#### Sogami Potential and Membrane Equilibria

M. V. Smalley, W. Schärfl, 橋本竹治

Langmuir

12, 1331-1335 (平成8年)

膜平衡をプレートマクロイオンに対して、曽上ポテンシャルを用いて研究した。2つの方法を用いることによって、コロイド安定の2相領域における2相間の電解質濃度比 $s$ を計算した。この比は両極板の中間の位置における電氣的ポテンシャル関数の値 $\Phi_0$ に強く依存する。2層の重なりを無視することに相当する $\Phi_0=0$ の近似は曽上理論からドナン膜平衡に通じることが見つけられた。電氣的ポテンシャルが指数的に減少することより、2層の重なり効果を評価

した。マクロイオン間の相互作用はドナン効果を抑制し、物理的に現実的な40mVより大きないかなる表面ポテンシャルに対しても、 $s$ の還元値は表面ポテンシャルの関数に対してほぼ一定値を取ることが見つけられた。 $s$ のこの計算は、細胞や海水の相対塩度に対するある解釈を与える。

#### Salt Fractionation Effect for Spherical Macroions

Martin V. Smalley, Wolfgang Schärfl, 橋本竹治

Rangmuir

12, 2340-2347 (平成8年)

電荷を有する球状マクロイオン系における秩序構造、及びボイドの形成をSogamiポテンシャルを用いることによって解析した。その結果、Salt Fractionation Effectという興味深い現象を見いだした。Dirichletの境界条件(界面ポテンシャル一定)とともにSogami理論を用いるとマクロイオンrich相とマクロイオンpoor相との間の電解質の分布に関する知見を得ることができる。秩序構造とボイドの間の平衡といった極端な場合、 $ak=0.813$ と $3.05$ ( $a$ :粒子の半径、 $k$ :デバイの遮へい距離)の間でボイドは安定に存在し、この範囲では添加された電解質はマクロイオンの結晶とボイド中に分別されて存在する(ボイド中により多く分布する)。この外側の範囲では添加された電解質は分別されないことから $ak=0.813$ よりも下の領域は異常領域であり、 $ak=3.05$ よりも上の領域は液体状の構造となっていると考えられる。この範囲内では結晶中の相互作用 $k$ が分別された塩のみにによって決定されるという仮説は加えられた塩の量とともに格子パラメータがどのように変化するかということに知見を与える。この予見は最近の極小角X線散乱(USAXS)の測定結果と電荷を有する球の界面ポテンシャルの一般的な値に定性的に一致した。そして、この興味深い現象はコロイドの安定性に関する標準DLVO理論によっては全く説明できない。

#### Observation of a Discontinuity in the Value of $I_m^{-1}$ at the Order-Disorder Transition in Diblock Copolymer/Homopolymer and Diblock Copolymer/Diblock Copolymer Blends

Jeffrey Bodycomb, 山口 大輔、橋本 竹治

Polymer Journal

28, 821-824 (平成8年)

我々は一連のジブロックコポリマーとホモポリマーのブレンド、およびジブロックコポリマーと他のジブロックコポリマーのブレンドの秩序-無秩序転移(ODT)において、小角X線散乱(SAXS)の散乱強度の最大値の逆数 $I_m^{-1}$ と、ピークの半値半幅の二乗 $\sigma_q^2$ が不連続的に変化することを観察した。これらの結果は最近単体のジブロックコポリマーで報告されているものと同様である。これらの結果はジブロックコポリマーブレンドの挙動を記述しようとするときに熟



雑音（熱的なゆらぎ）の効果がきわめて重要であるということを示している。また、これらの結果はこれらの系の相挙動の実験的研究においては、 $I_m$  の不連続な変化は秩序化の始まりと考えるべきであるということを示している。

#### Complex image generation in the laser scanning confocal microscope of a polymer blend system

Alexander E. Ribbe, 橋本竹治、陣内浩司

J. Matter. Sci.

31, 5837-5847 (平成 8 年)

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の構造形態を、共焦点レーザー顕微鏡 (LSCM) を用いて研究した。球状および共連続状のモルフロジーのコントラストの発現について詳細に議論し、透過型電子顕微鏡より得られたものと比較した。LSCM から、バイコンティニアス構造の三次元構築を行った。

#### Symmetry-breaking and symmetry-recovering occurring during coalescence of nematic droplets with a bipolar structure

王 維、橋本竹治

Liquid Crystals

20,669-672 (平成 8 年)

双極子構造を有するネマチックドロップレットの合体過程を直接に観察した。ドロップレットの合体により対称性を失い界面に新たな欠陥が形成される。逆に欠陥の消滅や形状変化により対称性が回復してもと同じ構造のより大きなドロップレットが形成される。

#### STRUCTURE DEVELOPMENT UNDER TRANSIENT SHEAR FLOW IN SEMIDILUTE POLYSTYRENE SOLUTION

村瀬浩貴、久米卓志、橋本竹治、

大田康雄、村上透

Macromol. Symp.

104, 159-182 (平成 8 年)

ポリスチレン／フタル酸ジオクチル溶液の流動誘起濃度ゆらぎ、もしくは相分離を流動光散乱装置と流動位相差顕微鏡を用いて観察した。臨界せん断速度より大きなせん断速度をもつ定常せん断流動が溶液に印可されると、異方的な散乱が現れる。この散乱パターンは以前からの報告にあるようないわゆるパタフライパターンである。散乱光強度が定常状態に達する前に流動を止めると、散乱光強度は上昇し、最大値に達した後に静止状態の散乱強度に向かって減少する。また、位相差顕微鏡による観察によると、流動

停止後の急激な散乱光の増大は、流動方向の濃度ゆらぎの振幅が大きくなるためであることが確認された。濃度ゆらぎの特徴的な長さは約  $2.5\mu\text{m}$  であり、印可した流動のせん断速度に依存しない。

#### Application of Topological Theorems to Studies of Coalescence and Ordering Processes in Nematic Droplets

王維、橋本竹治

Journal of Physical Society of Japan

65,3896-3900 (平成 8 年)

放射状または二極状のどちらかの構造を持つ基本的なネマティックドロップレットの合体過程を観察してきた。合体によって、ドロップレット中に対称的な破壊が起こり、そして、バルク中かまたは合体したドロップレットの表面のどちらかに新たな欠陥が生じる。そして、欠陥は壊れ、合体後ドロップレットの形状は変化し、その結果、対称的に復元する。そして、はじめと同じ構造をしているが、大きくなったドロップレットを形成する。秩序化過程の間で形成したり壊れたりする欠陥の数や特徴がトポロジーの法則（普通の境界条件のドロップレットの Gauss の法則や、接する境界条件のドロップレットの Poincare の法則）によって正確に説明できることがわかった。

#### Visualization of Single-Chain Conformations of a Synthetic Polymer with Atomic Force Microscopy

熊本治郎、西川幸宏、橋本竹治

J. Am. Chem. Soc.

118,3321-3322 (平成 8 年)

一本の高分子鎖のランダムコイルコンフォメーションは、初めて原子間力顕微鏡 (AFM) により観察された。試料には、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体を用いた。水面に非常に希薄な高分子溶液の薄い膜を張り、この膜を雲母に置いた。一本のポリスチレン鎖が凝集して、一つのポリスチレン (PS) 粒子を形成する。そして、一本のポリメチルメタクリレート (PMMA) 鎖は単一相を形成する。置いた直後は AFM により一本の PMMA 鎖が凝集して、PS 粒子の周りの PMMA 相を濃くしていることが分かった。しかし、このフィルムを一日多湿の空気に置いておくと PMMA 鎖が同一化できるほど劇的に引き伸ばされた。多湿の空气中で雲母上にできる薄い水の相により、PMMA 鎖が動きやすくなる。そして、密に充填されたコンフォメーションから引き伸ばされたものへコンフォメーションの再配置が起こる。このような高分子鎖の直視的な観察は、二次元空間において高分子の理解が深める。

**Development of a High-Flux- and High-Temperature-Set-Up Bonse-Hart Ultra-Small-Angle X-ray Scattering (USAXS) Diffractometer**

古賀忠典、MICHAEL HART、橋本竹治

J. Appl. Cryst.

29, 318-324 (平成 8 年)

今までの Bonse-Hart の超小角 X 線散乱(USAXS)の回折計は、X 線源からの流量を増加させるために、対照的な溝付き結晶の前方に、非対称の前結晶を使っている。非対称的なブラック反射と対照的なブラック反射の混合からくる強度の減衰を避けるために、前結晶は、非対称的、対照的なブラック反射からのロッキングカーブが完全に重なるように、溝付き結晶に沿って注意深く並べられる。我々の USAXS の新しいモノクロメータは、非対称的、対称的なブラック反射とも、固くて大きいチャンネルカット 220 のゲルマニウム結晶の中で使っている。そのため、Super Invar のように、かなり小さい熱膨張係数を持つ特別な物質を使うことなしに、258K から 573K の温度範囲で安定である。

**Dynamic Small-Angle X-ray Scattering System using an Imaging Plate**

末廣祥二、西条賢次、瀬戸哲夫、坂本直紀、

橋本竹治、伊藤一輝、雨宮慶幸

J.Synchrotron Rad.

