

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 55 集

1998年11月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 55 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 55
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 55)

November 1998

1998年11月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集第55集

[第55回講演会：日時・平成9年12月2日、場所・大阪科学技術センター]

目次

1. セルロース系多糖の機能変換——温故知新…………… (1)
京都大学化学研究所 ○宮 本 武 明、辻 井 敬 亘
山 本 真 平
2. 高分子固体における光化学過程の特性と制御…………… (9)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○山 本 雅 英、久 田 研 次
大 北 英 生、伊 藤 紳 三 郎
3. 化繊研の特徴に就いて（懇談の提案）…………… (19)
日本化学繊維研究所常務理事 岡 村 誠 三
4. 高強度・高弾性率繊維と耐熱性・難燃性繊維…………… (21)
東洋紡績株式会社 駒 形 秀 樹
5. リビングラジカル重合：最近の展開…………… (35)
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
6. 両親媒性高分子の合成と物性における新展開…………… (43)
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
- 研究報告抄録…………… (51)

セルロース系多糖の機能変換 —温故知新—

宮本 武明 辻井 敬亘 山本 真平
T. Miyamoto Y. Tsujii S. Yamamoto
京都大学 化学研究所

1. はじめに

セルロースほど学術的にも、工業的にも古くから研究され、多岐にわたって利用されてきた高分子材料は他に類をみない。分子設計という観点からみると、合成高分子ほどの自由度はないが、人工的に少し手を加えて変身させ、新しい機能を賦与する高分子材料として、これほど有用な高分子はないからである。したがって、いずれの分野を見てももうやり尽くされた感があることは否めない。しかし、合成化学の進歩した今日といえども、セルロースは人工的にはまだまだまねのできない優れた構造的、化学的特徴を数多く備えたエコマテリアルであり、21世紀に要請される機能性素材として申し分のない材料である。

筆者らは数年来、セルロースの特徴を新しい目でもう一度見直し、機能性材料を創成するための基礎研究を行っているが、いずれの研究も特異な機能団を導入したり、新規な反応を開発して合成したものではなく、汎用の化学修飾反応を用いてセルロースの分子特性、機能特性を変換するという、温故知新的な研究である。セルロースに関する膨大な既存の研究の中には次世代の機能性材料創成のための芽となる成果が数多く眠っているはずだと思ったからである。

講演では、上記の観点に立って行ってきた研究の中から、最近の研究を中心に概説したが、その一部は既に下記の本講演集で報告している。(i)セルロース誘導体のサーモトロピック液晶性とその起源(化繊講演集第51集、1994年)、(ii)糖を側鎖に有する両親媒性ブロック共重合体の精密合成(化繊講演集第52集、1995年)、(iii)新感温性セルロース誘導体の創成(化繊講演集第53集、1996年)および(iv)糖鎖オリゴマーのカラムナー型ディスコティック液晶(化繊講演集第49集、1992年)。

本稿では、(1)水溶性セルロース誘導体の Lower Limit DS と(2)両親媒性糖質高分子 LB 膜の構造制御について検討した結果の概要を報告する。

2. 水溶性セルロース誘導体の Lower Limit DS

2.1 はじめに

セルロースを水溶性に変換する方法として、セルロースを軽度エーテル化あるいはエステル化する方法がある。これらの方法で得られる代表的な水溶性セルロース誘導体はメチルセルロース(MC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)および酢酸セルロース(CA)であ

るが、セルロースを水溶化するのに必要な最低の置換度(DS)は置換基の化学構造のみならず、置換基の分布状態によって非常に異なることが知られている^{1,2)}。したがって、セルロースを水溶化するのに必要な最低の置換度(DS)およびグルコース残基内での置換基分布を明らかにすることは、セルロースの分子内および分子間水素結合の問題に関連した興味ある課題である。

本研究では、均一反応系を用いて C-2、C-3 位水酸基を選択的に置換した MC(2,3-O-MC) および CMC(2,3-O-CMC)を合成し、均一反応で合成された非選択的 MC、CMC および既報の水溶性セルロース誘導体に対する最低の DS 値と比較検討した。

2.2 実験

2,3-O-MC および 2,3-O-CMC はそれぞれ近藤ら^{3,4)}および Heinze ら^{5,6)}の方法に従い、6-O-トリチルセルロースから合成した(図1)。試料の DS、グルコース残基内置換度の評価法は前報⁷⁾の通りである。

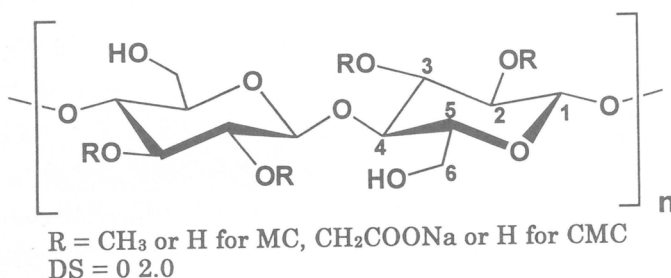


図1 Chemical structures of 2,3-O-MC and 2,3-O-CMC;
DS = degree of substitution

2.3 結果と考察

表1に水溶性 2,3-O-MC の DS 値を均一系で合成された MC および市販の MC の値と比較して示してある⁸⁾。DS=1 の 6-O-MC および DS=2 の 2,3-di-O-MC は膨潤するが非水溶性であることが報告されている。事実、我々の合成した 2,3-di-O-MC も低分子量と思われる一

表1 Water solubility of various types of MC samples

Sample code	Total DS	Water solubility ^{a)}	Remarks
2,3-O-MC	0.7-1.6	+	This work
2,3-di-O-MC	2.0	—	Ref. 4
6-O-MC	1.0	—	Ref. 4
A-MC	0.7- ^{b)}	+	From CA by homogeneous reaction ²⁾
B-MC	0.7- ^{b)}	+	From cellulose in (CH ₃) ₃ C ₆ H ₅ N(OH) ¹¹⁾
D-MC	1.4-2.3	+	From alkali cellulose in LiCl-DMAc ²⁾
C-MC	1.3-2.3	+	Commercial products

^{a)}For 1% (w/v) aqueous solution; ^{b)}no data available

表2 Characterization of prepared 2,3-O-CMC samples

Sample	Total DS ^{a)}	DS at positions			Solubility ^{b)}
		C2	C3	C6	
CMC-1	0.054	0.035	0.019	0	△
CMC-2	0.29	0.17	0.12	0	△
CMC-3	0.32	0.18	0.14	0	○
CMC-4	0.43	0.24	0.19	0	○
CMC-5	0.50	0.31	0.19	0	○
CMC-6	0.73	0.44	0.29	0	○
CMC-7	1.07	0.53	0.54	0	○

^{a)} Degree of substitution (DS) value estimated by means of ¹H NMR.

^{b)} △ and ○ represent insoluble and soluble samples, respectively.

部を除き非水溶性であった。また水溶性を示す最低 DS 値は約 0.7 であることが判明した。この値は酢酸セルロース(CA)から均一反応で合成され、C-2、C-3、C-6 位の置換度がほぼ等しい MC(A-MC)の最低 DS 値(0.7)にほぼ等しい。一方、均一反応を用い、セルロースから直接合成した D-MC(C-6 位が優先的に置換)が水溶性を示す最低の DS 値は市販 MC の値とほぼ同じであることが報告されている。これらの結果は、セルロースを水溶性化するには C-2、C-3、C-6 位水酸基を出来るだけ均一に化学修飾することが重要であることを示している。

2,3-O-CMC についての結果を表 2 に示す⁹⁾。2,3-O-CMC の場合は、DS=0.29 で高度に膨潤、DS=0.32 で水溶性となることが判明した。この値は均一系で合成された水溶性 CMC の最低 DS 値(=0.3)とほぼ同じ値であり、水溶性 CMC の調製には、MC の場合と同様に C-2、C-3 位水酸基の選択的置換よりも、セルロース主鎖およびグルコース残基内での均一置換が重要であることを示している。

表 3 にこれまでに報告されている種々の水溶性セルロース誘導体の置換基の化学構造と最低 DS 値を比較して示してある。現在報告されている水溶性セルロース誘導体の中で最も低い DS 値の誘導体は DS=0.15 のカルボキシエチルセルロース(CEC)である¹⁰⁾。MC の場合、水溶性とするにはグルコース残基約 1.5 個当たり 1 個のメチル基を導入することが必

表3 Lower limits for DS values of water-soluble cellulose derivatives

Derivative ^{a)}	Substituents	DS	Remarks
CS	-SO ₃ Na	0.20	Ref. 12
CEC	-CH ₂ CH ₂ COONa	0.15	Ref. 10
CMC	-CH ₂ COONa	0.30	Ref. 9, 13
CA	-COCH ₃	0.5	Ref. 1
MC	-CH ₃	0.7	Ref. 8
CNEC	-CH ₂ CH ₂ CN	0.7	Ref. 10
HBPC	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉	0.4	Ref. 14

^{a)} CS: cellulose sulfate, CEC: O-carboxyethylcellulose, CNEC: O-cyanoethylcellulose; HBPC: O-(2-hydroxy-3-butoxypropyl)cellulose

要であるのに反し、CEC の場合は 6.6 個当たり、1 個のカルボキシエチル基を導入すればセルロースは水溶性となることを意味している。当然のことながら、水溶性となる最低の DS 値は置換基の化学構造によって異なり、イオン性残基の方が非イオン性残基に比べて低くなる。また、かさ高い置換基ほど低い DS 値で水溶性となることを示している。

3. 両親媒性糖質高分子 LB 膜の構造制御

3.1 はじめに

近年、糖鎖が生分解性や界面活性などだけでなく薬理活性といった機能を持つことが明らかになりつつあり、糖残基を含む合成高分子が注目されている。このような高分子の高度機能化を考える場合、その集合状態を分子レベルで制御することが重要である。筆者らは既に、リビングカチオン重合法により分子量分布が狭く（分子量分布指数 $M_w/M_n < 1.1$ ）、構造の明確な糖含有両親媒性ブロック共重合体（図 2）の精密合成に成功するとともに、この種のブロックポリマーがマイクロ相分離構造を形成し、その構造を重合度や組成で制御できることを明らかにした¹⁵⁾。本研究

では、疎水成分として用いたイソブチルビニルエーテル（IBVE）セグメントが流動性の高い安定な水面単分子膜を形成することに着目し、ラングミュア・ブロッジェット（LB）法の適応により薄膜の微細構造制御を試みた¹⁶⁾。ここでは、表面圧（ π ）-面積（ A ）等温線測定、表面プラズモン（SP）解

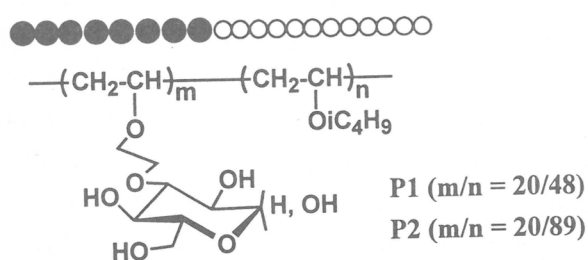


図 2 Chemical structure of an amphiliphic block polymer

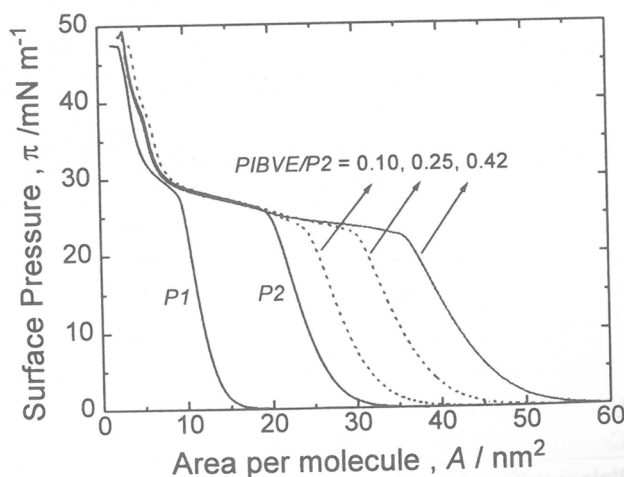


図 3 Surface pressure (π) - Area (A) isotherms of the block copolymers, $P1$ and $P2$, and the blends, $PIBVE/P2 = 0.10, 0.25$, and 0.42

析¹⁷⁾、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、気-水界面での単分子膜形成挙動ならびに累積膜の構造について詳細に検討し、さらに、ポリイソブチルビニルエーテル (PIBVE) ホモポリマーとのブレンドにより膜構造の制御を試みた結果について述べる。

3.2 結果と考察

適度なブロック組成を有する共重合体 ($P1$ および $P2$) は、メタノール/クロロホルム混合溶媒を用いることにより、水面上に単分子展開できることが判明した。図3に、 $P1$ 、 $P2$ ならびに $P2/PIBVE$ 混合物の水温 10°C における $\pi-A$ 等温線を示す。 A は親水鎖一本あたりの占有面積である。いずれも、圧縮に伴い表面圧の平坦域が観測され、その前後での膜構造の変化を示唆する。また、ブロック共重合体中の $IBVE$ ユニット数の増大または $PIBVE$ の混合により、平坦域が拡大していることがわかる。

混合した $PIBVE$ を含めた $IBVE$ ユニット総数をブロック共重合体鎖数で割った親水鎖一本あたりの見かけの $IBVE$ ユニット数 (n_T) に対して A をプロットしたものを、図4に示す。平坦域以下の表面圧 ($\pi = 20 \text{ mN/m}$) における A は n_T に比例しており、平坦域以下では、ブロック共重合体中の疎水セグメントのみが水面上にあり、占有面積を決定していることを示している。 20 mN/m における $IBVE$ ユニットあたりの占有面積は、直線の傾きから 0.25 nm^2 となり、分子構造模型から見積もった $IBVE$ モノマーユニットの大きさにほぼ等しく、 $IBVE$ セグメントは、水面上に平らに横たわっていると考えられる。また、この考えは、後述する低表面圧での膜厚の n_T 依存性からも支持される。一方、平坦域以上の表面圧 ($\pi = 35 \text{ mN/m}$) における A は n_T に依らず一定である。この領域では、疎水性セグメントは表面圧の上昇にはほとんど関与しておらず、占有面積は親水性セグメントのみにより決定されていると考えられる。

$PIBVE$ との混合膜を含め、これらの水面単分子膜は、平坦域の前後 ($\pi = 20, 35 \text{ mN/m}$)

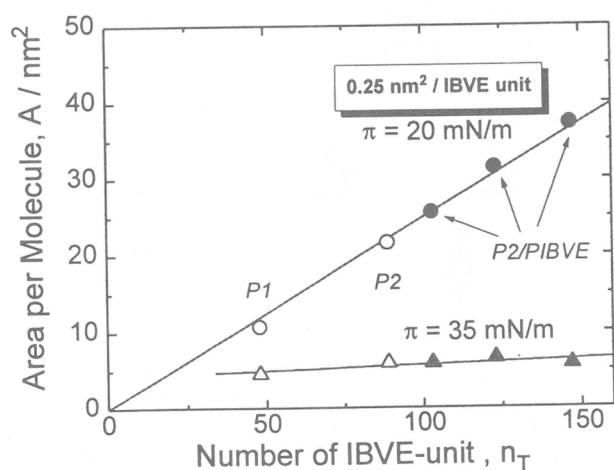


図4 Plots of A vs. n_T for LB films of the block copolymers (open symbols), $P1$ and $P2$, and the blends (closed symbols), $PIBVE/P2 = 0.10, 0.25$, and 0.42 , measured at 20 and 35 mN/m .

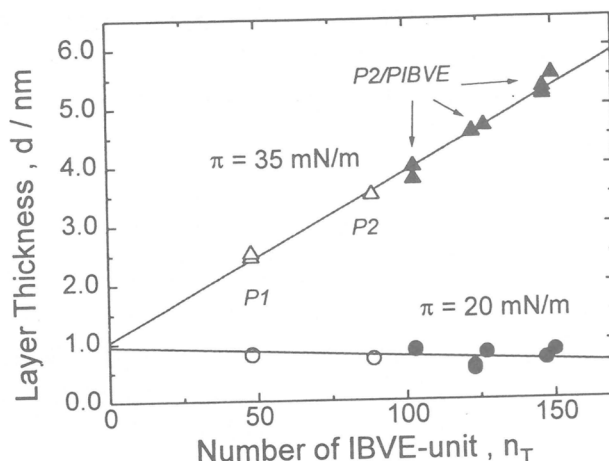


図5 Plots of d vs. n_T for LB films of the block copolymers (open symbols) and the blends (closed symbols) deposited at 20 and 35 mN/m

でLB法により基板に繰り返し累積可能であった。SP法により測定した1層あたりの膜厚(d)を n_T に対してプロットしたものを図5に示す。この膜厚は折り曲げ法¹⁸⁾による累積膜断面のTEM観察の結果とも一致した。20 mN/mにおける d は n_T に依らずほぼ一定であるが、35 mN/mにおいては n_T とともに直線的に増大している。

A および d の n_T 依存性から、ブロック共重合体水面単分子膜は気-水界面で図6(a)に示すような構造をとっているものと考えられる。すなわち、低表面圧においてはIBVEセグメントが水面上に平らに横たわり親水性セグメントは水中に存在しているが、さらに圧縮することによりIBVEセグメントが水面上で重なりあい、気-水界面で、疎水部と親水部がマイクロ相分離した膜構造へと変化することがわかった。また、PIBVEのブレンドにより、

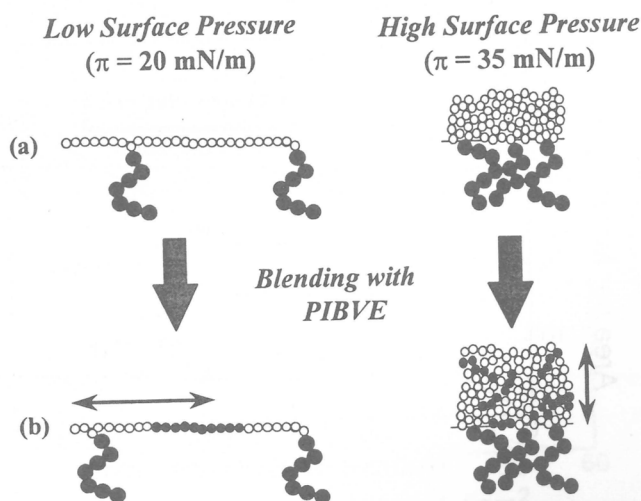


図6 Schematic illustration of monolayers at the air-water interface, (a) block polymer and (b) block polymer/PIBVE blend.

水面単分子膜の膜構造が制御可能であることが明らかとなった。すなわち、図 6 (b)に示すように、低表面圧においては水中の親水性セグメントの面密度を、高表面圧では水面上の疎水性層の厚さを精密に制御することが可能である。

以上、両親媒性ブロック共重合体水面単分子膜の膜構造は、その疎水成分のホモポリマーをブレンドすることにより、制御可能であることが明らかになった。特に、親水性セグメントの面密度の制御は表面特性の精密制御につながり、機能性表面としての応用を考えた場合、非常に大きな利点である。上記した研究成果は、以下のような機能性 LB 膜の分子設計指針を与えうると考える。すなわち、機能性を担う親水性セグメントと単分子膜形成を担う疎水性セグメントからなる両親媒性ブロック共重合体の LB 膜は、機能性基の導入部位と膜形成部位が分離されているため種々の水溶性機能団の導入が容易であるとともに、疎水成分ホモポリマーのブレンドによりその表面特性を精密に制御することが可能であると期待される。

参考文献

- 1) T. Miyamoto, Y. Sato, T. Shibata, M. Tanahashi, H. Inagaki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **23**, 1373 (1985).
- 2) S. Takahashi, T. Fujimoto, T. Miyamoto, H. Inagaki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **25**, 987 (1987).
- 3) T. Kondo, D. G. Gray, *Carbohydr. Res.* **220**, 173 (1991).
- 4) T. Kondo, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **32**, 1229 (1994).
- 5) T. Heinze, K. Roettig, *Macromol. Rapid Commun.* **15**, 311 (1994).
- 6) T. Heinze, U. Erles, D. Klemm, in "Cellulose and Cellulose Derivatives", J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. O. Williams, L. Pieulell, Eds., Woodhead Publ., Cambridge 1995, p. 161.
- 7) S. Takahashi, T. Fujimoto, B. M. Barua, T. Miyamoto, H. Inagaki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **24**, 2981 (1986).
- 8) H. Liu, L. Zhang, A. Takaragi, T. Miyamoto, *Cellulose*, **4**, 4 (1997).
- 9) H. Liu, L. Zhang, A. Takaragi, T. Miyamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 921 (1997).
- 10) B. Lukanoff, B. Philipp, H. Schleicher, *Cellul. Chem. Technol.* **13**, 417 (1979).
- 11) L. H. Bock, *Ind. Eng. Chem.* **29**, 985 (1937).
- 12) H. Anger, G. Berth, W. Wagenknecht, K. J. Linow, *Acta Polym.* **38**, 201 (1987).
- 13) Japan 60-35361 (1985) and 60-42241 (1985), T. Ohmiya, personal communication.
- 14) H. Nishimura, N. Donkai, T. Miyamoto, *Cellulose* **4**, 89 (1997).
- 15) K. Yamada, K. Yamaoka, M. Minoda, T. Miyamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 255 (1997).
- 16) S. Yamamoto, Y. Tsujii, K. Yamada, T. Fukuda, T. Miyamoto, and S. Ito, *Langmuir*, **12**, 3671 (1996).
- 17) H. Raether, "Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings", Springer, Berlin.
- 18) T. Itoh, Y. Tsujii, H. Suzuki, T. Fukuda, T. Miyamoto, *Polym. J.*, **24**, 641 (1992).

高分子固体における光化学過程の特性と制御

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻
山本雅英、久田研次、大北英生、伊藤紳三郎

1. はじめに

近年、感光性樹脂、ホトクロミズム、光電導性高分子、EL、光屈折効果など光機能性高分子の研究が盛んに行われている。これら高分子系の光化学過程には低分子系と異なる種々の特性がある。またそれらは溶液か固体かにより発現する様相が異なるが、ここでは高分子固体、特に非晶性高分子固体における特性に範囲を限ることとする。まず発色団を高分子化することにより、発色団を高濃度にしかも均一に分散できること、発色団や消光分子の拡散を抑制できること、高分子媒体に発色団をドーブした系も含め高分子媒体の分子運動の影響を強く受けることなど、様々な特性が発現する。本報告では、まず固相光反応を支配する諸因子について考察した後、光物理的過程を支配するエネルギートラップ、電子トラップの役割について述べ、光増感過程および光電子移動の関与するホトクロミズム、熱ルミネセンスの基礎過程を考察する。

2. 固相光反応を支配する諸因子

トポケミカル光重合に代表される結晶中での光反応は結晶構造と温度により決まる興味ある対象である。以下では無定形高分子固体に議論を限ることとする。固相光反応を支配する諸因子については詳しくは堀江らの成書¹⁾に譲り、ここでは簡単に述べる。第一に、均一系の反応を見るとき、反応が一次反応のときは、その速度は励起寿命、反応分子に固有な化学反応性に加えて、媒体の分子運動と反応に必要なとされる自由体積によって決まる。また反応分子がランダムに分布している二次反応では並進・回転等の分子運動が必要になる。従って反応基の分子運動が重要である。第二に、反応系の不均一性が問題になる。マクロに見て均一でもミクロに見ると不均一な系がある。マクロ的にもミクロ的にも均一な場合でも局所自由体積の分布やコンフォメーションの分布のために、分子運動が制限される T_g 以下では反応の進行が不均一になる。第三に、反応の進行に伴う媒体の変化も反応を支配する。例えばポリビニルケイ皮酸の光架橋の進行に伴い、ミクロ運動性が抑制されることによってそれ以上は反応し得ない部位が生じることが起こる²⁾。第四に、固体中では反応分子の並進運動が抑制されていても励起エネルギーや電子が反応サイトに拡散・移動して反応を起こすことができる。従ってこれらの要因が重なり合って光反応が進行することになる。以下では第四の因子である励起エネルギー移動と光電子移動について我々の最近得た成果について述べる。

3. 励起エネルギー移動

3.1 励起エネルギー移動とトラップ

励起エネルギー移動には、励起一重項状態での Förster 型エネルギー移動と励起三重項状態での Dexter 型エネルギー移動がある。前者は主に双極子-双極子相互作用による数 nm の長距離エネルギー移動であり、後者は電子交換相互作用による 1.5 nm 以下の短距離エネルギー移動である。しかし近年、エネルギードナーとアクセプターが剛直なスパーサーで結合された系では、 σ 結合を介したエネルギー移動が起こることが示されており³⁾、まだ十分解明されているとはいえない。またエキシマー形成についても、一重項状態では発色団間の距離、立体配置はある程度明らかになっているが、三重項状態に関しては十分には解明されていないのが現状である。

芳香族発色団を側鎖にもつ高分子の非晶固体状態では発色団濃度は極めて高い。このため、分子内のみならず分子間での発色団の相互作用により様々なエネルギートラップを形成する。エキシマー形成サイトもその一つである。以下には主に励起一重項発色団の挙動についての描像を述べる。図1は高分子固体における励起エネルギーの流れを模式的に示したものである。この図で楕円は発色団を表している。励起された発色団から励起エネルギーが矢印のように次々と移動して行き、アクセプターAに到達する。ここでAが蛍光性基であればエネルギーの到達とともにAの蛍光(増感)を発するし、電子受容基であれば電子移動を起こし電荷キャリア(光電導性)となる。また光安定化剤であれば励起エネルギーを捕集し熱エネルギーに変換する(光安定化)。図中のEで示した部分は発色団の重なりにより励起状態が安定化されるエキシマー形成サイトであり、芳香族基が密に存在する高分子固体では、励起エネルギーはEにトラップされ、ほとんどの発光がこのエキシマー蛍光として現れるのが普通である。以上のことをエネルギー準位で示したのが図2である。光励起により生成した M^* がエネルギー伝達により移動して行くが、エネルギートラップであるEが多数存在すると、エネルギーがAに有効に到達できないことになる。従っ

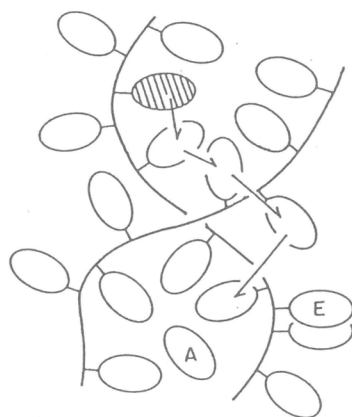


図1 高分子固体中における励起エネルギー伝達・移動. E: エキシマー部位, A: 電子アクセプター

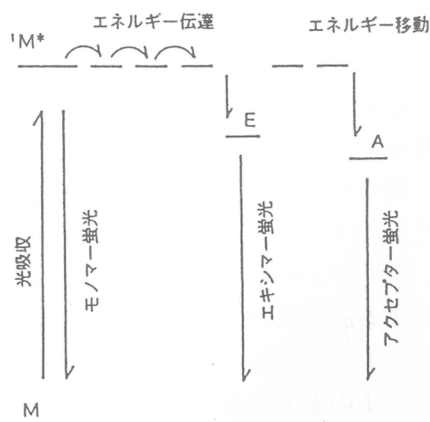


図2 エネルギー伝達と移動。

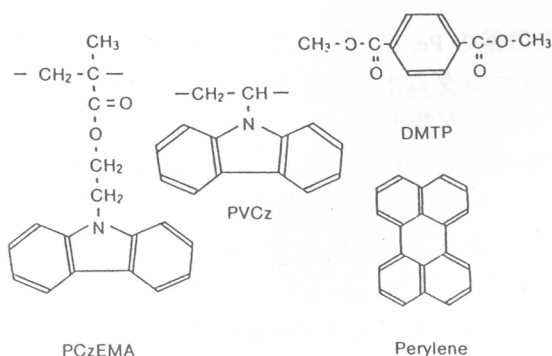


図3 試料ポリマーとエネルギーアクセプター（ペリレン）および電子アクセプター（DMTP）。

て発色団の局所濃度が高い高分子膜でこのエキシマー形成をいかに抑制しつつ移動効率を上げるかが問題となる。固体中ではこれらにとどまらず距離、配向の異なる種々のトラップが存在すると考えられる。一方、3.3 に示すように励起三重項発色団の濃厚系では、励起三重項エネルギー移動の距離は短いので、発色団間相互作用により形成されるエキシマーサイトに加えて、浅いトラップの挙動が大事になる。浅いトラップのエネルギー準位は広がりをもつので、エネルギー移動にこの分布を考慮した取扱いが必要になる。

3.2 励起一重項エネルギー移動

カルバゾール (Cz) 基を有するポリマーについてみると、励起一重項 Cz 基では、発色団を主鎖から離して結合することにより分子内エキシマー形成を抑制することができる。光電導性ポリマーで良く知られている poly(9-vinylcarbazole) (PVCz) はエキシマー蛍光を強く発するが、我々は poly[(9-carbazolyl)ethyl methacrylate] (PCzEMA) がモノマー蛍光のみでエキシマー蛍光を発しないことを見出した(図 3)⁴⁾。両者はほぼ同じ吸収スペクトルを与えるが、蛍光スペクトルの方は全く異なっている(図 4)。PCzEMA では吸収スペクトルに対応するモノマー状態の蛍光が見られるのに対し、PVCz の蛍光スペクトルにはモノマー蛍光はみられず、完全重なり型エキシマー蛍光 (420 nm 付近) および部分重なり型エキシマー蛍光 (380 nm 付近) となる。

PCzEMA フィルムに蛍光性アクセプターであるペリレン(Pe)をドーブして、エネルギー

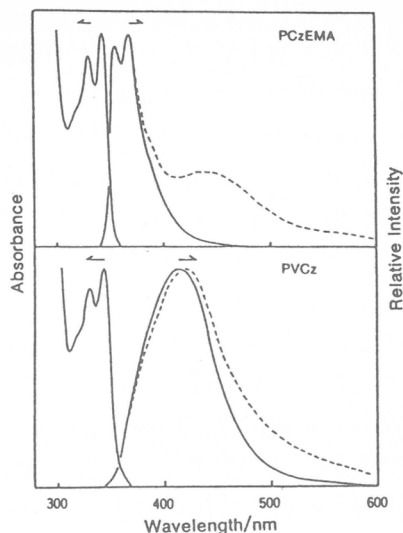


図4 PVCz および PCzEMA 膜の吸収・蛍光スペクトル。破線は DMTP を添加したときのエキシプレックス蛍光。

表1 エネルギー伝達のパラメーター。励起寿命中の励起子のステップ数 n と拡散距離 L 。

	$n / 10^3$	L / nm
PVCz	0.3 – 1	10 – 20
PCzEMA	4.8	50
NIPCz ¹⁾ (doped)	2	25
NIPCz ²⁾ (crystal)	41	135

1) G. E. Johnson, *Macromolecules*, 13, 145 (1980).

2) W. Klöpffer, *J. Chem. Phys.*, 50, 1689 (1969).

伝達の程度を定量した⁵⁾。10⁻⁵ mol / Cz mol 程度の微量の Pe でも増感蛍光が現われ、Pe 濃度の増加とともに増大した。いまこの結果を三次元ランダムホッピングモデルを用いて解析すると、単位時間当たりの励起エネルギーのホッピング数 $k_{\text{mig}} = 9.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ が得られた。従ってホッピングの1ステップの時間は約 1 ps である。この値からエネルギー移動の諸量を計算した結果を表 1 に示す。表 1 では、PVCz についての値も比較のために示す⁶⁻⁸⁾。PCzEMA については励起 Cz 基の寿命は室温で 5 ns である。これにより、励起寿命中のエネルギーのホッピング回数は約 5000 回、その拡散距離 L は 50 nm という大きな値が得られる。これに対して PVCz 固体中には $2 \times 10^{-3} \text{ mol / Cz mol}$ のエキシマー部位が存在するため、移動回数がその逆数、約 500 で規制されており、拡散距離も伸びないことになる。宮下ら⁹⁾はエキシマーを形成しないこのポリマーの LB 膜において、効率のよいエネルギー伝達を達成して光誘起電子移動を起こしている。以上のことは高分子固体でエキシマー形成を抑制することがエネルギー移動の効率化のために必要であることを示している。そのためには高分子鎖の立体規則性、1 次構造のみならず高次構造を設計しエキシマー形成サイトをつくらないようにする必要がある。

3.3 励起三重項エネルギー移動

一般に芳香族発色団の励起三重項エキシマー形成においては、発色団はエキシマーを形成する芳香族基と浅いトラップを形成する芳香族基とに分類される。Cz 基は前者に属する。ここでは簡単のために、後者の浅いトラップを形成する発色団フェナントレンをもつポリマーの場合についての励起三重項エネルギー移動を扱う。

側鎖にフェナントレン (Ph) 基を導入した共重合体 poly[(9-phenanthrylmethyl methacrylate) - co-(methyl methacrylate)] (図 5) の固体フィルム中における励起三重項状態を例にとり説明する¹⁰⁻¹³⁾。このポリマーフィルムの 77 K における燐光スペクトルを図 6 に示す。Ph 基の濃度が高いほど相互作用は強くなり、スペクトルは漸次長波長側にシフトする (図 6)。しかしエキシマー燐光のような深いトラップからの発光は観測されない。Ph 基の燐光時間減衰は、45 K 以下の低温では単一の指数関数形で減衰するが、60 K 以上では次第に曲がった減衰曲線となる。また時間分割燐光スペクトルを見ると、時間経過とともにスペクトルの長波長シフトが観察される。これらの結果は、

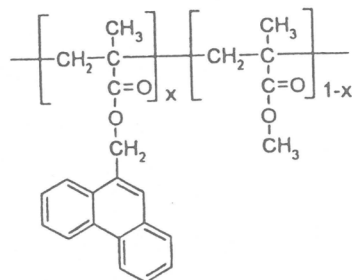


図 5 試料ポリマー P(PhMMA-co-MMA)。

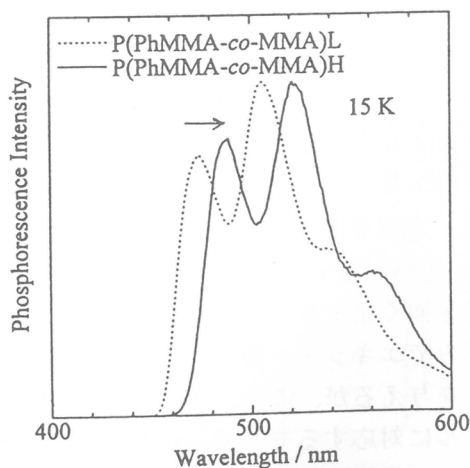


図 6 77 K における P(PhMMA-co-MMA)膜の燐光スペクトル。Ph 濃度: (L) 0.09, (H) 1.67 M。

発色団間相互作用により発色団のエネルギー準位が分布（不均一幅）を持ち、これらのサイト間を励起子がホッピングするとして説明される（図 7）。高分子固体中では発色団が高分子の分子内および分子間を問わず密に充填されているため、それらの間の相対距離や配向に依存して相互作用が起こり、もともとの発色団固有のエネルギー準位が広がり（不均一幅）をもった局所状態を生じるものと考えられる。このような場のもとでの三重項励起子の移動過程は、サイトエネルギーの分散のために熱活性化を含む「分散型輸送」となる¹⁴⁾。すなわちエネルギー分散を持ったサイト間を励起子がホッピングする。このような移動過程を Monte Carlo シミュレーションすることにより^{12,13)}、スペクトルシフト、燐光時間減衰等の実験結果をよく再現できた¹³⁾。結果の一部を表 2 に示す。温度上昇とともにエネルギー準位の幅 σ および三重項励起子の拡散距離 $\langle r(t)^2 \rangle^{1/2}$ は増大する。しかし極低温では三重項励起子はほとんど動かないことを示している。

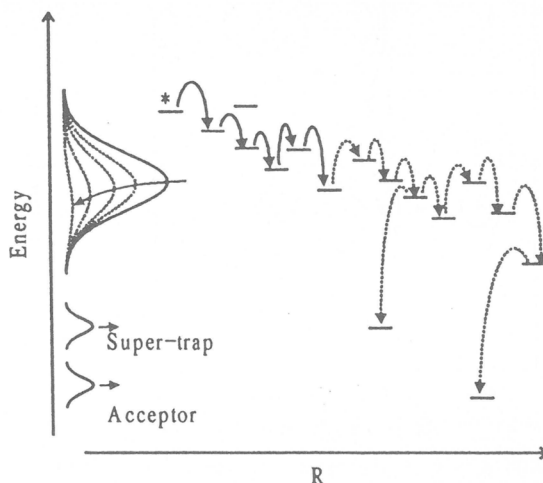


図 7 エネルギー準位が広がりを持つときのエネルギー伝達とエネルギー緩和。

表 2 P(PhMMA-co-MMA)H 膜中の三重項準位の分布の標準偏差 (σ), 分散パラメーター (α) と平均拡散距離 $\langle r(t)^2 \rangle^{1/2}$.

temp (K)	σ (cm ⁻¹)	σ/RT	α^a	$\langle r(t)^2 \rangle^{1/2}$ (nm)		
				2.5 ms	25 ms	250 ms
15	145	13.9	0.076	2.15	2.44	2.87
30	155	7.4	0.23	2.75	3.47	4.32
45	180	5.8	0.33	3.13	4.35	6.64
60	210	5.0	0.39	3.52	5.66	9.47
75	260	5.0	0.39	3.59	5.44	9.31
85	290	4.9	0.40	3.65	5.71	9.85
90	305	4.9	0.40	3.73	5.87	9.74
95	325	4.9	0.40	3.64	5.68	9.88
100	340	4.9	0.40	3.68	5.69	9.97

$$^a \alpha^{-1} = (\sigma/4RT)^2 + 1.$$

4. 二光子イオン化によるホトクロミズムと電荷再結合発光

4.1 放出電子の安定化と高分子媒体

いま一例として、poly(*n*-butyl methacrylate) (PnBMA)膜にドーブしたペリレン分子 (Pe)を二光子イオン化するとき、放出電子はポリマーのエステル基に捕捉され、Pe はカチオンラジカルとなり強い紫色を呈する。この着色はポリマーの T_g (293 K)近傍に加熱することにより退色する。この着色、退色は可逆的である（ホトクロミズム）^{15,16)}。機構的にはこの退色は親カチオンと放出電子との再結合反応によるものである。また電荷再結合はドーブしたペリレン分子の励起一重項状態を生成し、ペリレンの蛍光を発する。従って光イオン化後の試料には、一定温度において発光する等温発光 (Isothermal Luminescence) や昇温するときに発光する熱ルミネセンス (Thermoluminescence) が見られる¹⁷⁻²⁰⁾。図 8、図 9 は、それぞれ媒体、ポリ(メタクリリル酸エチル) (PEMA)およびポリスチレン (PS) 膜に

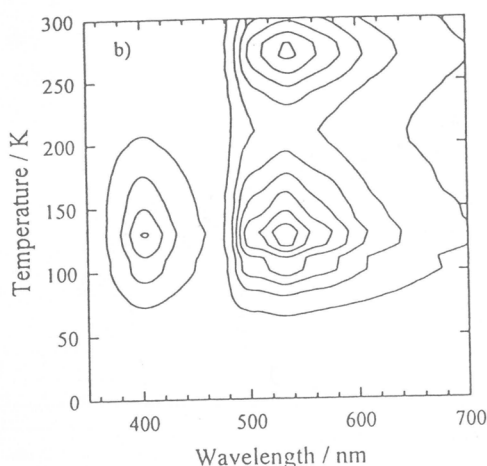


図 8 TMB をドーブした PEMA 膜の熱ルミネセンス・温度地図. 20 K で二光子イオン化. 5 K/min で昇温.

tetramethyl benzidine (TMB)をドーブし、20 K で二光子イオン化した試料を 5 K/min で昇温したときの熱ルミネセンスのスペクトル温度地図である。400 nm 付近の発光帯は TMB の蛍光であり、520 nm 付近の発光帯は TMB の燐光である。いずれも 60 K 付近から強度を増す。PEMA では、燐光は約 130 K と約 280 K にピークをもつが、蛍光では約 130 K にピークを示した後、これより高温では蛍光は見られない。一方、PS では昇温とともに、蛍光、燐光ともに強度を増し、ピークは 300 K 以上にある。燐光強度と蛍光強度との比 I_P/I_F は、PEMA では 20 K から 200 K まで一定で、

それ以上の温度ではこの比は著しく大きくなる。一方、PS では 20 K から 300 K までこの比は一定である。なお、これらポリマーの固体緩和はすでに多くの研究者により調べられており、それらを参照して、PEMA での 130 K のピークは γ 緩和 (α -メチル基の回転) に、280 K のピークは側鎖緩和か主鎖の局所モード緩和に帰属される。また、PS では、120 K 付近のピークをフェニル基の回転緩和に、300 K 以上のピークを主鎖の局所モード緩和に帰属することができる。PEMA で、200 K 以上になると蛍光が見られないのは、TMB の励起一重項のレベルが捕捉電子のレベルよりも高く、親カチオンと捕捉電子との電荷再結合により得られるエネルギーでは TMB の励起一重項状態を生成するに十分なエネルギーとはならないことを意味している。

この結果を模式的に図 10 に示す。PS では親カチオンと浅いトラップに捕捉された電子

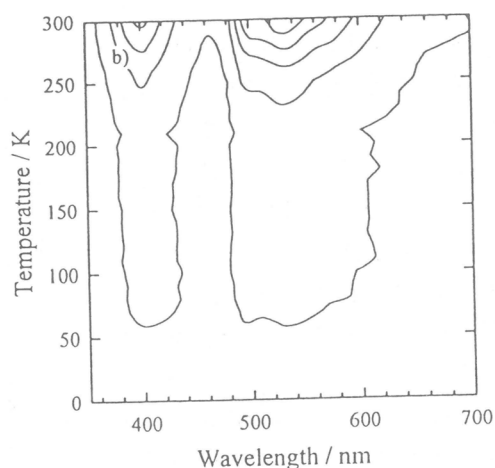


図 9 TMB をドーブした PS 膜の熱ルミネセンス・温度地図. 20 K で二光子イオン化. 5 K/min で昇温.