3, 225-230 (平成 8 年)

高エネルギー物理学研究所のフォトンファクトリーにおいて、京都大学の高分子化学科と共同のもと、機械的な励振を加えたときの高分子のメソスコピックな構造の動的な応答を調べるために、イメージングプレートを用いた放射光動的小角 X 線散乱システム(SR-DSAXS)を開発した。100×100mm<sup>2</sup>の小角 X 線散乱のパターンは、400×200mm<sup>2</sup>のステージマウント型イメージングプレートに、最小0.5秒の時間間隔で露光することが可能である。また、その X 線のデータを測定すると同時に、試料に加えられた歪み、及び、応答する応力を測定することが可能である。この DSAXS システムを用いて、長距離秩序のやや乱れた体心立方格子を組み、球状のミクロドメイン構造を有するブロックポリマーに大振幅の周期的なせん断変形を加え、その動的な変形の応答について測定した。

**ORDERING PROCESS OF BLOCK COPOLYMERS NEAR ORDER-DISORDER TRANSITION**

坂本直紀、橋本竹治

物性研究

66, 488-491 (平成 8 年)

対称組成のポリスチレン-ポリイソブレンジブロック共重合体を、無秩序状態をとる温度から秩序-無秩序転移温度( $T_{ODT}$ )近傍の秩序状態に温度ドロップすることによって、そのミクロ相分離構造の形成過程を時分割小角 X 線散乱(SAXS)、及び透過型電子顕微鏡(TEM)により追跡した。その結果、温度ドロップ後、しばらく散乱曲線が $T_{ODT}$ 近傍の無秩序状態に対応する状態にとどまる、いわゆる誘導期間(incubation period)が存在することが明らかになった。一方、TEM観察により秩序形成過程においてラメラ状ミクロ相分離構造と無秩序相が共存している状態を観察することができた。誘導期間の存在、及び秩序相と無秩序相の共存はこの秩序化が核生成・成長のメカニズムで進行していることを示している。さらにTEM観察により、無秩序状態中に共存しているラメラ状ミクロ相分離構造のグレインはラメラの法線方向に長い、非常に異方的な形状を取っていることが明らかになった。

**共焦点レーザー顕微鏡を用いたマクロドメイン構造の観察**

中村英慈、長谷川博一、橋本竹治

高分子論文集

53, 248-252 (平成 8 年)

マクロ相分離したポリスチレン-ポリイソブレンジブロックポリマー/ホモポリスチレンブレンド(重量比5/95)の三次元構造を、共焦点レーザー顕微鏡を用いて観察した。また超薄切片の透過型電子顕微鏡観察も合わせて行った。ブロックポリマーが形成するミクロドメイン界面からの反射を利用してブロックポリマーリッチなマクロドメインを観察し、得られた共焦点レーザー顕微鏡データより構造のさまざまな断面像を再構築することにより、その3次元形態およびその内部構造を明らかにすることができた。

**ガラス転移温度近傍における高分子混合形の不均一性**

武野宏之、小泉智、長谷川博一、橋本竹治

高分子論文集

53, 846-851 (平成 8 年)

ガラス転移温度( $T_g$ )に大きな差を持つ成分ポリマーから成る二成分ポリマーブレンド(重水素化ポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル混合系)において、一相状態にあるブレンドの $T_g$ 近傍で濃度揺らぎの異常な挙動が小角中性子散乱法により観測された。すなわち、 $T_g$ 近傍において長波長の濃度揺らぎが抑制され、小角側の散乱強度が小さくなる挙動が観測された。さらに、この $T_g$ 近傍ではFlory-Huggins相互作用パラメータ $\chi$ が $q$ 依存性を持ち、その相互作用距離は数ナノメートルにも及ぶ。この異常な濃度揺らぎの挙動からこの種のポリマーブレンドにミクロ相分離の可能性が存在することを指摘する。

# 高分子多成分系におけるメゾパターンの発現と制御 —共連続構造の三次元構築と界面の微分幾何学的解析—

橋本 竹治、陣内 浩司、西川 幸宏、  
古賀 毅、廣川 能嗣  
化繊講演集

53, 57-65 (平成 8 年)

高分子混合系の相転移に伴い出現する相分離構造を、共焦点レーザー स्कаниング顕微鏡 (Laser Scanning Confocal Microscope, LSCM) を用いて観察した。得られた三次元画像より、相分離構造は共連続構造であることが (実験的に初めて) 示された。この三次元画像のフーリエ変換像は、従来の光散乱実験の散乱強度分布と一致した。すなわち、LSCM で得られる相分離構造の三次元像の統計的な性質は従来の散乱実験の結果と一致していることが保証されたことになる。この三次元画像から、界面曲率に関する情報を求める手法を開発した。この手法を、LSCM で観察された三次元像に適用すると、高分子混合系の共連続構造は、微分幾何学で双曲面と呼ばれる形態を取っていることが分かった。

## Functional Form of a Damping Function for the BKZ Equation Derived from Experimental Data in Entangled Polymer Systems

高橋 雅興、浦川 理、Nadereh Golshan Ebrahimi,  
伊崎 健晴、升田 利史郎  
J. Soc. Rheol. Jpn.  
24, 37-42 (平成 8 年)

種々の分子量分布を持つポリスチレン溶融物のせん断、および二軸伸長変形下での応力緩和実験からダンピングファンクションを決定した。一軸伸長変形下でのダンピングファンクションは Wagner-Demarmels の方法で求めた。ダンピングファンクション  $h(I, II)$  を  $bI + (1-b)II$  に対してプロットすると ( $I, II$  はひずみテンソルの不変量、 $b$  はパラメータ)、ユニバーサルな関数が各ポリスチレン試料に対して得られた。一軸および二軸伸長下での実験結果を説明するためには構成方程式中の Cauchy ひずみの寄与をあらわすパラメータ  $b$  を導入する必要があることもわかった。実験結果のフィッティングには 3 種類の代表的な関数 (PSM, LT, WD) を用いた。LT 関数は実験結果とよくフィットしたが、PSM および WD 関数は実験結果をあらわすことができなかった。

## Structure and Viscoelastic Properties of Segmented Polyurethane Blends

瀧川 敏算、大館 昌也、浦山 健治、升田 利史郎  
J. Appl. Polym. Sci.  
59, 1563-1568 (平成 8 年)

セグメント化ポリウレタン (SPU) ブレンドの構造と粘弾性を調べた。ソフトセグメント部のポリテトラメチレンジ

リコール (PTMG) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は PTMG の分子量の低下とともに増加した。ブレンド試料は損失正接および損失弾性率の温度分散曲線に PTMG の  $T_g$  に起因する 2 つのピークを示した。貯蔵弾性率はブレンド試料のモルフォロジーに強く依存することもわかった。実験結果から、ブレンド試料では分子量の異なる PTMG は局在化していることがわかった。

## Poisson's Ratio of Polyacrylamide (PAAm) Gels

瀧川 敏算、森野 嘉朗、浦山 健治、升田 利史郎  
Polymer Gels & Networks  
4, 1-5 (平成 8 年)

ポリアクリルアミドのポアソン比を決定した。ポリアクリルアミドゲルのポアソン比は 0.457 であり、この値は水とジメチルスルフォキシドの混合溶媒で膨潤したポリビニルアルコール (PVA) ゲルのそれと近いが、PVA ハイドロゲルのポアソン比よりも高いことがわかった。

## Stress-Strain Behavior of Segmented Polyurethaneureas under Pure Shear Deformation

瀧川 敏算、山崎 聡、浦山 健治、高橋 雅興、升田 利史郎  
Rheologica Acta  
35, 288-295 (平成 8 年)

セグメント化ポリウレタンウレア (SPU) の純ずり変形下での弾性挙動をしらべた。結果をひずみエネルギー密度関数 ( $W$ ) を用いて解析した。また、 $W$  の 3 種類のひずみ不変量に関する導関数 ( $\partial W / \partial I_i; i=1, 2, 3$ ) の微小ひずみでの極限値を理論的に計算し、SPU の実験結果と比較した。実験結果は理論の予測とよく一致することがわかった。

## Elastic Properties of Real Elastomers at Small Deformations

瀧川 敏算、浦山 健治、山崎 聡、升田 利史郎  
Angew. Makromol. Chem.  
240, 197-203 (平成 8 年)

実在ゴムの弾性挙動をひずみエネルギー密度関数を用いて解析した。 $W$  のひずみ不変量 ( $I_i; i=1, 2, 3$ ) に関する導関数のゼロひずみでの極限値をスチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ニトリル-ブタジエンゴム (NBR) およびブタジエンゴム (BR) について剛性率を用いて計算し、実験と比較した。計算で得られた極限値は実験から推定される値とほぼ一致することがわかった。

## Osmotic Poisson's Ratio and Equilibrium Stress of Poly(acrylamide) Gels

瀧川 敏算、森野 嘉朗、浦山 健治、升田 利史郎  
Polym. J.  
28, 1012-1013 (平成 8 年)

ポリアクリルアミドゲルの平衡ポアソン比と平衡応力の値を調べた。このゲルの平衡ポアソン比は  $0.149 \pm 0.030$  であり、平衡応力の値は  $0.199 \pm 0.048$  となることがわかった。これらの値は理論の予想(各々  $0.167$ ,  $0.222$ ) とほぼ一致することがわかった。

#### エチレン-メタクリル酸アイオノマーの力学緩和に及ぼす金属イオン種の影響

曾 祥生, 荒木 修, 高橋雅興, 瀧川敏算, 升田利史郎  
材料

45, 1280-1283 (平成8年)

エチレン-co-メタクリル酸メチル(EMAA)およびNaとZnイオンを含むEMAAアイオノマーの動的粘弾性を調べた。これらの高分子に対して熱履歴の異なる試料(急冷および徐冷試料)を作製し動的粘弾性を測定した。急冷試料ではエージングの動的粘弾性に及ぼす影響についても検討を行った。急冷下アイオノマー試料ではEMAAのガラス転移温度付近で貯蔵弾性率が大きく低下したが、徐冷試料では貯蔵弾性率は高温まで高い値を示した。これはイオンクラスターの形成率の違いに起因するためであることがわかった。また、低温での貯蔵弾性率の値はエージング時間の増加とともに上昇することもわかった。

#### ポリメタクリル酸メチル/ $\alpha$ メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体ブレンド系の相分離温度近傍での動的粘弾性

鄭 強, 荒木 修, 瀧川敏算, 高橋雅興, 升田利史郎  
材料

45, 1284-1289 (平成8年)

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)/ $\alpha$ メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体( $\alpha$ MSAN)ブレンドはLCST型の相分離挙動を示す。種々の組成のブレンドの動的粘弾性を広い温度範囲で測定した。動的粘弾性関数の合成曲線を作成するためこの系に時間-温度換算則の適用を試みたが、相分離の影響のため雲点温度に近いある温度以上では合成曲線を得ることができなかった。末端領域での  $\log G'$  vs.  $\log G''$  プロットの傾きはブレンドの組成に依存することがわかった。また、レオロジー測定はPMMA/ $\alpha$ MSANブレンドの相分離挙動の解析に有効であることもわかった。

#### 糖鎖高分子の機能材料への応用

宮本武明, 山田憲司  
高分子

45, 553-557 (平成8年)

糖タンパク質や糖脂質を構成する糖鎖の生命現象における重要性が認識されるようになって、高分子化学の立場からもその機能に着目し、細胞間コミュニケーションの鍵となるような糖鎖を組み込んだ高分子(糖鎖高分子)の合成

とその生物学的機能に関する研究が活発に行われている。本稿ではこれら糖鎖高分子の最近の展開を紹介した。

#### 新感温性セルロース誘導体の創成

宮本武明, 西村 弘, M. Long, 吞海信雄  
化繊講演集

53, 31-42 (平成8年)

ハイドロゲルとは水に不溶で、かつ高吸収性を示す親水性ポリマーであるが、通常は架橋構造を有しているため熱可塑性に欠け、成型の自由度に欠ける。本研究では、市販の水溶性セルロース誘導体、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC; DS = 2.4, MS = 4.1) が  $160 \sim 170^\circ\text{C}$  付近に軟化点を有することに着目し、その軽度疎水化による熱可塑性ハイドロゲルの調製を試みた結果、フェニルイソシアネートによる軽度カルバモイル化により、 $110 \sim 145^\circ\text{C}$  付近に軟化点を有し、自重の3~9倍の水を吸収する熱可塑性ハイドロゲルの調製が可能であることを見いだした。

また、代表的な水溶性セルロース誘導体であるメチルセルロース(MC)および新規に合成したクシ型の水溶性セルロース誘導体、O-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)セルロース(HBPC)は置換度ならびに置換基分布制御により高感温性の低温溶解型ハイドロゲルとなり得ることを見いだした。

#### セルロース誘導体の分子鎖特性と液晶性

福田 猛

Cell. Commun.

3, 23-26 (平成8年)

元来不溶性のセルロースは、柔軟な側鎖の導入によりその融点を著しく低下させ、熔融状態をとりうる。このようなセルロース誘導体融液の多くは液晶構造を形成する。本稿では、セルロース系液晶がしばしば形成するコレステリック相、より広義にはネマティック相の安定化要因について考察した。半屈曲性高分子融体のネマティック等方相転移の統計理論を展開する一方で、トリ-O-ヘプチルセルロース(THC、置換度3.0)の分子鎖特性と液晶特性を実験的に評価し、理論と実験の比較を試みた。その結果、THCのネマティック相は排除体積効果に加え、若干のエネルギー項の寄与により安定化されており、等方相への転移は基本的には鎖の柔軟性が温度とともに増大するためと理解できることが明らかとなった。

#### Langmuir-Blodgett Films of A Glucose Residue-Carrying Amphiphilic Block Copolymer Studied by Surface Plasmons and Transmission Electron Microscopy

山本真平, 辻井敬亘, 山田憲司,  
福田 猛, 宮本武明

親水部として糖含有ビニルエーテルセグメントを、疎水部としてイソブチルビニルエーテルセグメントを有する分子量分布の狭い糖含有両親媒性ブロックポリマーの水面単分子膜形成挙動を詳細に検討した。両親媒性ブロックポリマーは安定な水面単分子膜を形成し、垂直浸漬法により基板上に累積可能であることが判明した。表面圧-占有面積等温曲線は表面圧の平坦域を示し、その前後で膜構造が変化していることが示唆された。表面プラズモン解析および透過型電子顕微鏡観察により膜構造を評価した結果、低表面圧において疎水セグメントは水面上に平らに横たわっているが、さらに圧縮することにより水面上で重なり合い、気-水界面で親水部と疎水部がマイクロ相分離した膜構造をとることがわかった。また、疎水成分のホモポリマーであるポリイソブチルビニルエーテルの混合により膜構造の制御が可能であることも明らかとなった。

#### Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems. 6. Effect of Segmental Orientation on Polymer Miscibility

福田 猛、藤本康治、辻井敬亘、宮本武明  
Macromolecules

29, 3300-3302 (平成8年)

鎖状高分子を含め、ほとんど全ての分子は分子形状またはセグメントレベルの形状に関し異方的である。この形状異方性は排除体積効果に異方性を生じ、これが高分子凝集系のセグメント配向や混和性に重大な影響を及ぼすと考えられる。本研究では、格子モデルおよび修正自由連鎖モデルに基づいて高分子の混和性に及ぼすセグメント配向の影響を考察し、高分子ブレンド系が外力による配向を受ける際に、両高分子はその柔軟度に応じて脱混合しやすい場合と混合しやすい場合があることをはじめて理論的に予測した。

#### Orientation-Dependent Interactions in Polymer Systems: Segmental Orientation, Miscibility and Self-organization

福田 猛、藤本康治、Mauro M. Murakami、  
川端健嗣、宮本武明  
Macromol. Symp.

101, 147-155 (平成8年)

本稿では、配向依存性の分子間相互作用に起因すると考えられる3つの協同現象を理論的に考察した。すなわち、(1) 半屈曲性高分子融体のネマティック等方相転移、(2) 屈曲性高分子ブレンドにおける誘起配向、(3) 配向下の高分子ブレンドの混和性に関する問題を同じ観点、つまり形状異方性に基づく排除体積効果の観点でとらえ、同一の高分子モデルを用いて統一的に実験結果を解釈する

ことを試みた。

#### Gelation Processes of Polymer Solutions. 1. Photodimerization of Free and Polymer-Bound Anthryl Groups

井出伸弘、辻井敬亘、福田 猛、宮本武明  
Macromolecules

29, 3851-3856 (平成8年)

光官能基であるアンスリル基を側鎖に有する光官能性ポリマーおよびその低分子モデル化合物を用い、アンスリル基の紫外光照射に伴う二量化するなか光架橋反応について詳細に検討した。光照射に伴う架橋の形成は、紫外吸収分光法により定量的に追跡可能であった。モデル化合物を用いた光反応の速度論的考察を行い、アンスリル基の反応速度定数を見積った。また、架橋に伴うポリマーの分子量・慣性半径の変化について光散乱法による直接測定を行った結果、重なり濃度以下の希薄溶液中では主に分子内架橋が形成され、濃度の増大に伴い分子間架橋の割合が大きくなることが判明した。10wt% (重なり濃度の4倍程度) のポリマー溶液に光照射を行ったところ溶液はゲル化し、その臨界架橋密度は高分子鎖1本あたり約1個と見積られた。ここで分子内架橋の形成を考慮すると分子間架橋数は約0.33個と見積られ、この値はFlory-Stockmayer理論の予測する値(0.24個)に非常に近い。

#### Synthesis of Disubstituted Dihydro[60]fullerenes with Well-defined Structure by Addition of 1-Alkoxy-1-chloroethane to 2-(1-Octynyl)-1,2-dihydro[60]fulleren-1-ide Ion

岡村晴之、箕田雅彦、小松紘一、宮本武明  
J. Org. Chem.

61, 8500-8502 (平成8年)

C<sub>60</sub>モノアニオン種としてC<sub>60</sub>モノオクチニル誘導体、炭素カチオン種としてイソブチルビニルエーテルとHClとの付加体を用い、イオンカップリング反応により構造の明確な2置換C<sub>60</sub>誘導体、すなわち、1-(1-Octynyl)-2-(1-isobutoxyethyl)-1,2-dihydro[60]fullereneの合成に成功した。得られた誘導体の構造および電気的性質をそれぞれ<sup>13</sup>C-NMRおよびcyclic voltametryを用いて検討した。

#### Mechanism of "Living" Radical Polymerization Mediated by Stable Nitroxyl Radicals

福田 猛、寺内知哉  
Chem. Lett.

293-294 (平成8年)

安定ニトロキシラジカル(SNR)を用いた"リビング"ラジカル重合の重合機構を詳細に検討した結果、重合を良

好に進行させるためには、ポリマーラジカルと SNR 間での可逆的な解離結合反応が十分な頻度で起こることに加えて、不可逆的な停止反応によるポリマーラジカルの減少を補うために一定の開始ラジカルの供給が必要不可欠であることが示唆された。また、SNR を用いた重合の定常速度は、SNR 濃度には依存せず、SNR を含まない場合の重合速度と等しくなることが予測された。上記の速度論的考察に基づく予測は、スチレンの“リビング”重合による実際の実験結果とよく一致し、その妥当性が明らかとなった。

#### Well-Defined Block Copolymers Comprising Styrene-Acrylonitrile Random Copolymer Sequences Synthesized by “Living” Radical Polymerization

福田 猛、寺内知哉、後藤 淳、  
辻井敏亘、宮本武明  
Macromolecules  
29, 3050-3052 (平成8年)

本研究では、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (TEMPO) を用いる“リビング”ラジカル重合法をアクリロニトリル (AN)、メチルおよびエチルアクリレート、ビニルカルバゾール等をモノマーとするスチレン (ST) 共重合系に拡張することにより、分子量分布の狭いランダム共重合体の合成が可能であることを明らかにした。さらにこれに応用して、例えば、ポリスチレンセグメントと ST/AN ランダム共重合体セグメント (アゼオトロップ組成) を有する構造の明確な新規 AB 型ブロック共重合体の合成にはじめて成功するとともに、この新規ブロック共重合体がラメラ状マイクロ相分離構造を有していること、ならびに、5-ウンデカノン溶液中においてミセルを形成することを確認した。

#### Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization

福田 猛、寺内知哉、後藤 淳、大野工司、辻井敏亘、  
宮本武明、小島誠也、山田文一郎  
Macromolecules  
29, 6393-6398 (平成8年)