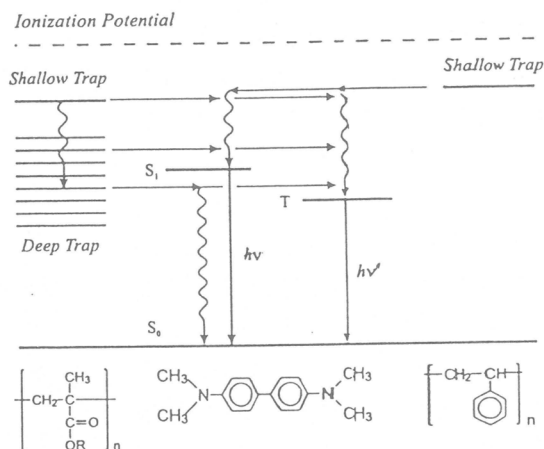


図 10 PEMA および PS 膜中での親カチオンと捕捉電子との電荷再結合反応の機構。PEMA 膜中では浅いトラップと深いトラップ、PS 膜中では浅いトラップのみが存在。

との電荷再結合により全ての温度で TMB の励起一重項状態および励起三重項が生成し、蛍光と燐光を発するが、PEMA 媒体中では、200 K 以上では電子は深いトラップ (>1.8 eV) に捕捉され、電荷再結合により励起一重項は生成せず、励起三重項しか生成出来ない、すなわち燐光のみが観察されることになる²⁰⁾。この PEMA と PS との相違は、前者が分解型ポリマー、後者が架橋型ポリマーに属することによるものと考えられる。ポリ(メタクリル酸メチル) (PMMA)媒体にドーブしたペリレンを二光子イオン化して電子を放出したとき、PMMA のエステルアニオンラジカルが生成し、主鎖切断が起こることを我々は見出している²¹⁾。従って PEMA 媒体中において極低温 20 K では放出電子は浅いトラップに捕捉されているが、昇温によりポリマーの小さいスケールの運動に助けられてより深いトラップに落ちていく、すなわちアニオン種に、さらには主鎖切断に至ると考えられる。

このように媒体高分子の電子親和性の相違により熱ルミネセンスあるいはホトクロミズムの挙動が著しく変化することが明らかになった。

4.2 カチオン種の安定化と電荷共鳴吸収帯

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール) (PVCz) は光電導性ポリマーとして知られ、いままでも多くの電氣的、分光的研究がなされてきた²²⁾。しかし PVCz 膜の光励起にともなうイオン種の生成とその挙動についての分光的研究は多くはない^{23,24)}。横山ら²⁵⁾は PVCz の二量体モデルをポリカーボネート媒体中にドーブし、ホール移動度とエキシマー蛍光との関係を検討し、エキシマー形成部位がホールトラップとなる可能性を示した。我々は、PVCz 膜中で生成した Cz カチオンラジカルが二量体カチオンラジカルを形成し、安定化することを分光的に示した²⁶⁾。図 11 は *N*-ビニルカルバゾール (VCz) と MMA との共重合体膜を、77 K で二光子イオン化して、Cz カチオンラジカルを形成したときのスペクトルである。

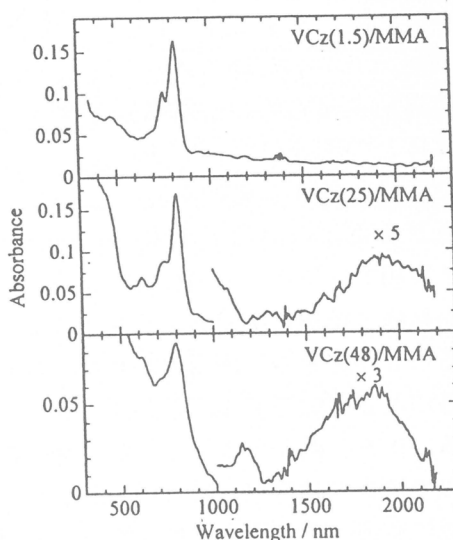


図 11 VCz-MMA 共重合体の二光子イオン化により生成する Cz カチオンラジカルのスペクトル(77 K).

400–1000 nm の吸収帯は Cz カチオンラジカルのものであり、一方 1500–2200 nm の近赤外部の吸収帯は二量体カチオンラジカルに基づくものであり、電荷共鳴吸収帯と呼ばれる。VCz モル分率 1.5 では電荷共鳴吸収帯は観測されないが、VCz モル分率が大きい VCz(25)/MMA, VCz(48)/MMA では電荷共鳴吸収帯が観測され、二量体カチオンラジカルとして安定化していることを示している。なお吸収帯のピーク的位置に変化がほとんどないことより、二量体以上の連鎖にわたる電荷の非局在化は起こっていないことが分かる。このような二量体カチオンラジカルはホールがトラップされた状態であり、ホール移動度とどのように関係しているかを検討することは今後の課題である。

5. まとめ

以上2.と3.では高分子固体中における励起一重項および三重項エネルギー移動を比較してそれらの特徴を述べた。前者では長距離相互作用のため、エキシマー形成部位が支配因子になるが、後者では短距離相互作用のためにエキシマー形成部位のみならず浅いトラップが重要になることが明らかになった(図12)。どのような構造がエキシマー部位を形成するかを明らかにすることは今後の興味ある問題である。

現在まで、光誘起電子移動の理論と実験は極めて精力的に研究されている。本報告では光電子移動過程よりも、光励起により生成する放出電子とイオンの挙動について述べた。4.1では二光子イオン化により起こるホトクロミズムと電荷再結合発光について高分子媒体との関連について述べた。二光子イオン化により放出される電子は高分子媒体

の電子親和力に依存して捕捉され、安定化することが分かった。熱ルミネセンスはポリマーの副転移と密接に関係し、熱ルミネセンスの観測から高分子固体の運動についての知見を得ることができる。応用上からはこれらの現象は光記録あるいはその読み出し法として用いることが可能である。このホトクロミズムの特徴は励起光強度にしきい値をもつことである。また、熱ルミネセンス等の発光観測は極めて微弱光まで検知できるという特長をもつので情報の読み出しに有用である。

初めにも述べたように光機能性高分子材料を開発する上で励起エネルギー移動および光誘起電子移動は基本プロセスとなる。本報告では、高分子固体中で起こる励起エネルギー移動あるいは電子(イオン)の挙動において、トラップあるいは安定化の要素はこれらの光プロセスを支配する重要な因子であることを述べたが、これらを高分子構造との面から体系的に詳細に研究することは今後の課題であろう。

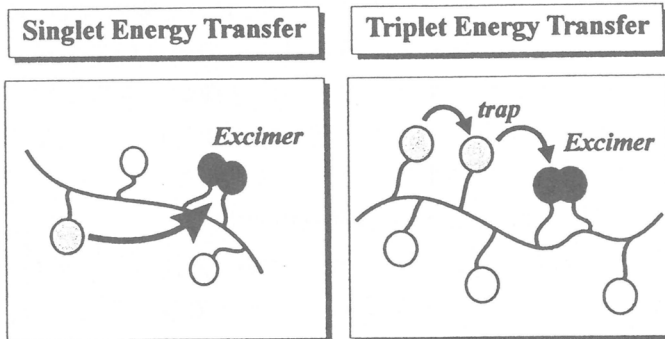


図12 励起一重項および励起三重項エネルギー伝達過程における浅いトラップと深いトラップ(エキシマー部位)の役割。

文 献

- 1) 堀江一之, 牛木秀治, “光機能分子の科学”, 講談社サイエンティフィク (1992).
- 2) P. L. Egerton, E. Pitts, A. Reiser, *Macromolecules*, **14**, 95 (1981).
- 3) K. P. Ghiggino, E. K. L. Yeow, D. J. Haines, G. D. Scholes, T. A. Smith, *J. Photochem. Photobiol.: A*, **102**, 81 (1996).
- 4) S. Ito, K. Yamashita, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 171 (1985).

- 5) S. Ohmori, S. Ito, M. Yamamoto, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 815 (1989).
- 6) A. Itaya, K. Okamoto, S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 22 (1977).
- 7) M. Yokoyama, T. Yano, H. Mikawa, *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **20**, 485 (1977).
- 8) W. Klöpffer, *Ann. NY Acad. Sci.*, **366**, 373 (1981).
- 9) T. Yatie, T. Miyashita, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16047 (1995).
- 10) S. Ito, N. Numata, H. Katayama, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **22**, 2207 (1989).
- 11) H. Katayama, T. Tawa, G. W. Haggquist, S. Ito, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **26**, 1265 (1993).
- 12) K. Hisada, S. Ito, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6827 (1997).
- 13) K. Hisada, S. Ito, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4075 (1998).
- 14) R. Richert, H. Bässler, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3567 (1986).
- 15) A. Tsuchida, M. Nakano, M. Yoshida, M. Yamamoto, Y. Wada, *Polymer Bull.*, **20**, 297 (1988).
- 16) 山本雅英, 土田亮, 旭硝子財団研究報告, **61**, 261 (1992).
- 17) M. Yamamoto, H. Ohkita, W. Sakai, A. Tsuchida, *Synthetic Metals*, **81**, 301 (1996).
- 18) H. Ohkita, W. Sakai, A. Tsuchida, M. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2665 (1997).
- 19) H. Ohkita, W. Sakai, A. Tsuchida, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10241 (1997).
- 20) H. Ohkita, W. Sakai, A. Tsuchida, M. Yamamoto, *Macromolecules*, **30**, 5376 (1997).
- 21) W. Sakai, A. Tsuchida, M. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 1969 (1995).
- 22) J. M. Pearson, M. Stolka, "POLY(N-VINYLCARBAZOLE)", Gordon and Breach Sci. Pub., New York (1981).
- 23) H. Miyasaka, T. Moriyama, S. Kotani, R. Muneyasu, A. Itaya, *Chem. Phys. Lett.*, **225**, 315 (1994).
- 24) T. Ueda, R. Fujisawa, H. Fukumura, A. Itaya, H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, **99**, 3629 (1995).
- 25) M. Yokoyama, K. Akiyama, N. Yamamori, H. Mikawa, S. Kusabayashi, *Polymer J.*, **17**, 545 (1985).
- 26) H. Ohkita, Y. Nomura, A. Tsuchida, M. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 602 (1996).

－化繊研の特徴に就いて（懇談の提案）－

岡村 誠三

S. Okamura

日本化学繊維研究所常務理事

この研究所は法制上の大学附置ではないが、大学とは直接によい関係を保ち乍ら永年有意義な活動が続けてきたように思う。しかし、大学も企業もその後夫々の環境が大きく変化した今日、その存在意義にも若干の変更がありこの辺で再考の必要が強く感ぜられている。

元々大学と産業界との真の産学協同の実を挙げるために今何が必要なのか。大学と企業の間で十分に話し合う必要がある。また特に環境問題やエネルギー問題などについて、研究所の果すべき課題の設定が必要に成っている。

ここ1、2年の間に具体的な課題の提案を希望して止まない。

高強度・高弾性率繊維と耐熱性・難燃性繊維

駒 形 秀 樹

H. Komagata

東洋紡績株式会社

1. はじめに

わが国全体の繊維最終消費量は、景気の変動を受けながらも着実に増加しており、80年から96年への推移でも、189万トンから269万トンへ年率2.3%の伸びを示している。しかし、繊維需給の国内構造は輸出国から輸入国へ転じ、輸入と輸出の差をみると、80年21万トンの製品輸出超過から、96年には109万トンの製品輸入超過へと大きく様変わりした。(表-1 最終消費量と工場消費量の比較) この輸入内容を用途別に95年の時点で見ると、衣料用の輸入は多量であるが、産業用・インテリア用などの非衣料用は国産品の方が多く、とくに産業用は国産品が95%を占めている。(表-2 用途別繊維消費量)

ところで、日本化学繊維協会から、「非衣料分野の繊維需要—その現状と展望—」が報告され、非衣料の化合繊消費・需要量の将来展望にも触れている。非衣料用化合繊の既存分野消費量は、95年68.6万トンに対して、今後年率1.6%の増加と展望されている。低成長率とは言え非衣料はプラス成長の予測で、輸入に侵食される度合も衣料用にくらべて軽微である。(表-3 非衣料主力化合繊素材の国内消費量展望)

さらに新用途分野への発展と新素材の展開も期待されている。高付加価値化による有利な国際競争力・価格競争力の重要さは、ますます増大していくだろう。(表-4 日本での繊維産業高度化への取り組み、表-5 需要創造型繊維)

非衣料分野、特に産業用においては、産業界の発展とともに、より強く、より軽く、より高温に耐え、より燃えにくく、より衝撃に強く、より信頼性の高い材料へのニーズが高まっていく。このような市場ニーズに応え得る所謂スーパー繊維は、有利な国際競争力・価格競争力のある商品の一つである。本報では、高強度・高弾性率と耐熱性・難燃性の産業用繊維の新素材について、当社の実例を主体に、その現状と展開を紹介する。

2. 高強度・高弾性率繊維と耐熱性・難燃性繊維

本報で紹介する当社の市販もしくは試験開発中の4種の新素材スーパー繊維は、高強度・高弾性率繊維のグループと耐熱性・難燃性のグループ及び両方を兼ね合せ有するグループに分類できる。より強く・より軽くを強さで、より高温に耐え・燃えにくくを耐熱性・防炎性で代表してマップ上に示すと、広い範囲に分散しており、用途に合わせて選択し、それぞれの特徴をうまく生かすように組み合わせで広範な市場ニーズに合致することが可能である。(図-1 スーパー繊維の用途例)

1) 高強度・高弾性率繊維の開発状況

種々多様な高分子素材からの繊維が市販・開発されてきた。高分子鎖が剛直高分子系では多数の新素材が開発されているのに対して、柔軟な可とう性高分子鎖からなるものは超高分子量のポリエチレンとポバールが主体である。(表-6 高強度・高弾性率繊維の開発状況) 有機繊維の強度・弾性率の推移をみると、ポリエステル高強度繊維から30年間で強度は5倍、弾性率は実に16倍になった。(図-2 強度は理論値の1/10)

汎用のポリエステル繊維の高強度化技術が確立されたのは1960年代、10g/dの強度、弾性率は170g/dである。当時、房状ミセル構造に代わって、折り畳み構造が導入された構造が、一般的な高分子の分子構造であることが受け入れられた時期である。その構造的な限界を打破したのが、剛直性鎖をもつポリフェニレンテレフタルアミドの液晶紡糸で、これにより伸び切り鎖構造が実現した。高分子構造論から言えば、房状ミセル構造の復活であった。(図-3 繊維中の各種欠陥と高強度繊維の構造)

一方可とう性高分子でも、超延伸による高強度・高弾性率への挑戦が行われ、液晶紡糸に遅れること10年で、超高分子量ポリエチレンのゲル紡糸延伸技術によって伸び切り鎖構造が実現した。その後台頭してきたのが米国空軍の研究者を中心としたポリベンズアゾール類である。ポリベンズアゾールは、SRIの特許の実施権をDOW社が買い取り開発が進められ、繊維化の技術が当社と共同で行われた結果、それ迄のスーパー繊維を超え、剛直鎖高分子が可とう鎖高分子を再度リードすることになっている。

強度・弾性率を理論値へ近づける開発も続いている。(表-7 高強度化の方策)

2) 高強度ポリエチレン繊維(「ダイニーマ」)

超高分子量ポリエチレンの準希薄溶液(分子鎖が互いに接触し合うような濃度)をオリフィスから押出して冷却・結晶化することで、分子鎖間の絡み合いが非常に少ない延伸しやすいゲル状の糸を作り、これを溶剤を抜きながら高倍率に延伸して、伸び切り分子鎖結晶構造からなる繊維を得る。(図-4 ゲル紡糸法:可とう性高分子)

ダイニーマは、40g/d以上の高強度と1500g/dを超える弾性率を有する。耐熱性には劣るが、力学特性が高い、軽い、対衝撃性・対疲労性に優れる、吸湿しない、耐薬品性・耐候性に優れる、などの特徴をもっている。(表-8 ダイニーマ:高強度ポリエチレン繊維)

用途展開は、深海釣りその他の釣り糸、ヘルメット補強織物、スポーツソックスのかかと・つま先用補強材、半導体業界で使われる手袋用ストレッチニット、船舶係留用タグロープなどを進めている。(図-5 ダイニーマの用途 各種ロープ)

3) ポリフェニレンベンゾビスオキサゾール・PBO繊維(「ザイロン」)

PBO繊維は、米空軍の研究者が中心に行ったラダーポリマーの中から生まれ、その後SRIが効率の良い重合法を発明し、DOW社が開発を続けていた。現在では、DOW社の保有する全世界の特許権を、当社が買い取り、重合製糸を実施し試験販売中である。

(表-9 ザイロン:PBO繊維)

ポリ磷酸中で重合されたPBOドープはリオトロピック液晶で、乾湿式紡糸法で繊維化し、熱処理でさらに弾性率を向上させることもできる。(図-6 液晶紡糸法(剛直高分子) ザイロンの力学特性と耐熱性は抜群で、強度42g/d、弾性率2000g/dはアラミド繊維の約2倍であり、断面積当たりの特性はスチールを凌駕している。(図-7 各種繊維の強度と弾性率の比較) 難燃性にも優れLOI値は68、耐熱性もアラミドより100℃高く、空気中での分解温度650℃と最高レベルである。(図-8 耐熱性・耐炎性の比較)

用途開発(図-9 ザイロン(PBO繊維)の用途)は、高強度・高弾性率を生かす光ファイバー補強材、高性能セールクロス、ロープ・ケーブル、防弾チョッキ・ヘルメット、ゴム補強材など、耐熱性・難燃性を生かす消防服・高温作業服、耐熱フェルト、耐切創用防護服・手袋(カット性)などを進めている。(図-10 光ファイバー用テンションメンバー、図-11 高温作業服)

4)耐熱性・難燃性繊維 ポリフェニレンサルファイド・PPS繊維(「プロコン」)

耐熱性フィルム・樹脂分野で実績のあるPPSを独自技術で繊維化した。一般の合成繊維並みの力学特性を有し、優れた防炎性、耐熱性、強靱性、耐薬品性に優れる。繊維の融点は289℃で190℃の連続使用に耐え、自己消火性(LOI値34)を持つ。特に高温(150~190℃)において優れた耐酸・アルカリ性を示すので、高温での耐薬品性が要求される環境に適した素材と言える。

プロコンの特性を生かし、各種乾式・湿式フィルターや抄紙用フェルト、絶縁材料などの用途に展開している。

5)耐熱性・難燃性繊維 ポリイミド繊維(「P84」)

ポリイミド樹脂も古くから耐熱・難燃樹脂として知られていたが、繊維化は困難とされてきた。レンチング社は、1985年初めて工業規模で芳香族ポリイミドの繊維P84の開発に成功、当社は輸入販売契約を結び1992年から市場開発に当たっている。(表-10 P84:ポリイミド繊維)

力学特性はプロコンとほぼ同程度であるが、耐熱・難燃はワンランク上の特性を持つ。最高使用温度は260℃、LOI値は38である。耐アルカリ性はプロコンに劣るものの特に高温時の耐酸に極めて優れる。

用途展開は、目詰りし難い・磨耗性が少ない特性を生かした高温バグフィルター、アルミ成形用断熱クッション材などに展開している。(図-12 焼却炉バグフィルター)

6)今後の展開

ザイロンは、1998年秋から商業生産に入る。

各素材について、性能の極限に研究室的にも工業的にも挑戦していくとともに、既存の繊維素材を含め、各素材をうまく組み合わせ要求特性をバランスよく満たすための設計の最適化をはかるなど、深化と拡大を進めていく。

表－1

最終消費量と工場消費量の比較（ファイバーベース）

（万トン）

	1980年	1985年	1990年	1996年	96/80 (%)
繊維 最終消費量	189	196	245	269	2.25
工場消費量	210	199	206	160	-1.68
差	-21	-3	39	109	
製品（輸入－輸出）					

（出所） 化繊協会

（注）最終消費（ファイナル・コンサンプション）

＝工場消費量＋（繊維製品輸入－繊維製品輸出）＋在庫の増減

工場消費

＝ファイバー（F＋S）の国内生産＋（ファイバー輸入－ファイバー輸出）＋在庫の増減

表－2

用途別繊維消費量（1995年、1000トン）

	国産品	輸入製品	計
衣料用	491（34）	655	1,146（49）
家庭用	289（20）	188	477（20）
インテリア用	199（14）	60	259（11）
産業用	454（31）	20	474（20）
合計	1,443（100）	923	2,356（100）

表－３

非衣料主力化合繊素材の国内消費量展望

最終製品製造段階の消費ベース
既存用途のみ

年 度	消 費 量	年率伸び率
1 9 9 5	6 8 . 6 万トン	
2 0 0 0	7 4 . 2	1 . 6 %
2 0 0 5	8 0 . 2	1 . 6 %

(出所) 化繊協会

未開拓・新規分野と
炭素繊維・アラミド繊維などのスーパー繊維は対象外

表－４

日本での繊維産業高度化への取り組み

商品開発力の強化と需要振興策

日本ならではの商品の開発が、繊維産業高度化の中心となる取り組み

○衣料用の商品開発の４つのセグメントと需要振興の重要性

- ①ハイタッチな感性、ファッションのニーズに応える衣
- ②健康で衛生的な衣生活に役立つ衣料
- ③便利な日常生活に役立つ衣料
- ④地球環境保全を考えた衣料

○非衣料分野での繊維製品の開発は、生活の広がりや種々の産業の発展

に対し、その高い機能や性能とコストパフォーマンスで対応

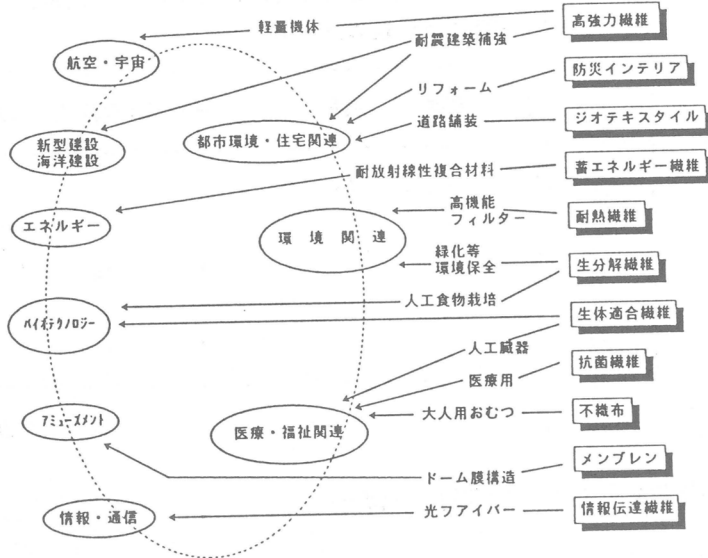
有利な国際競争力・価格競争力のある商品

- －寝装・インテリア、医療・衛生分野、自動車関連、土木・建設、
環境・安全分野、農業・水産・海洋関連、スポーツ・レジャー関
連など。とくに、地球環境関連は期待
－高性能なスーパー繊維への期待と現状

表-5

新規分野

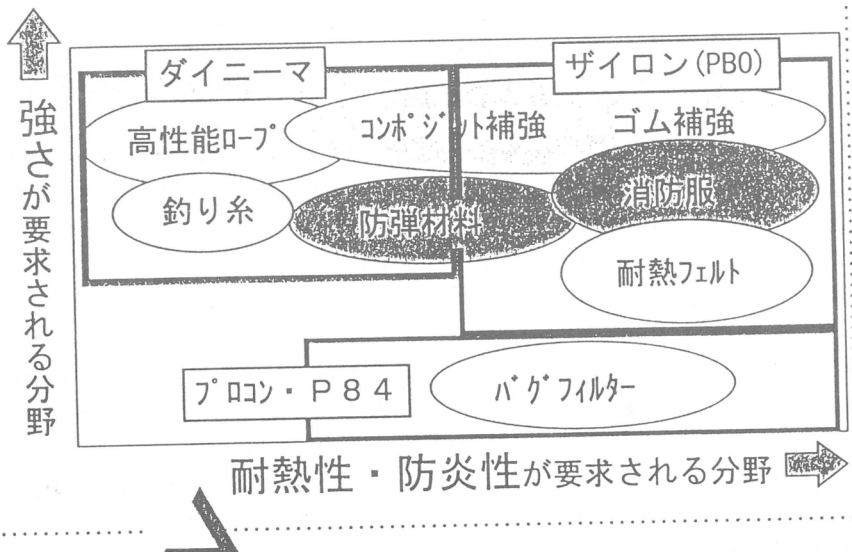
需要創造型繊維



(出所) 化繊協会

図-1

スーパー繊維の用途例



表－6

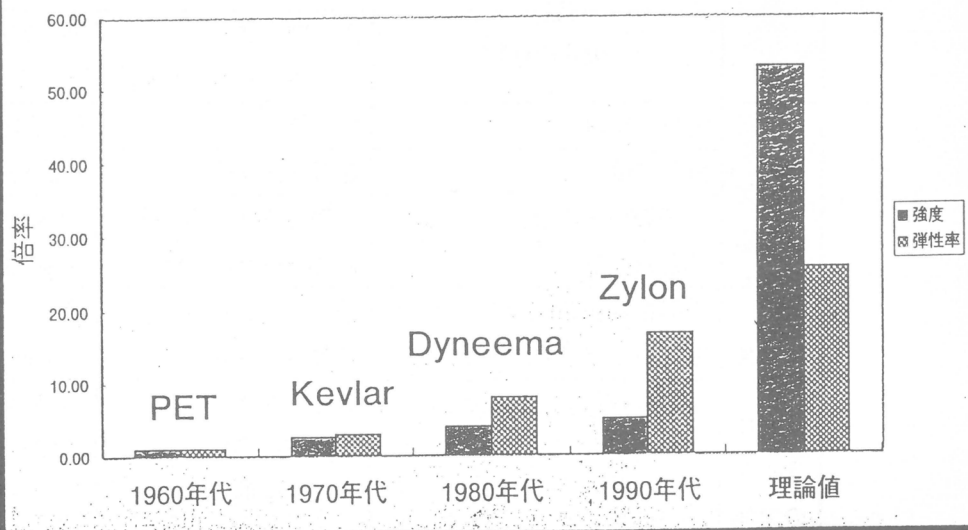
高強度・高弾性率繊維の開発状況

強度>20 g/dで工業化が検討されている繊維

タイプ	ポリマー	商品名	強度 (g/d)	弾性率 (g/d)	融点／分解温度 (℃)
剛直	パラ系アラミド	ケブラー	22-27	430-1110	560
		トワロン	22	850	↑
		Trevar: アキスト	23	657	
		テクノーラ	28	560	500
	ポリアリレート	ベクトラン	20-25	680-840	330
屈曲	ヘテロ環含有 ポリマー	ザイロン (PBO)	42	2000	650
	ポリエチレン	ダイニーマ スペクトラ テクミロン	30-45	900-2000	145-155
	PVA	KII	24	—	—

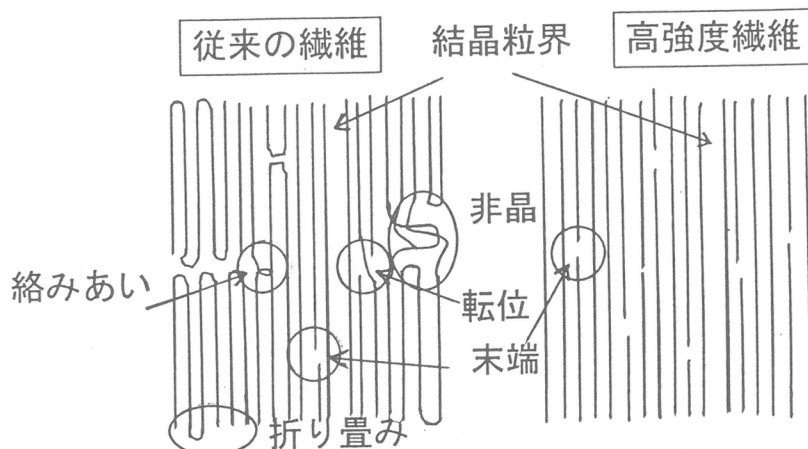
図－2 強度は理論値の1/10

PET高強力糸を1とした時の強度・弾性率の推移と理論値との比較



図－３

繊維中の各種欠陥と高強度繊維の構造



表－７ 高強度化の方策と紡糸技術

高強度化＝あらゆる欠陥を排除すること

	欠陥の種類	ゲル紡糸法 超高分子量PE繊維	液晶紡糸法 アラミド、PBO繊維
ミクロ サイズ の欠陥	折りたたみ鎖	超延伸	剛直高分子
	分子末端	超高分子量化	(高分子量化)
	分子鎖の絡み合い	希薄溶液化+超延伸	剛直高分子
	非晶鎖欠陥	超延伸+高結晶性	液晶高配向化
中間 サイズ	結晶粒界・ミクロフィブリル	易フィブリル化結晶	易フィブリル化結晶
	間・フィブリル間不整 等	結晶内部容易滑り	結晶内部欠陥固定
マクロ サイズ の欠陥	糸の太細斑などの欠点	弾性流体不安定流動 不均一脱溶剤 不均一延伸	液晶の不安定流動 不均一脱溶剤
	異物等による毛羽・糸切	高倍率延伸糸切れ	

表－ 8

ダイニーマ：高強度ポリエチレン繊維

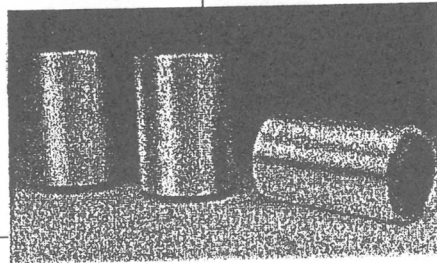


◆ 長所

- 有機繊維で最高レベルの強度・弾性率
- 軽量：水に浮く
- 耐衝撃性に優れる
- 化学安定性に優れる

◆ 短所

- 熱に弱い
- 接着性が悪い



図－ 4

ゲル紡糸法：可とう性高分子

溶解・調合

UHMwPE／溶媒

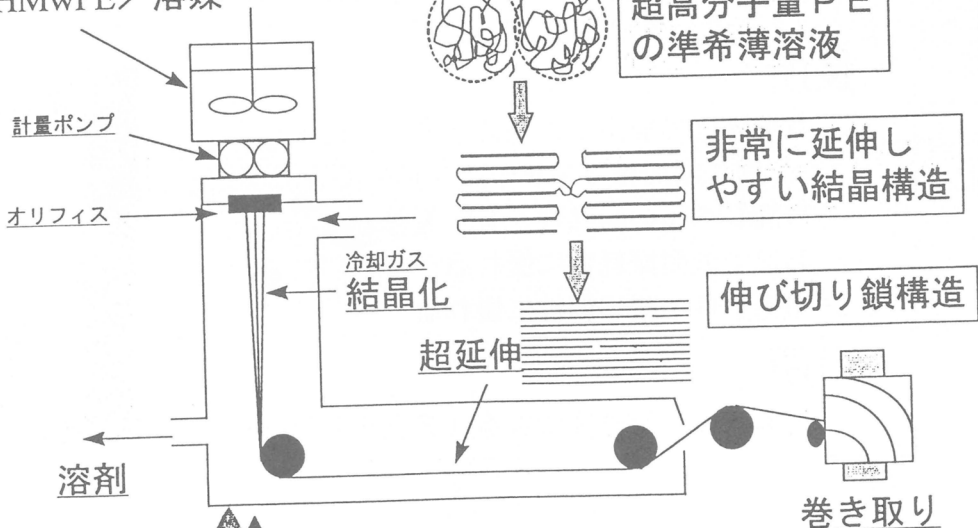


図-5 ダイニーマの用途 各種ロープ

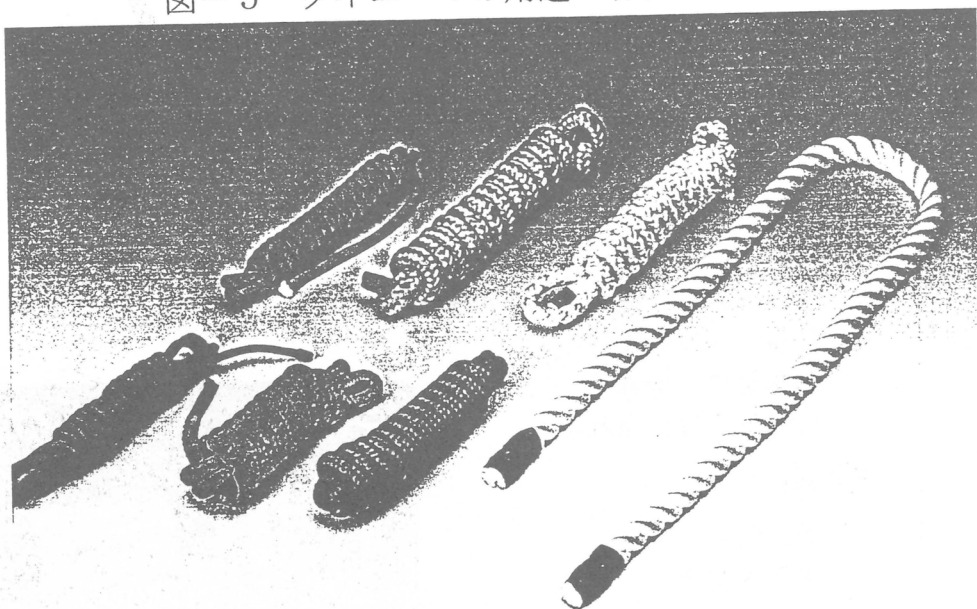
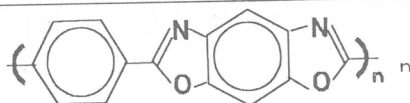


表-9

ザイロン：PBO繊維



長所

- 有機繊維で最高レベルの強度・弾性率
同じ断面積でスチールを初めて凌ぐ
- 最高レベルの耐熱性を有する
- 高温での耐摩耗性に優れる
- 耐衝撃性・耐切創性に優れる

短所

- 耐薬品性・耐光性に劣る（アラミド並み）

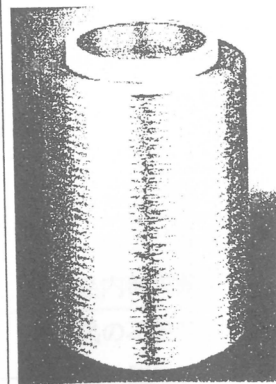


図-6

液晶紡糸法（剛直高分子）

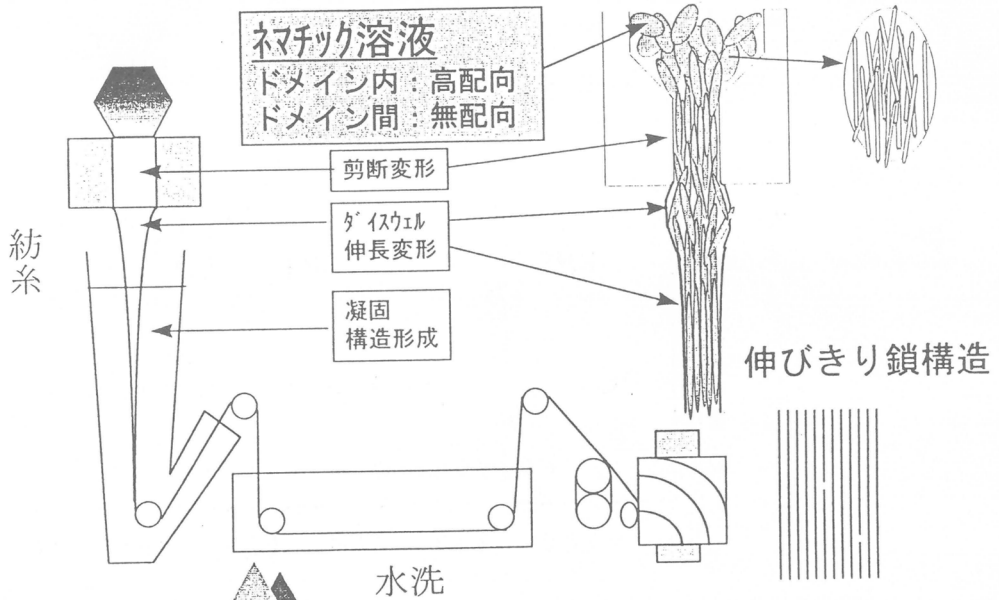
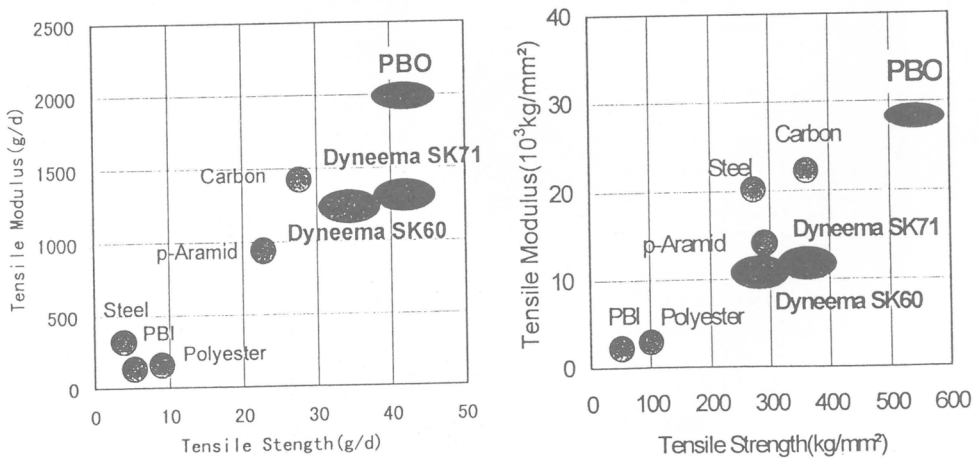
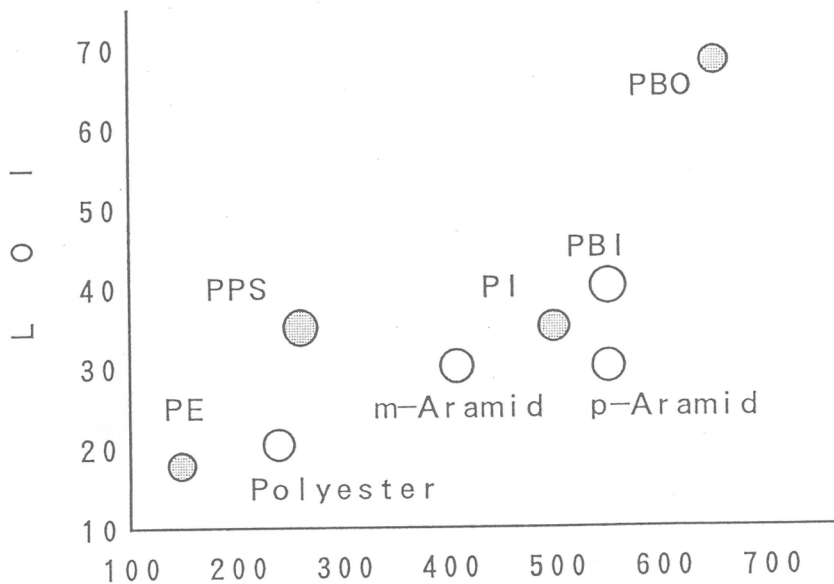


図-7

各種繊維の強度と弾性率の比較



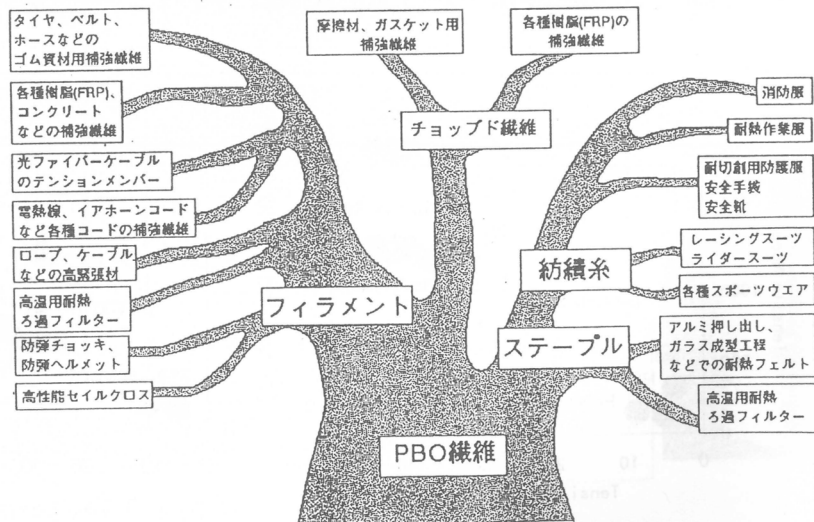
図－８ 耐熱性・耐炎性の比較



融点または分解温度 (°C)

図－９

ザイロン（PBO繊維）の用途



光ファイバー用テンションメンバー（コード）

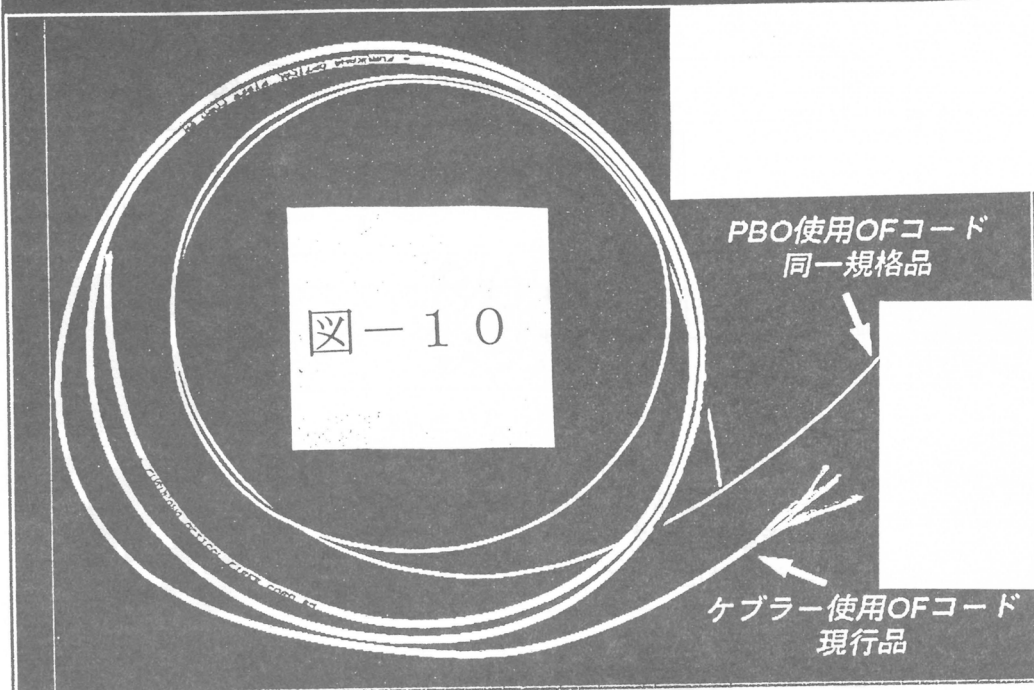


図-11 Heat Resistant Clothing

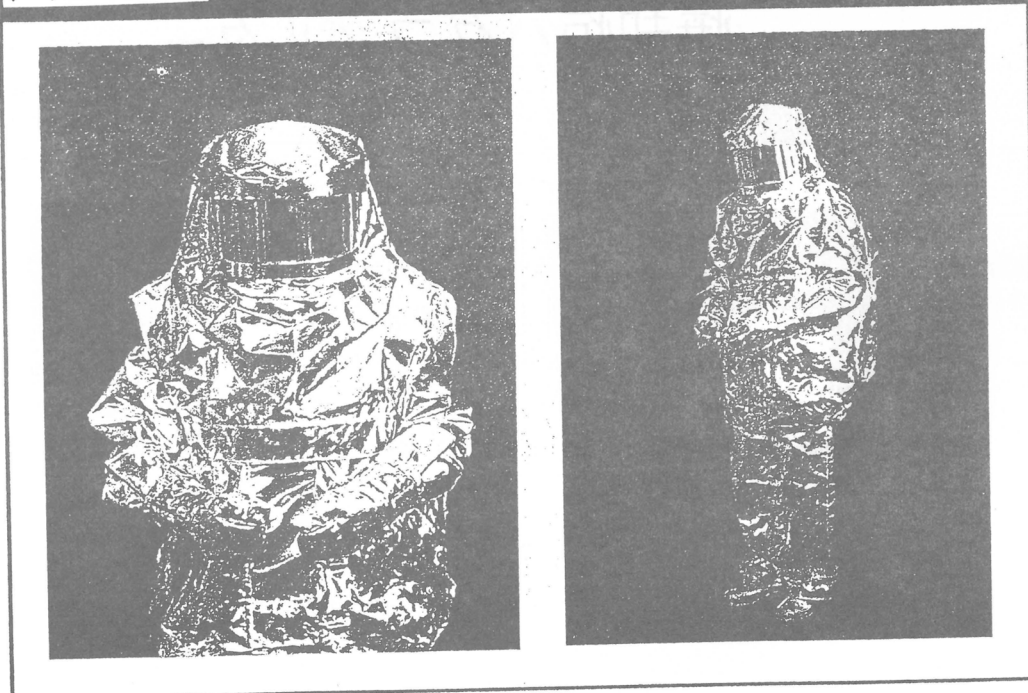
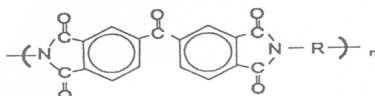