安定ニトロキシラジカルの媒介するラジカル重合の重合機構を解明するために、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (TEMPO) を末端に有するポリスチレン (PS-TEMPO 付加体) を用いてスチレンの重合を行い、その重合速度をディラトメトリー法により測定した。重合速度は、PS-TEMPO 付加体濃度には依存せず、熱重合速度に等しいことが判明した。この結果は、ラジカル濃度に関する定常状態近似を仮定した反応速度スキームに一致する。電子スピン共鳴測定の結果を併せて、ポリマーラジカルと TEMPO 間の解離結合平衡定数 ( $2.1 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1}$ ) を

はじめて見積もることに成功した。また、本重合を良好に進行させるためには、この可逆的な解離結合反応に加えて、不可逆停止反応によるポリマーラジカルの減少を補うため一定の開始ラジカルの供給 (例えば、熱開始反応による供給) が必要不可欠であることが明らかとなった。供給される開始ラジカルの総数は、PS-TEMPO 付加体の数に比べて少なく、生成ポリマーの分子量および分子量分布には大きな影響を与えないと考えられる。

#### Propagation and Termination Processes in Free Radical Copolymerization

福田 猛、井出伸弘、Yung-Dae Ma  
Macromol. Symp.  
111, 305-315 (平成8年)

最新の実験データに基づいてラジカル共重合の成長および停止過程を考察した。成長反応における前末端基効果は極めて一般的な現象で、成長速度定数のみならずモノマー反応性比  $r_1$ 、 $r_2$  に影響する。特に、この解析は交互性の尺度である積  $r_1 r_2$  が前末端基効果で決まることを示唆する。停止過程の定量的記述も前末端モデルの導入が必要であり、成長および停止の両過程が前末端モデルに基づく一般的かつ簡潔な2-パラメータ速度式が導かれた。

#### Critically-Evaluated Propagation Rate Coefficients in Free Radical Polymerizations I. Styrene and Methyl Methacrylate

R. D. Gilbert, M. Buback, 福田 猛、他  
Pure Appl. Chem.  
68, 1491-1494 (平成8年)

スチレンおよびアクリル酸メチルの初期塊状重合における成長速度定数の厳密な評価とそのアレニウス式およびその信頼限界楕円に関する報告。実験データはパルス・レーザー重合法で複数の研究グループにより得られ、この方法の信頼性に関する基準を満たすものである。ここに報告する結果は他の研究者または他の実験法による速度定数の測定に有用な“ベンチマーク”を与える。

#### ポリエチレンナフタレート (PEN) の超高速紡糸

松井亨景、村瀬泰弘、大脇新次、  
庵原耕一、宮本武明  
高分子論文集  
53, 294-301 (平成8年)

本報では、紡糸速度 5000m/min から 8000m/min の超高速紡糸領域でポリ (エチレン 2,6-ナフタレンジカルボキシレート) (PEN) 繊維を製糸し、5000m/min までの紡糸速度で得られた PEN 繊維の力学的性質、熱的性質、ならびに繊維構造と比較検討した。紡糸速度を 5000m/min 以上になると、PEN 分子の配向ならびに結晶化がさらに向上し、



高強度、低伸度かつ低収縮率の繊維が得られることが判明した。紡糸速度 7000m/min の巻取糸の強度は最大 0.92GPa(7.7gf/D)に達したが、これより速い紡糸速度では逆に強度は減少した。また、紡糸速度が速いほど $\beta$ 型結晶構造が発達し、熱処理を行っても完全には $\alpha$ 型には転移せず、 $\beta$ 型結晶を多く残した繊維構造となった。紡糸速度を 7000m/min にすると糸条形成過程に明瞭なネック状の変形が認められるが、この部分の屈折率干渉縞観察より、繊維断面にスキン・コア構造が発生したものと推論した。これは繊維強度の紡糸速度依存性に極大値が生じる一因とも考えられる。

#### A Trough with Radical Compression for Studies of Monolayers and Fabrication of Langmuir-Blodgett Films

松本睦朗、辻井敬亘、中村紘一郎、義元得治

Thin Solid Films

280, 238-243 (平成8年)

単分子膜およびラングミュア・プロジェクト (LB) 膜の研究をより精密に行うために、円形圧縮型のラングミュアトラフを新規に設計・試作した。本トラフは12枚のダイヤフラムを装備しており、これが円形の水面を形成し、水面単分子膜を圧縮できるように設計されている。これを用いて、典型的な単分子膜を形成するアラキジン酸、DL- $\alpha$ -フォスファチジルコリンパルミトイル、セルローストリデカノエート、ポリブチルメタクリレートについて表面圧-面積等温曲線を測定したところ、極めて再現性の良い結果が得られた。セルローストリデカノエートおよびポリブチルメタクリレートの単分子膜について、その圧縮に伴う変形過程を調べたところ、単分子膜はひずむことなく同心円状に圧縮されることが明らかとなった。また、従来の一方向圧縮時にしばしば見られたウィルヘルミー板の傾きは、高い表面圧においても認められなかった。この円形圧縮型トラフを用いることにより、ひずみのないLB膜を作成することが可能であると期待される。

#### Applications of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization to Synthesis of New Polymer Materials

福田 猛、辻井敬亘、宮本武明

Proceedings of ICRIS'96

142-146 (平成8年)

2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシのような安定ニトロキシラジカル (SNR) を用いるラジカル重合は、構造の規制された高分子を簡便かつ多量に合成する方法として注目される。本重合法の現時点での最大の難点は汎用性の欠如と不明瞭な重合機構である。本稿では、ニトロキシル制御ラジカル重合法を応用した新しい高分子材料の合成に関する我々の最近の研究成果をまとめるとともにその重合機構について簡単に考察した。

#### Synthesis and Interfacial Properties of Amphiphilic Block Copolymer with Pendant Glucose Residues

辻井敬亘、箕田雅彦、福田 猛、宮本武明

Proceedings of ICRIS'96

147-150 (平成8年)

糖鎖は生分解性や界面・薬理活性といった様々な機能を示すため、単糖またはオリゴ糖残基を有する合成高分子に関する研究が活発に行われている。しかしそれらの多くは、高分子反応や糖含有モノマーのラジカル重合によって合成されているため、分子構造や集合状態の精密な制御は困難であった。我々はリビングカチオン重合法により、狭い分子量分布と規制された構造を有する糖含有両親媒性ブロックポリマーを新たに合成するとともに、その単分子膜形成能を詳細に検討した。この両親媒性ブロックポリマーは疎水部として単分子膜形成能を有するイソブチルビニルエーテルセグメントを有しているため、Langmuir-Blodgett 法を適用することにより、高度に規制された構造を有する糖含有超薄膜の作成が可能であることを見いだした。

#### Apatite Formation on Organic Polymers

小久保 正、宮路史明、箕田雅彦、宮本武明

Proceedings of ICRIS'96

151-154 (平成8年)

小久保らは、先に人工材料が骨と結合する (生体活性を示す) 条件は生体内でその表面に骨類似アパタイト層を形成することにあるが、同アパタイトの形成はヒトの体液にはほぼ等しいイオン濃度を有する疑似体液中でも材料表面にアパタイトの核形成能基が存在すれば再現できることを明らかにした (バイオミメティック法の開発)。本研究の最終目的は、生物学的にも力学的にも生体に適合する骨修復材料を開発することにあるが、本研究ではその基礎研究として上記のバイオミメティック法を用いて生体活性有機高分子-アパタイト複合体の合成を試みた。これは高分子の示す優れた力学的性質に着目したもので、試料として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、ナイロン 6、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレンを選び、各種表面処理に伴うアパタイト層の形成挙動ならびに基板との接着強度について検討した結果、有用な知見が得られ、本法の有効性が確認された。

#### 綿および再生セルロース系スポーツ下着の繊維構造と湿潤熱

水谷千代美、辻井敬亘、福田 猛

デサントスポーツ科学

17, 77-86 (平成8年)

本研究では、湿潤熱を高精度に測定可能な熱量計を設計・試作し、代表的なセルロース系繊維である綿、普通レ

ーオン、強力レーンおよびテンセルの湿潤熱を測定し、繊維の高次組織構造、結晶構造、結晶化度および吸水特性と湿潤熱との関係を検討した。綿は比較的高い水分率 (water regain) を有するにも拘わらず、湿潤熱は測定試料の中では一番低い値であった。これはその高い結晶性に起因し、湿潤熱は試料の高次組織構造や結晶構造および微結晶サイズなどには余り影響されず、主として試料の結晶化度に依存することが判明した。また、湿潤熱はセルロース分子に吸着された結合水量と良い相関関係にあり、結合水量の多い試料ほど湿潤熱は高いことを明らかにした。これらの結果を基に、スポーツ用衣料素材に適したセルロース系繊維の分子設計指針について言及した。

#### Cryogenic Properties of Several Copolyesters

矢野興紀、木本敦司、山岡仁史  
Adv. Cryog. Eng.  
42, 1~6 (平成8年)

極低温での機械的特性に優れる高分子材料を開発することを目的として、ポリエチレンテレフタレート (PET) とポリエチレン-2,6-ナフタレート (PEN) との種々の共重合体を調製し、それらの一軸延伸フィルムを試料として諸特性の検討を行った。一連の実験結果から、組成比として PET/PEN = 9/1 の5倍延伸フィルムがもっとも優れた低温特性を示すことが確かめられた。示差走査熱量測定による結果からは、共重合組成比により冷結晶化ピークの温度と面積が変化することを明かにされ、9/1の試料には低温でも高分子鎖が伸び得る高次構造が存在することが示唆された。また、18 K からガラス転移温度までの領域における誘電損失測定においても、これらの推論を支持する結果が与えられた。

#### The Conductance of the Deionized Colloidal Dispersions

須丸公雄、山岡仁史、伊藤研策  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.  
100, 1176~1181 (平成8年)

球状マクロイオン系周辺における逆イオン分布が系の電導度のおよぼす影響を詳細に検討するために、粒子径と表面電荷数の異なる種々のポリスチレンラテックス分散系を試料として、系統的な電導度測定を行なった。試料としては、過剰のイオン交換樹脂により完全に脱塩され、逆イオンがすべて粒子表面から有効解離したプロトンのみとなる系を用いた。電導度測定の結果は、すべてのプロトンが完全に解離しかつ均一分布すると仮定した場合に示すべき電導度の理論値との比 (電導度係数) として解析され、非線形セル模型による理論値との比較が行なわれた。得られた結果は、この系におけるすべての試料の電導度係数は (表面電荷数/粒子径) で良好にスケールされることを示し、理論計算からもそれを支持する結果が得られた。

#### Rotational Diffusion of Ellipsoidal Latex Particles in Dispersion as Studied by Depolarized Dynamic Light Scattering.

松岡 秀樹、森川 博文、山岡 仁史  
Colloids and Surfaces A  
109, 137~145 (平成8年)

種々の大きさを有する偏長回転楕円体状ラテックス粒子の水分散液中における回転拡散係数 ( $\Theta$ ) を偏光消光的散乱測定により決定した。得られた  $\Theta$  は、形状パラメータよりペランの式によって得られる計算値より小さな値となった。すなわち期待されるより回転運動は遅いことが判明した。この傾向は小さいラテックス粒子の方がより顕著で、このことより、粒子を取り巻くカウンターイオン雰囲気回転運動により歪み、減速効果を及ぼすものと推察される。

#### Evaluation of Distribution of Protons and Electrostatic Potential in Poly(allylamine hydrochloride) Solution by the pH Indicator Method.

須丸 公雄、松岡 秀樹、山岡 仁史  
J. Phys. Chem.  
100, 790~796 (平成8年)

ポリアリルアミン塩酸塩水溶液におけるプロトンの分布と電位分布を、極少量のpH指示薬 (プロモフェノールブルー) の共存させ可視光の吸収スペクトルを測定することにより評価した。得られた見かけのプロトン濃度分布は、円筒型ポワッソン-ボルツマンセルモデルでよく再現された。このことより、ポリビニルスルホン酸などのポリアニオンと同様、この様なポリカチオンでも見かけのプロトン濃度は、平均濃度と電位分布の不均一性を反映した無次元量の積で表わされることが証明された。また、得られた高分子の表面電位は高分子濃度に依存せず一定であった。このことは、高分子イオン鎖の局所的コンフォメーションは高分子濃度よりイオン雰囲気の状態により強く依存する傾向を反映している。

#### Exact Evaluation of Characteristic Protonation of Poly(vinylamine) in Aqueous Solution.

須丸 公雄、松岡 秀樹、山岡 仁史  
J. Phys. Chem.  
100, 9000~9005 (平成8年)

電導度法、pH法および少量のpH指示薬を共存させた可視吸収スペクトル法により、水溶液中におけるポリビニルアミンのイオン化状態を厳密に決定した。非線形ポワッソン-ボルツマンセルモデルによる解析に依り、この高分子のアミノ基とプロトンの解離平衡は一次元のイジングモデルで表現されることが判明した。また、以前測定を行ったポリアリルアミンの結果と比較すると、本系の方がより強いアミノ基同士の反発相互作用が存在し、これは分子骨格の違い、すなわち側鎖が短くアミノ基同士が近くに位置していること、を直接反映しているものと考えられる。



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

松岡 秀樹、原田 保、籠 恵太郎、山岡 仁史

Langmuir

12, 5588~5594 (平成8年)

分散液中におけるコロイド結晶中の粒子間距離の添加塩濃度依存性を超小角X線散乱法(USAXS)により厳密に決定した。USAXSは不透明な分散液の構造に対して普遍的な三次元の内部情報を与える点で優れた手法である。得られたUSAXS曲線には明瞭なブラッグピークが見られ、この位置より最近接粒子間距離を決定した。その値は添加塩濃度の現象にもない一旦増加した後、極大値をとり現象に転ずる傾向が、種々の粒径・表面電荷のラテックス粒子に関して確認され、我々が発見した、従来の定説に反するこの傾向が、普遍的な事実であることが確認された。ここで注目すべき点は、極大位置がいずれの粒子に対しても $\kappa a=1.3$ ( $\kappa$ -1:デバイ長、 $a$ :粒子半径)の位置に来ること、および極大値が物理的に可能な最大値と等しいことである。さらに、散乱プロフィールの詳細な解析に依り、この極大点はコロイド結晶の固-液相転移点に相当することが判明した。

Metal Precipitation in One-Dimensional Crystal of  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

吉成武久、島貫重孝、松山奉史、山岡仁史、青柳 淳

Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B

116, 554~557 (平成8年)

$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の一次元結晶に室温でX線あるいは $\gamma$ 線を照射すると金色の光沢を示す金属が析出する現象が観測された。この金属析出は、結晶を77 Kで照射したのち室温まで昇温した場合には認められなかった。これらの試料について、225 nm (5.5 eV) ~ 620 nm (2.0 eV)の波長領域で光吸収測定を行なった結果、この全領域において照射量の増加とともに吸収が増大することが明かとなった。また、それとともに359 nm (3.55 eV)に $V_k$ センターと呼ばれる塩素分子の正孔による吸収帯が重なって観測された。室温照射において認められた金属光沢は、放射線化学反応の結果として生成した微小金属コロイドが凝集することによって金属粒子が形成されたものであると推察された。

Evaluation of the Counterion Distribution around Spherical Micelles in Solution by Small-angle Neutron Scattering.

須丸 公雄、松岡 秀樹、山岡 仁史、George D. Wignall

Phy. Rev. E

53, 1744~1752 (平成8年)

コントラスト変化法を駆使した中性子小角散乱測定に寄り、ドデシル硫酸テトラメチルアンモニウム塩ミセル周りの、カウンターイオンの分布を直接評価した。カウンターイオンであるテトラメチルアンモニウムとしてH体とD体

の両者を用いて比較すること、および溶媒の軽水/重水比を調整することなどによりコントラストを変化させ、カウンターイオンからの散乱を抽出した。得られたデータをモデルフィッティングすることにより、ミセルの形状パラメータに加え、カウンターイオンの分布状態を評価した。解析より得られたミセルの表面電位は-4.7kTと大きく、本研究で用いた非線形ボワソン-ボルツマン方程式の数値解を用いる手法の妥当性が証明された。

Neutron Activation Analysis of Inorganic Fillers for Polymer Composites

山岡仁史、松下録治、宮田清美、中山善雄

Radiat. Phys. Chem.

48, 243~247 (平成8年)

中性子照射場にある複合材料の無機強化材中に生成する放射性核種について検討することを目的として、中性子放射化分析法による解析を行なった。複合材料に用いられる典型的な強化材として、ガラス繊維、雲母片、石英粉末、アルミナ繊維、および炭化ケイ素繊維の5種類を選択した。その結果、ガラス繊維および雲母片においては、コバルト-60やセシウム-134に代表される長寿命の放射性核種が検出されたのに対し、他の3種類の強化材においては放射性核種の存在は観測されなかった。これらの実験事実、核融合炉のような強力な中性子照射場において用いられる複合材料の強化材を選択する場合には、慎重な検討が必要であることを示唆するものである。

中性子小角散乱法による界面活性剤分子の集合状態の解析

松岡秀樹

油化学

45, 169~179 (平成8年)

中性子小角散乱法(SANS)の原理と界面活性剤系への応用について解説した。SANSは、30~300 Å程度の構造調査に極めて有力な手法であり、ミセル系に関しても、ミセルの粒子構造、溶液構造、ミセル間相互作用、そして相構造などに関して有用な情報を与える。特に、同位元素を用いたコントラスト変化法はSANS独自のテクニックであり、これによればX線散乱法では困難な、粒子の内部構造を高精度で決定できる。本報では、種々の界面活性剤ミセル系や高分子ミセル系に対するSANSの最新の応用例を紹介した。

シラシクロブタン誘導体の精密重合

山岡仁史、松本幸三

高分子加工

45, 452~457 (平成8年)

シラシクロブタン誘導体のアニオン重合について議論された。1,1-ジメチルシラシクロブタンのアニオン重合は、THF-ヘキサン溶媒中-48℃でリビング性を示した。すなわち、ポリマーの数平均分子量は、ポリマーの収率に対して

直線的に増加し、重合が完結したあとで新たにモノマーを加えると再び数平均分子量が増大した。分子量分布は、重合の間常に狭い状態であった。このリビングポリマーにスチレンを添加するとポリ(1,1-ジメチルシラブタン)-*b*-ポリスチレンを合成することができた。これに対して、1-メチル-1-フェニルシラシクロブタンは、リビングの性質を示さなかった。また、ケイ素上に4-(2-シロキシエトキシ)フェニル基を持つシラシクロブタンの重合を利用して、メタノールに可溶な親水性ポリシラブタンを合成することができた。

# Micro-Brownian Motion of Polymer Segments in a Monolayer at the Air-Water Interface: A Time-Resolved Study of Intralayer Energy Transfer

伊藤 紳三郎、沖 聡、佐藤 信浩、山本 雅英

Macromolecules

29, 724 ~ 729 (平成8年)

水面上に展開された高分子単分子膜の中で起こる高分子鎖の面内拡散運動を、蛍光プローブを用いたエネルギー移動法により定量した。Poly(vinyl octanal acetal) (PVO)の側鎖にエネルギードナーである Phenanthrene 基とアクセプターである Anthracene 基をラベルすることにより、水面上の単分子膜内にこれらのプローブをランダムに分布させた。プローブ間でおこるエネルギー移動速度を蛍光時間分解測定により求め、モンテカルロ法による拡散過程のシミュレーションと比較することにより、膜面内での高分子鎖の拡散係数として  $8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  の値が得られた。これにより、良好な累積性をもつ PVO 高分子単分子膜が極めて粘調な液体的な環境をもつことを示した。

# Structural relaxation of Ultrathin Polymer Films Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique: Molecular Weight Effect on the Diffusion of Polymer Segments

伊藤 紳三郎、河野 謙司、間瀬 通昭、山本 雅英

Polymer J.