表 - 1 0

P 8 4 : ポリイミド繊維



特殊断面形状



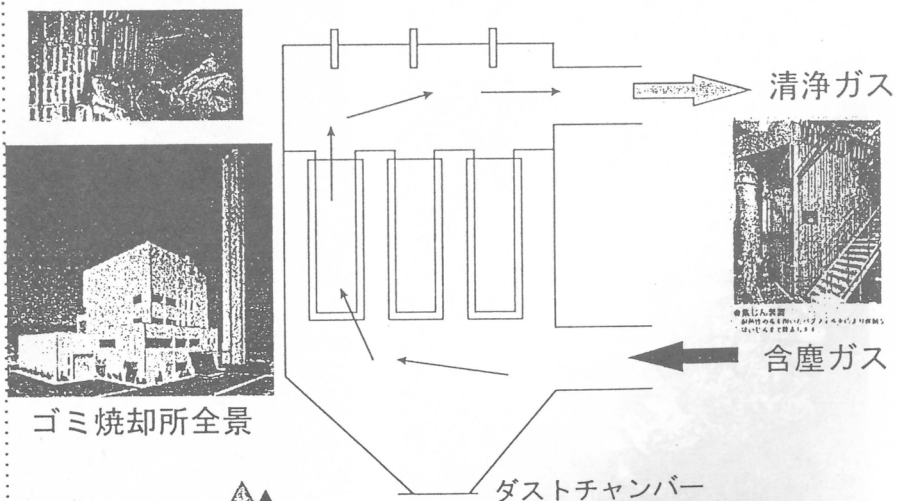
↑ 長所

- 耐熱性に優れる
- 耐化学薬品性、特に耐酸性に優れる。
- 柔軟性がある
- 濾過性に優れる



図 - 1 2

焼却炉バグフィルター



リビングラジカル重合: 最近の展開

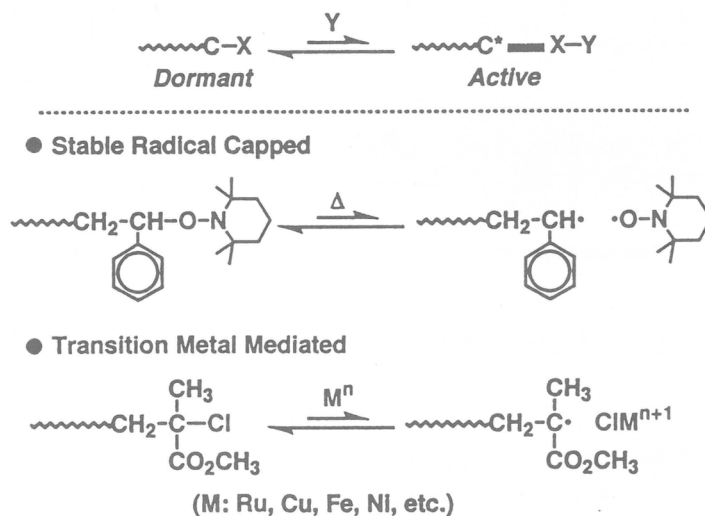
澤本 光男, 上垣外 正己

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

最近の学術雑誌での掲載論文数からも明らかなように, 「リビングラジカル重合」に関する研究は1990年代後半になってさらに活発化し, 世界各地の研究グループにより数多くのリビング重合系が開発されている^{1,2)}。これまでも報告したように^{2,3)}, これらの研究の大部分は, 何らかの方法でラジカル生長種を可逆的に「共有結合種」に変換し, これにより重合系の活性ラジカル種の濃度を減少させることによって, ラジカル重合特有の二分子停止反応を抑制する, という共通した考え方に基づいている(スキーム1)。



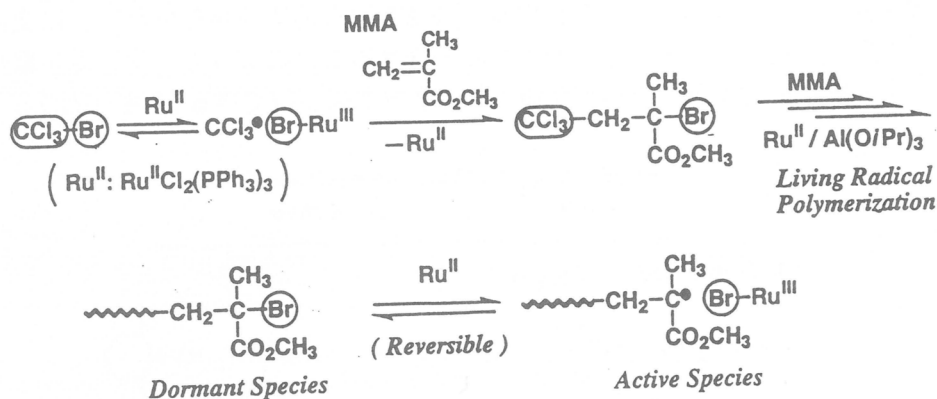
スキーム1. リビングラジカル重合の2つの考え方。

ここでの「共有結合種」は, 一般にそれ自身では生長反応を起こさないが, 加熱や触媒などによりラジカル生長種を再生できる準安定な中間体を意味し, しばしば「ドーマント種」(dormant species)と呼ばれる。現在のリビングラジカル重合系(あるいは精密制御ラジカル重合系)は, スキーム1のように, 安定ラジカルを添加剤に用いる方法と, 遷移金属錯体を触媒に用いる方法とに大別される。前者では安定ラジカルと生長ラジカルとの結合生成物が, 後者では概ね炭素-ハロゲン結合末端が, それぞれドーマント種となっており³⁾, 加熱および金属触媒により, これらからラジカル生長種が再生すると考えられている¹⁻³⁾。

本稿では, 昨年に続き²⁾, 筆者らが研究を進めている遷移金属錯体によるリビングラジカル重合について, 最近の展開を述べることにする¹⁾。

2. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合—重合系と開始剤系—

遷移金属錯体に基づくリビングラジカル重合では、一般にハロゲン化アルキル型化合物を開始剤、8-10族遷移金属錯体を触媒(活性化剤)とする「開始剤系」が用いられる。たとえば、プロモトリクロロメタン/ルテニウム錯体 $[\text{CCl}_3\text{Br}/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3; \text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5]$ の組み合わせによるメタクリル酸メチル(MMA)のリビングラジカル重合は、スキーム2のように進行すると考えられている。この重合機構には解明すべき点もまだ数多いが、これらの重合では、数平均分子量がモノマーと開始剤の仕込みモル比および重合率に比例し、分子量分布の狭いポリマーが得られる。なお、場合により、 $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ などのアルミニウム化合物を添加すると重合が加速されるとともに、ポリマーの分子量分布が狭くなる(本稿では紙数の都合で、この点には触れない)。



スキーム2. ルテニウム錯体によるMMAのリビングラジカル重合。

これらの重合では、ルテニウム錯体の存在下で開始剤の CCl_3Br から炭素ハロゲン結合をもつドーマント末端が生成し、これがルテニウム錯体により活性ラジカル種に解離し、生長反応が進行する。しかしラジカル生長種は、モノマーと反応した後、再びルテニウム上のハロゲンと結合してドーマント種を再生する。このような、活性ラジカル種と共有結合性(ドーマント種)との間の「可逆的・動的な平衡」が、生長反応の精密制御に重要であると考えられている。また、この平衡では、遷移金属錯体の中心金属が $\text{Ru}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{III})$ のような一電子酸化・還元過程にあることにも注目すべきである(2-3節参照)。

この数年間の研究で、このような遷移金属錯体によるリビングラジカル重合は急速に進歩し、適用可能なモノマー(図1)、開始剤(図2)、および遷移金属錯体(図3)のいずれに関しても、多種多様な重合系が開発されつつある。これはまた、スキーム1に要約される重合の精密制御の考え方が、一般的なものであることも支持している。本節では、これらの重合系の設計を、主として最近見出された遷移金属錯体に焦点をあてて概観する。

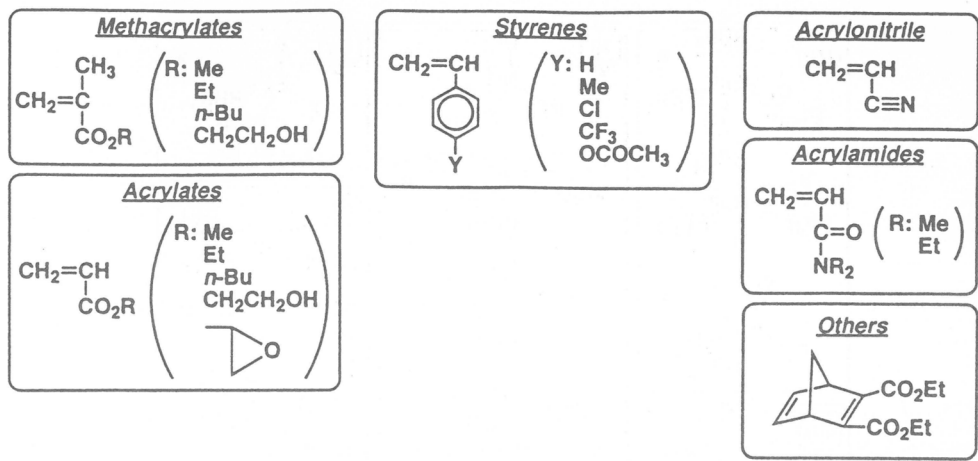


図 1. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合に適用可能なモノマー (1998年現在)。

2-1. モノマー 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合は、最初MMAついてスチレンについて開発され、その後種々のモノマーへと展開されている。現在は図1のように、多数のラジカル重合性ビニル化合物に適用可能であり、それらにはアクリルアミド、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA; 水酸基を保護しない) など、官能基をもつモノマーも含まれる。一方、酢酸ビニル、塩化ビニル、ブタジエンに代表される非共役モノマーについてはリビング重合が見出されてはいない。また、アクリル酸エステルの重合でもリビング重合は可能だが、一般にメタクリル酸エステルやスチレンに比較して分子量分布が狭いポリマーの合成は困難である。

2-2. 開始剤 多くの開始剤 (R-X) が開発されているが、これらは例外なくハロゲン (X) をもつ化合物であり、Rにはモノマーから生じるラジカルに類似の構造のアルキル基が有効である (図2)。また当然ではあるが、ハロゲン (X = Cl, Br, I) の選択は生長ラジカル (モノマー) の構造・安定性と金属錯体の種類に依存する。開始剤の設計をより一般的にするには、ハロゲン以外のラジカル性脱離基Xをもつ開始剤の開発も重要であろう。

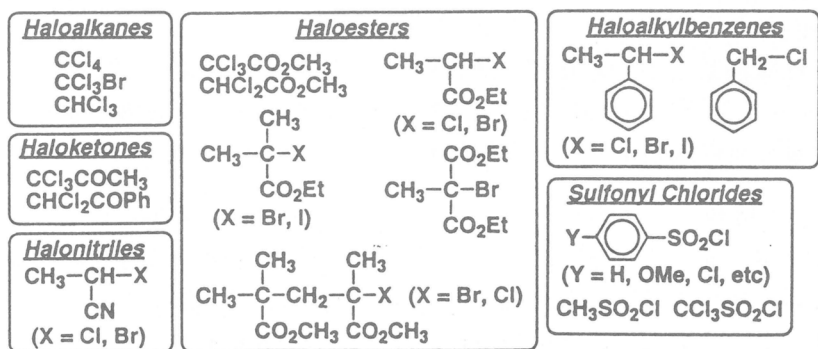


図 2. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合に適用可能な開始剤 (1998年現在)。

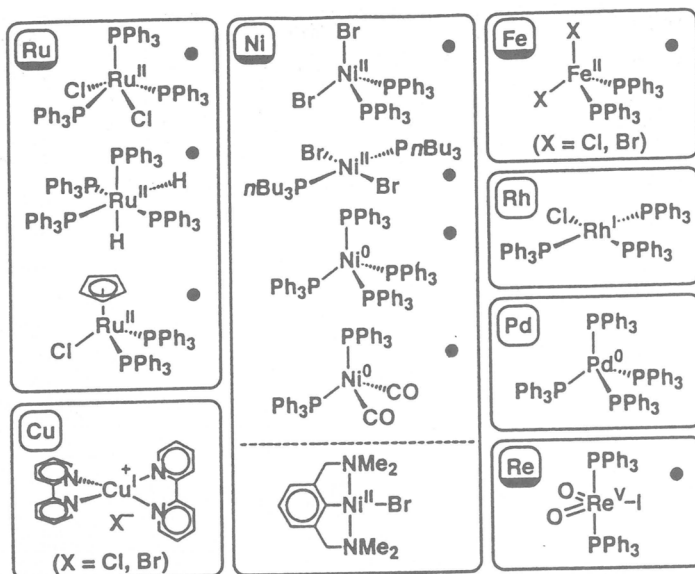


図3. リビングラジカル重合に適用可能な遷移金属錯体
(1998年現在; ●: 筆者らの研究室が報告した金属錯体)。

2-3. 遷移金属錯体 リビングラジカル重合に有効な遷移金属錯体は、当初ルテニウム(II)と銅(I)に限られていたが、その後、様々な金属と配位子をもつ錯体が同様に有効であることが明らかとなってきた(図3)。これらは、概ね8-10族のいわゆる後周期遷移金属の錯体であり、ハロゲンなどの置換基とホスフィン、ピリジン、アミン系の配位子とからなっている。金属錯体に関しては、金属中心の一電子酸化による共有結合の等極的(ラジカル的)解離と、生成する高い原子価状態金属錯体の一電子還元を伴うハロゲンとラジカル種との再結合を効率よく進行させる必要がある[例: $R-X + Ru(II) \rightleftharpoons R\cdot + X-Ru(III)$]、中心金属、置換基、配位子の分子設計に対する一般原理の確立が急務である。最近の例を紹介する

(a) ルテニウム(II)錯体. リビングラジカル重合のルテニウム錯体触媒として、従来の二塩化物錯体のみならず、シクロペンタジエニルあるいはインデニルのような共役炭化水素型アニオン性置換基をもつ錯体が、MMAのリビング重合の触媒となることがわかった(図4)⁴⁾。とくにインデニル錯体は活性が高く、他の錯体より低濃度でリビング重合を進行させ、分子量分布の狭いポリマーを与える。

(b) レニウム(V)錯体. スチレンのリビングラジカル重合の触媒として、従来のルテニウム(8族)の塩化物錯体のみならず、レニウム(7族)のオキソヨウ化物錯体が有効であり、分子量分布の狭いポリマーを生成することも見出された(図5)⁵⁾。ルテニウム系と同様に、生成ポリマーの末端には開始剤由来のヨウ素が結合している。これは、後周期金属とともに、より前周期に近い遷移金属もラジカル重合に適用可能なことを示している。

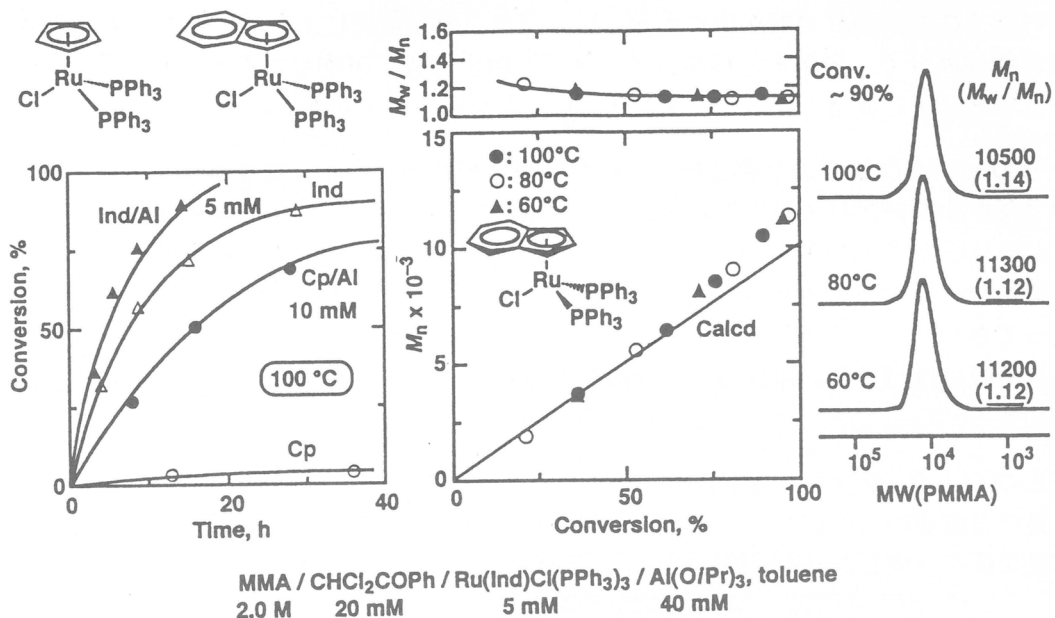


図4. ルテニウム(II)インデニル錯体によるMMAのリビングラジカル重合。

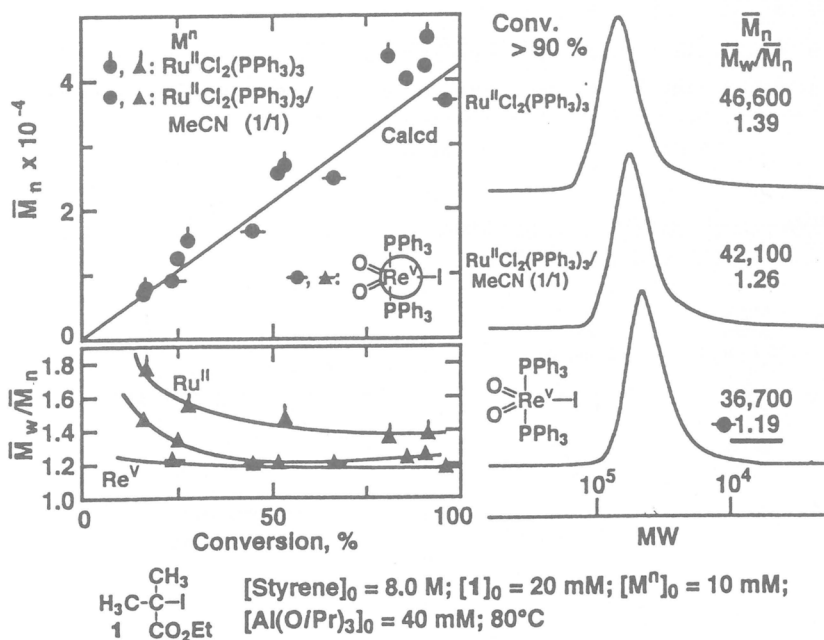


図5. レニウム(V)およびルテニウム(II)錯体によるスチレンのリビングラジカル重合。

3. リビングラジカル重合による高分子精密合成

これまでも、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合により、ブロック共重合体、末端官能性高分子、星型多分岐高分子、などの精密合成が可能なることを報告した^{1,2)}。このような高分子合成は、またランダム共重合にも展開されている。

3-1. リビングランダム共重合体 たとえば、周知のように、スチレンとMMAとは通常のラジカル開始剤により容易にランダム共重合するが、ルテニウムあるいはニッケル錯体によるリビング重合開始剤系により、同様なランダム共重合が可能であるばかりでなく、分子量と分子量分布の規制された「リビングランダム共重合体」が生成することも明らかとなってきた⁶⁾。この重合では、両モノマーの相対反応性はほぼ同等であり、モノマーの仕込み組成にほぼ等しい組成の共重合体を得られ、その分子量は共重合体の収率に比例して増加する。

3-2. ブロック-ランダム共重合体 このようなりビング共重合と組成の規制を利用して、異なる組成のスチレン-MMAランダム共重合体を各セグメントとするABC-型ブロック共重合体を合成した(図6)⁶⁾。

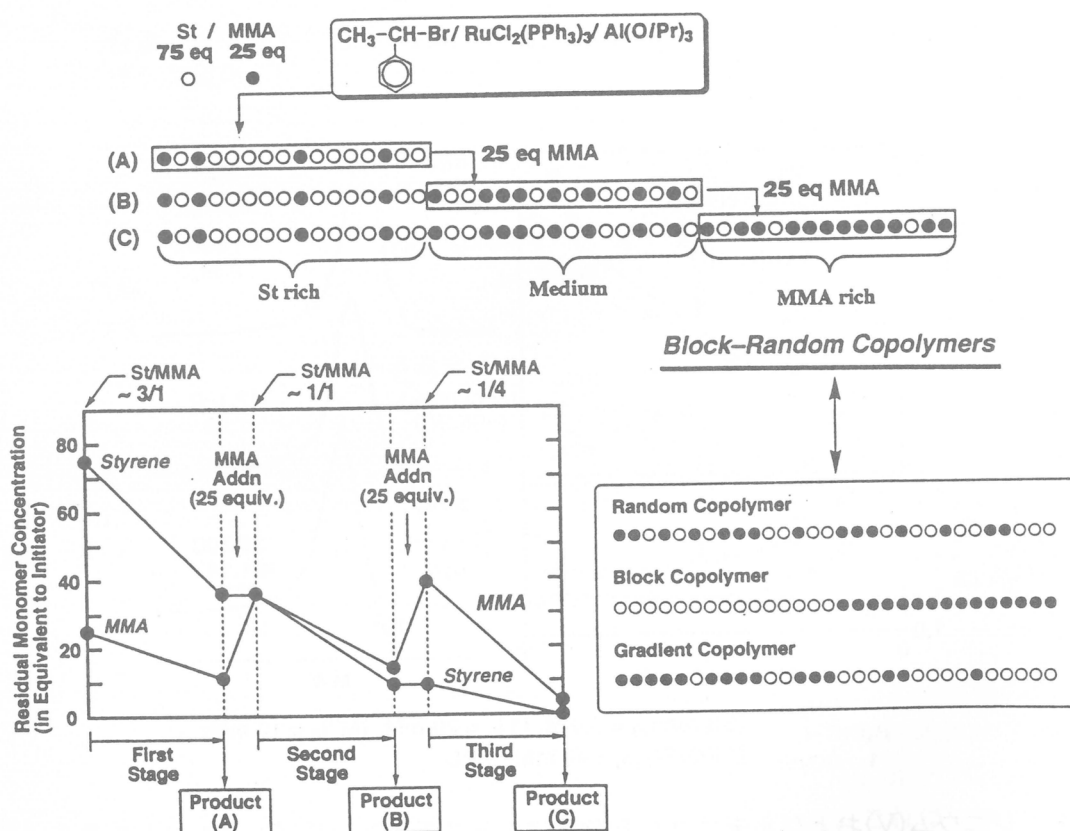


図6. ルテニウム錯体によるスチレン-MMA「ブロック-ランダム共重合体」の合成。

すなわち、まずスチレン/MMA = 3/1 (モル比) でルテニウム錯体により重合を開始し、生成したリビングランダム共重合体溶液に重合途中でMMAモノマーを逐次添加すると、各段階で異なる組成のランダム共重合体が生成し、それらをセグメントとする「ブロック-ランダム共重合体」が得られた。これは、ポリマー分子中で連鎖組成が段階的に変化するランダム共重合体であり、すでに合成例のある「傾斜組成共重合体」(ポリマー分子中で連鎖組成が連続的に変化する共重合体)、あるいは通常のブロック共重合体(セグメントが単独重合体)とも異なる高分子として、その特性の解析を進める予定である。

文 献

1. 澤本光男, 上垣外正己, 高分子論文集, **54**, 875 (1997); 高分子加工, 印刷中.
2. 澤本光男, 上垣外正己, 化繊研講演集, **54**, 23 (1997).
3. 澤本光男, 高分子, **47**, 78 (1998).
4. 高橋秀知, 安藤剛, 澤本光男, 上垣外正己, 高分子学会予稿集, **47**, 1269 (1998).
5. 小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男, 高分子学会予稿集, **47**, 1277 (1998);
Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, submitted.
6. Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **31**, 5582 (1998).

両親媒性高分子の合成と物性における新展開

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

両親媒性高分子は自然界において極めて重要な役割を演じ、その溶液あるいは界面における挙動を解明することは、生体関連のさまざまな作用機構を理解するための基礎的な情報を提供するものである。従来、両親媒性合成高分子は実用的な観点から非イオン界面活性剤として用いられることが多かったが、最近、自己組織化と特殊な機能を有するナノ構造組織体の構成要素として注目を集めるようになり、今後大きく発展する研究領域として期待されている。ここでは、今までとは異なった概念に基づいて分子設計した新しい両親媒性高分子の合成、および両親媒性高分子の界面物性を非破壊的に観測することができる新しい測定装置について報告する。

2. 新規両親媒性高分子の合成

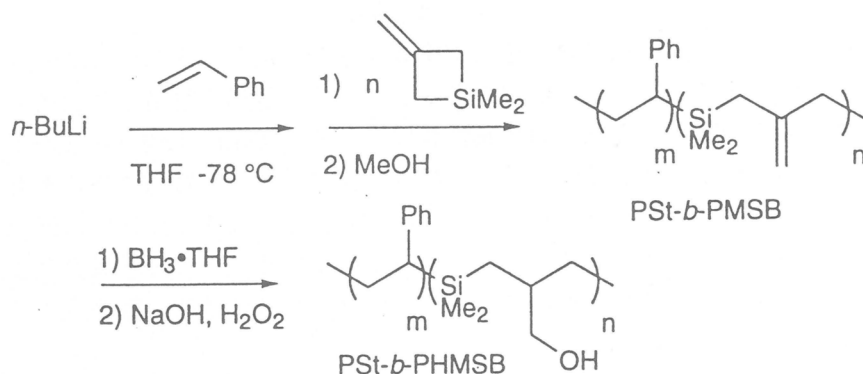
これまで非イオン界面活性剤としての両親媒性ポリマーは、ポリオキシエチレン系を中心として数々の研究が行われており、また、ケイ素を含む高分子についてはシロキサン系ポリマーを疎水性部分とするブロック共重合体の合成が試みられてきた。しかし、ケイ素-炭素結合を主鎖骨格に有する高分子を対象とした研究は行われていない。本項では、構造と組成が厳密に制御された新しいポリカルボシラン系両親媒性高分子を合成する方法について述べる。シラシクロブタンは、合成が容易である一方、環による大きな歪みエネルギーを持ち反応性に富む化合物であることから、我々は、シラシクロブタン誘導体のアニオン重合反応を詳細に検討した結果、ブチルリチウムを用いて重合を行うと、1,1-ジメチルシラシクロブタンがリビング的に重合することを見いだした [1-3]。この重合反応を利用すると、種々の含ケイ素両親媒性ブロックポリマーを調製することが可能となる。

2. 1 3-メチレンシラシクロブタンの重合と両親媒性ポリマー合成への応用

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。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種類のモノマーのアニオン開環重合を検討した。その結果、THF中-78℃でブチルリチウムを開始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)を与えることを見いだした。生成ポリマーはヒドロホウ素化-酸化することで、主鎖骨格に水酸基を導入しポリ(3-ヒドロキシメチルシラブタン)へと変換することができる。このポリ(3-ヒドロキシメチルシラブタン)の溶媒に対する溶解性を調べたところ、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

ことが確かめられた [4]。

そこで、3-メチレンシラシクロブタンと疎水性モノマーとを組み合わせることにより両親媒性ABブロックポリマーの合成を試みた。THF 溶媒中ブチルリチウムを開始剤として調製したスチレンのリビングポリマーに3-メチレンシラシクロブタンを添加しスチレンとのブロックポリマー (PSt-*b*-PMSB) の合成を行った (スキーム 1)。この際、3-メチレンシラシクロブタンはリビング重合性を示さないで第2のモノマーとして使用した。



スキーム 1

得られた PSt-*b*-PMSB に対して、ヒドロホウ素化-酸化反応を行ないメチレン基の変換を行うと、ポリスチレン-*b*-ポリ(3-ヒドロキシメチルシラブタン) (PSt-*b*-PHMSB) を合成することができる。このポリマーは、表 1 に示すようにトルエンやクロロホルムといった無極性溶媒だけでなくメタノールなどの極性溶媒にも溶解し、両親媒性を有することが明らかになった。合成した PSt-*b*-PHMSB の溶液中での挙動を調べるために、ポリマーのメタノール溶液の X 線小角散乱 (SAXS) 測定を行った結果、小角領域に強い散乱が観測され極性溶媒中でミセル状の会合体を形成していることが示唆された。また、ギニエプロットにより会合体の回転半径は約 80 Å と見積もられた。

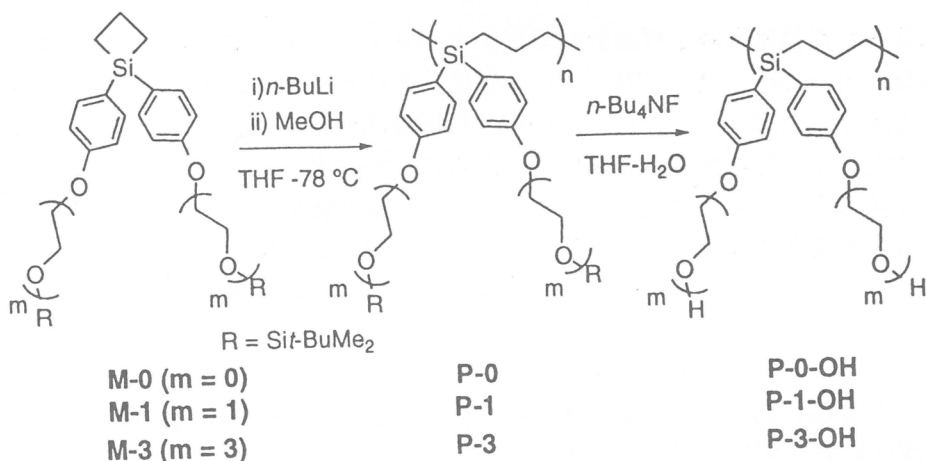
表 1 ブロックポリマーの溶解性

Solvent	PSt- <i>b</i> -PHMSB	
	5 : 20	15 : 20
hexane	×	×
toluene	○	○
CHCl ₃	○	○
EtOH	○	○
MeOH	○	○

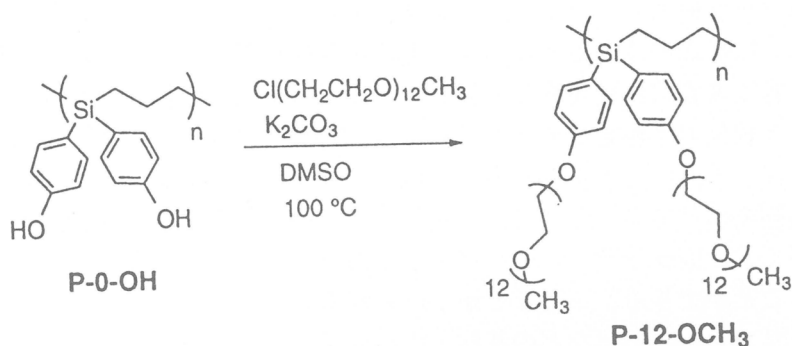
○ : soluble × : insoluble

2. 2 オリゴオキシエチレンフェニル基を持つシラシクロブタンの重合と 両親媒性櫛形ポリマーの合成

両親媒性櫛形ポリマーは、溶液中で両親媒性ABブロックポリマーとは全く異なる性質を示すことから興味深い。そこで、シラシクロブタンを用いて、主鎖が疎水性のポリカルボシランで側鎖が親水性のオリゴオキシエチレンからなる櫛形ポリマーの合成を行った。まず、スキーム 2 に示すように、シリル保護基を持つモノマー M-0、M-1、M-3 を用い



スキーム 2



スキーム 3

て、アニオン重合によりポリシラブタン P-0、P-1、P-3 とし、つぎに、シリル基の脱保護を行ない P-0-OH、P-1-OH、P-3-OH を合成した。さらに、P-0-OH を DMSO 中においてオリゴオキシエチレンクロロエチルエーテルと反応させることによって P-12-OCH₃ を得た（スキーム 3）。合成したオリゴオキシエチレンフェニル基をもつポリシラブタンの溶解性を表 2 に示す。いずれのポリマーもメタノールなどの極性溶媒に可溶であり、また、オキシエチレン側鎖が長くなるにつれて非極性溶媒と極性溶媒の両方に対する溶解性が向上することが認められた [5]。

表 2 櫛形ポリマーの溶解性

Solvent	P-1-OH	P-3-OH	P-12-OCH ₃
toluene	×	○	○
CHCl ₃	×	○	○
DMSO	○	○	○
MeOH	○	○	○
MeOH/H ₂ O (1:1)	×	○	○
H ₂ O	×	×	○

○ : soluble × : insoluble

これらのポリマーの極性溶液中での挙動を調べるためメタノール溶液の SAXS 測定を行

なった。得られた散乱曲線を理論散乱曲線によりフィッティングすると、P-1-OH ($n=22$)、P-3-OH ($n=29$)、P-12-OCH₃ ($n=16$) は、それぞれ軸の長さが (12 Å, 12 Å, 84 Å)、(15 Å, 15 Å, 90 Å)、(30 Å, 30 Å, 120 Å) の偏長楕円体状の粒子として存在することがわかった。ポリマー分子と散乱体の大きさの比較からこれらのポリマーは溶媒中で1分子かあるいは数分子の会合体として存在するものと考えられる。楕形ポリマーの主鎖ならびに側鎖の性質、鎖長を変化させることで溶液中での鎖の広がりや会合状態を制御し、様々な大きさ、形状のポリマー粒子を組織化することが可能であると考え現在検討を行っている。

3. X線反射率測定による界面における両親媒性高分子の構造解析

表面および界面における分子集合体の微細構造を正確に評価するための装置として、高分解能X線反射率 (XR) 測定装置の開発を行った [6,7]。物質の表面・界面に極めて浅い角度でX線を入射する場合、全反射を起こす臨界角より徐々に入射角を大きくするにつれて、反射率 (全反射強度に対する比) が減少する。そして、この反射率の角度依存性は、表面あるいは界面の深さ方向に関する電子密度揺らぎを反映している。このように、試料界面にX線を非常に浅い角度で入射し、その反射率を入射角と反射角の関数として測定する手法がX線反射率測定法である [8]。この装置の特徴としては、(1) 分解能が極めて高く、深さ方向の電子密度分布をÅのオーダーで決定することが可能である、

(2) 非破壊観察が可能である、(3) 真空下あるいはどのような雰囲気下においても測定することができ、固体基盤上の薄膜および液面上に展開させた単分子膜の構造特性を厳密に決定することができる、ことなどが挙げられる。

ガラスやシリコンウエハーなどの基盤上の高分子薄膜の場合、薄膜表面と薄膜-基盤界面で反射したX線の間で干渉が起こり、Kiessig Fringe とよばれる干渉縞が生じる [9]。

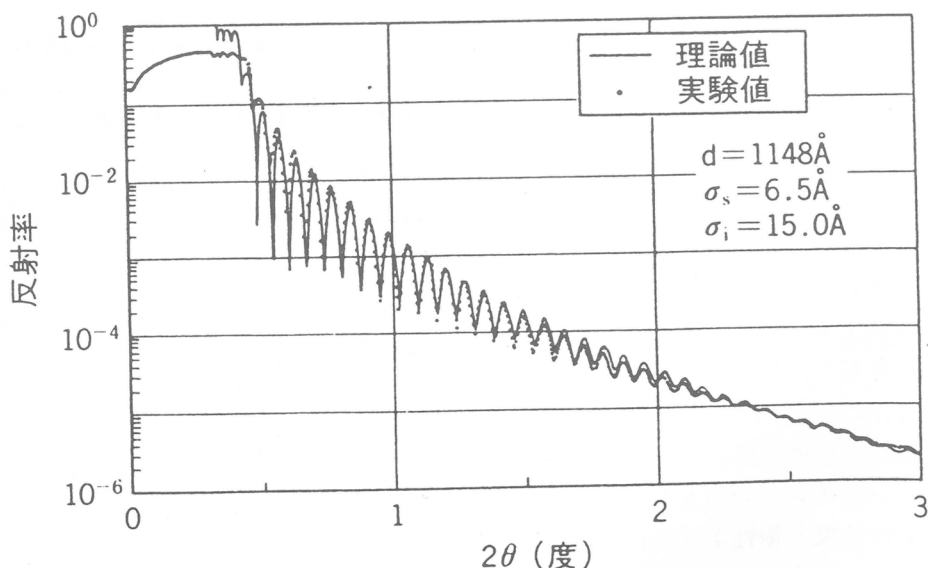


図1 PVA 薄膜のXR曲線

極大の位置は膜厚に依存するので、これより薄膜の膜厚が厳密に決定できる。また、反射率の減衰具合や fringe の鈍り具合をモデルフィッティングすることにより、表面粗さや界面粗さを定量的に評価することが可能である。さらに、本装置では、水面上の単分子膜の測定のために特別にデザインされたLBトラフが組み付けられており、気液界面における膜の構造を表面圧の関数として測定することできる。

3. 1 高分子薄膜の構造解析

図1は、ガラス基盤上にスピコートした、PVA 薄膜のXR曲線である。縦軸が反射率、横軸が 2θ (θ =入射角=反射角)であるが、6桁にわたる反射率強度が測定できている。この測定範囲内に36次もの極大(Kiessig fringe)が観察され、本装置の極めて高い分解能を示している。膜が厚いほど、fringeは短い周期になるので、ここで観測された明瞭で多数のfringeは、このPVA膜がある程度厚く、厚さが均一で、表面粗さも小さいことを示している。図中に実線で示したのは、モデルフィッティングによる結果であり、両者の一致は良好である。このフィッティングにより、薄膜の厚さ：1148Å、表面粗さ：6.5Å、フィルム－基盤界面粗さ：15.0Åと決定された。高分解能を必要とされる1000Åを超える厚さの薄膜でも、このように精度の高い反射率データが得られている[10]。

3. 2 高分子複合膜

図2は、ポリビニルフェロセン(PVFc)－PVAサンドイッチ型複合スピコートフィルム(ガラス基盤上)のXR曲線である。異なる膜厚のフィルムが複合していることを反映

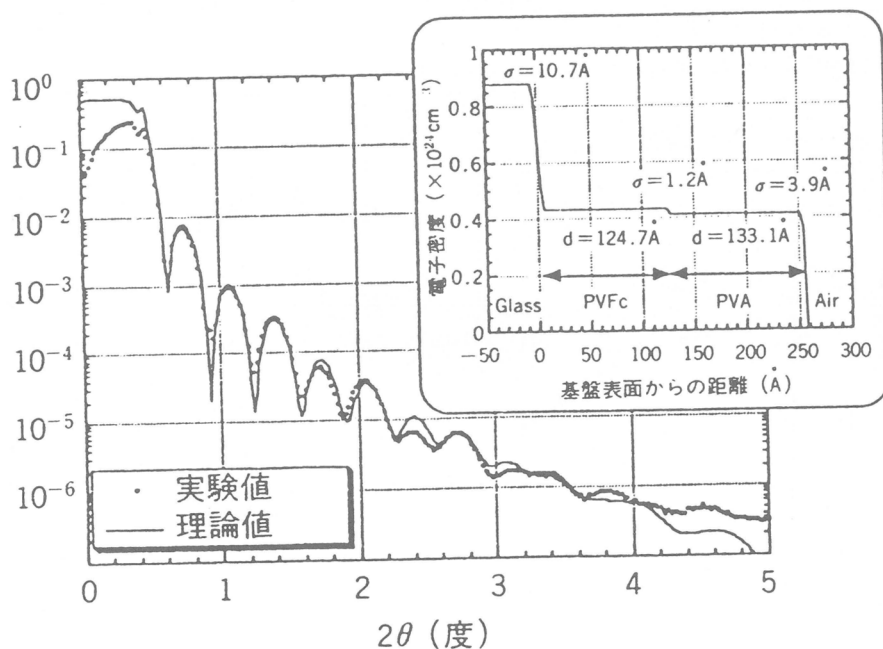


図2 PVFc－PVAサンドイッチ型薄膜のXR曲線

する、異なる周期、強度の fringe が重なっていることがわかり、試料フィルムが、サンドイッチ型であることを物語っている。図中に、これよりえられる、この複合膜の電子密度の depth profile を示した。PVFc と PVA の密度は大きくは異なるものの、XR データは明らかにサンドイッチ構造を捕えている [11]。

3. 3 基盤上の脂質LB膜

紙面の都合で測定データは省略するが、ガラス基盤上に移し取った DSPC (distearoyl-phosphatidylcholine) の LB 膜 (一層) の XR 曲線にはブロードな fringe が観測され、非常に薄いながらも均一な厚さの膜が形成されていることがわかる。高強度と広い測定範囲 (強度、角度共に) が必要とされるこのような極めて薄い膜に関しても、本装置は高精度のデータを与える。この XR 曲線のフィッティングより、膜厚は head 部分 10 Å、tail 部分 20 Å と求められた。この値は DSPC 一分子の長さにと比べるとやや短いことから、DSPC 分子は約 20 度傾いて単分子膜を形成していることが示唆される。また、三層目まで積層した LB フィルムでは三次までの fringe が観測され、膜厚はほぼ 3 倍であった。

3. 4 気液界面上の脂質単分子膜

上に述べたように、本装置の最大の特徴は、専用の LB トラフを備え、水 (液) 面上の吸着分子や単分子膜の構造解析が可能であることである。まず、モデル系としての水面上の脂質単分子膜の測定を試みこれに成功した。同様な測定は、最近、強力な放射光を用いて行われつつあるが、実験室レベルの装置で有用なデータが得られたのは世界でもほとんど例が無い。図 3 に、水面上における DSPC 単分子膜の XR 曲線の表面圧依存性を示す。

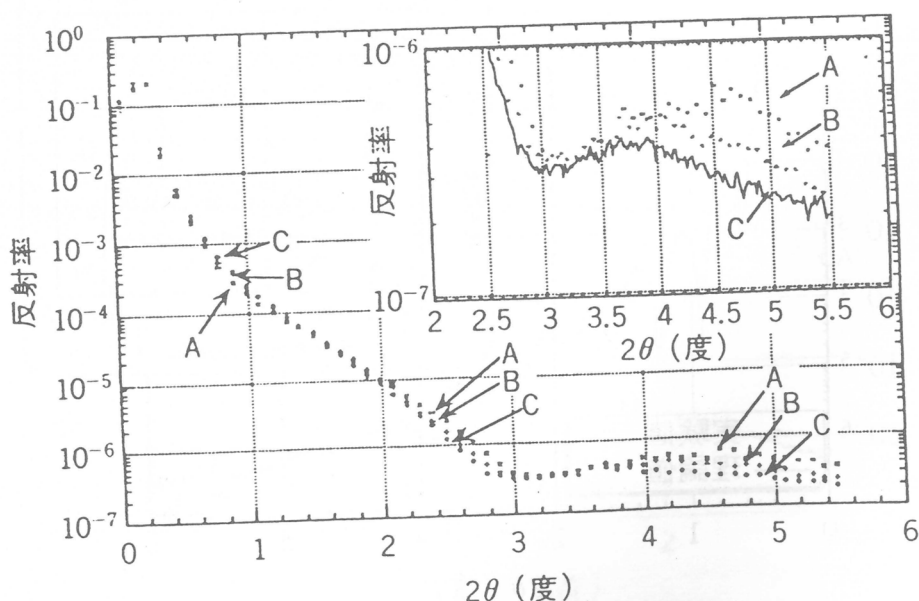


図 3 水面上における DSPC 単分子膜の XR 曲線

反射角4~5度付近に fringe が観察され、非常に薄い均一な薄膜、すなわち単分子膜が水面上に存在することがわかる。この極大の位置は、表面圧が増加するにつれ小角側に移動している。このことは、膜厚の増加に対応する。すなわち、表面圧増加にともない単分子膜中の DSPC 分子が高度に配向し立ち上がり、膨張膜的な構造から凝集膜的な構造に変化することにともなう膜厚の増加を意味するものである。fringe の位置から概算される膜厚は、表面圧 10mN/m で 19 Å 程度、30mN/m で 23 Å 程度と非常にわずかな変化であるが、X R 測定では、図 3 に見られるように十分に有意な極大位置の変化として観測される。この事実は、X R 法が薄膜の構造とその変化を定量的に評価するためのきわめて有効な測定手段であることを明確に示すものである [7,12]。

さらに、両親媒性ポリマーである四級化ポリビニルピリジン-ポリスチレンジブロックポリマーを試料として、水面上における高分子単分子膜の X R 測定を行った。トラフを用いて表面圧依存性を測定した結果、低表面圧条件下では X R 曲線は単調減少関数となるのに対し、高表面圧条件下においてはブロードではあるが明らかに fringe が観察された。これは、バリエーションで押すことにより、単分子膜がより均一な厚さの rigid な膜に構造変化していることを示している。ここで興味のある現象は、ポリマーの疎水性鎖部分の厚さは表面圧の増加とともに増大するのに対して、親水性鎖部分の厚さの表面圧依存性がほとんど観測されないことである。これは、ポリマーが水面上に展開された時点ですでに親水性鎖部分が何らかの構造を形成していることを示唆する結果であり、現在、このデータの詳細な解析が進行中である [13]。

4. おわりに

以上のように、シラシクロブタン誘導体を 1 成分とする両親媒性ポリマーを合成し、これらが種々の溶媒中において従来のビニル系両親媒性ポリマーとは異なる挙動を有することを示した。この方法は、様々な含ケイ素両親媒性ポリマーを調製する手段としてきわめて有用であり、今後、精密設計された新しい機能性高分子材料の開発のために貢献できることを期待している。

また、X R 測定は、様々な表面、界面、薄膜系に対する応用が可能であり、その構造性についてきわめて定量性に優れた情報を与える。まだ現在は、装置の試作から性能評価を終えた段階であり、さらなる進展については今後の課題であるが、たとえば固体表面に対しては高分子薄膜はもとより、電子材料としての金属酸化物薄膜や磁気記録材料の構造とその性能との関連など、様々な応用が考えられる。水面系に関しても、生体モデルとしての脂質膜や脂質複合膜の構造解析などに有効であろう。あえて X R 反射率測定の欠点を挙げれば、データのモデルフィッティングの妥当性であろうが、これも中性子反射率測定を併せて行うことにより、より正確な構造決定を行えることが確かめられている。したがって、この方法は「表面・界面」系に特有の現象について、実験室レベルの従来の手法では入手不可能であった新規かつ貴重な情報を与えるものであり、関連する研究分野において広い応用範囲をもつものとして多くの注目を集めている。

文献

1. K. Matsumoto and H. Yamaoka, *Macromolecules*, **28**, 7029 (1995).
2. 山岡仁史, 松本幸三, *高分子加工*, **45**, 452 (1996).
3. K. Matsumoto, H. Shimazu, M. Deguch, and H. Yamaoka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3207 (1997).
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.*, **36**, 225 (1998).
6. 山岡, 松岡, *原子力工業*, **43** (11), 62 (1997).
7. H. Mastuoka, H. Yamaoka, *Proc. Riso Intern. Symp. Mater. Sci.*, **18**, 437 (1997).
8. 山岡, 松岡, *高分子*, **42**, 984 (1993).
9. H. Kiessig, *Ann. Phys.*, **10**, 769 (1931).
10. H. Yamaoka, H. Mastuoka, K. Kago, H. Endo, J. Echelt, *Physica B*, **248**, 280 (1998).
11. H. Endo, K. Kago, H. Mastuoka, H. Yamaoka, *Polym. Preprint Jpn.*, **46**, 903 (1997).
12. H. Yamaoka, H. Matsuoka, K. Kago, H. Endo, J. Eckelt, R. Yoshitome, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
13. K. Kago, H. Matsuoka, R. Yoshitome, E. Mori, H. Yamaoka, *Langmuir*, in press.

研究報告抄録目次

1. ポリイオンコンプレックスを利用したポリペプチド医薬の徐放化
筏 義人……………65
2. Preparation of Cross-linked Hyaluronic Acid Films of Low Water Content
富畑賢司, 筏 義人……………65
3. In vitro and in vivo Degradation of Films of Chitin and Its Deacetylated Derivatives
富畑賢司, 筏 義人……………65
4. Synthesis of polylactides with different molecular weights
玄 丞休, ホスロー ジャムシディ, 筏 義人……………66
5. Encapsulation of mammalian cells into synthetic polymer membranes using
least toxic solvents
森川訓行, 岩田博夫, 松田晶二郎, 宮崎純一, 筏 義人……………66
6. 再生医学と工学
筏 義人……………66
7. Effect of electrical thrombosis on coil embolization of experimental aneurysms
定藤章代, 滝 和郎, 筏 義人, 菊池晴彦……………66
8. Topography of Polymer Chains Grafted on a Polymer Surface Underwater
内田恵美子, 筏 義人……………66
9. Electrostatic Interaction between Ionic Polymer Grafted Surfaces Studied
by Atomic Force Microscopy
張 峻峰, 内田恵美子, 筏 義人……………67
10. Selective delivery of 5-fluorouracil (5-FU) to i.p. tissues using 5-FU
microspheres in rats
萩原, 坂倉, 辻本, 今西, 大垣, 山崎, 沢井,
高橋, 藤田, 山本, 村西, 筏 義人……………67
11. Reconstruction of mandibular continuity defects in dogs using poly(L-lactide)
mesh and autogenic particulate cancellous bone and marrow: preliminary report
木下勲彦, 小林, 日高, 筏 義人……………67
12. コラーゲン・ゲル内三次元培養における歯根膜細胞の性状と
人工歯根に対する細胞付着性の検討
日高丈博, 木下勲彦, 福岡真一, 小園 知, 加藤功一, 筏 義人……………67
13. Ultrastructure of the Interface between Cultured Osteoblasts and
Surface-Modified Polymer Substrates
山本雅哉, 加藤功一, 筏 義人……………68

14. Crosslinking of Hyaluronic Acid with Water-Soluble Carbodiimide
富畑賢司, 筏 義人……………68
15. Studies on Tumor-Promoting Activity of Polyethylene: Inhibitory Activity
of Metabolic Cooperation on Polyethylene Surfaces is Markedly Decreased
by Surface Modification with Collagen but not with RGDS Peptide
中岡竜介, 土屋利江, 加藤功一、筏 義人, 中村晃忠……………68
16. Histologic and Mechanical Evaluation for Bone Bonding of Polymer Surfaces
Grafted with a Phosphate-Containing Polymer
亀井 滋, 富田直秀, 玉井 進, 加藤功一, 筏 義人……………69
17. Nontoxic Embolic Liquids for Treatment of Arteriovenous Malformations
風川 清, 岩田博夫, 下鶴哲郎, 三瓶建二,
坂井信幸, 森川訓行, 松田晶二郎, 筏 義人……………69
18. In situ Hydroxyapatite Crystallization for the Formation of
Hydroxyapatite/Polymer Composites
加藤功一, 英加善広, 筏 義人……………69
19. Photodynamic Effect of Polyethylene Glycol-Modified Fullerene on Tumor
田畑泰彦, 村上義幸, 筏 義人……………70
20. Chemical Modification of Recombinant Interleukin 2 by Gelatin Potentiates
Antitumor Activation of Lymphocytes and Macrophages in the Murine Model
田畑泰彦, 宇野賀津子, 村松 繁, 岸田綱太郎, 筏 義人……………70
21. Potential Efficacy of Basic Fibroblast Growth Factor Incorporated in
Biodegradable Hydrogels for Skull Bone Regeneration
山田圭介, 田畑泰彦, 山本一夫, 宮本 享,
永田 泉, 菊池晴彦, 筏 義人……………70
22. Development of a Dural Substitute from Synthetic Bioabsorbable Polymers
山田圭介, 宮本 享, 永田 泉, 菊池晴彦,
筏 義人, 岩田博夫, 山本一夫……………71
23. Prolongation of the Serum Half-life Period of Superoxide Dismutase
by Poly(ethylene Glycol) Modification
中岡竜介, 田畑泰彦, 山岡哲二, 筏 義人……………71
24. Tumor Accumulation of Poly(Ethylene Glycol) with Different Molecular
Weights After Intravenous Injection
村上義幸, 田畑泰彦, 筏 義人……………71
25. Electric Charge Influence of Dextran Derivatives on their Tumor Accumulation
After Intravenous Injection
田畑泰彦, 村上義幸, 筏 義人……………71
26. *Ex Vivo* and *In vivo* Evaluation of the Blood Compatibility of
Surface-Modified Polyurethane Catheters
井上博行, 藤本啓二, 宇山良公, 筏 義人……………72
27. Intrathoracic tracheal reconstruction with a collagen-conjugated
prosthesis: evaluation of the efficacy of omental wrapping
寺町政美, 奥村典仁, 中村達雄, 山本恭通, 清谷哲也,
滝本行延, 松田晶二郎, 筏 義人, 清水慶彦……………72

28. 生体内吸収性合成高分子を用いたシスプラチン・マイクロスフェア
胸腔内投与後の血液中, 胸水中シスプラチン濃度の検討
池 修, 玄 丞然, 筏 義人, 清水慶彦, 和田洋巳, 人見滋樹……………72
29. Crosslinking of Hyaluronic Acid with Glutaraldehyde
富畑賢司, 筏 義人……………73
30. Hydrophobization of Lysozyme by Genetic Combination with
Polyproline at the Carboxyl Terminal
伊藤嘉浩, 浜松典生, 権 五亭, 植田充美, 田中渥夫, 今西幸男……………73
31. Sealing effects of (-)-epigallocatechin gallate on protein kinase C and
protein phosphatase 2A
北野勝久, 南 基烈, 木村俊作, 藤木博太, 今西幸男……………73
32. Nonradioisotope Assay to Examine Adaptability of Nonnatural Amino
Acids to the Active Center of Ribosomal A Site
伊藤嘉浩, 寺本直純, 川相哲也, 今西幸男, 植田充美, 田中渥夫……………73
33. Regulation of Growth and Adhesion of Cultured Cells by Insulin Conjugated with
Thermoresponsive Polymers
陳 国平, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………73
34. Enhancement of cell growth on a porous membrane coimmobilized with
cell-growth and cell-adhesion factors
伊藤嘉浩, 鄭 繼, 今西幸男……………74
35. Enhancement of artificial juxtacrine stimulation of insulin by co-immobilization
with adhesion factors
李 勁松, 伊藤嘉浩, 鄭 繼, 高橋 隆, 今西幸男……………74
36. *In Vitro* Selection of a DNA Ligand that Selectively Binds to the Anticancer Agent
Methotrexate
伊藤嘉浩, 鈴木秋徳, 川添直輝, 今西幸男……………74
37. Enhancement of the Mitogenic Effect by Artificial Juxtacrine Stimulation
Using Immobilized EGF
伊藤嘉浩, 李 勁松, 高橋 隆, 今西幸男,
岡林克典, Yoshiaki Kido, 春日雅人……………74
38. Photoimmobilization of Sulfated Hyaluronic Acid for Antithrombogenicity
陳 国平, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………74
39. Mitogenic Activities of Water-Soluble and-Insoluble Insulin Conjugates
陳 国平, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………74
40. Patterned artificial juxtacrine stimulation of cells by covalently
immobilized insulin
伊藤嘉浩, 近藤哲司, 陳 国平, 今西幸男……………75
41. Imaging of a pH-sensitive polymer brush on a porous membrane using atomic force
microscopy in aqueous solution
伊藤嘉浩, 朴 庸淳, 今西幸男……………75
42. Bactericidal activity of human lysozymes carrying various lengths of
polyproline chain at the C-terminus
伊藤嘉浩, 権 五亭, 植田充美, 田中渥夫, 今西幸男……………75

43. Photo-immobilization of epidermal growth factor enhances its mitogenic effect by artificial juxtacrine signaling
陳 国平, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………75
44. pH-Responsive Release from Polypeptide Microcapsules
Tongjit Kidchob, 木村俊作, 今西幸男……………75
45. Thermoresponsive release from poly (L-lactic acid) microcapsules containing poly (N-isopropylacrylamide)
Tongjit Kidchob, 木村俊作, 今西幸男……………75
46. pH-Sensitive Gating by Conformational Change of a Polypeptide Brush Grafted onto a Porous Polymer Membrane
伊藤嘉浩, 落合 康, 朴 庸淳, 今西幸男……………76
47. Visualization of Critical pH-Controlled Gating of a Porous Membrane Grafted with Polyelectrolyte Brushes
伊藤嘉浩, 朴 庸淳, 今西幸男……………76
48. Patterned Immobilization of Thermoresponsive Polymer
伊藤嘉浩, 陳 国平, 関 燕清, 今西幸男……………76
49. Oxidoreduction-Sensitive Control of Water Permeation through a Polymer Brushes-Grafted Porous Membrane
伊藤嘉浩, 西 修吾, 朴 庸淳, 今西幸男……………76
50. Micropattern Immobilization of a pH-Sensitive Polymer
陳 国平, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………76
51. Photoenergy Migration and Hole Transfer in a Bilayer Membrane Composed of Amphiphilic Compounds Carrying an N-Ethylcarbazolyl Group
森田智行, 木村俊作, 今西幸男……………76
52. Bioassay Using a Labeled Oligonucleotide Obtained by *in Vitro* Selection
川添直輝, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………76
53. pH-Controlled Gating of a Porous Glass Filter by Surface Grafting of Polyelectrolyte Brushes
朴 庸淳, 伊藤嘉浩, 今西幸男……………77
54. Ion-Channel Activity of Hydrophobic α -Helical Peptide Arranged in a Bundle Structure
木村俊作, 上田寛樹, 今西幸男……………77
55. Functionality of Polypeptide by Induction of Specific Tertiary Structure
今西幸男, 木村俊作, 上田寛樹, 森田智行……………77
56. ポリ (N-イソプロピルアクリルアミドを組み込んだ
マイクロカプセルからの温度応答性放出制御
Tongjit Kidchob, 木村俊作, 今西幸男……………77
57. 複合科学としての物質創成科学の展望
今西幸男……………77
58. 高分子の結晶化誘導期間における秩序形成
今井正幸, 梶 慶輔……………77
59. 高分子の結晶化誘導期のダイナミックス
梶 慶輔, 今井正幸……………77
60. ミセルモデルからふさ状ミセルモデルへ
野村春治, 梶 慶輔……………78

61. ふさ状ミセル・マイクロフィブリルモデルからシシカバブモデルへ	梶 慶輔……………78
62. Inelastic Neutron Scattering Study of Low-Energy Excitations in Vapor-Deposited Glassy Propylene	
山室 修, 筑紫 格, 松尾隆祐, 武田 清, 金谷利治, 梶 慶輔……………78	
63. Onset of the Fast Process in Amorphous Polypropylene As Detected by Quasielastic Neutron Scattering and Electron Spin Resonance Techniques	
金谷利治, 梶 慶輔, J. Bartos, M. Klimova……………78	
64. Low Energy Excitations in Simple Molecular Glasses	
山室 修, 筑紫 格, 松尾隆祐, 武田 清, 金谷利治, 梶 慶輔……………78	
65. Free Volume and Microscopic Dynamics in Amorphous Polymers	
J. Bartos, J. Kristiak, 金谷利治……………78	
66. Free Volume Microstructure and Its Relation to the Chain Dynamics in cis-1,4-Polybutadiene As Seen by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy	
J. Bartos, P. Bandzuch, O. Sausa, K. Kristiakova, J. Kristiak, 金谷利治, W. Jinninger……………78	
67. 高分子ガラスおよびガラス転移のダイナミックス	金谷利治……………79
68. 巨大分子の緩慢な運動	金谷利治……………79
69. High Energy-Resolution Spectrometer LAM-80ET	
金谷利治, 柴田 薫, 池田 進……………79	
70. 中性子回折・散乱, 非弾性散乱	金谷利治, 和泉義信……………79
71. 中性子回折・散乱, 準弾性散乱	金谷利治, 和泉義信……………79
72. 高分子ガラス状態の低温比熱異常と低エネルギー励起 —高分子の中性子非弾性散乱法—	金谷利治……………79
73. Electrostatic Persistence Length of NaPSS Polyelectrolytes Determined by a Zero Average Contrast SANS Technique	
西田幸次, 浦川 宏, 梶 慶輔……………79	
74. Non-Gaussian Parameter and Heterogeneity of Amorphous Polymers	
金谷利治, 筑紫 格, 梶 慶輔……………79	
75. Chemistry of Epoxidized Natural Rubber with Amine Compounds	
糊谷信三, Azanam S. Hashim……………79	
76. 分子ブラシ	糊谷信三……………80
77. 総論—メタロセン重合ポリオレフィン新しいゴムになるか?	糊谷信三……………80
78. Effect of catalyst on in situ silica reinforcement of styrene-butadiene rubber vulcanizate by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane	
池田裕子, 田中 昭……………80	

79. Effect of Processing Additives on Carbon Black Dispersion and Grip Property of High-performance Tire Tread Compound
滝野寛志, 岩間 敏, 山田慶男, 糴谷信三……………80
80. 材料設計における精密制御
糴谷信三……………80
81. Reinforcement of styrene-butadiene rubber vulcanizate by *in situ* silica prepared by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane
池田裕子, 田中 昭, 糴谷信三……………80
82. Dynamic Mechanical Properties and Morphology of Silica-Reinforced Butadiene Rubber by the Sol-Gel Process
杉谷 信, 寺川克美, 宮本芳明, 伴野誠二, 池田裕子, 糴谷信三……………80
83. Comb-shaped High Molecular Weight Polyether Consisting of Oxyethylene Units for Polymer Solid Electrolyte
池田裕子, 舩井宏和, 庄治 茂, 坂下尚彦, 的場康夫, 糴谷信三……………80
84. *In situ* formed silica particles in rubber vulcanizate by the sol-gel method
池田裕子, 糴谷信三……………80
85. Viscoelastic Properties of Elastomers and Tire Wet Skid Resistance
滝野寛志, 中山倫一, 山田慶男, 糴谷信三, 松尾達樹……………81
86. Uniaxial Elongation of Deswollen Polydimethylsiloxane Networks with Supercoiled Structure
浦山健治, 糴谷信三……………81
87. GPC Analysis of Polymer Network Formation 2. Bifunctional PPG Prepolymer/Crosslinker System
木寺昭詔, 東良敏弘, 池田裕子, 浦山健治, 糴谷信三……………81
88. Thermal and IR-Dichroic Properties of Side-Chain Type Liquid-Crystalline Elastomers
池田裕子, 米澤賢暉, 浦山健治, 糴谷信三……………81
89. Equilibrium Swelling and Elastic Modulus of End-linked Poly(dimethylsiloxane) Networks in Theta Solvent
河村幸伸, 浦山健治, 糴谷信三……………81
90. Formation Process of End-linked Networks by Gel Permeation Chromatography
浦山健治, 糴谷信三, 山本美和, 池田裕子, 木寺昭詔……………81
91. Poly(Siloxane) Networks of Ultra-High Elongation
糴谷信三, 浦山健治, 池田裕子……………82
92. Strain-induced birefringence and molecular structure of glassy polymers
井上正志, 松井裕人, 村上昌三, 糴谷信三, 尾崎邦宏……………82
93. 高密度ポリエチレンインフレーションフィルムの延伸挙動
村上昌三, 島村 薫, 糴谷信三……………82
94. X線散乱法によるエラストマーの構造解析
村上 豪, 村上昌三, 池田裕子……………82
95. バクテリアセルロース系におけるセルロースⅡ結晶の生成
平井諒子, 辻 正樹, 堀井文敬……………82

96. 最新の顕微鏡技術でどこまで見えるのか？—電子顕微鏡および
STM/AFMで見る繊維の超微細構造—
辻 正樹, 清水敏喜……………83
97. Culture conditions producing structure entities composed of Cellulose
I and II in bacterial cellulose
平井諒子, 辻 正樹, 堀井文敬……………83
98. ICRIS '96: Controlled organization and molecular dynamics
of polymers, Uji, Kyoto, Japan
辻 正樹, Otto Vogl……………83
99. 高分子の結晶弾性率と電子線照射に対する耐久性との相関について
辻 正樹, 藤田雅弘, 糊谷信三……………83
100. A TEM study on polyoxymethylene rodlike crystals grown epitaxially on NaCl
藤田雅弘, 濱田憲孝, 登阪雅聡, 辻 正樹, 糊谷信三……………83
101. Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in β -form. 1: Positional
Identification of Stacking Faults in the Solution-Grown Single Crystals
登阪雅聡, 濱田憲孝, 辻 正樹, 糊谷信三,
小川哲也, 磯田正二, 小林隆史……………83
102. Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in β -form. 2: Quantification
of Stacking Faults in the Solution-Grown Single Crystals
濱田憲孝, 登阪雅聡, 辻 正樹, 糊谷信三, 片山健一……………84
103. Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in β -form. 3: Energetic Analysis of the
Incorporation Mechanism of Stacking Faults into the Crystal
登阪雅聡, 濱田憲孝, 辻 正樹, 糊谷信三……………84
104. 高分解能電子顕微鏡で見た高分子結晶
辻 正樹, 登阪雅聡, 糊谷信三……………84
105. Living Cationic Isomerization Polymerization of β -Pinene. 1. Initiation
with HCl-2-Chloroethyl Vinyl Ether Adduct/TiCl₃(OiPr) in Conjunction
with nBu₄NCl
廬江, 加藤 充, 上垣外正己, 澤本光男,
東村敏延, Yun-Xiang Deng……………84
106. Living Cationic Isomerization Polymerization of β -Pinene.
2. Synthesis of Block and Random Copolymers with Styrene
or *p*-Methylstyrene
廬江, 上垣外正己, 澤本光男……………85
107. Living Cationic Isomerization Polymerization of β -Pinene. III. Synthesis of End-
Functionalized Polymers and Graft Copolymers
廬江, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延, Yun-Xiang Deng……………85
108. Synthesis and SANS Characterization of Poly(vinyl methyl ether)-
block-polystyrene
橋本貴博, 長谷川博一, 橋本竹治, 片山 弘,
上垣外正己, 澤本光男, 今井正幸……………85
109. Living Cationic Polymerization with Yb(OSO₂CF₃)₃ as a Water-Resistant,
Recoverable Lewis Acid
佐藤浩太郎, 片山 弘, 上垣外正己, 澤本光男……………85

110. Design of Initiators for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Ruthenium(II) Complex
安藤 剛, 上垣外正己, 澤本光男……………85
111. Evidence for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex: Effects of Protic and Radical Compounds and Reinitiation from the Recovered Polymers
西川朋孝, 安藤 剛, 上垣外正己, 澤本光男……………85
112. Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate
植垣博子, 小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男……………86
113. Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate
安藤 剛, 上垣外正己, 澤本光男……………86
114. Metal Complex-Mediated Living Radical Polymerization: Features, Scope, and Precision Polymer Synthesis
澤本光男, 上垣外正己……………86
115. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合
澤本光男, 上垣外正己……………86
116. 会合性高分子：ナノ組織体の構築と機能
秋吉一成……………87
117. Gelation of Aqueous Mixtures of Cholesterol-Bearing Pullulan and Sodium Dodecyl Sulfate
出口 茂, 秋吉一成, B. Lindman, 砂本順三……………87
118. Surface Coating of Liposomes with Hydrophobized Polysaccharides
姜 義哲, 秋吉一成, 砂本順三……………87
119. 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……………87
120. Poly(ethylene oxide) -Bearing Lipids and Interaction of Functionalized Liposomes with Intact Cells
奥村幸久, 東 伸昭, V. Rosilio, 砂本順三……………87
121. Effective Reconstitution of Cell Membrane Proteins into Liposome
砂本順三……………87
122. 巨大ベシクルの疎水化多糖類による被覆とその性質
上田岳彦, Stephen Lee, 中谷陽一, 砂本順三……………88
123. Time Evolution of Shear-Induced Structures in Semidilute Polystyrene Solutions
久米卓志, 服部高幸, 橋本竹治……………88
124. Order-Order and Order-Disorder Transitions in a Polystyrene-*block*-Polyisoprene-*block*-Polystyrene Copolymer
坂本直紀, 橋本竹治, Chang Dae Han, Do Kim, and Nitin Y. Vaidya……………88
125. Curvature Determination of Spinodal Interface in a Condensed Matter System
陣内浩司, 古賀 毅, 西川幸宏, 橋本竹治, Stephen T. Hyde……………88
126. Memory effect on spinodal decomposition: 2. Further analysis on effect of uniaxial compression
泉谷辰雄, 橋本竹治……………89

127. Crossover of domain-growth behavior from percolation to cluster regime
in phase separation of an off-critical polymer mixture
武野宏之, 橋本竹治……………89
128. Real Space Analysis of the Structural Evolution of a Polymer Blend via Spinodal
Decomposition
Alexander E. Ribbe, 橋本竹治……………89
129. Effect of Addition of a Neutral Solvent on the Order-Order and Order-Disorder
Transitions in a Polystyrene-*block*-polyisoprene-*block*-polystyrene Copolymer
坂本直紀, 橋本竹治, Chang Dae Han, Do Kim, Nitin Y. Vaidya……………89
130. Observation on Elastic Incoherent Structure Factor for Rotational Aromatic
Groups of Thermotropic Copolyester
小泉 智, 西条賢次, 橋本竹治……………90
131. Order-Disorder Transition, Microdomain Structure, and Phase Behavior
in Binary Mixtures of Low Molecular Weight Polystyrene-*block*-polyisoprene
Copolymers
山口大輔, 橋本竹治, Chang Dae Han,
Deog Man Baek, Jin Kon Kim, An-Chang Shi……………90
132. Morphology of model three-component three-arm star-shaped copolymers
岡本 茂, 長谷川博一, 橋本竹治, 藤本輝雄,
Hongmin Zhang, 風間武雄, 高野敦志, 五十野善信……………90
133. Synthesis and SANS Characterization of Poly(vinyl methyl ether)-
block-polystyrene
橋本貴博, 長谷川博一, 橋本竹治, 片山 弘,
上垣外正巳, 澤本光男, 今井正幸……………91
134. High Pressure Cell for Small-Angle Neutron and Light Scattering Studies
of Phase Transitions in Complex Liquids
武野宏之, 長尾道弘, 中山良秋, 長谷川博一,
橋本竹治, 瀬戸秀紀, 今井正幸……………91
135. Rheo-Optical Studies of Shear-Induced Structures in Semidilute
Polystyrene Solutions
久米卓志, 橋本竹治, 高橋 勉, Gerald G. Fuller……………91
136. Surface-directed spinodal decomposition modified by a surface active copolymer
J. Rysz, A. Bernasik, H. Ermer, A. Budkowski,
R. Brenn, 橋本竹治, J. Jedlinski……………91
137. Effect of Oscillatory Shear Deformation on Demixing Processes
of Polymer Blends
松坂勝雄, 陣内浩司, 古賀 毅, 橋本竹治……………91
138. Nanoprocessing Based on Bicontinuous Microdomains of
Block Copolymers: Nanochannels Coated with Metals
橋本竹治, 堤 聖晴, 船木克典……………92
139. Order-disorder transition in aqueous dispersions of ionic colloidal silica particles
山中淳平, 古賀忠典, 伊勢典夫, 橋本竹治……………92
140. Computer simulation of ordering processes in block copolymers
古賀 毅, 橋本竹治……………92

141. Sponge-like structures and their Gaussian curvatures in polymer mixtures and microemulsions
橋本竹治, 陣内浩司, 西川幸宏, 古賀 毅, 竹中幹人……………92
142. Real-space studies on Interface in a phase-separated polymer blend
by Laser Scanning Confocal Microscopy
陣内浩司, 西川幸宏, 古賀 毅, 橋本竹治……………93
143. ポリブテン-1の動的粘弾性に及ぼす結晶化の影響
柏原久彦, 高橋雅興, 瀧川敏算, 升田利史郎……………93
144. Nonlinear Relaxation Behavior of Entangled Polymer Melts in Several Deformation Fields
浦川 理, 高橋雅興, 升田利史郎……………93
145. Droplet Phase and Dynamic Viscoelasticity of PMMA/PS Blend Melts
岡本健三, 高橋雅興, 山根秀樹, 柏原久彦, 升田利史郎……………93
146. Stress Relaxation of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels in the Collapsed State
瀧川敏算, 山脇敏史, 高橋克典, 升田利史郎……………93
147. Influence of Alkaline Concentration on Molecular Association Structure and Viscoelastic Properties of Curdlan Aqueous Systems
多田俊生, 松本孝芳, 升田利史郎……………93
148. Oligosaccharide-based thermotropic liquid crystals, 4 Synthesis of cellobiose-based twin and triplet derivatives and their mesophase properties
宝来 晃, 杉浦 誠, 箕田雅彦, 宮本武明、渡辺順次……………94
149. Controlled Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers with Pendant Glucose Residues by Living Cationic Polymerization
山田憲司, 山岡克史, 箕田雅彦, 宮本武明……………94
150. Controlled Synthesis of Glycopolymers with Pendant D-Glucosamine Residues by Living Cationic Polymerization
山田憲司, 箕田雅彦, 宮本武明……………94
151. Temperature-Responsive Hydrogels from Cellulose
西村 弘, 吞海信雄, 宮本武明……………94
152. Preparation and properties of a new type of comb-shaped, amphiphilic cellulose derivative
西村 弘, 吞海信雄, 宮本武明……………94
153. Water solubility of regioselectively 2,3-O-substituted carboxymethylcellulose
H. Q. Liu, L. N. Zhang, 宝来 晃, 宮本武明……………94
154. Effect of Substituent Distribution on Water Solubility of O-methylcellulose
H. Q. Liu, L. N. Zhang, 宝来 晃, 宮本武明……………95
155. Triple Helix of the Polysaccharide Cinerean in Aqueous Solution
M. Gawronski, 吞海信雄, 福田 猛, 宮本武明……………95
156. Synthesis of New Polymer Materials by “Living” Radical Polymerization
福田 猛, 大野工司, 後藤 淳, 辻井敬亘, 宮本武明……………95

157. Mechanism and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization.
Thermal Decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-polystyroxypiperidines
大野工司, 辻井敬亘, 福田 猛……………95
158. Gel Permeation chromatographic determination of activation rate constants
in nitroxide-controlled free radical polymerization, 1 Direct analysis
by peak resolution
後藤 淳, 寺内知哉, 福田 猛, 宮本武明……………95
159. Gel Permeation chromatographic determination of activation rate constants
in nitroxide-controlled free radical polymerization, 2 Analysis of evolution of
polydispersities
福田 猛, 後藤 淳……………95
160. Mechanism and Kinetics of Activation Processes in a Nitroxy-Mediated
Polymerization of Styrene
後藤 淳, 福田 猛……………96
161. Effects of Radical Initiator on Polymerization Rate and Polydispersity
in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization
後藤 淳, 福田 猛……………96
162. Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl
Monomers. Evaluation of Pendant-Vinyl Reactivity
井出伸弘, 福田 猛……………96
163. Gelation of Styrene-Acrylonitrile Copolymer via Cyclodiborazane Formation
井出伸弘, 小口朝弘, 辻井敬亘, 福田 猛,
宮本武明, 東田進弘, 中條善樹……………96
164. Synthesis of 1,4-Dipolystyryldihydro[60]fullerenes by
Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-polystyroxypiperidine as a Radical Source
岡村晴之, 寺内知也, 箕田雅彦, 福田 猛, 小松紘一……………96
165. X-ray Reflectivity Study of the Amphiphilic Polymer Assembly
at Air-Water Interface.
山岡仁史, 松岡秀樹……………96
166. 実験室レベルで使用可能な気液界面X線反射率装置の開発
山岡仁史, 松岡秀樹……………97
167. 高分子微粒子の運動をみる (エバネッセント波光散乱顕微鏡)
松岡秀樹, 谷本智史, 山岡仁史……………97
168. 超小角散乱でコロイドをみる
松岡秀樹……………97
169. Anionic Polymerization of 3-Methylenesilacyclobutanes and Reactivity
of Poly(3-methylenesilabutane)s
松本幸三, 宮川佳奈, 山岡仁史……………97
170. Anionic Ring-Opening Polymerization of Silacyclobutane Derivatives
松本幸三, 島津宏宣, 出口正樹, 山岡仁史……………98
171. ポリシラブタン-*block*-ポリビニルアルコール両親媒性
ブロックコポリマーの合成
松本幸三, 三浦裕文, 山岡仁史……………98

172. Local Motion of Crosslinks for Poly(methyl methacrylate) Gels
by the Fluorescence Depolarization Method
青木裕之, 堀中順一, 伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 98
173. 光で見る高分子ナノ超薄膜の姿
伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 98
174. Stabilization of Photoejected Electrons Produced through Two-Photon
Ionization of Dopant Chromophores in Electron-Accepting Polyester Film
大北英生, 小泉 健, 坂井 互, 尾浴秋忠, 大岡正孝, 山本雅英…………… 99
175. Charge Recombination Luminescence via the Photoionization
of a Dopant Chromophore in Polymer Solids
大北英生, 坂井 互, 土田 亮, 山本雅英…………… 99
176. Charge Recombination via Electron Tunneling after Two-Photon Ionization
of Dopant Chromophore in Poly(butyl methacrylate) Film at 20 K
大北英生, 坂井 互, 土田 亮, 山本雅英…………… 99
177. Charge Recombination of Electron-Cation Pairs Formed in Polymer Solids at 20 K
through Two-Photon Ionization
大北英生, 坂井 互, 土田 亮, 山本雅英…………… 99
178. Molecular Motion in Polymer Monolayers at the Air/Water Interface.
A Time-Resolved Study of Fluorescence Depolarization.
佐藤信浩, 杉浦一俊, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………100
179. Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based
on the Charge-Transfer Interaction
島崎 譲, 三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………100
180. Thermal Stability of Nano-Structure in Polymeric Langmuir-Blodgett
Films Studied by the Energy Transfer Method
林 隆紀, 伊藤紳三郎, 小野木禎彦, 山本雅英, 松本章一……………100
181. Triplet Energy Migration among Energetically Disordered Chromophores
in Polymer Matrixes. 1. Monte Carlo Simulation for the Hopping
of Triplet Excitons
久田研次, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………100
182. Optical Switching of a Metal-Clad Waveguide with a Ferroelectric Liquid Crystal
三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英,
Thomas Fischer, Wolfgang Knoll……………101
183. Dynamics of the Reorientation of a Ferroelectric Liquid Crystal under an Electric
Field Studied by Time-Resolved Optical Waveguide Spectroscopy
三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英,
Thomas Fischer, Wolfgang Knoll……………101
184. Time-Resolved Optical Waveguide Study of the Reorientation in a Nematic
Liquid Crystal under Applied Electric Field
三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英,
Thomas Fischer, Wolfgang Knoll……………101
185. Analysis of Polarized Fluorescence Intensity in an Anisotropic Polymer Medium
and Its Application to the Orientation Measurements for Nylon 6 Fibers
村瀬繁満, 平見松夫, 西尾嘉之, 山本雅英……………102

186. Local Chain Dynamics of Several Polymers in Θ Solvents Studied by the Fluorescence Depolarization Method	山本雅英, 堀中順一, 青木裕之, 田和圭子, 伊藤紳三郎	102
187. N-メチルジフェニルアミン-四臭化炭素系の光反応	和田善男, 杉浦英晃, 大原雅史, 伊藤紳三郎, 山本雅英	102
188. ジフェニルアミノ基をもつメタクリレートポリマーと四臭化炭素の光反応	和田善男, 杉浦英晃, 伊藤紳三郎, 山本雅英	102
189. Laser Ablation of Poly(ethylene terephthalate)	渡邊博佐, 山本雅英	103
190. Dynamics of coarse-grained helical wormlike chains. III. First cumulant of the dynamic structure factor	吉崎武尚, 長 昌史, 山川裕巳	103
191. Dynamic Depolarized Light Scattering and Nuclear Magnetic Relaxation Studies of Isotactic Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solution	内藤義春, 猿渡伸生, 高枝佳男, 吉崎武尚, 山川裕巳	103
192. Mean-Square Electric Dipole Moment of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solution	安藤 仁, 吉崎武尚, 青木昭宏, 山川裕巳	104
193. Excluded-Volume Effects on the Mean-Square Radius of Gyration of Oligo- and Polyisobutylenes in Dilute Solution	山田宗紀, 長 昌史, 吉崎武尚, 山川裕巳	104

研究報告抄録

ポリイオンコンプレックスを利用したポリペプチド医薬の徐放化

筏 義人

Drug Delivery system

12, 145~154, (平成9年)

最近のバイオテクノロジーの進歩は、大量にポリペプチド医薬を供給することを可能にした。しかし、ポリペプチド医薬の半減期が短いため、その臨床応用には徐放化が必要である。そこで、われわれはポリペプチドとキャリア間のポリイオンコンプレックス形成を利用してポリペプチド医薬を徐放させることを試みた。キャリアには生体吸収性であることを考慮してゼラチンを用いた。塩基性のポリペプチドである塩基性繊維芽細胞増殖因子(bFGF)と酸性のゼラチンの組合せにおいては、それらの水溶液の混合はポリイオンコンプレックスを形成した。この結果はbFGFの徐放化が可能なることを示唆している。実際、in vivo実験においても、bFGFは失活しておらず、血管新生、軟骨再生、骨新生などがラットやウサギに認められた。

Preparation of Cross-linked Hyaluronic Acid Films of Low Water Content

富畑賢司、筏 義人

Biomaterials

18, 189~195 (平成9年)

含水率と分解速度の遅いヒアルロン酸フィルムを作製するために、ジエポキシ化合物で架橋反応を行った。反応液中のヒアルロン酸濃度を高めるために、種々のpH条件下においてキャスト法で架橋反応を行った。もっとも含水率の低いフィルムは、37℃のPBS溶液中で60wt%であった。ヒアルロン酸と同じように水酸基を持つアルギン酸とPVAをエポキシ化合物と反応させた。赤外吸収でははっきりとした差は観察できなかったが、水酸基が関与した分子間のエーテル結合が形成していることが示唆された。ヒアルロン酸のよう

に分子内にエーテル結合を持つ分子では、スペクトルの顕著な差を観察することは困難であった。架橋ヒアルロン酸の60wt%の含水率はこれまでにない低い値である。PBS溶液中で10日間重量減少はほとんど観察されず、ラットを用いたin vivo実験でも1週間で重量減少は30%であった。埋入されたフィルムに対して、特に組織反応は観察されなかった。

In vitro and in vivo Degradation of Films of Chitin and Its Deacetylated Derivatives

富畑賢司、筏 義人

Biomaterials

18, 567~575 (平成9年)

NaOHで処理された脱アセチル化度が0, 68.8, 73.3, 84.0, 90.1%キチン及びキトサンを用いて実験を行った。厚さ150 μ mのフィルムを作製した。含水率はそれぞれ52.4%(キチン)、73.8%(脱アセチル化度68.8mol%)、64.2%(73.3mol%)、61.8%(84.0%)、57.8%(90.1mol%)、49.7%(キトサン)であった。膨潤時の破断強力はそれぞれ244, 197, 232, 320, 293, 433g/mm²であった。キチンとキトサンは結晶性高分子であることから、最大の含水率と最小の破断強力は脱アセチル化度0~68.8mol%の間に存在することが予想された。In vitro分解はリゾチームを含む37℃のPBS溶液中で、in vivo分解はラットの皮下に埋入することにより行った。キチンと脱アセチル化度68.8mol%のキトサンは、その他のフィルムと比べてIn vivoにおける分解が速かった。脱アセチル化度が73.3mol%以上ではゆっくりと分解した。興味深いことに脱アセチル化度の高いフィルムは、カチオン基を持っているにもかかわらず、組織反応が穏やかであった。

Synthesis of polylactides with different molecular weights

玄 丞然、ホスロー ジャムシディ、筏 義人
Biomaterials

18, 1503~1508 (平成9年)

乳酸の宿合反応は、重量平均(Mw)が 1.6×10^4 以下のポリラクチドしか与えなかったが、0.003wt%から0.8wt%までのオクチル酸スズを用いてラクチドのバルク開環重合を130℃で72h行ったところ、粘度平均分子量(Mv)が 2×10^4 から 6.8×10^4 までのポリラクチドが得られた。重合率とMvはオクチル酸スズの濃度が0.08wt%近辺で最大となった。重合率が80%までは、重合率もMvも重合時間とともに直線的に増加したが、重合率が80%以上を越えると、逆に重合時間とともに重合率もMvも減少した。この傾向は重合温度が高いほど顕著であった。この長い重合時間および高い重合温度で認められたMvの減少は、生成重合体の熱分解によると結論した。

Encapsulation of mammalian cells into synthetic polymer membranes using least toxic solvents

J. Biomater. Sci. Polymer Edn.

8, 575-586 (平成9年)

森川訓行、岩田博夫、松田晶二郎、
宮崎純一、筏 義人

免疫隔離、すなわち、半透膜内に細胞を封入することによる免疫拒絶反応からの保護、により免疫抑制剤を用いることなく、細胞の移植を行うことが可能になると考えられる。それゆえ、イオン性の天然高分子に加えて、水中で緻密で強い膜を形成することのできる非イオン性の合成高分子が免疫隔離膜用材料として研究されている。しかしながら、非イオン性高分子の多くは、細胞毒性のある有機溶媒に溶解させる必要がある。そこで本研究では、溶媒としてX線造影剤であるイオパミドール水溶液を用いた。そして、水不溶性の合成高分子であるメタクリル酸2-ヒドロキシメチル重合体およびメタクリル酸2-ヒドロキシメチル-メタクリル酸メチル共重合体からなる膜内に、特別な装置を用いることなく、インスリン産生細胞の封入を試みた。これらの膜内に封入したインスリン産生細胞から1ヶ月にわたって、インスリンの産生が認められた。また、イオパミドール水溶液を用いて作製した高分子膜中の溶質透過性についても検討し、膜の免疫隔離効果について評価した。

再生医学と工学

筏 義人
実験医学

15, 2177-2183 (平成9年)

本稿では、大きく損傷あるいは欠損した生体組織を細胞の利用によって再生あるいは代替する医療を再生医学と定義し、その再生医学への工学のかかわりあいについて概説した。組織の再生あるいは代替には、再生に必要な場を構築することが必須であり、そのためには、特殊な例を除いて後述の工学的手法が不可欠である。そこで、再生医学のために必要な工学手段として、人工細胞外マトリックス、成長因子用キャリアー、隔離膜の3つをあげ、それぞれについて具備すべき条件を述べた。

Effect of electrical thrombosis on coil embolization of experimental aneurysms

定藤章代、滝 和郎、筏 義人、菊池晴彦

J. Neurovascular Discase

2, 235~245, (平成9年)

本研究の目的は、動脈瘤のコイル塞栓術に対する電気的血栓生成の効果を調べるとともに、即時的電気離脱型コイル(IEDC)における電気的血栓生成の欠如が有利か不利かを明らかにすることである。11頭のイヌの頸動脈に動脈瘤を作成し、5頭には即時的に離脱するが電気的血栓は生成しないIEDC(N-IEDC)でつめた。他の6頭は銅ジャンクションをもつIEDC(CuDC)でつめた。これは電気的に血栓を生成した。N-IEDCグループでは、一例において弱い再開通、他の四例には再開通は認められなかった。それに対し、CuDCグループでは、全例において、多かれ少なかれ、再開通が起こった。生成した血栓ももろかった。これらの結果は、IEDCにおいて電気的血栓生成は必ずしも不利ではないことを示している。

Topography of Polymer Chains Grafted on a Polymer Surface Underwater

内田恵美子、筏 義人
Macromolecules

30, 5464~5469(平成9年)

ポリマー表面に固定化された水溶性ポリマーの水中での形状を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて研究した。グラフト鎖長の異なるポリマー(ポリジメチルアミノエチルメタクリレー

ト)は光グラフト重合法を用いて平滑なポリエステル(PET)フィルム表面に化学的に固定化された。これらのグラフトポリマーの重合度は28~960である。グラフト鎖は水中でブラッシュ構造をとっており、クラスターを形成していることが明らかとなった。このクラスター構造は今回用いたポリマーにとって水が貧溶媒であることを示唆している。異なる荷重(0.25~10nN)で走行させたときのグラフト鎖の水中でのAFM像は、大気中と異なり、クラスターがチップによりなぎ倒された様子を示している。このクラスターの倒れる方向と走行方向は一致しており、力が取り除かれたとき、すぐにクラスターはもとの状態に回復する。さらに、平滑表面に固定化されたグラフト鎖の構造はブラッシュ理論でのそれと比較された。

Electrostatic Interaction between Ionic Polymer Grafted Surfaces Studied by Atomic Force Microscopy

張 峻峰、内田恵美子、筏 義人
J. Coll. Interf. Sci.,

188, 431~438 (平成9年)

イオン性ポリマーをグラフト重合した二つの表面の水中での静電的相互作用を研究するために、原子間力顕微鏡のチップはシアノアクリレートの薄膜でコーティングされた後、カチオン性モノマーであるジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)をグラフト重合することによって準備された。もう一方の表面はPETフィルム表面にDMAEMAおよびアニオン性モノマーであるアクリル酸(AAc)をグラフト重合することによって準備された。水中ではDMAEMAグラフト化チップとAAcグラフト化PETフィルム間に感知できる粘着力が観察された。一方、DMAEMAグラフト化チップとDMAEMAグラフト化PETフィルム間には斥力が観察された。さらに、測定溶媒への塩化カリウムの添加は粘着力の明らかな低下を引き起こした。これらの相互作用にはイオン性ポリマー鎖間のクーロン力が寄与している。

Selective delivery of 5-fluorouracil (5-FU) to i.p. tissues using 5-FU microspheres in rats

萩原、坂倉、辻本、今西、大垣、山崎、沢井、
高橋、藤田、山本、村西、筏 義人

Anti-Cancer Drugs

8, 182~188 (平成9年)

腹腔がんの治療のために5-フルオロウラシル(5-FU)の新しい剤形を開発した。これは、乳酸-グリコール酸共重合体から作成した微粒子内に5-FUを包含させたものである。5-FUはin vitroにおいてこの微粒子から三週間 にわたって徐放した。そこで、5-FU包含微粒子をラットの腹腔に投与し、5-FUの体内分布と体内動態とを調べた。5-FUを水溶液状態で投与した場合に比べ、微粒子に包含させた場合は、腹腔外よりも腹腔内のほうが5-FUの濃度は高かった。微粒子状態で投与した場合、大網および腸間膜中のAUCは他の組織中のAUCよりはるかに大きかった。水溶液投与では、そのようなAUCの相違は認められなかった。

Reconstruction of mandibular continuity defects in dogs using poly(L-lactide) mesh and autogenic particulate cancellous bone and marrow: preliminary report

木下鞠彦、小林、日高、筏 義人
J. Oral Maxillofac. Surg.