28, 164 ~ 168 (平成8年)

Langmuir-Blodgett 法により作製された高分子超薄膜の構造緩和をエネルギー移動法により研究した。特に試料の分子量  $M_w$  が緩和現象に与える影響について詳細に検討した。高分子量の Poly(vinyl alcohol)を原料として合成した Poly(vinyl octanal acetal) (PVO)をベースポリマーとした。また蛍光プローブを導入した  $1.6 \times 10^4 - 2 \times 10^5$  の分子量をもつ単分散の Poly(vinyl octanal acetal)を合成した。高分子量 PVO の層の間に分子量既知のプローブ層をはさみ、プローブ層間で起こるエネルギー移動量を蛍光分光によりモニターすることで、層間距離の時間変化が求められ、これより各層の拡散係数  $D$  の分子量依

存性が調べられた。 $D$  は分子量の増加とともに-2乗で急激に減少するが、 $M_w = 6 \times 10^4$  よりも大きな  $M_w$  では一定の値を示した。この異常な現象は高分子鎖のサイズが大きくなると、ナノ層構造は分子全体の運動ではなく局所的はセグメント運動により緩和することを示している。この局所運動は2次元平面に束縛された非平衡コンフォメーションから起こるため、活性化エネルギーの小さな緩和現象となって観測された。以上の結果をもとに、2次元非平衡鎖のコンフォメーション緩和が高分子超薄膜の緩和機構であると結論された。

# Synthesis and Properties of Dioxo-[3.3](3,6)-carbazolophane

谷 敏太、任田 康夫、久田 研次、山本 雅英

Chemistry Letters

145 ~ 146 (平成8年)

3,6-ビス(ヒドロキシメチル)カルバゾールとジプロミドの環化反応によりジオキサ[3.3](3,6)カルバゾロファン1を合成し、20℃の2-MTHF溶液中における1の $\pi$ - $\pi$ 電子渡環相互作用を、吸収スペクトルおよび発光スペクトルから調べた。参照化合物である9-エチル-3,6-ビス(メトキシメチル)カルバゾールの吸収・発光スペクトルと比較すると化合物1は、深色効果はわずかであるが、濃色効果が著しいことがわかった。この結果は、化合物1はアンチコンフォメーションをとり、 $\pi$ - $\pi$ 電子渡環相互作用が存在することを示している。X線結晶解析により1の構造は、カルバゾール環同士が重なることなく結合したアンチコンフォメーションをとることが確認された。また、蛍光スペクトルは吸収スペクトルに関して鏡像関係を示し、エキシマー発光は観測されなかった。この結果は、20℃の2-MTHF溶液中ではシン型への異性化は起こらないことを示唆している。りん光スペクトルも同様にわずかなレッドシフトが見られるもののエキシマールりん光は観測されなかった。このことは三重項エキシマーを形成するには、発色団分子が近接するだけでなく $\pi$ 電子の重なりなどが必要であることを示唆している。

# Triplet Energy Migration in Poly(4-methacryloyl benzophenone-co-methyl methacrylate) Film: Temperature Dependence and Chromophore Concentration Dependence

土田 亮、山本 雅英

W. R. Liebe, R. D. Burkhardt, 椿山 教治

Macromolecules

29, 1589 ~ 1594 (平成8年)

4-メタクリロイルベンゾフェノンとメチルメタクリ

レート共重合体(BPX,  $X$ はBPのモル%) フィルム中に導入したベンゾフェノン(BP)発色団の三重項-三重項(TT)吸収の過渡減衰を、レーザーフォトリシス法により20-240 Kにわたる広い温度範囲にわたって観測し、TT消滅過程を含んだスキームによりその速度論を検討した。TT消滅過程の速度定数はBP三重項状態の拡散モデルにより解析した。計算により求めた拡散係数 $D$ は、温度上昇あるいはBP濃度の増加とともに著しく増大し、20 K,  $X=1$ では $D=1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、240 K,  $X=100$ では $D=5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。拡散係数の急激な増大は平均BP距離が1.2 nm以下の時あるいはおよそ150 Kにおいて観測された。この温度は、ポリ(メタクリル酸メチル)の $\alpha$ メチル基の回転緩和に基づく $T_g$ に対応していることが分かった。

#### Photoionization and Thermoluminescence in Poly(alkyl methacrylate) Films

山本 雅英, 大北 英生, 坂井 互, 土田 亮

Synthetic Metals

81, 301 ~ 304 (平成8年)

高分子固体中に導入した発色団を二光子イオン化により選択的に励起すると、発色団分子のカチオンラジカルが生じることにより、無色透明であった高分子試料は着色する。このカチオンラジカルは極めて安定であり、室温にて一年間放置した後でも着色を確認することができる。この現象は新しい型のフォトクロミズムとして期待される。イオン化は二光子過程であるため、電子遷移速度に相当する書き込み速度を有するうえ、入力強度に対して閾値を有する。したがって光密度の高い光源により書き込みを行い、光密度の低い光源により読み出しを行うことができる。さらに、逆反応である電荷再結合を発光から観測し、電場印加や加熱により再結合を促進することを示した。このことは、発光による読み出しも可能であることを示す。また、加熱による再結合の促進は高分子固体の副転移過程と密接に関連し、再結合発光から高分子固体の運動を鋭敏に観測できることを示した。

#### Fluorescence Depolarization Study of Local Motions in Polymer at the $\Theta$ Temperature

小野 圭子, 上田 和彦, 佐々木 隆

村瀬 繁満, 山本 雅英

Macromolecules

29, 1584 ~ 1588 (平成8年)

主鎖中央に蛍光プローブとしてアントラセンを導入した4種の高分子、シスポリイソブレン(*cis*-PI)、ポリスチレン(PS)、ポリ( $\alpha$ -メチルスチレン)(P $\alpha$ MS)、シンジ

オタクチックポリ(メタクリル酸メチル)(*s*-PMMA)の $\Theta$ 温度における局所運動を蛍光偏光解消法を用いて調べ、局所運動と分子構造の関係について検討した。 $\Theta$ 温度においては排除体積効果が無視することができ、またこの4種の高分子に対する $\Theta$ 温度がほぼ同じであることから、 $\Theta$ 温度において局所運動を比較することにより、分子構造の影響だけに注目することができる。局所運動の緩和時間およびKramersの拡散極限理論を適用して求めた活性化エネルギーの値は、*cis*-PI < PS < P $\alpha$ MS < *s*-PMMAの順になった。これらの結果から、高分子鎖の局所運動性は、主鎖構造、側鎖置換基の種類および立体規則性に支配されていると考えられる。

#### Two-Dimensional Triplet Energy Migration and Transfer in Polymer Langmuir-Bldgett Films

久田 研次, 伊藤 紳三郎, 山本 雅英

Langmuir

12, 3682 ~ 3687 (平成8年)

2次元系である高分子単分子膜中での三重項エネルギー移動をモンテカルロ法をもちいた計算機シミュレーションにより解析した。試料として、Poly(octadecyl methacrylate)を単分子膜とし、これに共重合により三重項エネルギーのドナーであるCarbazole基とアクセプターであるBromonaphthalene基を側鎖に導入した。高いドナー濃度( $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ )ではドナーからアクセプターへのエネルギー移動は動的に起こり、数ステップのドナー間でのエネルギー伝達の後にアクセプターへの移動が起こった。この現象を、 $31 \times 31 = 961$ 個の点を考えた2次元の格子のなかで微分方程式をたてて、励起後のエネルギーの動きをモンテカルロ法により再現した。得られた三重項エネルギーの時間変化や消光確率は、作製したPoly(octadecyl methacrylate)を単分子膜の示す実験結果と良い一致を示した。

#### Interfacial Behavior of Acetalized Poly(vinyl alcohol) Monolayers Observed by Brewster Angle Microscopy and Canal Surface Viscometry

佐藤 信浩, 伊藤 紳三郎, 山本 雅英

Polymer J.

28, 784 ~ 789 (平成8年)

側鎖長の異なる種々のアセタール化ポリビニルアルコールが気水界面に形成する単分子膜について、Brewster角顕微鏡を用いた膜形態の観察、および、canal型表面粘度計による膜粘度の測定を行い、その界面における挙動と物性を評価した。形態観察の結果、これらの単分子膜が水面上で凝縮したドメイン構造を形成することが見出された。これらのドメインは、液体状の

挙動を示し容易に変形を受けたが、高分子の側鎖長が長くなるにしたがって、ドメインの変形の程度は小さくなった。一方、canal型表面粘度計による粘度測定の結果、側鎖炭素数が増加するにともない膜の粘性が増加することが、定量的に明らかとなった。以上のことから、側鎖炭素数の増加によって側鎖間に働く凝集力が増大し、その結果、液体状の性質を保ちつつ膜の粘度が上昇したものと考えられる。

#### Photocleavage Mechanism of Polyimides Having Cyclobutane Rings

大北 英生, 土田 亮, 山本 雅英  
J. A. Moore, D. R. Gamble  
Macromol. Chem. Phys.

197, 2493 ~ 2499 (平成 8 年)

主鎖にシクロブタン環を有する感光性ポリイミドの光開裂反応を、ダイマーモデル化合物を用いて検討した。光開裂反応の量子収率は、電子受容性のイミド基に電子供与性の芳香環が置換したダイマーモデル(CBAM2, CBAM4, CBPM2)では高く、芳香環ではなくシクロヘキサン環が置換したダイマーモデル(CBCM2)では低かった。また、光開裂反応の量子収率に対する溶媒効果は、クロロホルムのような中程度の極性溶媒中において最大となることがわかった。さらに、酸素による消光効果を過渡吸収スペクトル測定により検討したところ、励起三重項状態は酸素により消光を受けるのに対して、光開裂反応の収率は酸素による影響を全く受けないことがわかった。したがって、シクロブタン環を有する感光性ポリイミドの光開裂反応は、励起一重項状態から速やかに緩和した分子内励起CT状態から進行すると結論した。

#### Direct Observation of the Carbazole Hole Trap in Polymer Solid Films by the Charge-Resonance Band

大北 英生, 野村 貫通, 土田 亮, 山本 雅英  
Chem. Phys. Lett.

263, 602 ~ 606 (平成 8 年)

電子ドナー性の高い *N*-ビニルカルバゾール(VCz)とメタクリル酸メチル(MMA)の共重合体フィルム(VCz(*x*)/MMA)中に生成したホールの安定化挙動を、77 Kにおいて、電荷共鳴吸収帯(CRバンド)の測定より直接観測した。高分子フィルム中に光照射により生成したカルバゾールカチオンラジカル(Cz<sup>•+</sup>)は、隣接する中性のカルバゾール基(Cz)との間でその正電荷を非局在化することによって安定化することを、分光的に初めて示した。

その結果、Cz組成 *x* が 50%以下で Cz<sup>•+</sup>の生成が確認され、Cz濃度の増加とともにCRバンドのピーク位置は短波長側へシフトすることを見出した。このCRバンドの短波長シフトは、Cz濃度の増加にともない、ホールがより安定な Cz ダイマーサイトへと効率よく移動する、あるいは、安定な Cz カチオンサイトの割合が増加することに起因すると結論した。

#### Time-Resolved Optical Waveguide Spectroscopy: Application to a Study of the Switching Process of a Nematic Liquid Crystal under the Influence of an Electric Field

三ツ石 方也, 伊藤 紳三郎, 山本 雅英, W. Knoll  
Appl. Phys. Lett.

69, 2199 ~ 2201 (平成 8 年)

誘電体フィルム中において電場などの外場により引き起こされる屈折率変化を追跡するために新しく開発した時間分解光導波路法(TROWS)について報告している。この方法は導波光が誘電体薄膜中を伝搬するという高感度な現象を利用しており、誘電体薄膜の膜厚や誘電率テンソル成分を高精度に決定することができる。この装置をネマチック液晶に適用し、その電場配向運動について考察を行った。

#### Thermally-Induced Phase Separation of Poly(ethoxyethyl vinyl ether) Studied by the Fluorescence Method

堀中 順一, 小野 圭子, 山本 雅英  
青島 貞人, 小林 英一

Solvents and Self-Organization of Polymers,  
S. E. Webber et al. Eds., Kluwer, Netherlands  
359 ~ 366 (平成 8 年)

LCST型の相分離を起こすポリ(エトキシエチルビニルエーテル)(PEVE)水溶液の相分離温度付近における挙動を、蛍光法を用いて調べた。蛍光強度、蛍光寿命、および蛍光偏光消法によって調べた局所運動の緩和時間の変化を、光散乱法によって調べた散乱光強度と比較検討した結果、注目すべき二つの温度が存在することがわかった。まず、約 16 °C において強い動的な蛍光消光が起こるが、これは相分離の前段階として、セグメント密度の熱揺らぎが大きくなるためであると考えられる。つぎに約 19 °C において、高分子鎖の運動性が低下し散乱光強度が急激に強くなることから、巨視的な相分離がこの温度以上で起こることがわかった。

# Fluorescence Depolarization Method to Study Polymer Chain Dynamics

山本 雅英, 小野 圭子, 伊藤 紳三郎  
Solvents and Self-Organization of Polymers,  
S. E. Webber et al. Eds., Kluwer, Netherlands  
479 ~ 498 (平成 8 年)

高分子鎖の局所運動に対する溶媒の影響について考察した。まず、主鎖中央に蛍光プローブを導入したポリスチレンの局所運動を種々の溶媒中において調べ、溶解性(貧溶媒か良溶媒か)による鎖の広がりへの影響について検討した。溶媒粘度で規格化した緩和時間を鎖の広がりに対してプロットした結果、鎖が広がるにつれて緩和時間が短くなるという傾向が明確にされた。これは鎖が広がるに従って主鎖中央のセグメント密度が低下するためであると説明できる。また Kramers の拡散極限理論から求めた局所運動の活性化エネルギーについても同様の傾向が見られた。以上に用いた溶媒はすべて 20 °C における粘度が 1 cP 以下の低粘度溶媒であるが、後半ではトリプロピオンなどの高粘度溶媒中の局所運動に対しては、Kramers の拡散極限理論が適用できないことを示し、この場合、局所運動に有効な溶媒粘度は粘度の  $\alpha$  乗 ( $0 < \alpha < 1$ ) である、あるいは溶媒粘度に周波数依存性があるといった理論を適用する方が妥当であると結論した。

# Langmuir-Blodgett Films of a Glucose Residue-Carrying Amphiphilic Block Copolymer Studied by Surface Plasmons and Transmission Electron Microscopy

山本 真平, 辻井 敬巨, 山田 憲司  
福田 猛, 宮本 武明, 伊藤 紳三郎  
Langmuir

12, 3671 ~ 3674 (平成 8 年)

分子量分布の狭い両親媒性ブロック共重合体を合成した。主鎖にはグルコース基、側鎖にはビニルエーテル鎖とイソブチルエーテル鎖を有している。このようなブロック共重合体あるいは poly(isobutyl vinyl ether) ホモポリマーとのブレンド溶液を水面上に展開したところ、安定な単分子膜を形成することがわかった。単分子膜は Langmuir-Blodgett 法により固体基板に引き上げることができ、その膜厚や均一性を表面プラズモンや電子顕微鏡により観察した。表面圧-面積曲線には平坦域がみられ、特定の圧力で形態変化があることが示された。面積や膜厚から、低圧域では疎水鎖が水面上で寝ているのに対して、高圧域では凝集して水界面で親水鎖とミクロ相分離を起こしていることが示された。

# Command Surface Induced Switching of the Optical Properties of Liquid Crystalline Thin Film Structures

Harald Knobloch, Horst Orendi, Burkhard Stiller  
Ludwig Brehmer, Michael Buchel, Wolfgang Knoll

関 隆広, 伊藤 紳三郎  
Synthetic Metals

81, 297 ~ 300 (平成 8 年)

ネマチック液晶薄膜を用いた、光-光変換機能をもつ光導波路セルを作製した。液晶は、いわゆるフォトクロミックコマンドサーフェスの間にサンドウィッチされ、このセルをプリズムカップラーを介して光導波路とした。コマンドサーフェスにはアゾベンゼンを側鎖にもつ poly(vinyl alcohol) 系の高分子を用い、これを LB 法によりガラス基板上にコートした。適切な波長の光照射により、アゾ基がトランス-シスの異性化を行い、これが液晶相バルクのホメオトロピック-パラレル配向変化を誘起する。これにより光導波路の光学定数が変わり、光の反射率や透過率のモジュレーション、あるいは照射した光のパターンが記録されることになる。本報告ではこの光導波路セルの動作特性について解析した。

# External Electric Field Effects on Fluorescence of Methylene-Linked D-A Systems in Polymer Films: (Carbazole)-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(Terephthalic Acid Methyl Ester)

太田 信廣, 小泉 勝, 西村 賢宣, 山崎 巖  
谷本 能文, 波田野 義比古, 山本 雅英, 河野 裕彦  
J. Phys. Chem.

100, 19295 ~ 19302 (平成 8 年)

PMMA 固体フィルム中に (カルバゾール) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -(テレフタル酸メチルエステル) (D-(n)-A) 分子をさまざまな濃度で分散し、そのエキサイプレックス蛍光の外部電場効果を調べた。低濃度条件では、D-(3)-A のエキサイプレックス蛍光は外部電場により著しく増大するが、D-(20)-A のエキサイプレックス蛍光は外部電場を印加してもほとんど増加しない。どちらの化合物も蛍光強度の増加率は濃度の増加とともに減少し、高濃度条件では消光が起こる。低濃度条件下で観測された蛍光強度の増大は、イオン対の電荷再結合過程に対する電場効果により説明される。また、メチレン鎖長依存性は、再結合が主として through-bond 機構による分子内過程であることを示唆している。高濃度条件下におけるエキサイプレックス蛍光の電場印加による消光は、イオン対の自由イオンへの解離が電場印加により促進されるために生じると考えられる。このエキサイプレックス蛍光とは逆に、カルバゾール発色団のモノマー蛍光はあらゆる濃度領域において電場により消光され、その消光効率は濃度の増加とともに単調に増加する傾向を示した。このモノマ

一蛍光の消光は、分子間電子移動速度が電場印加により増大することに起因すると考えられる。また、基底状態と発光状態での分極率の違いが、エキサイプレックス蛍光のシュタルクシフトの主たる要素であることを示した。

#### Local Chain Motions in Polymers Studied by the Fluorescence Method

山本 雅英, 小野 圭子, 堀中 順一, 伊藤 紳三郎  
日本化学繊維研究所講演集  
53, 1~8 (平成8年)

種々のビニルポリマーの主鎖に蛍光プローブを導入し、蛍光偏光解消法により、ポリマー主鎖の局所運動について検討した。 $\Theta$ 状態における局所運動の比較から、局所運動の緩和時間は局所運動に対する立体的な障壁の高さに支配されていることがわかった。その値は、ビニルポリマーの主鎖が1置換であるか2置換であるかによって大きく変化し、また置換基の種類にも依存する。さらに立体規則性も局所運動を支配する重要な因子であり、理論上の静的な剛直性パラメータとも良好な正の相関が見られることがわかった。さらに今回求めた希薄溶液中の孤立鎖の局所運動性と高分子固体のガラス転移温度との関係について検討したところよい相関が認められた。ガラス転移温度には、分子間相互作用も働くためにさらなる検討が必要ではあるが、高分子物性を理解する上で局所運動の担う役割が重要であることが示唆された。

#### Optical Characterization of Ultrathin Polymer Films Prepared by Langmuir-Blodgett Technique

伊藤 紳三郎, 山本 雅英  
New Macromolecular Architecture and Functions  
M. Kamachi, A. Nakamura Eds., Springer,  
127~136 (平成8年)