55, 718~723, (平成9年)

本研究の目的は、ポリ乳酸(PLLA)メッシュとトレイと自家海綿骨髄粉砕混合体(PCBM)を用いてイヌの顎骨連続欠損部を再建することである。8頭のイヌをA,Bの二つのグループにわけた。AグループはPLLAトレイを顎骨欠損分にU状に置いて固定し、BグループではU状に固定した。Aグループでは、4頭すべてが3ヶ月後に良好な治療成績を示したが、トレイの上部に繊維性組織が侵入し、歯槽隆の形成は良好ではなかった。それに対し、Bグループは良好な骨再生を示したが、そのうちの2頭のPLLAトレイは口腔内に落ち込んでいた。以上の結果は、PLLAトレイとPCBMの組合せは、顎骨再建に有望なことを示している。U型固定のほうがU型固定よりも優れているようである。

コラーゲン・ゲル内三次元培養における歯根膜細胞の性状と人工歯根に対する細胞付着性の検討

日高文博、木下鞠彦、福岡真一、
小園 知、加藤功一、筏 義人
生体材料

15(2): 63~70 (平成9年)

コラーゲングル内におけるイヌ歯根膜細胞の増殖活性, アルカリフォスファターゼ (ALP) 活性, ならびに人工歯根への播種について検討した。その結果, 以下の結論を得た。(1) コラーゲングルに包括された歯根膜細胞は, 10% FBSを含む α -MEM培地にTGF- β (10 mg/ml) およびPDGF-AB (100 mg/ml) を添加した場合に高い増殖活性とALP活性を示した。したがって, この培養条件が歯根膜細胞の分化および増殖にとって望ましいものであることがわかった。(2) 表面にコラーゲンを固定化したインプラント周囲に歯根膜細胞を培養・付着させた場合, 細胞は紡錘形の突起をもって三次元的に配列し, コラーゲン細繊維を形成するとともに, それがインプラント表面に対して垂直方向に配列した。コラーゲングル内培養は, 生理的条件下と同様に歯根膜細胞の形態および機能を維持し, 歯科用インプラント表面に細胞を播種するための優れた方法であると結論した。

Ultrastructure of the Interface between Cultured Osteoblasts and Surface-Modified Polymer Substrates

山本雅哉, 加藤功一, 筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

37:29~36 (平成9年)

ラット骨髄細胞由来の骨芽細胞を種々の表面改質したポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム表面でアスコルビン酸, β -グリセリン酸ならびにデキサメサゾンを含む培地を用いて培養した。様々な化学的性質をもつ高分子表面を, 表面グラフト重合を利用して作製した。すなわち, PET フィルムにリン酸基含有モノマー (MOEP) を光グラフト重合した表面, さらに導入したリン酸基を利用してヒドロキシアパタイト薄層を沈着させた表面, アクリル酸のグラフト重合によって導入されたカルボキシル基を利用してI型コラーゲン分子を共有結合で固定化した表面, の三種類である。継代培養2週後に透過型電子顕微鏡を用いて観察した骨芽細胞と高分子表面との界面の微細構造のうち, PMOEPグラフト化PETフィルムの場合, 界面付近には, 高分子表面に接した電子密度のより高い厚さ約180nmの層と, その上の厚さ約320nmのコラーゲン繊維を含む層の2層からなる高電子密度層がみられた。継代培養3週後の電子線マイクロアナライザーを用いた定性分析の結果, 高電子密度層にリン酸カルシウムの沈着が認められた。PMOEPグラフト化PETフィルムにヒドロキシアパタイトを沈着させた場合, 界面付近には, あらかじめ沈着させたヒドロキシアパタイト層がみられた。さらに, 一部界面付近には, ヒドロキシアパタイトに包まれた粗面小胞体の発達していない骨細胞様の細胞が存在していた。

Crosslinking of Hyaluronic Acid with Water-Soluble Carbodiimide

富畑賢司, 筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

37: 243~251 (平成9年)

低含水率のヒアルロン酸フィルムを作るために, 水溶性カルボジイミドを用いて架橋反応を行った。架橋反応は未架橋のヒアルロン酸フィルムを用いる方法と, ヒアルロン酸水溶液をキャストする方法の2つの方法で行った。どちらの方法で架橋したヒアルロン酸も, 37℃のPBSでの含水率が60wt%とこれまでにない低含水率フィルムを作製することができた。IRによる分析から, ヒアルロン酸のカルボキシル基と水酸基の間でエステル結合が形成されることにより架橋していることが示唆された。比較としてヒアルロン酸と同じようにカルボキシル基と水酸基の両方を持つペクチンの架橋反応も行った。この結果からもエステル結合により架橋していることが示唆された。L-リジンメチルエステルの存在下で反応を行ったフィルムは, 安定なアミド結合が導入されたことにより, *in vivo* 分解の速度が遅くなることが明らかになった。

Studies on Tumor-Promoting Activity of Polyethylene: Inhibitory Activity of Metabolic Cooperation on Polyethylene Surfaces is Markedly Decreased by Surface Modification with Collagen but not with RGDS Peptide

中岡竜介, 土屋利江, 加藤功一,

筏 義人, 中村晃忠

J. Biomed. Mater. Res.

35: 391~397 (平成9年)

ギャップジャンクションにおける細胞間連絡の阻害効果を代謝協同試験法を用いて調べることによって, ポリエチレン (PE) の発癌プロモーター活性を評価した。細胞間連絡はPE表面上で阻害された。しかし, この阻害活性は, ポリエチレン表面にコラーゲンを固定化することによって著しく低下した。これらの結果は, PEの*in vivo*における発癌活性が, コラーゲン固定化PEに比べて強いことを示唆する。一方, 細胞間マトリックスタンパク質の細胞接着ドメインとして知られるRGDSペプチドを固定化した場合には, PEフィルムのプロモーター活性を低下させなかった。さらに, アルブミンやRGESペプチドで修飾した場合にも低下しな

かった。これらの知見は、コラーゲン固定化によってもたらされたギャップジャンクションにおける細胞間連絡阻害の低下が、RGDS配列を介した細胞接着性の向上によるものではなく、細胞間連絡にとって不可欠のコラーゲン分子を介した細胞間認識に基づくことを示唆する。

Histologic and Mechanical Evaluation for Bone Bonding of Polymer Surfaces Grafted with a Phosphate-Containing Polymer

亀井 滋, 富田直秀, 玉井 進,
加藤功一, 筏 義人
J. Biomed. Mater. Res.

37: 384~393 (平成9年)

ポリエチレン (PE) ロッド, ポリエチレンテレフタレート (PET) 織り糸, およびPETフィルムに表面グラフト重合法を利用してリン酸基含有高分子を固定化した。さらに、これらの試料をリン酸カルシウム溶液に浸漬することによって表面にヒドロキシアパタイト (HA) の薄層を沈着させた。骨内において発生する微小な変位を防止するため、PEロッドにはテーパ状の試料を用い、PET織り糸の場合には埋込み後、クリップを用いて固定した。PEロッドはラットの大腿骨にプレスフィッティング法によって埋込んだ。埋込み後4, 5, および6週間において、インプラントと新生骨組織との直接接触率は、未処理試料に比べて、グラフト化試料およびHA沈着試料において有意に高かった。大腿骨にPET織り糸を埋込んだラットは3および6週間後に屠殺した。6週間埋込んだ未処理織り糸とHA沈着織り糸の間には、統計的に有意な差異が認められた。リン酸基含有高分子をグラフト化した表面に沈着させたHAの吸収を調べるため、HA沈着PETフィルムをラットの背部皮下に埋込んだ。沈着させたHAは3週間のうちに急速に吸収された。これらの結果は、PEおよびPET表面にグラフトしたリン酸基含有高分子が、HA結晶核生成とその成長を効果的に促進することを示唆する。in vitroにおいて沈着させたHAは、埋込み後、急速に吸収され、それによってHA結晶化を促進したのである。

Nontoxic Embolic Liquids for Treatment of Arteriovenous Malformations

風川 清, 岩田博夫, 下鶴哲郎, 三瓶建二,
坂井信幸, 森川訓行, 松田品二郎, 筏 義人
J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)

38, 79-86 (平成9年)

血管内手術法は脳動静脈奇形(AVM)を治療する標準的な治療法の一つになっている。シアノアクリレートまたは高分子溶液をカテーテルからAVMへ注入してAVMの血管を塞栓することが行われているが、これらの液体は決して満足できる物ではない。例えば、シアノアクリレートは時としてカテーテルを動脈に接着してしまい重大なトラブルを引き起こし、また、高分子を溶かすのに用いた有機溶媒はAVM周囲の正常組織に障害を与える。このためメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルとメタクリル酸-メチル共重合体をイオバミロン-エタノール混合溶媒に溶かした塞栓溶液を試作した。この新しい塞栓溶液は、細胞毒性もなく、また細くて長いカテーテルを通じてAVMに注入できた。

In situ Hydroxyapatite Crystallization for the Formation of Hydroxyapatite/Polymer Composites

加藤功一, 英加善広, 筏 義人
J. Materials Science

32: 5533~5543 (平成9年)

ヒドロキシアパタイト (HAP) /高分子複合体の合成を目的として、溶液中におけるHAPの結晶化をイオン性高分子存在下において調べた。カルボキシレート、リン酸ジエステル、硫酸基、一級アミンをもつ高分子を用いた。高分子存在下あるいは非存在下におけるHAPの自発的結晶化および非晶-結晶転移を、それぞれ濁度変化の測定および結晶転移に伴って遊離するプロトンの滴定によって調べた。HAPの結晶核生成速度および成長速度は、結晶化が始まるまでの誘導期間、およびそれに続くHAP結晶の生成速度から求めた。アニオン性およびカチオン性高分子は濃度依存的に結晶化を阻害した。唯一の例外は、高濃度のポリアクリル酸が存在する場合であった。高濃度のポリアクリル酸はカルシウムイオンと結合することによって沈殿し、HAP結晶核の生成とその成長を促進した。これらの結果は、イオン性高分子と成長するHAP結晶との間に分子間相互作用のはたらくことを示唆する。イオン性高分子存在下で生成したHAP微結晶凝集体中にはそれらの高分子の含まれていることが、赤外分光分析およびX線回折によって明らかになった。これらの結果を踏まえ、ポリアクリル酸存在下でHAPのin situ結晶を行い、HAP/ポリアクリル酸複合体を調製した。複合体の引張り試験および破断面の電子顕微鏡観察の結果、この方法によって合成した複合体は、単純な物理的混合によって作製した複合体に比べ、湿润状態における機械的性質および混合の均一性の点で優れていることが示された。

Photodynamic Effect of Polyethylene Glycol-Modified Fullerene on Tumor

田畑泰彦、村上義幸、筏 義人

Jpn J Cancer Res

88, 1108~1116 (平成9年)

フラーレン(C60)は光照射により活性酸素を産生することから、もしC60をがん組織へ集積できれば、そのがん光線力学的効果が期待できる。C60のがんへのターゲティングのために、水不溶性のC60をポリエチレングリコール(PEG)にて化学修飾し、その水溶性化と分子サイズの増大を試みた。C60-PEG結合体を背部皮下に腫瘍をもつ担がんマウスへ静脈内投与したところ、結合体は正常部位に比較して、より多く、しかも長くがん部位へ集積した。結合体は特異的な臓器集積性は示さず、時間とともに体外へ排泄された。C60-PEG結合体あるいは比較のため市販光増感剤ホトフィリンを担がんマウスへ静脈内投与した後、がん組織を光照射した。その結果、がんの増殖は抑制され、そのがん抑制効果は結合体が優れていた。結合体投与と光照射との組み合わせは、正常皮膚には傷害を与えることなく、その下部のがん組織の壊死を誘発させていることが組織学的考察から明らかとなった。結合体のがん光線力学的効果は、C60投与量および光照射エネルギーの増加とともに増強し、C60投与量424 μ g/kgおよび光照射エネルギー107 J/cm²の場合に、がんの完治は認められた。以上の結果より、C60-PEG結合体はがんががん光線力学的治療のための有望な光増感剤であると考えられる。

Chemical Modification of Recombinant Interleukin 2 by Gelatin Potentiates Antitumor Activation of Lymphocytes and Macrophages in the Murine Model

田畑泰彦、宇野賢津子、村松 繁、岸田綱太郎、筏 義人

PasKen Journal

9, 67~85 (平成9年)

ヒト遺伝子組み替え型インターロイキン2(IL-2)を水溶性カルボジイミドにてゼラチンを化学結合させ、in vivoにおけるがん細胞増殖に対するIL-2の間接効果を評価し

た。クロマトグラフィ実験から、IL-2とゼラチンとは化学的に結合していることがわかった。また、その残存IL-2活性は仕込みの12%であった。IL-2-ゼラチン結合体は、IL-2投与量ならびに活性化時間に点で、遊離IL-2に比べて有意に、脾臓細胞のin vitro抗がん作用を増強した。これらの結合体を、腹腔内にがんをもつ担がんマウスの腹腔内へ投与したところ、遊離IL-2に比較して、そのin vivo抗がん効果は有意に増強した。腹腔あるいは脾臓のマクロファージおよびリンパ球の抗がん活性が有意に高まっていた。以上のことより、IL-2-ゼラチン結合体は、遊離IL-2に比べて、格段に優れた抗がん剤であることがわかった。

Potential Efficacy of Basic Fibroblast Growth Factor Incorporated in Biodegradable

Hydrogels for Skull Bone Regeneration

山田圭介、田畑泰彦、山本一夫、宮本 享、

永田 泉、菊池晴彦、筏 義人

J. Neurosurgery

86, 871~875 (平成9年)

塩基性繊維芽細胞増殖因子(bFGF)を含有した生体内分解吸収性のゼラチンハイドロゲルによるウサギ頭蓋骨欠損部の骨再生について調べた。用いたハイドロゲル(含水率85と98%)は等電点4.9の酸性ゼラチンを化学架橋して作製した。これらのハイドロゲルを凍結乾燥した後、bFGF水溶液を含浸させbFGF含有ゼラチンハイドロゲルを作製した。これらのハイドロゲルを6mm直径の骨欠損部に投与したところ、ハイドロゲルの含水率に関係なく、12週間後には骨欠損は完全に修復されていた。これに対して、bFGFの水溶液投与では骨再生は見られなかった。bFGFを含まない空のハイドロゲルにも骨再生能は認められず、コントロール群と同様に、骨欠損部への線維組織の侵入が見られた。このことは、ハイドロゲルが分解されるため、ハイドロゲルの存在は骨欠損部における骨形成を阻害なかったことを示している。以上のことから、ゼラチンハイドロゲルは頭蓋骨および頭洞欠損部において、骨再生の促進というbFGFの生物作用を有効に引き出すためのマトリックスであると考えられた。

Development of a Dural Substitute from Synthetic Bioabsorbable Polymers

山田圭介, 宮本 享, 永田 泉, 菊池晴彦,
筏 義人, 岩田博夫, 山本一夫

J. Neurosurg

86, 1012~1017 (平成9年)

硬膜代替用の新しい生体内吸収性複合シートを作製し、ラットとウサギを用いて組織学的また機能的評価を行った。この複合シートはポリグリコール酸の不織布を乳酸-カプロラク톤の1:1 共重合体から作製されたフィルムにサンドイッチすることで形成した。これをラットの背部に移植すると24週後には吸収されてなくなった。31匹のウサギに硬膜欠損部位を作製し、この複合シートを埋め込み、2週から26ヶ月後に埋め込み部位の組織学的な検討を行った。感染、脳脊髄液の漏れ、神経的な合併症、脳組織への癒着や石灰化などいずれも見られなかった。また、埋め込み2週間後には、硬膜様の組織の再生が見られ、頭蓋内圧に十分耐えられるようになっていた。以上のことから、新たに作った生体内吸収性複合シートは硬膜代替物として十分に使用できると考える。

Prolongation of the Serum Half-life Period of Superoxide Dismutase by Poly(ethylene Glycol) Modification

中岡竜介, 田畑泰彦, 山岡哲二, 筏 義人

J. Controlled Release

46, 253~261 (平成9年)

スーパーオキシドジスムターゼ(SOD)を分子量の異なるポリエチレングリコール(PEG)にて化学修飾を行い、異なる修飾率をもつSOD-PEG結合体を得た。これらの結合体をマウスの尾静脈内へ投与した後の体内動態を調べた。PEG修飾は、SODの腎臓以外の臓器への分布を変化させることなく、その血中寿命を延長させた。PEGの分子量およびその修飾率はSODの血中半減期にほとんど影響を与えなかった。SODあるいはそのPEG修飾体のPEG換算の見かけの分子量を測定したところ、それらの血中半減期はその分子量に対して同様の依存性を示した。この結果は、血中半減期がそれらの分子サイズによって主として決められていることを示している。

Tumor Accumulation of Poly(Ethylene Glycol) with Different Molecular Weights After Intravenous Injection

村上義幸, 田畑泰彦, 筏 義人

Drug Delivery

4, 23~31 (平成9年)

異なる分子量をもつポリエチレングリコール(PEG)を背部皮下あるいはフットパッドに腫瘍をもつ担がんマウスへ静脈内投与した後の、がん組織集積に与えるPEGの分子量の影響を調べた。PEGは特別な組織特異性はなく、分子量の大きなPEGは、小さなPEGに比較して、より長く血液中に滞留した。PEGの分子量および腫瘍の大きさに関係なく、いずれのPEGも正常部位に比較して、がん部位へより多く集積した。その高いがん集積性は、がんのサイズの増加とともに高まったが、あるサイズで飽和した。このサイズ依存性は、がん組織における血管体積のサイズ依存性とよい一致を示し、PEGのがん組織集積性はがん組織の血管透過性の程度に左右されているようであった。がん組織へ集積したPEGは、正常組織に比べてより長く組織内へ留まっていた。がん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、がん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、もっともよくがん部位に集積したと考えられる。

Electric Charge Influence of Dextran Derivatives on their Tumor Accumulation After Intravenous Injection

田畑泰彦, 村上義幸, 筏 義人

Drug Delivery

4, 213~221 (平成9年)

ジエチルアミノエチルあるいはスルホエチル基を導入したカチオン性あるいはアニオン性のデキストランを作製した。これらのデキストラン誘導体をフットパッドに腫瘍をもつ担がんマウスへ静脈内投与した後の、体内動態およびがん組織集積に与える荷電の影響を調べた。カチオン化は

デキストランの血中半減期を縮め、逆にアニオン化は延長させた。非荷電およびアニオン化デキストランはその分子量の増加とともに、血中半減期は増加したが、カチオン化デキストランは分子量の影響は見られなかった。荷電に種類、導入率、および分子量に関係なく、いずれのデキストラン誘導体も正常部位に比較して、がん部位へより多く集積した。アニオン化の場合とは異なり、その高いがん集積性は、カチオン化の増加とともに弱まる傾向があった。カチオン化はデキストランの肝臓への集積を高め、その結果、がんへの集積が減少したのだろう。以上の結果から、いずれの種類のデキストラン誘導体もがん組織へ集積されやすいことがわかった。しかしその程度は、デキストランの分子量とその荷電に依存していた。

Ex Vivo and In vivo Evaluation of the Blood Compatibility of Surface-Modified Polyurethane Catheters

井上博行, 藤本啓二, 宇山良公, 筏 義人
J. Biomed. Mater. Res.
35, 255-264 (平成9年)

医用グレードのポリウレタン (PU) よりカテーテルチューブを作成し外表面をアクリルアミドとジメチルアクリルアミド (DMAA) で表面グラフト重合をした。グラフト層を染色、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線光電子分光法、タンパク吸着などの方法で調べた。血液適合性の *Ex Vivo* 評価をウサギの頸動脈と静脈間を表面修飾した PU チューブで A-V シャントして行った。表面グラフト密度が $10 \sim 30 \text{ g/cm}^2$ の時 IgG の *In vitro* 吸着量は最低値を示し未処理の場合と比べて血小板吸着はほとんどなかった。血液適合性の *In vivo* 評価はウサギの大腿静脈より下大動脈に PU チューブを埋入し末端を縛って行った。所定時間埋入した後、静脈の切除に先立ってヘパリンで凝結防止してから、静脈とともに取り出し、生理食塩水で置換し静脈を切り開いた。どのチューブの場合でも動脈の閉塞はは見られずまた肺や腎臓に顕著な支障が認められなかった。2週間の埋入で未処理の PU 表面には小さな血液凝固が多くみられたが、DMAA で表面グラフトしたチューブ表面にははるかに少ない数であった。PU 表面の血液適合性を大きさと数に基いて 1 (顕著な血液凝固) から 5 (凝固無し) で評価した場合、未処理 2週間で 3.1、表面グラフト処理 1週間で 4.0、同 2週間で 4.1、同 1ヶ月で 3.5 であった。

Intrathoracic tracheal reconstruction with a collagen-conjugated prosthesis: evaluation of the efficacy of omental wrapping

寺町政美, 奥村典仁, 中村達雄, 山本恭通,
清谷哲也, 滝本行延, 松田品二郎, 筏義人,
清水慶彦

J. Thorac. Cardiovasc. Surg.
113, 701~11 (平成9年)

長さ 5 cm のコラーゲン加工メッシュ製人工気管を用い、24匹の犬の胸部気管再建術を行った。この人工気管への大網による被覆の効果を調べるため、大網の被覆を行ったもの (大網被覆群 $n=14$)、被覆を行わなかったもの (コントロール群 $n=10$) について、気管再建術を行った。全例とも無事な経過をたどり、術後 4週、3、6、12ヶ月に犠牲死させた。コントロール群に比して、大網被覆群では良好な上皮化が観察され、メッシュの露出、気管狭窄などの問題の発生も少なかった。血管造影および再生血管の分析を行った結果、大網被覆群では、4週以内に血管の侵入が始まり、血管形成は 6-12ヶ月以内に最大に達した。しかし、コントロール群では、内皮細胞下層の再血管化は3ヶ月後でも乏しく、血管形成は12ヶ月間継続した。二群の相違は、主に再生した粘膜への血管侵入速度の差に起因すると考えられる。我々の人工気管は、胸郭内気管再建術に安全に用いることができ、大網被覆は気管再建術に伴う問題の発生を抑えることができる有用な方法である。

生体内吸収性合成高分子を用いたシスプラチン・マイクロスフェア胸腔内投与後の血液中、胸水中シスプラチン濃度の検討

池 修, 玄 丞然, 筏 義人,
清水慶彦, 和田洋巳, 人見滋樹
人工臓器

26, 529-533 (平成9年)

Poly glycolic acid-L-lactic acid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週目までの血液中に、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。

Crosslinking of Hyaluronic Acid with Glutaraldehyde

富畑賢司、筏 義人

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

35, 3353~3559 (平成9年)

低含水率で水に溶解しないフィルムを作製するために、グルタルアルデヒドを用いてヒアルロン酸の化学架橋を行った。反応はアセトン-水混合溶液中に未架橋のヒアルロン酸フィルムを浸漬することにより行った。この方法により架橋したフィルムは、37℃のPBS水溶液中での含水率が60wt%とこれまでにない低含水率フィルムとなった。この系での反応では0.01N付近にHClの最適値があった。この反応のメカニズムを明らかにするために、カルボキシ基や水酸基を持つアルギン酸、水酸基のみを持つアミロペクチン、PVAについても同じ反応を行った。反応後いずれも水に不溶性となった。IRスペクトルから、ヒアルロン酸の水酸基が関与したヘミアセタール結合により、分子間の架橋が形成されていることが示唆された。

Hydrophobization of Lysozyme by Genetic Combination with Polyproline at the Carboxyl Terminal

伊藤嘉浩、浜松典生、権 五享、植田充美、田中渥夫、今西幸男

Chem. Lett.

65~66 (平成9年)

遺伝子組換え技術により、リゾチームに両親媒性ポリペプチドのポリプロリンを結合した。鎖長の大きいポリプロリンを結合するほどリゾチームの疎水性が増大した。リゾチームの疎水性が増加するほど、グラム陰性菌に対する抗菌活性が増大した。

Sealing effects of (-)-epigallocatechin gallate on protein kinase C and protein phosphatase 2A

北野勝久、南 基烈、木村俊作、藤本博太、今西幸男

Biophys. Chem.

65, 157~164 (平成9年)

(-)-エピガロカテキンガレート (EGCG) をリン脂質二重層膜に加えると膜構造が乱れるが、その程度が発ガンプロモーターによるタンパク質リシン酸化酵素 (PKC) の活性化をEGCGが阻害する効果に影響することが示された。さらに、EGCGはATPや発ガンプロモーターがPKCに結合するのを抑制して、PKCの活性化を阻害することが見出された。一方、タンパク質リシン酸化エステル分解酵素2A (PP2A) の活性は、発ガンプロモーターによって阻害されるが、EGCGによって回復された。このようにして、EGCGはタンパク質と種々のリガンドの相互作用を妨害することによりPKCやPP2Aの発ガン作用を抑制することが示された。

Nonradioisotope Assay to Examine Adaptability of Nonnatural Amino Acids to the Active Center of Ribosomal A Site

伊藤嘉浩、寺本直純、川相哲也、今西幸男、植田充美、田中渥夫

J. Bioac. and Compat. Polym.

12, 59~64 (平成9年)

放射性同位元素を用いないタンパク質合成の競争的阻害実験により、細網内皮系リボソームの活性中心への非天然アミノ酸の取り込みの可否について調べた。グルタミン酸ベンジルエステルのピューロマイシン誘導体はリボソームによる*in vitro* タンパク質合成を禁止した。このことは、グルタミン酸をベンジルエステル化することによる非天然アミノ酸化は、リボソームのアミノ酸化は、リボソームのアミノ酸取り込み性に著しく影響しないことを示す。

Regulation of Growth and Adhesion of Cultured Cells by Insulin Conjugated with Thermoresponsive Polymers

陳 国平、伊藤嘉浩、今西幸男

Biotechnol. Bioeng.

53, 339~344 (平成9年)

熱応答性ポリマー、N-イソプロピルアクリルアミドとアクリル酸のコポリマー、にインシュリンを結合したものの下限臨界溶解温度 (LCST) は、インシュリンの結合によってはほとんど影響を受けなかった。この熱応答性ポリマーをポリスチレン膜にグラフト化し、さらにインシュリンを結合させた。この複合膜の表面の濡れ性は低温ほど高くなった。固定化インシュリンはフリーインシュリンの10%以下の量で細胞成長促進活性を示し、到達できる最大活性も固定化インシュリンの方が高かった。膜の上で成長した細胞の約半分は降温操作だけで膜から脱着し、回収された細胞は新しい培養皿の中で通常の増殖性を示した。

Enhancement of cell growth on a porous membrane co-immobilized with cell-growth and cell-adhesion factors

伊藤嘉浩、鄭 継、今西幸男

Biomaterials

18,190~202 (平成9年)

多孔性PET膜の表面にフィブロネクチンやポリリシンなどの細胞接着因子とインシュリンを共固定化した。接着因子の固定化により、膜への線維芽細胞の接着は促進され、インシュリンの固定化により、その成長が促進された。両方を共固定化すると、細胞の成長は著しく促進された。フィブロネクチンとポリリシンの細胞接着活性の間には著しい差は見られなかった。固定化されたインシュリンが膜から遊離して細胞成長を促進するのではないことも確かめられた。

Enhancement of artificial juxtacrine stimulation of insulin by co-immobilization with adhesion factors

李 勁松、伊藤嘉浩、鄭 継、高橋 隆、今西幸男

J. Biomed. Mater. Res.

37,190~197 (平成9年)

フィブロネクチンやポリアリルアミンなどの細胞接着因子とインシュリンをPMMA膜に共固定化し、その上でヒトインシュリンレセプターを過剰発現させたハムスター卵巣細胞を培養した。固定化インシュリンはフリーインシュリンの10%以下の濃度で細胞成長を促進し、最大活性は固定化インシュリンの方が大きかった。しかも、接着因子の共固定化は細胞増殖作用を著しく加速した。フリーインシュリンによるレセプターのリン酸化は、迅速に最高値に達したが、ただちに終息した。一方、固定化インシュリンの場合には、長時間かけてリン酸化が起り、リン酸化はフリーインシュリンの場合より長く続いた。このことが、成長と接着因子の共固定化による細胞増殖効果の増大の原因と考えられる。

In Vitro Selection of a DNA Ligand that Selectively Binds to the Anticancer Agent Methotrexate

伊藤嘉浩、鈴木秋徳、川添直輝、今西幸男

Bull. Chem. Soc. Jpn.

70,695~698 (平成9年)

In vitro 選別法を用いて、抗ガン剤のメトトレキサートに選択的に結合するDNAを選び分けた。ランダムな配列をもつ一群の単鎖DNAをメトトレキサートを固定化したアガロースゲルとともに培養し、ゲルに捕捉されたDNAを集めてPCR法で増幅した。この過程を6回繰り返した。選別されたDNAをクローン化したところ、2個の共通した塩基配列を含むことがわかった。そのうちの一種はメトトレキサート固定化ゲルに選択的に結合し、葉酸を厳密に識別した。UV分光法により、結合実験に用いた緩衝液中と、溶出実験に用いた純水

中とで、DNAのコンホメーションが異なることが示された。

Enhancement of the Mitogenic Effect by Artificial Juxtacrine Stimulation Using Immobilized EGF

伊藤嘉浩、李 勁松、高橋 隆、今西幸男、岡林克典、Yoshiaki Kido、春日雅人

J. Biochem.

121,514~520 (平成9年)

上皮成長因子(EGF)を水溶性ポリアクリル酸や水不溶のPMMAに固定化した(EGF-PAA,EGF-PMMA)。EGF-PMMAはフリーEGFの5%~10%の量でEGFレセプターを過剰発現させたハムスター卵巣細胞のDNA合成を促進した。さらに、EGF-PMMAによる最大活性は、フリーEGFやEGF-PAAによって得られる最大活性より大きかった。EGFレセプターの自己リン酸化酵素の活性化に関しては、EGF-PMMAの作用はEGFやEGF-PAAより遅れて始まるが、長く続くことが示された。EGF-PMMAは、EGFやEGF-PAAと異なり、レセプターの内在化を誘起しないことが明らかになった。したがってPMMA膜に固定化されたEGFによる細胞培養は、膜結合性成長因子による細胞の「ジャクスタクリン」刺激研究のモデルシステムを表している。

Photoimmobilization of Sulfated Hyaluronic Acid for Antithrombogenicity

陳 国平、伊藤嘉浩、今西幸男
Agnese Magnani, Stefania Lamponi,
Rolando Barbucci

Bioconj. Chem.

8,730~734 (平成9年)

抗凝血性を有する高分子、硫酸化ヒアルロン酸を光リソグラフィにより一定のパターンをとらせながらPET膜に固定化した。マイクロパターンングをブリーアントグリーンによる染色によって確認した。硫酸化ヒアルロン酸が固定化された領域には血小板は粘着せず、血液凝固を著しく抑制した。

Mitogenic Activities of Water-Soluble and -Insoluble Insulin Conjugates

陳 国平、伊藤嘉浩、今西幸男

Bioconj. Chem.

8,106~110 (平成9年)

インシュリンをポリオキシエチレンに結合した水溶性単官能共役体は細胞増殖活性が低かった。インシュリンをポリアクリル酸に結合した水溶性多官能共役体はフリーインシュリンよりも細胞増殖活性が大きくなった。ポリアクリル酸をグラフト化したポリスチレン膜にインシュリンを固定化した水溶性多官能共役体は、フリーインシュリンや水溶性インシュリン共役体

よりも低い濃度で細胞増殖効果を示した。水不溶性多官能インシュリン共役体がフリーインシュリンや水溶性共役体より高い最大増殖効果を示したことは、細胞に内在化せずに長期間にわたって増殖促進効果を発揮するためであることを示唆するものである。

Patterned artificial juxtacrine stimulation of cells by covalently immobilized insulin

伊藤嘉浩、近藤哲司、陳 国平、今西幸男
FEBS Lett.

403,159~162 (平成9年)

インシュリンを一定のパターンにしたがって固定化したPET膜の存在下で、ヒトインシュリンセブターを過剰発現したハムスター卵巣細胞を培養したところ、固定化インシュリンは細胞の接着には関係なく情報伝達タンパク質のチロシン残基のリン酸化による情報伝達を促進した。さらに、固定化インシュリンの上でのみ、細胞は無血清で培養された。この微細加工技術は固定化生体情報分子の作用機構の研究だけでなく、新しい組織工学材料の作成にとっても有用である。

Imaging of a pH-sensitive polymer brush on a porous membrane using atomic force microscopy in aqueous solution

伊藤嘉浩、朴 庸淳、今西幸男
Macromol. Rapid Commun.
18,221~224 (平成9年)

グロー放電法を用いて、微小多孔性のポリカーボネート膜にポリメタクリル酸をグラフト化した。原子間力顕微鏡を用いる測定の結果、低いpH領域ではグラフト鎖がプロトン化されて収縮し孔を開くのに対し、高いpH領域ではイオン化したグラフト鎖が伸張して孔を塞ぐことが示された。その結果、グラフト膜を通しての水の透過速度は低いpH領域で大きく、高いpH領域で小さくなった。

Bactericidal activity of human lysozymes carrying various lengths of polyproline chain at the C-terminus

伊藤嘉浩、権 五亭、植田充美、
田中渥夫、今西幸男
FEBS Lett.
415,285~288 (平成9年)

遺伝子組換え技術を用いて、ヒトリゾチームのC末端に両親媒性ポリペプチドのポリプロリンを結合した。ポリプロリンの鎖長が大きくなるにつれてリゾチームの疎水性が増加した。変異リゾチームの加水分解触媒活性はポリプロピレンが長くなると低下したが、変異リゾチームは野性リゾチームが無効なグラム陰性菌に対しても抗菌活性を示し、抗菌活性は変異リゾチームの疎水性とともに増大した。大腸菌リン脂質のリ

ポソームを用いる実験によると、変異リゾチームはバリノマイシンによって誘起された膜電位を消去することと、その効果が変異リゾチームの疎水性とともに大きくなることが示された。変異リゾチームの疎水性が大きくなると、リゾチームと細胞外膜との相互作用が強まり、細胞内膜まで進入することによって抗菌活性を発揮すると考えられる。

Photo-immobilization of epidermal growth factor enhances its mitogenic effect by artificial juxtacrine signaling

陳 国平、伊藤嘉浩、今西幸男
Biochim. Biophys. Acta,
1358,200~208 (平成9年)

アジド安息香酸を結合した光反応性の上皮成長因子(EGF)を合成し、光照射によりポリスチレン製培養皿の井戸に固定化した。光固定化EGFはフリーのEGFや光反応性EGF誘導体よりも低い濃度で接着依存性細胞の増殖促進効果を示した。さらに、光固定化EGFの上で増殖した細胞においてのみ、情報伝達の起こることがホスホチロシン残基の抗体染色法によって確認された。光固定化法は、成長因子を結合する足場のない人工マトリックスに成長因子を固定する一般的な方法であり、情報伝達機構の研究や新しい無血清培養系や組織工学材料の発展にとって有用な技術である。

pH-Responsive Release from Polypeptide Microcapsules

Tongjit Kidchob, 木村俊作、今西幸男
J. Appl. Polym. Sci.
63,453~458 (平成9年)

PGM(21)-b-PS(19)から成るマイクロカプセルの表面を部分的にケン化してカルボキシル基を生成させた。この修飾マイクロカプセルにFITC-デキストランを内包させ、懸濁液のpHを3.0から7.5に上昇すると、カルボキシル基のイオン化に伴い、水和が増大し、放出が速くなった。

Thermoresponsive release from poly (L-lactic acid) microcapsules containing poly(N-isopropylacrylamide)

J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2
Tongjit Kidchob, 木村俊作、今西幸男
2195~2199 (平成9年)

ポリ(L-乳酸)(PLLA)マイクロカプセルをN-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAAm)の水溶液中に浸漬した後、ラジカル重合を行い、浸漬時間に応じた充填度で内部にPNIPAAmが充填されたマイクロカプセルを作成した。一方、PLLAマイクロカプセルの内部にPNIPAAmの水溶液を充たしておき、それを重合させた後、W/O/Wエマルジョンを蒸発させることによって、内部を完全にPNIPAAmで満たしたPLLAマイクロカプセルを調製した。カプセルに内包したデキストランの放出は、PNIPAAmのLCSTより高い温度では速く、低い温度ではほとんど起こらなくなった。

pH-Sensitive Gating by Conformational Change of a Polypeptide Brush Grafted onto a Porous Polymer Membrane

伊藤嘉浩, 落合 康, 朴 庸淳, 今西幸男

J. Am. Chem. Soc.

119,1619~1623 (平成9年)

多孔性ポリ四フッ化エチレン膜の表面にポリグルタミン酸をグラフト化した。この膜の水透過性は、高いpH領域ではコイル状態のグラフト鎖が膜の孔を塞ぐため低下し、低いpH領域ではらせん状グラフト鎖が孔を開くため増大した。透過速度はグラフト鎖の長さや密度、およびイオン強度によって影響された。

Visualization of Critical pH-Controlled Gating of a Porous Membrane Grafted with Polyelectrolyte Brushes

伊藤嘉浩, 朴 庸淳, 今西幸男

J. Am. Chem. Soc.

119,2739~2740 (平成9年)

直孔性ポリカーボネート膜の表面にポリメタクリル酸をグラフト化した。この膜の水透過性は低いpH領域で大きく、中性条件下ではほとんどゼロになった。原子間力顕微鏡を用いて水中での膜の孔の形状を調べた。pH2ではポリマーグラフト鎖が収縮し、孔が開くのに対し、pH7ではグラフト鎖が伸張して孔を閉じることがわかった。この孔の開閉が水透過性のpH依存性と平行関係にあることが示された。

Patterned Immobilization of Thermoresponsive Polymer

伊藤嘉浩, 陳 国平, 関 燕清, 今西幸男

Langmuir

13,2756~2759 (平成9年)

光リソグラフィの方法で、熱応答性ポリマーポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)をポリスチレン膜の表面に一定パターンにしたがって固定化した。マイクロパターン状固定化は、37℃においては位相差顕微鏡によって明瞭に観察された。しかし、低温においては固定化ポリマーの水和が進み、パターンは消失した。マイクロパターン状表面を有するポリスチレン膜上で線維芽細胞を培養したところ固定化ポリマー上で増殖した細胞だけが降温によって選択的に脱着した。

Oxidoreduction-Sensitive Control of Water Permeation through a Polymer Brushes-Grafted Porous Membrane

伊藤嘉浩, 西 修吾, 朴 庸淳, 今西幸男

Macromolecules

30,5856~5859 (平成9年)

酸化還元反応可能なポリマー、ポリ[3-カルバモイル-1-(*p*-ビニルベンジル)ピリジニウムクロリド](PCVPC)、を多孔性ポリマー膜(オムニポア膜)にグラフト化した。酸化状態でPCVPCグラフト鎖は水溶性で伸張して膜の孔を塞ぎ透水性を低下させた。一

方、還元状態では、PCVPCグラフト鎖は中性で水不溶性となり、膜の透水性を高めた。高いイオン強度条件下では、酸化還元反応に伴う透水性の変化は可逆的で、再現性があった。

Micropattern Immobilization of a pH-Sensitive Polymer

陳 国平, 伊藤嘉浩, 今西幸男

Macromolecules

30,7001~7003 (平成9年)

光リソグラフィの方法で、ポリアクリル酸をポリスチレン膜の表面に一定パターンにしたがって固定化した。パターン状固定化はカチオン性染料による染色によって確認された。原子間力顕微鏡を用いて固定化ポリマーゲルの水溶液中での形状を調べたところ、pH10において膨潤し、pH2において脱膨潤することが示された。固定化ポリマーゲルの断面積はpH10においてpH2の場合の1.92倍になることが示された。

Photoenergy Migration and Hole Transfer in a Bilayer Membrane Composed of Amphiphilic Compounds Carrying an *N*-Ethylcarbazolyl Group

森田智行, 木村俊作, 今西幸男

J. Phys. Chem. B.

101,4536~4538 (平成9年)

N-エチルカルバゾリル基をもつ両親媒性化合物(5Cz18)の二分子膜での光エネルギー移動とホール移動を研究した。光エネルギーは二分子膜に混合したテレフタル酸ジオクタデシルアミドによる*N*-エチルカルバゾリル(Ecz)基の蛍光消光によって評価した。消光実験データは、Ecz基間のエネルギー移動の回数を、相転移温度以下で360回、以上で113回とすることによってシミュレートできた。膜のEcz基は二光子励起によりラジカルカチオン(正孔)を生じた。5Cz18のカチオンの二分子膜中での寿命は、相転移温度以上で40 μ sであった。寿命は相転移温度以下の温度や、膜中の発色基濃度を下げると長くなり、ホール移動の速度は膜中での5Cz18の側方拡散と同程度であると考えられた。

Bioassay Using a Labeled Oligonucleotide Obtained by *in Vitro* Selection

川添直輝, 伊藤嘉浩, 今西幸男

Biotechnol. Prog.

13,873~874 (平成9年)

in vitro 選別法によって得たDNAを用いる新規な分析システムについて報告する。標的分子のリアクティブグリーン19(RG19)に選択的に結合するDNAアプタマーをフルオレッセインでラベルした。ラベル化DNAのRG19に対する結合親和性はラベルしないDNAの親和性と同じであった。ラベル化DNAとRG19固定化ゲルを用いて、RG19濃度の半定量的分析を行った。

pH-Controlled Gating of a Porous Glass Filter by Surface Grafting of Polyelectrolyte Brushes

朴 庸淳, 伊藤嘉浩, 今西幸男
Chem. Mater.

9,2755~2758 (平成9年)

多孔性ガラスフィルターにポリアクリル酸(PAA)をグラフト化した。PAA-グラフト化ガラスフィルターの水透過性は、低pH領域で大きく、高pH領域で小さかった。このpH依存型透過は、低pH領域でグラフト鎖が収縮して孔を開き、高pH領域では伸張して孔を塞ぐためと説明された。水/アセトン混合物の透過においても同様のpH依存性が観測された。PAA-グラフト化ガラスフィルターは高分子フィルターよりも有機液体の透過に際して安定であることが示された。

Ion-Channel Activity of Hydrophobic α -Helical Peptide Arranged in a Bundle Structure

木村俊作, 上田寛樹, 今西幸男
Peptide Chem.

429~432 (平成9年)

2本あるいは3本の疎水性 α ヘリックス鎖を基板に結合して、ヘリックスバンドル構造を構築した。さらに、親水性のポリサルコシン鎖を結合することによってヘリックスバンドルペプチドを水に可溶とした。疎水性ヘリックス鎖を3本結合したペプチドは、1本あるいは2本だけ結合したものよりも低い濃度でイオンチャンネルを形成することを見出した。

Functionality of Polypeptide by Induction of Specific Tertiary Structure

今西幸男, 木村俊作, 上田寛樹, 森田智行
J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.
34,2073~2084 (平成9年)

二通りの方法で、新規な機能を発現するペプチド分子の規則的集合体を調製した。一つは2本あるいは3本の疎水性 α ヘリックスペプチドをタイ分子に結合したヘリックスバンドル構造である。この構造は、単鎖ペプチドより低い濃度で脂質膜にイオンチャンネルを形成した。もう一つは、発色基を有する両親媒性ペプチド分子の2次元集合体である。この集合体は、有効な光エネルギー捕集体であり、光電子を発生し、シクロクロムCを還元した。

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミドを組み込んだマイクロカプセルからの温度応答性放出制御

Tongjit Kidchob, 木村俊作, 今西幸男

『高分子論文集』

55,192~199 (平成10年)

生分解性のポリペプチドマイクロカプセルに温度応答性ポリマーであるポリ(N-イソプロピルアクリルア

ミド)(PNIPAAm)を表面グラフトすると負の温度応答性を示す薬剤放出が起こり、PNIPAAmゲルを内部に充填すると正の温度応答性を示す薬剤放出が起こることを見いだした。

複合科学としての物質創成科学の展望

今西幸男

21世紀に向けての産官学連携戦略

化学工業日報社

205~216 (平成9年)

先端科学技術の発展を支える物質創成科学の意義と内容について述べ、物質創成科学の展開における産官学の協力のあり方について述べている。

高分子の結晶化誘導期間における秩序形成

今井正幸, 梶 慶輔

固体物理

32, 449~458 (平成9年)

ポリエチレンテレフタレートガラス状態からの結晶化誘導期について、小角X線散乱等の方法を用い詳細に研究を進めた。その結果、結晶化誘導期において、スピノーダル分解型の相分離が進行していることが明らかとなった。さらに、偏光消光散乱測定より誘導期において分子鎖の平行化による配向ゆらぎが生じ、それに誘起されて相分離が進行していることが分かった。この分子鎖の平行配向化は上井の液晶化の理論により解釈することができる。本稿ではこれらの実験的成果について詳細に解説すると共に、上井の理論についても述べ、実験事実に対する理論的基礎も解説した。

高分子の結晶化誘導期のダイナミクス

梶 慶輔, 今井正幸

高分子

46, 765~771 (平成9年)

高分子の結晶化過程についてはまだ不明な点が多く残されている。特に結晶化誘導期については全くといってよいほど研究がなされていなかった。著者たちは、ポリエチレンテレフタレートガラス結晶化誘導期における構造形成について小角X線散乱等の方法を用い詳細に調べたが、それによると誘導期においては分子鎖の平行配向化に誘起されるスピノーダル分解型の相分離が起こり密度の高い相と低い相に相分離する。そして密度の高い相のサイズがある大きさを越えるとはじめて結晶核生成が始まることが明らかとなった。さらに熔融状態からの結晶についても同様な相分離が起きるが、ガラス結晶化の場合に比べて特性長が著しく大きくなることが小角X線散乱および偏光顕微鏡観測より示された。本稿ではこれらの成果について詳細に解説した。

ミセルモデルからふさ状ミセルモデルへ

野村春治、梶 慶輔
繊維学会誌

53, 129~131 (平成9年)

繊維構造の解明に関する研究の歴史を実験事実とそのモデル図との関連を基に解説した。特に本稿では天然セルロースに関する実験事実を中心にして、初期からふさ状ミセルモデルまでの歴史を解説した。

ふさ状ミセル・マイクロフィブリルモデルからシシカバブモデルへ

梶 慶輔
繊維学会誌

53, 132~136 (平成9年)

天然セルロース繊維についての研究より、繊維構造として「ふさ状ミセル構造モデル」が結論されたが、合成繊維の構造はこれとは異なるものである。本稿では合成繊維の構造研究の歴史について実験事実とモデル図との関連を基に解説した。すなわち、長周期の発見に基づいた「ふさ状ミセル・マイクロフィブリルモデル」、小角X線散乱図形の特徴に基づいた「バラクリスタル層構造モデル」、繊維強度を考慮した「折りたたみ鎖マイクロフィブリルモデル」について記述し、現在は「シシカバブ構造モデル」が最も有力であることを示した。

Inelastic Neutron Scattering Study of Low-Energy Excitations in Vapor-Deposited Glassy Polypropylene

山室 修、筑紫 格、松尾隆祐、
武田 清、金谷利治、梶 慶輔
J. Chem. Phys.

105, 2997~3002 (平成9年)

プロピレン分子を気体蒸着法によりガラス化し、その低エネルギーの振動モードを非弾性中性子散乱法で調べた。3meV付近のエネルギーにボソニックピークと呼ばれる非晶物質特有の励起が観測された。中性子のデータと比熱のデータを用い、振動状態密度の絶対値を評価し、蒸着ガラスでは1分子あたりの振動モードの数が1.64であるのに対し、アニールした試料では1.34となることを明らかにした。また、ボソニックピークの励起エネルギーが分子量に系統的に依存することから、ボソニックピークに関する励起が分子全体の運動に関係していることが示唆された。

Onset of the Fast Process in Amorphous Polypropylene As Detected by Quasielastic Neutron Scattering and Electron Spin Resonance Techniques

金谷利治、梶 慶輔、J. Bartos、M. Klimova
Macromolecules

30, 1101~1104 (平成9年)

ほとんどあらゆる非晶高分子にピコ秒の特性時間を持

つ速い過程と呼ばれる緩和運動が存在する。側鎖を持たない高分子ではガラス転移温度より約50K低いVogel-Fulcher温度から速い過程は出現するため、ガラス転移の前駆現象と考えられている。本研究ではアモルファス・ポリプロピレンについてこの速い過程の出現温度を準弾性中性子散乱と電子スピン共鳴法を用いて調べ、小さいメチル側鎖を持つポリプロピレンにおいても速い過程がガラス転移の前駆現象として、Vogel-Fulcher温度より出現することを明らかにした。

Low Energy Excitations in Simple Molecular Glasses

山室 修、筑紫 格、松尾隆祐、
武田 清、金谷利治、梶 慶輔
Prog. Theor. Phys. Suppl.
126, 93~96 (平成9年)

種々の単純な分子性ガラスの低エネルギー励起モードについて非弾性中性子散乱と比熱測定により調べた。低エネルギーモード(ボソニックピーク)の励起エネルギー及び励起の大きさは分子量と構造に依存した。その結果より低エネルギーモードは分子全体の運動と関係していることが示唆された。

Free Volume and Microscopic Dynamics in Amorphous Polymers

J. Bartos, J. Kristiak, 金谷利治
Physica B
234/236, 435~436 (平成9年)

種々のエラストマーについて陽電子消滅法を用い、自由体積の温度変化を測定した。同時に準弾性中性子散乱法により平均自乗変位の温度変化を測定したところ、自由体積の増大はピコ秒領域の速い分子運動と直接かわっていることが明らかとなった。

Free Volume Microstructure and Its Relation to the Chain Dynamics in cis-1,4-Polybutadiene As Seen by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy

J. Bartos, P. Bandzuch, O. Sausa,
K. Kristiakova, J. Kristiak,
金谷利治, W. Jinninger
Macromolecules
30, 6906~6912 (平成9年)

シス-1,4-ポリブタジエンについて、自由体積の温度変化を陽電子消滅寿命分光法により詳細に調べた。その結果、ガラス転移温度より約50K低いVogel-Fulcher温度において、自由体積孔の数濃度が変化し、ガラス転移の前駆的現象が直接観測された。これは今までに、準弾性中性子散乱において観測されている速い過程の出現温度に対応しており、ピコ秒の時間領域の運動がガラス転移と強く関連していることが分かった。

高分子ガラスおよびガラス転移のダイナミックス
金谷利治
Molecular Electronics & Bioelectronics
8, 2~16 (平成9年)

ガラス状態およびガラス転移近傍でのダイナミックスに関する研究は近年非常に精力的に行われ、分子レベルからの理解が急速に深まってきている。本報告では、その最近の進歩について解説した。

巨大分子の緩慢な運動

金谷利治
RADIOISOTOPES
46, 317~321 (平成9年)

高い分解能を持つ中性子スピンエコー分光器を用いて明らかにされた高分子のスローダイナミックスに関する実験的成果について解説した。

High Energy-Resolution Spectrometer
LAM-80ET

金谷利治、柴田 薫、池田 進
Neutron News
8, 34~37 (平成9年)

マイカ結晶を用いたエネルギー分析鏡を持つ高エネルギー分解能中性子分光器を高エネルギー物理学研究所のパルス中性子源に建設した。その分光器の性能および得られた実験成果について解説した。

中性子回折・散乱、非弾性散乱

金谷利治、和泉義信
新高分子実験学
6(2), 333~351 (平成9年)

非弾性中性子散乱実験に関する基礎理論、実験技術、データ解析、応用例について記述した。

中性子回折・散乱、準弾性散乱

金谷利治、和泉義信
新高分子実験学
6(2), 351~357 (平成9年)

準弾性中性子散乱実験に関する基礎理論、実験技術、データ解析、応用例について記述した。

高分子ガラス状態の低温比熱異常と低エネルギー励起—高分子の中性子非弾性散乱法—

金谷 利治
高分子加工
46, 40~43 (平成9年)

非晶物質においては1K以下と10~20K付近に結晶物質に比べ過剰な比熱が観測される。過剰比熱の中身である過剰励起について非弾性中性子散乱法により直接調べた結果、10~20付近の過剰比熱に対応して2~3meVに過剰な励起が存在することが明らかとなった。また、小角・中角中性子散乱で調べたところ10~30Åの大き

さを持つ中距離構造がその構造的起源であることが示唆された。

Electrostatic Persistence Length of NaPSS
Polyelectrolytes Determined by a Zero Average
Contrast SANS Technique

西田幸次、浦川 宏、梶 慶輔,
B. Gabrys, J. S. Higgins
Polymer
38, 6083~6085 (平成9年)

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) の電気的持続長を溶媒のイオン強度の関数として測定した。用いた手法は、ゼロ平均コントラスト法 (ZAC) を応用した中性子小角散乱 (SANS) である。ZACという技法は、溶質 (NaPSS) の散乱長密度と溶媒 (水) の散乱長密度とを巧妙に調節することにより、分子間構造因子 (S_q) の影響を受けない一分子からのみの散乱関数 (S_q) が得られるというものである。その意味でZACを満たす条件は「光学的θ状態」とよばれる。この新しい手法を用い、従来報告されているより広いイオン強度の範囲に対して電気的持続長の測定を行なった。その結果、測定したイオン強度の範囲内で電気的持続長は、イオン強度の1/2乗に比例することが判った。

Non-Gaussian Parameter and Heterogeneity of
Amorphous Polymers

金谷利治、筑紫 格、梶 慶輔
Prog. Theor. Phys. Suppl.
126, 133~140 (平成9年)

中性子散乱において測定される非干渉性弾性散乱強度の散乱ベクトル依存性は通常ガウス近似により記述されるが、アモルファス物質ではその動的不均一性のために近似が破れる。このガウスの挙動からのずれを評価することにより動的不均一性の目安である平均自乗変位の分布を求め、分布の幅がアモルファス高分子のフラジリティ指標と相関していることを示した。

Chemistry of Epoxidized Natural Rubber with Amine
Compounds

梅谷信三、Azanam S. Hashim
Proceedings of the International Workshop on Green
Polymers - Reevaluation of Natural Polymers,
Indonesian Polymer Association (IPA)
109 ~ 134 (平成9年)

天然ゴム誘導体の一つであるエポキシ化天然ゴム (ENR) とアミン化合物の反応について概説した。ENR中のエポキシ基は反応性が低い、強塩基性のモノアミン、ジアミンとの反応が可能で、ENRの架橋反応への応用、架橋体の物性について述べた。

分子ブラシ

鞠谷信三
化学と工業

50, 71 (平成9年)

ポリスチレンの片末端にメタクリル基を有するマクロモノマーの重合により得られたポリ(マクロモノマー)が、分子ブラシとも言ふべき形態をとり、屈曲性高分子鎖から成る多分岐ポリスチレンが液晶性を示すことを報告した論文の紹介。

総論 — メタロセン重合ポリオレフィン新しいゴムになるか？

鞠谷信三
日本ゴム協会誌
70, 62 ~ 68 (平成9年)

メタロセン触媒により合成されるポリエチレン、ポリプロピレン、そして数種のコポリマーが、新しい熱可塑性あるいは架橋型エラストマーとして大きな可能性を有していることを論じた。

Effect of catalyst on *in situ* silica reinforcement of styrene-butadiene rubber vulcanizate by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane

池田裕子、田中 昭
J. Mater. Chem.

7, 455 ~ 458 (平成9年)

スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)架橋体をテトラエキトキシラン(TEOS)で膨潤させ、酸あるいは塩基触媒によりTEOSのゾル-ゲル反応を行った。シリカ粒子をSBRに充てんするためには酸は有効ではなかった。これは有機アミンを塩基として用いた方が、SBR内部まで触媒が拡散できるためである。

Effect of Processing Additives on Carbon Black Dispersion and Grip Property of High-performance Tire Tread Compound

滝野寛志、岩間 敏、山田慶男、鞠谷信三
Rubber Chem. Technol.

70, 15 ~ 21 (平成9年)

タイヤ用カーボンブラック配合のゴムには多くの加工助剤が添加される。特にタイヤのトレッド部の路面グリップ性能に着目し、種々の加工助剤の加工性とグリップに与える効果を調べた。これら助剤の役割の中心はカーボンブラックの分散に影響することであり、グリップ力は配合ゴムの粘弾性特性、特に動的損失と相関することを明らかにした。

材料設計における精密制御

鞠谷信三
海外高分子研究

43, 100 ~ 101 (平成9年)

設計の概念を材料に適用し、分子設計、高次構造設計、配合設計、加工設計を解説した。高機能・高性能発現のためには各設計における精密制御が重要であることを強調している。

Reinforcement of styrene-butadiene rubber vulcanizate by *in situ* silica prepared by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane

池田裕子、田中昭、鞠谷信三
J. Mater. Chem.

7, 1497 ~ 1503 (平成9年)

テトラエトキシラン(TEOS)のゾル-ゲル反応により、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)架橋体への*in situ*シリカ充てんを行った。ゾル-ゲル反応でTEOS単体と、TEOSとテトラヒドロフラン混合物で膨潤させる場合を比較検討した。いずれの方法においても*in situ*シリカはSBRに対して優れた補強性フィラーとなることを示した。

Dynamic Mechanical Properties and Morphology of Silica-Reinforced Butadiene Rubber by the Sol-Gel Process

杉谷信、寺川克美、宮本芳明、伴野誠二、
池田裕子、鞠谷信三

Kautsch. Gummi Kunst.
50, 538 ~ 543 (平成9年)

ゾル-ゲル反応を利用して*in situ*法でシリカを充てんしたブタジエンゴムの動的損失は、シリカ充てん量が增大しても一定値を保ち低発熱性であった。この結果は*in situ*シリカの極めて良好な分散性に基づくものと推定した。

Comb-shaped High Molecular Weight Polyether Consisting of Oxyethylene Units for Polymer Solid Electrolyte

池田裕子、舩井宏和、庄治茂、坂下尚彦、
的場康夫、鞠谷信三

Polym. Int.

43, 269 ~ 273 (平成9年)

エチレンオキシド(EO)とジ(オキシエチレン)セグメント置換基を有するEOとの共重合により、高分子量多分岐PEOを合成した。アモルファス化されたこのPEOは過塩素酸リチウムのドーブにより、高イオン伝導体となり、リチウムイオン電池用の固体電解質として有望であることが判った。

In situ formed silica particles in rubber vulcanizate by the sol-gel method

池田裕子、鞠谷信三
Polymer

38, 4417 ~ 4423 (平成9年)

ゾル-ゲル法により、ブタジエンゴム(BR)架橋中でシリカ粒子を生成させた。得られた*in situ*補強BR架橋体では、シリカを物理的に混合させて得られた通常のBR架橋体よりも、優れた機械的特性を示した。透過型電子顕微鏡観察から、*in situ*シリカは架橋体全体に均一に分散し、かつその粒子径は架橋体の網目鎖濃度の関数であった。

Viscoelastic Properties of Elastomers and Tire Wet Skid Resistance

滝野寛志、中山倫一、山田慶男、鞠谷信三、松尾達樹
Rubber Chem. Technol.
70, 584 ~ 594 (平成9年)

自動車タイヤのウェットスキッド抵抗は車の安全性にとって極めて重要な特性である。ウェットスキッド抵抗の簡便な測定法を提案し、タイヤ用ゴムの粘弾性特性との相関を、多種のゴムについて検討した。動的損失の温度分散におけるピーク値との相関が、多くのポリマーについて認められた。

Uniaxial Elongation of Deswollen Polydimethylsiloxane Networks with Supercoiled Structure

浦山健治、鞠谷信三
Polymer
38, 955 ~ 962 (平成9年)

高分子鎖を溶液中で架橋し、生成したゲルから溶媒を取り除いて作製される脱膨潤ゲルの力学特性を調べた。高分子鎖としてポリジメチルシロキサン(PDMS)を用い、PDMSをトルエン中で末端架橋した。脱膨潤ゲルの弾性率の濃度依存性、および応力-ひずみ挙動の解析より、網目鎖がガウス鎖よりも密なコンフォメーション(supercoil)を有していることが示唆された。また、低濃度で作製された脱膨潤ゲルは、20倍にも達する著しい高伸長性を示した。この高伸長性は、希釈状態における架橋により、破断の原因となる網目中にトラップされた絡み合いの数が低減されていること、および脱膨潤時のゲルの大きな体積減少に伴って、未変形時の網目鎖の両末端間距離が縮められていることによると考えられる。この考察に基づいて算出された破断伸びの理論値は実験値とよく一致した。

GPC Analysis of Polymer Network Formation 2. Bifunctional PPG Prepolymer/Crosslinker System

木寺昭認、東良敏弘、池田裕子、浦山健治、鞠谷信三
Polym. Bull.
38, 461 ~ 468 (平成9年)

2官能性の一次高分子鎖と多官能性低分子架橋剤間のゲル化反応の進行に伴う系中のクラスターの成長過程をGPCによって調べた。反応度を変数として種々の反応度におけるクラスターのサイズ分布を調べ、Flory-Stockmayerの古典ゲル化理論に基づいて計算された理論クロマトグラムと比較

した。低い反応度の実験クロマトグラムは理論の予測とよく一致したが、反応度が高くなると理論が予測するよりも大きな流体力学半径のクラスターが形成されてくることがわかった。この理論予測と実験結果の差異は、反応度が高くなると理論では無視されている架橋剤の官能基周辺の立体障害が反応に及ぼす効果が顕著になり、高度の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されるためと考えられる。

Thermal and IR-Dichroic Properties of Side-Chain Type Liquid-Crystalline Elastomers

池田裕子、米澤賢輝、浦山健治、鞠谷信三
Polymer
38, 3229 ~ 3235 (平成9年)

側鎖にメソゲンをもつポリ(シロキサン)の架橋反応により液晶性エラストマー(LCE)を合成した。LCEの一軸伸長によるメソゲンの配向を赤外二色比測定により評価した。伸長によりメソゲンは伸長に対して直角方向に配向し、配向度は変形により増加するが、約70%伸長で一定値をとった。この配向度の伸長の依存性は、架橋度や主鎖とメソゲンをつなぐスペーサーの長さに依らず、メソゲン間の相互作用が重要であることを示唆している。

Equilibrium Swelling and Elastic Modulus of End-linked Poly(dimethylsiloxane) Networks in Theta Solvent

河村幸伸、浦山健治、鞠谷信三
Nihon Reorogi Gakkaishi
25, 195 ~ 196 (平成9年)

末端架橋法で作製されたポリジメチルシロキサン(PDMS)網目をPDMSのシート溶媒であるメチルエチルケトン中で膨潤させ、平衡膨潤度および弾性率を作製時のPDMS濃度の関数として調べた。得られた実験結果は、良溶媒中での場合と同じく修正アフィンモデルの理論予測とよく一致し、膨潤時に架橋点がアフィン変位するという描像が妥当であることが示唆された。

Formation Process of End-linked Networks by Gel Permeation Chromatography

浦山健治、鞠谷信三、山本美和、池田裕子、木寺昭認
J. Chem. Soc., Faraday Trans.
93, 3689 ~ 3693 (平成9年)

両末端に官能基をもつ一次高分子鎖が3官能性の低分子架橋剤で末端架橋され、系がゲル化していく過程をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって調べた。また、任意の反応度における系中に存在する様々な構造およびサイズを有するクラスターの回転半径の分布を、樹木近似に基づいたFlory-Stockmayerの古典理論およびガウス統計を用いて計

算した。実験結果と理論分布を比較すると、低反応度では一致の程度は良好であるが、高反応度では理論予測よりも大きな流体力学的半径を有するクラスターが形成されていることがわかった。理論では、各官能基の反応性は系全体の反応の進行度にかかわらず一定とされているが、実際は反応の進行度が高くなると官能基周りの立体障害によって反応性が低下していることが予測される。理論が予測するような高度の枝分かれ反応は通常起こりにくく、ある程度の枝分かれ度を有するクラスターが線状に結合されていくと考えられ、この描像は最近報告されているゲルの不均一構造の形成機構も説明できる。

Poly(Siloxane) Networks of Ultra-High Elongation

梶谷信三、浦山健治、池田裕子
Kautschuk Gummi Kunst.
50, 868 ~ 872 (平成9年)

分子量分布が狭い高分子量のポリジメチルシロキサン(PDMS)を低濃度溶液中で末端架橋し、生成したゲルから溶媒を除去(脱膨潤)することによって、破壊伸びが30倍に達する高伸長性を有するPDMSエラストマーを作製した。著者らの既報よりも分子量分布が狭く高分子量のPDMSを用いることで、ゲルの破壊伸びがさらに増加することが示された。一次PDMS鎖の短鎖成分はその伸びきり効果により、ゲルの破壊伸びを減少させるとともに応力のひずみ依存性を強めることが明らかにされた。

Strain-induced birefringence and molecular structure of glassy polymers

井上正志、松井裕人、村上昌三、梶谷信三、尾崎邦宏
Polymer
38, 1215 ~ 1220 (平成9年)

ポリ(エチレン ナフタレン-2,6-ディカルボキシレート)の動的複屈折と粘弾性を測定し、引張り複屈折に対する主鎖の配向と繰り返しユニットの回転による配向の寄与を評価した。この値は他のガラス状高分子と一緒に示し、繰り返しユニットの分極率テンソルとして比較した。種々のポリマーの主鎖の配向の寄与はユニットの疑似アフィン配向を仮定した主鎖方向のユニットの過剰分極率から評価したものと良く一致した。回転による寄与は分子鎖軸に垂直な面の異方性に関係している。回転配向は大きなサイドグループを持っているビニールポリマーが高かった。

高密度ポリエチレンインフレーションフィルムの延伸挙動

村上昌三、島村 薫、梶谷信三
日本レオロジー学会誌
25, 193 ~ 194 (平成9年)

高密度ポリエチレンインフレーションフィルムは押出方向に垂直なラメラ構造を持っている。 -110°C から 40°C までの押出

方向に垂直な方向(TD)の延伸では、フィルムが降伏点に達したとき急激に応力降下が起きてネッキングが一定応力値で進行する。TDの延伸機構は堀尾、小林によって提案された(シルクハットモデル)ラメラの一部分からのunfolding(分子鎖の解きほぐし)によって説明できる。押出方向に平行な延伸(MD)においては、対称的にその変形機構は複雑なものとなり、我々はこの方向のunfoldingによる変形機構を提案した。MDにおいては応力は降伏点を過ぎても降下せず一定値を保ったまま延伸される。このため均一な延伸に見えるが、これは部分的なネッキングが次から次へと起こっているためである。光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡での初期ネッキング部分の観察から、延伸によってラメラ間隔が広がり、ラメラが曲がったり、ねじれたり、回転しながらラメラの向きを延伸方向に変える。すなわち、ラメラの長軸(b軸)が延伸方向に向くとフィルムはTDの延伸と同様にunfoldingによって延伸される。

X線散乱法によるエラストマーの構造解析

村上 豪、村上昌三、池田裕子
日本ゴム協会誌
71, 129 ~ 139 (平成9年)

広角X線散乱(WAXD)法と小角X線散乱(SAXS)法を利用してエラストマーの構造解析を行った。無配向非晶PEN(ポリエチレンナフタレート)の一軸延伸過程における構造変化をIP(イメージングプレート)を備えたX線回折装置を用いて調べた。その結果、PENフィルムは一軸延伸だけで典型的な面配向を示し、また、ナフタレンの平面性のため非常に薄く、かつ高寸法安定性の延伸フィルムが得られることが明らかになった。PENは新しい高性能高分子として注目されているポリマーであり、ゴムとの複合体は強度や耐熱性に優れており、タイヤコードとしての開発も行われている。アイオノン型エラストマー(BPI)の構造解析は、SAXS法と透過型電子顕微鏡(TEM)法により行った。室温でのTEM写真から、BPIフィルムにラメラ積層構造の長周期が存在することが明らかとなった。BPIの 65°C でのSAXSプロファイルには、イオンドメイン間の静電反発相互作用に起因すると考えられるピークとゼロ角度近傍の急激な散乱強度の立ち上がり認められた。本報告では、ゼロ角度近傍の散乱強度を定量的に説明するために「官能ランダム共重合の樹木モデル」をネットワーク構造のモデルとして採用した。そして樹木モデルにおける結合点の散乱因子をDebye-Buecheの式で置き換え、さらに結合点であるドメインに対しガウス型の静電反発相関を導入したモデルでBPIの 65°C でのSAXSプロファイルを定量的に解析した。

バクテリアセルロース系におけるセルロースII結晶の生成

平井諒子、辻 正樹、堀井文敏
セルロースコミュニケーション

4, 21 ~ 24 (平成9年)

透過型電子顕微鏡観察によって、セルロース I あるいは II の結晶構造を有するバクテリアセルロースの培養条件を、酢酸菌 *Acetobacter xylinum* (菌株番号 ATCC23769) から分離した smooth colony を用いて検討した。smooth colony から培養した菌体は、pH7 のリン酸緩衝液中あるいは標準の HIS 培地において 4℃ ではセルロース II から成る帯状セルロースを生成した。この帯状セルロースは、菌体の長軸に垂直な方向に押し出されていた。また、同じ菌体は、培養温度を 28℃ に上昇するとセルロース I のリボン状セルロースを生成した。培養温度の効果は可逆的であった。

最新の顕微鏡技術でどこまで見えるのか? — 電子顕微鏡および STM/AFM で見る繊維の超微細構造 —

辻 正樹、清水敏喜
繊維学会誌

53, P-137 ~ P-141 (平成9年)

無機物試料では原子レベルの解像力を示す電子顕微鏡、走査トンネル顕微鏡 (STM) ならびに原子間力顕微鏡 (AFM) など、最新の顕微鏡技術で繊維の微細構造がどこまで見えるのかを、これまでの報告例を引用して紹介した。

まず電子顕微鏡および STM/AFM の特徴あるいは結像機構を概略し、各々について一軸配向試料を用いた繊維構造の観察例を概説した。

Culture conditions producing structure entities composed of Cellulose I and II in bacterial cellulose.

平井諒子、辻 正樹、堀井文敬
Cellulose

4, 239 ~ 245 (平成9年)

セルロース I あるいは II を生成するための培養条件を、酢酸菌 *Acetobacter xylinum* ATCC23769 の smooth colony を用い、透過型電子顕微鏡観察によって検討した。smooth colony から培養した菌体は、pH7 のリン酸緩衝液中 4℃ でセルロース II から成る帯状セルロースを生成した。この帯状セルロースは、菌体の長軸に垂直な方向に押し出されていた。また、同じ菌体は、培養温度を 28℃ に上昇するとセルロース I のリボン状セルロースを生成した。2% のグルコース溶液 (buffered) 中、あるいは標準の HIS 培地においても、4℃ で帯状セルロースが生成した。

ICRIS '96: Controlled organization and molecular dynamics of polymers, Uji, Kyoto, Japan

辻 正樹、Otto Vogl
Polym. News

22, 293 ~ 297 (平成9年)

京都大学化学研究所創立 70 周年を機に継続的な開催が発案された化学研究所国際シンポジウム (ICRIS) の第 1 回

は、1996 年 11 月 7、8 日に、文部省「国際集會開催経費」の補助を受けて「ICRIS '96: 高分子の運動と組織化の制御」を主題として開催され、150 名を越す参加者が集い、所内からの 4 件を含めて国内外からの招待講演 16 件、所内からのポスター発表 21 件が行われた。本稿では、このシンポジウムの概要、全招待講演の内容要旨、全ポスター発表の表題を紹介した。

高分子の結晶弾性率と電子線照射に対する耐久性との相関について

辻 正樹、藤田雅弘、陶谷信三
日本レオロジー学会誌

25, 235 ~ 238 (平成9年)

20 種の高分子結晶について、鎖軸方向の結晶弾性率 (E_c) と電子線照射に対する耐久性との相関の有無が検討された。 E_c の測定値あるいは理論値は文献から引用された。電子線照射に対する耐久性の尺度として、各高分子結晶の total end-point dose (TEPD)、すなわち制限視野電子線回折図形において結晶反射が完全に消失するに至る電子線量が、200kV で加速された電子線に対して室温で測定され、また一部は文献から引用された。データ点数 (20) は少ないが TEPD の対数と E_c とのプロットを行ったところ、弱い相関ではあるものの、 E_c が大きいほど TEPD も大きくなるという傾向が示唆された。

A TEM study on polyoxymethylene rodlike crystals grown epitaxially on NaCl.

藤田雅弘、濱田憲孝、登阪雅聡、辻 正樹、陶谷信三
J. Macromol. Sci. - Phys.

B-36, 681 ~ 687 (平成9年)

ポリオキシメチレン (POM) の棒状結晶を希薄溶液から岩塩の (001) 劈開面上に生長させ、透過型電子顕微鏡によって観察した。明視野像および暗視野像と制限視野電子線回折図の解析により、棒状結晶内で POM 分子鎖システムが基板面に平行であり、かつ、棒状結晶の長軸に垂直に充填していることを直接に確認した。即ち、この棒状結晶は、側面が基板と接した "edge-on" ラメラである。このラメラの基板と接している結晶学的な面は、POM 六方晶の (100) 面であると決定された。

Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in β -form. 1: Positional Identification of Stacking Faults in the Solution-Grown Single Crystals

登阪雅聡、濱田憲孝、辻 正樹、陶谷信三、
小川哲也、磯田正二、小林隆史

Macromolecules

30, 4132 ~ 4139 (平成9年)

シンジオタクチックポリスチレンの β 型単結晶において、積

層欠陥の位置を透過型電子顕微鏡による高分解能観察と暗視野観察により特定した。試料は150~210℃の範囲で希薄溶液から等温結晶化により得られた。高分解能像において、欠陥の位置は(210)格子縞のずれた部分として判別された。また、複数の反射を用いて撮影された暗視野像には、不規則な間隔の縞模様が見られた。コンピュータシミュレーションにより、この縞模様の位置が欠陥の位置に相当すると判断された。各々の縞がかなりの長距離にわたって連続的であることから、積層欠陥の生じる結晶面に平行でない成長面への分子鎖システムの付着に、積層欠陥が影響していると考えられる。その結果、この結晶では分子鎖の折り畳みが不規則になっていると推定される。

Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in β -form.
2: Quantification of Stacking Faults in the Solution-Grown Single Crystals

濱田憲孝、登阪雅聡、辻 正樹、陶谷信三、片山健一

Macromolecules

30, 6888 ~ 6892 (平成9年)

シンジオタクチックポリスチレンの β 型単結晶に含まれる積層欠陥の割合を、電子線回折図に現れるストリーク状反射の平均半値幅から見積もった。透過型電子顕微鏡による高分解能像と暗視野像に記録された欠陥の数からも、欠陥の割合(p)を見積もった。150~210℃の範囲で希薄溶液から等温結晶化により得られた試料について、 p は165℃に極大を持つ弱い結晶化温度依存性を示した。165℃で成長した単結晶を260℃で熱処理しても、欠陥の量はほとんど減少しなかった。欠陥の構造モデルに基づき、欠陥解消の機構とその困難さについて議論した。

Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in β -form.
3: Energetic Analysis of the Incorporation Mechanism of Stacking Faults into the Crystal

登阪雅聡、濱田憲孝、辻 正樹、陶谷信三

Macromolecules

30, 6592 ~ 6596 (平成9年)

シンジオタクチックポリスチレンの β 型単結晶に含まれる積層欠陥の割合(p)の結晶化温度(T)依存性を、高分子結晶の成長速度論に基づいて解析した。その結果、欠陥構造と正規な構造のエネルギー差 $\Delta E/\Delta h$ が T の増加と共に直線的に減少すると考えられた。ここで $\Delta h - \Delta E$ と Δh は、それぞれ欠陥構造と正規な構造の融解の潜熱である。この結果からは、ある臨界温度以上で成長した結晶中には、積層欠陥の方が多数存在する($p > 0.5$)と予想される。この様な欠陥リッチな結晶は、 $h+k$ が奇数の hkl 反射が消滅した回折パターンを与えるが、実際に β' 型の結晶ではX線回折パターンにこの特徴が見つかっている。

高分解能電子顕微鏡で見た高分子結晶

辻 正樹、登阪雅聡、陶谷信三

化繊講演集

54, 67 ~ 74 (平成9年)

透過型電子顕微鏡(TEM)による高分解能観察法は、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のに適した手段である。高分解能TEM観察によるシンジオタクチックポリスチレン(s-PS)の積層欠陥の解析を例として紹介する。希薄溶液から等温析出したs-PSの β 型単結晶を試料とし、ストリーク状反射の平均半値幅から積層欠陥の含まれる割合(p)の結晶化温度(T)依存性を得た。さらに、高分子結晶の成長速度論に基づき $p(T)$ 依存性をエネルギー的に解析したところ、ある臨界温度以上で成長した結晶中には、積層欠陥の方が多数存在する($p > 0.5$)と予想された。この臨界温度以上で溶融物から成長した結晶の高分解能TEM像には、予想通り、積層欠陥が連続している様子が記録されていた。

Living Cationic Isomerization Polymerization of β -Pinene. 1. Initiation with HCl - 2-Chloroethyl Vinyl Ether Adduct/TiCl₃(OiPr) in Conjunction with nBu₄NCl

盧江, 加藤充, 上垣外正己, 澤本光男, 東村敏延,

Yun-Xiang Deng

Macromolecules

30, 22 ~ 26 (平成9年)

塩化テトラブチルアンモニウム(nBu₄NCl)存在下、塩化メチレン中、-40もしくは-78℃で、2-クロロエチルビニルエーテル-塩化水素付加体[1a; CH₃CH(OCH₂CH₂Cl)Cl]、三塩化チタンイソプロポキシド[TiCl₃(OiPr)]からなる開始剤系により β -ピネンのリビングカチオン異性化重合が初めて可能となった。ポリマーの数平均分子量($\bar{M}_n \leq 5 \times 10^3$)は重合率と共に直線的に増加し、分子量分布は比較的狭かった($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1.3$)。さらに重合のリビング性をモノマー添加実験により確かめた。同様のリビング重合はスチレン-塩化水素付加体もしくは1-フェニルエチルクロリド[1b; CH₃CH(Ph)Cl]をTiCl₃(OiPr)とnBu₄NClと組み合わせても可能であった。1aから生成したポリマーの¹H NMRより1aは開始剤として働き、1-(2-クロロエトキシ)エチル基を開始末端に持ち、停止末端にtert-クロリド基をもつポリ(β -ピネン)が生成していることがわかった。また、異性化した β -ピネン繰り返しユニットはシクロヘキセン環を持つことがわかった。

Living Cationic Isomerization Polymerization of β -Pinene. 2. Synthesis of Block and Random Copolymers with Styrene or p-Methylstyrene

盧江, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

30, 27 ~ 31 (平成9年)

イソプロポキシチタニウムトリクロリド $[\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})]$ およびテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロリドの存在下、スチレンのHCl付加体もしくは2-クロロエチルビニルエーテルを開始剤とし、 CH_2Cl_2 中、 -40°C で逐次リビングカチオン重合により β -ピネンとスチレンおよび

-メチルスチレン(*p*-MeSt)とのブロック共重合体の合成を行った。 β -ピネンとスチレンの組み合わせにおいては、この方法によりABおよびBA型のブロック共重合体の合成が可能となった($\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1.3$)。p-MeStにおいては、リビングp-MeStポリマーに β -ピネンを添加することにより分子量分布の狭いブロック共重合体が得られた($\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1.3$)。しかしながら逆の順序の添加では、ブロック共重合体の分子量分布は広がった($\overline{M}_w/\overline{M}_n \sim 1.9$)。 β -ピネンとスチレンの混合物を重合すると、前者が速く消費されテーパーブロック共重合体が得られた。対照的に β -ピネンとp-MeStは、ほぼ等しい速度で共重合し、ランダムもしくは統計的な共重合体を与えた。

Living Cationic Isomerization Polymerization of β -Pinene. III. Synthesis of End-Functionalized Polymers and Graft Copolymers

廣江, 上垣外正己, 澤本光男, 東村 敏延,

Yun-Xiang Deng

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

35, 1423~1430 (平成9年)

β -ピネンを主鎖に有する α -末端官能性ポリマーおよびマクロモノマーを、側鎖に官能基を有するビニルエーテルの塩化水素付加体[1; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X})\text{Cl}$; X = Cl (1a), OCOCH_3 (1b), $\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (1c)]を開始剤として、塩化メチレン中、 -40°C で、 β -ピネンのリビングカチオン異性化重合を行うことにより合成した。このリビング重合は、1に由来する末端の炭素-塩素結合が、 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ の存在下で $\text{TiCl}_3(\text{O}i\text{Pr})$ により活性化されることにより進行する。同様に、末端官能性ポリ(*p*-メチルスチレン-ブロック- β -ピネン)の合成が可能であった。1H NMR解析より、ポリマーの分子量は制御され($\text{DP}_n = [\text{M}]_0/[\text{I}]_0$)、また末端官能基度は1に近いことが明らかとなった。1cより得られた末端メタクリル酸エステル型のマクロモノマーとメタクリル酸メチル(MMA)をラジカル共重合することにより、ポリ(β -ピネン)またはポリ(*p*-メチルスチレン-ブロック- β -ピネン)をグラフト鎖として持つPMMAの合成が可能となった。

Synthesis and SANS Characterization of Poly(vinyl methyl ether)-block-polystyrene

橋本貴博, 長谷川博一, 橋本竹治, 片山 弘,

上垣外正己, 澤本光男, 今井正幸

Macromolecules

30, 6819~6825 (平成9年)

ポリ(ビニルメチルエーテル)(PVME)とポリスチレン(PS)から成る真のブロックコポリマーを、末端に塩素を有するPVMEとリビングPSアニオンとをカップリングさせることにより合成した。重水素化PSから成るブロックコポリマー

(PVME-*b*-DPS)の相挙動を小角X線散乱(SANS)により解析した。SANS解析で単一のブロードなピークがあることより、確かにPVME-*b*-DPSが合成できたことが示された。ブロックコポリマーは34から206 $^\circ\text{C}$ の温度範囲内で無秩序構造であったが、PVME/PSブレンドのLCSTタイプの相挙動から予測されるように、熱的な濃度ゆらぎ強度の増大を示す温度による散乱強度の増大が明らかに観測された。

Living Cationic Polymerization with $\text{Yb}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ as a Water-Resistant, Recoverable Lewis Acid

佐藤浩太郎, 片山 弘, 上垣外正己, 澤本光男

ACS Symposium Series "Cationic Polymerization"

665, 106~112 (平成9年)

$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ($\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$)を用いた開始剤系により、イソブチルビニルエーテル(IBVE)のリビングカチオン重合が可能であった。この重合において、イッテルビウム塩は、トリエチルアミンのような窒素塩基の存在下で、IBVEの塩化水素付加体開始剤に対するルイス酸型の活性化剤として働いている。この重合は、脂肪族アミンやピリジンのような非常に強い塩基の存在下でさえも進行し、分子量が制御され分子量分布の狭いポリマーを与える。 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ は水によって抽出し、乾燥することによって回収可能であり、このように回収された $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ によっても同様なリビング重合が可能である。通常、カチオン重合では、水やアミンは強力な重合禁止剤或いは連鎖移動剤として働くが、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ は水によって失活することなく、回収可能な特異なルイス酸であることが明らかとなった。

Design of Initiators for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Ruthenium(II) Complex

安藤 剛, 上垣外正己, 澤本光男

Tetrahedron

53, 15445~15457 (平成9年)

ルテニウム(II)錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$)によるメタクリル酸メチル(MMA)のリビングラジカル重合において、一連の開始剤を開発した。これらの開始剤にはクロロメタン、 α -クロロエステル、 α -クロロケトン、 α -プロモエステルがあり、これらの中で、 $\text{CCl}_3\text{COCH}_3$ 、 CHCl_2COPh 、 $\text{H}(\text{MMA})_2\text{-Br}$ を用いたときがもっともよく分子量が制御でき、分子量分布の狭いポリマーを与えた($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1\text{--}1.2$)。このように様々な種類の開始剤が使えることより、一般的に我々の遷移金属錯体によるリビングラジカル重合が可能であることが示された。

Evidence for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex: Effects of Protic and Radical Compounds and Reinitiation from the Recovered Polymers

西川朋孝, 安藤 剛, 上垣外正己, 澤本光男

PhCOCHCl₂/RuCl₂(PPh₃)₃/Al(OⁱPr)₃開始剤系によるメタクリル酸メチル(MMA)のリビングラジカル重合において、トルエン中、80℃で、メタノールやラジカル捕捉剤(TEMPOあるいはgalvinoxyl)のような添加物の効果を検討した。これらの添加物を重合率が45%になったときに添加すると、TEMPO、galvinoxylのときには重合は完全に停止した。一方、メタノールや水を添加したときは重合速度、生成ポリマーの分子量、分子量分布に全く影響は現れなかった。また、比較的高いメタノール濃度(40-1000mM)においてもリビング重合は進行した。重合停止後、大気中で回収したポリマーにも定量的に炭素-塩素結合があった。このポリマーをマクロ開始剤としてRuCl₂(PPh₃)₃とAl(OⁱPr)₃と組み合わせて重合を行うと、さらに分子量は増加した。この結果から、このリビング重合はラジカル機構で進行しており、ルテニウム錯体とアルミニウム化合物存在下では容易に活性種を生成するにも関わらず、ポリマーの生長末端は大気中やプロトン性化合物存在下でも安定であることがわかった。

Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

植垣博子, 小谷 雄三, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

30, 2249~2253 (平成9年)

ニッケル(II)ビス(トリフェニルホスフィン)ハライド[NiX₂(PPh₃)₂; X = Cl, Br]を用いて、有機ハロゲン化合物[R-X: CCl₄, CCl₃Br, および(CH₃)₂CBrCO₂C₂H₅]を開始剤とし、Al(OⁱPr)₃の存在下、ベンゼン中、80℃でメタクリル酸メチル(MMA)の重合を行った。塩素に基づく開始剤系[CCl₄/NiCl₂(PPh₃)₂]が二峰性の分子量分布を示したのに対し、臭素に基づく開始剤系[CCl₃Br/NiBr₂(PPh₃)₂]は分子量分布の狭いリビングポリマーを与えた。塩素と臭素を含む開始剤系[CCl₄/NiBr₂(PPh₃)₂]およびCCl₃Br/Ni-Cl₂(PPh₃)₂では、リビング重合は進行しなかった。(CH₃)₂CBrCO₂C₂H₅/NiBr₂(PPh₃)₂により得られたポリマーもまたリビングポリマーであり、ポリマー鎖1分子の開始末端につき開始剤切片1分子を有していることがわかった。このことは、ニッケル(II)臭素錯体によるC-Br末端の可逆的活性化によって、重合が進行していることを示している。

Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

安藤 剛, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

30, 4507~4510 (平成9年)

Al(OⁱPr)₃を添加しなくても、ハロゲン化アルキル[R-X: CCl₄, CHCl₂COPh, (CH₃)₂CBrCO₂C₂H₅, CH₃CBr(CO₂C₂H₅)₂]を開始剤として、トルエン中、80℃でビス(トリフェニルホスフィン)鉄(II)ジクロリド[FeCl₂(PPh₃)₂]を用いると、メタクリル酸メチル(MMA)の

リビングラジカル重合が進行した。Fe(II)によるリビングラジカル重合はRuCl₂(PPh₃)₃による系と違い、アルミニウム化合物を必要としない。CH₃CBr(CO₂C₂H₅)₂を開始剤として用いたときには、生成ポリマーの数平均分子量は重合率に対して直線的に増加し、分子量分布は重合を通じて狭かった(M_w/M_n=1.1-1.3)。ポリマーにはポリマー鎖一本に対して開始剤成分が一つ開始末端に導入されていた。ポリマーの立体構造はAIBNによって得られたものとよく似ていた。これらの結果から、Fe(II)錯体は開始剤由来の炭素-ハロゲン結合のラジカル的かつ可逆的開裂に有効に働き、一時的に生長ラジカル種を生成させ、MMAをリビング重合させていることがわかった。

Metal Complex-Mediated Living Radical Polymerization: Features, Scope, and Precision Polymer Synthesis

澤本光男, 上垣外正己

J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.