両親媒性高分子を水面展開して得られる高分子単分子膜、ならびにそれを固体基板上に累積した高分子超薄膜はナノ構造が制御された新しい機能材料として注目されている。そのナノ構造を明らかにするため、ここでは様々な光学的な手法を用いた。Brewster角顕微鏡による水面展開膜の形態観察、表面プラズモン法による膜厚測定、蛍光法による内部層構造の検証や構造緩和の評価について述べ、高分子超薄膜がもつ優れた材料特性の起源を構造面から探求した結果について紹介した。

#### Excluded-Volume Effects on the Hydrodynamic Radius of Oligo- and Polyisobutylenes in Dilute Solution

長昌史, 阿部文明, 吉崎武尚, 榮永義之, 山川裕巳  
Macromolecules  
29, 2302~2308 (平成8年)

重量平均分子量が $1.01 \times 10^3$ から $1.76 \times 10^6$ の範囲のポリイソブチレン (PIB) について、イソ吉草酸イソアミル中  $25.0^\circ\text{C}$  ( $\Theta$ ) および  $n$ -ヘプタン中  $25.0^\circ\text{C}$  における並進拡散係数  $D_\Theta$  および  $D$  を動的光散乱測定により決定した。 $D_\Theta$  と  $D$  から、それぞれ定義される流体力学的半径  $R_{H,\Theta}$  と  $R_H$  は、排除体積効果の無視できるオリゴマー領域で一致し、 $R_{H,\Theta}$  を基準として  $n$ -ヘプタン中における流半径膨張因子  $\alpha_H$  を評価することができた。PIB の  $\alpha_H$  は、アタチックポリスチレン (a-PS) やポリジメチルシロキサン (PDMS) の  $\alpha_H$  と共に、らせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づく山川—Stockmayer—島田理論において定義される修正排除体積パラメータ  $\bar{z}$  のみの関数となることを明らかにした。このことは、回転半径膨張因子  $\alpha_S$  と粘度半径膨張因子  $\alpha_\eta$  の場合と同様に、高分子鎖の固さや局所形態ならびに溶媒条件に依らず  $\alpha_H$  に対して準二定数理論が成立することを意味する。また、a-PS や PDMS の  $\alpha_H$  に関する以前の研究で指摘したように、(1)  $\alpha_H$  に対する Barrett 内挿近似式は  $\alpha_H$  の実験値より実験誤差を超えて大きいこと、(2) 両者のこのずれは  $\alpha_H$  に対する流体力学的相互作用の揺らぎの影響を考慮した山川—吉崎の理論によって定性的に説明されること、(3)  $\alpha_H$  は実験誤差範囲内で粘度半径膨張因子  $\alpha_\eta$  に一致することを確認した。なお、非摂動 HW 理論を用いて、 $R_{H,\Theta}$  の解析も行った。

#### Excluded-Volume Effects on the Hydrodynamic Radius of Atactic and Isotactic Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solution

新井敏弘, 猿渡伸生, 吉崎武尚, 榮永義之, 山川裕巳  
Macromolecules  
29, 2309~2314 (平成8年)

重量平均分子量  $M_w$  が  $1.83 \times 10^3$  から  $9.52 \times 10^5$  の範囲のアタチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) と  $M_w$  が  $3.04 \times 10^3$  から  $9.78 \times 10^5$  の範囲のアイソタクチック (i-) PMMA について、アセトン中  $25.0^\circ\text{C}$  における並進拡散係数  $D$  を動的光散乱測定により決定した。いずれの PMMA についても、 $D$  から定義される流体力学的半径  $R_H$  は、排除体積効果の無視できるオリゴマー領域において、アセトリル中  $\Theta$  点 (a-PMMA に対しては  $44.0^\circ\text{C}$ , i-PMMA に対しては  $28.0^\circ\text{C}$ ) における  $R_{H,\Theta}$  と一致し、 $R_{H,\Theta}$  を基準として流半径膨張因子  $\alpha_H$  を評価することができた。PMMA の  $\alpha_H$  は、既に研究したアタチックポリスチレン (a-PS), ポリジメチルシロキサン (PDMS), およびポリイソブチレン (PIB) の  $\alpha_H$  と共に、らせんみみず高分子鎖モデルに基づく山川—Stockmayer—島田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を明らかにした。このことから、回転半径膨張因子 $\alpha_S$ や粘度半径膨張因子 $\alpha_\eta$ の場合と同様に、高分子鎖の固さや局所形態ならびに溶媒条件に依らず $\alpha_H$ に対して準二定数理論が成立すると結論できる。また、a-PS, PDMS, PIBの $\alpha_H$ に関する研究で指摘したように、(1)  $\alpha_H$ に対するBarrett内挿近似式は $\alpha_H$ の実験値より実験誤差を超えて大きいこと、(2) 両者のこのずれは $\alpha_H$ に対する流体力学的相互作用の揺らぎの影響を考慮した山川-吉崎の理論によって半定量的に説明されること、(3)  $\alpha_H$ は実験誤差範囲内で $\alpha_\eta$ に一致することを確認した。

#### Dynamics of coarse-grained helical wormlike chains. I. Diffusion equation

吉崎武尚, 山川裕巳

J. Chem. Phys.

104, 1120~1129 (平成8年)

希薄溶液中における高分子鎖の全体運動あるいは長波長内部運動を記述しうる『粗視化らせんみみず(HW)高分子鎖モデル』の拡散方程式を導出した。このモデルは、これまで高分子鎖局所運動の理論的研究に用いてきた離散化HWモデルと本質的には同じものである。ただし、拘束の取り扱い方が異なるため、最終的に得られる拡散方程式は以前と異なったものになる。以前の拡散方程式が局所運動の記述に適していたのに対し、新しい式は長波長モードの運動の記述に適している。新旧の拡散方程式の比較を行い、拡散方程式に含まれる拘束行列の前平均近似を行うまでは両者が等価であること、ならびに上述の両者の性質の違いは前平均近似の影響の違いから生じていることを示した。また、今回の理論と他の動的な高分子鎖モデルに基づく理論との比較も行った。特に、今回の理論は、物理的意味においてFixman-Kovacのボンド鎖理論と類似していることを示した。

#### Hydrodynamic- and viscosity-radius expansion factors of polymer chains with excluded volume: Monte Carlo methods

吉崎武尚, 山川裕巳

J. Chem. Phys.

105, 5618~5625 (平成8年)

モンテカルロ法で発生させた排除体積効果を考慮したダイヤモンド格子鎖にZimmの剛体アンサンブル近似を適用し、流体力学的相互作用(HI)を表すOseenテンソルを前平均近似することなく、摂動鎖の流体力半径膨張因子 $\alpha_H$ と粘度半径膨張因子 $\alpha_\eta$ を評価した。そして、 $\alpha_H$ と $\alpha_\eta$ に対するHIの揺らぎの影響について調べた。今回の結果は、『 $\alpha_H$ の実験値は、 $\Theta$ 点近傍も含めて、いかなる理論値よりも実験誤差を超えて小さく、むしろ $\alpha_\eta$ の実験値および理論値に一致する』というこれまでの実験結果を支持した。このこ

とは、 $\alpha_H$ に対してHIの揺らぎの影響が大きいが、 $\alpha_\eta$ に対する同影響が無視できることを示している。また、これまでに報告してきた種々の屈曲性高分子に対する実験結果に対してと同様、今回得られた $\alpha_H$ と $\alpha_\eta$ の数値結果に対しても準二定数理論が成り立つことが明らかになった。すなわち、 $\alpha_H$ と $\alpha_\eta$ はらせんみみず高分子鎖モデルに基づく山川-Stockmayer-島田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。

#### Dynamics of coarse-grained helical wormlike chains. II. Eigenvalue problems

吉崎武尚, 長昌史, 山川裕巳

J. Chem. Phys.

105, 11268~11275 (平成8年)

粗視化らせんみみず(HW)高分子鎖モデルに基づき動的な物理量を理論的に評価するためには、拡散演算子の固有値問題を解く必要がある。本研究では、以前の離散化HWモデルの場合と同様、部分空間近似とブロック対角化近似を用いて、この固有値問題を解いた。全角運動量量子数 $L=1$ の1体励起基底関数で張られる部分空間の固有値 $\lambda_{1,k}^j$ は、添字 $j(=-1, 0, 1)$ によって区別される3つの固有値列となるが、 $j=0$ 固有値列 $\lambda_{1,k}^0$ は波数 $k$ が小さい領域で近似的にRouse-Zimm固有値問題のHearst値に比例することを示した。また、代表的な屈曲性高分子であるアタクチックポリスチレン(ラセミ率 $f_r=0.59$ )とアタクチックポリメタクリル酸メチル( $f_r=0.79$ )を例にとり、 $\lambda_{1,k}^j$ の数値計算を行った。 $\lambda_{1,k}^0$ とその $k=1$ における値との比 $\lambda_{1,k}^0/\lambda_{1,1}^0$ の挙動は、 $k$ の小さい所で鎖の固さと局所形態に若干依存することが明らかになった。

# 財団法人 日本化学繊維研究所寄附行為

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

## 第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田本町京都大学内に置く。

## 第2章 目的及び事業

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

第4条 この法人は、前条の目的達成するために次の事業を行う。

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

## 第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

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

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2種類とする。

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

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

ただし、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

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

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

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

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

収支予算を変更した場合も同じである。

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

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

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

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



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

#### 第4章 役員及び職員

第14条 この法人には次の役員を置く。

理事 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られているものの外、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、特に功勞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、文部大臣の認可を受けなければならぬ。

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 . 54  
(Annual Report of the Research Institute for  
Chemical Fibers, Vol. 54, 1997)

Published by  
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho  
Kyoto University, Kyoto, Japan.

---

日 本 化 学 纖 維 研 究 所 第 54 回 講 演 集

1997 年 11 月 25 日 印刷  
1997 年 12 月 2 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 財団法人 日本化学繊維研究所  
京都市左京区吉田本町 京都大学内

---





Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu  
Vol. 54  
(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 54

December 1997