A34, 1803~1814 (平成9年)

遷移金属錯体によるリビングラジカル重合の範囲、機構、開始剤系を著者らの最近の結果に基づき検討した。例えば、ジクロロアセトフェノン/RuCl₂(PPh₃)₃/Al(OⁱPr)₃によるメタクリル酸メチル(MMA)の重合は、ガルビノキシルやTEMPOのようなラジカル停止剤により瞬間的に停止するが、水やメタノールのようなプロトン性の極性化合物によっては影響を受けないことより、この重合がラジカル機構で進行していることが強く示唆された。また、このリビングラジカル重合は、メタノール中や他のアルコール中、さらに水中でも可能であった。生成ポリマーは酸や水で処理した後も、ω-末端に三級の炭素-塩素末端を有しており、RuCl₂(PPh₃)₃とAl(OⁱPr)₃の存在下でリビング重合を再開することが明らかとなった。この論文ではさらに、ルテニウム錯体と共に新規多官能性および末端官能性開始剤を用いることにより、星型、テレケリック、および末端官能性ポリマーの合成についても検討した。

遷移金属錯体によるリビングラジカル重合

澤本光男, 上垣外正己

高分子論文集

54, 875~885 (平成9年)

本総合論文は、ラジカル重合において遷移金属錯体を用いた開始剤系により、リビング重合を実現するための一般的な原理および実例に関する総説である。種々のビニルモノマーの重合に対して、含ハロゲン化合物を開始剤とし、これに遷移金属錯体を活性化剤として組み合わせると、生長活性種と共有結合性dormant種との平衡に基づいて、分子量と構造が精密に規制されたリビングポリマーが生成することを明らかにした。またこれらのリビングラジカル重合による、分子量分布の狭い高分子量ポリマー、ブロック共重合体、末端官能性高分子、星形多岐高分子などの合成についても概説した。

会合性高分子：ナノ組織体の構築と機能

秋吉 一成
Dojin News
85, 3-11 (平成9年)

近年、新規合成法の開発とナノオーダー領域の解析手段の発達により、様々な構造を有する両親媒性高分子が合成、解析されるようになってきた。本稿では、水溶性高分子に部分的に疎水基を導入した疎水化高分子に着目し、特に、天然多糖類やポリアミノ酸に、種々の疎水基を導入した疎水化高分子の合成、その会合挙動、ゲル形成、蛋白質との複合体形成について紹介した。疎水化高分子では、疎水性残基が高分子鎖のほんの一部分しか置換(5wt%以下)されていないために、疎水部の会合がおこると主鎖高分子の折り畳みが生じ、微粒子形成や二次構造の誘起などの特有なコンフォメーション変化が可能となり、新規機能が発現した。疎水性部位の構造を任意に選択することで、主鎖高分子の特性を制御しえた。

Gelation of Aqueous Mixtures of Cholesterol-Bearing Pullulan and Sodium Dodecyl Sulfate

出口 茂、秋吉 一成、B. Lindman、砂本 順三
Proceedings of Int. Symp. of Associating Polymers'97,
4 (平成9年)

コレステロール置換プルランの準希薄溶液にアニオン性界面活性剤(SDS)を添加すると粘性が増大し、ある多糖濃度以上ではゲル化が誘起された。さらに、SDS濃度を高くすると、再びゾル化した。SDS存在下では、疎水化多糖そのもののゲル化のときよりも低い濃度でゲル化が起こり、系全体のネットワーク構造形成が促進されることが示唆された。疎水化多糖-SDS混合ゲルの動的粘弾性も興味深い挙動を示した。SDSを加えることにより、 G' の最大値は低周波数側へシフトとし、より強いゲルが形成され、Maxwell型モデルに合う動的粘弾性を示した。

Surface Coating of Liposomes with Hydrophobized Polysaccharides

姜 義哲、秋吉 一成、砂本 順三
J. Bioact. Compat. Polym.
12, 14-26 (平成9年)

リボソームの部分疎水化多糖類による被覆挙動を蛍光偏光消滅、ゲル過法および動的な光散乱法により解析した。コレステリル基を有するプルランにおいては、リボソームへの吸着過程が2段階あることが分かり、第1段階が数分で終結する一方で、第2段階は数時間を要した。吸着過程はラングミュア型を示し、結合の平衡定数(K)は修飾度と分子量が増加するにしたがって大きくなったが、結合の総量(qs)はほぼ一定に保たれた。 K および qs による比較から、単純なアルキル型修飾基よりもコレステリル基による修飾の方が優れていることがわかった。

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な光散乱法、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ド型に変化し、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。

Poly(ethylene oxide)-Bearing Lipids and Interaction of Functionalized Liposomes with Intact Cells

奥村 幸久、東 伸昭、V. Rosilio、砂本 順三
Poly(ethylene glycol)
Chemistry and Biological Applications
82-98 (平成9年)

ポリエチレンオキシドで修飾した脂質(PEO-lipid)の水中および気液界面での挙動を解析した。PEO-lipidは1,3-ジドデシルオキシ-2-プロパノールの水酸基をPEOで修飾したものである。レシチンで構成したりボソームの外表面にPEO-lipidを組み込み、細胞との相互作用について検証した。蛍光および生化学的標識法により、ニンジンプロトプラスト、HeLa、B16メラノーマ、およびJurkat細胞との融合が確認された。

Effective Reconstitution of Cell Membrane Proteins into Liposome

砂本 順三
Frontiers in Biomedical Polymer Applications
1, 73-94 (平成9年)

組織表層や培養細胞などからの膜蛋白質や膜酵素の抽出は、変成や失活なく行うことが膜蛋白質の工学的利用や研究にとって重要な課題である。1976年、Krissらは初めて哺乳動物細胞構成成分がリボソームと細胞との間で交換可能であることを示した。砂本らが改良した蛋白質転移法による細胞膜蛋白質の抽出に関して最近の成果を概観し、この現象のさまざまな側面について紹介した。

巨大ベシクルの疎水化多糖類による被覆とその性質

上田 岳彦, Stephen Lee, 中谷 陽一, 砂本 順三

Membrane Symposium

105-108 (平成9年)

SUVやLUVなどの脂質二分子膜ベシクルは薬剤キャリアとして広く研究されている。近年、脂質分子のdehydration-rehydration技術により、直径が0.01 μm程度の巨大ベシクルの生成法が確立された。巨大ベシクルはその大きな容積のため、その内部に既存のベシクルを取り込むことも可能であると期待される。巨大ベシクルと形質膜との融合によって、内部の小ベシクルを細胞内に導入し、その小ベシクルがオルガネラと直接相互作用して内包物を輸送するような、オルガネラを指向した薬剤キャリアを設計することも可能であろう。この巨大ベシクルは遠心力場や温度変化に対して敏感であり、安定性が低い。巨大ベシクルの安定性を改善するため、疎水化多糖類が脂質膜と自発的に相互作用することを利用して、人工的な細胞壁を模倣した巨大ベシクルの被覆を行い、共焦点顕微鏡観察を通してその構造や性質を検証した。

Time Evolution of Shear-Induced Structures in Semidilute Polystyrene Solutions

久米卓志, 服部高幸, 橋本竹治

Macromolecules

30, 427-434 (平成9年)

超高分子量ポリスチレンの準希薄溶液にせん断流動を印加したときの構造形成の時間発展を光散乱とレオロジーによって調べた。ポリスチレンの重量平均分子量は548万と289万であり、これをフタル酸ジオクチルに溶解させ、準希薄溶液とした。臨界せん断速度（流動により濃度ゆらぎが助長されるせん断速度）以上のせん断速度を系に印加すると、バタフライ型の散乱パターンが出現した。この散乱パターンは流動方向に散乱ピークを持っていた。散乱ピーク位置の波数 q_m とピーク強度 I_m は時間とともにそれぞれ減少、増加し、最終的には定常状態に達した。光散乱と同じ条件下でレオロジー測定を行ったところ、ストレスに二つのオーバーシュートが観察された。二つ目のオーバーシュートはバタフライパターンの出現、すなわち流動誘起構造の形成と成長に関係あることが明らかになった。

Order-Order and Order-Disorder Transitions in a Polystyrene-block-Polyisoprene-block-Polystyrene Copolymer

坂本直紀, 橋本竹治, Chang Dae Han,

Do Kim, and Nitin Y. Vaidya

Macromolecules

30, 1621-1632 (平成9年)

小角X線散乱(SAXS)とレオロジー測定を用いて、重量平均分子量が 1.4×10^6 、そしてポリスチレン(PS)ブロックの重量分率が0.183である、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体(Vector4111, Dexco Polymers Co.)について、秩序-秩序転移(OOT)と秩序-無秩序転移(ODT)を調べた。特にSAXS測定により、Vector4111は179~185°CでOOTを起こし、(i) $T \leq 179$ °CではPSが六方充填したシリンドラー状マイクロドメイン構造、(ii) $180^\circ\text{C} \leq T \leq 185^\circ\text{C}$ ではPSがシリンドラー状と球状であるマイクロドメイン構造が共存し、(iii) $185^\circ\text{C} \leq T \leq 210^\circ\text{C}$ ではPSが体心立方格子を組んだ球状マイクロドメイン構造をとり、(iv)さらに温度を上げていくと、球の組む体心立方格子は崩れ、210°C(開始)と214°C(終了)の間で格子の崩れる転移が起こり、測定を行ったもっとも高い温度である、220°Cまで上げても、PSが球状のマイクロドメイン構造が液体のような短距離秩序で存続することが明らかとなった。SAXS測定の結果はレオロジー測定の結果と一致していた。熱処理した試料を氷水で急冷することにより、Vector4111のマイクロドメイン構造を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いても調べた。TEM観察により(i)179°Cでは、Vector4111はPSが六方充填したシリンドラー状マイクロドメイン構造をとり、(ii)185°CではPSがシリンドラー状と球状であるマイクロドメイン構造が共存し、そして(iii)温度を220°C以上に上げると、PSが球状のマイクロドメインのみが存続し、Vector4111の秩序-無秩序転移温度(T_{ODT})は220°C以上であることが明らかとなった。この研究から、同一周波数における弾性率の温度依存性からはPSブロックの体積分率が小さいVector4111の T_{ODT} を正確に決定することはできないが、 $\log G'$ vs G'' プロットからVector4111のOOTとODTが正確に求められることがわかった。

Curvature Determination of Spinodal Interface in a Condensed Matter System

陣内浩司, 古賀毅, 西川幸宏,

橋本竹治, Stephen T. Hyde

Physical Review Letters

78, 2248-2251 (平成9年)

高分子混合系のスピノーダル分解から得られた3次元共連続構造の時間変化を調べることは濃厚物質系の知見を得るために有意義であり、これまで共焦点レーザー顕微鏡を用いて研究されてきた。実験から得られた3次元像を用いて、共存する二相間の界面の平均曲率およびガウス曲率を求めることに今回初めて成功した。求めたガウス曲率は負の値をとり、これは共連続構造の界面が明らかにクラスターの形であることを示している。一方で平均曲率は0に近い値を持つ。界面の平均曲率半径の時間変化から自己相似的な構造成長の仕方を推察することができる。

Memory effect on spinodal decomposition:
2. Further analysis on effect of uniaxial
compression

泉谷辰雄、橋本竹治

Polymer (Communications)

38, 3409-3416 (平成9年)

スチレンブタジエンランダム重合体(SBR)とポリブタジエン(PB)の2成分混合系のスノーダル分解(SD)過程における一軸圧縮の影響を、時分割光散乱法によって研究を行った。60℃の等温相分離過程において様々な時刻において一軸圧縮を加え、その後の散乱プロファイルの時間変化を観測した。圧縮後、圧縮軸に対して垂直方向の散乱強度の最大値をとる散乱ベクトル q_m はアフィン変形にしたがって減少することが分かった。圧縮後のもっと早い時間では、散乱ベクトル q_m はある時間の間、時間と共に変化しない。圧縮後ある時間(t_{comp} と定義する)が経つと、 q_m の値は未変形フィルムでのSD過程における値と同じになり、それから未変形フィルムで観察されるのと同じ過程で、 q_m の値が時間と共に減少していく。このことから、一軸圧縮のメモリー効果は時間発展過程の間、時間と共に減少していくことが明らかになった。一軸圧縮後、Cahnの線形化理論を用いた解析を用いると波数 q をもった濃度揺らぎの成長速度 $R(q)$ が t_q に依存することが分かった。このことは、時間 t_q とある圧縮変形によってつくられた初期状態に一軸圧縮後のSDが依存することを示している。これら q_m と $R(q)$ の2つの結果からSD過程のダイナミクスの非線型性質が明らかになった。一軸変形を行った時間の関数である規格化構造因子は、変形時の規格化構造因子は未変形の場合とほとんど同じであることが示された。

Crossover of domain-growth behavior from
percolation to cluster regime in phase
separation of an off-critical polymer mixture

武野宏之、橋本竹治

J.Chem.Phys.

107, 1634-1644 (平成9年)

ポリブタジエン(PB)とポリイソブレン(PI)の非臨界組成による相分離のダイナミクスを時分割光散乱法により調べた。パーコレーションクラスター転移(PCT)は今回行ったPBとPIの非臨界組成による実験の中での浅いクエンチからの相分離の途中で起こった。PCTが起こる以前は相分離のダイナミクスは速く、大体 $q_m^{-1} t^0, I_m^{-2} t^1$ に従う(パーコレーション領域)、ここで q_m は散乱強度の最大値(I_m)における散乱ベクトルである。PCTが起こった以後、 q_m と I_m の時間変化はとても遅くなり、短い時間スケールで観察すると相分離はあたかも停止したかのようにみえる。この

結果は橋本らがポリスチレン-ポリブタジエンランダム共重合体(SBR)とPB系そしてSBRとPI系の非臨界組成で報告した結果(ドメインの成長の自発的停止)と一致している[J.Chem.Phys. 97, 679 (1992)]。しかしドメインの成長が見かけ上停止している時間領域を超えた長い時間スケールで相分離過程を観察するとPCT後に生成したドロップレットがやがて $q_m^{-1} t^n, I_m^{-2} t^n$ (n は1/4から1/3)のべき乗で成長する(クラスター領域)ことが今回示された。このように成長が見かけ上停止する中間の時間領域を経てパーコレーションからクラスター領域に転移するというドメインの成長の仕方は、我々の知る限り初めて観察された。

Real Space Analysis of the Structural Evolution
of a Polymer Blend via Spinodal Decomposition

Alexander E. Ribbe、橋本竹治

Macromolecules

30, 3999-4009 (平成9年)

透過型電子顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡を用いて、スチレンブタジエンランダム共重合体/ポリブタジエン二成分混合系の臨界点近傍でのスピノーダル分解におけるモルフォロジーの時間発展を観察した。機械的混練により一相化した試料を温度ジャンプし、特性波数の時間発展を時分割光散乱法により調べた。透過型電子顕微鏡と共焦点レーザー顕微鏡での観察により、さまざまな領域でバイコンティニアスなモルフォロジーで成長していることを明らかにした。本研究によりスピノーダル分解初期過程の実空間解析に初めて成功した。特性波数についての情報を得るために二次元フーリエ変換を実空間像について行い、その結果をカーンの線形化理論から得られる予測と比較した。

Effect of Addition of a Neutral Solvent on the
Order-Order and Order-Disorder Transitions in a
Polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene
Copolymer

坂本直紀、橋本竹治、Chang Dae Han,

Do Kim, Nitin Y. Vaidya

Macromolecules

30, 5321-5330 (平成9年)

我々はポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレントリブロックコポリマー (Vector 4111: ポリスチレンおよびポリイソブレンブロック鎖の重量平均分子量はそれぞれ 26×10^3 , 117×10^3 である) とフタル酸ジオクチル(DOP)を含む溶液において秩序-秩序転移および秩序-無秩序転移を小角X線散乱(SAXS)、レオロジー、透過電子顕微鏡(TEM)を用

いて調べた。昇温過程において得られた結果から以下のことが示された。(a) 重量分率でVector 4111/DOP=85.5/14.5の溶液は、(1) 130-140℃で秩序-秩序転移(OOT)が起こる。(2) 150-155℃で格子の無秩序化転移(LDT)が起こる。(3) 約205℃で秩序-無秩序転移(ODT)が起こる。(b) 重量分率でVector 4111/DOP=73.2/26.8の溶液は、(1) 80-90℃でOOTが起こる。(2) OOTが起こったあとの構造が多大な格子乱れを含むためにLDTは起こらない。(3) ODTは約130℃で起こる。SAXSとTEMの両方の結果から、85.5/14.5 Vector 4111/DOP溶液ではOOT温度(T_{OOT})において六方充填されたシリンダー状のポリスチレンミクロドメインが球状ミクロドメインへと転移することが示された。SAXSの結果とレオロジーの結果の比較から14.5wt%のDOPを加えることにより、バルクのVector 4111の T_{OOT} と格子の無秩序化転移温度が共に約50℃下がることが示された。DOPが厳密に希釈の役割を果たしていると仮定し、我々はバルクのVector 4111のODT温度(T_{ODT})を約280℃と評価した。このことは、バルクのVector 4111の T_{OOT} は220℃よりもずっと高いという我々の以前の研究で導かれた結論を支持している。

Observation on Elastic Incoherent Structure Factor for Rotational Aromatic Groups of Thermotropic Copolyester

小泉智、西条賢次、橋本竹治

Progress of Theoretical Physics Supplement
223-228 (平成9年)

中性子散乱とX線散乱を組み合わせた方法を用い、弾性非干渉性の構造因子(EISF)を観察することによって屈熱性のコポリエステル(Vectra)中の芳香基の回転運動を調べた。パラヒドロキシ安息香酸(HBA)と2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸(HNA)の分率が73対27 (mol/mol)のランダムコポリマーであるVectraは融点 $T_m=558K$ 以上の温度ではネマチック相を生じる。融点温度以下ではVectraは準結晶相、即ち、結晶相とアモルファス相の混合物を形成する($T_g=393K$ である)。中性子散乱によって得られた弾性非干渉性cross sectionを(i) 水素の振動運動に起因するDebye Waller因子(ii) 芳香基(RM)の回転運動に対するEISF (iii) RMに対する準弾性cross sectionに分解することに成功した。 T_m 以上のネマチック相において、得られたEISFは芳香基に対する自由回転モデルによってよく再現できた。このモデルにおいて一回転の間に水素原子が存在する位置の数は無限大である。一方、 T_m 以下の固体の準結晶相においては温度が下がるにつれてEISFにq依存性がなくなる。このことは水素原子が存在する位置の数が有限である不連続な回転(モデル)によってよく記述できる。

Order-Disorder Transition, Microdomain Structure, and Phase Behavior in Binary Mixtures of Low Molecular Weight Polystyrene-block-polyisoprene Copolymers

山口大輔、橋本竹治、Chang Dae Han, Deog Man Baek,

Jin Kon Kim, An-Chang Shi

Macromolecules

30, 5832-5842 (平成9年)

我々は2種類の低分子量のポリスチレン-ポリイソプレン(SIジブロック)共重合体の混合物に対して、秩序-無秩序転移、ミクロドメイン構造、および相挙動について調べた。研究のために、4つのSIジブロック共重合体を合成した。即ち、(i) SI-Q: 重量平均分子量 $M_w=2.8 \times 10^4$ 、ポリスチレンの体積分率 $f=0.186$ (ii) SI-R: $M_w=1.5 \times 10^4$ 、 $f=0.508$ (iii) SI-S: $M_w=1.76 \times 10^4$ 、 $f=0.372$ (iv) SI-M: $M_w=1.55 \times 10^4$ 、 $f=0.626$ である。SI-QとSI-Rの混合物およびSI-MとSI-Sの混合物で様々な組成を有する試料を溶媒キャストにより調製した。これらの2種混合物の秩序-無秩序転移をレオロジーと小角X線散乱(SAXS)を用いて別個に調べた。また、混合物のミクロドメイン構造をSAXSと透過電子顕微鏡(TEM)を用いて調べた。実験的に決定された相図を自己無撞着な平均場理論に基づいた予測と比較した。

Morphology of model three -component three-arm star-shaped copolymers

岡本茂、長谷川博一、橋本竹治、藤本輝雄、

Hongmin Zhang、風間武雄、高野敦志、五十野善信

Polymer

38, 5275-5281 (平成9年)

ほぼ同じ組成を持つポリスチレン(PS)、ポリジメチルシロキサン(PDMS)とポリターシャリーブチルメタクリレート(PTBMA)からなる三成分星型コポリマーのミクロドメイン構造は示差熱量測定(DSC)、透過電子顕微鏡(TEM)や小角X線散乱(SAXS)を用いて研究が行われている。PSとPTBMAのガラス転移とPDMSの結晶化と融解を示すDSCの実験結果は三成分が三相のミクロ相分離を示すことを示している。三つの高分子鎖の化学結合点が三つの界面の接線に制限されるため、ミクロドメイン構造はより複雑となることが考えられる。TEMとSAXSの結果は三つの対称要素を持つ規則正しいミクロドメイン構造の存在を強く示唆している。三成分のそれぞれの相が三次元的に連続なネットワークをもつ、三次元共連続ミクロドメイン構造を形成している。

Synthesis and SANS Characterization of Poly(vinyl methyl ether)-block-polystyrene

橋本賢博、長谷川博一、橋本竹治、片山弘、
上垣外正巳、澤本光男、今井正幸

Macromolecules

30, 6819-6825 (平成9年)

相挙動を研究するためのポリビニルメチルエーテル(PVME)とポリスチレン(PS)の純粋なジブロック共重合体を合成するための確固たる技術は、末端に塩素を有するPVMEとリビングPSアニオンとのカップリング反応によって進展した。重水素でラベルしたPSのついたブロック共重合体(PVME-*b*-DPS)の相挙動を小角中性子散乱(SANS)法で調べた。SANSプロファイルの1つのブロードなピークが存在はPVME-*b*-DPSブロック共重合体が形成されていることを強く示唆していた。ブロック共重合体は34°Cから206°Cの温度範囲ではすべて無秩序状態であったが、熱的濃度ゆらぎの振幅の増加を示唆する、つまり、温度の上昇に従って散乱強度が増加する現象が明確に観測された。これは、PVME/PSブレンドのLCST型相挙動から予測されるものであった。

High Pressure Cell for Small-Angle Neutron and Light Scattering Studies of Phase Transitions in Complex Liquids

武野宏之、長尾道弘、中山良秋、長谷川博一、
橋本竹治、瀬戸秀紀、今井正幸

Polymer Journal

29, 931-939 (平成9年)

複雑液体の相転移を調べるために、小角中性子・光散乱用の高圧セルを製作した。このセルは、高分子混合系、高分子溶液および低分子混合体などに用いられる。このセルには加圧液体を通じて200MPaまでの圧力を加えることができる。試料はピストンまたはオリングによって加圧液体から分けられる。このセルを用いて、圧力ドロップによる相転移過程の時分割測定を行った。圧力は数時間の間0.5MPa以内の精度に保たれる。温度は273Kから523Kの範囲内では30分間の測定時間内で0.005K以内の精度に制御される。本論文では、このセルを用いた実験例として2つの予備実験の結果を示す。(i) ジブロック共重合体の相溶性や秩序無秩序転移温度および圧力ジャンプによるそのマクロ相分離の圧力効果の実験、(ii) 三成分マイクロエマルジョン系の圧力誘起臨界現象の実験である。

Rheo-Optical Studies of Shear-Induced Structures in Semidilute Polystyrene Solutions

久米卓志、橋本竹治、高橋勉、Gerald G. Fuller

Macromolecules

30, 7232-7236 (平成9年)

超高分子量ポリスチレンの高分子準希薄溶液の流動誘起構造形成について、レオロジー、流動二色性、流動複屈折、流動光学顕微鏡を用いて調べた。流動誘起相分離が発生する臨界せん断速度以上で、レオロジー・光散乱異常が発現するせん断速度以下のせん断速度においては、二色性は負、複屈折は0、光散乱においてはバタフライパターンが観察された。これらの結果は、濃度ゆらぎが流動方向に助長され、かつドメインは流動と垂直方向に伸びていることを説明する。しかしながら、せん断速度がレオロジー・光散乱異常が発現するせん断速度以上になると、二色性と複屈折は劇的に増加した。この変化はstring状の構造が形成されたことと分子が流動方向に配向したことによるものである。

Surface-directed spinodal decomposition modified by a surface active copolymer

J. Rysz, A. Bemasik, H. Ermer, A. Budkowski, R. Brenn,

橋本竹治, J. Jedlinski

Europphysics Letters

40, 503-508 (平成9年)

ヘリウム3核反応と2次イオン質量分析を用いて、ポリスチレンと重水素化ポリスチレンからなる薄膜の表面誘起スピノーダル分解を調べた。このスピノーダル分解の過程はポリイソブレン-ポリスチレンブロック共重合体を加えることによって変化した。これはブロック共重合体によってカバーされる表面が広がったため、重水素化ポリスチレンの表面引力が減少したためである。最終的に、表面に誘起されるスピノーダル分解のモードでは、ブロック共重合体に完全に覆われて表面が消えることが観測された。

Effect of Oscillatory Shear Deformation on Demixing Processes of Polymer Blends

松坂勝雄、陣内浩司、古賀毅、橋本竹治

Macromolecules

30, 1146-1152 (平成9年)

ポリブタジエンとポリイソブレンのブレンドにおけるスピノーダル分解過程のせん断変形による影響を光散乱によって調べた。角周波数 $\omega=0.63, 6.3 \text{ rad/sec}$ で、 $\gamma_0=0.8$ の大変形を、一相状態から熱力学的に不安定な領域に温度ジャンプさせることによって生じたスピノーダル分解過程のブレンドに印加した。スピノーダル分解の成長速度(スピノーダル分解の初期過程での濃度ゆらぎの成長速度と後期課程でのドメインの成長速度)とを比較して、系を一相状態にもたらすと考えられる充分大きなせん断変形速度(周波数 ω と最大ひずみ速度)を系に加えた。このような強い変形

にもかかわらず、スピノーダル分解がまだ $\omega=0.63\text{rad/sec}$ では起こっている。つまり、相分離構造が、せん断ひずみと同期してアフィン変形をうけ、1サイクルよりも長い時間間隔で、時間とともに成長する。対照的に、 $\omega=6.3\text{rad/sec}$ では、スピノーダルリングと呼ばれる特徴的な散乱は低周波数($\omega=0.63\text{rad/sec}$)であるにかかわらず観察した時間間隔ではみられるが、せん断変形のもとでスピノーダル分解が始まってから80分観察しても著しい変化はみられない。

Nanoprocessing Based on Bicontinuous Microdomains of Block Copolymers: Nanochannels Coated with Metals

橋本竹治、堤聖晴、舩木克典
Langmuir

13, 6869-6872 (平成9年)

高分子マトリックス中に空孔をもつナノチャンネルを作る新しいプロセスを示す。そのプロセスはブロックコポリマーが形成するバイコンティニアスマイクロ相分離構造の一方の相を選択的に分解するため、ナノメートルスケールの直径を持ち表面をニッケルで覆われた連続的でねじれた空孔を形成する。ナノチャンネルとメッキは透過型電子顕微鏡と走査型電子顕微鏡により確認した。

Order-disorder transition in aqueous dispersions of ionic colloidal silica particles

山中淳平、古賀忠典、伊勢典夫、橋本竹治
Progr Colloid Polym Sci

106, 270-273 (平成9年)

コロイドシリカ粒子(平均の粒子径は 0.12×10^{-6} 、 0.11×10^{-6} m)の水溶液分散系の秩序-無秩序転移温度は、 3×10^{-2} のシリカの体積分率や粒子のさまざまな表面電荷密度 σ_s や食塩の濃度 C_s で調べた。 σ_s の値は共存状態にある水酸化ナトリウムの濃度を変えることによって変化させた。秩序-無秩序転移温度の相図は $\sigma_s < 1.4 \times 10^{-6} \text{Ccm}^{-2}$ の範囲で決められた。与えられた C_s の範囲で、秩序状態では σ_s の下限上限が存在することがわかった。 σ_s - C_s 図では、秩序-無秩序転移温度に近づくにつれグレインサイズが大きくなった。秩序状態での構造は超小角X線散乱法を使って調べた。正六角形のブラック反射のいくつかは大きなグレインで観察された。小さなグレインでは、散乱曲線は等方的だった。どちらも、秩序構造は体心立方格子である。観察された中でもっとも短い粒子間距離は平均の粒子間距離よりも小さかった。これは、つまり、秩序構造が空間を満たさない性質やグレインバウンダリー領域の存在を示唆する。

Computer simulation of ordering processes in block copolymers

古賀毅、橋本竹治
Progr Colloid Polym Sci
106, 131-135 (平成9年)

高分子ブロック共重合体は、ラメラ、シリンドラー、球、あるいは3次元共連続構造といった様々なマイクロ相分離構造をとることが知られており、理論的、あるいは実験的に盛んに研究されている。一方、高分子ブロック共重合体の秩序-無秩序転移(ODT)近傍での秩序化過程のダイナミクスについてはあまり研究が行われていない。そこで我々はコンピューターシミュレーションを用い、ジブロック共重合体の秩序化過程のダイナミクスを研究した。ここでは、ブロック共重合体の成分高分子の局所濃度の、平均濃度からのずれで表されるオーダーパラメーターの時間発展は長距離斥力相互作用を考慮した時間依存性ランダウーギンツブルグ方程式を用いて求めた。このモデルには、長距離斥力相互作用の強さ、熱雑音の強さ、及びブロック共重合体の組成という3つの重要なパラメータが存在するが、我々は特に、二次元空間でのODT点近傍のラメラ相における熱雑音の強さの影響、及び無秩序状態からODT点ごく近傍の秩序状態に系をクエンチした際のラメラ相の形成に焦点を当て研究を行った。その結果、ODT点近傍のラメラ相は熱雑音の影響により擾乱され、平均場理論の予想とは異なる、ゆらぎによって誘起された無秩序状態が形成されることが明らかになった。また、無秩序状態からのラメラ相の形成過程において得られたラメラ状マイクロ相分離構造の形状は、ポリスチレン-ポリイソブレンジブロック共重合体に対する実験[Hashimoto et al. (1996) Phys. Rev. E 54: 5832]で得られた結果と同じであった。

Sponge-like structures and their Gaussian curvatures in polymer mixtures and microemulsions

橋本竹治、陣内浩司、西川幸宏、
古賀毅、竹中幹人
Progr Colloid Polym Sci
106, 118-126 (平成9年)

高分子混合系のスピノーダル分解(SD)後期過程で形成された共連続構造は時分割光散乱(TLS)と共焦点レーザー顕微鏡(LSCM)と時間依存Ginzburg-Landau(TDGL)理論に基づいた3次元(3D)シミュレーションによる計算によって実験的に調べられた。LSCMによって構築された3D構造はスポンジ構造を示し、そのスポンジ構造が散乱の構造因子をコンピューターによってシミュレーションをして構築された構造と統計的に等しいことが分かった。さらに、それらの構造因子はTLSから得られたものと同じであること

が分かった。このことは、3次元構造が高分子混合系の構造の独自性を反映していることや、TDGL理論がSD後期過程における相分離構造の発展を説明していることが明らかになった。ガウス曲率 K と平均曲率 H は3次元構造から評価され、それらの結果をKirste-Porod理論を用いて決定される K と比較した。スポンジ構造は親水性・親油性バランスがとれている温度における平衡状態にあるマイクロエマルジョンの系でみられる構造と著しく類似しているが、構造的特徴的な長さのスケールは2, 3桁異なっている。

REAL-SPACE STUDIES ON INTERFACE IN A PHASE-SEPARATED POLYMER BLEND BY LASER SCANNING CONFOCAL MICROSCOPY

陣内浩司、西川幸宏、古賀毅、橋本竹治
Interfacial Aspects of Multicomponent Polymer Materials

53-61 (平成9年)

共焦点レーザー顕微鏡はこれまで高分子ブレンドの相分離によって生成した3次元共連続構造の研究に使用されてきた。得られた3次元像から2つの共存相間の界面の平均曲率およびガウス曲率を直接測定した。求めたガウス曲率は負の値(つまり主曲率が異なった符号をもつ)であり、これは明らかにこの共連続構造の界面は反クラスターのであることを示している。曲率測定から得た界面の平均曲率を別に光散乱測定から求めた平均曲率と比較した。

ポリブテン-1の動的粘弾性に及ぼす結晶化の影響

柏原久彦、高橋雅興、瀧川敏算、升田利史郎
材料

46, 187~190 (平成9年)

ポリブテン-1の等温結晶化過程での動的粘弾性を調べた。結晶化により、貯蔵および損失弾性率(G' および G'')は大きく増加した。また、弾性率(G')で定義した結晶化度(x_c)を調べた結果、以下のことが明らかになった。結晶化温度が同じなら、 G' から得られた x_c -時間(t)曲線と G'' から求めた曲線とはよく一致する。また、これらの曲線には周波数依存性は見られない。異なる結晶化温度で得られた曲線は縦方向に移動させることで一本の曲線にまとめることができ、このときの移動量はDSC測定から得られるデータに対するものとよく一致する。結晶化度は短時間領域で大きく変化する。

Nonlinear Relaxation Behavior of Entangled Polymer Melts in Several Deformation Fields

浦川理、高橋雅興、升田利史郎
日本レオロジー学会誌

25, 191~192 (平成9年)

種々の変形下でのダンピングファンクション(h)をDoi-Edwards理論を用いて計算した。平面伸長での h は2つの成分($h_{\parallel}$ および $h_{\perp}$)からなることがわかった。1AA近似($h_{\parallel}$ 以外ではよく結果を説明できることがわかった。 $h_{\perp}$ では1AA近似と厳密計算との間には大きな差異が見られた。計算で求めた h は $h_{\perp}$ を除きひずみテンソルの第一不変量(I)の関数で書くことができた。実験から求めた各 h は完全には一致しないこともわかった。これは変形場により第二不変量(II)が異なることに関係しているのかもしれないと考えられた。

Droplet Phase and Dynamic Viscoelasticity of PMMA/PS Blend Melts

岡本健三、高橋雅興、山根秀樹、柏原久彦、升田利史郎
日本レオロジー学会誌
25, 199~200 (平成9年)

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)とポリスチレン(PS)ブレンドの動的粘弾性を測定した。分散相を形成している液滴の体積平均半径を透過型電子顕微鏡観察により求めた。動的粘弾性の結果をPalierne理論と比較することにより、界面張力を決定した。ここで求めた界面張力の値は他の方法で求められている値とはほぼ一致することがわかった。

Stress Relaxation of Poly(N-isopropylacrylamide) Gels in the Collapsed State

瀧川敏算、山脇敏史、高橋克典、升田利史郎
日本レオロジー学会誌
25, 207~209 (平成9年)

収縮状態にあるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)ゲルの応力緩和挙動を調べた。規格化した応力の減少量は温度の上昇と共に減少した。モノマー濃度(c_0)の高い溶液から作製したゲルほど大きな応力減少を示した。一方、緩和時間は温度の増加と共に短くなり、これはまた c_0 の増加によっても減少することがわかった。収縮相にあるゲルの拡散係数は膨潤相にあるゲルのそれよりも著しく小さいこともわかった。

Influence of Alkaline Concentration on Molecular Association Structure and Viscoelastic Properties of Curdlan Aqueous Systems

多田俊生、松本孝芳、升田利史郎
Biopolymers
42, 479~487 (平成9年)

カーダンアルカリ水溶液の構造と物性を調べた。希薄溶液では、アルカリの濃度の減少と共に分子の会合数は増加した。アルカリ濃度が高い場合には濃厚溶液はニュートン流動を示すが、アルカリ濃度が低くなるとゲルのような挙動を示すこともわかった。このゲル化機構は希薄溶液で見られた分

子の会合体形成と密接に関係していることがわかった。低アルカリ領域での会合体は親水性表面と疎水性の核からなることがわかった。

Oligosaccharide-based thermotropic liquid crystals, 4 Synthesis of cellobiose-based twin and triplet derivatives and their mesophase properties

宝来 晃、杉浦 誠、箕田雅彦、宮本武明、渡辺順次

Macromol. Chem. Phys.

198, 2583-2598 (平成9年)

本論文では、セロビオースヘプタデカノエート (CHD) をディスコティックメソゲンとして分子内に組み込んだツイズ型2量体および星形3量体の合成とそれらの液晶特性について検討した結果をまとめた。ツイズ型誘導体と星形3量体はCHDユニットをアルキル連結鎖で各々2個あるいは3個結合させた構造である。DSC測定と偏光顕微鏡観察の結果、何れの誘導体もサーモトロピック液晶性を示すことを確認し、さらにX線回折法を用いて、それらの液晶相がディスコティックカラムナー構造から成ることを明らかにした。しかし、何れの場合も、カラムがヘキサゴナル充填した D_{6h} 相の形成は認められず、ツイズ型誘導体ではアルキル連結鎖の鎖長によってレクタングュラー型の D_{6h} 相または擬 D_{6h} 相を形成し、3量体はその特異な星形分子構造を反映した別のタイプの液晶構造であることを確認した。

Controlled Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers with Pendant Glucose Residues by Living Cationic Polymerization

山田憲司、山岡克史、箕田雅彦、宮本武明

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry

35, 255-261 (平成9年)

リビングカチオン重合法を用いて、親水基としてグルコース残基を側鎖に有し、かつ構造の明確な両親媒性ブロック共重合体を合成した。水酸基をイソプロピリデン基で保護したビニルエーテル (VE) およびイソブチル VE との逐次モノマー添加によるリビングブロック共重合により、組成比や分子量の制御された前駆体ブロック共重合体を得た。次いでトリフルオロ酢酸/水を用いた脱保護基反応により、定量的に目的のグルコース含有両親媒性ブロック共重合体へと変換した。得られた両親媒性ブロック共重合体のキャストフィルムの表面構造を透過型電子顕微鏡により観察した結果、組成比に応じた様々なマイクロ相分離構造を示すことが明らかとなった。

Controlled Synthesis of Glycopolymers with Pendant D- Glucosamine Residues by Living Cationic Polymerization

山田憲司、箕田雅彦、宮本武明

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry

35, 751-757 (平成9年)

D-グルコサミン残基を側鎖に有し、分子量および分子量分布の制御された新規糖鎖高分子をリビングカチオン重合法により合成した。水酸基をアセチル基、アミノ基をフタロイル基で保護したグルコサミン含有ビニルエーテルモノマーを設計し、トリフルオロ酢酸と二塩化エチルアルミニウムを組み合わせた開始剤系を用いて比較的高温で重合を行った結果、良好なリビング重合性を示し、分子量分布の狭いポリマーが得られた。次いで、ヒドラジンを用いた脱保護基反応により、定量的にグルコサミン側鎖へと変換し、構造の明確な新規水溶性糖鎖高分子を得ることに成功した。

Temperature-Responsive Hydrogels from Cellulose

西村 弘、香海信雄、宮本武明

Macromol. Symp.

120, 303-313 (平成9年)

本研究では、水溶性メチルセルロース (O-MC) の低温溶解性を利用して、温度変化に伴う体積変化が大きく、敏感な感温性セルロース誘導体の合成を試みた。試料として、O-MCに加え、O-(2-ヒドロキシ-3-プロキシプロピル)セルロース (HBPC) を合成した。セルロース分子鎖並びにグルコース残基内での置換基分布を制御すれば、所望の温度で敏感な感温性を示すハイドロゲルの合成が可能であることを明らかにした。

Preparation and properties of a new type of comb-shaped, amphiphilic cellulose derivative

西村 弘、香海信雄、宮本武明

Cellulose

4, 89-98 (平成9年)

ジメチルアセトアミド (DMAc) / LiCl 系溶媒を用い、セルロースにブチルグリシジルエーテル (BGE) を均一系で反応させることにより、新規なくし型両親媒性セルロース誘導体、O-(2-hydroxy-3-butoxypropyl)cellulose (HBPC) を合成し、水溶液中での感温特性について検討した。グルコース残基当たりの BGE の反応量、すなわちモル置換度 (MS) が1以下の試料はグルコース残基に存在する水酸基の置換度 (DS) とほぼ等しく、くし型構造を有することが判明した。これは導入される側鎖 2-hydroxy-3-butoxypropyl 基のかさ高さと反応によって生成した水酸基への BGE の不可反応が起こりにくいことに起因する。また、 $0.4 < MS (= DS) < 1$ の試料は水溶性で、低温溶解型のゲル-ゾル転移を示すが、市販のメチルセルロースのようなゲル系ではなく沈殿系で、かつ温度変化に伴うゲル-ゾル転移は鋭敏で、可逆性に優れた温度応答性ハイドロゲル素材として有用であることを明らかにした。

Water solubility of regioselectively 2,3-O-substituted carboxymethylcellulose

H. Q. Liu, L. N. Zhang, 宝来 晃、宮本武明

Macromol. Rapid Commun.

18,921-925 (平成9年)

均一反応系を用いて C-2、C-3 水酸基を位置選択的に置換した一連の 2,3-O-カルボキシメチルセルロース (2,3-O-CMC) を合成し、均一反応で合成された非選択的 CMC の水に対する溶解挙動を比較検討した結果、2,3-O-CMC が水溶性となる最低の置換度 (DS) は 0.3 で、均一系で合成された CMC の値と同じであることが判明した。この結果は、セルロースを水溶化するには、セルロース分子鎖に沿った均一反応とともに、グルコース残基内の C-2、C-3、C-6 位水酸基の均一置換が重要であることを示している。

Effect of Substituent Distribution on Water Solubility of O-methylcellulose

H. Q. Liu, L. N. Zhang, 宝来 晃, 宮本武明

Cellulose

4, 321-327 (平成9年)

セルロース誘導体の水溶性はグルコース残基内に残存する C-2、C-3、C-6 位水酸基の割合とその分子内および分子間水素結合に依存する。したがって、セルロースを水溶性化するのに必要な最低の置換度 (DS) およびそのグルコース残基内での置換基分布を明らかにすることは、セルロース分子間水素結合の問題と関連した重要な課題である。本研究では、C-2、C-3、位水酸基を位置選択的にメチル化したメチルセルロース (2,3-O-MC) を合成し、均一反応で合成された種々の MC との水溶性およびそのゲル化挙動の相異を比較検討した。その結果、セルロースを水溶化するには、C-2、C-3、C-6 位水酸基をできるだけ (ランダムに) 置換することが重要であること、また、セルロース分子鎖に沿ってもランダムに (均一に) 反応させることが重要であることが判明した。

Triple Helix of the Polysaccharide Cinerean in Aqueous Solution

M. Gawronski, 香海信雄, 福田 猛, 宮本武明

Macromolecules

30, 6994-6996 (平成9年)

Cinerean は菌体 *Botrytis cinerea* が産む β -(1,3)(1,6)-D-グルカンであるが、この多糖は水溶液中で多重ヘリックスからなる半屈曲性の分子形態をとっていると考えられている。アルカリ性水溶液中で多重ヘリックスはほどけ、分子はランダムコイル状に消去分散することも知られている。本研究では、超音波処理により適当な長さで切断した Cinerean に関し、水溶液中およびアルカリ性溶液 (1N NaOH) 中でそれぞれ光散乱測定を行うことにより、水溶液中のヘリックスの多重度 (会合度) が 3.0 であることが確認された。この結果とアルカリ性水溶液中の (未切断、ランダムコイル状) Cinerean の分子量の実測値から、未処理 Cinerean (水に不溶で3重ヘリックス状態と考えられる) の分子量が約 3.5×10^6 と推定された。

Synthesis of New Polymer Materials by "Living" Radical Polymerization

福田 猛, 大野工司, 後藤 淳, 辻井敬亘, 宮本武明
化繊講演集

54, 1-10 (平成9年)

スチレン/ニトロキシル系のリビングラジカル重合における重合機構の解析を反応速度論的立場から行った。その結果、本系の速度論的パラメーターをほぼ完全に解明した。また、この系の応用範囲を拡大することを目的に、新規共重合体の構築を試み、これまでに例のないランダムブロック共重合体の合成に成功した。さらに、本系をアクリレート系モノマーに拡張することで、モノマーの汎用性を広げた。

Mechanism and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. Thermal Decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinoxypiperidines

大野工司, 辻井敬亘, 福田 猛

Macromolecules

30, 2503-2506 (平成9年)

ポリスチレン-ニトロキシル付加体 (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy, PS-TEMPO) と、そのユニマーモデル (2-benzoyloxy-1-phenylethyl adduct with TEMPO, BS-TEMPO) の熱分解速度定数 (k_{dec}) を NMR を用いて評価した。アレニウスプロットにより次式における値をそれぞれのモデル化合物について求めた。

$$k_{dec} = A_{dec} \exp(-E_{dec}/RT)$$

$$A_{dec} = 4.7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, E_{dec} = 157 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (BS-TEMPO)}$$

$$A_{dec} = 5.7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}, E_{dec} = 153 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (PS-TEMPO)}$$

Gel Permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization, 1 Direct analysis by peak resolution

後藤 淳, 寺内知哉, 福田 猛, 宮本武明

Macromol. Rapid Commun.

18, 673-681 (平成9年)

ポリスチレンと 2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (TEMPO) の付加体について、そのモデル付加体の解離速度定数 k_d を、ラジカル開始剤 t-ブチルペルオキシシドの存在下、GPC を用いたピーク分割法により求めた。その結果、 k_d は、 $3.0 \times 10^{11} (-124 \text{ kJ/RT}) \text{ s}^{-1}$ と評価された。

Gel Permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization, 2 Analysis of evolution of polydispersities

福田 猛, 後藤 淳

Macromol. Rapid Commun.

18, 683-688 (平成9年)

ポリスチレンと 2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (TEMPO) の付加体について、そのモデル付加体

の解離速度定数 k_d を、GPC を用いた分子量分布の解析法により求めた。この手法により評価された k_d は、GPC を用いたピーク分割法で得られた値にほぼ一致した。

Mechanism and Kinetics of Activation Processes in a Nitroxyl-Mediated Polymerization of Styrene

後藤 淳、福田 猛

Macromolecules

30, 5183-5186 (平成 9 年)

ポリスチレンと 2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (TEMPO) の付加体について、そのモデル付加体の擬一次活性化速度定数 k_{act} を、ラジカル開始剤 t -ブチルペルオキシドの存在下、GPC を用いたピーク分割法により求めた。その結果、 k_{act} は開始剤濃度に依らなかった。これは、本系の活性化において熱ホモリシスのみが重要な機構であり、degenerative transfer はほとんど寄与していないことを意味する。

Effects of Radical Initiator on Polymerization Rate and Polydispersity in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization

後藤 淳、福田 猛

Macromolecules

30, 4272-4277 (平成 9 年)

ラジカル重合系にラジカル開始剤 t -ブチルペルオキシド (BHP) を導入した効果について考察した。BHP の導入により、分子量分布にほとんど影響を与えることなく重合速度を上げることができ、また、その添加量により重合速度を容易に規制することができた。ところで、本重合系の分子量分布は成長ラジカルが交互に繰り返す可逆的な活性-非活性過程により狭くなるが、本研究ではその様を示す解析式を提示した。さらに、この式に基づき、擬一次活性化速度定数 k_{act} を測定する一般的な方法を提案した。

Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. Evaluation of Pendant-Vinyl Reactivity

井出伸弘、福田 猛

Macromolecules

30, 4268-4271 (平成 9 年)

スチレン (モノマー 1) と 3 mol % 以下の 4,4'-ジビニルビフェニル (モノマー 2) のラジカル共重合を、ポリスチレンオリゴマーと 2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ (PS-TEMPO) 付加体を“開始剤”とし、125℃、においてバルク中で行った。この系では、全ての高分子がほぼ同時に、ゆっくりと成長し、系内の一次高分子の数は全重合過程を通じてほぼ一定である。 C_1 、 C_2 、 C_p をそれぞれモノマー 1、モノマー 2、ペンダントビニルの重合率とすると、 C_2 対 C_1 曲線および C_p 対 C_1 曲線は、ともに、ランダムな反応を仮定する理論曲線に合致し、 $r_1 = k_{11} / k_{12} =$

0.38 および $r_p = k_{11} / k_{1p} = 1.0 \pm 0.1$ という結果を得た。ここで、例えば k_{1p} はラジカル 1 がペンダントビニルに付加する速度定数である。この結果は、通常のラジカル共重合系での r_p の決定が、分子内環化反応のため極めて困難であり、多くの場合 r_p が著しく過小評価 (k_{1p} が過大評価) されるのに対照的である。

Gelation of Styrene-Acrylonitrile Copolymer via Cyclodiborazane Formation

井出伸弘、小口朝弘、辻井敬亘、福田 猛、

宮本武明、東田進弘、中條善樹

日本レオロジー学会誌

25, 197-198 (平成 9 年)

スチレンとアクリロニトリルの共重合体を用い、溶液中でテキシルボラン (TB) とのホドロボレーション反応によるゲル化について検討した。この反応は、側鎖シアノ基と TB との反応によってイミノボランが生成し、次いでその二量化によって B-N 四員環のシクロジボラザンすなわち架橋が形成されるものである。本系の特徴は、赤外分光法により、各反応種の濃度に加え、架橋密度 (シクロジボラザン濃度) の定量が可能なことである。反応条件 (ポリマー濃度、TB 濃度) を変えて架橋密度を測定した結果、架橋密度は時間と共に増大し、ゲル化点では高分子鎖 1 本あたり約 3 個であることが判明した。

Synthesis of 1,4-Dipolystyryldihydro[60]fullerenes by Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-polystyroxypiperidine as a Radical Source

岡村晴之、寺内知也、箕田雅彦、福田 猛、小松紘一

Macromolecules

30, 5279-5284 (平成 9 年)

本研究はラジカル付加反応を用いた構造の明確な 2 本鎖型 C_{60} 含有ポリマー誘導体の最初の合成例である。安定ニトロキシルラジカルを用いた‘リビング’ラジカル重合法により調製した分子量分布の小さい TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル-1-オキシ) を末端に有するポリスチレンを 4 当量の C_{60} と共に o -ジクロロベンゼン中、145℃で加熱することにより、1,4-ジポリスチリルジヒドロ [60]フラーレンの合成に成功した。低分子モデル化合物である 2-ベンゾイロキシ-1-フェニルエチル-TEMPO を用いても基本的に同じ結果を与えた。それらの誘導体は C_{60} の有する酸化還元特性を保持しており、かつ 1,4-付加誘導体に特徴的な UV スペクトルを示した。2 付加誘導体のみが選択的に生成する理由についても反応機構の点から考察した。

X-ray Reflectivity Study of the Amphiphilic Polymer Assembly at Air-Water Interface.

山岡仁史、松岡秀樹

Proc. Riso Int'l. Symp. Mater. Sci.

18, 437~442 (平成9年)

X線反射率法(XR)は、表面及び界面の構造(面に垂直方向の電子密度分布)を調査する最も有力な手法である。XRによれば、薄膜の厚さや、表面・界面粗さをオングストロームオーダーで評価可能である。本研究者は、固体試料のみならず、液体表面の測定も可能なXR装置の開発に成功した。本装置は、非常に高い分解能を有し、膜厚約1000Åの高分子薄膜に対して、30以上のKiessig fringe(干渉縞)を観測した。また、本装置は、LBトラフを組み込んであり、水面上の単分子膜の構造決定が可能であった。表面圧増加にともない、膜厚が4Å程度増加する様子も、定量的に評価できた。また、水面上の両親媒性高分子単分子膜の構造も調査できた。本装置により、生化学的および生物物理学的にも重要な水面単分子膜系の構造解析が飛躍的に進歩すると期待される。

実験室レベルで使用可能な気液界面X線反射率装置の開発

山岡仁史, 松岡秀樹

原子力工業

43, 62~68 (平成9年)

回転体陰極を発生源とし、実験室に設置可能な気液界面X線反射率(XR)装置を開発した。本装置は、試料位置を回転中心として、光源、検出器とも回転する構造であり、さらにLBトラフを備えているため、フィルム状試料の膜厚、表面・界面粗さのみならず、液面および水面上の単分子膜の構造解析が可能である。水面上の脂質二分子膜からのXR曲線には、明瞭な干渉縞が二つ観測された。その出現位置の変化より、表面圧変化に伴う、Åオーダーの微妙な膜厚変化を検出可能であった。また、両親媒性ジブロック高分子が、水面で形成する集合体の構造を決定した。さらに、装置の仕様や性能、応用の可能性、本装置の有用性について詳述した。

高分子微粒子の運動をみる(エバネッセント波光散乱顕微鏡)

松岡秀樹, 谷本智史, 山岡仁史

高分子

46, 258~260 (平成9年)

エバネッセント波とは、光が界面で全反射する際、界面の反対側にしみ出す光のことである。しみ出す距離は波長程度であり、界面からの距離の増加にともない指数関数的にその強度が減少する。このエバネッセント波の特異的な性質を利用して、エバネッセント波光散乱顕微(EVLSM)装置を開発した。EVLSMによれば、沈降平衡に達している粒子と底の界面との距離を時間の関数として評価でき、界面と相互作用している粒子のダイナミクスおよび相互作用ポテンシャルが決定できる。水中にてガラス表面と相互作用している粒子は、イオン強度の増加にともない、その動き

が激しくなり、これは粒子-ガラス間の静電的相互作用が遮蔽されることを反映することが確認された。原子間力顕微鏡(AFM)が、粒子を固定した状態で界面との相互作用力を検出するのに対し、EVLSMによれば、粒子が水中で自由に運動している状態での相互作用ポテンシャルを評価でき、粒子の動きやカウンターイオン雲の歪みなど、ダイナミクスの影響を含めた相互作用に関する、より普遍的な情報蓄積が可能になる。

超小角散乱でコロイドをみる

松岡秀樹

日本結晶学会誌

39, 105~109 (平成9年)

超小角X線散乱(USAXS)法は、数千Å~数ミクロンのオーダーの構造を調査する最も有力な手法である。本研究では、水分散液中でのコロイド結晶の構造をUSAXSにより調査した。濁ったコロイド系は光散乱法が適用できず、USAXSが唯一の手段である。USAXSによりコロイド結晶からの回折パターンを得、粒子間距離を添加塩濃度の関数として評価した。その結果、塩濃度(イオン強度)の低下にともない、粒子間距離は一旦増加した後、極大を経て減少する現象が観察された。この現象は今までに報告された例はなく、また、以前行われた顕微鏡観察の結果や、理論的予測とも相容れないものである。種々の粒径および電荷密度を有するラテックス粒子に対し、すべてこの極大発現現象が観察され、その極大位置は、デバイの遮蔽長(κ^{-1})と粒径(a)によりよくスケールされることが判明した。すなわちいずれの試料に対しても極大位置は $\kappa a=1.3$ 付近であった。詳細な解析の結果、この極大を境としてコロイド結晶構造の固液相転移が起こっていることが確認された。また、放射光を用いたUSAXSにより、重水/軽水混合溶媒を用いて、重力の影響のない状態での検証が可能であった。これらの実験事実は、コロイド結晶形成には、従来の新旧いずれの理論や概念でも考慮されていなかった、新規な因子が存在することを示している。

Anionic Polymerization of 3-Methylenesilacyclobutanes and Reactivity of Poly(3-methylenesilabutane)s

松本幸三, 宮川佳奈, 山岡仁史

Macromolecules

30, 2524~2526 (平成9年)

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り、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。ここでは、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種類のモノマーのアニオン開環重合を検討した。その結果、THF中-78℃でブチリチウムを開始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)を与えることを見いだした。生成ポリマーはヒドロホウ素化-酸化することにより、主鎖骨格に水酸基を導入しポリ(3-ヒドロキシメチルシラブタン)へと変換することができる。ポリ(3-ヒドロキシメチルシラブタン)の溶媒に対する溶解性を調べたところ、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認められた。

Anionic Ring-Opening Polymerization of Silacyclobutane Derivatives

松本幸三, 島津宏宣, 出口正樹, 山岡仁史
J. Polym. Sci., Pt. A, Polym. Chem.
35, 3207~3216 (平成9年)

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置換基を適当に選択することにより様々な物性を付与することが可能な興味あるポリマーである。ここでは、3種類のシラシクロブタン誘導体を用いてアルキルリチウムを開始剤としたアニオン開環重合について検討した。1,1-ジメチルおよび1,1-ジエチルシラシクロブタンの場合は、テトラヒドロフラン・ヘキサン混合溶媒系-48℃においてリビング的に重合が進行することが認められた。後者の重合速度は前者のそれに比べるとかなり遅いが、これはケイ素上の立体障害によるものと考えられる。1-メチル-1-フェニルシラブタンについては、種々の条件で重合を行ったが-78℃という低温においてもリビング重合性を示さないことが確かめられた。これは、ケイ素とフェニル基との結合が不安定のために、重合中に停止あるいは移動反応がおこるためと推測された。

ポリシラブタン-block-ポリビニルアルコール両親媒性ブロックポリマーの合成

松本幸三, 三浦裕文, 山岡仁史
高分子論文集
54, 696~701 (平成9年)

含ケイ素両親媒性ブロックポリマーであるポリシラブタン-block-ポリビニルアルコールの合成を行った。まず、3-リチオベンズアルデヒドジメチルアセタールを開始剤として1,1-ジメチルシラシクロブタンのアニオン開環重合を行い末端アセタール型ポリ(1,1-ジメチルシラブタン)を合成した。つぎに、加水分解により得られる末端アルデヒド型ポリマーをマクロ開始剤として ϵ -ブチルジメチルシリルビニルエーテルをアルドールグループトランスファー法により重合させ、ポリ(1,1-ジメチルシラブタン)-block-ポリ(ϵ -ブチルジメチルシリルビニルエーテル)を合成した。得られたブロックポリマーのシリルエーテル部分を加水分解することにより、最終目的のポリ(1,1-ジメチルシラブタン)-block-ポリビニルアルコールを合成することに成功した。

Local Motion of Crosslinks for Poly(methyl methacrylate) Gels by the Fluorescence Depolarization Method

青木裕之, 堀中順一, 伊藤紳三郎, 山本雅英
Polym. Bull.
39, 109~116 (平成9年)

架橋点をアントラセンにより標識したポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)ゲルを調製し、平衡膨潤状態におけるPMMAゲルの架橋点の局所運動を蛍光偏光解消法によって観測した。蛍光の異方性比の減衰から、様々な膨潤溶媒における局所運動の緩和時間および活性化エネルギーを見積もった。架橋点におけるPMMAゲルの局所運動は膨潤度の増加とともに速くなった。また膨潤度が同じであれば、架橋点の運動性は架橋点間の分子量によらず一定であった。これらの結果はPMMAゲルの架橋点の運動が、架橋点近傍での網目鎖のセグメント密度によって支配されていることを示している。

光で見る高分子ナノ超薄膜の姿

伊藤紳三郎, 山本雅英
日本化学繊維研究所講演集
54, 33~43 (平成9年)

ナノメートルの空間サイズで構造を制御することができる材料として、高分子超薄膜が注目されている。この研究では界面現象を利用して形成された高分子単分子膜と、その累積により作製された多層薄膜の構造について、光学的あるいは分光的手法によって明らかにされた結果を報告した。まず水面上に形成された高分子単分子膜の形態と流動特性をブリュースター角顕微鏡により観察した。適切な疎水性側鎖を選択すると、高分子単分子膜は流動性をもった凝縮液体膜となり、良好な累積特性と欠陥の少ない均一性をもつことが明らかにされた。また累積膜の電子顕微鏡観察により、予定された通りの累積構造が固体基板上に形成されることも証明された。蛍光法を用いた膜の内部構造の研究では、高分子鎖の膜厚方向への分布が測定でき、これまで累積手順によって推定されていたナノ構造が定量的に明らかにされ、かつその乱れや緩和現象も解析できることが示された。

Stabilization of Photoejected Electrons Produced through Two-Photon Ionization of Dopant Chromophores in Electron-Accepting Polyester Film

大北英生, 小泉 健, 坂井 互, 尾浴秋忠,

大岡正孝, 山本雅英

Chem. Phys. Lett.

276, 297~302 (平成9年)

電子アクセプター性発色団であるテレフタロイル基・イソフタロイル基を主鎖骨格に有するポリエステルフィルムに導入した電子ドナー発色団を二光子イオン化すると、ドナーカチオンとともに媒体アニオンが20 Kにおいて吸収測定により観測された。その結果、二光子イオン化により放出された電子の大部分は電子アクセプター性の高いテレフタロイル基に局在化し、アニオンと近傍発色団との電子的相互作用はほとんどないことを明らかにした。また、カチオンとアニオンの時間減衰は定量的に一致し、電荷再結合に基づくものであることが示された。

Charge Recombination Luminescence via the Photoionization of a Dopant Chromophore in Polymer Solids

大北英生, 坂井 互, 土田 亮, 山本雅英

Macromolecules

30, 5376~5383 (平成9年)

メタクリレート系高分子およびポリスチレンのフィルム中に導入した発色団の二光子イオン化により生成した放出電子-カチオン対の挙動を、20~300 Kにわたって、再結合発光を測定することにより検討した。放射線照射に対して耐性が高いポリスチレンでは、再結合発光スペクトルに変化は見られず、放出電子の捕捉形態は変化しないことを明らかにした。これに対して、反応性の高いメタクリレート系高分子では昇温にともない再結合発光スペクトルが変化し、主鎖切断などの化学反応によって放出電子がより安定なアニオン種へと捕捉形態を変えることを見出した。さらに、このスペクトル変化は高分子媒体の主鎖の局所運動に対応することを示し、この時のトラップ深さを1.8 eV以上と評価した。

Charge Recombination via Electron Tunneling after Two-Photon Ionization of Dopant Chromophore in Poly(butyl methacrylate) Film at 20 K

大北英生, 坂井 互, 土田 亮, 山本雅英

Bull. Chem. Soc. Jpn.

70, 2665~2670 (平成9年)

ポリ(ブチルメタクリレート)フィルム中に導入した発色団の二光子イオン化により生成した電子-カチオン対の20 Kにおける電荷再結合機構を、発光および吸収測定により検討した。等温発光 (ITL) の時間減衰とカチオンの吸収スペクトルの時間減衰は、20 Kにおいて同一の速度式にしたがった。また、ITL 減衰は、媒体のガラス転移温度である293 Kよりも低い温度領域 (20~200 K) では、同一の速度式にしたがい温度依存性を示さなかった。したがって、低温度域におけるITLは電子トンネリングによる長距離電子移動に基づく発光であると結論づけた。また、照射回数による再結合速度の変化についても検討し、多数回照射は放出電子の長距離分布あるいはトラップ深さの増大を引き起こすことを明らかにした。

Charge Recombination of Electron-Cation Pairs Formed in Polymer Solids at 20 K through Two-Photon Ionization

大北英生, 坂井 互, 土田 亮, 山本雅英

J. Phys. Chem. B

101, 10241~10247 (平成9年)

高分子固体中に導入した発色団分子の二光子イオン化により生成した放出電子-カチオン対の電荷再結合を電子トンネリングによる長距離電子移動機構に基づいて解析し、20 Kにおける放出電子の空間的・エネルギー的な分布を検討した。等温発光 (ITL) から得た放出電子の初期分布関数より算出したカチオンの減少量と吸収測定により直接観測したカチオンの減衰量を定量的に比較した。その結果、ポリスチレン中に放出された電子は、媒体の空隙といった物理的トラップに主として捕捉されるのに対して、メタクリレート系高分子では物理的トラップに捕捉されるものだけではなく、エステルアニオンラジカルなどの安定な化学的トラップとして捕捉され再結合に関与しないものが20 Kにおいても存在することを明らかにした。

Molecular Motion in Polymer Monolayers at the Air/Water Interface. A Time-Resolved Study of Fluorescence Depolarization.

佐藤信浩, 杉浦一俊, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Langmuir

13, 5685~5690 (平成9年)

アントラセンを用いて蛍光ラベルしたポリ(エチルアクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)、ポリ(オクタデシルアクリレート)、ポリ(オクタデシルメタクリレート)の気水界面単分子膜中における分子運動を、蛍光偏光消光法を用いて調べた。本法により、擬二次元平面における高分子鎖のミクロブラウン運動に基づくダイナミクスに関する情報を直接的に得ることができた。アントラセンプローブの蛍光偏光度はナノ秒領域の時定数で二成分の指数関数として解析した。いずれの試料高分子も気水界面で安定な単分子膜を形成し、その回転緩和時間は表面圧のみならず主鎖構造および側鎖長に依存した。 α -メチル基の立体障害と長いアルキル側鎖の凝集力により単分子膜中の高分子セグメントの運動性は低下し、その結果、回転緩和時間は数ナノ秒から100ナノ秒まで増加した。同時に、回転の拡散係数は $10^6 \sim 10^7 \text{ rad}^2/\text{s}$ と求められた。

Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction

島崎 譲, 三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Langmuir

13, 1385~1387 (平成9年)

側鎖にそれぞれ電子ドナーであるカルバゾリル基と、電子アクセプターである3,5-ジニトロベンゾイル基を持つ二種類の高分子を用いて、有機溶剤中で電荷移動相互作用による交互吸着膜を作製した。交互吸着膜の膜厚は表面プラズモン測定により評価した。1層あたりの膜厚は、吸着層数の増加にしたがって増加するが、約10層目で一定値に収束した。このことから、交互吸着膜の全膜厚は吸着回数に比例して増加することがわかった。

Thermal Stability of Nano-Structure in Polymeric Langmuir-Blodgett Films Studied by the Energy Transfer Method

林 隆紀, 伊藤紳三郎, 小野木禎彦, 山本雅英, 松本章一

Eur. Polym. J.

33, 607~614 (平成9年)

ポリ(ビニルオクタナールアセタール)(PVO)、ポリ(ジイソプロピルマレート)(PDiPF)、ポリ(ジシクロヘキシルマレート)(PDcHF)、ポリ(イソブチルメタクリレート)(PiBMA)を試料として、ラングミュアプロジェクト(LB)膜の熱安定性を調べた。エネルギードナー、アクセプター分子で蛍光ラベルしたPVOをプローブ層として、熱によるLB膜の構造緩和現象をエネルギー移動法を用いて観察した。20~120℃の温度領域でこれら全ての高分子LB膜は構造緩和を示し、この挙動は対応する試料高分子のバルクにおけるガラス転移温度(T_g)と密接な関係があることが見出された。マレート系高分子は観測温度域においてバルク状態で明確な T_g を示さなかったが、LB膜では高分子の局所的な緩和に起因する構造緩和が観察された。相溶性の高分子から成るLB膜は、加熱処理後、エネルギー移動効率が増加し、各層の高分子が均一に混合されていることがわかった。一方で、非相溶性の高分子から成るLB膜はエネルギー移動効率がそれ以上に増加したことから、クロモフォア層の高分子がマトリックス高分子と相分離することが示された。PiBMAのLB膜の場合、 T_g 以上の温度で相分離が速く進んだ。一方、PDiPF、PDcHFのLB膜の場合、測定温度域では高分子セグメントの運動はあまり大きくないため、相分離は緩やかに進んだ。分子量効果や初期のLB膜における空間配置に対する効果から、高分子LB膜の構造緩和過程は試料高分子の拡散速さに支配されることが明らかとなった。

Triplet Energy Migration among Energetically Disordered Chromophores in Polymer Matrixes. 1. Monte Carlo Simulation for the Hopping of Triplet Excitons

久田研次, 伊藤紳三郎, 山本雅英

J. Phys. Chem. B

101, 6827~6833 (平成9年)

高分子媒体にフェナントレン基を均一に高濃度で分散させることができるフェナントリルメチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合試料を用いて、三重項エネルギーの伝達、移動現象を時間分解蛍光スペクトルにより観察した。15 K から 100 K の温度領域では、励起後の時間経過とともにそのスペクトルは徐々に低エネルギー側にシフトし、励起エネルギーがエネルギー伝達の過程でしだいにより深いトラップサイトに捕捉されることが示された。この過程をモンテカルロ法による計算機シミュレーションにより再現した。その結果、三重項エネルギーのサイト間でのエネルギー分布を評価することができた。さらにその温度依存性を検討した結果、温度上昇による高分子媒体の均一ゆらぎによりエネルギー分布も広がることが明らかとなった。

Optical Switching of a Metal-Clad Waveguide with a Ferroelectric Liquid Crystal

三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英,

Thomas Fischer, Wolfgang Knoll

Applied Optics

36, 9225~9229 (平成 9 年)

強誘電性液晶を光導波路に組み込んだ液晶セルを作製し、その光スイッチング挙動を解析検証した。液晶は二枚の金薄膜をコートしたガラス電極の間にサンドウィッチされ、プリズムと光学接着された。金薄膜は強誘電性液晶に電場を印加する電極として、また光導波路を形成するクラッド層として働く。高いスイッチングコントラストを得るための最適化を行った後、外部電場による光反射率変調をフレネル式により、様々な光学配置に対して理論予測した。このとき、液晶の再配向時における内部構造を考慮することにより、実験的に得られた光変調シグナルを正確に再現するとともに、ON-OFF 変調や微分変調など、用途に応じた光スイッチングを行うことができることを実証した。

Dynamics of the Reorientation of a Ferroelectric Liquid Crystal under an Electric Field Studied by Time-Resolved Optical Waveguide Spectroscopy

三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英,

Thomas Fischer, Wolfgang Knoll

Mol. Cryst. Liq. Cryst.

308, 1~26 (平成 9 年)

外部電場の反転によって誘起される強誘電性液晶の再配向挙動を、新規に開発した時間分解光導波路法 (TROWS) により解析し、分子レベルでのダイナミックな構造変化を明らかにした。この測定では、サブマイクロ秒の時間精度で、過渡的な光導波パターンを入射角と時間の関数として観測することができ、このパターンの理論解析により、液晶の屈折率楕円テンソルの主値と方位の時間変化を知ることができる。外部電場に対してマイクロ秒で高速応答する 4-(2S,3S)-[2-chloro-3-methylpentanoyloxy]-4'-octyloxybiphenyl (3M2CPOOB) を試料として採用した。高電場のもとでこの液晶はブックシェルフ構造をとり、SmC*相での分子軸は層法線に対して 22.5 度傾いた構造をもつ。TROWS によりその反転挙動を観測し、過渡構造を解析した結果、円錐周りの分子回転運動と同期してシェブロン構造と呼ばれる層構造の折れ曲がりが発生し、さらに分子回転の進行とともに元のブックシェルフ構造に再配向するという、液晶の新しいダイナミック構造を提唱した。

Time-Resolved Optical Waveguide Study of the Reorientation in a Nematic Liquid Crystal under Applied Electric Field

三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英,

Thomas Fischer, Wolfgang Knoll

J. Appl. Phys.

81, 1135~1142 (平成 9 年)

外部からのパルス電場の印加によって誘起されるネマチック液晶の再配向機構について、時間分解光導波路法により解析した。この方法では、液晶導波路セルが示す反射率パターンを電場印加からの時間の関数として観測することができ、このパターンの理論解析により液晶分子が示す屈折率テンソルの異方性とその空間分布の変化を時々刻々と知ることができた。試料はネマチック液晶として有名な 5CB を使用した。表面のラビング処理によってパラレル配向した 5CB 分子は電場パルスの印加により立ち上がり、ホメオトロピック配向をとるが、この過程では二方向からの

対称運動が起こるため、液晶全体としては複屈折効果を現さなかった。その動力学はエリクソンの式によく一致した。また、電場を切ったときのパラレル配向への緩和過程は、分子配向軸がガウス分布を保ちながら全体としてパラレル配向へ戻る拡散過程として記述できることが明らかとなった。

Analysis of Polarized Fluorescence Intensity in an Anisotropic Polymer Medium and Its Application to the Orientation Measurements for Nylon 6 Fibers

村瀬繁満, 平見松夫, 西尾嘉之, 山本雅英

Polymer

38, 4577~4585 (平成9年)

高分子媒体中において配向した棒状分子(プローブ)から発せられる蛍光の偏光成分を理論的に解析した。実験室系の二つの偏光板の回転軸に対して得られた蛍光偏光強度の“エンベロープ曲線”は、分子配向分布を評価する上で有効である。分子配向の基本的な三つのモード(一軸配向・ランダム配向・平面配向)に関してモデル計算を行った。一般的に、エンベロープ曲線は高分子媒体の光学的異方性起因する複屈折の影響を受ける。しかしながら、高度に一軸配向したモードでは、エンベロープ曲線の形状は複屈折効果によってはほとんどひずまない。延伸過程におけるナイロン6繊維の構造変化を調べるため、エンベロープ曲線を蛍光法により測定した。この延伸された繊維の非晶領域中における分子配向パターンの変化は、上述の三つの基本モードを組み合わせることにより記述することができる。100%延伸以上において一軸配向モードが支配的となる前は、無定形領域に存在する分子の大部分は延伸方向に対して垂直方向に配向していることを示した。

Local Chain Dynamics of Several Polymers in Θ Solvents Studied by the Fluorescence Depolarization Method

山本雅英, 堀中順一, 青木裕之, 田和圭子, 伊藤紳三郎

J. Soc. Rheol. Jpn.

25, 203~205 (平成9年)

5種の高分子、シスーポリイソブレン(cis-PI)、ポリスチレン(PS)、ポリ(α -メチルスチレン)(P α MS)、シンジオタクチックポリ(メチルメタクリレート)(s-PMMA)、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVCz)の局所運動の緩和時間を、蛍光偏光解消法を用いてそれぞれのシータ溶媒中で測定した。溶媒粘度で規格化した緩和時間 T_m/η および活性化エネルギーは、cis-PI < PS < P α MS < s-PMMA < PVCz となった。緩和時間や活性化エネルギーは、その高分子が一置換であるか二置換であるかということや、側鎖のかさ高さ、あるいは立体規則性などに依存する。また、ガラス転移温度と今回得られた希薄溶液中の局所運動性が良い相関を示すことも分かった。

N-メチルジフェニルアミン—四臭化炭素系の光反応

和田善男, 杉浦英晃, 大原雅史, 伊藤紳三郎, 山本雅英

高分子論文集

54, 552~559 (平成9年)

N-メチルジフェニルアミン(MDPA)—四臭化炭素(CTB)系の光反応ではトリフェニルメタン型色素(TPMD), 4,4'-(N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニルアミノ)ペンゾフェノン, N-メチルアクリドンなどが生成する。TPMDの生成機構は、MDPAとCTBとの光反応初期過程を経て、後続反応としてMDPAのパラ位にCBr₂が置換したカチオン反応中間体、さらにCBrで結合されたMDPA二量体カチオン反応中間体を段階的に経る。MDPA-CTB溶液系とドープフィルム系では生成物の種類に差はみられない。吸収スペクトルで色素成分の変化を観察できた。その結果は次報で述べる側鎖にDPA基を持つ高分子とCTBとの光反応に関する基礎的な知見を与えた。

ジフェニルアミノ基をもつメタクリレートポリマーと四臭化炭素の光反応

和田善男, 杉浦英晃, 伊藤紳三郎, 山本雅英

高分子論文集

54, 560~565 (平成9年)

ジフェニルアミン(DPA)と四臭化炭素(CTB)との光反応でtriphenylmethane dye (TPMD)が生じる原理を高分子

系に応用した。Poly(*N,N*-diphenylaminoethyl methacrylate) (PDPAEMA)と CTB について、その溶液系 (PDPAEMA-CTB/溶液) および CTB を PDPAEMA フィルム中にドーピングした系 (CTB/PDPAEMA フィルム) の光反応を検討した。両系とも、紫外光照射により、まず DPA 基のパラ位に CBr₂ が置換した反応中間体 (I_p) を生じ、I_p はさらに別の DPA 基と後続反応して DPA 基二量体 (II) を生成して架橋する。CTB/PDPAEMA 系では I_p が安定であり、低温照射後昇温させると、II が徐々に生成して、650 nm に吸収ピークとして立ち上がった。その二量体の進行は CTB/PDPAEMA 系のガラス転移温度と関連する。高分子系では、TPMD の生成は認められない。CTB/PDPAEMA フィルムにパターンを焼き付けると、緑色のレジスト画像が得られた。この系の発色を伴う架橋反応は光記録材料として利用できる。

Laser Ablation of Poly(ethylene terephthalate)

渡邊博佐, 山本雅英

J. Appl. Polym. Sci.

64, 1203~1209 (平成 9 年)

ポリエチレン (PET) フィルムのレーザーアブレーションについて種々の方法を用いて解析し、その機構を検討した。室温、アルゴン雰囲気下で波長 248 nm のエキシマレーザーによりレーザーアブレーションを行い、生成した気体と分解フラグメントを取り出し、GC-MS により解析した。Norris I 型の光化学反応による PET の主鎖切断が主であったが、約 30 mJ/cm² のしきい値を超えると熱エネルギーにより閉環オリゴマー化などの熱反応が起こるとともに、光化学的切断反応が加速されることが分かった。

Dynamics of coarse-grained helical wormlike chains. III. First cumulant of the dynamic structure factor

吉崎武尚, 長昌史, 山川裕巳

J. Chem. Phys.

106, 2828~2836 (平成 9 年)

高分子希薄溶液の動的分散実験で測定される動的構造因子 $S(k, t)$ および一次キュムラント $\Omega(k)$ を粗視化らせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づき定式化した。ここで、 k は散乱ベクトルの大きさ、 t は時間である。 $S(k, t)$ と $\Omega(k)$ は、以前評価し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 $\lambda_{1,k}^j$ ($j = -1, 0, 1$) を使って表すことができ、 $\Omega(k)$ に寄与するのは主として波数 k が小さい領域の $j = 0$ 固有値列である。代表的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、 $\Omega(k)$ の数値計算を行った。その結果、従来は普遍的挙動を取ると考えられていた $\eta_0 \Omega(k) / k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ のプロットは、鎖の固さと局所形態に依存することが明らかになった。ここで、 η_0 は溶媒粘度、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 $\langle S^2 \rangle$ は平均二乗回転半径である。一方、半屈曲性高分子に対する同プロットは還元鎖長に大きく依存することがわかった。また、 $\Omega(k)$ および Schmidt-Stockmayer 係数 C の実験値と今回の理論との比較を行った。今回の理論では Oseen テンソルの前平均近似やガウス鎖近似が用いられているにも拘らず、屈曲性および半屈曲性高分子のいずれについても実験値と理論値との一致は良好であった。

Dynamic Depolarized Light Scattering and Nuclear Magnetic Relaxation Studies of Isotactic Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solution

内藤義春, 猿渡伸生, 高枝佳男, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

30, 2751~2758 (平成 9 年)

重量平均重合度 x_w が 4 から 70.1 の範囲の 8 試料のイソタクチックポリメタクリル酸メチル (i-PMMA) (ラセミ率 $f_r \approx 0.01$) について、アセトニトリル中 28.0 °C (Θ) における過剰散乱光の偏角解消成分強度スペクトル J_T を測定した。同時に、 $x_w = 4, 5$, および 70.1 の 3 試料についてスピン-格子緩和時間 T_1 を、 $x_w = 4$ および 70.1 の 2 試料について核オーバーハウザー効果 NOE を、アセトニトリル中 35 °C において決定した。すでに研究を行ったアタクチックポリスチレン (a-PS) ($f_r = 0.59$) およびアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) ($f_r = 0.79$) の場合と同様に、 J_T は溶媒や x_w の値によらず単一ローレンツ関数で表されることが、また無限希釈状態における J_T の半値半幅の逆数として定義される緩和時間 τ_T は、 x_w の増加と共に単調に増加し、 $x_w \rightarrow \infty$ の極限で一定値に漸近することを明らかにした。これらの結果は、らせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づく理論予測と矛盾しない。 τ_T , T_1 , および NOE の実験値と HW 理論値とを比較し、HW 理論は $x_w \geq 10$ の範囲で実験値を良く説明できることを示した。一方、 $x_w \leq 10$ の範囲については、 τ_T の挙動は見かけの根平均二乗回転半径に等しい半径を持った剛体球モデルにより良く説明できるが、 T_1 の挙動はこのモデルでは説明できないことを示した。これは、i-PMMA の動的異方性光散乱と核磁気緩和は共通の緩和時間で記述できないことを意味する。しかし、i-PMMA の核磁気緩和は、 τ_T の 0.6 倍で近似される有効磁気緩和時間 τ_M によって支配されることを明ら

かにした。さらには、i-PMMA に対する今回の結果と a-PS および a-PMMA に対する以前の結果との比較から、 τ_T と孤立した繰り返し単位 (単量体) 当たりの τ_T すなわち τ_T^0 との比として定義される鎖の動的固さは、鎖の静的固さと強い相関があることを明らかにした。この結果も HW 理論予測と矛盾しない。

Mean-Square Electric Dipole Moment of Oligo- and Poly(methyl methacrylate)s in Dilute Solution

安藤仁, 吉崎武尚, 青木昭宏, 山川裕巳

Macromolecules

30, 6199~6207 (平成 9 年)

重量平均重合度 x_w が 3 から 1.19×10^3 の範囲のアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) (ラセミ率 $f_r = 0.79$) 12 試料と x_w が 3 から 5.88×10^3 の範囲のイソタクチック (i-) PMMA ($f_r \approx 0.01$) 11 試料について、ベンゼン中 30.0 °C における平均二乗電気双極子能率 (μ^2) を決定した。また、 x_w が 3.76×10^2 のシンジオタクチック (s-) PMMA ($f_r = 0.92$) とイソ酪酸メチルについても同溶媒条件下で測定を行った。a- および i-PMMA のいずれについても、 $\langle \mu^2 \rangle / x_w$ の値は x_w の増加とともに単調に減少し、 $x_w \geq 30$ の領域で一定値 [コイル極限値 ($\langle \mu^2 \rangle / x_w)_\infty = 1.927 D^2$ (a-PMMA), $2.126 D^2$ (i-PMMA)] となった。このことは、同溶媒中における $\langle \mu^2 \rangle$ に対する排除体積効果が無視できることを意味する。また、a- および i-PMMA に対する上記の結果と s-PMMA に対する結果から、 $(\langle \mu^2 \rangle / x_w)_\infty$ は f_r の増加とともに減少することが分かった。今回の a- および i-PMMA に対する実験結果を、鎖の末端効果を考慮するために改良を行った非摂動らせんみみず高分子鎖モデルを用いて解析した。鎖の両末端に適切な局所電気双極子能率ベクトルを割り当てれば、この理論は上述の a- および i-PMMA の $\langle \mu^2 \rangle / x_w$ 対 x_w の関係を良く説明できることがわかった。しかし、これらの解析から a- および i-PMMA の主鎖形態に関する情報は得られなかった。

Excluded-Volume Effects on the Mean-Square Radius of Gyration of Oligo- and Polyisobutylenes in Dilute Solution

山田宗紀, 長昌史, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

30, 7166~7170 (平成 9 年)

重量平均重合度が 1.14×10 から 2.48×10^3 の範囲の 10 試料のポリイソブチレン (PIB) について、n-ヘプタン中 25.0 °C における平均二乗回転半径 (S^2) を小角 X 線散乱測定と静的光散乱測定により決定した。その結果を、以前に報告した高分子量 PIB 試料に対する n-ヘプタン中 25.0 °C およびイソ吉草酸イソアミル中 25.0 °C (Θ) における (S^2)

と共に、摂動および非摂動らせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づいて同時解析し、PIB の HW モデル定数値を決定した。今回決定した HW モデル定数値を用いれば、PIB の粘度半径膨張因子 α_η および流力半径膨張因子 α_H は、アタクチックポリスチレン、アタクチックポリメタクリル酸メチル (PMMA)、およびイソタクチック PMMA の結果と併せて、修正排除体積パラメータ z のみの関数で表されることがわかった。さらに、PIB を Kratky Porod のみみず鎖モデルで記述した場合に比べ、 α_η および α_H の準二定数理論との一致が改善されることが明らかになった。これは、PIB の z を評価する際、 $\langle S^2 \rangle$ から直接決定した新しい HW モデル定数値を用いたためである。

財団法人 日本化学繊維研究所寄付行為

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、寄付金品であつて、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、資産から生じる果実、及び事業に伴う収入等その運用財産をもって支弁する。

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

収支予算を変更した場合も同じである。

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

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

第12条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、かう、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日に終わる。

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、評議員若干名をおく。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

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

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会 議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。ただし、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

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

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

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

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

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

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

第6章 賛 助 会 員

第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特に功労のあった者で理事会の議決を経て

推進されたる者

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者
維持会員は、毎年度維持会費を納めるものとする。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

第12条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの3分の2以上の同意を経、かつ、文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

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

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3以上の同意を経、かつ、文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所 維持会員

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

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 55

(Annual Report of the Research Institute for
Chemical Fibers, Vol. 55, 1998)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan

日本化学繊維研究所 第55回講演集

1998年11月20日 印刷

1998年11月25日 発行

財団法人日本化学繊維研究所

編集兼発行者 長尾 真

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. 55
(Annual Report of the Research Institute)
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 55

November 1998